



**II-VI BİLEŞİK TABANLI İNCE FİLMLERİN
ÜRETİLMESİ ve AYGITLARININ YAPILMASI**

Betül CEVİZ ŞAKAR

Danışman: Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı

2021

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**II-VI BİLEŞİK TABANLI İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE AYGITLARININ
YAPILMASI**

(Producing of II-VI Compound Based Thin Films and Making Their Devices)

DOKTORA TEZİ

Betül CEVİZ ŞAKAR

Danışman: Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

Erzurum
Haziran, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Betül CEVİZ ŞAKAR tarafından hazırlanan “II-VI Bileşik Tabanlı İnce Filmlerin Üretilmesi ve Aygıtlarının Yapılması” başlıklı çalışması 23 / 06 / 2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Nanobilim & Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Nanobilim & Nanomühendislik Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Özlem BARIŞ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Aykut ASTAM <i>Erzincan Binali YILDIRIM Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Yunus AKALTUN <i>Erzincan Binali YILDIRIM Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI* danışmanlığında sunulan “II-VI Bileşik Tabanlı İnce Filmlerin Üretilmesi ve Aygıtlarının Yapılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Yöntem	3	35
Bulgular	0	20
Tartışma	1	20
Tezin Geneli	4	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Betül CEVİZ ŞAKAR	Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI
25.5.2021	25.5.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☒ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'nın yöneticiliğinde yapılmıştır. Doktora çalışmalarım sürecince beni teşvik eden, iyi niyetini, sabrını, bilgilerini ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması süresince vermiş oldukları desteklerden dolayı Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a ve Sayın Prof. Dr. Özlem BARIŞ'a, tez çalışmasında incelenen numunelerin üretilmesi sürecinde, laboratuvarında çalışma imkânını bana sunan Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a, Hall ölçümlerinin alınmasında göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e, gaz sensör ölçümlerinin alınmasında ve tezime yaptığı değerli katkıları nedeniyle Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e, çalışmalarım sürecinde deneyimlerini benimle paylaşan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sevda SARITAŞ'a ve XPS ölçümlerinde ki yardımlarından ve sabrından dolayı Sayın Öğr. Görevlisi Ahmet Emre KASAPOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne gelmemde büyük emekleri olan annem Nurdan CEVİZ'e, babam Prof. Dr. Münacettin CEVİZ'e, çalışmalarım boyunca göstermiş oldukları büyük sabır ve manevi desteklerinden dolayı kardeşlerim Ayşenur ve Zeynep CEVİZ'e, çalışmalarımın her aşamasında destediğini yanımda hissettiğim eşim Doç. Dr. Erdem ŞAKAR'a ve varlıklarıyla hayatımı daha anlamlı hale getiren oğullarım Melih ve Ahmet Emir'e teşekkür ediyorum.

Betül CEVİZ ŞAKAR

ÖZET

DOKTORA TEZİ

II-VI BİLEŞİK TABANLI İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE AYGITLARININ YAPILMASI

Betül CEVİZ ŞAKAR

Danışman: Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

Amaç: Bu çalışmanın ilk aşamasında II-VI bileşik tabanlı saf ve metal katkılı (Fe, Ni ve Co) CdO ince filmlerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Tezin ikinci aşamasında, metal katkılamaının CdO ince filmlerde oluşturacağı yapısal, optik, elektriksel ve morfolojik değişimlerin incelenmesi ve bu filmlerin hidrojen gazı için gaz sensör karakteristiklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Bu çalışmada saf ve katkılı ince filmler cam altlık üzerine spreylendirilerek üretilmiştir. Üretilen filmlerin kristalografik özellikleri, katkılama düzeyleri, optik ve elektriksel özellikleri sırasıyla, XRD, XPS, soğurma ve Hall ölçümleriyle belirlenmiştir. Ayrıca bu ince filmlerin morfolojik yapıları SEM ve AFM görüntüleriyle ortaya konulmuştur. Saf ve katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensör özellikleri ise gaz ortamında yapıdaki akım değişimini algılayabilen bir gaz sensör ölçüm sistemi kullanılarak belirlenmiştir.

Bulgular: Üretilen ince filmlerin karakterizasyonları ve gaz sensör ölçümleri ışığında, saf ve katkılı CdO ince filmlerinin, iyi bir kristallenme sergiledikleri, doğru yüzdelere katkılандıkları, optik, elektriksel özelliklerinin ve morfolojik yapılarının katkılama türü ve düzeyine önemli derecede bağımlı olduğu belirlenmiştir. Aygıt uygulaması bakımından, üretilen bu filmlerden saf CdO ince filminin hidrojen gazına çok az tepki verdiği (% 0,945) ancak bu tepkinin metal katkılamaıyla çok iyi seviyelere (%5 Ni için % 42,938) ulaştığı sonucu elde edilmiştir.

Sonuç: CdO ince filmlerinin metal katkılamaıyla yapısal, optik, elektriksel, morfolojik ve gaz sensör özelliklerinin belirgin değişim göstermesinden dolayı, bu çalışma kapsamında üretilen filmlerin bazı optik, elektronik ve gaz sensör uygulamalarında alternatif malzeme grubu olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: II-VI bileşik yarıiletken, CdO, Metal Katkılamaı, Sprey Piroiliz, Gaz Sensör

Haziran 2021, 171 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

PRODUCING OF II-VI COMPOUND BASED THIN FILMS AND MAKING THEIR DEVICES

Betül CEVİZ ŞAKAR

Supervisor: Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

Purpose: In the first stage of this study, it was aimed to produce II-VI compound-based pure and metal-doped (Fe, Ni, and Co) CdO thin films. In the second stage of the thesis, it was aimed to examine the structural, optical, electrical, and morphological changes that metal doping will cause in CdO thin films and to determine the gas sensor characteristics of these films for hydrogen gas.

Method: In this study, pure and doped thin films were produced on glass substrate using the spray pyrolysis method. The crystallographic properties, doping levels, optical and electrical properties of the produced films were determined respectively by XRD, XPS, absorption, and Hall measurements. In addition, the morphological structures of these thin films were revealed with SEM and AFM images. The gas sensor properties of pure and doped CdO thin films were determined using a gas sensor system that can detect the current change in the structure in the gas environment.

Findings: In the light of the characterizations of the thin films produced and the gas sensor measurements, it has been determined that pure and doped CdO thin films exhibit good crystallization; they are doped with correct percentages, and their optical, electrical properties and morphological structures are significantly dependent on the type and level of doping. In terms of device application, it has been obtained from these films that the pure CdO thin film reacts very little to hydrogen gas (0,945 %), but this reaction reaches very good levels with metal doping (42,938 % for Ni 5%).

Results: As the structural, optical, electrical, morphological, and gas sensor properties of CdO thin films show significant changes with metal doping, it has been concluded that the films produced within the scope of this study can be used as an alternative material group in some optical, electronic and gas sensor applications.

Keywords: II-VI compound semiconductor, CdO, Metal Doping, Spray Pyrolysis, Gas Sensor

June 2021, 171 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	12
II-VI Bileşik Yarıiletkenleri	12
CdO İnce Filmlerinin Genel Özellikleri.....	13
Spray Piroiliz Yöntemi.....	15
İnce Film Karakterizasyonu	19
Bragg yasası ve X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi	19
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	23
Soğurma	27
Hall olayı.....	29
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	33
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	37
Gaz Sensörleri	38
MATERYAL ve YÖNTEM	45
Sprey Piroiliz Yöntemi Kullanılarak Katkılı CdO İnce Filmlerin Üretilmesi	45
Sarf malzemeler	45
Kullanılan cam altlıkların temizlenmesi	46
Çözeltilerin hazırlanması, Saf ve Fe, Ni ve Co (%1, %2, %3, %4 ve %5) katlılı CdO ince filmlerin üretilmesi	46
X-ışını Kırınım (XRD) Ölçümleri	47
X-ışını Fotoelektron Ölçümleri.....	48
UV-VIS-NIR Soğurma Ölçümleri	49
Hall Ölçümleri.....	50
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri	50

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ölçümleri.....	51
Gaz Sensör Ölçümleri	51
ARAŞTIRMA BULGULARI	54
XRD Analizleri	54
Saf CdO ince filminin XRD analizi	56
Fe katkılı CdO ince filmlerinin XRD analizleri.....	57
Ni katkılı CdO ince filmlerinin XRD analizleri.....	62
Co katkılı CdO ince filmlerinin XRD analizleri	67
XPS Analizleri	73
Saf CdO ince filminin XPS analizleri	73
Fe katkılı CdO ince filmlerinin XPS analizleri.....	76
Ni katkılı CdO ince filmlerinin XPS analizleri.....	79
Co katkılı CdO ince filmlerinin XPS analizleri	81
UV-VIS-NIR Analizleri	84
Saf CdO ince filminin UV-VIS-NIR analizi.....	84
Fe Katkılı CdO İnce Filmlerinin UV-VIS-NIR Analizleri	85
Ni katkılı CdO ince filmlerinin UV-VIS-NIR analizleri	87
Co katkılı CdO ince filmlerinin UV-VIS-NIR analizleri.....	90
Hall Analizleri.....	92
FESEM Görüntüleri	93
Saf CdO ince filminin FESEM görüntüleri.....	94
Fe katkılı CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri	95
Ni katkılı CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri	100
Co katkılı CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri.....	105
AFM Görüntüleri	110
Saf CdO ince filminin AFM görüntüleri.....	111
Fe katkılı CdO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	111
Ni katkılı CdO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	114
Co katkılı CdO ince filmlerinin AFM görüntüleri	116
Gaz Sensörü Uygulamaları	119
Saf CdO ince filminin gaz sensörü uygulaması	120
Fe katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensörü uygulamaları	121
Ni katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensörü uygulamaları	122
Co katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensörü uygulamaları.....	123
SONUÇ ve TARTIŞMA	125

KAYNAKLAR.....	143
ÖZGEÇMİŞ.....	152



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. CdO tabanlı farklı ince filmlerinin büyütölme yöntemleri, incelenen gaz türü ve maksimum cevap değeri.....	10
Tablo 2. Bazı önemli II-VI bileşiklerinin yapısal ve fiziksel özellikleri	13
Tablo 3. CdO bileşiğinin özellikleri.....	15
Tablo 4. Elektron spektroskopisi yöntemlerinin genel özellikleri ve sunduğu bilgiler.....	27
Tablo 5. Saf CdO ince filminin yapısal özellikleri	56
Tablo 6. %1 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	57
Tablo 7. %2 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	58
Tablo 8. %3 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	59
Tablo 9. %4 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	60
Tablo 10. %5 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	61
Tablo 11. %1 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	62
Tablo 12. %2 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	63
Tablo 13. %3 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	64
Tablo 14. %4 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	65
Tablo 15. %5 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	66
Tablo 16. %1 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	67
Tablo 17. %2 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	68
Tablo 18. %3 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	69
Tablo 19. %4 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	70
Tablo 20. %5 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri	71
Tablo 21. Fe katkılı CdO ince filmlerinde yer alan elementlerin atomik yüzdeleri	77
Tablo 22. Ni katkılı CdO ince filmlerinde yer alan elementlerin atomik yüzdeleri	80
Tablo 23. Co katkılı CdO ince filmlerinde yer alan elementlerin atomik yüzdeleri.....	83
Tablo 24. Saf ve katkılı CdO ince filmlerinin Hall analiz sonuçları	93
Tablo 25. AFM pürüzlölük parametrelerinin listesi	110
Tablo 26. Gaz sensör ölçüm sonuçları	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Buhar fazı teknikleriyle hazırlanan katkılı CdO filmlerin (a) yasak enerji aralıklarının, (b) özdirençlerinin, (c) taşıyıcı konsantrasyonlarının ve (d) mobilitelerinin katkılama türüne göre değişimleri (Chandiramouli and Jeyaparakash, 2013)	4
Şekil 2. Sıvı faz teknikleriyle hazırlanan katkılı CdO filmlerin (a) yasak enerji aralıklarının, (b) özdirençlerinin, (c) taşıyıcı konsantrasyonlarının ve (d) mobilitelerinin katkılama türüne göre değişimleri (Chandiramouli and Jeyaparakash, 2013)	6
Şekil 3. Farklı büyütme yöntemleri kullanılarak elde edilen CdO ince film çalışmalarının sayısı	7
Şekil 4. CdO bileşiğinin kristal yapısı	14
Şekil 5. Spray piroliz sisteminde damlacıkların faz durumları	16
Şekil 6. Sprey piroliz sisteminin temel bileşenleri ve şematik görünümü	17
Şekil 7. Sprey piroliz sisteminin temel bileşenleri ve şematik görünümü	18
Şekil 8. X-ışınlarının bir kristalden kırınımına uğratılmasının şematik gösterimi	21
Şekil 9. U atomu için bağlanma enerjisine karşılık iyonizasyon tesir kesitinin şematik gösterimi (Chastain and King Jr, 1992)	24
Şekil 10. Atom/iyonların mümkün olan temel durum kuantum durumlarının gösterimi (ölçeksizdir)	25
Şekil 11. (a) Fotoelektron oluşum süresi (b) Örnek XPS spektrumu (c) Şematik deney sistemi	26
Şekil 12. (a) Doğrudan band geçişi (b) Dolaylı band geçişi	28
Şekil 13. Hall olayının şematik gösterimi	30
Şekil 14. Taramalı elektron mikroskobu cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi	36
Şekil 15. AFM çalışma modlarına göre, uç-numune mesafesine göre yüzey kuvvetlerinin değişimi	38
Şekil 16. AFM cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi	38
Şekil 17. Direnç ölçümü dayanan yarıiletken gaz sensörlerinin hidrojen gazı dedeksiyon mekanizması (a) hava ortamında oksijenin soğrulması (b) hidrojen ortamında oksijenin desorbsiyonu (c) hidrojen ortamında hidrojenin soğrulması	40
Şekil 18. Gazın açılma ve kapatılma sürelerine bağlı olarak sensörün tepki ve geri kazanım geçişleri	41
Şekil 19. Ortama verilen gazın fonksiyonu olarak dirençte meydana gelen değişim	42
Şekil 20. 2001-2019 yılları arasında Web of Science veri bankasında hidrojen gaz sensörü için yapılmış çalışmaların sayılarının dağılımı	44

Şekil 21. Tez çalışmasında kullanılan spreylendirme sisteminin şematik görünümü (ölçeksizdir).....	45
Şekil 22. Cam altlıkları temizlenme adımları.....	46
Şekil 23. XRD ölçüm sistemi (a) genel görünüm, (b) Numune tutucu, X-ışını tüpü ve dedektörün görünümü.....	48
Şekil 24. XPS ölçüm sisteminin genel görünümü.....	49
Şekil 25. UV-VIS-NIR spektrometresi	50
Şekil 26. Zeiss Sigma 300 modellen FESEM cihazının görüntüsü	51
Şekil 27. Hitachi 5100N modellen AFM cihazının görüntüsü	51
Şekil 28. Gaz sensörü ölçüm sisteminin şematik görüntüsü	53
Şekil 29. Saf CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	56
Şekil 30. %1 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	57
Şekil 31. %2 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	58
Şekil 32. %3 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	59
Şekil 33. %4 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	60
Şekil 34. %5 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	61
Şekil 35. %1 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	62
Şekil 36. %2 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	63
Şekil 37. %3 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	64
Şekil 38. %4 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	65
Şekil 39. %5 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni.....	66
Şekil 40. %1 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni	67
Şekil 41. %2 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni	68
Şekil 42. %3 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni	69
Şekil 43. %4 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni	70
Şekil 44. %5 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni	71
Şekil 45. Saf ve katkılı CdO ince filmlerinin (111) ve (200) düzlemlerine ait TK katsayılarının katkılama oranına bağlı değişimleri (a) Fe katkılanması, (b) Ni katkılanması ve (c) Co katkılanması	72
Şekil 46. Saf CdO ince filminin genel XPS spektrumu	74
Şekil 47. Saf CdO ince filminin C1s pik bölgesine ait özel tarama spektrumu	75
Şekil 48. Saf CdO ince filminin C1s pik bölgesine ait özel tarama spektrumu	75
Şekil 49. Saf CdO ve Fe katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS spektrumları	76
Şekil 50. Fe katkılı CdO ince filmlerinin 705-727 eV aralığında özel tarama XPS spektrumları	77

Şekil 51. Fe katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama XPS spektrumları	78
Şekil 52. Saf CdO ve Ni katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS spektrumları	79
Şekil 53. Ni katkılı CdO ince filmlerinin 845-890 eV aralığında özel tarama XPS spektrumları	80
Şekil 54. Ni katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama XPS spektrumları	81
Şekil 55. Saf CdO ve Co katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS spektrumları.....	82
Şekil 56. Co katkılı CdO ince filmlerinin 765-820 eV aralığında özel tarama XPS spektrumları	82
Şekil 57. Co katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama XPS spektrumları	83
Şekil 58. Saf CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	84
Şekil 59. %1 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	85
Şekil 60. %2 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	85
Şekil 61. %3 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	86
Şekil 62. %4 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	86
Şekil 63. %5 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	87
Şekil 64. %1 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	87
Şekil 65. %2 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	88
Şekil 66. %3 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	88
Şekil 67. %4 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	89
Şekil 68. %5 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	89
Şekil 69. %1 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	90
Şekil 70. %2 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	90
Şekil 71. %3 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	91
Şekil 72. %4 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	91
Şekil 73. %5 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi.....	92
Şekil 74. Saf CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü	94
Şekil 75. %1 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	95
Şekil 76. %2 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	96
Şekil 77. %3 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	97
Şekil 78. %4 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	98
Şekil 79. %5 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	99
Şekil 80. %1 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	100
Şekil 81. %2 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	101
Şekil 82. %3 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	102
Şekil 83. %4 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	103

Şekil 84. %5 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	104
Şekil 85. %1 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü	105
Şekil 86. %2 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü	106
Şekil 87. %3 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü	107
Şekil 88. Şekil 4.60. %4 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü.....	108
Şekil 89. %5 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü	109
Şekil 90. Ra ve Rq parametrelerinin şematik gösterimi	110
Şekil 91. Saf CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	111
Şekil 92. %1 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	111
Şekil 93. %2 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	112
Şekil 94. %3 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	112
Şekil 95. %4 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	113
Şekil 96. %5 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	113
Şekil 97. %1 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	114
Şekil 98. %2 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	114
Şekil 99. %3 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	115
Şekil 100. %4 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	115
Şekil 101. %5 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	116
Şekil 102. %1 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	116
Şekil 103. %2 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	117
Şekil 104. %3 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	117
Şekil 105. %4 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	118
Şekil 106. %5 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	118
Şekil 107. Saf CdO ince filminin Hidrojen gazına karşın tepki değişimi	120
Şekil 108. %1 Fe katkılı CdO ince filminin Hidrojen gazı için tepki değişimi	121
Şekil 109. %2, 3, 4 ve 5 Fe katkılı CdO ince filmlerinin Hidrojen gazı için tepki değişimleri	121
Şekil 110. Ni katkılı CdO ince filmlerinin Hidrojen gazı için tepki değişimleri	122
Şekil 111. Co katkılı CdO ince filmlerinin Hidrojen gazı için tepki değişimleri.....	123
Şekil 112. Fe, Ni ve Co katkılmasına bağlı olarak birim hücre hacim değişimi	127
Şekil 113. Fe, Ni ve Co katkılama yüzdesine bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi .	133
Şekil 114. Katkılama bağlı olarak öz direnç değişimi	134
Şekil 115. Katkılama bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değişimleri	135

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Absorbans
Å	Angstrom
α	Lineer soğurma katsayısı
B	Açıya bağlı olan genişleme faktörü
C	Isı kapasitesi
Cal	Kalori
°C	Santigrat derece
D	Tanecik büyüklüğü
d	Düzlemler arası uzaklık
E	Elektrik alan
eV	Elektron volt
F _G	Gaussian için FWHM
F _L	Lorentzian için FWHM
F _T	Toplam FWHM
ϕ_s	Spektrometrenin iş fonksiyonu
h	Planck sabiti
I	Akım
j	Açısal momentum kuantum sayısı
K	Debye sabiti
L	Ölçüm yapılan uzunluk
k	Momentum
keV	Kiloelektron volt
χ	Manyetik duyarlılık
l	Orbital kuantum sayısı
λ	Dalga boyu
M	Molar
m	Kütle
μ	Mobilite
m*	Etkin kütle
m _l	Manyetik kuantum sayısı
n	Kırılma indisi

Ω	Ohm
P	Basınç
P _g	Gaz basıncı
R	Direnç
R _a	Ortalama pürüzlülük
R _e	Elektronlar için hall katsayısı
R _H	Hall katsayısı
R _h	Holler için hall katsayısı
R _{max}	Maksimum pürüzlülük derinliği
R _p	Maksimum pürüzlülük tepe yüksekliği
R _v	Maksimum pürüzlülük vadi derinliği
R _q	Kare ortalama karekök pürüzlülüğü
R _z	Pürüzlülük yüksekliği
ρ	Özdirenç
I	Akım
s	Spin kuantum sayısı
σ	İletkenlik
δ	Dislokasyon yoğunluğu
T	Tesla
t	Kalınlık
τ	Ortalama süre
V	Volt
V _x	Sürüklenme hızı
v	frekans
V _{σ}	Hall voltajı
q	Yük
W	Watt
w	Açısal frekans

Kısaltmalar

AES	Auger Electron Spectroscopy (Öje Elektron Spektroskopisi)
AFM	Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
BE	Bağlanma Enerjisi
CBD	Chemical Bath Deposition (Kimyasal Banyo Büyütme)
CCD	Charge Coupled Device (Yük Çiflenmiş Aygıt)
DC	Direct Current (Doğru Akım)
ECD	Electrochemical Deposition (Elektrokimyasal Büyütme)
EDX	Energy Dispersive X-ray (Enerji Ayrımlı X-ışını)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektron Enerji Kayıp Spektroskopisi)
EFM	Electrostatic Force Microscope (Elektrostatik Kuvvet Mikroskobu)
E _g	Yasak Enerji Aralığı
EM	Electron Microscope (Elektron Mikroskobu)
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Kimyasal Analizler için Elektron Mikroskobu)
eV	Elektron volt
FCC	Face Centered Cubic (Yüzey Merkezli Kübik)
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope (Alan Yayınlamalı Taramalı Elektron Mikroskobu)
F _{gec}	Geciktirici Kuvvet
FWHM	Full Width at Half Maximum (Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database (Inorganik Kristal Yapı Veri tabanı)
IPS	Invers Photoelectron Spectroscopy (Ters Fotoelektron Spektroskopisi)
IR	Infrared (Kızılötesi)
ITO	Indium Tin Oxide (İndiyum Kalay Oksit)
KE	Kinetik Enerji
keV	Kiloelectron volt
LED	Light Emitting Diode (Işık Yayan Diyot)
LPG	Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MFC	Mass Flow Controller (kütle akış kontrolörü)
MFV	Magnetic Force Microscope (Manyetik Kuvvet Mikroskopisi)
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition (Metal Organik Kimyasal Buhar Büyütme)

NIR	Near Infrared (Yakın Kızılötesi)
OM	Optical Microscope (Optik Mikroskop)
PLD	Pulsed Layer Deposition (Pulslu Lazer Büyütme)
ppm	Parts Per Million (Milyonda Bir Birimlik Parça)
PSPD	Position Sensitive Photon Detector (Harekete Duyarlı Foton Dedektörü)
R_e	Elektronlar için Hall Katsayısı
RF	Radio Frequency (Radyo Frekansı)
R_H	Hall Katsayısı
R_n	Holler için Hall Katsayısı
ROHS	Restriction of Hazardous Substance (Tehlikeli Maddenin Sınırlandırılması)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SI	Système international (Uluslararası Birim Sistemi)
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu)
SP	Spray Pyrolysis (Sprey Piroliz)
STG	Sputtering (Püskürtme)
STM	Scanning Tunneling Microscope (Taramalı Tünelleme Mikroskobu)
ŞİO	Şeffaf İletken Oksit
TE	Thermal Evaporation (Termal Buharlaştırma)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirmeli Elektron Mikroskobu)
TML	Trimetilanin
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Morötesi Fotoelektron Spektroskopisi)
UV	Ultraviolet (Mor ötesi)
VH	Hall Voltajı
VIS	Visible (Görünür)
VOC	Volatile Organic Compound
WDXRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (Dalga boyu Ayrımlı X-ışını Flöresans)
WZ	Wurtzite (Vürzit)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)
ZB	Zinc Blende (Çinko Sülfür)

GİRİŞ

Teknolojik uygulama ve araştırmalarda yarıiletken malzemelerin önemi oldukça büyüktür. Yarıiletken teknolojisinde meydana gelen gelişmeler, doğrudan insanlığın yaşam kalitesi üzerinde açık bir etkiye sahiptir. Nitekim yarıiletken malzemeler, lazerler, güneş pilleri, transistörler, optik ve manyetik kayıt cihazları ve gaz sensörleri gibi birçok teknolojik cihazın temelini oluştururlar. Bu aygıtların daha pratik yöntemler kullanılarak, ekonomik ve yüksek verimli olacak şekilde üretilmesi amacıyla dünya üzerinde çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu teknolojik uygulamalarda yarıiletken malzeme olarak, elementel yarıiletkenlere ek olarak II-VI ve III-V grubu ikili veya ihtiyaca göre tasarlanan üçlü yarıiletken bileşikleri kullanılmaktadır. Ayrıca belirtilen bu yarıiletkenlerin, elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini kontrol edebilmek amacıyla, bu yapılara element katkılarları da yapılmaktadır. Bu yapılar arasından II-VI grubu yarıiletken malzemelerine olan ilgi son yıllarda artmıştır. II-VI grubu yarıiletkenleri, periyodik tablonun IIB grubunda yer alan Zn, Cd ve Hg gibi elementlerle VIA grubunda yer alan O, S, Se ve Te gibi elementlerin farklı kombinasyonlarından elde edilebilmektedir.

Geniş yasak enerji aralığına sahip II-VI bileşikleri mavi ya da morötesi spektral aralıkta çalışan ışık yayan diyotlar ve lazer diyotlar gibi yüksek performanslı optoelektronik cihazlar için en önemli malzemelerden birisidir. Ek olarak bu bileşiklerin yüksek iyoniziteleri, bu bileşikleri elektro-optik uygulamalar için iyi birer aday haline getirmektedir. II-VI grubu geniş yasak enerji aralıklı bileşiklerin temel uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır.

- Optoelektronik aygıtlar (LED, Lazer diyot, güneş pili, sensör)
- Pyroelektrik ve pizeoelektrik aygıtlar
- Gaz sensör
- Düşük eşikli optik pompalama
- Şeffaf elektrot
- Elektronik cihaz
- Alan etkili tranzistör

II-VI grubu yarıiletkenleri arasından CdO bileşimini, optoelektronik aygıt ve kimyasal sensör uygulamalarındaki potansiyel uygulamalarından dolayı son yıllarda dikkat çeken bir bileşik haline gelmiştir. Kadmiyum ve onun bileşikleri yüksek oranda toksik olmalarına rağmen, batarya üretiminde, renk pigmentlerinde, çeliklerin korozyon direncinin artırılmasında

ve nükleer reaktörlerde nötronların zırhlanmasında çok önemli yere sahiptir. Ayrıca CdO ince filmleri düşük elektriksel direnç ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek şeffaflığa sahip olması, bu ince filmlerin güneş pilleri, gaz sensörleri, IR dedektörleri, fotodiyot, iletken elektrot, sıvı kristal görüntülemeye kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Tarihsel olarak, şeffaf iletken oksitlerin (ŞİO) ilk örneği olan CdO Badeker (1907) tarafından yılında rapor edilmiştir.

İnce film formunda üretilen aygıt veya bileşenler, boyut ve ağırlıklarının azalmasına bağlı olarak, bulk halde bulunan formlarına göre çok daha az enerji tüketimine neden olurlar ve çok daha iyi performans sergilerler. İnce filmeler çeşitli amaçlar için altlık adı verilen bir taban malzeme üzerine uygun büyütme teknikleri kullanılarak büyütülürler. Metal, yarıiletken ya da yalıtkan gibi çeşitli ince film malzemeleri altlık üzerine büyütme veya kaplamak için çeşitli yöntemler kullanılır. Büyütülen malzemenin kalitesini artırmak ve büyütmenin tekrarlanabilirliğini sağlamak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Herhangi bir ince film uygulaması genel olarak 3 aşamadan oluşur. Bunların ilki uygun atomik ya da moleküler bileşenlerin üretimi, ikincisi bileşenlerin taşınımı ve üçüncüsü ise altlık üzerine bileşenlerin yoğunlaşmasıdır. İnce film üretimi teknikleri genel olarak buhar fazı ya da sıvı faz teknikleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Buhar fazı ve sıvı faz teknikleri kullanılarak elde edilen saf ve katkılı CdO ince filmlerinin hem büyütme tekniklerine hem de diğer deneysel parametrelere göre yapısal, optik ve elektriksel özelliklerine ait literatür taraması takip eden bölümlerde ayrı ayrı ele alınmıştır.

Buhar fazı tekniğinde, büyütülmek istenilen malzemelerin buharlaştırılmış formların altlık üzerine yoğunlaşması prensibi yer alır. Termal buharlaştırma, sputtering ve kimyasal buharlaştırma yöntemleri kullanılarak katkılı veya katkısız CdO filmleri 100 - 632 nm aralığındaki kalınlıklarda elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerle ayrıca, kristal yapı içerisine atomik yarıçapları uygun mertebelerde olan çeşitli elementler katkılanarak, CdO filmlerinin optik ve elektriksel özellikleri kolayca modifiye edilebilir. Elektrik iletkenliği ve optik şeffaflığı ayarlamak için katkı maddesi seviyeleri % 0.5 ile % 10 arasında değişmiştir. Literatür taraması, sadece n-tipi CdO filmlerin farklı elementel katkılama yöntemleri kullanılarak buhar fazı teknikleri ile biriktirildiğini ve p-tipi CdO filmler için hiçbir sonuç bulunmadığını göstermektedir. Bu p-tipi CdO eksikliği, CdO filmlerindeki doğal oksijen boşluğundan kaynaklanmaktadır.

Termal buharlaştırma tekniğinde, amorf ya da kristal yapıdaki bir altlık üzerine oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda büyütülen filmler çoğu durumda polikristal yapıda olduğu ve çoğu durumda (111) düzlemi boyunca yönelime sahip olduğu rapor edilmiştir

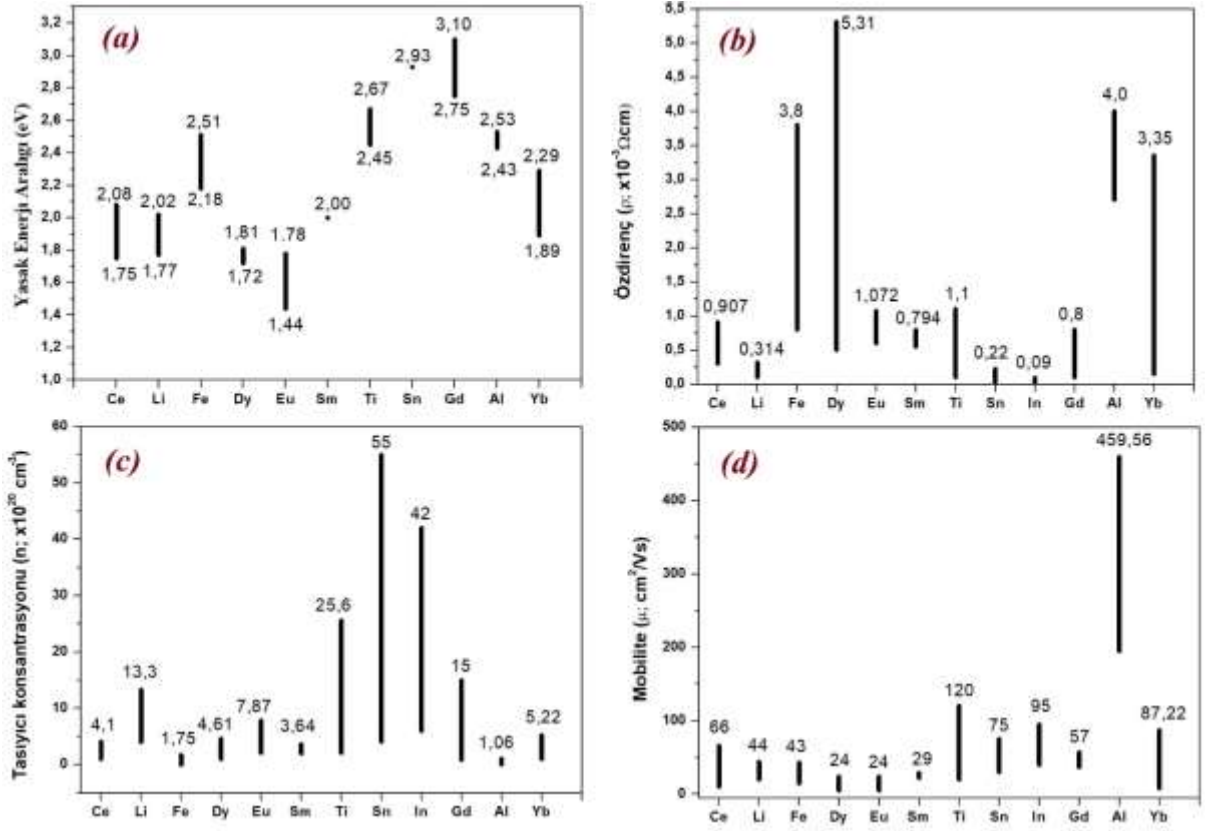
(Chandiramouli and Jeyaparakash, 2013). Dakhel, CdO ince filmine Ce (Dakhel, 2011a), Li (Dakhel, 2011b), Dy (Dakhel, 2009c), Sm (Dakhel, 2009b) ve Eu (Dakhel, 2009a) elementleri katkılması yapmıştır. Bu çalışmaların tamamında safsızlık bandının genişleyerek iletkenlik bandının tabanına kadar yükseldiğini ve dolayısıyla yasak enerji aralığının azaldığı görülmüştür. Ancak istisnai bir durum Fe katkılmasında görülmüştür ki %3'ten daha fazla Fe katkılmasının yasak enerji aralığını artırdığı görülmüştür (Dakhel, 2010).

Farklı oksijen basınçlarında ve farklı sıcaklıklarda kuartz altlık üzerine puls lazer depozisyon tekniği kullanılarak Sn (Gupta *et al.*, 2008b; Zheng *et al.*, 2011), In (Gupta *et al.*, 2008c; Zheng *et al.*, 2010), Ti (Gupta *et al.*, 2008a, 2009; Saha *et al.*, 2008), Al (Siraj *et al.*, 2011) ve Gd (Gupta *et al.*, 2011b) katkılı CdO ince filmleri elde edilmiştir. Bilinmektedir ki düşük pik zirve vadi pürüzlülüğü değeri fotovoltaiik uygulamalarda kaçak akımının minimize edilmesinde önem arz eder. Ti katkılı CdO filmlerinde düşük pik zirve vadi pürüzlülüğü değerleri oksijen basıncının 1×10^{-4} mbar değerinde 1×10^{-1} mbar değerine düşmesine paralel olarak 150 °C'de 6.2 nm'den 37.3 nm'ye yükselmiştir (Saha *et al.*, 2008). Ayrıca bu çalışmalarda 150 °C üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan Ti (Gupta *et al.*, 2008a), In (Gupta *et al.*, 2008c) ve Al (Siraj *et al.*, 2011) katkılı CdO ince filmlerde tercihli kristal yönelimi (200) düzlemi iken bu sıcaklık değerinin altındaki sıcaklıklarda bu yönelim hem (111) hem de (200) düzlemlerindedir.

Zhou *et al.* (2007) DC reaktif püskürtme yöntemi kullanarak ürettikleri CdO filmlerin tane yönelimleri oksijen gazının akış hızına bağlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışmada, düşük oksijen akış hızlarında filmlerin genel olarak (200) kristal yönelimine sahip olduğu ve mobilite ve taşıyıcı konsantrasyon parametrelerinin oksijenin akış hızının artmasıyla azaldığı belirtilmiştir.

Lamb and Irvine (2009) metal organik kimyasal buhar depozisyon yöntemi kullanarak CdO filmleri hazırlamışlardır. Bu çalışmada dimetil kadmiyum bileşiği kadmiyum kaynağı olarak kullanılmıştır. 280 °C'de üretilen CdO filmlerin minimum dirençlerinin $3,9 \times 10^{-4} \Omega$ olduğu ve filmlerin görünür ve IR bölgelerdeki ortalama geçirgenliklerinin %80 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Filmlerin bu iyi IR geçirgenliği ve iyi elektriksel iletkenlikleri bir arada düşünüldüğünde, güneş spektrumunun daha büyük oranlarını yakalayan çok eklemli fotovoltaiik cihazların kızılötesi gereksinimlerini karşılamak için uygun olduğu sonucu elde edilmiştir.

Şekil 1'de buhar fazı yöntemleri kullanılarak elde edilen CdO ince filmlerinin, yasak enerji aralıklarının (a), elektriksel öz dirençlerinin (b), taşıyıcı konsantrasyonlarının (c) ve mobilitelerinin (d) katkılama türüne göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 1. Buhar fazı teknikleriyle hazırlanan katkılı CdO filmlerin (a) yasak enerji aralıklarının, (b) özdirençlerinin, (c) taşıyıcı konsantrasyonlarının ve (d) mobilitelerinin katkılama türüne göre değişimleri (Chandiramouli and Jeyaprakash, 2013)

Buhar fazı tekniklerinin aksine, sıvı faz büyütme tekniklerinde, büyütülecek ince filmlerin bileşenleri iyonik formda sıvı ortamda dağıtılırlar. Sıvı faz tekniklerinde daha geniş yüzeylere eş zamanlı büyütme işlemi yapılabilir ki bu durum maliyetin azaltılmasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Literatürde sıvı faz yöntemi olarak adlandırılan teknik altında birçok saf ve katkılı CdO filmi üretilmiştir. Kimyasal banyo büyütme (Gupta *et al.*, 2011a, b; Gupta *et al.*, 2008b, c; Gupta *et al.*, 2011c; Gurumurugan *et al.*, 1995; Gurumurugan *et al.*, 1997), SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) (Yildirim and Ates, 2009), elektrokimyasal büyütme (Henriquez *et al.*, 2011; Henriquez *et al.*, 2010; Ismail, 2009; Ismail *et al.*, 2007; Jeyaprakash *et al.*, 2011; Kamble *et al.*, 2011a), sol-gel (Flores Mendoza *et al.*, 2009, 2010; Ghosh *et al.*, 2005; Murali *et al.*, 2010) ve spray piroz (Lokhande *et al.*, 2004; Lokhande and Uplane, 2001; Moholkar *et al.*, 2010; Murthy and Rao, 1999; Salunkhe *et al.*, 2009a; Sravani *et al.*, 1992; Uplane *et al.*, 2000; Vigil-Galan *et al.*, 2006; Vigil *et al.*, 2001) yöntemlerinin tamamı sıvı faz biriktirme tekniği başlığı altına girmektedir. Genel olarak bu yöntemlerle elde edilen filmler 80- 1483 nm film kalınlığına sahiptirler. Buhar fazı yönteminde de olduğu gibi literatür taramasına göre p-tipi CdO saf ya da katkılı filmi rapor edilmemiştir. Bu durumun ana nedeni CdO filmlerinde ki doğal oksijen boşluğudur. Elektrik iletkenliği ve optik şeffaflığı

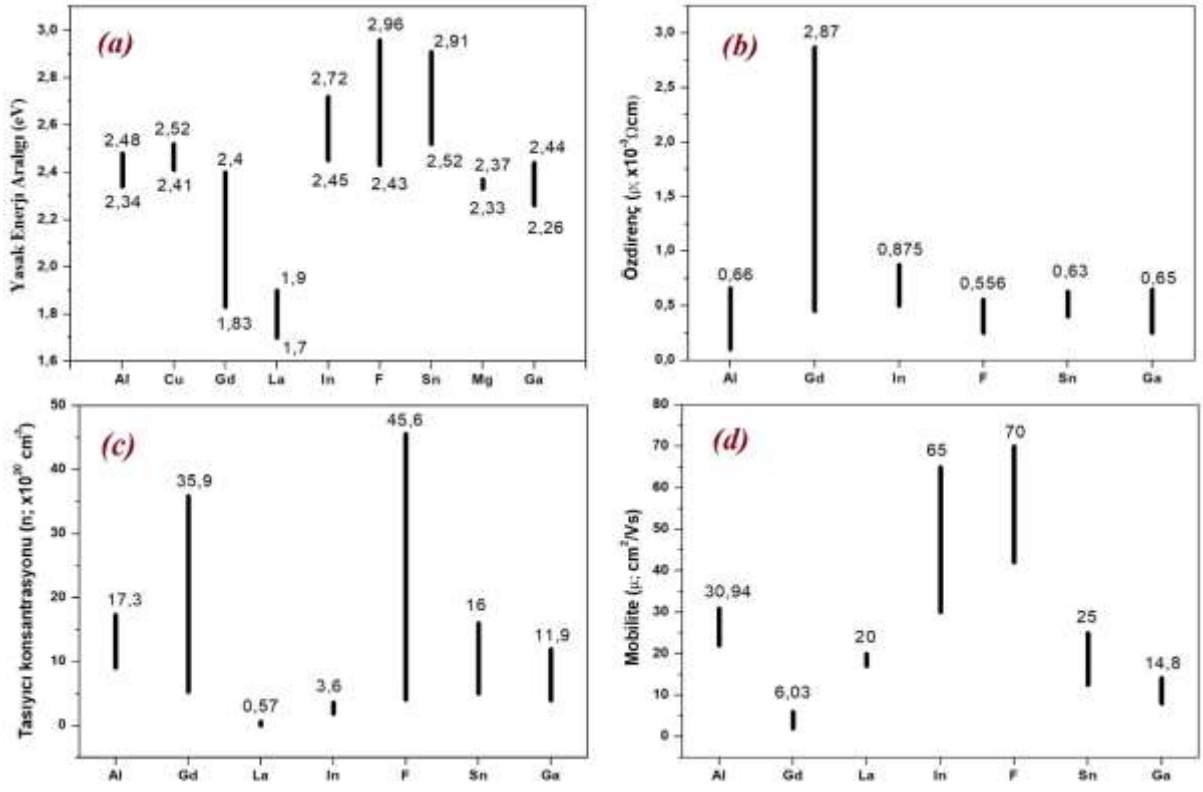
ayarlamak için katkı maddesi seviyeleri % 0,5 ile % 10 arasında değişmiştir (Chandiramouli and Jeyaprakash, 2013).

Salunkhe *et al.* (2009a) kimyasal banyo biriktirme yöntemi kullanarak cam altlık üzerine CdO ince filmleri büyötmüşlerdir. Üretilen filmler nano-lifli yapıda olup (111) ve (200) tercihli yönelimlere sahiptirler. Aynı yazar pH değeri 12 olan kadmiyum nitrat çözeltisi içerisinde cam altlık üzerine 74 °C’de CdO filmleri üretmiştir. Üretilen filmlere uygulanan tavlama işleminin filmlerin elektriksel özdirençlerini (10^{-2} ’den 10^{-3} Ωcm ye) ve yasak enerji aralıklarını (3,3 eV’den 2,7 eV’a) azalttığı raporlanmıştır.

Singh *et al.* (2011), elektrokimyasal büyötmeye yöntemi kullanarak (düşük sıcaklıklarda (70, 80 ve 90 °C)) iletken indiyum kalay oksit (ITO) üzerine CdO ince filmleri hazırlamışlardır. Bu çalışmada CdCl_2 bileşigi Cd kaynağı olarak kullanılmıştır. Üretilen filmlerin sıvı faz biriktirme yöntemlerinin diğerlerinde olduğu gibi (111) ve (200) tercihli yönelimlere sahip oldukları belirtilmiştir.

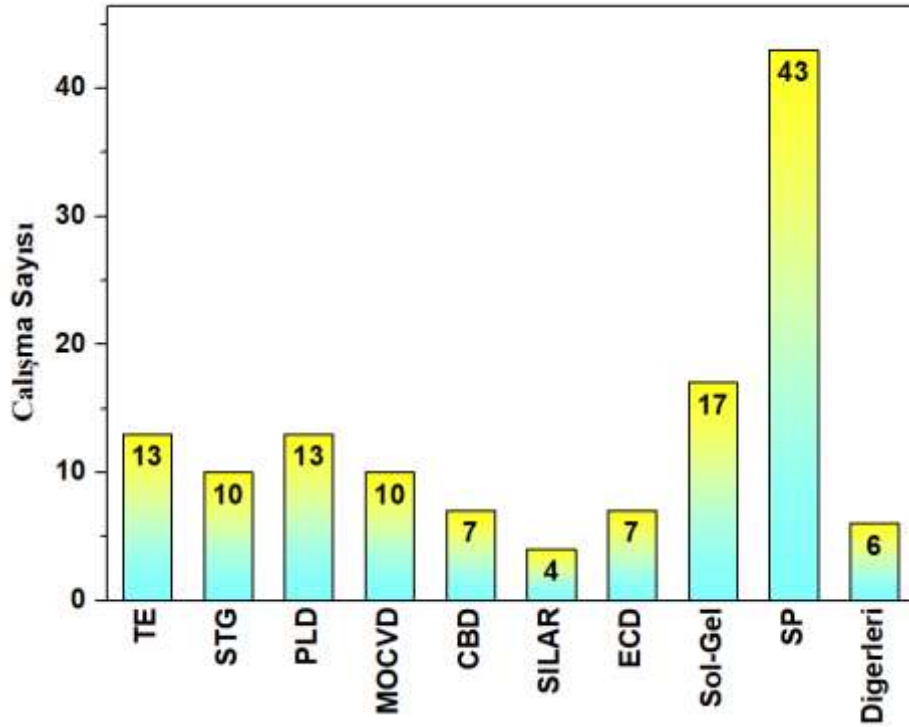
Dakhel and Ali-Mohamed (2010), sol gel tekniğı kullanarak Gd^{+3} katkılı CdO ince filmleri cam ve Si altlıklar üzerine büyötmüşlerdir. Elde ettikleri deneysel veriler göstermiştir ki, %2,4’den daha az Gd katkılanması, CdO bileşiginin birim hücresini genişletmektedir. %0,2 düzeyinde yapılan Gd katkılanması, bu filmlerin yasak enerji aralığını yaklaşık %13 oranında azaltmıştır. Ancak %2,4’den daha büyük katkılama miktarları için yasak enerji aralığında artma söz konusu olmuştur. Gd katkılı CdO filmlerinin elektriksel davranışları, bu filmlerin dejenere yarıiletken olduklarını göstermiştir. %2 Gd katkılanması, bu filmin mobilitesini, iletkenliğini ve taşıyıcı konsantrasyonunu sırasıyla %92, %320 ve %127 oranlarında artırdığı görölmüştür. Ancak yazarlar, Gd katkılı CdO ince filmlerinin şeffaf iletken oksit bakış açısından sol gel metoduyla üretilmesinin etkin olmadığını belirtmişlerdir.

Akyuz *et al.* (2011), spre y metodu kullanılarak elde edilen flor katkılı CdO ince filmlerin, katkılanmamış CdO filmlere göre daha fazla pürüzlölüğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Bu daha pürüzlölü filmler tek ekleml i c-Si güneş pillerinde kullanıma uygundur. Yüksek kırılma indisine sahip olan Si ($n \sim 3,7$) ve düşük kırılma indisine sahip olan CdO:F ($n \sim 1,6$) birleşiminde meydana gelen arayüzde, kademeli kırılma indisi eşleşmesi nedeniyle yansıma azalır. Bu durum Si tabakası içerisindeki optik yolu artıracağından, ışığın Si tabakasında daha fazla tutulmasına olanak sağlar. Şekil 2’de sıvı faz yöntemleri kullanılarak elde edilen CdO ince filmlerinin, yasak enerji aralıklarının (a), elektriksel özdirençlerinin (b), taşıyıcı konsantrasyonlarının (c) ve mobilitelerinin (d) katkılama türüne göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 2. Sıvı faz teknikleriyle hazırlanan katkılı CdO filmlerin (a) yasak enerji aralıklarının, (b) özdirençlerinin, (c) taşıyıcı konsantrasyonlarının ve (d) mobilitelerinin katkılama türüne göre değişimleri (Chandiramouli and Jeyaprakash, 2013)

Web of Science veri tabanında yapılan araştırmaya göre, katkılı ve saf CdO ince filmlerini elde etmek için sıvı ve buhar fazlı metotlar arasından spray piroliz yönteminin, ekonomik olması ve daha geniş yüzeylere eş zamanlı homojen büyütme yapabilmesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntem olduğu görülmüştür. Şekil 3'te farklı büyütme yöntemleriyle elde edilen CdO ince filmlerinin sayılarının dağılımı verilmiştir.



Şekil 3. Farklı büyütmeye yöntemleri kullanılarak elde edilen CdO ince film çalışmalarının sayısı

CdO tabanlı ince filmler kullanılarak elde edilen gaz sensörleri son yıllarda popüler hale gelmiştir. Bulakhe and Lokhande (2014) kimyasal banyo büyütmeye yöntemi kullanarak elde ettikleri CdO filmlerinin LPG gazlarına olan tepkilerini farklı sıcaklıklarda (475 K-625 K) çalışmışlardır. Bu çalışmada üretilen kübik kristal yapıdaki filmlerin tercihli yönelimlerinin (111) düzleminde olduklarını ve LPG için en iyi gaz cevabının 1040 ppm gaz akışında 573 K’de olduğunu tespit etmişlerdir. Bu mükemmel cevap değeriyle, ürettikleri yüksek kaliteli CdO nanoyapılarının LPG gaz sensör uygulamalarında kullanabileceğini belirtmişlerdir.

Balachandar *et al.* (2020), Al (%0,5, 1,0 ve 1,5) katkılı CdO ince filmlerinin kimyasal spray yöntemi ile elde etmişlerdir. Ürettikleri filmlerin elektriksel, optik, morfolojik ve gaz sensör özelliklerini araştırmışlardır. Filmlerin görünür ve yakın kızılötesi bölgede (650 nm- 850 nm) bölgelerde %90 düzeylerinde geçirgenliğe sahip olduklarını, Al katkılanmasıyla mobilitenin arttığını ve elektriksel direncin azaldığını belirtmişlerdir. Yüksek mobiliteli ve düşük dirençli %1,5 Al katkılı CdO ince filminin trimetilamin (TMA) gazı için %32,12’lik bir cevap değerine sahip olduğunu ve bu yüksek cevap değerinin, bu filmin diğer üretilen filmlere oranla daha fazla yüzey alanına ve daha fazla kusur barındırmasına atfetmişlerdir.

Nakate *et al.* (2019), ürettikleri 2,3 eV yasak enerji aralığında sahip CdO ince filmlerinin farklı sıcaklıklarda LPG için gaz sensör tepkilerini ölçmüşlerdir. Çalışmada, 30, 50 ve 70 °C değerlerinde CdO filminin LPG gazına olan cevap değerlerinin sırasıyla %20, %3 ve %1 değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir yani en iyi cevap fonksiyonu hemen hemen oda

sıcaklığında elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta daha iyi LPG cevabının olması, düşük sıcaklıklarda sensör yüzeyinde hedef gaz moleküllerinin daha fazla tutulumunun olduğu ancak bu tutulumun yüksek sıcaklıklarda daha düşük düzeylerde olması olarak açıklamışlardır.

Velusamy *et al.* (2019), spray yöntemi kullanarak, geçiş metal iyonu olan Bi (%0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0) katkılı CdO ince filmlerin propanal, etanol, metanol, formaldehit ve toluen gazlarına olan tepkilerini belirlemişlerdir. Üretilen filmlerin XRD, XPS, mikro-raman, AFM ve SEM analiz sonuçları sunulmuştur. AFM görüntülerine göre katkısız CdO filminin kare ortalama karekök pürüzlülük değerinin 2,24 nm olduğu ve bu değer artan Bi katkılama miktarına paralel olarak yavaş yavaş 9,60 nm'ye yükseldiğini dolayısıyla bu katkılama işleminin CdO filmlerinin yüzey topografisini doğrudan etkilediği sonucuna ulaşmışlardır. CdO:Bi filmlerinin FESEM analizleri, düzensiz yapıda yüzeye yayılmış olan parçacıkları göstermektedir. Bi katkılama miktarının parçacık büyüklüğünü doğrudan etkilediği ve katkılama miktarına paralel olarak 64 nm'den 137 nm'ye kadar yükseldiği gözlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca gaz algılama özelliklerinden gaz tepkisi, tepki ve geri kazanım süresi, seçicilik, uzun süreli stabilite ve direnç değişimi parametreleri sistematik olarak propanal, etanol, metanol, formaldehit ve toluen gazları için tüm Bi katkılama değerlerinde belirlenmiştir. İncelenen gazlar arasında en yüksek gaz tepkisi tüm numune türlerinde formaldehit gazında elde edilmiştir. Ayrıca formaldehit gazına en iyi tepkinin %0,75 Bi katkılı CdO filminde olduğu görülmüştür.

Goutham *et al.* (2019), saf CdO ve grafen (ağırlıkça %1, 2, 3) katkılı CdO esnek ve şeffaf nanokompozitlerinin LPG gaz tepkilerini farklı sıcaklıklarda belirlemişlerdir. Çalışmada ölçümler 600 ppm değerinde ve 27 – 225 ° C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Tüm numunelerde genel olarak artan sıcaklıkla birlikte gaz tepkileri artmıştır. Ancak %1 grafen katkılı CdO ince filmi oda sıcaklığında en yüksek (%77) LPG tepkisine sahip olduğu sonucu elde edilmiştir.

Rajput *et al.* (2018a), sol-gel yöntemi kullanarak, cam altlık üzerine farklı molar konsantrasyonlarda (0,2, 0,5 ve 0,8 M) kadmiyum asetat çözeltisi kullanılarak elde edilen CdO filmlerinin yapısal, optik, elektriksel ve oksijen gazı için sensör özelliklerini araştırmışlardır. Üretilen filmlerin (111) kristal yönelimine ve yüksek şeffaflığa sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığının artan molar konsantrasyona bağlı olarak 2,1 ile 3,3 eV arasında değiştiği ve en iyi oksijen tepsinin 0,5M'lik CdO ince filminde olduğu ve bu tepkinin 32°C - 200 °C sıcaklık aralığında %20 ile %33 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Velusamy *et al.* (2018b), kimyasal sprey piroliz tekniği kullanarak, Co (ağırlıkça %0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0) katkılı CdO filmlerin optoelektronik ve gaz sensör özelliklerini çalışmıştır. Co katkılı filmlerin kristal yönelimlerinin katkılama oranının artmasına bağlı olarak (111) düzleminden (200) düzlemine doğru kaydığını belirtmişlerdir. Filmlerde Co elementinin

varlığını ve elementel yüzdesini doğrulamak için XPS ölçümleri alınmış ve artan Co katkılanması ile Co 2p_{3/2} piklerindeki şiddet artışıyla katkılama yüzdesinin teorik olarak planlanan değerlere yakın olarak elde edildiği doğrulanmıştır. FESEM analizlerinde, filmlerin küresel şekilli topaklanmış taneler şeklinde olduğu ve genel olarak altlık üzerine homojen bir şekilde dağılıma sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca tanecik büyüklüklerinin saf ve %0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 Co katılı filmler için sırasıyla, 64, 105, 111, 82 ve 65 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu filmlerin gaz sensör özellikleri 130 ° C'lik çalışma sıcaklığında 2-propanol, aseton, etanol, formaldehit ve tolüen gazları için belirlenmiştir. Buna göre en iyi gaz tepkisinin saf ve 0,25, 0,50 ve 0,75 Co katılı CdO filmlerinde formaldehit gazında olduğu ancak bu en iyi tepkinin % 1,0 Co katılı filmde tolüen gazında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca formaldehit gazı için en yüksek cevap değeri 0,50 Co katılı CdO filmde %22,68 olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın son kısmında ise üretilen filmlerin stabilizasyonlarını belirlemek adına, 6 hafta süren haftalık ölçümler alınmıştır ve filmlerin genel olarak stabilitelerini korudukları sonucu elde edilmiştir. Çalışmada formaldehit gazı için saf ve katılı filmlerin gaz sensör tepkilerindeki değişimleri genel olarak iyonosorpsiyon modeline göre açıklamışlardır. Buna göre oldukça zehirli olan formaldehit gazı içerisinde bulunan oksijen molekülleri CdO ince film yüzeyi ile etkileşime girdiğinde, iletkenlik bandındaki elektronları soğurarak iyonize hale gelirler ve bu oksijen iyonları iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur ve bunun sonucunda da CdO filmlerin elektriksel dirençlerinin artmasına neden oldukları belirtilmiştir.

Sankarasubramanian *et al.* (2018), spray piroliz yöntemi kullanarak Cu (ağırlıkça %0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0) katılı CdO filmleri üreterek, bu filmlerin hidrojen gazı için olan tepkilerini ölçmüşlerdir. XRD sonuçlarına göre üretilen tüm filmler kübik kristal yapısına sahip olup, katkılamanın artmasına paralel olarak tercihli yönelimlerinin (111) düzleminden (200) düzlemine doğru kaydığını ve tanecik büyüklüklerinin katkılama ile arttığını belirlemişlerdir. AFM analizleri filmlerin pürüzlülük değerlerinin saf CdO için 12 nm olduğunu göstermiştir. Bu değer katkılamanın artmasıyla 5 nm (%0,5 Cu) ve 3 nm'ye (%1,0 Cu) düştüğünü ancak sonrasında 4 nm (% 1,5 Cu) ve 7 nm'ye (%2 Cu) arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, üretilen ince filmlerin hidrojen gazı için hem ortam sıcaklığına (350 K – 725 K) hem de hidrojen gazının akış hızına bağlı gaz sensör ölçümleri alınmıştır. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde en yüksek gaz tepkisi 573 K'de %1 Cu katılı CdO filmde %46 olarak gözlenmiştir. Ayrıca bu filmin gaz tepkisi 2000-2500 ppm aralığında maksimum düzeye ulaştıktan sonra satüre olduğu görülmüştür.

Yukarıda verilen çalışmalara ek olarak, literatürde çok sayıda CdO tabanlı gaz sensör çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları doğrudan bir metalin CdO'ya

katkılanmasıyla elde edildiği gibi, bazıları CdS ve ZnO gibi diğer iletken oksitlerle birlikte büyütülmüş kompozit yarıiletkenleri içermektedir. Tablo 1’de üretilen ince filmlerin, büyütülme teknikleri, çalışılan gazlar ve maksimum cevap değerleri verilmiştir.

Tablo 1. CdO tabanlı farklı ince filmlerinin büyütülme yöntemleri, incelenen gaz türü ve maksimum cevap değerleri

İnce film	Büyütme yöntemi	İncelenen gaz	Maksimum cevap değeri (%)	Referans
CdO	Kimyasal çökeltme	LPG	75 ppm ve 450 °C’de 34,1	(Waghulade <i>et al.</i> , 2007)
CdO:ZnO	Spray piroliz	NO ₂	200 °C’de 14	(Ferro <i>et al.</i> , 2005)
CdO:Al	Spray piroliz	Trimetilamin	%1,5 katkılı Al için 32,12	(Balachandar <i>et al.</i> , 2020)
CdO	SILAR	LPG	698 K’de 18,75	(Salunkhe and Lokhande, 2008)
CdO:In ₂ O ₃	Ticari alınmış	Formaldehit	95 °C ve 100 ppm’de 450	(Chen <i>et al.</i> , 2008a)
CdO:ZnO	Kimyasal çökeltme	Formaldehit	200 °C’de 140	(Han <i>et al.</i> , 2011)
CdO:ZnO:Sn	Kimyasal çökeltme	Formaldehit	%10 CdO için 2000	(Han <i>et al.</i> , 2011)
CdO:Fe ₂ O ₃	Kimyasal çökeltme	C ₂ H ₅ OH	200 ppm’de 90	(Zhang <i>et al.</i> , 1999b)
CdO	Kimyasal banyo büyütme	LPG	548 K’de 35	(Salunkhe <i>et al.</i> , 2009b)
CdO	Kimyasal banyo büyütme	LPG	698 K’de 23,28	(Salunkhe <i>et al.</i> , 2008)
CdO:SnO ₂	Kimyasal çökeltme	Hidrojen	300 °C’de 1000ppm’de 98	(Zhang <i>et al.</i> , 1999a)
CdO	Kimyasal banyo büyütme	Etanol	673 K’de 23	(Kamble <i>et al.</i> , 2011b)
CdO	Kimyasal banyo büyütme	LPG	573 K’de 44	(Bulakhe and Lokhande, 2014)
CdO:MnO ₂	Spray piroliz	etanol-formaldehit	75 ppm’ de etanol 80	(Chandiramouli and Jeyaprakash, 2015)
CdO	Sol-Gel	N ₂	32 °C’de 20	(Rajput <i>et al.</i> , 2017)
CdO:ZnO	SILAR	LPG	780 ppm ve 623 K’de 50	(Nwanya <i>et al.</i> , 2015)
CdO:ZnO	SILAR	Etanol	375 °C’de 9,41 ppm’de 140	(Kim <i>et al.</i> , 2016)
CdO	Sputtering	NH ₃	200 °C’de 200	(Dhivya <i>et al.</i> , 2014)
CdO:TiO ₂	sputtering	Hidrojen	275 °C’de 500 ppm ’de 3	(Ponnusamy <i>et al.</i> , 2016)
CdIn ₂ O ₄	Spray piroliz	LPG	673 K ’de 46	(Deokate <i>et al.</i> , 2011)
CdO:Co	spray piroliz	Formaldehit	%0,5 Co’ da 23	(Velusamy <i>et al.</i> , 2018b)
CdO:ZnO	sol-gel	Oksijen	150 °C’de 98,96	(Rajput <i>et al.</i> , 2018a)

Tablo 1. (Devamı)

CdO:Ru	Spray piroliz	Formaldehit	%0,15 Ru 35	(Velusamy <i>et al.</i> , 2018a)
CdO:Gd	Spray piroliz	LPG	%1,5 Ga için 673 K'de 63	(Deokate and Lokhande, 2014)
CdO	Sol-Gel	Oksijen	0,5 M CdO için 33	(Rajput <i>et al.</i> , 2018b)
CdO:ZnO	RF sputtering	Oksijen	80W için 25,4	(Rajput <i>et al.</i> , 2019)

Bu tez çalışmasında, sprey piroliz büyütme sistemi kullanılarak cam altlık üzerine saf ve %1, %2, %3, %4 ve %5 katkılı (Fe, Ni ve Co) CdO ince filmleri üretilerek, bu filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel karakterizasyonları yapılarak hidrojen gazına karşın gaz sensör özellikleri belirlenmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

II-VI Bileşik Yarıiletkenleri

Periyodik cetvelin IIb grubu metallerinden 3. 4. ve 5. periyot elementlerinden sırasıyla Zn, Cd ve Hg elementleri ile VIa grubu katyonlarının farklı kombinasyonlarından elde edilebilen 12 adet ikili II-VI bileşiği oluşturabilir. Ayrıca bu elementler kullanılarak üçlü veya daha fazla bileşik türü oluşturulabilir. Bu bileşiklerin 1,5 eV (CdTe) ile 3,7 eV (ZnO) gibi geniş bir enerji aralığına sahip değişen yasak enerji aralıkları ve yüksek iyoniklikleri bu bileşikleri optoelektronik uygulamalar için önemli hale getirmiştir. Nitekim elementel formdaki Si ve Ge elementlerinin iyoniklikleri sıfır olup, III-V grubu bileşikleri içinse bu değer bileşik türüne göre 0,032 (BP bileşiği için) ile 0,578 (InN bileşiği için) arasında değişmektedir (Adachi, 2009). II-VI grubu ikili bileşiklerinin iyoniklikleri ortalama 0,680 dolayındadır. En yüksek iyoniklik değerine sahip olan iki malzeme HgS (0,790) ve CdO (0,785) bileşikleridir.

II-VI grubu bileşiklerinin oluşturulmasında IIB grubu elementlerinden Zn, Cd ve Hg elementleri kullanılabilir olsa da Hg elementinin kullanımına dair uluslararası düzeyde çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. Nitekim ROHS (Restriction of Hazardous Substance) (<https://www.rohsguide.com/>) malzemelerde bulunabilecek Hg düzeyini içeren miktarları % 0,1 olarak belirlemiştir. Bu nedenle Hg tabanlı II-VI grubu çalışmaları, Cd ve Zn tabanlı yapılara göre daha az düzeydedir. Cd ve Zn tabanlı ikili geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin en temel özellikleri Tablo 2’de verilmiştir. Bu tabloda, bu çalışmada kullanılan CdO bileşiğine ilave olarak, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe ve CdTe bileşiklerinin de detaylı özellikleri verilmiştir. Bu tablodan da görülebileceği gibi, II-VI grubu yarıiletkenleri oldukça yüksek erime noktalarına sahiptirler. Erime noktalarının yüksek olmasının avantajları olmasına karşın, erime noktalarına kadar ısıtıldıklarında oluşan yüksek buhar basınçları nedeniyle, eriyikten bulk kristal olarak büyütülmeleri zordur. Tablodan ayrıca bu yarıiletkenlerin, bileşenlerine bağlı olarak ZB (zinc blende), WZ (wurtzite) veya NaCl kristal yapılarına sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 2. Bazı önemli II-VI bileşiklerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Malzeme Özelliği	ZnS	ZnO	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe
Erime Noktası (K)	2038	2248	1797	1513	2023	1623	1370
Yapı	ZB/WZ	WZ	ZB/WZ	ZB	WZ	WZ	ZB
Yasak enerji aralığı 300 K'de (eV) (ZB*/WZ*)	3.68/3.91	–/3.4	2.71/–	2,394	2.50/2.5	–/1.75	1,48
Bağ boyu (µm)	2.342 (WZ)	1.977 (WZ)	2.454 (ZB)	2.636 (ZB)	2.530 (ZB)	2.630 (ZB)	2.806 (ZB)
Örgü sabiti (ZB) a_0 300 K'de (nm)	0,541	–	0,567	0,61	0,582	0,608	0,648
ZB Yoğunluğu 300 K'de (g/cm ³)	4,11	–	5,26	5,65	4,87	5,655	5,86
Örgü sabiti (WZ) 300 K'de (nm)							
$a_0 = b_0$	0,3811	0,32495	0,398	0,427	0,4135	0,43	–
c_0	0,6234	0,52069	0,653	0,699	0,6749	0,702	–
WZ Yoğunluğu at 300 K (g/cm ³)	3,98	5,606	–	–	4,82	5,81	–
Kristallenme sıcaklığı ΔH_{LS} (kJ/mol)	44	62	52	56	58	45	57
Isı kapasitesi CP (cal/mol K)	11	9,6	12,4	11,9	13,2	11,8	–
Termal İletkenliği (W/(cm K))	0,27	0,6	0,19	0,18	0,2	0,09	0,01
Kırıcılık indisi ZB/WZ	2.368/2.378	–/2.029	2.5/–	2.72/–	–/2.529	2.5/–	2.72/–
Eksiton bağlanma enerjisi (meV)	36	60	21	10	30,5	15	12
Ortalama fonon enerjisi (meV) ZB/WZ	16.1/17.1	–	15.1/–	10.8/–	–/13.9	18.9/25.4	5.8/–

ZB: Zinc Blende, WZ: Wurtzite

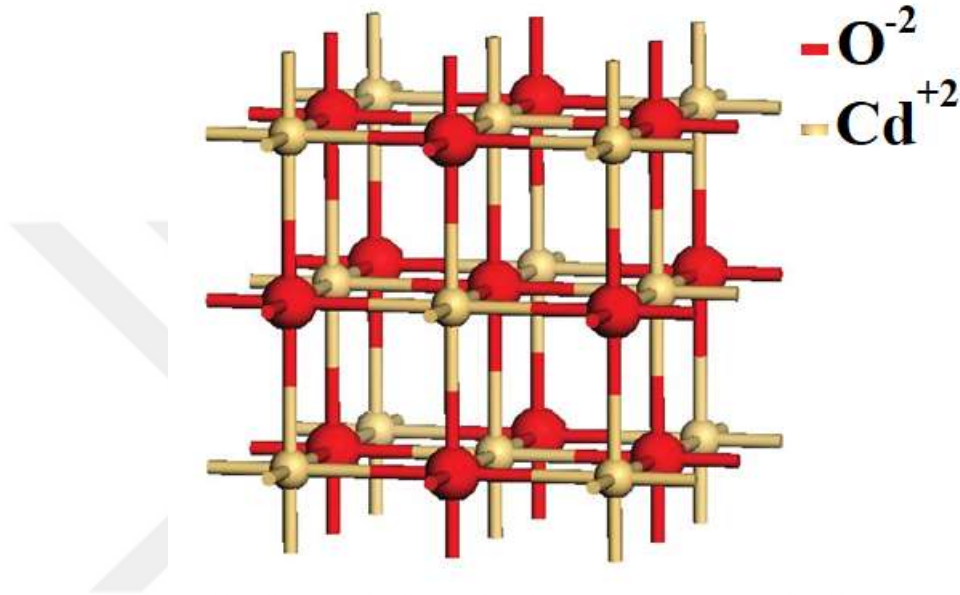
Bu tez çalışmasında II-VI bileşiklerinden CdO bileşiği incelendiğinden takip eden alt başlıkta bu bileşikle ilgili detaylı bilgiler sunulmuştur.

CdO İnce Filmlerinin Genel Özellikleri

II-VI bileşiklerinden olan CdO bileşiği, n-tipi yarıiletken özelliğe sahip olup direk yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2,2 eV ile 2,8 eV arasında değişmektedir. Teorik çalışmalar bu bileşiğin indirek yasak enerji aralığının 0,55 eV olduğunu öneriyor olsa da deneysel çalışmalarda bu değerin 0,89-0,99 eV aralığında değiştiğini belirtmektedir. CdO bileşiğinin düşük etkin taşıyıcı kütesinden dolayı, bu bileşiğe yapılan katkılama işlemi, CdO'nun yasak enerji aralığını 3,35 eV'ye kadar artırabilir ve bu durumda mobilitesi 64 cm²/Vs'den 607 cm²/Vs (%2 düzeyinde Sn katkılaması ile) değerine kadar yükselmektedir. Böyle bir mobilite değeri ticari olarak kullanılan kalay katkılı indiyum oksit (ITO) filmlerinin mobilitesinin 20 katına ve diğer şeffaf iletken oksitlerin ortalama 10 katına denk gelmektedir (Metz *et al.*, 2004).

Saf CdO yarıiletkeninin taşıyıcı yoğunluğu $9,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ tür ki bu değer kusur yoğunluğunun $4,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olmasına karşılık gelir. Bu yapıdaki nokta kusurlarının çoğunluğu oksijen boşluğundan kaynaklanmaktadır (McConnell and Kapur, 2001).

CdO bileşiği, 305 K’de örgü sabiti $4,6857 \text{ \AA}$ olan yüzey merkezli (fcc) kübik kaya tuzu (NaCl) kristal yapısına ve Fm-3m uzay grubuna sahiptir. Şekil 4’te CdO bileşiğinin kristal örgü gösterimi verilmiştir. Köşe kısımlarda bulunan Cd^{+2} ’nin iyonik yarıçapı, O^{-2} ’nin iyonik yarıçapından oldukça küçük değere sahiptir.



Şekil 4. CdO bileşiğinin kristal yapısı

CdO bileşiği açık kahverengi bir renge sahiptir ve bu rengini $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar korumaktadır. Yapılan çalışmalarda CdO bileşiğinin $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den daha yüksek sıcaklıklarda siyah bir renk aldığı ve kristalografik yapısını koruduğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin erime noktası 900 ile 1000°C arasında değişmektedir. Bu nedenle $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den sonra CdO yarıiletkeninin hem kristalografik yapısı hem de fiziksel özellikleri bozulmaktadır. Tablo 3’te CdO yarıiletkeninin özellikleri tablo halinde sunulmuştur.

Tablo 3. CdO bileşiğinin özellikleri

Molar kütle	128,413 g mol ⁻¹
Görünüm	renksiz toz (alfa formu), kırmızı-kahverengi kristal (beta formu)
Koku	kokusuz
Yoğunluk	8,15 g/cm ³ (kristal yapıda), 6,95 g/cm ³ (amorfor halde)
Erime noktası	900-1000 °C
Kaynama noktası	1559 °C
Bant aralığı	2,18 eV
Elektron hareketliliği	531 cm ² /Vs
Manyetik duyarlılık (χ)	-3,0 x10 ⁻⁵ cm ³ /mol
Termal iletkenlik	0,7 W/mK
Kırılma indisi (n D)	2,49
Kristal yapı	kübik , cF8
Uzay grubu	Fm $\bar{3}$ m, No. 225
Kafes sabiti	$a_0=b_0=c_0 = 4,6958 \text{ Å}$
Isı kapasitesi (C)	43,64 J /mol K

Spray Piroliz Yöntemi

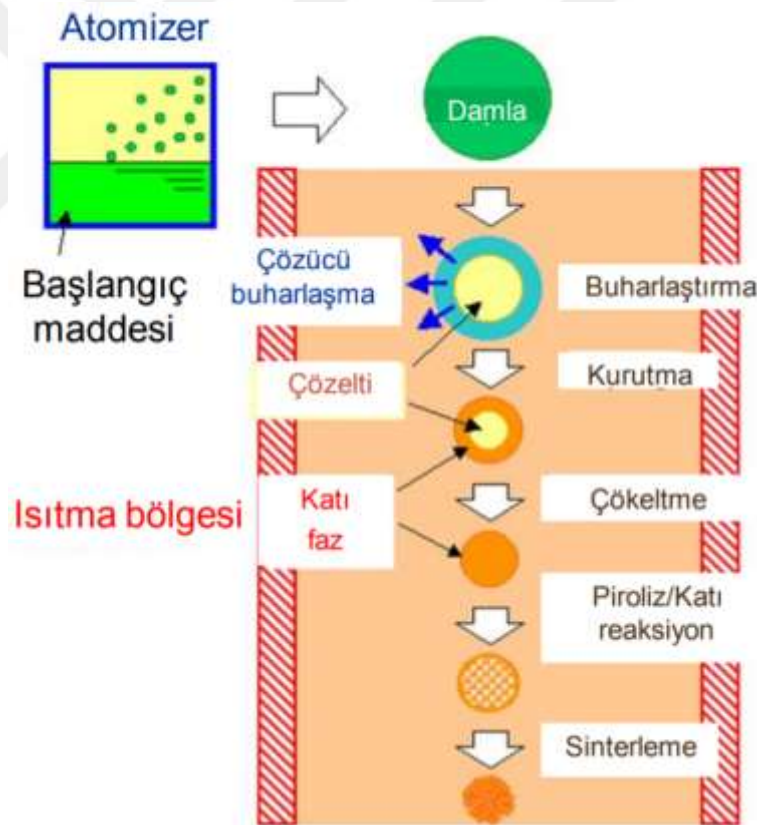
Giriş bölümünde de açıklandığı üzere, ince film teknolojisinde birçok büyütme yöntemi mevcuttur. Spray piroliz yöntemi aşağıda maddeler halinde verilen iyi özellikleri nedeniyle birçok araştırmacı tarafından aktif olarak kullanılmaktadır.

- Kolay ulaşılabilir ekipman gerektirir.
- Basit deney düzeneğine sahiptir.
- Diğer yöntemlere göre oldukça ekonomiktir
- Vakum ortamına ihtiyaç yoktur
- Yüksek kaliteli bileşiklerin kullanımını gerektirmez
- Geniş yüzeylere eş zamanlı uygulanabilir
- Kısa zamanda film büyütme imkânı sağlar
- Tekrarlanabilir
- İkili üçlü veya daha fazla bileşenden oluşan kompleks filmlerin hazırlanmasına olanak sağlar
- Partiküllerin morfolojisi ve boyutu, hazırlayıcı koşullar, katkı maddelerinin doğası, akış hızı ve öncü çözeltideki reaktanların konsantrasyonu değiştirilerek verimli bir şekilde kontrol edilebilir
- Dar boyut dağılımına sahiptir (1-2 μm)
- Küçük parçacık boyutu elde edilmesine olanak sağlar

Kimyasal püskürtme ya da çözelti püskürtme olarak da adlandırılabilen spray piroliz yöntemi, metalik tuzların çözeltilerden ya da koloidal çözelti olabilen çeşitli öncü (precursor) çözeltilerden bir aerosol (çözelti buharı veya damlacık) oluşturulması esasına dayanır. Oluşturulan çözelti damlacıkları daha sonra belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılarak basınçlı azot gazı ya da kuru hava yardımıyla altlık üzerine gönderilir. Spray piroliz yönteminde aşağıda sırasıyla verilen aşamalar gerçekleşir.

