



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



# Düşük hidrojen gaz konsantrasyonunda tungsten katkılı Zno ince filmlerin gaz sensörü uygulamaları

## *Gas sensor applications of tungsten doped Zno thin films in low hydrogen gas concentration*

Yazar(lar) (Author(s)): Irmak KARADUMAN ER

ORCID: 0000-0003-3786-3865

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article):** Karaduman Er I., “Düşük hidrojen gaz konsantrasyonunda tungsten katkılı zno ince filmlerin gaz sensörü uygulamaları”, *Politeknik Dergisi*, 24(3): 1055-1062, (2021).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik. 747938

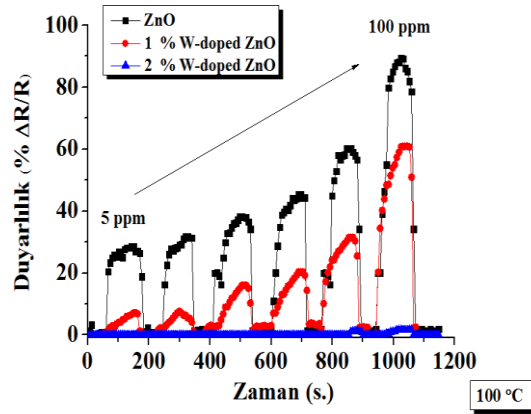
# Düşük Hidrojen Gaz Konsantrasyonunda Tungsten Katkılı ZnO İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamaları

## Gas Sensor Applications of Tungsten Doped ZnO Thin Films in Low Hydrogen Gas Concentration

### Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Düşük hidrojen gaz konsantrasyonu (Low hydrogen gas concentrations)
- ❖ Düşük çalışma sıcaklığı (Low operating temperature)

### Grafik Özet (Graphical Abstract)



Şekil. Duyarlılık-zaman grafiği /Figure. Response versus time graph

### Amaç (Aim)

Bu çalışmada Tungsten (W) katkılı ZnO ince filmler kimyasal banyolama tekniği ile %1 ve %2 katkılı olarak büyütüldü ve Hidrojen gaz ( $H_2$ ) algılama özellikleri incelendi. (In this study, 1% and 2% Tungsten (W) doped ZnO thin films were grown by chemical bathing technique and Hydrogen gas ( $H_2$ ) sensing properties were investigated.)

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Kimyasal banyolama tekniği ile tungsten katkılı ZnO ince filmlerin üretimi ve gaz algılama karakterizasyonu yapıldı. (Tungsten-doped ZnO thin films were produced by chemical bath technique and gas detection characterization were done.)

### Özgünlük (Originality)

Düşük sıcaklık ve düşük hidrojen gaz konsantrasyonunda çalışan sensörler üretildi. (Sensors operating at low temperature and low hydrogen gas concentration were produced.)

### Bulgular (Findings)

%1 W-katkılı ZnO ince film 5 ppm  $H_2$  gazına karşı % 28,56 duyarlılık sergilerken, %2 W-katkılı ZnO ince film % 7 duyarlılık sergilediği hesaplandı. (While 1% W-doped ZnO thin film exhibited 28.56% sensitivity to 5 ppm  $H_2$  gas, 2% W-doped ZnO thin film was calculated to 7%).

### Sonuç (Conclusion)

Numunelerin gaz algılama özelliklerinin katkılamaya bağlı olarak değiştiği görüldü. (It was observed that the gas detection properties of the samples changed depending on the doping.)

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

# Düşük Hidrojen Gaz Konsantrasyonunda Tungsten Katkılı ZnO İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamaları

*Araştırma Makalesi / Research Article*

**Irmak Karaduman Er\***

\*Eldivan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü,  
Çankırı Karatekin Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 25.11.2020 ; Kabul/Accepted : 04.06.2020 ; Erken Görünüm/Early View : 12.12.2020)

## ÖZ

Son zamanlarda, dizel, benzin ve propan gazı gibi fosil kaynaklardan gelen enerjinin yerini alabilecek alternatif bir enerji kaynağı olarak hidrojen gazının uygulanması için çalışmalar hızla önem kazanmaya başlamıştır. Bu nedenle, hidrojen gazı, vaat edilen alternatif bir enerji kaynağı olmanın ötesine geçtiği başlıca enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Ancak, hidrojen gazı patlayıcıdır ve büyük bir yangına neden olabilir. Bu gazın rengi, kokusu ve tadı olmadığından, güvenlik için minimum miktarda hidrojen gazı algılayabilen çok hassas bir gaz sensörü üretimi yapılmalıdır. Dahası, hidrojen gazı son derece hafiftir ve atmosfere kolayca yayılır. Gaz konsantrasyonu % 4'ün üzerinde olduğunda bir patlama meydana gelebilir; bu nedenle ppm ölçekli hidrojen gazı algılayabilen sensörler geliştirilmelidir.

Bu çalışmada Tungsten (W) katkı ZnO ince filmler kimyasal banyolama tekniği ile %1 ve %2 katkı olarak büyütüldü ve Hidrojen gaz (H<sub>2</sub>) algılama özellikleri incelendi. Üretilen numunenin farklı sıcaklıklarda (30°C-160°C) ve 5 ppm-100 ppm gaz konsantrasyonu aralığında elektriksel karakterizasyonu yapıldı. Çalışma sıcaklığı 100 °C olarak bulundu. Sensörler, 5 ppm H<sub>2</sub> gaz konsantrasyonuna karşı kabul edilebilir düzeyde duyarlılık sergiledi. %1 W- katkı ZnO ince film 100 °C çalışma sıcaklığında diğer ince filmlere kıyasla daha yüksek algılama performansı gösterdi. %1 W- katkı ZnO ince film 5 ppm H<sub>2</sub> gazına karşı % 28,56 duyarlılık sergilerken, %2 W- katkı ZnO ince film % 7 duyarlılık sergilediği hesaplandı. Ölçüm sonuçları, numunelerin gaz algılama özelliklerinin katkılama bağli olarak değiştiğini gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Kimyasal banyolama tekniği, gaz sensör, hidrojen gazı, katkılama, duyarlılık.

## Gas Sensor Applications of Tungsten Doped ZnO Thin Films in Low Hydrogen Gas Concentration

### ABSTRACT

Recently, studies have been conducted to apply hydrogen gas as an alternative energy source that can replace energy from fossil sources such as diesel, gasoline, and propane gas. Therefore, hydrogen gas is regarded as one of the major energy sources it has gone beyond just a promise alternative energy source of energy. However, hydrogen gas is explosive, and it can cause a massive conflagration. Since this gas has no color, smell, and taste, highly sensitive gas sensor that can detect a minimal amounts of hydrogen gas must be installed for safety. An explosion can occur when the gas concentration is above 4%; for this reason, sensors that can detect ppm scale hydrogen gas must be developed.

