

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI-KATKISIZ TiO₂ NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,
FİZİKSEL VE GAZ ALGILAMA YÖNTEMLERİNİN
İNCELENMESİ

ERDEM ŞENNİK
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI-KATKISIZ TiO₂ NANOYAPILARIN
ÜRETİMİ, FİZİKSEL VE GAZ ALGILAMA
YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

ERDEM ŞENNİK
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

FABRICATION OF UNDOPED-DOPED TiO₂
NANOSTRUCTURES AND INVESTIGATION
OF THEIR PHYSICAL AND GAS SENSING
PROPERTIES

ERDEM SENNIK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ZAFER ZIYA OZTURK

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/12/2014 tarih ve 2014/73 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/01/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem ŞENİK' in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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



ÜYE

: Doç. Dr. Fikret YILDIZ



ÜYE

: Doç. Dr. Lütfi ARDA



ÜYE

: Prof. Dr. Metin USTA



ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, farklı yöntemlerle üretilmiş katkılı- katkısız titanyum dioksit (TiO_2) nanoyapıların, çeşitli ortam gazlarına karşı olan duyarlılıkları test edilmiştir. Gaz algılama özelliklerini geliştirmek için nano boyutta sentezlenen TiO_2 yapılar, çeşitli malzemeler ile katkılanmıştır. TiO_2 nanoyapılar; anodizasyon, kimyasal buhar depozisyon (CVD) veya hidrotermal yöntem yardımıyla nanotüp, nanotel ve nanoçubuk yapısında sentezlenmiştir. Üretilen TiO_2 nanoyapılar Paladyum (Pd), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Karbon (C) gibi maddeler ile katodizasyon, kimyasal buhar depozisyon (CVD) veya hidrotermal yöntem yardımıyla katkılanmıştır. Yapısal karakterizasyon işlemlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışınları kırınımı (XRD), enerji dağılım X ışını (EDX) ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılmıştır. Bu yapıların elektriksel karakterizasyon işlemleri ve gaz algılama özellikleri, özel olarak tasarlanan ölçüm sisteminde sıcaklığın, gaz konsantrasyonlarının ve uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak incelenmiştir. TiO_2 nanoyapılar yüksek çalışma sıcaklıklara rağmen düşük gaz algılama özellikleri gösterirken, katkılama sayesinde düşük sıcaklıklarda da algılayabilme özelliğine sahip olmuştur. Özellikle, Pd' un TiO_2 ' ye katkılanması ile H_2 gazına daha duyarlı sensörler imal edilmiştir. TiO_2 nanoteller için 200°C ' de H_2 gazına olan duyarlılık, katkısız olana kıyasla 4 katlık bir artış göstermiştir. TiO_2 nanoçubuklar için ise bu değer 250 kat olarak hesaplanmıştır. Pd katkısı ile VOC gazlarına karşı da duyarlı sensörler imal edilmiştir. İzopropanol gazına karşı olan duyarlılık bu grup ölçümlerin başında gelmektedir. Bunun sebebi, yapıya en fazla elektron transferini sağlayan gaz olmasındandır. Ni ve Co elementlerinin katkılanması ile de H_2 gazına seçici sensörler imal edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , Nanotüp, Nanotel, Nanoçubuk, Anodizasyon, Hidrotermal, Katkılama, Gaz Sensörleri.

SUMMARY

In this thesis, undoped-doped TiO₂ nanostructures produced with different methods were tested for sensing properties to various media gases. Synthesized nano-sized TiO₂ structures were doped with different metals to improve gas sensing properties. TiO₂ nanostructures were synthesized by anodization, chemical vapor deposition (CVD) and hydrothermal techniques in the form of nanotubes, nanowires and nanorods. Produced TiO₂ nanostructures were doped with Palladium (Pd), Cobalt (Co), Nickel (Ni) and Carbon (C) using cathodization, chemical vapor deposition (CVD) and hydrothermal techniques. TiO₂ nanomaterials were characterized with scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques. Electrical characterization and gas sensing properties of these structures were investigated in specially designed measuring system depending on temperature, gas concentrations and application potentials. Although TiO₂ nanomaterials show low sensing properties at high working temperature, they have high sensing properties even at low temperatures after doping process. Especially, after Pd doping, more sensitive sensors to H₂ were obtained. H₂ sensing of Pd doped TiO₂ nanowires at 200 °C increased for 4 times than that of undoped TiO₂ nanowires. This increment for TiO₂ nanorods was measured as almost 250 times. Besides the sensitive sensors against VOC gases were also obtained. The best sensor response was measured for isopropanol gas which transferred the most electrons to the sensor. The selective sensors to H₂ also were obtained after Ni and Co doping.

Key Words: TiO₂, Nanotube, Nanowire, Nanorod, Anodization, Hydrothermal, Doping, Gas Sensors.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk' e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca doktora tez çalışmalarımı “111M261” numaralı proje kapsamında tamamlayarak sonuçlandırmam esnasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a teşekkür etmek isterim. Ayrıca 113F403 numaralı proje ile sağlamış olduğu desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına başladığım andan itibaren tez izleme jürimde olan değerli hocalarım Prof. Dr. Metin Usta' ya, Doç. Dr. Lütfi Arda' ya ve sonradan dâhil olan Doç. Dr. Fikret Yıldız' a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımda bilgisine başvurduğum ve zaman zaman yardımlarıyla çalışmalarına yön veren Yrd. Doç. Dr. Necmettin Kılınç' a teşekkür ederim. Yrd. Doç. Dr. Mustafa Erkovan' a da tezime kattığı yorumlardan ötürü teşekkür ederim. Lisanstan bu yana arkadaşım olan ve dostluğunu sürekli hissetmek istediğim kıymetli arkadaşım Dr. Sadullah Öztürk' e teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında bitirme tezi çalışmalarını beraber yürüttüğümüz ve iş yükümü hafifleten üniversitemiz öğrencilerinden Müge Işık, Uğur Soysal ve Ece Bal' a teşekkür ederim. Grubumuza katılan yüksek lisans öğrencilerinden Onur Alev ve Orhan Şişman' a da çalışmalarımda bana yardımcı oldukları için teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmalarımın analiz kısmında bana vakit ayıran sevgili ağabeyim Ahmet Nazım' a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca üzerimde hakkı olan ve isimlerini eklememiş olduğum herkese müteşekkirim.

Maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim gibi zorlukları aşma noktasında bana göstermiş oldukları sabırdan ötürü sevgili annem Ayşe Şennik' e ve ablam Zeynep Topçu' ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hayatı paylaşmaya başladığımız andan itibaren sevgisini, güler yüzünü ve yardımını esirgemeyen, ahirete uzanan bir birliktelik hayal ettiğim sevgili ve değerli eşim Büşra Şennik' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Nanoteknoloji ve Önemi	4
2.2. Nanomalzeme Sentezleme Yöntemleri	6
2.3. Katkılama ve Önemi	10
2.4. Gaz Sensörleri	11
2.4.1. Tanımı	11
2.4.2. Türleri	11
2.4.3. Parametreler	14
2.4.3.1. Duyarlılık (Sensitivity)	14
2.4.3.2. Seçicilik (Selectivity)	15
2.4.3.3. Dayanıklılık	15
2.4.3.4. Cevap ve Geri Dönüş Süresi	15
2.5. Metal Oksit Gaz Sensörleri	16
2.5.1. Gaz Algılama Özellikleri	17
2.5.2. Oksijenin Tutunması	19
2.5.3. Algılama özellikleri	21
2.6. Algılayıcı Malzeme ve Analit	24
2.6.1. Titanyum Dioksit	24
2.6.2. Analit Gazlar	25
2.6.2.1. Hidrojen (H ₂)	26

2.6.2.2. Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)	26
3. DENEYSEL YÖNTEM	28
3.1. Katkısız TiO ₂ Nanoyapıların Üretilmesi	28
3.1.1. TiO ₂ Nanotüplerin Üretimi	28
3.1.1.1. Titanyum Film Kullanarak TiO ₂ Nanotüp Üretimi	29
3.1.1.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO ₂ Nanotüp Üretimi	30
3.1.2. TiO ₂ Nanotellerin Üretimi	30
3.1.3. TiO ₂ Nanoçubukların Üretimi	30
3.2. Katkılı TiO ₂ Nanoyapıların Üretilmesi	31
3.2.1. Katkılı TiO ₂ Nanotüplerin Üretimi	32
3.2.2. Katkılı TiO ₂ Nanotellerin Üretimi	32
3.2.3. Katkılı TiO ₂ Nanoçubukların Üretimi	34
3.3. TiO ₂ Nanoyapıların Karakterizasyonları	35
3.3.1. Yapısal Karakterizasyon	35
3.3.2. Elektrot Yapıları ve Hazırlanması	35
3.4. Elektriksel Karakterizasyon	36
3.5. Gaz Algılama Testleri	37
3.5.1. Gaz Test Sistemi	37
3.5.2. Analit Gazlar	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	39
4.1. Katkısız TiO ₂ Nanoyapıların Karakterizasyonları ve Gaz Testleri	39
4.1.1. TiO ₂ Nanotüpler	39
4.1.1.1. Yapısal Karakterizasyonu	39
4.1.1.1.1. Titanyum Film Kullanarak TiO ₂ Nanotüp Üretimi	39
4.1.1.1.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO ₂ Nanotüp Üretimi	42
4.1.1.2. Gaz Sensör Ölçümleri	43
4.1.1.2.1. Titanyum Film Kullanarak TiO ₂ Nanotüp Üretimi	43
4.1.1.2.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO ₂ Nanotüp Üretimi	46
4.1.2. TiO ₂ Nanoteller	47
4.1.2.1. Yapısal Karakterizasyonu	47
4.1.2.2. Gaz Sensör Ölçümleri	50
4.1.3. TiO ₂ Nanoçubuklar	54
4.1.3.1. Yapısal Karakterizasyonu	55
4.1.3.2. Gaz Sensör Ölçümleri	57

4.2. Katkılı TiO ₂ Nanoyapıların Karakterizasyonu ve Gaz Testleri	60
4.2.1. Katkılı TiO ₂ Nanotüpler	60
4.2.1.1. Yapısal Karakterizasyonu	61
4.2.1.2. Gaz Sensör Ölçümleri	63
4.2.2. Katkılı TiO ₂ Nanoteller	64
4.2.2.1. Yapısal Karakterizasyonu	65
4.2.2.2. Gaz Sensör Ölçümleri	72
4.2.3. Katkılı TiO ₂ Nanoçubuklar	81
4.2.3.1. Yapısal Karakterizasyonu	81
4.2.3.2. Gaz Sensör Ölçümleri	83
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	87
5.1. Katkılı-Katkısız TiO ₂ Nanotüpler	87
5.2. Katkılı-Katkısız TiO ₂ Nanoteller	88
5.3. Katkılı-Katkısız TiO ₂ Nanoçubuklar	90
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	99
EKLER	100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$^{\circ}\text{C}$	: Celcius
E	: Elektronun enerjisi
e	: Elektronun yükü
E_c	: İletim seviye enerjisi
E_f	: Fermi enerjisi
E_v	: Değerlik seviye enerjisi
K	: Kelvin
k_B	: Boltzman sabiti
L_D	: Debye uzunluğu
n_d	: Donörlerin konsantrasyonu
q	: Elektriksel yük
R	: Direnç
S	: Duyarlılık
T	: Sıcaklık
V	: Elektriksel potansiyel
ρ	: Özdirenç
ε	: Dielektrik sabiti
Au	: Altın
C_2H_2	: Asetilen
CdO	: Kadmiyum oksit
CO	: Karbon monoksit
CO_2	: Karbon dioksit
Co-TiO ₂	: Kobalt katkılı TiO ₂
C-TiO ₂	: Karbon katkılı TiO ₂
CVD	: Kimyasal buhar depozisyon
DCM	: Dikloro metan
EDX	: Enerji dağılım X-ışını
EPA	: Çevre koruma şirketi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit

H ₂	: Hidrojen
HCl	: Hidrojen klorür
HF	: Hidrojen florür
IDT	: Interdigital transduser
In ₂ O ₃	: Indiyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
NaOH	: Sodyum hidroksit
Ni-TiO ₂	: Nikel katkılı TiO ₂
NRs	: Nanoçubuklar
NTs	: Nanotüpler
NWs	: Nanoteller
O ₂	: Oksijen
Pd	: Paladyum
Pd-TiO ₂	: Paladyum katkılı TiO ₂
ppm	: Milyonda bir parça
PVA	: Polivinil alkol
QCM	: Kuartz kristal mikrotitreşici
SAW	: Yüzeysel akustik dalga
sccm	: Dakika başına standart kübik santimetre
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SGS	: Yarıiletken gaz sensör
SnO ₂	: Kalay oksit
TiB	: Titanyum n-bütoksit
Ti	: Titanyum
TiO ₂	: Titanyum dioksit
VOC	: Uçucu organik bileşik
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını dağılımı
ZnO	: Çinko oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Nano skalası karşılaştırma.	4
2.2: CVD sisteminin şematik görünümü.	7
2.3: Hidrotermal yöntemi tanıtan şematik gösterim.	8
2.4: AAO nanokalıbın şematik görünümü.	9
2.5: Titanyumun anodizasyonu için şematik gösterim.	9
2.6: Katkılama ile enerji band diyagramında meydana gelen azaltılmış enerji.	10
2.7: Kütle spektroskopisinin çalışma prensibini anlatan şematik gösterimi.	11
2.8: Fiber optik VOC sensörün çalışma düzeneği.	12
2.9: Sensör sinyali ve sinyal tanımlamalarının şematik gösterimi.	16
2.10: Farklı metal oksitlerin gaz sensör uygulamalarında kullanım yüzdeleri.	16
2.11: Yüzey bölgelerinde oksijen iyonlarının kimyasal olarak tutunması sonrası, bant yapısında meydana gelen değişim.	17
2.12: Çok kristalli metal oksit yarıiletkenin iletkenliğini belirleyen tanecikler arası bağlantı bölgelerini gösteren yapı ve bant modeli.	19
2.13: n tipi gaz sensörünün indirgeyici gaza cevabı.	21
2.14: Parçacık büyüklüğünü kontrol etkisi için modelleme.	22
2.15: Farklı kristal yapıları TiO_2 birim hücreleri.	24
2.16: Bazı gaz bileşenlerinin risk oluşturabileceği konsantrasyon aralığı.	25
3.1: Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi.	28
3.2: Ti ince film kullanarak TiO_2 nanotüp üretimi için şematik bir gösterimi.	29
3.3: TiO_2 nanotellerin Pd ile katkılandırma işlemi için şematik bir gösterimi.	34
3.4: Elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için alınan elektrot yapılarının şematik görünümü.	36
3.5: Elektriksel karakterizasyon sisteminin şematik görünümü.	37
3.6: Gaz test sisteminin şematik görünümü.	38
4.1: İnce Ti filmin anodizasyonu sırasındaki akım-zaman grafiği.	40
4.2: TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.	41

4.3:	300 °C ve 700 °C’ de tavlanan TiO ₂ nanotüplerin XRD grafiği.	42
4.4:	TiO ₂ nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri.	42
4.5:	TiO ₂ nanotüplerin elektriksel karakterizasyonu.	44
4.6:	200 °C’ de 5000 ppm izopropanole karşı zamanla akımda meydana gelen değişim.	45
4.7:	TiO ₂ nanotüp sensörlerinin ölçülen tüm VOC gazlara karşı sensör cevaplarının bar diyagram grafiği.	46
4.8:	TiO ₂ nanotüplerin 100 °C’ de 2000 ppm H ₂ gazına karşı sensör tepkisi.	47
4.9:	TiO ₂ nanotellerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.	48
4.10:	TiO ₂ nanotellerin yapısal analiz sonuçları.	49
4.11:	TiO ₂ nanotellerin XPS sonuçları.	50
4.12:	TiO ₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.	51
4.13:	TiO ₂ nanotellerin farklı konsantrasyonlardaki H ₂ gazına maruz kaldıklarında zamanla akım değişim grafikleri.	53
4.14:	TiO ₂ nanotellerin 200 °C’ de farklı konsantrasyonlardaki VOC gazına maruz kaldıklarında zamanla akım değişim grafikleri.	54
4.15:	TiO ₂ nanoçubukların SEM görüntüleri.	55
4.16:	1 ml TIB ile üretilen TiO ₂ nanoçubukların farklı büyütme SEM görüntüleri.	56
4.17:	TiO ₂ nanoçubukların XRD analiz sonuçları.	56
4.18:	TiO ₂ nanoçubukların farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.	57
4.19:	TiO ₂ nanoçubukların 1000 ppm H ₂ gazına karşı sensör tepkisi.	59
4.20:	TiO ₂ nanoçubukların 200 °C’ de 5000 ppm İzopropanole karşı sensör tepkisi.	60
4.21:	C-TiO ₂ nanotüplerin farklı büyütme SEM görüntüleri.	61
4.22:	C-TiO ₂ nanotüplerin yapısal analiz sonuçları.	62
4.23:	C-TiO ₂ nanotüplerin XPS analiz sonuçları.	63
4.24:	C-TiO ₂ nanotüplerin 100 °C’ de 2000 ppm H ₂ gazına karşı sensör tepkisi.	64
4.25:	Katodizasyon süresi 5 dk’ da üretilen Co-TiO ₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği.	66

4.26:	Katodizasyon süresi 15 dk' da üretilen Co-TiO ₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği.	67
4.27:	Katodizasyon süresi 30 dk' da üretilen Co-TiO ₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği.	68
4.28:	Katodizasyon süresi 60 dk' da üretilen Co-TiO ₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği.	69
4.29:	Ni-TiO ₂ nanotellerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	70
4.30:	Ni-TiO ₂ nanotellerin EDX grafiği.	70
4.31:	Pd-TiO ₂ nanotellerin farklı büyütme SEM görüntüleri.	71
4.32:	Pd-TiO ₂ nanotellerin EDX grafiği.	71
4.33:	Pd-TiO ₂ nanotellerin XPS grafiği.	72
4.34:	Co-TiO ₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.	73
4.35:	Co-TiO ₂ nanotellerin 200 °C' de 1000 ppm H ₂ gazına karşı sensör tepkisi.	74
4.36:	Ni-TiO ₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.	75
4.37:	Ni-TiO ₂ nanotellerin 100-200 °C' de 1000 ppm H ₂ gazına karşı sensör tepkisi.	76
4.38:	Ni-TiO ₂ nanotellerin 200 °C' de 5000 ppm VOC gazına karşı sensör tepkisi.	77
4.39:	Pd-TiO ₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.	78
4.40:	Pd-TiO ₂ nanotellerin farklı konsantrasyonlardaki H ₂ gazına karşı sensör tepkisi.	79
4.41:	Pd-TiO ₂ nanotellerin 200 °C' de farklı konsantrasyonlardaki VOC gazlarına karşı sensör tepkileri.	80
4.42:	Pd-TiO ₂ nanoçubukların farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	82
4.43:	Pd-TiO ₂ nanoçubukların yapısal analiz sonuçları.	83
4.44:	Pd-TiO ₂ nanoçubukların elektriksel karakterizasyonu.	84
4.45:	Pd-TiO ₂ nanoçubukların farklı konsantrasyonlardaki H ₂ gazlarına karşı sensör tepkileri.	85
4.46:	Pd-TiO ₂ nanoçubukların 200 °C' de farklı 5000 ppm VOC gazlarına karşı sensör tepkileri.	86

TABLÖLER DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Gaz algılama prensiplerine göre katı-hal gaz sensörü çeşitleri.	13
3.1: TiO ₂ nanoçubuk üretimi için çözelti parametreleri.	31
3.2: Co-TiO ₂ nanotellerin üretimi için deneysel parametreler.	33
5.1: Katkılı-katkısız TiO ₂ nanoyapılar için genel gaz algılama değerleri.	87

1. GİRİŞ

Gaz sensörleri pek çok alanda ihtiyaç duyulan bir güvenlik aracı olarak tanımlanabilir. Özellikle insan duyu organları ile teşhis edilemeyen, renksiz, kokusuz ve tehlikeli gazların algılanmasında büyük önem taşır hale gelmiştir. Gaz sensörleri; otomotiv, sağlık, tarım, ilaç ve boya sanayi, savunma ve güvenlik alanlarında kullanım gereksinimlerinden dolayı araştırılan bir konu olmuştur [1]-[2]. Sensörler, genellikle algılanacak analit, algılayıcı malzeme ve transduser olmak üzere üç ana birimden oluşmaktadır. Gaz sensörleri için en çok kullanılan algılayıcı malzemeler, metal oksit bileşikler (SnO_2 , ZnO , MgO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 vs), organik bileşikler (ftalosiyanimler, iletken polimerler, vs) ve katalitik malzemeler (Pd, Pt, vs) dir. Bu algılayıcı malzemeler, çeşitli yöntemlerle ince film, nanotel, nanotüp, nanotoz yapılarında elde edilerek sensör parametreleri iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Bilindiği üzere metal oksit yarıiletkenler, gaz sensör materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksidin maliyetinin düşük ve algılama yüzeyindeki porozlanmanın kontrol edilebilir oluşu, bu tür maddelerin kullanımını daha çok arttırmaktadır. Bununla birlikte son zamanlarda nanoboyutlardaki metal oksit malzemeler, yüzeye bağlı özellikleri ve çok yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmalarından dolayı, gazın algılanma süresini kısaltıp duyarlılığı arttırdığından, gaz sensör uygulamalarında çokça tercih edilmektedir. Ayrıca yarıiletken metal oksit nanoyapılar ile yapılan bir sensörün parametrelerini (algılama, seçicilik, hızlı cevaplama ve geri temizleme) iyileştirmek için farklı yöntemlere başvurulmaktadır [3]-[4].

Bu tez kapsamında, farklı yöntemlerle (anodizasyon, hidrotermal) TiO_2 nanoyapılar (nanotüp, nanotel, nanoçubuk) üretilmiştir. Bu nanoyapılar, çeşitli yöntemlerle (katodizasyon, hidrotermal, kimyasal buhar biriktirme (CVD)) katkılandırma işlemine tabi tutularak sensör parametreleri üzerindeki değişiklikler tayin edilmiştir. Üretilen nanoyapılar için hidrojen (H_2) ve uçucu organik bileşik (VOC) testleri gerçekleştirilmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmanın temel amacı, katkılı-katkısız TiO_2 nanoyapı tabanlı H_2 ve uçucu organik bileşik (VOC) sensörleri geliştirmektir. Temel sensör parametrelerinden olan sensör cevabını artırmaya yönelik ve özellikle düşük sıcaklıklarda çalışan gaz sensörlerinin üretimi için katkılı ve katkısız TiO_2 nanoyapıların üretimi, fiziksel ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır.

Son yıllarda nano-ölçekli malzemelerin sentezi büyük ilgi uyandırmıştır [5]. Fonksiyonel nanoaygıtlar için en cazip malzeme sınıfı yarıiletken metal oksitlerdir. Yarıiletken metal oksit nanotüplerin, nanotellerin ve nano çubukların sentezi için çeşitli yöntemler vardır [6]-[10]. Bu malzemelerle nano aygıt fonksiyonelliği, değişik uygulamaların yanı sıra biyolojik ve kimyasal algılamada da gösterilmiştir [11]. Bu malzemeler arasında özellikle titanyum dioksit (TiO_2) nano aygıt uygulamaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksit nanotüpler, nano teller ve nano çubuklar yüksek yüzey/hacim oranından dolayı duyarlıkta belirli bir artışa neden olmaktadır.

Küçük ortamlarda H_2 ve VOC gibi gazlara maruz kalınması oldukça tehlikeli olduğundan erken tespit edilmesi son derece önemlidir. Düşük konsantrasyonlarda gazların algılanmasında yeni geliştirilmiş sensörlere gereksinim duyulmaktadır. Yaptığımız literatür araştırmaları sonucu TiO_2 nanotüp, nanoçubuk ve nanotel yapıları, ince film ve bulk tipi yapılarına oranla daha üstün sensör özellikleri taşımaktadır.

Metal oksitlerin gaz algılama özelliklerinin (seçicilik, duyarlık ve kararlılık) çeşitli katkı maddeleri ile artırıldığı literatürde bulunan ince ve kalın film tipi çalışmalarda hemen göze çarpmaktadır. Katkılı ve katkısız metal oksit nanoyapılar üzerine yapılan çalışmalarda genel olarak sentez çalışmalarına odaklanılmıştır. Böylece literatürde katkılı ve katkısız metal oksit nanoyapılı gaz sensörleri konusundaki çalışmaların sınırlı sayıda olduğu tespit edilmiştir. Bu tez, ülke içinde bu konuda bir başlangıç olacaktır. Ayrıca temel bilim boyutunun yanı sıra sensör teknolojilerinin geliştirilmesini de içermektedir.

Gaz bulunan ortamlarda işlem görebilme kabiliyetleriyle nanoyapılı metal oksit gaz sensörleri, yüksek duyarlılıkta algılama ve güvenilirlik konusunda o metal oksitin ince filmlerine göre daha üstündür. Yüksek duyarlılığı elde etmek için ince film gaz sensörleri sıklıkla yüksek sıcaklıklarda çalıştırılır. Bu durum, ince film

sensör tasarımının karmaşıklığını ve güç tüketimini artıracak olan sıcaklık kontrol ünitesinin de gerekliliğini ortaya koyar. Aksine, katkılı-katkısız TiO₂ nanotüp, nanoçubuk veya nanotel esaslı gaz sensörlerinin, oda sıcaklığında da yüksek duyarlığa sahip olacağı öngörülmektedir.

Düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyonlara kadar gazlara duyarlı düşük maliyetli ve düşük güç tüketimli gaz sensörlerinin üretimi için;

- TiO₂ nanotüp, nanotel ve nanoçubuklar farklı yöntemlerle kontrollü bir şekilde üretilmiştir. Kullanılan yöntemler: anodizasyon ve hidrotermal yöntemleridir. Üretilen bu nanoyapılar yapısal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

- TiO₂ nanotüp, nanotel ve nanoçubuklar gaz algılamayı iyileştirecek malzemeler ile katkılanmıştır. Kullanılan yöntemler: katodizasyon, hidrotermal ve CVD yöntemleridir. Üretilen bu nanoyapılar yapısal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

- Sensör aygıtı üretimi için üretilen katkılı-katkısız TiO₂ nanoyapılı malzemelerin üzerine uygun metaller; (altın (Au), gümüş (Ag)) kaplanmıştır.

- Üretilen sensörlerin, H₂ ve VOC gazları için sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak testleri yapılmıştır.

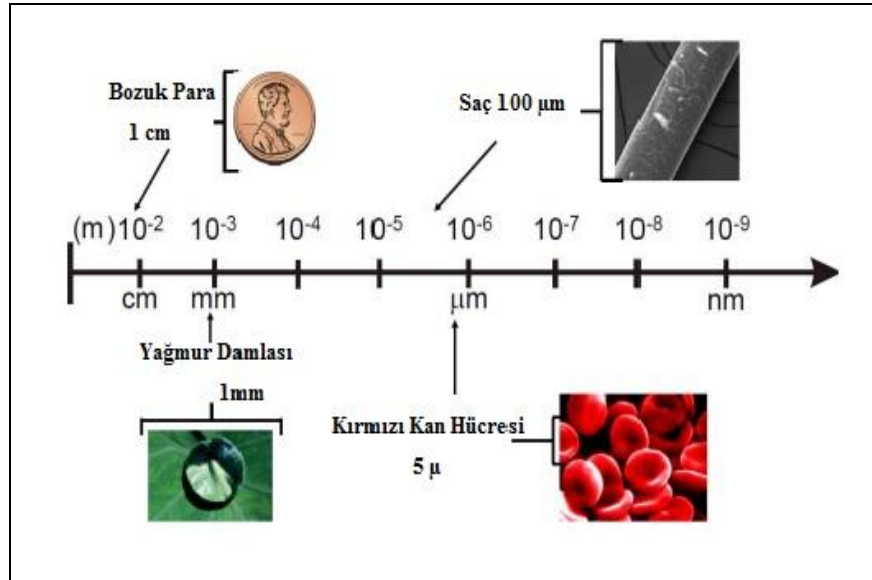
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji ve Önemi

Nanobilim; fizik, kimya gibi birden fazla bilimi kapsayan disiplinler arası bir bilim dalıdır. Bu disiplinler arasına malzeme mühendisliği, biyoloji ve biyokimya gibi alanlar da dâhil olmaya başlamıştır. Nanobilimin uygulamaya dökülmüş haline nanoteknoloji denmektedir.

Bilim insanları on yıllardır nanobilim üzerine çalışmalar yapmasına rağmen bu konudaki teknolojik gelişmeler ancak yirminci yüz yılın ikinci yarısından sonra ortaya çıkmış ve nano boyutta malzemeler geliştirilebilmiştir. Bu gelişmelerden sonra nanoteknoloji bilimsel bir alan olarak şekillenmeye başlamıştır.

Bir nanometre (nm) bir milimetrenin milyonda birine eşit bir uzunluk birimidir ve 10^{-9} m' ye karşılık gelir [12]. Şekil 2.1' de yaşıntımızda yer alan nano boyutlardaki örnekler yer verilmiştir. Nano skalasında yapılan karşılaştırmada görüldüğü gibi bir saç telinin 80000 nm, bir kırmızı kan hücresinin yaklaşık 7000 nm olduğu gözlenmektedir [13].



Şekil 2.1: Nano skalası karşılaştırma.

Nanoteknoloji en genel tanımıyla maddenin atomik, moleküler ve makro moleküler boyutlarda kontrol edilmesi ve kullanılmasıdır. Büyük malzemeler (etrafta gözle görülebilen maddeler) sürekli fiziksel özellikler göstermektedir. Mikron

seviyesindeki malzemeler de aynı şekildedir ancak nano boyuttaki malzemeler için durum biraz daha farklıdır. Bu malzemelerin özelliklerinden bahsederken klasik fizik esasları yerine kuantum mekaniği esaslarından faydalanılmaktadır [14]-[15]. Aynı madde (örneğin altın) nano ve makro boyuttaki durumlarında farklı özelliklere sahip olabilmektedir (örneğin optik, mekanik ve elektriksel).

Nanoteknolojinin tarihi, ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından 1959 yılında Amerikan Fizik Topluluğu' nun Kalifornia Teknik Üniversitesi' nde düzenlediği buluşmada yaptığı konuşmaya dayanmaktadır [16]. Feynman atomik boyutlarda madde üretebilecek kadar küçük cihazların tasarlanabileceğini iddia etmiştir. Ayrıca küçük boyutlarda yerçekimi gibi kanunlarının öneminin azalacağını, Van der Waals gibi mikro düzeydeki zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini ifade etmiştir. Feynman bu çalışmalarından sonra 1965 yılında Nobel Fizik Ödülü' ne layık görülmüştür.

1974 yılında Torio Taniguchi ilk defa 'nanoteknoloji' tanımını kullanmıştır. 1974' de yayınlanan bir makalede [17]. Taniguchi' nin tanımı şöyledir: "Nanoteknoloji' genel olarak malzemelerin atomik ya da moleküler boyutta işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır."

Eric Drexler 1980' lerde yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom dizerek oluşturan nanorobotların varolabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. 1986' da yayınlanan bu kitap ilk nanoteknoloji kitabıdır.

1985 yılında Kroto ve ekibi tarafından Fullerenler keşfedilmiştir. Ardından 1990' larda nanoteknoloji hızla gelişmeye başlamıştır. 1990' da ilk akademik nanoteknoloji dergisi yayınlamıştır. 1993 yılında ilk Feynman bilim ödülü verilmiştir. 2000 yılında Bill Clinton Amerika'da Ulusal Nanoteknoloji Girişimi'ni başlatmıştır. Gelişmiş ülkeler nanobilim ve nanoteknoloji araştırmaları için son yıllarda önemli bütçeler ayırmaya başlamış ve bu alanda önemli gelişmelere imza atmışlardır.

Önemli ekonomik ve bilimsel etkileri olacağına inanılan nanoteknoloji sektörü, uzay mühendisliği ve nanoelektrik alanlarından çevre iyileştirme ve sağlık alanına kadar değişik disiplinlerle ilişki halindedir. Nanoteknoloji sayesinde mühendislik alanında kullanılan yeni nanomateryallerin tasarımı ve geliştirilmesi yararlı fiziko-kimyasal özellikler sunduğu için endüstriye önemli bir temel oluşturmuştur [18].

Günümüzde birçok sektörde devrim niteliğinde bir potansiyele sahip olan ve heyecan verici bir hızla gelişen nanoteknoloji başka bir ifadeyle, çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, düzenlenmesi ve tasarlanması olarak tanımlanmaktadır. Bugün bilim adamları bu nano-ölçekteki olguları ve yöntemleri öğrenmeye ve kendi kendini çoğaltabilen, denetleyebilen, kontrol edebilen, onarabilen araçlar, malzemeler ve yapılar oluşturmaya çalışmaktadırlar.

Nanoteknoloji ayrıca, nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel malzemelerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesini amaçlayan disiplinlerarası bir bilim dalıdır. Nanoteknolojinin günümüzde diğer bilim dallarına sağladığı avantajlar ve bunu takiben hemen hemen her alanda hızlı bir ilerlemenin kaydedilmesi sonucunda, bilim ve teknolojiye yeni ufuklar açılmaya başlamıştır [19].

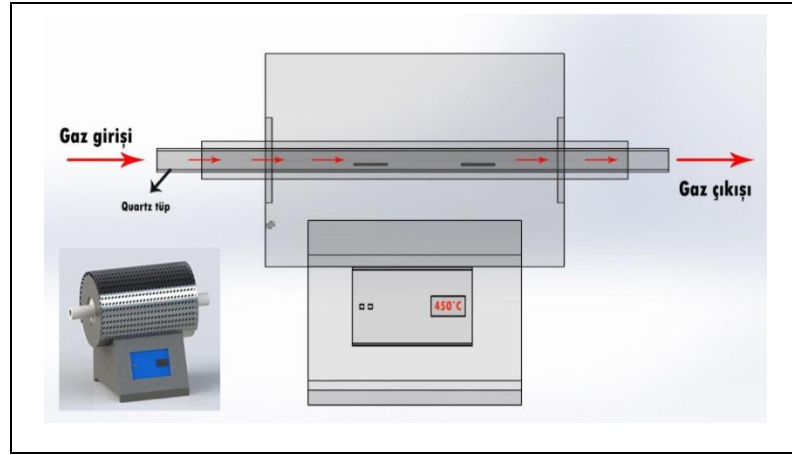
2.2. Nanomalzeme Sentezleme Yöntemleri

Metal oksit malzemeler, yüzeylerinde bulunan oksijen boşluklarından kaynaklanan doğal kusurlardan ötürü ortamdaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlere karşı oldukça hassas davranışlar göstermektedir. Nanoteknolojinin cihaz ve malzeme üretiminde göstermiş olduğu eşsiz özelliklerin öneminin kavranması ile nanoyapılı malzeme üretimi konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda nanoyapılı metal oksit alanındaki çalışmaların sayısında artış yaşanmaktadır. Nanotel, nanotüp ve nanoçubuk gibi pek çok şekilde metal oksit nanoyapılar üretilmiştir. Metal oksit nanoyapıların üretimi konusunda üzerinde en çok yoğunlaşılan üretim yöntemleri kimyasal buhar depolama, hidrotermal işlem, kalıp yardımcı büyüme ve anodizasyon işlemlerinden oluşmaktadır.

- **Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi**

Kimyasal buhar depolama yöntemi, ilk olarak silisyum nanotellerin [20] büyütülmesi ile Wagner ve Ellis tarafından önerilmiştir. Esas olarak bu yöntem, çekirdeklenme tohumları gibi metal nanodemet ve nanaoparçacıkları kullanan katalizör yardımcı büyüme işlemidir. Çekirdeklenme tohumları; arayüz enerjisini, büyüme yönünü ve bir boyutlu nanoyapının çapını belirler. Bu nedenle, katalizörün seçimi çok önemlidir. Bir boyutlu metal oksit büyümesi sırasında, katalizör ve metal

kaynağı içeren sıvı alaşım damlacığı tarafından nanoyapının büyüme işlemi başlatılır. Sıvı damlacığı, metal kaynak ile aşırı doygunluğa ulaştığı zaman çökelme meydana gelir. Oksijen akışı altında bir boyutlu metal oksit kristal meydana getirilir [21]. Kristal, en düşük atomik çökelme enerjisine tekabül eden kristalografik yönde büyür. MgO [22], CdO [23], TiO₂[24], SnO₂[25], In₂O₃[26], Ga₂O₃[27] gibi metal oksit nanotellerin çoğunluğu katalizör yardımıyla üretilmiştir. CVD sisteminin şematik görünümü şekil 2.2’ de verilmiştir. Belirli bir sıcaklık ve süre gerektiren işlemten sonra metal oksit nanoyapılar elde edilir [28].



Şekil 2.2: CVD sisteminin şematik görünümü.

- Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez, yüksek basınç altındaki sıcak sulu çözelti içerisinde tek kristal üretim yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Çözücü olarak su yerine diğer çözücüler (etanol, etilen glikol... vb.) kullanıldığında ise solvotermal ismini almaktadır. Kristalin büyümesi için sentez esnasında sıcaklık yüksek olduğundan buharlaşmanın sebep olduğu su kaybı ve konsantrasyonun değişimini engellemek ve teflon beher içindeki basıncı yüksek tutabilmek için şekil 2.3’ te görüldüğü gibi ağzı kapatılabilen metal koruyucu bir kap kullanılmaktadır.

Beher içindeki konsantrasyonun korunmasının yanında yüksek sıcaklığın etkisi ile sulu çözeltide bulunan maddelerin yoğunlaşması ve bir kristal halinde büyümesi sağlanmaktadır. Bu özelliğinden ötürü tek kristal yapıya sahip maddelerin üretilmesinde oldukça başarılı bir yöntemdir. Hidrotermal işlemde, kapalı bir beher içinde uygun sıcaklık, basınç ve konsantrasyon miktarları belirlenerek bir altlık üzerinde büyütülmektedir. Nanoyapıların altlık üzerinde homojen bir dağılıma sahip

ve düzgün morfolojik yapıda üretilmesi için tohumlama katmanı (seed layer) kullanılmaktadır. Bu ince film tabakasının kristal yapısı, oluşacak olan yapıyı büyük ölçüde etkilemektedir. Bununla birlikte hidrotermal yöntem ile üretilmek istenilen metal oksit nanoyapıların katkılanması için sulu çözelti içerisine katkılanmak istenilen maddenin sülfat, nitrat, vb. tuzları değişik konsantrasyonlarda ilave edilerek katkılı metal oksit nanoyapılar elde edilmektedir [29]-[31].

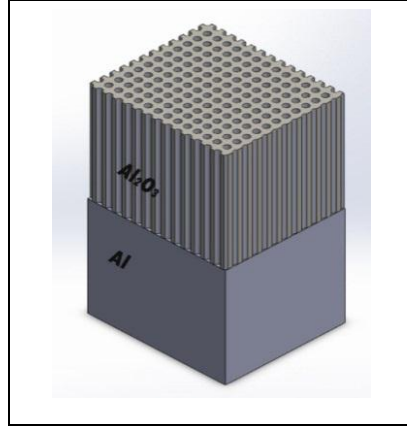


Şekil 2.3: Hidrotermal yöntemi tanıtan şematik gösterim.

