

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI VE KATKISIZ TiO₂ NANOTELLERİN
ÜRETİLMESİ VE GAZ ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ASUMAN CENGİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI VE KATKISIZ TiO₂
NANOTELLERİN ÜRETİLMESİ VE GAZ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

ASUMAN CENGİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE

2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/06/2014 tarih ve 2014/36 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/07/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Asuman CENGİZ'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

ÜYE

:Doç. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, katkılı ve katkısız titanyum dioksit (TiO_2) nanoyapılar hidrotermal yöntem ile üretilmişlerdir. Üretilen katkılı ve katkısız TiO_2 nanoyapılar, yaklaşık 150-300 nm çapında ve 2,5 μm boyunda olup nanotel şeklinde indiyum tin oksit kaplı cam altlık, flor katkılı kalay oksit ince film kaplı cam altlık ve sadece cam altlıklar üzerinde üretilmişlerdir. TiO_2 nanoteller nikel (Ni), kobalt (Co), bakır ve (Cu) gibi farklı metaller ile katkılanmışlardır. Katkılama işlemi gerçekleştirilirken nanotel formunun bozulmaması için katkı yüzdesi azami olarak 2% olarak sınırlandırılmıştır. Elde edilen katkılı ve katkısız metal oksit nanoyapıların yapısal ve yüzey karakterizasyon işlemleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışınları kırınımı spektroskopisi (EDX) ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyon ve sensör testlerini gerçekleştirmek için cam altlık üzerinde bulunan katkılı ve katkısız TiO_2 nanotellerin üzerine ısı buharlaştırma yöntemi ile altın (Au) inter dijital elektrot (IDT) yapısı kaplanmıştır. Elektriksel karakterizasyon ve sensör ölçümleri atmosfer koşulları ve sıcaklığı kontrol edilebilen ölçüm hücresinde gerçekleştirilmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotellerin gaz algılama özelliklerini incelemek için üretilen numuneler farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda uçucu organik bileşiklere ((VOCs), Kloroform, İzopropil alkol, CCl_4 , Etanol ve Metanol) ve zararlı ve patlayıcı özelliğe sahip gazlara (azot dioksit (NO_2) ve hidrojen (H_2)) karşı test edilmiştir. Sensör testlerinde üretilen örneklerin etanol, metanol, H_2 ve CCl_4 'e karşı cevap verdiği gözlemlenmiştir. TiO_2 nanotellerin farklı metaller ile katkılanması ile birlikte sensör cevabı, cevap süresi ve geri dönüş süresi gibi sensör özelliklerinin iyileştirildiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , Nanotel, Hidrotermal Yöntem, Gaz Sensör.

SUMMARY

In this work, doped and undoped titanium dioxide (TiO_2) nanostructures were fabricated by hydrothermal method. This doped and undoped titanium dioxide nanostructures were produced on indium tin oxide coated glass substrate (ITO), fluorine doped tin oxide coated glass substrate (FTO), silicon wafer (Si) and uncoated glass substrate as nanowires which have approximately 150-300 nm diameter and 2,5 μm length. TiO_2 nanowires were doped various metals as Nickel (Ni), Cupper (Cu) and Cobalt (Co). While doping operation was carried out, doping amounts mostly as 2% were limited to incase nanowires form break down. The structure and surface characterization's operations of this given doped and undoped metal oxide nanostructures were made via Scanning Electron Microscope (SEM) and X-Ray Diffraction Spectroscopy (EDX). Because electrical characterizations and sensor tests carrying out, the gold interdigital electrodes was coated with thermal evaporation on glass substrate which was on doped and undoped TiO_2 nanowires. Electrical characterizations and sensor measurements were realized in measurement cell that can be control atmospheric conditions and temperature. The produced samples for investigating of gas sensing properties of doped and undoped nanowires were tested against to vapour compound component ((VOC), Chloroform, İzopropile alchole, CCl_4 , Ethanol and Methanol) and which has hazardous and exploitive properties as nitrogen (NO_2) and hydrogen (H_2). In sensor test, the samples gave response to hydrogen, CCl_4 , Ethanol and Methanol. Together with TiO_2 nanowires doped with various metal, in sensor response, response time and recovery time were observed improvement.

Key Words: TiO_2 , Nanowires, Hydrothermal Method, Gas Sensor.

TEŞEKKÜR

TÜBİTAK 111M261 nolu “Seçici, Duyarlı ve Kararlı Nanometaloksit Yarıiletken Temelli Otomobil Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi” adlı proje kapsamında proje asistanı olmamı sağlayan Tübitak’a ve tarafından desteklenen bu tez çalışmasını konu olarak veren, çalışmalarımda bilgisini ve sabrını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk’e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yanımda olup zorlukların üstesinden gelmemde bana yardımcı olan ve beni yılmadan motive eden çalışma arkadaşlarım Fatıma Rabia Özemre’ye, Esra Okumuş’a ve Melek Uygun’a teşekkürü borç bilirim.

Maddi ve manevi desteğini benden eksik etmeyen aileme ve gaz ölçümü çalışmalarında yardımlarını sunan sensör grubu çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. NEDEN GAZ SENSÖRLERİ?	3
2.1. Yarıiletken Gaz Sensörleri	4
2.2. Tarihsel Geçmiş	5
2.3. Nanoyapılı Metal oksitlerin Özellikleri ve Uygulamaları	6
2.3.1. Hidrokarbonların Algılanması	6
2.3.2. Alkollerin Algılanması	6
2.3.3. Karbon Oksitlerin Algılanması	7
2.3.4. Azot Oksitlerin Algılanması	7
2.3.5. Hidrojenin Algılanması	8
2.3.6. Amonyanın Algılanması	8
2.3.7. Bazı Diğer Gazların Algılanması	9
2.4. Yarıiletken Metal oksit Malzemelerin Gaz Algılama Mekanizması	9
3. TiO ₂ VE NANOTEL ÜRETME YÖNTEMLERİ	13
3.1. TiO ₂	13
3.1.1. TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı	13
3.2. TiO ₂ Nanotel Büyütme Yöntemleri	15
3.2.1. Büyüme Mekanizması	15
3.2.1.1. Buhar –Sıvı –Katı	15
3.2.1.2. Buhar-Katı	16
3.2.2. Büyütme Teknikleri	16
3.2.2.1. Buhar Faz İletimi	17

3.2.2.2. Termal Buharlaştırma	17
3.2.2.3 Hidrotermal	17
4. DENEYSEL YÖNTEM ve BULGULAR	18
4.1. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotellerin Üretilmesi	18
4.1.1. Altlıkların Temizlenmesi	18
4.1.2. Hidrotermal Yöntem ile Büyütme	18
4.1.2.1. Katkısız TiO ₂ Nanotellerin Üretilmesi	18
4.1.2.2. Katkılı TiO ₂ Nanotellerin Üretilmesi	20
4.1.3. Sensör Yapısının Oluşturulması	23
4.2. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotellerin Gaz Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi	24
4.2.1. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotellerin CCl ₄ Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	24
4.2.2. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotellerin Etanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	28
4.2.3. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotellerin Metanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	30
4.2.4. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotellerin Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	32
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	34
5.1. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotel Dizilerinin Üretiminin Değerlendirilmesi	34
5.2. Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanotel Dizilerinin Gaz Algılama Özelliklerinin Değerlendirilmesi	34
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	39
EKLER	40

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
V	: Yüzey Potansiyeli
E	: Elektrik alan vektörü
ε	: Dielektrik sabiti
ε_0	: Dielektrik geçirgenlik
ppm	: Part per million (milyonda bir kısım)
H_2	: Hidrojen
CCl_4	: Karbon tetraklorür
IDT	: Inter Digital Transducers (İnterdijital Transducers)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
VS	: Buhar Katı
VLS	: Buhar Sıvı Katı
YGS	: Yarıiletken Gaz Sensörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Tanecikli metaloksit yapının tükenim bölgesi gösterimi.	12
3.1: a) TiO ₂ kristalinin anataz fazı (yarı kararlı), b) rutil fazı (kararlı), c) brokit fazı (yarı kararlı).	14
3.2: Büyütme mekanizmasının şematik görünümü.	16
4.1: a) Hidrotermal hücresi, b) Etüv fırın.	18
4.2: a) Cam altlık üzerinde TiO ₂ nanotel, b) FTO altlık üzerinde TiO ₂ nanotel.	19
4.3: a) İTO altlık üzerinde TiO ₂ nanotel, b) Si altlık üzerinde TiO ₂ nanotel.	19
4.4: Cam altlık üzerinde Ni katkılı TiO ₂ nanoteller.	20
4.5: Ni katkılı TiO ₂ nanotellerin EDX analizi.	20
4.6: Cam altlık üzerinde Co katkılı TiO ₂ nanoteller.	21
4.7: Co katkılı TiO ₂ nanotellerin EDX analizi.	21
4.8: Cam altlık üzerinde Cu katkılı TiO ₂ nanoteller.	22
4.9: Cu katkılı TiO ₂ nanotellerin EDX analizi.	22
4.10: Altın IDT kaplı TiO ₂ nanotel dizisi.	23
4.11: Katkısız TiO ₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl ₄ buharını algılama (I-t) grafiği.	24
4.12: Co katkılı TiO ₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl ₄ buharını algılama (I-t) grafiği.	25
4.13: Ni katkılı TiO ₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl ₄ buharını algılama (I-t) grafiği.	25
4.14: Cu katkılı TiO ₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl ₄ buharını algılama (I-t) grafiği.	26
4.15: Katkılı ve katkısız TiO ₂ nanotellerinin 200°C ve 5000 ppm de CCl ₄ buharına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.	27
4.16: Katkılı ve katkısız TiO ₂ nanotellerinin 200°C ve 5000 ppm de Etanol buharına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.	28
4.17: Katkılı ve katkısız TiO ₂ nanotellerinin 200°C ve 5000 ppm de Metanol buharına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.	30

4.18: Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerinin 200°C ve 1000 ppm de 32
Hidrojen gazına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.

1. GİRİŞ

Artan enerji talebi ve buna bağılı olarak çevre kirliliğı, temiz ve sürdürülebilir çözümler için ihtiyaç doğurduğundan çevre uygulamalarına yönelik araştırma ve çalışmalar günümüzde her zamankinden daha öncelikli hale gelmiştir.

Gaz sensörleri öncelikli olarak çevresel izleme, iç mekân hava kalitesi, işyeri sağığı ve güvenliğı, yerleşim yerlerinin hava takibi ve nefes testleri gibi çevresel uygulamalardan dolayı son zamanların oldukça rağbet gören çalışma alanlarından biri olmuştur [1].

Diğer sensör uygulamalarına nazaran yarıiletken gaz sensörlerinin gelişimi büyük oranda teknolojinin ilerlemesine bağılı olmuştur. Kimyasal sensörlere yön veren bu teknoloji, düşük güç tüketimli, cevap ve sıcaklık düzenlemede kısa zamanlı, kolay taşınabilir ve elektroniklerle kolay entegre olmasını sağlamış olan mikro işleme teknolojisiyle birlikte gaz sensörlerinin gelişmesine yol açmıştır [2].

Geçmiş yıllardaki çalışmaların büyük bir bölümünün nanoteknoloji ve nanobilim üzerine olduğu görölmektedir [3]. Malzemenin boyutları giderek küçölüp nano ölçeklere vardığında yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkar. Nano malzemelerin şekillerindeki değişikliklerle birlikte özellikleri de çeşitlilik gösterir. Nanometre mertebelerindeki yarıiletkenlerde elektron ve deşiklerin hareketleri öncelikli olarak kuantum tuzaklama tarafından yönetilir ve fotonlar- fononlara ilişkin geçiş özellikleri malzemenin büyük oranda geometrisinden ve büyüklüğünden etkilenir [4]. Belirli yüzey alanı ve yüzey - hacim oranı malzemenin büyüklüğü azaldıkça önemli biçimde artar [5].

TiO₂ nano malzemelerin kristal yapıları şekilleri ve boyutları değışirken sadece yüzey kararlılıkları değışmez aynı zamanda ısı ve basınç altında TiO₂ nin farklı fazları arasındaki geçişler boyuta bağılı hale gelir. Bu farklı boyut ve fazlar, malzemenin ne tür uygulama alanında kullanılması gerektiğini belirleyebilir [2].

TiO₂ nanotel formunda olduğunda geometrisinden dolayı en kısa elektron yoluna sahip olmasını bekleyebiliriz. Böylelikle malzemenin bulk halindeki kıyasla daha kısa zamanlarda çalışmasını sağlayabiliriz.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Metal oksitlerin katkılar ile hedef gazlar ve bu gazlarda bulunabilecek çeşitli moleküllerin -örneğin suyun- oluşturduğu gerçek sistemlerde fiziksel ve kimyasal süreçlerin daha iyi anlaşılabilmesi için detaylı teorik ve deneysel araştırmalara ihtiyaç vardır. Bu araştırmalar sensörlerin seçicilik, duyarlılık ve kararlılık sorunlarının çözümüne yardımcı olabilir. Yüksek kararlılık sensörün doğrulanmasını ve yeniden kalibrasyon edilme sıklığını azaltacak ya da tamamen ortadan kaldıracak. Bir başka önemli sorun daha basit sensör malzemeleri ve ucuz hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesidir.

Metal oksit gaz sensörlerinin belirli özellikleri ve bunların kabul gören uygulamaları bilimdeki etkin gelişmelerdeki bazı genel eğilimleri formüle etmemize yardımcı olur.

- Nanotel, nanoçubuk, nanotüp gibi çeşitli nanoyapıların yeni sensör malzemelerinin geliştirilmesinde yeni sentez yöntemlerinin kullanımını gerekli kılmıştır.
- Metal oksit gaz sensörlerinin duyarlılık ve seçicilik özelliklerinin artırılması amaçlanarak farklı katkılar, özellikle metal ve metal oksit nanoparçacıklar ve atık malzemeler geliştirmiştir.
- Metal oksit gaz sensörlerinin 20-25°C gibi düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi için gayret sarf edilmiştir. Bunun nedeni sensör elemanlarının güç tüketimini azaltmaktır.

Gaz sensör malzemeleri için metal oksit kullanımındaki yeni bakış açıları sadece yeni şekillenimlerle ya da boyutların küçültülmesiyle değil aynı zamanda uygulamalarda bulunan metal, metal oksit, çeşitli organik ve inorganik yardımcılarında etkisinin dikkate alınacağı bir yol izlenmesini gerektirir [6].

Bu çalışmada tel geometrisine sahip olan katkılı ve katkısız TiO_2 nanomalzemeler sentezlenerek bunların belirli gazlara karşı daha seçici, duyarlı, hızlı ve kararlı olmaları hedeflenmiştir.