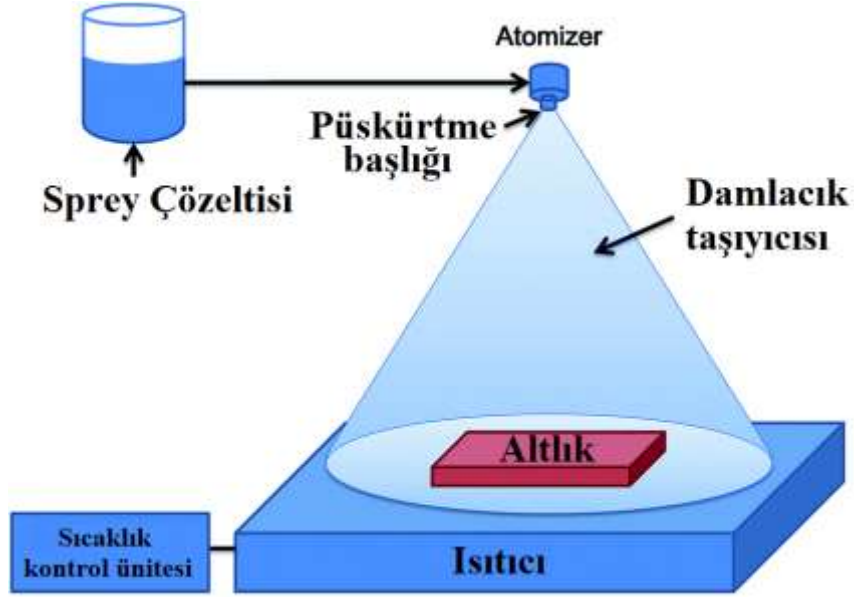
1. Çözücünün damlacıkların bağlı oldukları yüzeylerden buharlaştırılması
2. Çözeltiyi içeren damlacıkların kurutulması
3. Çökeltinin yüksek sıcaklıklarda tavlanması (termoliz)
4. Tanımlanmış faz bileşimli mikro gözenekli parçacıkların oluşumu
5. Katı parçacıkların oluşumu
6. Katı parçacıkların sinterlenmesi

Şekil 5’de yukarıda maddeler halinde verilen süreçlerin şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 5. Spray piroliz sisteminde damlacıkların faz durumları

Tipik bir spray piroliz sisteminde, atomizer, püskürtme başlığı, öncü çözelti, altlık ısıtıcı ve sıcaklık kontrol ünitesi yer almaktadır. Şekil 6’da klasik bir spray püskürtme sisteminin şematik görüntüsü verilmiştir.



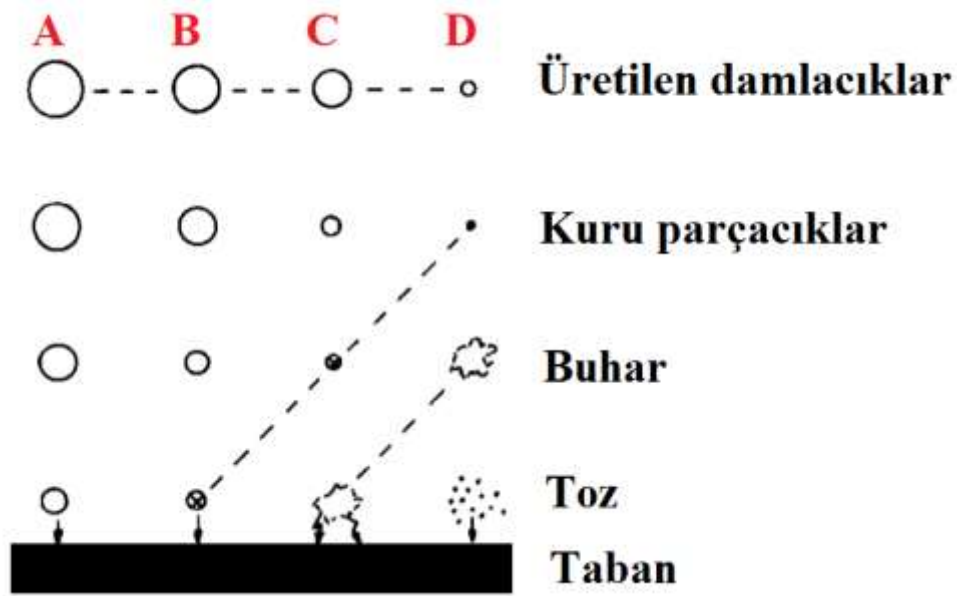
Şekil 6. Sprey piroliz sisteminin temel bileşenleri ve şematik görünümü

Sprey yönteminde elde edilen filmlerin optimizasyonları; altlık sıcaklığı, başlangıç çözeltisinin etkisi, büyüme zamanı, başlık-altlık arasındaki mesafe ve çözelti akış hızı parametrelerinin değiştirilmesiyle yapılabilmektedir. Bu yöntemin oldukça ekonomik olmasının yansı, belirtilen bu parametrelerin kolayca ayarlanabilir olması, yöntemi daha da kullanışlı hale getirmektedir. Bu parametrelerden altlık yüzeyinin sıcaklığı en önemli sprej parametresi olarak kabul edilmektedir. Nitekim Tatar (2016)'da sprej yöntemi kullanılarak elde ettiği SnO_2 ve $\text{SnO}_2\text{:F}$ ince filmlerinin altlık sıcaklığına bağlı değişimlerini incelemiş ve sıcaklığın bu ince filmlerin kristalografik ve morfolojik özelliklerini değiştirdiğini belirtmiştir. Ayrıca literatürde bir diğer optimizasyon parametresi olan başlangıç çözeltisinin etkilerini içeren çalışmalarda mevcuttur. Reguig *et al.* (2006)'da NiO ince filmlerinin sprej yöntemi ile elde edilmesine etki eden başlangıç çözeltisinin etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada başlangıç çözeltisinde de tıpkı sıcaklık gibi önemli bir büyüme parametresi olduğu ve hazırlanan NiO ince filmlerin film kalınlıklarının, elektriksel iletkenliklerinin, tercihli yönelimlerinin ve yarıiletken tipinin (n tipinden p tipine) değiştiğini belirtmişlerdir.

Altlık sıcaklığı ve çözelti etkisine ek olarak, sprej sisteminde büyüme zamanının da uygun değerlere ayarlanması gerekir. Büyüme zamanı optimize edilmiş filmlerde yüzey homojenizasyonu daha iyi sağlanmaktadır. Şayet büyüme zamanı gerekli olan süreden daha kısa olursa yüzeyde büyük boşluklar meydana gelebilmektedir. Bu durumda malzemelerin elektriksel iletkenliklerinde azalmalar yaşanmakta ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilirliği kalmamaktadır.

Sprej yönteminde, hazırlanan çözeltinin filmin olduğu yüzeye yaklaştığı zaman bütünüyle buhar fazında olması, ideal aktarım olarak kabul edilir. Bu sebeple, püskürtme başlığı

ve altlık arasındaki mesafenin uygun uzaklıkta olması önem arz eder. Püskürtme başlığından ayrılan damlacıkların altlık üzerine ulaşmaması ve ya erken ulaşması, damlacıkların kütleleriyle doğrudan ilişkilidir. Şekil 7’de farklı damlacık büyüklüklerinin (bu gösterimde damlacık kütlesi damlacık çapı ile orantılıdır) tabana ulaşınca kadar ki karşılaştığı olaylar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7. Sprey piroliz sisteminin temel bileşenleri ve şematik görünümü (Siefert, 1984)

Şekil 7’de; A, B, C ve D harfleri farklı süreçleri temsil etmektedir. Buna göre en büyük damlacık boyutuna sahip A sürecinde, damlacıkların etraflarından topladıkları ısı miktarı onların tabana gidinceye kadar buharlaşmalarına yeterli olmayacaktır. Dolayısıyla çok büyük damlacıklar tabana ulaştıklarında film oluşması için gerekli olan kimyasal reaksiyon gerçekleşmez ve film büyütülemez ve ya oldukça pürüzlü ve homojen olmayan bir film elde edilir ki bu durumda malzemenin iletkenliği önemli ölçüde azalır.

A sürecine göre daha küçük damlacık çapına sahip olan B sürecinde, damlacık içerisinde yer alan suyun bir kısmı tabana ulaşınca kadar buharlaşır ve taban üzerine düşen damlacıkların bazılarında yoğunlaşma meydana gelir. Böyle bir süreçte elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde çatlaklar olduğu görülebilir.

A ve B süreçlerine göre daha küçük damlacık boyutu olan C sürecinde damlacıklar püskürtme başlığından ayrıldıktan tabana ulaşınca kadar tamamen buharlaşırlar ve buhar fazında tabana çarparlar. Böyle bir durumda elde edilen filmler A ve B süreçlerine göre daha kalitelidir ve daha iyi yüzey morfolojisine sahiptirler. Böyle bir süreçte, damlacıkların tabana ulaşmadan önce ortam sıcaklığına ısınması için yeterli süre vardır. Böylece damlacıkların tamamen buharlaşmasıyla heterojen bir reaksiyonlar meydana gelir. Bu heterojen reaksiyonlar sırasıyla

1. Moleküllerinin yüzeye difüzyonu
2. Bir veya daha fazla sayıda molekülün yüzeyde adsorpsiyonu
3. Moleküllerin örgü içerisinde yapıya katılmaları
4. Ürün moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu
5. Ürün moleküllerinin yüzeyden uzakta buhar alanına difüzyonu

En küçük damlacık boyutuna sahip parçacıkların davranışları ise D sürecinde gösterilmiştir. Bu süreçte çözelti tabana ulaşana kadar tamamen erimiş veya süblimleşmiştir. Böyle bir durumda tüm moleküller buhar fazında olduklarından homojen bir reaksiyon meydana gelir. Moleküller mikrokristaller olarak yoğunlaşırlar bu da altlık üzerinde toz halinde bir çökelti oluşturur. Oluşan bu toz tabakası filmin oluşumunu bozar ve iletimde bir azalmaya yol açar. Ek olarak homojen reaksiyon, bu prosedürün biriktirme etkinliğini azaltır. D sürecinde, damlacıkların çaplarının küçük olması onların daha hızlı kimyasal reaksiyona girmelerine neden olur. A, B, C ve D süreçlerinin tamamında polikristal yapıda filmler elde edilmesine rağmen en iyi film kalitesi C sürecinde elde edilir.

İnce Film Karakterizasyonu

Bragg yasası ve X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi

1895 yılında Alman fizik profesörü Wilhelm Conrad Roentgen'in yaptığı çalışmadaki asıl amaç vakumlu bir cam tüp içerisinde bulunan çeşitli parçalara elektriğin etkilerini gözlemlemektir. Ancak Roentgen bu çalışmada katottan kopan elektronların anoda varmadan önce cama çarpması sonucunda ortaya çıkan parlamaları keşfetti. Roentgen çalışmasında bu ışınların neden oluştuğu anlamak için deney sistemini siyah karton ile kapladı ve deney sisteminden 2 metre uzaklığa koyduğu bir kâğıt üzerinde bir parlama olduğunu keşfetti. Bu parlamalar bir ışımanın sonucuydu ve o güne kadar bilinen ışınların aksine siyah mat bir yüzeyi delip geçerek ekranda desenler oluşturuyordu. X-ışınları adı verilen bu ışınlar sayesinde W. C. Roentgen 1901 yılında fizik alanında Nobel bilim ödülüne layık görüldü. Bu keşif günümüzdeki ileri görüntüleme ve analiz sistemlerinin temelini teşkil etmektedir. XRD, XPS ve XRF gibi birçok modern analiz ve karakterizasyon metodu X-ışınlarının varlığıyla hayat bulmuştur.

Elektromanyetik dalgalar içerisinde X-ışınları 0,1 nm düzeyinde çok küçük dalga boylarına sahiptirler. 1913 yılında Max von Laue; kristal atomlarının bu düzeyde ki elektromanyetik dalgalar için bir kırınım ağı gibi davranabileceği fikrini öne sürdü ve daha sonraki yıllarda yapılan deneyler bu öneriyi doğruladı. Kristallerin 3 boyutlu yapıya sahip olmaları, onların çok kompleks kırınım desenlerine sahip olmalarına neden olur. Dolayısıyla

kristal yapıların analizlerinin yapılabilmesi için 2 boyutlu analizler tercih edilir (Hammond and Hammond, 2001).

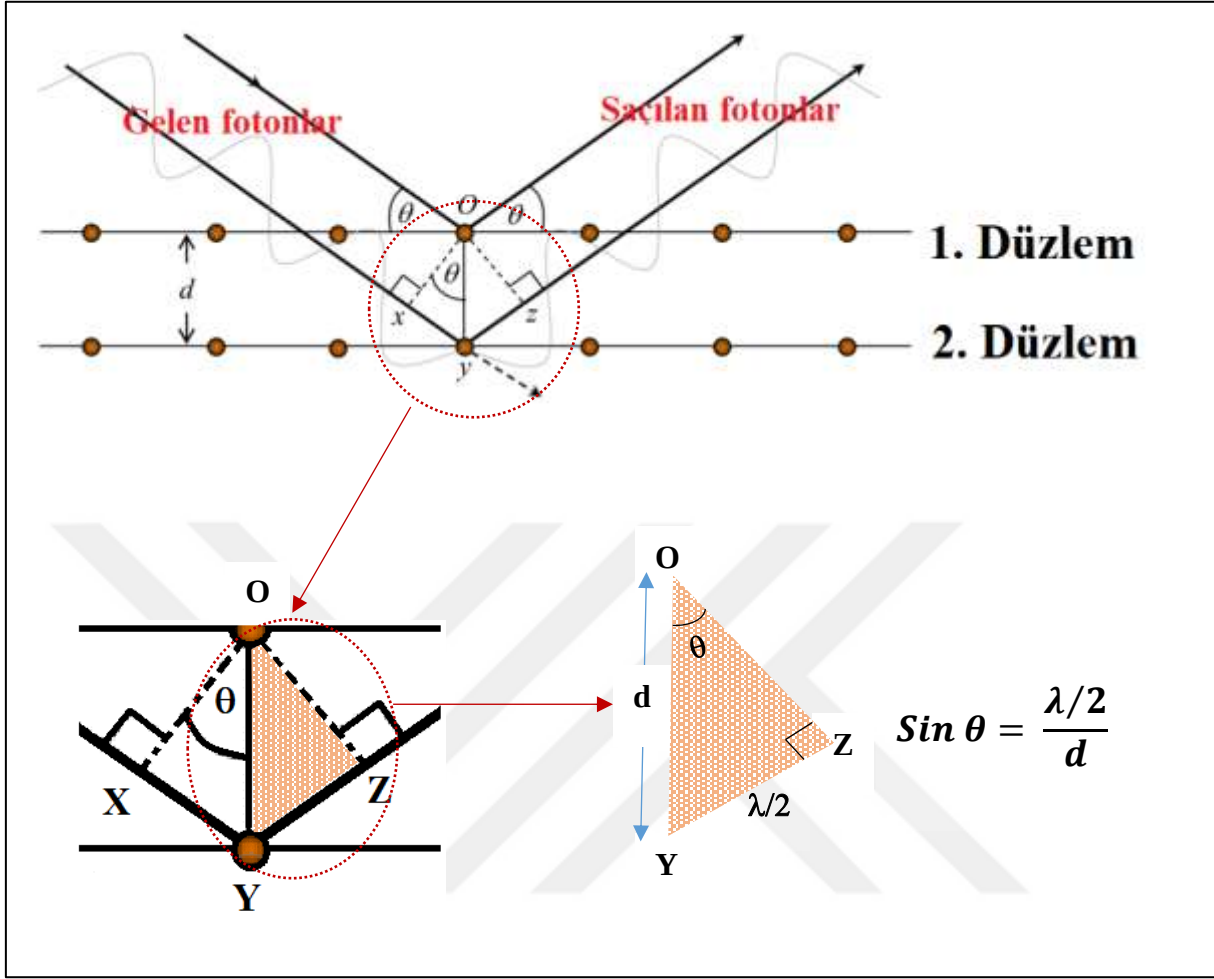
Doğada birçok malzeme kristalografik yapıya sahiptir ve bu malzemeleri oluşturan kristallerin her biri düzenli bir atom dizilimine sahiptir. Yapıda bulunan atomlar bir elektron bulutu ile çevrilmiş bir çekirdekten meydana gelmektedir. Yüksek enerjili yani küçük dalga boyuna sahip olan X-ışınlarının dalga boyu ölçeği, herhangi bir kristaldeki atomlar arasındaki mesafelere denk gelmektedir. Bu nedenle kristaldeki düzlemler arasındaki mesafelerin belirlenmesinde X-ışınlarının kırınımı rahatlıkla kullanılabilir. X-ışınları birbirleriyle etkileştiğinde yapıcı veya yıkıcı girişim olayları meydana gelebilir. Atom üzerine gelen yüksek enerjili X-ışınlarının enerjileri, bu atomlarda yer alan elektronlar tarafından emilirler. Bu durum elektronların daha enerjik hale gelmesine ve elektronların özel enerji seviyelerini işgal etmelerine neden olur. Bu durumda elektronlar yapıdan ayrılmazlar ve kazandıkları enerjiyi (aynı enerjide) tekrar yayınlayarak kararlı hale gelirler. Bu süreç X-ışınlarının elastik saçılımı olarak adlandırılmaktadır. Kristal düzlemleri arasında d kadar mesafe bulunan kristale gelen X-ışınları düzenli aralıklara sahip atomlar tarafından yine inelastik olarak saçılırlar. Böyle bir durumda çok yayınlanan ışınlar birbirlerini sadece özel açı değerlerinde güçlendirerek daha yüksek pulslu sinyallerin oluşmasına neden olurlar. X-ışınlarının kırınımında yapıcı girişim oluşabilmesi için saçılan fotonlar aynı fazlı olmalıdır (Anonymous, 2021).

İngiliz fizikçi William Henry Bragg ve onun oğlu William Lawrence Bragg 1913 yılında kristallerin neden X-ışınlarının sadece belirli özel açılarda yapıcı girişim yapabildiğini açıklamak için bir ilişki geliştirdiler ve eşitlik 2.1 ile verilen bağıntıyı öne sürdüler (bu eşitlik yazarlara 1915 Nobel fizik ödülünü kazandırmıştır) (Bragg and Bragg, 1913):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte, d ; kristaldeki atomik tabakalar arasındaki mesafeyi, λ ; kristal üzerine gelen X-ışınlarının dalga boyunu, n ; yansıma mertebesini veren tamsayı değerlerini (1,2,3, ...) ve θ ise kristalin normaliyle gelen ışınlar arasındaki açıyı temsil ederler. Şekil 8 X-ışınlarının kırınıma uğramasının temsili bir gösterimini sunmaktadır. Genişletilmiş gösterimde OYZ üçgeninde OY kenarı hipotenüs olmak üzere, bir dik üçgen meydana geldiği görülmektedir. YZ arasındaki uzaklık dalga boyunun yarı mesafesine ($\lambda/2$) karşılık geliyorken, OY mesafesi düzlemler arasındaki uzaklığa (d) karşılık gelmektedir. Basit bir matematik işlemi yardımıyla d ve λ arasındaki bağıntının $\sin\theta = (\lambda/2)/d$ şeklinde olduğu görülebilir. Daha öncede izah edildiği gibi, X-ışınlarının yapıcı girişim yapabilmeleri için, girişim yapacak dalgaların eş fazlı olmaları gereklidir. Dolayısıyla bir sonraki tabakadan saçılarak gelecek olan dalgalarında dalga boylarının diğer dalgaların dalga boylarının tam katı olması şartı vardır. Bu nedenle Eşitlik 2.1.

ile verilen Bragg yasasında n değeri yer almaktadır. Şekil 8’de verilen temsili gösterime göre 1. ve 2. düzlemlerden saçılan X-ışınları yapıcı girişim yapmaktadırlar.



Şekil 8. X-ışınlarının bir kristalden kırınımına uğratılmasının şematik gösterimi

X-ışınlarının kırınımı (XRD) metodu kullanılarak üretilen ince filmlerin kristalografik yapıları, kristallenme yönelimleri, tanecik boyutları ve kimyasal bileşenleri belirlenebilir. Bununla birlikte bu metottan, jeolojide, ilaç endüstrisinde ve diğer mühendislik alanlarında aktif olarak faydalanılmaktadır. XRD cihazları temel olarak bir X-ışını kaynağı, numune tutucu ve bir X-ışını detektöründen meydana gelmektedir. Numune tutucu üzerine konulan örnek genel olarak deney sürecince sabitken, X-ışını kaynağı ve dedektörü senkronize bir şekilde hareket etmektedir. Genel olarak $10-90^\circ$ açı aralığında tarama yapılır. Deney sürecinde şiddet- 2θ grafiği çizilir. Bu grafikte keskin pik tepelerinin olduğu pikler, kristaldeki düzlemlerden saçılmış ve yapıcı girişim yapmış X-ışınlarına aittir. Şayet malzeme polikristal yapıda ise şiddet- 2θ grafiğinde birden çok keskin pik mevcuttur. Herhangi bir XRD spektrumunda gözlenen piklerin her birine aşağıda maddeler halinde verilmiş olan etkiler katkıda bulunurlar.

1. Deneysel pik profili (deney sisteminin çözünürlüğü)
2. Kristal boyutu (Kristal boyutu küçüldükçe daha yayvan (geniş) pikler oluşur)

3. Mikro yapılar

- Düzenli olmayan örgü bozulmaları
- Örgüde meydana gelmiş kusurlar
- Domain sınırları

4. Katı yüzeyin homojenliği

5. Deneysel ölçümlerin alındığı ortam sıcaklığı (Anonymous, 2021)

XRD metodunda doğru spektrum yorumlarının yapılabilmesi için yukarıda maddeler halinde verilen etkilerin değerlendirilmeye alınarak sadece kristale ait spektroskopik verilerin kalması sağlanmalıdır. Deneysel çözme gücü ya da sistemin çözünürlük etkisi herhangi bir pikin yarı yüksekliğindeki tam genişlik olan FWHM değerinden düzeltilebilir. Piklerde kristallenmeye bağlı olan pik genişlemesi ise 2.2. eşitliğine göre göz önüne alınmalıdır (Langford and Wilson, 1978; Scherrer, 1912).

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte; B açığa bağlı olan genişleme faktörü, λ gelen ışınların dalga boyunu ve K geometri faktörü olan Debye sabitini (kristalin tipine bağlı olarak 0,62 ile 2,08 arasında değişmektedir) simgelemektedir. Bu eşitliğe göre kristal büyüklüğü küçülürse B değeri yani pik genişlemesi artacaktır. Aynı şekilde yüksek açı değerlerinde pik genişlemesi oldukça belirgin hale gelmektedir. Debye-Scherrer eşitliği olarak da bilinen bu formül yardımıyla kristalin boyutu belirlenebilir. Geometri faktörü olan K değeri kübik kristallerde yaklaşık olarak 0,92 olarak alınırken küresel kristallerde bu değer 1,18 olarak alınır (Valério and Morelhao, 2019). XRD ölçümlerinden kristal boyutları hesaplanırken 2.2. eşitliğinde B parametresi yerine ilgilenilen pikin FWHM değeri yazılarak sonuca gidilebilir. Kübik sistemler için tanecik büyüklüğü Eşitlik 2.3. yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{0,92\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.3)$$

Üretilen kristalografik yapıdaki malzemelerde, kristali oluşturan atomların kristal düzlemleri yerine boşluklara oturması (boşluk kusuru) veya fazladan bulunması (ara yer kusuru), kristalde kusurların oluşmasına neden olur. Bu kusurlar, üretilen malzemelerin hemen hemen tüm elektriksel ve optik özellikleri üzerinde belirgin etkiye sahiptirler. Noktasal kusurlara ek olarak yapı içinde çizgisel kusurlar (dislokasyonlar) da meydana gelebilmektedir. Herhangi bir malzemedeki dislokasyon yoğunluğu (δ), birim hacimde var olan dislokasyon çizgi mesafesi olarak kabul edilmektedir. Kristallerdeki dislokasyon yoğunlukları için tanecik

büyükliklerini içeren genel bir bağıntı geliştirilmiştir ve tanecik büyüklüğünün karesiyle ters orantılı olduğu belirlenmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

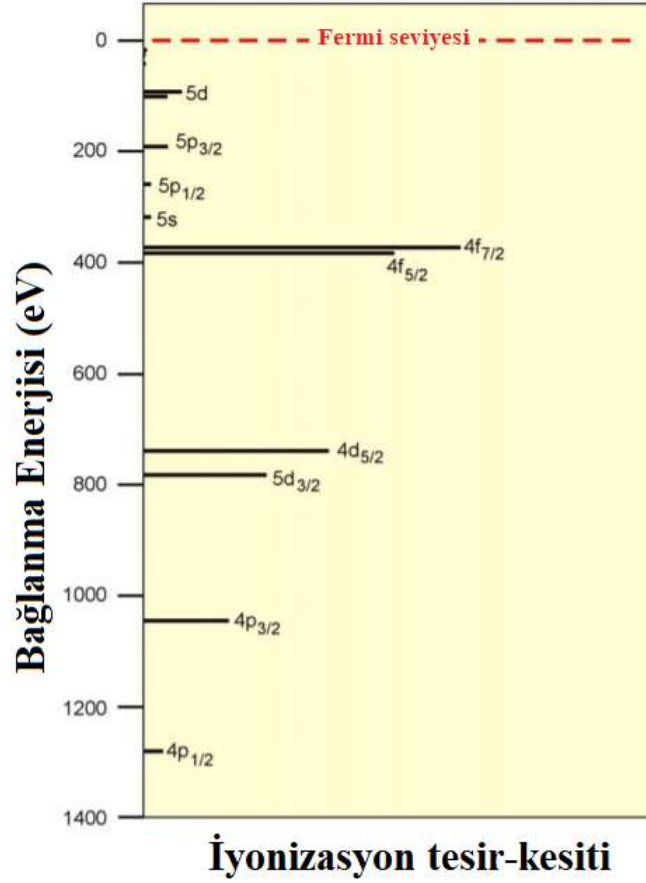
X-ışınlarının kullanıldığı bir diğer önemli karakterizasyon ve analiz yöntemi X-ışını fotoelektron spektroskopisidir (XPS). İlk olarak 1960'ların ortalarında İsveçli bilim adamı Kai Siegbahn ve onun çalışma grubu tarafından geliştirilen XPS, kimyasal analizler için elektron spektroskopisi (ESCA) adıyla anılıyordu ve bu yöntem 1970'lerde ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Siegbahn'ın XPS üzerine yaptığı çalışmalar ona 1981 Nobel Fizik ödülünü kazandırmıştır. Genel olarak malzemelerin yüzey analizlerinde kullanılan XPS yönteminin temel parçaları; tek enerjili yumuşak X-ışınları ve elektronların dedekte edildiği elektron detektörüdür. XPS'de elektronların kinetik enerjilerine karşılık dedekte edilen elektronların sayısı (şiddeti) grafiği elde edilir. Bilindiği üzere her bir elementin spektrumu kendine özgüdür ve kompleks malzemeler için elde edilen spektrumlar, malzemelerde yer alan elementlerin spektrumlarının bireysel katkılarından oluşmaktadır. Elektronların hem yüklü hem de ağır parçacıklar olmaları, onların malzemelerde ki diğer elektronlarla hemen etkileşime girmelerine neden olur. Dolayısıyla elektronların katılardaki ortalama serbest yolları çok kısadır. Bu durum, XPS analizlerinde sadece yüzeyden koparılan elektronların dedekte edilebilmesine olanak tanır. XPS metodu, hem elementsel (nicel-kantitatif) hem de element veya bileşik yüzdesi (nitel-kalitatif) analizlerde kullanılabilen oldukça güvenilir ve pahalı bir yöntemdir (Van der Heide, 2011).

XPS sisteminde, numune üzerine genel olarak Mg (K α : 1253,6 eV) ve Al (K α : 1476,6 eV) elementlerinin X-ışınları gönderilir. Bu X-ışınları rölatif düşük enerjilerinden dolayı bir katı malzeme içerisinde giricilikleri sınırlıdır ve giricilik mertebeleri 1-10 nm arasındadır. Bu fotonlar malzemenin yüzey bölgesinde bulunan atomlardaki elektronlarla etkileşime girerek fotoelektrik etki sonucunda elektron yayınlanmasına neden olurlar. Oluşan elektronlara fotoelektron adı verilir ve kinetik enerjileri eşitlik 2.4 ile verilir.

$$KE = h\nu - BE - \varphi_s \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte, $h\nu$ gelen fotonların enerjisini, BE elektronların yer aldığı atomik orbitalin bağlanma enerjisini ve φ_s ise spektrometrenin iş fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Bağlanma enerjisi, fotoelektronun atomdan ayrıldıktan sonra başlangıç ve son durumlar arasındaki enerji farkı olarak kabul edilebilir. Atomlardaki elektronların her birinin birbirinden farklı bağlanma enerjileri, onların aynı foton enerjisinde farklı kinetik enerjilerle yayınlanmalarına neden olur. Ayrıca her bir foton-elektron etkileşmesinin farklı tesir kesit

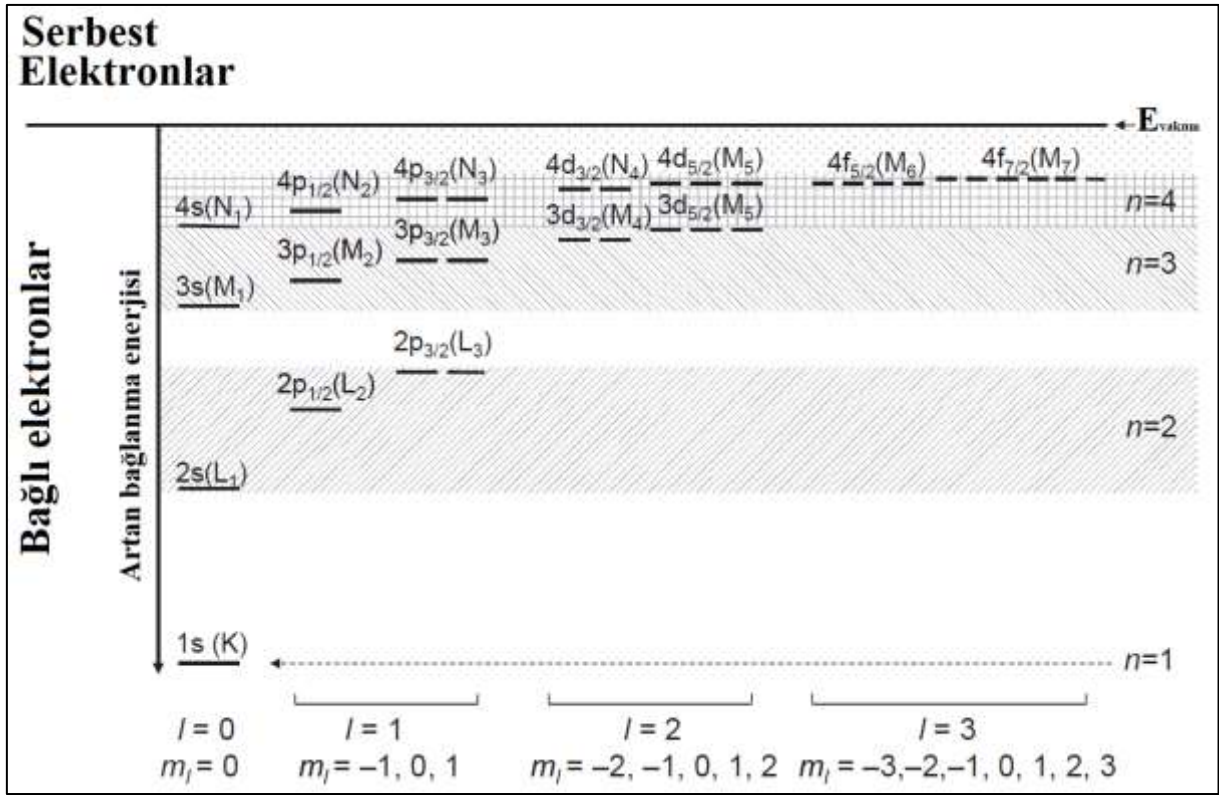
değeri mevcuttur. Bir atom için rölâtif bağlanma enerjileri ve iyonizasyon tesir kesitleri şematik olarak Şekil 9'da gösterilmiştir. Fermi seviyesi tanım olarak sıfır bağlanma enerjisine karşılık gelir ve Fermi seviyesinin altındaki derinlik elektron emisyonundan sonra kalan iyonun bağlı enerjisini veya elektronun bağlanma enerjisini gösterir. Bu şekilde gösterilen çizgilerin uzunlukları, iyonizasyon süreci işleminin rölâtif olasılıklarını temsil etmektedir.



Şekil 9. U atomu için bağlanma enerjisine karşılık iyonizasyon tesir kesitinin şematik gösterimi (Chastain and King Jr, 1992)

Atomik orbitaller olan p, d ve f seviyeleri spin-orbital etkileşmeleri (ayrılması) sonucunda p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{7/2} ve f_{7/2} alt seviyelerini meydana getirirler. Herhangi bir atomda; s spin kuantum sayısı ve l orbital kuantum sayısı olmak üzere; toplam açısal momentum kuantum sayısı olan j değeri; $j=l \pm s$ eşitliğinden hesaplanır. Buna göre, s orbitallerinde orbital kuantum sayısı olan l değeri sıfır olduğundan bir yarımla yani spin-orbital etkileşmesi olmaz. Ancak p (l=1), d (l=2) ve f (l=3) orbitallerinde, orbital kuantum sayısının (l) ve spin kuantum sayısını ($s \pm 1/2$) durumuna göre j değerleri elde edilir. Herhangi bir atomda spin-orbital ayrılma oranı p, d ve f orbitalleri için daima sabittir ve sırasıyla 1:2, 2:3 ve 3:4 oranlarına sahiptir. Bu değerlerin sabit olması XPS analizlerinde piklerin ayırt edilmesinde (tanımlanmasında) ve kalitatif analizde son derece öneme sahiptir. Şekil 10'da Atom/iyonların mümkün olan temel durum kuantum durumlarının şematik (ölçeksiz) gösterimi verilmiştir. Bu şekilde, K, L, M ve

N kabuklarına ait s, p, d ve p orbitallerinin durumu hem spektroskopik ($1s_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{5/2}$, ...) hem de X-ışını notasyonuna (K, L1, L2, ...) göre oluşabilecek durumları verilmiştir (Van der Heide, 2011).

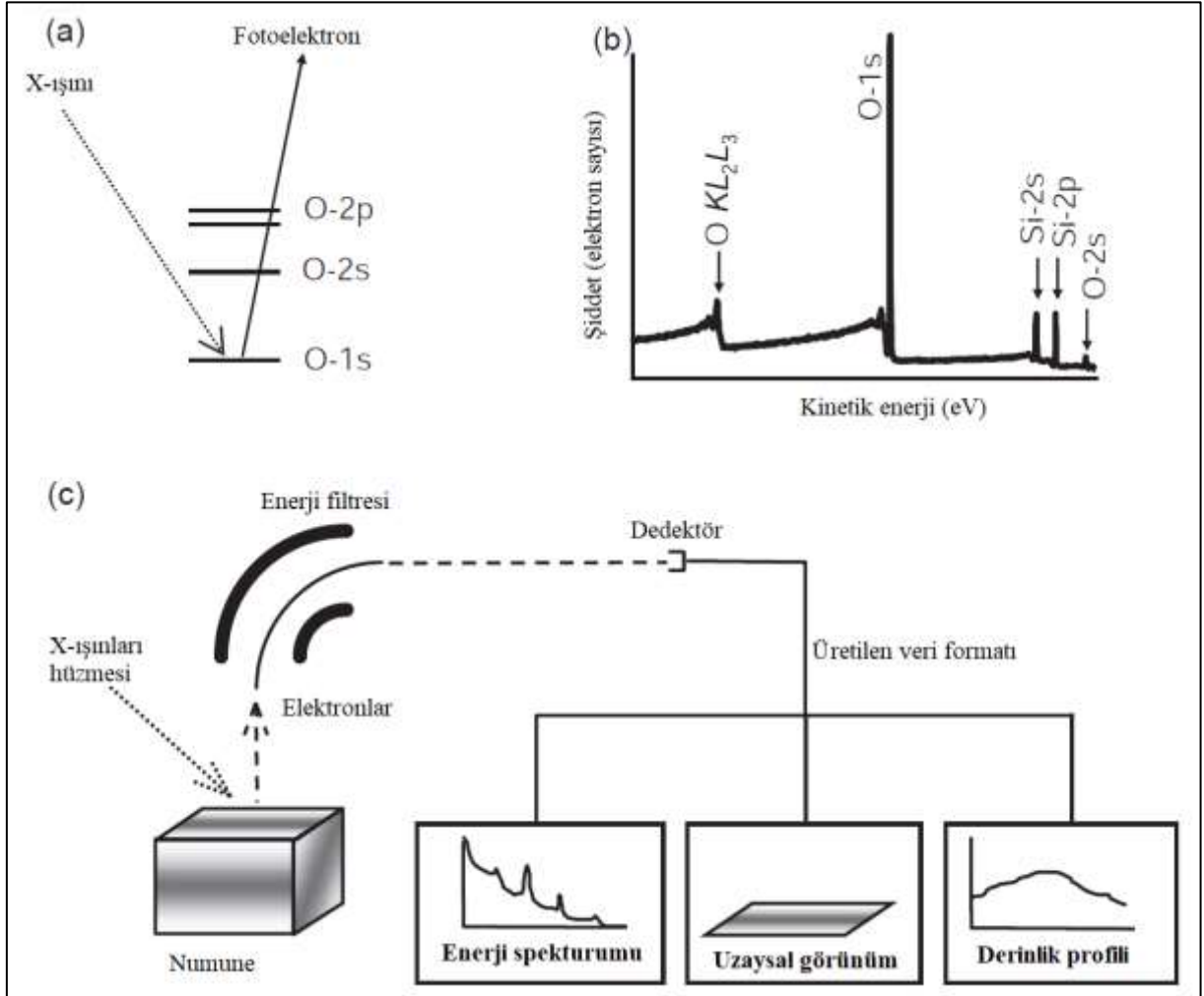


Şekil 10. Atom/ionların mümkün olan temel durum kuantum durumlarının gösterimi (ölçeksizdir).

En basit haliyle fotoelektron üretimi, bir foton tarafından bir atom veya iyonla bağlı bir elektronun yayınlandığı tek aşamalı bir işlemdir. Fotonlar kütsüz (sıfır dinlenme kütlesi) ve yüksüz bir enerji paketi olduğundan, fotonların enerjileri enerji transferi ile foton-elektron etkileşimi sırasında yok edilir. Şayet bu enerji miktarı yeterli düzeyde ise, elektronlar yapıdan tamamen ayrılacaktır. XPS metodunda, numunelerden ayrılan ve eşitlik 2.4 ile verilen bağıntıya göre hesaplanan kinetik enerjileri hesaplanan elektronlar dedekte edilmektedir.

Şekil 11 (a)'da, spektroskopik notasyon kullanılarak fotoelektron oluşumunun şematik gösterimi verilmiştir. Aynı şekil üzerinde örnek bir XPS spektrumu (b) ve XPS spektrometresinin genel bir gösterimi sunulmuştur (c). XPS metodu Şekil 11 (c)'den de görülebileceği üzere farklı türden veriler sunabilir. Bu metodun en genel ve en pratik kullanım şekli verilerin enerji spektrumu (kinetik enerji veya bağlanma enerjisi cinsinden) şeklinde verilmesidir. XPS ayrıca, uzaysal görüntü (haritalama) işlemlerinde de kullanılabilir. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde kullanılan elektronların enerjileri 1-4 keV aralığında olması (rölatif olarak düşük X-ışını enerjisi) ve koparılan elektronların ortalama serbest yollarının çok sınırlı olmalarından dolayı, numune yüzeyinin 1-10 nm aralığındaki bir kalınlık

için bilgiler sunar. Ancak numunelerin daha alt kısımlarında yer alan tabakalardan bilgi alınabilmesi için XPS metodu yüzey eşme özelliği kullanılarak derinlik profili hakkında da bilgiler alınabilir. Ancak bu yöntem oldukça uzun bir ölçüm zamanını gerektirir ve maliyeti diğer analizlere göre oldukça fazladır. Derinlik profili 10 nm veya daha az kalınlıklardan birkaç mikrometre kalınlığa kadar yapılabilir.



Şekil 11. (a) Fotoelektron oluşum süreci (b) Örnek XPS spektrumu (c) Şematik deney sistemi

Şayet XPS spektrumlarında elementlerin bağlanma enerjilerinde kaymalar söz konusu ise, bu durum, elementlerin oluşturduğu bileşiklerin kimyasal potansiyeli ve polarize edilebilirliğindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla analiz edilen malzemelerin kimyasal durumunu tanımlamak için kimyasal kaymalar kullanılmaktadır. Li'dan U'a kadar olan element aralığında yüksek hassaslıkla, yüzey özellikleri (kalitatif ya da kantitatif) hakkında bilgi veren ve herhangi bir malzeme hazırlama prosedürü gerektirmeyen XPS yöntemi son dönem çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. XPS sistemi genel olarak elektron spektroskopisinin bir alt başlığında yer aldığından, diğer elektron spektroskopi yöntemleri olan karşılaştırmaları Tablo 4'te verilmiştir (Van der Heide, 2011).

Tablo 4. Elektron spektroskopisi yöntemlerinin genel özellikleri ve sunduğu bilgiler

Spektroskopi yöntemi	Uyarıcı parçacık veya ışın	Çıkan parçacık veya ışın	Uyarıcı enerji aralığı	Elde edilen bilgi
XPS (X-ışını fotoelektron)	X-ışını	Elektron	1-4 keV	Kimyasal durum ve kompozisyon
UPS (UV fotoelektron)	Ultraviyole ışın	Elektron	5-500 eV	Valans bant yapısı
AES (Auger (Öje) elektron)	Elektron	Elektron	1-5 keV	Kompozisyon ve derinlik profili
IPS (Ters fotoelektron)	Elektron	Foton	8-20 eV	Eşleşmemiş durumlar
EELS (Elektron enerji kaybı)	Elektron	Elektron	1-5 eV	Titreşimler

Soğurma

Yarıiletken ince filmlerin ve cam malzemelerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan en temel metodlardan birisi soğurma yöntemidir. Bu yöntemde, foton kaynağından numune üzerine gönderilen fotonların şiddetlerinde ki değişimler ölçülmektedir. Yarıiletken ince filmlerden soğurma ölçülerinin alınmasında ki temel amaç, yarıiletkenin yasak enerji aralığının belirlenmesi olduğundan, numune üzerine gönderilen fotonların enerjilerinin de yarıiletkenlerin valans ve iletkenlik bantlarının enerji düzeylerinde yani eV mertebelerinde olması gereklidir. Bu nedenle numunelerin 300-1100 nm aralığındaki soğurma ölçümleri alınmaktadır.

Saçılma etkilerinin minimize edildiği dar ışın geometrisinde, ikincil foton oluşma olasılığı zayıftır ve ihmal edilebilir. Beer-Lambert yasası, I_0 şiddetine sahip fotonların L uzunluklu ve lineer soğurma katsayısı α olan malzemeye geldiğinde, numuneden çıkan fotonların şiddetlerini (I) takip eden formüller açıklamaktadır:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2.5)$$

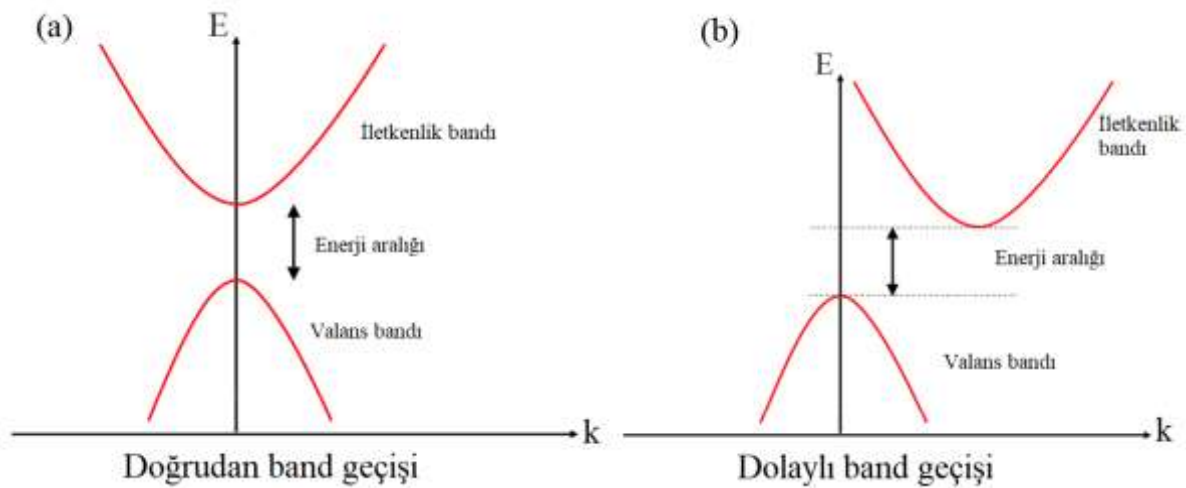
Bu ifadeden I_0/I ifadesi çekilerek logaritması alınırsa, elde edilen yeni değere soğurma oranı (absorbance) $A = \log(I_0/I)$ adı verilir. Soğurma ölçümlerinde, her bir foton enerjisinde ölçülen tek nicelik soğurma oranıdır.

Fotonlar madde üzerine geldikleri zaman etkilenmeden geçebilecekleri gibi malzemelerden saçılabilirler, yansıyabilirler ya da malzemeler tarafından soğrulabilirler. Bu olayların gerçekleşme ihtimaliyetleri gelen fotonun enerjisine ve hedef malzemenin tipine bağlıdır. Soğurma ölçümlerinde genel olarak dar ışın (saçılma etkileri minimize edilmiş) geometrisi kullanıldığından, malzemeye gönderilen fotonların saçılma ve yansıma olasılıkları

oldukça zayıftır. Bu nedenle genel olarak yansıma etkileri soğurma ölçümlerinin analizlerinde değerlendirilmeye alınmamaktadır. Herhangi bir yarıiletken malzeme üzerine gelen eV enerji mertebesindeki fotonlar temel olarak bu yarıiletkenin valans bandında yer alan elektronlarla etkileşime girerler. Bunun yanı sıra bu fotonlar, yarıiletkenin örgüsüyle ve yarıiletkendeki donör ya da akseptör kirlilik atomlarıyla da etkileşebilir. Ayrıca fotonlar herhangi bir etkileşime girmeden de yarıiletkenden geçebilirler. Burada en temel parametre, gelen fotonun enerjisi ve yarıiletken malzemenin içerdiği element kompozisyonu, elektron yoğunluğu ve kristal yapısıdır.

Yasak enerji aralığı E_g olan bir yarıiletken üzerine $h\nu$ enerjisine sahip olan fotonlar gönderildiğinde, şayet $h\nu < E_g$ durumu söz konusuysa; gelen fotonlar malzeme tarafından soğrulmazlar ve bu malzeme bu foton enerjisi için geçirgendir, ancak $h\nu > E_g$ durumunda fotonlar valans bandındaki elektronlarla etkileşime girerek onları iletkenlik bandına uyarırlar ve bu durumda elektron-hol çifti oluşmasına neden olur.

Yarıiletken malzemelerde ki band geçişleri, doğrudan veya dolaylı şekilde olabilir. Enerji-momentum uzayında (E-k) bu geçişler temsili olarak Şekil 12 (a,b)'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görülebileceği üzere, doğrudan veya direk geçişlerde, foton tarafından uyarılan valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına dalga vektörlerini değiştirmeden ulaşabilirler ve $k=0$ 'da geçişe ait momentum korunur. Ancak Şekil 12 (b) incelendiğinde bazı yarıiletkenlerde valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu $k=0$ 'da en yakın konumda değildirler. Böyle bir durumda fotonlar tarafından uyarılan elektronların iletkenlik bandına ulaşmaları için enerji transferinin yanı sıra momentum transferi de gereklidir.



Şekil 12. (a) Doğrudan band geçişi (b) Dolaylı band geçişi

Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıkları Tauc (Tauc and Menth, 1972) tarafından önerilen yöntemle hesaplanmaktadır. Bu yöntemde malzemelerin yasak enerjisi

aralıkları optik soğurma oranlarının enerjiye karşı çizilen grafiğinde faydalanılmaktadır. Bu durum Davis and Mott (1970) tarafından amorf yapıdaki yarıiletkenleri de içerecek şekilde daha da genişletilmiştir. Onlar malzeme üzerine gelen fotonlardan yola çıkarak yasak enerji aralığının belirlenmesi amacıyla eşitlik 2.6 ile verilen genel bağıntıyı geliştirmişlerdir.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte h Planck sabiti, ν gelen fotonların frekansları, α soğurma katsayısı, E_g yasak enerji aralığı ve A ise orantılı bir sabiti temsil etmektedir (Viezbicke *et al.*, 2015). 2.6 ifadesinde verilen n terimi izinli ya da müsaadeli ve doğrudan (direk) ya da dolaylı geçişlerin niteliğini belirtir. Buna göre; $n=1/2$: doğrudan ve izinli geçişi, $n=3/2$: doğrudan yasaklı geçişi, $n=2$: dolaylı izinli geçişi, $n=3$: dolaylı yasaklı geçişi temsil etmektedir.

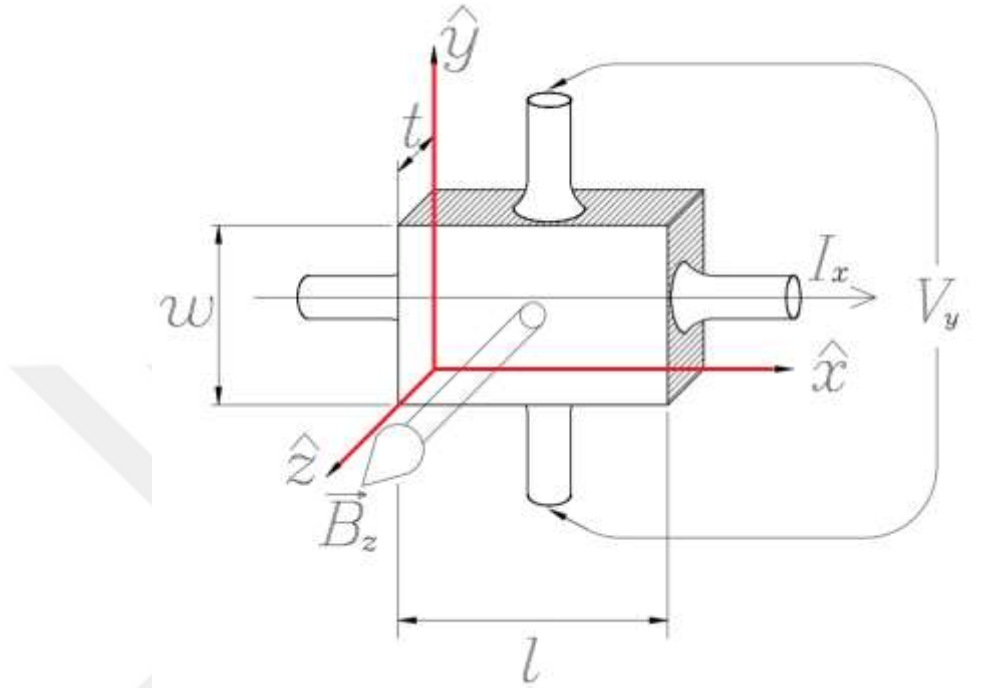
Genel olarak temel soğurma sürecinde izinli geçişler baskındırlar ve bu nedenle n değeri $1/2$ ya da 2 olarak alınmaktadır. Temel soğurma spektrumu ve Tauc analiz yöntemi kullanılarak yasak enerji aralığının hesaplanmasında, 2.6 eşitliğinde yer alan parametrelerden $(\alpha h\nu)^2$ terimi düşey eksen, $h\nu$ yatay eksen olacak şekilde bir grafik hazırlanır ve bu grafiğin aniden yükselme gösteren (yaklaşık lineer bir artış) bölgesine bir teğet çizilir. Bu teğetin yatay eksen (enerji eksenini) kestiği noktadaki sayısal değer malzemenin yasak enerji aralığı olarak kullanılır.

Hall olayı

1879'da EH Hall, bir elektrik akımı manyetik alana yerleştirilmiş bir örnekten geçtiğinde, akım ve manyetik alana orantılı bir potansiyelin malzeme boyunca hem akıma hem de manyetik alana dik bir yönde geliştiğini gözlemledi (Hall, 1879). Bu etki Hall etkisi olarak bilinir ve manyetik alan ölçümleri, konum ve hareket dedektörleri gibi birçok pratik uygulamanın ve cihazın temelini oluşturur. Hall yaptığı ölçümlerden ilk kez bir iletkendeki yük taşıyıcılarının işaretini belirleyebildi. Günümüzde bile Hall etkisi ölçümleri, metallerin ve yarı iletkenlerin elektriksel yük taşıma özelliklerini karakterize etmek için yararlı bir teknik olmaya devam etmektedir. Şekil 13'de verilen Hall olayının geometrik gösterimini göz önüne alalım. Bu şekilde, incelenen numunenin x doğrultusundaki uzunluğu L , y doğrultusundaki genişliği w ve z doğrultusundaki kalınlığı ise t 'dir. Yükü q (pozitif veya negatif olabilir) ve birim hacim başına taşıyıcı yük yoğunluğu n olan bu malzemede pozitif x yönünde akım geçirildiğinde yük taşıyıcılarının sürüklenme hızı V_x olsun. Burada sürüklenme hızı diye ifade edilen terim malzemedeki yük taşıyıcılarının ortalama hızıdır ve malzeme içerisindeki her bir yük taşıyıcısı akımın uygulanmadığı durumda rastgele şekilde hareket edebiliyorken akım uygulanması

durumunda malzeme boyunca net bir taşınımına sahip olurlar. I_x akımı, akım yoğunluğu olan J_x ile malzemenin yüzey alanının (wt) çarpımına eşittir ve akım yoğunluğu da yük yoğunluğu (nq) ile sürüklenme hızının (V_x) çarpımına eşittir (Kittel, 1976).

$$I_x = J_x wt = nqV_x wt \quad (2.7)$$



Şekil 13. Hall olayının şematik gösterimi

İletkenliği σ olan malzemedeki I_x akımı ile bu yöndeki elektrik alan (E_x) arasında 2.8 ile verilen bağıntı mevcuttur. Akımın elektrik alanla orantılı olması durumunda iyi bilen ohm yasası 2.8 şeklinde revize edilebilir.

$$J_x = \sigma E_x \quad (2.8)$$

Malzemenin levhanın düzlemine dik bir manyetik alana konulması durumunda, malzemedeki yük taşıyıcılarına etki eden manyetik kuvvetten dolayı, bu taşıyıcılar levhanın bir tarafına doğru sapacaklardır. Bu sapma sonucunda yük taşıyıcıları karşılıklı olacak şekilde farklı bölgelere yerleşirler ve bu da yeni bir elektrik alanın (E_y) oluşmasına neden olacaktır. Kararlı duruma ulaşıldığında, y yönünde net yük akışı olmayacaktır, çünkü bu yönde yük taşıyıcılar üzerindeki elektrik ve manyetik kuvvetler dengelenmiştir. Böyle bir durumda;

$$E_y = V_x B_z \quad (2.9)$$

olur. Bu eşitlikte E_y elektrik alanı aynı zamanda Hall alanı olarak adlandırılmaktadır ve B_z ise z yönündeki manyetik alanın şiddetidir. Bir Hall ölçümünde, Hall alanı ile ilişkili olan Hall

voltajının değeri (V_H) ölçülmektedir ki bu voltaj değeri 2.10 eşitliği ile hesaplanmaktadır (Kittel, 1976).

$$V_H = - \int_0^w E_y dy = -E_y w \quad (2.10)$$

Daha önce elde edilen parametreler 2.10 eşitliğinde yerine yazılırsa; Hall voltajı 2.11 şekliyle elde edilir.

$$V_H = - \left(\frac{1}{nq} \right) \frac{I_x B_z}{t} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte parantez içerisindeki $(1/nq)$ terimi Hall katsayısı (R_H) olarak adlandırılır. Bu katsayı yarıiletken malzemelerde pozitif veya negatif değerler alabilir. Şayet elde edilen değer pozitif ise yarıiletkendeki yük taşıyıcıları holler, negatif ise yük taşıyıcıları elektronlardır. SI birim sisteminde Hall katsayısının birimi (m^3/C) yani ($m^3/A.s$) dir.

Metal ve Yarıiletkenlerde Hall Olayı

Hall teorisinde yer alan fikirlerin bazılarının gerçek malzemelerdeki etkisini anlamak için, elektrik ve manyetik alanlar altındaki elektrik akımları için klasik bir bakış açısıyla daha dikkatli bir model oluşturmak öğreticidir. Yük taşıyıcıların bir miktar direnç sunan bir ortamda hareket ettiğini düşünüyoruz. Direnç, malzemedeki taşıyıcılar ve safsızlıklar arasındaki ve malzeme atomlarının taşıyıcıları ve titreşimleri arasındaki saçılmadan kaynaklanmaktadır. Her yük taşıyıcısı, uygulanan alanlar tarafından hızlandırılır, ancak sık sık saçılarak enerji kaybederler. Saçılma olayları arasındaki ortalama sürenin τ olduğunu varsayarsak, ortalama olarak, taşıyıcılar üzerinde hareket eden bir geciktirici kuvvetimiz (F_{Gec}) olur (Hurd, 2012).

$$F_{Gec} = - \left(\frac{m\vec{V}}{\tau} \right) \quad (2.12)$$

Burada m yük taşıyıcılarının kütlesidir ve $\vec{V}$ tüm taşıyıcıların ortalama hızıdır. Böylece numuneye uygulanan elektrik ve manyetik alanlarından kaynaklanan Lorentz kuvveti Newton'un ikinci yasası ile birleştirilirse;

$$m \frac{d\vec{V}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}) - F_{Gec} = q(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}) - \left(\frac{m\vec{V}}{\tau} \right) \quad (2.13)$$

elde edilir. Kararlı durumda, hızın zamana göre türevi sıfıra eşit olacaktır. O halde 2.13 denklemi, $\vec{V}$ hızının her bir doğrultudaki değerini hesaplamak için 2.14 (a, b, c= şekliyle kullanılabilir.

$$v_x = \frac{q\tau}{m} E_x + \frac{q\tau}{m} B_z v_y \quad (2.14 a)$$

$$v_y = \frac{q\tau}{m} E_y - \frac{q\tau}{m} B_z v_x \quad (2.14 \text{ b})$$

$$v_z = \frac{q\tau}{m} E_z \quad (2.14 \text{ c})$$

Bu noktadan hareketle, her bir doğrultudaki akım yoğunlukları 2. 15 (a, b, c) bağıntılarıyla kolaylıkla hesaplanabilir (Hurd, 2012).

$$J_x = \frac{\sigma}{1+(w_c\tau)^2} (E_x + w_c\tau E_y) \quad (2.15 \text{ a})$$

$$J_y = \frac{\sigma}{1+(w_c\tau)^2} (E_y - w_c\tau E_x) \quad (2.15 \text{ b})$$

$$J_z = \sigma E_z \quad (2.15 \text{ c})$$

Bu eşitliklerde;

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (2.16 \text{ a})$$

$$w_c = \frac{qB_z}{m} \quad (2.16 \text{ b})$$

şeklindedir. w_c terimi yüklerin açısal frekansıdır yani yükün manyetik bir alanda dönme sıklığıdır ve alanın gücünün bir ölçüsü olarak alınabilir. $w_c\tau$ kombinasyonu deneysel bir durumu karakterize etmek için kullanılabilir. Şayet uygulanan manyetik alan zayıfsa ve/veya relaksasyon zamanı (τ) kısaysa $w_c\tau \ll 1$ olacaktır. Böyle bir durumda yapılan Hall ölçümleri zayıf alan sınırları içerisinde kabul edilir. Aksi durumda yani $w_c\tau \gg 1$ durumunda deney güçlü alan sınırlarındadır. İletkenlik σ ifadesinde, yaptığımız tek şey bilinmeyen bir miktar olan $\vec{V}$ yerine başka bir bilinmeyen olan τ kullanmaktır. Ancak gevşeme (relaksasyon) zamanı olarak adlandırılan τ parametresi, malzemelerde elektronik taşımının tartışılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Ziman, 1972). Yukarıda izah edilmeye çalışılan modelin temel aldığı önemli noktalar;

- Hall katsayısı numuneye uygulanan manyetik alan şiddetinden bağımsızdır
- İncelenen numunelerin dirençleri manyetik alana bağılı olarak değişmemektedir.

Şayet numunenin direnci manyetik manyetik alana bağımlılık gösteriyorsa bu etkiye manyetorezistans denilir.

Sunulan Hall etkisinin klasik teorisi, elektrik akımının birbirinden bağımsız hareket eden ve uygulanan alanlara klasik parçacıklar olarak yanıt veren birçok yük taşıyıcısının sonucu olduğunu varsayar. Ancak elektronların kuantum parçacıkları, özellikle fermiyonlar olduğunu

ve dalga benzeri özelliklere sahip olduklarını biliyoruz. İlginçtir ki, modeli serbestçe hareket eden klasik bağımsız parçacıklardan serbestçe hareket eden kuantum bağımsız parçacıklara değiştirme işlemi şimdiye kadar sunulan sonuçları çok az değiştirmektedir. “Serbest elektron kuantum gazı” modeli hala $(1/nq)$ kadar bir Hall katsayısı ve sıfır manyetorezistans öngörmektedir.

Yarı iletkenlerde yasak enerji aralığı nispeten küçüktür ve elektronlar bu aralığı atlamak için termal enerji ile uyarılabilir. Bu işlem, bir üst bandın tabanına yakın bir elektron benzeri durumun ve bir alt bandın üst kısmına yakın bir hol benzeri durumun oluşmasına izin verir. Her iki durum da akımı taşır; hol durumu pozitif bir yük görevi görür. Bu akım taşıyan durumların sayısı, sıcaklığa kabaca üstel bir şekilde bağlıdır ve bu sayı Boltzmann faktörü ($e^{-E_g/KT}$) ile orantılıdır. Eşzamanlı elektron + hol durumları fikri, Hall etkisinin “iki bantlı model” adı verilen yararlı bir modelini ortaya çıkarmıştır. Böyle bir durumda toplam akım, hollerden ve elektronlardan gelen katkıların toplamıdır. Her taşıyıcının Hall katsayısına sahip olmasına izin verilmesi durumunda toplam Hall katsayısı eşitlik 2.17 ile verilir.

$$R_H = \frac{\sigma_h^2 R_h + \sigma_e^2 R_e}{(\sigma_h + \sigma_e)^2} \quad (2.17)$$

Buradaki, σ_e ve σ_h eşitlik 2.16 ile hesaplanırken R_e ve R_h sırasıyla elektronlar ve holler için Hall katsayılarıdır. Yarı iletkenler söz konusu olduğunda, taşıyıcı yoğunluğunu (n) σ genel iletkenlik formülünden ayırmak ve hareketlilik (mobilité) (μ) adı verilen yeni bir nicelik tanımlamak geleneksel hale gelmiştir. Buna göre m^* etkin kütle olmak üzere, mobilité parametresi;

$$\mu = \left| \frac{q\tau}{m^*} \right| \quad (2.18)$$

ile hesaplanır. Mobilité parametresi kullanılarak toplan iletkenlik ve toplam Hall katsayıları sırasıyla eşitlik 2.19 ve 2. 20 ile hesaplanır.

$$\sigma = \mu_e |q_e| n_e + \mu_h |q_h| n_h \quad (2.19)$$

$$R_H = \frac{1}{|q|} \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} \quad (2.20)$$

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözlerinin bir görme sınırı vardır ve insan gözünün çözünürlük gücü birbirinden 0,2 mm uzaklıkta olan iki noktayı birbirinden ayırt edebilecek düzeydedir. Bununla birlikte, lens veya lens grubu ilavesiyle, insan gözü yüksek çözünürlük için etkinleştirilir ve birbirinden

0,1–0,2 mm'den daha yakın olan iki noktayı çözebilir. 0,1-0,2 mm'nin altındaki herhangi bir şeyin görülebilmesi için büyütme işlemi gereklidir ve bu nedenle de, insan görme yeteneğindeki bu sınırlamalarının üstesinden gelmek için, bir büyütme aracı olarak mikroskoplar geliştirilmiştir. Mikroskop çözme gücü sadece kullanılan lenslerin kalitesine ve sayısına bağlı olmayıp, aynı zamanda görüntü üretmek için kullanılan kaynağın (ışık veya parçacık) enerji ve şiddetine de bağlıdır. Mikroskoplarla görüntü elde için kaynak temelinde iki kategoriye ayrılabilir, yani optik veya ışık mikroskobu (OM) ve elektron mikroskobu (EM). Hem OM hem de EM aynı çalışma prensibine sahiptir, ancak aradaki en büyük fark kullanılan kaynaklardır. Optik mikroskoplar kaynak olarak görünür ışığı kullanırken, elektron mikroskopları odaklanmış hızlandırılmış elektron demeti kullanmaktadır. Her iki mikroskop türü de kullanılarak malzemelerin yüzey morfolojilerinin araştırılması yapılabilir. Bununla birlikte, optik mikroskopların çözünürlüğü kırınım özellikleri ile çok sınırlıdır. Bunun yerine, elektron mikroskobu ile çok daha yüksek çözünürlüklü verilere ulaşılabilir. Elektronlar görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahip olduklarından ve böylece görünür ışık fotonundan daha enerjik olduklarından, yüksek hızlandırılmış elektron demeti malzemelerin yüzeyine odaklanır, böylece görüntü oluşturulur. EM, OM'ye kıyasla çok daha iyi görüntüleme çözünürlüğüne sahip bir görüntüleme aracıdır. Hızlandırılmış elektron demetinin kısa dalga boyu ile karakterize edilen EM'de kullanılması, kırınım etkilerinin çok daha küçük fiziksel boyutta ortaya çıkmasına neden olur ve bu da nanometreden mikrometre kadar değişen parçacık boyutlarında atomik özelliklerin çözülmesine yardımcı olur. EM durumunda, örnek ve tarama malzemelerini ince ve çok küçük bir ölçekte görmek için odaklanmış hızlandırılmış elektronlar kullanılır. Sonuç olarak, daha yüksek büyütmedeki görüntüleri daha iyi çözünürlükle verir. Elektron mikroskoplarının gelişmesinin temel nedeni optik mikroskopların sahip oldukları sınırlamalardır. İki ana elektron mikroskop tipi mevcuttur, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM).

Optik ve Elektron Mikroskoplarının Karşılaştırılması

Optik ve elektron mikroskopları birçok yönden benzer özellik sergilese de, aralarında çeşitli farklılıklar mevcuttur. Aşağıda verilen kısımda bu mikroskopların karşılaştırmaları verilmiştir.

Benzerlikleri;

- EM ve OM hem temel hem de işlevsel olarak aynıdır.
- Normalde çıplak gözle görülemeyen nesneleri büyütürler.
- Benzer bileşen terminolojisine sahiptirler.

- Örneğe paralel radyasyon yönlendiren bir aydınlatma kaynağı ve kondenser mercekle sistemi içerirler.
- Numunenin görüntüsünü oluşturan bir dizi görüntüleme merceği içerir.

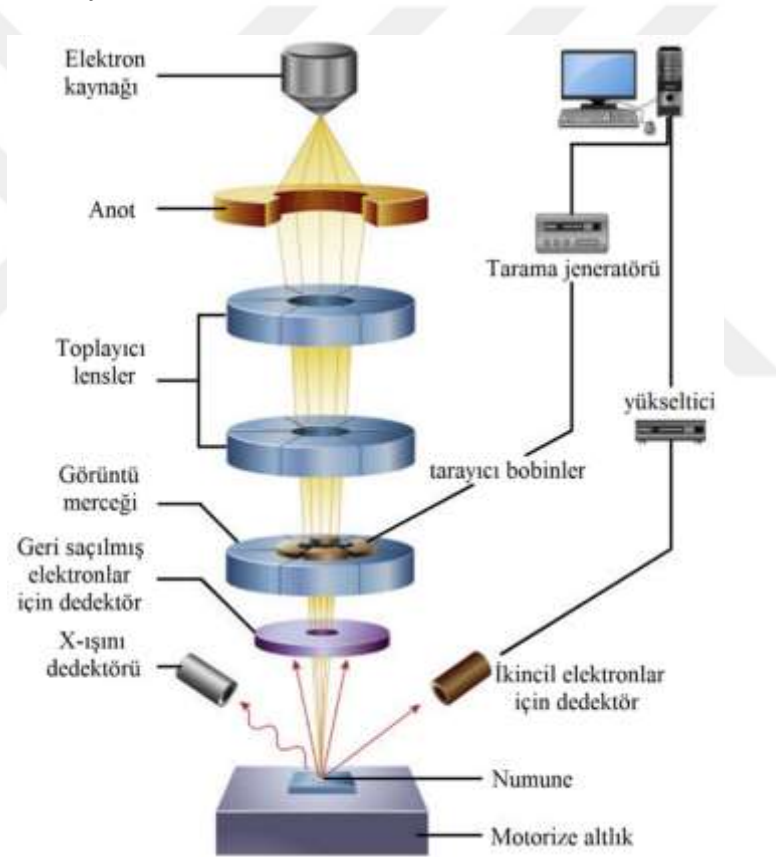
Farklılıkları;

- Aydınlatma huzmeleri farklıdır; EM'de hızlandırılmış ve odaklanmış elektronlar kullanılırken, OM'de ultraviyole ışınları da içerebilen görünür ışık kullanılır.
- OM'lerde optik lensler kullanılırken, EM'lerde elektron lensleri (manyetik veya elektrostatik) kullanılır.
- EM'de kullanılan hızlandırılmış elektronlar çok kısa dalga boylarına (0,859–0,037 Å, 5–100 kV) sahiptir ve bu nedenle de $\lambda = 7500\text{--}2000\text{ Å}$ aralığında ölçüm yapabilen OM'den çok daha yüksek bir çözünürlük sağlar.
- OM herhangi bir atmosferde çalışabilirken EM'nin yüksek vakuma ihtiyacı vardır.
- EM'nin büyütme oranı (30-1000000x), OM'nin büyütme oranından (10-2000x) çok yüksektir.
- EM OM'den daha iyi odak derinliğine sahiptir, bu da EM'yi pürüzlü yüzeyleri incelemek için uygun hale getirir.
- Bir EM'de kontrast, saçılma emilimi (SEM) veya kırınım (TEM) ile oluyorken bir OM'de kontrast, soğurma ya da yansımaya bağlıdır.

SEM, uzaysal çözünürlüğü 1 nm'ye uzanan, 1000000 kez büyütme yapabilen ve malzemelerin yüzey fenomenlerini gözlemlemek için sıklıkla kullanılan çok yönlü bir gelişmiş cihazdır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektronların malzeme yüzeyiyle yaptığı etkileşimler sonucunda ortaya çıkan elektron ya da X-ışınlarının analizleri SEM görüntülerini oluşturur. Bu çıkan elektronlar/X-ışınları, bir materyalin topografyası, morfolojisi, bileşimi, tanelerinin oryantasyonu, kristalografik bilgileri, vb. hakkında bilgi verirler. Morfoloji şekli ve boyutu belirtirken, topografya bir nesnenin yüzey özelliklerini veya "nasıl görüldüğünü", dokusunu, pürüzsüzlüğünü veya pürüzlülüğünü gösterir. Benzer şekilde bileşim, materyali oluşturan elementler ve bileşikler anlamına gelirken, kristalografi, materyallerdeki atomların düzenlenmesi anlamına gelir.

SEM cihazı özel bir numune tutucusuna sahiptir. Genel olarak numuneyi tutması için çift taraflı karbon bant kullanılır. SEM kullanılırken, yüzeyde fazla yüklenmeyi önlemek için numunelerin elektriksel olarak iletken olması gerekir. Polimer gibi iletken olmayan numuneler aşırı yüklenme nedeniyle çok parlak (kötü) görüntüler verebilirler. Bu aşırı yüklenme problemini çözmek için iletken olmayan numuneler altın ya da platin gibi metallerle sputter

kullanılarak kaplanmaktadır. Elektron kaynağından hızlandırılan elektronlar, numune yüzeyinde bulunan atomlarla etkileştiği zaman, ikincil elektronlar oluştururlar. Bu ikincil elektronların numunenin her yerinden toplanması SEM görüntülerini meydana getirir. Elektronların ortamda bulunan gaz molekülleri ile olan etkileşimlerini yok etmek için sistem daima vakum altında olmalıdır. Bir SEM cihazı temel olarak, elektronların üretildiği elektron kaynağı, elektron kaynağından geniş bir kinetik enerji aralığında gelen elektronları toplamaya ve sıkıştırmaya yarayan toplayıcı lensler, elektronların numune yüzeyinden gezdirilmesi (taranması) için kullanılan tarama bobini, elektronların numune yüzeyine odaklanmasını sağlayan hedef lens (odaklayıcı lens) ve elastik ve inelastik olarak saçılmış elektronları dedekte etmek için kullanılan elektron detektörlerinden meydana gelmektedir. SEM cihazında genel olarak yarıiletken dedektörleri kullanılmaktadır. Şekil 14’de SEM cihazının temel bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 14. Taramalı elektron mikroskobu cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi

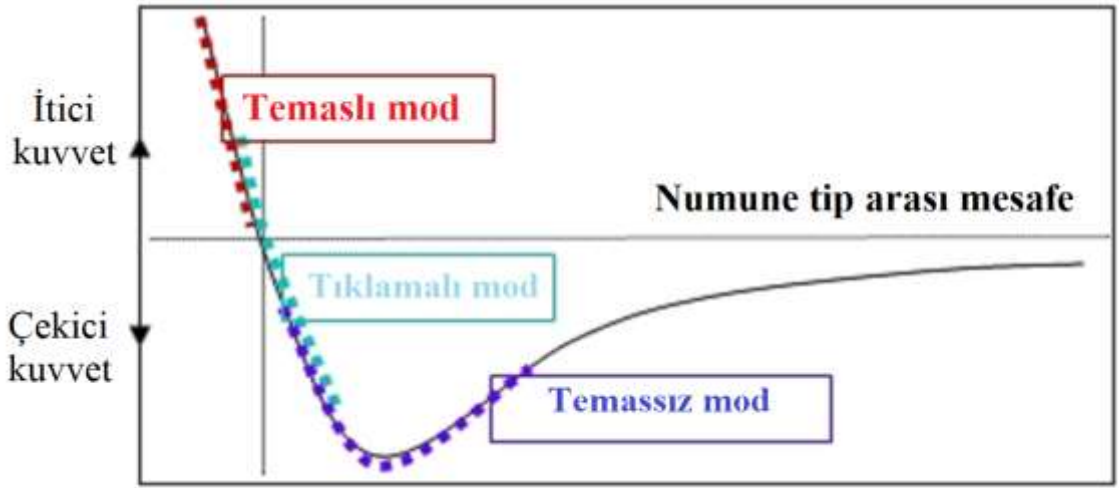
Elektron kaynağından numune gönderilen elektronlar, numuneye minimum düzeyde yük transferi yapmalı ve numuneye zarar vermemelidir. Elektron kaynakları ayrıca kararlı akımlar üretmelidir. Elektron kaynakları termoiyonik yayınlayıcı ve alan yayınlayıcı olmak üzere iki türdür. Alan yayınlacılarının olduğu sisteme alan yayınlayıcı tarayıcı elektron mikroskobu (FESEM) adı verilmektedir. SEM ve FESEM arasındaki temel fark elektron kaynakları türlerinin farklı olmasıdır. FESEM cihazı SEM cihazına kıyasla daha yüksek

Çözünürlük sağlamaktadır. FESEM iletken olmayan numuneler üzerindeki şarj etkisini en aza indirmeye ve elektron duyarlı numunelere daha az zarar vermektedir.