- Nanokalıpla Büyütme Yöntemi

Metal oksit nanotellerin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, daha ucuz ve basit bir şekilde elde edilmesi için ideal bir yöntemdir. Bu yöntemde, metal oksit nanoyapıların çapları kalıbı oluşturan nanogözeneklerin çapına bağlı olarak değişirken boyları ise depozisyon sırasındaki birkaç parametreye bağlıdır. Genellikle metal oksit nanoyapıların üretilmesi işleminde kalıp olarak kendinden düzenli altıgen yapıya sahip nanogözenekli anodik alüminyum oksit (AAO) kullanılmaktadır [32]. Kullanılan kalıptaki nanogözeneklerin çapları, anodizasyon voltajına ve kullanılan elektrolite çok bağlıdır. Bu bağlılık neticesinde metal oksit nanoyapıların çaplarında rahatlıkla kontrol edilebilmektedir. Bunun yanı sıra nanogözenekli kalıp içinde homojen bir dağılıma sahip ve geniş alanlara yayılan dikey dizilimli metal oksit nanoyapıların oluşturulması için elektrokimyasal depolama işlemi kullanılmaktadır. Elektrokimyasal işlem sırasında elde edilmek istenen nanoyapıya ait elektrolite elektrik alan uygulanması ile elektrolit içindeki iyonların hareket etmeleri kolaylaşır ve nanogözeneklerin tamamen doldurulması sağlanmaktadır [28].

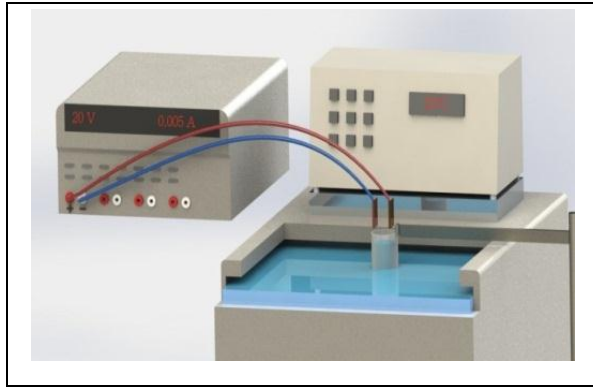
AAO yapılı bir kalıbın şematik görünümü Şekil 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2.4: AAO nanokalibın şematik görünümü.

- Anodizasyon Yöntemi

Anodizasyon, metalik yüzeyler üzerinde koruyucu veya dekoratif bir film oluşturmak için kullanılan elektrolitik bir işlemdir. Herhangi bir metal yüzey üzerindeki oksit tabakasının yoğunluğu ve kalınlığı, anodizasyon süresi, uygulanan potansiyel, anodizasyon zamanı, vb. değişkenler yardımıyla artırılabilir. Anodize edilen iletken bir madde, dc güç kaynağının pozitif ucuna bağlanır, yani anot hale getirilir ve çözelti içerisine daldırılır. Katot olarak da genel olarak platin veya karbon elektrotları kullanılır. Güç uygulandığında elektronlar, çözeltilen pozitif elektrotta (anot) geçer. Böylece seçilen çözeltiliye göre iletken üzerinde bir yapı oluşmaya başlar. Dış parametreler (potansiyel, süre, sıcaklık, çözelti türü, derişimi ve pH) değiştirilerek istenilen yapılar büyütülebilir [33]. Ti metali için anodizasyon şeması aşağıda verilmiştir (şekil 2.5).



Şekil 2.5: Titanyumun anodizasyonu için şematik gösterim.

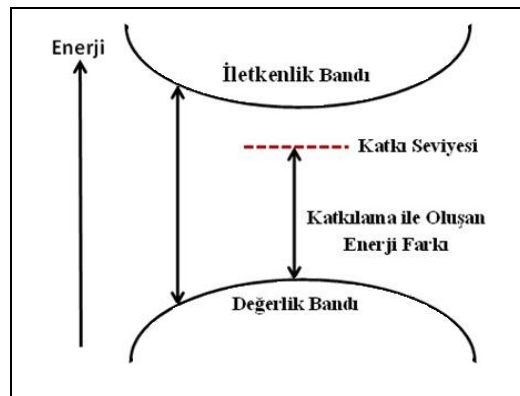
2.3. Katkılama ve Önemi

Katkılama sözcüğü, literatürde pek çok anlama gelmektedir. Bilimler arası farklılık gösteren bu ifadenin, yükleme (loading), katkılama (doping) veya alaşımlama (alloying) anlamlarına geldiği yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır.

Katkılı TiO_2 filmler güneş ışığı hücrelerinde farklı tip eklemler oluşturmak, kapasitörlerde sızıntı akımını engellemek, gaz sensörlerinde hassasiyeti artırmak ve fotoelektroliz makineleri için elektrot sağlamak üzere saydam iletken oksit malzeme olarak kullanılmaktadır [34].

Katkılama; daha küçük bant aralığı, daha çok elektron ve boşluk oluşumu demektir. Şekil 2.6' da da görüldüğü gibi, bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş enerjisi, yarıiletken içindeki safsızlık veya katkı maddelerinin varlığıyla değişebilmektedir. Yarıiletken fizikinden bildiğimiz katkılama, esas metal oksitin katalizör matrisinin içinde yabancı katyonla birleşimini ifade etmektedir. Özellikle geçiş metal iyonlarının içinde bulunan geniş aralıktaki metal iyonları katkı maddesi olarak kullanılarak örneğin TiO_2 ' in foto katalitik tepkimesini artırabilmektedir.

Katkı maddeleri, kristal örgünün periyodikliğini kırmakta ve yerel enerji seviyelerini bozmaktadır. Bozulmalar genellikle bant aralığında duran kesikli enerji seviyeleriyle karakterize edilmektedir. Bu yüzden, bant aralığındaki yeni enerji seviyeleri, yarıiletken içine katkı maddeleri yerleştiğinde oluşmaktadır [35]. Eğer yeni oluşan seviyeler değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında ise daha düşük geçiş enerjisi gerekmektedir. Böylece yarıiletkende daha az enerji ile iletkenlik elektronu oluşturma kolay hale gelmektedir.



Şekil 2.6: Katkılama ile enerji band diyagramında oluşan azaltılmış enerji seviyesi.

2.4. Gaz Sensörleri

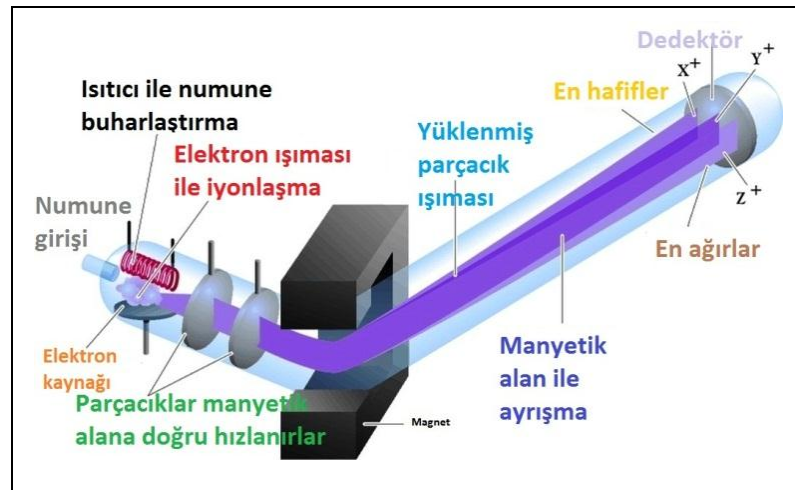
2.4.1. Tanımı

Sensör ya da algılayıcı, insanların çevrelerinde olup bitenleri duyu organlarıyla algılamasına benzer biçimde, makineler de sıcaklık, basınç, hız ve benzeri değerleri algılayıcıları vasıtasıyla algırlar. Gaz sensörleri, adından da anlaşılacağı üzere, herhangi bir ortamda gazın varlığını tespit eden cihazlardır. Amaç; herhangi bir ortamda güvenlik, sağlık, vb. durumlardan ötürü gazın varlığını tespit ederek uyarı (ses, ışık) mekanizmasını çalıştırarak önlem almaktır.

2.4.2. Türleri

- Spektroskopik Gaz Sensörü

Spektroskopik sistemler, hedef gazın moleküler kütle ya da titreşim spektrumunun doğrudan doğruya analizine dayanmaktadır. Bu sensörler, iyi bir hassasiyetle nicel olarak farklı gazların birleşimini ölçülebilmektedir [36]. Kütle kromatografisi, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve kütle spektrometresi (şekil 2.7) önemli gaz sensörü spektroskopik sistemleridir.

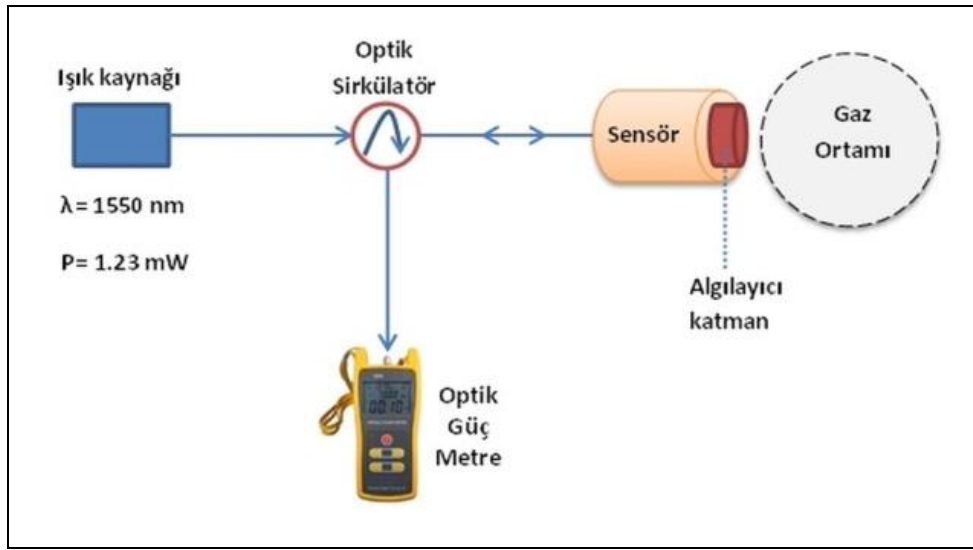


Şekil 2.7: Kütle spektroskopisinin çalışma prensibini anlatan şematik gösterimi.

- Optik Gaz Sensörü

Optik gaz sensörleri, hedef gazın ışık ile olan etkileşiminden sonra absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişimi ölçmektedir (şekil 2.8). Bu tür sensörlerde

monokromatik ışık kaynağı kullanılmaktadır. Gaz sensörleri, ince filmlerin optik absorpsiyonlarının değişimine göre CO, VOC ve H₂ gibi çeşitli gazların tespitini yapabilmektedir. Optik gaz sensörlerinin klasik elektrik gaz sensörlerine göre oldukça avantajları (yüksek hassasiyet, düşük sinyal gürültüsü ve yanıcı gazlarla uyumluluk gibi) bulunmaktadır [37]. Ancak, spektroskopik ve optik sistemler, ev tipi kullanım için pahalı, karmaşık, boyutları büyük olduğundan uygulaması güçtür. Bunlara ek olarak birçok analiz, numune hazırlama gerektirdiğinden gerçek zamanlı analiz yapmak zordur.



Şekil 2.8: Fiber optik VOC sensörün çalışma düzeneği.

• Katı-Hal Gaz Sensörü

Çeşitli prensiplere ve maddelere dayalı katı hal gaz sensörleri, ticari olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir [38]-[40]. Bu kadar çok tercih edilmesinin sebebi ise minyatürize etme kolaylığı, çok düşük konsantrasyonlarda yüksek hassasiyet (ppm ya da ppb mertebesinde) göstermesi ve ucuz olması gibi avantajlardır [40].

Katı-hal gaz sensörlerinin avantajları olmakla birlikte, sınırlı ölçüm doğruluğu ve tekrarlanabilirliği konusunda dezavantajları mevcuttur. Ancak nano teknolojinin hayatımıza girmesi ile birlikte katı hal gaz sensörlerinin performanslarını artırma, yeni nano malzemelerin üretimiyle daha kolay hale gelmiştir [41]-[43]. Bu durum katı hal gaz sensörlerinin, katı haldeki malzemenin yüzeyi ve gaz arasında tersinir bir etkileşim olmasını sağlar. Gaz/katı etkileşiminden salınan reaksiyon enerjisi ya da kapasitans, iş fonksiyonu, kütle ve optik gibi karakteristiklerde meydana gelen

değişim, gaz algılayıcı malzemenin iletkenlik/direnç değişimini sağlamaktadır [40]. Tablo 2.1, fiziksel değişimlere göre katı-gaz sensörü çeşitlerini ve uygulamalarını göstermektedir.

Tablo 2.1: Gaz algılama prensiplerine göre katı-hal gaz sensörü çeşitleri.

Cihazların Türü	Fiziksel Değişim
Yarıiletken gaz sensörleri	Elektriksel iletkenlik/direnç
Katalik gaz sensörleri: Seebeck etkisi, pellistors, semistors	Isı ya da sıcaklık
Elektrokimyasal gaz sensörleri (potansiyometrik veya amperometik)	Katı-hal elektrokimyasal hücrede elektromotor kuvvetinin ölçüsü, elektrik akımı
Alan etkili gaz sensörleri: diyot, transistör, kapasitör	İş fonksiyonu (elektrik polarizasyonu)
Piezoelektrik sensör: Kuars kristal terazi (QMB), akustik dalga yüzeyi (SAW), microcantilevers	Kütle

- Yarıiletken Gaz Sensörleri

Kimyasal direnç gaz sensörleri olarak da bilinen yarı iletken gaz sensörleri (SGS); SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , NiO , v.s. gibi tipik olarak yarı iletken metal oksit malzemelerden elde edilmektedir. Bu yarıiletken metal oksitler, kirletici gazlara karşı yüksek hassasiyet göstermenin yanı sıra, düşük fiyat, uygulama kolaylığı, küçük boyut ve gerçek zamanlı kontrol sistemlerindeki güvenli ölçümlerinden dolayı yarı iletken gaz sensörleri için en iyi adaylardır [44]. Aynı zamanda bu metal oksitler stokiyometrik olmayan bir yapıya sahiptir ve bu sayede, oksijen boşluklarından kaynaklanan serbest elektronlar, elektronik iletkenliğe katkı sağlamaktadır [45].

SGS ilk olarak Japonya’da ticarileştirilmiştir. Ancak kalay oksitin gazlar arasında özellikli ayırım yapamamasından dolayı uygulamaları sınırlı olmuştur. Algılanması gereken gazlar oksijen, yanıcı ve zehirli gazlar olmak üzere üç kategoriden oluşmaktadır. Bu gazları algılayabilmek için günümüzde daha özel algılayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Metal oksit yarı iletkenlerden hazırlanan SGS’nin etkisi, reaksiyonun gerçekleştiği oksit yüzeyine, sıcaklığa, yüzeyin katalitik özelliklerine, oksit yapının elektronik özelliklerine ve mikro yapısına bağlıdır [46].

2.4.3. Parametreler

Algılayıcı katman ve dönüştürücüden oluşan bir yapının gaz sensörü olarak uygulamada kullanılabilmesi ve verimliliğinin incelenmesi adına bir takım parametreler tanımlanmıştır. Yapılan tanımlamalar dönüştürücüden gelen sinyalin şiddeti, cevap süresi ve kararlılığı gibi karakteristik özelliklerin ortaya çıkarılmasını sağlamaktadır [47]-[48].

2.4.3.1. Duyarlılık (Sensitivity)

Duyarlılık, gaz ile etkileşen sensörün başlangıç ve bitiş sinyalleri arasındaki fark olarak nitelendirilmektedir. İletkenlik esaslı gaz sensörlerinde bu durum atmosfer veya bilinen herhangi bir ortamda bulunan sensörün iletkenliği ile gaz verildiğinde erişebildiği en yüksek değer arasındaki farktır. Sensör üretiminde gaza karşı gösterilen tepkinin (sensör sinyali) yüksek olması, istenen en uygun durumdur. Duyarlılık sensör yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşime bağlı olarak iki farklı şekilde hesaplanmaktadır. Sensör sinyalinin gaz ortamında artış göstermesi durumunda;

$$S = \frac{R_0}{R_{Gaz}} \quad (2.1)$$

Azalması durumunda ise;

$$S = \frac{R_{Gaz}}{R_0} \quad (2.2)$$

Burada S duyarlılık, R_0 sensör sinyalinin taşıyıcı gaz ortamı içerisindeki değeri, R_{Gaz} sensör sinyalinin gaz ile etkileşime geçmesi ile oluşan sensör sinyalidir. Sensör sinyalindeki değişimini veren ve sensör cevabı (sensor response) olarak adlandırılan matematiksel ifade aşağıdaki gibidir;

$$R_s(\%) = \left(\frac{R_{Gaz} - R_0}{R_0} \right) \quad (2.3)$$

2.4.3.2. Seçicilik (Selectivity)

Gaz sensörünün test edilmek istenen gaza karşı göstermiş olduğu duyarlılığın ortam içerisinde bulunabilecek diğer gazlara karşı göstermiş olduğu duyarlılığa olan oranına seçicilik denilmektedir. Seçicilik terimi, ortam içerisinde bulunan gazların ayırt edilebilme ölçüsüdür. Üretilen bir sensörün yalnızca bir gaza karşı tepki vermesi ya da başka bir ifade ile sinyal üretmesi istenen en uygun durumdur. Bu da genel olarak, gaz sensörü olarak kullanılan algılama tabakasının çeşitli yöntemlerle yapısı değiştirilerek mümkün olmaktadır.

2.4.3.3. Dayanıklılık

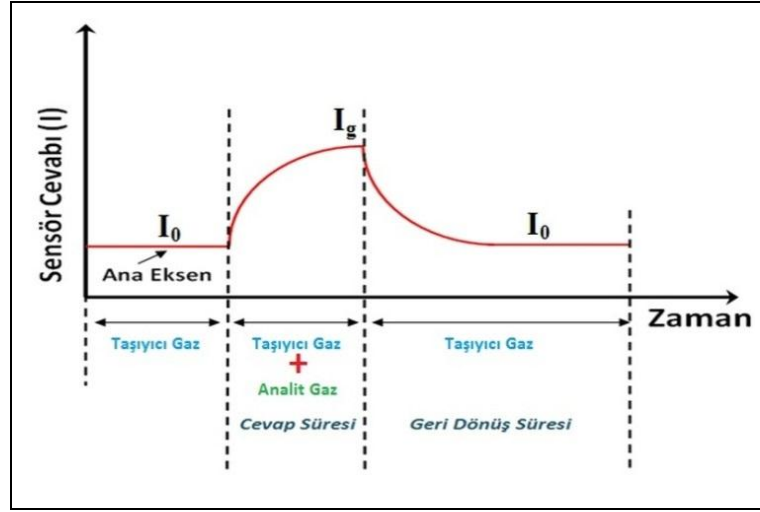
Sıcaklık, basınç, nem, titreşim, korozyon ve benzeri ortam koşullarından etkilenmeyerek kararlı yapısını ve ürettiği sinyallerde sapma oluşturmaması durumu olarak tanımlanmaktadır. Metal oksit malzemeler genel olarak sıcaklıktan etkilenmemekle birlikte birçoğu, yüksek çalışma sıcaklıklarında daha aktif çalışmaktadır.

2.4.3.4. Cevap ve Geri Dönüş Süresi

Cevap süresi, algılanmak istenen gazın, sensörün bulunduğu ortama gönderilmesiyle değişmeye başlayan sensör sinyalinin en yüksek seviyeye erişmesi için gerekli olan süre olarak tanımlanmaktadır. Sensör yüzeyinin gaz molekülleri tarafından işgal edilmesiyle birlikte sensör sinyalindeki değişim, belirli bir süre sonrasında sabit bir hale gelmeye diğer bir ifade ile doyuma erişmektedir. Doyum süresindeki zaman kaybını engellemek için cevap süresi olarak $t_{90\%}$ değeri tanımlanmaktadır. $t_{90\%}$ değeri sensör sinyalindeki değişimin %90'lık değerine ulaşması için gereken zaman dilimidir.

Geri dönüş süresi, sensörün bulunduğu ortamdaki test gazının kesilmesi ile birlikte değişim gösteren sensör sinyalinin, başlangıç konumuna diğer ifade ile ana eksene erişmesi için gereken süredir. Cevap süresinde olduğu gibi geri dönüş süresi için zaman kaybını engellemek için özel zaman dilimi belirlenmiştir. $t_{10\%}$, yıkama ya da sensör yüzeyinin gaz moleküllerinden arındırılması sırasında sensör sinyalinin başlangıç durumuna (test gazı verilmeden önceki durum, ana eksen) göre %10' luk

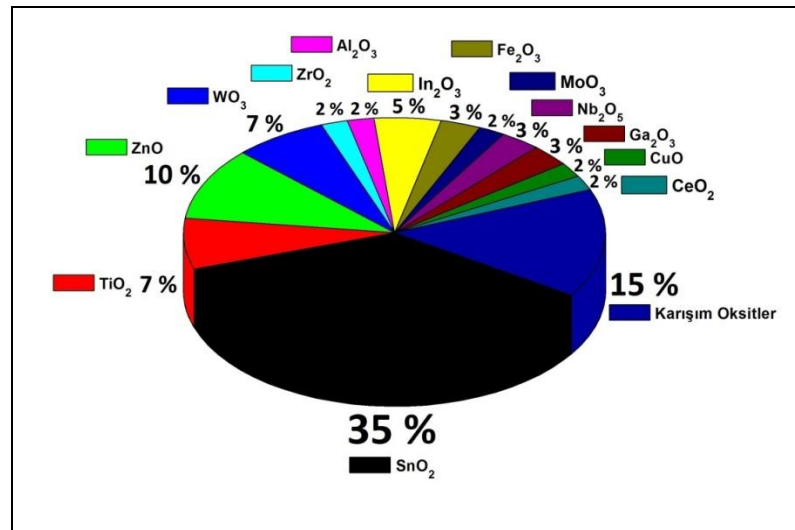
farkın gözlemlenmesi için gereken zaman dilimidir. Test edilen bir sensörden elde edilen ideal bir sinyalin şematik gösterimi şekil 2.9’ da verilmiştir.



Şekil 2.9: Sensör sinyali ve sinyal tanımlamalarının şematik gösterimi.

2.5. Metal Oksit Gaz Sensörleri

Şekil 2.10’ da farklı metal oksitlerin gaz sensör uygulamalarında kullanım yüzdeleri verilmiştir. Grafikten de anlaşılabileceği gibi kalay oksit (SnO_2), en yaygın kullanılan malzemedir. Kalay oksite yakın olmasa bile en yakın takip eden malzeme karışım oksitlerdir. Her malzemenin kendine has avantajları mevcuttur ve gaz sensör uygulamalarında bu avantajlar göz önünde bulundurularak seçim yapılmalıdır [49].

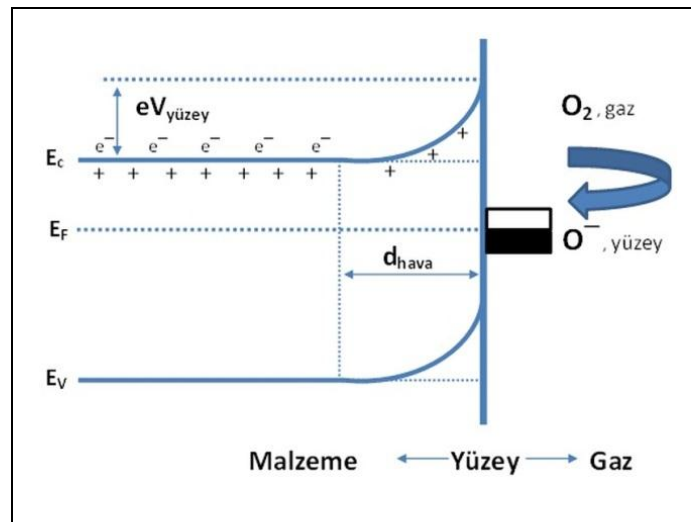


Şekil 2.10: Farklı metal oksitlerin gaz sensör uygulamalarında kullanım yüzdeleri.

2.5.1. Gaz Algılama Özellikleri

Seiyama ve ekibi [50] tarafından üretilen sensörün çalışma prensibi, oksijenle reaksiyonunun yanı sıra; yüzey ve tanecik sınırlarındaki oksit direncinin, gaz türlerinin tutunması ile kontrol edilmesine dayanmaktadır. Sırası ile yüzey alıcıları veya yüzey vericileri tarafından elektronların çıkarılması veya enjekte edilmesi, uzay yükünün üretimi veya çeşitliliği ile ilişkilendirilmiştir. Yarı iletken yüzey yakınındaki elektron konsantrasyonu, yüzey alıcı ve vericilerinin yoğunluğu ve yer işgali ile çeşitlilik göstermektedir. Gaz sensörlerinde yüzey yoğunluğunun bu durumu, yüzeyin gazlar ile reaksiyonuna bağlıdır.

Nemsiz bir ortamda veya oksijenin varlığında (örnek olarak sentetik havada) oksijen, metal oksit yüzeye iyon olarak tutunmaktadır. İyon olarak tutunabilen türler, Fermi seviyelerine göre göreceli enerji konumlarından dolayı elektron alıcısı olarak davranmaktadır (şekil 2.11). Sıcaklığa bağlı olarak oksijen, genellikle 420 K altında “ O_2^- ” iyonu olarak veya gaz sensörleri için genel çalışma sıcaklık aralığı olan 420 K ve 670 K arasında “ O^- ” iyonu olarak yüzeye tutunmaktadır. 670 K’ in üstünde ise “ O^{2-} ” iyonuna benzer bir yapısı oluşur [51]. Verici (donör) durumlardan yani saf oksijen boşluklarından gelen bu işlem için ihtiyaç duyulan elektronlar, E_c iletim bandından sökülüştür ve uzay-yük katmanını (d_{hava}) da denilen bir elektron-azaltım bölgesinde tutulmuştur [52]-[55].



Şekil 2.11: Yüzey bölgelerinde oksijen iyonlarının kimyasal olarak tutunması sonrası, bant yapısında meydana gelen değişim.

Negatif yüzey yüklerinin varlığı 0,5 ile 1 eV arasında, yüzey bariyerini ($eV_{\text{yüzey}}$) oluşturan bant bükülmesine (şekil 2.11) yol açar. Bant bükülmesinin boyu ($eV_{\text{yüzey}}$) ve derinliği (d_{hava}), emilen oksijenin türü ve miktarı tarafından belirlenen yüzey yüküne bağlıdır. Aynı zamanda d_{hava} , belirli verici yoğunluğu için yarıiletkenin karakteristiği olan Debye uzunluğu L_D ' ye bağlıdır.

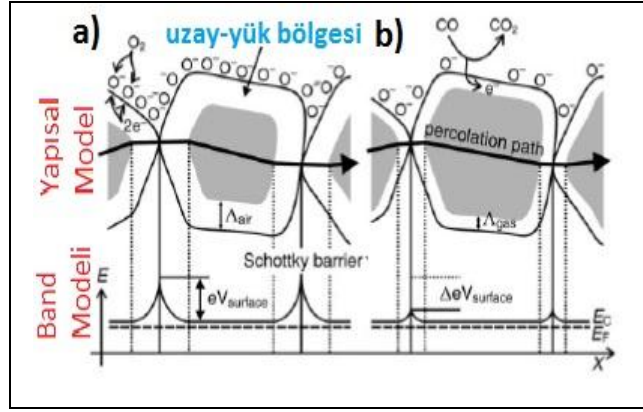
$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 n_d}} \quad (2.4)$$

Burada k_B Boltzman sabiti, ϵ dielektrik sabiti, ϵ_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği, T sıcaklık, e elektron yükü ve n_d tam iyonlaşmanın olduğu varsayılan verici yoğunluğuna tekabül eden taşıyıcı konsantrasyonudur. Örnek olarak, 523 K' de SnO_2 için L_D yaklaşık olarak 3 nm' dir, $\epsilon=13.5 \text{ Fm}^{-1}$, $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ve $n_d=3.6 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ [56]. Bu durum, yüzey kimyasında nemin dâhil edilmediği idealleştirilmiş olayları açıklar. Çünkü çevre şartları altında bulunan gerçek bir sistemin sensör çalışmasını, su formundaki hidroksil grupları etkileyebilir. Çok kristalli algılama malzemelerinde elektronik iletkenlik, tanecik bağlantı yolları üzerinden sızma yolları boyunca olur ve bu yüzden bitişik taneciklerin $eV_{\text{yüzey}}$ değerine bağlıdır. $eV_{\text{yüzey}}$, Schottky engelini temsil etmektedir. Algılama malzemesinin “G” iletkenliği şu şekilde yazılır;

$$G \approx \exp\left(\frac{-eV_{\text{yüzey}}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

CO gibi indirgeyici gazlar, tutunmuş oksijen türleri ile bağlanmış karbon grupları üzerinden reaksiyona girer ve sonunda CO_2 olarak bırakılır [57]. Böylece, indirgeyici gazın çok az miktarı bile tutunmuş oksijenin miktarını önemli ölçüde azaltır ve yüzeye tutunmuş elektronlar geri salınır. Sonuç olarak, Schottky engelinin kalınlığı azalmış olur ve bu da bütün algılama tabakasının iletkenliğinin artışı ile sonuçlanmaktadır (şekil 2.12). N tipi veya p tipi olarak sınıflandırılmış yarıiletken sensör malzemeleri, oksijenin kısmi basıncının azalması ile ya da oksijenin kısmi basıncına duyarlı gazlar ile etkileşmesi sonucu direncin değişmesi prensibine göre çalışmaktadır. Genel olarak birçok malzeme, oksijenin kısmi basıncının artması ile n

tipinden p tipi davranış biçimine dönüşmesine rağmen, yarıiletken malzemeler katı hal katkılama ile n tipi veya p tipi olabilirler. Buna karşılık birçok p tipi oksit, hava ile kolay bir şekilde oksijen örgü değişimine yatkınlığından dolayı göreceli olarak kararsızdır [58].



Şekil 2.12: Metal oksit yarıiletkenin iletkenliğini belirleyen tanecikler arası bağlantı bölgelerini gösteren yapı ve bant modeli. a) taşıyıcı gaz, b) analit gaz.

CO' in P_{CO} kısmi basıncındaki iletkenliğin kuvvet yasasına bağımlılığı, $G \approx [P_{CO}]^n$ olarak verilir ve burada n, algılama katmanının morfolojisine ve algılama malzemesinin hacimsel özelliklerine bağlıdır [59]. Bunun aksine, oksitleyici gazlar (NO_2 ya da O_3 gibi), fazladan yüzey durumlarını işgal edebilir. Böylece yarıiletkenden daha fazla elektron koparılmış olur ve bu da sırası ile uzay yük katmanının ve Schottky engelinin artışına yol açmaktadır. Bir başka deyişle oksitleyici gazların tutunması, algılama katmanının iletkenliğinin azalmasına yol açmaktadır.

Yarıiletkendeki direnç değişimini etkileyen diğer mekanizmalar oksijenden başka iyonların yüzeyde tutunması, ortamdaki nem değişimleri ya da tutunan oksijen ile birleşen su oluşumudur [60]. Bu son iki ilişkili mekanizma, birçok metal oksit tabanlı basınç sensörünün gelişiminin altında yatan prensiptir.

2.5.2. Oksijenin Tutunması

Oksitlerde, tüm yüzey stokiyometrisinin yüzey iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Oksijen boşlukları, yüzey iletkenliğini arttıran vericiler olarak davranırken tutunan oksijen iyonları, bağlanmış elektronlar olan yüzey alıcıları olarak davranır ve yüzey iletkenliğini azaltır. Yüzey reaksiyonları ile ilişkili birçok

oksijen türü vardır. Örgü alanına tutunmuş O^{2-} (O_{ads}^{2-}) ve örgü alanına bağlanmış O^{2-} (O_{lat}^{2-}) arasındaki enerji farkı yaklaşık olarak 2000 KJ/mol veya 20 eV, $1/2 O_{2gaz}$ ve $1/2 O_{2gaz}^-$ arasındaki enerji farkı ise yaklaşık olarak 140 KJ/mol veya 1,5 eV olduğu hesaplanmıştır [58]. Oda sıcaklığında gaz haldeki O_2 ile çevrili O_{2gaz}^- dengesine, reaksiyon ekzotermik olmasına rağmen yavaş yavaş ulaşılmaktadır. SnO₂ filmlerinde, sıcaklığın artması ile (2.6) reaksiyonunun meydana geldiği elektron paramanyetik rezonans (EPR) çalışmalarından anlaşılmaktadır [61]-[62].



Yaklaşık olarak 450 K üstünde O_{ads}^- iyonları baskın olarak bulunmaktadır. Benzer sonuçlar Hall Effect çalışmalarında ZnO için gösterilmiştir [63]. Sabit oksijen kapsamında geçişler, bant bükülmesi ve yüzey iletkenliği ile ilişkili olarak yüzey yük yoğunluğunda artışa neden olmaktadır. İletkenlik ölçümlerinden geçişlerin yavaş bir şekilde gerçekleştiği sonucu çıkarılmıştır. Böylece sensörlerin hızlı sıcaklık değişimleri, iletkenliğin değişimi ile takip edilir. Oksijen bölgesi, yeni dengeyi ayarlar ve tutunmuş oksijen başka bir cinse dönüşebilir.

O_{ads}^- 'nün reaktifliği yüksek ve O_{2ad}^- 'ninkinden fazladır. Fakat negatif yüklü türler tarafından kaplanma, uzay yük katmanından dolayı bant bükülmesi ile 10^{-2} - 10^{-3} değerine kadar sınırlandırılmıştır. O_{ads}^{2-} , bir anda reaksiyona giremediğinden veya oksijen tarafından tutulduğundan dolayı kararlı değildir ve örgünün Madelung potansiyeli tarafından kararlı bir halde tutulamaz. Oksitleme reaksiyonuna göre tutunmuş O_2^- ve O^- , tercihen C-C bağındaki elektronları ayıran “elektrofilik” türler olarak sınıflandırılır. Öte yandan yüzeydeki örgü ile bağlanmış O^{2-} iyonları, aktif hidrojen ve hidrokarbon molekülleri ile reaksiyona giren “nükleofilik” türlerdir [58].

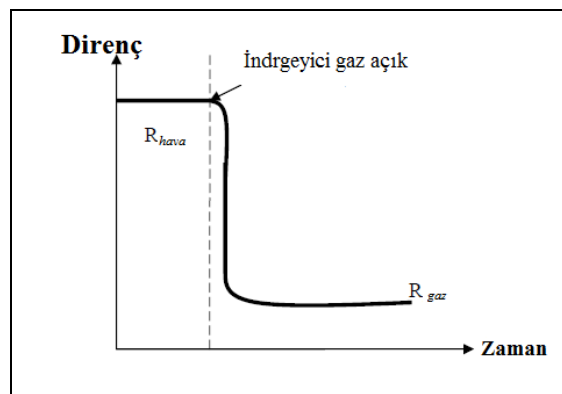
Yüzey boşlukları; vakumda ısıtma, kimyasal indirgeme ve bant aralığı ışınının fotolizi ile üretilmektedir. Tutunmuş oksijen türleri yalnızca gaz fazından değil, örgü alanlarından da meydana gelmektedir. Bu süreç, oksidin termal bozulmasında orta bir aşama olarak bilinmektedir. Bu boşlukların ve tutunmuş türlerin bir arada bulunması olarak farz edilebilir. Bu, yüzey alıcı ve vericilerinin bazı yerlerini doldurma anlamına da gelmektedir. ZnO kristallerinin temiz olarak ayrılmış yüzeyindeki fotolizden sonra, boşlukların oda sıcaklığında oksijen gazı ortamı ile

tekrar doldurulmadığı bulunmuştur [64]. Yüzey iletkenliği, sadece vericilerin tutunmuş alıcılar ile dengelenmesiyle azalmaktadır. Yüzeydeki örgünün onarılması için yüksek sıcaklık ve yeterli oksijen basıncı gerekmektedir [58].

Gaz sensörünün oksit katmanında, oksijen boşlukları indirgeyici gazların oksitlemesi ile de oluşturulmaktadır. Hızlı bir iyileştirme sürecinin olmadığı çalışma sıcaklığında, yüksek yük yoğunluğundan dolayı yalnızca oksijenin kimyasal tutunması artmaktadır. Bu şekilde oksit yüzeyi, oksijen iyonlarının tutunması ile dengelenmiş yüzeyde artan verici konsantrasyonu ile modifiye edilmektedir.

2.5.3. Algılama özellikleri

Şekil 2.13’ te n tipi gaz sensörünün geçici tepkisi gösterilmektedir. Algılanabilen indirgeyici bir gaz n tipi algılama sistemine uygulandığı zaman, gaz sensörünün elektriksel direnci azalmakta ve ardından düşük dirençte sabit hale gelmektedir. Bu olayı tanımlamak için kullanılan en önemli etkenler duyarlılık (sensitivity), seçicilik (selectivity), dayanıklılık ve algılama süresidir. Yukarıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılan bu kavramlardan özetle seçicilik; birçok gaz arasından belirli bir gaza karşı sensörün tepki verme yeteneğidir. Tepki süresi, algılanacak gaz uygulandığında, gaz sensörünün başlangıç durumundan yeni durumuna değişiminin ne kadar süreceğini ölçmektedir. İdeal bir gaz sensörü yüksek hassasiyete, yüksek seçiciliğe ve hızlı tepki süresine sahip olmalıdır.



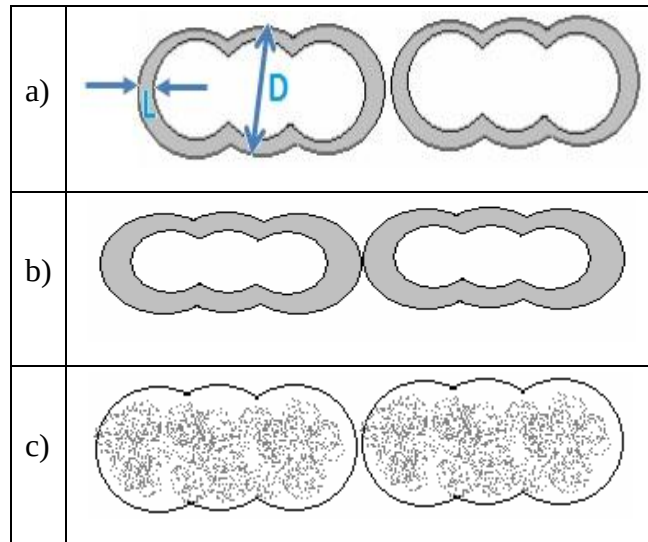
Şekil 2.13: n tipi gaz sensörünün indirgeyici gaza cevabı.