In this study, 1% and 2% Tungsten (W) doped ZnO thin films were grown by chemical bathing technique and Hydrogen gas (H<sub>2</sub>) sensing properties were investigated. Electrical characterization of the samples at different temperatures (30 ° C-160 ° C) and different gas concentrations (5 ppm-100 ppm) was performed. The operating temperature was found at 100 °C. The sensors exhibited acceptable sensitivity to 5 ppm H<sub>2</sub> gas. 1% W-doped ZnO thin film showed higher sensing performance than other thin films at 100 ° C . 1 % W-doped ZnO thin film exhibited 28.56 % sensitivity to 5 ppm H<sub>2</sub> gas, while the 2 % W-doped ZnO thin film exhibited 7% sensitivity. The results showed that the gas sensing properties of the samples varied depending on the doping.

**Keywords:** Chemical bath deposition, gas sensor, hydrogen gas, doping, response.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde yakıt olarak içten yanmalı motorlarda, otomobillerde, otobüslerde, uçaklarda, roketlerde ve jet motorları gibi çok çeşitli alanlarda fosil yakıtlara kıyasla daha verimli kullanılabilen ve yakıt pilleri aracılığıyla elektriğe doğrudan dönüştürülebilir hidrojen, geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülmektedir [1]. Hidrojen hızla üretilebilmekte ve çevre kirliliğini azaltmak için

geleneksel fosil yakıtlara çekici bir alternatif olarak kabul edilmektedir [2]. Bu nedenle, yakın gelecekte, hidrojen gazı, yakıt hücreleri, güç jeneratörleri, elektrikli araçlar ve türbinler gibi birçok uygulamada kullanılacaktır. Yanma özellikleriyle ilgili olarak, hidrojen yüksek bir yanma ısısına (142 kJ/g), düşük minimum tutuşma enerjisine (0,017 mJ) sahipken, çok çeşitli konsantrasyonlarda (% 4-75) yanıcı olabilir ve yüksek bir yanma hızı olabilir [3]. Ancak hidrojenin renk, koku ve tat eksikliğinden dolayı insan duyuları tarafından algılanamaz. Bu gerçek, düşük tutuşma enerjisi ve geniş

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : irmakkaradumaner@karatekin.edu.tr

yanma aralığı ile birlikte, onu hem kolay tutuşan hem de oldukça patlayıcı olan tehlikeli bir gaz haline getirir [4]. Bu nedenle, fosil yakıtların işlenmesi, roket yakıtları, enerji üretimi, telekomünikasyon endüstrileri, amonyak/metanol sentezi, nükleer reaktörlerdeki hidrojen sızıntılarının tespiti, tüketici uygulamaları gibi farklı endüstriyel alanlarda hidrojen konsantrasyonunu izlemek için hızlı ve güvenilir hidrojen gazı sensörlerine olan ihtiyaç artmaktadır [5]. Hidrojen gazı, fosil yakıtlara nazaran uygun bir seçenek olarak düşünüldüğü için sensör gibi sistemlere duyulan gereksinim artmıştır. Bu derece önemli olan bir yakıtın sızıntısında meydana gelebilecek olan hasarlara mani olabilmek için küçük miktardaki yayılımını dahi algılayacak olan sistemleri geliştirmek gerekmektedir [3-6].

Bu doğrultuda sensörlerin önemi ortaya çıkmaktadır. Sensörler çevredeki bir uyarıcıdan gelen ve insan duyu organları ile çok az hissedilebilen veya hiç hissedilmeyen kimyasal ve fiziksel uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere çeviren elektronik devre elemanlarıdır [7]. Gaz sensörlerinin araştırılması, geliştirilmesi ve üretimi konusunda araştırılma yapılması ve bu sayede ülkemizin yurt dışına bağımlılığının azaltılması büyük önem arz etmektedir [8]. Çok farklı teknolojilerde üretilmiş gaz sensörleri mevcuttur. Bunlardan bazıları, metal oksit yarı iletkenler (MOS), modifiye metal oksit yarı iletkenler (MMOS), iletken polimerler (CP), kütle akustik dalga (BAW), kuvars kristal mikrobalslar (QCM), kimyasal alan etkili transistörler (ChemFET), fiber optik (FO) sensörlerdir [9-11].

Düşük maliyetleri ve üretimlerinin kolaylığı gibi nedenlerden dolayı gaz sensör çalışmalarında çoğunlukla ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> ve SnO<sub>2</sub> vb metal oksit malzemeleri (MOS) yaygın olarak kullanılmaktadır [11-12]. ZnO oda sıcaklığında 3,3 eV yasak enerji aralığına, 10<sup>-1</sup>-10<sup>-4</sup> Ω.cm özdirencine, 0,74 angstrom iyonik yarıçapına ve 1,65 elektron negatifliğine sahip, piezo elektrik, yüksek enerjili radyasyon dayanımı olan kristal yapıda önemli bir malzemedir. Fiziksel özelliklerinin yanı sıra yüksek biyolojik uyumluluğundan dolayı da metal oksit yarıiletken sensörleri için önemli bir malzemedir [13]. Bu sensör malzemelerinin içerisinde ZnO metal oksitleri; a) Zn veya O atomunun daha küçük atom ile yer değiştirmesi b) Zn veya O atomunun daha büyük atom ile yer değiştirmesi ve c) Fazla Zn gibi arayer atomlarının yapıya girmesi gibi başlıca özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilmektedir. ZnO malzemesinin çok araştırılan bir malzeme olmasındaki temel sebep sadece önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden değil aynı zamanda, fotokatalitik ve sensör özellikleri ve tüm bunların vaat ettiği gelecek uygulamaları için sahip olduğu potansiyelidir [13].