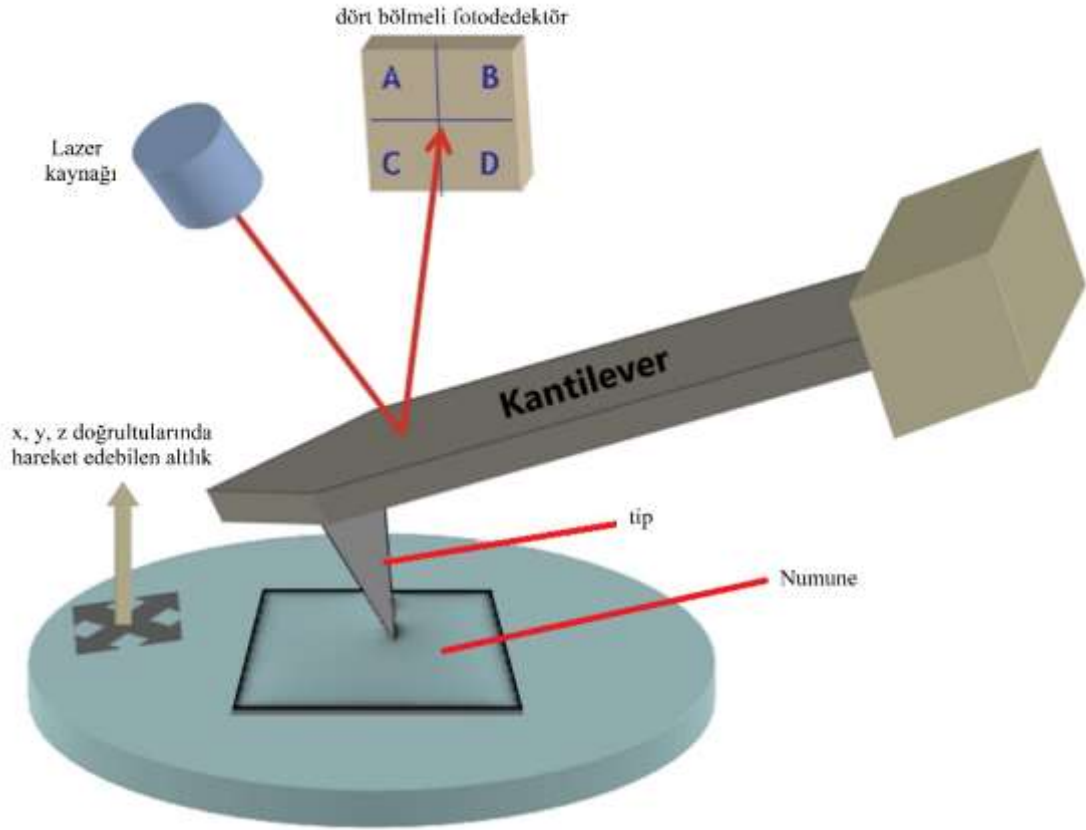
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Malzemelerin yüzey morfolojileri, topoğrafları ve sertlikleri gibi yüzeye ait karakteristik özelliklerinin belirlenmesine kullanılan en yaygın sistemlerden birisi atomik kuvvet mikroskoplarıdır (AFM). AFM’ler yüzey karakterizasyonu yapabilen sistemler arasında kullanımı en basit cihazlardır. Kayım Çatçat (2014) hazırladığı doktora tezinde AFM’nin çalışması ile ilgili olarak oldukça güzel ve anlaşılır bir ifade kullanmıştır. Bu tezde tam olarak *“Eğer bir benzetme yapılmak istenirse görme özürü bir insanın elleri ile yüzeylere dokunarak ve tarayarak yüzeyi hissetmesi ve dokunduğı yüzeyin haritasını zihninde üç boyutlu olarak tanımlaması tam olarak AFM’lerin çalışma mantığını özetlemektedir”* ifadesi yer almaktadır. Bu ifadeye istinaden AFM’lerin çalışma mantığı kolayca anlaşılabilir. Tabi ki burada incelenen malzemeler nano boyutta olduğundan sisteme ait bileşenlerinde nano boyuttaki nicelikleri dedekte edebilecek türde olması gereklidir. Bir AFM cihazında temel olarak, numuneye temas eden (istenilen durumlarda temas etmeyebilir) bir tip (nano boyutta sivri bir uç), tipin üzerine yerleştığı kantilever, kantilever üzerine ışın göndermek için kullanılan lazer kaynağı, kantilerden saçılan fotonları dedekte edebilecek bir fotodedektör ve konumlandırma ayarlamasını yapmak için kullanılan pizeoelektrik malzeme yer alır. Numune ile etkileşen tip malzemesi, numune yüzeyinin yüzey özelliklerine paralel olarak üç boyutta(x, y, z) hareket edebilir. AFM ucu (tipin) yüzey boyunca numuneyi tararken yukarı / aşağı ve yan yana hareketi, kantileverdan yansıyan bir lazer ışını ile izlenir. Bu yansıyan lazer ışını, kantileverın dikey ve yanal hareketini dedekte edebilen konuma duyarlı bir foto-detektör (PSPD) ile izlenir. Gelişmiş AFM sistemlerinde kullanılan PSD’ler genellikle dört bölümden meydana gelmektedir.

AFM cihazları incelenen numunenin türüne ve elde edilmek istenilen bilgiye göre üç farklı modda kullanılabilir. Bu modlar, temassız, temaslı ve hafifçe vurma (tıklamalı)’dır. Bu modların kullanım yerlerine göre çeşitli avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Örneğin temaslı modda numune yüzeyi tip tarafından zarar görebilir ve tip kırılabilir. Temassız ve tıklamalı modda kantilever numune üzerinde belirli bir frekansta titreştirilir ve itici ve çekici kuvvetlerin durumuna göre görüntüler elde edilir. Bu modlar temaslı moda göre daha düşük kalitede görüntü sunmalarına rağmen en çok tercih edilen görüntüleme modlarıdır. Şekil 15’de AFM modları için numune ve uç arasındaki mesafeye karşılık yüzey kuvvetleri arasındaki değişim eğrisi verilmiştir. Ayrıca Şekil 16’da AFM cihazının bileşenlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 15. AFM çalışma modlarına göre, uç-numune mesafesine göre yüzey kuvvetlerinin değişimi



Şekil 16. AFM cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi

Gaz Sensörleri

Endüstri ve günlük insan yaşamında, çeşitli gazların tespiti ve izlenmesi oldukça kritik öneme sahiptir. Özellikle fosil yakıtların yanma sürecine dayanan enerji üretiminde mobil ve sabit kaynaklardan ortaya çıkan gaz emisyonları gün geçtikte artmaktadır. Ayrıca kimyasal tesislerde zehirli ve kirletici gazların doğaya salınmasına neden olmaktadır. Bu kapsamda zehirli veya diğer zararlı gazların tespit edilmesi amacıyla birçok araştırma yürütülmektedir.

Bu araştırmalarda üretilen gaz sensörleri genel olarak aşağıda verilen şekilleriyle kullanıma sahiptirler.

- Patayıcı ve zehirli gazların (C_6H_6 , H_2 , CH_4 , LPG) tespitinde
- Otomobillerin egzoz gazlarının (NO_x , CO_x , SO_x) tespitinde
- Nefes analiziyle; hastalıkların teşhisinde (CH_3COCH_3) ve alkollü araç kullanımının tespitinde (C_2H_5OH)
- Çevresel izlemede (H_2S , VOC (organik uçucu bileşikler), SO_2 , CO_2 , NO_x)

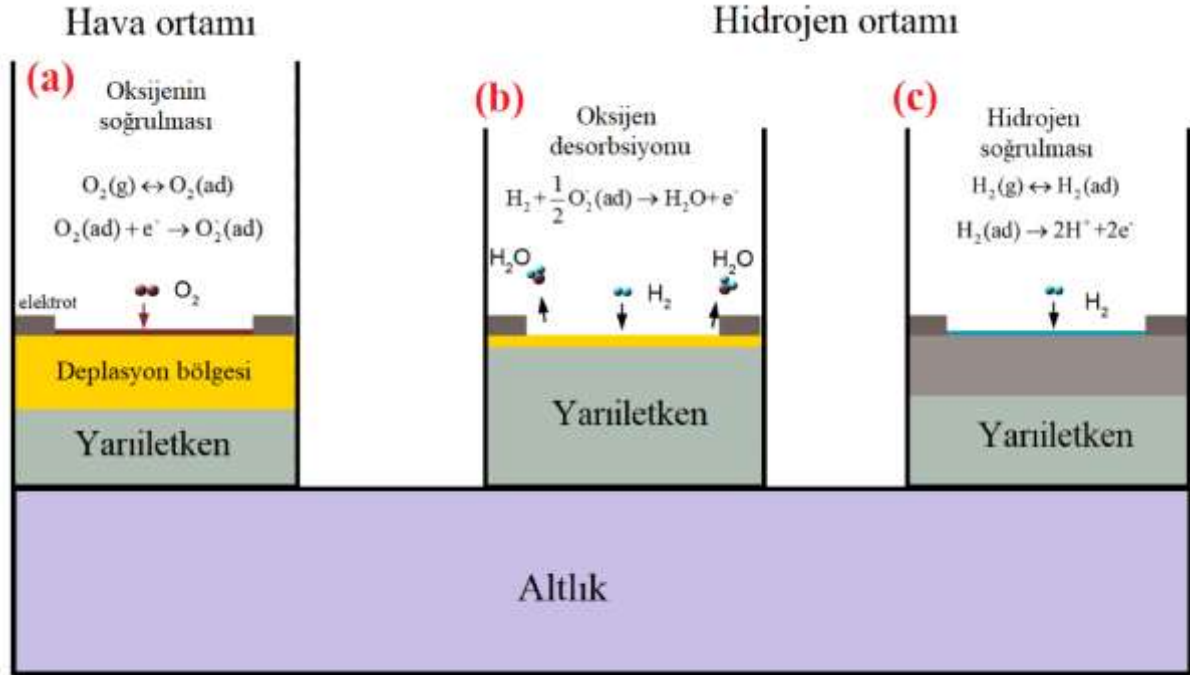
Gaz sensörlerinin ana işlevi, konsantrasyonu insan koku sınırından (ppm seviyesi, ppb seviyesi veya hatta ppt seviyesi) düşük olan gazları veya daha düşük bir konsantrasyonda bile insan sağlığına tehdit oluşturan gazları tespit etmektir (Ji *et al.*, 2019). Sensör genel kelime anlamı olarak ölçülen fiziksel veya kimyasal bir niceliğın (boyut, ağırlık, kuvvet, sıcaklık, manyetik alan, titreşim vb) kullanılabilir elektriksel sinyallere dönüşümünü sağlayan aygıtlar olarak tanımlanmaktadır. Gaz sensörlerinin çalışmasında temel olarak, sensör aktif maddesinin (yarıiletken ince film, metal oksit yarıiletken vb) bulunduğu gaz ortamında, incelenen gazın bu aktif maddede meydana getirebileceğı elektriksel, optik, kütsel ya da ısısal değişimlerin elektriksel sinyallere dönüştürölmesi esastır. Günümüzde aktif olarak kullanılan gaz sensörlerinin birçoğı elektriksel dirençte meydana gelen değişimlere göre çalışmaktadır.

Gaz sensörlerin çalışma prensiplerine göre, optik, spektroskopik, akustik ve yarıiletken gaz sensörü olmak üzere 4 ana başlıkta toplanmaktadır. Bu sistemlerden en çok tercih edilenleri akustik ve yarıiletken gaz sensörleridir. Bir yarıiletken gaz sensörünün çalışmasında atmosferde bulunan gaz moleküllerinin sensörün yüzeyiyle yapacağı reaksiyon sonucu, sensörde meydana gelen elektriksel iletkenliğinin değişiminin gazın verilme ve kesilme zamanlarına bağı olarak periyodik bir şekilde ölçölmesi yer almaktadır (Ji *et al.*, 2019).

Direnç ölçölümü tabanlı yarı iletken gaz sensörlerinin çalışma mekanizmaları oldukça karmaşık olmalarına rağmen, bu konu birçok araştırmacı tarafından aktif olarak çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasında, üretilen katkılı (Fe, Ni ve Co) CdO ince filmlerinin H_2 gazı için sensör özellikleri araştırıldığından, takip eden kısımda H_2 gazının yarıiletken dedektörlerde nasıl dedekte edildiğı izah edilmiştir.

Şekil 17 (a, b, c)'de de gösterildiğı üzere, hava atmosferinde bulunan oksijen molekülleri yarıiletkenin yüzeyi tarafından absorbe edilir ve oksijen iyonu oluşturmak için iletkenlik bandından elektronları çıkarırlar. Bu durum net taşıyıcı yoğunluğının azalması nedeniyle direnci büyük ölçüde artırabilen, yüzeye yakın bir elektron deplasyon bölgesinin oluşumuna yol açabilir. Sensör bir hidrojen atmosferine maruz kaldığında, hidrojen molekülleri

adsorbe edilmiş oksijen türleriyle reaksiyona girecektir. Redoks reaksiyonu ekzotermiktir ve üretilen H₂O moleküllerinin yüzeyden hızlı bir şekilde desorpsiyonu ile sonuçlanır. Serbest bırakılan elektronlar, deplasyon bölgesinin kalınlığını azaltacak ve yarı iletkenlerin direncini azaltacaktır. Sensör tekrar hava ortamına maruz kaldığında, deplasyon bölgesi adsorbe edilmiş oksijen türleri tarafından yeniden oluşturulacaktır ve direnç, hidrojen tepkisinden önce başlangıç seviyesine geri dönecektir.



Şekil 17. Direnç ölçümü dayanan yarıiletken gaz sensörlerinin hidrojen gazı dedeksiyon mekanizması (a) hava ortamında oksijenin soğrulması (b) hidrojen ortamında oksijenin desorpsiyonu (c) hidrojen ortamında hidrojenin soğrulması

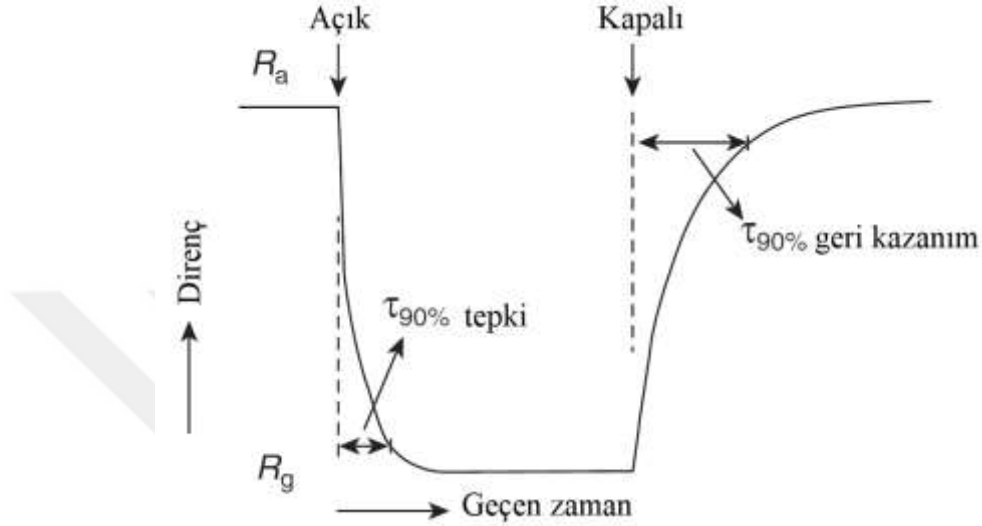
Ayrıca, ayrılmış hidrojenin yüzey kimyasal olarak emilmesi, hidrojen algılama davranışında da önemli bir rol oynayabilir. Bildirildiği gibi, bir yarıiletken yüzeyinde ayrılan hidrojen, yüklerin hidrojenden iletim bandına aktarılması için bir ara enerji seviyesi indükler. Bu nedenle, bir elektron birikimi tabakası oluşturulur ve yüzeye yakın bir metalize bölge ile sonuçlanır, bu da yarıiletken direncini büyük ölçüde azaltabilir. Hidrojen ortamı hava ile uzaklaştırıldığında, elektronların birikme tabakası elimine edilir ve bu da direncin geri kazanılmasına yol açar (Gu *et al.*, 2012).

Gaz sensörü karakteristikleri

Tepki ve tepki geçişleri

Sensör aktif maddesinin bulunduğu ortamdaki hava (oksijen) ve ortama verilen (dedekte edilmek istenilen) gaz ortamı arasında, sensörün direncinde meydana gelen değişim Şekil 18’de gösterilmiştir. Deney ortamı gaz ile doldurulduğunda sensörün direnci R_a değerinden R_g

değerine düşerken, gaz akışının kesilmesi durumunda direnç tekrar R_a değerine geri dönmektedir. Ampirik olarak R_a/R_g oranı (normalize edilmiş iletkenlik) sensörün tepkisi olarak adlandırılır. Tepki veya geri kazanım oranının belirlenmesinde, tepki ve geri kazanım değerlerinin ulaştıkları maksimum düzeylerinin en az %90'ına ulaşmasına için gerekli zamandaki (τ) değerleri dikkate alınmalıdır. Yarıiletkenlerin direncinin artmasına neden olabilen NO_2 gibi gazların kullanımında R_g/R_a oranı gaz tepkisi olarak dikkate alınır.



Şekil 18. Gazın açılma ve kapatılma sürelerine bağlı olarak sensörün tepki ve geri kazanım geçişleri

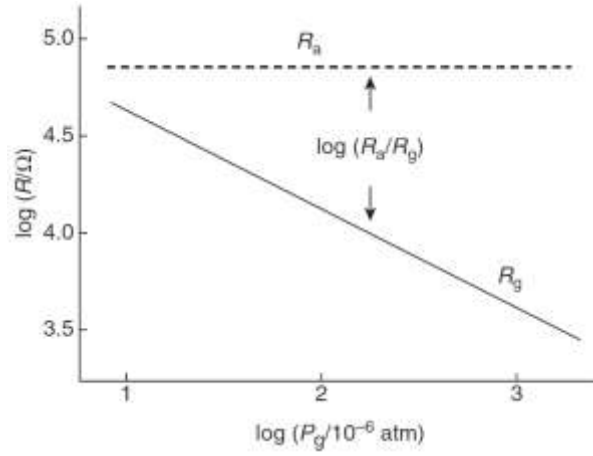
Ayrıca ortama verilen gaz basıncıda (P_g) R_g üzerinde etkilidir ve logaritmik eksenle lineer bir azalma gösterir. Eşitlik 2.20 R_g ile P_g arasındaki ilişkiyi vermektedir.

$$R_g = cP_g^\alpha \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte α ve c sabit değerlerdir. Buna göre gaz tepkisi ayrıca kuvvet yasasını takip eder ve yanıcı ve oksitleyici gazlar için ayrı ayrı eşitlik 2.21 deki gibi verilir.

$$R_a/R_g = cP_g^\alpha \text{ (yanıcı gazlar için)}, R_g/R_a = cP_g^\alpha \text{ (oksitleyici gazlar için)} \quad (2.21)$$

α katsayısı yanıcı gazlar olan H_2 , CO , O_3 vb için kabaca 0,5 ve NO_2 için 1 değerine sahiptir. Bu katsayı oksitli yarıiletken ile ortama verilen gazın etkileşim modlarını ifade etmektedir. Şekil 19'da logaritmik skalada dirence karşın gaz basıncının değişiminin temsili bir gösterimi yer almaktadır.



Şekil 19. Ortama verilen gazın fonksiyonu olarak dirençte meydana gelen değişim

Hassaslık

Herhangi bir gaz sensörünün hassaslığı genellikle gaz tepkisi ile ortamdaki gaz basıncı arasındaki korelasyonun eğimi olarak tanımlanır. Şayet α katsayısı kullanılmaz ise bu tanımlama hatalı olacaktır. Bu nedenle bu anlamsızlık P_g teriminin P_g^α ile değiştirilmesi ile ortadan kaldırılmaktadır. Hassasiyet, bir sensör için, sensörü oluşturan yarıiletken malzeme, ortama verilen gaz türü ve oksijenin fizikokimyasal sabitlerine bağlıdır.

Sıcaklık

Gaz sensörleri için tepki ve tepki geçişleri işlem sıcaklığına oldukça duyarlıdır. Tepki ve geri kazanım doğal olarak artan sıcaklıkla artmaktadır. Diğer bir yandan tepki incelenen gazın yanıcı ya da oksitleyici olmasına bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin yanıcı gazlarda sensörün tepki değeri artan sıcaklıkla artar ve yaklaşık çan eğrisi gibi bir maksimumdan geçecek şekilde korelasyona sahiptir. Ancak NO_2 gibi oksitleyici gazlar oksit yarıiletken parçacıkları üzerinde tutunabilir. Sıcaklık düştükçe yüzeye tutunan gaz miktarı ve dolayısıyla gaz tepkisi artar. Açıklanan bu nedenlerden dolayı gaz sensör ölçümlerinde, hem incelenen gazın hem de sensör aktif maddesinin türü göz önüne alınarak ortam sıcaklığı optimum değere ayarlanmalıdır.

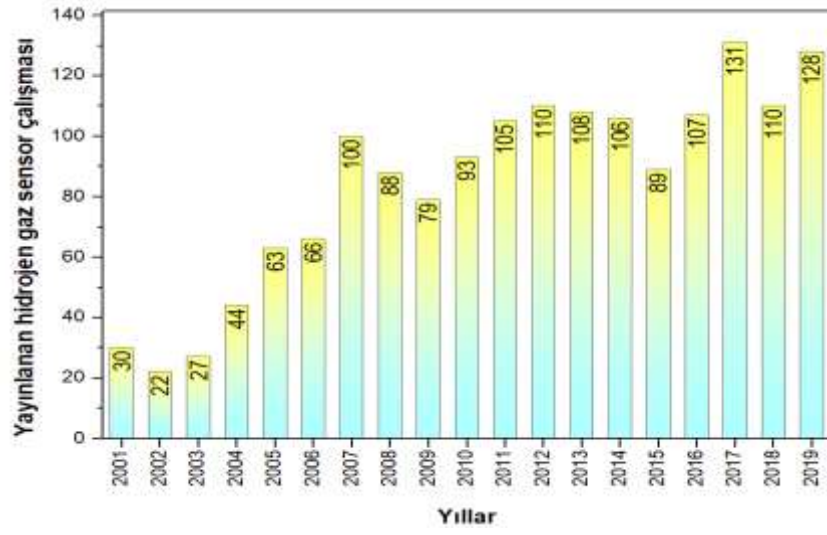
Bu karakteristik özelliklerin yanısıra ideal olarak tanımlanabilecek bir gaz sensörü çok düşük konsantrasyonlu gazları bile dedekte edebilen, istenilen sıcaklıklarda (tercihen oda sıcaklığında) çalışabilen, kararlı, seçici (gaz karışımında belirli bir gazı ayırt edebilen), hızlı tepki ve geri kazanım sürelerine sahip olan, kullanım ömrü uzun olan, ekonomik yollarla kolayca üretilebilen, nem ve basınç gibi etkilere etkilenmeyen sensör olarak tanımlanabilir. Belirtilen bu parametrelerin tümünün aynı anda bir malzemede bulunması neredeyse olanaksızdır. Bu nedenle araştırmacılar bu parametreleri göz önünde bulundurarak gaz sensörleri üzerine birçok araştırma yürütmektedirler.

Bu tez çalışmasında Fe, Ni ve Co katkılı CdO ince filmlerinin hidrojen gazı için sensör özellikleri araştırılmıştır. Hidrojen yüksek yanma ısısı (142kJ/g), düşük minimum ateşleme enerjisi (0,017mJ) ve yüksek yanma hızı ile en iyi temiz enerji taşıyıcılarından biri olarak kabul edilir. Sıvı hidrojen hâlihazırda roketlerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hidrojen, güçlü eritme özellikleri nedeniyle metal eritme, cam yapımı, yarı iletken işleme, petrol çıkarımı ve günlük kimya endüstrisinde de kullanılır. Buna ek olarak, hidrojen biyomedikal, çevre koruma ve belirli bakteriyel enfeksiyon tiplerinin ve çevre kirliliğinin tespitinde de kullanım alanlarına sahiptir.

Hidrojen gazı tatsız, renksiz ve kokusuzdur, bu nedenle insanlar tarafından tespit edilemez. Düşük ateşleme enerjisi ve geniş yanıcı aralığı, kolay tutuşabilir ve patlayıcı olmasını sağlar. Bu nedenle, hidrojenin üretimi, depolanması ve kullanımı sırasında hızlı ve doğru hidrojen tespiti gereklidir ve ayrıca nükleer reaktörlerin hidrojen konsantrasyonu ve kömür madenlerindeki hidrojen düzeyi daima takip edilmelidir (Adamyar *et al.*, 2009; Adamyar *et al.*, 2007; Ahn *et al.*, 2008).

Gaz kromatografaları, kütle spektrometreleri ve spesifik iyonizasyon gaz basınç sensörleri gibi geleneksel hidrojen dedektörleri, büyük boyutları, pahalı maliyetleri, yavaş tepkileri, bazen yüksek kullanım sıcaklıkları, potansiyel güvenlik tehlikeleri, yeni tipte hidrojen gaz sensörlerinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle daha düşük maliyetli, taşınabilir, daha iyi tepki fonksiyonuna sahip, düşük sıcaklıklarda çalışabilen (tercihen oda sıcaklığında) çalışabilen ve pahalı bir güç kaynağı gerektirmeyen sensörlere ihtiyaç vardır.

Mevcut olarak, elektrokimyasal, yarı iletken, termoelektrik, metalik, optik ve akustik olanlar gibi ticari olarak temin edilebilen birçok hidrojen sensörü vardır. Bunlar arasında, yarı iletken sensörler; yüksek hassasiyet, hızlı tepki, uzun vadeli kararlılık ve entegrasyon potansiyeli ile en önde yer alan hidrojenlerdir. Bununla birlikte, bu tip hidrojen sensörleri hala yüksek çalışma sıcaklıklarından muzdariptir, bu da yüksek güç tüketimi ve potansiyel güvenlik tehlikeleri ile sonuçlanır. Ayrıca, diğer yanıcı veya azaltıcı gazlara çapraz seçicilik, algılama doğruluğunu arttırmak için kısıtlanması gereken bir başka kritik konudur. Şekil 20’de 2001 ile 2019 yılları arasında Web of Science veri tabanında “Hydrogen sensor” anahtar kelimesiyle yapılan aramaya ait sonuçlar yer almaktadır. Açıkça görüldüğü üzere, hidrojen gazı sensörüne olan ilgi her geçen yıl artmaktadır.

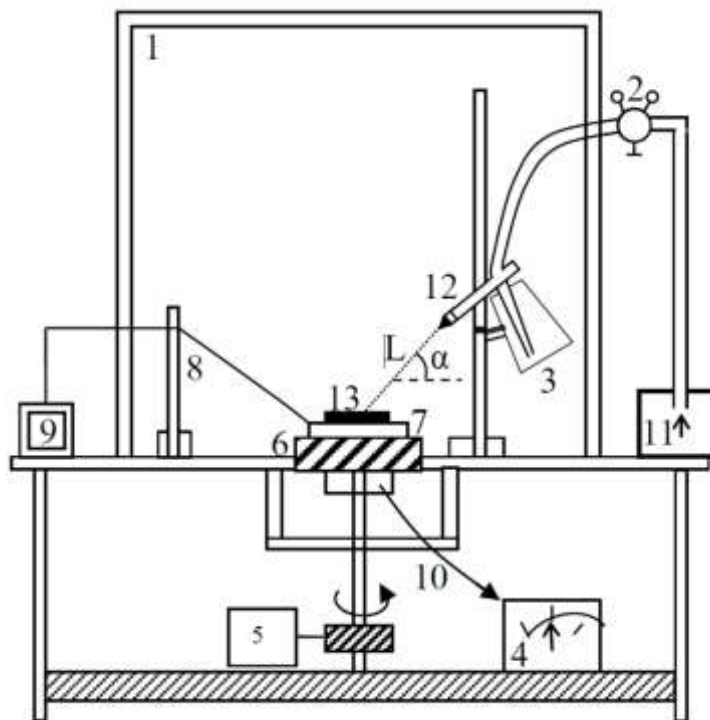


Şekil 20. 2001-2019 yılları arasında Web of Science veri bankasında hidrojen gaz sensörü için yapılmış çalışmaların sayılarının dağılımı

MATERYAL ve YÖNTEM

Sprey Piroliz Yöntemi Kullanılarak Katkılı CdO İnce Filmlerin Üretilmesi

Bu tez çalışması kapsamında saf ve katkılı CdO ince filmlerin üretilmesi amacıyla, Atatürk Üniversitesi Mühendislik fakültesinde yer alan Süperiletkenlik ve İleri Elektriksel Malzeme laboratuvarında yer alan spreyl piroliz sistemi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan spreyl sisteminin bileşenleri ve sistemin şematik görüntüsü (ölçeksiz) Şekil 21’de verilmiştir.



Şekil 21. Tez çalışmasında kullanılan spreyl piroliz sisteminin şematik görünümü (ölçeksizdir)

Bu şekilde verilen parçalar sırasıyla, 1-koruyucu kapak, 2-Manometre, 3-Çözelti haznesi, 4-Dijital sıcaklık göstergesi, 5-Motor, 6-Isıtıcı, 7-Metal zemin 8-Termokapıl, 9-Multimetre, 10-Bağlantı kablosu, 11-Komprosör, 12-Püskürtme başlığı ve 13-Altlık'tır. Bu sistemde, temizlenme prosedürü takip eden bölümlerde anlatılan cam altlıklar, dönebilen bir tabla üzerinde ısıtılarak ince film üretimi için gerekli sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır.

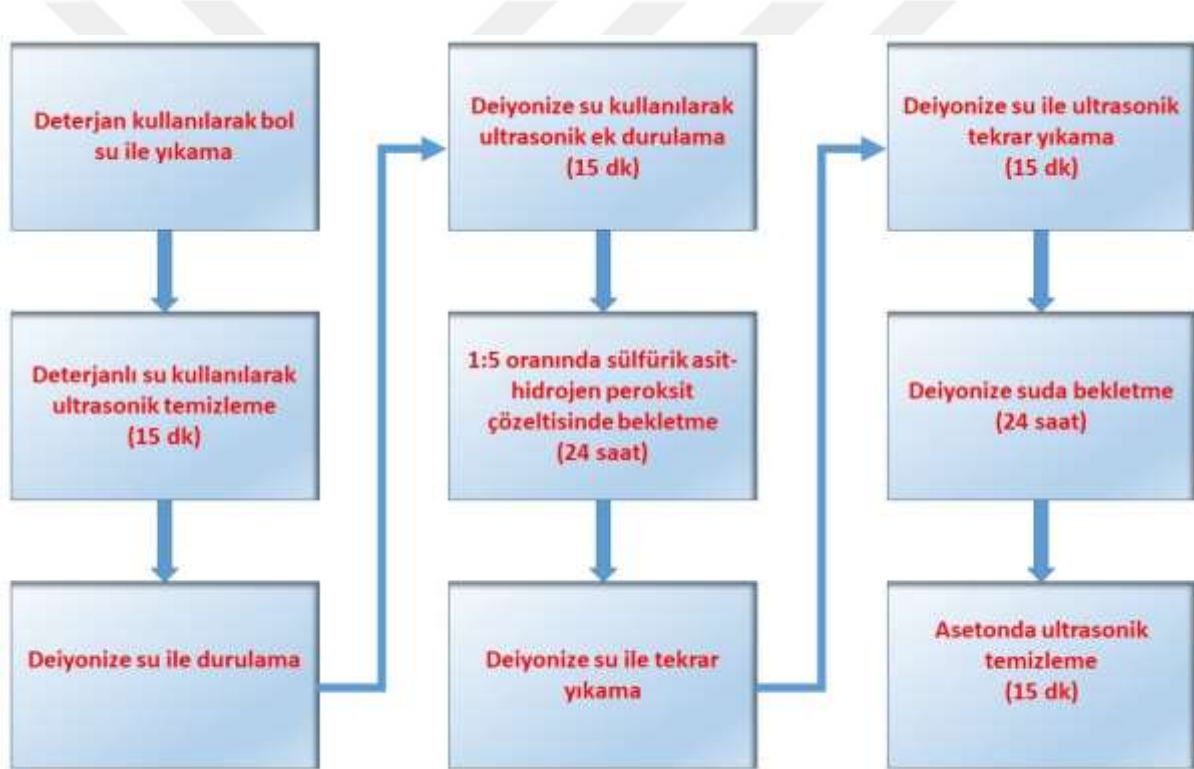
Sarf malzemeler

Bu çalışmada saf ve katkılı (Fe, Ni ve Co) CdO ince filmleri cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Deneylerde kullanılan sarf malzemelerin listesi aşağıda verilmiştir.

- 75x25x1 mm³ boyutlarında Iso-lab marka optik cam (1 cm x 1 cm boyutlarında kesilerek kullanılmıştır)
- %99,99 saflıkta Cd(CH₃COO)₂·2H₂O
- %99,99 saflıkta Ni(NO₃)₂·6H₂O
- %99,99 saflıkta Co(NO₃)₂·6H₂O
- %99,99 saflıkta FeCl₃·6H₂O
- Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır.

Kullanılan cam altlıkların temizlenmesi

Tez çalışmasında altlık olarak kullanılan camların yüzeylerindeki kirliliklerin ince film parametresine etkilerini yok etmek amacıyla 1 cm x 1 cm boyutlarında kesilen camlar için şekil 22’de verilen temizleme prosedürü sırasıyla uygulanmıştır.



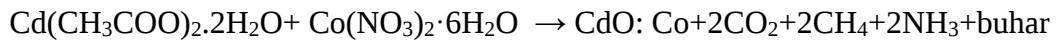
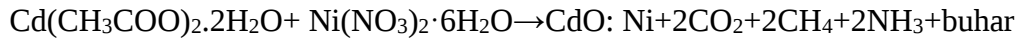
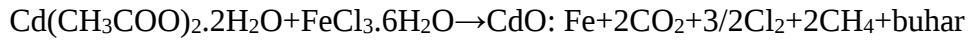
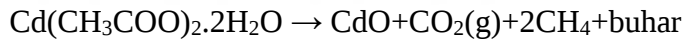
Şekil 22. Cam altlıkları temizlenme adımları

Çözeltilerin hazırlanması, Saf ve Fe, Ni ve Co (%1, %2, %3, %4 ve %5) katlı CdO ince filmlerin üretilmesi

Bu çalışmada II-VI bileşik yarıiletken grubunda yer alan CdO ince filmine %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında geçiş metali elementlerinde Fe, Ni ve Co katkılanması yapılmıştır. Çalışmada, saf ve katlı CdO bileşiklerinde Cd kaynağı olarak kadmium asetat dehidrat öncül tuzu [(Cd(CH₃COO)₂·2H₂O)] kullanılmıştır. Fe, Ni ve Co elementlerinin katkılanması amacıyla da sırasıyla; FeCl₃·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O ve Co(NO₃)₂·6H₂O bileşikleri kullanılmıştır.

Belirtilen her bir bileşik, deiyonize su içerisinde çözülerek Cd, Fe, Ni ve Co kaynakları için ayrı ayrı 0,1M'lık 50 ml hacminde çözeltiler oluşturulmuştur. Optimum şartlar için yapılan büyütmelelerde altlık sıcaklığı, püskürtme ucu ile altlık arasındaki mesafe, çözücünün cinsi ve çözeltininin molaritesiyle ilgili birçok deneme yapılmıştır. Elde edilen 0.1M'lık çözeltiler, ayrı bir karıştırma kabında katkılama yüzdelereine bağlı olarak 0.1M 30 ml Cd çözeltisi içerisinde katkılama yüzdesine bağlı olarak 0.1M'lık Fe, Ni, Co kaynağı olan çözeltilerden %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında olacak şekilde karıştırılarak sprej piroliz sisteminin çözelti haznesine konulmuştur.

Bu deneylerde püskürtme ucu ile altlık arasındaki mesafe 25 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Püskürtme başlığının yatay düzlemle olan açısı 45° olacak şekilde ayarlanmıştır. Saf ve katkılı CdO ince filmlerin her birinin üretiminde ortalama püskürtme zamanı 20 dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen çözeltilerin püskürtülmesinde 1-1,5 bar basınç aralığında filtrelenmiş kuru hava kullanılmıştır. İnce filmlerin homojen bir yapıya sahip olmaları için cam altlığın üzerinde bulunduğu döner tabla 20 rpm/dk hızla döndürülmüştür. Son olarak tüm ince filmlerin üretiminde altlık sıcaklığı 400°C olarak ayarlanmıştır. Büyütme işlemlerinin ardından elde edilen malzemeler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Yukarıda verilen tüm sprej parametreleri saf ve katkılı tüm CdO ince filmlerin üretimi boyunca sabit tutularak sadece katkılama yüzdeleri değiştirilmiştir.

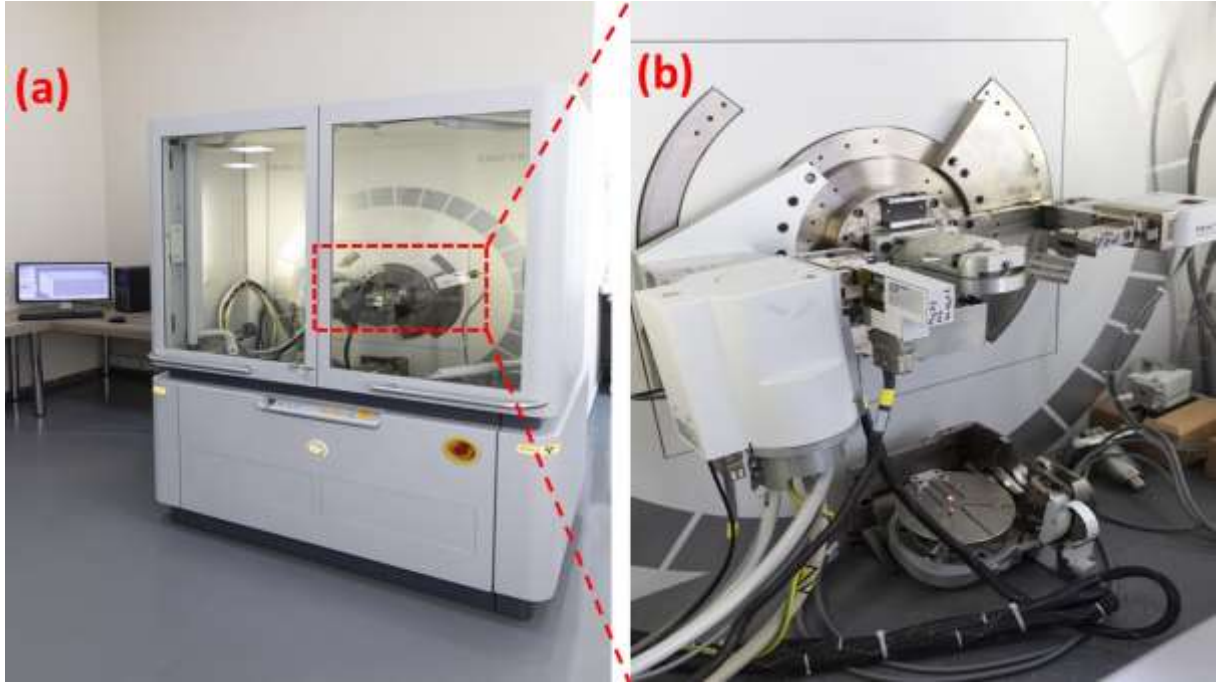


Bu tez çalışmasında cam üzerine büyütülen saf ve katkılı CdO yarıiletkenlerinin yasak enerji aralıkları UV-VIS-NIR sistemiyle, kristalografik özellikleri XRD ölçümleriyle, morfolojik özellikleri SEM ve AFM görüntüleriyle, katkılama yüzdeleri ve oksitlenme düzeyleri XPS analizleriyle, elektriksel özellikleri Hall ölçümleriyle belirlenmiştir. Ayrıca Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde yer alan gaz sensör ölçüm sistemiyle de hidrojen gazına olan tepkileri ölçülmüştür.

X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümleri

Saf ve katkılı (Fe, Ni, Co) CdO ince filmlerinin kristalografik yapılarını belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (DAYTAM) alınmıştır. XRD ölçümlerinde

PANalytical/Empryeen markalı cihaz kullanılmıştır. DAYTAM bünyesindeki bu cihaz 4kW (maks 60 kV, maks 100 mA) güce sahiptir. Cihazın ortalama açısal çözünürlüğü $0,026^\circ$ 'dir. Bu tez çalışmasındaki XRD ölçümlerinde, X-ışınlarının üretilmesinde dalga boyu 1,54 nm ($K\alpha$) olan Ni filtreli Cu kaynağı kullanılmıştır. Ölçümler, $0,01^\circ$ 'lik adım aralığıyla 10° – 90° açıları arasında alınmıştır. Elde edilen kırınım desenlerinden, incelenen katkılı ve saf CdO ince filmlerinin kristalografik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 23'te çalışmada kullanılan XRD sisteminin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 23. XRD ölçüm sistemi (a) genel görünüm, (b) Numune tutucu, X-ışını tüpü ve dedektörün görünümü

X-ışını Fotoelektron Ölçümleri

Bu çalışmada CdO ince filmlerine %1'lik aralıklarla %1'den %5'e kadar Fe, Ni ve Co metalleri katkılı olduğu için, teorik olarak planlanan katkılama miktarlarının deneysel olarak test edilmesi gerekmektedir. Kantitatif analiz için SEM-EDAX, WDXRF (dalga boyu ayrımlı X-ışını floresans) sistemleride kullanılabilir olsa da ince filmler için en uygun ve en güvenilir sistem X-ışını fotoelektron spektroskopisidir. XPS kullanılarak kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir, malzemelerin oksitlenme düzeyleri belirlenebilir ve elektronik yapıları hakkında bilgi sahibi olunabilir. Çalışmadaki XPS ölçümlerinde Specs-Flex XPS markalı cihaz kullanılmıştır. Bu cihazda Al ve Ag metalleri anot olarak kullanılabilmekte olup 1 eV ile 400 eV enerji aralığında ölçüm alabilmektedir. Ayrıca sistemde haritalama uygulamalarında kullanılabilecek 2 boyutlu CCD (charge coupled device) bulunmaktadır. Son nesil teknoloji ile donatılan XPS cihazı 80-1100K sıcaklık aralığında ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Çalışmada her bir numune için hem 0-1387 eV aralığında genel tarama spektrumları hem de

bazı özel enerji aralıkları için (Cd, Fe, Ni ve Co elementlerinin ana piklerinin olduğu yerlere) özel tarama spektrumları alınmıştır. XPS cihazında kullanılan detektöre çalışma boyunca 1450 V'luk bir potansiyel fark uygulanmıştır ve yatay ekseni bağlanma enerjisi düşey ekseni ise sayım/s olacak şekilde XPS spektrumları elde edilmiştir. XPS sonuçlarının analizinde DAYTAM tarafından sağlanan sonuçlara ilave olarak, CASAXPS ve Origin 8.5 yazılımları kullanılmıştır. Şekil 24'te Specs-Flex XPS markalı cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 24. XPS ölçüm sisteminin genel görünümü

UV-VIS-NIR Soğurma Ölçümleri

Sprey piroliz yöntemi ile büyütülen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi amacıyla soğurma ölçümleri Shimadzu UV-3600 Plus marka ve modeli UV-VIS-NIR (Ultraviyole- görünür ışık-yakın kızılötesi) spektrometresi ile alınmıştır. Bu cihaz 185- 3300 nm dalga boyu aralığında, toz, katı, sıvı ya da ince film numunelerininin soğurmalarını PbS veya InGaAs dedektörleri kullanarak ölçebilmektedir. Bu çalışmada 1 nm'lik artış miktarıyla tüm ince filmlerin 300 ile 1100 nm arasındaki soğurma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin yasak enerji aralıkları 2. bölümde anlatılan Tauc modeline göre hesaplanmış ve Origin 8.5 programı ile grafikleri yatay eksende enerji (eV) ve düşey eksende ise $(\alpha h\nu)^2$ (eV/cm²) olacak şekilde çizilmiştir. Saf ve katkılı ince filmlerin profilometre ile elde edilen kalınlık değerleri soğurma analizlerinde göz önünde bulundurulmuştur. Tüm numunelerin ortalama film kalınlıkları 375 nm'dir.



Şekil 25. UV-VIS-NIR spektrometresi

Hall Ölçümleri

Tez çalışmasında incelenen ince film malzemelerin Hall ölçümleri dört nokta tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu teknikte numune üzerinden ölçümlerin alınabilmesi için numune yüzeyine metal kontakların yapılması gereklidir. Bu kontaklardan ikisinden akım, diğer ikisinden ise gerilim ölçümü yapılır. Ancak bu teknikte önemli olan bir nokta akım ve gerilim için yapılan bağlantıların çapraz şekilde olmasıdır. Elektriksel bağlantıları yapılan malzemeler elektro mıknatıslar arasına yerleştirilir ve uygulanan akıma karşılık gerilim değerleri ölçülür. Sağlıklı Hall sonuçlarını elde edebilmek adına öncelikli olarak manyetik alan yokken sadece akımın yönü ters çevrilerek iki farklı voltaj değeri okunur ve ortalamaları alınır. Üretilen ince filmlerin Hall ölçümleri, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan 0,4T'lık manyetik alana sahip Hall ölçüm sistemiyle yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

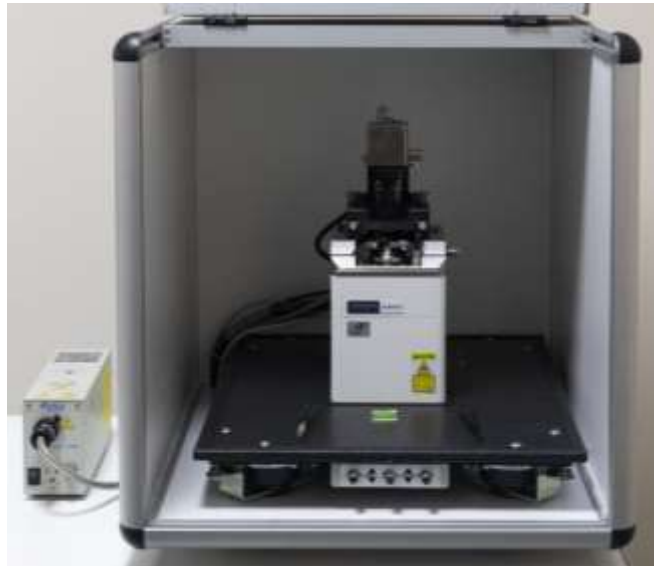
Cam altlık üzerine büyütülen ince filmlerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinin alınmasında DAYTAM bünyesinde bulunan Zeiss Sigma 300 modeli cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz elektron kaynağı olarak alan yayınlayıcıları kullandığından FESEM olarak da adlandırılabilir. FESEM cihazı 15 kV ve 1 kV hızlandırma potansiyelleri için sırasıyla 2,2 ve 1,2 nm çözünürlüğe, 10 ns/piksel değerinde maksimum tarama hızına, 1-30 kV arasında değişen hızlandırma potansiyellerine, 10x ile 1000000x aralığında büyütme oranına ve 2-133 Pa aralığında değişebilen vakum seviyesine sahiptir. Bu çalışmada elektronların hızlandırma potansiyelleri 5 ve 10 kV olacak şekilde 40Kx ile 900Kx büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır. Çalışmada kullanılan FESEM cihazının görüntüsü Şekil 26'da verilmiştir.



Şekil 26. Zeiss Sigma 300 modelli FESEM cihazının görüntüsü

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ölçümleri

FESEM görüntülerine ek olarak, incelenen yarıiletken ince filmlerin yüzey topoğrafyaları ve yüzey pürüzlülük değerleri DAYTAM bünyesindeki Hitachi 5100N modeli atomik kuvvet mikroskobu ile belirlenmiştir. Bu cihaz Conductive AFM, Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM), Manyetik Kuvvet Mikroskobu (MFM), Kelvin Probe Force Mikroskobu ve Elektrostatik Kuvvet Mikroskobu (EFM) modlarında ölçümler yapabilmektedir. Çalışmada kullanılan AFM cihazının görüntüsü Şekil 27’de verilmiştir.

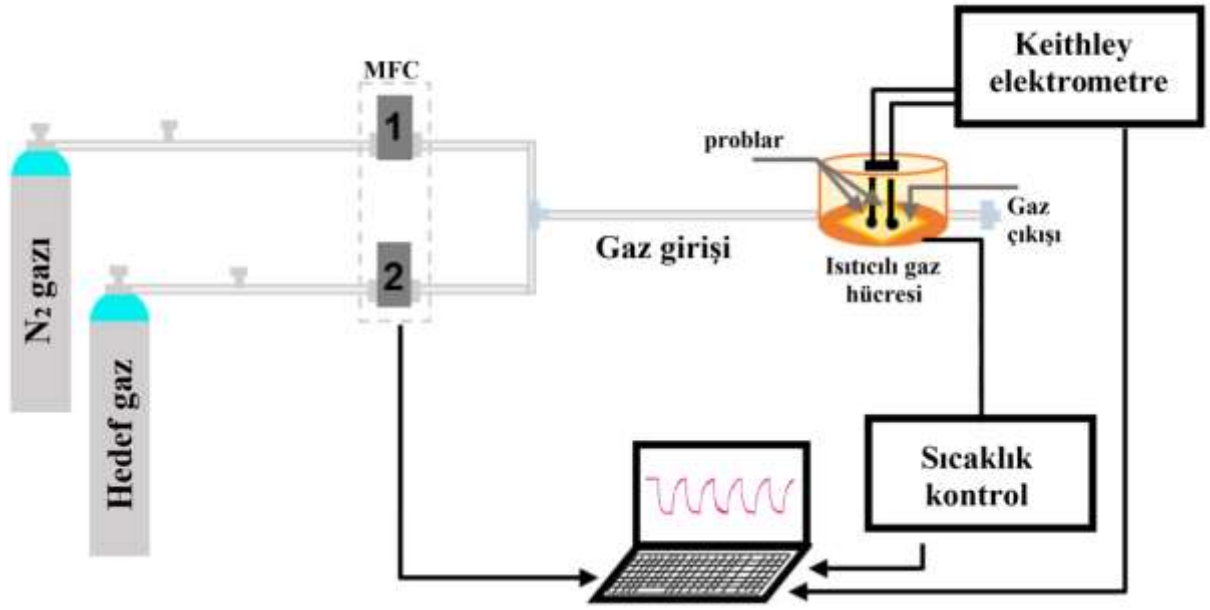


Şekil 27. Hitachi 5100N modelli AFM cihazının görüntüsü

Gaz Sensör Ölçümleri

Sprey piroliz büyütme yöntemi kullanılarak elde edilen saf ve katkılı CdO ince filmlerinin aygıt uygulaması olarak gaz sensör özellikleri araştırılmıştır. Gaz sensör ölçümleri,

Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü katıhal fiziği araştırma ve uygulama laboratuvarında bulunan ve Prof. Dr. Emre Gür araştırma grubu tarafından tasarlanan ölçüm sistemi yardımıyla alınmıştır. Bu sistem ortama verilen gazın, malzemenin elektriksel direncinde meydana getireceği değişimleri tespit edebilmesi üzerine tasarlanmıştır. Bu nedenle, elektriksel direnç değişimlerinin ölçümlerinin yapılabilmesi için numuneler üzerine altın kontaklar yapılmıştır. Kontak uygulama işlemini takiben numuneler biz gaz hücresi içine konulmuştur ve hücre vakuma alınmıştır. Bu gaz hücresi, ikisi giriş ve biriside çıkış olmak üzere toplam üç gaz bağlantısına sahiptir. Gaz girişlerinden N_2 gazına bağlıdır ki N_2 gazı ortamdaki kirlilikleri hücre dışına süpürmek için kullanılmaktadır. Diğer gaz girişi ise incelemesi yapılacak olan gaza bağlanmaktadır. Bu gaz ölçüm sisteminde gaz hücresine gönderilen gazın miktarı MFC (kütle akış kontrolörü) vasıtasıyla ayarlanmıştır. Gaz sensörü ölçümlerinde, gaz hücresi N_2 gazı ile dolu olduğu durumda belirli bir sıcaklık değerinde ve belirli bir sürede altın kontaklara sabit bir gerilim uygulanarak belirlenen süre zarfında numune yüzeyinden geçen akım miktarı ölçülmüştür. Takip eden işlemde ise, ikinci gaz girişinden N_2 gazının sisteme aktarılma süresi kadar H_2 gazı doldurulmuştur. Daha önce yapılan akım gerilim ölçümü H_2 gazı verilme durumunda da tekrar edilmiştir. Sonrasında, sistemdeki H_2 gazı boşaltılarak yine aynı sürede akım gerilim ölçümü son kez yapılmıştır. Bu prosedürün ilk iki adımı gaza karşı gösterilen tepki değerinin ve tepki süresini belirlerken, son adımda ise numunenin ilk haline dönmesi için gerekli olan zamanın (relaksasyon) tespiti için gereklidir. Mümkün olan durumlarda bu işlemi periyodik olarak farklı gaz akış miktarlarında tekrarlamak, daha doğru gaz sensör karakteristiğinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında, saf ve katkılı yarıiletkenlerin gaz sensör parametreleri için düşük sıcaklık değerlerinden başlayarak yüksek sıcaklık değerlerine doğru bir tarama işlemi yapılmıştır. Nitekim daha önceki bölümde de izah edildiği gibi ideal olarak tanımlanabilecek bir gaz sensörünün tercihen oda sıcaklığında ve düşük gaz akış miktarlarında yüksek tepki vermesi önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin gaz sensör parametrelerinin $300^{\circ}C$ ortam sıcaklığında ve 10000 ppm gaz akışında ölçülmesine yapılan denemeler sonucunda karar verilmiştir. Şekil 28’de tez çalışmasında kullanılan gaz sensör ölçüm sisteminin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 28. Gaz sensörü ölçüm sisteminin şematik görüntüsü

Gaz sensör ölçümlerinde Keithley 487 pikoampermetre/voltmetre kaynağı ve LabWiew programlama dilinde yazılmış bir bilgisayar programı kullanılmıştır. Numuneler üzerine bulunan metal kontaklara 0,1 V'luk gerilim uygulanmıştır ve ölçüm süresi 600 s olarak ayarlanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez çalışmasının bu bölümünde, sprey piroliz yöntemi kullanılarak elde edilen saf ve Fe, Ni ve Co katkılı CdO ince filmlerin, yapısal, elektriksel, morfolojik ve gaz sensör özelliklerine ait elde edilen deneysel veriler sunulmuştur. Bu kapsamda saf CdO ve %1'lik katkılama adımlarıyla %1-%5 aralığında Fe, Ni ve Co katkılaması yapılan ince filmler ayrı ayrı değerlendirilmeye alınmış ve toplamda 16 numune için elde edilen XRD, XPS, soğurma sonuçları, Hall ölçümleri, SEM ve AFM görüntüleri ve gaz sensör özellikleri verilmiştir. Katkılama miktarına bağlı olarak ince filmlerde ortaya çıkan farklılıklar ve bu farklılıkların kaynakları 5. bölümde ele alınmıştır.

XRD Analizleri

Saf ve katkılı CdO ince filmlerin kristalografik özellikleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak belirlenmiştir. Literatürde CdO ince filmlerinin; örgü sabitleri $a=b=c=4,70 \text{ Å}$ olan kübik kristal yapıda (Fm3m uzay grubu ve 225 uzay grubu numarası) ve birim hücre hacmi $103,82 \text{ Å}^3$ olan bir yarıiletken olarak raporlanmıştır (Cimino and Marezio, 1960; Karthik *et al.*, 2019). Böyle bir yapı için ICDS (inorganic crystal structure database) kart numarası 98-018-1735 olarak tanımlanmıştır. Ayrıca CdO ince filmlerinin 0-90° aralığındaki kristalografik yönelimlerinin (111), (200), (220), (311), (222) ve (400) düzlemlerinde olduğu ve tercihli yönelimlerinin (en baskın pik şiddetlerinin) genel olarak (111) ve (200) düzlemlerinde olduğu birçok çalışmada ortaya konulmuştur (Bulakhe and Lokhande, 2013; Ismail *et al.*, 2013; Kumar *et al.*, 2017; Zargar *et al.*, 2016). Üretilen ince filmlerin XRD spektrumlarından ve ICSD database'den yola çıkarak, filmlerin kristalografik düzlemleri, düzlemleri arasındaki mesafeleri (d), ortalama tanecik büyüklükleri (D), örgü sabitleri (a, b, c), birim hücre hacimleri ve dislokasyon yoğunlukları (δ) verilmiştir. Numunelerin örgü sabitlerinin belirlenmesi sürecinde ilk olarak kristalografik düzlemleri temsil eden piklere ait Miller indislerinin belirlenmesinden sonra, belirlenen indis değerleri eşitlik 4.1 ile verilen bağıntıda yerine konularak ince filmlerin örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri elde edilmiştir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

Piklerin analizlerinde istatistiki hataları düzeltmek ve piklerin hemen hemen tam bir gaussian, lorentzian veya voigt (lorentzian ve gaussian fitlerin kombinasyonu) formdaki fitlere uyması için tüm spektrumlara %8 düzeyinde düzleştirme (smoothing) işlemi uygulanmıştır. Ayrıca tüm piklere background düzeltilmesi yapılarak analizleri yapılmıştır. Elde edilen

düzeltilmiş XRD spektrumlarında gözlenen piklerin alanları, tercihli yönelimlerin daha doğru raporlanması amacıyla Origin8.5 yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürde birçok çalışmada XRD metoduyla elde edilen spektrumlardan sadece pik yükseklikleri referans alınarak yorumlar yapılıyor olsa da en doğru analizler, doğru pik alanlarının belirlenmesiyle yapılabilir. Bu tez çalışmasındaki XRD ölçümlerine ait spektrumlara gaussian ve lorentzian fit denemeleri yapılmıştır. Ancak her iki fit durumunda da piklerin kuyruk ve tepe kısımlarında uyumsuzluklar görülmüş ve uygulanan fitlerin R^2 değerlerinin 0,90'lar düzeyinde olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle Origin8.5 yazılımında yer alan Voigt isimli fit metodu kullanılmıştır. Bu fit metodu, gaussian ve lorentzian fit metotlarını bir arada kullanarak, bu iki fit denkleminin uygun bir kombinasyonunu temel almaktadır. Voigt metodu kullanılarak elde edilen fit denklemlerinin R^2 değerleri 0,999 değerlerine kadar ulaştığından tüm piklerde bu metod kullanılmıştır. XRD analizlerinde en önemli noktalardan biriside piklerin yarı yükseklikteki tam genişliklerinin (FWHM) belirlenmesidir. Voigt metodu gaussian ve lorentzian formdaki iki farklı fit denkleminin kombinasyonuna sahip olduğundan, Origin 8.5 yazılımı, Voigt fit opsiyonu kullanıldığında F_G (gaussian için FWHM) ve F_L (lorentzian için FWHM) olarak kısaltılan iki farklı FWHM değeri üretmektedir. Herhangi bir Voigt fit denklemi için toplam FWHM (F_T) değeri bu iki FWHM değeri kullanılarak eşitlik 4.2 yardımıyla hesaplanabilir.

$$F_T = 0,5346F_L + \sqrt{0,2166F_L^2 + F_G^2} \quad (4.2)$$

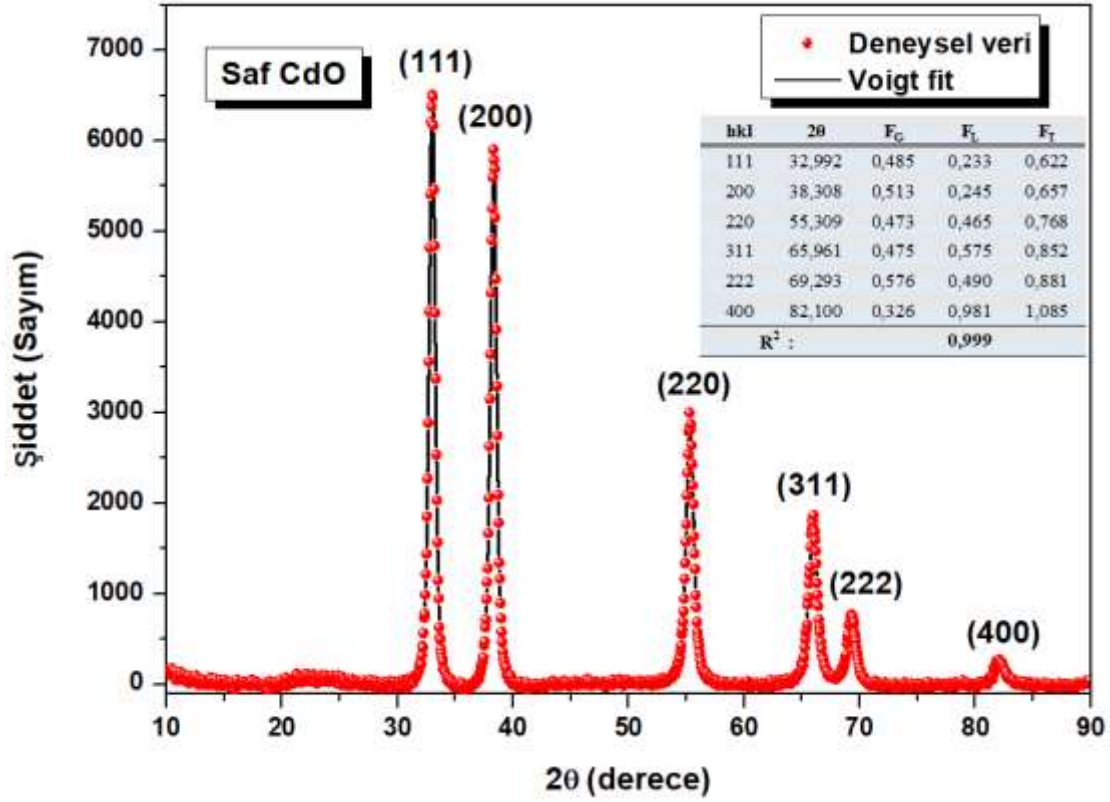
Bu tez çalışmasında XRD spektrumlarının analizleri için verilen şekillerin üzerinde her bir pik için F_G , F_L ve F_T değerleri verilmiştir. Sprey metodu ile üretilen ince filmlerin tercihli yönelimlerinin daha doğru anlaşılabilmesi için texture katsayısı (TK) olarak adlandırılan yapısal parametreleri 4.3 eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$TK_{(hkl)} = \frac{I_m^{hkl}/I_0^{hkl}}{\frac{1}{N} \sum_N (I_m^{hkl})/(I_0^{hkl})} \quad (4.3)$$

4.3 eşitliğinde, I_m^{hkl} herhangi bir pike ait ölçülen pik şiddeti (bu tez çalışmasında pik alanları kullanılmıştır), I_0^{hkl} ise incelenen pike ait standart pik şiddetini simgelemektedir. Saf ve katkılı CdO ince filmleri için 10° - 90° kırınım açısı aralığında 6 adet pik raporlanmış olup bu piklerin standart şiddetleri (I_0), (111), (200), (220), (311), (222) ve (400) düzlemleri için sırasıyla 100, 88, 54, 37,6, 16,7 ve 7,4 olarak belirtilmiştir.

Saf CdO ince filminin XRD analizi

Cam altlık üzerine büyütülen saf CdO ince filminin XRD kırınım deseni Şekil 29’da verilmiştir. Ayrıca bu XRD spektrumundan elde edilen çeşitli yapısal parametreler (örgü sabitleri, birim hücre hacmi, düzlemler arası mesafeler, FWHM, ortalama tanecik büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu, texture katsayıları) Tablo 5’de verilmiştir.

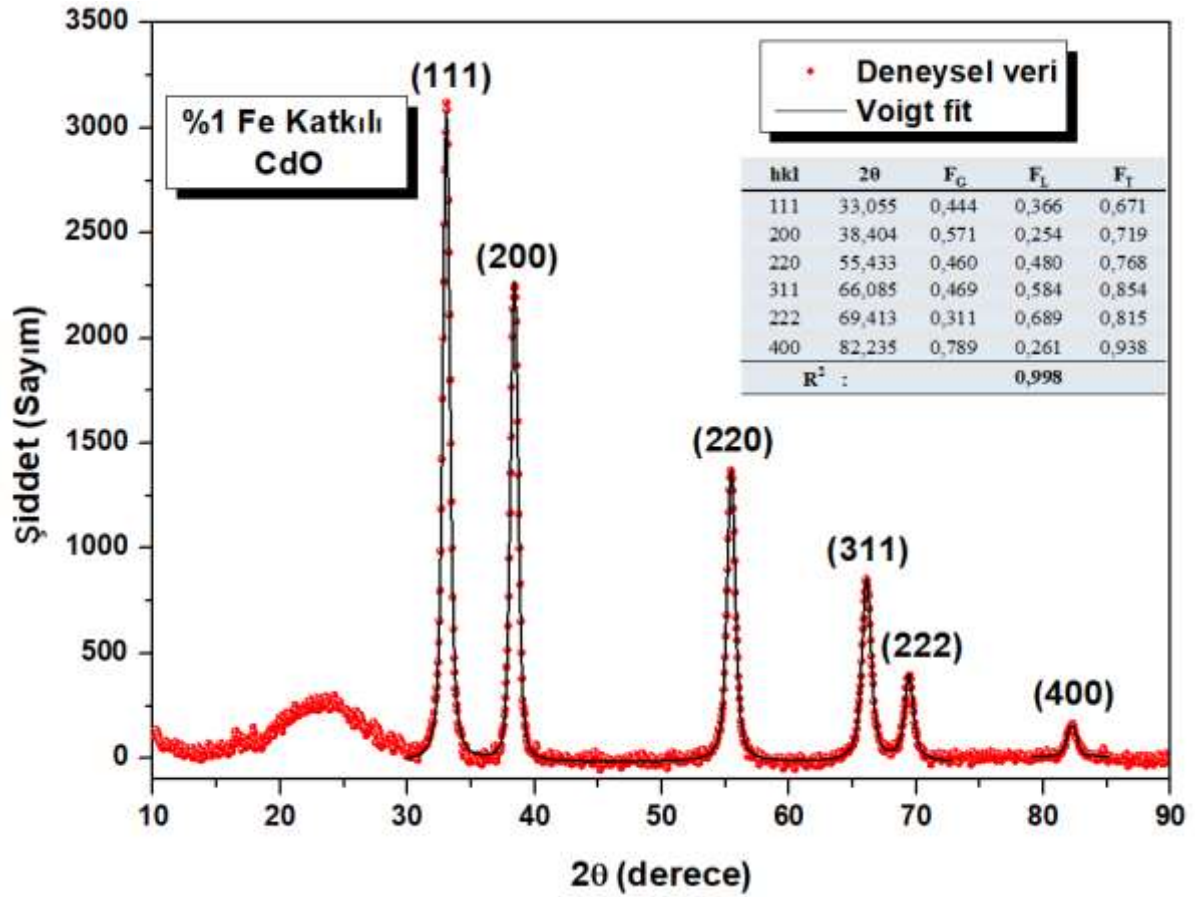


Şekil 29. Saf CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 5. Saf CdO ince filminin yapısal özellikleri

2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
32,992	0,622	13,620	2,713	5048	111	0,901
38,308	0,657	13,093	2,348	4736	200	0,960
55,309	0,768	11,931	1,660	3073	220	1,016
65,961	0,852	11,361	1,415	2182	311	1,036
69,293	0,881	11,202	1,355	894	222	0,955
82,100	1,085	9,925	1,173	470	400	1,133
ICDS kart no			98-018-1735			
Örgü sabitleri (a=b=c) Å			4,695			
Birim hücre hacmi (Å ³)			103,500			
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)			11,855			
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵			7,115			

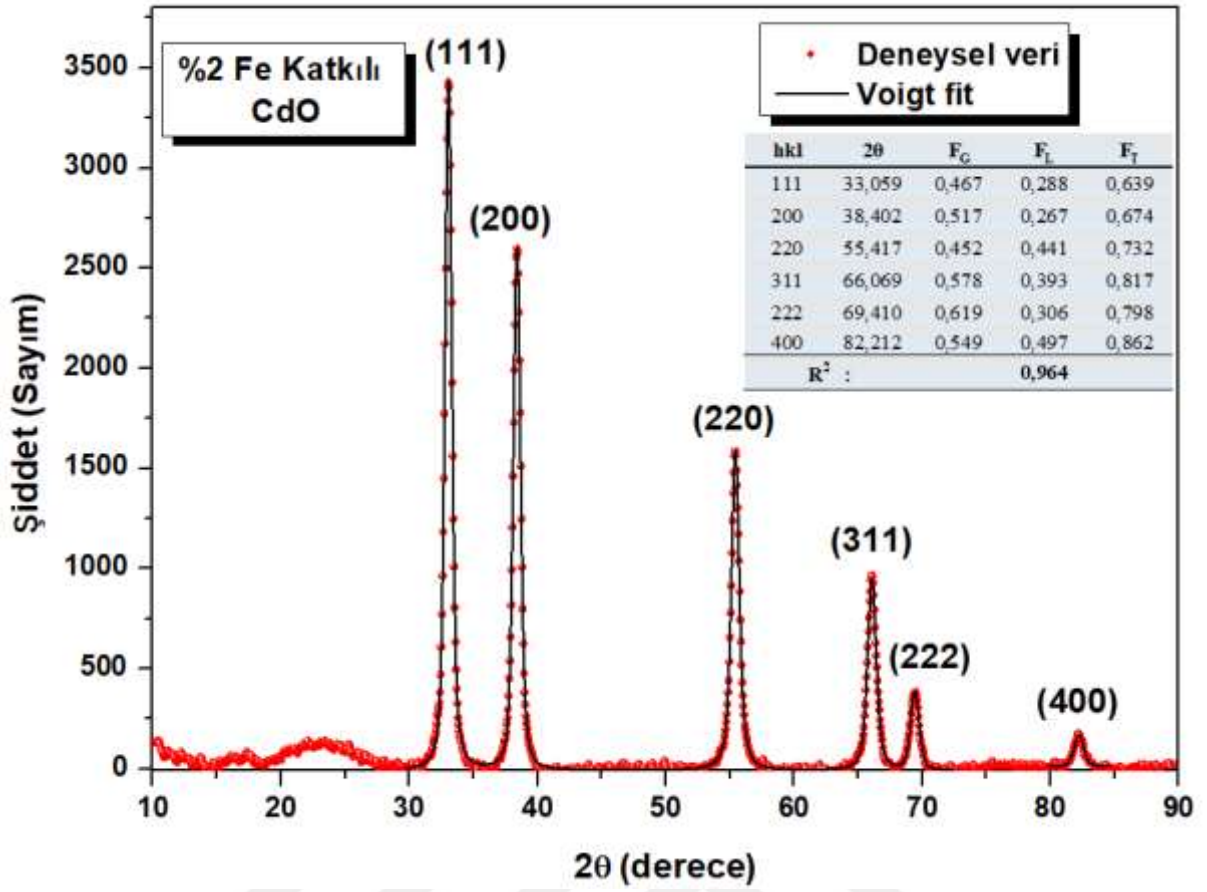
Fe katkılı CdO ince filmlerinin XRD analizleri



Şekil 30. %1 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 6. %1 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

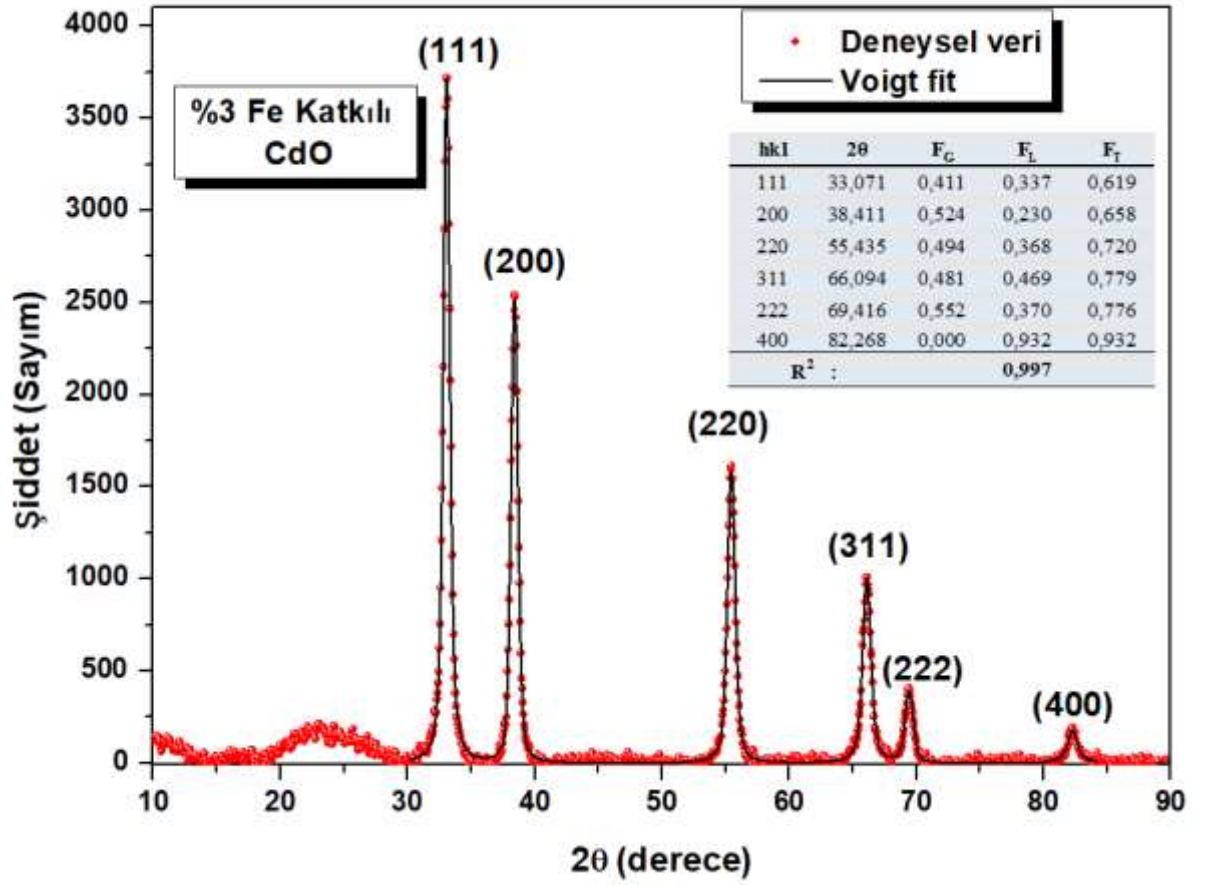
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,055	0,671	12,615	2,708	2745	111	1,0523
38,404	0,719	11,954	2,342	2013	200	0,8767
55,433	0,768	11,946	1,656	1459	220	1,0359
66,085	0,854	11,342	1,413	1034	311	1,0545
69,413	0,815	12,118	1,353	494	222	1,1341
82,235	0,938	11,488	1,171	163	400	0,8466
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,681		
Birim hücre hacmi (Å ³)				102,579		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				11,911		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				7,049		



Şekil 31. %2 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 7. %2 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

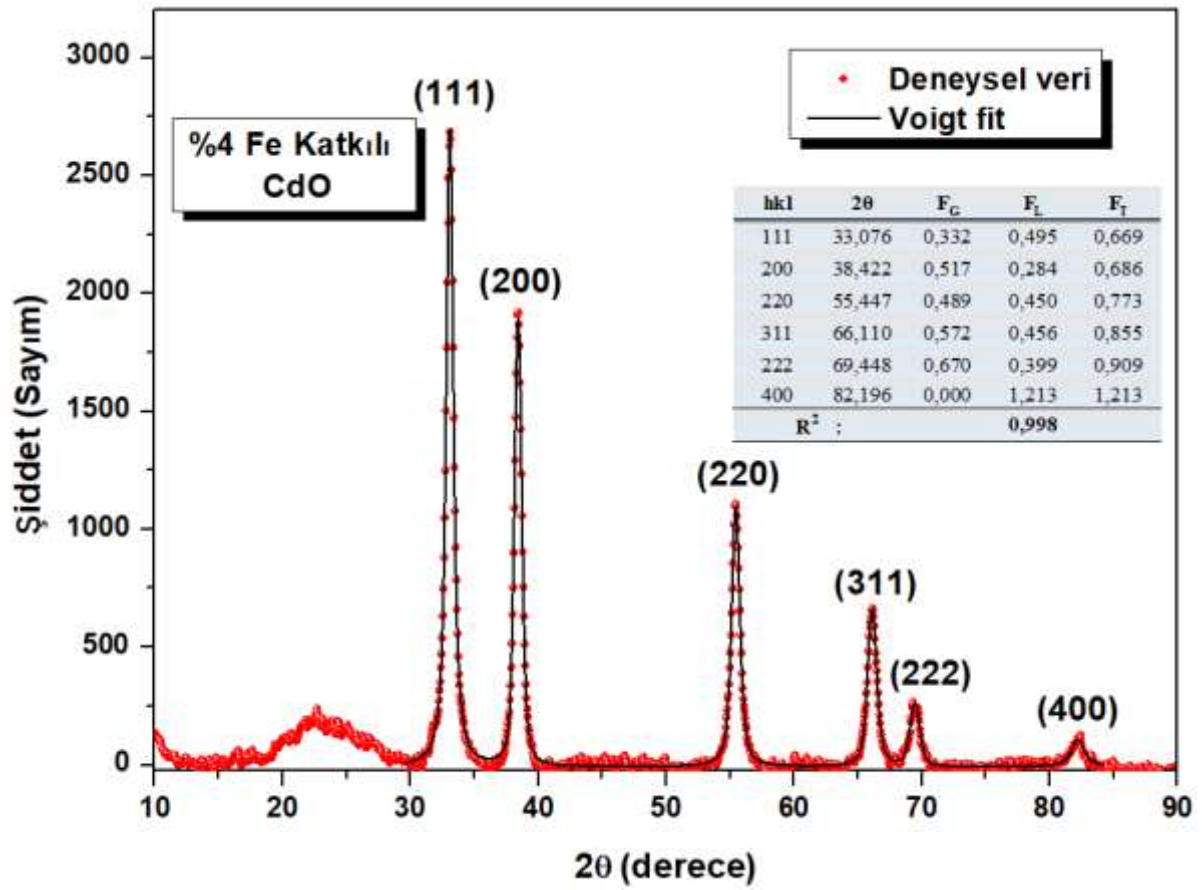
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,059	0,639	13,249	2,707	2818	111	1,0737
38,402	0,674	12,752	2,342	2197	200	0,9514
55,417	0,732	12,530	1,657	1584	220	1,1178
66,069	0,817	11,863	1,413	1006	311	1,0194
69,410	0,798	12,372	1,353	387	222	0,8823
82,212	0,862	12,505	1,172	186	400	0,9554
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,682		
Birim hücre hacmi (Å ³)				102,604		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				12,545		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				6,354		