Yarıiletken gaz sensörünün gelişimi için birçok etkene odaklanmak gerekmektedir. Şimdiye kadar yüzey kimyasal süreçleri iyi bir şekilde incelenmiştir, fakat süreçleri ilgilendiren dönüştürücü fonksiyonu büyük olasılıkla çok kristalli

elementlerin karmaşıklığından dolayı çok fazla incelenememiştir. Genel olarak, sonrasındaki temel hususlar yarıiletken gaz sensörünün algılama özelliklerini etkileyecektir.

- Metal oksidin parçacık boyutu:

Birçok deney [43], [65]-[68] göstermiştir ki gaz duyarlılığı, yarıiletken metal oksidin tane boyutu (grain size: D), uzay yük katmanının kalınlığından (L) karşılaştırılabilecek kadar küçük veya iki kat daha küçük olduğu zaman güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu olayı açıklamak için Yamazoe ve ekibi çok sayıda boyundan (neck) ve az sayıda tane sınır temas noktalarından (grain boundary contacts) oluşan şekil 2.14' de gösterilen bir model tasvir etmişlerdir [65]. Bu üç durum, D ve $2L$ ' nin büyüklüğüne göre farklılaşmaktadır.



Şekil 2.14: Parçacık büyüklüğünü kontrol etkisi için modelleme. a) $D \gg 2L$ (parçacık sınır kontrolü), b) $D \geq 2L$ (boyun kontrolü) ve c) $D < 2L$ (parçacık kontrolü).

Şekil 2.14a' da, boyunlar boyunca elektron kanalları, zincirin elektriksel direncini kontrol etmek için çok geniştir. Tanecik sınır bağlantılarındaki direnç, tüm direnci belirlemektedir ki bu da D ' den bağımsız gaz hassasiyetinden olmaktadır. $D \cong 2L$ olduğunda her kanal, elektron iletimine direnç gösterebilecek kadar dardır. Boyunlar, tanecik sınır bağlantılarından daha fazla sayıda olduğu için dirençleri, bütün elementin direncini belirlemektedir ki bu da boyun boyutuna bağlı gaz duyarlılığına neden olmaktadır. $D \ll 2L$ olduğunda ise her metal oksit parçacık, uzay

yük bölgesinin tümünü kapsamaktadır. Bu koşullar altında, parçacığın içerisinde herhangi bir yerdeki elektron taşınması, yüzey etkisine duyarlı hale gelmektedir. Parçacığın içindeki belirli bir öz direnç, her bir boyundakinden daha küçük olmasına rağmen, her parçacığın katkıda bulunduğu direnç artabilir ve sonunda D yeterince küçük olduğu zaman her bir boyunun etkilediği sınırı aşar. Her bir partikülün dış tarafı, gazlara karşı iç tarafından daha duyarlı olacağından tüm elektriksel direnç ve gaz hassasiyeti, yeterli küçüklükteki D' de partiküllerin kendileri tarafından kontrol edilecektir.

Alternatif olarak partikül boyutunun gaz sensörünün duyarlılığına etkisi, partikül boyutu azaldığı zaman yarıiletken oksidin yüzey alanındaki artış ile de açıklanabilmektedir. Yarıiletken oksitlerin gaz algılama özellikleri, hedef gaz molekülleri ve aktif yüzey alanları arasındaki yüzey reaksiyonlarından meydana gelmektedir [58]. Bu açıklamadan yola çıkarak, yarıiletken sensörün yüzey reaksiyonları ile heterojen katalizörlerin yüzeylerindeki benzerlik kolaylıkla bulunabilmektedir. Yarıiletken oksidin yüksek yüzey alanı, hedef gaz molekülü ile reaksiyona girebilecek daha fazla aktif yüzey alanı (havada bulunan SnO_2 deki yüzey oksijen türleri gibi) anlamına gelmektedir ki bu da katalizörün yüksek aktifliği veya yarıiletken sensörün yüksek algılaması ile sonuçlanmaktadır.

Gaz sensörünün tepkisi metal oksit ile ortamdaki gaz molekülleri arasındaki yüzey reaksiyonuna bağlı olduğundan, nano boyutlu metal oksitler prensipte mikro kristal malzemelerle kıyaslandığında yüksek hacim yüzey oranından dolayı daha hızlı algılama ve daha kısa geri dönüş süresi olduğu kadar algılamada da bir artış sergilemesi beklenmektedir.

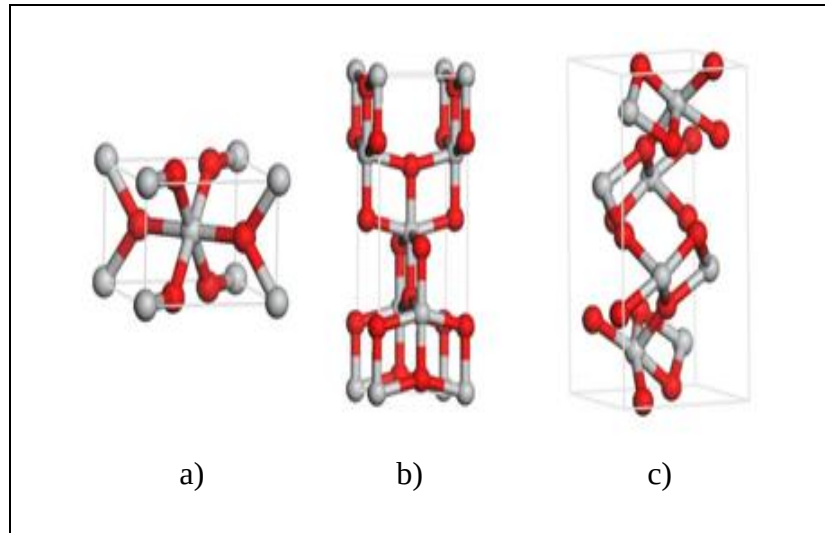
SnO_2 , 5-32 nm aralığında olduğu zaman, partikül yarı çapı D ve duyarlılık arasında güçlü bir bağlantı olduğu bulunmuştur [65]. Son zamanlarda Lu ve arkadaşları [69], 2-300 nm aralığındaki SnO_2 nanoparçacıkları için 500 ppm CO ' e karşı kıyaslanabilir bir ilişki ifade etmişler ve parçacık çapı 10 nm' den daha küçük olduğunda sensör sinyalinin sert bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir. WO_3 nanoparçacıkları için D, 25 nm' den daha küçük olduğu zaman 573 K' de 10 ppm NO_2 ve 200 ppm NO ' e karşı duyarlılık değerleri, $D > 35$ nm olduğundaki değerinden 3 ile 4 kat daha fazladır. Ansari ve çalışma arkadaşları, 12-80 nm aralığındaki MO_3 katkılı SnO_2 nanoparçacıklarını incelemişlerdir [70]. Bu sonuçlara benzer şekilde, oksitleyici gazların algılanması için büyüklüğe bağlı duyarlılık göstermesi beklenmiştir [71]. Gurlo ve ekibi [72] parçacık boyutu 50 nm' nin altında olan In_2O_3

nanokristallerinin 1 ppm NO₂' e karşı duyarlılığının arttığını gözlemlemişlerdir. Rothschild ve ekibi [73], 5 ve 80 nm aralığındaki parçacık boyutunun SnO₂' in algılanmasına etkisini araştırmışlardır ve gerçekleştirdikleri teorik inceleme yöntemleri ile sonuçlarını daha da doğrulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlar yüksek algılamanın 1/D ile orantılı olduğunu göstermiştir.

2.6. Algılayıcı Malzeme ve Analit

2.6.1. Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit (TiO₂) başlıca bilinen üç kristal yapı; rutil (tetragonal, a=b=4,584 Å, c=2,953 Å) anataz (tetragonal, a=b=3,782 Å, c=9,502 Å) ve brokit (ortorombik, a=5,436 Å, b=9,166 Å, c=5,135 Å) şeklinde sıralanabilir [74]. Şekil 2.15' de bu farklı kristal yapıdaki TiO₂ birim hücreleri verilmiştir. Her üç kristal yapıda da Ti atomları 6 bağ yapmakta ve O atomları 3 bağ yapmaktadır. TiO₂' nin anataz ve brokit fazı kararsız (metastabil) yapıdadır, ısı işlem ile faz değişimi gerçekleşmektedir [75]. Metastabil bu fazlar belli sıcaklıklara ısıtılarak rutil faza geçmektedirler. TiO₂ rutil fazı her sıcaklıkta stabil bir fazdır ve kararlı faz olarak bilinir. TiO₂ rutil fazının bant aralığı 3,06 eV [76] iken, anataz fazının bant aralığı 3,3 eV ve brokit fazının bant aralığı ise 3,5 eV [77] olarak bulunmuştur.

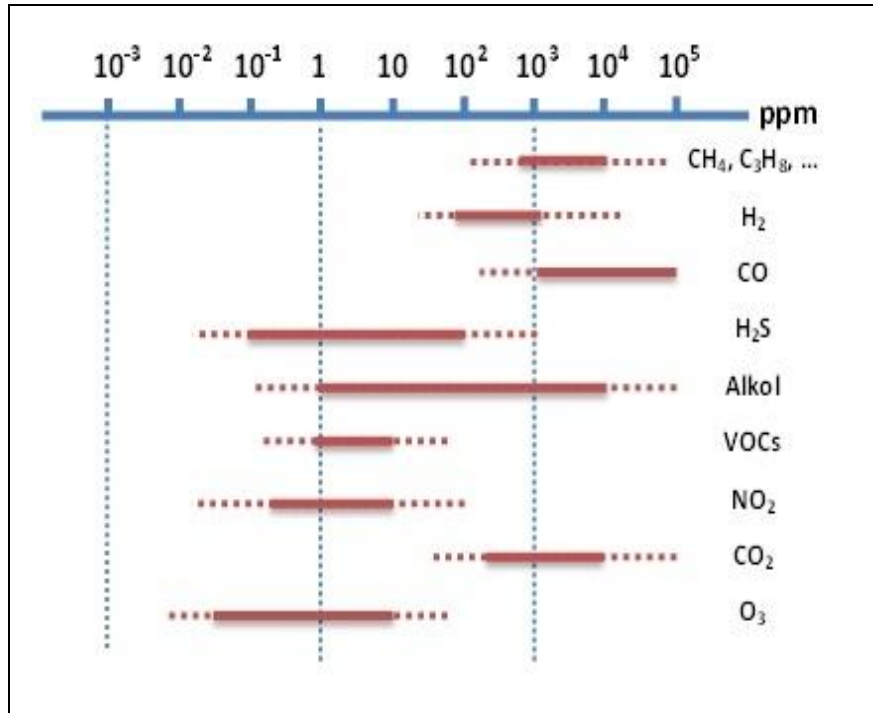


Şekil 2.15: Farklı kristal yapıları TiO₂ birim hücreleri. a) anataz, b) rutil ve c) brokit.

TiO₂; hidrojen üretimi ve saklamada, güneş pillerinde, foto katalizörlerde, elektro-katalizörlerde, sensörlerde, beyaz boyar maddelerde, korozyon korumalı kaplamalarda, kendi kendini temizleyebilen ve antibakteriyel yüzeylerde, şarj edilebilir pillerde, seramiklerin optik kaplamalarında ve elektrikli cihazlarda varistör olarak kullanılır [78]-[79]. TiO₂ özellikle dünyada en geniş çapta kullanılan beyaz boyar maddedir. TiO₂' nin en önemli işlevi boya maddesi olarak plastik, kâğıt, mürekkep, fiber, ilaç (hap ve tabletlerde), gıda ve kozmetik ürünlerinde; parlaklık, beyazlık ve donukluk sağlamasıdır.

2.6.2. Analit Gazlar

Atmosferde, canlılar için gerekli olan pek çok doğal ve kimyasal tür gazların yanı sıra, zararının da tespit edildiği yapay gazlar mevcuttur. Şekil 2.16' da bazı gaz bileşenlerinin risk oluşturabileceği konsantrasyon aralığı verilmiştir [80]. Oksijen ve nem gibi hayati öneme sahip gazların ortalama bir seviyede tutulması tavsiye edilirken, zararlı gazların kesinlikle bahsedilen seviyenin altında tutulmasına dikkat çekilmektedir.



Şekil 2.16: Bazı gaz bileşenlerinin risk oluşturabileceği konsantrasyon aralığı.

2.6.2.1. Hidrojen (H₂)

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 dönüştürülebilen hidrojen, geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Fosil yakıtların yanması sonucu CO gibi zehirli gazların oluşması söz konusu iken hidrojen, yanması sonucu su oluşan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır [81].

Dünyada giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenilir olarak her yere taşınabilen, taşınması esnasında az enerji kaybına uğrayan, ulaşım araçlarında ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim, hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950' lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaşım sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için uygun güç sağlayıcılarıdır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuştur [81].

2.6.2.2. Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)

Hava kirleticilerin önemli bir sınıfı olan uçucu organik bileşikler (VOCs), tüm kent ve sanayi merkezlerinde atmosferin alt seviyesinde yaygın olarak bulunmaktadır. VOC terimi, gazlar gibi atmosferde mevcut olan organik bileşikler anlamına gelir ancak normal şartlar altında sıcaklık ve basınçtan dolayı katı ve sıvı olabilirler.

VOC'un temel tanımı, oda sıcaklığında 760 torr (101.3 kPa)' dan daha fazla ve 1 torr (0,13 kPa)' dan daha az bir buhar basıncına sahip organik bileşiklerdir. Başka bir tarifle VOC, atmosferde bulunan karbon monoksit, karbon dioksit, karbonik asit, metalik karbit, karbonat ve amonyum karbonat gibi karbon içeren ve atmosferde fotokimyasal reaksiyonlara katılan maddelerdir [82].

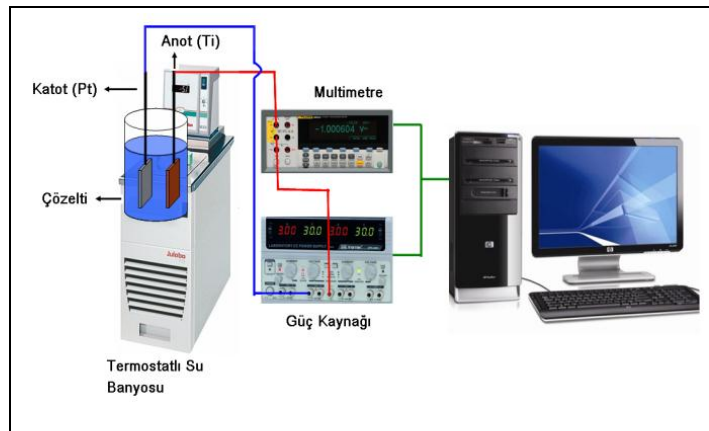
3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Katkısız TiO₂ Nanoyapıların Üretilmesi

Nanoölçekli katkısız TiO₂ yapılar farklı metotlarla üretilmiş ve gaz sensörlerinde algılayıcı katman olarak kullanılmışlardır. Yüzey alanının artması ile gaz moleküllerinin daha fazla yüzeyle etkileşmesini sağlamak amacıyla nanotüp, nanotel ve nanoçubuklar üretilmiştir.

3.1.1. TiO₂ Nanotüplerin Üretimi

TiO₂ nanotüpler, anodizasyon işlemi ile titanyum folyo ve titanyum film kaplı cam altlıklar üzerinde üretilmiştir. Anodizasyon işlemi, bir çözelti içerisinde elektrik alanının etkisi ile iyonların, anottaki elektrota ulaşmasını sağlamaktır. Anot kısmına bağlanan titanyum, anodizasyon işlemi boyunca oksitlenme ve delinme süreçlerine maruz kalmıştır. Bu süreç sonunda nanotüp şeklinde nanomalzeme sentezlenmiştir. Şekil 3.1’ de anodizasyon sisteminin şematik bir görünümü verilmiştir. Anodizasyon parametrelerini kontrol etmek için sirkülasyonlu (termostatlı) su banyosu (Julabo F32-MC) ve güç kaynağı (Laboratory DC Power Supply INSTEK-GPS 4303) cihazları kullanılmıştır. Anodizasyon sırasında geçen akımı kaydedebilmek için bilgisayar kontrollü olarak bir multimetre (8846A Fluke Digital Multimeter) kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi için Ti anot (+) ve Platinin katot (-) elektrotları kullanılmıştır.

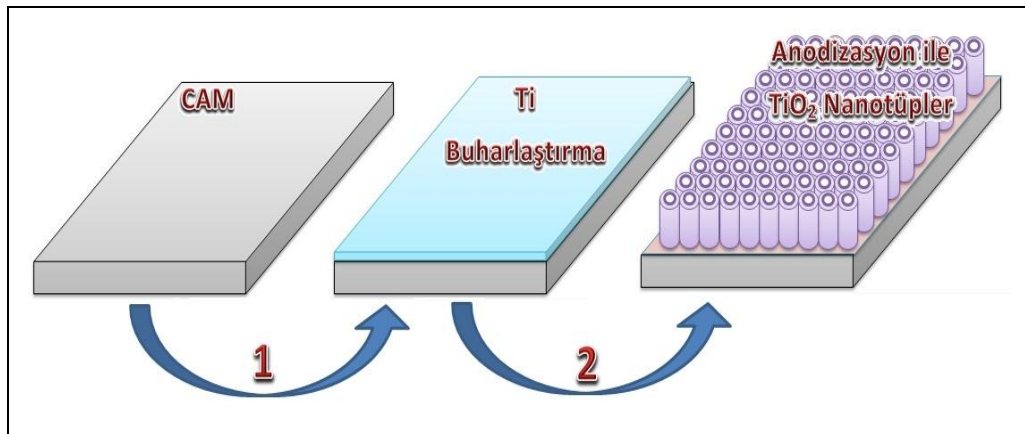


Şekil 3.1: Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi.

3.1.1.1. Titanyum Film Kullanarak TiO₂ Nanotüp Üretimi

Önceden temizlenmiş cam veya quartz üzerine ısı buharlaştırma yöntemi ile Ti ince film kaplanmıştır. Temizleme işlemi altlıkların 10' ar dakika ultrasonik banyoda sırasıyla deterjan (mikro 90), saf su, aseton, saf su, metanol ve saf su şeklinde yapılmıştır. Kullanılan saf su 18 MΩ dirence sahiptir. En son durulamadan sonra, altlıklar azot ile kurutulmuştur. Temizlenen altlıklar üzerine, altlık sıcaklığı 200 °C iken yaklaşık 1000 nm kalınlığında Ti ısı buharlaştırma sisteminde 9×10^{-6} mbar vakumda kaplanmıştır. Isı buharlaştırma sistemi olarak Leybold Univex 450 evaporator sistemi kullanılmıştır.

Ti ince film kaplamadan sonra 25x15 mm boyutlarında numuneler kesilerek anodizasyon yöntemi ile nanotüp üretiminde kullanılmıştır. Daha önceki tecrübelerimizden de istifade ederek TiO₂ nanotüp üretimi, kristal yapıya bağlı olarak incelenmiştir. Ağırlıkça % 0,5 sulu HF asit çözeltisi kullanılarak 0 °C' de 10 V potansiyel altında anodize edilerek elde edilen ince film TiO₂ nanotüpler, kristal yapıdaki farklılığı incelemek için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Literatürden edinilen bilgiler ışığında 300 °C' de tavlanan TiO₂ nanotüpler anataz kristal yapısına sahipken, 700 °C' dekiler rutil kristal yapısına sahip olmuştur. Bu kristal yapının gaz algılama üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu kısım ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılacaktır. İnce film kullanarak TiO₂ nanotüp üretiminin şematik bir gösterimi şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2: Ti ince film kullanarak TiO₂ nanotüp üretimi için şematik bir gösterimi.

3.1.1.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO₂ Nanotüp Üretimi

Daha önce Ti folyo kullanılarak sulu HF asit çözeltisi ile TiO₂ nanotüp üretimi için grubumuzda standart koşullar belirlenmişti [83]. Öncelikle ticari saflıktaki 0,25 mm kalınlıklı Ti folyo 25x15 mm boyutlarında olacak şekilde numuneler kesilmiştir. Kullandığımız Ti folyolar önceki çalışmalarda kullanılanlardan farklı olmakla beraber sadece alkol ile temizleme gereği duyulacak şekilde yüzeyi parlaktır. Aseton, izopropil alkol, metanol ile ultrasonik banyoda temizleme işlemi sonucu, Ti folyo numunelerin anodizasyon işlemine hazır hale getirilmiştir. Anodizasyon sıcaklığı 20 °C’ de termostatlı su banyosu ile sabit tutularak % 0,5’ lik sulu HF asit çözeltisi içerisinde 20 V sabit gerilim uygulanarak 30 dakikalık anodizasyon süresiyle ortalama 90 nm çaplı TiO₂ nanotüpler elde edilmiştir.

3.1.2. TiO₂ Nanotellerin Üretimi

TiO₂ nanoteller, titanyum folyo kullanılarak 3 aşamalı bir süreç sonucu elde edilmiştir. Öncelikle, yukarıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılan hidrotermal yöntemde, 1 M sulu sodyum hidroksit (NaOH) içerikli bir çözelti hazırlanarak içerisine titanyum metal parçaları (2 cm x 1 cm) yatay bir şekilde yerleştirilmiştir. Kapalı ve 220 °C’ de tutulan hidrotermal hücresi içerisinde başta çekirdeklenme ile başlayan süreç, zamanla nanotellerin oluşması ile sonuçlanmıştır. 4 saatlik işlem sonucunda nanoteller, sodyum (Na) iyonu ile birleşerek sodyum titanat (Na₂Ti₂O₅·H₂O) formda üretilmiştir. İkinci bir işlem olarak, üretilen nanoteller 0,6 M sulu hidroklorik (HCl) asit çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 1 saat süre ile bekletilmiştir ve sonucunda protonlanmış bititanat (H₂Ti₂O₅·H₂O) nanoteller oluşmuştur. Bu işlem sonucu Na iyonu ile H iyonu yer değiştirmiştir. Son olarak, 650 °C’ lik sıcaklıkta 2 saat boyunca normal hava ortamında tavlama işlemine maruz bırakılan nanoteller, H iyonununda yapıdan ayrılması sonucu saf TiO₂ yapıya ulaşmıştır [84].

3.1.3. TiO₂ Nanoçubukların Üretimi

TiO₂ çubuklar, flor katkılı kalay oksit (FTO) altlık üzerinde hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Kaynak olarak, Titanyum (IV) Bütoksit (C₁₆H₃₆O₄Ti) ya da

diğer bir adıyla Tetra Bütıl Titanat kullanılmıştır. Çözelti hazırlamak için 30:30:1 oranında HCl ÷ Deiyonize su ÷ Titanyum (IV) Bütoksit kullanılmıştır. Çözelti hazırlanırken sırası ile deiyonize su ve HCl karıştırıldıktan sonra titanyum kaynağı damla damla ilave edilmiştir ve bu esnada manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Önceden temizlenmiş FTO altlıklar, yaklaşık 100 ml hacminde teflon hücreye dik bir şekilde yerleştirildikten sonra hazırlanan Titanyum çözeltisi ilave edilmiştir. Sıcaklığı önceden 150 °C' ye ayarlanmış kapalı bir fırın içerisine yerleştirilen hidrotermal hücresi, 15 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda çıkarılan hidrotermal hücre oda sıcaklığına gelene kadar su içerisinde soğutulmuştur. Oda sıcaklığına ulaşan hücre açılarak içerisinden çıkarılan numuneler, saf su ile temizlenerek arkasından yüksek saflıkta kuru azot ile kurutulmuştur. Ayrıca bu denemeler farklı konsantrasyonlarda Titanyum kaynağı kullanılarak da tekrar edilmiştir. TiO₂ nanoçubuk üretimi için kullanılan deneysel parametreler aşağıda tablo olarak verilmiştir:

Tablo 3.1: TiO₂ nanoçubuk üretimi için çözelti parametreleri.

Titanyum (IV) Bütoksit (ml)	Deiyonize Su (ml)	HCl (ml)
0,25	30	30
0,5	30	30
1	30	30

3.2. Katkılı TiO₂ Nanoyapıların Üretilmesi

Katkılama işlemi için TiO₂ nanoyapılar içerisine farklı metotlarla farklı metaller dahil edilmeye çalışılmıştır. Bu süreçler esasında ya nanoyapılar direkt olarak katkılama işlemi ile beraber üretilmiş ya da nanoyapıların üretimi takibinde ikinci bir işlem uygulanarak katkılandırılmaya çalışılmıştır. Katkılandırma işlemi, gaz algılama özelliklerini iyileştirme ve daha olumlu sonuçlar elde etmek için uygulanmıştır. Bu nedenle seçilen metaller önem arz etmektedir. Paladyum (Pd), karbon (C), nikel (Ni) ve kobalt (Co) gibi metaller tercih edilmiştir. Bu metallerin

tozları ile değişik çözeltiler hazırlanmış ve farklı katkı oranlarında nanoyapılar içerisine dâhil edilmiştir.

3.2.1. Katkılı TiO₂ Nanotüplerin Üretimi

- Karbon (C)

TiO₂ nanotüplerin karbon (C) ile katkılandırılması işlemi iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi; katkısız olarak TiO₂ nanotüp üretmek için kullanılan hidroflorik (HF) asit çözeltisine belirli konsantrasyon ile karbon içerikli bir polimer olan polivinilalkol (PVA) ilave edilmiştir. Ağırlıkça % 0,5 sulu HF asit çözeltisi ile ağırlıkça % 0,5 sulu PVA çözeltisi karıştırılarak yeni bir çözelti elde edilmiştir. Anodizasyon koşulları, kıyas etmek kolay olsun diye katkısız üretimdeki ile eş tutulmuştur. Oda sıcaklığında, 20 V potansiyel altında, 45 dakika Ti folyonun anodizasyonu takibinde 500 °C’ de 3 saat boyunca yüksek saflıkta kuru hava ortamında tavlansak kristal yapıda karbon katkılı TiO₂ nanotüpler elde edilmiştir. Diğer üretim ise; önceden üretilmiş olan TiO₂ nanotüplerin, bir fırın içerisinde asetilen (C₂H₂) gazına ısı olarak maruz bırakılması sonucu elde edilmiştir. Bunun için önceden hazırlanan TiO₂ nanotüpler, fırın içerisine yerleştirildikten sonra 500 °C’ ye kadar yüksek saflıkta azot (N₂) ortamında bekletilmiş ve o andan itibaren 10 dk boyunca C₂H₂ ve N₂ (1:1) karışımına maruz bırakılmıştır. Son olarak oda sıcaklığına kadar yine N₂ ortamında soğutulmuştur.

3.2.2. Katkılı TiO₂ Nanotellerin Üretimi

- Kobalt (Co)

TiO₂ nanotellerin kobalt (Co) ile katkılandırılması işlemi de katodizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 0,001 M sulu Co(NO₃)₂.6H₂O çözeltisi hazırlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile önceden hazırlanmış olan TiO₂ nanoteller katot elektrot olarak sisteme bağlanmıştır. Katodizasyon koşulları değiştirilerek yapı optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu grup çalışmaları yaparken uygulanan parametreler aşağıda tablo olarak verilmiştir:

Tablo 3.2: Co-TiO₂ nanotellerin üretimi için deneysel parametreler.

Potansiyel (V)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
10	20	5
10	20	15
10	20	30
10	20	60

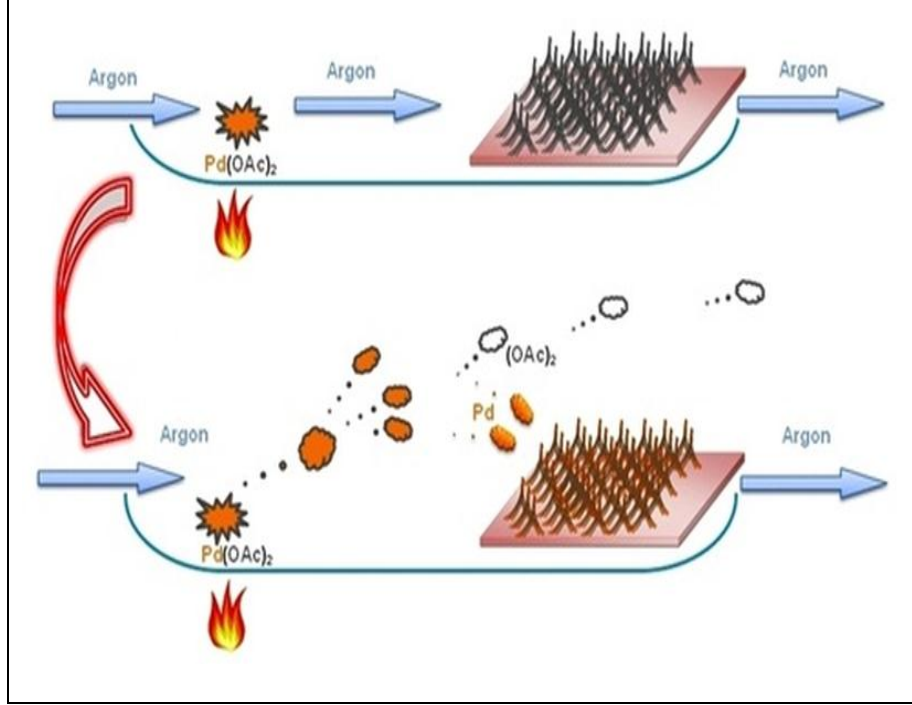
- Nikel (Ni)

TiO₂ nanotellerin nikel (Ni) ile katkılandırılması işlemi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Nikel kaynağı olarak nikel (II) format (C₂H₂NiO₄) tozu kullanılmıştır. Yukarıda (bölüm 3.1.2.) detaylı bir şekilde anlatılan TiO₂ nanotellerin, üretim şartları altında sadece çözeltinin değiştirilmesi ile deney gerçekleştirilmiştir. % 1 oranında nikel katkılayabilmek için sulu NaOH ile nikel (II) format karıştırılarak hidrotermal işlemine hazır hale getirilmiştir. Teflon hücreye yatay bir şekilde yerleştirilen numuneler üzerine hazırlanan çözelti ilave edildikten sonra alüminyum hazne içine alınmış ve 220 °C’ deki fırında 4 saat boyunca bekletilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası hücre oda sıcaklığına soğutulduktan sonra numuneler çıkarılmış, saf su ile temizlenip saf azot ile kurutulduktan sonra yapısal analiz yapılmak üzere desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

- Paladyum (Pd)

TiO₂ nanotellerin paladyum (Pd) ile katkılandırılması işlemi kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yukarıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılan bu yöntemde özetle, katkılandırılmak üzere kullanılan tozun buharlaşma sıcaklığı üzerinde bir sıcaklıkta gaz ortamında tutularak buharlaştırılması ve gaz ile istenilen yapı üzerine taşınması esasına dayanmaktadır. Paladyum kaynağı olarak paladyum (II) asetat (C₄H₆O₄Pd) tozu kullanılmıştır. Şekil 3.3’ te şematik olarak gösterildiği gibi paladyum (II) asetat ile önceden hazırlanmış TiO₂ nanoteller (bölüm 3.1.2.) belirli bir mesafe ile fırın içerisinde yerleştirilmiştir. Yüksek saflıkta argon (Ar) gazı akışı altında, 10 °C/dk’lık artışlar ile 450 °C’ ye ulaştırılan fırın, bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Yaklaşık olarak 250 °C’ de buharlaşan paladyum (II) asetat tozu argon gazı eşliğinde TiO₂ nanoteller

üzerine doğru taşınırken, bu bölgenin daha az sıcak olmasından dolayı yoğunlaşmaya başlamıştır. Böylece paladyum ile TiO_2 nanotellerin katkılandırılması sağlanmıştır. Asetat kısmı ise argon gazı ile fırın dışına taşınmıştır.



Şekil 3.3: TiO_2 nanotellerin Pd ile katkılandırma işlemi için şematik bir gösterimi.

3.2.3. Katkılı TiO_2 Nanoçubukların Üretimi

TiO_2 nanoçubukların paladyum (Pd) ile katkılandırılması işlemi kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem uygulanmadan önce bölüm 3.1.3’ de bahsedilen TiO_2 nanoçubuklar üretilmiştir. İkinci işlem olarak bölüm 3.2.2’ de uygulanan şartların aynısı uygulanmıştır. Paladyum kaynağı olarak paladyum (II) asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$) tozu kullanılmıştır. Yüksek saflıkta argon (Ar) gazı akışı altında, $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ’lık artışlar ile $450\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ulaştırılan fırın, bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Böylece paladyum ile TiO_2 nanoçubukların katkılandırılması sağlanmıştır.

3.3. TiO₂ Nanoyapıların Karakterizasyonları

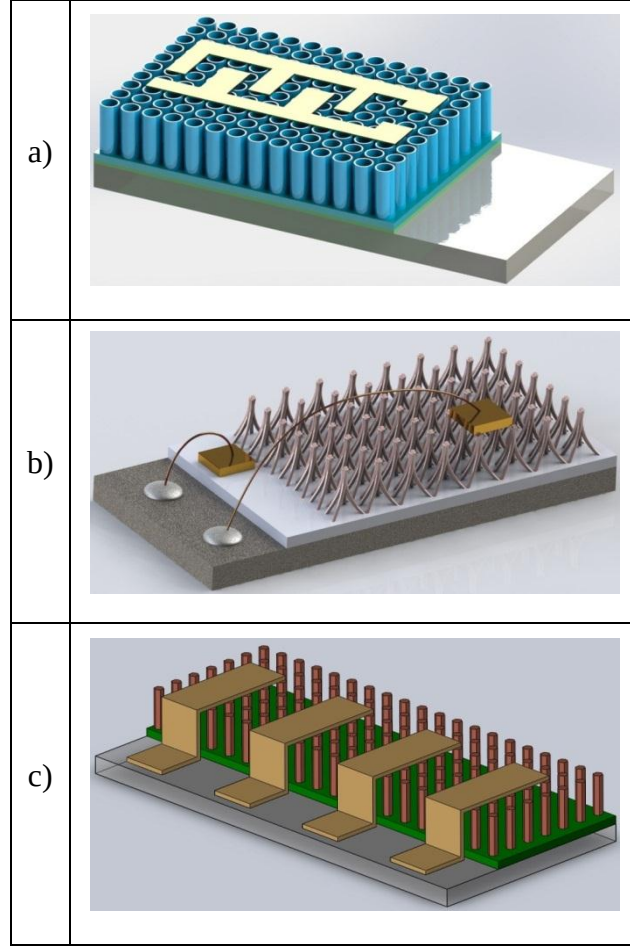
3.3.1. Yapısal Karakterizasyon

Katkılı ve katkısız TiO₂ nanoyapıların yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım X ışını spektroskopisi (SEM ve EDX, Philips XL 30S), X ışınları kırınım (XRD, Cu K α , λ = 0,154 nm) cihazı ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Phobus 150 Specs) cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile nanomalzemelerin üretim kontrolü, çaplarının-boylarının öğrenilmesi ve kimyasal olarak içeriğinin belirlenmesi sağlanmıştır. Böylece istenilen fiziksel ve kimyasal yapının oluşturulması sağlanmıştır.

3.3.2. Elektrot Yapıları ve Hazırlanması

Gaz ortamında ve elektriksel karakterizasyon işlemleri esnasında numunelerde meydana gelen elektriksel değişimleri takip edebilmek için metal elektrot yapıları hazırlanmıştır. Seçilen elektrotun hangi metal olacağı önem arz etmektedir. Genel olarak, oksitlenmemesi ve iyi bir elektron sağlayıcı olması nedeniyle altın (Au) metali seçilmiştir. Altın metalinin termal buharlaştırma yöntemi ile numuneler üzerine kaplanması esnasında belirli geometrilerdeki maskelerden yardım alınmıştır. Kullanmış olduğumuz en belirgin elektrot yapısı, taraklı bir yapıya sahip olan “interdigital transducer (IDT)” olarak adlandırılan yapıdır. IDT yapısında birbirine paralel konumlandırılmış metal elektrotlar kullanılmaktadır. IDT yapısı bir gölge maske yardımıyla numune üzerine metalin buharlaştırılması ile elde edilmiştir. IDT yapısında bulunan metal elektrotların genişliği 100 μ m ve elektrotlar arası mesafe ise 100 μ m’ dir.

Şekil 3.4’ te farklı elektrot yapılarına sahip TiO₂ nanoyapıların şematik gösterimlerine yer verilmiştir.

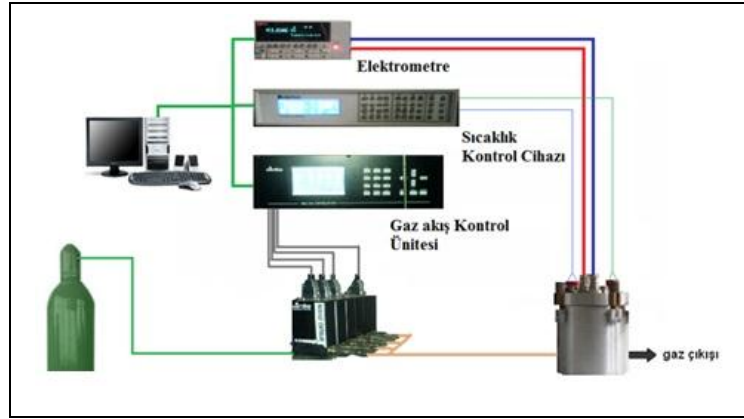


Şekil 3.4: Elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için alınan elektrot yapılarının şematik görünümü. a) TiO_2 nanotüpler, b) TiO_2 nanoteller ve c) TiO_2 nanoçubuklar.

3.4. Elektriksel Karakterizasyon

Elektriksel karakterizasyon işlemleri, üretilen numulere üzerine kaplanan elektrotlar yardımıyla numulere elektriksel potansiyel uygulayarak oluşan elektriksel akımın izlenmesi ile elde edilmiştir. Numunler üzerine 0,05 V' luk artışlar ile -1 V ile +1 V arası elektriksel potansiyel uygulanmıştır. -1 V ile +1 V arası yapılan elektriksel karakterizasyon işlemi oda sıcaklığından (25 °C) itibaren 10 °C' lik artışlar ile 200 °C' ye kadar gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyondan elde edilen bilgiler ışığında üretilen nanoyapıların olası elektriksel iletim mekanizmaları öğrenilmiş ve bu yapıların hangi potansiyel aralığında çalışabileceği tespit edilmiştir. Yarıiletken metal oksit malzemeler ortamda bulunan nem, oksijen ve diğer gazlar ile kolaylıkla etkileşime girebileceğinde tüm ölçümler, dış ortam ile yalıtımı sağlayan metal ölçüm hücresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ve gaz ölçümlerinin

gerçekleştirildiği ölçüm hücresi alüminyumdan imal edilmiştir. Ayrıca ölçüm hücresi gaz giriş ve çıkış vanaları, numuleri ısıtabilmek için Ni-Cr ısıtıcı, sıcaklığı ölçebilen Pt-100 sıcaklık sensörü ve elektriksel verilerin alabilmek için kullanılan yaylı altın kontaklardan oluşmaktadır. Lakeshore 340A isimli sıcaklık kontrol cihazı ölçüm hücresinin ısıtılması ve sıcaklığın kontrol edilmesi için kullanılmıştır. Keithley 6517A elektrometre/yüksek dirençmetre cihazı numunelerin elektriksel özelliklerini tespit edebilmek için kullanılmıştır. Sıcaklığın kontrol edilmesi ve elektriksel karakterizasyon işlemi esnasında elde edilen veriler bilgisayar kontrolü ile sağlanmıştır. Şekil 3.5’ te elektriksel karakterizasyon işlemlerinde kullanılan elektriksel karakterizasyon sisteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.5: Elektriksel karakterizasyon sisteminin şematik görünümü.