2. NEDEN GAZ SENSÖRLERİ?

Gaz kromatografi ve kütle spektroskopisi gibi analiz yöntemleri karmaşık, pahalı ve kullanımı zordur. Taşınabilir, ucuz gaz algılama cihazı için uygun değildir. Dahası, analizlerin birçoğu örnek hazırlama gerektirir ve böylece doğrudan gerçek zamanlı analizler yapmak uzun süreler alır. Gaz sensörlerinde bilim ve endüstri dünyasının ilgisi katı yarıiletken sensörler üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü küçük boyutlarda, farklı gaz karışımlarındaki düşük konsantrasyonlarda bile yüksek hassasiyet gösterebiliyor olmasının yanı sıra, birebir işlem olanağı, toplu üretim ve düşük maliyetli oluşu da bu ilginin nedenlerinden.

Yarıiletken gaz sensörleri geniş bir uygulama yelpazesıyla ticari gaz sensörlerinin gelişimi için en iyi adaylardandır. Gazların kızıl ötesi absorpsiyonuyla çalışan optik süreçlerin aksine, kimyasal olan bu süreç ağırlıklı olarak kimyasal algılama prensiplerini kullanmaktadır. Ancak bunlar sınırlı ölçüm hassasiyeti ve uzun süre istikrar sorunları yaşayacaktır. Bununla birlikte, son gelişmelerin ışığında yeni özelliklere sahip olan malzemelerin sentezini sağlayan teknolojiler ile gelişmiş gaz algılama özelliklerine sahip nanoyapılı yeni malzeme sınıflarını üretmek gerçekte yarıiletken gaz sensörlerinin performansını artırmak için bir fırsattır. Yarıiletken gaz sensörlerinin bir özelliği, bir yarıiletken malzemenin yüzeyi ile gazın tersinir etkileşimidir. Bir gaz algılama malzemesinin iletkenlik değişimi, bir reaksiyon algılamak için ana yoldur. Ancak kapasite, iş fonksiyonu, kütle, optik özellikleri veya gaz/katı etkileşimi tarafından yayımlanan reaksiyon enerjisi değişiminin ölçülmesi ile de ortaya çıkabilmektedir [7].

Organik (iletken polimerler, porphyrinler ve phtalocyaninler gibi) ya da inorganik malzemeler (kalın veya ince film şeklinde biriken yarıiletken metal oksitler gibi) bu tür gaz algılama cihazlarının içinde aktif tabaka olarak kullanılmaktadır [8]-[10]. Algılamanın neden olduğu değişimler elektrotlar, diyot doğrultucu, transistörler, yüzey dalga bileşenleri, kalınlık-mod-transdüserler veya optik doğrultucular vasıtasıyla ölçülüp okunur. Yarıiletken gaz sensör mekanizmasının temel ilkeleri tüm cihazlar için benzer olsa da, günümüzde gelişmiş farklı teknolojiler ile farklı yarıiletken tabanlı gaz sensörlerinin sayısı arttırılmıştır.

2.1. Yarıiletken Gaz Sensörleri

Chemoresistive gaz sensörü olarak bilinen yarıiletken gaz sensörleri metal oksit (SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , NiO , gibi) esasına dayanır. YGS' nin gaz algılama mekanizması polikristal oksit yapının tanecik sınırlarında meydana gelen gaz/yarıiletken yüzey etkileşimleridir. Etkileşimler genellikle, yarıiletken indirgeme/oksidasyon süreçleri içerir. Yarıiletkenin üzerine doğrudan adsorpsiyon ya da önceden adsorbe olmuş ortam oksijeni ile diğer kimyasal türün birleşmesi durumu, delokalize iletkenlik bandı elektronlarının sınırlandırılmış yüzey durumlarına iletimi ya da tersi, katalitik etkiler ve adsorbe olmuş farklı kimyasal türler arasındaki karmaşık yüzey kimyasal etkileşimlerdir. Bu yüzey durumu elektriksel dirençte tersinir ve önemli değişiklikler oluşturur. Dirençteki bu değişim ise ortamdaki kimyasal türlerin tespiti için kullanılır. Sensörün elektriksel direncindeki değişim şöyle açıklanabilir: yüzeyde ve parçacık çevresinde uzay-yük tükenim bölgesinin oluşumu ve enerji bandının bükülmesi. Yükseklik ve genişlikleri değişken olan yüzey enerji bariyerleri, iletim elektronları için adsorplanan türlerin yüzey durumlarını doldurma ilişkilerine bağlıdır.

YGS'de faydalanan gaz/katı etkileşimleri bulk iletkenlik değişimi ve yüzey iletkenlik değişimi gibi başlıca iki tip metal oksit esaslı gaz sensörü tanımlanabilir [7]. Mekanizmanın birinci türü genel olarak stokiyometrik olmayan ve başlıca bulk kusurunun oksijen boşluklarının olduğu yarıiletkeni açıklar. Yüksek sıcaklıklarda (600°C - 1000°C) oksijen boşlukları tanecik içerisinden yüzeye çabucak difüze olabilir ya da tam tersi ve oksit tabaka ortam oksijeni ile denge durumuna gelmek zorundadır. Bu tip sensörün başlıca uygulaması yanma kontrol sistemlerinde özellikle de λ noktasına yakın otomobil motor egzoz gazlarının hava/yakıt oranının geri besleme kontrolünde gerekli olan kısmi oksijen basıncının ölçülmesiyle, yakıt ekonomisi ve verimliliğini artırmak için ve CO , NO_x ve hidrokarbonlar gibi gazların zararlı salınımını azaltmak içindir [11],[12]. YGS'nin ikinci türü daha düşük sıcaklıklarda sadece yüzey iletkenliğindeki değişime dayanmaktadır. Genellikle 200°C - 400°C aralığında, özelliklerine bağlı olarak seçilmiş olan sensör materyaline ve ortam içindeki hedef gaza bağlıdır ve aynı zamanda oksijen basıncının da sabit olduğu varsayılan tiptir. Bu tip sensör, yüzeyde gaz etkileşimlerinin sabit oksijen basıncını denge durumundan saptırmasıyla havadaki reaktif gazların düşük konsantrasyonlarını tespit eder.

2.2. Tarihsel Geçmiş

Yarıiletkenlerin elektriksel direncinin yüzeylerinde ya da hacimlerinde var olan kirliliklere karşı çok duyarlı olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Bu özellik 1953'te Germanyum için ortaya konulmuştur [13]. Daha sonraları 300°C ye kadar ısıtılan ZnO ince filmin iletkenliğinin havadaki reaktif gazların yakalanmasına bağlı olarak değiştiği gösterildi [14]. Benzer özellik yüksek kararlılıkla birlikte SnO₂ için belirtildi. Tüm bu sonuçlar ticari gaz sensörlerinin gelişimini tetikledi.

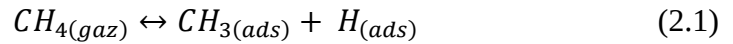
Önceki metal oksit temelli gaz sensörleri seçiciliği az, neme duyarlı, uzun vadede sinyal sapması ve yavaş cevap verme gibi istenmeyen çeşitli özelliklere sahipti. Bu yüzden sensör performansını geliştirmek için birçok farklı metal oksit yarıiletken denenmiştir [10]. Başlangıçta sensör cevap mekanizmasının yetersiz kavranışı uygun malzeme arayışı için deneme yanılma stratejisi kullanılmasına neden oldu. En başarılı incelemeler SnO₂, ZnO ve TiO₂ ile sağlandı. Bu yaklaşıma paralel olarak metal oksit malzemelerin temel araştırmaları sürdürüldü.

SnO₂ sensör hakkındaki ilk makalenin yayınlanmasından sonraki bir kaç on yıl içerisinde bu malzemeler oksit esaslı gaz sensörleri için bilinen en iyi ilk örnek haline geldiler. O zamanlarda bile sensör özelliklerinin kristal yapının çeşitliliğiyle, katkılama atomlarıyla, hazırlanma teknolojisiyle ve işlem sıcaklığıyla değiştirilebileceği biliniyordu. Bununla birlikte, son derece spesifik metal-oksit sensörleri hala mevcut değildi. Son yıllarda araştırmacıların ve mühendislerin gaz algılayıcı malzemeye olan ilgileri nanoteknolojideki ilerleme nedeniyle önemli ölçüde büyüdü. Bu ilgi öncelikle elektronik özellikleri yeni deneysel teknikler ile malzeme yapısı ve büyüklükleri kontrol edilebilen nano malzemeler sayesinde olmuştur [15]. Her yıl birçok malzeme ve cihaz nanoteknolojinin kullanımıyla üretilmektedir.

2.3. Nanoyapılı Metaloksitlerin Özellikleri ve Uygulamaları

2.3.1. Hidrokarbonların Algılanması

Sensör malzemeleri hedef olundukları hidrokarbonlar, alkoller, karbon oksitler, azot oksitler, hidrojen, amonyak ve diğer gazlar için çeşitlilik gösterirken farklı davranışlar da sergilerler. Son yıllarda, metal oksitler geniş ölçüde hidrokarbon analizi için kullanılmıştır. Bazı alifatik ve aromatik hidrokarbonlar için sensörler geliştirilmiştir ve gazlarının yanı sıra uçucu sıvılarının da tespiti yapılmıştır. Bilinen hidrokarbonların başında metan gelir. Metan doğada yaygın olarak bulunur ve hava ile temasında patlayıcı hale gelir. Bu nedenle metan ve küçük hidrokarbon tespiti için ucuz gaz sensörlerinin geliştirilmesi önemli bir sorundur. Metanın bir metil grubu ve bir hidrojen atomuna ayrılmasıyla gerçekleşen sensör cevap mekanizması şöyledir:



Buradan gelen hidrojenler birleşip,



Hidrojen molekülü oluşturup adsorbe edilmiş olan oksijenle reaksiyona girerek H₂O oluştururlar ve yarıiletken metal oksidin iletkenlik bandına bir elektron salarlar [16].

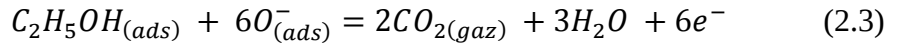
2.3.2. Alkollerin Algılanması

Alkollerin özellikle etanolun tespiti için sensör malzemeleri geliştirilmektedir. Bu sensörler kimya uygulamalarında, tıpta ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Etanol buhar miktarının kesin olarak tespit edilmesi insan sağlığının ve şarap kalitesinin belirlenmesi için gereklidir. Metal oksitler yaygın olarak etanol tespiti için kullanılır. Etanol sensörleri diğer analit gaz algılamalarında da karşılaşılan duyarlılık, seçicilik ve karalılık gibi problemlerin üstesinde gelmek için geliştirilmektedir.

Alkol tespiti için en yaygın olarak kullanılan metal oksit malzeme SnO₂, ZnO, WO₃, TiO₂ ve ZrO₂ dir. Analizler genel olarak 400°C nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilir, bu nedenle başlıca amaçlardan biri, çalışma sıcaklığının azaltılmasıdır. Metal oksitler ile alkol buharların sensör tespiti için iletkenlik ölçümleri yanında, oksitleme işlemi de kullanılabilir. Etanolun oksidasyonu asetaldehit oluşumuna yol açabilir [6]. Aldehit oksidasyonu fotoluminesans yardımı ile alkol nicel tespiti için kullanılır.

Etanol molekülünün adsorplanmasıyla oluşan algılama mekanizması aşağıdaki gibi davranır.



2.3.3. Karbon Oksitlerin Algılanması

Karbon monoksit tespiti için gaz sensörlerinin gelişimi önemini korumaktadır. Çünkü CO en zehirleyici gazlardan biridir ve kokusuz oluşundan ötürü konutlarda ve sanayide yakıtın eksik yanması sonucu fark edilmeden oluşabilir. CO gazı azot oksitler ile birlikte otomobil egzozlarında bulunur ve özellikle büyük şehirlerde temel çevre kirleticilerden biridir. Bir diğer karbon oksit olan karbondioksit küresel ısınmaya neden olduğu düşünülen sera gazlarından biridir. Bugün CO₂ nin ana kaynağı yanan fosil yakıtlardır. Sensör cevabı CO' in oksidasyon reaksiyonu esasına dayanır.



2.3.4. Azot Oksitlerin Algılanması

Azot oksitler büyük oranda motorlu araçlar tarafından üretilmektedir. Diğer kaynaklar elektrikli araçlar ve öteki endüstriyel, ticari ve yanan atık yakıtlardır.

NO_x sensörlerini geliştirme ihtiyacı çevresel nedenlerle açıklanabilir. NO_x gazları hava kirliliği ve asit yağmurları gibi çeşitli sorunlara neden olabilir. Böylece bu sorunlar sensörleri çevresel izleme, yanma sürecini kontrol etmek ve araba kullanımları için gerekli kılar.

Otomotiv uygulamaları için, 400°C ve üstündeki sıcaklıklarda NO_x sensörleriyle 100-2,000 ppm civarlarında NO ve 1-10% O₂ varlığında 20-200 ppm civarında NO₂ seviyesinin tespit edilmesi gerekir. Bu tür malzemeleri geliştirirken böylelikle duyarlılık, seçicilik ve kararlılık sorunları ele alınmalıdır.

2.3.5. Hidrojenin Algılanması

Hidrojenin analizi ve tespiti önemli uygulamalardan bir diğeridir. Öte taraftan, ekolojik temiz bir yakıt olması sebebiyle hidrojen kullanımı her geçen gün artmaktadır. Ve yine oksijen ve hidrojen karışımının yanıcılığı bilinmektedir. Hidrojen sızıntısı kimya endüstrisinde ve nükleer güç santrallerinde kontrol edilmelidir.

Hidrojen tespiti için TiO₂, ZnO gibi metal oksitler sıklıkla çalışılmaktadır. Daha başarılı sonuçlar elde etmek için iki yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki metal oksit malzemeye, hidrojen reaksiyonlarını kolaylaştırıcı atomların katkılanması; paladyum ve platinyum bunlardan en yaygın kullanılanlardır. Diğeri ise çeşitli metotlarla hazırlanan farklı morfolojilere sahip metal oksitlerin oluşturulmasıdır.

2.3.6. Amonyakın Algılanması

Amonyak alt ppb seviyelerinde atmosferde doğal olarak bulunan zehirli bir gazdır. Bununla birlikte, çok daha büyük bir konsantrasyonda evcil hayvanlar ile çiftlik yakınlarında tespit edilebilir. Amonyak büyük miktarda gübre üretimi için ya da soğutma sistemlerinde kullanım için kimyasal endüstri tarafından üretilir. Amonyak sensörler böyle sistemlerde mümkün kaçakların erken tanısı için gereklidir. İlaç, hava, böbrek hastalıkları ve *Helicobacter pylori* ülser dahil olmak üzere bazı hastalıkların neden olduğu nefesteki amonyak miktarı artışının takip edilmesi diğer kullanım alanlarındandır.