Şekil 32. %3 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 8. %3 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

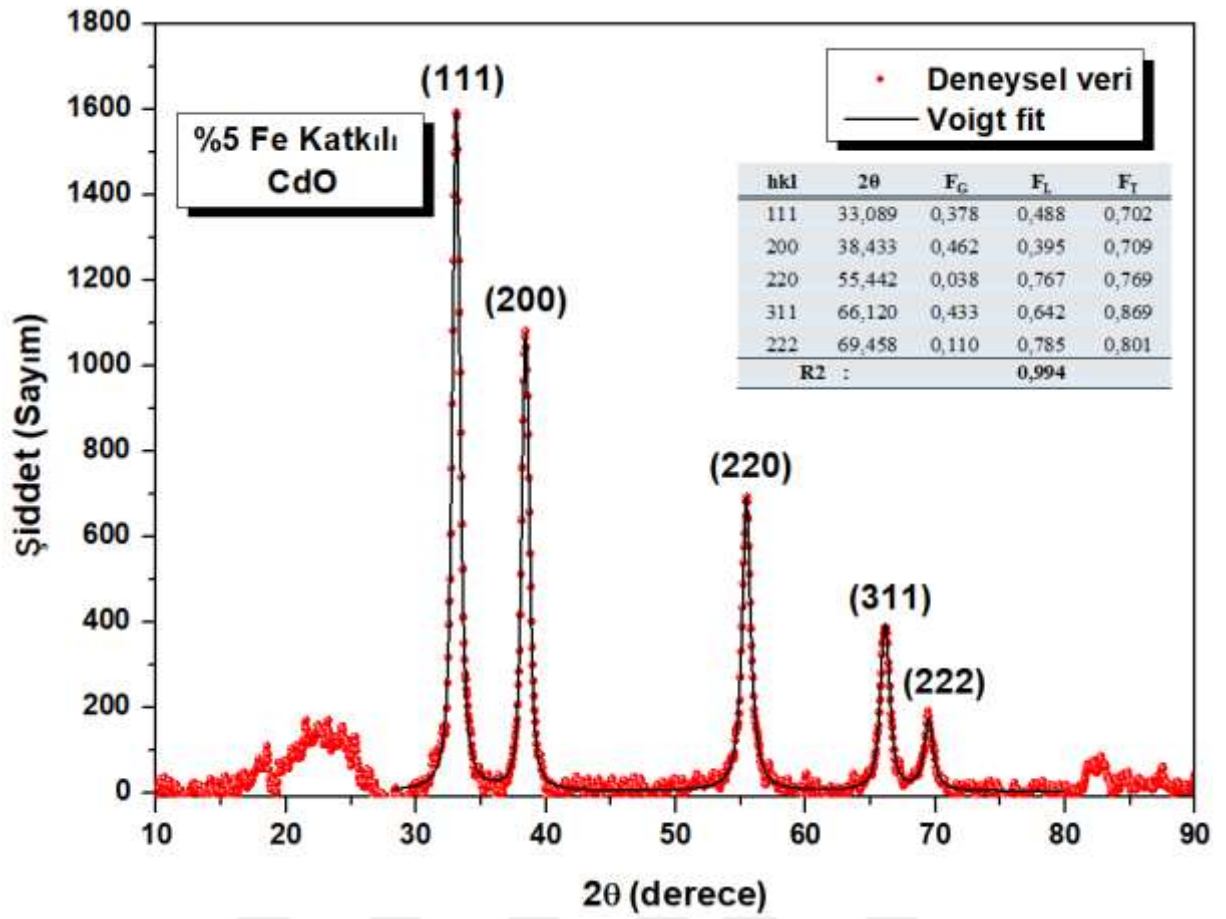
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,071	0,619	13,676	2,707	3058	111	1,0942
38,411	0,658	13,071	2,342	2028	200	0,8246
55,435	0,720	12,740	1,656	1495	220	0,9906
66,094	0,779	12,438	1,413	1058	311	1,0069
69,416	0,776	12,731	1,353	384	222	0,8226
82,268	0,932	11,565	1,171	261	400	1,2612
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,679		
Birim hücre hacmi (Å ³)				102,467		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				12,704		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				6,196		



Şekil 33. %4 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 9. %4 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,076	0,669	12,669	2,706	2581	111	1,1619
38,422	0,686	12,540	2,341	1636	200	0,8368
55,447	0,773	11,873	1,656	1148	220	0,9574
66,110	0,855	11,339	1,412	752	311	0,9007
69,448	0,909	10,874	1,352	305	222	0,8219
82,196	1,213	8,884	1,172	217	400	1,3213
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,678		
Birim hücre hacmi (Å ³)				102,399		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				11,363		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				7,745		

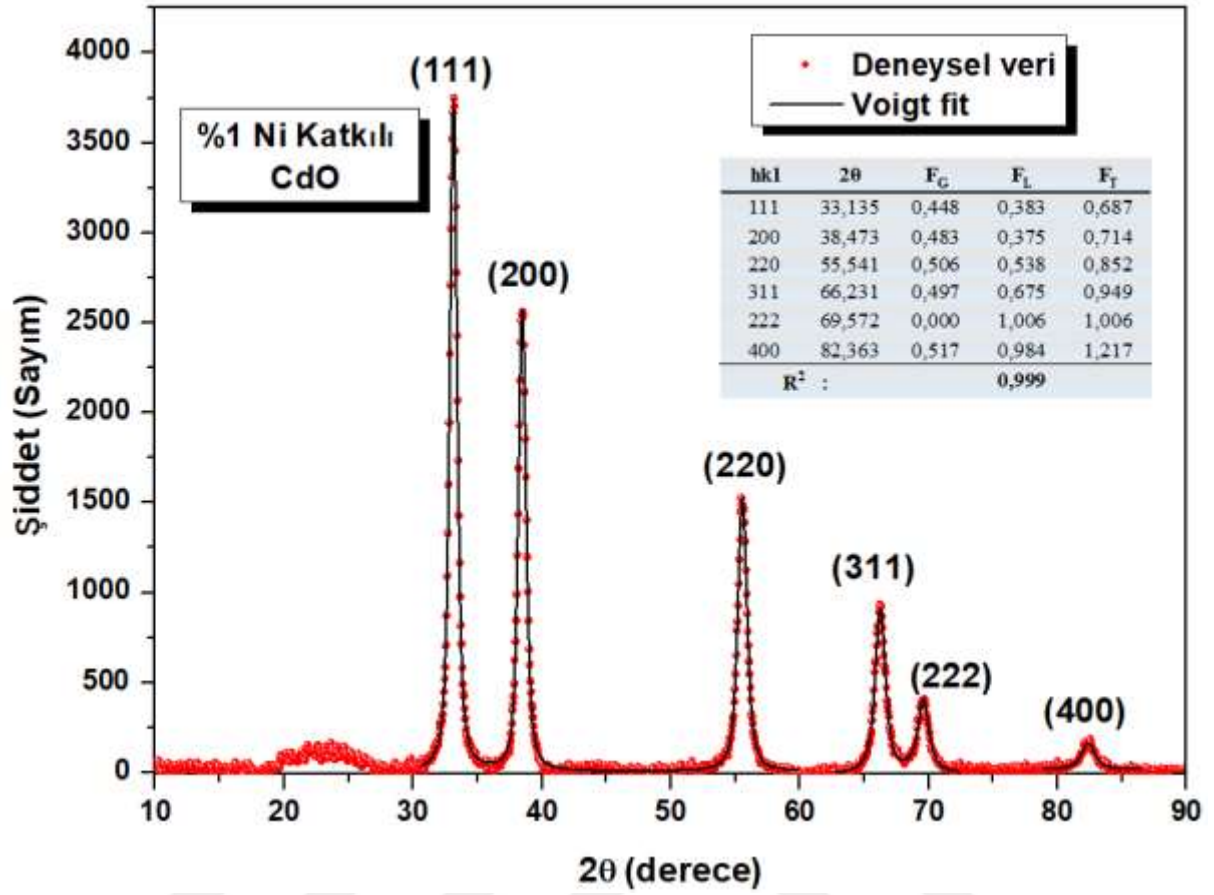


Şekil 34. %5 Fe katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 10. %5 Fe katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,089	0,702	12,065	2,705	1572	111	1,1570
38,433	0,709	12,137	2,340	1008	200	0,8430
55,442	0,769	11,933	1,656	832	220	1,1339
66,120	0,869	11,144	1,412	484	311	0,9482
69,458	0,801	12,328	1,352	208	222	0,9180
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,678		
Birim hücre hacmi (Å ³)				102,377		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				11,589		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				7,446		

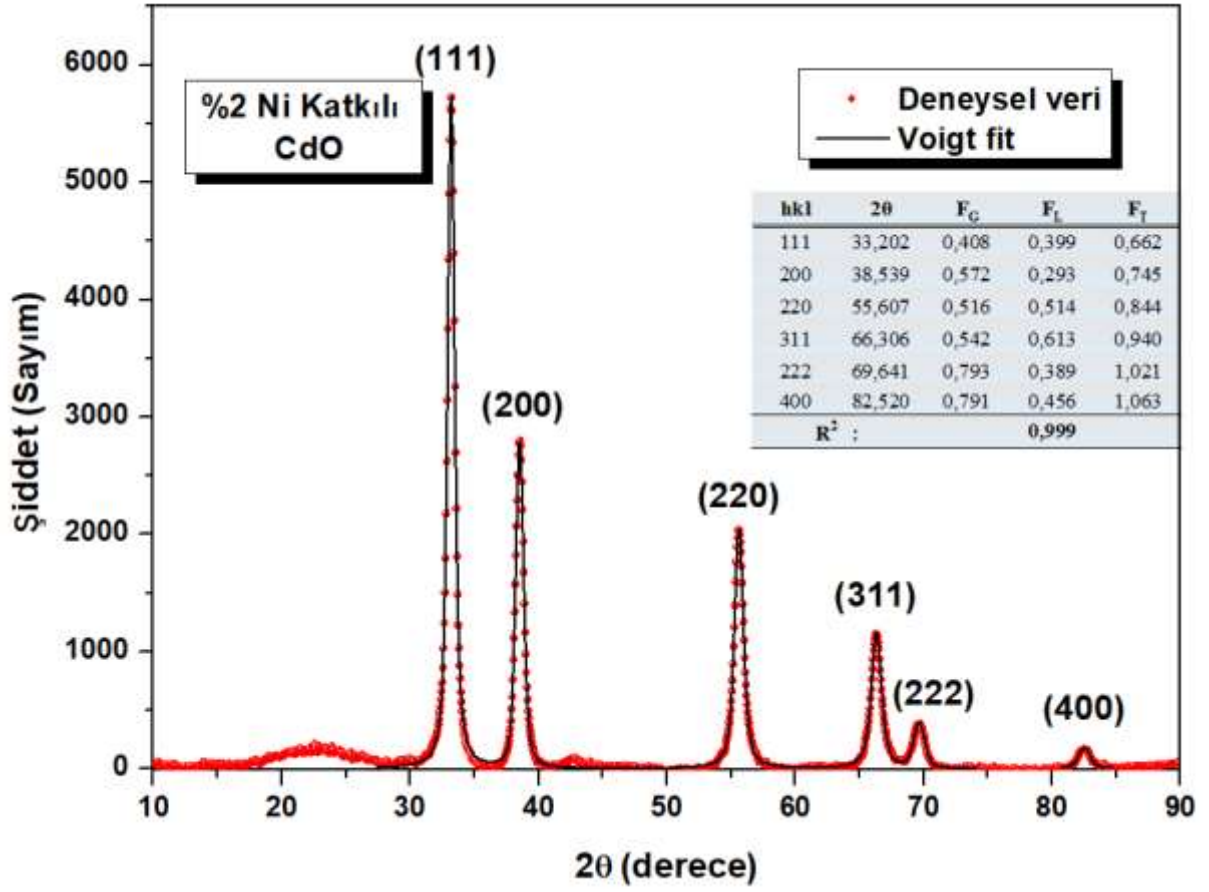
Ni katkılı CdO ince filmlerinin XRD analizleri



Şekil 35. %1 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 11. %1 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

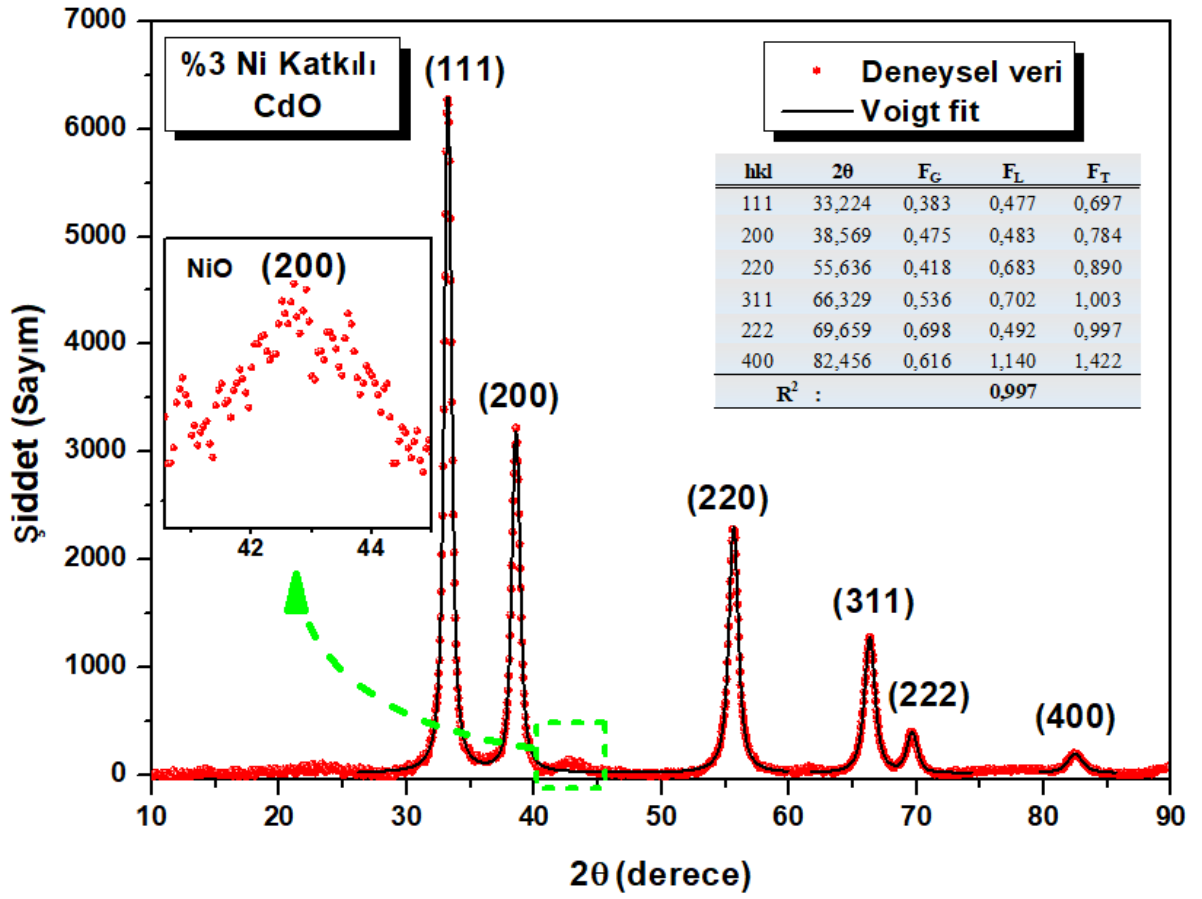
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,135	0,687	12,336	2,701	3416	111	1,0213
38,473	0,714	12,051	2,338	2408	200	0,8180
55,541	0,852	10,772	1,653	1770	220	0,9801
66,231	0,949	10,218	1,410	1224	311	0,9733
69,572	1,006	9,832	1,350	645	222	1,1544
82,363	1,217	8,868	1,170	261	400	1,0530
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,666		
Birim hücre hacmi (Å ³)				101,597		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				10,679		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				8,768		



Şekil 36. %2 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 12. %2 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

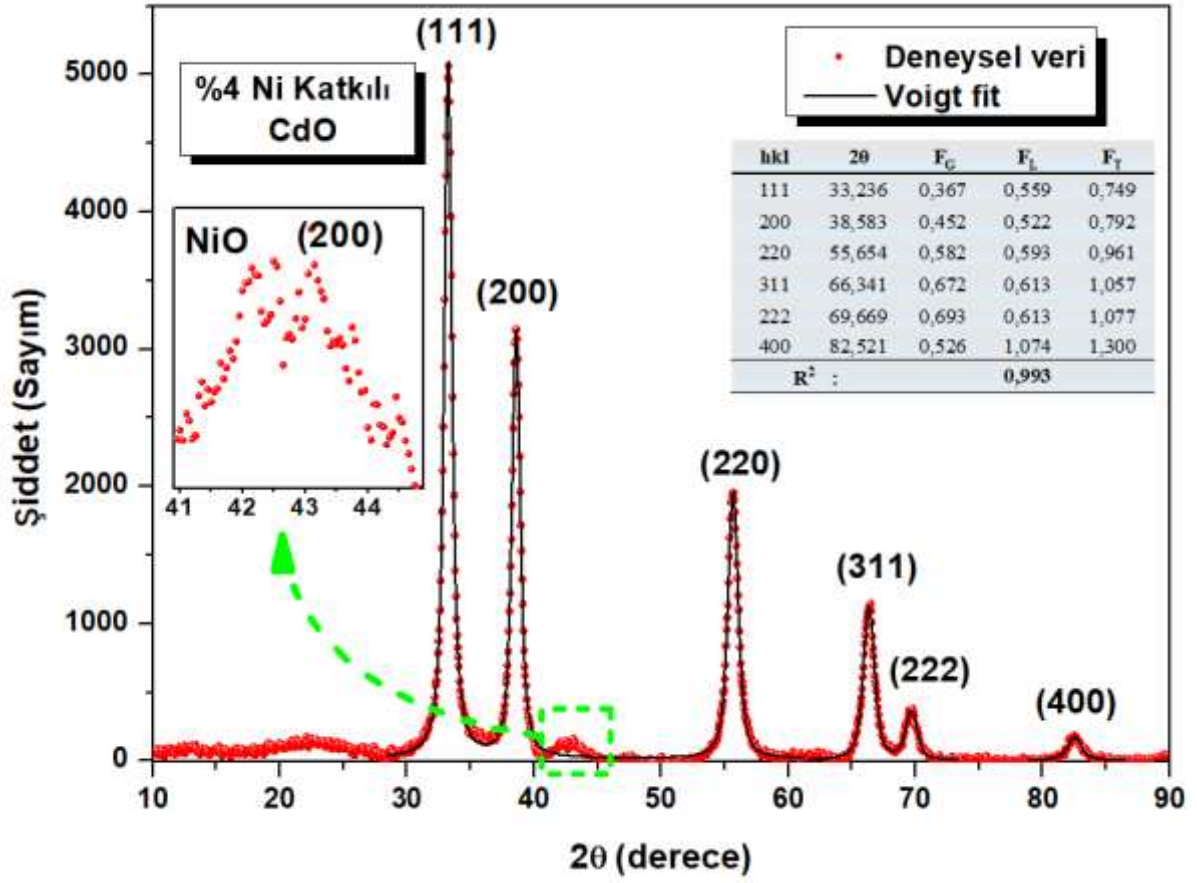
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,202	0,662	12,808	2,696	5136	111	1,3900
38,539	0,745	11,548	2,334	2579	200	0,7930
55,607	0,844	10,884	1,651	2339	220	1,1723
66,306	0,940	10,321	1,409	1494	311	1,0754
69,641	1,021	9,685	1,349	475	222	0,7696
82,520	1,063	10,160	1,168	219	400	0,7997
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,655		
Birim hücre hacmi (Å ³)				100,888		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				10,901		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				8,415		



Şekil 37. %3 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 13. %3 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

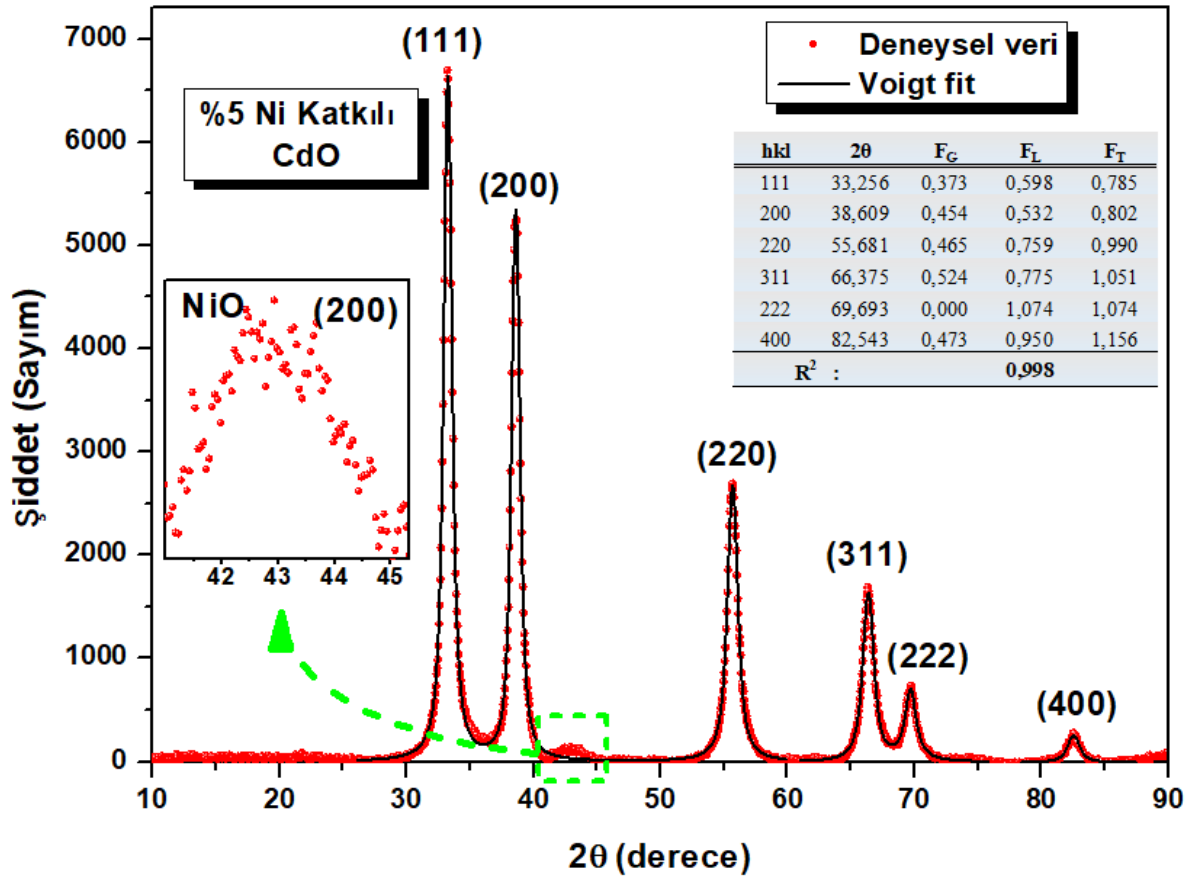
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,224	0,697	12,153	2,694	6143	111	1,3149
38,569	0,784	10,973	2,332	3376	200	0,8211
55,636	0,890	10,321	1,651	2941	220	1,1661
66,329	1,003	9,670	1,408	1774	311	1,0098
69,659	0,997	9,922	1,349	471	222	0,6032
82,456	1,422	7,592	1,169	375	400	1,0849
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,653		
Birim hücre hacmi (Å ³)				100,718		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				10,105		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				9,793		



Şekil 38. %4 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 14. %4 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,236	0,749	11,315	2,693	5447	111	1,2664
38,583	0,792	10,862	2,332	3413	200	0,9017
55,654	0,961	9,553	1,650	2550	220	1,0979
66,341	1,057	9,175	1,408	1589	311	0,9822
69,669	1,077	9,189	1,349	503	222	0,7009
82,521	1,300	8,309	1,168	335	400	1,0509
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,650		
Birim hücre hacmi (Å ³)				100,562		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				9,734		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				10,554		

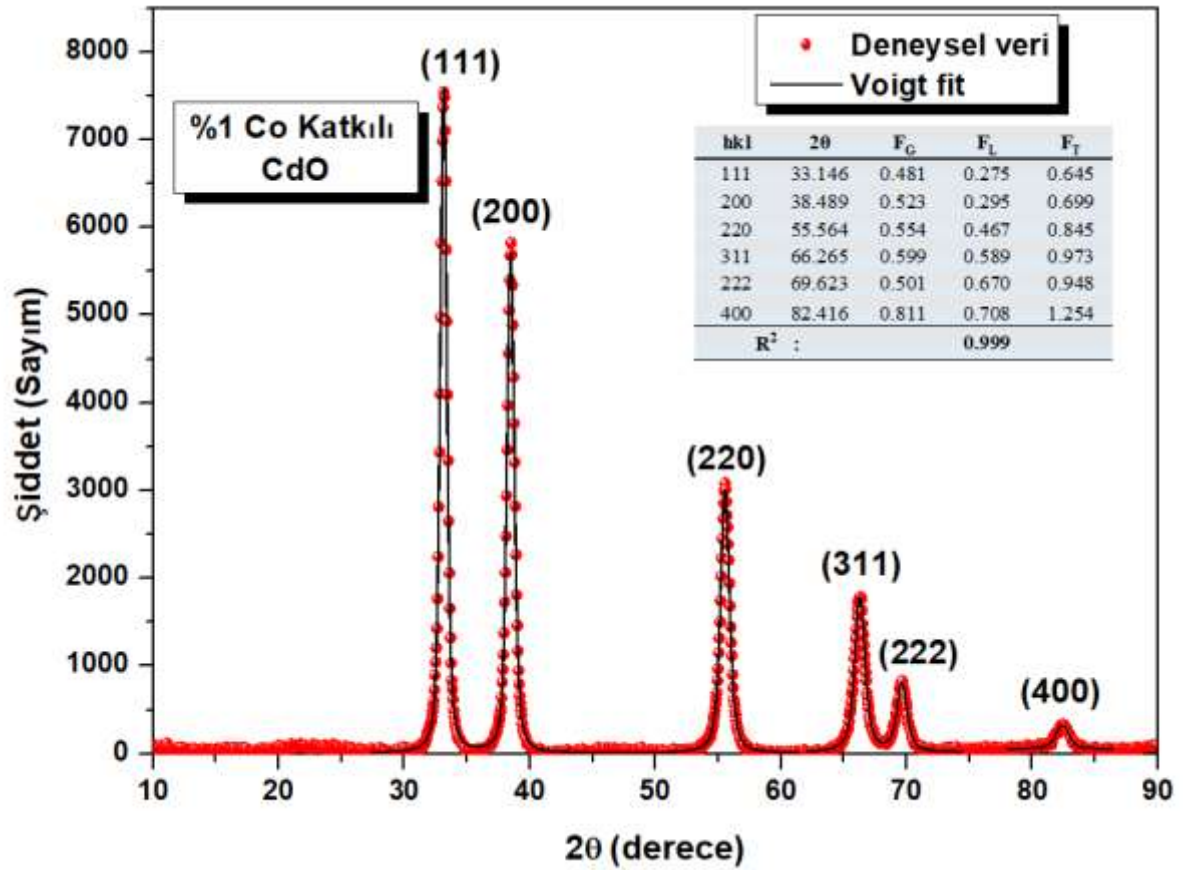


Şekil 39. %5 Ni katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 15. %5 Ni katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,256	0,785	10,793	2,692	7512	111	1,2983
38,609	0,802	10,731	2,330	5930	200	1,1647
55,681	0,990	9,281	1,649	3825	220	1,2241
66,375	1,051	9,233	1,407	2440	311	1,1216
69,693	1,074	9,213	1,348	1151	222	1,1913
82,543	1,156	9,349	1,168	448	400	1,0454
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,647		
Birim hücre hacmi (Å ³)				100,341		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				9,766		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				10,484		

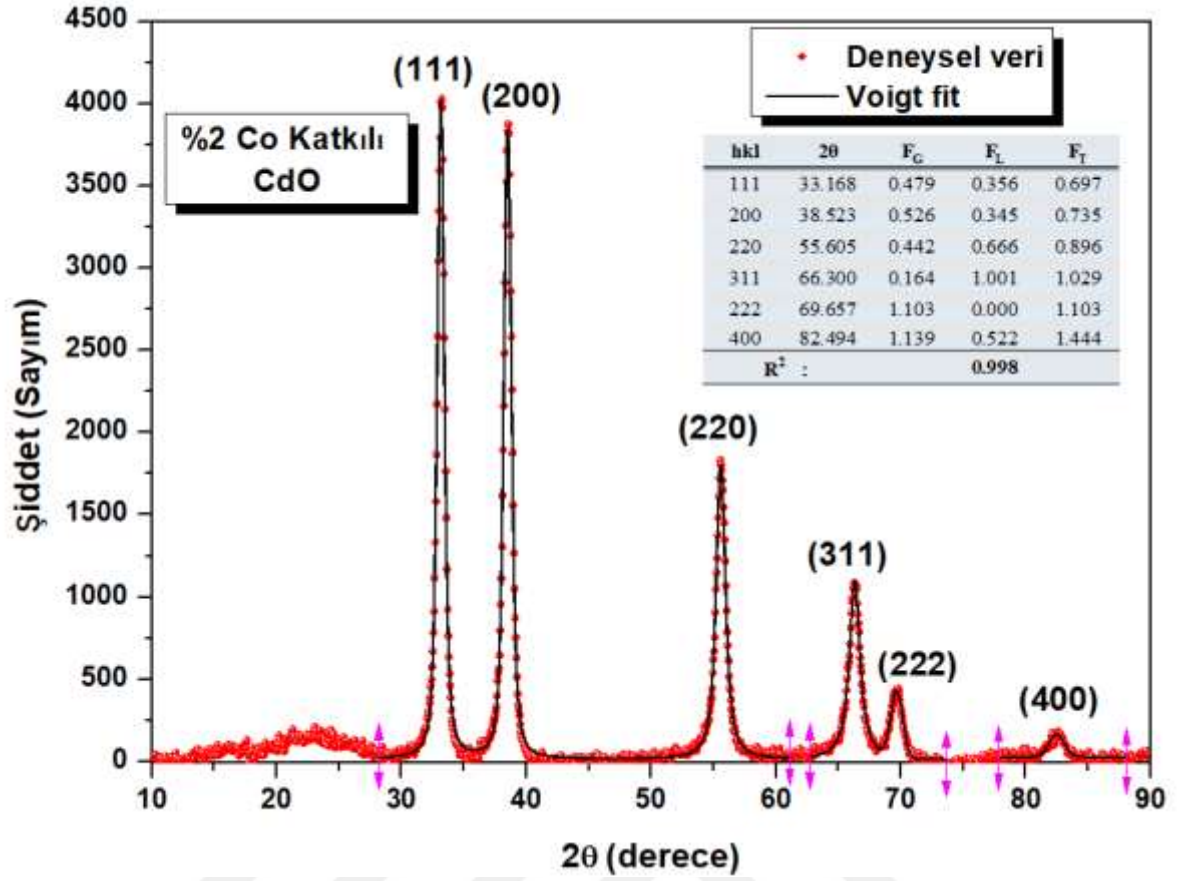
Co katkılı CdO ince filmlerinin XRD analizleri



Şekil 40. %1 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 16. %1 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

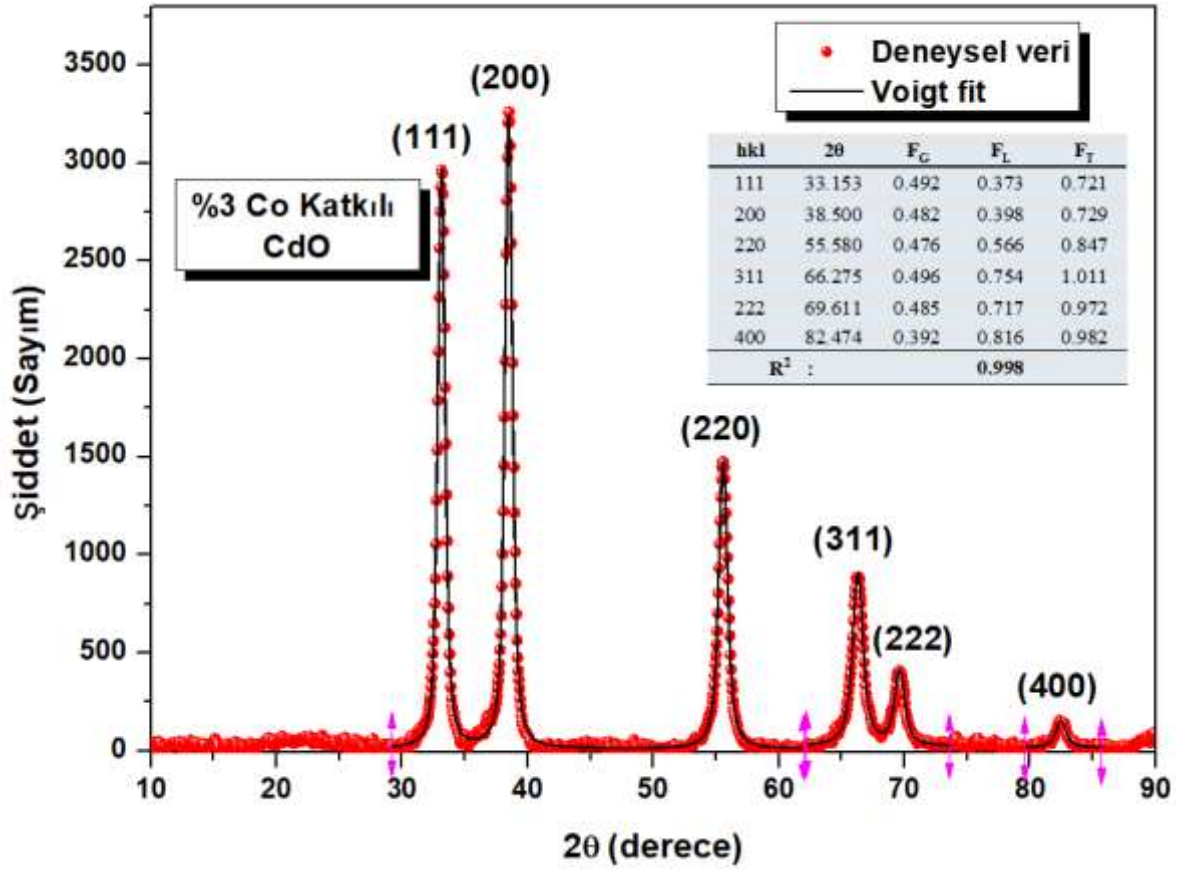
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,146	0,645	13,131	2,701	6174	111	1,0105
38,489	0,699	12,314	2,337	5028	200	0,9353
55,564	0,845	10,862	1,653	3377	220	1,0236
66,265	0,973	9,965	1,409	2341	311	1,0189
69,623	0,948	10,430	1,349	1033	222	1,0123
82,416	1,254	8,610	1,169	452	400	0,9992
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,663		
Birim hücre hacmi (Å ³)				101,362		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				10,885		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				8,439		



Şekil 41. %2 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 17. %2 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

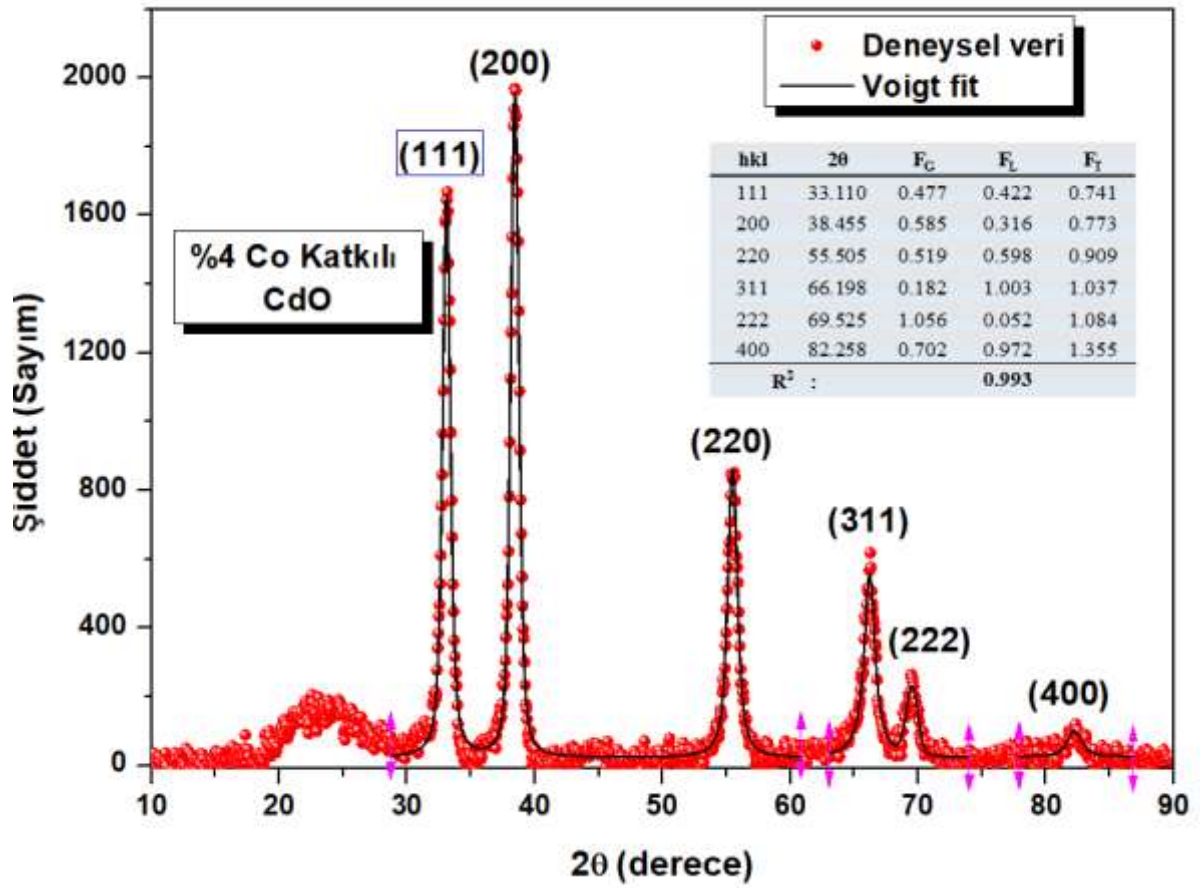
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,168	0,697	12,153	2,699	3648	111	0,9545
38,523	0,735	11,711	2,335	3616	200	1,0753
55,605	0,896	10,251	1,651	2295	220	1,1121
66,300	1,029	9,427	1,409	1747	311	1,2156
69,657	1,103	8,971	1,349	469	222	0,7348
82,494	1,444	7,482	1,168	257	400	0,9076
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,658		
Birim hücre hacmi (Å ³)				101,050		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				9,999		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				10,001		



Şekil 42. %3 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 18. %3 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

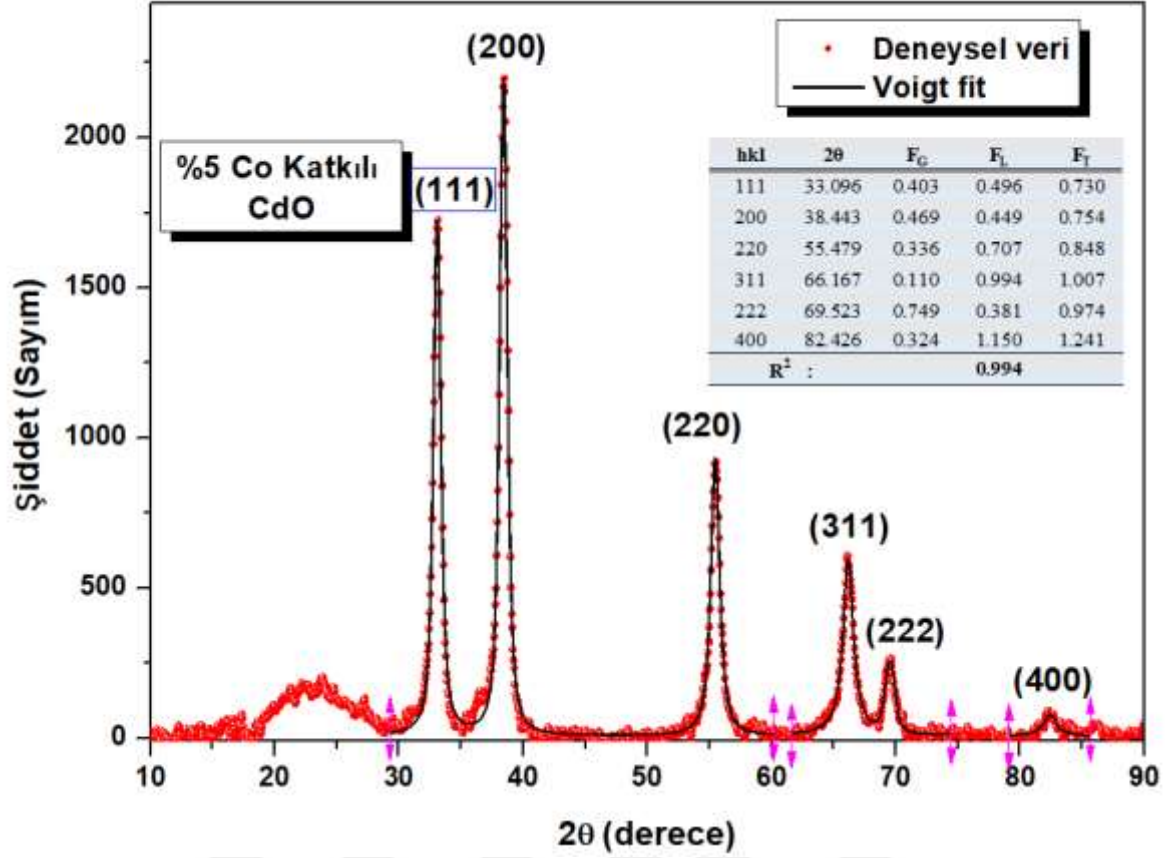
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,153	0,721	11,752	2,700	2789	111	0,8964
38,500	0,729	11,804	2,336	3112	200	1,1368
55,580	0,847	10,843	1,652	1732	220	1,0306
66,275	1,011	9,593	1,409	1274	311	1,0891
69,611	0,972	10,176	1,350	521	222	1,0025
82,474	0,982	10,996	1,169	194	400	0,8446
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,661		
Birim hücre hacmi (Å³)				101,278		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				10,861		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m²)×10¹⁵				8,478		



Şekil 43. %4 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 19. %4 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

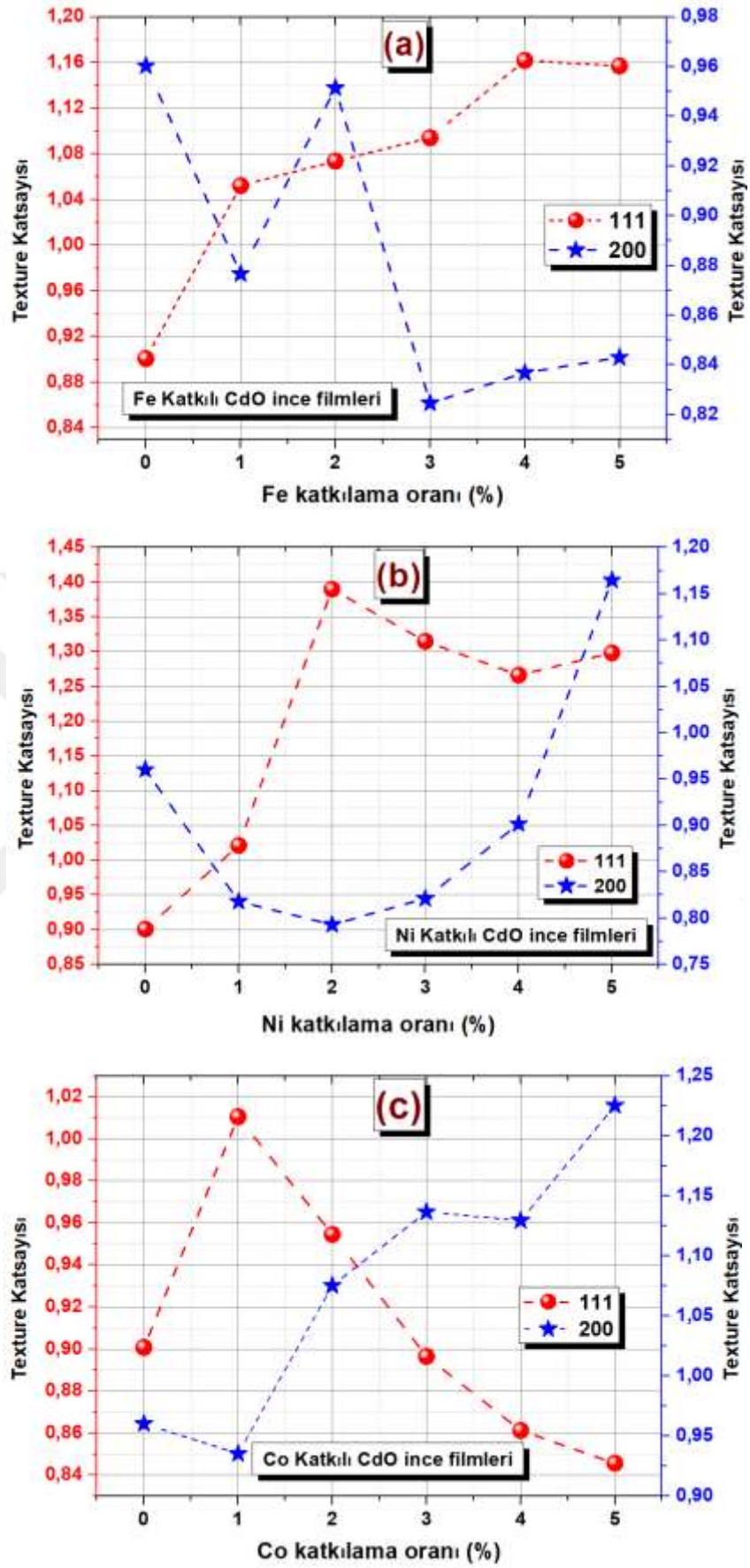
2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,110	0,741	11,430	2,703	1621	111	0,8612
38,455	0,773	11,131	2,339	1871	200	1,1296
55,505	0,909	10,100	1,654	1055	220	1,0378
66,198	1,037	9,348	1,411	864	311	1,2208
69,525	1,084	9,123	1,351	230	222	0,7326
82,258	1,355	7,957	1,171	142	400	1,0181
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,671		
Birim hücre hacmi (Å ³)				101,939		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				9,848		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				10,031		



Şekil 44. %5 Co katkılı CdO ince filminin XRD kırınım deseni

Tablo 20. %5 Co katkılı CdO ince filminin yapısal özellikleri

2θ	FWHM	D (nm)	d (Å)	Pik Alanı	hkl	TK
33,096	0,730	11,604	2,705	1750	111	0,8456
38,443	0,754	11,411	2,340	2231	200	1,2254
55,479	0,848	10,815	1,655	1163	220	1,0410
66,167	1,007	9,629	1,411	917	311	1,1784
69,523	0,974	10,153	1,351	284	222	0,8212
82,426	1,241	8,701	1,169	136	400	0,8884
ICDS kart no				98-018-1735		
Örgü sabitleri (a=b=c) Å				4,671		
Birim hücre hacmi (Å ³)				101,938		
Ortalama tanecik büyüklüğü (nm)				10,386		
Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/m ²)x10 ¹⁵				9,271		



Şekil 45. Saf ve katkılı CdO ince filmlerinin (111) ve (200) düzlemlerine ait TK katsayılarının katkılama oranına bağlı değişimleri (a) Fe katkılaması, (b) Ni katkılaması ve (c) Co katkılaması

XPS Analizleri

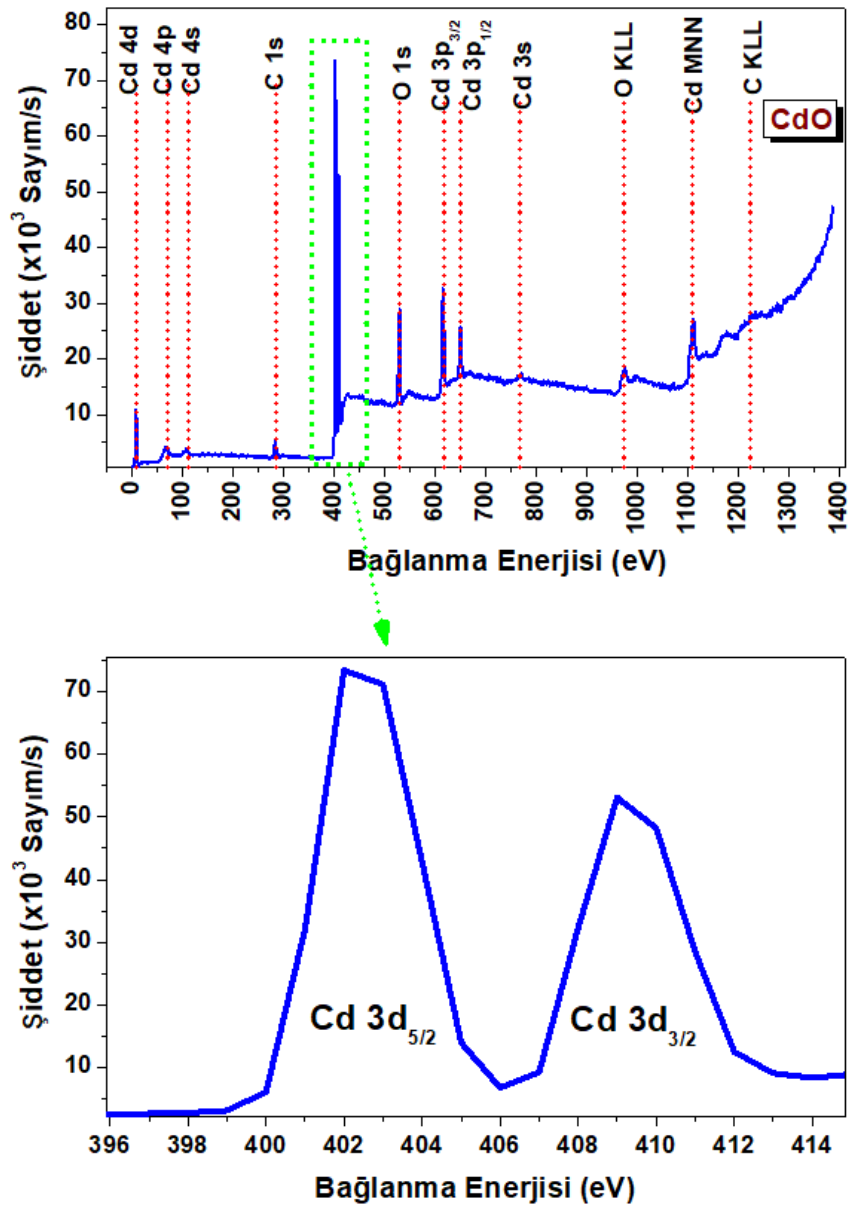
Sprey piroliz yöntemi kullanılarak elde ince filmlerin elementel konsantrasyonları ve oksidasyon seviyeleinin belirlenmesi amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen elemental konstantrasyon değerleri, teorik olarak planlanan katkılama işlemlerinin doğru yapıp yapılmadığının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında CdO ince filmine düşük oranlarda Fe, Ni ve Co katkılaması yapıldığından, katkılı ince filmlerin XPS tarama spektrumları genel olarak saf CdO ince filminin XPS spektrumuna benzerlik göstermektedir. Katkılı ince filmlerin XPS spektrumları, katkılanan metallerin kendi karakteristik bağlanma enerjilerine karşılık gelen bölgeleri haricinde hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, spektrumlarda gözlenen piklerin, hangi elemente ait olduğunun gösterilmesi amacıyla saf CdO ince filminin genel XPS tarama spektrumu detaylı bir şekilde analiz edilmiştir (Şekil 46).

Atmosfer ortamında büyütülen veya büyütme sonrasında havaya maruz kalan yüzeylerde havadan kaynaklanan bazı tek katmanlı kirlilikler meydana gelmektedir. Bu kirliliklerin ana bileşeni genellikle karbondur. XPS yüzeye çok duyarlı olduğundan, neredeyse her zaman spektrumlarda bir karbon piki görülmektedir. Bu karbon piki XPS çalışmalarında oldukça önemli bir yere sahiptir. Nitekim, tüm spektroskopik işlemlerde olduğu gibi, X-ışını fotoelektron spektroskopisinde de kalibrasyon oldukça önem arz etmektedir ve XPS spektrumları genel olarak C1s'e karşılık gelen enerjiye göre kalibre edilir. Bu tez çalışmasında da incelenen saf ve katkılı ince filmlere ait XPS spektrumları, kendi spektrumunda yer alan C1s pikine göre kalibre edilmiştir. C1s piki genel tarama spektrumunda tek bir pik olarak görünüyorsa da, bu elemente ait özel tarama spektrumu incelendiğinde, bu pikin 2 ya da 3 (dedektörün çözme gücüne bağlı olarak) pikin birleşiminden meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle de kalibrasyon işlemi özel tarama spektrumundan elde edilen pik kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca bu özel tarama spektrumu, yüzeyde var olabilecek diğer karbonlu bileşikler hakkında da bilgi vermektedir. Bu nedenle, Şekil 47'de verilen özel tarama spektrumu, literatür bilgileri göz önünde bulundurularak dekonvüle (ayrıştırma) edilmiş ve yapıda var olan C-O-C ve C-O=C bileşiklerine ait pikler farklı renklerle gösterilmiştir. Yine bu spektrum üzerinde C1s pikinin C-C bağına ait ΔE (deneysel ve teorik bağlanma enerji farkı) değeri gösterilmiştir.

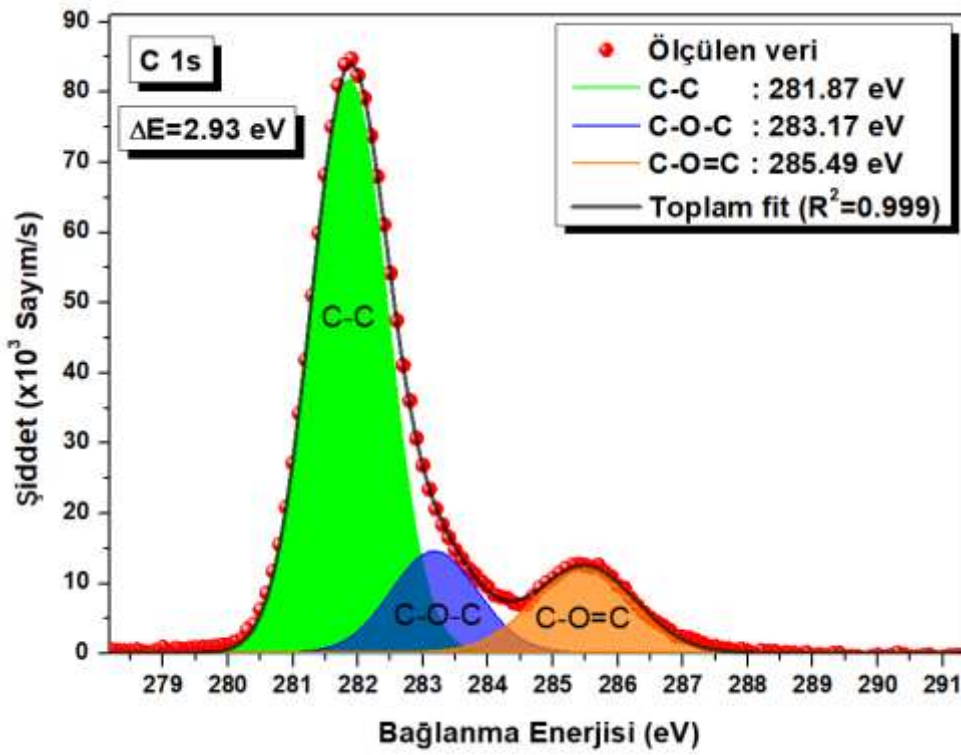
Saf CdO ince filminin XPS analizleri

Şekil 46'da saf CdO ince filmine ait genel XPS tarama spektrumu verilerek, bu spektrum üzerinde yer alan her bir pikin hangi elemente ait olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bu spektrumum 396-415 eV enerji aralığına ait genişletilmiş gösterimi de bu spektrumun hemen altında verilmiştir. Bu gösterimde yer alan pikler, yapı içerisinde yer alan Cd elementine ait

$3d_{3/2}$ ve $3d_{5/2}$ pikleridir. Cd metali $[Kr] 4d^{10}5s^2$ ile verilen bir elektronik konfigürasyona sahiptir. 4d ve 5s orbitallerinde yer alan elektronların bağlanma enerjileri, daha iç yörüngelerde yer alan elektronların bağlanma enerjilerine göre çok daha düşüktür. Dolayısıyla bu dış yörünge elektronları XPS spektroskopisi için uygun değildir. Bu nedenle XPS çalışmalarında genel olarak daha iç yörüngelerde yer alan elektronların XPS spektrumlarından yorum yapılmaktadır. Bu durum XPS spektroskopisinin kullanıldığı tüm malzeme grupları için geçerlidir. Bu nedenle de Cd elementi için 3d yörüngesine yer alan elektronların XPS sonuçları çalışmada kullanılmaktadır. Benzer şekilde Fe, Ni ve Co metallerinin (veya oksitli bileşiklerinin) XPS analizleri yapılırken bu elementlerin 2p yörüngelerinde yer alan elektronların XPS sonuçları kullanılmaktadır.

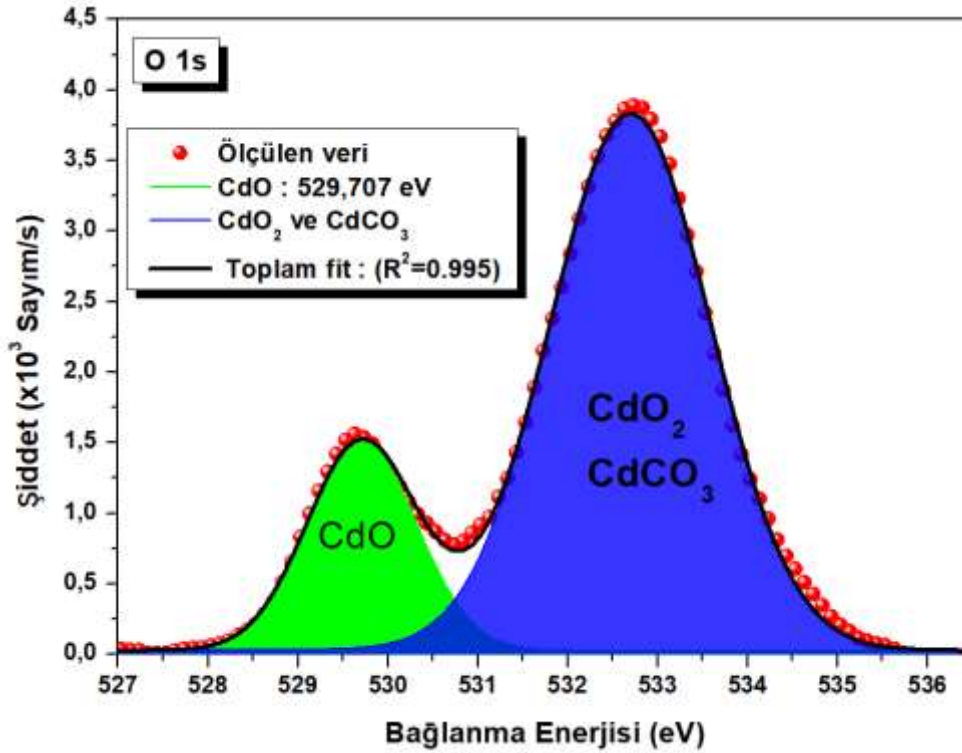


Şekil 46. Saf CdO ince filminin genel XPS spektrumu



Şekil 47. Saf CdO ince filminin C1s pik bölgesine ait özel tarama spektrumu

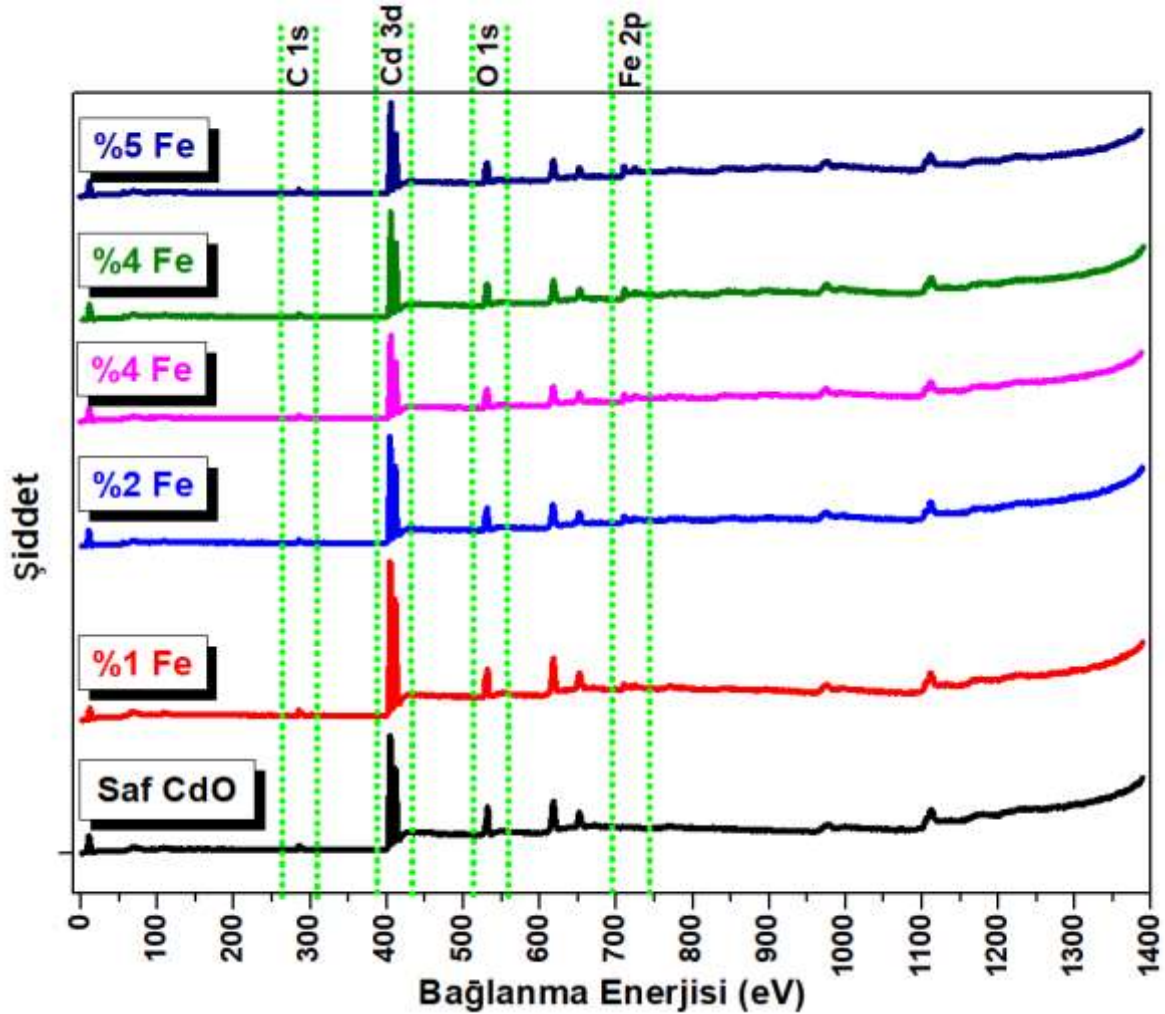
X-ışını fotoelektron spektroskopisinde incelenmesi gereken bir diğer pik O1s pikidir. Bu pikin detaylı analizi, oksidasyon seviyeleri hakkında bilgi sunmaktadır. Bu nedenle, hem saf CdO bileşiğinin hemde katkılı ince filmlerin O1s piklerinin özel tarama spektrumları detaylı bir şekilde analiz edilmiş ve katkılama bağlı değişimleri grafiklerle verilmiştir.



Şekil 48. Saf CdO ince filminin O1s pik bölgesine ait özel tarama spektrumu

Fe katkılı CdO ince filmlerinin XPS analizleri

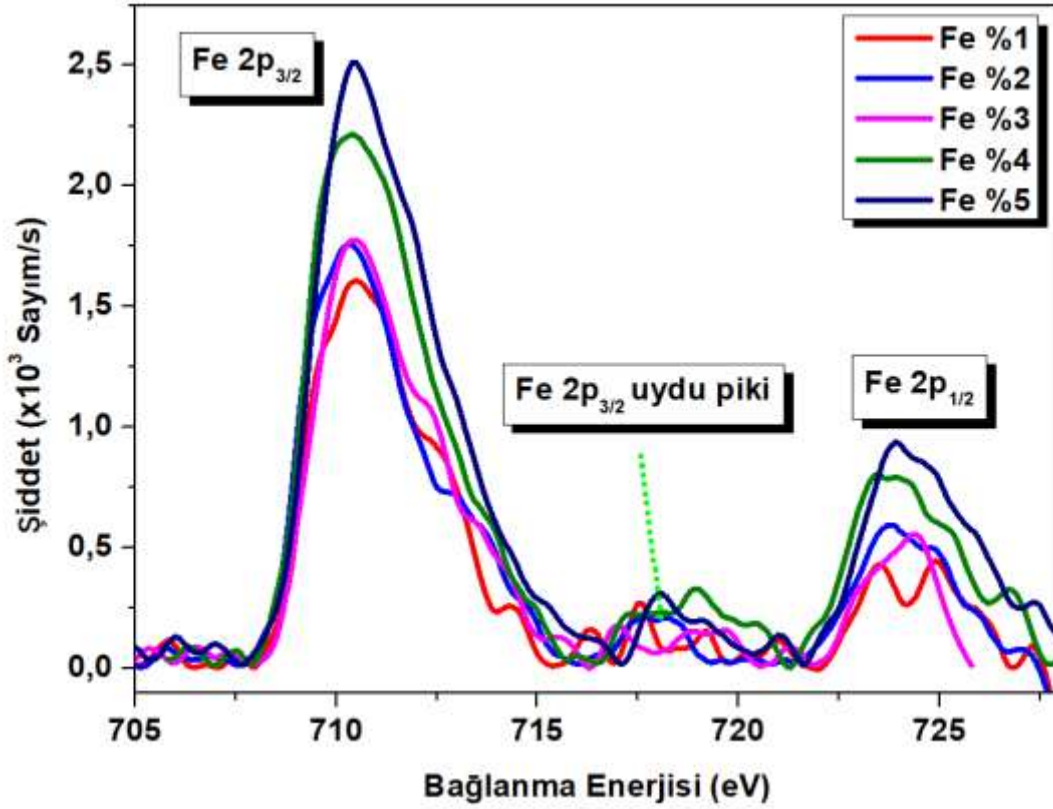
Fe katkılı CdO ince filmlerin ve saf CdO ince filminin genel XPS spektrumları Şekil 49'da verilmiştir. Bu spektrum üzerinde C1s, Cd3d (3/2 ve 5/2), O1s ve Fe2p (1/2 ve 3/2) piklerine ait bölgeler kesikli çizgilerle birbirinde ayrılmıştır.



Şekil 49. Saf CdO ve Fe katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS spektrumları

CdO ince filmlerine yapılan Fe katkılanması ile yapı içerisinde var olabilecek FeO ve Fe₂O₃ gibi bileşiklerin daha detaylı belirlenebilmesi ve teorik katkılama oranlarının daha hassas bir şekilde doğrulanabilmesi amacıyla Fe elementine ait (705-727 eV bağlanma enerjisi) özel tarama spektrumu Şekil 50'de verilmiştir. Spektrum üzerinde yapıda yer alan Fe metaline ait Fe2p_{3/2} ve Fe2p_{1/2} pikleri işaretlenmiştir. Bu şekilde yer alan veriler, 0,1 eV adım aralıklarıyla alınmıştır. Bu nedenle bu spektrumlar oldukça düzensiz bir davranış sergilemişlerdir. Dolayısıyla bu pikler için fit işlemi yapılmamıştır. Ancak bu spektrumlar Fe katkılanmasıyla 2p piklerinde meydana gelen değişimin yönelimi hakkında bilgi sunmaktadır. Hem Şekil 48 hem de Şekil 49'daki tüm spektrumlar, yapılar içeriden yer alan C1s pikinin C-C bağına ait pikin maksimum değerinin 284,8 eV'ye kalibre edilmesinden sonra çizilmiştir. Şekil 51'de bu

yapılara ait O1s piklerinin özel tarama spektrumları ayrı ayrı verilmiştir. Bu spektrumlarda yer alan ham veriler Origin 8.5 programı yardımıyla ayrıştırılmıştır (dekonvüle). Elde edilen pik alan değerleri ve bu piklerin oranları (A1/A2) şekil üzerinde verilmiştir. Bu şekiller üzerinde yer alan Alan 1 ve Alan 2 değerleri sırasıyla düşük bağlanma enerji bölgesine karşılık gelen pike ve yüksek bağlanma enerji bölgesine karşılık gelen piklere aittir.

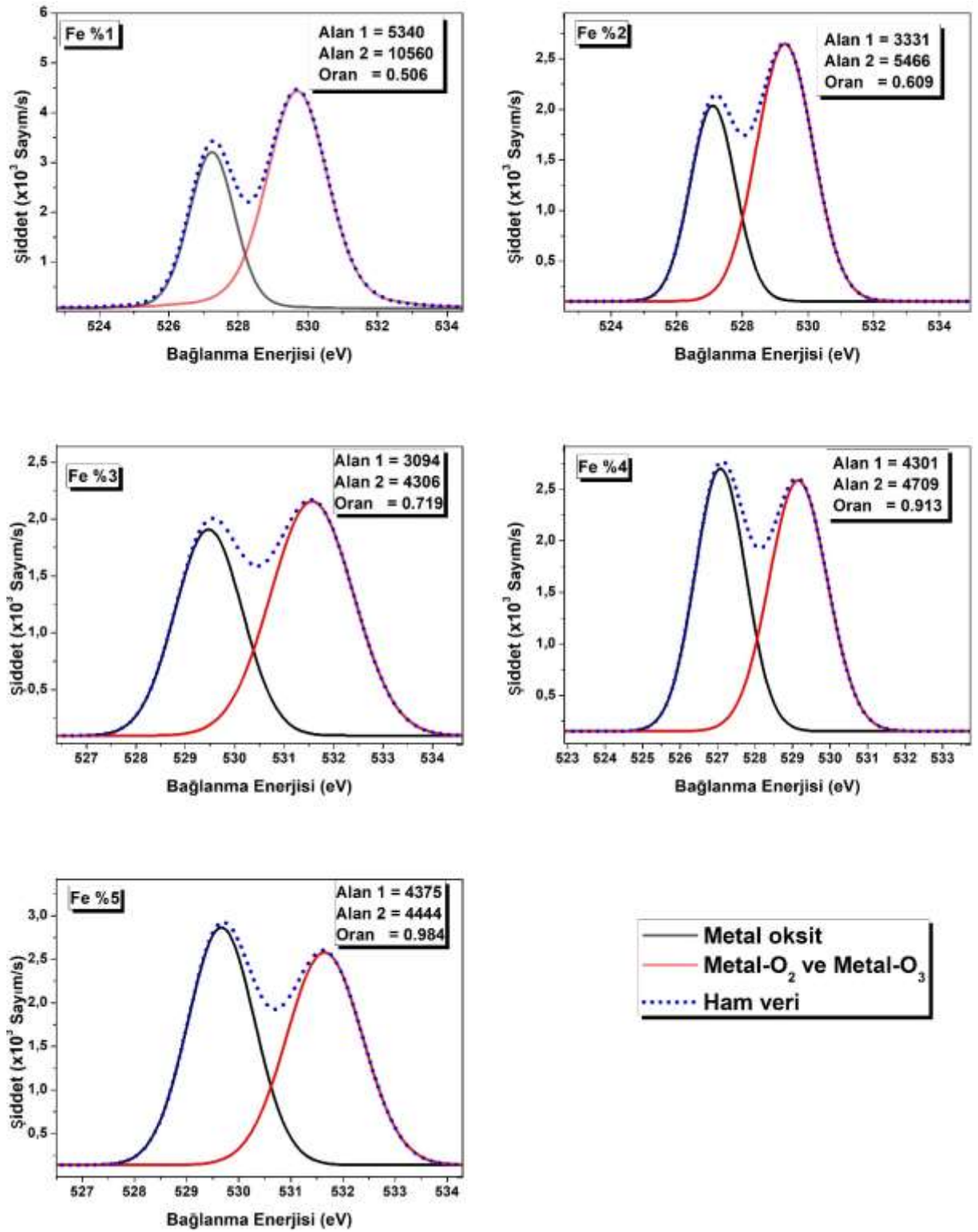


Şekil 50. Fe katkılı CdO ince filmlerinin 705-727 eV aralığında özel tarama XPS spektrumları

Hem teorik olarak planlanan katkılama yüzdelерinin deneysel olarak test edilmesi hem de yapı içerisinde var olan diğer elementlerin atomik yüzdelерinin belirlenmesi amacıyla, tüm numunelerin XPS genel tarama spektrumları CasaXPS yazılımı (Deneme sürümü) yardımıyla analiz edilmiş ve yapıdaki tüm elementlerin atomik yüzdeleri hesaplanarak Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 21. Fe katkılı CdO ince filmlerinde yer alan elementlerin atomik yüzdeleri

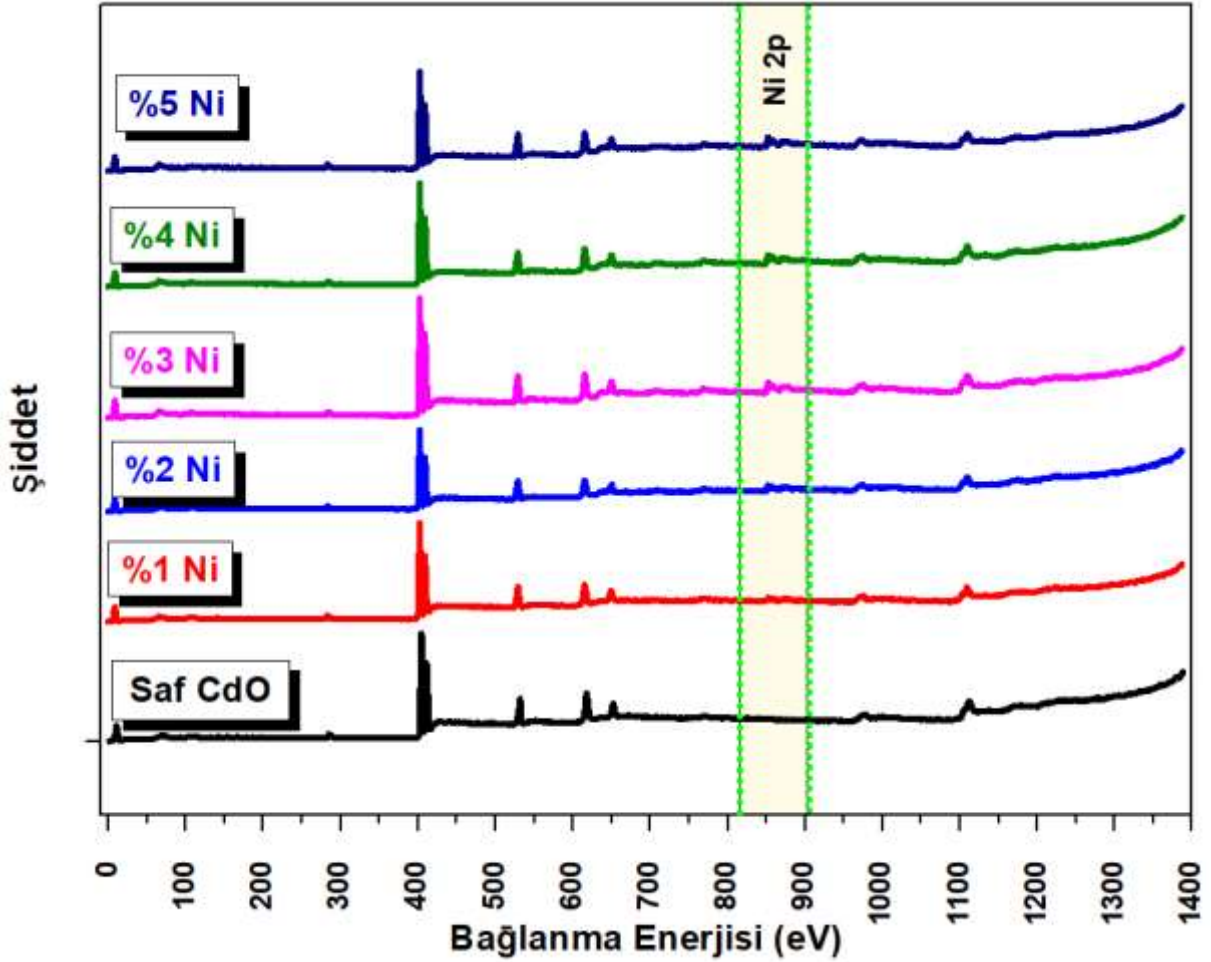
Teorik Fe katkılama Oranı (%)	1	2	3	4	5
Element	Atomik yüzde (%)				
O	39.390	46.226	46.032	47.160	46.048
C	21.300	16.689	20.513	17.301	19.319
Cd	38.220	34.467	30.291	31.065	29.371
Fe	1.090	2.618	3.164	4.473	5.262



Şekil 51. Fe katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama XPS spektrumları

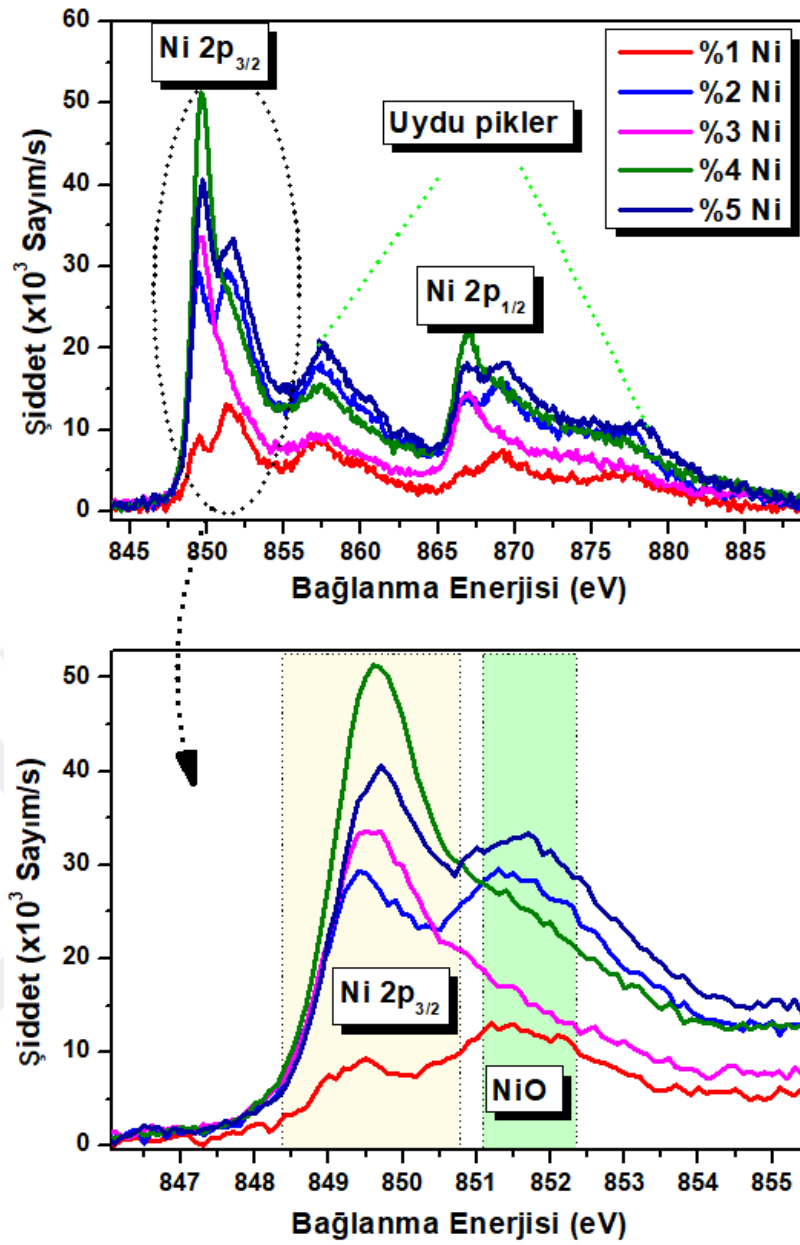
Ni katkılı CdO ince filmlerinin XPS analizleri

Ni katkılı CdO ince filmlerin ve saf CdO ince filminin genel XPS spektrumları Şekil 52’de verilmiştir. Şekil 46 ve 49’un üzerlerinde C1s, Cd3d (3/2 ve 5/2), O1s ve diğer karakteristik pikler belirlendiğinden, bu şekil üzerinde sadece yapıda bulunan Ni elementine ait karakteristik pik bölgesi sarı renkle gösterilmiştir.