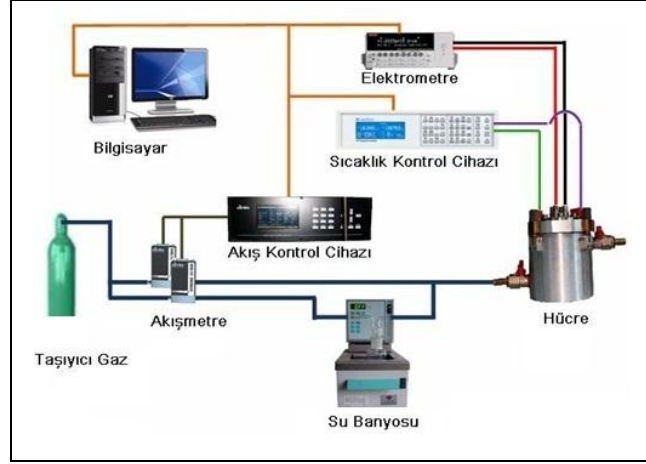
3.5. Gaz Algılama Testleri

3.5.1. Gaz Test Sistemi

Gaz testlerini gerçekleştirebilmek için elektriksel karakterizasyon sisteminde kullanılan ölçüm cihazlarına ek olarak ölçüm hücresine gazların kontrollü bir şekilde verilmesini sağlayan gaz akış kontrol cihazı (MKS), kütle akışmetreleri, test gaz tüpleri ve ayrıca uçucu organik birleşiklerin (volatile organic compounds: VOCs) test edilmesi için gereken sıcaklık banyosu bulunmaktadır.

Gaz testleri esnasında, test hücresi içerisindeki atmosfer ortamı yüksek saflıkta kuru havadan oluşmaktadır. Yüksek saflıktaki kuru hava ölçüm hücresi içersine akış metreler yardımıyla istenilen debide gönderilerek sabit potansiyel altında tutulan numune yüzeyinin temizlenmesi ile birlikte gözlemlenen (akım ya da direnç)

büyükliğün sabit bir hale gelmesi sağlanmıştır. Gözlemlenen büyükliğün sabit hale geldiği durum taban değer (baseline) olarak adlandırılmaktadır. Gözlemlenen büyükliğün taban değerine ulaşması ile birlikte ölçüm hücresine test gazı gönderilerek sensör ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gaz testlerinde, test gazına bağlı olarak farklı yöntemler izlenmiştir. Gaz testlerinin gerçekleştirildiği gaz test sisteminin şematik görünümü şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6: Gaz test sisteminin şematik görünümü.

3.5.2. Analit Gazlar

Yukarıdaki bölümlerde bahsedildiği üzere, üretilen nano malzemelerin gazlara karşı göstermiş olduğu tepkiyi anlamlı bir veri haline dönüştürmek için gaz sensör testleri yapılmıştır. Yukarıda şekilde gösterilen cihazlar yardımıyla sistemde hidrojen (H_2) ve uçucu organik bileşikler (VOCs) için sensör testleri yapılmıştır. Hidrojen gazının test edilmesinde özel olarak hazırlanmış ve azot içerisinde 5000 ppm' lik konsantrasyona sahip karışım tüpü kullanılmıştır. Gerektiğinde daha seyreltik hale getirilerek daha düşük konsantrasyonlar da test için denenmiştir. H_2 için 100-5000 ppm arası konsantrasyonlar tercih edilmiştir. VOC ölçümleri için ise; gaz temizleme şişeleri (trap) içerisine yerleştirilen analitler, sıcaklık banyosunda istenilen buhar basıncına ulaştıktan sonra, MKS sistemi yardımıyla seyreltilerek gaz test hücresine gönderilmiştir. VOCs için 500-5000 ppm arası tercih edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katkısız TiO₂ Nanoyapıların Karakterizasyonları ve Gaz Testleri

Bu bölümde, üretilen saf TiO₂ nanoyapıların yapısal karakterizasyonları, elektriksel karakterizasyonları ve gaz test ölçümleri mevcuttur. Yapısal karakterizasyon başlığı altında SEM, EDX, XRD ve XPS gibi morfolojik ve kimyasal bileşim analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Gaz sensör testleri başlığı altında ise nanoyapıların elektriksel karakterizasyonları ve uygun şartlar altında analit gazlara karşı göstermiş olduğu sensör tepkileri yer almaktadır.

4.1.1. TiO₂ Nanotüpler

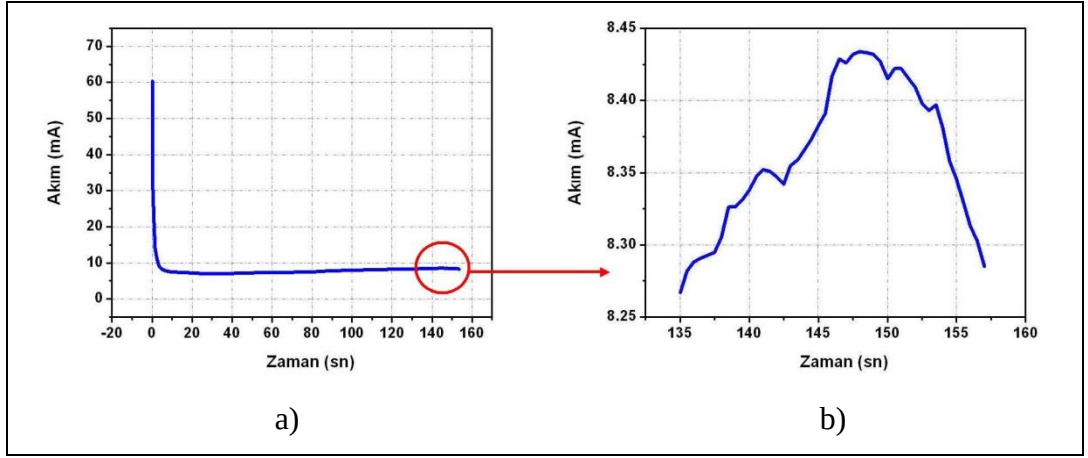
TiO₂ nanotüpün gaz sensör özelliklerini ölçmek için 2 şekilde üretim gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri, ince film Ti kullanılarak üretilen nanotüplerdir. İnce film Ti kullanarak TiO₂ nanotüp üretmek için % 0,5' lik sulu HF asit çözeltisi kullanıldı. Üretilen TiO₂ nanotüplerin gaz algılama özelliklerinin, kristal yapı farklılığından dolayı değişimi araştırıldı. İkinci grup TiO₂ nanotüpler ise, Ti folyo ile üretildiler. Ti folyo ile TiO₂ nanotüp üretim için % 0,5' lik sulu HF asit çözeltisi kullanılarak, 20 V sabit gerilim uygulayarak, 20 °C anodizasyon sıcaklığında, 30-45 dakikalık anodizasyon süresince nanotüpler üretildi. Katkılama işlemleri Ti folyo kullanılarak üretilen TiO₂ nanotüpler ile gerçekleştirildi.

4.1.1.1. Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1.1.1. Titanyum Film Kullanarak TiO₂ Nanotüp Üretimi

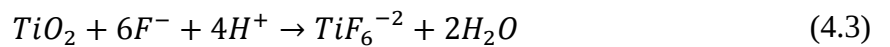
Daha önceki çalışmalarımızda iki farklı çözelti ile ince film Ti kullanılarak TiO₂ nanotüp üretilmişti [85]. Sulu HF asit çözeltisinin kullanımı için gerekli optimizasyon şartları denenmiş ve anodizasyon sıcaklığı 0 °C ve anodizasyon voltajı 10 V iken üretilen yapının en ideal TiO₂ nanotüp yapısında olduğunu gözlemlenmişti. Çalışmanın bu kısmında, bu üretimler tekrar edilmiş ve arkasından farklı sıcaklıklarda tavlansmıştır. Bu farklılığın gaz algılama üzerine etkisine bakılmıştır. Daha önceki üretimlerimizden de bildiğimiz üzere TiO₂ nanotüpler özetle şu şekilde

oluşmaktadır [33], [86]: Çözeltide bulunan O^{2-} iyonu ile Ti yüzeyindeki Ti^{4+} iyonu etkileşerek anodizasyon işlemi başladığı anda ince bir oksit katmanı oluşur, bu da çözeltinin akımının hızlı bir şekilde düşmesine neden olur (şekil 4.1). Anodizasyon işleminin başlangıcında oluşan oksit katman için reaksiyonlar şu şekildedir.

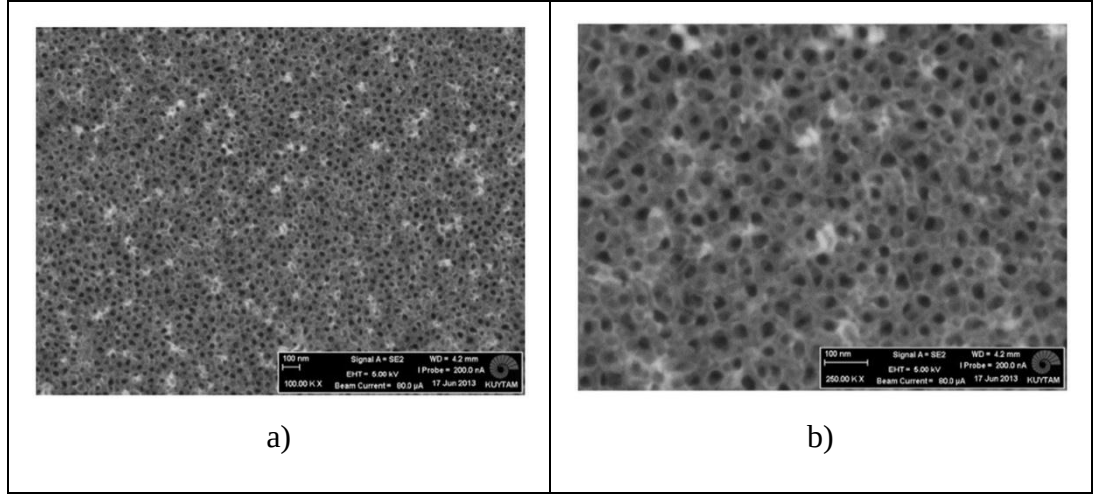


Şekil 4.1: İnce Ti filmin anodizasyonu sırasındaki akım-zaman grafiği. a) genel, b) nanotüp oluşumunu etkileyen bölgeden.

Anodizasyonun başlangıcında elektrik alanından kaynaklanan çözünme kimyasal çözünmeye göre daha fazladır. Öncelikle yüzeyde bölgesel olarak oksit katmanının çözünmesinden kaynaklanan küçük çukurlar oluşmaktadır, böylece bu küçük çukurcuklar tüplerin oluşacağı merkezler olur. Çözünme olurken aynı zamanda oksit de oluşmaktadır. Yüzeydeki oksit çözünme hızı ile oksit oluşum hızı birbirine eşit veya yakın olduğu zaman nanotüpler oluşur. Oksit çözünme hızı ile oksit oluşum hızı birbirine eşit olduğu zaman çukurcuklar, büyük çukurların oluşmasını sağlar, bu büyük çukurlar da tüp oluşturur. Yüzeydeki oksitin çözünme reaksiyonu şöyledir;



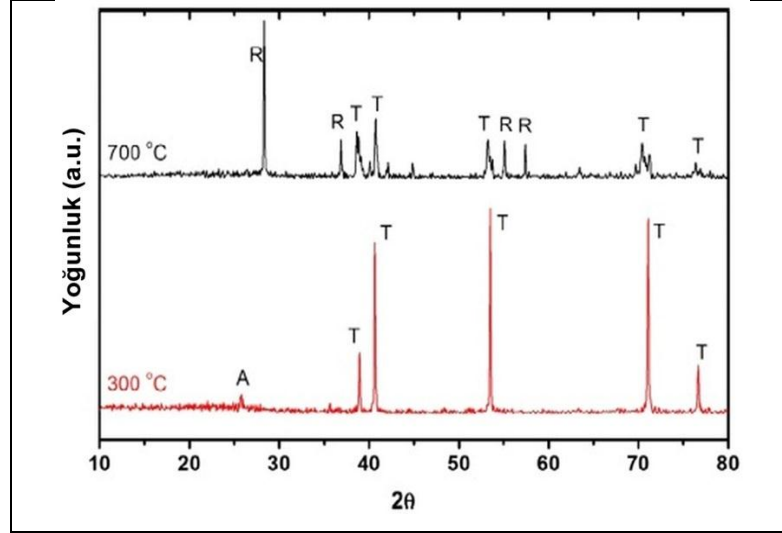
Şekil 4.2’ de % 0,5’ lik sulu HF asit çözeltisi kullanılarak 0 °C’ de 10 V sabit voltaj uygulanarak üretilen TiO₂ nanotüplerin farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri verilmiş. Analiz sonuçları, yüzeyde homojen ve farklı çaplarda nanotüp yapısının elde edildiğini göstermektedir [87]. TiO₂ nanotüplerin çapları 30-50 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4.2: TiO₂ nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri. a) 100 kX ve b) 250 kX.

İnce film olarak kuartz (quartz) üzerinde üretilen TiO₂ nanotüpler, tavlama işlemi ile kristal bir yapı kazanmaktadır. 300 °C’ de tavladığımız zaman anataz kristal yapısına sahipken 700 °C’ de tavladığımızda ise rutil fazda TiO₂ nanotüpler elde edilmiştir. Kristal yapısının belirlenmesi için XRD analizleri yapılmıştır fakat ince film olduğu için bu sonuçlar elde edilememiştir. Ancak şekil 4.3’ te görüldüğü gibi Ti folyo kullanılarak elde edilen TiO₂ nanotüplerin, XRD analiz sonuçları çok net elde edilmiştir. Bu sonuçlar benzerliği açısından burada da kullanılabilir. Bu farklılık, gaz sensör testlerinde de elde edilmiştir.

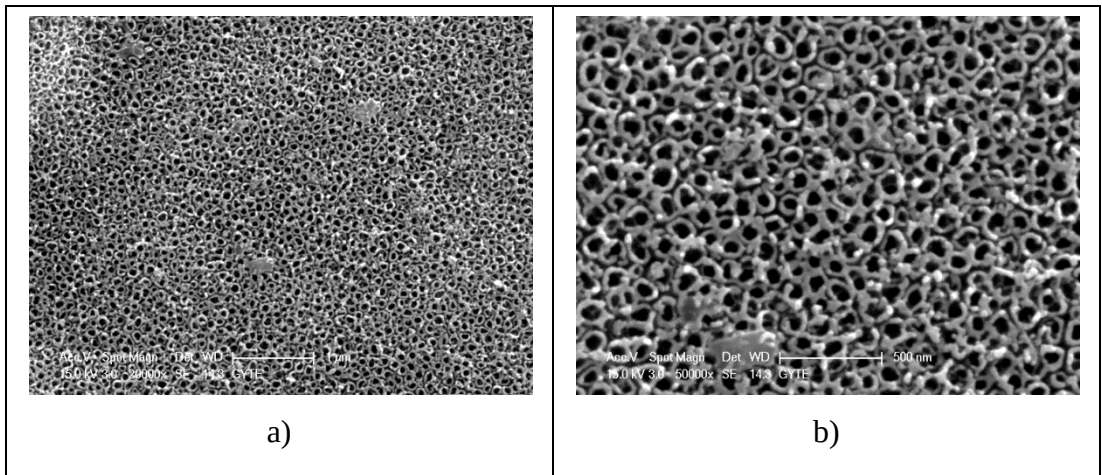
A, R ve T kısaltmaları anataz, rutil ve titanyum kristal fazlarını göstermektedir. Amorf yapıdaki TiO₂ nanotüplerin XRD pikleri (002), (101), (102), (103) ve (112) yüzeylerinden gelmektedir. 300 °C’ de tavlanan TiO₂ nanotüpler için hem anataz TiO₂ (101) yüzeyinden gelen piki hem de Ti pikleri görülmektedir. Aslında tüm tavlama sıcaklıklarında altlık Ti olduğundan güçlü Ti pikleri XRD grafiğinden görülmektedir. Dolayısıyla 300 °C’ de tavlanan TiO₂ nanotüpler anataz fazında bulunmaktadır. 700 °C’ de tavlanan TiO₂ nanotüpler ise rutil fazda bulunmaktadır.



Şekil 4.3: 300 °C ve 700 °C’ de tavlanan TiO₂ nanotüplerin XRD grafiği.

4.1.1.1.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO₂ Nanotüp Üretimi

Daha önceki çalışmalarda Ti folyo için standart hale getirilen anodizasyon koşulları kullanılmıştır [83], [86]-[88]. Ti folyonun anodizasyonu, ağırlıkça % 0,5’ lik sulu HF asit çözeltisi içerisinde 20 °C, 20 V ve 30 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4’ te Ti folyo kullanılarak üretilen TiO₂ nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Nanotüp yapısı tüm yüzeyi kaplamıştır fakat çapları homojen değildir. Nanotüplerin ortalama çapları 90 nm civarındır. Bu çalışmanın tekrar edilmesinin sebebi, katkılama işlemlerinin bazıları Ti folyo kullanılarak elde edilen TiO₂ nanotüpler ile yapılmıştır.



Şekil 4.4: TiO₂ nanotüplerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri. a) 20 kX ve b) 50 kX.

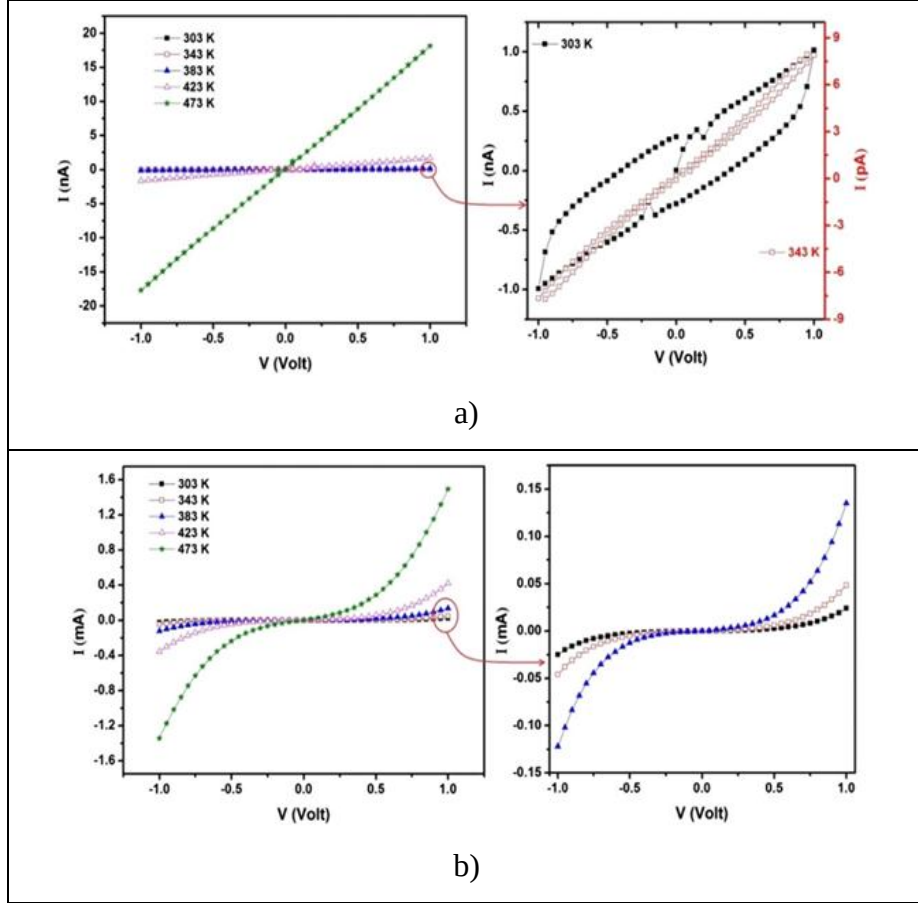
4.1.1.2. Gaz Sensör Ölçümleri

4.1.1.2.1. Titanyum İnce Film Kullanarak TiO₂ Nanotüp Üretimi

İnce film Ti kullanılarak üretilen ve tavlama işlemi ile farklı kristal yapıya sahip olan TiO₂ nanotüplerin VOC sensör ölçümleri yapılmıştır [85]. Yukarıdaki bölümlerde bahsedilen altın IDT kontak yapısı ile elektrotları kaplanan numuneler için öncelikle elektriksel ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5' te, yüksek saflıkta kuru hava ortamında, anataz ve rutil fazındaki TiO₂ NTs' in oda sıcaklığından 200 °C' ye kadar belirli sıcaklık değerleri için doğru akım (dc) elektriksel ölçümleri verilmiştir. Genel olarak altın (Au) metali, anataz veya rutil TiO₂ nanotüpler için Schottky kontak yapısındadır [89]-[90]. Şekil 4.5a' da görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda rutil TiO₂ NTs için elektriksel ölçümler histerisis bir görüntü çizmiştir ve sıcaklığın artışı ile bu yapı da ortadan kalkmıştır. Düşük sıcaklıklarda kondansatör gibi davranması, ağır iyonların hareket kabiliyetlerinin az olmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artışı ile bu hareketlenme arttığı için histerisis yapısı kaybolmuştur. Ayrıca rutil fazdaki nanotüpler için akım ile voltaj arasında lineer bir ilişki gözlemlenmiştir ve sıcaklığın artışı ile eğim de artmıştır. Artan sıcaklık ile ortamda daha çok elektron serbest hale geldiği için akım artışı olmuştur. Anataz fazındaki TiO₂ NTs için I-V karakteristiğinin tüm sıcaklıklarda lineer olmadığı şekil 4.5b' de açıkça görülmektedir. Au- anataz TiO₂- Au yapısından elde edilen simetrik I-V sonuçları, Au ile TiO₂ arasında Schottky kontak yapısının olduğunu doğrulamaktadır. Aşağıdaki denklemde Schottky diyot için I-V karakteristiği verilmiştir [91]:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (4.4)$$

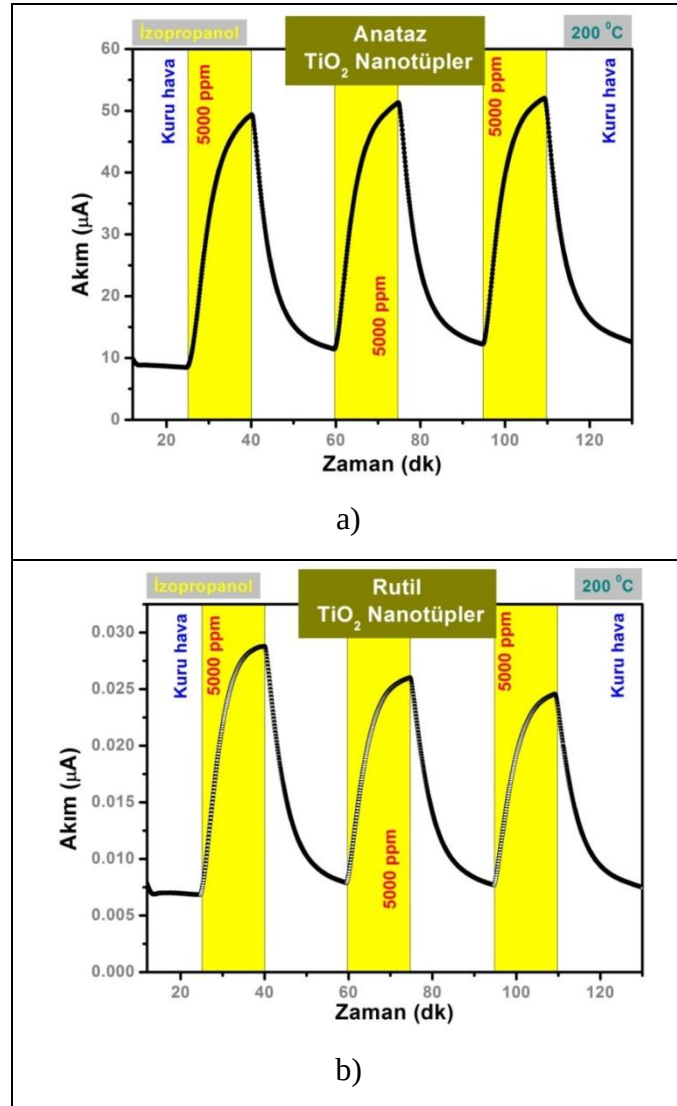
Burada I_0 ; termiyonik yayılım teorisine (thermionic emission theory) göre doyum akımı, n ; idealite faktörü, k ; Boltzmann sabiti ve T ise mutlak sıcaklık değerleridir. Anataz TiO₂ NTs için akım da sıcaklık artışı ile artmıştır.



Şekil 4.5: TiO₂ nanotüplerin elektriksel karakterizasyonu. a) rutil fazı, b) anataz fazı.

Tüm VOC ölçümleri, 200 °C’ de ve 5000 ppm konsantrasyon altında gerçekleştirilmiştir. Bunun için analitlerin buhar basınçları sabit tutularak her bir VOC için farklı sıcaklık değerleri belirlenmiştir ve sıcaklık sıvı banyosu yardımıyla ayarlanmıştır. VOCs, hücreye gönderildikten sonra 20 dk beklenmiş ve arkasından 30 dk boyunca 200 sccm taşıyıcı gaz (yüksek saflıkta kuru hava) ile temizlenmiştir. Şekil 4.6’ da, sırasıyla rutil ve anataz TiO₂ NTs’ lerin 5000 ppm izopropil alkole karşı zamanla akım değişimi verilmiştir. İlk 5000 ppm izoropanol verildikten sonra her iki numune için akım değerleri hızlı bir şekilde artmış, zaman içerisinde bu artış yavaşlayarak 20 dk sonunda doyuma ulaşmıştır. Temizleme kısmında ise akım değerleri hızlı bir şekilde düştükten sonra bu düşüş yavaşlayarak 30 dk sonunda geri dönüş sağlanmıştır. Bu süreç, değişimin tekrarlanabilirliğini göstermek maksadıyla 3 kez tekrarlanmıştır. Akımda meydana gelen artışı şu şekilde açıklamak mümkündür: VOC gaz molekülleri, algılama tabakasına nüfuz etmeye başladığında TiO₂ yüzeyindeki oksijen boşlukları ile etkileşmektedir [92]. Bu durum, TiO₂ yüzeyindeki

tükenim (depletion) tabakasının kalınlığını azaltmakta ve sonuç olarak elektriksel akımı artırmaktadır. Benzer davranış diğer VOCs için de gözlemlenmiştir.



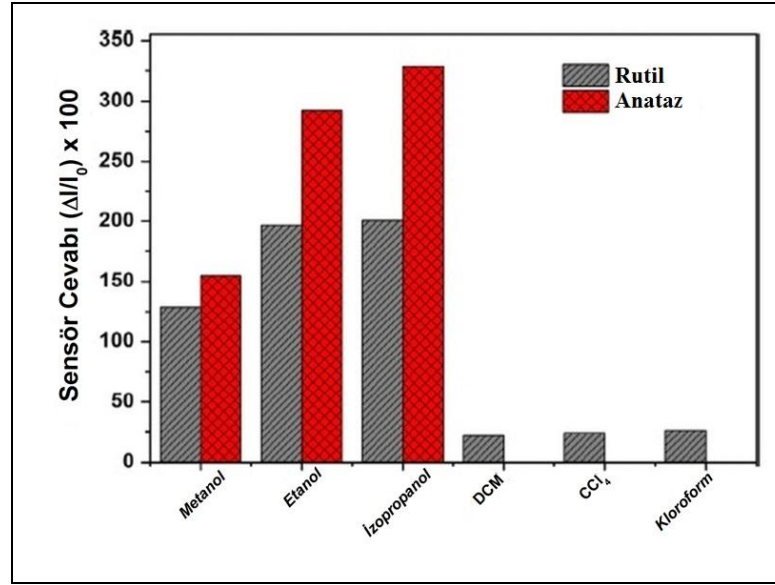
Şekil 4.6: 200 °C’ de 5000 ppm izopropanole karşı zamanla akımda meydana gelen değişim. a) rutil TiO₂ NTs, b) anataz TiO₂ NTs.

Anataz ve rutil fazdaki TiO₂ NTs için gaz algılama özellikleri “sensör cevabı (sensor response)” denilen bir matematiksel ifade ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu denklem aşağıda belirtilmiştir:

$$\text{Sensör cevabı (\%): } \% R_s = (\Delta I / I_0) \times 100 \quad (4.5)$$

Burada ΔI ; VOC gazı sisteme verildikten sonra akımda meydana gelen değişim farkıdır ve I_0 ; temizleme gazı ile belirlenmiş taban akım değeridir. Şekil 4.7’ de, her

iki sensörün 200 °C’ de 5000 ppm VOC gazlarına maruz kaldığında göstermiş olduğu sensör cevaplarına yer verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her iki sensör için de maksimum sensör cevabı izopropanole karşı olmuştur. Ayrıca sonuçlar anataz TiO₂ NTs’ in alkollerini daha iyi algıladığını göstermiştir. Bu da yüzeyinde etkileştiği oksijen boşluklarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Daha ilginç olan sonuç ise anataz TiO₂ NTs’ in klor iyonu içeren diğer VOC gazlarına karşı sağır oluşudur, yani seçici davranmaktadır. Bu da sadece alkol sensörü yapmak istediğimiz zaman anataz fazında TiO₂ NTs’ in seçilmesi sonucunu göstermiştir.

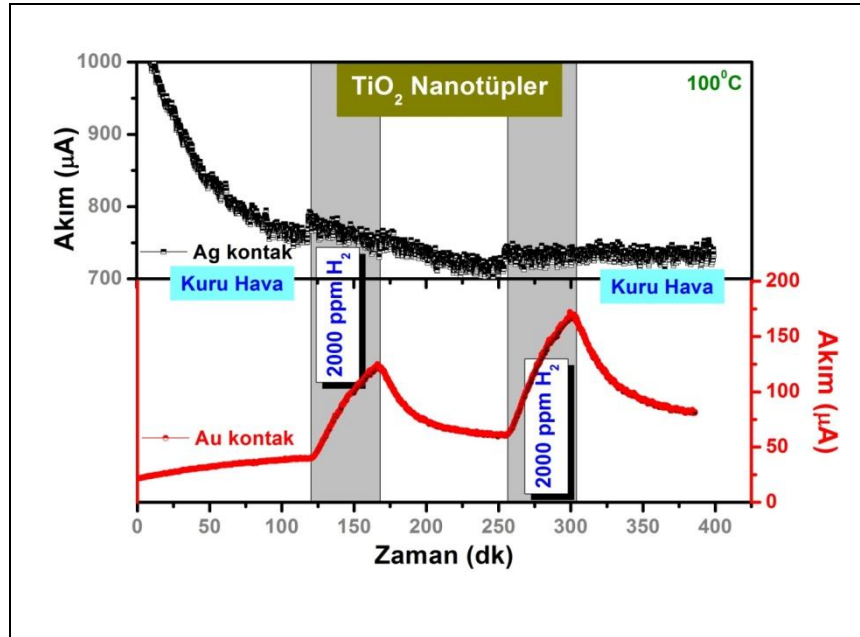


Şekil 4.7: TiO₂ nanotüp sensörlerinin ölçülen tüm VOC gazlara karşı sensör cevaplarının bar diyagram grafiği.

4.1.1.2.2. Titanyum Folyo Kullanarak TiO₂ Nanotüp Üretimi

Şekil 4.8’ de TiO₂ nanotüplerin farklı kontaklarla, 100 °C’ de 2000 ppm H₂ gazına karşı akım-zaman grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi yaklaşık iki saatlik bir süre sonunda tam net olmasa da taban akımı belirlenmeye çalışılmıştır. Arkasından yaklaşık bir saat boyunca 2000 ppm H₂ gazı uygulanmıştır. Gaz uygulandıktan sonra gümüş kontak üzerinde mantıklı bir sensör sinyali alınmazken altın kontak üzerinden akım değişimi gözlemlenmiştir (40 µA’ den 165 µA’ e). Doyuma ulaşmamış olması da göze çarpan diğer olumsuz bir sonuç olmuştur. Ayrıca temizleme gazı (kuru hava) uygulanmaya başladıktan sonra akım değeri azalmaya

başlamış ancak taban akım değerine ulaşamamıştır. Kontak yapısının uygun olmamasından dolayı ölçüm sonuçları tam bir sensör sonucu şeklinde değildir.



Şekil 4.8: TiO₂ nanotüplerin 100 °C’ de 2000 ppm H₂ gazına karşı sensör tepkisi.

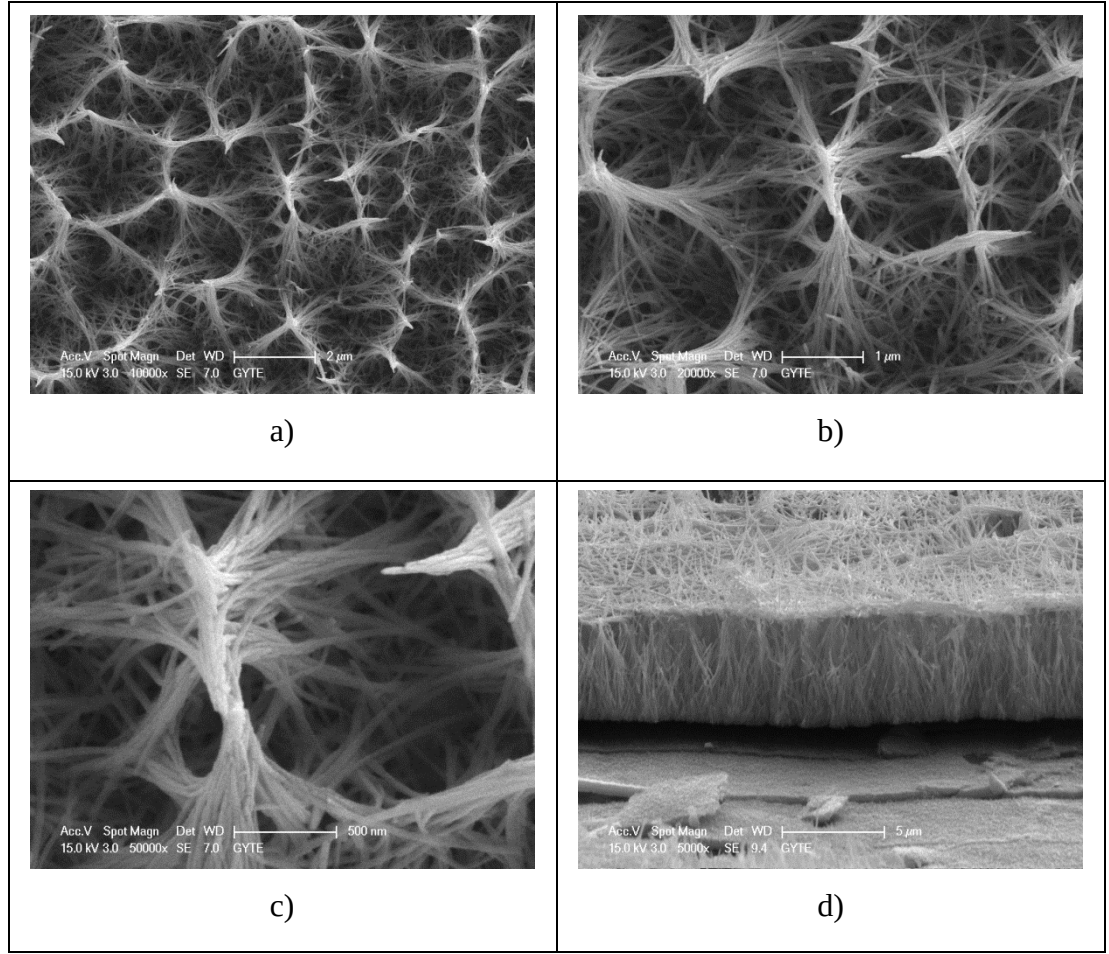
4.1.2. TiO₂ Nanoteller

Gaz sensör özelliklerini incelemek için Ti folyo kullanılarak hidrotermal yöntemle üretilen TiO₂ nanotellerin uygun elektrot yapısı belirlendikten sonra H₂ ve VOC gaz testleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle katkılama işlemi yapıldıktan sonraki gaz algılama farklılığı dikkat çekmiştir. Bu farkı, sonuçlar kısmında kıyas edeceğimiz gibi katkılama başlığı altında da incelenecektir.

4.1.2.1. Yapısal Karakterizasyonu

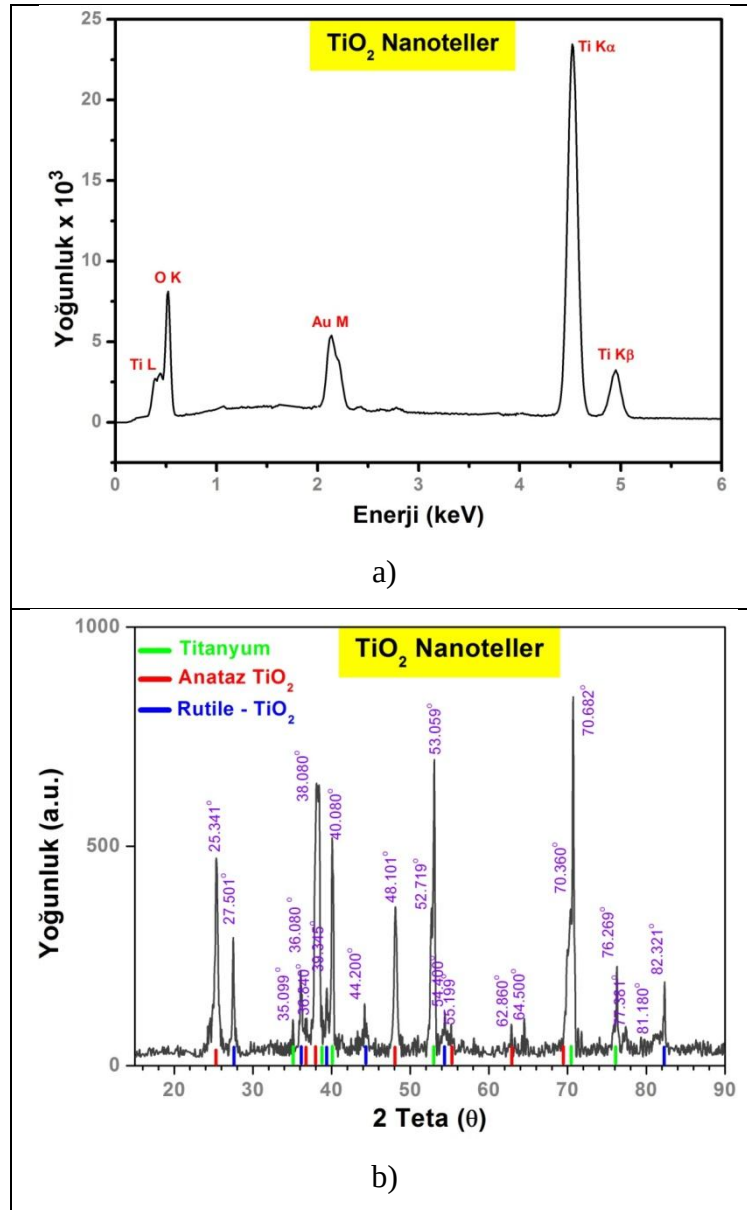
Şekil 4.9’ da Ti folyo üzerinde hidrotermal yöntemle üretilen TiO₂ nanotellerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir [84]. Analiz sonuçları, nanotellerin Ti yüzeyinde homojen bir dağılım gösterdiğini ve birleşerek örümcek ağsı bir hale geldiklerini teyit etmektedir. Şekil 4.9c’ de daha yakın görüntüsü bulunan TiO₂ nanotellerin çapları yaklaşık olarak 60 nm’ dir. Ayrıca oluşan nanotellerin birbirleri üzerine gruplar oluşturarak büyümesi, boylarının uzun

olduğu sonucunu akla getirdiği için kesit görüntüsü de alınmıştır. Şekil 4.9d’ de görüldüğü gibi oluşan TiO_2 nanotellerin boyları yaklaşık 5-6 μm uzunluğundadır.