MOS gaz sensörleri vakum tabanlı büyütme metotları ve kimyasal solüsyon tabanlı büyütme metodları olarak iki ana grupta büyütme tekniklerine sahiptir. Vakum tabanlı büyütme metotları saçtırma [14], atomik tabaka biriktirme [15], termal buharlaştırma yöntemi [16] ve kimyasal buhar biriktirme [17] vb. metotlardır. Ancak

bunlar pahalı yöntemlerdir ve sistemleri temin edebilmek zor olmaktadır. Kimyasal solüsyon tabanlı büyütme metotları SILAR [18], sol-jel [19], daldırma (dip-coating) [20] ve Kimyasal Banyolama Tekniği [21] vb. metotlardır. Kimyasal solüsyon tabanlı metotlar ucuz, pratik ve temin edilebilmesi kolay yöntemlerdir. Ek olarak geniş çaplı numune üretimlerine uygundur. Bu yöntemlerin arasında kimyasal banyolama tekniği; malzemeyi oluşturan metal iyonları ve sülfürlerin (kalsopritlerin) sulu çözeltilerinin içine daldırılan altlık istenen film formu elde edilene kadar uygun ve sabit sıcaklıkta (27-90 °C) bekletilmesine dayanan film kaplama tekniğidir. Bu yöntem basit, ucuz ve kolay kurulumu sahip olma, vakum süreci gerektirmeme, düzgün şekilli olmayan malzemeleri kaplayabilme, birkaç örneği aynı anda kaplayabilme ve düşük sıcaklıklarda büyütebilme vb. avantajları nedeniyle günümüzde pek çok malzemenin sentezinde tercih edilmektedir [22]. Kimyasal banyo biriktirme (CBD), büyük yüzeylere uygulanabilir, kolay kurulum, vakumsuz ortam, düşük sıcaklıklarda çalışma gibi çekici özelliklerden ötürü diğer üretim metotlarına kıyasla daha çok tercih edilen bir film sentez tekniğidir. Yapışkan ve homojen film sentezi, öngörülemeyen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak film büyümesini kontrol edilemediğinden bu yöntem için temel bir problemdir. Bu nedenle, birçok benzer çalışmada alkali çözeltide kullanılan kompleks ajan tercih edilir [23-24]. Bu çalışmada Tungsten (W) katkılı ZnO ince filmler kimyasal banyolama tekniği ile %1 ve %2 katkılı olarak büyütüldü ve 5 ppm-100 ppm hidrojen gaz konsantrasyonlarında gaz algılama özellikleri incelendi. Elde edilen sonuçlar incelendi.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışmada ZnO ve W-ZnO ince filmlerinin üretilmesinde kimyasal banyolama tekniği kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından % 99 saflıkta satın alınmıştır. İlk olarak kullanılan mikroskop camlar, önce ethanol sonra aseton ve son olarak saf su konulan ultrasonik karıştırıcıda temizlenmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Temizlenen camlar şartlı solüsyonda 15 dakika bekletilerek ZnO'in cam yüzeyine daha kolay tutunması hedeflenmiştir. Bu şartlandırma solüsyonu içerisinde amonyak (NH<sub>3</sub>)/triethylamin (TEA)/saf su oranı hacimce 4:2:25 şeklinde ayarlanmıştır. Çinko (Zn) çözelti kaynağı olarak % 98 saflıkta Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (çinko (II) asetat dihidrat) kullanılmıştır. İlk olarak 0,1 M, 100 mL çinko sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan % 26'lık 10 mL amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çinko kaynağını alkalın yapmak için amonyak eklenmiştir [22,25-26]. Amonyak eklendikçe süt beyazı görünümünden renksiz hale geçiş gözlenmiş ve bu çözeltinin pH değeri 10 olarak ölçülmüştür. Ardından bu çözeltiliye 500 mL oluncaya kadar saf su ilave edilmiş ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> banyosu elde edilmiştir. Bir gece çözelti

dinlendirilmiş ve ertesi gün çözelti incelendiğinde  $Zn(OH)_2$ 'in dipte beyaz çökelti oluşturduğu gözlenmiştir. 20 mL bu hazırlanan çözeltiden ve 60 mL saf sudan alınarak beherde karıştırılan çözelti  $50 \pm 5$  °C (pH 9,8) sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerine alınmıştır. Filmler şartlı çözeltiden alınıp bu karışımın içine daldırılmış ve 5 dakika bekletilmiştir. Üretilen filmler 100 °C'de etüvde kurutulmuştur. Böylece yüzeye zayıf yapışmış yapılar, yüzeyden uzaklaştırılmış olmuştur. Böylelikle ZnO gövde tabaka elde edilmiştir [22]. Kimyasal banyo biriktirme ile üretilen W katkılı ZnO filmlerde sırasıyla (çinko (II) asetat dihidrat) ve sodyum tungstat dihidrat, çinko ve tungsten kaynakları olarak kullanılmıştır. Üst kısımda anlatılan ZnO gövde tabaka sentezi prosedürü Özütok [27] tarafından detaylıca açıklanmıştır [27]. ZnO gövde tabaka tavlama, 1 saat boyunca 500 °C'de gerçekleştirildikten sonra, 40 mL saf su içerisinde de tungsten çözeltileri (molar oran:% 1 ve% 2) hazırlanmıştır. pH = 9 olması için amonyum fosfat dibazik kompleks ajan olarak kullanılmıştır. ZnO gövde tabaka tungsten çözeltilerine daldırılarak bırakılmıştır. 1 saat boyunca 70 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda ısıtılmıştır. 1 gün bekletildikten sonra, kurutulmuş numuneler 2 saat boyunca 500 °C sıcaklıkta fırında tavlamaştır.

İnce filmlerin yapısal, optiksel ve morfolojik analizleri için sırasıyla Panalitik X-Işını Difraktometresi ( $Cu K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ ) ve FEI Quanta FEG 450 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Optiksel analizler UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapılmıştır. Gaz ölçüm sistemimiz bilgisayar kontrollü bir sistemdir. Gaz ile etkileştikten sonra meydana gelen kimyasal reaksiyonun, elektriksel sinyale dönüştürülmesi için bir gaz ölçüm sisteminin tasarlanmıştır. Bu sistem; sadece gaz ile malzemenin etkileşmesini sağlayacak kapalı bir hücreden, bu hücreye gazın kontrollü bir şekilde akışını sağlayacak bir gaz akış ünitesinden (MKS), gaz ölçümlerinin istenilen sıcaklık aralığında yapılmasını sağlayacak bir sıcaklık kontrol cihazından (Lakeshore), meydana gelen kimyasal olayın sonucunda elektriksel değişikliğin ölçülmesi için bir elektrometreden ve bu ölçümlerin sistemli bir şekilde yapılmasını sağlayacak olan bir bilgisayar programından oluşmaktadır.