Şekil 52. Saf CdO ve Ni katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS spektrumları

Fe katkılı örneklerin analizlerinde kullanılan aynı sistematik işlemler Ni katkılı CdO ince filmleri içinde uygulanmıştır ve Ni elementine ait 2p piklerinin özel tarama spektrumları ve O1s piklerinin detaylı grafikleri sırasıyla Şekil 53 ve 54’de verilmiştir. Ni katkılı ince filmlerde $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ bileşiğine ek olarak NiO bileşiği de olduğu XRD analizlerinden ortaya konulmuştu. Bu nedenle Ni elementine ait özel tarama spektrumunun alt kısmında bu spektrumun 845-890 eV aralığındaki genişletilmiş grafiği verilerek, NiO bileşiğinin yapıdaki varlığının daha açık bir şekilde görülmesinin sağlanması amaçlanmıştır.

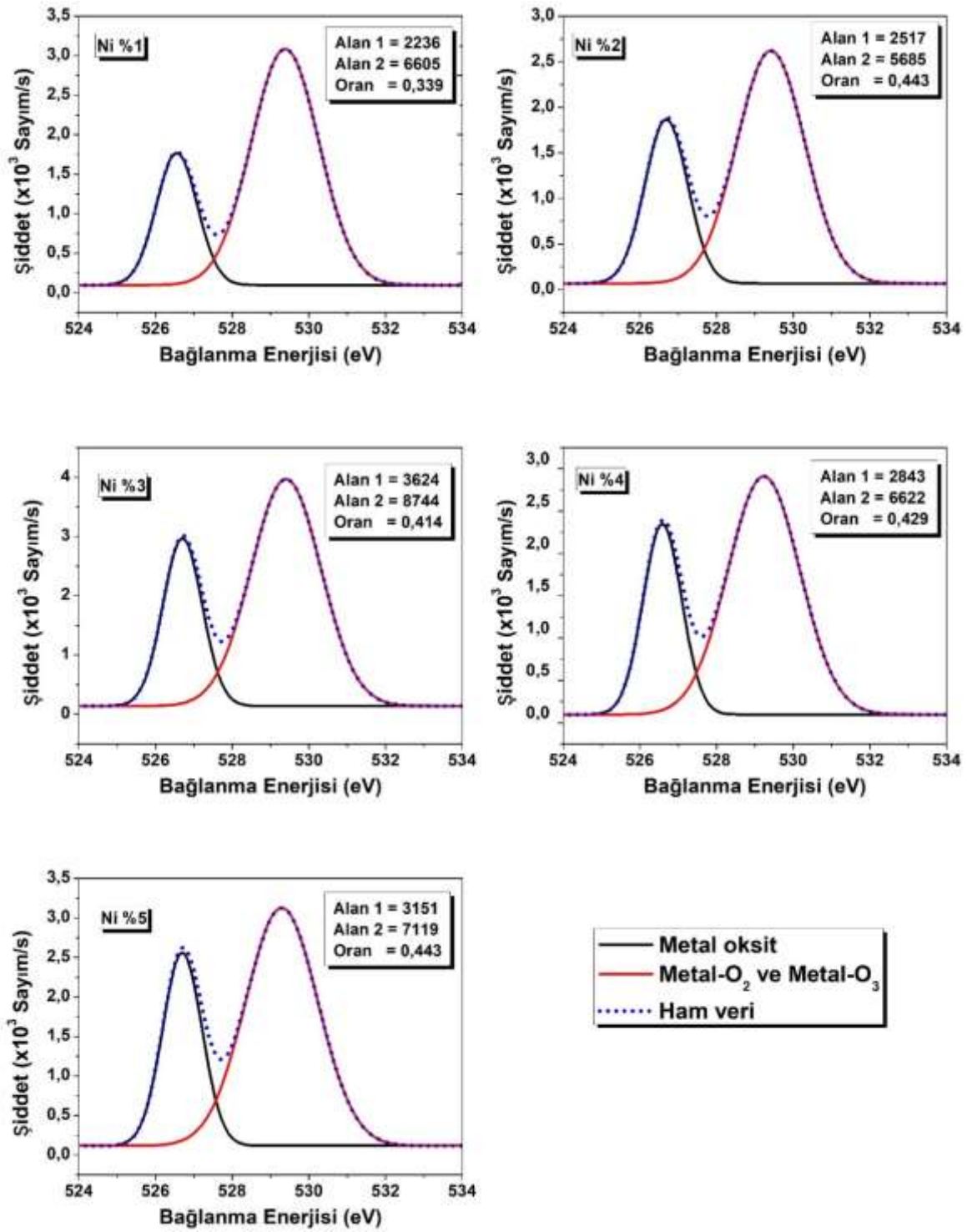


Şekil 53. Ni katkılı CdO ince filmlerinin 845-890 eV aralığında özel tarama XPS spektrumları

Ni katkılı CdO ince filmlerinin XPS genel tarama spektrumlarından, yapıda var olan elementlerin teorik Ni katkılama yüzdelere karşın atomik yüzdeleri Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 22. Ni katkılı CdO ince filmlerinde yer alan elementlerin atomik yüzdeleri

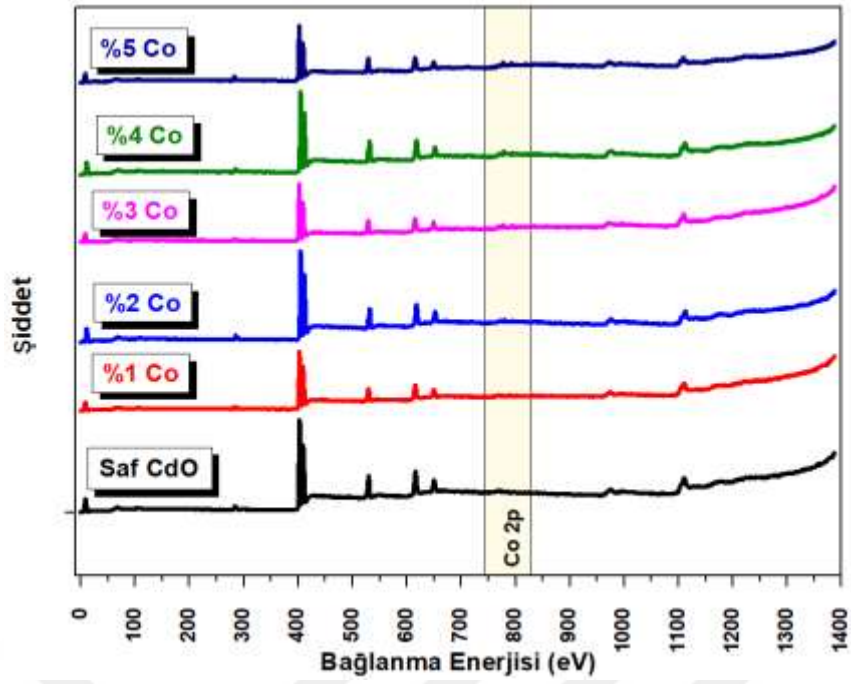
Teorik Ni katkılama Oranı (%)	1	2	3	4	5
Element	Atomik yüzde (%)				
O	42,185	46,400	45,302	52,760	43,967
C	22,190	20,134	18,607	26,050	22,936
Cd	34,191	31,098	32,841	16,700	29,792
Ni	1,434	2,369	3,250	4,500	3,305



Şekil 54. Ni katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama XPS spektrumları

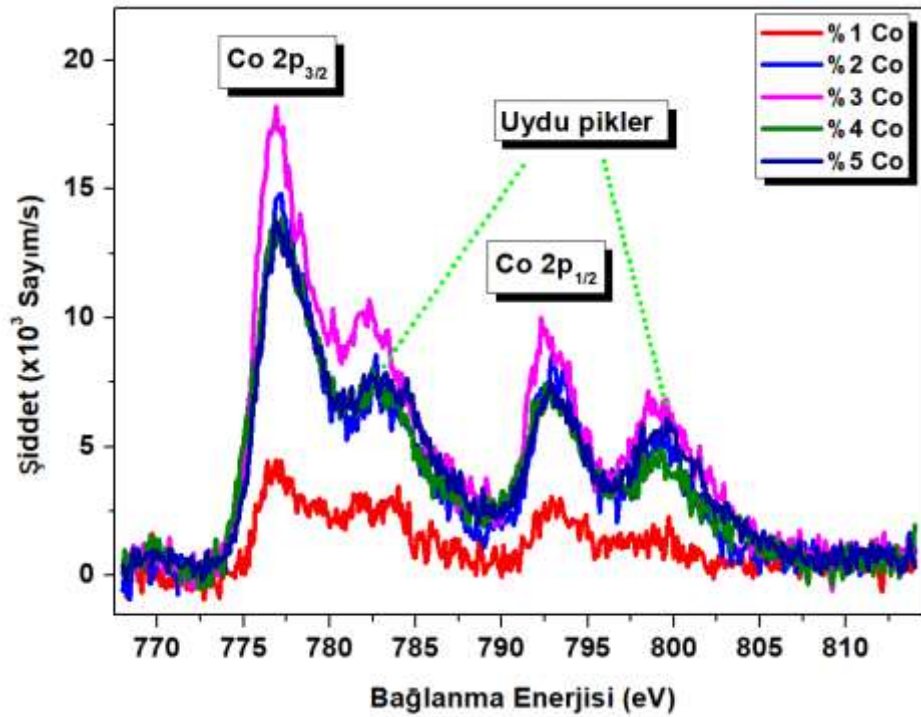
Co katkılı CdO ince filmlerinin XPS analizleri

Co katkılı CdO ince filmlerin ve saf CdO ince filminin genel XPS spektrumları Şekil 55’de verilmiştir. 46 ve 49 şekillerinin üzerlerinde C1s, Cd3d (3/2 ve 5/2), O1s ve diğer karakteristik pikler belirlendiğinden, bu şekil üzerinde sadece yapıda bulunan Co elementine ait karakteristik pik bölgesi sarı renkle gösterilmiştir.



Şekil 55. Saf CdO ve Co katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS spektrumları

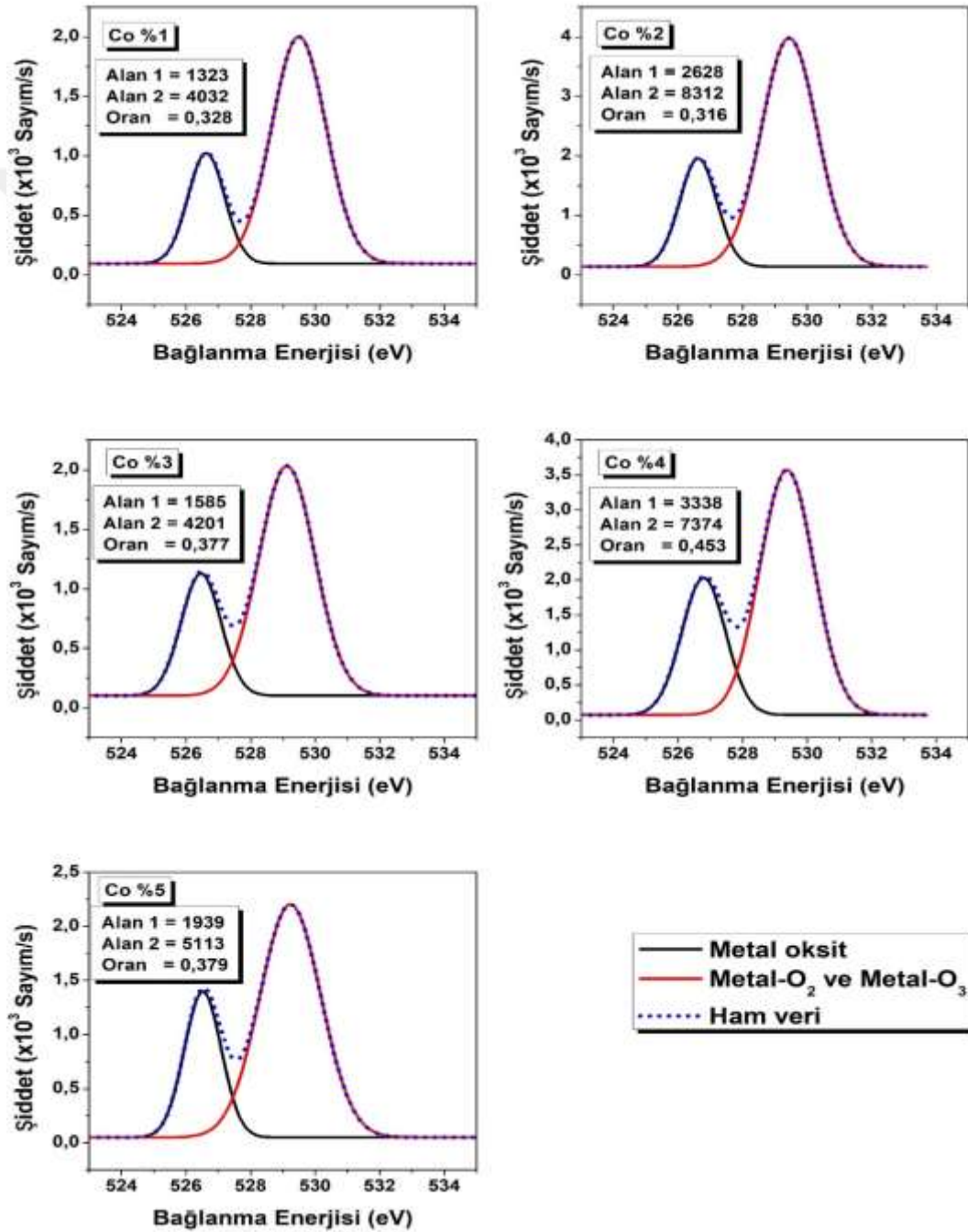
Co katkılı CdO ince filmlerinin Co2p pikine ait özel XPS tarama spektrumları katkılama yüzdesinin fonksiyonu olarak Şekil 56 'da verilmiştir. Ayrıca yapıda var olan elementlerin atomik yüzdeleri Tablo 22'de verilmiştir. Bu filmlerin O1s piklerinin katkılamaya bağlı değişimleri de Şekil 57 'de gösterilmiştir



Şekil 56. Co katkılı CdO ince filmlerinin 765-820 eV aralığında özel tarama XPS spektrumları

Tablo 23. Co katkılı CdO ince filmlerinde yer alan elementlerin atomik yüzdeleri

Teorik Co katkılama Oranı (%)	1	2	3	4	5
Element	Atomik yüzde (%)				
O	42,914	41,762	44,410	44,101	39,401
C	22,161	21,813	19,351	21,410	30,913
Cd	34,540	35,461	34,390	32,855	26,969
Co	0,385	0,965	1,848	1,634	2,717

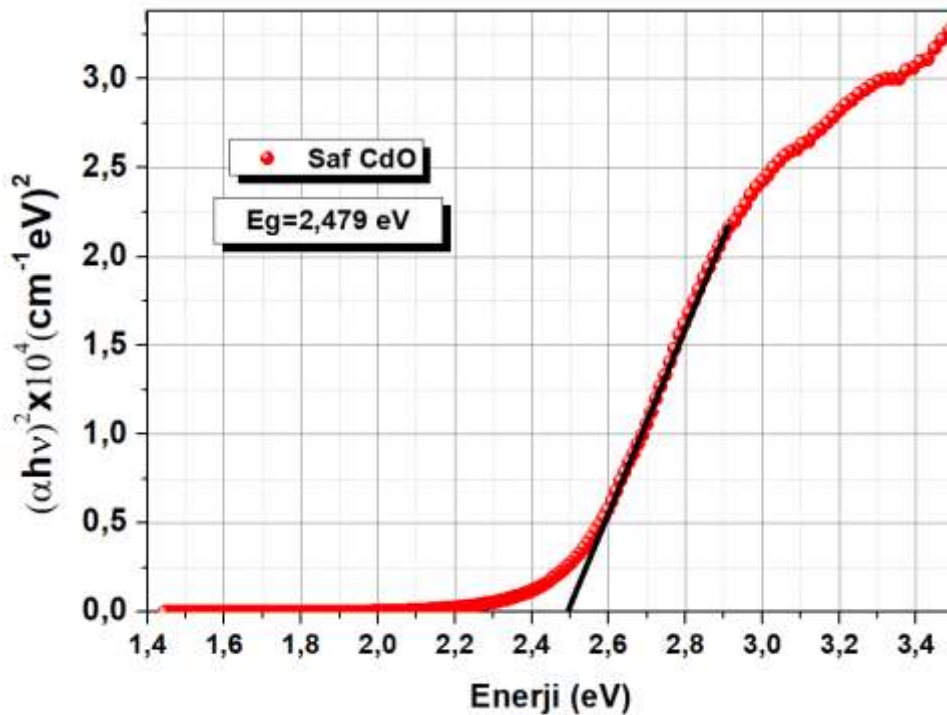


Şekil 57. Co katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama XPS spektrumları

UV-VIS-NIR Analizleri

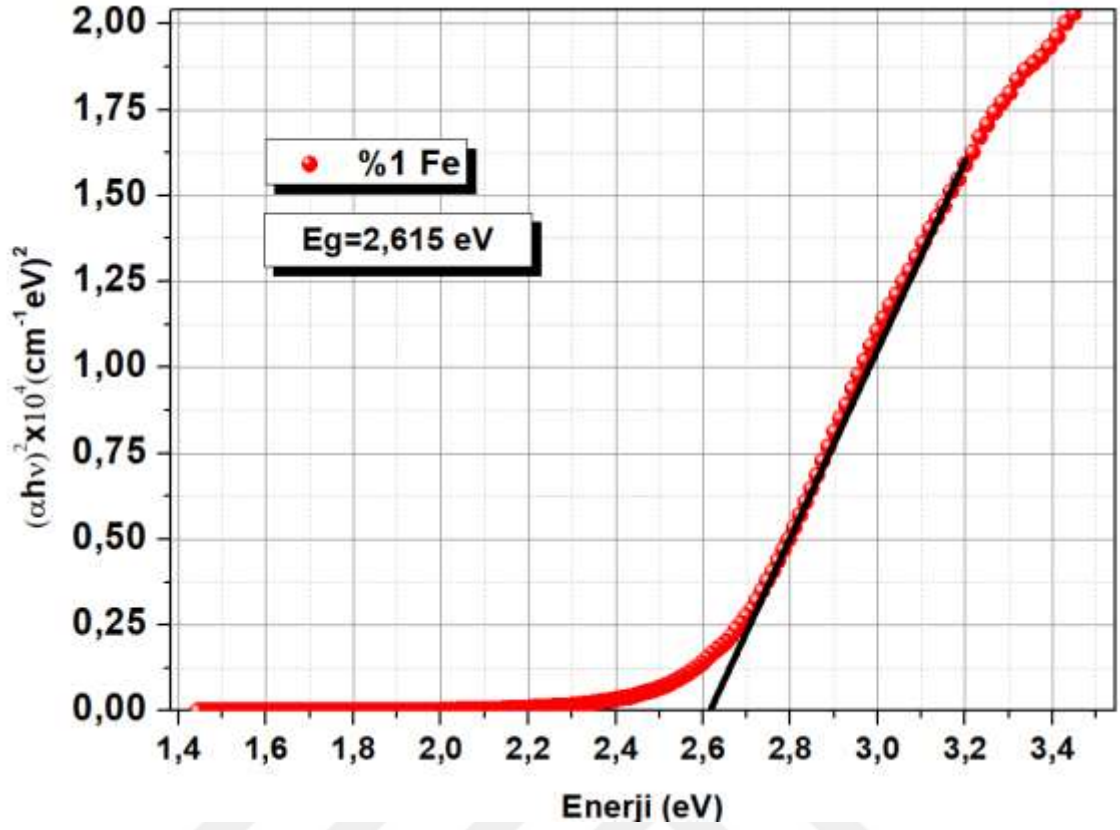
Çalışmada üretilen saf ve katkılı CdO ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi amacıyla, DAYTAM bünyesinde bulunan UV-VIS-NIR spektrometresi yardımıyla filmlerin soğurma ölçümleri alınmıştır. 300 ile 1100 nm arasında alınan soğurma spektrumları TAUC metodu kullanılarak analiz edilmiştir. 2.6 eşitliği ile verilen $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$ bağıntısından yola çıkarak doğrudan izinli geçişleri hesaplayabilmek adına n değeri 1/2 alınmıştır. Dolayısıyla soğurma sonuçları, $(\alpha h\nu)^2$ (cm⁻¹eV)² niceliğinin, foton enerjine bağlı analiz sonuçları şeklinde verilmiştir. Böyle bir yöntemle elde edilen grafiklerde kesin artış ve azalışlar gözlemlenebilmektedir. Bu keskin artışlar malzemenin yapısında bulunan bileşenlerin soğurma kıyılarına yakın bölgelerde meydana geleceğinden, bu ani artışın olduğu bölgeye lineer fit atıldığı zaman, bu fitin enerji eksenini kestiği nokta malzemenin yasak enerji aralığını vermektedir. Literatürde, CdO ince filmlerinin direk geçişli yasak enerji aralıkları 2,2-2,8 eV arasında olduğu birçok çalışma tarafından bildirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada üretilen ince filmlerin de soğurma sonuçları 1,4- 3,5 eV aralığında incelenmiştir. Enerjiye bağlı soğurma analizlerinden elde edilen değişimler Şekil 4.30- 4.45 arasında verilmiştir. Bu şekillerin tümünde, soğurma değerlerinde meydana gelen ani artış bölgesine uygulanan lineer fit çizgileri siyah renkle gösterilmiş olup, bu lineer çizgilerinin enerji eksenini kestiği noktalar (malzemelerin yasak enerji aralık değerleri; E_g (eV)) her bir şekil üzerinde verilmiştir.

Saf CdO ince filminin UV-VIS-NIR analizi

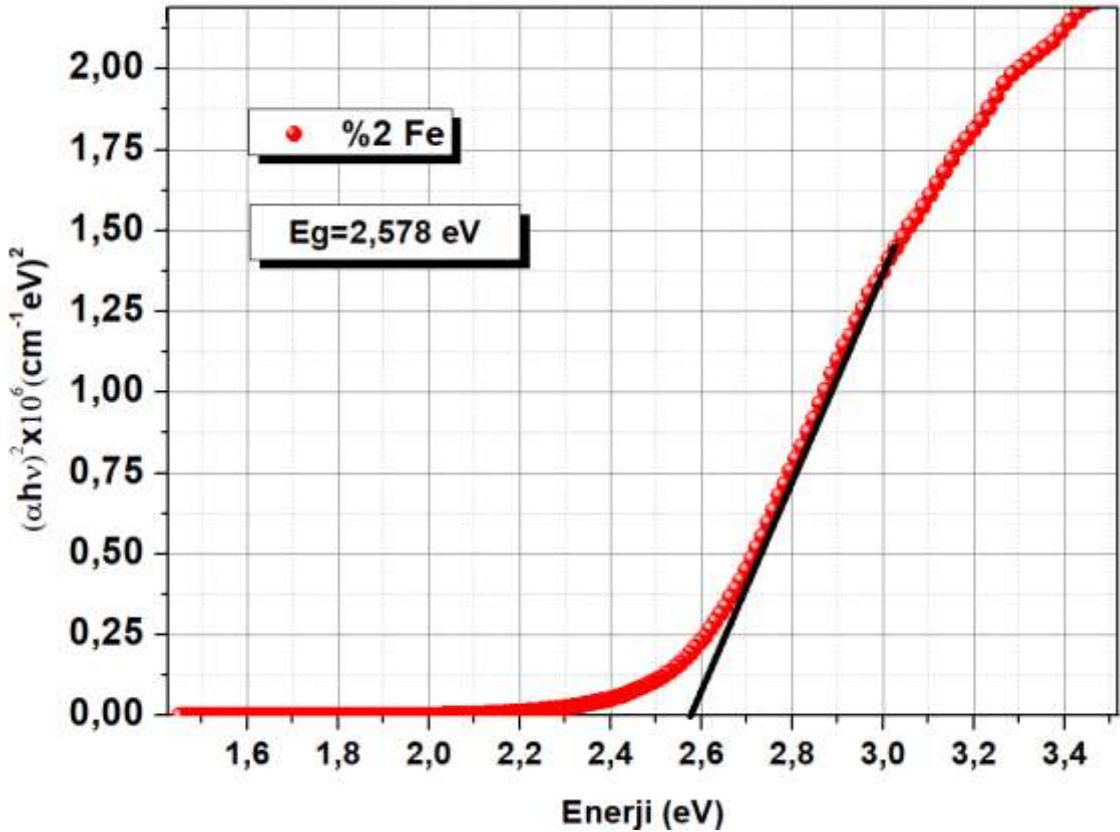


Şekil 58. Saf CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

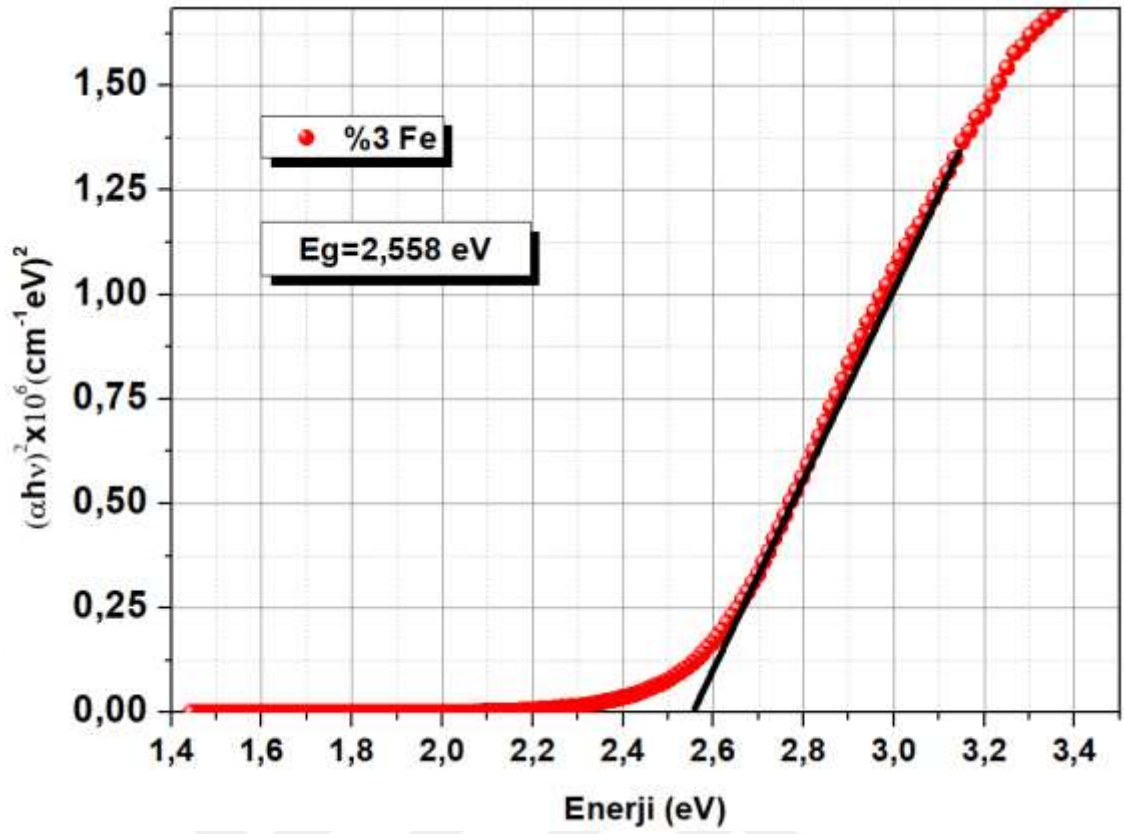
Fe Katkılı CdO İnce Filmlerinin UV-VIS-NIR Analizleri



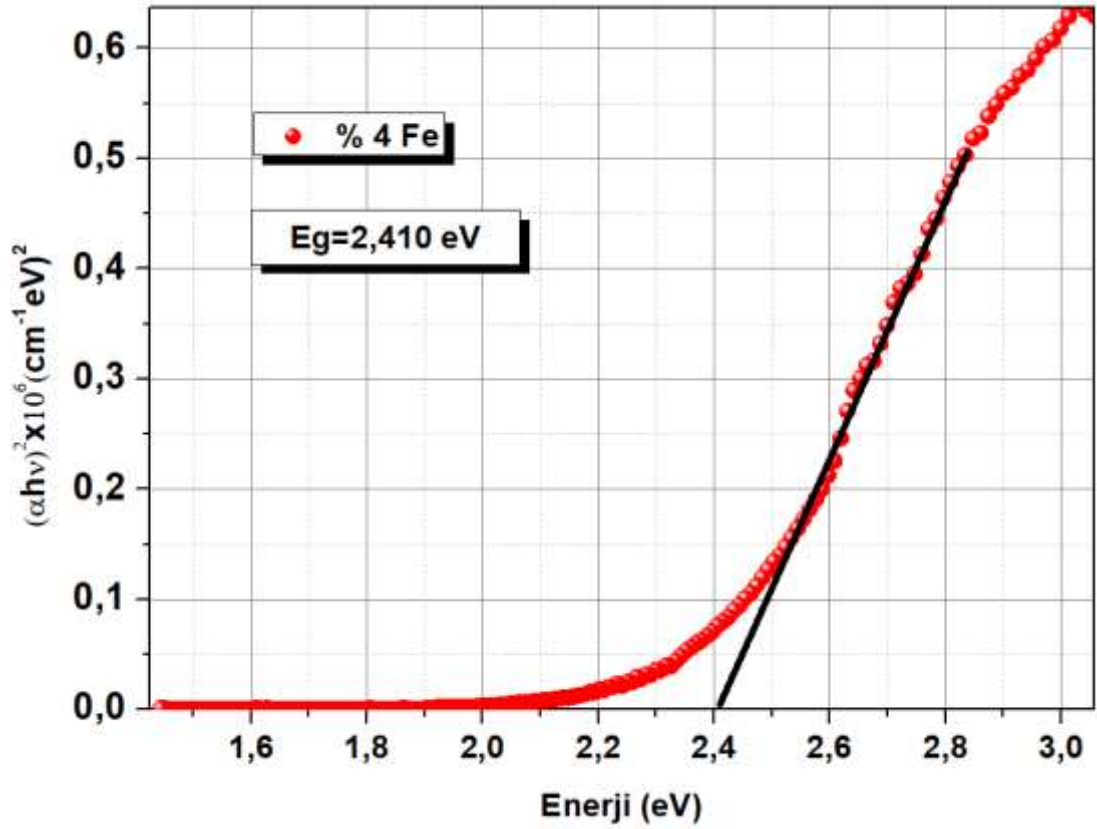
Şekil 59. %1 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



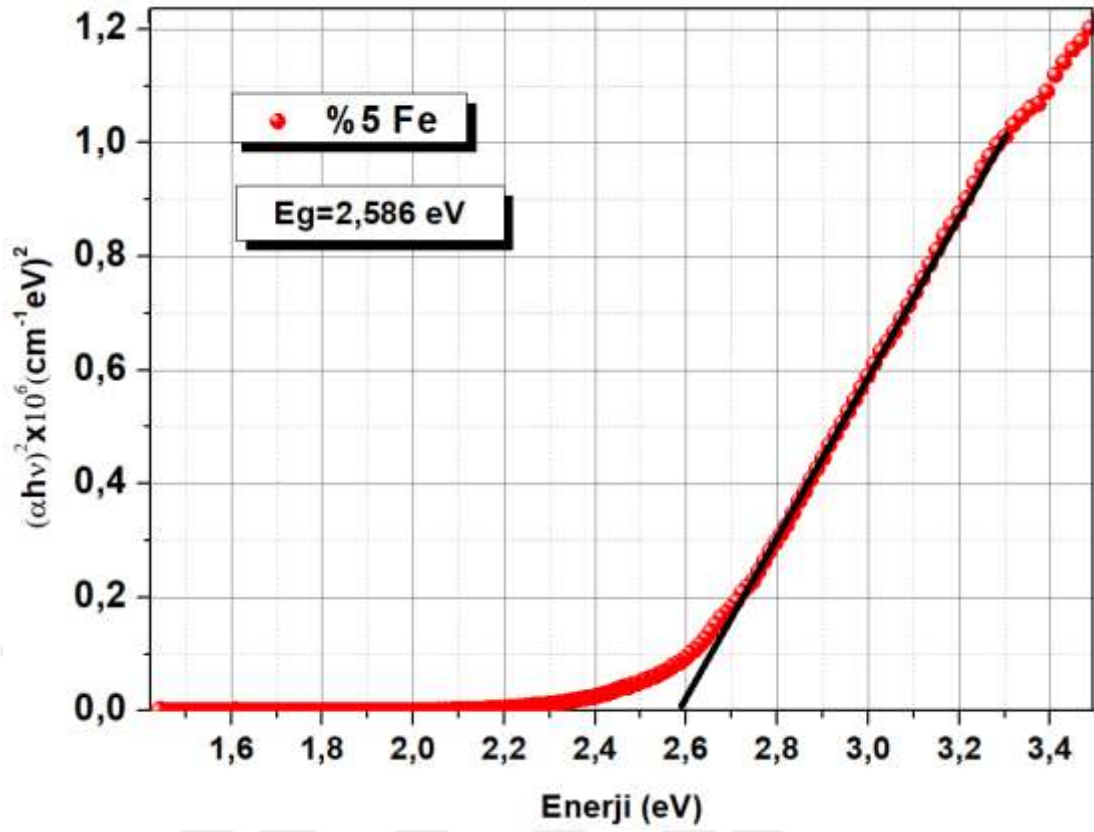
Şekil 60. %2 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



Şekil 61. %3 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

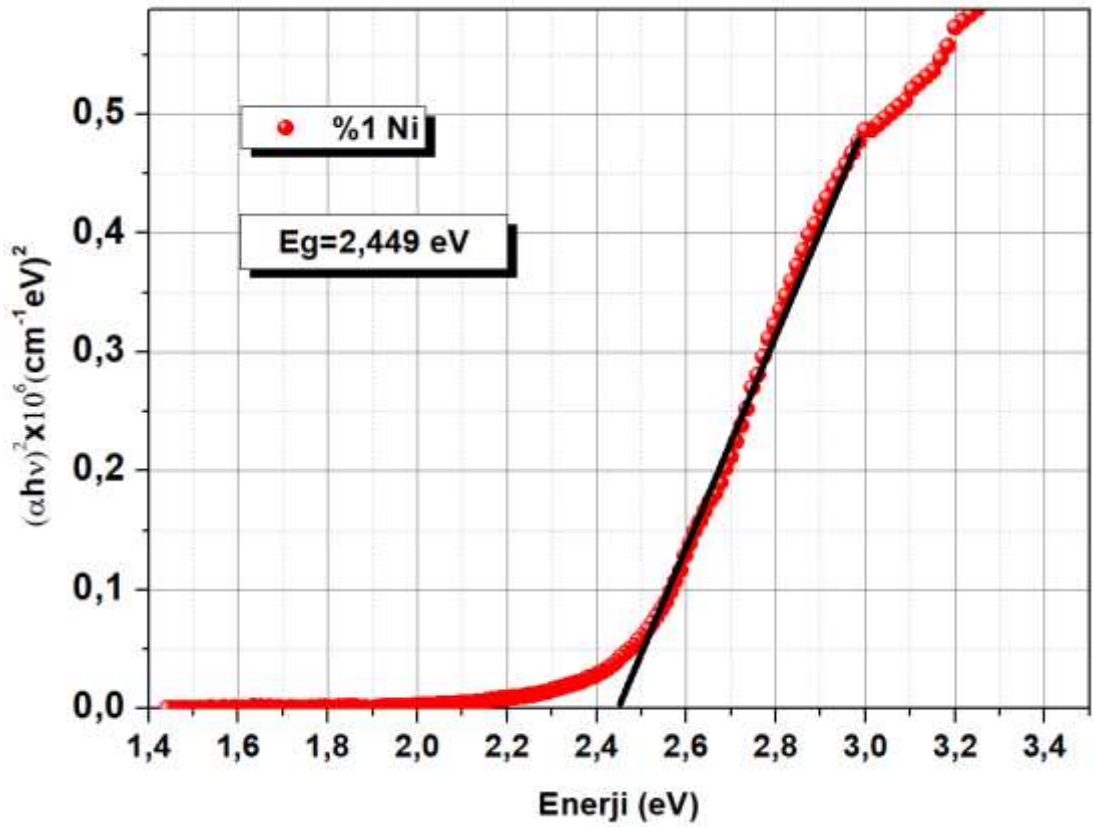


Şekil 62. %4 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

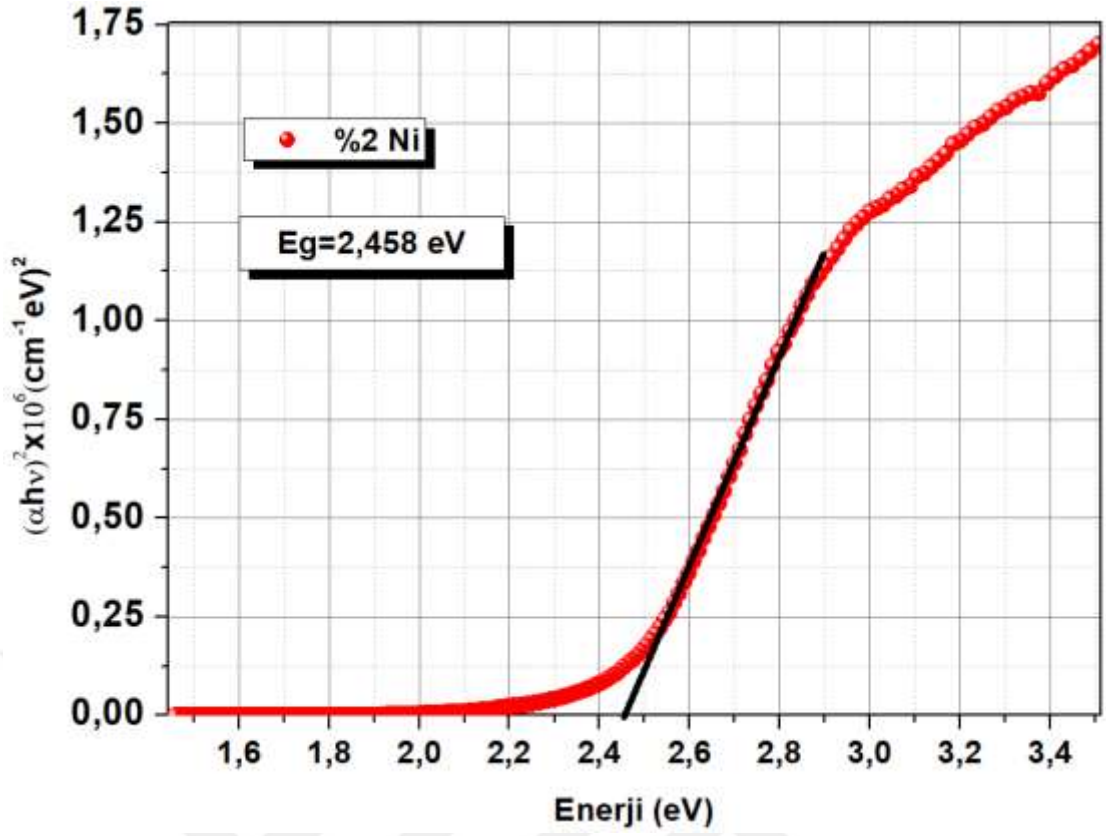


Şekil 63. %5 Fe katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

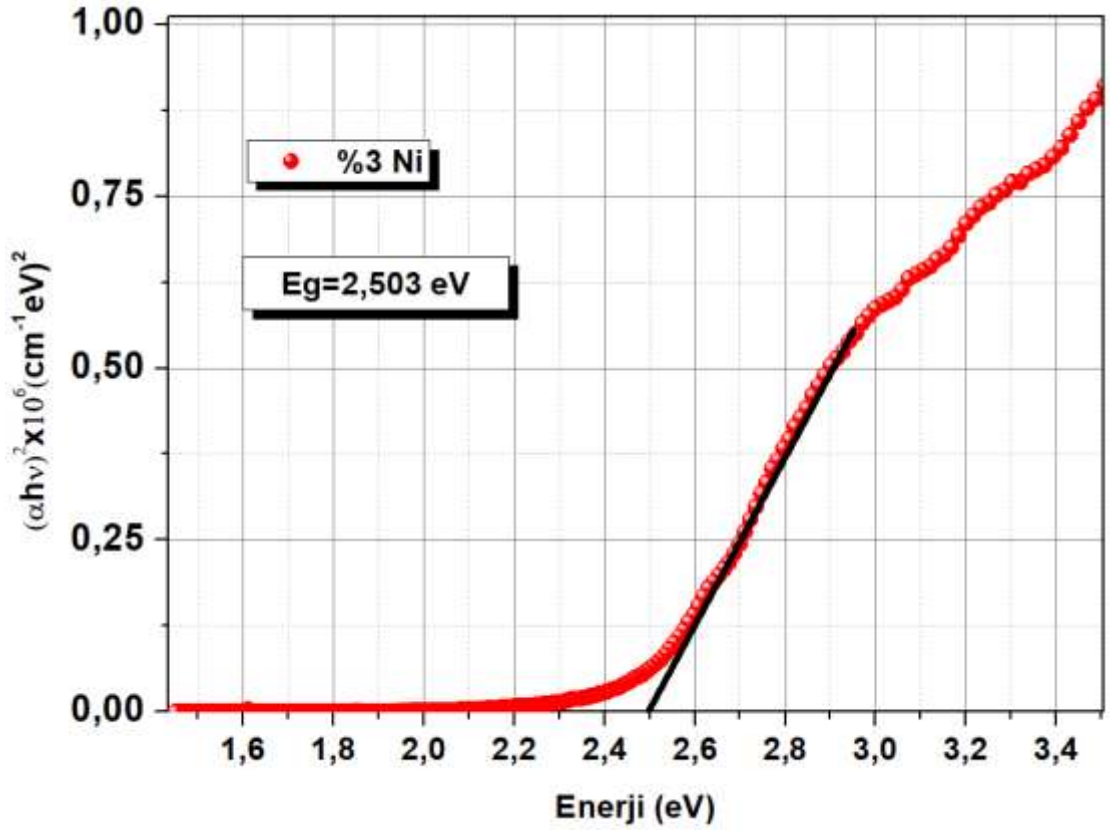
Ni katkılı CdO ince filmlerinin UV-VIS-NIR analizleri



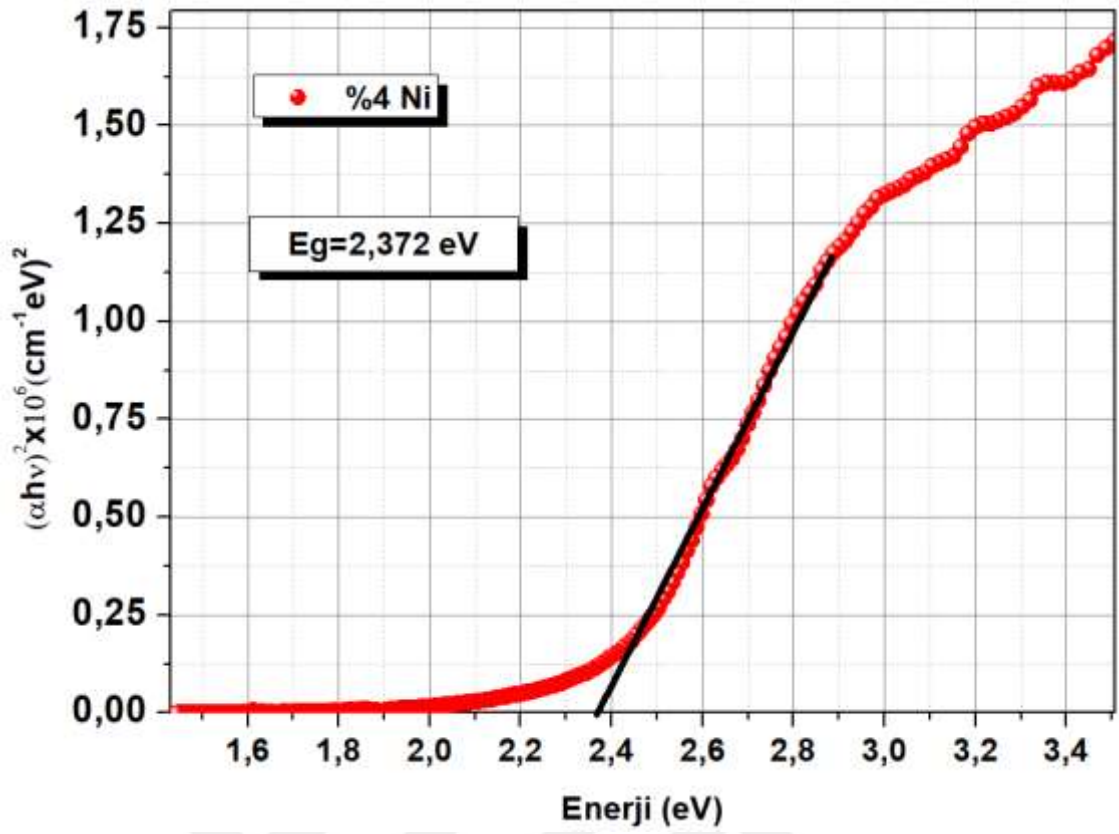
Şekil 64. %1 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



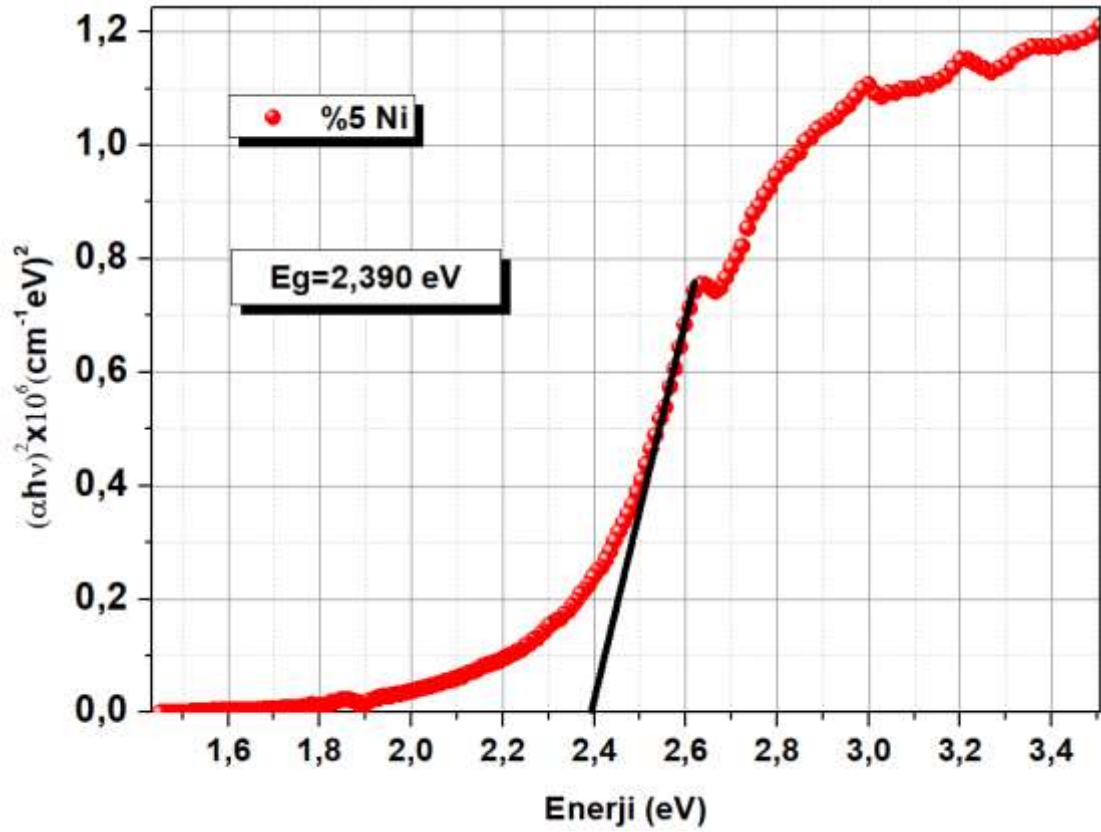
Şekil 65. %2 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



Şekil 66. %3 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

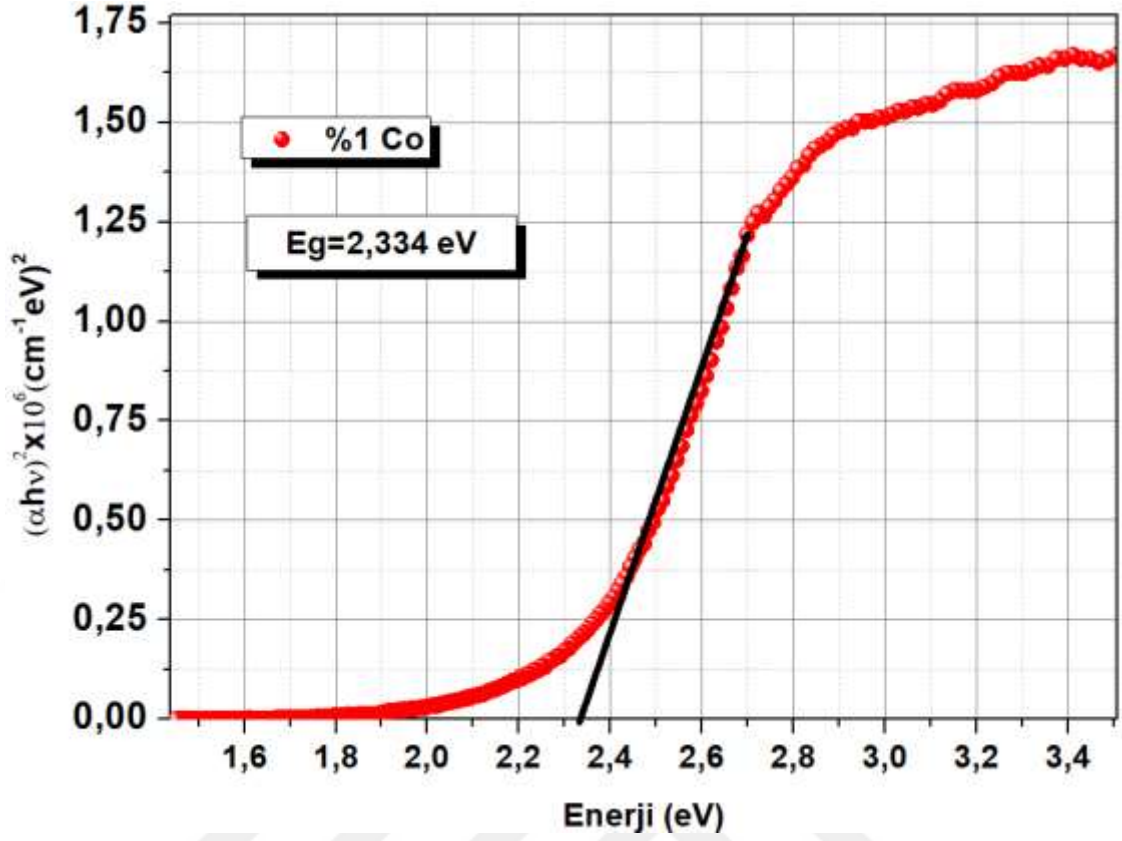


Şekil 67. %4 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

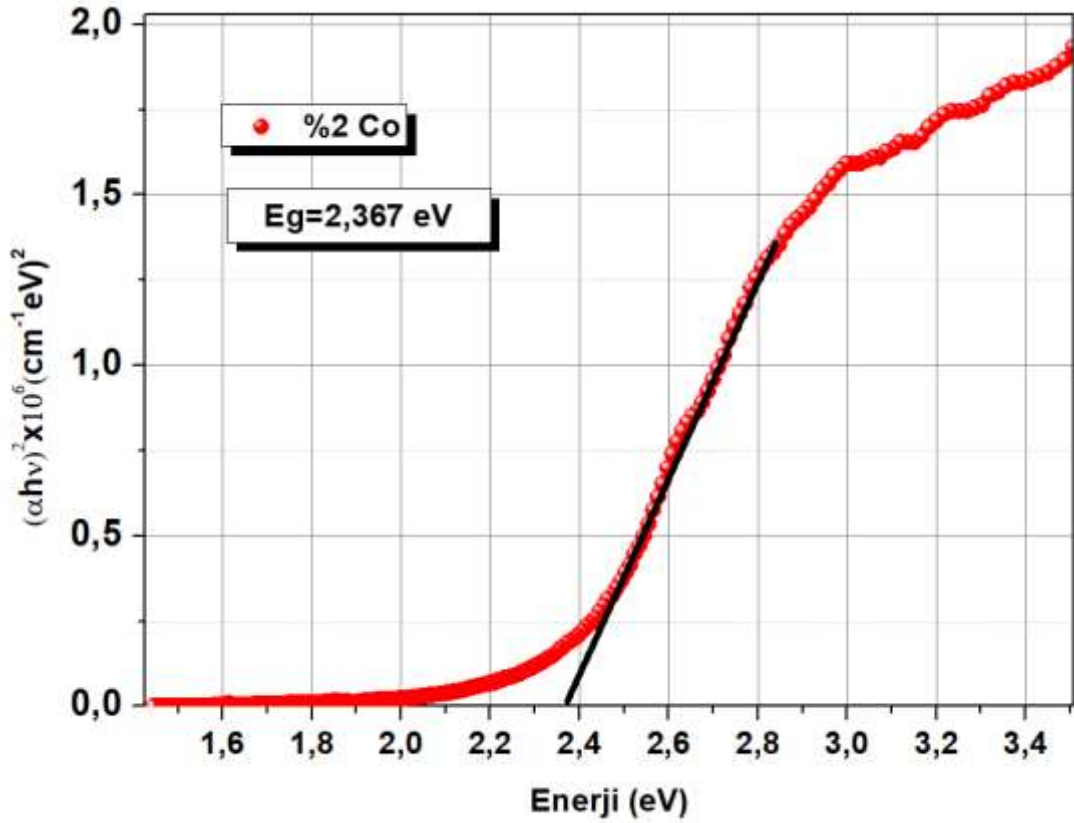


Şekil 68. %5 Ni katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

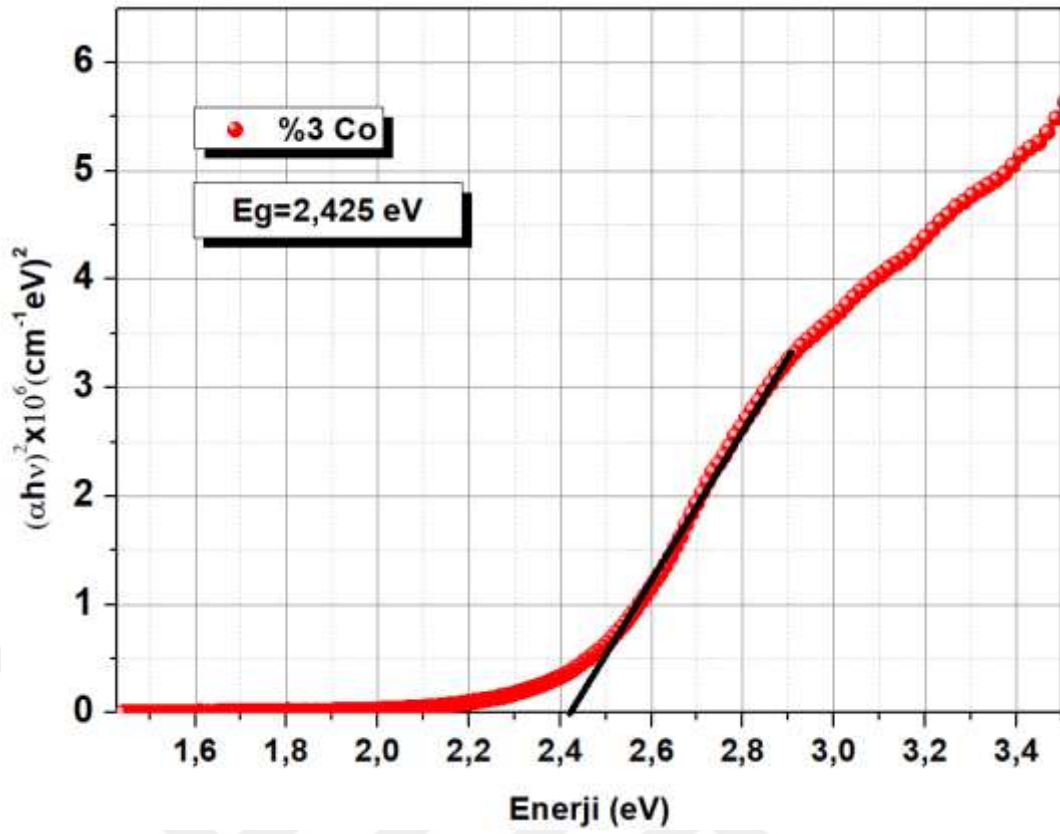
Co katkılı CdO ince filmlerinin UV-VIS-NIR analizleri



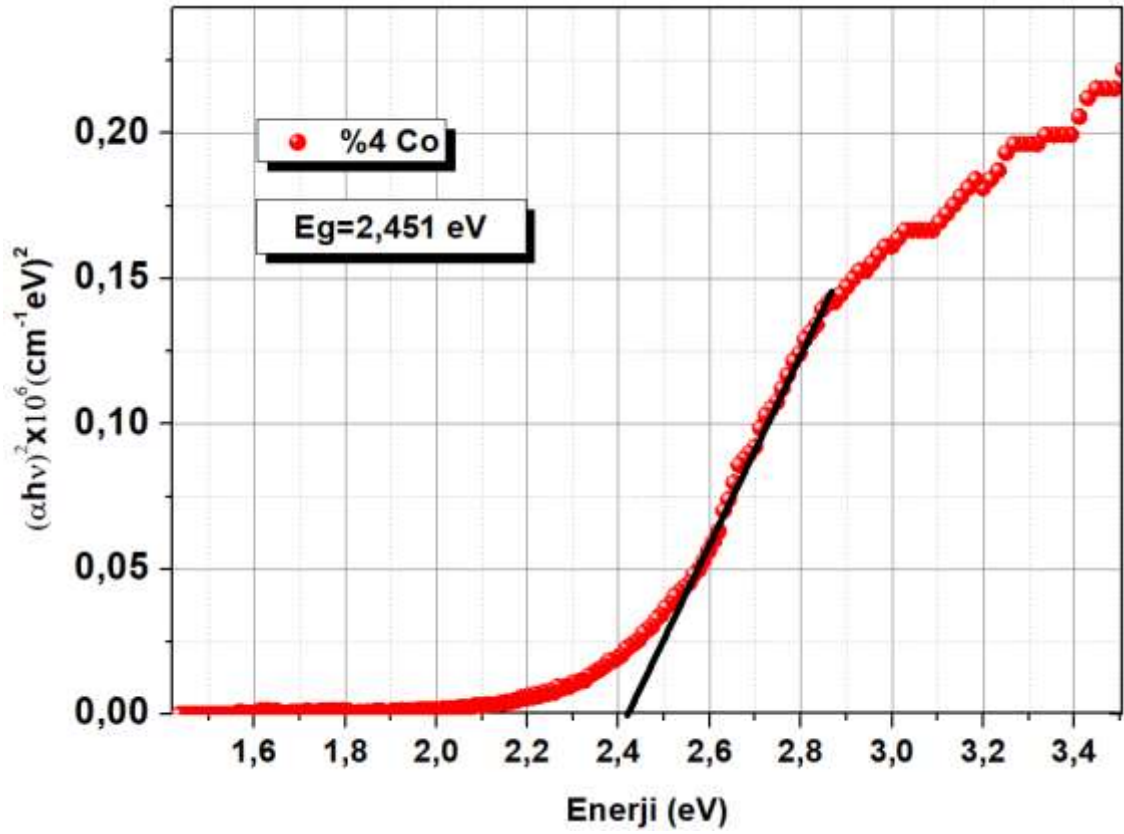
Şekil 69. %1 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



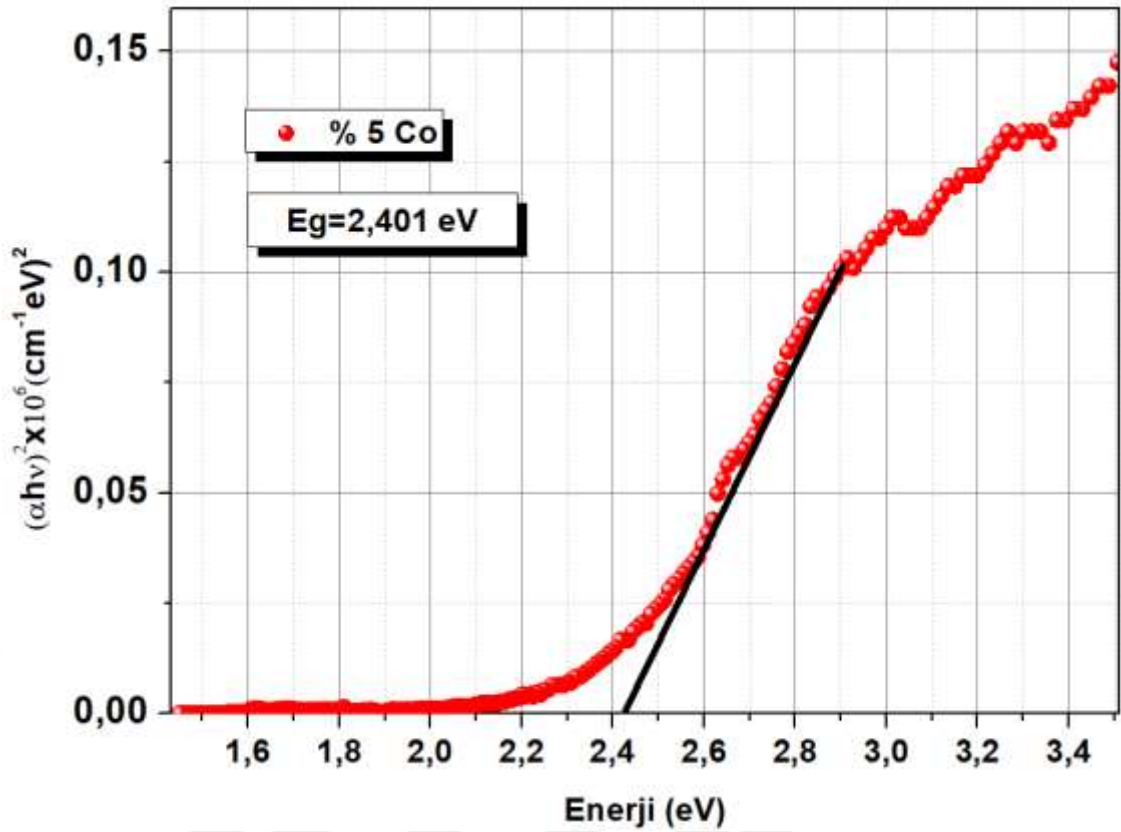
Şekil 70. %2 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



Şekil 71. %3 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



Şekil 72. %4 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi



Şekil 73. %5 Co katkılı CdO ince filminin 1,4-3,5 eV aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

Hall Analizleri

Sprey piroliz sistemi kullanılarak büyütülen saf ve katkılı CdO ince filmlerinin, özdirençlerin, hall katsayılarının, mobilitelerinin, taşıyıcı yoğunluklarının ve tiplerinin belirlenmesi amacıyla oda sıcaklığında Hall analizleri yapılmıştır. Analizler 4000 Gauus'luk manyetik alan içerisinde 4 nokta prob sistemi kullanılarak yapılmıştır. Numune yüzeyinde yer alan 4 nokta için R_{1234} , R_{2341} , R_{3412} ve R_{4123} dirençleri, akım-gerilim ölçümleri sonucunda elde edilmiştir. Akım-gerilim ölçümleri tüm numuneler için (-100)-(+100) μA aralığında 20 μA 'lik adım aralıklarıyla alınmıştır. Bu ölçümlerden yola çıkarak malzemelerin özdirençleri aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_1 = \frac{\pi}{\ln(2)} ft \left(\frac{R_{1234} + R_{2341}}{2} \right) \quad (4.4)$$

$$\rho_2 = \frac{\pi}{\ln(2)} ft \left(\frac{R_{3412} + R_{4123}}{2} \right) \quad (4.5)$$

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \quad (4.6)$$

Üretilen ince filmlerin Hall katsayıları (R_H), taşıyıcı yoğunlukları (n) ve mobiliteleri (μ) sırasıyla eşitlik 4.7, 4.8 ve 4.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_H = \frac{R_{12}-R_{34}}{B} \quad (4.7)$$

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad (4.8)$$

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (4.9)$$

Hall analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20’de verilmiştir.

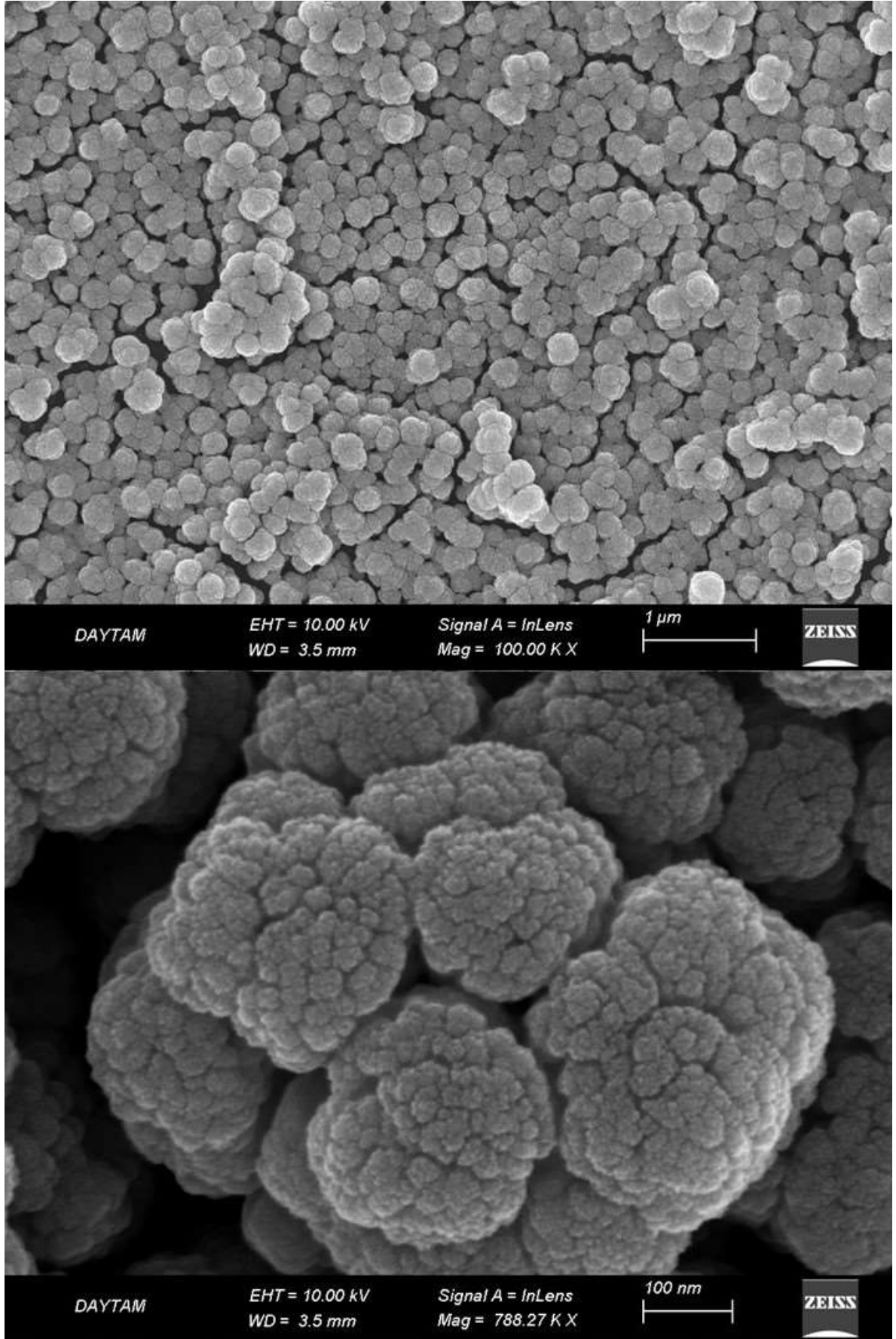
Tablo 24. Saf ve katkılı CdO ince filmlerinin Hall analiz sonuçları

Numune Adı	Özdirenç [ohm cm]	Hall Katsayısı [cm ³ /C]	Taşıyıcı Yoğunluğu [cm ⁻³]	Mobilite [cm ² /Vs]	Tipi
Saf CdO	9,69E-03	-7,11E-03	8,78E+20	0,734	n
% 1 Fe	4,07E-03	-1,58E-02	3,94E+20	3,897	n
% 2 Fe	4,27E-03	-1,86E-02	3,36E+20	4,348	n
% 3 Fe	7,48E-03	-2,69E-02	2,32E+20	3,593	n
% 4 Fe	6,12E-03	-1,93E-02	3,24E+20	3,146	n
% 5 Fe	2,45E-02	-1,85E-02	3,37E+20	0,758	n
% 1 Ni	5,40E-03	-3,26E-02	1,91E+20	6,039	n
% 2 Ni	1,47E-03	-1,69E-02	3,69E+20	11,532	n
% 3 Ni	2,27E-03	-1,65E-02	3,79E+20	7,274	n
% 4 Ni	6,48E-03	-4,21E-02	1,48E+20	6,491	n
% 5 Ni	2,84E-03	-3,64E-02	1,71E+20	12,823	n
% 1 Co	1,42E-03	-1,70E-02	3,66E+20	12,018	n
% 2 Co	4,62E-03	-5,75E-02	1,09E+20	12,451	n
% 3 Co	4,83E-03	-2,71E-02	2,31E+20	5,606	n
% 4 Co	2,46E-02	-3,94E-02	1,59E+20	1,598	n
% 5 Co	2,71E-02	-5,24E-02	1,19E+20	1,935	n

FESEM Görüntüleri

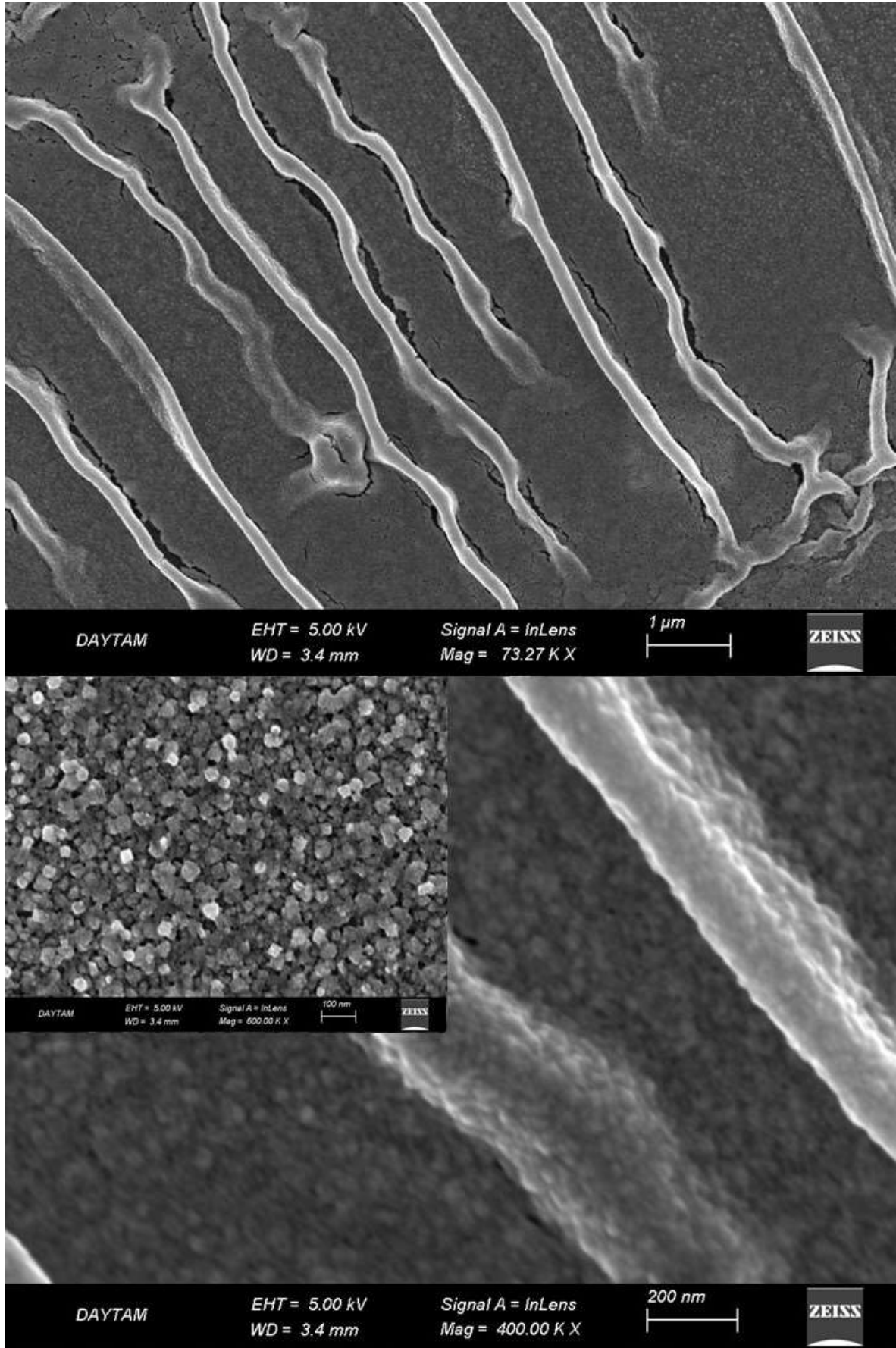
Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla FESEM görüntüleri elde alınmıştır. Tez çalışmasında verilen FESEM görüntüleri iki kısımda verilmiştir. Üst kısımlarda verilen görüntüler yüzeylerin genel morfolojisini veren ve ortalama 100000 kat büyütme değerinde elde edilen görüntülerdir. Bu görüntüler genel olarak 1 µm skalasındadır. Alt kısımlarda yer alan görüntüler ise maksimum büyütme değerinde elde edilen görüntülerdir. Bu görüntülerde skala değeri 100-200 nm arasında değişmektedir. Şekil 4.46 - 4.61 arasında saf ve katkılı (Fe, Ni ve Co) CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri verilmiştir.