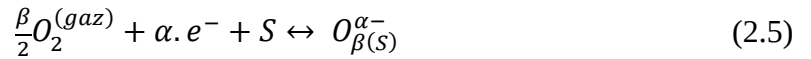
2.3.7. Bazı Diğer Gazların Algılanması

Diğer toksik veya yanıcı gazlar ve VOC örneğin alkilaminler, aseton, formaldehit, hidrojen sülfid, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), kükürt dioksit ve tolüen tespiti için metal oksit malzemeler için son zamanlarda elde edilen çarpıcı sonuçlar sunulmaktadır [6].

2.4. Yarıiletken Metaloksit Malzemelerin Gaz Algılama Mekanizması

Metal oksit yarıiletkenlerin gaz moleküllerinin yüzeylerine tutunmasından dolayı elektriksel özelliklerindeki değişimin başında oksijenin kimyasal olarak duyulması gelir. Molekül halindeki oksijen, elektronunun yarıiletkenin iletkenlik bandı tarafından yakalanması sonucu yüzeye tutunur. 100°C ile 500°C arasındaki iyonize olmuş oksijen molekülleri (O_2^-) ya da atomları yüzeyde (O^- , O^{2-}) formunda bulunabilir.

150°C nin altındaki sıcaklıklarda moleküler form baskın iken, bunun üstündeki sıcaklıklarda iyonik türler hakimdir. Genel reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi verilebilir.



Burada $O_2^{(gaz)}$ atmosfer ortamındaki oksijen molekülü ve e^- yüzeyin negatif yüklenmesinden dolayı oluşan elektrik alanı yenmek için yüzeye ulaşabilen elektrondur. S oksijen için işgal edilmemiş kimyasal duyma durumlarını gösterir.

$O_{\beta(S)}^{\alpha-}$ tek $\alpha = 1$ ya da $\alpha = 2$ çift iyonize formdaki kimyasal olarak duyulmuş oksijeni ve $\beta = 1$ yada $\beta = 2$ atomik ya da moleküler formu belirtir. Yarıiletken yüzeyindeki yüklü türlerin varlığı bant bükülmesine ve tükenim bölgesi oluşumuna neden olur [17],[18]. Yarı iletken türüne bağlı olarak, yüzey tabakasında söz konusu yük taşıyıcıların konsantrasyon ya da arttırılabilir veya azaltılabilir. Uzay yükü tabaka kalınlığı L_s ve potansiyel yüzey V_s ile belirtilmiştir.

Kütle eylem yasası

$$k_{ads}[S]n_s^\alpha p_{O_2}^{\beta/2} = k_{des}[O_{\beta(S)}^{\alpha-}] \quad (2.6)$$

formunda yazılabilir.

$[S_t]$ (işgal edilmiş ve edilmemiş olarak) oksijen adsorbsiyon durum yoğunluğu

$[S_t] = [S] + [O_{\beta(S)}^{\alpha-}]$ şeklinde verilir. Tüm yüzey üzerinden tanımlanıp $\theta = \frac{[O_{\beta(S)}^{\alpha-}]}{S_t}$

alındığında, denklem (2.6) tekrar yazılırsa

$$(1 - \theta)k_{ads}n_s^\alpha p_{O_2}^{\beta/2} = k_{des}\theta \quad (2.7)$$

halini alır.

Elektron konsantrasyonu n_s ve yüzey kapsamı ilişkili olduğundan, kısmi oksijen basıncı ile elektron yoğunluğunun bağıllığını bulmak için ek bir denkleme daha ihtiyaç duyulur. Bu durumda Poisson ve elektronötralite denklemleri birleştirilebilir.

Shottky yaklaşımında elektronötralite prensibi A yüzeyi tarafından yakalanan yükler ile A yüzeyi altındaki L_s tükenim bölgesindeki yükleri eşitlemeyle kurulur. Metal oksit sensörlerin genel çalışma sıcaklığı bütün donörleri iyonize etmek için yeterli olduğundan iyonize olmuş donör yoğunluğu ile bulk elektron yoğunluğu n_b birbirine eşittir. Böylelikle elektronötralite denklemi

$$\alpha \cdot \theta \cdot [S_t] \cdot A = n_b \cdot L_s \cdot A \quad (2.8)$$

ve enerji için Poisson denklemi

$$\frac{d^2 E(z)}{dz^2} = \frac{q^2 n_b}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.9)$$

yazılabilir.

Sınır koşullarının

$$\left. \frac{dE(z)}{dz} \right|_{z=L_s} = 0 \quad (2.10)$$

ve

$$E(z)|_{z=L_s} = E_c \quad (2.11)$$

oluşturulmasıyla denklem (2.12) yi elde ederiz.

$$E(z) = E_c + \frac{q^2 n_b}{2\epsilon\epsilon_0} (z - z_0)^2 \quad (2.12)$$

Bu bant bükülme bağıntısını ortaya koyar. $V = E/q$ ile verildiğinde

$$V(z) = \frac{qn_b}{2\epsilon\epsilon_0} (z - z_0)^2 \quad (2.13)$$

halini alır. Bu bağıntı $z = 0$ da yüzey bant bükülmesini verir.

$$V_s = \frac{qn_b}{2\epsilon\epsilon_0} z_0^2 \quad (2.14)$$

Bu denklem ile elektronötralite denklemi birleştirildiğinde ve

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (2.15)$$

yerine konulduğunda

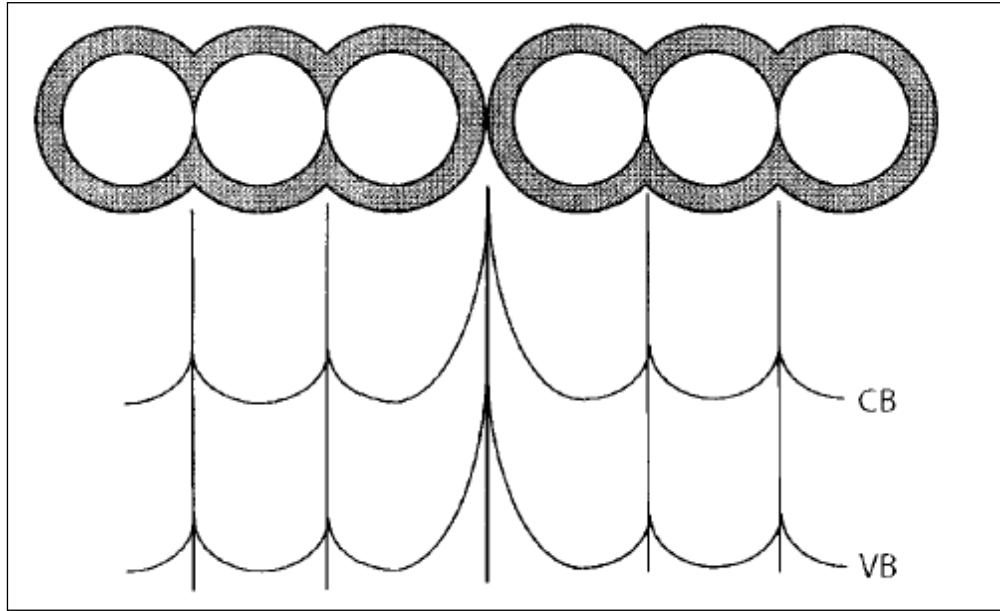
$$\theta = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 n_b kT}{\alpha^2 [S_t]^2 q^2} \ln \frac{n_b}{n_s}} \quad (2.16)$$

elde edilir. Denklem (2.7) ile birleştirildiğinde ise sıcaklığın ve oksijenin kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak n_s ve θ nin çözümlerini nümerik olarak ya da çeşitli yaklaşımlar kullanılarak verir [6].

Tanecikli metal oksitler, tanecik yüzeyinde tükenim bölgesi oluşması ve tanecik sınırları oksit kristaller arasında shottky bariyeri oluşumuna neden olur. Yüzey oksijen iyonlarının yoğunluğu, yüksekliği ve shottky bariyerinin genişliği çevre atmosferdeki oksijen kısmı basıncına bağlıdır. Adsorbsiyonun elektronik teorisi [18] oksijenin kısmi basıncının yarıiletkenin iletkenliğiyle olan bağıntısının deneysel gözlemleri ile örtüşür[19].

Atmosfer içeriğine bağlı olarak, yüzey oksijen iyonlarının yoğunlukları – böylece yüzeyin işgal edilmiş durumları- değiştirilebilir ve buna bağlı olarak iletkenlikteki değişime kaynaklık eder.

Uzay yük bölgesinden dolayı tanecik sınırlarındaki potansiyel bariyer oluşumu aşağıda verilmiştir [6]. Tanecik etrafındaki koyu yerler yüksek dirence sahip uzay yük bölgesini belirtirken, iç kısımdaki açık yerler düşük dirençli bölge olarak tanımlanır. CB iletim bandının en alçak kenarını, VB ise valans bandının en yüksek kenarını temsil etmektedir.



Şekil 2.1: Tanecikli metaloksit yapının tükenim bölgesi gösterimi.

3. TiO₂ VE NANOTEL ÜRETME YÖNTEMLERİ

3.1. TiO₂

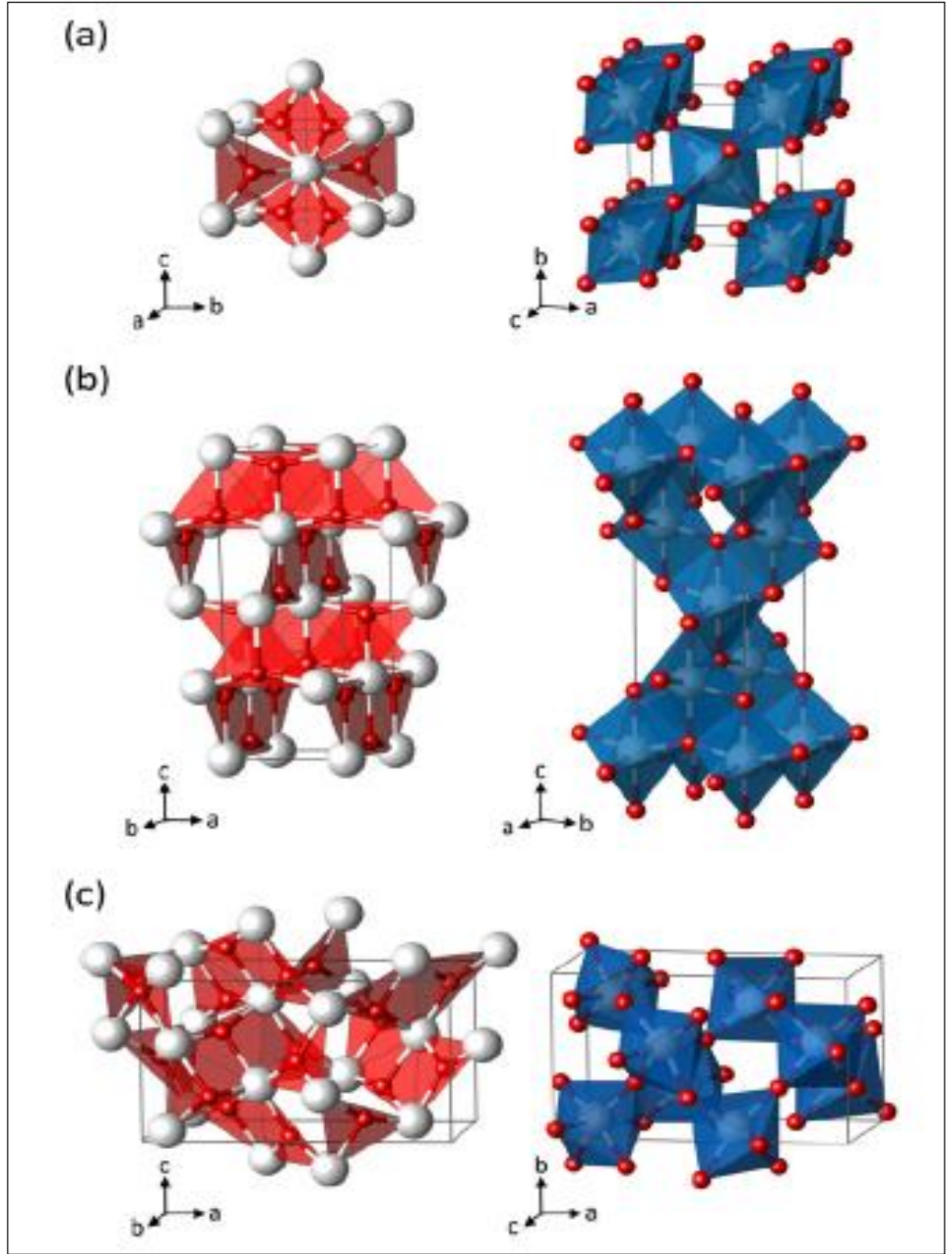
Titanyum dioksit 'TiO₂' ucuz, zehirli olmayan ve güçlü oksidasyon gücüne sahip, ayrıca yüksek fotokimyasal aşınmaya dayanıklı olması nedeniyle çeşitli uygulama alanları için etkili yarıiletkenlerden biridir. Titanyum dioksit sensörler, optik elementler, elektriksel yalıtımlar, mikro elektronik cihazlardaki kapılar ya da kapasitörler, fotovoltaiik güneş pilleri, yansımaz kaplamalar, optik dalga kılavuzları, fotonik kristaller, v.b. uygulamalar için olan potansiyelinden ötürü geçmiş yıllarda büyük oranda dikkat çekmiştir [20]. Ayrıca 20. yüzyılda ticari üretimden bu yana TiO₂ pigment, güneş kremleri, boyalar, krem ve diş macunu gibi malzemelerin yapımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2].

1972 de Fujishma ve Honda TiO₂ elektrotlar üzerindeki suyun uv ışık altında fotokatalitik olarak ayrıştığını keşfetmesiyle sudaki toksin organik kirliliklerin ayrıştırılması ve azaltılması için en uygun adaylardan biri olduğu düşüncesi gelişmiştir [21]. O tarihten sonra TiO₂ materyali araştırmalarına büyük çabalar tahsis edilmiştir. Bilindiği gibi TiO₂ üç farklı kristal yapıya sahiptir: anataz, rutil ve brokit. Anataz fazı kristal yapısı dolayısıyla bahsi geçen uygulamalar için yeterlidir. Anataz ve rutil sensör uygulamaları için ilgili özelliklere sahiptir [20].

3.1.1. TiO₂'nin Kristal Yapısı

Titanyum dioksit genellikle üç farklı kristal yapıyla karşımıza çıkar. Kararlı bir faz olan rutil (tetragonal, $a=b=4.584\text{\AA}$, $c=2.953\text{\AA}$) ve her ikisi de yarı kararlı polimorf fazlar olan anataz (tetragonal, $a=b=3.782\text{\AA}$, $c=9.502\text{\AA}$) ve brokit (rombohedral, $a=5.436\text{\AA}$, $b=9.166\text{\AA}$, $c=5.135\text{\AA}$) şeklinde adlandırılır [22].