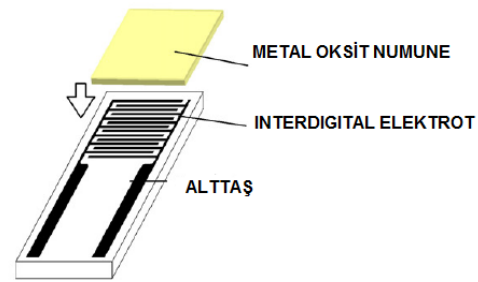
Gaz algılama ölçümlerinde esas olan numune ile hedef gazın etkileşiminde numune direncindeki değişimi ölçebilmektir. Deney sistemimizde bilgisayar kontrollü olarak istenilen zaman aralıklarında ve periyotlarda akış kontrolcüler kontrol edilerek istenilen gaz konsantrasyonu ölçüm hücresine kontrollü bir şekilde verilmektedir. Bu esnasında akım - voltaj ölçüm sistemi ile zamana bağlı akım değişimleri anlık ölçülebilmekte ve eşzamanlı ekranda görülebilmektedir. Kuru hava sürekli olarak sabit akış hızında kryostat içerisine gönderilmiştir. Havanın akış hızı, aynı koşullar altında farklı konsantrasyon davranışlarını gözlemleyebilmek için daima sabit tutulmuştur. Duyarlılık;

$$S (\%) = \left( \frac{R_g - R_a}{R_a} \right) * 100$$

Denklem yardımıyla hesaplanmaktadır. Gaz algılama mekanizması iki ana reaksiyondan meydana gelmektedir.

- İlk reaksiyon, havadaki oksijenin oksit yüzey tarafından kimyasal olarak  $O^{2-}$  (moleküler),  $O$  (atomik) ve  $OH$  (hidroksil) olarak adsorbe edilmesi ile meydana gelir. Elektronların iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijenlere transferi sonucunda, yüzeye oksijen tutunur ve bu bir yük azalma bölgesi (uzay yük bölgesi) oluşturulmasına sebep olur.

- İkinci reaksiyon kirletici gaz molekülleri ile adsorbe edilmiş oksijen arasında meydana gelir. Gönderilen hedef gazların indirgeyici veya yükseltgeyici olmasına bağlı olarak algılayıcı yüzeyin direncinde artış veya azalma meydana gelir. Bu değişimden algılayıcı gazın hedef gaza karşı gösterdiği duyarlılıklar hesaplanır. Şekil 1'de üretilen sensörlerin şematik diyagramı verilmektedir.

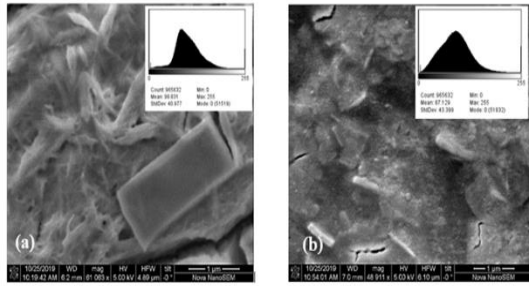


Şekil 1. Üretilen örneklerin şematik diyagramı (The schematic diagram of produced samples)

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS And DISCUSSIONS)

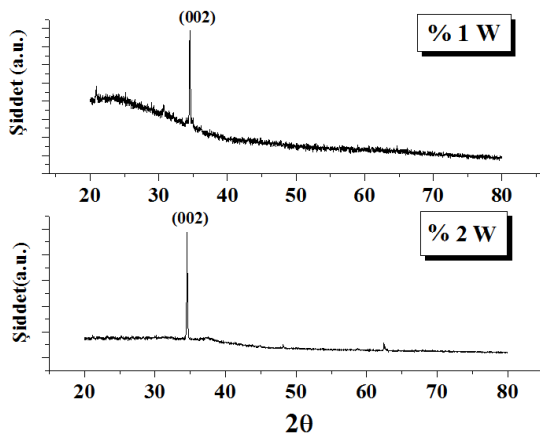
Şekil 2'de (a) % 1 W-katkılı ZnO ve (b) % 2 W-katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Katkısız ZnO ince filmin yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri Özütok [27]'de verilmektedir. Şekil 2 (a)'da yüzeyde kare biçimli yapılar olduğu görülmektedir. Gaz sensörü olarak geliştirilecek herhangi bir cihazın performansı için yüzey-hacim oranı oldukça önemlidir [28-30]. Şekil 2 (b)'de ise yüzeyin homojen bir şekilde büyüdüğünü ve kare tarzı yapıların yüzeyin içine gömüldüğü görülmektedir. Farklı büyütme sıcaklıkları, farklı üretim teknikleri ve tavlama sıcaklığı gibi etkenler W katkılı ZnO yapılarında değişikliklere yol açabildiği literatürde görülmektedir. Zhang ve ark., saçırma metoduyla W katkılı ZnO ince filmlerini farklı büyütme sıcaklıklarında büyüttüklerini bildirmişlerdir [31]. 200 ile 250 °C arasında büyüttükleri örneklerinde daha büyük partiküller ve alt tabakalara dik c eksenine ile daha gevşek bir dokuya sahip ince filmlerin oluştuğunu, sıcaklık 250'den 300°C'ye çıktığında ise kristalit boyutunda azalma olduğunu ve daha az homojen filmler

üretildiğini rapor etmişlerdir [31]. Chen ve ark., çeşitli modülasyon güçlerinde bırakılan WZO ince filmlerini üretmişler ve yaptıkları SEM analizlerini rapor etmişlerdir [32]. Katkısız ZnO ince filminin, yüzey üzerinde eşit olarak dağılmış pul benzeri parçacıklar sergilediğini, 150/200 W ve 200/250 W üretilen ince filmlerde yüksek yoğunlukta çubuk benzeri nanokristaller görüldüğü, bu nanorodların kendiliğinden 200 / 200W ile büyütülen filmlerin substrat yüzeyine dik yönelmiş ana eksenlerle sıralı paralel yapılar halinde düzenlendiğini bildirmişlerdir [32]. Diğer W katkılı ZnO çalışmalarında aynı şekilde literatürde yer almaktadır [33-34].



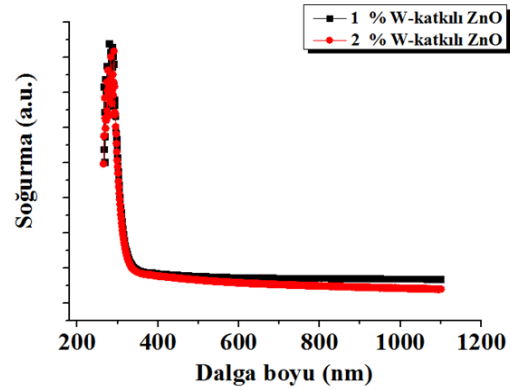
**Şekil 2.** (a) % 1 W-katkılı ZnO ve (b) % 2 W-katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri (SEM images of 1 % W-doped ZnO (a) and 2 % W-doped ZnO thin films)

Şekil 3’de % 1 W-katkılı ZnO ve (b) % 2 W-katkılı ZnO ince filmlerin XRD kırınım deseni verilmektedir. Üretilen filmlerin polikristal yapı olarak büyüdüğünü belirten (002) piki açıkça grafikten elde edilmektedir. Ek olarak, W katkılı ZnO’nun (002) piki, saf ZnO filminin piki ile yaklaşık olarak aynıdır. Bu sonuçlar katkılı W iyonlarının Zn atom pozisyonları başarıyla işgal ettiğini ve W katkısı konsantrasyonu arttıkça ZnO filmlerinin kristal yapısının değişmediğini göstermektedir [35-37].