Saf CdO ince filminin FESEM görüntüleri

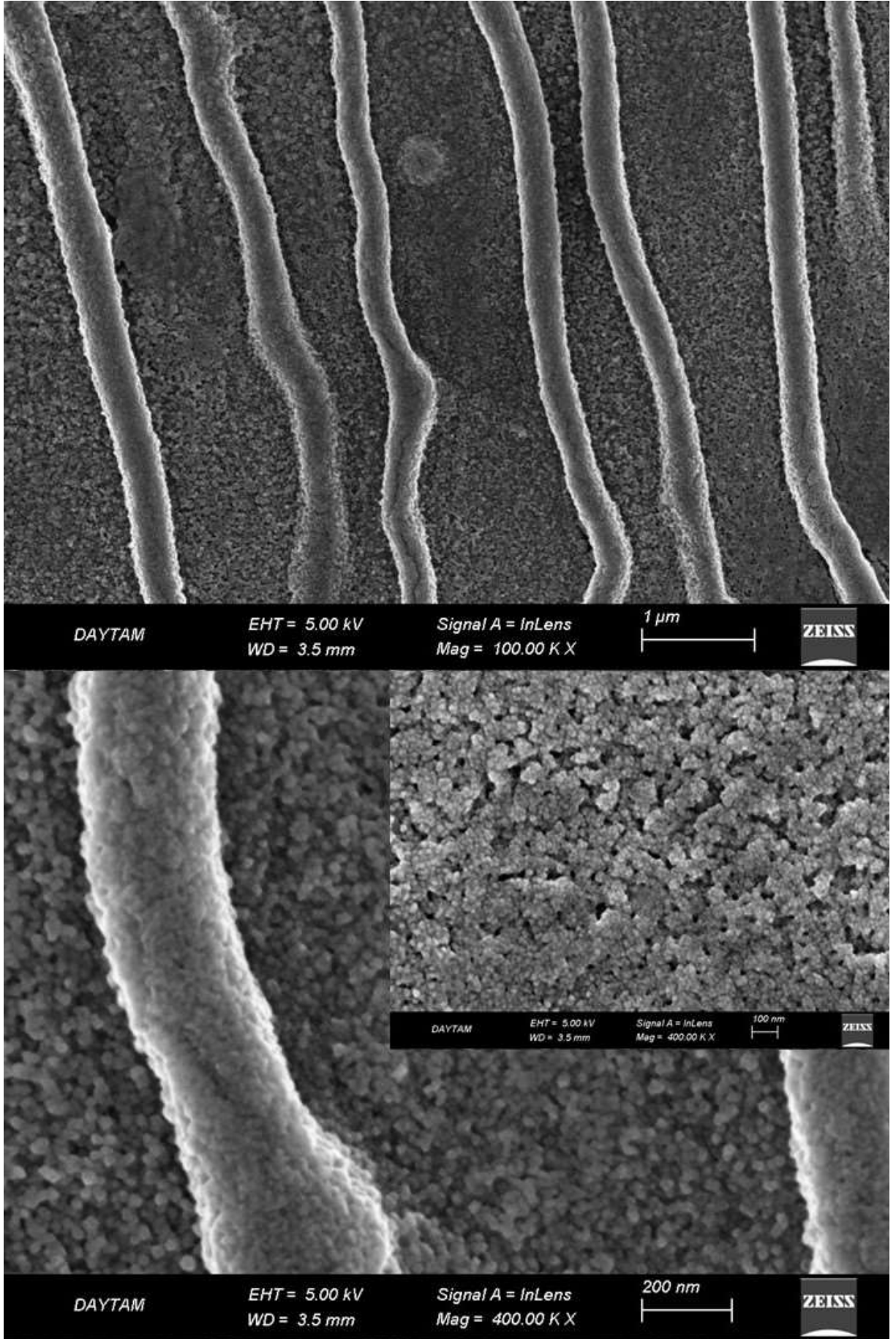


Şekil 74. Saf CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

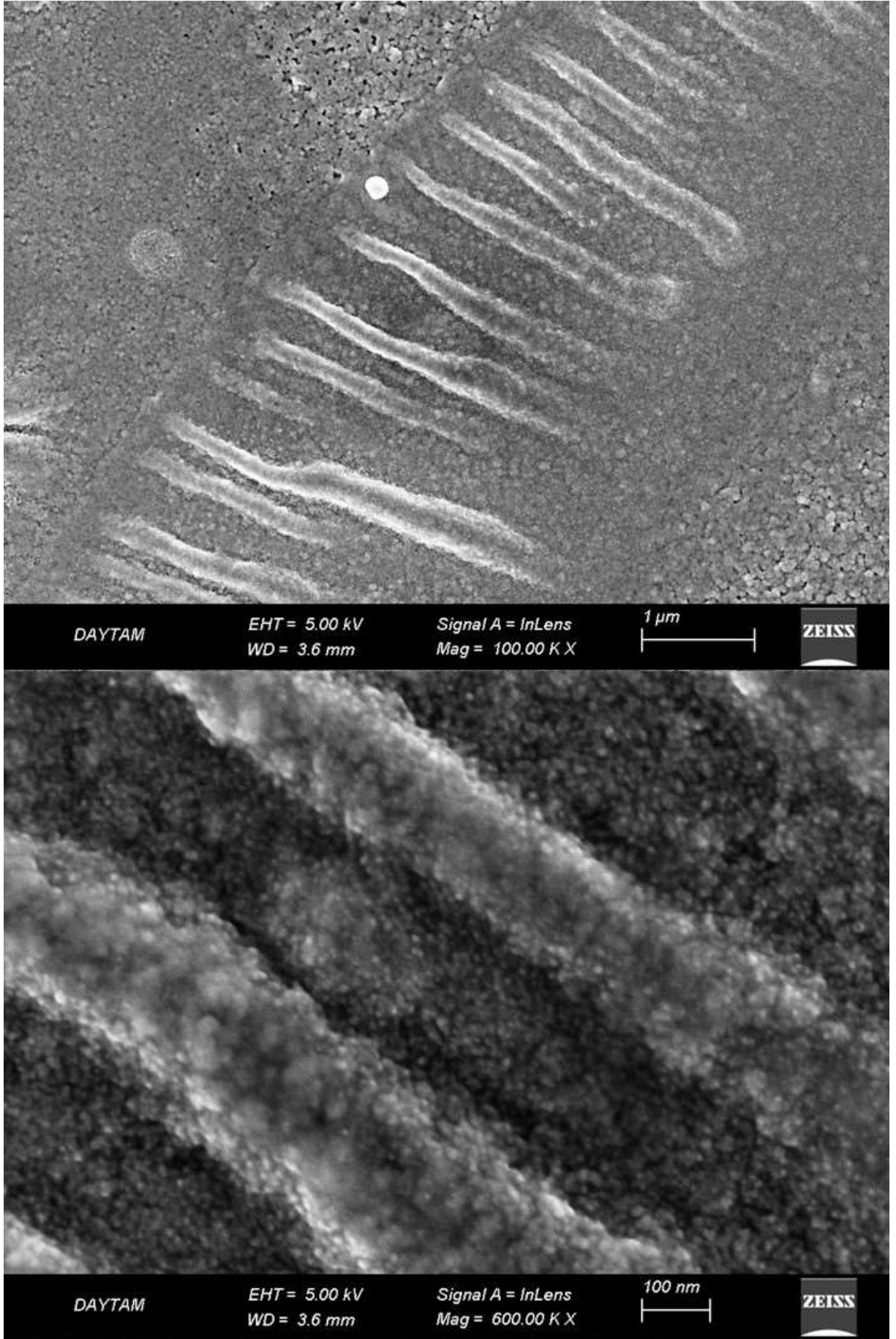
Fe katkılı CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri



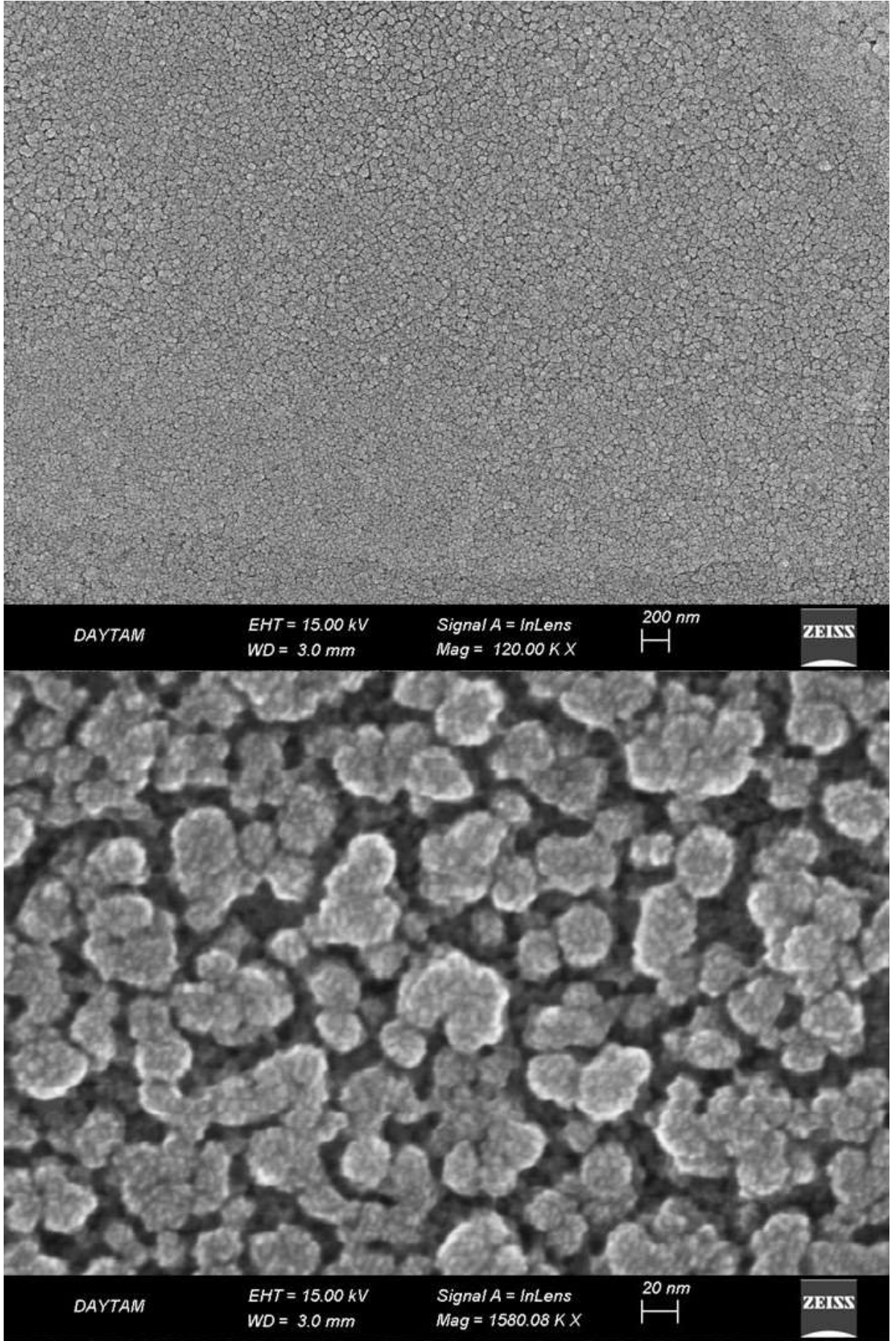
Şekil 75. %1 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



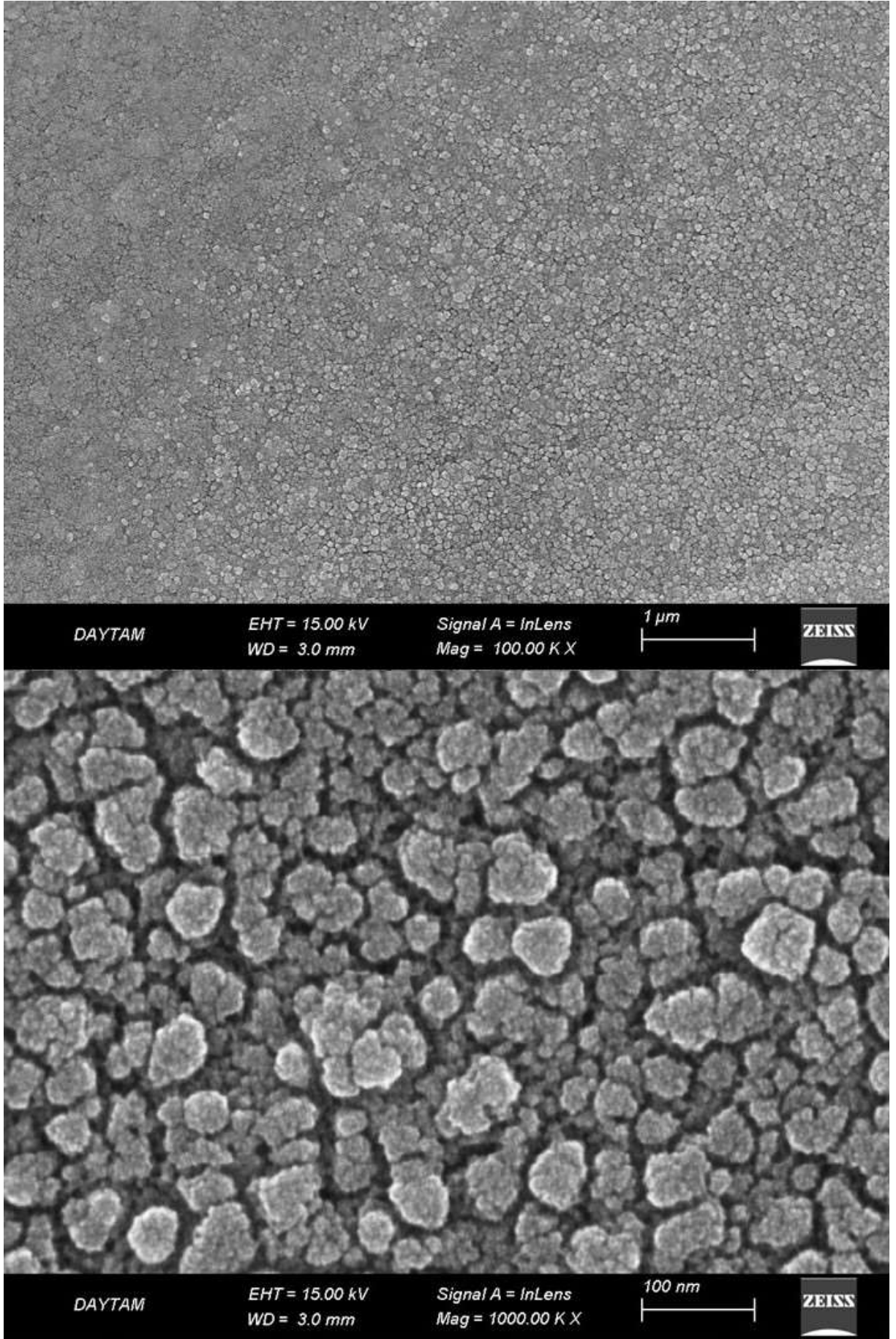
Şekil 76. %2 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



Şekil 77. %3 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

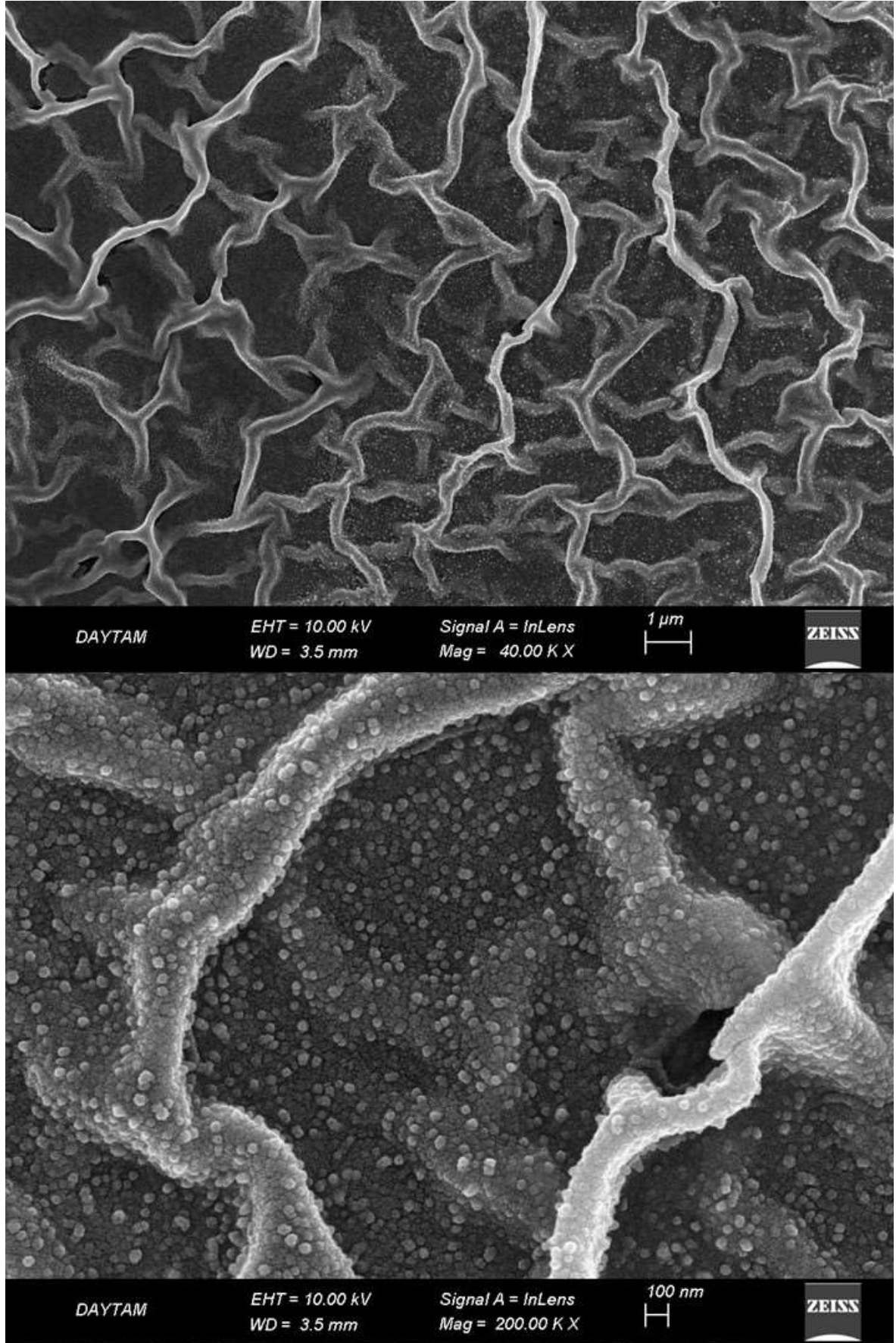


Şekil 78. %4 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

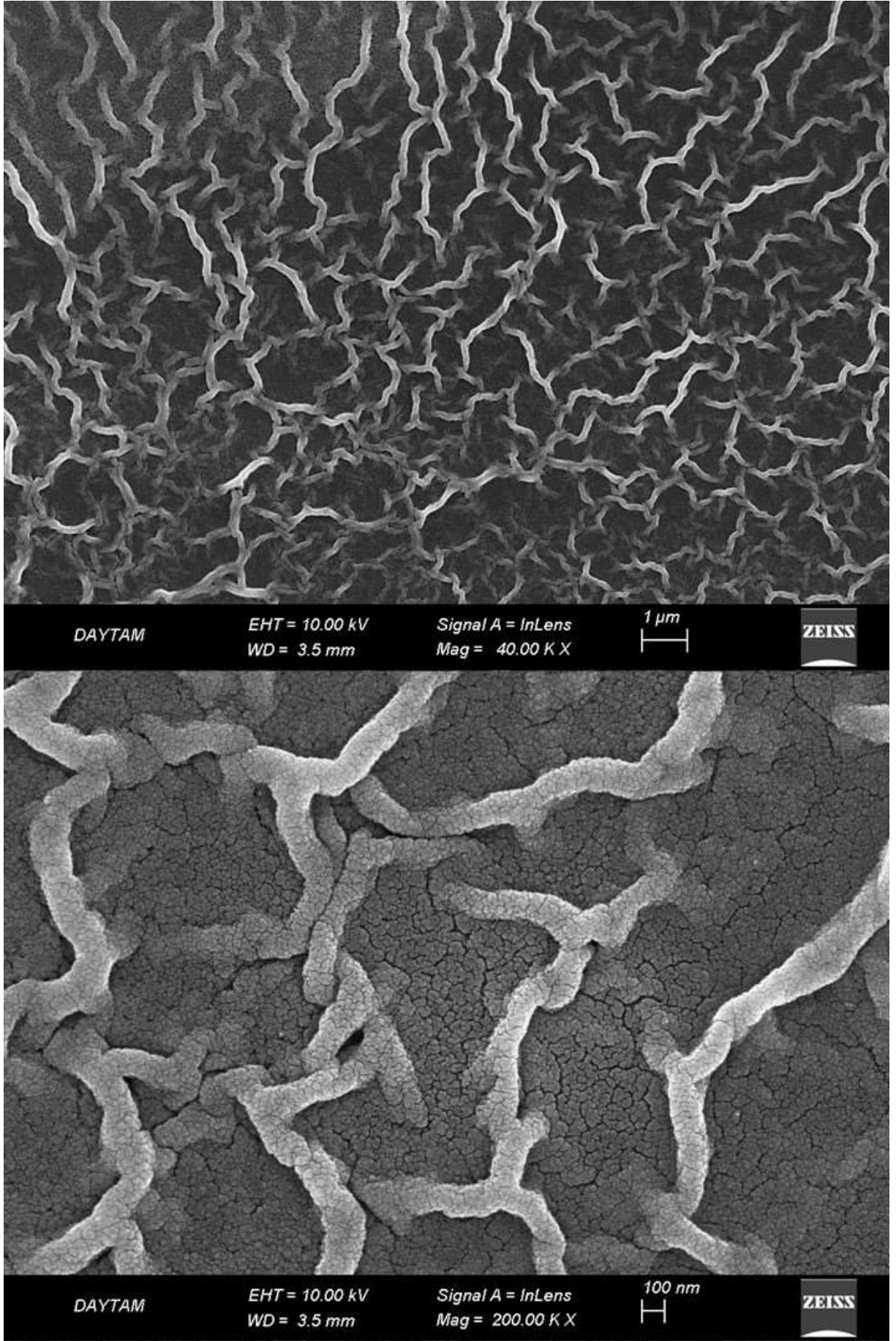


Şekil 79. %5 Fe katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

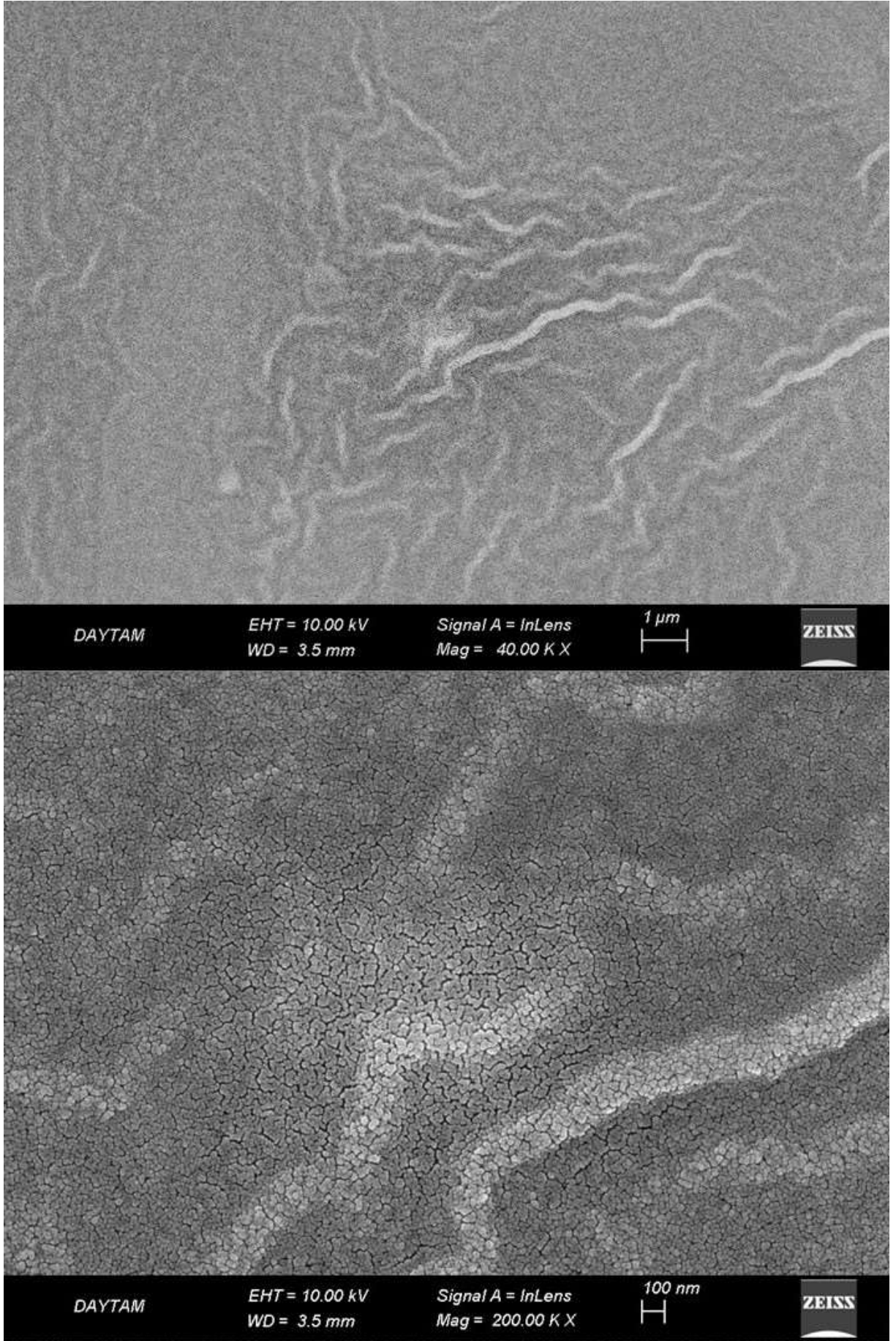
Ni katkılı CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri



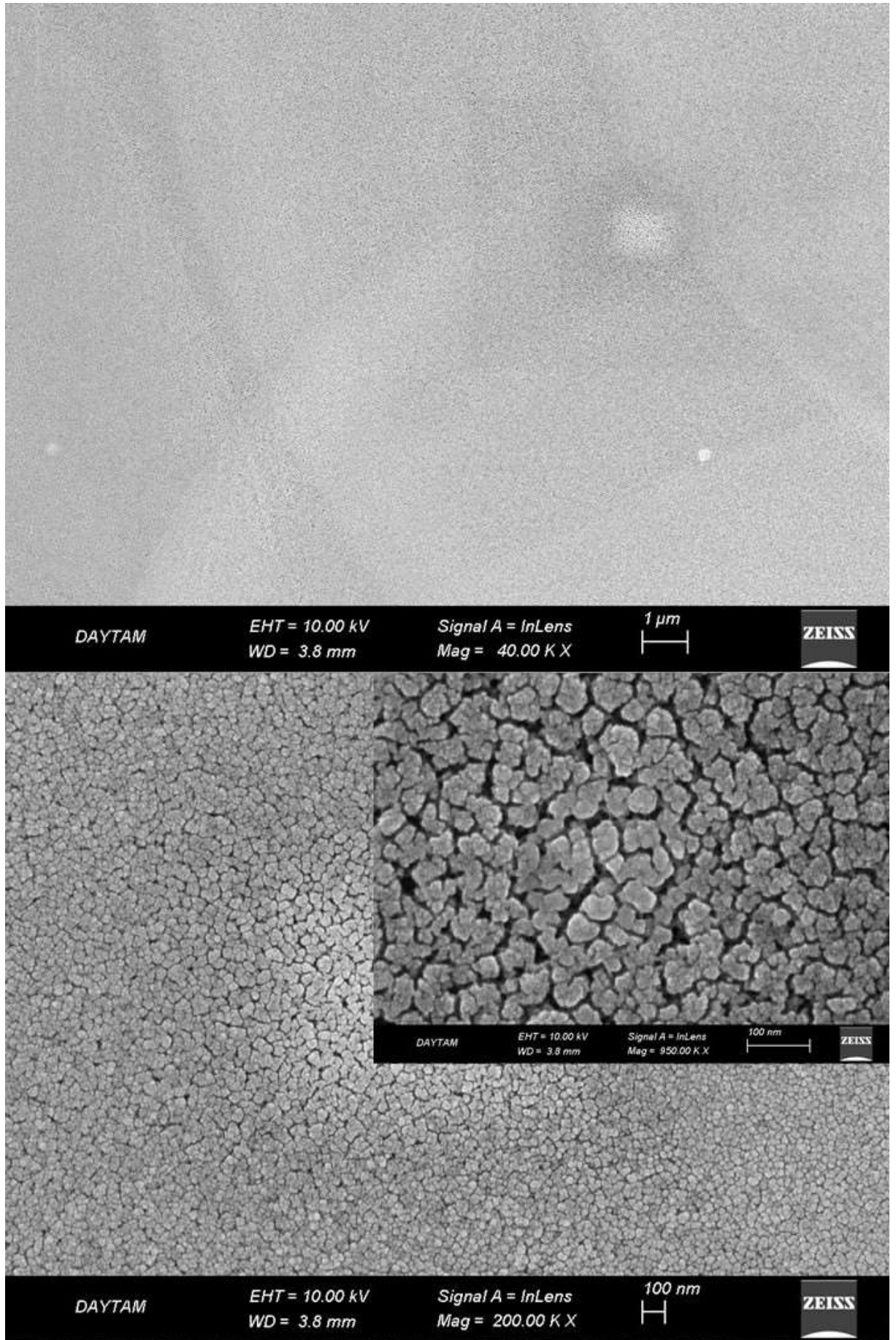
Şekil 80. %1 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



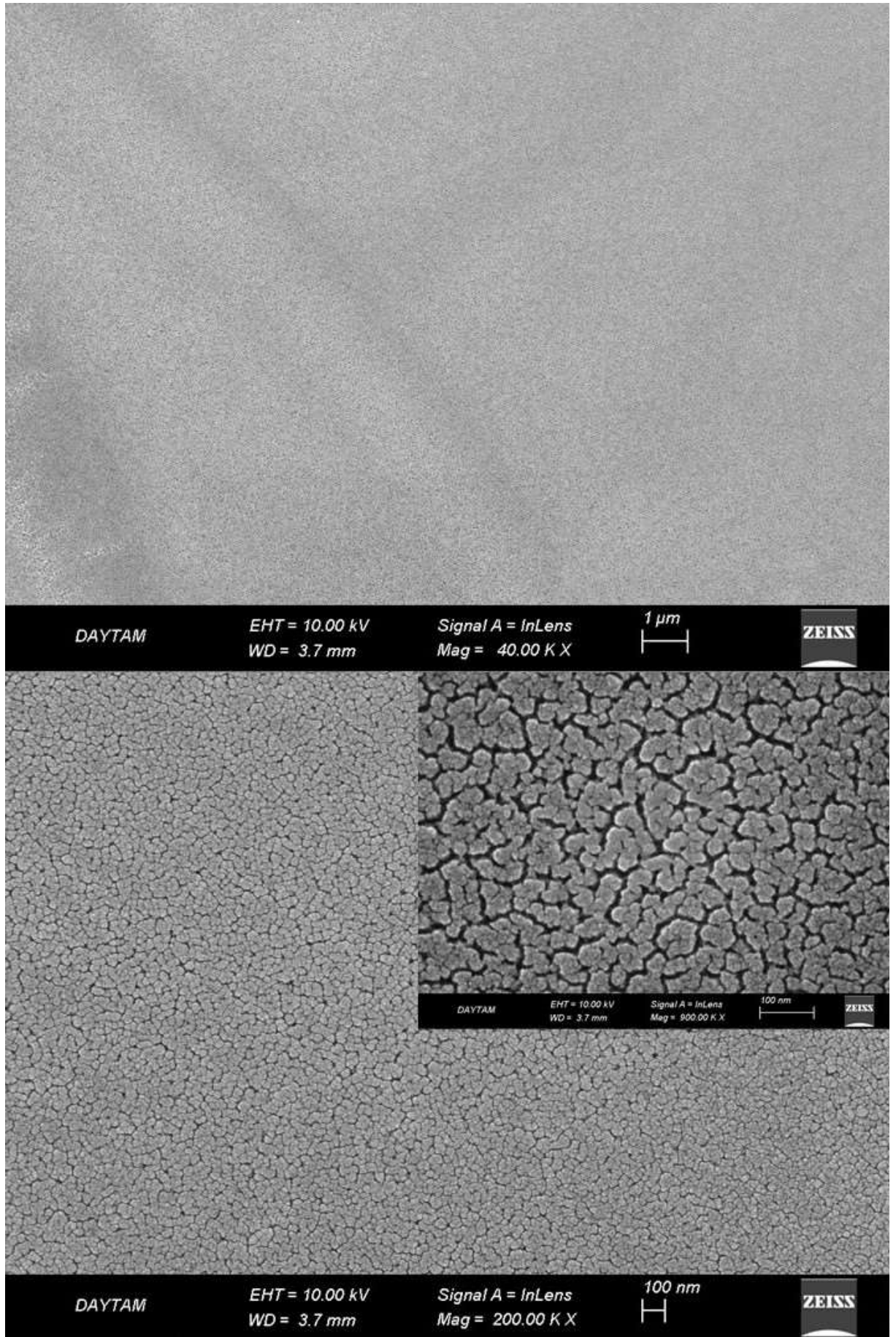
Şekil 81. %2 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



Şekil 82. %3 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

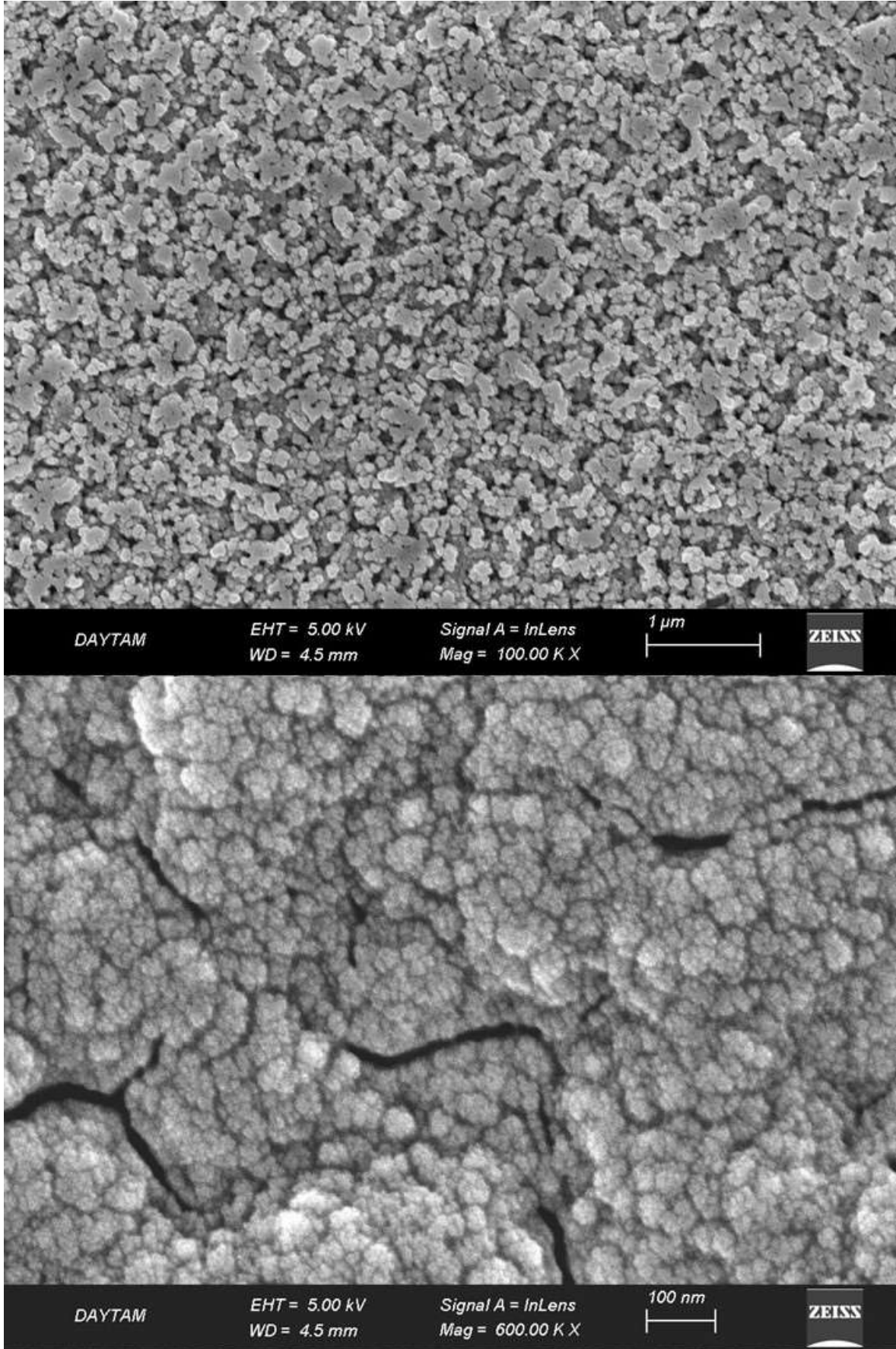


Şekil 83. %4 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

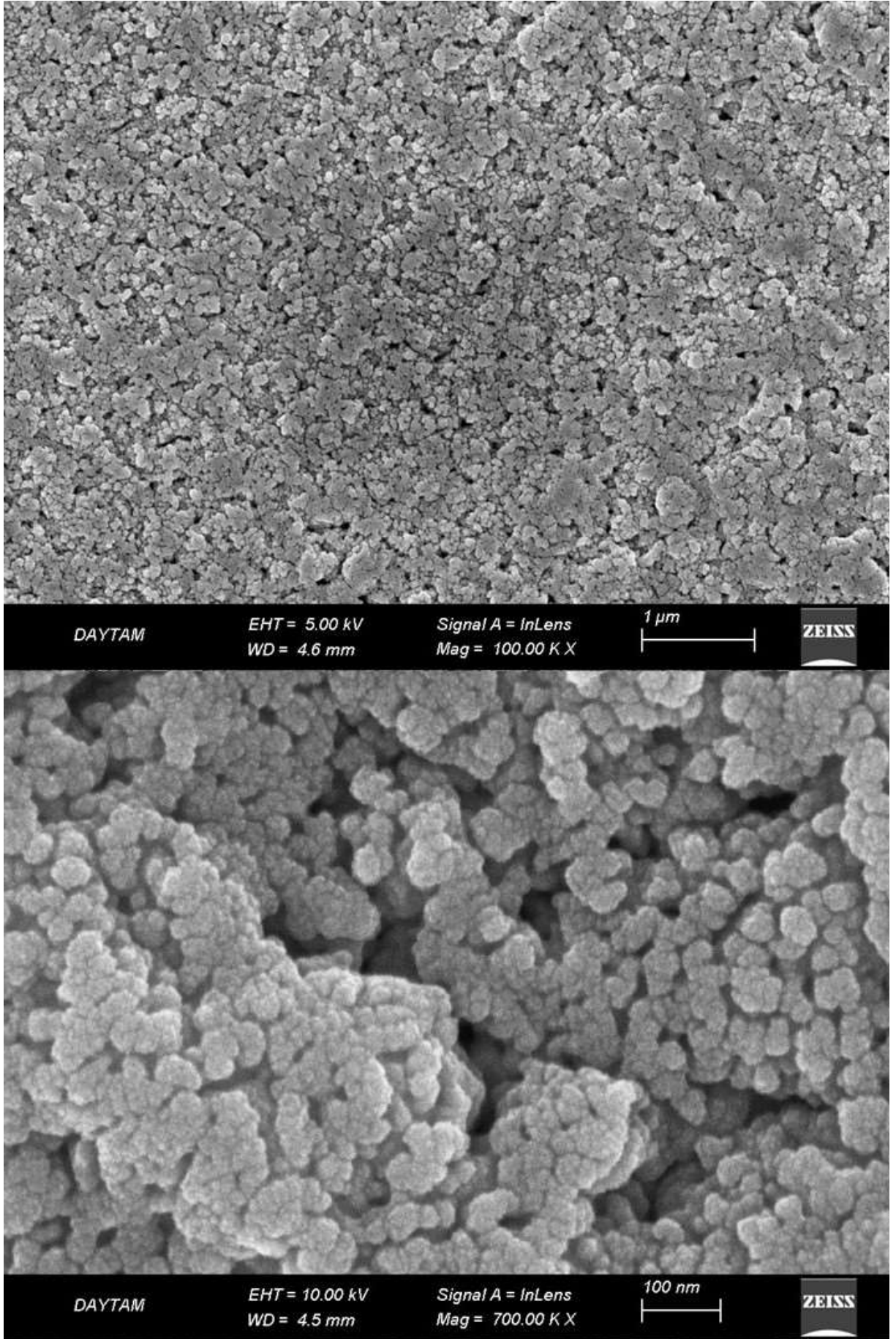


Şekil 84. %5 Ni katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

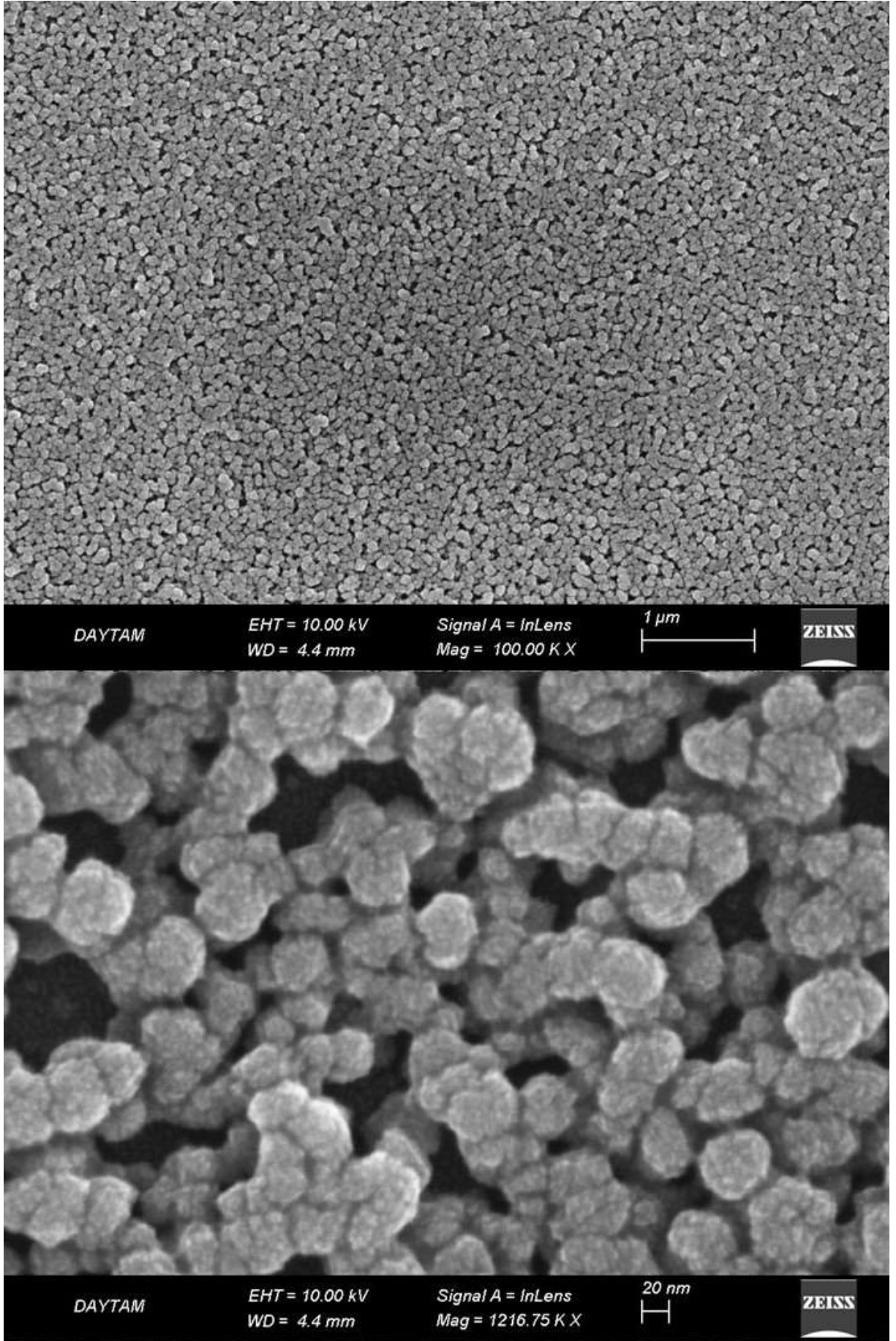
Co katkılı CdO ince filmlerinin FESEM görüntüleri



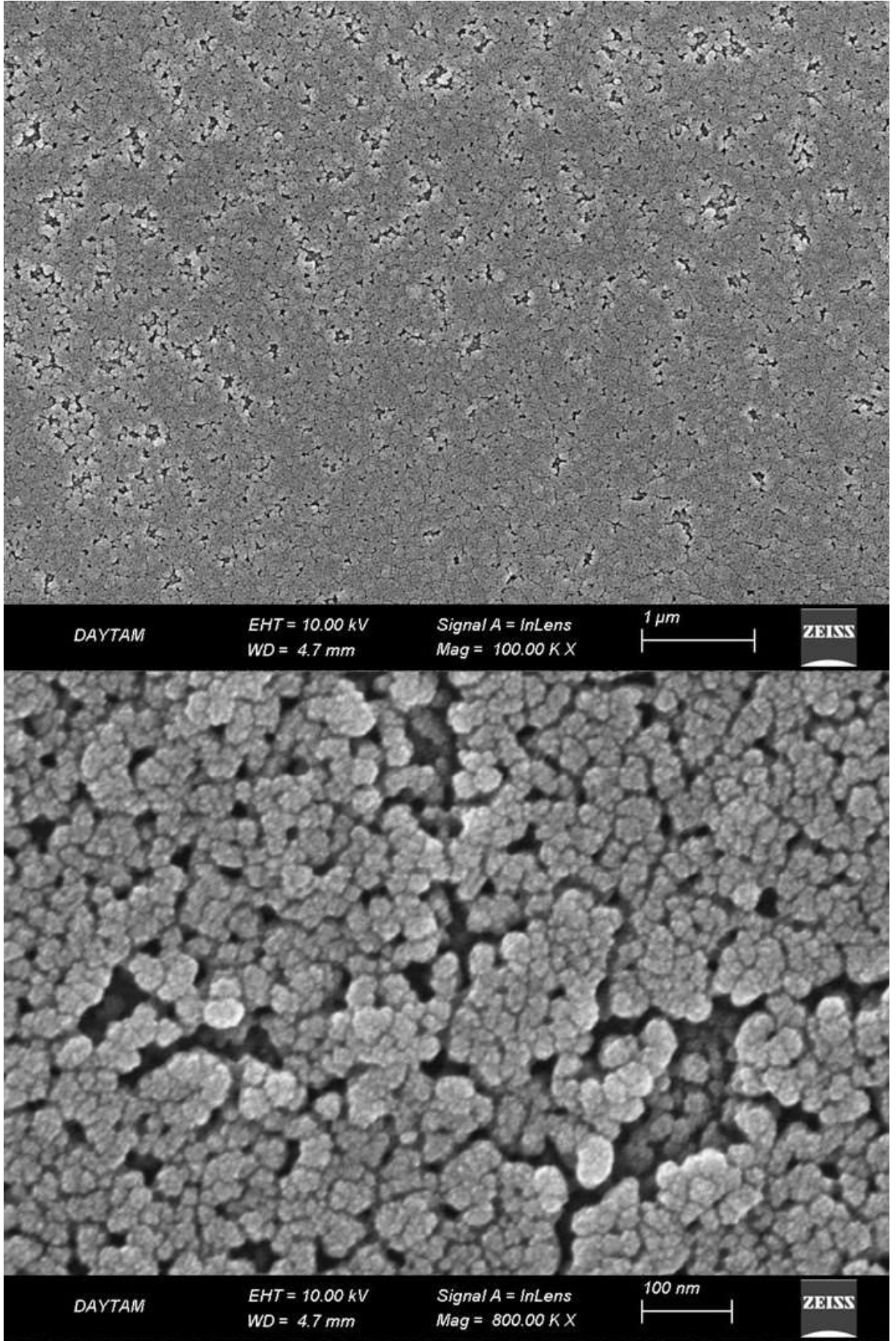
Şekil 85. %1 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



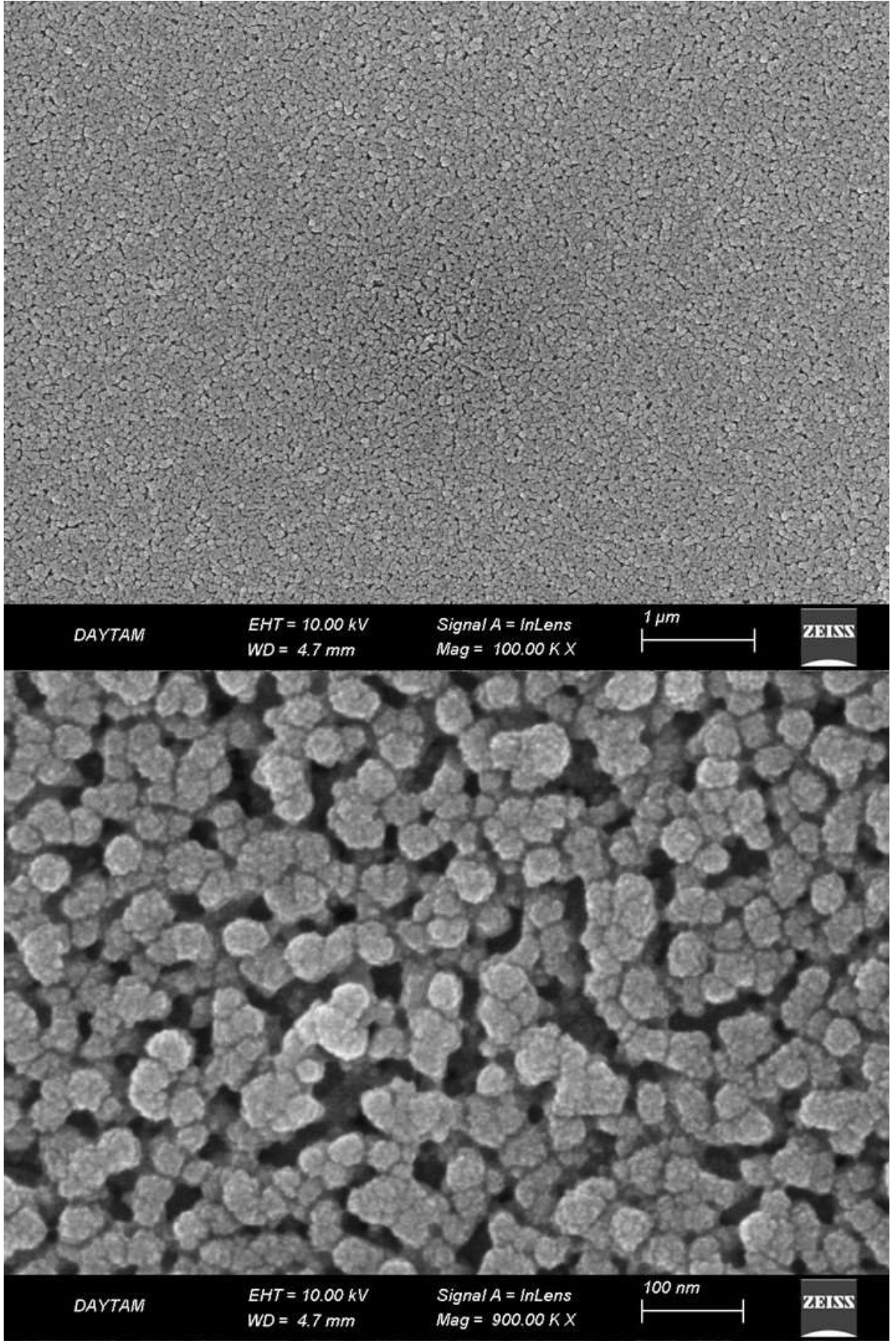
Şekil 86. %2 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



Şekil 87. %3 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



Şekil 88. Şekil 4.60. %4 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü



Şekil 89. %5 Co katkılı CdO ince filminin FE-SEM görüntüsü

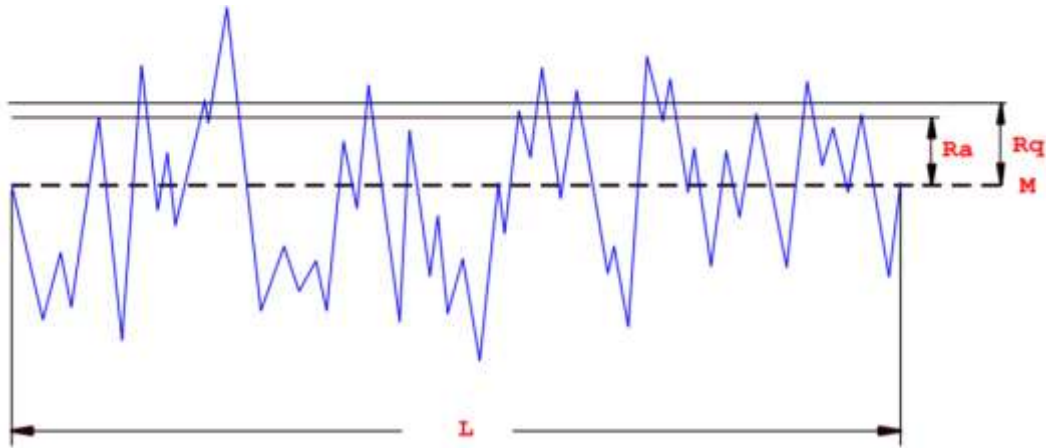
AFM Görüntüleri

İnce filmlerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem AFM analizleridir. AFM’de SEM’den farklı olarak ince filmlerin yüzeylerine ait pürüzlülük değerleri elde edilebilmektedir. Bu nedenle Şekil 93 ile 106 arasında saf ve katkılı CdO ince filmlerinin hem 2 boyutlu hem de 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ yüzey alanına sahip olacak şekilde alınmıştır. Şekillerin sağ üst köşelerinde, 2 boyutlu AFM görüntüleri için belirli bir yol boyunca (2 boyutlu görüntü üzerindeki doğrusal kırmızı çizgi) pürüzlülük değerlerinin profili verilmiştir. Ayrıca şekillerin sol alt köşelerinde de pürüzlüğe ait parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Bu parametreler Tablo 25’de detaylı bir şekilde tanımlanmıştır.

Tablo 25. AFM pürüzlülük parametrelerinin listesi

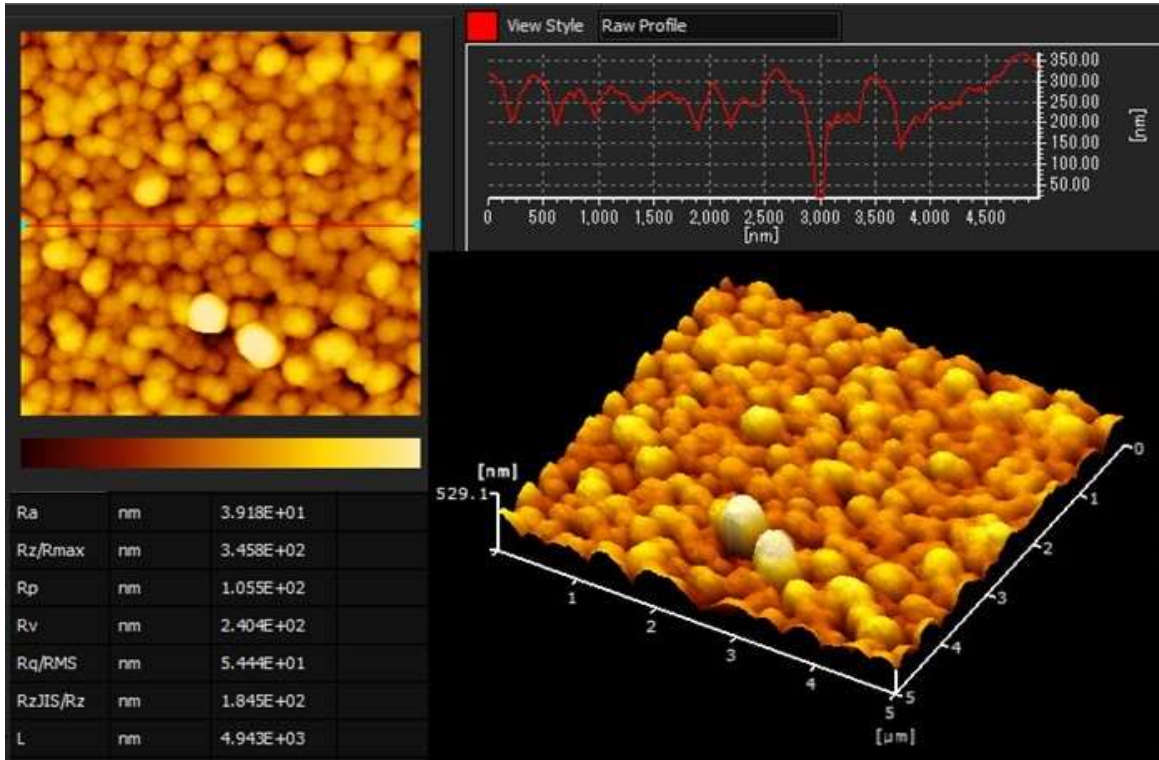
Kısaltma	Parametre
Ra	Ortalama pürüzlülük
Rz	Profilin ortalama maksimum yüksekliği
Rmax	Maksimum pürüzlülük derinliği
Rp	Maksimum pürüzlülük tepe yüksekliği
Rv	Maksimum pürüzlülük vadi derinliği
Rq	Kare ortalama karekök pürüzlülüğü
Rz	Pürüzlülük yüksekliği
L	Ölçüm yapılan uzunluk

Tablo 25’de verilen parametrelerden Ra ve Rq parametrelerinin şematik görünümü Şekil 90’da gösterilmiştir.



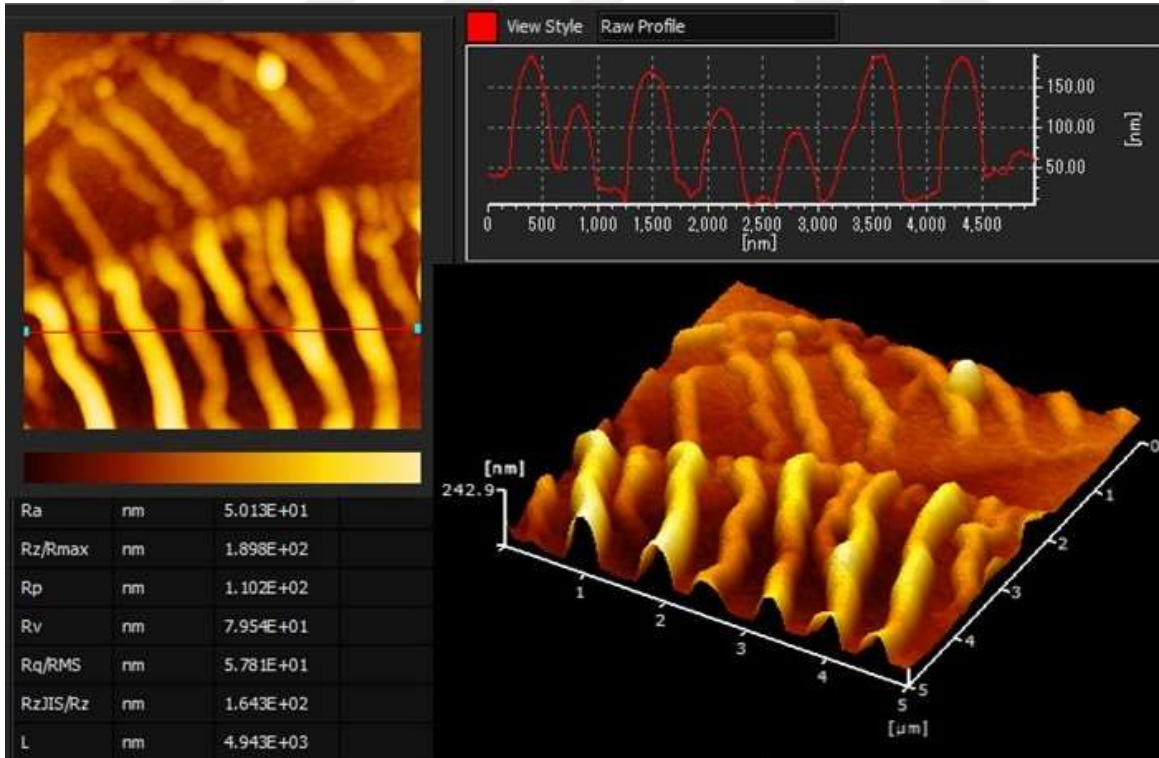
Şekil 90. Ra ve Rq parametrelerinin şematik gösterimi

Saf CdO ince filminin AFM görüntüleri

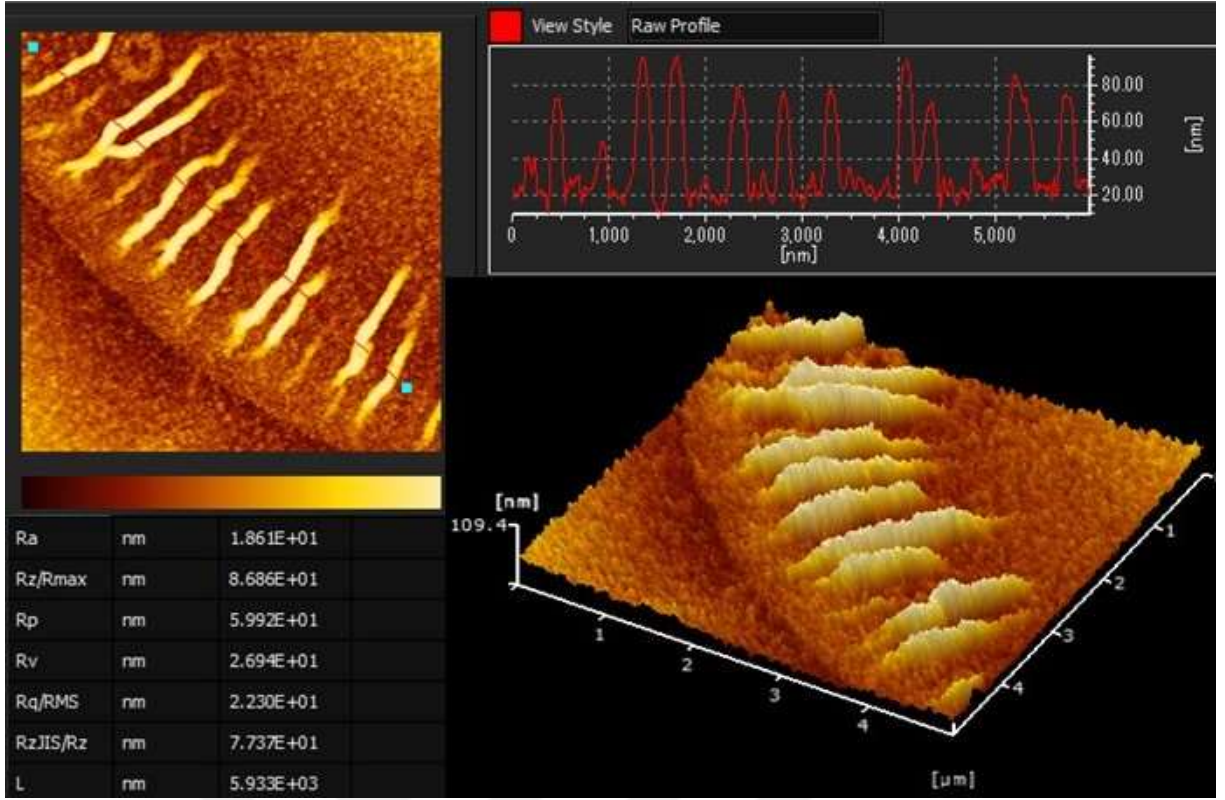


Şekil 91. Saf CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

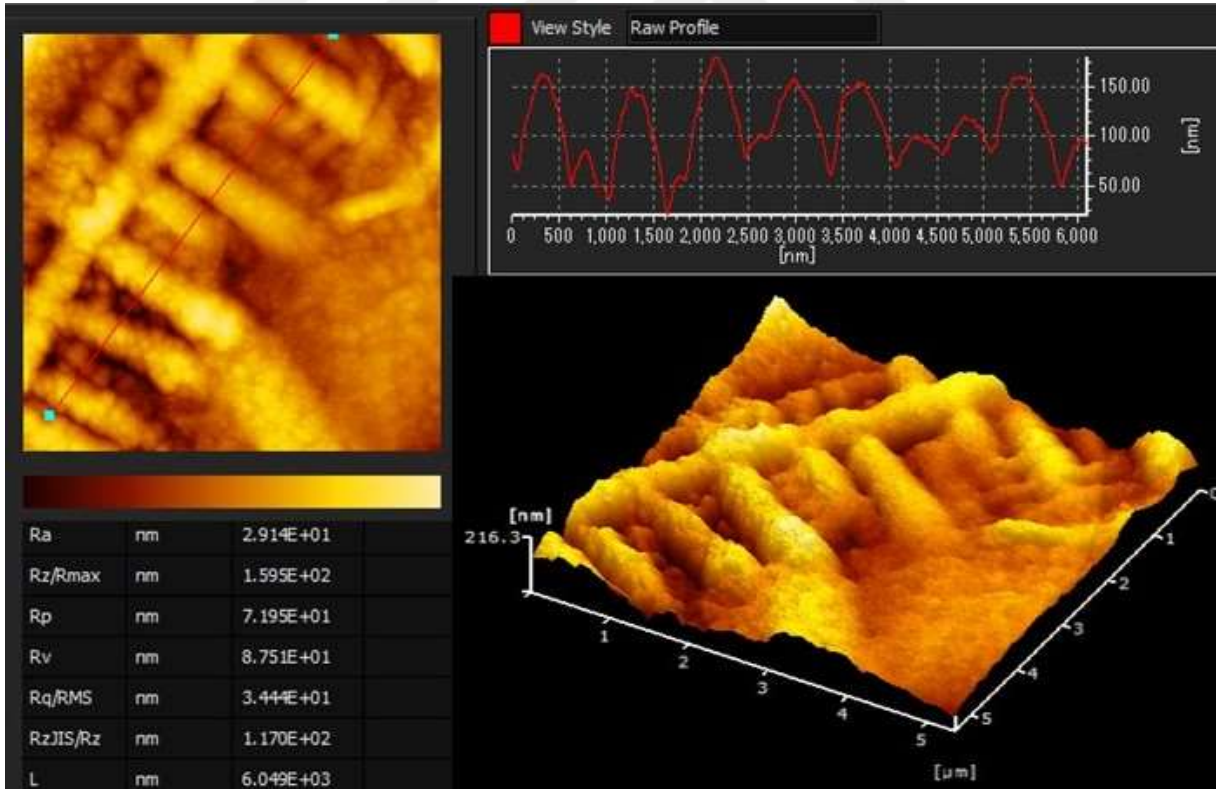
Fe katkılı CdO ince filmlerinin AFM görüntüleri



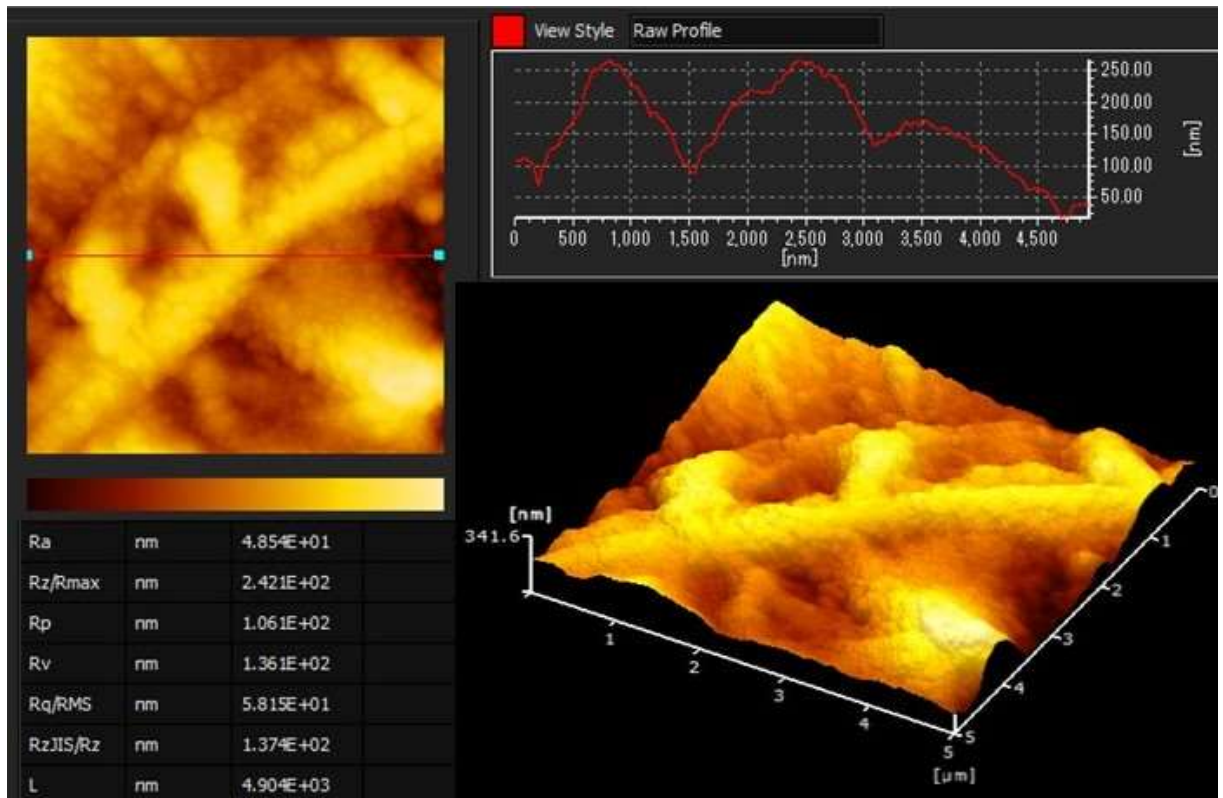
Şekil 92. %1 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



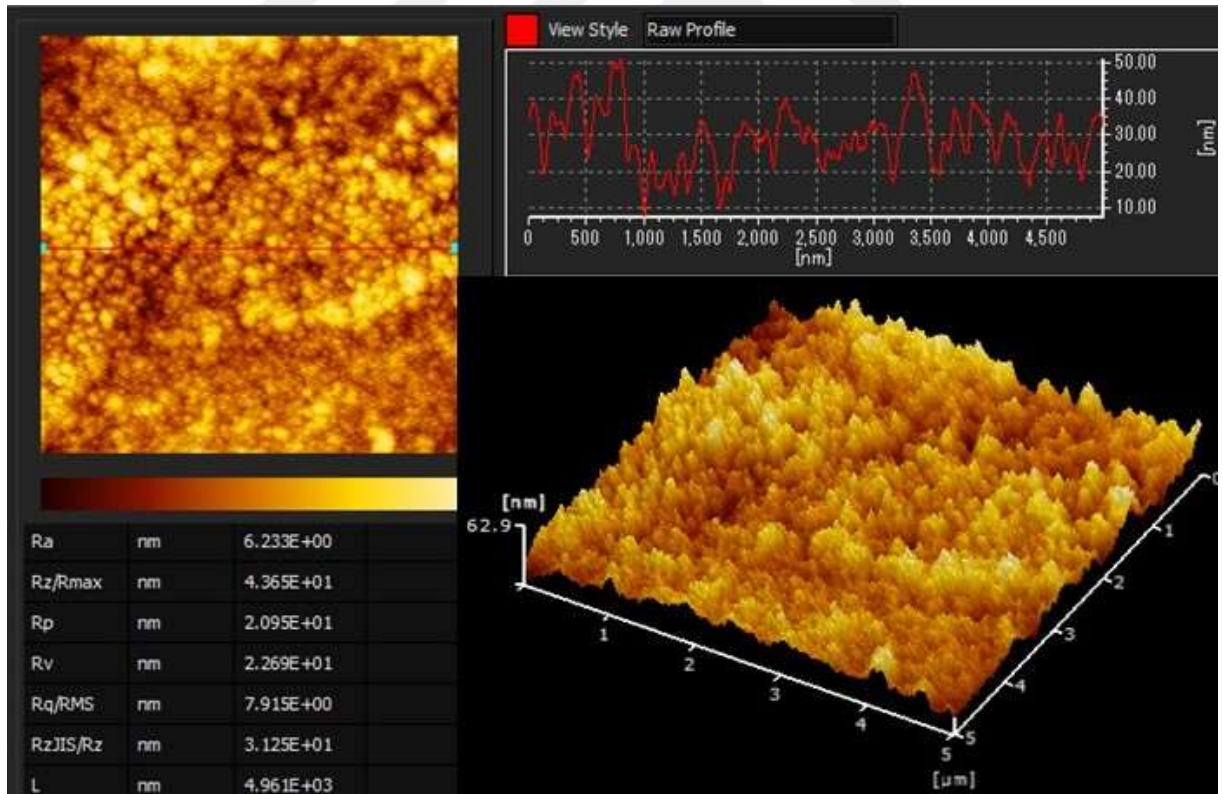
Şekil 93. %2 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 94. %3 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