Aynı malzemenin çeşitli kristal yapılarla karşımıza çıkma sebebi, farklı sayıda atomun farklı mesafelerde bir araya gelip bağ uzunluğu, bağ açısı ve yoğunluğu farklı birim hücreler oluşturup kristal halini almasıdır. Şekil 3.1 de fazların temsili gösterimi belirtilmiştir [23].



Şekil 3.1: a)TiO₂ kristalinin anataz fazı (yarı kararlı), b) rutil fazı (kararlı), c) brokit fazı (yarı kararlı).

3.2. TiO₂ Nanotel Büyütme Yöntemleri

Oksit yarıiletken gaz sensörlerinin çalışma prensibi indirgeyici ya da yükseltgeyici gazlara maruz kaldığında dirençteki değişim esasına dayanır. Nanotellerin ayırık yapısından ötürü gaz algılama özelliği gösterdiğinden son yıllarda yaygın olarak araştırma konusu olmuştur. Yüksek alan hacim oranına sahip olduğu için daha yüksek oranda algılama yapması beklenir [24].

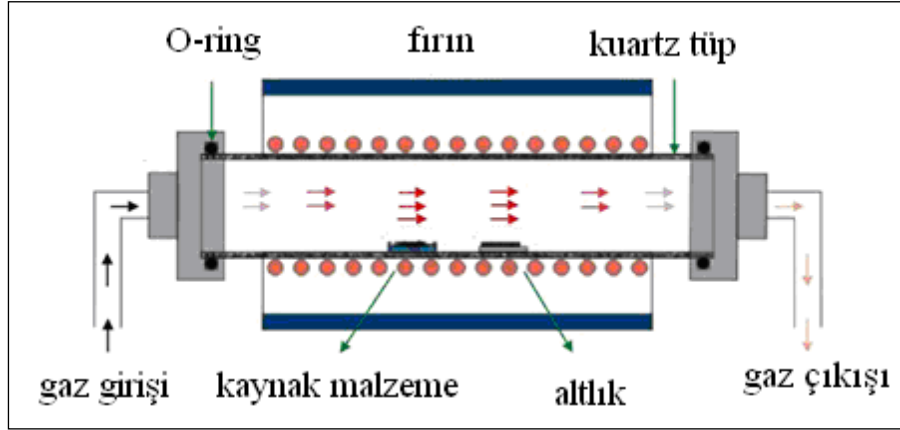
Şimdiye kadar yarıiletken oksit nanotellerin sentezlenmesi için birçok teknik geliştirilmiştir. Temel olarak bu teknikleri aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere iki farklı oluşum tipiyle özetleyebiliriz.

3.2.1. Büyüme Mekanizması

3.2.1.1. Buhar –Sıvı –Katı

Yarıiletken oksit nanotel büyütme mekanizmaları arasında buhar-sıvı-katı (Vapour-Liquid-Solid(VLS)) mekanizması yaygın olarak kabul edilmiş ve sistematigi iyi kurulmuştur. VLS mekanizması kaynak malzemenin buhar fazından sıvı damla formuna geçip son olarak katı bir yapı oluşturmasıdır. Böylelikle VLS süreci üç bölüme ayrılabilir. İlk basamak kaynak malzeme ve kataliz malzemeyi içeren sıvı alaşım damlacığının oluşumudur. İkinci basamak gazın nüfuz etmesiyle ve doyumunun gerçekleşmesiyle kristalin çekirdeklenmesidir. Son basamak kristalin tohumundan yukarıya doğru büyüyerek nanotel formuna geçmesidir. VLS mekanizmasına göre öncelikli olarak, altlığın ve gaz fazı bileşenlerinin oluşturmuş olduğu alaşımın düşük erime noktasının varlığından ötürü sıvı faz oluşturulur. Sıvı yüzey reaksiyona girmesi istenen gaz türünü katı yüzeyine kıyasla daha etkili bir şekilde adsorbe eder. Bu sıvı alaşımın doyuma ulaşmasıyla çekirdeklenme merkezi oluşur ve nanotellerin boyuna büyümeleri tercihine katkıda bulunur. Gaz reaktanlarının adsorbe edilmesiyle sıvı fazdan sıvı-gaz ara yüzüne dönüşerek katı fazın büyümesine neden olur [25]. Katı-sıvı arayüzdeki büyüme katı-buhar arayüzdekinden daha hızlı gerçekleşir. Bunun nedeni sıvıdaki reaktanların konumunun yardımcı etkisinin daha fazla olmasıdır [26],[27].

Bu süreç boyunca buhar faz elemanları sıvı katalizör parçacıklar tarafından katı tel yapıları oluşturmak için çözündürülür. Katalizör tellerin çaplarını belirlemek için kullanılan büyütme parametrelerindendir. Tellerin çapları sıvı alaşım damlacığı tarafından belirlenen katalizör nanoparçacıkların büyüklüğü tarafından belirlenir. Şekil 3.2 de büyütme mekanizmasının temsili gösterimi sunulmuştur [28].



Şekil 3.2: Büyütme mekanizmasının şematik görünümü.

3.2.1.2. Buhar-Katı

Buhar-Katı (Vapour-solid(VS)) mekanizması nanotellerin katalizör maddesi olmaksızın oluşturulduğu süreçtir. Bu süreç katı malzemenin direkt olarak yüksek sıcaklıkta buharlaştırılıp altlık üzerinde nanotel olarak büyütülmesiyle gerçekleşir. VS boyunca nanoteller katı çekirdek tabaka üzerinde büyür. Bu basit metod birçok yarıiletken oksit nanotellerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [29]-[31].

3.2.2. Büyütme Teknikleri

Farklı bileşimli yarıiletken oksit nanoteller basit termal buharlaştırmadan daha karmaşık epitaxial büyütme tekniklerine kadar çok çeşitli metodlar kullanılarak sentezlenmektedir. Yaygın olarak bu teknikler buhar faz iletimi, termal buharlaştırma, lazer atımlı biriktirme, kimyasal buhar biriktirme gibi isimler altında karşımıza çıkar [32],[33]. Diğer nanotel oluşturma teknikleri altlık destekli büyütme ve kimyasal sentezleme olarakta yapılmaktadır.

3.2.2.1. Buhar Faz İletimi

Buhar faz iletimi (Vapour Phase Transport (VPT)) atomik biriktirme sürecidir. Kaynak türün katı kaynaktan fiziksel ya da kimyasal olarak buharlaştırılıp birikip yoğunlaşacağı altlık üzerine iletilmesidir. Kaynak buharlaştırma yaklaşımlarına göre, buhar faz iletimi termal buharlaştırma ve lazer buharlaştırma formunda olabilir. Kaynak malzeme gaz, buharlı sıvı ya da katı iken kimyasal olarak gazlaştırıldığında biriktirme işlemi kimyasal buhar biriktirme adını alır. Şimdiye dek buhar biriktirme tekniklerinin büyük bir kısmı tek kristalli yarıiletken oksit nanotel büyütme için geliştirilmektedir. VPT büyüme mekanizması metal katalizör alıp almamasına bağlı olarak VLS ya da VS olarak adlandırılır [25].

3.2.2.2. Termal Buharlaştırma

Termal buharlaştırma yarıiletken oksit nanotel sentezlemek için mümkün olan en basit metotlardan biridir.

Büyüme gaz akışına yerleştirilmiş altlık üzerinde argon ya da nitrojen gazı eşliğinde nanotellerin biriktirilmesi ile olur.

3.2.2.3. Hidrotermal

Hidrotermal sentez, yüksek basınç altındaki sıcak sulu çözelti içerisinde tek kristal üretim yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak çelik basınç hücresi içerisine konan teflon kaplarda sulu çözeltiyle sıcaklığın ya da basıncın kontrol edilebildiği bir yöntemdir. Sıcaklık suyun kaynama noktasının üstüne çıkarılıp, buhar basıncının doyması sağlanır. Kristalin büyümesi için, sentez esnasında sıcaklık yüksek olduğundan buharlaşmanın sebep olduğu su kaybı ve konsantrasyon değişimini ve beher içindeki basıncı yüksek tutabilmek için ağzı kapatılabilen bir çelik beher kullanılmaktadır. Hücre içindeki çözeltinin miktarı ve sıcaklığı oluşan iç basıncı büyük oranda belirler. Beher içindeki konsantrasyonun korunmasının yanında yüksek sıcaklığın etkisi sulu çözeltide bulunan maddelerin yoğunlaşmaları ve tek kristal halinde büyümeleri sağlanmaktadır. Bu metod seramik endüstrisinde küçük parçacıkların üretimi için yaygın olarak kullanılır [2].

4. DENEYSEL YÖNTEM ve BULGULAR

4.1. Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanotellerin Üretilmesi

4.1.1. Altlıkların Temizlenmesi

Bu çalışmada öncelikle üzerinde nanotellerin büyütölmek istendiğı, farklı yüzey bileşimine ve özelliklerine sahip altlıkların büyümeye olan etkisini belirleyebilmek için Si, FTO, İTO ve cam altlıklar kullanıldı. 2x1 cm² olarak kesilip, saf suya eklenmiş mikro 90 yağ çözücüsüyle 10 dk ultrasonik banyoda titreştirildi. Sonra sırasıyla aseton, izopropil alkol ve etanol ile her biri 10 ar dk ultrasonik banyoda titreştirildi. En son saf su ile işlem gören bu camlar N₂ gazı ile kurutuldu.

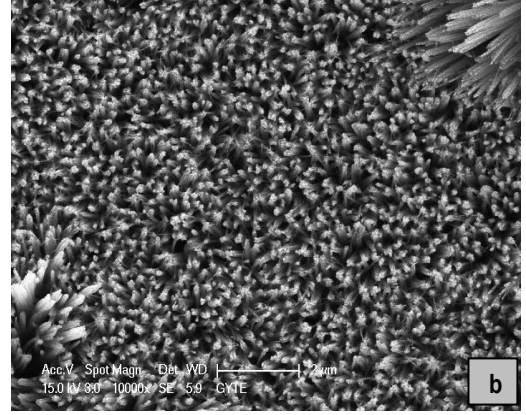
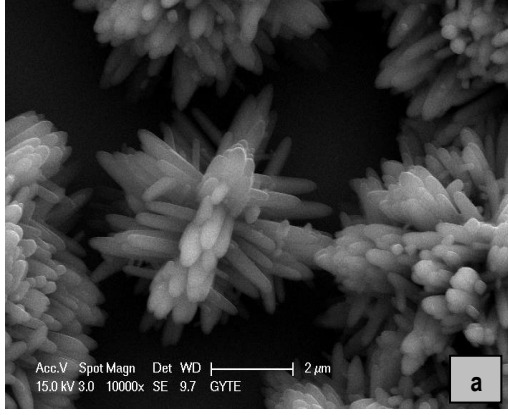
4.1.2. Hidrotermal Yöntem ile Büyütme

4.1.2.1. Katkısız TiO₂ Nanotellerin Üretilmesi

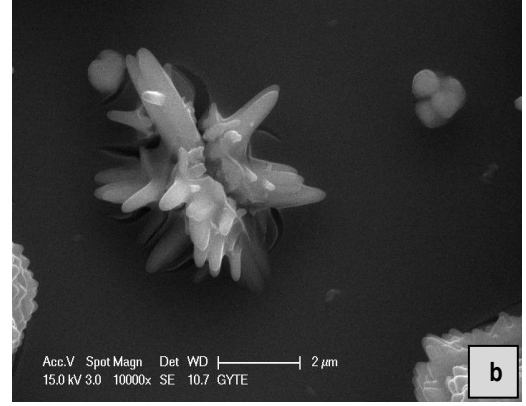
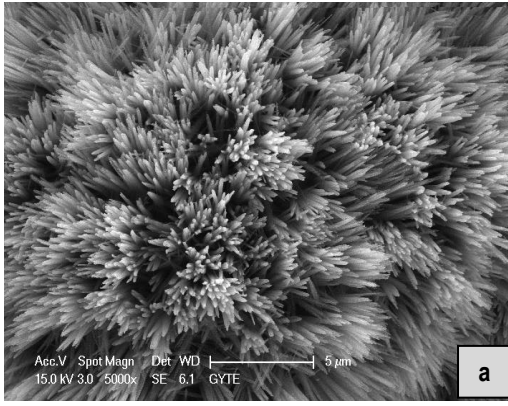
10 mL HCl, 10 mL saf su ve 0,5 mL TiCl₄ bir beher içersine konuldu ve manyetik karıştırıcı üzerinde 30 dk karıştırıldı. Önceden temizlenmiş olan altlıklar teflon kütleye yine teflon bant ile dikey bir şekilde tutturuldu ve teflon hücre içersine konuldu. Hazırlanan karışım bu hücreye ilave edildi. Ağzı sıkıca kapatılıp çelik haznesine yerleştirildi. 180°C lik fırına konuldu ve 2 saat tutuldu. Sonrasında fırından çıkarılarak haznenin oda sıcaklığına inmesi beklendi. Soğuduktan sonra numuneler çıkarıldı [34].



Şekil 4.1: a) Hidrotermal hücresi, b) Etöv fırın.



Şekil 4.2: a) Cam altlık üzerinde TiO_2 nanotel, b) FTO altlık üzerinde TiO_2 nanotel.

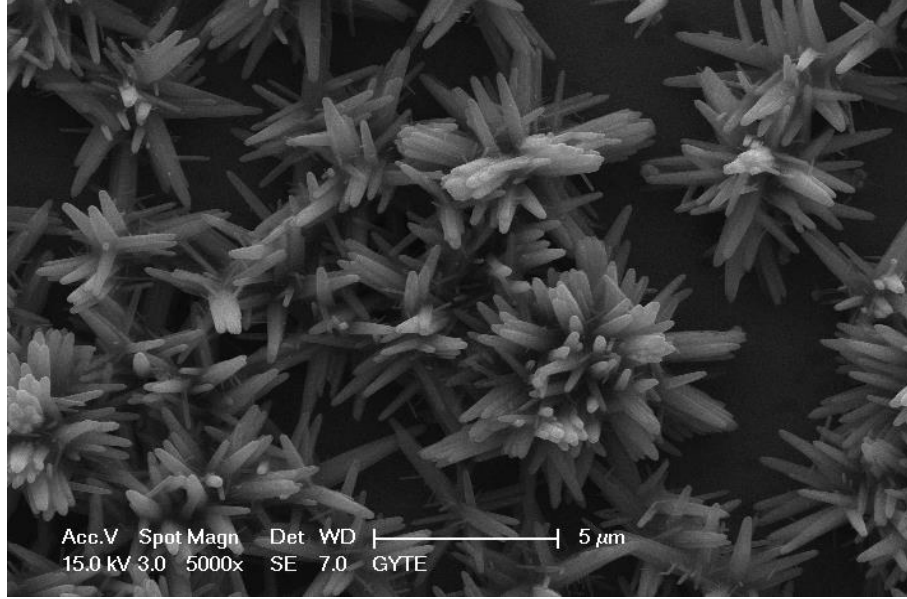


Şekil 4.3: a) İTO altlık üzerinde TiO_2 nanotel, b) Si altlık üzerinde TiO_2 nanotel.