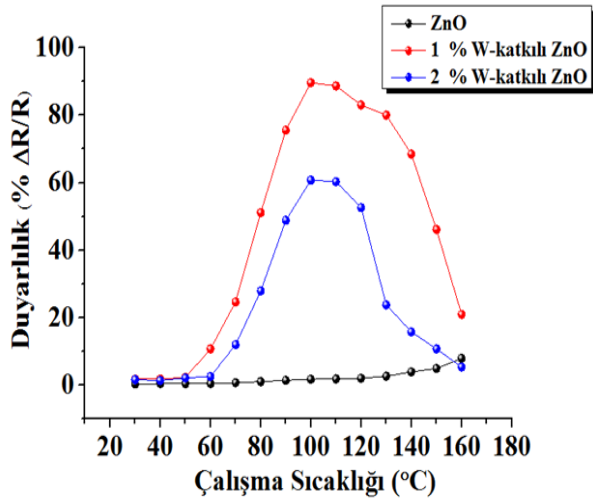
**Şekil 3.** % 1 W-katkılı ZnO ve % 2 W-katkılı ZnO ince filmlerin XRD spektrumları (XRD spectrums of 1 % W-doped (a) and 2 % W-doped (b) ZnO thin films)

Şekil 4’de (a) % 1 W-katkılı ZnO ve (b) % 2 W-katkılı ZnO ince filmlerin soğurma analizleri verilmektedir [27]. Optiksel analizler UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapılmıştır. Optik soğurma kuyruğu 370 nm’de olmaktadır ve gözlenen dalgalanmalar oksijen bazlı safsızlıklar ile ilişkilendirilmiştir. Bant boşluğu mavi kaymasının etkisi, katkılı ZnO filmleri ile ilgili önceki çalışmalarda gözlemlenen Burstein-Moss etkisine atfedilebilir [38-41]. Huber ve ark., saçtırma yoluyla farklı katkılamlarda ZnO ince filmler üretmişler ve W katkılı ZnO ince filmleri için aynı şekilde 370 nm’de bir mavi kayma gözlemlendiğini rapor etmişlerdir [38]. Huber ve ark., Al, Mn, Ti, W ve Zr katkılı ZnO ince filmler üretmişler ve W katkılı ZnO ince filmlerinde yaklaşık 390 nm’de bir mavi kayma gözlemlediklerini bildirmişlerdir [39]. Chu ve ark.’da benzer sonuçlar elde ettiklerini rapor etmişlerdir [40].



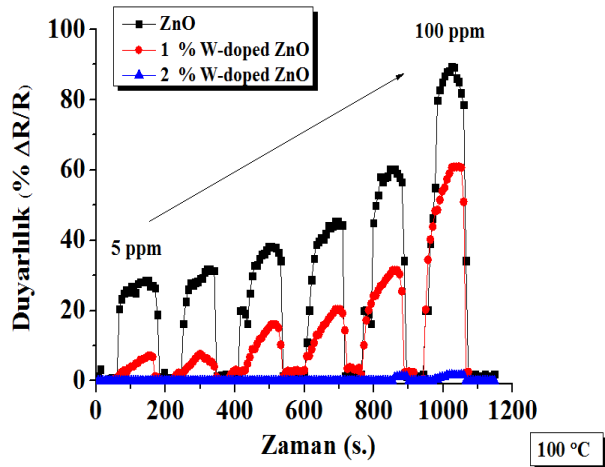
**Şekil 4.** (a) % 1 W-katkılı ZnO ve (b) % 2 W-katkılı ZnO ince filmlerinin optiksel soğurma analizi (Optical absorption analysis of 1% W-doped ZnO (a) and 2% W-doped (b) ZnO thin films)

Şekil 5’de üretilen ince film sensörlerin 100 ppm hidrojen gazı ortamında duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği verilmiştir. ZnO ince filmlerin sıcaklık arttıkça gaz konsantrasyonların artış gözlemlendiği görülmüştür. Ancak belli bir sıcaklık değerinden sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlamıştır. Bu sıcaklık değerine “çalışma sıcaklığı” denmektedir. W-katkılı ZnO ince filmler için çalışma sıcaklığı 100 °C olarak tespit edilmiştir. Katkısız ZnO ince filmi için sıcaklık arttıkça duyarlılıklarda ufak artış görülmeye devam etmiştir. MOS sensörlerin üretim metoduna, katkılama ve tanecikli yapı vb. özelliklere bağlı olarak kendilerine has birer çalışma sıcaklığına sahip olmaktadır [28-30]. Bu nedenle katkısız ZnO ince filmlerin daha yüksek çalışma sıcaklığına sahip olabileceği düşünülmektedir.



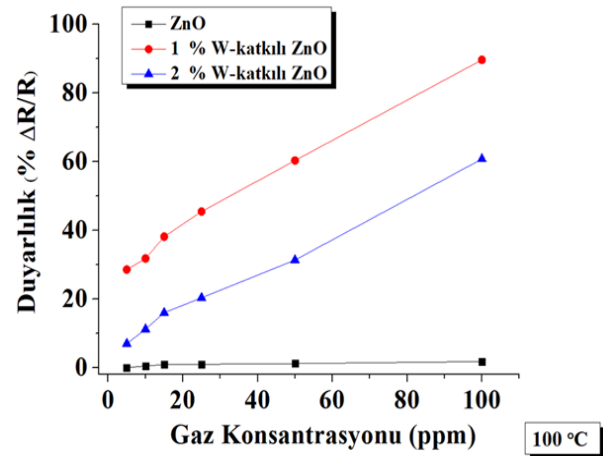
Şekil 5. Üretilen ince film sensörlerin 100 ppm hidrojen gazı ortamında duyarlılık-çalışma sıcaklık grafiği (Response graph as a function of operating temperature at 100 ppm hydrogen gas for produced samples)

Şekil 6'da üretilen ince film sensörlerin 100 °C sabit sıcaklıkta 5 ppm ile 100 ppm hidrojen gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmiştir. Her bir gaz konsantrasyonu için yapılan ölçümlerde, H<sub>2</sub> gazının artan konsantrasyonuna karşılık olarak W-katkılı ZnO ince filmlerin duyarlılıklarında artışlar gözlenmiştir. Ayrıca H<sub>2</sub> gazına karşı duyarlılıklar elde edildikten sonra tekrar kuru hava gönderilerek yüzey H<sub>2</sub> atomlarından temizlenmiştir. Başlangıç duyarlılık değerlerine dönüş elde edildiğinden bu sonuca varılabilmektedir.