Şekil 4.9: TiO_2 nanotellerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri. a) 10 kX, b) 20 kX, c) 50 kX ve kesit görüntüsü d) 5 kX.

Üretilen nanotellerin kimyasal içeriklerini öğrenebilmek için şekil 4.10’ da görüldüğü gibi EDX ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. EDX grafiğinde, Ti’ un farklı kabuklardan gelen pikleri gözlemlenirken O için sadece k kabuğundan sonuç alınmıştır. Altın pikinin sonuçlarda görülmesi ise analizden önce iletkenliğin sağlanması ve daha uygun analizlerin yapılması için altın kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.10b’ de ise TiO_2 yüzeyinden alınan XRD analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonucu, TiO_2 yapısının kristal formda olduğunu göstermektedir. Kristal yapısı tavlama sıcaklığından (650 $^{\circ}\text{C}$) dolayı hem anataz hem de rutil fazdadır. Ayrıca Ti folyodan gelen pikler analizlerde çıkmıştır.

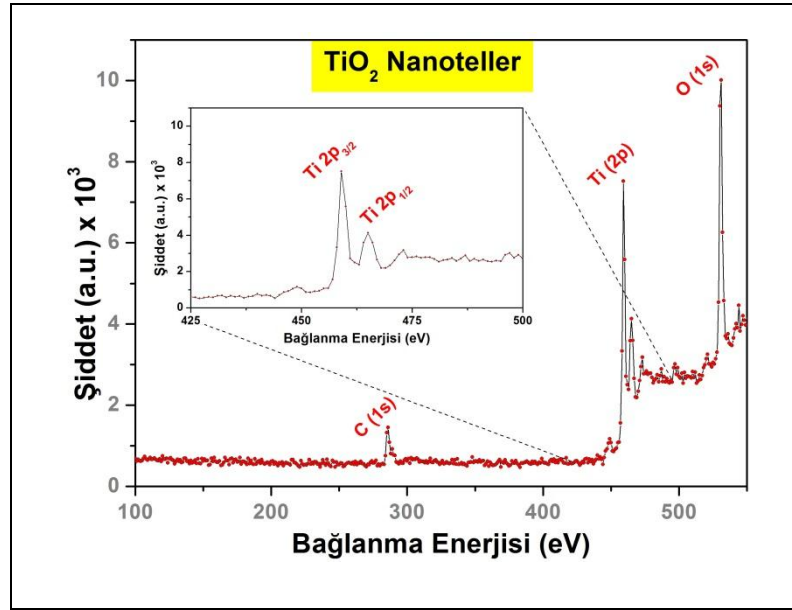


Şekil 4.10: TiO₂ nanotellerin yapısal analiz sonuçları.a) EDX ve b) XRD.

Ayrıca nanotellerin kimyasal içeriklerini daha detaylı öğrenebilmek için şekil 4.11’ de görüldüğü gibi XPS analizi gerçekleştirilmiştir. XPS grafiğinde; Ti 2p, O 1s ve C 1s pikleri gözlemlenmiştir. Ti 2p ana pikine ait dar bölge spektrumunda şekil 4.11 içerisinde gösterilmiştir.

Dar bölge spektrumu daha detaylı incelenirse 458,4 eV (Ti 2p_{3/2}) ve 464,1 eV (Ti 2p_{1/2}) bağlanma enerjilerine sahip iki pik var olduğu gözlenmiştir [93]. Saf titanyumdan alınan XPS spektrumlarındaki Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} piklerin konumları, sırasıyla 455 eV ve 459 eV değerleridir [94]. Örneklerimizde gözlemlenen bağlanma enerjilerindeki farklılıklar ise titanyum tetravalent (Ti⁴⁺) yapının varlığından

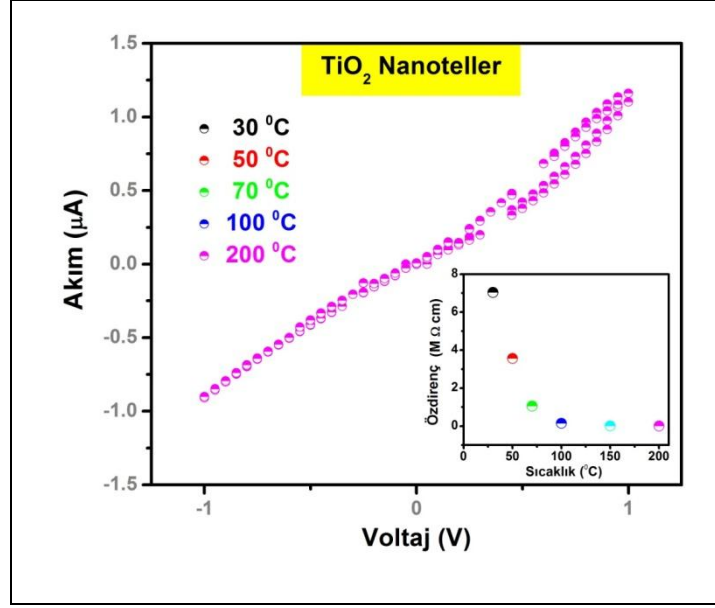
kaynaklanmaktadır ki bu da hazırladığımız yapının TiO_2 olduğunu ispatlamaktadır [93], [95].



Şekil 4.11: TiO_2 nanotellerin XPS sonuçları.

4.1.2.2. Gaz Sensör Ölçümleri

TiO_2 nanotellerin üretimi sonrası belirlenen elektrot yapısı nanoyapıların üzerine kaplandıktan sonra 200 °C' ye kadar kuru hava ortamında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Şekil 4.12' de I-V karakteristiği gösterilmiştir. 200 °C' de Schottky kontak yapısı göstermesi, nanoyapıların yarıiletken özellik gösterdiğini ispatlamıştır. Sıcaklığın etkisi ile iletkenliğinde artış meydana gelen TiO_2 nanoteller için yarıiletken davranışında olduğu söylenebilir. Ayrıca 200 °C' ye kadar histerisiz karakteristiği gösteren TiO_2 nanoteller, TiO_2 nanotüplerde olduğu gibi düşük sıcaklıklarda kondansatör özelliği göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda kondansatör gibi davranması, ağır iyonların hareket kabiliyetlerinin az olmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artışı ile bu hareketlenme arttığı için histeris yapısı kısmen kaybolmuştur. Özellikle sıcaklığın artışı ile üzerinde yük biriktirme özelliği azalmıştır ki bu da sensör ölçümleri için önemli bir sonuçtur. Ayrıca küçük grafikte olduğu gibi sıcaklığın artışı ile direnç değeri eksponansiyel olarak azalmıştır. Bu da yarıiletken karakteristiğinde olduğunun bir sonucudur.



Şekil 4.12: TiO₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.

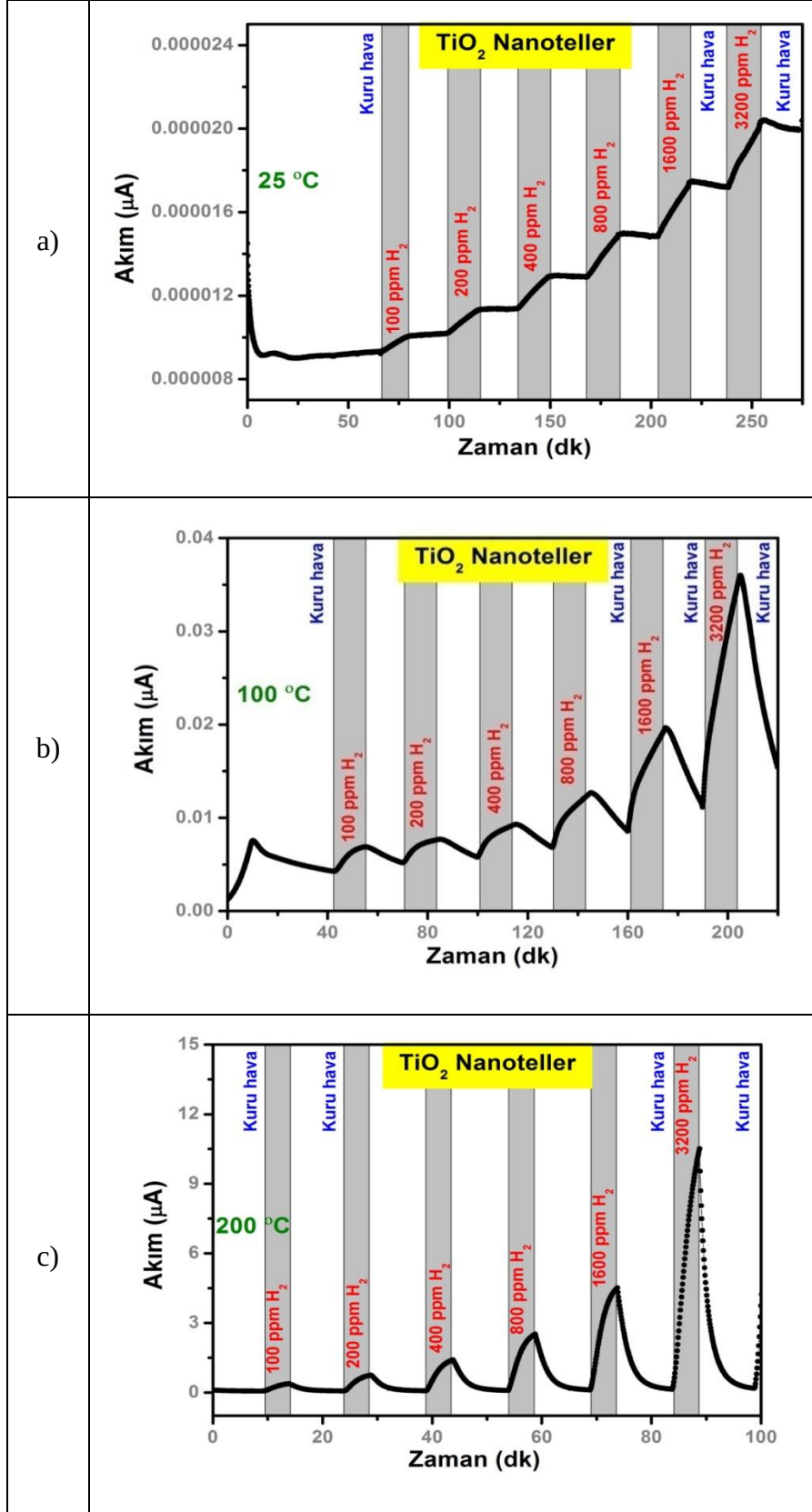
- H₂ Gaz Testleri

TiO₂ nanotellerin elektriksel karakterizasyonundan elde edilen bilgiler ışığında gaz testlerine geçilmiştir. Bunun için öncelikle H₂ gazına karşı olan tepkisini tayin etmek için testler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13' te farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda H₂ gazına maruz kalan TiO₂ nanotellerin zamanla akımda meydana gelen değişimleri verilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan ölçümler için sisteme H₂ gazının uygulanma ve yıkama süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığında, 100 ppm' den 3200 ppm' e kadar ikişer kat artışlar ile sisteme verilen H₂ gazı, TiO₂ nanoteller üzerinde düzenli bir değişiklik yapamamıştır. Diğer bir ifadeyle şekil 4.13a' da görüldüğü gibi TiO₂ nanoteller, H₂ gazını oda sıcaklığında duymuş, ancak yıkama işlemi sonucu geri dönüş olmamıştır. Metal oksitlerin gaz algılama özellikleri ile literatürde yapılan incelemeler sonucu, yüksek çalışma sıcaklıklarında gazlara olan duyarlıklarının arttığı gözlemlenmiştir [96]. Bu nedenle sıcaklığın artışı ile sonucun nasıl değişeceği incelenmiştir.

TiO₂ nanotellerin 100 °C' de H₂ gazına karşı göstermiş olduğu tepkiye baktığımız zaman algılamanın biraz daha iyi olduğu sonucunu çıkarabiliriz. H₂ gazı uygulandığında akımda özellikle düşük konsantrasyonlar için yavaş bir artış meydana gelmiştir ve doyuma ulaşacak şekilde bir grafik elde edilmiştir. Fakat yüksek konsantrasyonlar için aynı durum söz konusu değildir. H₂ gazı arkasından yıkama işlemi başladığında geri dönüş başlamış, fakat 15 dk içinde tam bir dönüş

sağlanamamıştır. Şekil 4.13b' den de görüldüğü gibi geri dönüş hızı çok yavaştır. Bu nedenle gazın uygulanma ve temizleme sürelerinin uzatılması yerine sıcaklığın artırılarak daha iyi sonuçların elde edilebileceği düşünülerek denemeler gerçekleştirilmiştir.

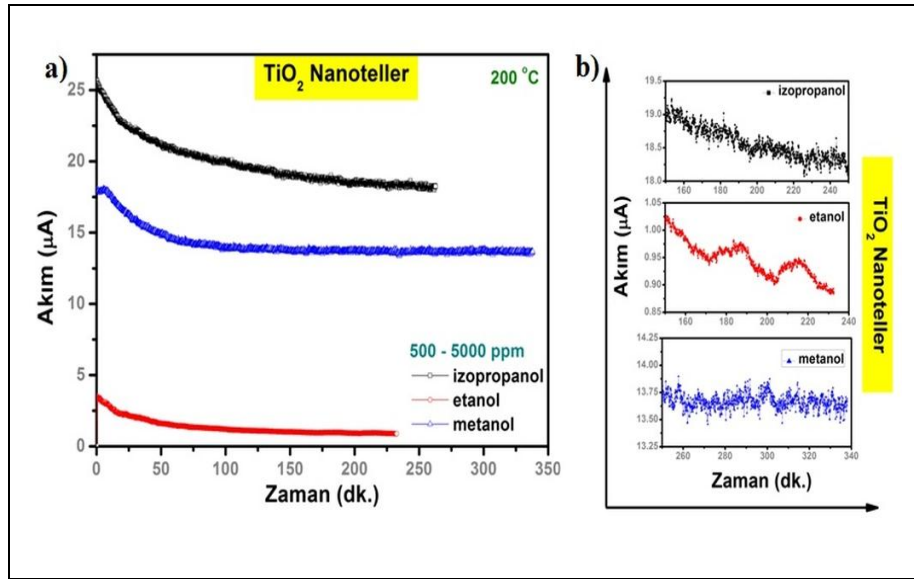
200 °C' de H₂ gazının konsantrasyonuna bağlı olarak iyi bir sensör verisi elde edilmiştir. Şekil 4.13c' de farklı konsantrasyonlardaki H₂' e maruz kalan TiO₂ nanotellerin akımın zamana bağlı değişimi verilmiştir. H₂ uygulama süresi 5 dk ve yıkama süresi 10 dk olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, sıcaklığın artışı ile gaz algılama ve yıkama süresinin kısaldığını göstermiştir. Bu da metal oksitlerin gaz algılama özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda etkisini gösterdiğini doğrulamıştır. Ancak yüksek konsantrasyonlar için 5 dk uygulama süresi az gelmiştir. Buna rağmen yüksek konsantrasyonlar için böyle bir deneme yapılmamıştır. Çünkü gaz sensörünün yüksek konsantrasyonlara olan tepkileri bizim için önem arz etmemektedir. Sadece karakterizasyon için denenmiştir.



Şekil 4.13: TiO₂ nanotellerin farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazına maruz kaldıklarında zamanla akım değişim grafikleri. a) 25 °C, b) 100 °C ve c) 200 °C.

- VOC Gaz Testleri

Şekil 4.14' te TiO_2 nanotellerin $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de farklı konsantrasyonlarda VOC gazına maruz kaldıklarında, zamanla akımlarında meydana gelen değişimler verilmiştir. Yapılan ölçümler için sisteme 500-5000 ppm' lik VOC gazları 15 dk' lık periyotlar halinde uygulanmış ve yıkama süresi de 15 dk olarak belirlenmiştir. Şekil 4.14a' daki grafiğe baktığımızda, TiO_2 nanotellerin uygulanan gazlara karşı bir tepki göstermediği görülmektedir. Ancak, yüksek konsantrasyon bölgesinde değişimin meydana gelebilme ihtimali göz önünde bulundurularak çizilen grafikte (şekil 4.14b) görülüyor ki, sadece etanol gazı, sensör üzerinde bir değişiklik yapabilmektedir. Bu değişimin, sırasıyla 4000-5000 ppm etanol gazına karşılık çok düşük oluşu, metal oksitlerde karşılaşılabilecek bir sonuçtur. Aynı anda katkılı TiO_2 nanotellerin gaz ölçümleri de yapılmıştır. Bu sonuçlara ilerleyen bölümlerde yer verilmiştir. Bu şekilde aradaki farkı daha iyi anlayabilmek mümkün olmuştur.



Şekil 4.14: TiO_2 nanotellerin $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de farklı konsantrasyonlardaki VOC gazına maruz kaldıklarında zamanla akım değişim grafikleri. a) genel, b) yüksek konsantrasyon bölgesi (4000-5000 ppm).

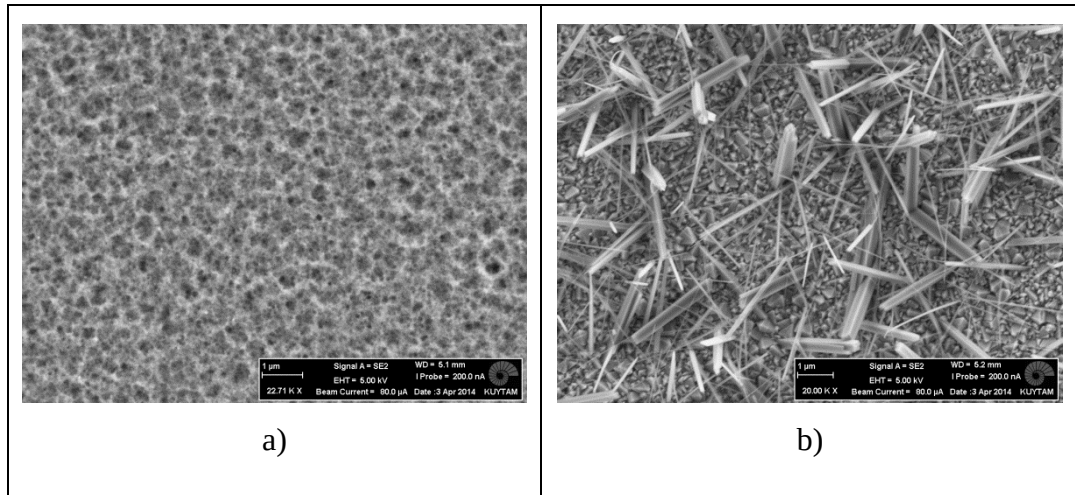
4.1.3. TiO_2 Nanoçubuklar

Gaz sensör özelliklerini incelemek için FTO altlık üzerinde hidrotermal yöntemle üretilen TiO_2 nanoçubukların uygun elektrot yapısı belirlendikten sonra H_2 ve VOC gaz testleri gerçekleştirilmiştir. Katkılama işleminin gaz algılama özellikleri

üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu farkı, sonuçlar kısmında kıyas edeceğimiz gibi katkılama başlığı altında da incelenecektir.

4.1.3.1. Yapısal Karakterizasyonu

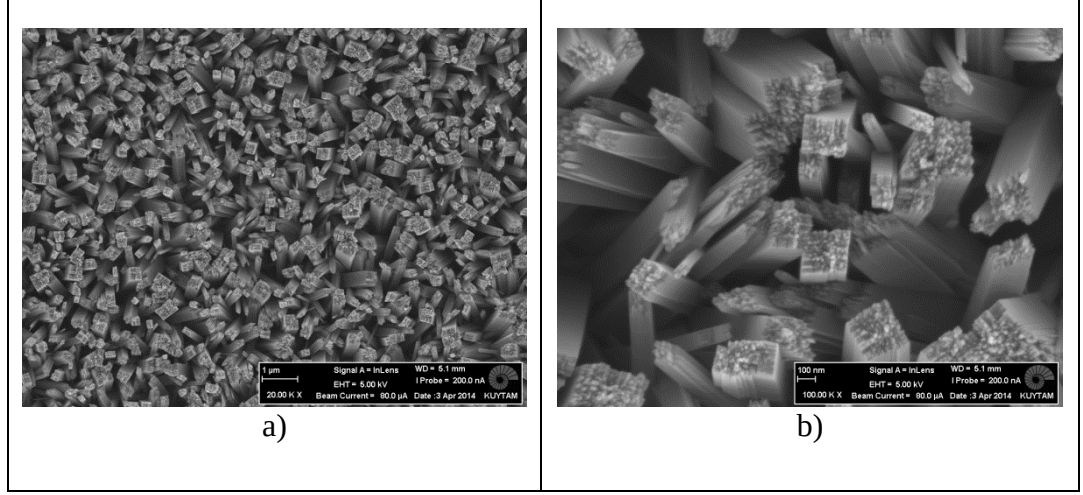
Şekil 4.15’ te FTO üzerinde farklı titanyum (IV) bütoksit (TIB) oranlarında hazırlanan çözelti içerisinde hidrotermal yöntemle üretilen TiO_2 nanoçubukların yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Literatür araştırmaları sonucu öncelikle sabit konsantrasyonda (1 ml TIB) yapılan deneyler, daha sonra değişik konsantrasyonlar için de denenmiştir. Şekil 4. 15a’ da 0,25 ml TIB çözeltisi ile yapılan deney sonucu FTO yüzeyinin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi yüzeyde porozlu bir yapı mevcuttur ancak nanoçubuk şeklinde bir yapının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Konsantrasyon iki katına çıkarıldığında ise nanoçubukların oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.15b’ de görüldüğü gibi yüzeyde farklı ebatlarda nanoçubukların oluşumu gözlemlenmiştir ve ayrıca yüzeyde seyreltik bir halde bulunmaktadır. Oluşan nanoçubukların çapları 50 nm’ den 100 nm’ ye kadar değişmektedir ve hatta birleşerek 200 nm çapa sahip olanlar da mevcuttur.



Şekil 4.15: TiO_2 nanoçubukların SEM görüntüleri. a) 0,25 ml TIB, b) 0,5 ml TIB.

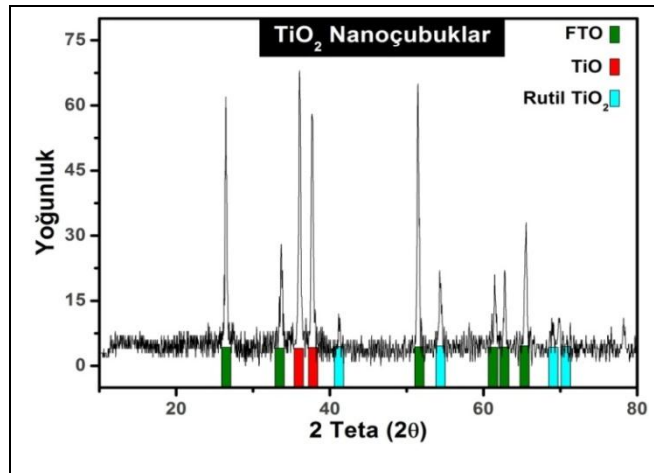
Şekil 4.16’ da TIB konsantrasyonu tekrar iki katına çıkarılarak üretilen TiO_2 nanoçubukların farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.16a’ da görüldüğü üzere yüzeyde homojen bir büyüme gerçekleşmiştir. TIB konsantrasyonun iki katına çıkarılması ile ayrıca yüzeyde yoğun bir şekilde TiO_2 nanoçubukların oluştuğu gözlemlenmiştir. Ortalama 100 nm çapa sahip olan TiO_2 nanoçubukların

blok şekline benzer köşeli bir yapıda olduğu ve hatta kare şeklinde bir büyüme gösterdiği anlaşılmaktadır (şekil 4.16b).



Şekil 4.16: 1 ml TIB ile üretilen TiO_2 nanoçubukların farklı büyütme SEM görüntüleri. a) 20 kX, b) 100 kX.

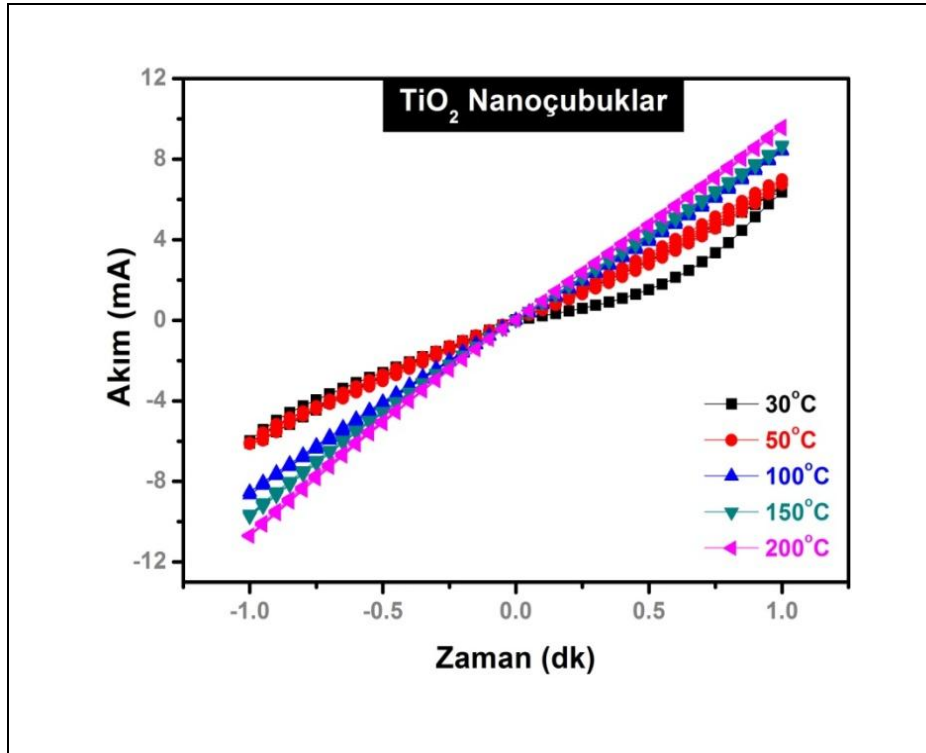
Üretilen nanoçubukların kimyasal içeriklerini öğrenebilmek için şekil 4.17’ de görüldüğü gibi XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD grafiğinde, yeşil renk ile gösterilen pikler altlık olarak seçilen flor katkılı kalay oksit (FTO) yapısından gelmiştir. Kırmızı renkle gösterilen diğer şiddetli iki pik ise titanyum oksit yapısına karşılık gelmektedir. Yani nanoçubukların büyümesi esnasında bir Ti ile bir O iyonu, birleşerek bir kristal yapı oluşturmuştur. Son olarak da turkuaz renkle gösterilen zayıf pikler, rutil kristal fazına sahip TiO_2 yapısından kaynaklanmıştır.



Şekil 4.17: TiO_2 nanoçubukların XRD analiz sonuçları.

4.1.3.2. Gaz Sensör Ölçümleri

TiO₂ nanoçubukların üretimi sonrası belirlenen elektrot yapısı nanoyapıların üzerine kaplandıktan sonra 200 °C' ye kadar kuru hava ortamında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Şekil 4.18' de sıcaklığa bağlı I-V karakteristiği gösterilmiştir. 30 ve 50 °C sıcaklıklarda metal-yarıiletken kontak yapısı gösterirken sıcaklığın artışı ile omik bir karakter yapısı göstermeye başlamıştır. Yüksek sıcaklıklara doğru ± 1 V potansiyel aralığı, metal-yarıiletken kontak yapısı için yetersiz kalmış olabilir ancak çalışma potansiyel aralığımız standart olarak seçilmiş ve bu değerler, tüm deneyler ve tüm numuneler için sabit tutulmuştur. Sıcaklığın nanoyapılar üzerindeki etkilerinden birisi de budur. Sıcaklığın etkisi ile iletkenliğinde artış meydana gelen TiO₂ nanoçubuklar için yarıiletken davranışında olduğu ayrıca söylenebilir. Ayrıca 30 °C' de üzerinde yük tutan bir yapıda iken 50 °C ve üzeri sıcaklıklarda bu özelliği kaybolmuştur. Bu sonucun düşük sıcaklıklardan itibaren gerçekleşmesi iyi bir sonuçtur. Çünkü potansiyelin etkisi ile üzerinde yük tutabilen sistemler, genellikle gaz sensörlerinde tercih edilmemektedir.

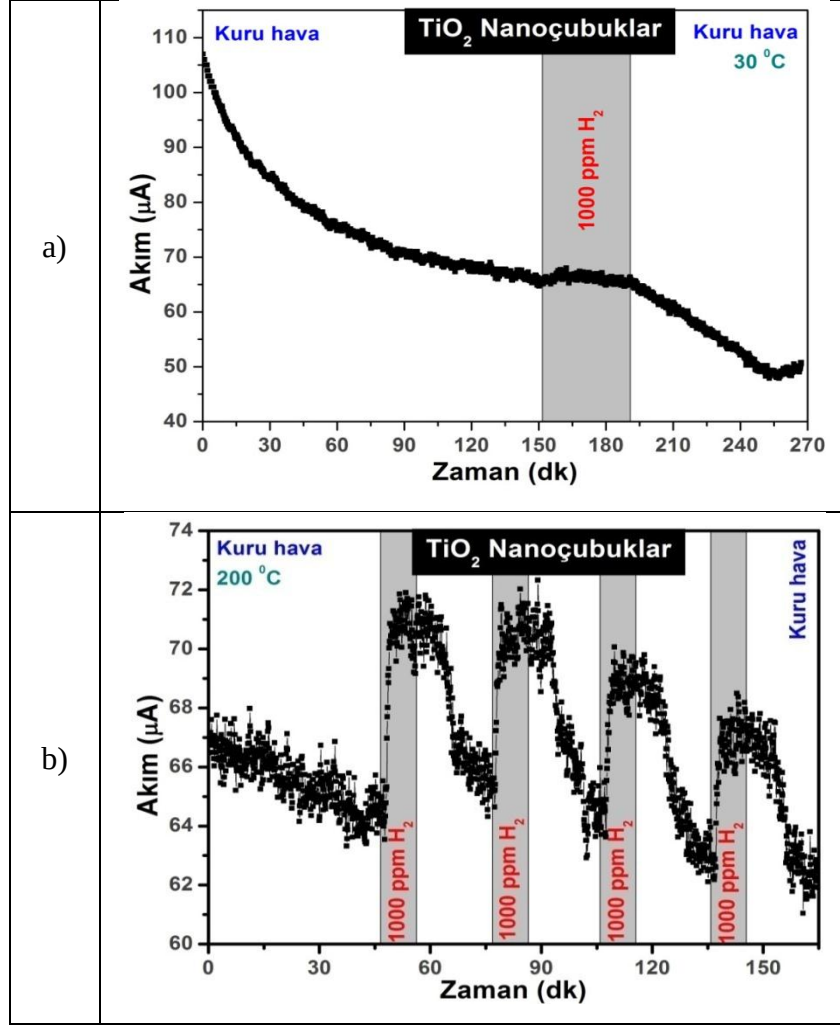


Şekil 4.18: TiO₂ nanoçubukların farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.

- H₂ Gaz Testleri

TiO₂ nanoçubukların elektriksel karakterizasyonundan elde edilen bilgiler ışığında gaz testlerine geçilmiştir. Bunun için öncelikle H₂ gazına karşı olan tepkisini tayin etmek için testler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19' da 1000 ppm H₂ gazına maruz kalan TiO₂ nanoçubukların zamanla akımda meydana gelen değişimleri verilmiştir. Şekil 4.19a' da, TiO₂ nanoçubukların oda sıcaklığında H₂ gazına maruz kaldıklarında akımında anlamlı bir değişiklik meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Yaklaşık 150 dk taban akımının sabitlenmesi için kuru hava ortamında beklendikten sonra 1000 ppm H₂ gazı uygulandığında akım değeri bir miktar artmış fakat daha sonra sabit kalmıştır. Temizleme işlemi başladığında ise taban akım değerinin daha altına düşülmüştür. Metal oksit malzemelerin oda sıcaklığında gaz algılama özelliklerinin iyi olmadığı zaten bilinmektedir [96].

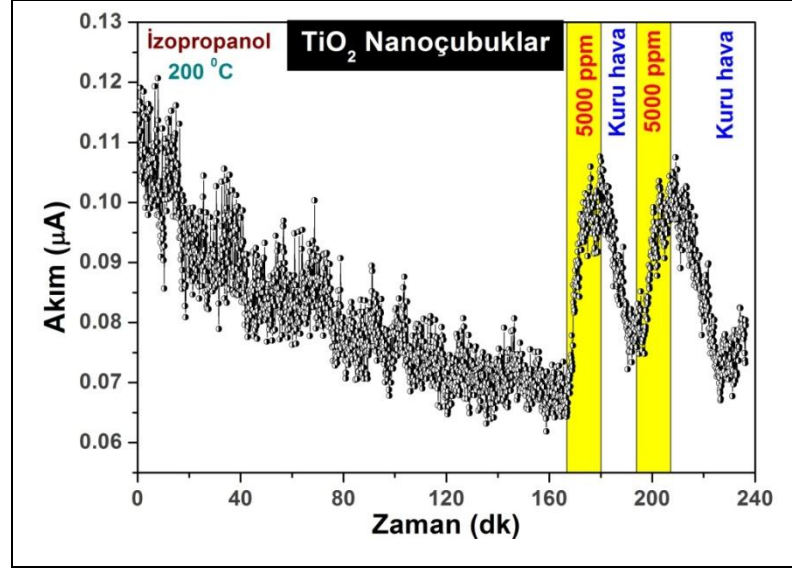
Şekil 4.19b' de 1000 ppm H₂' e maruz kalan TiO₂ nanoçubukların 200 °C' de akımın zamana bağlı değişimi verilmiştir. 200 °C' de 1000 ppm H₂ gazına bağlı olarak ölçüm yapıldığında, sıcaklığın etkisi ile gaz algılamanın oda sıcaklığına göre çok daha anlamlı ve iyi olduğu gözlemlenmiştir. H₂ uygulama süresi 10 dk ve yıkama süresi 20 dk olarak belirlenmiştir. H₂ gazı uygulandığında, akımda özellikle ilk dakikalar içerisinde hızlı bir artış meydana gelmiş, daha sonrasında ise gürültü şeklinde bir algılama gözlemlenmiştir. Bu esnada akım değeri 64 µA' den 72 µA' e yükselmiştir. Temizleme süresinde, algılamadaki gibi hızlı olmamakla birlikte yavaş ve düzenli bir tutum gözlemlenmiştir. Ancak temizleme süresi boyunca tam olarak sistemin temizlendiği söylenemez. Arka arkaya verilen 4 denemede de aynı sonuçları tekrar görmek mümkün olmuştur.



Şekil 4.19: TiO₂ nanoçubukların 1000 ppm H₂ gazına karşı sensör tepkisi. a) 30 °C, b) 200 °C.

- VOC Gaz Testleri

Şekil 4.20’ de TiO₂ nanoçubukların 200 °C’ de 5000 ppm izopropanole maruz kaldıklarında, zamanla akımlarında meydana gelen değişimler verilmiştir. Yapılan ölçümler için sisteme 15 dk’ lık periyotlar halinde gaz uygulanmış ve yıkama süresi de 15 dk olarak belirlenmiştir. Grafiğe baktığımızda, TiO₂ nanoçubukların uygulanan gaza karşı kayda değer bir tepki göstermediği görülmektedir. Hatta algılama çok gürültü içeriklidir. Akım değeri 70 nA’ den 105 nA’ e 15 dk içinde ulaşmıştır. Temizleme süresi boyunca tam olarak bir verim elde edilememiştir. Temizleme süresinin 15 dk seçilmesinden dolayı da tam bir geri dönüşün olmadığı söylenebilir ancak ikinci 5000 ppm arkasından uygulanan temizleme süreci bunun bu şekilde olmadığını kanıtlamıştır. Algılamanın diğer gazlara karşı duyarlılıkları yok denebilecek kadar az olmuştur.



Şekil 4.20: TiO₂ nanoçubukların 200 °C’ de 5000 ppm izopropanole karşı sensör tepkisi.

4.2. Katkılı TiO₂ Nanoyapıların Karakterizasyonu ve Gaz Testleri

Bu bölümde ise üretilen katkı içerikli TiO₂ nanoyapıların yapısal karakterizasyonları, elektriksel karakterizasyonları ve gaz test ölçümleri mevcuttur. Yapısal karakterizasyon başlığı altında SEM, EDX, XRD ve XPS gibi morfolojik ve kimyasal bileşim analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Gaz sensör testleri başlığı altında ise nanoyapıların elektriksel karakterizasyonları ve uygun şartlar altında analit gazlara karşı göstermiş olduğu sensör tepkileri yer almaktadır.