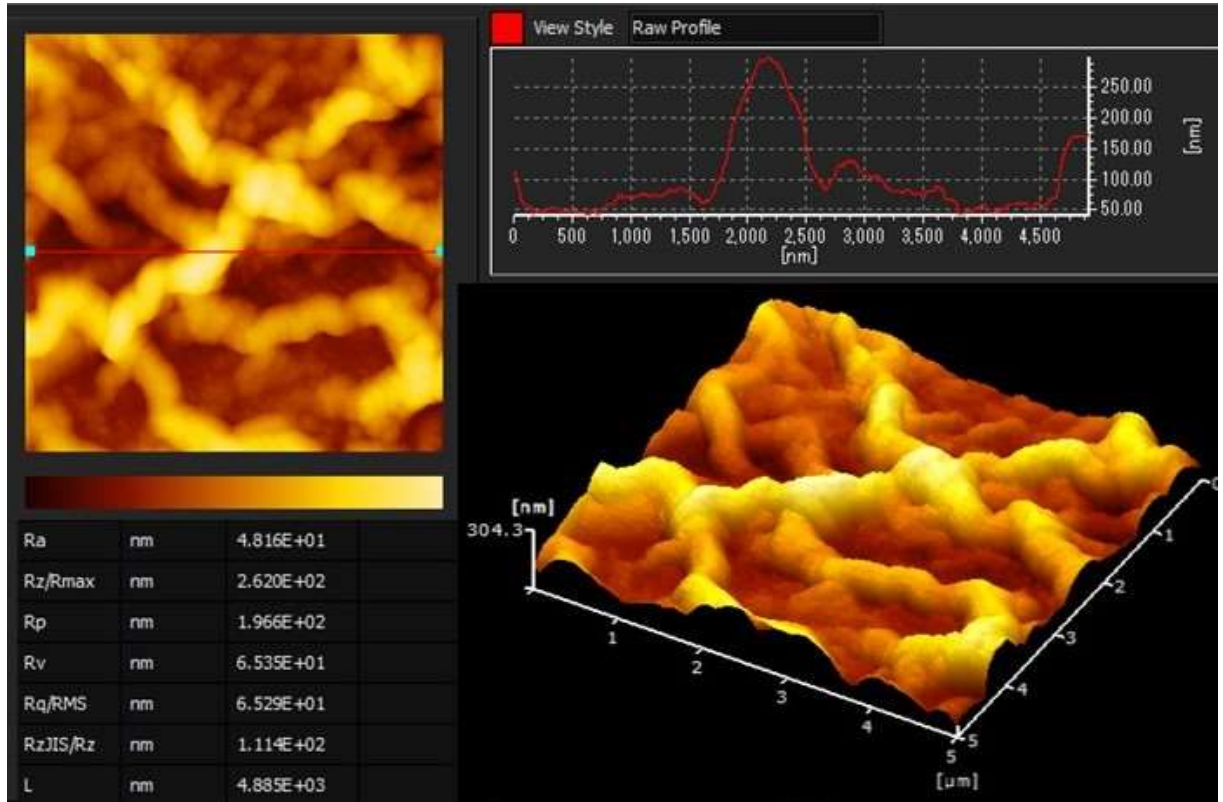


Şekil 95. %4 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

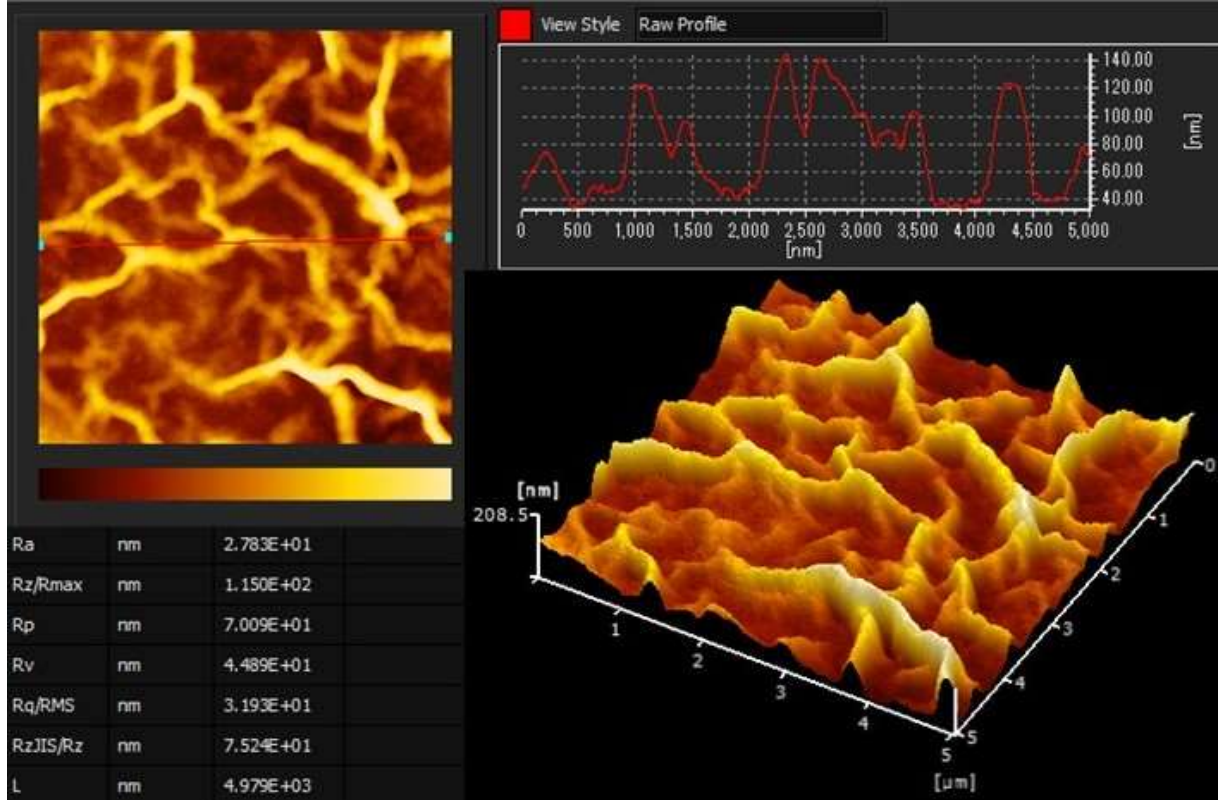


Şekil 96. %5 Fe katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

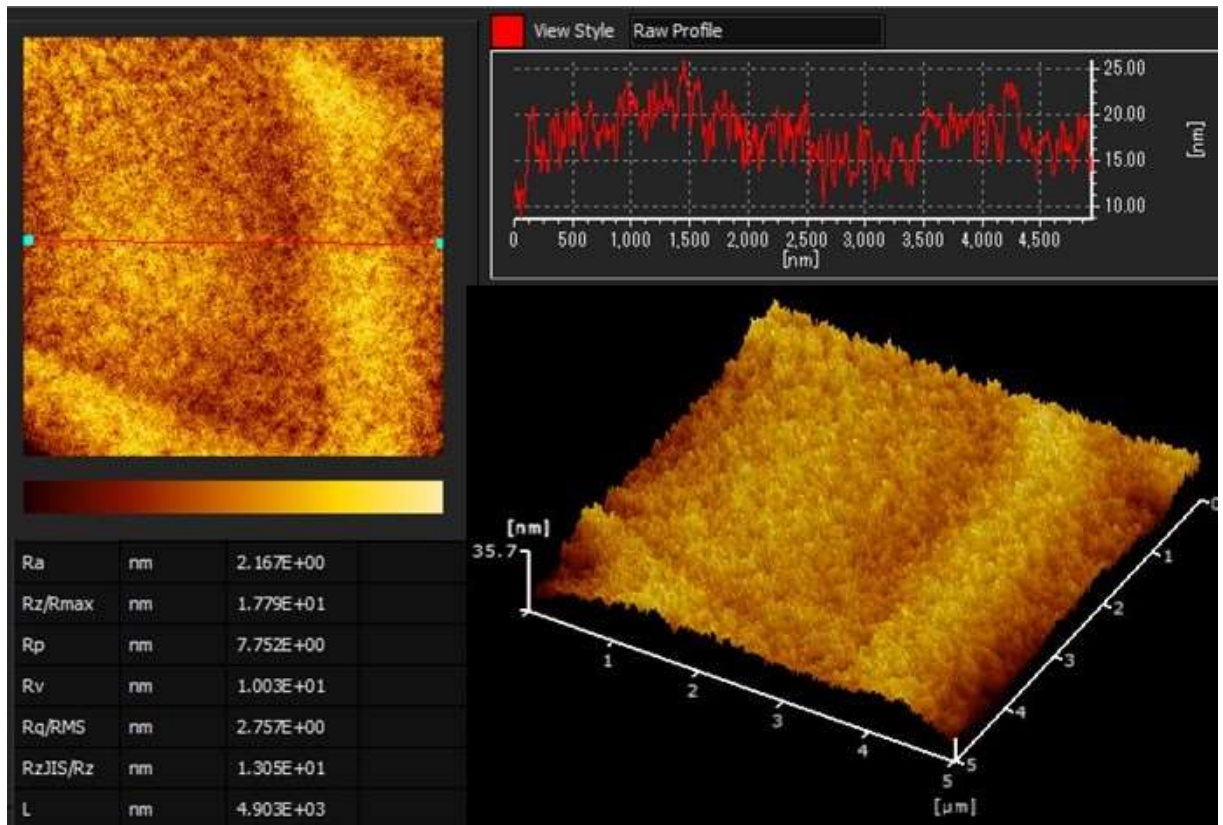
Ni katkılı CdO ince filmlerinin AFM görüntüleri



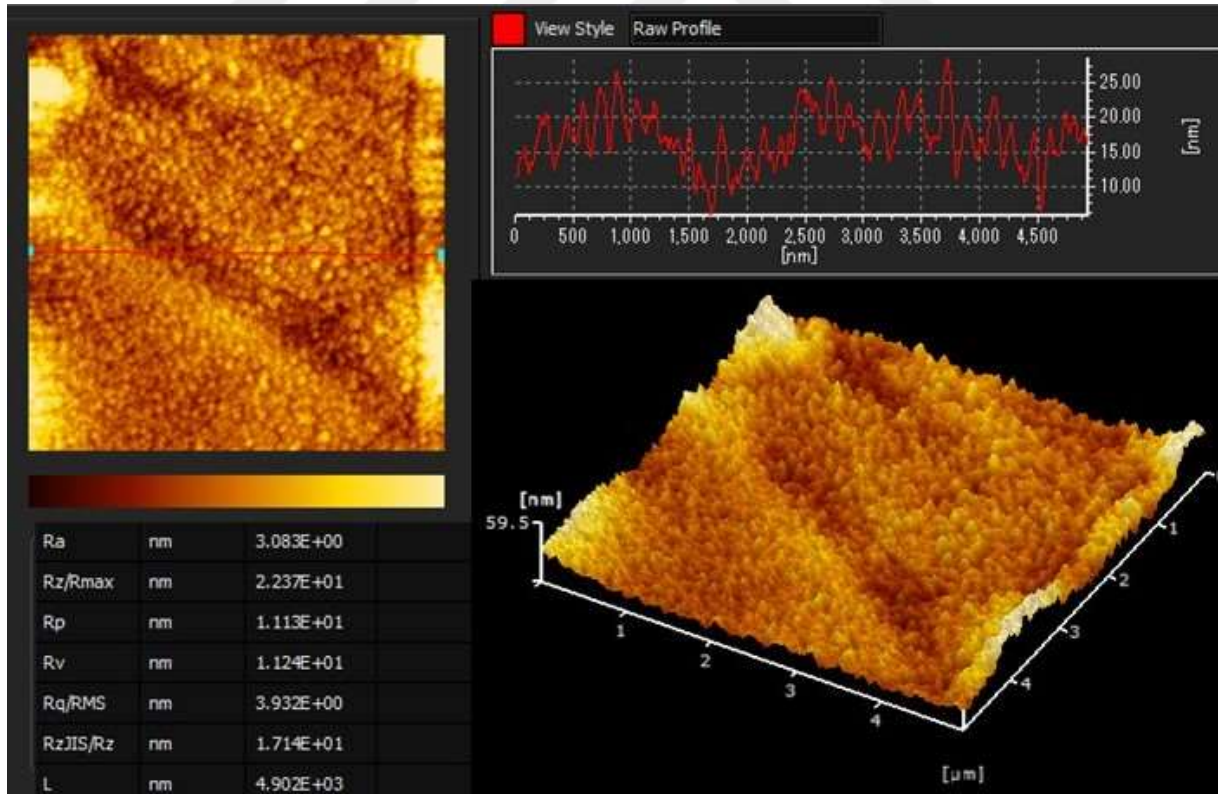
Şekil 97. %1 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



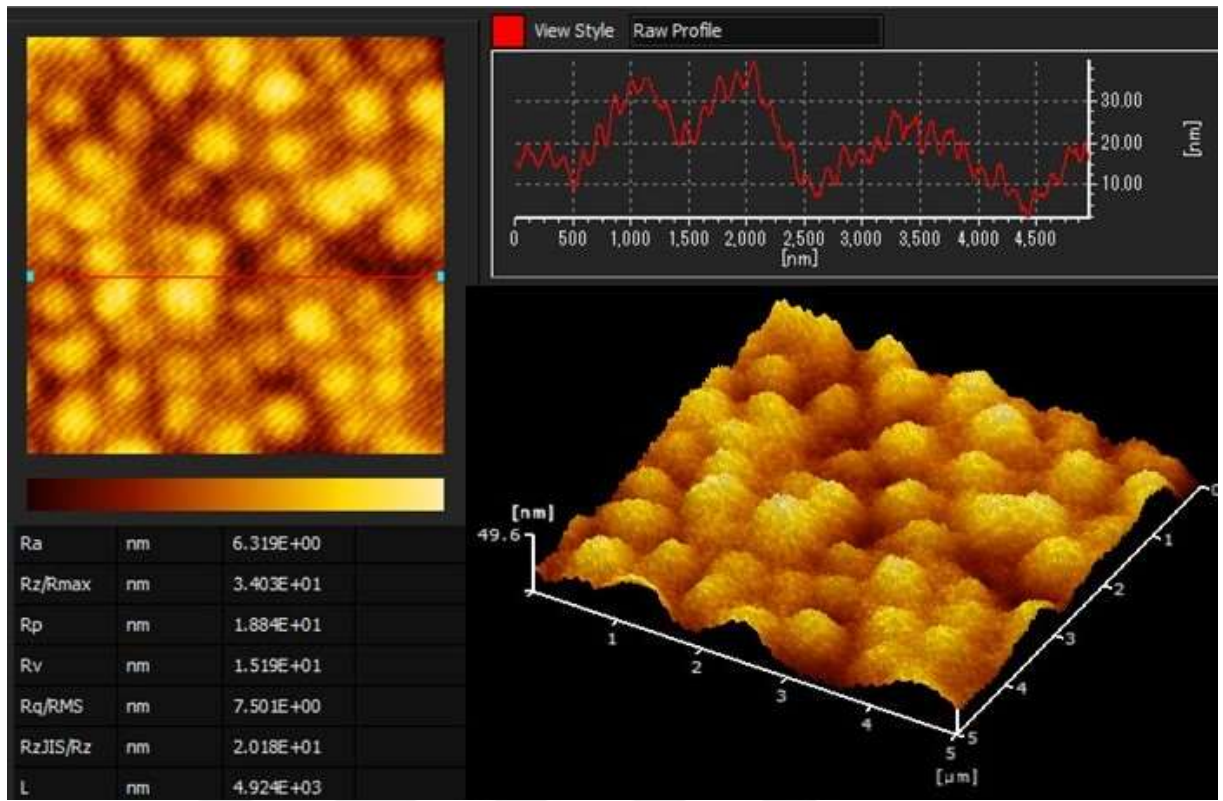
Şekil 98. %2 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 99. %3 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

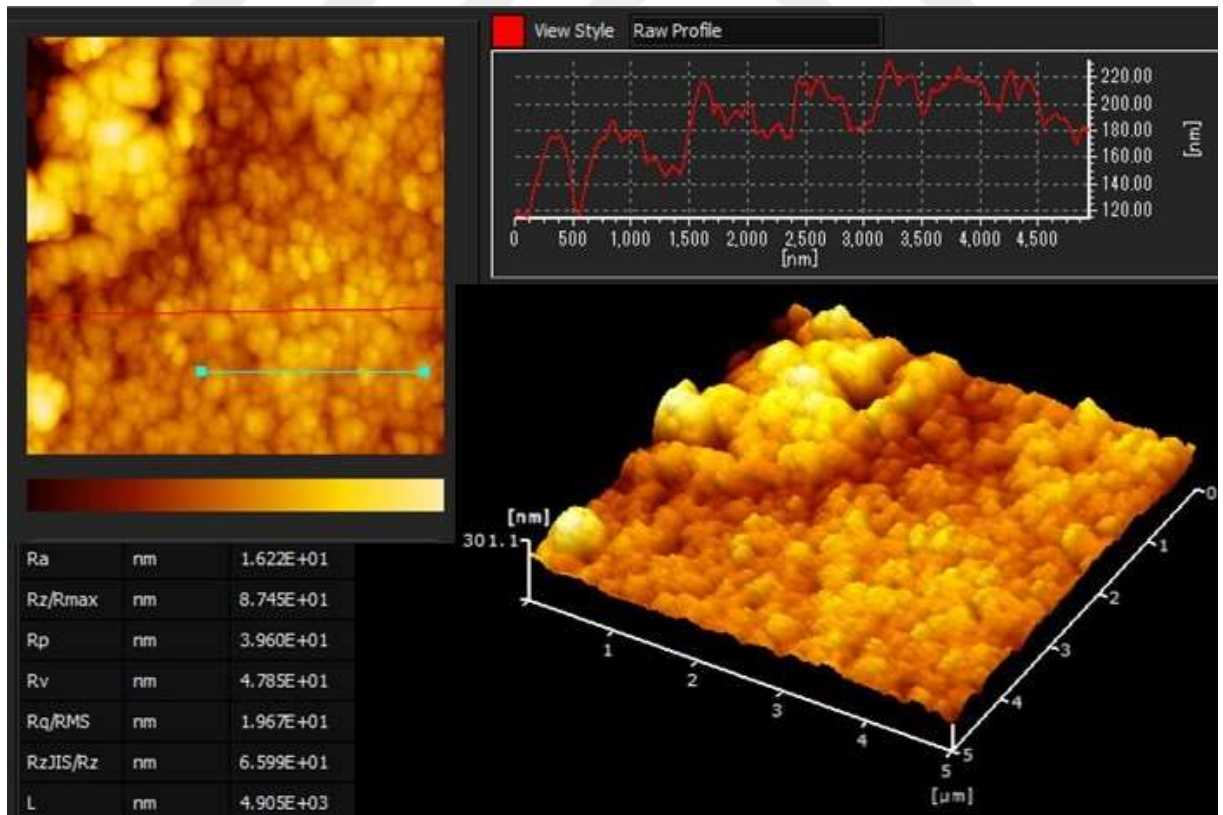


Şekil 100. %4 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

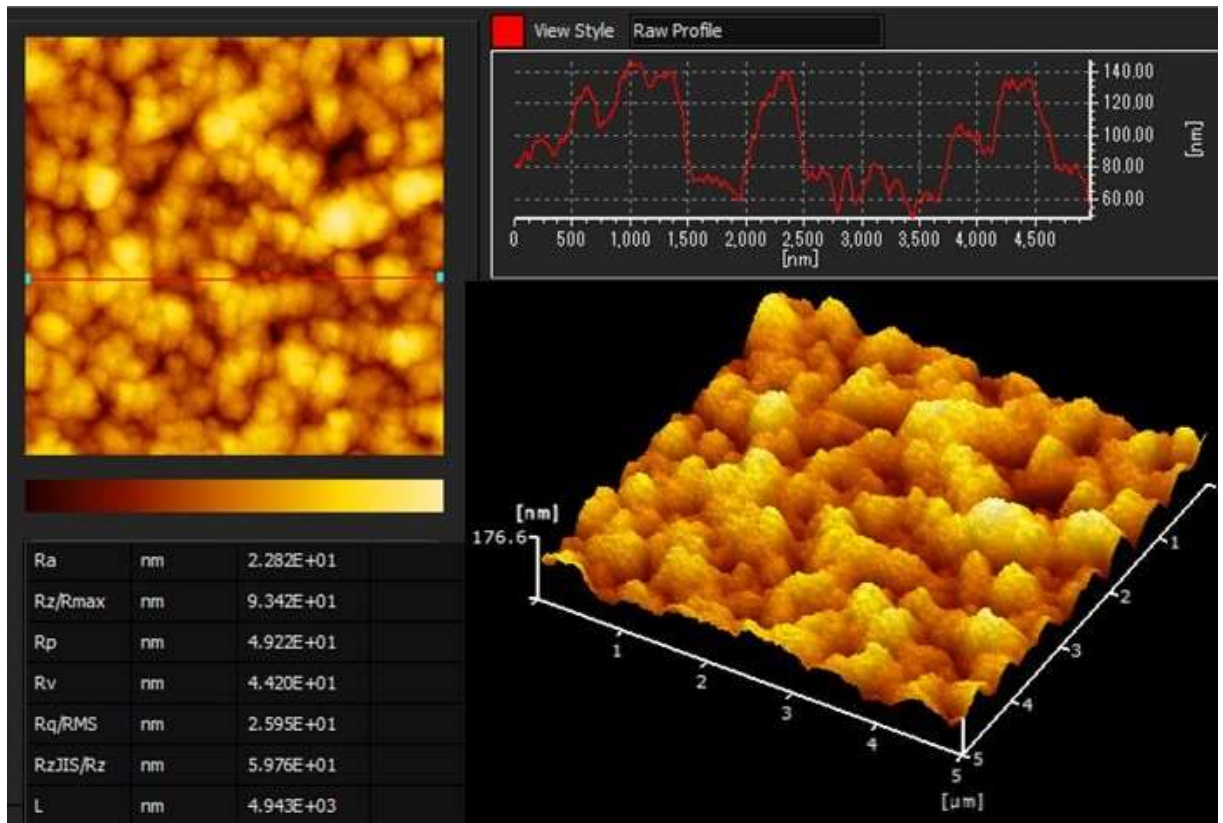


Şekil 101. %5 Ni katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

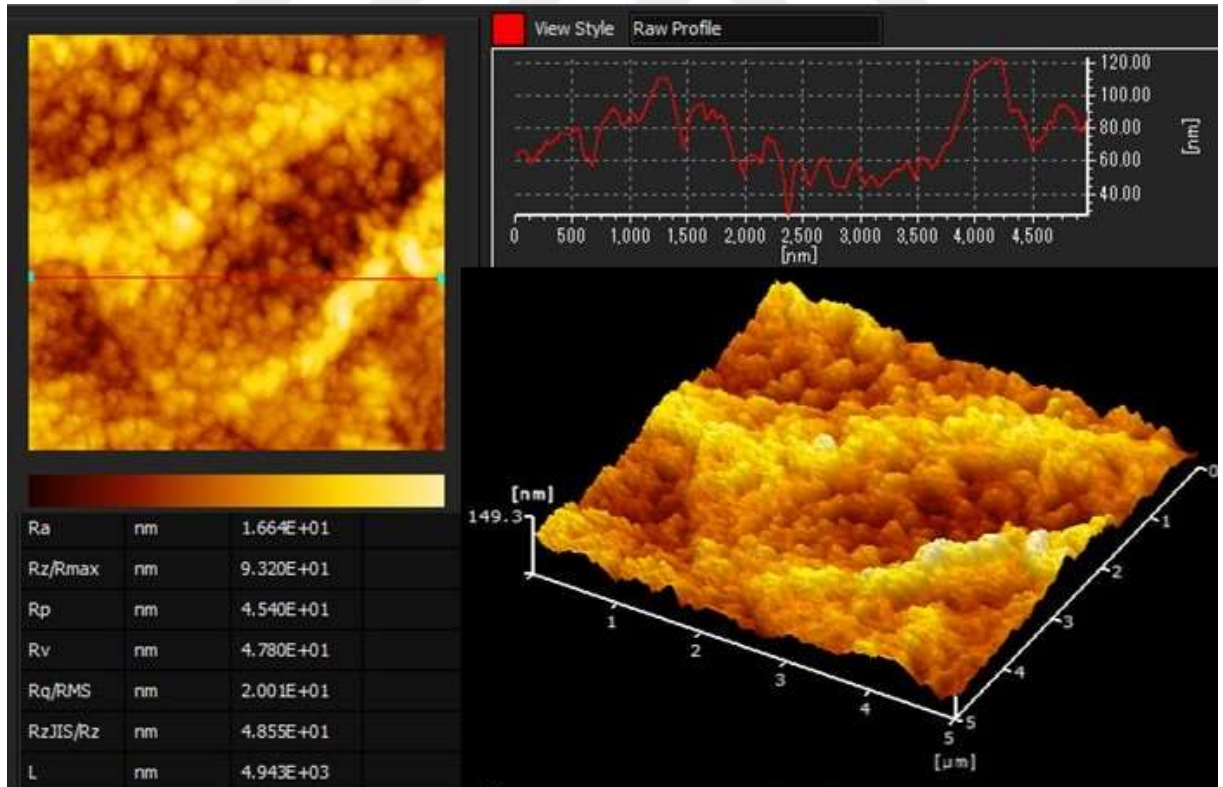
Co katkılı CdO ince filmlerinin AFM görüntüleri



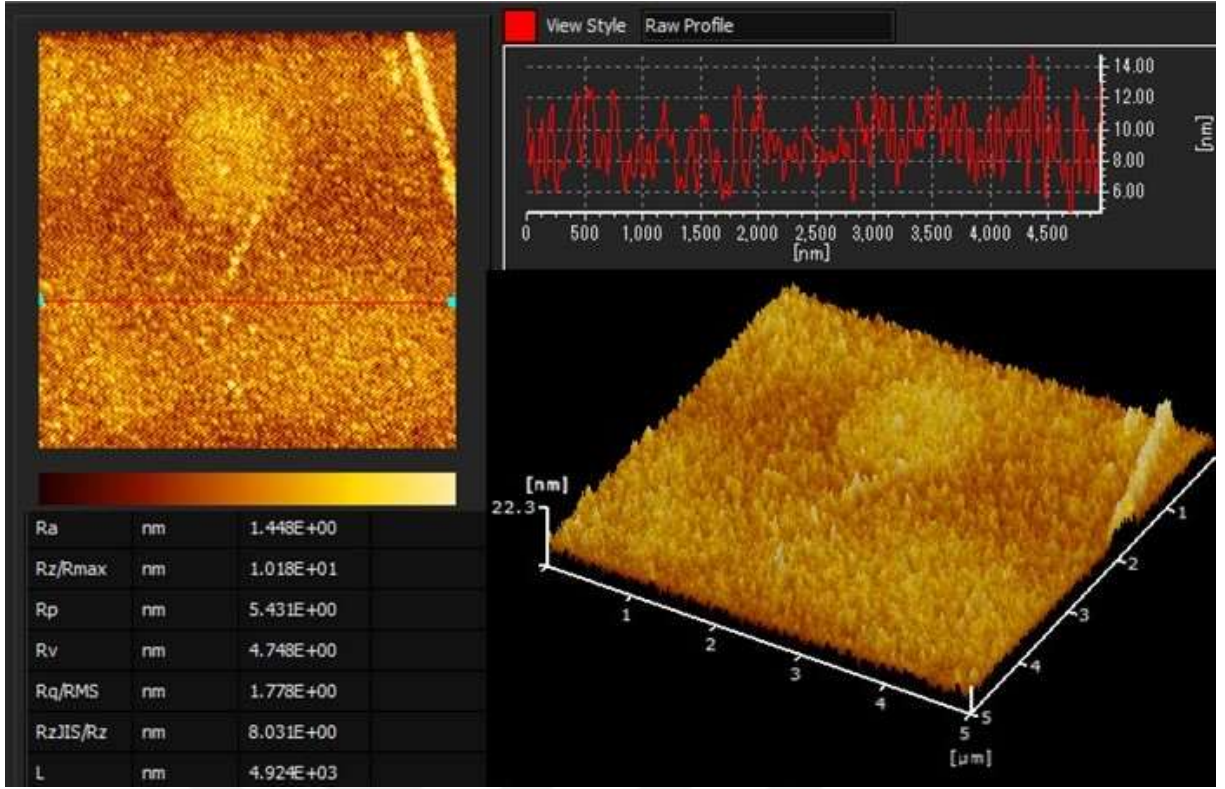
Şekil 102. %1 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



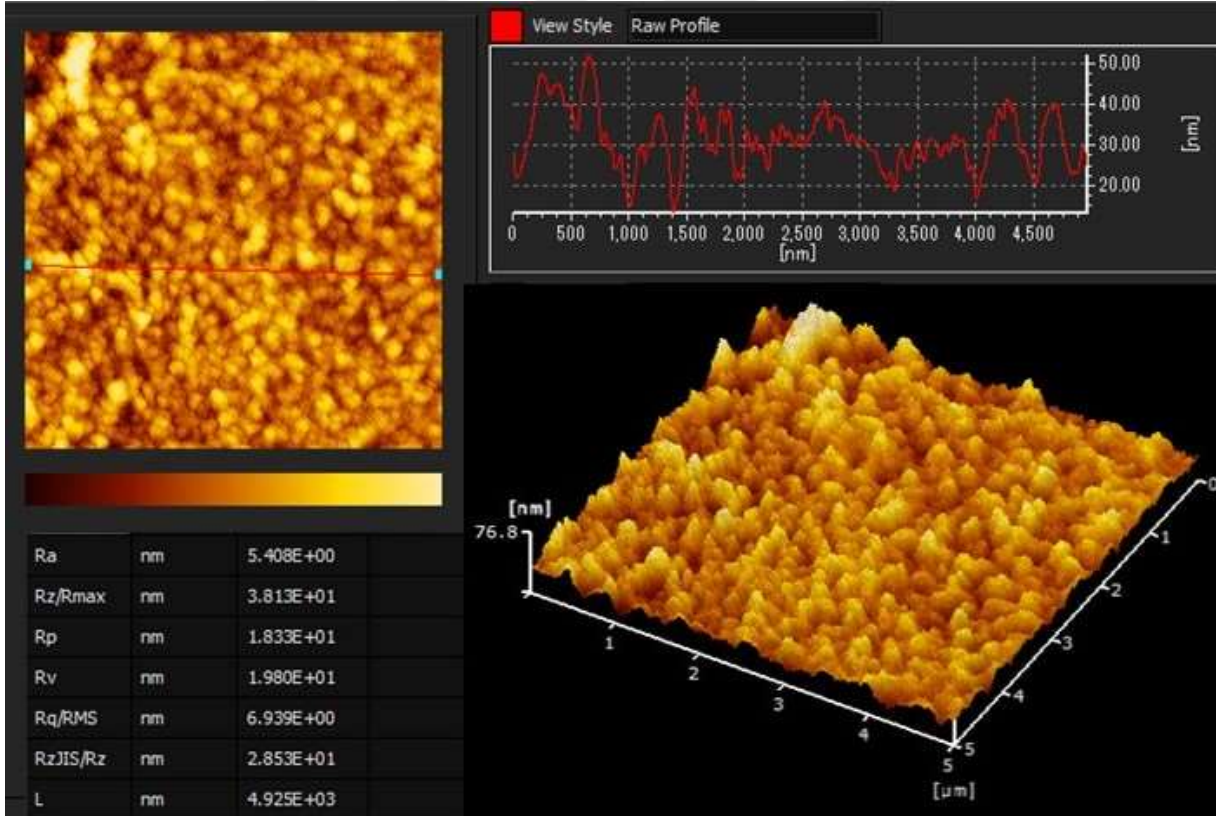
Şekil 103. %2 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 104. %3 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 105. %4 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 106. %5 Co katkılı CdO ince filminin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

Gaz Sensörü Uygulamaları

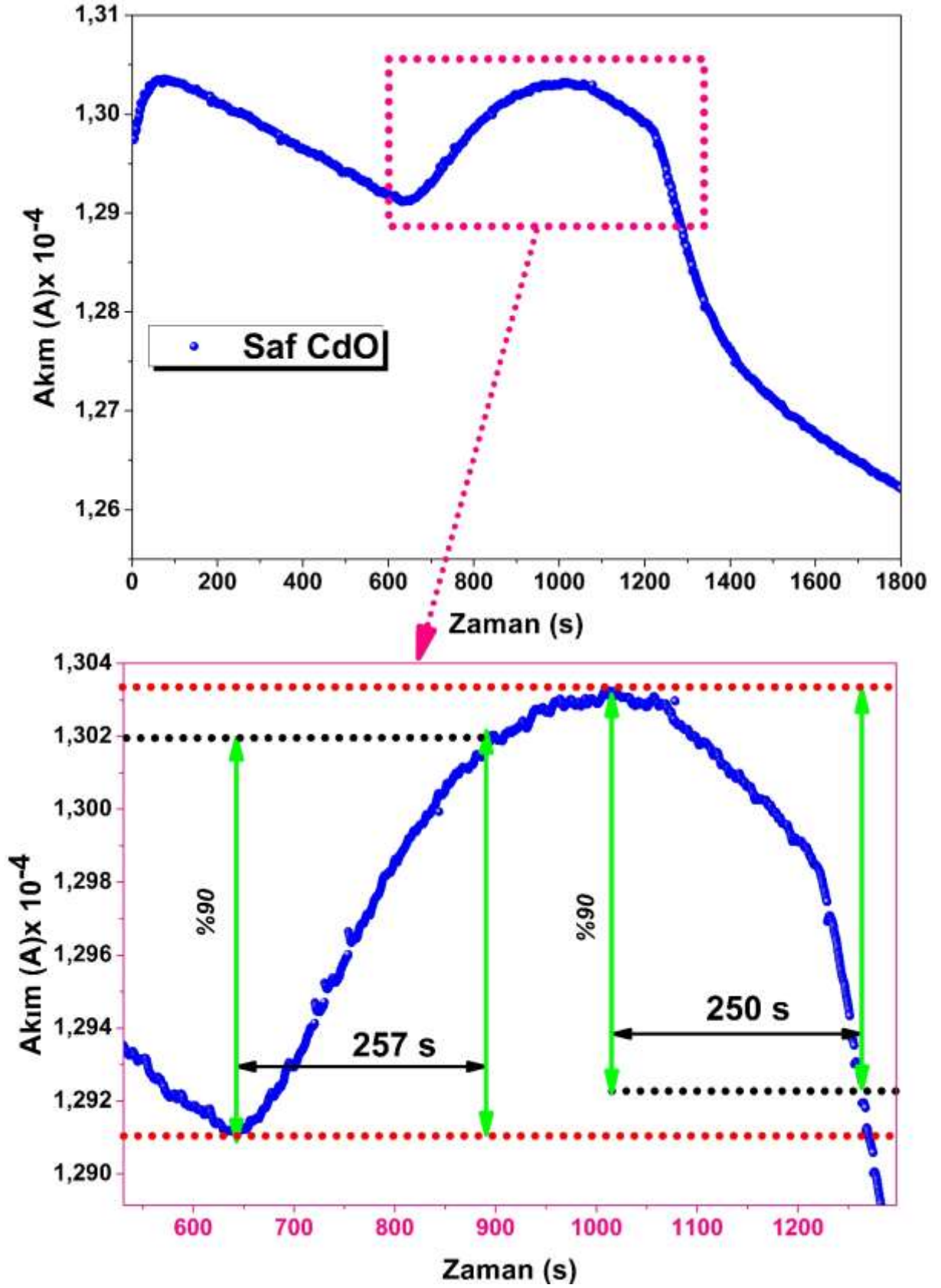
Sprey piroliz büyütme sistemi kullanılarak üretilen saf ve katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensör özellikleri, akıma duyarlı bir gaz sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Bu kapsamda 300°C ortam sıcaklığında numunelere 0,1 V'luk sabit bir potansiyel fark uygulanarak H₂ gazına ait tepkileri ölçülmüştür. Ölçümler toplam 1800 s'lik bir zaman aralığında, 10000 ppm gaz akışı için yapılmıştır. Dış ortam gazı olarak normal hava kullanılmıştır ve numune üzerinden geçen akımın zamana bağlı değişim eğrileri çizilerek, numunelerin gaz tepkileri belirlenmiştir.

Çalışmada incelenen saf ve katkılı ince filmlerin gaz tepkileri incelendiğinde, tüm numunelerin genel olarak 2 farklı türde değişim eğrisine sahip olduğu görülmüştür. Bu değişim eğrilerinden ilki saf CdO ince filmine ait (Şekil 107) değişim olup, ikincisi %1 Fe katkılı CdO ince filmine ait değişim eğrisidir (Şekil 108). Bu nedenle gaz sensör grafiklerinden saf ve %1 Fe katkılı ince filmlerinin grafikleri daha detaylı analiz edilmiştir. Bu grafiklerde akım değerinin gaz verilmeye başladığı andaki minimum değerleri ve gaz akışın olduğu dönemde akımın maksimum değerleri gösterilmiştir. Bu minimum ve maksimum noktalar kullanılarak cevap süreleri ve gazın kesildiği andan itibaren minimum akım değerine geri dönme süreleride yine aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir. Gaz tepkisi ölçümlerinde, minimum noktadan maksimum yüksekliğin veya derinliğin (direnç ölçümüne dayalı sistemlerde) %90'ına ulaşması için süre önemli olduğundan grafiklerde maksimumların %90'ına karşılık gelen akım değerleri de işaretlenmiştir.

Şekil 4.81'de %2, 3, 4 ve 5 Fe katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensör özellikleri, Şekil 109'da Ni katkılı (%1-5) ve son olarak Şekil 110'da Co katkılı (%1-5) CdO ince filmlerinin Hidrojen gazına ait tepkilerinin zamana bağlı değişimleri verilmiştir. Şekil 107 ile Şekil 110 arasında verilen gaz tepki grafiklerinden yola çıkarak hesaplanan gaz tepki parametreleri, saf CdO ve %1 Fe katkılı filmlere ait değişim grafiklerinde gösterilen yöntem kullanılarak hesaplanmış ve sonuçları Tablo 26'da verilmiştir. Bu çizelgede ayrıca gazların H₂ gazına ait yüzde cevap değerleri de (CD) aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

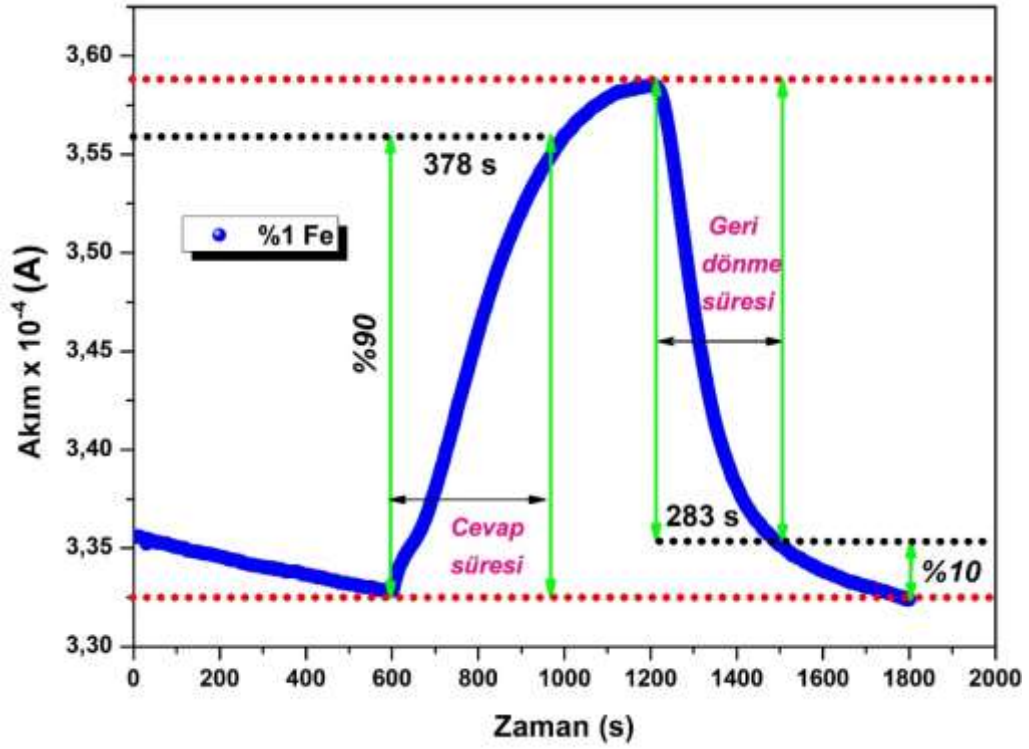
$$CD = \frac{I_{maksimum} - I_{minimum}}{I_{minimum}} \times 100 \quad (4.10)$$

Saf CdO ince filminin gaz sensörü uygulaması

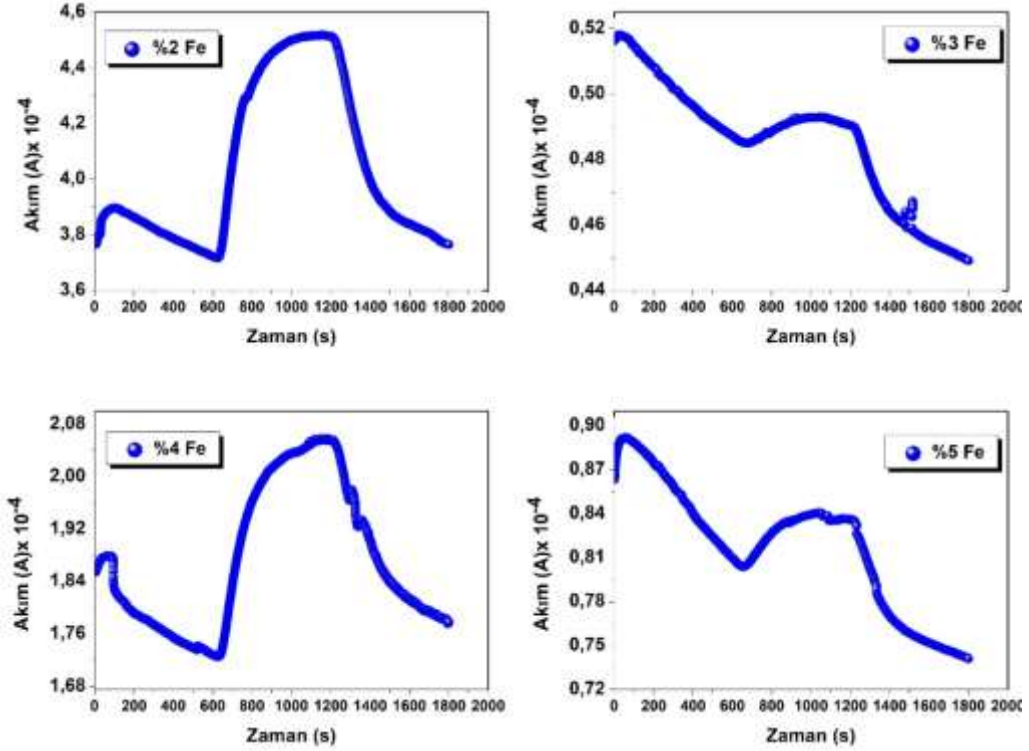


Şekil 107. Saf CdO ince filminin Hidrojen gazına karşın tepki değişimi

Fe katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensörü uygulamaları

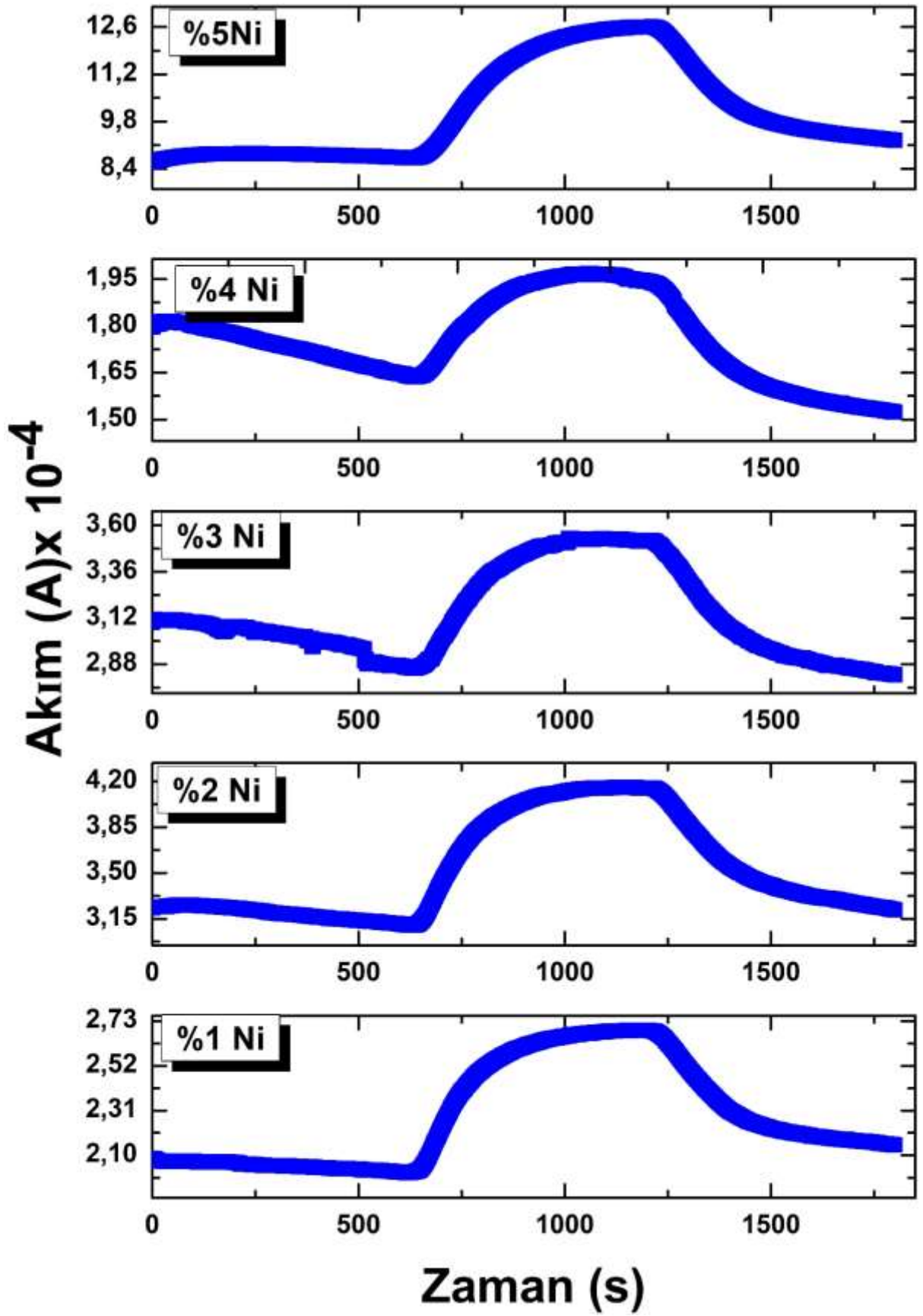


Şekil 108. %1 Fe katkılı CdO ince filminin Hidrojen gazı için tepki değişimi



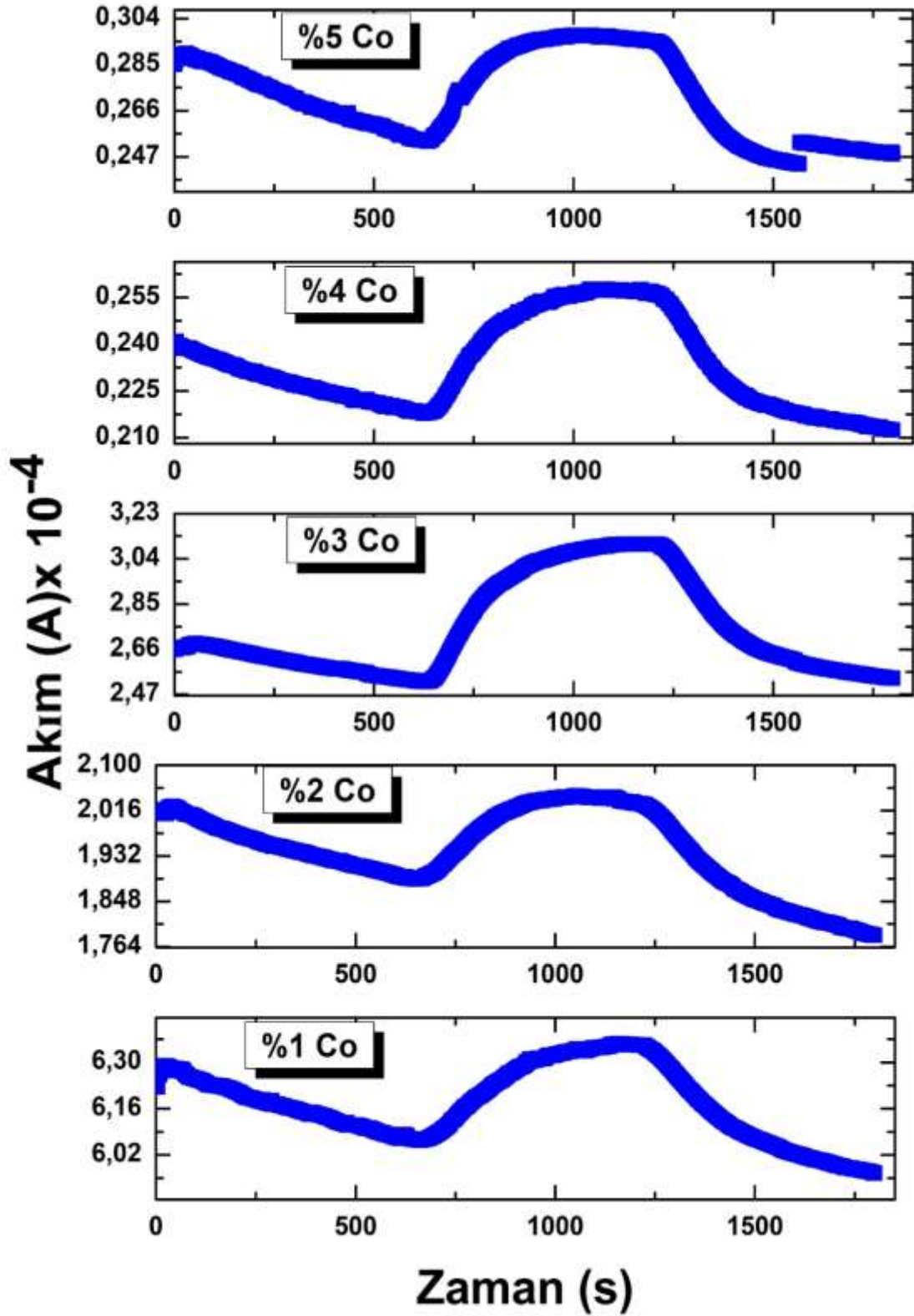
Şekil 109. %2, 3, 4 ve 5 Fe katkılı CdO ince filmlerinin Hidrojen gazı için tepki değişimleri

Ni katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensörü uygulamaları



Şekil 110. Ni katkılı CdO ince filmlerinin Hidrojen gazı için tepki değişimleri

Co katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensörü uygulamaları



Şekil 111. Co katkılı CdO ince filmlerinin Hidrojen gazı için tepki değişimleri

Tablo 26. Gaz sensör ölçüm sonuçları

Numune	Maksimum Akım ($\times 10^{-4}$ A)	Minimum Akım ($\times 10^{-4}$ A)	Cevap Süresi (s)	Geri Dönme Süresi (s)	Cevap Değeri (%)
CdO	1,30	1,29	257	250	0,945
%1 Fe	3,58	3,33	378	283	7,717
%2Fe	4,51	3,72	247	515	21,405
%3Fe	0,49	0,49	243	186	1,622
%4Fe	2,06	1,72	306	belirlenemedi	19,155
%5 Fe	0,84	0,80	288	72	4,534
%1 Ni	2,69	2,02	299	belirlenemedi	33,076
%2 Ni	4,16	3,10	282	belirlenemedi	33,987
%3 Ni	3,53	2,86	265	312	23,239
%4 Ni	1,96	1,64	265	260	19,538
%5 Ni	12,63	8,84	357	belirlenemedi	42,938
%1 Co	6,35	6,07	352	239	4,761
%2 Co	2,04	1,81	227	396	12,729
%3 Co	3,10	2,53	306	369	22,805
%4 Co	0,26	0,22	284	257	17,676
%5 Co	0,29	0,25	197	162	16,303

SONUÇ ve TARTIŞMA

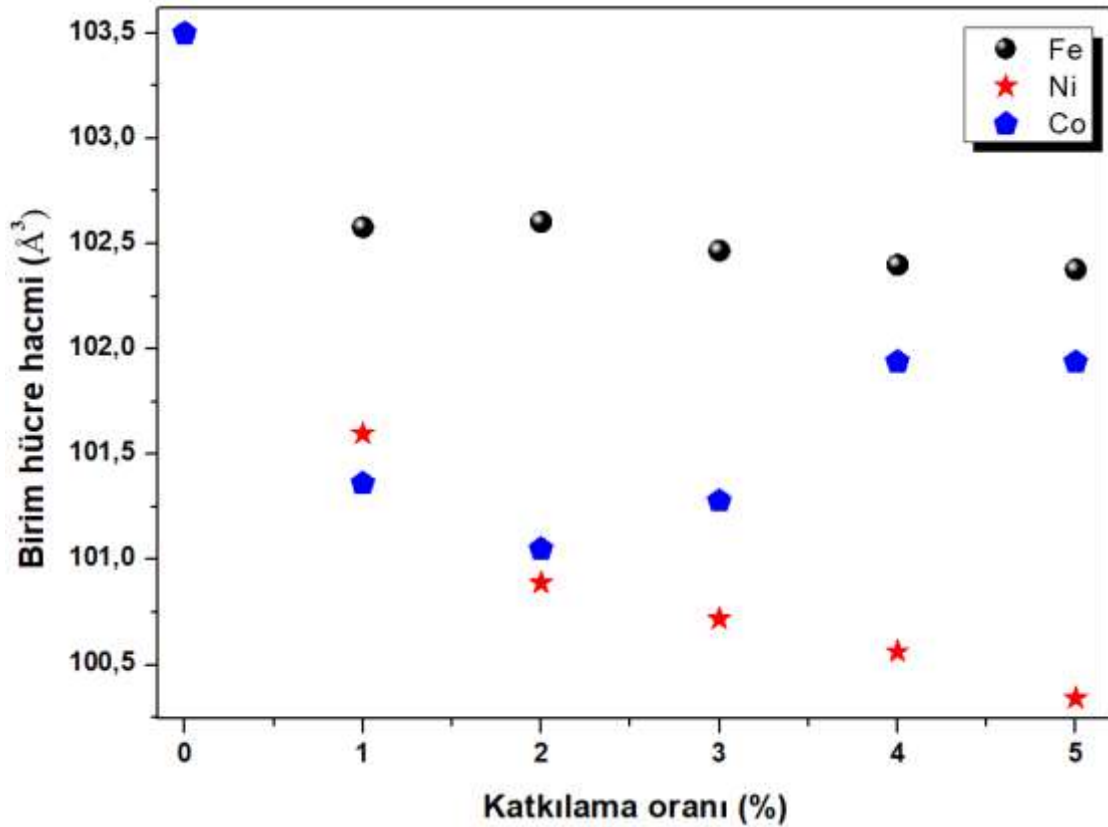
Sprey piroliz yöntemi kullanılarak elde edilen saf CdO ince filminin $2\theta=10^\circ-90^\circ$ açısı aralığında ki XRD kırınım deseni Şekil 29’da gösterilmiştir. Bu grafikten saf CdO ince filminin polikristal yapıda olduğu ve (111), (200), (220), (311), (220) ve (400) düzlemlerine sahip görülmektedir. Bu düzlemlerin açığa bağlı şiddet dağılımı daha önce literatürde yapılan çalışmalarla oldukça uyumludur (Rashidzadeh *et al.*, 2016). Şekilde görülen piklerin alanları Origin 8.5 programında bulunan Voigt fit fonksiyonu kullanılarak hesaplanmış ve fitlerin ham verilere uyumluluk değerleri olan R^2 değeri 0,999 olarak elde edilmiştir. Bu pik alanları ve FWHM değerleri kullanılarak hesaplanan örgü sabiti ve birim hücre hacim parametreleri daha önce 98-018-1735 kodlu ICSD verileriyle uyumludur. Nitekim bu veri tabanına göre saf CdO ince filminin örgü sabiti 4,695 Å ve birim hücre hacmi de 103,492 Å³ olarak belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen bu değerler sırasıyla 4,695 Å ve 103,500 Å³ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Tablo 5’te verilen 2θ açılara karşılık gelen düzlemlerin, düzlemler arası mesafe değerleri de ICSD verilerine çok yakında değerlerde elde edilmiştir. Bu ince filmin ortalama tanecik büyüklüğü 11,855 nm ve dislokasyon yoğunluğu $7,115 \times 10^{15}$ (çizgi/m²) olarak hesaplanmıştır. Bu film için yukarıda verilen parametrelere ait sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, üretilen CdO ince filminin ideale yakın bir kristalografik yapıya sahip olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Bu tez çalışmasında CdO ince filmine düşük oranlarda Fe, Ni ve Co katkılanması yapıldığından, üretilen tüm katkılı ince filmlerin de kristalografik yapılarının saf CdO ince filmine benzer olması gerekmektedir. Nitekim katkılama işlemlerinde ki en önemli unsurlardan biriside, malzemenin kristalografik yapısını bozmayacak düzeyde bir katkılama işlemi yapılması ve katkılanan malzemenin atomik yarıçapının taban malzemenin atomik yarıçaplarına yakın mertebelerde olmasının gerekliliğidir. Saf Cd metalinin atomik yarıçapı 1,61 Å iken, Fe, Ni ve Co metalleri için bu değer sırasıyla, 1,56, 1,49 ve 1,52 Å’dır. Dolayısıyla CdO bileşiğine düşük oranlarda yapılan katkılama işlemleri, üretilen kristallerin açığa bağımlı şiddet dağılımlarında çok ciddi bir farklılık oluşturmayacaktır. Takip eden bölümde, sırasıyla Fe, Ni ve Co katkılanmasıyla elde edilen CdO ince filminin kristalografik özellikleri açıklanmıştır.

Şekil 30-34 arasında Fe katkılı CdO ince filmlerinin XRD desenleri verilmiştir. Bu şekiller bir arada değerlendirildiğinde, bu filmlere ait kristal düzlemlerinin saf CdO ince filminin düzlemleri ile aynı olduğu ve yapısal parametrelerde küçük farklılıkların olduğu görülmektedir. Katkılamanın artmasına bağlı olarak örgü sabitleri dolayısıyla da kristallerin

birim hacimlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalma genel olarak artan katkılama miktarıyla orantılı olarak gerçekleşmiştir. Katkılama sonucunda yapıdaki Cd atomu ile Fe atomu yer değiştirmektedir, bu da kristalin birim hacminde daha küçük yarıçapa sahip olan farklı bir metalin bulunmasına, dolayısıyla da örgü sabitlerinin düşmesine ve birim hacmin küçülmesine neden olmaktadır. Ayrıca Fe atomlarının kristalde oluşturabilecekleri arayer kusurları da bu azalmanın bir diğer nedeni olabilir. Fe katkılı ince filmlerde ortalama tanecik büyüklüğü %3 Fe katkılmasına kadar yavaş bir artış göstermiş ve maksimum değere ulaşmıştır (12,7 nm), buna bağlı olarak da dislokasyon yoğunluğu bu katkılama değerine kadar azalmıştır. Tüm Fe katkılı numuneler bir arada değerlendirildiğinde ortalama tanecik boyutunun 11,99 nm ve ortalama dislokasyon yoğunluğunun $6,98 \times 10^{15}$ (çizgi/m²) olduğu belirlenmiştir. Fe katkılama kristal yapıda yeni bir faz oluşumuna yol açmamıştır yani spektrumlarında FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ yapılarına ait yeni pikler gözlenmemiştir. Bu durum Fe katkılama ile CdO ince filminin kristalografik yapısını koruduğu sonucunu ortaya koymaktadır. %5 Fe katkılı CdO ince filmde (400) düzlemine ait pik, yapıdaki diğer düzlemlere ait pikler gibi belirgin olarak elde edilmemiştir. Bu nedenle bu ince filmde $2\theta=10^\circ-90^\circ$ açı aralığında var olan 5 pik analiz edilerek, kristalografik parametreler bu 5 pike göre yapılmıştır.

Ni katkılı CdO ince filmlerinin XRD spektrumları Şekil 35-39 ve kristalografik parametreleri de Tablo 11-15 arasında verilmiştir. Bu spektrumlar bir arada değerlendirildiğinde, Fe katkılı filmlerde olduğu gibi CdO ince filmi, Ni katkılama ile önemli bir kristalografik değişim göstermemiştir ve polikristal yapısını korumaktadır. Ni elementinin atomik yarıçapının Cd'ye nazaran daha düşük olmasından dolayı, artan Ni katkılama ile birlikte üretilen ince filmlerin örgü sabitleri, buna bağlı olarak da birim hücre hacimleri hemen hemen eksponansiyel olarak azalmıştır. Ni elementinin Fe'den daha düşük atomik yarıçapa sahip olması, bu azalmanın Fe katkılama göre daha keskin bir şekilde meydana gelmesine neden olmuştur. Fe katkılama olduğu gibi Ni katkılı ince filmlerde de birim hücre azalmasının bir diğer nedeni olarak Ni atomlarının yapıda oluşturduğu kusurlar gösterilebilir. %1 Ni katkılı CdO ince filmde ortalama tanecik boyutu 10,67 nm iken bu değer %2 Ni katkılı film haricinde, artan katkılamaya bağlı olarak 9,76 nm boyutlarına kadar azalma göstermiştir. Bu filmler için ortalama tanecik büyüklüğü 10,28 nm ve dislokasyon yoğunluğu da $9,60 \times 10^{15}$ (çizgi/m²) olarak hesaplanmıştır. Fe katkılı CdO ince filmlerinin aksine, Ni katkılı filmlerde Ni_xCd_{1-x}O bileşiğine ek olarak NiO bileşiğine ait XRD piki ortaya çıkmıştır. Bu faz durumu %2 Ni katkılama ile itibaren başlamış olup, %3 Ni katkılama ile belirgin hale gelmiştir ve artan katkılamaya bağlı olarak artma eğilimi göstermiştir. NiO bileşiğinin (200) düzlemine ait olan bu pik 37, 38 ve 39'ncü şekillerinin üzerinde ek grafik olarak gösterilmiştir.

Şekil 40 ile Şekil 44 arasında Co katkılı CdO ince filmlerinin XRD spektrumları ve bu spektrumlardan yola çıkılarak hesaplanan kristalografik parametreleri ise Tablo 16-20 arasında verilmiştir. Bu ince filmlerin XRD spektrumları incelendiğinde, Fe ve Ni katkılama oranlarında olduğu gibi filmlerin kristalografik yapısının saf CdO ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu filmlerin birim hücre hacimleri, Fe ve Ni katkılamanın aksine düzensiz bir değişim göstererek, %2 katkılama değerine kadar saf CdO'ya göre düşüş sonrasında artış göstermiştir. Ancak üretilen 5 farklı Co filmi bir arada değerlendirildiğinde, bu filmlerin ortalama birim hacminin ($101,514 \text{ Å}^3$), Fe ($102,485 \text{ Å}^3$) ve Ni ($100,821 \text{ Å}^3$) katkılama oranlarıyla elde edilen filmlerin ortalama birim hacim değerlerinin arasında bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ortalama birim hacim değerlerinin, Fe, Ni ve Co atomlarının atomik yarıçaplarıyla orantılı bir şekilde değişim gösterdiği belirlenmiştir. Fe, Ni ve Co katkılı CdO ince filmlerinin birim hücre hacimlerinin katkılama oranına bağlı değişimleri Şekil 112'de gösterilmiştir.



Şekil 112. Fe, Ni ve Co katkılama oranına bağlı olarak birim hücre hacim değişimi

XRD analizlerinde elde edilen bir diğer önemli parametrede texture katsayısıdır. Bu katsayı üretilen ince filmlerin tercihli yönelimlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Şekil 45'de üretilen ince filmlerin texture katsayılarının (111) ve (200) düzlemleri için katkılama oranına bağlı değişimleri verilmiştir. Bu şekilden açıkça (111) ve (200) düzlemlerine ait texture katsayı değerlerinin genel olarak ters orantılı olduğu görülmektedir. Yani bir düzleme ait katsayılar artıyorken diğer düzleme ait katsayılar azalma meydana gelmektedir. Fe katkılı filmler (Şekil

45 a) artan katkılamaya paralel olarak, (111) düzleminde kristallenme eğilimi gösteriyorken, (200) düzleminde bir azalış söz konusudur. Ni katkılı filmlerde (Şekil 45 b) ise artan katkılamayla birlikte, üretilen ince filmlerin %2 katkılama düzeyine kadar (111) düzlemini tercih ettiği ancak bu değerden sonra (111) düzleminin texture katsayısının azaldığı ve (200) düzleminin etkisinin arttığı görülmektedir. Ni katkılı filmlerde %2 katkılama değerinden sonra NiO'ya ait kristallenmelerin oluşması, grafikteki değişimin düzensizliğine atfedilebilir. Fe ve Ni katkılı CdO ince filmlerinin aksine Co katkılı filmlerde, tercihli yönelimler artan katkılamayla birlikte (111) düzleminden (220) düzlemine doğru kaymıştır ve genel olarak bu düzlemlerin tercihli yönelimlerinin ters orantılı olarak değiştiği Şekil 45 c'den görülmektedir.

Üretilen ince filmlerin hem katkılama yüzdelерinin belirlenmesi hem de oksidasyon durumlarının belirlenmesi amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 46'da saf CdO ince filminin XPS genel tarama spektrumu verilmiştir. Bu spektrum üzerinde yer alan piklerin hangi elementin orbitallerine ait olduğu şekil üzerinde gösterilmiştir. Ayrıca şeklin alt kısmında (genişletilmiş gösterimde) yapıdaki Cd elementinin 3d orbitallerine ait pikler gösterilmiştir. Şekil 47'de saf CdO ince filminin C1s pikinin özel tarama spektrumu verilmiştir. Bu şekil üzerinde görülen 2 ana pik ayrıştırılarak R^2 değeri 1'e yakın olacak şekilde 3 ayrı pike ayrıştırılmıştır. Bu ayrıştırma işlemi yapıldıktan sonra yapıda var olan C-C, C-O-C ve C-O=C moleküllerine ait bölgeler farklı renklerle gösterilmiştir. C-C molekülünün bağlanma enerjisi 281,87 eV olarak ölçülmüştür. Literatür bilgileri bu pikin bağlanma enerjisinin 284,8 eV olduğunu belirttiğinden, gerçek ve ölçülen bağlanma enerjileri arasında 2,93 eV'luk bir fark ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu enerji farkına göre kalibrasyon yapılmıştır. Aynı kalibrasyon işlemi tüm spektrumlara (Fe, Ni ve Co katkılı ince filmlere ait) ayrı ayrı uygulanarak yapıda var olabilecek diğer bileşiklerin tayini yapılmıştır.

Şekil 48'de saf CdO ince filminin O1s spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda pik tepesi 529,707 eV'ye karşılık gelen ve yeşil renkle işaretlenmiş olan pik CdO bileşiğine ait piktir. Bu pikin hemen yanında mavi renkle gösterilen pik ise, CdO₂ ve CdCO₃ bileşiklerinin toplamını temsil etmektedir. Her ne kadar bu iki bileşiğin yapıda var olması istenmese de, bu metal-O₂ ve metal-karbonat bileşikleri hemen hemen tüm XPS O1s spektrumlarında var olurlar. Ancak XPS spektroskopisinin sadece yüzeye duyarlı olması, bu bileşiklerin yapı içinde de var olabileceği anlamına gelmemektedir.

Şekil 49'da Fe katkılı CdO ince filmlerinin XPS spektrumları saf CdO ince filminin spektrumu ile birlikte gösterilmiştir. Bu spektrumun 700-750 eV bağlanma enerjine karşılık gelen aralık incelendiğinde, saf CdO ince filmde bu aralıkta herhangi bir pik yok iken Fe katkılı numunelerde birbirine çok yakın iki pik görülmektedir. Bu pikler Fe metaline ait Fe2p_{3/2}

ve Fe2p_{1/2} pikleridir. 0,1 eV adım aralığıyla taranan Fe 2p bölgesinin spektrumu Şekil 50’de verilmiştir. Bu spektrumda 710 eV bağlanma enerjisine karşılık gelen pik yapılarda var olan Fe2p_{3/2}’ye ve 725 eV’ye karşılık gelen pik ise Fe2p_{1/2}’ye karşılık gelmektedir. Bu spektrumundan, en düşük pik şiddetlerinin %1 Fe katkılı ince filme ve en yüksek pik şiddetinin ise %5 katkılı ince filme ait olduğu görülmektedir. Bu spektrumdaki piklerin şiddetlerindeki artış eğilimi artan Fe katkılmasına paraleldir. Bu spektrum esasen yapılan katkılama işleminin doğru yapıldığının bir göstergesi olarak kullanılabilir. Nitekim bu piklerin alan değerleri kullanılarak elde edilen nicel sonuçlar (Tablo 21) incelendiğinde, Fe konsantrasyonunun artan Fe katkılmasıyla birlikte arttığını net bir şekilde ortaya koymuştur. Buna göre %1, %2, %3, %3 ve %5 Fe katkılı CdO ince filmlerinde atomik katkılama oranları %1,090, 2,618, 3,164, 4,473 ve 5,262 olarak elde edilmiştir.

Fe katkılı CdO ince filmlerinin O1s piklerinin özel tarama spektrumlarının gösterimi Şekil 51’de verilmiştir. Saf CdO ince filminin O1s spektrumunda da olduğu gibi bu şekilde verilen tüm O1s spektrumları iki ana pikten oluşmaktadır. Burada yer alan pikler ayrıştırılmış ve elde edilen alan değerleri de şekil üzerinde gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen alanların oranları oksidasyonun hangi yönde değiştiğinin bir göstergesi olarak hesaplanmıştır. Bu spektrumların sol tarafında yer alan pikler yapıda var olan metal-oksit’e (A1 alanları) ait piktir ve sağdaki pikler ise metal-O₂ ve metal-O₃’e (A2 alanları) aittir. Katkılama işlemlerinde, ince filmlerin birim hücrelerinde ki Cd atomu yerine katkılama düzeyine göre Fe atomları geldiğinden, bu spektrumlarda metal ifadesi Fe_xCd_{1-x} kompleksi için kullanılmıştır. Bu spektrumlardan, katkılama işleminin, üretilen ince filmlerin oksidasyon seviyeleri üzerinde açık bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Nitekim artan katkılamaya bağlı olarak A1 alan değeri düzenli olarak artmakta ve A2 alan değeri de buna bağlı olarak azalmaktadır. A1/A2 oranları incelendiğinde, bu oranın katkılamanın artmasına paralel olarak 0,506 değerinden 0,984 değerine kadar düzenli bir artışa sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, artan Fe katkılmasıyla, yapı içerisinde (yüzeyde) metal-O₂ ve metal-O₃ bileşiklerinin oluşumların azaldığı ve ideal kabul edilebilecek duruma yaklaştığı görülmektedir.

Ni katkılı CdO ince filmlerinin genel tarama XPS spektrumları Şekil 52-54 arasında verilmiştir. Katkılı filmlerde, Ni elementinin varlığı Şekil 52 üzerinde sarı renkle işaretlenen bölge incelendiğinde açıkça görülmektedir. Ayrıca bu şekilde yer alan spektrumlar, siyah renkle verilen saf CdO ince filminin spektrumu ile karşılaştırıldığında yeni bir pik gözlenmemiştir ki bu da yapıda katkılanan bileşenden farklı bir bileşenin olmadığını göstergesidir. Ni elementinin XPS analizlerinde 2p seviyesine ait pikler önem arz ettiğinden, bu seviyeye ait özel tarama spektrumları Şekil 53’te gösterilmiştir. 845-890 eV aralığında 0,1 eV adım aralığıyla

elde edilen bu spektrumda Ni $2P_{3/2}$ ve $2P_{3/2}$ pikleri ve bu piklere ait uydu pikler gösterilmiştir. Bu spektrumda ayrıca $2P_{3/2}$ pikinin hemen yanında yeni bir pik oluştuğu görülmüştür ve bu bölgeninde genişletilmiş gösterimi Şekil 53'ün altında gösterilmiştir. $2P_{3/2}$ pikinden daha yüksek bağlanma enerjisinde ortaya çıkan bu pik NiO bileşiğine ait piktir. Bu durum, Ni katkılı ince filmlerde $Ni_xCd_{1-x}O$ bileşiğine ek olarak NiO bileşiğinin de yapıda oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu durum esasen istenilen bir durum olmamakla birlikte, büyütme işlemlerinde kullanılan spre y yönteminin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Şekil 53 katkılama yüzdesine göre değerlendirildiğinde, pik yüksekliklerinin genel olarak artan katkılama ya paralel olarak arttığı ancak Fe katkılı filmlerde olduğu gibi düzenli değişime sahip olmadığı görülmektedir. Tablo 22'de de sayısal sonuçları verilen sonuçlara göre, %1, %2, %3, %3 ve %5 Ni katkılı CdO ince filmlerinde atomik katkılama oranları sırasıyla %1,434, %2,369, %3,250, %4,500 ve %3,305 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, %5 katkılı Ni filminin katkılama yüzdesi %4 katkılı ince filmden daha düşük olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum, ayrıca Şekil 53'teki pik yükseklikleri incelendiğinde de açıkça görülmektedir. Ni katkılama ya ait katkılama yüzdelерinin tam olarak doğru elde edilememesinin ana nedenleri olarak; XPS analizlerinin daha öncede izah edildiği gibi sadece yüzeye duyarlı olması, yüzeyde çok küçük bir bölge ($2\mu m \times 2\mu m$) taraması olarak gösterilebilir. Ayrıca spre y piroliz yöntemiyle büyütölen ince filmlerin yüzeylerinin tam homojen olmaması da bu durumun bir nedeni olarak gösterilebilir. Yüzey homojenizasyonuna ait sonuçlar SEM ve AFM analizleri kısmında tartışılacaktır.

Şekil 54'de Ni katkılı filmlerin O1s piklerinin ham ayrıştırılmış spektrumları birlikte gösterilmiştir. Bu spektrumlardan açıkça metal-oksit (A1 alanları), metal- O_2 ve metal- O_3 (A2 alanları) bileşenlerinin varlığı görülmektedir. A1/A2 oran değerleri, %1, %2, %3, %3 ve %5 Ni katkılı CdO ince filmleri için sırasıyla, 0,339, 0,443, 0,414, 0,429 ve 0,443 olarak elde edilmiştir. Bu veriler ışığında, Ni katkılama ya sının, CdO ince filmlerinin oksidasyon seviyelerinde ve oksidasyon yüzdelерinde önemli bir etki oluşturmadığı görülmektedir.