Şekil 6. Üretilen ince film sensörlerin 100 °C sabit sıcaklıkta 5 ppm ile 100 ppm hidrojen gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Response graphs as a function of gas concentrations from 5 ppm to 100 ppm hydrogen gases at constant 100 °C )

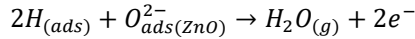
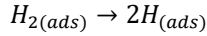
Şekil 7'de üretilen ince film sensörlerin 100 °C sabit sıcaklıkta 5 ppm-100 ppm hidrojen gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış görülmektedir. %2 W-katkılı ZnO ince film için 5, 10, 15, 25, 50 ve 100 ppm hidrojen gazı için duyarlılıklar sırasıyla 7, 11, 16, 20, 31 ve 61 olarak hesaplanırken, %1 W-katkılı ZnO ince film için duyarlılıklar sırasıyla 28,56, 32, 38, 45, 60,32 ve 89,63 olarak hesaplandı. %1 W-katkılı ZnO ince film 5 ppm gibi oldukça düşük hidrojen gaz konsantrasyonu için yüksek duyarlılık sergilediği görülmektedir.



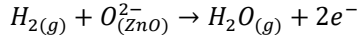
Şekil 7. Üretilen ince film sensörlerin 100 °C sabit sıcaklıkta 5 ppm ile 100 ppm hidrojen gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (Response versus gas concentrations from 5 ppm to 100 ppm hydrogen gas at 100 °C )

Gaz sensör algılama mekanizması genel olarak oksijen moleküllerinin yüzeye tutunması ve hedef gaz/oksijen molekülleri etkileşimi olarak iki ana kısma incelenmektedir [31]. Bu değişimlerin meydana gelmesi sonucunda elektrik direncinin ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi belirlenebilmektedir. Çinko oksit ince filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde oksijenin önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Oksijen iyonunun çinko oksit yüzeyine tutunması ile iletim bandındaki elektron sayısını azalttığı ve böylece çinko oksitin iletkenliğinin azaldığı bilinmektedir. İndirgeyici gazlara karşı çinko oksitin algılama mekanizması aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır. İlk olarak O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ve O<sup>-</sup> gibi aktif oksijen türleri yüksek sıcaklıkta çinko oksit yüzeyine tutunur. Oksijenin kimyasal tutunması sıcaklığa oldukça fazla bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda (130°C ~ 180°C), O<sub>2</sub><sup>-</sup> aktif oksijen türü kimyasal tutunma gerçekleştirir. Yüksek sıcaklıklarda ise genellikle diğer aktif oksijen türleri kimyasal tutunma gösterirken, O<sub>2</sub><sup>2-</sup> hızlıca kaybolur [32-34]. Hidrojen gazı sisteme girdiğinde durum 2 meydana gelebilir [34];

Durum 1



Durum 2



Durum 1'e göre, H<sub>2</sub> molekülleri ilk olarak adsorbe edilmiş oksijen iyonları tarafından kimyasal olarak ayrı ayrı hidrojen atomlarına ayrıştırılır. Bununla birlikte, sensörde katalitik metallerin bulunmaması nedeniyle hidrojen ayrılma olasılığı düşüktür. Durum 2'ye göre (daha muhtemel), H<sub>2</sub> molekülleri ZnO yüzeylerinde doğrudan oksijen iyonlarıyla reaksiyona girer. Bu nedenle direnç modülasyonu, sensörün tepkisine katkıda bulunur. Direncin değişmesine yol açar. Tablo 1'de literatürdeki katkılı ZnO sensörlerin hidrojen gazı çalışmaları verilmektedir. Tablo 1'den görülmektedir ki yapılan çalışmanın ölçüm sıcaklığı literatüre kıyasla oldukça düşüktür.

**Çizelge 1.** Literatürde yer alan katkılı ZnO sensörlerin Hidrojen Gazı Çalışmaları (Literature studies of ZnO gas sensors for hydrogen gas)

Materyal	Üretim Metodu	Gaz Konsantrasyonu (ppm)	Duyarlılık	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Referans
ZnO NFs	Electrospinning	10	150	350	[49]
ZnO NL-buds	Termal Ayrıştırma (thermal decomposition)	80	178	180	[50]
ZnO ince film	Saçtırma (sputtering)	1200	23	400	[51]
ZnO-SnO <sub>2</sub>	Kimyasal Solüsyon (chemical solution)	10,000	90	150	[52]
ZnO nanorod	Tek adım katı hal reaksiyonu (one-step solid-state reaction)	100	5	340	[53]
ZnO nanopillars	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tüp üzerinde iki aşamalı büyüme (a two-step solution approach on an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tube)	2500	25	350	[54]
Cd-katkılı ZnO nanorods	Hidrotermal Metot (hydrothermal method)	2000	6.13	220	[55]
%1 W-katkılı ZnO ince film	Kimyasal Banyolama Tekniği (chemical bath deposition)	5	29	100	Bu çalışmada

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada W-katkılı ZnO ince filmler kimyasal banyolama tekniği ile %1 ve %2 katkılı olarak büyütüldü ve 5 ppm-100 ppm hidrojen gaz konsantrasyon aralığında gaz algılama özellikleri incelendi. %2 W-katkılı ZnO ince film için 5, 10, 15, 25, 50 ve 100 ppm hidrojen gazı için duyarlılıklar sırasıyla 7, 11, 16, 20, 31 ve 61 olarak hesaplanırken, %1 W-katkılı ZnO ince film için duyarlılıklar sırasıyla 28,56, 32, 38, 45, 60,32 ve 89,63 olarak hesaplandı. %1 W-katkılı ZnO ince film 5 ppm gibi oldukça düşük hidrojen gaz konsantrasyonu için yüksek duyarlılık sergilediği görüldü. %1 W-katkılı ZnO ince

filmin hidrojen gaz algılama çalışmalarında kullanılabilecek sensör malzemesi olduğu görüldü.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Numunelerin üretilmesinde büyük emeği geçen Sayın Doktora Öğr. Üyesi Fatma SARF'a ve gaz algılama ölçüm sisteminin kullanılmasında her türlü kolaylığı sağlayan Sayın Prof. Dr. Selim ACAR'a teşekkür ederim.

#### ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

#### YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

**Irmak Karaduman Er:** Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Şennik, E. Yüksek Yönelimli Piroolitik Grafit (HOPG) Kullanılarak Paladyum Nanotel Dizilerinin Üretilmesi Ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, 88s, Gebze. (2009).
- [2] Favier F., Walter E.C., Zach M.P., Benter T., Penner R.M. Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays. *Science* **293**, 2227- 2231,(2001).
- [3] Moschogiannaki M., Zouridi L., Sukunta J., Phanichphant S., Gagaoudakis E., Liewhiran C., Kiriakidis G., Binas V., High performance hydrogen gas sensors based on PdO-decorated p-type CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanoparticles. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 324:128744, (2020).
- [4] Cai Z., Park S., Synthesis of Pd nanoparticle-decorated SnO<sub>2</sub> nanowires and determination of the optimum quantity of Pd nanoparticles for highly sensitive and selective hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 322, 128651,(2020).
- [5] Motaung D.E., Mhlongo G.H., Makgwane P.R., Dhonge B.P., Cummings F.R., Swart H.C., Ray S.S., Ultra-high sensitive and selective H<sub>2</sub> gas sensor manifested by interface of n-n heterostructure of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Sensors and Actuators B; Chemical*, 254: 984-995,(2018).
- [6] Kim H., Pak Y., Jeong Y., Kim W., Kim J., Jung G.Y., Amorphous Pd-assisted H<sub>2</sub> detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability, *Sensors and Actuators B* 262: 460-468,(2018).



- [7] Günkaya, G., Nanokristalin SnO<sub>2</sub> Sentezlenmesi Ve Elektroforez Kaplama Yöntemiyle Sensör Üretimi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, 168s, Eskişehir,(2008).
- [8] Karaduman I.,Kompakt zeolit modifiyeli gaz sensörünün tasarımı üretimi ve karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*,136s, Ankara,(2017).
- [9] Kanaparthi S., Govind Singh S., Solvent-free fabrication of a room temperature ammonia gas sensor by frictional deposition of a conducting polymer on paper,*Organic Electronics*, 68: 108-112,(2019).
- [10] Chen W., Deng F., Xu M., Wang J., Wei Z., Wang Y.,GO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite based QCM gas sensor for trimethylamine detection under low concentrations, *Sensors & Actuators: B. Chemical*,273: 498-504,(2018).
- [11] Karaduman Er I., Çağırtekin A.O., Çorlu T., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.,Low-level NO gas sensing properties of Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O nanostructure sensors under UV light irradiation at room temperature, *Bulletin Materials Science*, 42: 32,(2019).
- [12] Kumar V., Singh K., Sharma J., Kumar A., Vij A., Thakur A., Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures: structural, morphological and spectroscopic properties, *Journal of Material Science;Material In Electronics*, 28(24) : 18849–18856,(2017).
- [13] Chang B.-Y., Wang C.-Y., Lai H.-F., Wu R.-J., Chavali M.,Evaluation of Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> nano powder ultra-trace level NO gas sensor, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 1056–1064,(2014).
- [14] Wang Y., Liu C., Wang Z., Song Z., Zhou X., Han N., Chen Y., Sputtered SnO<sub>2</sub>:NiO thin films on self-assembled Au nanoparticle arrays for MEMS compatible NO<sub>2</sub> gas sensors, *Sensors AND Actuators: B. Chemical*, 278; 28–38,(2019).
- [15] Karaduman I., Barin Ö., Yıldız D.E., Acar S.,The effect of ultraviolet irradiation on the ultra-thin HfO<sub>2</sub> based CO gas sensor. *Journal of Applied Physics* 118, 174501,(2015).
- [16] Thanh H. X., Trung D.D., Trung K. Q., Dam K. V., Duy N.V., Hung C.M., Hoa N. D., Hieu N. V.,On-chip growth of single phase Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanowires by thermal evaporation method for gas sensor application. *Journal of Alloys and Compounds* 708; 470-475,(2017).
- [17] Wu Y., Joshi N., Zhao S., Long H., Zhou L., Mag G., Peng B., Oliveira Jr O. N., Zettle A., Lin L.,NO<sub>2</sub> gas sensors based on CVD tungsten diselenide monolayer.*Applied Surface Science* 529; 147110,(2020).
- [18] Karaduman I., Corlu T., Yıldırım M. A., Ates A., Acar S., Hydrogen Gas Sensing Characteristics of Nanostructured NiO Thin Films Synthesized by SILAR Method. *Journal of Electronic Materials*, 46;7.,(2017).
- [19] Karaduman Er I. , Nurtayeva T. , Sbeta M. , Cagırtekin A. O. , Acar S. , Yildiz A.,Carbon monoxide gas sensing performance of ZnO:Al thin flms prepared using diferent solvent–stabilizer combinations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:10560–10570,(2019).
- [20] Zhao S., Shen Y., Zhou P. , Zhang J., Zhang W., Chen X. , Wei D., Fang P., Shen Y.,Highly selective NO<sub>2</sub> sensor based on p-type nanocrystalline NiO thin films prepared by sol–gel dip coating, *Ceramics International* 44;753–759,(2018).
- [21] Ozutok F., Karaduman I., Demiri S., Acar S., Influence of Different Aluminum Sources on the NH<sub>3</sub> Gas-Sensing Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 47; 5,(2018).
- [22] Özütok F., Demiri S., Nanoflower-Like ZnO Films Prepared By Modified Chemical Bath Deposition: Synthesis, Optical Properties And NO<sub>2</sub> Gas Sensing Mechanism, Digest *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 12 (2) : 309-317,(2017).
- [23] Tian Z. R., Voigt J. A., Liu J., Mckenzie B., Mcdermott M. J., Rodriguez M. A., Konishi H., Xu H.,Complex and oriented ZnO nanostructures, *Nature Materials*, 2: 821-826,(2003).
- [24] Khallaf H., Chai G., Lupan O., Heinrich H., Park S., Schulte A., Chow L.,Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42: 135304,(2009).
- [25] Ristov M., Sinadinovski Gj., Grozdanov I., Mitreski M., Chemical deposition of ZnO films, *Thin Solid Films*, 149 (1) : 65-71,(1987).
- [26] Kathalingam A., Ambika N., Kım M. R., Elanchezhyan J., Chae Y. S., Rhee J. K., Chemical bath deposition and characterization of nanocrystalline ZnO thin films , *Materials Science-Poland*, 28: 2,(2010).
- [27] Özütok F.,Sensör Uygulamaları İçin Metal Oksit İnce Filmlere Metal Ve/Veya Karbon Nanotüp Modifikasyonu İle Nanokompozitlerin Eldesi,*Doktora Tezi*, ÇÖMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90s, Çanakkale(2016).
- [28] Zhang J., Zhang L., Leng D., Ma F., Zhang Z., Zhang Y., Wang W., Liang Q., Gao J., Lu H., Nanoscale Pd catalysts decorated WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> heterojunction nanotubes for highly sensitive and selective acetone sensing, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 306: 127575,(2020).
- [29] Han D.,Sol-gel autocombustion synthesis of zinc oxide foam decorated with holes and its use as acetic acid gas sensor at sub-ppm level, *Ceramics International*,46(3) : 3304-3310,(2020).
- [30] Molavi R., Sheikhi M.H.,Facile wet chemical synthesis of Al doped CuO nanoleaves for carbon monoxide gas sensor applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 106: 104767,(2020).
- [31] Zhang C., Chen X.-l., Geng X.-H., Tian C.-S., Huang Q., Zhao Y., Zhang X.-D.,Temperature-dependent growth and properties of W-doped ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* ,274; 371–377,(2013).
- [32] Chen Y., Hu Y., Zhang X., Hu K., Tong F., Lao Z., Shuai W., Investigation of the properties of W-doped ZnO thin films with modulation power deposition by RF magnetron sputtering, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28:5498–5503,(2017).
- [33] Ngom B.D., Chaker M., Manyala N., Lo B., Maaza M., Bey A.C.,Temperature-dependent growth mode of W-doped ZnO nanostructures. *Applied Surface Science* 257; 6226–6232,(2011).
- [34] Çolak H. , Karaköse E.,Synthesis and characterization of different dopant (Ge, Nd, W)-doped ZnO nanorods and their CO<sub>2</sub> gas sensing applications, *Sensors and Actuators: B. Chemical* 296; 126629,(2019).