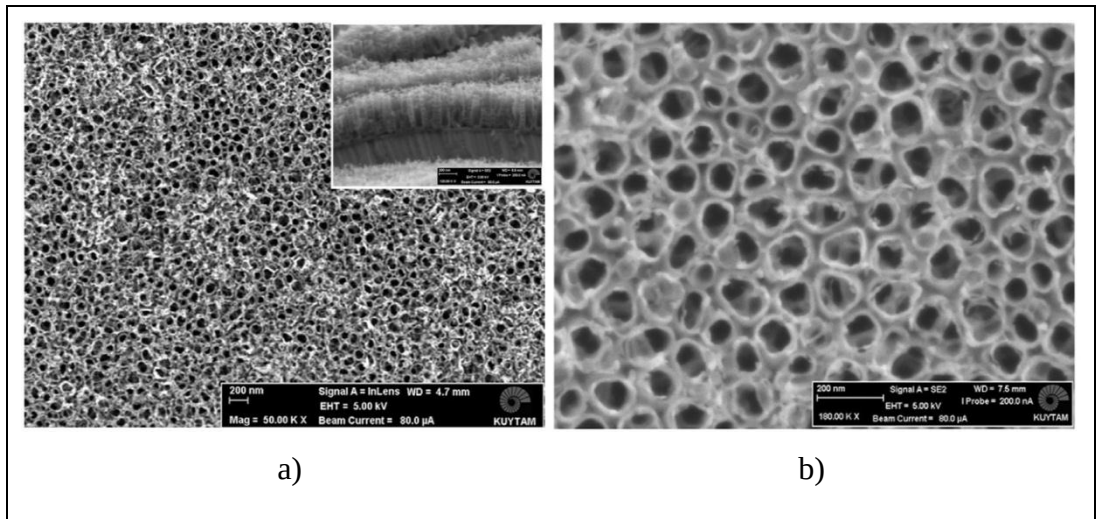
4.2.1. KatkılıTiO₂ Nanotüpler

Katkılı TiO₂ nanotüplerin gaz sensör özelliklerini ölçmek için sadece Ti folyo kullanılarak üretilen nanotüpler kullanılmıştır. Katkılama işlemi, karbon (C) elementi ile gerçekleştirilmiştir. Karbon ile katkılama işlemi için iki yöntem uygulanmıştır. İlki, katkısız TiO₂ nanotüplerin üretimi esnasında kullanılan çözeltiye, belirli yüzdede karbon içerikli bir kimyasal (polivinil alkol: PVA) ilave ederek aynı şartlar altında anodize edilerek elde edilmiştir. Diğeri ise, Ti folyo ile TiO₂ nanotüp üretim için % 0,5’ lik sulu HF asit çözeltisi kullanılarak, 20 V sabit gerilim uygulanarak, 20 °C anodizasyon sıcaklığında, 30-45 dakikalık anodizasyon süresince nanotüpler

üretmiş ve hemen arkasında karbon içerikli bir gaz (asetilen: C_2H_2) ile tavlانarak katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.1. Yapısal Karakterizasyonu

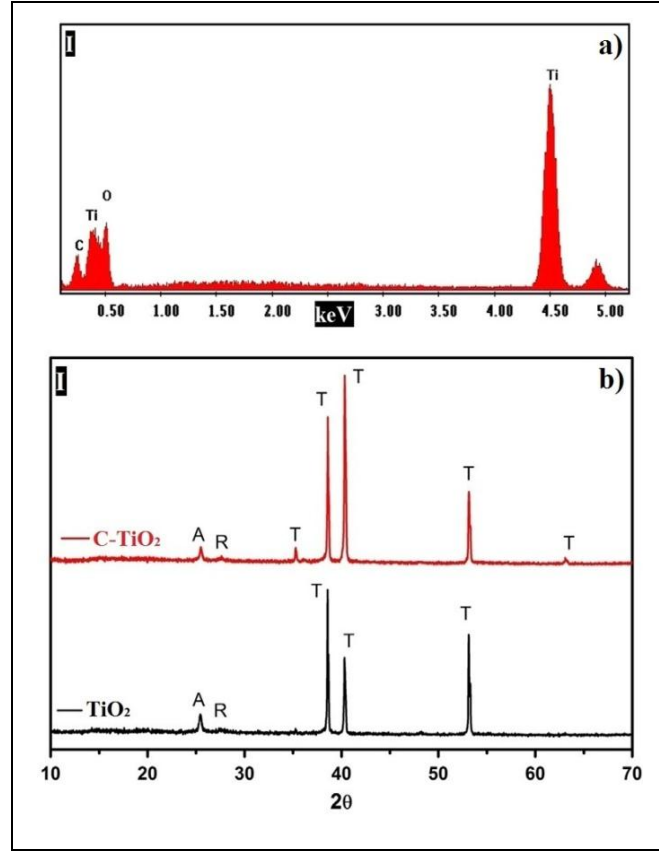
Şekil 4.21’ de karbon (C) katkılı TiO_2 nanotüplerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri, kimyasal yöntem ile üretilen C- TiO_2 nanotüplere aittir. Benzer sonuçlar C_2H_2 gazı ile üretilen C- TiO_2 nanotüpler için de gözlemlenmiştir. Farklılık söz konusu olmadığı için görüntüleri burada verilmemiştir. Şekil 4.21a’ da tüp şeklinde yapının oluştuğu, yüzeyde homojen ve bazı bölgelerde karbon katkısının buğu şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Şekil içindeki küçük resim ise kesit görüntüsü içermektedir ve yaklaşık 300 nm boya sahip oldukları sonucuna varılmıştır. SEM görüntüsü daha yakından incelendiğinde, nanotüplerin çaplarının homojen olmadığı görülmektedir (şekil 4.21b). 40 nm ile 110 nm arası değişen çapta ve yaklaşık 10 nm kalınlıkta tüp duvarlarına sahip C- TiO_2 nanotüpler elde edilmiştir.



Şekil 4.21: C- TiO_2 nanotüplerin farklı büyütme SEM görüntüleri. a) 50 kX (küçük resim: kesit görüntüsü 120 kX), b) 180 kX.

Şekil 4.22’ de kimyasal yöntemle üretilen C- TiO_2 nanotüplerin EDX ve XRD grafikleri verilmiştir. Benzer sonuçlar ısıt yöntemle üretilen C- TiO_2 nanotüplerde de gözlemlenmiştir. EDX grafiğine baktığımızda yapıda var olması gereken C, Ti ve O piklerini gözlemlenmiştir. XRD grafiğinde; A, R ve T sırası ile anataz, rutil ve

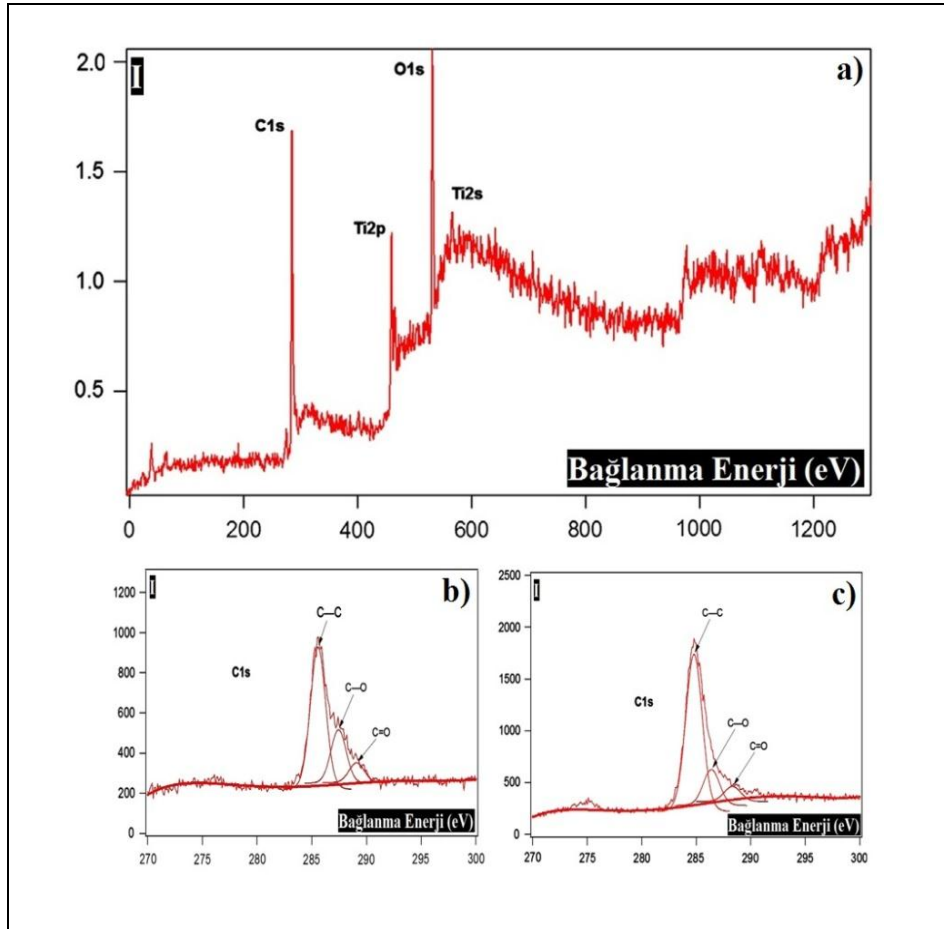
titanyum kelimelerini sembolize etmektedir ve bunlar, kristal yapıdan gelen pikleri göstermektedir.



Şekil 4.22: C-TiO₂ nanotüplerin yapısal analiz sonuçları. a) EDX, b) XRD.

Daha detaylı analiz için şekil 4.23’ te belirtilen XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.23’ te kimyasal ve ısıt yöntemiyle üretilen C-TiO₂ nanotüplerin XPS analizleri verilmiştir. Şekil 4.23a’ da kimyasal yöntemle elde edilen C-TiO₂ nanotüplerin geniş XPS spektrumu mevcuttur. Spektrumdan görüldüğü üzere; karbon atomunun 1s (C 1s) kabuğundan gelen sonuçlar, yapıda karbon atomunun varlığını doğrulamıştır. Benzer şekilde O 1s ve Ti 2s ile 2p çekirdeğe yakın (core) seviyelerden gelen elektronlara ait pikler de yapımızda safsızlık atomlarının bulunmadığını ispatlamıştır. Şekil 4.23b-c’ de kimyasal ve ısıt yöntemiyle üretilen C-TiO₂ nanotüplerin sadece karbon atomundan gelen piklerin detaylı XPS analizleri verilmiştir. Yapılan detaylı XPS analiz sonuçlarına karbon için 3 farklı yapının söz konusu olduğu gözlemlenmiştir. Bunlarını şöyle tanımlayabiliriz; 284,8 eV (C-C bağı), 286,7 eV (C-O bağı) ve 289 eV (C=O bağı) enerji seviyelerinden gelmektedir. Bu pikler de sırası ile grafit formundaki karbon,

katkılanmış karbon ve karbonil türlerine atfedilmiştir [97]. Katkı oranları, sırası ile kimyasal yöntemle üretilen C-TiO₂ nanotüpler için % 36 ve ısıtılarak üretilen C-TiO₂ nanotüpler için % 24 olarak hesaplanmıştır. Valentin ve grup arkadaşları yaptıkları çalışmada, anataz fazındaki TiO₂ yapısında karbon atomunun bulunması mümkün halleri şu şekilde açıklamışlardır [98]: i) O örgüsü ile C atomlarının yer değiştirmesi, ii) Ti ile C atomlarının yer değiştirmesi ve iii) iç bölgelerin C atomları ile stabil hale getirilmesi.

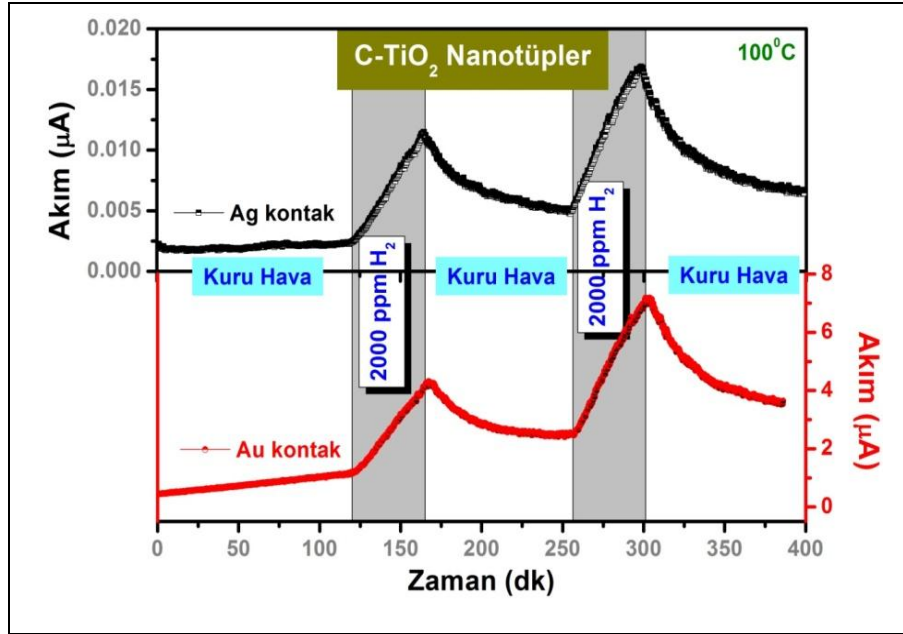


Şekil 4.23: C-TiO₂ nanotüplerin XPS analiz sonuçları. a) kimyasal yöntem ile üretim için genel spektrum, b) kimyasal yöntem ile üretim için karbon bölgesi ve c) ısıtılarak üretilen için karbon bölgesi.

4.2.1.2. Gaz Sensör Ölçümleri

Şekil 4.24' de C-TiO₂ nanotüplerin farklı kontaklarla, 100 °C' de 2000 ppm H₂ gazına karşı akım-zaman grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi yaklaşık iki saatlik bir süre sonunda tam net olmasa da taban akımı belirlenmeye çalışılmıştır.

Arkasından yaklaşık bir saat boyunca 2000 ppm H₂ gazı uygulanmıştır. Gaz uygulandıktan sonra gümüş kontak üzerinde meydana gelen sensör sinyal değişimi 2 nA' den 11 nA' e çıkarken, altın kontak üzerindeki değişim 1 µA' den 4 µA' e ulaşmıştır. Her iki kontak yapısında da bir saatlik süre, H₂ gazının doyuma ulaşması için yeterli olmamıştır. Ayrıca temizleme gazı (kuru hava) uygulanmaya başladıktan sonra akım değeri azalmaya başlamış ancak taban akım değerine ulaşamamıştır. Algılamanın katkısız TiO₂ nanotüplere kıyasla kötü oluşu, karbon miktarının fazla oluşundan yani safsızlık atomlarının çok fazla oluşundan ve ayrıca karbon katkısının yüzey pürüzlülüğünü azaltma ihtimalinden kaynaklanmıştır. Ayrıca, kontak yapısının uygun olmamasından dolayı ölçüm sonuçları tam bir sensör sonucu şeklinde değildir.



Şekil 4.24: C-TiO₂ nanotüplerin 100 °C' de 2000 ppm H₂ gazına karşı sensör tepkisi.

4.2.2. Katkılı TiO₂ Nanoteller

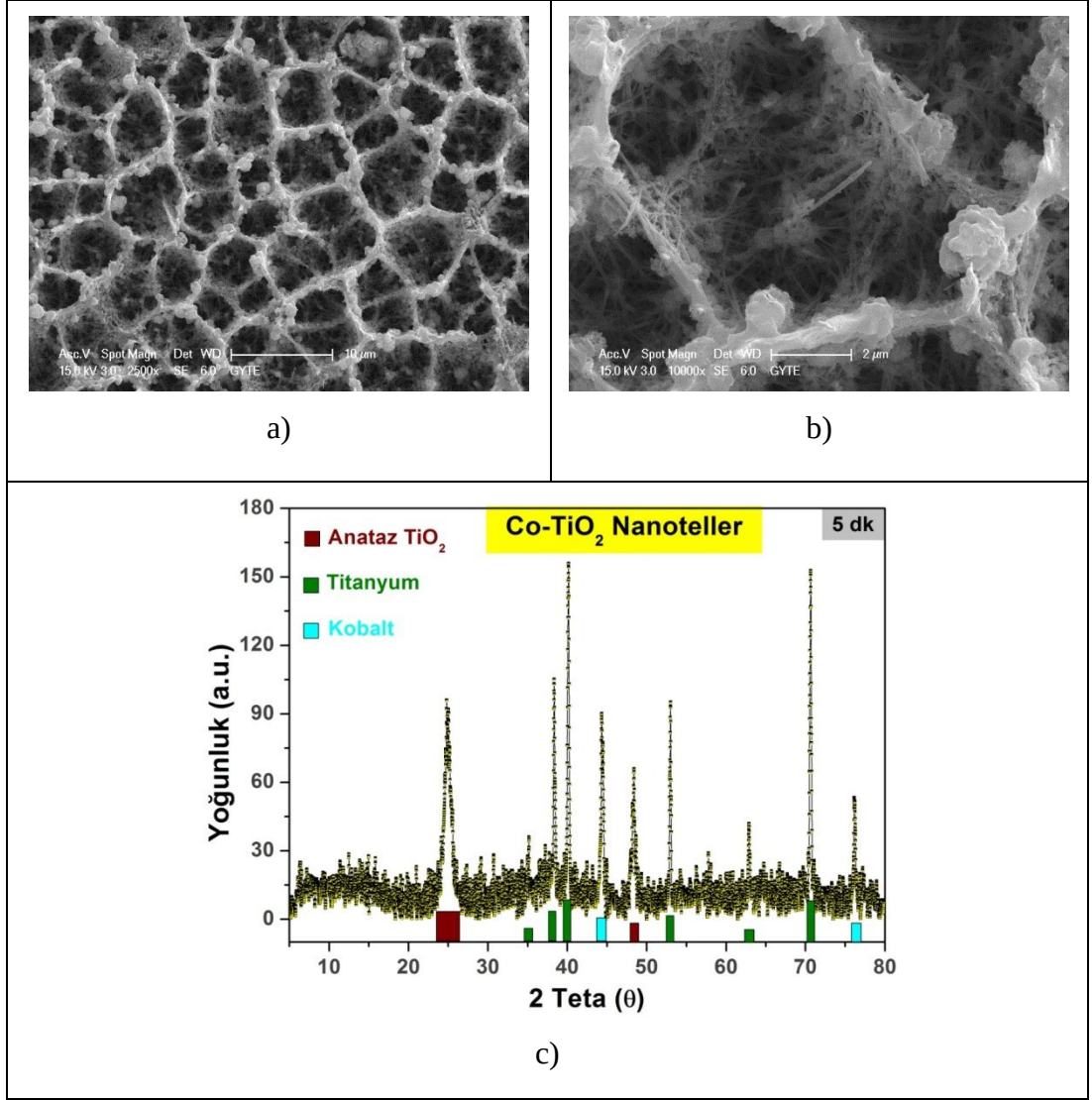
Katkılı TiO₂ nanotellerin gaz sensör özelliklerini ölçmek için kobalt (Co), nikel (Ni) ve paladyum (Pd) katkılı nanoteller kullanılmıştır. Kobalt katkılama işlemi 0,001 M kobalt nitrat hegzahidrat çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle TiO₂ nanoteller hidrotermal yöntemle üretilmişler ve arkasından katodizasyon işlemi ile katkilandırılmıştır. Üretim esnasında katodizasyon potansiyeli, sıcaklığı ve süresi değiştirilerek optimizasyon koşulları denenmiştir.

Ni katkılı numuneler, katkısız TiO₂ nanotellerin üretimi esnasında kullanılan çözeltiye, % 1 oranında Ni içerikli bir kimyasal (nikel(II) format) ilave ederek aynı şartlar altında hidrotermal işlemle elde edilmiştir. Pd ile katkılandırma işleminde, hidrotermal yöntem ile üretilen saf TiO₂ nanoteller, sonradan kimyasal buhar depozisyon (CVD) yöntemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kobalt ile katkılandırma işleminde ise katodizasyon yöntemi ile

4.2.2.1. Yapısal Karakterizasyonu

- Kobalt (Co)

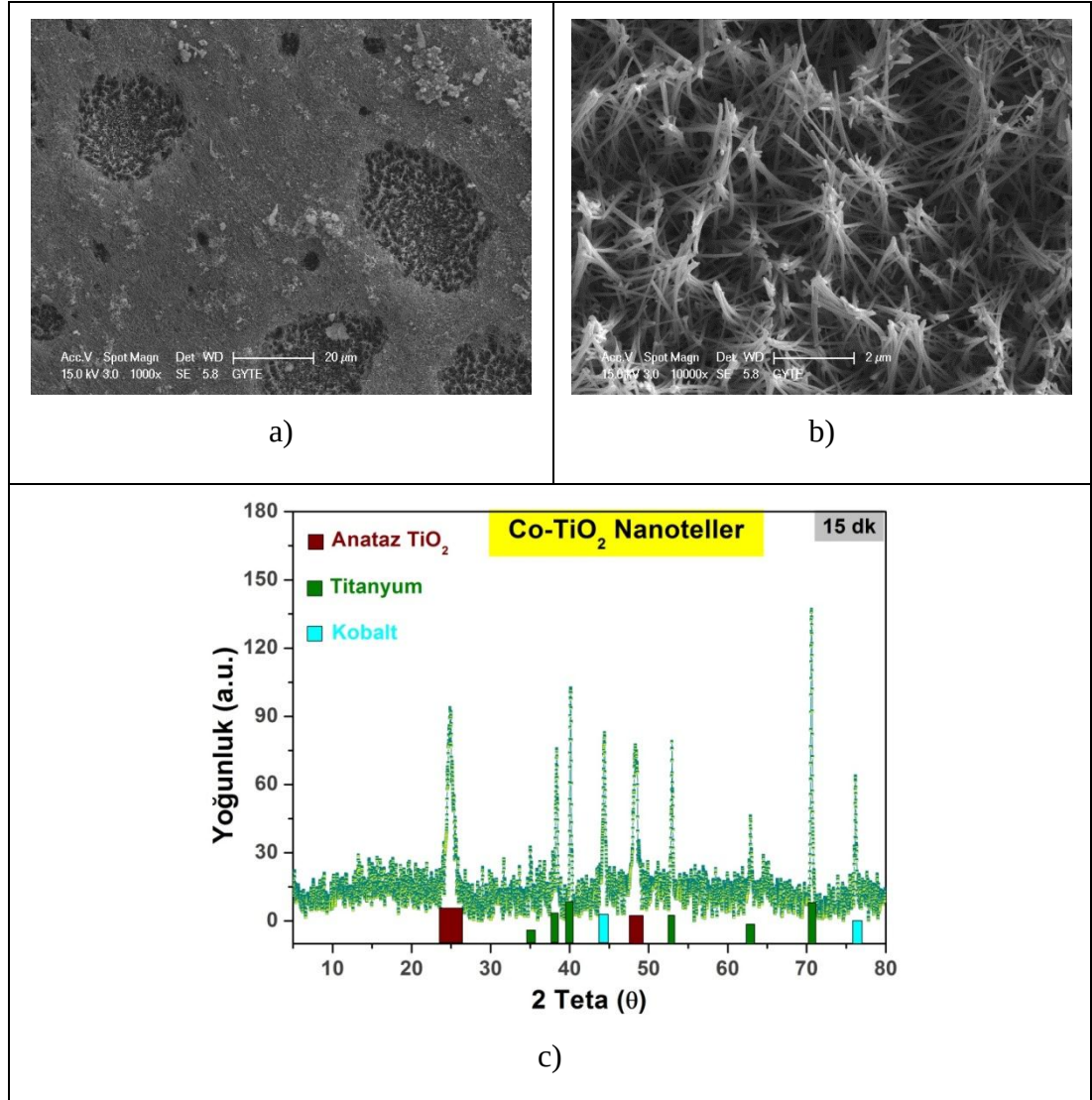
Co-TiO₂ nanotelleri üretmek için oda sıcaklığı, 10 V potansiyel ve 5-15-30-60 dk katodizasyon süreleri seçilmiştir [99]. Şekil 4.25-4.28’ de farklı katodizasyon şartları altında üretilen kobalt (Co) katkılı TiO₂ nanotellerin SEM ve XRD sonuçları verilmiştir. Genel hatları ile bakıldığında nanotellerin üzerinde farklı miktar ve oranlarda birikmiş kobalt parçaları gözlemlenmiştir. Katodizasyon koşullarını optimize ederken sıcaklık ve potansiyel değerleri sabit tutulmuş, süre değerleri değiştirilerek sonuca varmaya çalışılmıştır. Şekil 4.25’ te 5 dk katodizasyon sonucu elde edilen Co-TiO₂ nanotellerin SEM ve XRD sonuçları mevcuttur. Katkısız üretilen TiO₂ nanotellerin görüntülerini hatırlayarak yorum yapacak olursak, yüzeyde Co elementinin varlığından dolayı topaklanmalar meydana gelmiştir. Özellikle nanotellerin birbirleriye birleşme noktalarında bu daha çok göze çarpmaktadır. 10 kX’ ten alınan SEM görüntüsünde, Co elementinin katodizasyonundan sonra yapının içinde de birikmeler olduğu gözlemlenmektedir (şekil 4.25b). Şekil 4.25c’ deki XRD analiz sonuçları, üretilen TiO₂ nanotellerin kristal yapısının anataz fazında kaldığını göstermektedir. Altlık olarak kullanılan Ti folyodan gelen pikler de mevcuttur. Ayrıca katodizasyon ile yapıya katılmak istenen Co elementi, yaklaşık 44° ve 76°’ de pikler vermiştir.



Şekil 4.25: Katodizasyon süresi 5 dk’ da üretilen Co-TiO₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği. a) 2,5 kX, b) 10 kX ve c) XRD grafiği.

Şekil 4.26’ da 15 dk katodizasyon sonucu elde edilen Co-TiO₂ nanotellerin SEM ve XRD sonuçları mevcuttur. Potansiyel ve sıcaklık sabit tutularak yapılan katodizasyon deneyleri sonucu, sürenin artışı ile yüzeyde kaplamanın arttığı ve nanotellerin yüzeyinin tamamen kaplandığı gözlemlenmiştir (şekil 4.26a). Şekil 4.26b’ de yapıda oluşan oyuklardan birinin içinden alınmış 10 kX SEM görüntüsü mevcuttur. SEM görüntüsünden de anlaşılabacağı üzere nanotellerin şeklinde bir değişme olmamıştır. 5 dk’ lık sürede üretilenlerin aksine, nanotellerin yüzeyleri değil tüm yüzeyin üzeri kaplanmış durumda olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.26c’ deki XRD analiz sonuçları, üretilen TiO₂ nanotellerin kristal yapısının anataz fazında kaldığını göstermektedir. Benzer şekilde, altlık olarak kullanılan Ti folyodan gelen

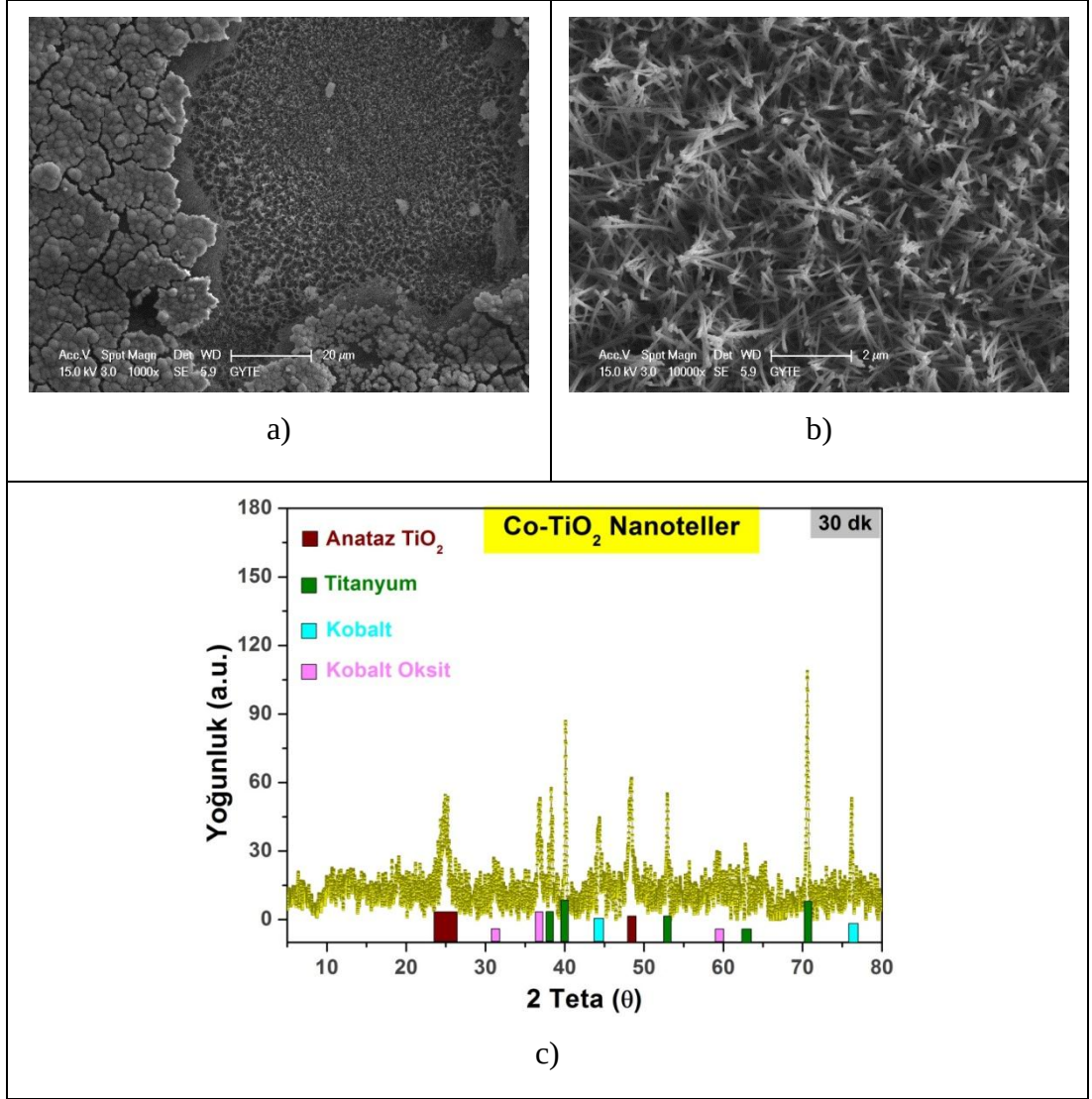
pikler de mevcuttur. Ayrıca katodizasyon ile yapıya katılmak istenen Co elementi, yaklaşık 44° ve 76° de pikler vermiştir.



Şekil 4.26: Katodizasyon süresi 15 dk’ da üretilen Co-TiO₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği. a) 1 kX, b) 10 kX ve c) XRD grafiği.

Şekil 4.27’ de 30 dk katodizasyon sonucu elde edilen Co-TiO₂ nanotellerin SEM ve XRD sonuçları mevcuttur. Katodizasyon süresinin 30 dk seçilmesi ile yüzeyde kaplamanın daha da arttığı ve nanotellerin yüzeyinin tamamen kaplandığı gözlemlenmiştir (şekil 4.27a). Ayrıca oluşan katman tabakasının çatlaklar şeklindeki görüntüsü de göze çarpmaktadır. Şekil 4.26b’ de yapıda oluşan oyuklardan birinin içinden alınmış 10 kX SEM görüntüsü mevcuttur. SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere nanotellerin şeklinde bir değişme olmamıştır. Şekil 4.27c’ deki XRD analiz sonuçları, üretilen TiO₂ nanotellerin kristal yapısının anataz fazında

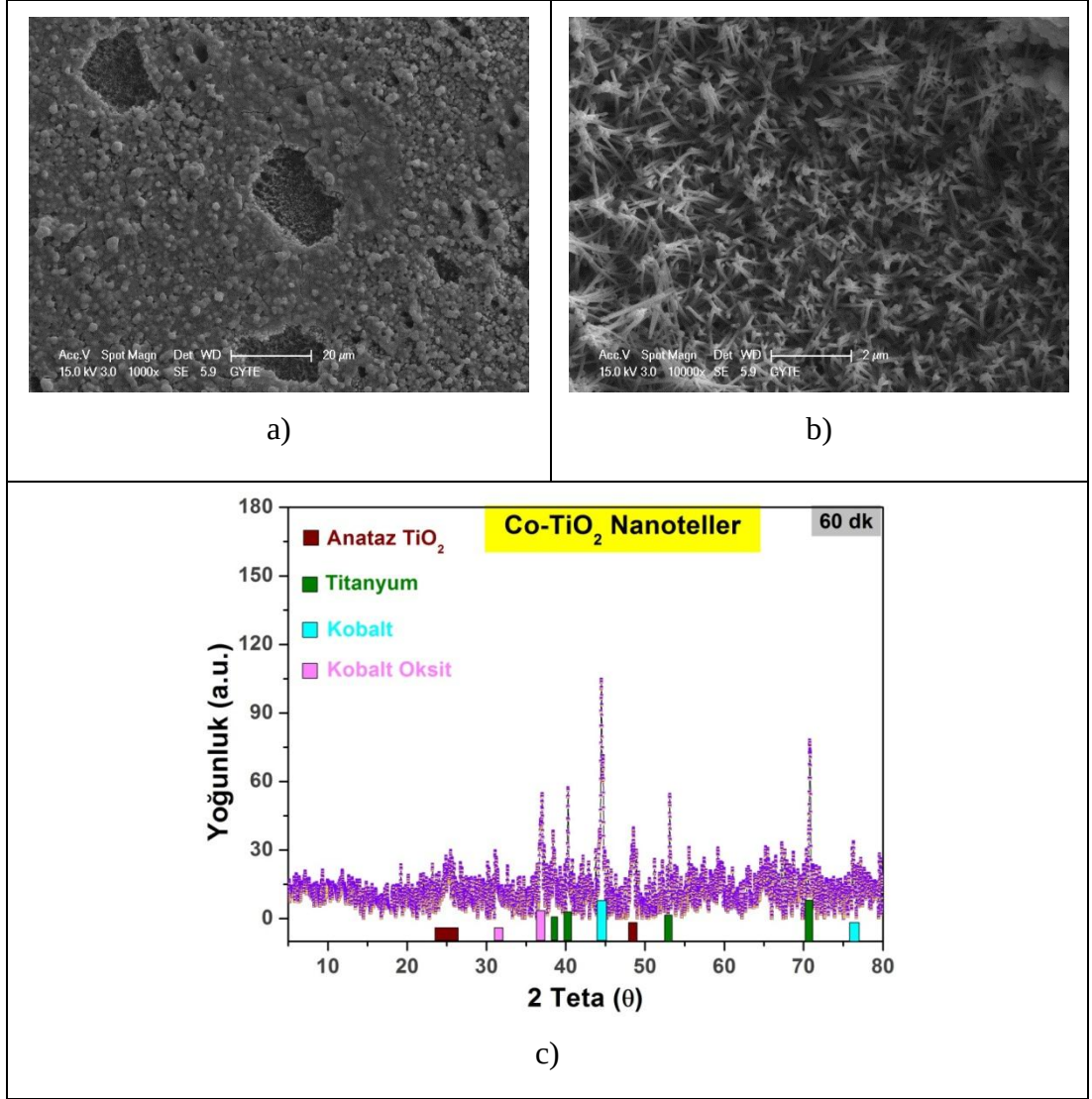
kaldığını, fakat bir azalma meydana geldiğini göstermektedir. Benzer şekilde, altlık olarak kullanılan Ti folyodan gelen pikler de mevcuttur. Katodizasyon ile yapıya katılmak istenen Co elementi, yaklaşık 44° ve 76° de pikler vermiştir. Ayrıca 5 dk ve 15 dk süreler sonucu üretilen yapıdan farklı olarak, analiz sonuçlarında 32° , 37° ve 59° de kobalt oksit pikleri gözlemlenmiştir. Yapıdaki anataz kristal yapısı azalırken kobalt oksit pikleri belirginleşmeye başlamıştır.



Şekil 4.27: Katodizasyon süresi 30 dk’ da üretilen Co-TiO₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği. a) 1 kX, b) 10 kX ve c) XRD grafiği.

Şekil 4.28’ de 60 dk katodizasyon sonucu elde edilen Co-TiO₂ nanotellerin SEM ve XRD sonuçları mevcuttur. Katodizasyon süresinin 60 dk seçilmesi ile yüzeyde nanotelleri örten bir kaplamanın varlığı gözlemlenmiştir (şekil 4.28a). Şekil 4.28b’ de yapıda oluşan oyuklardan birinin içinden alınmış 10 kX SEM görüntüsü

mevcuttur. SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere nanotellerin şeklinde bir değişme olmamıştır. Şekil 4.28c’ deki XRD analiz sonuçları, anataz fazındaki TiO_2 piklerinin iyice azaldığını göstermektedir. Katodizasyon ile yapıya katılmak istenen Co elementi, yaklaşık 44° ve 76° ’ de pikler vermiştir. Ayrıca kobalt oksit pikleri de gözlemlenmiştir. Ancak 30 dk’ da üretilen ile kıyaslandığında, azalarak kendini göstermiştir.

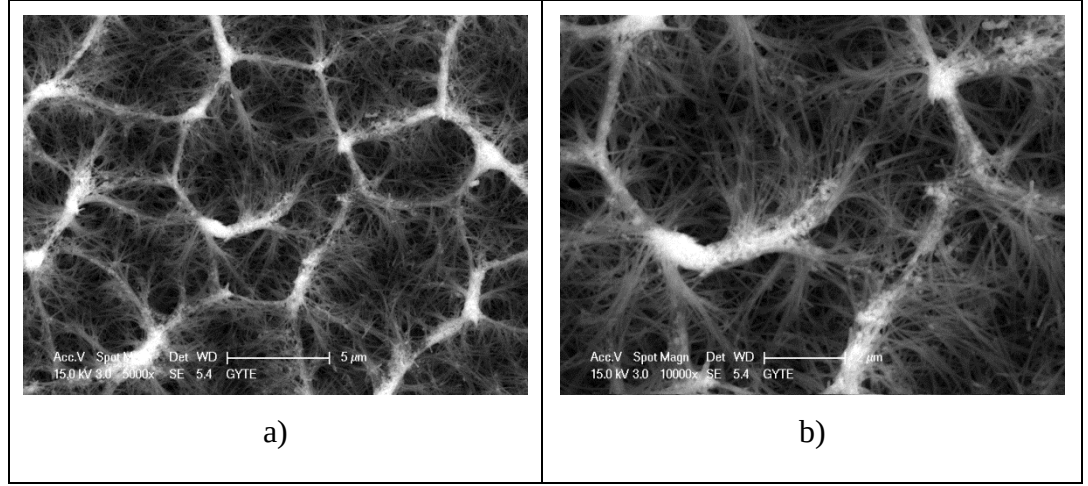


Şekil 4.28: Katodizasyon süresi 60 dk’ da üretilen Co-TiO₂ nanotüplerin SEM görüntüleri ve XRD grafiği. a) 1 kX, b) 10 kX ve c) XRD grafiği.