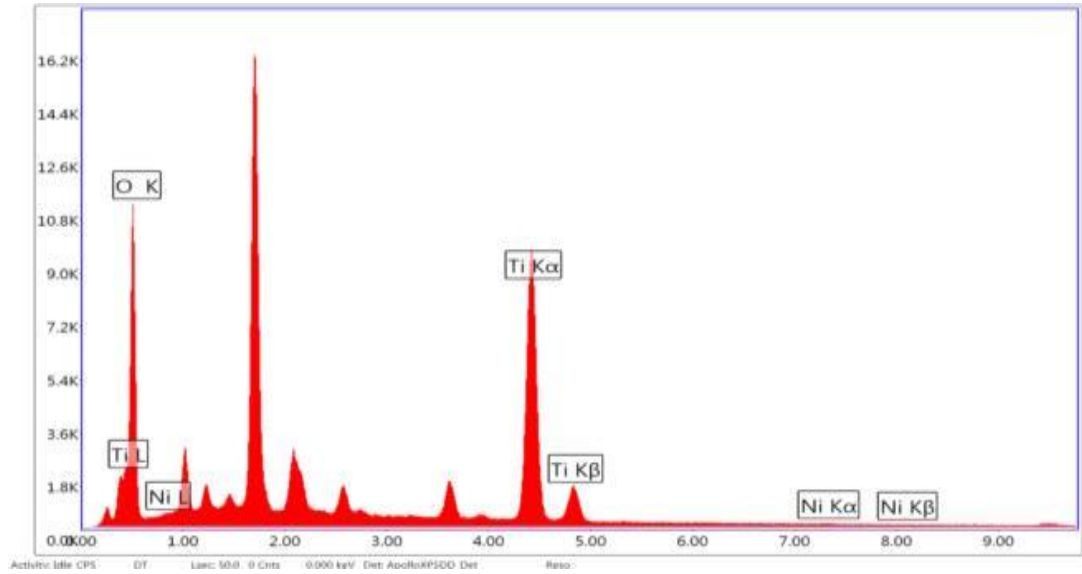
SEM görüntülerinde kullanılan bütün farklı altlıklar üzerinde tel formu gözlenmiştir. Cam altlık üzerindeki büyümeler düzenli olamayıp adacıklar halinde olmuştur. Teller çekirdeklenme merkezinde dışarıya doğru anizotropik biçimde devam etmiştir. Ayrıca çekirdeklenme durumu yüzeyin her yerinde homojen olmayıp farklı yoğunluklarda ortaya çıkmıştır. Bu altlıklardan amorf yapıda olanlardan FTO ve İTO üzerindeki teller tek yönlü ve düzenli biçimde büyüme eğilimi göstermiştir. Yüzey enerjilerinin fazlalığından dolayı tellerin daha sık oluşmasına neden olduğu sanılmaktadır. Öte yandan cam da amorf olmasına karşın teller yüzeyde homojen büyümek yerine adacıklar halinde büyüme göstermişti. Burada FTO ve İTO nun kimyasal yapılarının, yüzeydeki oksijen boşluğu yoğunluğunun da büyüme yönüne ve sıklığına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

4.1.2.2. Katkılı TiO₂ Nanotellerin Üretilmesi

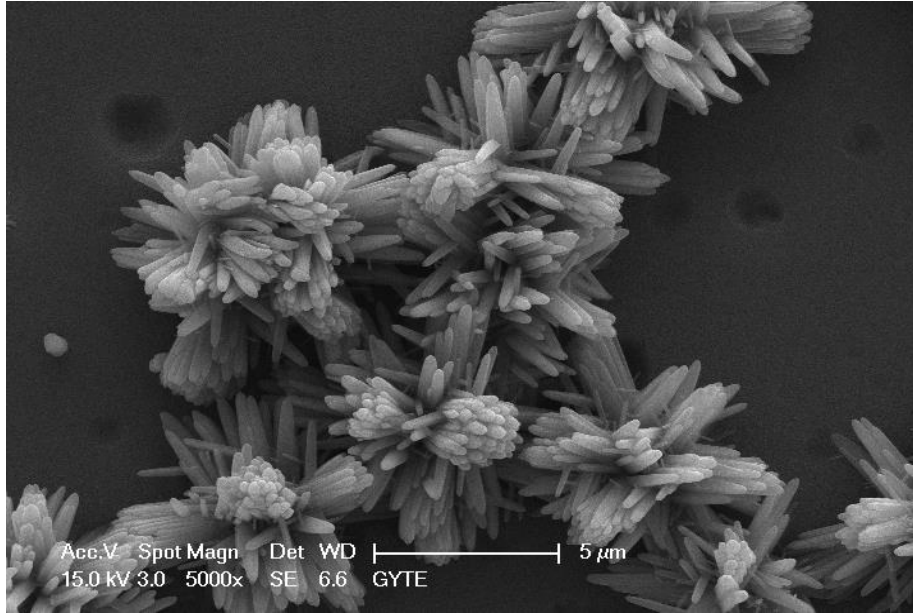
Katkılandırma işleminde 10 mL HCl, 10 mL saf su ve 0,5 mL TiCl₄ karışımına % 2'lik katkı miktarı hesaplanarak sırasıyla Nickel(II)formate, Copper(II)acetate ve Cobalt(II)acetate malzemeleri istenilen katkı atomları için karışıma ilave edilmiştir. Diğer işlemler aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.



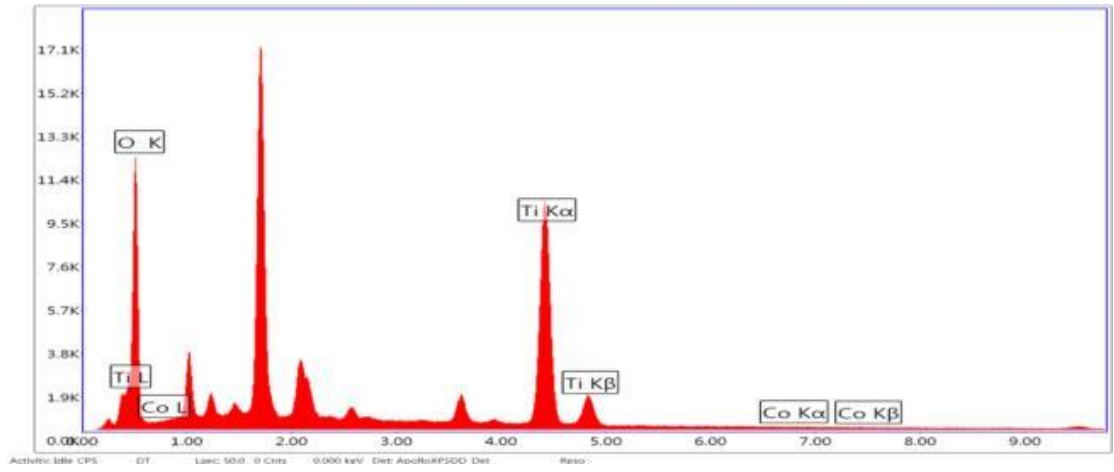
Şekil 4.4: Cam altlık üzerinde Ni katkılı TiO₂ nanoteller.



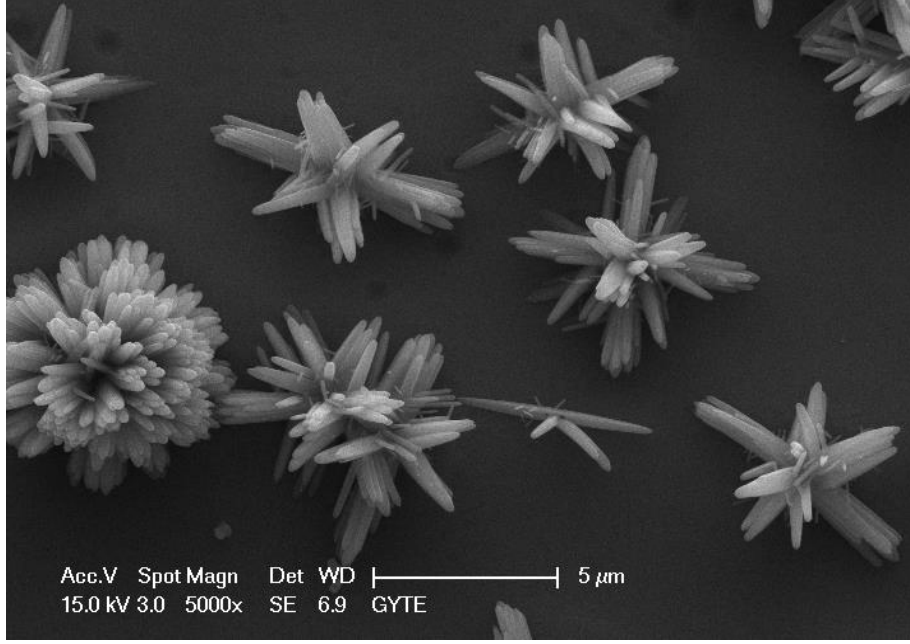
Şekil 4.5: Ni katkılı TiO₂ nanotellerin EDX analizi.



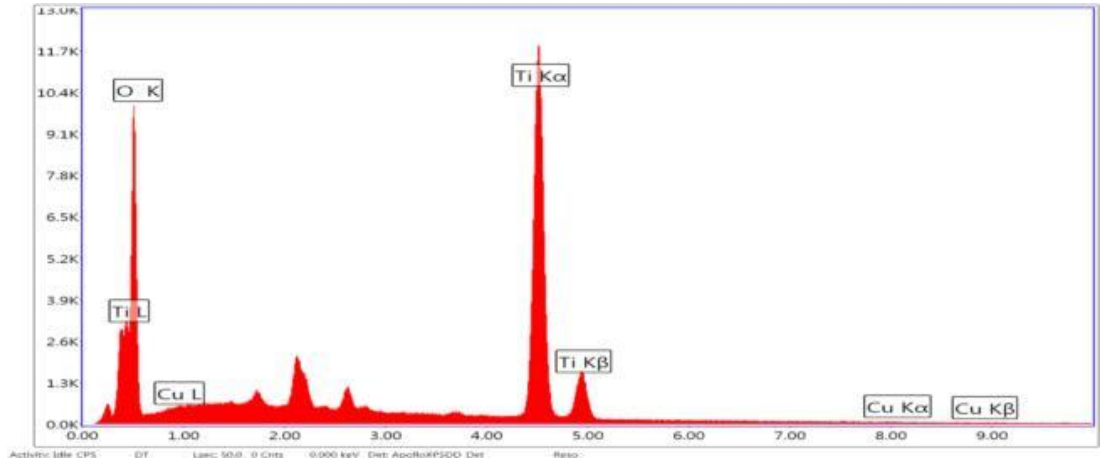
Şekil 4.6: Cam altlık üzerinde Co katkılı TiO₂ nanoteller.



Şekil 4.7: Co katkılı TiO₂ nanotellerin EDX analizi.



Şekil 4.8: Cam altlık üzerinde Cu katkılı TiO₂ nanoteller.

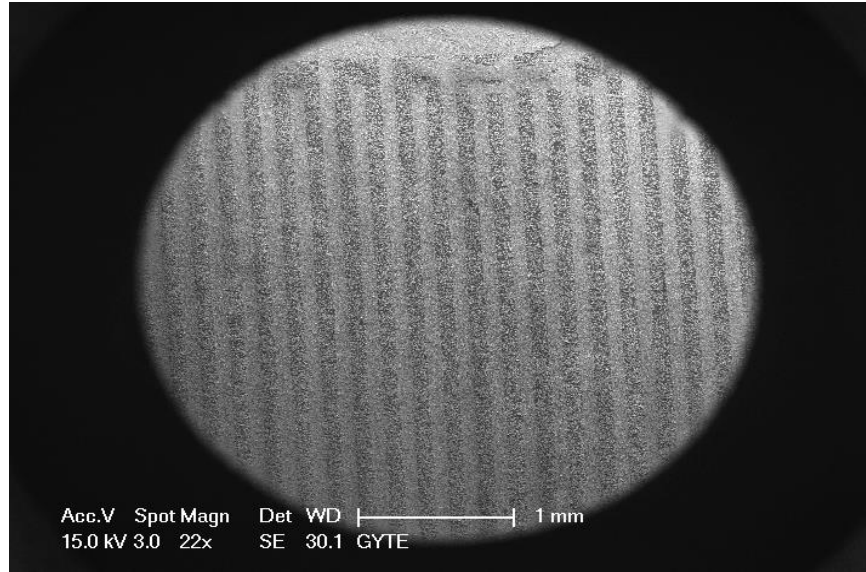


Şekil 4.9: Cu katkılı TiO₂ nanotellerin EDX analizi.

SEM görüntüleri katkılı TiO₂ nanotellerin de cam yüzeyi üzerinde anizotropiye bağlı olarak sürekli büyüme yerine yerleşmiş şekilde merkezden çekirdeklenip, bu merkezden uzaklaşarak biçimde tel formunda büyüme eğiliminde olduğunu gösteriyor. Çekirdeklenmenin yüzeyin her yerinde olmayışı ve büyüyen tellerin yüzeye dik olarak yönelim göstermiyor oluşu altlık olarak kullanılan camın yüzeyi üzerindeki oksijen boşluk yoğunlunun farklı olmasından kaynaklandığı düşünülüyor.

4.1.3. Sensör Yapısının Oluşturulması

Oluşturmak istediğimiz filmlerin gaz sensör uygulamaları yapılacağından mekanik olarak sağlam olmaları gerekiyordu. Numuneler ısı buharlaştırmada altın IDT kontaklar kaplanırken vakuma maruz kalacağından filmin kabuklar halinde yüzeyden soyulmaması için üretimleri esnasında bazı deneysel parametreler üzerinde değişikliğe gidildi. Sıcaklığın artırılması filmin kalın ve kırılgan olmasını tetikledi. Bir hafta içerisinde yüzeyden koptuğu gözlemlendi ve tekrarlanmadı. Sürenin azaltılmasıyla filmlerin ince olması hedeflendi ve 1 saatlik uygulama sonucunda yüzeylerde filmin oluşmadığı gözlemlendi. Uygulanan sıcaklığın 2 saat tutulması ile tel formu oluşumunun tamamlandığı belirlendi. Süre miktarlarının artırılmasıyla teller üzerinde birikmelerin başladığı ve bu birikmelerin yapıyı sürekli bir film haline dönüştürdüğü fark edildi. Bir başka parametre olan titanyum kaynağı $TiCl_4$ miktarının 0.5 mL'ye düşürülmesiyle yüzeyden kopmayan ve yukarıda SEM görüntüleri olan nanoteller elde edilmiş oldu.