- [35] Adhyapakn P.V., Meshram S. P., Pawar A.A., Amalnerkar D.P., Mulik U.P., Mullan I.S. Synthesis of burger/donut like V and W doped ZnO and study of their optical and gas sensing properties, *Ceramics International*, 40: 12105–12115,(2014).
- [36] Ngom B.D., Sakho O., Manyala N., Kana J.B., Mlungisi N.,Guebous L., Fasasi A.Y., Maaza M., Beye A.C.,Structural, morphological and photoluminescence properties of W-doped ZnO nanostructures, *Applied Surface Science*, 255: 7314–7318,(2009).
- [37] Colak H., Karakose E.,Synthesis and characterization of different dopant (Ge, Nd, W)-doped ZnO nanorods and their CO<sub>2</sub> gas sensing applications, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 296: 126629,(2019).
- [38] Huber S., Mardare C. C., Kleber C., Hassel A.W.,Structural, Electrical, and Optical Effects of Metal Doping on ZnO Thin Films, *Phys. Status Solidi A*, 216, 1800942,(2019).
- [39] Huber S., Mardare C.C., Mardare A.I., Kleber C., Hassel A.W.,Strong Volta potential change in doped zinc oxide as a photoresponse to UV irradiation, *RSC Advances*, 61,(2019).
- [40] Chu J., Peng X.Y., Dasari K., Palai R., Feng P., The shift of optical band gap in W-doped ZnO with oxygen pressure and doping level, *Materials Research Bulletin* 54; 73–77,(2014).
- [41] Kane A.O., Ndao C. B., Gueye E. H. O., Gaye M. B., Ndiaye N. M., Ngom I., Ngom B. D., Tall P. D., Beye A.C.,Morphological, Structural and Optical Properties of W Doped-ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition onto Different Glass Substrates, *American Journal of Nanomaterials*, 4(1) : 20-26,(2016).
- [42] Onofre Y.J., Catto A.C., Bernardini S., Fiorido T., Aguir K., Longo E., Mastelaro V.R., da Silva L.F., de Godoy M.P.F.,Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O thin film obtained via spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 478 : 347–354,(2019).
- [43] Bai S., Tong W., Tian Y.,Fu H.,Zhao Y.,Shu X., Luo R., Li D., Chen A.,Facile synthesis of Pd-doped ZnSnO<sub>3</sub> hierarchical microspheres for enhancing sensing properties of formaldehyde, *Journal of Material Science*, 54(3) : 2025–2036,(2019).
- [44] Lin, C.-Y., Chen, J.-G., Feng, W.-Y., Lin, C.-W., Huang, J.-W., Tunney, J. J., Ho, K.-C.,Using a TiO<sub>2</sub>/ZnO double-layer film for improving the sensing performance of ZnO based NO gas sensor. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 157(2) : 361–367,(2011).
- [45] Hastir A., Kohli N., Singh R.C., Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb, Dy and Er) doped ZnO sensor,*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105: 23-34,(2017).
- [46] Lee J.-S. , Jeong D.-W., Byun Y. T.,Porphyrin nanofiber/single-walled carbon nanotube nanocomposite-based sensors for monitoring hydrogen peroxide vapor,*Sensors and Actuators: B. Chemical*, 306: 127518,(2020).
- [47] Li Z., Yan S., Wu Z., Li H., Wang J., Shen W., Wang Z., Fu Y., Hydrogen gas sensor based on mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with fast response/recovery and ppb level detection limit, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 43: 22746-22755,(2018).
- [48] Sett D., Basak D.,Highly Enhanced H<sub>2</sub> gas sensing characteristics of Co:ZnO nanorods and its mechanism, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 243: 475-483,(2017).
- [49] Kim J.-H. , Mirzaei A., Kim H. W., Wu P., Kim S. S.,Design of supersensitive and selective ZnO-nanofiber-based sensors for H<sub>2</sub> gas sensing by electron-beam irradiation, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 293: 210–223,(2019).
- [50] Kumar M. , Bhatt V., Kumar A., Yun J.-H.,Nano lilybuds garden like ZnO nanostructures based gas sensor for H<sub>2</sub> detection, *Materials Letters*, 240: 13–16,(2019).
- [51] Drmosh Q., Yamani Z., Hossain M., Hydrogen gas sensing performance of low partial oxygen-mediated nanostructured zinc oxide thin film, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 248: 868–877,(2017).
- [52] Mondal B., Basumatari B., Das J., Roychaudhury C., Saha H., Mukherjee N., ZnO–SnO<sub>2</sub> based composite type gas sensor for selective hydrogen sensing, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 194: 389–396,(2014).
- [53] Yang X.H., Wang W., Xiong J.L., Chen L., Ma Y., ZnO:Cd nanorods hydrogen sensor with low operating temperature,*International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 12604–12609,(2015).
- [54] Sun Z.P., Liu L., Zhang L., Jia D.Z.,Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties, *Nanotechnology*, 17: 2266- 2270,(2006).
- [55] Bie L.J., Yan X.N., Yin J., Duan Y.Q., Yuan Z.H., Nano pillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 126: 604-608,(2007).