- Nikel (Ni)

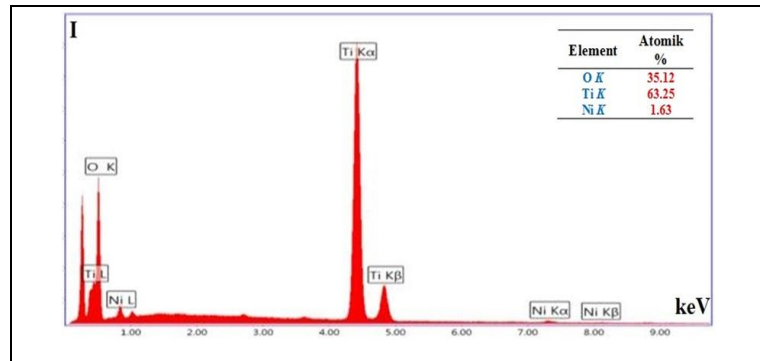
Şekil 4.29’ da nikel (Ni) katkıli TiO_2 nanotellerin farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Katkısız üretimin analiz sonuçlarından hatırlayacak olursak, nanotellerin Ti yüzeyinde homojen bir dağılım göstermiş olduğunu ve

birleşerek örümcek ağımsı bir hale geldiklerini gözlemlemiştik. Şekil 4.29a’ da görüldüğü üzere Ni-TiO₂ nanotellerin yapısı da saf TiO₂ nanotellerinki gibi olduğu anlaşılmıştır. Daha yakın SEM görüntüsünü incelersek, yüzeyde ve özellikle tellerin birleştikleri yerlerde partiküller gözlemlenmiştir (şekil 4.29b). Bunun, Ni elementinden gelen katkıdan kaynaklandığı EDX analizi ile anlaşılmıştır. Ayrıca nanotellerin çapları ortalama 60 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.29: Ni-TiO₂ nanotellerin farklı büyütmelelerdekiSEM görüntüleri.
a) 5kX ve b) 10 kX.

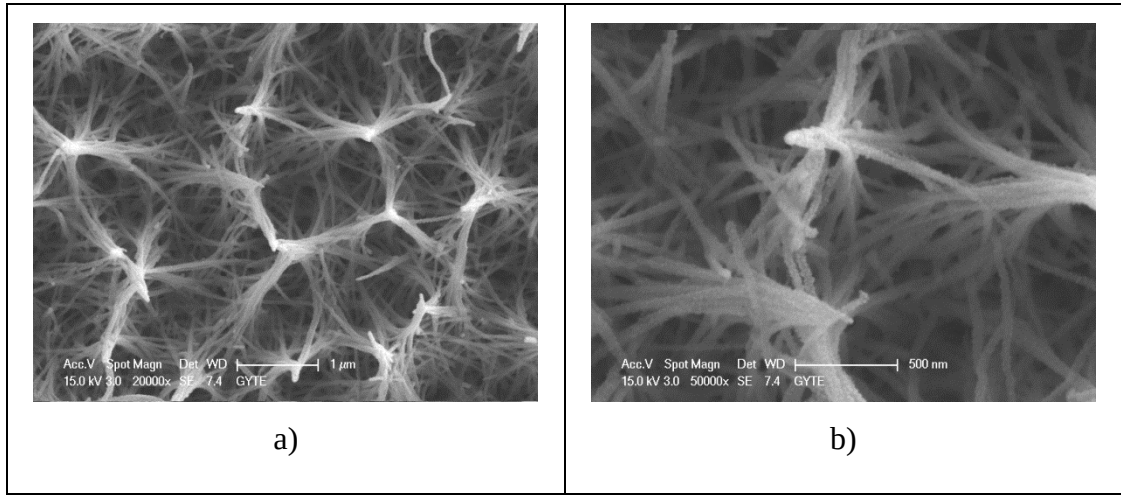
Üretilen yapılardaki element analizi için EDX grafiği çizilmiştir. Şekil 4.30’ da Ni-TiO₂ nanotellerin EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX grafiğinde, Ti’ un farklı kabuklardan gelen pikleri gözlemlenirken O için sadece k kabuğundan sonuç alınmıştır. Yapılan analiz sonucu, yapıda atomik olarak % 1.63 oranında Ni elementine rastlandığı sonucuna varılmıştır. Bu da çözeltiye ilave edilen % 1’ lik Ni katkısını doğrulamıştır.



Şekil 4.30: Ni-TiO₂ nanotellerin EDX grafiği.

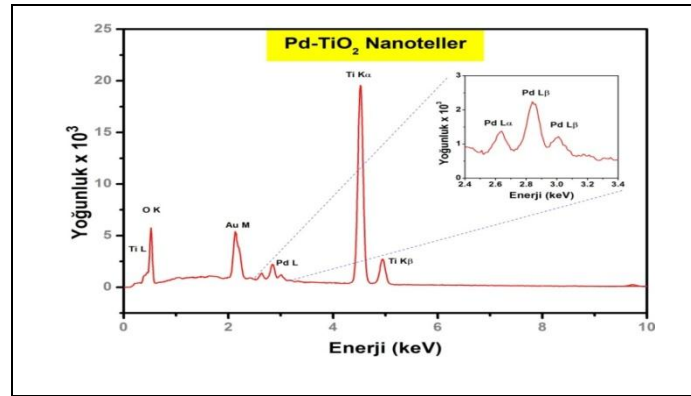
- Paladyum (Pd)

Şekil 4.31’ de Pd-TiO₂ nanotellerin farklı büyütme SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.31a’ da görüldüğü üzere Pd-TiO₂ nanotellerin yapısı da saf TiO₂ nanotellerinki gibi homojen ve örümcek ağımsı bir şekilde olduğu anlaşılmıştır. Daha yakın SEM görüntüsünü incelersek, nanotellerin yüzeyinde porozlu bir yapı oluşumu olduğunu gözlemlenmiştir (şekil 4.31b). Ayrıca nanotellerin çapları ortalama 60 nm olarak tespit edilmiştir.



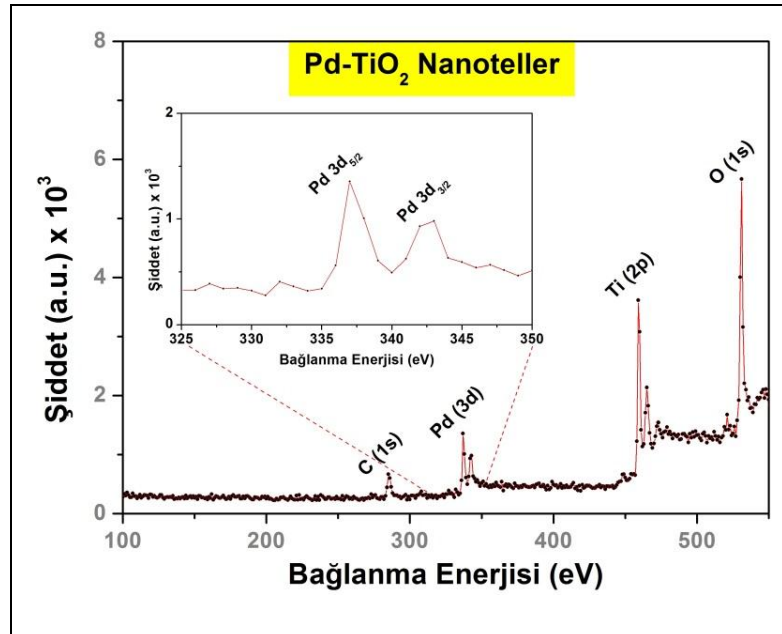
Şekil 4.31: Pd-TiO₂ nanotellerin farklı büyütme SEM görüntüleri.
a) 20kX, b) 50 kX.

Şekil 4.32’ de Pd-TiO₂ nanotellerin EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX grafiğinde, Ti ve O elementlerinden gelen piklerin yanı sıra Pd L kabuğundan gelen sinyallerin sonucu pikler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.32: Pd-TiO₂ nanotellerin EDX grafiği.

Pd-TiO₂ nanotellerin kimyasal içeriklerini daha detaylı öğrenebilmek için şekil 4.33’ te görüldüğü gibi XPS analizi gerçekleştirilmiştir. XPS grafiğinde; Ti 2p, O 1s, C 1s ve Pd 3d pikleri gözlemlenmiştir. Tüm piklerde şiddet bakımından bir azalma meydana gelirken, paladyumun yapıdaki varlığının nasıl olduğunu öğrenmek için Pd 3d bölgesi incelenmiştir [84]. Şekil 4.33 içerisindeki küçük grafikte, Pd 3d ana pikinin dar XPS spekturumu verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere Pd 3d_{5/2} (336 eV) ve Pd 3d_{3/2} (342 eV) piklerinin bağlanma enerjileri ölçülmüştür. Diğer taraftan literatürden [93] saf Pd için bu değerler Pd 3d_{5/2} (335 eV) ve Pd 3d_{3/2} (340 eV) olarak verilmektedir. Bu kayma değerleri ve saf Pd ile karşılaştırıldığında piklerde gözlemlenen genişlemeler hazırlanan yapıda PdO yapının oluştuğunun güçlü ispatlarıdır [84].



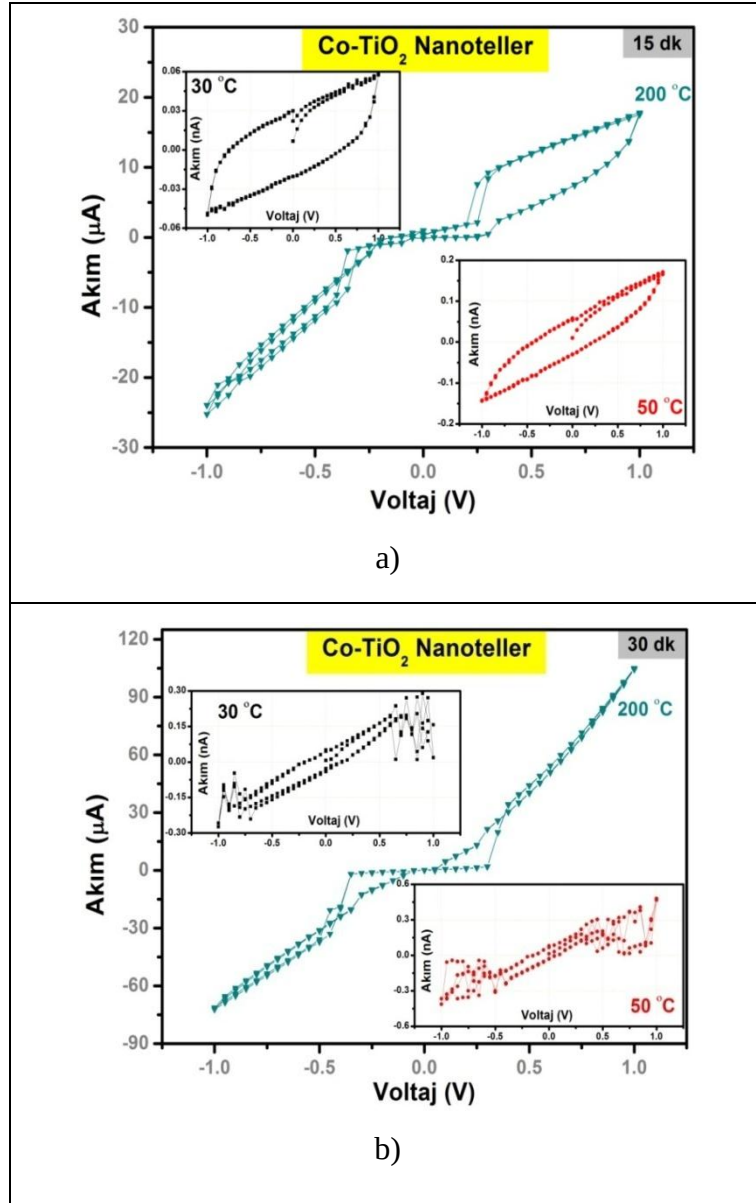
Şekil 4.33: Pd-TiO₂ nanotellerin XPS grafiği.

4.2.2.2. Gaz Sensör Ölçümleri

- Kobalt (Co)

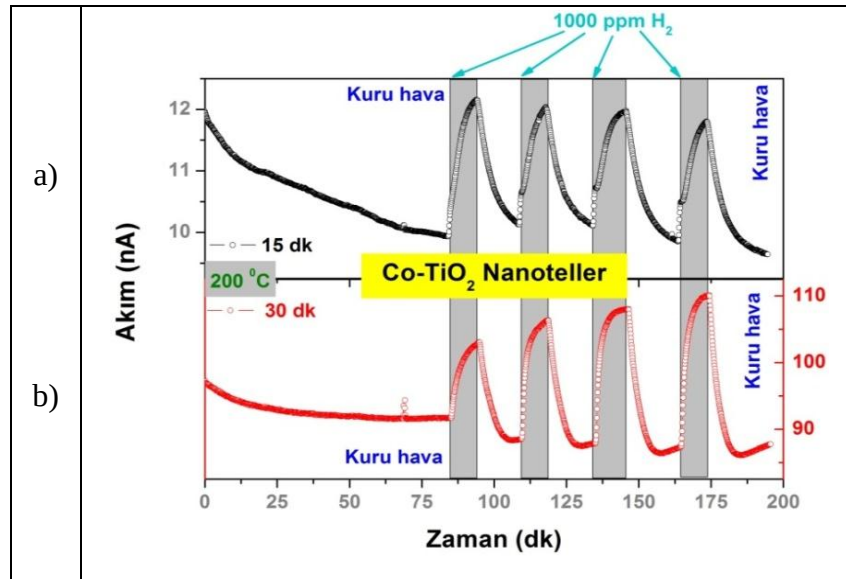
Co-TiO₂ nanotellerin üretimi sonrası belirlenen elektrot yapısı nanoyapıların üzerine kaplandıktan sonra 200 °C’ ye kadar kuru hava ortamında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Şekil 4.34’ te katodizasyon süreleri 15 dk ve 30 dk olan Co-TiO₂ nanotellerin sıcaklığa bağlı I-V karakteristikleri gösterilmiştir. 15 dk’ da üretilen Co-TiO₂ nanotellerin 30 °C’ de üzerinde yük tutan bir yapıda iken 50 °C ve üzeri

sıcaklıklarda bu özelliğin daha da azaldığı gözlemlenmiştir (şekil 4.34a). Şekil 4.34b’ de ise 30 dk’ da üretilen Co-TiO₂ nanotellerin düşük sıcaklık değerlerinde gürültülü bir elektriksel karakterizasyonu olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kapasitif bir etki de göstermiştir, fakat 15 dk’ da üretilen ile karşılaştırıldığında, daha az yük tutucu olduğu yorumu yapılabilmektedir. 200 °C’ de bu özelliğin kaybolması ile gaz sensör özelliklerinde yük tutucu özelliğinin olmayacağı, yani temizlenme olayının (zamanı) daha verimli olacağı öngörülmüştür. Çünkü potansiyelin etkisi ile üzerinde yük tutabilen sistemler, genellikle gaz sensörlerinde tercih edilmemektedir.



Şekil 4.34: Co-TiO₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu; katodizasyon süresi. a) 15 dk, b) 30 dk.

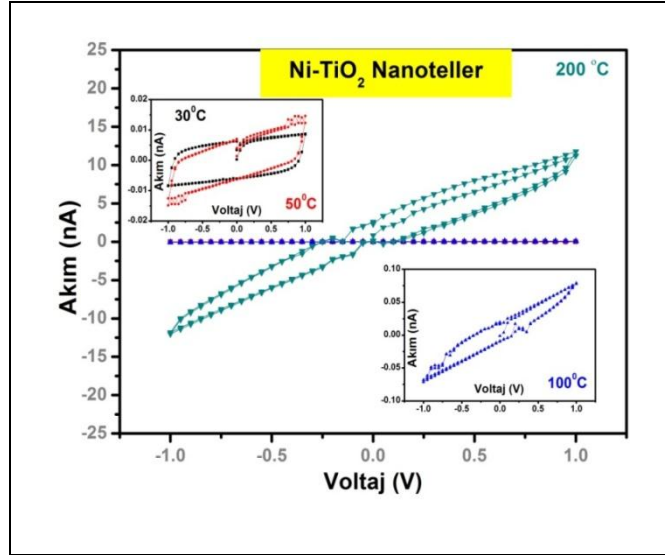
Şekil 4.35’ te farklı katodizasyon sürelerinde üretilmiş Co-TiO₂ nanotellerin 200 °C’ de 1000 ppm H₂ gazına karşı akım-zaman grafiği verilmiştir. Her iki grup sensör için H₂ gazını test etme süresi 10 dk ve tekrar temizleme süresi 20 dk olarak belirlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 15 dk katodizasyon ile üretilen numunede H₂ gazı uygulanması ile akımda bir artış meydana gelmiştir, ancak bu süre zarfında tam bir doyum söz konusu olmamıştır. Benzer şekilde temizlenme sonucunda tam olarak taban akım değerine ulaşamamıştır. Ancak arka arkaya alınan ölçüm sonuçlarının aynı olmasından dolayı sorun teşkil etmemektedir. Hatta temizleme süresinin 20 dk’ dan uzun tutulması durumunda geri dönüşün gözlemlenebileceği, grafiğin son temizlemesinde görülmüştür. 30 dk’ lık üretim sonunda oluşan nanoyapıların gaz algılama testlerini incelediğimizde ise ilk göze çarpan, sensörün temizlenme esnasında taban akımından daha da aşağı bir değere inmesidir. Ancak tüm ölçümler için benzer sonuçların görülmesi bu sorunu ortadan kaldırmıştır. Bunun sebebinin, bant yapısında meydana gelen ani bir değişimden kaynaklandığını düşünebiliriz. Bunun dışında grafiğin daha düzenli olduğunu yani algılamanın ve temizlemenin tamamen doyuma ulaştığını gözlemlemiş olmak, daha ideal bir sensör yapısının yakalandığı anlamına da gelmektedir. Algılama bakımından birbirlerine çok üstünlük sağlayamamış oldukları gözlemlenmiştir. Ancak elektriksel karakterizasyonları sonucu, 200 °C’ de 30 dk’ lık numuneden daha iyi bir sonuç alacağımızı öngörmüştük.



Şekil 4.35: Co-TiO₂ nanotellerin 200 °C’ de 1000 ppm H₂ gazına karşı sensör tepkisi. a) 15 dk, b) 30 dk.

- Nikel (Ni)

Ni-TiO₂ nanotellerin üretimi sonrası belirlenen elektrot yapısı nanoyapıların üzerine kaplandıktan sonra 200 °C' ye kadar kuru hava ortamında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Şekil 4.36' da Ni-TiO₂ nanotellerin sıcaklığa bağlı I-V karakteristikleri gösterilmiştir. Ni-TiO₂ nanotellerin düşük sıcaklık değerlerinde kapasitif bir etki göstermiştir. Sıcaklığın artırılması ile iletkenliğinde meydana gelen artışla birlikte bu kapasitif etki azalmaya başlamıştır. Düşük sıcaklıklarda kondansatör gibi davranması, ağır iyonların hareket kabiliyetlerinin az olmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artışı ile bu hareketlenme arttığı için histeresis yapısı kaybolmuştur.

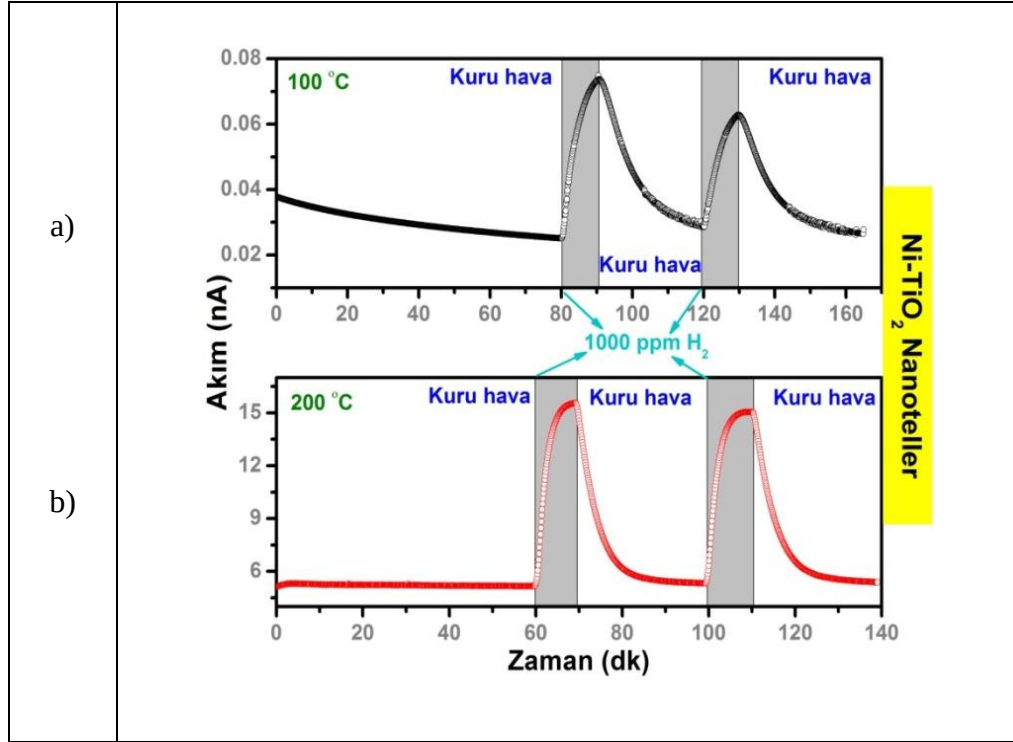


Şekil 4.36: Ni-TiO₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.

- H₂ Gaz Testleri

Şekil 4.37' de Ni-TiO₂ nanotellerin 100-200 °C' de 1000 ppm H₂ gazına karşı akım-zaman grafiği verilmiştir. Her iki sıcaklık değeri için de H₂ test etme süresi 10 dk ve tekrar temizleme süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 100 °C' de yaklaşık 80 dk' da taban akımı belirlendikten sonra 1000 ppm H₂ gazı sisteme verilmiş ve bu esnada akım ilk birkaç dakika içerisinde hızla arttıktan sonra yavaşlayarak 10 dk sonunda kısmen doyuma ulaşmıştır. Yarım saat temizleme süresi sonucu sistem tam olarak geri dönememiştir. Arkasından uygulanan ikinci 1000 ppm H₂ gazı ise başlangıçta meydana getirdiği değişikliği gerçekleştirememiştir. Bu durum metal oksit yapıların daha yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip oldukları

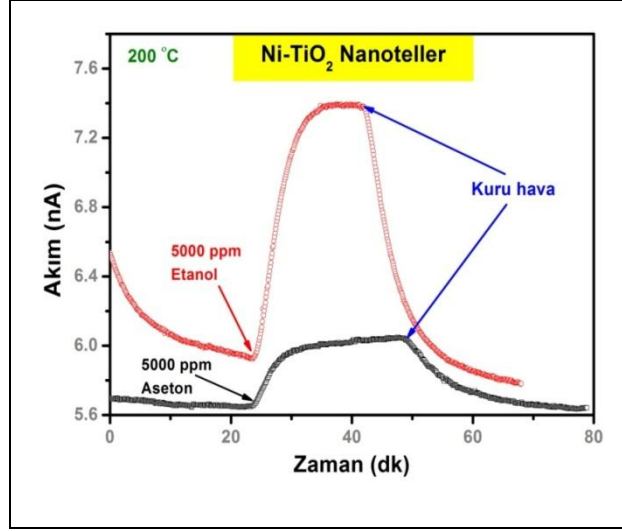
sonucundandır. Ni-TiO₂ nanotellerin 200 °C’ de 1000 ppm H₂ gazına karşı göstermiş olduğu tepkilere bakacak olursak gerek doyuma ulaşma gerek de temizleme durumundaki ideallik göze çarpmaktadır. Ayrıca arka arkaya uygulanan iki ölçüm de benzer sonuçlar verdiğinden 200 °C, bu sensör için daha uygun bir sıcaklık değeridir.



Şekil 4.37: Ni-TiO₂ nanotellerin 100-200 °C’ de 1000 ppm H₂ gazına karşı sensör tepkisi.

- VOC Gaz Testleri

Şekil 4.38’ de Ni-TiO₂ nanotellerin 200 °C’ de 5000 ppm H₂ gazına karşı akım-zaman grafiği verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 20 dk’ da taban akımı belirlendikten sonra 5000 ppm aseton ve etanol gazı sisteme verilmiş (ayrı denemeler) ve bu esnada akım ilk birkaç dakika içerisinde hızla arttıktan sonra yavaşlayarak 15 dk sonunda tamamen doyuma ulaşmıştır. Etanol gazının asetondan 3 kat daha iyi algıladığı belirlenmiştir. Temizlenme süresi boyunca her iki gaz için geri dönüşüm söz konusu olmuştur.



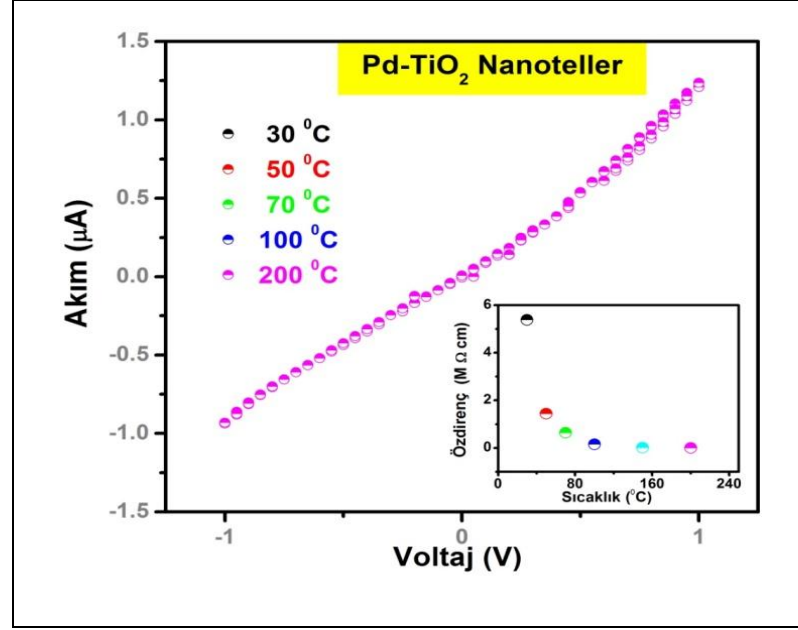
Şekil 4.38: Ni-TiO₂ nanotellerin 200 °C’ de 5000 ppm VOC gazına karşı sensör tepkisi.

- Paladyum (Pd)

Pd-TiO₂ nanotellerin üretimi sonrası belirlenen elektrot yapısı nanoyapıların üzerine kaplandıktan sonra 200 °C’ ye kadar kuru hava ortamında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Şekil 4.39’ da sadece 200 °C’ deki I-V grafiği bulunurken küçük grafikte ise farklı sıcaklıklardaki direnç değerleri verilmiştir. Bu değerlere aşağıdaki formül yardımı ile ulaşılmıştır:

$$\rho = \frac{V A}{I L} \quad (4.6)$$

Burada ρ öz direnç, I/V direnç değeri (ki I-V grafiğinden elde edilmiştir), A elektrot alanı ve L ise iki kontak arası mesafedir. Tüm bu bilgiler ışığında, direncin sıcaklıkla eksponansiyel azalışı bir yarıiletken davranışından ileri gelmektedir. Ayrıca histerisis (kapasitif etki) eğrisinin de 200 °C’ de görülmemesi ölçümlerimiz için iyi bir sonuç olmuştur.

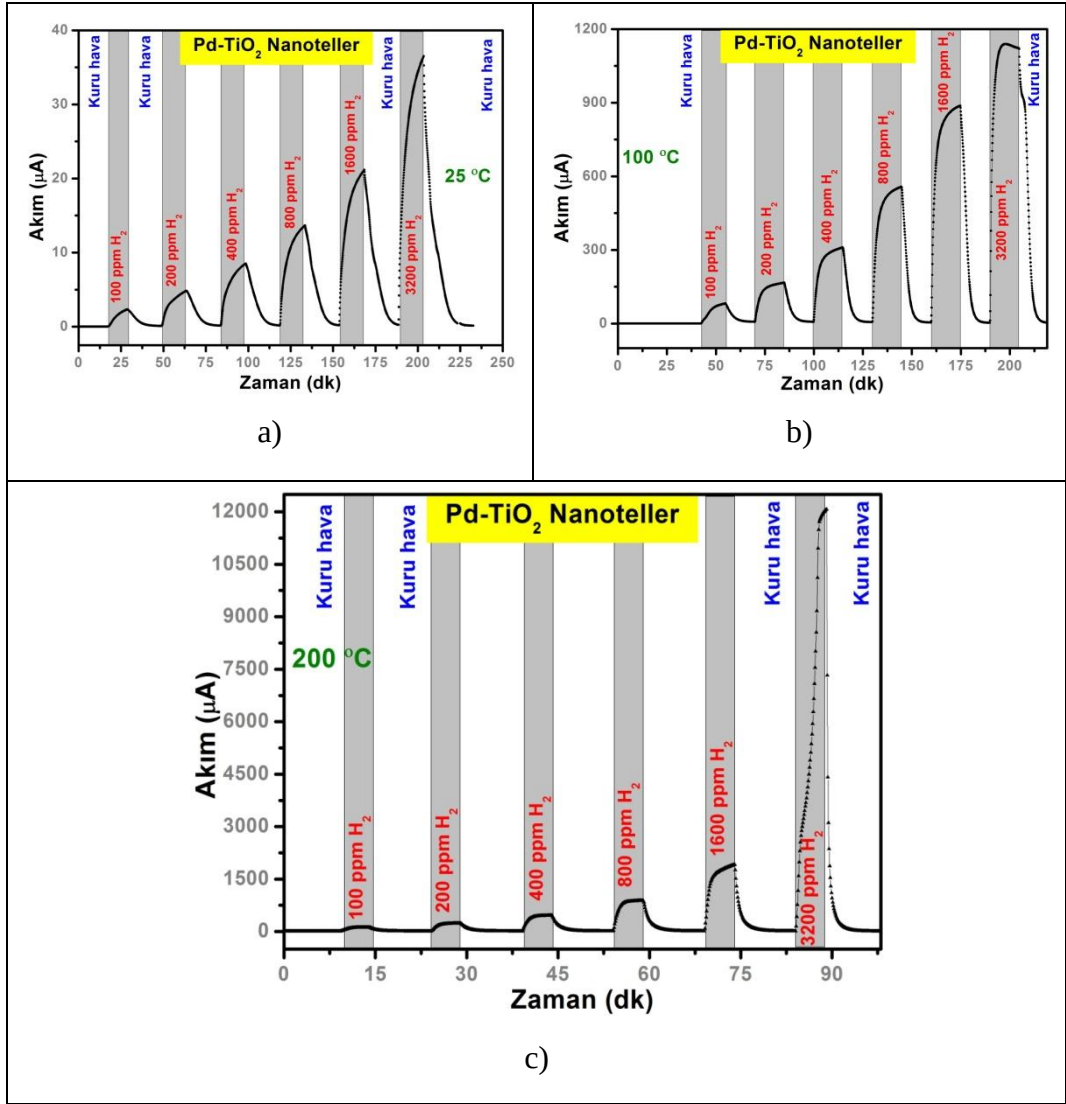


Şekil 4.39: Pd-TiO₂ nanotellerin farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.

- H₂ Gaz Testleri

Şekil 4.40' da Pd-TiO₂ nanotellerin farklı sıcaklıklarda, farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazına karşı sensör tepkisi yer almaktadır. Her üç sıcaklık değeri için de sisteme, 100 ppm' den başlayarak 2' şer kat artışlarla 3200 ppm' e kadar H₂ gazı verilmiştir. Konsantrasyon artışı ile sensörün gaz algılama oranlarında da artış meydana gelmiştir. Paladyumun, H₂ gaz algılamasında katalizör etkisi yaparak sisteme elektron aktardığı bilinmektedir. Şekil 4.40a' da 25 °C' deki Pd-TiO₂ nanotellerin H₂ algılama sonuçları mevcuttur. Taban akım değerine ulaşıldıktan sonra H₂ uygulama zamanı 15 dk olarak belirlenmiş ve 100 ppm konsantrasyon ile başlanmıştır. Temizleme süresi olarak da 20 dk yeterli görülmüştür. 1600 ppm H₂ için sensör cevabı 56,87 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.40b' de 100 °C' deki Pd-TiO₂ nanotellerin H₂ algılama sonuçları mevcuttur. H₂ uygulama zamanı 15 dk ve temizleme süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Bu süreler boyunca doyum ve temizleme olayı ideal bir şekilde gözlemlenmiştir. 1600 ppm H₂ için sensör cevabı 93,4 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.40c' de 200 °C' deki Pd-TiO₂ nanotellerin H₂ algılama sonuçları mevcuttur. H₂ uygulama zamanı 5 dk ve temizleme süresi 10 dk olarak belirlenmiştir. Bu süreler boyunca doyum ve temizleme olayı ideal bir şekilde gözlemlenmiştir. 3200 ppm H₂ için sensörde inanılmaz bir artış meydana gelmiştir. Bu da paladyumun, yüksek sıcaklık ve konsantrasyon şartlarında hidrojene farklı bir tepki vermesinden kaynaklanmaktadır. 1600 ppm H₂ için sensör cevabı 86,6 olarak

hesaplanmıştır. Literatürde karşılaştığımız durumlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Katalitik malzemelerin yapıya ilave edilmesi ile sensörlerin gaz algılamalarında artış meydana gelmektedir. Ayrıca sensörün çalışma sıcaklığını da düşürmektedir. Bu sonuçlar tezimizin amacı ile de uyusmaktadır. Literatürde katalitik malzemeler kullanarak algılamanın arttığını gösteren çalışmalar da mevcuttur [100]-[101].

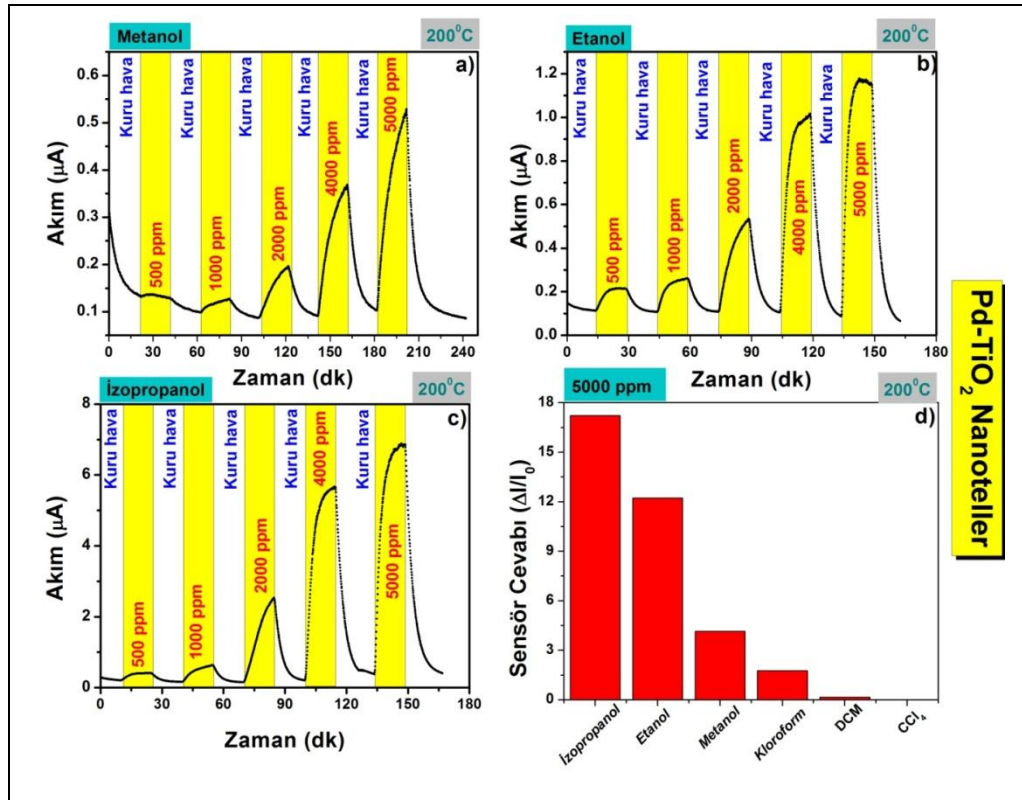


Şekil 4.40: Pd-TiO₂ nanotellerin farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazına karşı sensör tepkisi. a) 25 °C, b) 100 °C ve c) 200 °C.

• VOC Gaz Testleri

Şekil 4.41’ de Pd-TiO₂ nanotellerin 200 °C’ de farklı konsantrasyonlardaki farklı VOC gazlarına karşı sensör tepkileri yer almaktadır. Bu gazlar; metanol, etanol ve izopropanoldür. Her üç gaz için de sisteme, 500-5000 ppm arası konsantrasyonlarda gazlar verilmiştir. Bu gazların uygulama süresi ve temizlenme

süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon artışı ile sensörün gaz algılama oranlarında da artış meydana gelmiştir. Şekil 4.41a’ da Pd-TiO₂ nanotellerin metanol gazına karşı algılama sonuçları mevcuttur. 15 dk doyuma ulaşma ve temizleme için yeterli gelmediği gözlemlenmiştir. 1000 ppm metanol için akım 0,098 μ A’ den 0,126 μ A’ e çıkmıştır. Benzer sonuçlar etanol gazı için de geçerlidir (şekil 4.41b). Ancak algılamanın metanole nazaran daha hızlı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. 1000 ppm etanol için akım 0,107 μ A’ den 0,26 μ A’ e çıkmıştır. Şekil 4.41c’ de ise Pd-TiO₂ nanotellerin izopropanol gazına karşı algılama sonuçları mevcuttur. Algılamanın diğer gazlara nazaran daha hızlı ve iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. 1000 ppm etanol için akım 0,158 μ A’ den 0,626 μ A’ e çıkmıştır. Şekil 4.41d’ de 5000 ppm konsantrasyondaki tüm VOC gazlarına karşı sensör cevap grafikleri verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere Pd-TiO₂ nanotellerin alkollere karşı seçici ve duyarlı olduğu anlaşılmıştır.

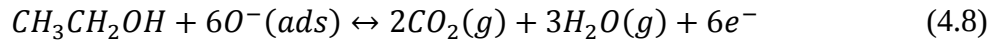


Şekil 4.41: Pd-TiO₂ nanotellerin 200 °C’de farklı konsantrasyonlardaki VOC gazlarına karşı sensör tepkileri. a) metanol, b) etanol, c) izopropanol ve d) 5000 ppm konsantrasyondaki tüm VOC gazlarına karşı sensör cevap bar diyagramı.

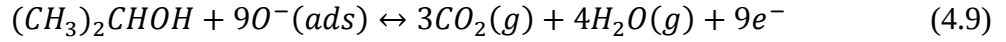
Genel olarak Pd ile gaz algılamanın artması iki şekilde açıklanmaktadır [100-101] Birincisi, paladyumun katalistik özelliği sayesinde oksit yüzey üzerinde atomik

türlerin ayrışması ile oksijenin Pd üzerine difüze olmasıdır. İkincisi ise, oksit yüzeye difüze olan zayıf moleküler oksijenler, paladyum tarafından yakalanarak iletim sağlanmış olur.

Özellikle Pd ile katkılandırılmış metal oksit nanoyapıların Schottky bariyer karakteristiği, elektronların yaşam sürelerini artırmaktadır. Bu sayede oluşan PdO yapısı, metal oksitlerin alkol grubu VOC gazların algılanmasını önemli ölçüde artırmaktadır [84]. Diğer bir ifade ile algılama şu şekilde gerçekleşmektedir: Sensör, etanol gazına maruz kaldığında, metal oksit üzerindeki absorblanan oksijen (denklem 4.7), etanol ile reaksiyona girer ve böylece iletkenlik bandına elektron göndermiş olur (denklem 4.8).