Co katkılı CdO ince filmlerinin genel XPS tarama spektrumları ve Co2p özel tarama spektrumları sırasıyla Şekil 55 ve 56'da gösterilmiştir. Şekil 56'dan artan Co katkılama yüzdesiyle, pik şiddetlerinin genel olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca bu şekilden, yapıda $Co_xCd_{1-x}O$ bileşiği haricinde yeni bir yapı oluşumun olmadığı da belirlenmiştir. %1, %2, %3, %3 ve %5 Co katkılı olarak üretilen filmlerin katkılama yüzdeleri Tablo 22'de verilmiş ve katkılama oranları sırasıyla, %0,385, %0,965, %1,848, %1,634 ve %2,717 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, %4 katkılama ya haricinde katkılama ya bağılı olarak, atomik katkılama yüzdelерinin katkılama ya doğru orantılı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır. Katkılama oranlarında planlanan değerlerin tam olarak doğru elde edilememiş olması, katkılama işleminin

bütünüyle hatalı olduğu anlamı taşımamaktadır. Literatürde yer alan XPS çalışmalarında, katkılama değerleri deneysel çalışmaların hemen hiçbirinde tam olarak istenilen değerlerde elde edilememiştir (Bhunja *et al.*, 2015; Dewan *et al.*, 2018; Kumar *et al.*, 2019; Snigurenko *et al.*, 2014). Fe, Ni ve Co katkılı CdO ince filmlerinin üretilmesinde ve karakterizasyonlarında aynı yöntem kullanıldığından, bu filmlerde ortaya çıkan sistematik hatalar benzerdir. Dolayısıyla Co katkılı filmlerdeki katkılama yüzdelerinde ortaya çıkan sonuçların farklılığı Ni katkılı filmlerde tartışıldığı gibidir.

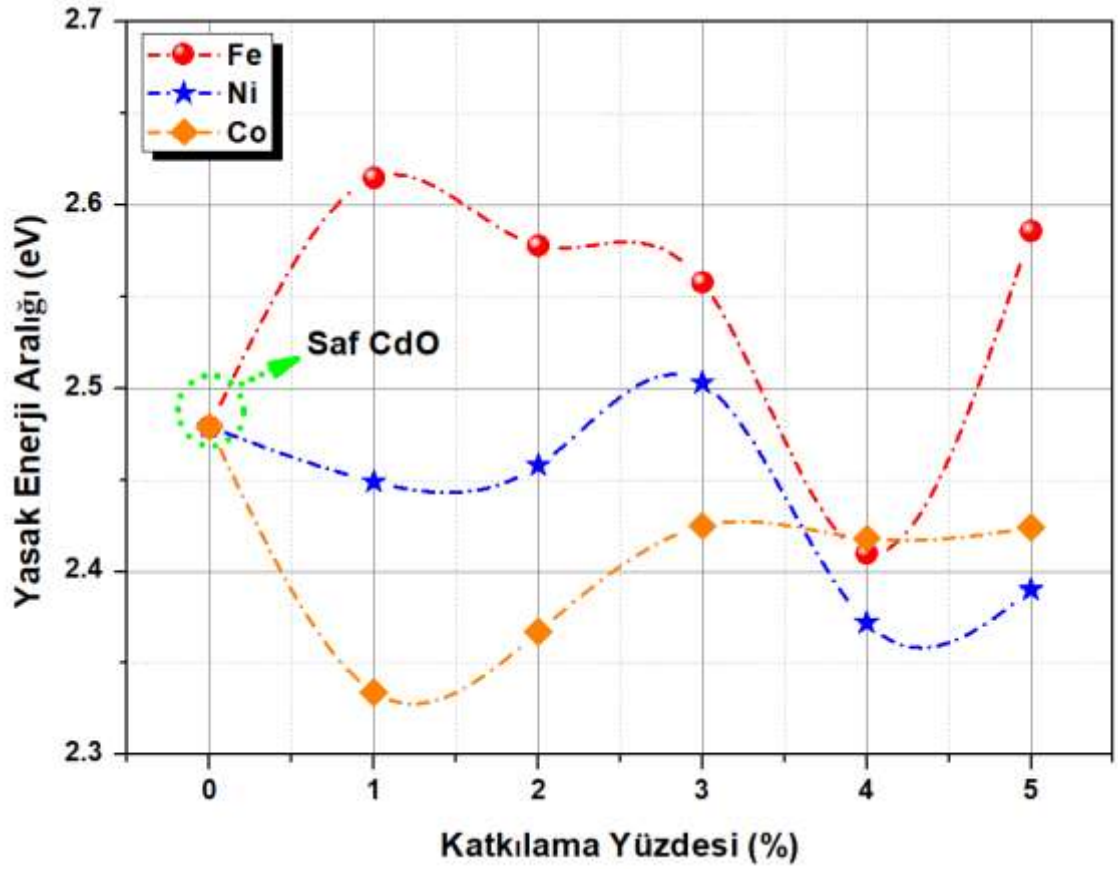
Şekil 57’de Co katkılı filmlerin O1s spektrumları gösterilmiştir. Spektrumlar üzerinde yer alan A1, A2 ve A1/A2 değerleri incelendiğinde, düzenli bir değişimin olmadığı (0,316-0,453 aralığında) ve en yüksek A1/A2 oranının %4 katkılı ince filmde 0,453 olduğu görülmektedir. O1s spektrumlarının analizleri, Co katkılmasının CdO ince filminin oksidasyon seviyelerinde önemli bir değişime sahip olmadığı sonucunu ortaya koymuştur.

Üretilen ince filmlerin optik karakterizasyonları için dalga boyuna bağlı (300-1000 nm) soğurma ölçümleri alınmış ve bu ölçümler eşitlik 2.6 kullanılarak, enerjiye bağlı $(\alpha h\nu)^2$ (cm^{-1}eV)² değişimleri elde edilmiştir. $(\alpha h\nu)^2$ –enerji eğrisindeki ani artışın olduğu bölgeye çizilen teğetin enerji eksenini kestiği nokta, üretilen ince filmlerin yasak enerji aralığı olduğu daha önceki bölümlerde detaylıca izah edilmişti. Bu kapsamda, saf CdO ince filminin $(\alpha h\nu)^2$ –enerji değişimi Şekil 58’de gösterilmiştir. Bu ince filmin yasak enerji aralığı 2,480 eV olarak belirlenmiştir Bu değer literatürde saf CdO ince film için verilen değerlerle kıyaslandığında, literatürle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir (Al-Bagawi, 2020; Alahmed *et al.*, 2013; Dou *et al.*, 1997; Gupta *et al.*, 2011c; Irmak and Kul, 2007; Kati, 2019; Ueda *et al.*, 1998). Benzer şekilde Fe, Ni ve Co katkılı CdO ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ –enerji değişimleri, Fe katkılı CdO’lar için Şekil 59-63, Ni katkılı CdO’lar için Şekil 64-68 ve son olarak Co katkılı CdO’lar için Şekil 69-73 arasında verilmiştir. Bu eğrilerin her birinin üzerinde üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları (Eg) gösterilmiştir.

Şekil 113’te saf ve katkılı CdO ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının Fe, Ni ve Co katkılama yüzdelerine göre değişimleri verilmiştir. Bu şekilden açıkça görülmektedir ki CdO yarıiletkenine metal katkılanması, bu malzemenin yasak enerji aralığını belirgin bir şekilde etkilemektedir. Ayrıca, Fe katkılanması ile CdO ince filminin yasak enerji aralığı genel artırırken (%4 katkılı Fe hariç), Ni ve Co katkılanması ise yasak enerji aralığının azaldığı da bu şekilden görülmektedir. Fe katkılanmasıyla yapıya fazladan elektron aktarılmakta ve bunun sonucunda yapıdaki elektron yoğunluğu artmaktadır. Fe metali çok sayıda oksidasyon (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) seviyesine sahip olduğundan, yapıya giren bu elektronlar, yapıda bağ yapımına katılarak çiftlenmemiş elektron sayısının azalmasına ve buna bağlı olarak da yarıiletkenin

taşıyıcı yoğunluğunun düşmesine neden olurlar. Moss-Burstein (MB) etkisi olarak adlandırılan yasak enerji aralığı kayması, elektron yoğunluğu ile yasak enerji aralığı kaymasının ters orantılı olduğunu belirtmektedir. Bu etki ayrıca elektron taşıyıcı konsantrasyonu durumlarının iletim bandı kenar yoğunluğunu aştığında ortaya çıkar ki bu da yarıiletkenlerde dejenere katkılamaya karşılık gelir. Normal olarak, katkılı yarıiletkenlerde, Fermi seviyesi valans ve iletkenlik bantlarının arasındadır. CdO n tipi bir malzeme olduğundan Fermi seviyesi iletkenlik bandına yakın bir bölgede yer almaktadır. CdO ince filmlerinde katkılama oranı arttıkça, elektronlar, Fermi seviyesini daha yüksek enerjiye doğru iten iletim bandı içerisindeki durumları doldururlar. Bu doldurma iletkenlik bandının en alt seviyesinden başlamaktadır. Dejenere bir yarı iletken durumunda, değerlik bandının üstünden bir elektron, Fermi seviyesinin altındaki tüm durumlar dolu haller olduğundan, yalnızca Fermi seviyesinin (şimdi iletim bandında bulunan) üzerindeki iletim bandına uyarılabilir. Pauli'nin dışlama ilkesi, işgal altındaki bu durumlara uyarılmayı yasaklar. Böylece, görünen bant aralığında bir artış gözlemlenmektedir (Colak and Turkoglu, 2013; Dakhel *et al.*, 2014; Ranjithkumar *et al.*, 2016). Yukarıda izah edilmeye çalışılan Moss-Burstein etkisi Fe katkılı filmlerdeki yasak enerji aralığının artmasının ana nedeni olarak gösterilebilir. Belirtilen durum %4 Fe katkılı ince film hariç tüm ince filmlerde açıkça görülmektedir.

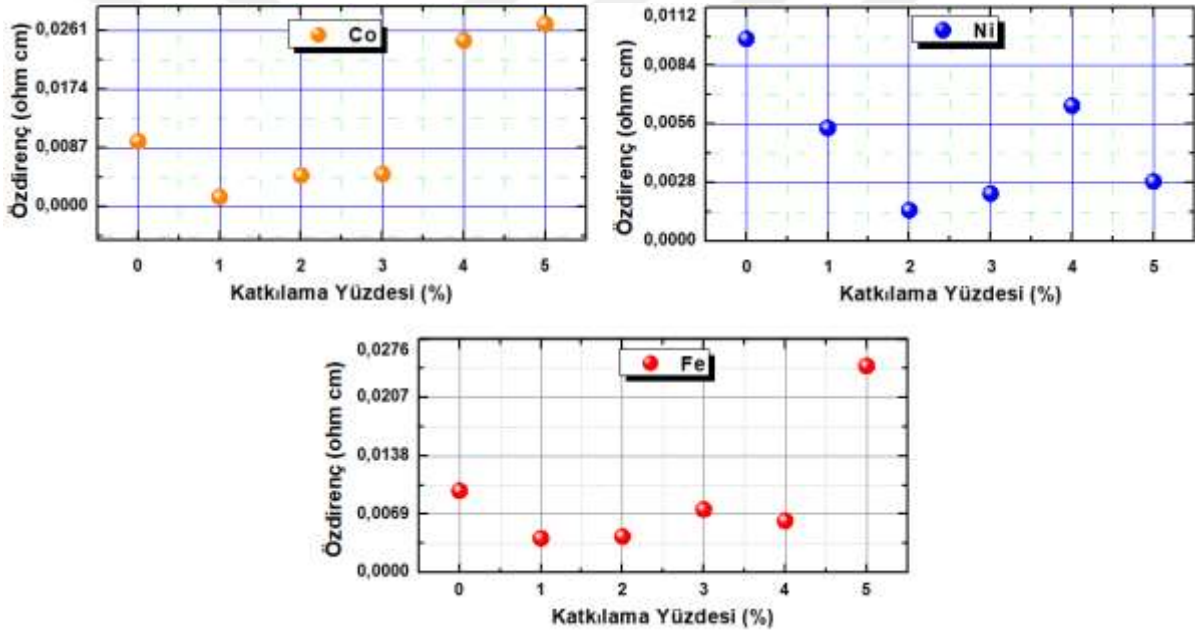
Fe katkılamasının aksine, Ni ve Co katkılı filmlerde yasak enerji aralığı değerleri (%3 Ni katkılı film hariç), saf CdO'ya göre azalmıştır. Bu katkılı filmlerde yer alan elementlerinin elektronik konfigürasyonları Cd için $[Kr]4d^{10}5s^2$, O için $[He] 2s^22p^4$, Ni için $[Ar] 3d^84s^2$ ve Co için $[Ar] 3d^74s^2$ şeklindedir. Bu nedenle saf CdO bileşiğinin bağ yapımına, Cd elementinin d ve O elementinin sp orbitallerine yer alan elektronları katılmaktadır. Yapıya Ni ve Co katkılaması, bu metallerin 3d orbitallerinde yer alan elektronların bağ yapımına katılmalarına neden olmaktadır. Dolayısıyla CdO'nun bant elektronları ile Ni^{+2} ve Co^{+2} yaptıkları sp-d değişimi bu yasak enerji aralığının azalmasının nedeni olduğu düşünülmektedir. Bu durum yapıda kusur oluşumuna ve dolayısıyla yasak enerji aralığının azalmasının nedeni olabilir (Gungor *et al.*, 2014).



Şekil 113. Fe, Ni ve Co katkılama yüzdesine bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi

Üretilen ince filmlerin DC elektrik özellikleri Hall analizi yardımıyla belirlenmiş ve elde edilen özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu, Hall katsayısı, mobilite parametreleri Tablo 24’de verilmiştir. Bu verilerden Hall katsayısının negatif değerlere sahip olması, üretilen ince filmlerin n tipi yarıiletken olduğu sonucu ortaya koymaktadır. Nitekim mevcut literatür bilgileri, büyütme tekniğinden tamamen bağımsız olarak, doğal oksijen boşluğundan ve n tipi kusur yoğunluğunun fazlalığından dolayı p tipi CdO’nun olamayacağını belirtmektedir. Bu durum, birçok deneysel ve yoğunluk fonksiyonel teorisi tabanlı teorik hesaplamayla doğrulanmıştır (Burbano *et al.*, 2011). Dolayısıyla üretilen saf ve katkılı ince filmlerin n tipi olmaları literatürle uyumludur. Tablo 24’te verilen özdirenç değerleri incelendiğinde, üretilen ince filmlerin özdirençlerinin genel olarak 10^{-3} (ohm cm) boyutunda olduğu görülmektedir. Bu değer %4 Fe, %4 Co ve %5Co katkılı ince filmlerde 10^{-2} (ohm cm) mertebelerine kadar yükselmektedir. Genel olarak literatürde saf ve katkılı CdO ince filmlerinin özdirenç değerlerinin 10^{-4} (ohm cm) ve nadiren 10^{-3} (ohm cm) mertebesinde olduğu bildirilmiştir (Hymavathi *et al.*, 2014; Velusamy *et al.*, 2015; Velusamy *et al.*, 2016). Dolayısıyla, bu tez çalışmasında spreylendirme sistemi ile büyütülen ince filmlerin özdirenç değerlerinin, ortalama 10 kat daha büyük çıktığı belirlenmiştir. Teknik nedenlerden dolayı üretilen ince filmlerin Hall analizleri, üretimlerinden çok uzun bir zaman sonra yapılabilmektedir. Özdirenç değerlerinin bu

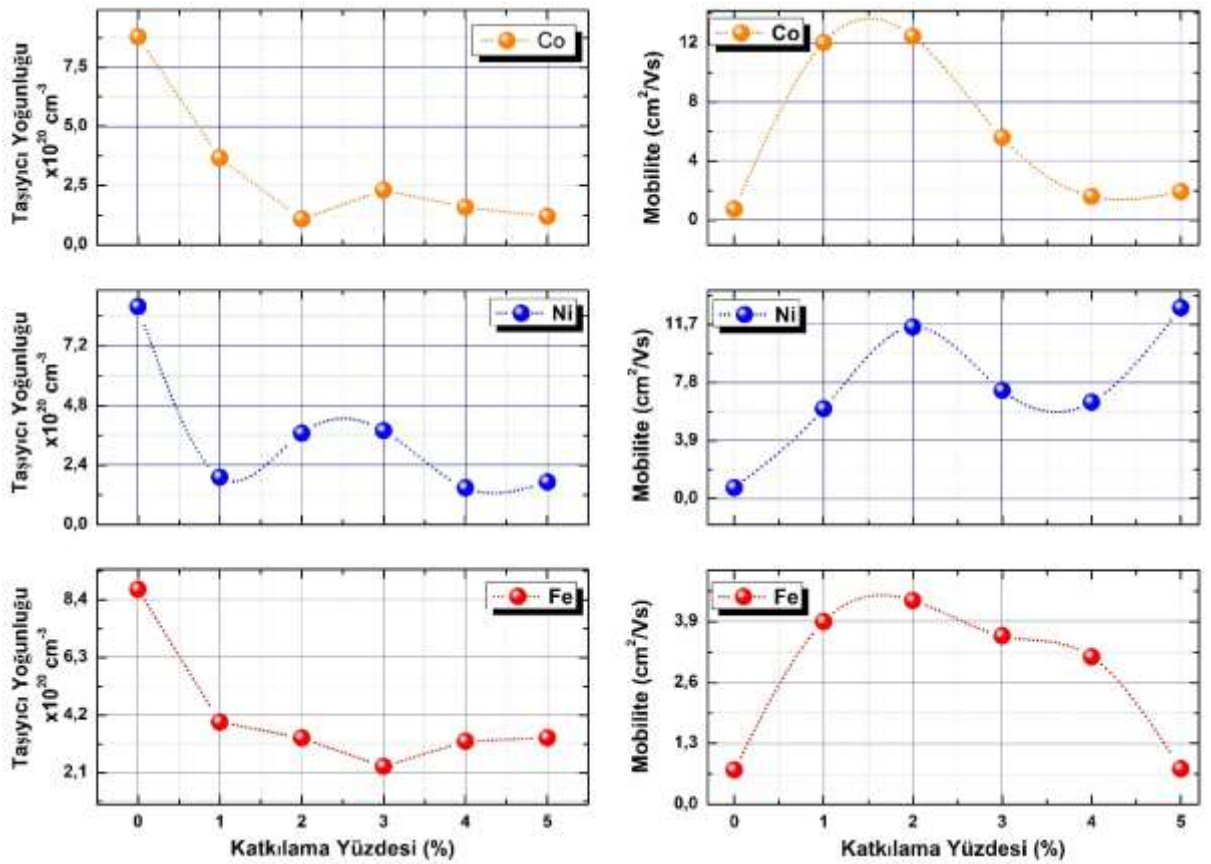
denli yüksek çıkmasının nedeninin, üretilen filmlerin yüzeylerinin geçen uzun zaman zarfında aşırı oksitlenmesi olduğu düşünülmektedir. İnce filmlerin özdirençlerinin katkılamaya bağlı değişimleri Şekil 114'te verilmiştir. Bu şekilden %4 Ni film haricinde tüm katkılı numunelerde, özdirencin artan katkılamaya paralel olarak, önce azaldığı ve sonrasında ise belirgin bir artışa sahip olduğu görülmektedir. Nitekim beklendiği üzere, yapıya metal katkılaması yapının direncini azaltarak, daha iyi iletken olmasına sebep olmalıdır. Bu durum üretilen filmlerde açıkça ortaya çıkmıştır. Özdirencin yüksek katkılanma değerlerinde (genel olarak %3 katkılama sonrasında) önemli ölçüde artmasının nedeni olarak, Fe^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} iyonlarının CdO'nun kristalit sınırında birikerek yapıda var olan oksijenlerle bağ yapması ve buna bağlı olarak da iletkenlik seviyesindeki elektron konsantrasyonun azalması ve ince filmlerdeki kusurlara bağlı saçılmalardan kaynaklandığı sonucu elde edilmiştir. Nitekim izah edilmeye çalışılan durum taşıyıcı yoğunluklarının katkılamaya bağlı değişimleri ile doğrulanmıştır.



Şekil 114. Katkılama bağlı olarak özdirenç değişimi

Fe, Ni ve Co katkılı CdO ince filmlerinin, katkılamaya bağlı taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitelerinin değişimleri Şekil 115'te verilmiştir. Bu şekilden açıkça üretilen ince filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının, artan katkılamayla azalma eğilimi gösterdiği ve genel olarak 10^{20} mertebesinde değerlere sahip oldukları görülmektedir. Fe, Ni ve Co katkılamasıyla, yapıda daha fazla bağ oluştuğundan, çiftlenmemiş elektron sayısı azalmakta ve buna bağlı olarak da iletkenlik bandındaki serbest elektron yoğunluğu azalmaktadır. Nitekim literatürde, bazı katkılı CdO ve ZnO çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Dakhel, 2010). Yine Şekil 115'te üretilen ince filmlerin mobilitelerinin katkılamaya bağlı değişimleri gösterilmiştir. Hall ölçümlerine göre saf CdO ince filminin mobilitesi $0,734 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer tüm katkılı ince filmlerde artış göstermiş ve maksimum değerini %4 Ni katkılı filmde

12,823 (cm^2/Vs) olarak almıştır. Bu sonuç katkılamanın mobilite değerini %1500 düzeyinde artırdığı ortaya koymaktadır. Fe, Ni ve Co katkılı filmlerde ortalama mobilite artış yüzdeleri sırasıyla, 328,94, 1103,24 ve 815,73 olarak elde edilmiştir. Mobilite değerlerinde genel olarak artış gözlenmesine rağmen, bu değerler literatürde saf ve katkılı CdO ince filmlerinin değerlerinden (Farahani *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2001) hemen hemen 10 kat kadar düşüktür. Mobilitenin özdirençle ters orantılı olması, daha düşük özdirençli malzemelerin daha yüksek mobiliteye sahip olması anlamını taşımaktadır. Daha önce de izah edildiği gibi, üretilen ince filmlerin özdirençlerinin, film yüzeylerinin oksitlenmesine bağlı olarak hemen hemen 10 kat büyük çıkması, mobilite değerlerinin normal değerlere göre 10 kat daha düşük elde edilmesine neden olmuştur.



Şekil 115. Katkılama bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değişimleri

Sprey piroliz büyütme yöntemi kullanılarak elde edilen saf ve katkılı ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerine ek olarak morfolojik yapıları da SEM ve AFM cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla elde edilen SEM görüntüleri saf CdO için Şekil 74'te, Fe katkılı ince filmler için Şekil 75-79, Ni katkılı filmler için Şekil 80-84 ve Co katkılı filmler için Şekil 85-89 arasında verilmiştir. Tüm şekillerin üst kısmında yer alan resimler, film yüzeylerinin $1\mu\text{m}$ ölçeğindeki görüntüleri veriyorken alt kısımda yer alan şekiller ise mümkün olan en büyük büyütme oranında ($\sim 700\text{KX}$ - 900KX) alınan görüntüleri vermektedir. Saf CdO'ya ait 100KX 'lik büyütme görüntüsü incelendiğinde, cam altık yüzeyinin ve homojen

olarak küresel bir şekilde CdO ile kaplandığı, yüzeyde yer yer topaklanmaların olduğu görülmektedir. Sprey yönteminde altlık üzerine damlacıklar şeklinde püskürtmenin yapılması bu topaklanmaların kaynağı olabileceği düşünülmektedir. Şekil 74'ün alt kısmında verilen 100 nm ölçekli görüntüde ise, üst tarafta verilen küresel parçacıkların, aslında karhabaharı andıran bir yapıya sahip oldukları ve film yüzeyinden dışarı doğru uzanan nanoçubuklar şeklinde oldukları görülmektedir. Elde edilen bu görüntü literatürde (Tadjarodi *et al.*, 2013) CdO'e ait diğer görüntülerle oldukça uyumludur. Bu da büyütme sırasında kullanılan sprej parametrelerinin (altlık sıcaklığı, mesafe, zaman, vb) iyi bir şekilde optimize edildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Fe katkılanması ile elde edilen CdO ince filmleri (Şekil 75-79) bir arada değerlendirildiğinde, Fe katkılanmasının, ince filmlerin yüzey morfolojilerini önemli ölçüde değiştirdiği görülmektedir. Nitekim %1 Fe katkılı ince film için Şekil 75'te verilen görüntüde, film yüzeyinde çapları yaklaşık 100 nm boyutunda olan nanoyolların meydana geldiği ve bu yolları birbirlerinden neredeyse eşit uzaklıklar da yer aldığı görülmektedir. %2 Fe katkılı ince filmde (Şekil 76), bu nanoyolların çaplarının %50'lik bir artışla 150 nm boyutuna genişlediği ve nanoyolların birbirlerine daha çok yaklaştıkları görülmüştür. Şekil 77'de verilen %3 Fe katkılı filmde ise, nanoyolların belirginliklerinin kaybolduğu ve yüzeyde belirli bölgelerde lokalize oldukları ve çaplarının ~200 nm boyutuna ulaştığı görülmektedir. %4 ve %5 Fe katkılanmasında, film yüzeylerinin saf CdO'a göre çok daha küçük çaplı (~20 nm) karnabahar şeklinde yapılarla homojen bir şekilde kaplandığı ve nanoyolların tamamen ortadan kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca bu filmlerde tabakalı bir yapı ortaya çıkmıştır.

Ni katkılı ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, %1, %2 ve %3 Ni katkılı filmlerde (Şekil 80-82), Fe katkılı filmlere benzer şekilde nanoyolların olduğu ancak bu nanoyolların birbiri içine geçmiş fiberler şeklinde olduğu ve nanoyol çaplarının katkılanmayla belirgin şekilde değiştiği görülmektedir. Ayrıca 1µm ölçeğinde elde edilen üst kısımlardaki görüntülerden, bu fiberlerin homojen kabul edilebilecek bir dağılıma sahip oldukları ve artan katkılanmaya bağlı olarak daha sıkı bir hal aldıkları görülmektedir. %4 ve %5 Ni katkılı filmlerin SEM görüntüleri (Şekil 83-84), cam altlıkların tamamen homojen bir şekilde üretilen çözeltiyle kaplandığını ve yüzeydeki boşlukların çok azaldığını ortaya koymaktadır.

Şekil 85-89 arasında Co katkılı CdO ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu ince filmlerde Fe ve Ni katkılanmasının aksine, herhangi bir nanoyol veya fiber oluşumu görülmemiştir. Nitekim Şekil 85 ve 86'da verilen %1 Co ve %2 Co katkılı ince filmler için verilen görüntülerde, yüzeylerin hemen hemen homojen oldukları görülmektedir. Bu şekillerin alt kısımlarında verilen 100 nm ölçekli görüntülerde, bu homojen dağılımlar daha detaylı olarak

gösterilmiştir. %3 Co katkılı olarak üretilen ince filmde (Şekil 87), yüzeyin yine homojen bir dağılıma sahip olduğu ancak yüzeyde ~10 nm çapında çeşitli boşlukların olduğu görülmektedir. Şekil 88 ve 89’da sırasıyla %4 ve %5 Co katkılı ince filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu filmlerin 1 mikronluk görüntüleri, yine bu filmlerinde diğer Co katkılı filmler gibi homojen şekilde kaplandığını ve Fe katkılı (%4 ve %5) filmlerde olduğu gibi tabakalı bir yapının oluştuğu görülmektedir.

Gaz sensör uygulamalarında kullanılan ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri önem arz ettiğinden, AFM cihazı kullanılarak, üretilen ince filmlerin detaylı 5 mikronluk yüzey görüntüleri (2 ve 3 boyutlu) elde edilmiş ve çizgi boyunca yüzey pürüzlülüklerine ait sonuçlar verilmiştir. Şekil 91’de saf CdO ince filminin AFM görüntüsü verilmiştir. Bu şekilden cam altlık yüzeyinin küresel CdO ile kaplandığı ve yer yer topaklanmaların olduğu görülmektedir. Bu ince film için çizgi boyunca pürüzlülük değeri (Ra) 39,18 nm ve ortalama pürüzlülük değeri (Rq/RMS) de 22,30 nm olarak hesaplanmıştır. Saf CdO’e yapılan Fe katkılanmasıyla, ince filmlerin yüzey morfolojileri, SEM görüntülerinde de izah edildiği gibi, belirgin şekilde değişmiştir. En düşük Fe katkılanmasında bile (%1 Fe) bu durum açıkça görülmektedir (Şekil 92). %1, %2, %3, %4 ve %5 Fe katkılı filmlerin (Şekil 92-96) yüzey pürüzlülükleri sırasıyla, 50,13 nm, 18,61 nm, 29,41 nm, 48,54 nm ve 62,33 nm olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu filmlerin ortalama pürüzlülük değerleri sırasıyla 57,81 nm, 22,30 nm, 34,44 nm, 58,15 nm, 79,15 nm hesaplanmış olup, çizgi boyunca pürüzlülük değerleriyle uyum içerisinde.

Ni katkılı filmlerin AFM görüntüleri Şekil 97-101 arasında verilmiştir. Şekil 97’den %1 Ni katkılı film için, birbirini hemen hemen dik şekilde kesen fiber şeklinde yapılar görülmektedir. Bu fiberlerin yüzeyden dışarı doğru yöneldiği ve pürüzlülüğü saf CdO’a göre artırdığı (39,18 nm’den 48,16 nm’ye) görülmektedir. Ayrıca 2 boyutlu görüntü üzerinde çizilen kırmızı çizgi boyunca elde edilen çizgi profili (sağ üst köşe) incelendiğinde, bu fiberin 250 nm’yi aşan bir yüksekliğe sahip olduğu ve fiber bitiminde 50 nm düzeylerine düştüğü sonucu elde edilmiştir. Artan Ni katkılanmasıyla birlikte, pürüzlülük değerleri %2 (27,83 nm) ve %3 Ni (21,67 nm) katkılı filmlerde düşüş gösteriyorken, %4 (30,83 nm) ve %5 Ni (63,19 nm) katkılı filmlerde tekrar artış eğilimi göstermiştir. Ayrıca Ni katkılı filmler bir arada değerlendirildiğinde, en iyi yüzey homojenliği %4 Ni katkılı filmde edilmiş olup, tüm ince filmlerin Ra ve Rq/RMS değerlerinin oldukça uyumlu olduğu sonucu elde edilmiştir. Fe ve Ni katkılı filmlerle kıyaslama yapıldığında Co katkılı filmlerdeki yüzey pürüzlülüklerinin, %5 Co katkılı ince film haricinde, hem saf CdO’ya hem de diğer katkılı (Fe ve Ni) filmlere göre daha düşük olduğu Şekil 102-106’da verilen görüntülerden elde edilmiştir. Nitekim Co katkılı filmler için Ra değerleri, artan katkılanmaya göre sırasıyla, 16,22 nm, 22,82 nm, 16,64 nm, 14,84 nm

ve 54,08 nm olarak elde edilmiştir. Bu filmler için Rq/RMS değerleri ise, 19,67 nm, 25,95 nm, 20,01 nm, 17,78 nm ve 69,39 nm olarak elde edilmiş olup, Ra değerleriyle iyi bir uyum sergilemiştir. Bu filmler arasında en iyi yüzey homojenliğine %4 Co katkılı CdO ince filmi sahiptir.

Sprey piroliz yöntemiyle büyütülen saf ve katkılı CdO ince filmlerinin aygıt uygulaması olarak gaz sensör özellikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda hidrojen gazı için ince filmlerin tepkileri ölçülmüş ve zamana bağlı akımda meydana gelen değişimleri Şekil 107-111 arasında gösterilmiştir. Ayrıca bu filmlerin hidrojen gazı için akım değişim değişimleri (Maksimum akım ve Minimum akım), gaz cevap süreleri, geri dönme süreleri ve cevap değerlerine ait hesaplanan sonuçları da tablo 26'da verilmiştir. Bu grafikler ve tablodan, bazı 3d geçiş metallerinin (Fe, Ni ve Co) CdO'ya katkılanmasının, bu ince filmin gaz sensör özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirdiği görülmektedir. Nitekim saf CdO ince filmi için Şekil 107'de verilen değişim eğrisi incelendiğinde, hidrojen gazının uygulanması (grafığın yükselen kısmı) ve kesilmesi durumunda (grafığın azalan kısmı), ince filmin yüzeyinde akım değişimi çok küçük düzeylerde olmuş ve cevap değeri %0,945 olarak elde edilmiştir. Bu küçük cevap değeri bile bu filmin hidrojen gazına bir tepki verdiği sonucunu ortaya koysa da, %0,945 cevap değeri diğer ince film gaz sensör uygulamalarıyla karşılaştırıldığında oldukça küçük kalmaktadır. Saf CdO için cevap süresi ve geri dönme süresi sırasıyla 257 s ve 250 s olarak hesaplanmıştır. Bu filmin cevap ve geri dönme süreleri literatür karşılaştırmalarına göre (Turgut *et al.*, 2018) oldukça iyi olmasına rağmen, bu ince filmin çok düşük cevap değerine sahip olması, gaz sensör uygulamalarında kullanılabilirliğini imkansız kılmaktadır. Herhangi bir malzemenin gaz sensör özellikleri, doğrudan yüzeyin kimyasal yapısı ve morfolojisiyle ilişkili olduğundan, saf ve katkılı CdO ince filmlerinin gaz tepkileri SEM ve AFM görüntüleri açısından değerlendirildiğinde, saf CdO ince filmde yüzeyde oldukça büyük boşluklar göze çarpmaktadır (Şekil 74). Bu boşluklar özellikle Şekil 74'ün alt kısmında verilen 100 nm ölçekli görüntüde net bir şekilde görülmektedir. Yapıda oluşan bu boşluklar hidrojen gazlarının etkileşime gireceği oksijen miktarının azalmasına ve ince filmin iletkenliğinin çok değişmeyeceği sonucunu doğurmaktadır. Çünkü hidrojen gazı yüzeye geldiği zaman, yüzeyde mevcut olan oksijenlerle bağ yaparak H₂O molekülü oluşturmaktadır ve bu da yüzeydeki oksijen bolluğu azaltarak, ince filmin direnci düşürür ve buna bağlı olarak da uygulanan sabit potansiyel fark altında akımda artma gözlenir. Ayrıca üretilen ince filmleri için, gaz sensör özellikleri üretim tarihinden birkaç yıl gibi uzun zaman sonra alınabilmektedir. Bu durum yüzeyin normalden daha fazla oksitlenmesine neden olmuştur. Normal atmosfer ortamında karbon atomu fazlaca bulunduğundan, bu oksijenler karbon atomu ile CO₂ ve C=O gibi bağlar yaparak, yüzeyde bağ yapabilecek oksijen miktarının azalmasına neden olmuştur. Saf CdO ince filminin

çok düşük gaz sensör cevap değerine sahip olmasının nedeninin yukarıda izah edilen durumlar olduğu düşünülmektedir.

Fe katkılı CdO ince filmlerinin gaz sensör değişim grafikleri, %1 Fe katkılı film için Şekil 108’de ve %2, %3, %4 ve %5 Fe katkılı filmler içinse Şekil 109’da verilmiştir. %1 Fe katkılı filmin değişim eğrisi incelendiğinde, hidrojen gazı ortamında numuneye uygulanan sabit potansiyel fark altında, akımın belirgin şekilde arttığı (direncin azaldığı), sonrasında da bir maksimum değerden sonra keskin bir düşüş gösterdiği, cevap ve geri dönme sürelerinin sırasıyla 378 s ve 283 s olduğu görülmektedir. Bu film için cevap değeri %7,717 olarak hesaplanmıştır. %1 Fe katkılması cevap değerini saf CdO’ya göre %716 oranında artırmıştır. Bu gelişimin ana nedeni olarak, %1 Fe katkılmasıyla ince film yüzeyinde oluşan nanoyolların olduğu düşünülmektedir. Bu nanoyollar film yüzeyinde belirli bir miktar kalınlaşmaya neden olduğundan, aynı birim yüzey alanında, daha çok alana sahip katkılı film elde edilmiştir. Bu da yüzeyde H-O reaksiyonun meydana gelme olasılığını artırmıştır ve daha iyi gaz tepkisinin elde edilmesine olana sağlamıştır. Artan Fe katkılamasına bağlı olarak bu nanoyolların çaplarının (%2 Fe için 150 nm ve %3 Fe için 200 nm) %3 Fe katkılamasına kadar arttığı SEM görüntülerinin sonuçlarında verilmişti (Şekil 76 ve Şekil 77). Tablo 29’da verilen gaz tepkileri incelendiğinde bu iki film için gaz tepki değerlerinin sırasıyla %21,405 ve %1,622 olduğu görülmektedir. Yukarıda izah edilen bilgiler ışığında, artan nanoyol sıklığı ve çapıyla orantılı olarak cevap değerlerinin de artması beklenmekteydi. Bu beklenti %2 Fe katkılmasıyla orantılı şekilde gerçekleşmesine rağmen, %3 Fe katkılmasıyla uyuşmamaktadır. %3 Fe katkılmasıyla gaz tepkisinin düşmesinin nedeni olarak, nanoyolların belirli bir bölgede lokalize olmaları ve film öz direncinin, Hall analizlerinde izah edildiği gibi, 0,0043 ohm cm’den 0,0075 ohm cm’ye artması gösterilebilir. Nitekim öz direncin bu şekilde artması, elektronları hareketleri üzerinde bir kısıtlama meydana getirmektedir ve uygulanan sabit potansiyel altında akım değişimi olmamaktadır. %4 Fe katkılamasında cevap değeri %19,155 gibi iyi bir değere ulaşmıştır. Bu filmin öz direncinin (0,0061 ohm cm), %3 Fe katkılamasına göre azalması ve tabakalı bir yapının oluşması (Şekil 78), daha çok H-O reaksiyonun meydana gelmesine olanak sağlamıştır ve cevap değeri tekrardan artış göstermiştir. %5 Fe katkılı filmde, film yüzeyinde hiçbir nanoyol oluşumunun olmaması ve bu filmin öz direncinin 0,0245 ohm cm gibi çok yüksek değere ulaşması, bu film için hidrojen gazına ait tepki değerinin %4,534 gibi bir değere düşmesine neden olmuştur. AFM analizlerinin izahında gaz sensör özelliklerinin yüzey pürüzlülüğüyle orantılı olabileceği fikri söylenmişti. Fe katkılı CdO ince filmlerin gaz sensör özellikleri bir arada değerlendirildiğinde, böyle bir korelasyon elde edilememiştir. Bu nedenle tüm değerlendirmeler SEM görüntüleri üzerinden ele alınmıştır. Ayrıca nanoyol oluşumu ile

gaz sensör özellikleri arasındaki ilişki Lee and Lee (2011) tarafından araştırılmış olup, elde edilen sonuçların bu çalışma ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Ni katkılı CdO ince filmlerinin hidrojen gazına ait zamana bağlı akım değişimleri Şekil 110'da verilmiştir. Bu grafikten tüm Ni katkılı CdO ince filmlerinin hidrojen gazına belirgin bir cevap gösterdiği görülmektedir. %1 Fe katkılı filmin analizi için verilen Şekil 108'deki aynı sistematik kullanılarak, %1, %2, %3, %4 ve %5 Ni katkılı ince filmler için elde edilen cevap değerleri sırasıyla, %33,076, %33,987, %23,239, %19,538 ve %42,938 olarak elde edilmiştir. Bu değerler saf CdO ile karşılaştırıldığında, Ni katkılamaının gaz cevap değerlerini çok iyi bir şekilde geliştirdiğini ortaya koymaktadır. %1, %2 Ni ve %3 Ni katkılı filmlerin yüzeylerinde var olan fiber yapılar, yüzeye ulaşan hidrojenlerle daha çok reaksiyonun oluşmasına neden olmuştur ki bu da, numunelerin direncinin azalmasına ve geçen akımın önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Ni katkılı filmler arasında en iyi gaz cevap değerine %5 Ni katkılı film sahiptir. Bu filmin yüzey morfoloji incelendiğinde (Şekil 84), yüzeyin tam olarak homojen olduğu görülmektedir. Ayrıca Hall analizleri, bu ince filmin öz direnç değerinin 0,0028 ohm cm olduğunu ortaya koymuştur. Bu filmin hem öz direncinin düşük olması hem de yüzeyinin pürüzlülüğünün (63,19 nm) diğer filmlere nazaran daha büyük olması en yüksek gaz sensör özelliği sergilemesinin nedeni olduğu düşünülmektedir. Ni katkılı filmlerin cevap süreleri %1'lik artan katkılama miktarına göre sırasıyla, 299 s, 282 s, 265 s, 265 s ve 357 s olarak hesaplanmıştır. Bu değerler yine literatürde hidrojen gazı için elde edilen cevap sürelerine göre oldukça iyi düzeydedir. %4 Fe, %1 Ni, %2 Ni ve %5 Ni katkılı CdO ince filmlerinde geri dönme süreleri, değişim eğrisinin tekrar başladığı noktaya ulaşmamasından dolayı belirlenememiştir (Tablo 29). Sisteme verilen hidrojen gazının kesilmesi durumunda dahi, akımın belli bir düzeyde kalması, hidrojenlerin yüzeye tutunduğunun ve sistemde bir miktar hidrojen gazı depolandığının bir göstergesi olarak düşünülebilir. Normal koşullarda, gaz sensör ölçümlerinin uzun bir zaman aralığında alınması gerekmektedir. Ancak teknik sebeplerden ötürü tüm numunelerden sadece 1 döngü için ölçüm alınabilmektedir. Ölçümlerin daha uzun zaman aralığında tekrarlanması durumunda, geri dönme sürelerinin de sağlıklı bir şekilde belirlenebileceği düşünülmektedir.

Şekil 111'de Co katkılı ince filmlerin, zamana bağlı gaz sensör tepkilerinin değişimleri gösterilmiştir. Bu şekilden ve Tablo 29'daki verilerden, Fe ve Ni katkılı filmlerde olduğu gibi, Co katkılamaının da saf CdO'nun hidrojen gazına ait tepkisini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir. Nitekim saf CdO'te %0,945 olan cevap değeri, Co katkılamaıyla %22 (% Co katkılı CdO) seviyesine kadar yükselmiştir. Co katkılamaıyla elde edilen ince filmlerin SEM

görüntüleri, bu ince filmlerin aralarında boşluklar olan ancak üst üste binmiş (tabakalı) yapılara sahip olmaları, gaz tepkilerinin gelişmesinin kaynağı olarak düşünülebilir.

Saf ve Fe, Ni ve Co katkılı ince filmler bir arada düşünüldüğünde, hidrojen gazı için en yüksek tepki değerine %42,938 ile %5 Ni katkılı ince filminin, en düşük cevap süresine 197 s ile %5 Co katkılı ince filminin ve en hızlı geri dönüş süresine %5 Fe katkılı ince filminin sahip olduğu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler literatürle kıyaslandığında genel olarak iyi düzeyde oldukları görülmektedir. Ayrıca son dönemlerde ince film yüzeylerine çeşitli metal kaplamasının (Pd metali gibi), ince filmin gaz sensör özelliklerini önemli derecede artırdığı raporlanmıştır (Hong *et al.*, 2015; Mourya *et al.*, 2019; Ozturk *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018). Dolayısıyla ince filmlerin üretimlerinden hemen sonra gaz sensör özelliklerinin ölçülmek kaydıyla, farklı metallerle kaplandığında, sensör özelliklerinin gelişebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bu tez çalışmasında sadece hidrojen gazı için ölçümler alınabilmektedir. CdO tabanlı ince filmlerin farklı gazlara ait tepkileri literatürde birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Bodade *et al.*, 2008; Bulakhe and Lokhande, 2014; Chen *et al.*, 2008b; Dahham *et al.*, 2018; Ferro *et al.*, 1999; Fua *et al.*, 2013; Krishnakumar *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 1997; Pakhare *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2017; Zeng *et al.*, 2018). Dolayısıyla, spreylendirme yöntemi kullanılarak elde edilen bu saf ve katkılı filmlerin metan, etanol, CO₂ vb gazları içinde ölçümlerinin gelecekte alınması, bu gazlara ait tepkileri üzerinde de fikirler verecektir. Ayrıca tüm gaz sensör ölçümleri 300°C ortam sıcaklığında alınmıştır. Yapılacak olan sistematik bir çalışmayla, farklı sıcaklıklarda gaz sensör özelliklerinin ölçülmesi de farklı cevap değerleri ve sürelerinin elde edilmesine olanak sağlayabilir.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Süperiletkenlik ve İleri Elektriksel Malzeme laboratuvarında bulunan spreylendirme sistemi kullanılarak üretilen saf ve katkılı (Fe, Ni ve Co) ince filmlerin, literatürle uyumlu bir şekilde kristallendikleri, kristalografik yapılarının (kübik yapı, kristal düzlemi vb) katkılama ile değişmediği, kristalografik parametrelerinin (örgü sabiti, birim hücre hacmi vb) katkılama paralel olarak değiştiği XRD analizleriyle doğrulanmıştır. XPS analizleriyle, üretilen filmlerin teorik katkılama oranlarının planlanan ölçüde oldukları ortaya konulmuştur. Hall analizleriyle; üretilen ince filmlerin beklendiği üzere n-tipi yarıiletken oldukları ve taşıyıcı yoğunluğu, mobilite ve öz direnç gibi elektriksel özelliklerinin katkılama ile önemli ölçüde değiştiği, soğurma ölçümleriyle; yasak enerji aralıklarının kusur oluşumuna bağlı olarak değiştiği, SEM ve AFM görüntüleriyle; yüzey morfolojilerinin değişimi ve gaz sensör ölçümleriyle de hidrojen gazına ait cevap değerlerinin ve sürelerinin değişimleri analiz edilerek, sonuçları verilmiştir.

Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin, gaz sensör uygulamaları başta olmak üzere, çeşitli optik ve elektronik uygulamalarda kullanılabileceğini ümit etmekteyiz.



KAYNAKLAR

- Adachi, S., 2009. Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors. John Wiley & Sons.
- Adamyan, A.Z., Adamyan, Z.N., Aroutiounian, V.M., 2009. Study of sensitivity and response kinetics changes for SnO₂ thin-film hydrogen sensors. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 8438-8443.
- Adamyan, A.Z., Adamyan, Z.N., Aroutiounian, V.M., Arakelyan, A.H., Touryan, K.J., Turner, J.A., 2007. Sol-gel derived thin-film semiconductor hydrogen gas sensor. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 4101-4108.
- Ahn, M.W., Park, K.S., Heo, J.H., Park, J.G., Kim, D.W., Choi, K.J., Lee, J.H., Hong, S.H., 2008. Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Applied Physics Letters* 93.
- Akyuz, I., Kose, S., Ketenci, E., Bilgin, V., Atay, F., 2011. Optical, structural and surface characterization of ultrasonically sprayed CdO:F films. *J Alloy Compd* 509, 1947-1952.
- Al-Bagawi, A.H., 2020. Synthesis, Characterization And Optical Band Gap Of CdO Nanofibers Derived From Anthranilic Acid Precursors Via A Thermal Decomposition Route. *J Non-Oxide Glasses* 12, 1-6.
- Alahmed, Z.A., Serbetci, Z., Yakuphanoglu, F., 2013. Effects of La Dopant on Nanocluster Size and Optical Band Gap of CdO Films Prepared by Sol-Gel Method. *Acta Phys Pol A* 124, 125-127.
- Anonymous, 2021. <http://prism.mit.edu/XRAY/oldsite/CrystalSizeAnalysis.pdf>.
- Badeker, K., 1907. Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds. *Annalen der Physik* 22, 749.
- Balachandar, B.K., Logu, T., Ramprasath, R.H., Sankarasubramanian, K., Soundarrajan, P., Sridharan, M., Ramamurthi, K., Sethuraman, K., 2020. Spray pyrolysis deposited CdO: Al films for trimethylamine sensing application. *Mat Sci Semicon Proc* 105.
- Bhunia, R., Yadav, A.K., Jha, S.N., Bhattacharyya, D., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A.K., 2015. Probing local environment of Mn-doped nanocrystalline-ZnO/PVDF composite thin films by XPS and EXAFS studies. *Polymer* 78, 1-12.
- Bodade, A.B., Bende, A.M., Chaudhari, G.N., 2008. Synthesis and characterization of CdO-doped nanocrystalline ZnO : TiO₂-based H₂S gas sensor. *Vacuum* 82, 588-593.
- Bragg, W.H., Bragg, W.L., 1913. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88, 428-438.
- Bulakhe, R.N., Lokhande, C.D., 2013. Chemically Deposited Cubic Structured CdO Thin Films: Room Temperature. *Proceeding of International Conference on Recent Trends in Applied Physics & Material Science (Ram 2013)* 1536, 503-504.
- Bulakhe, R.N., Lokhande, C.D., 2014. Chemically deposited cubic structured CdO thin films: Use in liquefied petroleum gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical* 200, 245-250.
- Burbano, M., Scanlon, D.O., Watson, G.W., 2011. Sources of Conductivity and Doping Limits in CdO from Hybrid Density Functional Theory. *J Am Chem Soc* 133, 15065-15072.

- Chandiramouli, R., Jeyapakash, B.G., 2013. Review of CdO thin films. *Solid State Sci* 16, 102-110.
- Chandiramouli, R., Jeyapakash, B.G., 2015. Operating temperature dependent ethanol and formaldehyde detection of spray deposited mixed CdO and MnO₂ thin films. *Rsc Adv* 5, 43930-43940.
- Chastain, J., King Jr, R.C., 1992. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation 40, 221.
- Chen, T., Liu, Q.J., Zhou, Z.L., Wang, Y.D., 2008a. The fabrication and gas-sensing characteristics of the formaldehyde gas sensors with high sensitivity. *Sensors and Actuators B-Chemical* 131, 301-305.
- Chen, T., Liu, Q.J., Zhou, Z.L., Wang, Y.D., 2008b. A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on CdO and In₂O₃ doped nanocrystalline SnO₂. *Nanotechnology* 19.
- Cimino, A., Marezio, M., 1960. Lattice parameter and defect structure of cadmium oxide containing foreign atoms. *J Phys Chem Solids* 17, 57-64.
- Colak, H., Turkoglu, O., 2013. Synthesis and characterization of Fe-Doped CdO binary system. *J Ceram Process Res* 14, 616-622.
- Dahham, A.T., Aadim, K.A., Abbas, N.K., 2018. Synthesis and Fabrication of In₂O₃: CdO Nanoparticles for NO₂ Gas Sensor. *Baghdad Sci J* 15, 292-299.
- Dakhel, A.A., 2009a. Bandgap narrowing in CdO doped with europium. *Opt Mater* 31, 691-695.
- Dakhel, A.A., 2009b. Influence of annealing in nitrogen on the structural, electrical, and optical properties of CdO films doped with samarium. *Mater Chem Phys* 117, 284-287.
- Dakhel, A.A., 2009c. Influence of dysprosium doping on the electrical and optical properties of CdO thin films. *Sol Energy* 83, 934-939.
- Dakhel, A.A., 2010. Electrical and optical properties of iron-doped CdO. *Thin Solid Films* 518, 1712-1715.
- Dakhel, A.A., 2011a. Effect of cerium doping on the structural and optoelectrical properties of CdO nanocrystallite thin films. *Mater Chem Phys* 130, 398-402.
- Dakhel, A.A., 2011b. Effect of thermal annealing in different gas atmospheres on the structural, optical, and electrical properties of Li-doped CdO nanocrystalline films. *Solid State Sci* 13, 1000-1005.
- Dakhel, A.A., Ali-Mohamed, A.Y., 2010. Structural and optoelectrical properties of nanocrystalline Gd-doped CdO films prepared by sol gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 55, 348-353.
- Dakhel, A.A., El-Hilo, M., Bououdina, M., 2014. Cu-Codoping for the Enhancement of Ferromagnetism of Fe-doped CdO Nanopowders. *J Supercond Nov Magn* 27, 2089-2095.
- Davis, E., Mott, N., 1970. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical magazine* 22, 0903-0922.
- Deokate, R.J., Dhawale, D.S., Lokhande, C.D., 2011. Sprayed CdIn(2)O(4) thin films for liquefied petroleum gas (LPG) detection. *Sensors and Actuators B-Chemical* 156, 954-960.

- Deokate, R.J., Lokhande, C.D., 2014. Liquefied petroleum gas sensing properties of sprayed nanocrystalline Ga-doped CdO thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical* 193, 89-94.
- Dewan, S., Tomar, M., Kapoor, A.K., Tandon, R.P., Gupta, V., 2018. XPS resolved surface states analysis of ZnO and Ni doped ZnO films for quantum well applications. *Ferroelectrics* 534, 199-205.
- Dhivya, P., Prasad, A.K., Sridharan, M., 2014. Magnetron sputtered nanostructured cadmium oxide films for ammonia sensing. *J Solid State Chem* 214, 24-29.
- Dou, Y., Fishlock, T., Egdell, R.G., Law, D.S.L., Beamson, G., 1997. Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy. *Phys Rev B* 55, 13381-13384.
- Farahani, S.K.V., Veal, T.D., King, P.D.C., Zuniga-Perez, J., Munoz-Sanjose, V., McConville, C.F., 2011. Electron mobility in CdO films. *J Appl Phys* 109.
- Ferro, R., Rodriguez, J.A., Jimenez, I., Cirera, A., Cerda, J., Morante, J.R., 2005. Gas-sensing properties of sprayed films of (CdO)(x)(ZnO)(1-x) mixed oxide. *Ieee Sens J* 5, 48-52.
- Ferro, R., Rodriguez, J.A., Vigil, O., Vidal, J., 1999. Deposition and characterization of CdO thin films suitable for gas sensor. *Quim Anal* 18, 65-67.
- Flores Mendoza, M.A., Castanedo Perez, R., Torres Delgado, G., Zelaya Angel, O., 2009. Cadmium oxide, indium oxide and cadmium indate thin films obtained by the sol-gel technique. *Thin Solid Films* 518, 1114-1118.
- Flores Mendoza, M.A., Castanedo Perez, R., Torres Delgado, G., Zelaya Angel, O., 2010. Cadmium indate thin films, as transparent conducting oxides, obtained by the sol-gel technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 80-84.
- Fua, X.Q., Liu, J.Y., Han, T.L., Zhang, X.M., Meng, F.L., Liu, J.H., 2013. A three-dimensional hierarchical CdO nanostructure: Preparation and its improved gas-diffusing performance in gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical* 184, 260-267.
- Ghosh, P., Das, S., Kundoo, S., Chattopadhyay, K., 2005. Effect of fluorine doping on semiconductor to metal-like transition and optical properties of cadmium oxide thin films deposited by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 34, 173-179.
- Goutham, S., Jayarambabu, N., Sandeep, C., Sadasivuni, K.K., Kumar, D.S., Rao, K.V., 2019. Resistive room temperature LPG sensor based on a graphene/CdO nanocomposite. *Microchimica Acta* 186, 62.
- Gu, H.S., Wang, Z., Hu, Y.M., 2012. Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures. *Sensors-Basel* 12, 5517-5550.
- Gungor, E., Gungor, T., Caliskan, D., Ceylan, A., Ozbay, E., 2014. Co doping induced structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films. *Appl Surf Sci* 318, 309-313.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol, P.K., 2008a. Effect of oxygen partial pressure on structural, optical and electrical properties of titanium-doped CdO thin films. *Appl Surf Sci* 255, 2414-2418.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol, P.K., 2009. Highly conducting and transparent Ti-doped CdO films by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 255, 6252-6255.

- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol, P.K., 2011a. Bandgap engineering of rare earth element doped nanostructured cadmium oxide thin films. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 44, 163-167.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol, P.K., 2011b. Low temperature processed highly conducting, transparent, and wide bandgap Gd doped CdO thin films for transparent electronics. *J Alloy Compd* 509, 4146-4149.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Mishra, S.R., Kahol, P.K., 2008b. Highly conducting and transparent tin-doped CdO thin films for optoelectronic applications. *Mater Lett* 62, 4103-4105.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Mishra, S.R., Kahol, P.K., 2008c. Structural, optical and electrical properties of In doped CdO thin films for optoelectronic applications. *Mater Lett* 62, 3373-3375.
- Gupta, R.K., Yakuphanoglu, F., Amanullah, F.M., 2011c. Band gap engineering of nanostructure Cu doped CdO films. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 43, 1666-1668.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., 1995. Structural Characterization Of Cadmium-Oxide Thin-Films Deposited By Spray-Pyrolysis. *Journal of Crystal Growth* 147, 355-360.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Nakanishi, Y., Hatanaka, Y., 1997. Composition studies on CdO thin films formed by spray pyrolysis and sputtering. *Appl Surf Sci* 113, 422-425.
- Hall, E.H., 1879. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics* 2, 287-292.
- Hammond, C., Hammond, C., 2001. The basics of cristallography and diffraction. Oxford.
- Han, N., Wu, X.F., Zhang, D.W., Shen, G.L., Liu, H.D., Chen, Y.F., 2011. CdO activated Sn-doped ZnO for highly sensitive, selective and stable formaldehyde sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical* 152, 324-329.
- Henriquez, R., Grez, P., Munoz, E., Dalchiele, E.A., Marotti, R.E., Gomez, H., 2011. Template-free non-aqueous electrochemical growth of CdO nanorods. *Thin Solid Films* 520, 41-46.
- Henriquez, R., Grez, P., Munoz, E., Gomez, H., Badan, J.A., Marotti, R.E., Dalchiele, E.A., 2010. Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared. *Thin Solid Films* 518, 1774-1778.
- Hong, J., Lee, S., Seo, J., Pyo, S., Kim, J., Lee, T., 2015. A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid. *Acs Appl Mater Inter* 7, 3554-3561.
- Hurd, C., 2012. The Hall effect in metals and alloys. Springer Science & Business Media.
- Hymavathi, B., Kumar, B.R., Rao, T.S., 2014. Temperature dependent structural and optical properties of nanostructured Cr doped CdO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Procedia materials science* 6, 1668-1673.
- Irmak, S., Kul, M., 2007. Band gap energies of CdO : F semiconductor films produced by ultrasonic spray pyrolysis method. *Six International Conference of the Balkan Physical Union* 899, 608-608.
- Ismail, R.A., 2009. Improved characteristics of sprayed CdO films by rapid thermal annealing. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 20, 1219-1224.

- Ismail, R.A., Al-Samarai, A.M.E., Mohmed, S.J., Ahmed, H.H., 2013. Characteristics of nanostructured CdO/Si heterojunction photodetector synthesized by CBD. *Solid State Electron* 82, 115-121.
- Ismail, R.A., Rasheed, B.G., Salm, E.T., Al-Hadethy, M., 2007. High transmittance - low resistivity cadmium oxide films grown by reactive pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 18, 1027-1030.
- Jeyaprakash, B.G., Kesavan, K., Kumar, R.A., Mohan, S., Amalarani, A., 2011. Temperature dependent grain-size and microstrain of CdO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Bulletin of Materials Science* 34, 601-605.
- Ji, H.C., Zeng, W., Li, Y.Q., 2019. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale* 11, 22664-22684.
- Kamble, A.S., Pawar, R.C., Patil, J.Y., Suryavanshi, S.S., Patil, P.S., 2011a. From nanowires to cubes of CdO: Ethanol gas response. *J Alloy Compd* 509, 1035-1039.
- Kamble, A.S., Pawar, R.C., Tarwal, N.L., More, L.D., Patil, P.S., 2011b. Ethanol sensing properties of chemosynthesized CdO nanowires and nanowalls. *Mater Lett* 65, 1488-1491.
- Karthik, K., Dhanuskodi, S., Gobinath, C., Prabukumar, S., Sivaramakrishnan, S., 2019. Multifunctional properties of CdO nanostructures Synthesised through microwave assisted hydrothermal method. *Materials Research Innovations* 23, 310-318.
- Kati, N., 2019. Controlling of optical band gap of the CdO films by zinc oxide. *Mater Sci-Poland* 37, 136-141.
- Kayım Çatçat, D., 2014. Atomik kuvvet mikroskobu ile biyomoleküllerin doğal ortamlarında tayini ve karakterizasyonu. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, W., Baek, M., Yong, K., 2016. Fabrication of ZnO/CdS, ZnO/CdO core/shell nanorod arrays and investigation of their ethanol gas sensing properties. *Sensors and Actuators B-Chemical* 223, 599-605.
- Kittel, C., 1976. *Introduction to solid state physics*.
- Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Prakash, T., Sathiyaraj, D., Donato, N., Licoccia, S., Latino, M., Stassi, A., Neri, G., 2011. CdO-based nanostructures as novel CO₂ gas sensors. *Nanotechnology* 22.
- Kumar, A., Sharma, A., Bhasker, S., Yadav, R.P., Bhasker, H.P., Priya, P.K., Pandey, K.L., Mandal, S.K., Anand, R.K., 2019. Study of structural and surface morphological properties of Tb doped ZnO nanoparticles using XRD, XPS and fractal analysis. *Mater Res Express* 6.
- Kumar, S., Ahmed, B., Animesh, K., Das, J., Kumar, A., 2017. Facile synthesis of CdO nanorods and exploiting its properties towards supercapacitor electrode materials and low power UV irradiation driven photocatalysis against methylene blue dye. *Materials Research Bulletin* 90, 224-231.
- Lamb, D., Irvine, S.J.C., 2009. Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD. *Thin Solid Films* 518, 1222-1224.
- Langford, J.I., Wilson, A., 1978. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography* 11, 102-113.
- Lee, J.M., Lee, W., 2011. Effects of Surface Roughness on Hydrogen Gas Sensing Properties of Single Pd Nanowires. *J Nanosci Nanotechno* 11, 2151-2154.

- Li, X., Yan, Y., Mason, A., Gessert, T.A., Coutts, T.J., 2001. High mobility CdO films and their dependence on structure. *Electrochem Solid St* 4, C66-C68.
- Liu, X.Q., Xu, Z.L., Liu, Y.F., Shen, Y.S., 1998. A novel high performance ethanol gas sensor based on CdO-Fe₂O₃ semiconducting materials. *Sensors and Actuators B-Chemical* 52, 270-273.
- Liu, X.Q., Xu, Z.L., Shen, Y.S., 1997. A high performance ethanol gas sensor based on CdO-Fe₂O₃ semiconducting materials. *Transducers 97 - 1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Digest of Technical Papers, Vols 1 and 2*, 585-588.
- Lokhande, B.J., Patil, P.S., Uplane, M.D., 2004. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium. *Mater Chem Phys* 84, 238-242.
- Lokhande, B.J., Uplane, M.D., 2001. Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films. *Materials Research Bulletin* 36, 439-447.
- McConnell, R.D., Kapur, V.K., 2001. *Photovoltaics for the 21st Century II: Proceedings of the International Symposium*. The Electrochemical Society.
- Metz, A.W., Ireland, J.R., Zheng, J.G., Lobo, R.P.S.M., Yang, Y., Ni, J., Stern, C.L., Dravid, V.P., Bontemps, N., Kannewurf, C.R., Poeppelmeier, K.R., Marks, T.J., 2004. Transparent conducting oxides: Texture and microstructure effects on charge carrier mobility in MOCVD-derived CdO thin films grown with a thermally stable, low-melting precursor. *J Am Chem Soc* 126, 8477-8492.
- Moholkar, A.V., Agawane, G.L., Sim, K.-U., Kwon, Y.-b., Choi, D.S., Rajpure, K.Y., Kim, J.H., 2010. Temperature dependent structural, luminescent and XPS studies of CdO: Ga thin films deposited by spray pyrolysis. *J Alloy Compd* 506, 794-799.
- Mourya, S., Kumar, A., Jaiswal, J., Malik, G., Kumar, B., Chandra, R., 2019. Development of Pd-Pt functionalized high performance H₂ gas sensor based on silicon carbide coated porous silicon for extreme environment applications. *Sensors and Actuators B-Chemical* 283, 373-383.
- Murali, K.R., Kalaivanan, A., Perumal, S., Pillai, N.N., 2010. Sol-gel dip coated CdO:Al films. *J Alloy Compd* 503, 350-353.
- Murthy, L.C.S., Rao, K., 1999. Thickness dependent electrical properties of CdO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Bulletin of Materials Science* 22, 953-957.
- Nakate, U.T., Patil, P., Ghule, B., Nakate, Y.T., Ekar, S., Ambare, R.C., Mane, R.S., 2019. Room temperature LPG sensing properties using spray pyrolysis deposited nano-crystalline CdO thin films. *Surf Interfaces* 17.
- Nwanya, A.C., Deshmukh, P.R., Osuji, R.U., Maaza, M., Lokhande, C.D., Ezema, F.I., 2015. Synthesis, characterization and gas-sensing properties of SILAR deposited ZnO-CdO nano-composite thin film. *Sensors and Actuators B-Chemical* 206, 671-678.
- Ozturk, S., Kilinc, N., Ozturk, Z.Z., 2012. The Effects of Annealing on Gas Sensing Properties of ZnO Nanorod Sensors Coated with Pd and Pt. *Procedia Engineer* 47, 434-437.
- Pakhare, K.S., Sargar, B.M., Mane, R.K., Wategaonkar, S.B., 2020. Facile Synthesis and Characterization of CdO-ZnO Nanocomposite for Gas Sensor. *Macromol Symp* 393.
- Ponnusamy, D., Prasad, A.K., Madanagurusamy, S., 2016. CdO-TiO₂ nanocomposite thin films for resistive hydrogen sensing. *Microchimica Acta* 183, 311-317.
- Rajput, J.K., Pathak, T.K., Kumar, V., Purohit, L.P., 2017. Influence of sol concentration on CdO nanostructure with gas sensing application. *Appl Surf Sci* 409, 8-16.

- Rajput, J.K., Pathak, T.K., Kumar, V., Swart, H.C., Purohit, L.P., 2018a. CdO:ZnO nanocomposite thin films for oxygen gas sensing at low. *Mater Sci Eng B-Adv* 228, 241-248.
- Rajput, J.K., Pathak, T.K., Kumar, V., Swart, H.C., Purohit, L.P., 2018b. Tailoring and optimization of optical properties of CdO thin films for gas sensing applications. *Physica B* 535, 314-318.
- Rajput, J.K., Pathak, T.K., Purohit, L.P., 2019. Impact of Sputtering Power on Properties of CdO:ZnO Thin Films Synthesized by Composite Method for Oxygen Gas Sensing Application. *J Electron Mater* 48, 6640-6646.
- Ranjithkumar, R., Irudayaraj, A.A., Jayakumar, G., Raj, A.D., Karthick, S., Vinayagamoorthy, R., 2016. Synthesis and Properties of CdO and Fe doped CdO Nanoparticles. *Mater Today-Proc* 3, 1378-1382.
- Rashidzadeh, M., Carbajal-Franco, G., Tiburcio-Silver, A., 2016. Hydrophobic Coatings Composed by Cubic-Shaped CdO Nanoparticles Grown by a Novel and Simple Microwave Method. *Journal of Nanoparticles* 2016.
- Reguig, B.A., Regragui, M., Morsli, M., Khelil, A., Addou, M., Bernede, J.C., 2006. Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 1381-1392.
- Saha, B., Thapa, R., Chattopadhyay, K.K., 2008. Bandgap widening in highly conducting CdO thin film by Ti incorporation through radio frequency magnetron sputtering technique. *Solid State Commun* 145, 33-37.
- Salunkhe, R.R., Dhawale, D.S., Dubal, D.R., Lokhande, C.D., 2009a. Sprayed CdO thin films for liquefied petroleum gas (LPG) detection. *Sensors and Actuators B-Chemical* 140, 86-91.
- Salunkhe, R.R., Dhawale, D.S., Patil, U.M., Lokhande, C.D., 2009b. Improved response of CdO nanorods towards liquefied petroleum gas (LPG): Effect of Pd sensitization. *Sensors and Actuators B-Chemical* 136, 39-44.
- Salunkhe, R.R., Lokhande, C.D., 2008. Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical* 129, 345-351.
- Salunkhe, R.R., Shinde, V.R., Lokhande, C.D., 2008. Liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of nanocrystalline CdO thin films prepared by chemical route: Effect of molarities of precursor solution. *Sensors and Actuators B-Chemical* 133, 296-301.
- Sankarasubramanian, K., Soundarajan, P., Logu, T., Sethuraman, K., Ramamurthi, K., 2018. Enhancing resistive-type hydrogen gas sensing properties of cadmium oxide thin films by copper doping. *New Journal of Chemistry* 42, 1457-1466.
- Scherrer, P., 1912. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Springer, pp. 387-409.
- Siefert, W., 1984. Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis, and a Discussion of the Spray Pyrolysis Process. *Thin Solid Films* 120, 275-282.
- Singh, T., Pandya, D.K., Singh, R., 2011. Electrochemical deposition and characterization of elongated CdO nanostructures. *Mater Sci Eng B-Adv* 176, 945-949.
- Siraj, K., Khaleeq-ur-Rahman, M., Hussain, S.I., Rafique, M.S., Anjum, S., 2011. Effect of deposition temperature on structural, surface, optical and magnetic properties of pulsed laser deposited Al-doped CdO thin films. *J Alloy Compd* 509, 6756-6762.

- Snigurenko, D., Jakiela, R., Guziewicz, E., Przedziecka, E., Stachowicz, M., Kopalko, K., Barcz, A., Lisowski, W., Sobczak, J.W., Krawczyk, M., Jablonski, A., 2014. XPS study of arsenic doped ZnO grown by Atomic Layer Deposition. *J Alloy Compd* 582, 594-597.
- Sravani, C., Reddy, P.S., Reddy, P.J., 1992. Preparation And Properties Of Sprayed Transparent Conducting CdO Films. *Mater Lett* 12, 406-408.
- Tadjarodi, A., Imani, M., Kerdari, H., 2013. Adsorption kinetics, thermodynamic studies, and high performance of CdO cauliflower-like nanostructure on the removal of Congo red from aqueous solution. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3, 1-8.
- Tatar, D., 2016. Spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklığında elde edilen SnO₂ ve SnO₂:F ince filmlerin bazı fiziksel özelliklerine, altlık sıcaklığının etkisinin araştırılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tauc, J., Menth, A., 1972. States in the gap. *Journal of non-crystalline solids* 8, 569-585.
- Turgut, E., Coban, O., Saritas, S., Tuzemen, S., Yildirim, M., Gur, E., 2018. Oxygen partial pressure effects on the RF sputtered p-type NiO hydrogen gas sensors. *Appl Surf Sci* 435, 880-885.
- Ueda, N., Maeda, H., Hosono, H., Kawazoe, H., 1998. Band-gap widening of CdO thin films. *J Appl Phys* 84, 6174-6177.
- Uplane, M.D., Kshirsagar, P.N., Lokhande, B.J., Bhosale, C.H., 2000. Characteristic analysis of spray deposited Cadmium oxide thin films. *Mater Chem Phys* 64, 75-78.
- Valério, A., Morelhao, S.L., 2019. Usage of Scherrer's formula in X-ray diffraction analysis of size distribution in systems of monocrystalline nanoparticles. *arXiv preprint arXiv:1911.00701*.
- Van der Heide, P., 2011. X-Ray photoelectron spectroscopy. *An Introduction to Principles and Practices*.
- Velusamy, P., Babu, R.R., Ramamurthi, K., Dahlem, M.S., Elangovan, E., 2015. Highly transparent conducting cerium incorporated CdO thin films deposited by a spray pyrolytic technique. *Rsc Adv* 5, 102741-102749.
- Velusamy, P., Babu, R.R., Ramamurthi, K., Elangovan, E., Viegas, J., Dahlem, M.S., Arivanandhan, M., 2016. Characterization of spray pyrolytically deposited high mobility praseodymium doped CdO thin films. *Ceram Int* 42, 12675-12685.
- Velusamy, P., Babu, R.R., Ramamurthi, K., Elangovan, E., Viegas, J., Sridharan, M., 2018a. Spray deposited ruthenium incorporated CdO thin films for opto-electronic and gas sensing applications. *J Phys Chem Solids* 112, 127-136.
- Velusamy, P., Babu, R.R., Ramamurthi, K., Elangovan, E., Viegas, J., Sridharan, M., 2018b. Gas sensing and opto-electronic properties of spray deposited cobalt doped CdO thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical* 255, 871-883.
- Velusamy, P., Xing, R.M., Babu, R.R., Elangovan, E., Viegas, J., Liu, S.H., Sridharan, M., 2019. A study on formaldehyde gas sensing and optoelectronic properties of Bi-doped CdO thin films deposited by an economic solution process. *Sensors and Actuators B-Chemical* 297.
- Viezicke, B.D., Patel, S., Davis, B.E., Birnie, D.P., 2015. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys Status Solidi B* 252, 1700-1710.

- Vigil-Galan, O., Sanchez-Gonzalez, Y., Arias-Carbajal, A., Contreras-Puente, G., Tufino-Velazquez, M., Ruiz, C.M., 2006. Influence of Sn concentration on the physical properties of CdO : Sn thin films deposited by spray pyrolysis. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 203, 3713-3719.
- Vigil, O., Cruz, F., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., Vaillant, L., Santana, G., 2001. Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. *Mater Chem Phys* 68, 249-252.
- Waghulade, R.B., Patil, P.P., Pasricha, R., 2007. Synthesis and LPG sensing properties of nano-sized cadmium oxide. *Talanta* 72, 594-599.
- Wang, F.P., Hu, K.L., Liu, H.C., Zhao, Q., Wang, K.Z., Zhang, Y.X., 2020. Low temperature and fast response hydrogen gas sensor with Pd coated SnO₂ nanofiber rods. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 7234-7242.
- Wang, T.S., Kou, X.Y., Zhao, L.P., Sun, P., Liu, C., Wang, Y., Shimano, K., Yarnazoe, N., Lu, G.Y., 2017. Flower-like ZnO hollow microspheres loaded with CdO nanoparticles as high performance sensing material for gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical* 250, 692-702.
- Wang, W., Liu, X.L., Mei, S.C., Jia, Y.N., Liu, M.W., Xue, X.F., Yang, D.C., 2019. Development of a Pd/Cu nanowires coated SAW hydrogen gas sensor with fast response and recovery. *Sensors and Actuators B-Chemical* 287, 157-164.
- Wang, W., Mei, S.C., Liu, X.L., Jia, Y.N., Xue, X.F., Liang, Y., He, S.T., 2018. Pd/Cu nanowires coated SAW sensor for fast Hydrogen gas sensing. *Ieee Int Ultra Sym*.
- Yildirim, M.A., Ates, A., 2009. Structural, optical and electrical properties of CdO/Cd(OH)(2) thin films grown by the SILAR method. *Sensor Actuat a-Phys* 155, 272-277.
- Zargar, R.A., Chackrabarti, S., Arora, M., Hafiz, A.K., 2016. Synthesis, characterization and interpretation of screen-printed nanocrystalline CdO thick film for optoelectronic applications. *Int Nano Lett* 6, 99-104.
- Zeng, X.G., Wang, Z.J., Li, Y., Li, H.Y., Xu, S.Y., Liu, L., Gong, Y.M., Liang, Q.C., Duan, H.J., Cheng, Y.L., Du, L.T., 2018. Highly sensitive and selective formaldehyde gas sensor based on CdO-In₂O₃ beaded porous nanotubes at low temperature. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 29, 17533-17541.
- Zhang, T.S., Hing, P., Li, Y., Zhang, J.C., 1999a. Selective detection of ethanol vapor and hydrogen using Cd-doped SnO₂-based sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical* 60, 208-215.
- Zhang, T.S., Hing, P., Zhang, J.C., Kong, L.B., 1999b. Ethanol-sensing characteristics of cadmium ferrite prepared by chemical coprecipitation. *Mater Chem Phys* 61, 192-198.
- Zheng, B.J., Lian, J.S., Zhao, L., Jiang, Q., 2010. Optical and electrical properties of In-doped CdO thin films fabricated by pulse laser deposition. *Appl Surf Sci* 256, 2910-2914.
- Zheng, B.J., Lian, J.S., Zhao, L., Jiang, Q., 2011. Optical and electrical properties of Sn-doped CdO thin films obtained by pulse laser deposition. *Vacuum* 85, 861-865.
- Zhou, Q.A., Ji, Z.G., Hu, B.B., Chen, C., Zhao, L., Wang, C., 2007. Low resistivity transparent conducting CdO thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature. *Mater Lett* 61, 531-534.
- Ziman, J.M., 1972. Principles of the Theory of Solids. Cambridge university press.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Betül CEVİZ ŞAKAR
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Aziziye Lisesi (2003)
Lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (2004-2008)
Lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü (2005-2009)
Yüksek lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı (2008-2012)
Doktora	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanomalzeme Anabilim Dalı (2013-2021)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Sarıtaş S., Şakar B.C., Kundakçı M. and Yıldırım M., 2018. The effect of Mg dopants on magnetic and structural properties of iron oxide and zinc ferrite thin films. Results in Physics, 9, 416-423. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.03.001 2. Şakar B.C., Sarıtaş S, Kundakçı M., 2021. Comparison of the optical and morphological properties of CdO thin films obtained by different methods, Materials Today: Proceedings, DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.551 3. Şakar B.C., Sarıtaş S, Kundakçı M., 2021. Optical and morphological properties of the CdO thin films as a function of film thickness, Materials Today: Proceedings, DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.552 4. Sarıtaş S., Şakar B.C., Kudakçı M., Gürbülak B., Yıldırım M., 2021. Analysis of magnesium ferrite and nickel doped magnesium ferrite thin films grown by Spray Pyrolysis. Materials Today: Proceedings, DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.559 5. Sarıtaş S., Şakar B.C., Turgut E., Kudakçı M., Yıldırım M. 2021. Cobalt metal doped magnesium ferrite and zinc ferrite thin films grown by Spray Pyrolysis. Materials Today: Proceedings, DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.284	