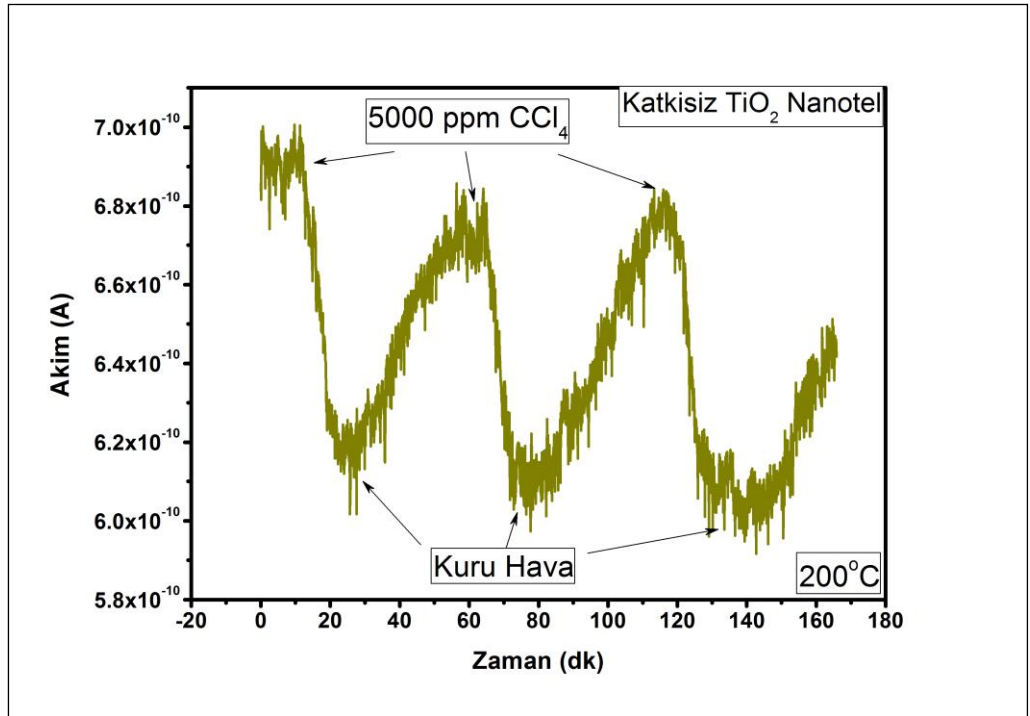
Şekil 4.10: Altın IDT kaplı TiO_2 nanotel dizisi.

4.2. Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanotellerin Gaz Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi

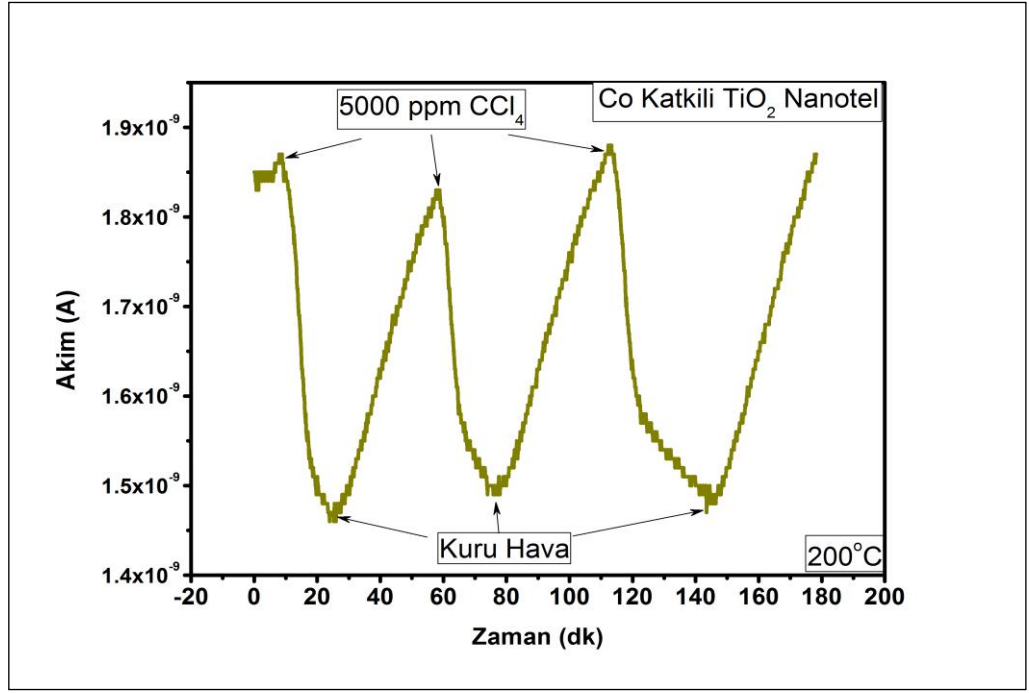
Bu bölümde, katkılı ve katkısız TiO₂ nanotel dizilerinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla üretilen nanotellerin CCl₄, etanol ve metanol buharını ve hidrojen gazını algılama özellikleri sunulmuştur. Ayrıca kloroform, izopropil alkol gibi organik bileşikler (VOCs) ile, zararlı ve patlayıcı özelliğe sahip gaz olan azot dioksit (NO₂)'e karşı test edilmiştir. Fakat bu türlere karşı sensör cevabı alınamamıştır.

4.2.1. Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanotellerin CCl₄ Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

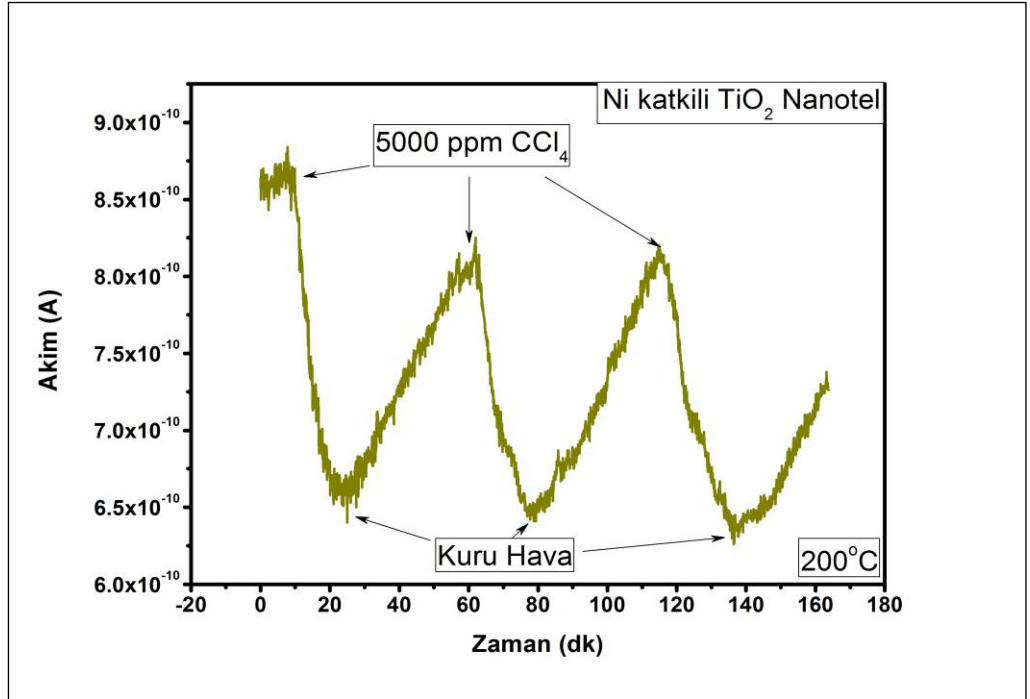
Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerin CCl₄ buharını algılama ölçümü 200°C de 5000 ppm konsantrasyonda, akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak yapılmıştır. Sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı CCl₄ buharını algılama (I-t) grafikleri şekil 4.11-4.14'de verilmiştir.



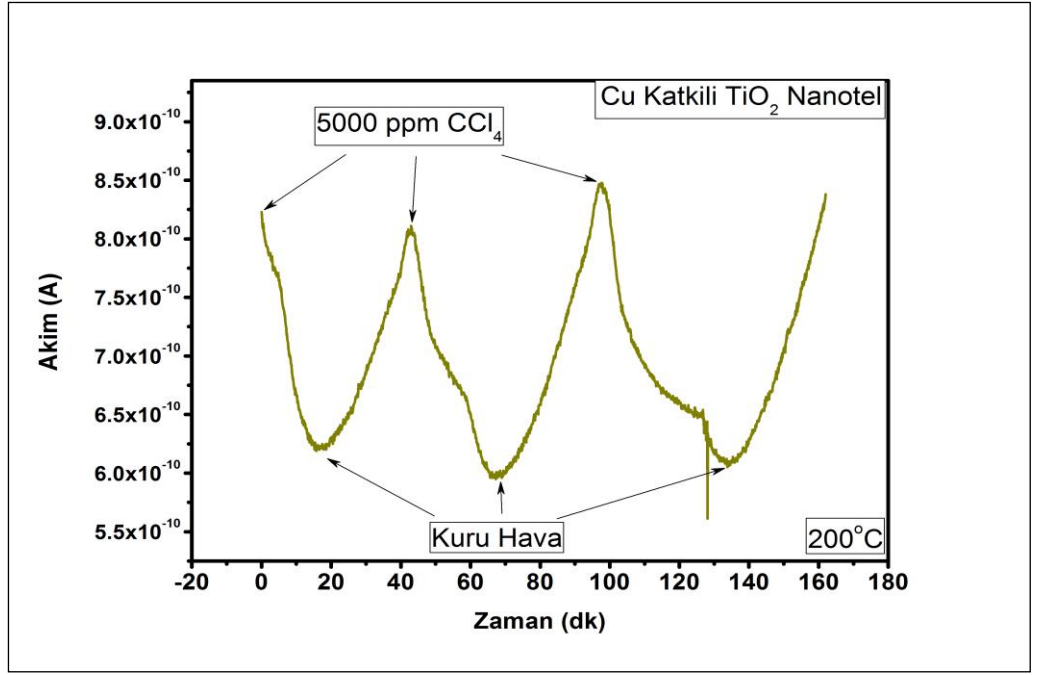
Şekil 4.11: Katkısız TiO₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl₄ buharını algılama (I-t) grafiği.



Şekil 4.12: Co katkılı TiO₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl₄ buharını algılama (I-t) grafiği.



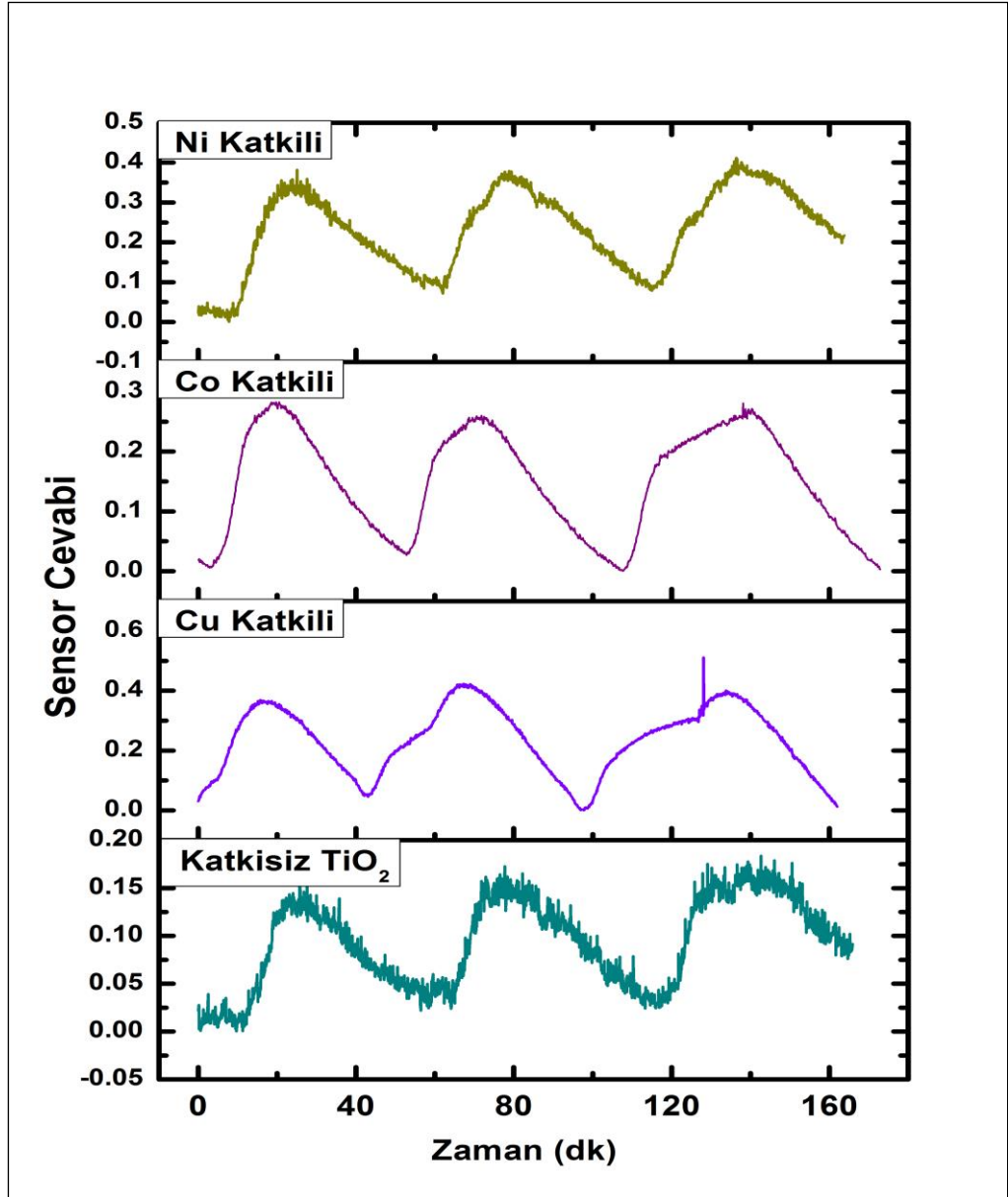
Şekil 4.13: Ni katkılı TiO₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl₄ buharını algılama (I-t) grafiği.



Şekil 4.14: Cu katkılı TiO₂ nanotellerin 200°C sıcaklıkta CCl₄ buharını algılama (I-t) grafiği.

Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotel dizisi, 200°C sıcaklıkta CCl₄ buharını algılamıştır ve gaza karşı tepkisi esnasında konsantrasyon sabit tutulup 5000 ppm olarak verilmiştir. Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotel dizilerinde, CCl₄ buharının sabit konsantrasyonuna karşılık olarak bu nanotel dizilerinin akım değerlerinde azalış gözlenerek CCl₄'ün algılandığı tespit edilmiştir. Algılamadan sonra, katkılı ve katkısız TiO₂ nanotel dizileri azot gazı ile yıkanarak yüzeyden CCl₄ moleküllerinin temizlenebilmiş olduğu yıkama esnasında nanotel dizilerinin akım değerlerinin, gaz algılama periyotlarından sonra aynı akım değerlerine yükselmiş olmasıyla açıkça görülmektedir.

Katkılı TiO₂ nanotel dizilerinin CCl₄ buharına olan tepkileri esnasındaki akım değerlerindeki azalış katkısız TiO₂ nanotel dizisiyle karşılaştırıldığında Co katkılı dizide yaklaşık olarak 4, Ni katkılı dizide 2 ve Cu katkılı dizide 3 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Dizilerin tümü tersinir (reversible) özellik gösterirken, Co ve Cu katkılı için daha iyi tersinir özellik gösterdiği söylenebilir.

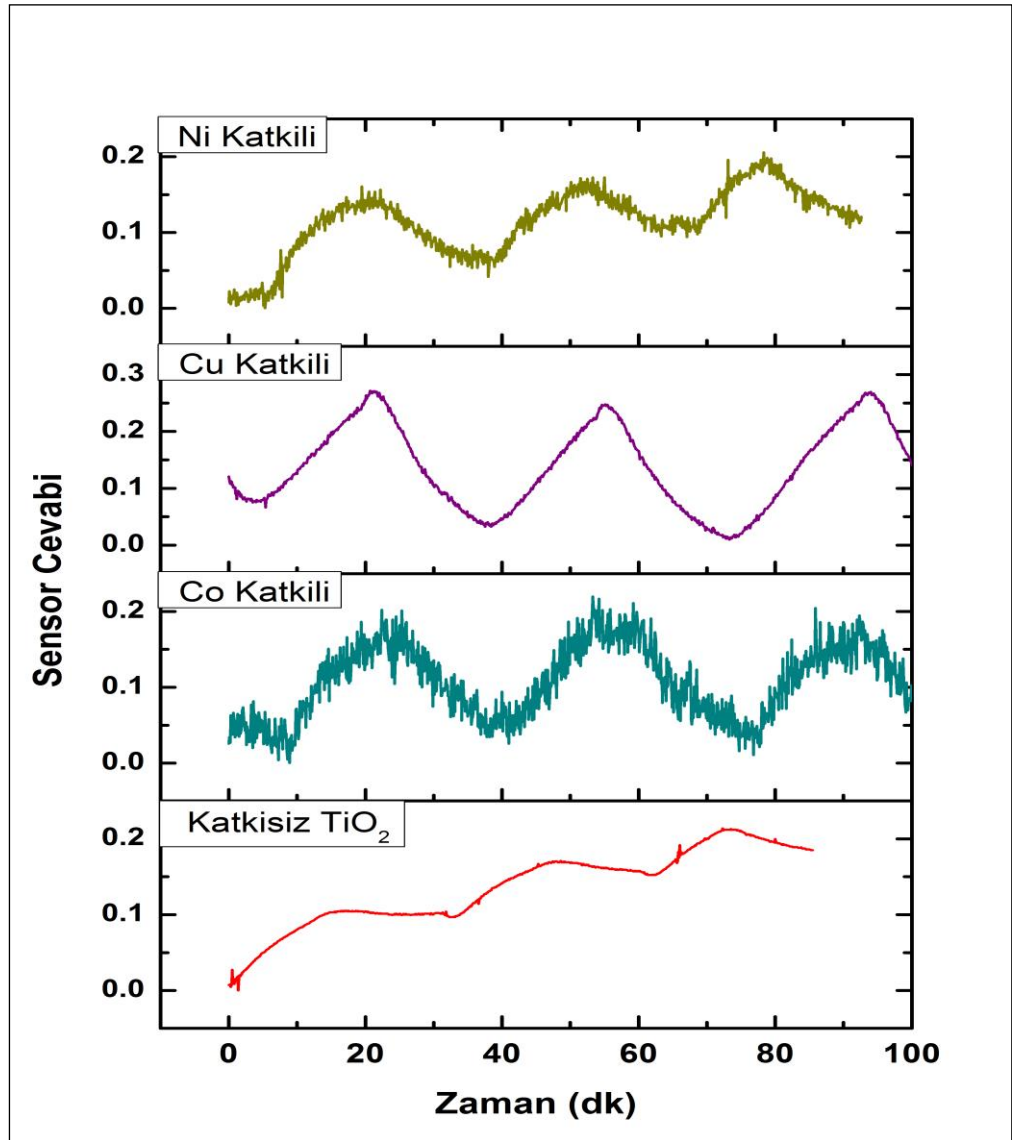


Şekil 4.15: Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerinin 200°C ve 5000 ppm de CCl₄ buharına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.

Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotel CCl₄ sensörünün 5000 ppm konsantrasyonda ve 200°C sıcaklıkta cevap verme süreleri (sensörün gaz ile etkileşmesi sonucunda, sensör cevabının en yüksek değişimi gösterinceye kadar geçen süre (response time)) katkısız için yaklaşık olarak 20, Cu katkılı için 20, Co katkılı için 20 ve Ni katkılı için de 20 dk iken, geri dönme sürelerinin (sensör cevabının gaz ile etkileşim periyodundan önceki değerine inmesi için geçen süre (recovery time)) katkısız için yaklaşık olarak 30, Cu katkılı için 25, Co katkılı için 35, Ni katkılı için 35 dk olduğu saptanmıştır.

4.2.2. Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanotellerin Etanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerin Etanol buharını algılama ölçümü 200°C de 5000 ppm konsantrasyonda, akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak sensör cevapları elde edilmiştir. Sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı Etanol buharının sensör cevabı-zaman (R-t) grafikleri şekil 4.16’de verilmiştir.



Şekil 4.16: Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerinin 200°C ve 5000 ppm de Etanol buharına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.

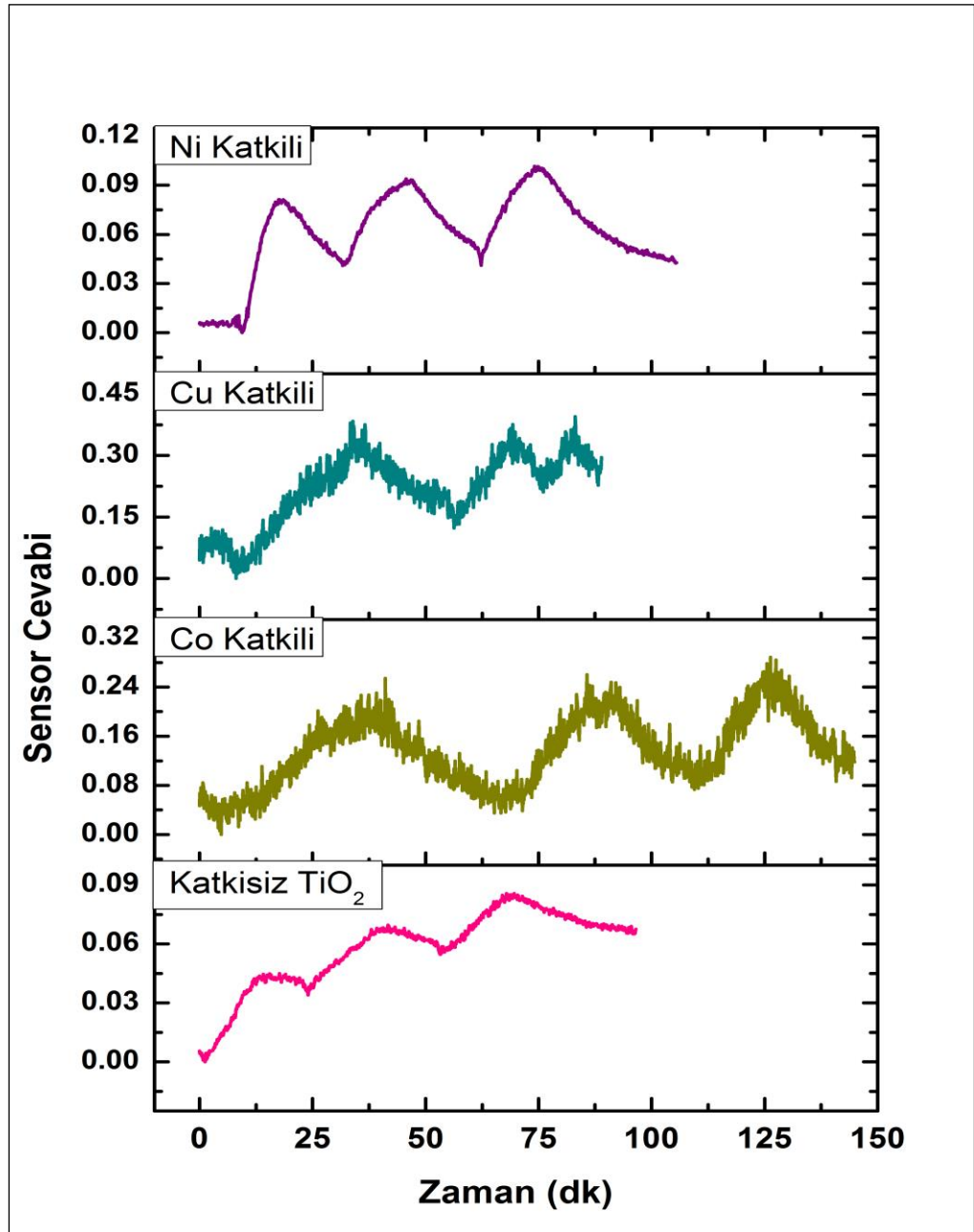
Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisi, 200°C sıcaklıklarda Etanol buharını algılamıştır ve gaza karşı tepkisi esnasında konsantrasyon sabit tutulup 5000 ppm olarak verilmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizilerinde, etanol buharının sabit konsantrasyonuna karşılık olarak bu nanotel dizilerinin akım değerlerinde azalış gözlenerek etanolün algılandığı tespit edilmiştir. Algılamadan sonra, katkılı TiO_2 nanotel dizilerinin azot gazı ile yıkamalarda yüzeyden etanol moleküllerinin temizlenebilmiş olduğu görülürken katkısız TiO_2 nanotellerin yıkama esnasında akım değerlerinin eski değerine geri gelemediği anlaşılmıştır.

Katkılı TiO_2 nanotel dizilerinin etanol buharına olan tepkileri esnasındaki akım değerlerindeki azalış katkısız TiO_2 nanotel dizisiyle karşılaştırıldığında Co katkılı dizide yaklaşık olarak 2, Ni katkılı dizide 1.5 ve Cu katkılı dizide 2 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Katkısız ve Ni katkılı dizi tersinir (reversible) özellik göstermezken, Co ve Cu katkılı için iyi tersinir özellik gösterdiği söylenebilir.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel etanol sensörünün 5000 ppm konsantrasyonda ve 200°C sıcaklıkta cevap verme süreleri katkısız için yaklaşık olarak 15, Cu katkılı için 15, Co katkılı için 15 ve Ni katkılı için de 15 dk iken, Co ve Cu katkılı için geri dönme sürelerinin yaklaşık olarak 20 dk olduğu saptanmıştır.

4.2.3. Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanotellerin Metanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerin Metanol buharını algılama ölçümü 200°C de 5000 ppm konsantrasyonda, akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak sensör cevapları elde edilmiştir. Sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı Metanol buharının sensör cevabı-zaman (R-t) grafikleri şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerinin 200°C ve 5000 ppm de Metanol buharına ait sensör cevabı –zaman (R-t) grafiği.

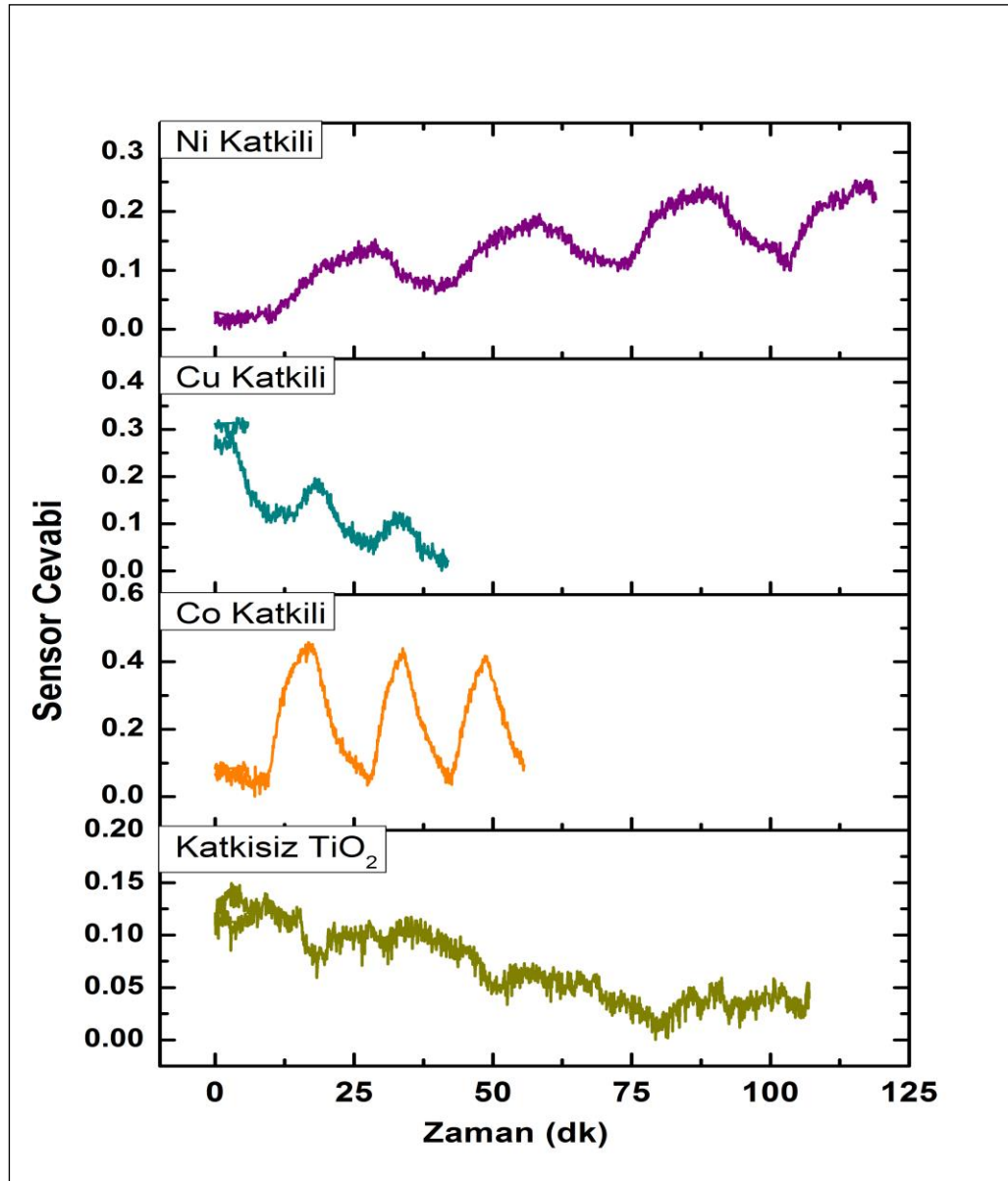
Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisi, 200°C sıcaklıklarda Metanol buharını algılamıştır ve gaza karşı tepkisi esnasında konsantrasyon sabit tutulup 5000 ppm olarak verilmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizilerinde, etanol buharının sabit konsantrasyonuna karşılık olarak bu nanotel dizilerinin akım değerlerinde artış gözlenerek metanolün algılandığı tespit edilmiştir. Algılamadan sonra, TiO_2 nanotel dizilerinin azot gazı ile yıkamalarda yüzeyden metanol moleküllerinin temizlenememiş olduğu nanotellerin yıkama esnasında akım değerlerinin eski değerlerine geri gelememesiyle anlaşılmıştır.

Katkılı TiO_2 nanotel dizilerinin metanol buharına olan tepkileri esnasındaki akım değerlerindeki artış katkısız TiO_2 nanotel dizisiyle karşılaştırıldığında Co katkılı dizide yaklaşık olarak 5, Ni katkılı dizide 2 ve Cu katkılı dizide 4 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Katkısız ve Cu katkılı dizi tersinir özellik göstermezken, Co ve Ni katkılı için tersinir özellik gösterdiği söylenebilir.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel metanol sensörünün 5000 ppm konsantrasyonda ve 200°C sıcaklıkta cevap verme süreleri katkısız için yaklaşık olarak 15, Cu katkılı için 15, Co katkılı için 15 ve Ni katkılı için de 15 dk iken, Co ve Ni katkılı için geri dönme sürelerinin yaklaşık olarak 15 dk olduğu saptanmıştır.

4.2.4. Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanotellerin Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerin Hidrojen gazını algılama ölçümü 200°C de 5000 ppm konsantrasyonda, akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak sensör cevapları elde edilmiştir. Sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı Hidrojen gazının sensör cevabı-zaman (R-t) grafikleri şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18: Katkılı ve katkısız TiO₂ nanotellerinin 200°C ve 1000 ppm de Hidrojen gazına ait sensör cevabı -zaman (R-t) grafiği.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisi, 200°C sıcaklıklarda Hidrojen gazını algılamıştır ve gaza karşı tepkisi esnasında konsantrasyon sabit tutulup 1000 ppm olarak verilmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizilerinde, hidrojen gazının sabit konsantrasyonuna karşılık olarak bu nanotel dizilerinin akım değerlerinde değişim gözlenerek hidrojenin algılandığı tespit edilmiştir. Algılamadan sonra, Co katkılı TiO_2 nanotel dizilerinin dışında azot gazı ile yıkamalarda yüzeyden hidrojen moleküllerinin temizlenememiş olduğu nanotellerin yıkama esnasında akım değerlerinin eski değerlerine geri gelememesiyle anlaşılmıştır.

Katkılı TiO_2 nanotel dizilerinin hidrojen gazına olan tepkileri esnasındaki akım değerlerindeki değişim katkısız TiO_2 nanotel dizisiyle karşılaştırıldığında Co katkılı dizide yaklaşık olarak 8, Ni katkılı dizide 3 ve Cu katkılı dizide 2 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Katkısız, Ni ve Cu katkılı dizi tersinir özellik göstermezken, sadece Co katkılı için tersinir özellik gösterdiği söylenebilir.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel hidrojen sensörünün 1000 ppm konsantrasyonda ve 200°C sıcaklıkta cevap verme süreleri katkısız için yaklaşık olarak 10, Cu katkılı için 5, Co katkılı için 5 ve Ni katkılı için de 12 dk iken, Co katkılı için geri dönme süresinin yaklaşık olarak 5 dk olduğu saptanmıştır.

5. SONUÇ VE YORUM

Bu bölümde, katkılı ve katkısız TiO_2 nanotellerin üretilmesi ve gaz sensörü özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar tartışılıp değerlendirilmiştir.

5.1. Katkılı ve Katkısız TiO_2 Nanotel Dizilerinin Üretiminin Değerlendirilmesi

Bu tez kapsamında, katkılı ve katkısız TiO_2 nanoteller hidrotermal yöntem ile farklı altlıklar kullanılarak 180°C sıcaklıkta üretilmişlerdir. Sensör haline getirilirken kontak problemlerinin ortadan kaldırılması için I-V karakterizasyonları incelenerek yalıtkan altlık olan cam üzerine büyütülen nanotel dizileri kullanılmıştır.

- Katkısız TiO_2 nanotellerin hidrotermal yöntem ile 180°C sıcaklıkta farklı altlıklar üzerine büyütülmesi ile nanotellerin boyutlarının ve büyüme yönünün altlık yüzeyinin enerji ve morfolojisine bağlı olduğu görülmüştür.
- TiO_2 nanotellerin katkılamalarla tel formunun bozulmadığı ve TiO_2 nanotellerin hidrotermal yöntem kullanılarak Ni, Cu ve Co metalleri ile katkılanabildiği anlaşılmıştır.

5.2. Katkılı ve Katkısız TiO_2 Nanotel Dizilerinin Gaz Algılama Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi sonucunda, TiO_2 nanotel dizilerinin CCl_4 buharını 200°C ve 5000 ppm de algıladığı belirlenmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisinin CCl_4 buharına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır ve cevap süresinin geri dönüş süresinden daha kısa olduğu görülmüştür. TiO_2 nanotel dizilerinin CCl_4 buharını algılama mekanizmasının hızı, geri dönüş mekanizmasının hızından yüksektir, bu da bize, nanotellerin CCl_4 moleküllerinden daha uzun sürede arınabildiğini gösteriyor. Ayrıca katkısız ve katkılı yapıların sensör cevapları karşılaştırıldığında en yüksek cevabın Co katkılı diziden alındığı görülmüştür.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizilerinin Etanol buharını 200°C ve 5000 ppm de algıladığı belirlenmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisinin etanol buharına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır ve tersinir özellik gösterebilen Co ve Cu katkılı dizilerin cevap sürelerinin geri dönüş sürelerinden daha kısa olduğu görülmüştür. Ayrıca katkısız ve katkılı yapıların sensör cevapları karşılaştırıldığında Co ve Cu katkılı dizilerin bu oranı iki kat artırdığı görülmüyor.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizilerinin Metanol buharını 200°C ve 5000 ppm de algıladığı belirlenmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisinin metanol buharına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır ve tersinir özellik gösterebilen Co ve Ni katkılı dizilerin cevap sürelerinin geri dönüş süreleri ile aynı olduğu görülmüştür. Katkısız ve katkılı yapıların sensör cevapları karşılaştırıldığında Co ve Cu katkılı dizilerin bu oranı sırasıyla artırdığı görülmüyor.

Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizilerinin Hidrojen gazını 200°C ve 1000 ppm de algıladığı belirlenmiştir. Katkılı ve katkısız TiO_2 nanotel dizisinin hidrojen gazına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır ve tersinir özellik gösterebilen Co katkılı dizinin cevap süresinin geri dönüş süresi ile aynı olduğu görülmüştür. Katkısız ve katkılı yapıların sensör cevapları karşılaştırıldığında Co, Ni ve Cu katkılı dizilerin bu oranı sırasıyla artırdığı görülmüyor.

Bu sonuçlar ışığında, TiO_2 nanotellerin metal katkılarla gaz algılama özelliklerinin değiştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Katkılar sonrasında TiO_2 nanotellerin algılanmak istenen gaza tepkisinin artabileceği anlaşılmıştır. TiO_2 nanotellerin bahsi geçen metallerle katkılanması ile metalin kristal örgüye yerleşip buradaki yerleşimine bağlı olarak nanotelin yüzeyinde meydana getirmiş olduğu yüzey enerji değişimiyle, maruz kalacağı gaz molekülünün yüzey tutunmasını, böylelikle de, gaz algılama özelliklerini değiştirdiği düşünülmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, TiO_2 nanotellere farklı metaller katkılanarak, gaz algılama özellikleri incelenmiş, Co ve Cu katkılı dizilerin TiO_2 nanotel sensöründe metanol ve CCl_4 buharına karşı daha seçici olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Tian W. C., Ho Y. H., Chen C. H., Kuo C. Y., (2013), "Sensing Performance of Precisely Ordered TiO₂ Nanowire Gas Sensors Fabricated by Electron-Beam Lithography", *Sensors*, 13, 865-874.
- [2] Chen X., Mao S. S., (2007), "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- [3] Alivisatos A. P., (1996), "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry B*, 100, 13226-13239.
- [4] Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G., (2000), "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close Packed Nanocrystal Assemblies", *Annual Review of Materials Science*, 30, 545-610.
- [5] Chen X., Lou Y., Dayal S., Qiu X., Krolicki R., Burda C., Zhao C., Becker, (2005), "Doped semiconductor nanomaterials", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5, 1408-1420.
- [6] Bochenkov V. E., Sergeev G. B., (2010), "Metal Oxide Nanostructures and Their Applications; Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures", 1st Edition, American Scientific Publishers.
- [7] Lombardi A., (2008), "A Fully Integrated Wide Dynamic-Range Read-Out and Temperature Control Circuit for Microhotplate Thin Film Gas", *Doctorate Thesis*, Università Degli Studi Di Pavia.
- [8] Harsányi G., (2000), "Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities", *Sensor Review*, 20(2), 98-105.
- [9] Hu W., Liu Y., Xu Y., Liu S., Zhou S., Zeng P., Zhu D.B., (1999), "The gas sensitivity of Langmuir-Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine", *Sensors and Actuators B*, 56, 228-233.
- [10] Meixner H., Lampe U., (1996), "Metal oxide sensors", *Sensors and Actuators B*, 33, 198-202.
- [11] Fleischer M., Meixner H., (1997), "Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures", *Sensors and Actuators B*, 43, 1-10.
- [12] Xu Y., Zhou X., Sorensen O. T., (2000), "Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides:an overview", *Sensors and Actuators B*, 65, 2-4.

- [13] Brnttain W. H., Bardeen J., (1953), "Surface Properties of Germanium", Bell System Technical Journal, 32, 1-41.
- [14] Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M., (1962), "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films", Analytical Chemistry, 34, 1502-1503.
- [15] Bochenkov V. E., Sergeev G. B., (2005), "Preparation and chemiresistive properties of nanostructured materials", Advances in Colloid and Interface Science, 116, 245-254.
- [16] Kohl D., (2001), "Function and applications of gas sensors", Journal of Physics D: Applied Physics, 34, R125-R149.
- [17] Madou M. J., Morrison S. R., (1991), "Chemical Sensing with Solid State Devices", 1st Edition, Academic Press.
- [18] Wolkenstein T., (1991), "Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption ", 1st Edition, Consultants Bureau.
- [19] Santos J.P., Agapito J. A., (1999), "The interaction of oxygen with nanocrystalline SnO₂ thin films in the framework of the electron theory of adsorption", Thin Solid Films, 338, 276-280.
- [20] Yahya K.Z.,(2010), "Characterization of Pure and dopant TiO₂ thin films for gas sensors applications", Doctorate Thesis, Ministry of Higher Education and Scientific Research University of Technology.
- [21] Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, 238, 37-38.
- [22] Çolak Z., (2008), "Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [23] Landmann M., Rauls E, Schmidt W.G., (2012), "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", Journal of Physics: Condensed Matter, 24, 195503-195504.
- [24] Web 1, (2013), <http://www.intechopen.com/books/nanowires-implementations-and-applications/formation-of-oxide-nanowires-by-thermal-evaporation-and-their-application-to-gas-sensors>, (Erişim Tarihi: 19/02/2013).
- [25] Web 2, (2013), <http://www.intechopen.com/books/nanowires-implementations-and-applications/semiconducting-oxide-nanowires-growth-doping-and-device-applications>, (Erişim Tarihi: 19/02/2013).
- [26] Wang Y., (2002), "Catalytic Growth and Photoluminescence Properties of Semiconducting Single-Crystal ZnS Nanowires", Chemical Physics Letters, 357, 314-318.

- [27] Duan X., Lieber C. M., (2000), “General Synthesis of Compound Semiconducting Nanowires”, *Advanced Materials*, 12, 298-302.
- [28] Taşaltın N., (2010), “Palladyum, Niobyum, Tantalyum Nanotellerin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [29] Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Li J. P., Lin C. L., (2004), “Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors”, *Applied Physics Letters*, 84, 3654-3656.
- [30] Li Q. H., Wan Q., Liang Y. X., Wang T. H., (2004), “Electronic transport through individual ZnO nanowires”, *Applied Physics Letters*, 84, 4556-4558.
- [31] Chen Y. J., Cao M. S., Wang T. H., Wan Q., (2004), “Microwave absorption properties of the ZnO nanowire-polyester composites”, *Applied Physics Letters*, 84, 3367-3369.
- [32] Feng P., Xue X. Y., Liu Y. G., Wan Q., Wang T. H., (2006), “Achieving fast oxygen response in individual β -Ga₂O₃ nanowires by ultraviolet illumination”, *Applied Physics Letters*, 89, 112114-112115.
- [33] Feng P., Zhang J. Y., Wan Q., Wang T. H., (2007), “Photocurrent characteristics of individual ZnGa₂O₄ nanowires”, *Journal Applied Physics*, 102, 074309-074310.
- [34] Kumar A., Madaria A. R., Zhou C., (2010), “Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7787–7792.

ÖZGEÇMİŞ

Asuman Cengiz 1986 yılında Kars’da doğdu. 2006 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü’nü 2010 yılında başarıyla tamamlayarak, 2011 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı’nda başladı. 2011-2014 yılları arasında TÜBİTAK 111M261 nolu proje kapsamında proje asistanı olarak çalıştı. 2014 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Cengiz A., Öztürk S., Öztürk Z.Z., (2013), “TiO₂ Nanowires on Different Substrates and Their Gas Sensing Application”, NanoTR 9, 447, Erzurum, Turkey, 24-28 June.

Cengiz A., Öztürk Z.Z., (2014), “Doped/Undoped TiO₂ Nanowires Synthesized by Hydrothermally and Their Ethanol and Methanol Sensing Application”, NanoTR 10, 436, İstanbul, Turkey, 17-21 June.