Pd katkılı TiO₂ nanotellerin izopropanolü en iyi algılamasının sebebi, oksit yüzeye en çok elektronu aktarabilecek yapıda olmasında kaynaklanmaktadır (denklem 4.9).



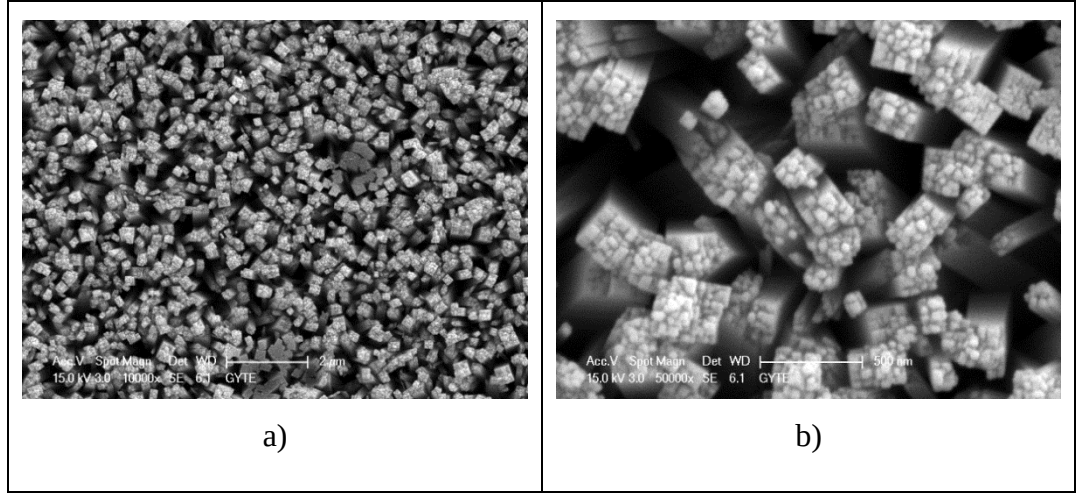
4.2.3. Katkılı TiO₂ Nanoçubuklar

Katkılı TiO₂ nanoçubukların gaz sensör özelliklerini ölçmek için paladyum (Pd) katkılı nanoçubuklar kullanılmıştır. Pd ile katkılandırma işlemi, hidrotermal yöntem ile FTO üzerinde üretilen saf TiO₂ nanoçubukların, sonradan kimyasal buhar depozisyon (CVD) yöntemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1. Yapısal Karakterizasyonu

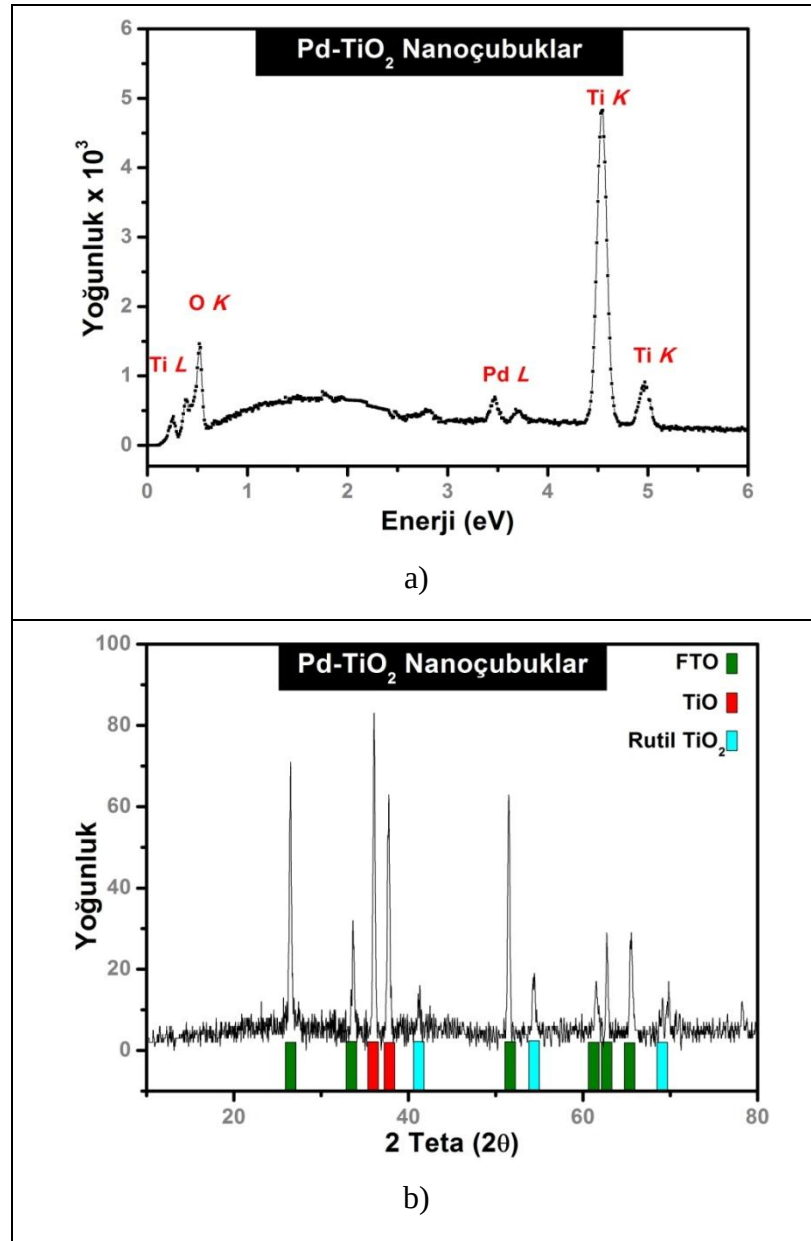
Şekil 4.42' de Pd-TiO₂ nanoçubukların farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Katkısız üretimin analiz sonuçlarından hatırlayacak olursak, nanoçubukların FTO yüzeyinde homojen ve blok şekline benzer köşeli bir yapıda olduğu ve hatta kare şeklinde bir büyüme gösterdiğini gözlemlemiştik. Şekil 4.42a'

da görüldüğü üzere Pd-TiO₂ nanoçubukların yapısı, saf TiO₂ nanoçubuklarındaki gibidir. Daha yakın SEM görüntüsünü incelersek, nanoçubukların tepe bölgelerinde partiküller gözlemlenmiştir (Şekil 4.42b). Bunun, Pd elementinden gelen katkıdan kaynaklandığı EDX analizi ile anlaşılmıştır. Ayrıca nanoçubukların çapları ortalama 100 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.42: Pd-TiO₂ nanoçubukların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.
a) 10 kX, b) 50 kX.

Şekil 4.43’ de Pd-TiO₂ nanoçubukların EDX ve XRD analiz sonuçları verilmiştir. EDX grafiğinde, Ti ve O elementlerinden gelen piklerin yanı sıra Pd L kabuğundan gelen sinyallerin sonucu pikler gözlemlenmiştir. Üretilen nanoçubukların kimyasal içeriklerini öğrenebilmek için şekil 4.17’ de görüldüğü gibi XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD grafiğinde, yeşil renk ile gösterilen pikler altlık olarak seçilen flor katkılı kalay oksit (FTO) yapısından gelmiştir. Kırmızı renkle gösterilen diğer şiddetli iki pik ise titanyum oksit yapısına karşılık gelmektedir. Yani nanoçubukların büyümesi esnasında bir Ti ile bir O iyonu, birleşerek bir kristal yapı oluşturmuştur. Son olarak da turkuaz renkle gösterilen zayıf pikler, rutil kristal fazına sahip TiO₂ yapısından kaynaklanmıştır.

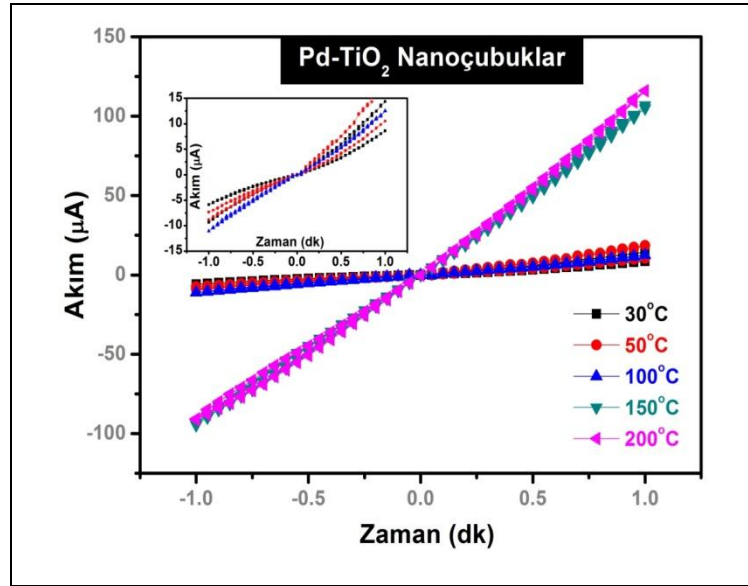


Şekil 4.43: Pd-TiO₂ nanoçubukların yapısal analiz sonuçları.
a) EDX, b) XRD.

4.2.3.2. Gaz Sensör Ölçümleri

Pd-TiO₂ nanoçubukların üretimi sonrası belirlenen elektrot yapısı nanoyapıların üzerine kaplandıktan sonra 200 °C' ye kadar kuru hava ortamında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Şekil 4.44' te Pd-TiO₂ nanoçubukların sıcaklığa bağlı ekim-voltaj karakteristikleri gösterilmiştir. Düşük sıcaklık değerlerinde diyot davranışı göstermiştir. Sıcaklığın artırılması ile iletkenliğinde meydana gelen artışla birlikte omik davranışa yakın bir hal almıştır. I-V karakteristiğinden alınan sonuçlara

göre sistem 200 °C’ de 0,005 V voltaj ile beslendiğinde, gaz sensör ölçümlerinde ideal sonuçlar alınmıştır.

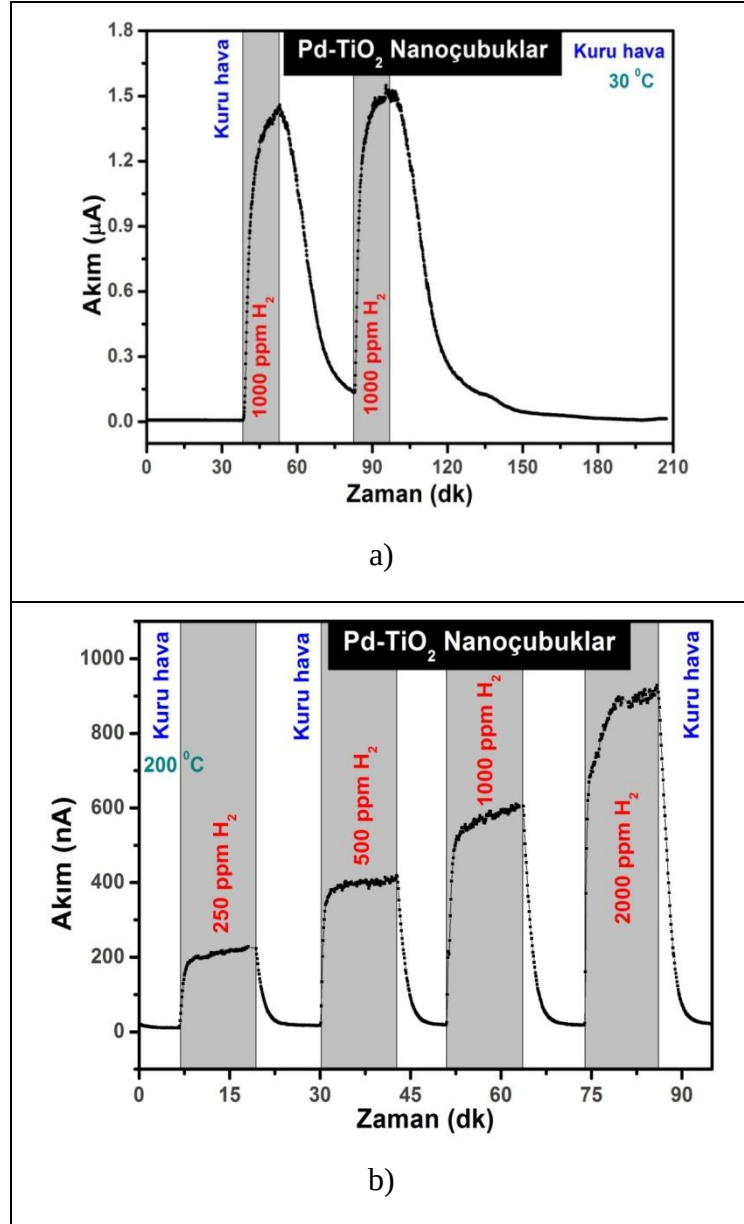


Şekil 4.44: Pd-TiO₂ nanoçubukların farklı sıcaklıklar için elektriksel karakterizasyonu.

• H₂ Gaz Testleri

Şekil 4.45’ te Pd-TiO₂ nanoçubukların oda sıcaklığında 1000 ppm H₂ gazına ve 200 °C’ de farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazına karşı sensör tepkisi yer almaktadır. Sensörün gaz algılama mekanizması olarak; paladyumun, H₂ gaz algılamasında katalizör etkisi yaparak sisteme elektron aktardığı bilinmektedir. Şekil 4.45a’ da 30 °C’ deki Pd-TiO₂ nanoçubukların H₂ algılama sonuçları mevcuttur. Taban akım değerine ulaşıldıktan sonra H₂ uygulama zamanı 15 dk olarak belirlenmiş ve 1000 ppm konsantrasyon sisteme gönderilmiştir. 1000 ppm H₂ için sensör cevabı yaklaşık 232 olarak hesaplanmıştır. Temizleme süresi olarak da 20 dk yeterli görülmüştür. Ancak bu süre oda sıcaklığında yeterli değildir. Yaklaşık 40 dk’ da taban akım değerine geri döndüğü gözlemlenmiştir. Şekil 4.45b’ de 200 °C’ deki H₂ algılama sonuçları mevcuttur. H₂ uygulama zamanı 15 dk ve temizleme süresi 10 dk olarak belirlenmiştir. Bu süreler boyunca doyum ve temizleme olayı ideal bir şekilde gözlemlenmiştir. 1000 ppm H₂ için sensör cevabı 31,5 olarak hesaplanmıştır. Bu da paladyumun, yüksek sıcaklık şartlarında hidrojene farklı bir tepki vermesinden kaynaklanmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda gazı algılamaya başladığı ilk süreler

kısalmaktadır. Bu da, sıcaklığın yarıiletken malzemelerdeki elektronların hareket kabiliyeti üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır.

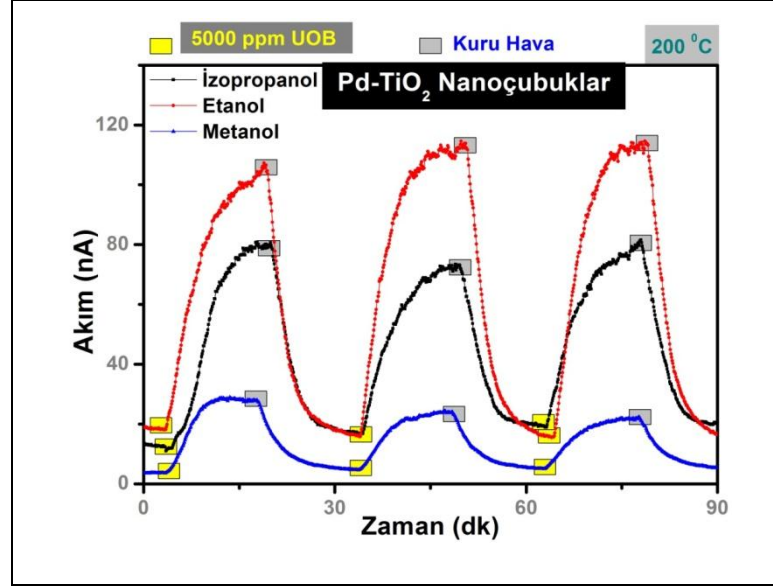


Şekil 4.45: Pd-TiO₂ nanoçubukların farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazlarına karşı sensör tepkileri. a) 30 °C, b) 200 °C.

- VOC Gaz Testleri

Şekil 4.46' da Pd-TiO₂ nanoçubukların 200 °C' de 5000 ppm konsantrasyon için farklı VOC gazlarına karşı sensör tepkileri yer almaktadır. Bu gazlar; metanol, etanol ve izopropanoldür. Bu gazların uygulama süresi ve temizlenme süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. 15 dk doyuma ulaşma ve temizleme için yeterli gelmediği

gözlemlenmiştir. 5000 ppm konsantrasyon için sensör cevabı sırası ile metanol için 4,17, izopropanol için 3,33 ve etanol için 6,25 değerindedir. Sisteme ayrıca DCM ve kloroform gazları da uygulanmıştır. Diğer gazlar sistemde bir değişiklik yaptırmadığı için Pd-TiO₂ nanoçubukların alkollere karşı seçici ve duyarlı olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.46: Pd-TiO₂ nanoçubukların 200 °C’de farklı 5000 ppm VOC gazlarına karşı sensör tepkileri.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu bölümde, üretilen katkılı-katkısız TiO₂ nanoyapıları için karakterizasyon ve gaz testlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile ulaşılan sonuçlara yer verilmiştir. Sonuçlar, tablo 5.1’ de özetlenmiştir. Tablodaki değerler, sensörlerin 200 °C’ de farklı gazlara verdikleri sensör cevapları yer almaktadır. Deneysel sonuçlarımızı kıyas ederken, parametrelerin birbirine en yakın olduğu durumlar hesaba katılmıştır. Aksi takdirde elektrot yapı farklılıkları nedeniyle bazı yapıları mukayese etmek olanaksızdır (bkz şekil 3.4).

Tablo 5.1: Katkılı-katkısız TiO₂ nanoyapılar için genel sensör cevap değerleri.

Gazlar Nanoyapılar		H ₂		EtOH		MetOH		İzoOH		CCl ₄		CHCl ₃	
TiO ₂ TNTs													
Anataz	Rutil	—	—	3	1,8	1,5	1,2	3,25	2	X	0,2	X	0,2
TiO ₂ NTs		4		—		—		—		—		—	
C-TiO ₂ NTs		3		—		—		—		—		—	
TiO ₂ NWs		27		0,05		X		X		X		X	
Co-TiO ₂		0,2		0,05		X		X		X		X	
Ni-TiO ₂		1,8		0,24		X		X		X		X	
Pd-TiO ₂		86,7		12,06		4,2		17,45		X		X	
TiO ₂ NRs		0,12		X		X		0,59		X		X	
Pd-TiO ₂ NRs		31,01		6,18		6,76		3,37		X		X	

Not: —: Ölçülmemiştir, X: Sensör tepki vermemiştir.

5.1. Katkılı-Katkısız TiO₂ Nanotüpler

- Ti ince film ve Ti folyo kullanılarak anodizasyon yöntemi ile TiO₂ nanotüpler başarı ile üretilmiştir. Karbon katkılı TiO₂ nanotüpler (Ti folyo kullanılarak) ise anodizasyon çözeltisi içerisine karbon kaynağı olarak belirli oranlarda polivinilalkol (PVA) katılarak elde edilmiştir.

- Ti ince film kullanılarak üretilen TiO₂ nanotüpler, farklı sıcaklıklarda tavlansak kristal yapıları belirlenmiştir. Anataz (300 °C) ve rutil (700 °C) kristal fazlarında TiO₂ nanotüpler için kristal yapı farklılığının gaz algılama üzerindeki etkisi incelendiğinde, anataz TiO₂ NTs' in alkolleri (metanol, etanol, izopropanol) daha iyi algıladığı gözlemlenmiştir. Bu da yüzeyinde etkileştiği oksijen boşluklarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü tavlama sıcaklığında meydana gelen artış, oksijen boşluklarının dolmasına sebep olmaktadır. Algılama derecesi her iki sensör için de en iyi izopropil alkolde gözlemlenmiştir. Çünkü devreye en fazla elektronu aktaran ve en büyük molekül izopropil alkoldür. Ayrıca klorlu bileşikleri algılama konusunda ise seçici davranması çok ideal ve güzel bir sonuç olarak karşımıza çıkmıştır.

- Ti folyo kullanılarak üretilen katkısız ve karbon katkılı TiO₂ nanotüplerin 100 °C' deki H₂ gazını algılama özellikleri mukayese edildiğinde, katkısız TiO₂ nanotüplerin daha iyi algılama gösterdiği gözlemlenmiştir. Karbon katkısının % 24 olmasından dolayı, yüzeyde algılamanın oluşabilmesi için gerekli oksijen boşluklarının kaybolması sonucu algılamanın azaldığı sonucuna varılmıştır. Daha az katkı için yapılan deneylerde ise sonuç alınamamıştır.

5.2. Katkılı-Katkısız TiO₂ Nanoteller

- Ti folyo kullanılarak, hidrotermal yöntemle çapları yaklaşık 60 nm ve boyları 5 µm olan TiO₂ nanoteller başarı ile üretilmiştir.

- Co katkısı katodizasyon yöntemiyle, Ni katkısı hidrotermal yöntemle ve Pd katkısı kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile yapılmıştır. Katkı tuzlarının çözünürlük problemleri nedeni ile farklı katkılama yöntemleri uygulanmıştır.

- Katkısız ve Pd katkılı TiO₂ nanotellerin 200 °C' de H₂ gazını algılama özellikleri mukayese edildiğinde; katkısız TiO₂ nanotellerin sensör cevabı 27,1 iken Pd ile katkılanması sonucu yaklaşık 4 kat artış ile 86,73 değerine ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca gaz algılama süresi TiO₂ nanoteller için 5 dk iken Pd katkılı TiO₂ nanoteller için 2 dk olarak belirlenmiştir. Algılamanın iyi olması, katalitik etki sonucu paladyumun gelen gaz moleküllerini, atomlarına ayrıştırarak algılama denizi oluşturması sonucuna dayanmaktadır. Diğer önemli bir sonuç ise Pd katkılama sonucu TiO₂ nanotellerin oda sıcaklığında H₂ gazını algıladığı gözlenmiştir. 200 °C' de etanol gazını algılama özellikleri incelendiğinde katkısız TiO₂ nanoteller için

sensör cevabı 0,05 ve cevap süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Katkısız TiO_2 nanoteller diğer VOC gazlarını algılayamamıştır. Pd katkılı TiO_2 nanoteller için ise etanole karşı sensör cevabı 12,06 ve cevap süresi 9 dk olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Pd katkılı TiO_2 nanoteller metanole karşı 4,2 ve izopropanole karşı 17,45 değerinde sensör cevabı göstermiştir. İzopropanolü daha iyi algılamasının sebebi, yüzeye daha fazla elektron transferi sağlamasındandır.

- Ni katkılı TiO_2 nanotellerin 200 °C’ de H_2 gazını algılama özelliklerini incelediğimizde, gaz algılama süresi 10 dk olarak belirlenmiş ve bu sürede sensör cevabı 1,82 olarak gözlenmiştir. Ni katkılı TiO_2 nanoteller için etanole karşı sensör cevabı 0,24 ve cevap süresi 12 dk olarak hesaplanmıştır.

- Co katkılı TiO_2 nanotellerin 200 °C’ de H_2 gazını algılama özelliklerini incelediğimizde, 15 dk sonucu üretilen Co katkılı TiO_2 nanoteller için sensör cevabı 0,22 iken 30 dk sonucu üretilenler için 0,26 olarak hesaplanmıştır. Sensör cevabı bakımından aralarında farklılık olmamasına rağmen sensör parametreleri yönünden (doyuma ulaşma, temizlenme) 30 dk’ lık üretim daha iyi sonuç vermiştir. Co katkılı TiO_2 nanoteller için ise etanole karşı sensör cevabı 15 dk üretim için 0,053 iken 30 dk üretim için -0,045 olarak hesaplanmıştır. Buradaki “-” işareti, algılama sonucu akım değerinin düştüğünü ve ters bir çalışma özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu grup sensörler için en önemli sonuç ise tablo 5.1’ den de anlaşılabacağı üzere sadece H_2 gazına seçici bir sensör oluşudur.

- H_2 gazına karşı en iyi algılamayı Pd katkılı TiO_2 nanotellerin gösterdiği gözlenmiştir. Etanol gazına karşı en iyi algılamayı ise sırası ile Pd katkılı, Co katkılı, Ni katkılı ve katkısız TiO_2 nanotellerin gösterdiği gözlenmiştir.

5.3. Katkılı-Katkısız TiO_2 Nanoçubuklar

- FTO altlık kullanılarak, hidrotermal yöntemle çapları yaklaşık 90 nm olan TiO_2 nanoçubuklar başarı ile üretilmiştir.

- Pd katkısı, TiO_2 nanotellerde olduğu gibi kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile yapılmıştır.

- Katkısız ve Pd katkılı TiO_2 nanoçubukların 200 °C’ de H_2 gazını algılama özellikleri mukayese edildiğinde; katkısız TiO_2 nanoçubukların sensör cevabı 0,12 iken Pd ile katkılanması sonucu yaklaşık 250 kat artış ile 31,01 değerine ulaştığı gözlenmiştir. Gaz algılama süresi TiO_2 nanoçubuklar için 10 dk olarak

hesaplanmıştır. Fakat algılama esnasında, özellikle doyum noktasına doğru ulaşırken sensör dataları gürültülü bir hale gelmiştir. Pd katkılı TiO_2 nanoçubuklar için 10 dk sürede algılama gerçekleşmiştir. Üstelik gaz algılama ve temizleme süreleri boyunca sensör datasının çok temiz olduğu gözlenmiştir. Diğer önemli bir sonuç ise Pd katkılama sonucu TiO_2 nanoçubukların oda sıcaklığında H_2 gazını algıladığı gözlenmiştir. Ancak temizleme süresinin yaklaşık olarak 100 dk olması olumsuz bir sonuç olmuştur. 200 °C’ de izopropanol gazını algılama özellikleri incelendiğinde, katkısız TiO_2 nanoçubuklar için sensör cevabı 0,59 ve cevap süresi tam doyuma ulaşmamakla birlikte 10 dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca sensör dataları çok gürültü içermektedir. Katkısız TiO_2 nanoçubuklar diğer VOC gazlarını algılayamamıştır. Pd katkılı TiO_2 nanoçubuklar için ise izopropanol gazına karşı sensör cevabı 3,37 ve cevap süresi 15 dk olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Pd katkılı TiO_2 nanoçubuklar metanole karşı 6,76 ve etanole karşı 6,18 değerinde sensör cevabı göstermiştir.

- TiO_2 nanoçubukların, Pd ile katkılандığında H_2 gazına karşı çok daha iyi sensör cevabı gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca alkol grubu VOC gazları Pd katkılı TiO_2 nanoçubuklar tarafından algılanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Göpel W., Hesse J., Zemel J. N., (2008), “Sensors, A Comprehensive Survey, Volume 2-3, Part I-II, Chemical and Biochemical Sensors”, 1st Edition, VCH.
- [2] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., (2009), “Solid State Gas Sensing”, 1st Edition, Springer.
- [3] Penza M., Martucci C., Cassano G., (1998), “NO_x Gas Sensing Characteristics of WO₃ Thin Films Activated by Noble Metals (Pd, Pt, Au) Layers”, Sensors and Actuators B: Chemical, 50 (1), 52-59.
- [4] Huang J., Wan Q., (2009), “Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures”, Sensors, 9 (12), 9903-9924.
- [5] Gregory T., (1999), “Nanotechnology”, 1st Edition, Springer-Verlag.
- [6] Wu Y., Yang P., (2000), “Germanium Nanowire Growth via Simple Vapor Transport”, Chemistry of Materials, 12 (3), 605-607.
- [7] Morales A. M., Lieber C. M., (1998), “A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires”, Science, 279 (5348), 208-211.
- [8] Tang Y. H., Zhang Y. F., Wang N., Shi W. S., Lee C. S., Bello I., Lee S. T., (2001), “Si Nanowires Synthesized from Silicon Monoxide by Laser Ablation”, Journal of Vacuum Science and Technology B, 19 (1), 317-319.
- [9] Wang J., Gudiksen M. S., Duan X., Cui Y., Lieber C. M., (2001), “Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires”, Science, 293 (5534), 1455-1457.
- [10] Heo Y. W., Norton D. P., Tien L. C., Kwon Y., Kang B. S., Ren F., Pearton S. J., LaRoche J. R., (2004), “ZnO Nanowire Growth and Devices”, Materials Science and Engineering: R: Reports, 47 (1-2), 1-47.
- [11] Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C. M., (2001), “Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species”, Science, 293 (5533), 1289-1292.
- [12] Çıracı S., Özbay E., Gülseren O., Demir H. V., Bayındır M., Oral A., Senger T., Aydın A., Dana A., (2005), “Nanoteknolojinin Doğuşu: Türkiye’de Nanoteknoloji”, 1. Baskı, Bilim ve Teknik.
- [13] Rao C. N. R., Muller A., Cheetham A. K., (2004), “The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications”, 1st Edition, Wiley-VCH.

- [14] Rao C. N. R., and Cheetham, A. K., (2001), "Science and Technology of Nanomaterials: Current Status and Future Prospects", *Journal of Materials Chemistry*, 11 (12), 2887-2894.
- [15] Seigel R. W., Hu, E., Roco, M. C., (1999), "Nanostructures Science and Technology", 1st Edition, Kluwer Academic.
- [16] Feynman R. P., (1960), "There's Plenty of Room at the Bottom", *Engineering and Science*, 23 (5), 22-36.
- [17] Taniguchi N., (1974), "On the Basic Concept of Nano-Technology", *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, 18-23, Tokyo, Japan.
- [18] Akbaba G. B., (2013), "Biyomedikal Teknolojilerde Kullanım Potansiyeli Olan Bazı Nanomateryallerin in vitro Biyouyumluluklarının Araştırılması", Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [19] Erdem M. M., (2010), "Elektrokimyasal Dna Sensörü için Nanomalzemelere Dayalı Elektrot Materyallerinin Geliştirilmesi ve Uygulamaları," Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi.
- [20] Wagner R. S., Ellis W. C., Jackson K. A., Arnold S. M., (1964), "Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor", *Journal of Applied Physics*, 35 (10), 2993-3000.
- [21] Liu X., Wu X., Cao H., Chang R. P. H., (2004), "Growth Mechanism and Properties of ZnO Nanorods Synthesized by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Journal of Applied Physics*, 95 (6), 3141-3147.
- [22] Chen Y. L., Jianbao H., Yongsheng Y., Xiaozhan D. J., (2002), "The Effect of Mg Vapor Source on the Formation of MgO Whiskers and Sheets", *Journal of Crystal Growth*, 245 (1-2), 163-170.
- [23] Liu X., Li C., Han S., Han J., Zhou C., (2003), "Synthesis and Electronic Transport Studies of CdO Nanoneedles", *Applied Physics Letters*, 82 (12), 1950-1952.
- [24] Wu J.-M., Shih H. C., Wu W.-T., Tseng Y.-K., Chen I. C., (2005), "Thermal Evaporation Growth and the Luminescence Property of TiO₂ Nanowires", *Journal of Crystal Growth*, 281 (2-4), 384-390.
- [25] Dai Z. R., Gole J. L., Stout J. D., Wang Z. L., (2002), "Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6), 1274-1279.
- [26] Dai L., Chen X. L., Jian J. K., He M., Zhou T., Hu B. Q., (2002), "Fabrication and Characterization of In₂O₃ Nanowires", *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, 75 (6), 687-689.

- [27] Chang P.-C., Fan Z., Tseng W.-Y., Rajagopal A., Lu J. G., (2005), “ β -Ga₂O₃ Nanowires: Synthesis, Characterization, and p-channel Field-Effect Transistor”, *Applied Physics Letters*, 87 (22), 1-3.
- [28] Lu J. G., Chang P., Fan Z., (2006), “Quasi-One-Dimensional Metal Oxide Materials—Synthesis, Properties and Applications”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 52 (1–3), 49-91.
- [29] Mamat M. H., Khusaimi Z., Musa M. Z., Sahdan M. Z., Rusop M., (2010), "Novel Synthesis of Aligned Zinc Oxide Nanorods on a Glass Substrate by Sonicated Sol–Gel Immersion", *Materials Letters*, 64 (10), 1211-1214.
- [30] Chu D., Zeng Y.-P., Jiang D., (2006), “Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Pb²⁺ Doped ZnO Nanorods”, *Materials Letters*, 60 (21–22), 2783-2785.
- [31] Vayssieres L., (2003), “Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions”, *Advanced Materials*, 15 (5), 464-466.
- [32] Masuda H., Fukuda K., (1995), “Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina”, *Science*, 268 (5216), 1466-1468.
- [33] Grimes C. A., Mor G. K., (2009), “TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications”, 1st Edition, Springer.
- [34] Yahya K. Z., (2010), “Characterization of Pure and Dopant TiO₂ Thin Films for Gas Sensors Applications”, The Degree of Doctor of Philosophy, Ministry of Higher Education and Scientific Research University of Technology.
- [35] Shannon R. D., Pask J. A., (1965), “Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation”, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 (8), 391-398.
- [36] Endres H. E., Drost, S., Hutter, F., (1994), “Impedance Spectroscopy on Dielectric Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 22 (1), 7-11.
- [37] Nam S., Miller A. J., Rosenberg D., (2004), “Low-Temperature Optical Photon Detectors for Quantum Information Applications”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 520 (1–3), 523-526.
- [38] Mandelis A., Christofides C., (1990), “Photopyroelectric (P2E) Sensor for Trace Hydrogen Gas Detection”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2 (1), 79-87.
- [39] Moseley P.T., (1991), “New Trends and Future Prospects of Thick- and Thin-Film Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3 (3), 167-174.
- [40] Capone S., Forleo A., Francioso L., Rella R., Siciliano P., Spadavecchia J., Presicce D. S., Taurino A. M., (2003), “Solid State Gas Sensors: State of the

Art and Future Activities”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5 (5), 1335-1348.

- [41] Yamazoe N., (1991), “New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 5 (1–4), 7-19.
- [42] Yamazoe N., (2005), “Toward Innovations of Gas Sensor Technology”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108 (1–2), 2-14.
- [43] Comini E., (2006), “Metal Oxide Nano-Crystals for Gas Sensing”, *Analytica Chimica Acta*, 568 (1–2), 28-40.
- [44] Ruiz A. M., Cornet A., Morante J. R., (2004), “Study of La and Cu Influence on the Growth Inhibition and Phase Transformation of Nano-TiO₂ Used for Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100 (1–2), 256-260.
- [45] Yu-De W., Zhan-Xian C., Yan-Feng L., Zhen-Lai Z., Xing-Hui W., (2001), “Electrical and Gas-Sensing Properties of WO₃ Semiconductor Material”, *Solid-State Electronics*, 45 (5), 639-644.
- [46] Moseley P. T., (1992), “Materials Selection for Semiconductor Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 6 (1–3), 149-156.
- [47] Sadek A. Z. M., (2008), “Investigation of Nanostructured Semiconducting Metal Oxide and Conducting Polymer Thin Films for Gas Sensing Applications”, *The Degree of Doctor of Philosophy*, The Royal Melbourne Institute of Technology University.
- [48] Arafat M. M., Dinan B., Akbar S. A., and Haseeb A. S., (2012), “Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review”, *Sensors*, 12 (6), 7207-7258.
- [49] Eranna G., Joshi B. C., Runthala D. P., Gupta R. P., (2004), “Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29 (3-4), 111-188.
- [50] Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M., (1962), “A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films”, *Analytical Chemistry*, 34 (11), 1502-1503.
- [51] Barsan N., Schweizer-Berberich M., Göpel W., (1999), “Fundamental and Practical Aspects in the Design of Nanoscaled SnO₂ Gas Sensors: A Status Report”, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365 (4), 287-304.
- [52] Samson S., Fonstad C. G., (1973), “Defect Structure and Electronic Donor Levels in Stannic Oxide Crystals”, *Journal of Applied Physics*, 44 (10), 4618-4621.

- [53] Jarzebski Z. M., Marton, J. P., (1976), "Physical Properties of SnO₂ Materials: I. Preparation and Defect Structure", *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (7), 199C-205C.
- [54] Maier J., Göpel W., (1988), "Investigations of the Bulk Defect Chemistry of Polycrystalline Tin(IV) Oxide", *Journal of Solid State Chemistry*, 72 (2), 293-302.
- [55] Göpel W., Schierbaum K. D., (1995), "SnO₂ Sensors: Current Status and Future Prospects", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26 (1–3), 1-12.
- [56] Ogawa H., Nishikawa M., Abe A., (1982), "Hall Measurement Studies and an Electrical Conduction Model of Tin Oxide Ultrafine Particle Films", *Journal of Applied Physics*, 53 (6), 4448-4455.
- [57] Lenaerts S., Honore M., Huyberechts G., Roggen J., Maes G., (1994), "In-situ Infrared and Electrical Characterization of Tin Dioxide Gas Sensors in Nitrogen Oxygen Mixtures at Temperatures up to 720-K", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 19 (1-3), 478-482.
- [58] Seiyama T., (1988), "Chemical Sensors —Current State and Future Outlook". In: T. Seiyama, Editor, "Chemical Sensor Technology", 1st Edition, Elsevier.
- [59] Barsan N., Weimar U., (2001), "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", *Journal of Electroceramics*, 7 (3), 143-167.
- [60] Bârsan N., Weimar U., (2003), "Understanding the Fundamental Principles of Metal Oxide Based Gas Sensors; the Example of CO Sensing with SnO₂ Sensors in the Presence of Humidity", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (20), R813-R839.
- [61] Ahn J.- P., Kim S.-H., Park J.-K., Huh M.-Y., (2003), "Effect of Orthorhombic Phase on Hydrogen Gas Sensing Property of Thick-Film Sensors Fabricated by Nanophase Tin Dioxide", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94 (2), 125-131.
- [62] Chang S.C., (1980), "Oxygen Chemisorption on Tin Oxide: Correlation between Electrical Conductivity and EPR Measurements", *Journal of Vacuum Science and Technology*, 17 (1), 366-369.
- [63] Morrison S. R., (1990), "The Chemical Physics of Surfaces", 1st Edition, Springer.
- [64] Kohl D., Heiland G., (1977), "Anomalous Behaviour of Electron Mobility in Space Charge Layers", *Surface Science*, 63 (0), 96-103.
- [65] Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., (1991), "Grain Size Effects on Gas Sensitivity of Porous SnO₂-based Elements", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3 (2), 147-155.

- [66] Gurlo A., Ivanovskaya M., Bârsan N., Schweizer-Berberich M., Weimar U., Göpel W., Diéguez A., (1997), "Grain Size Control in Nanocrystalline In_2O_3 Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44 (1–3), 327-333.
- [67] Sahm T., Mädler L., Gurlo A., Barsan N., Pratsinis S. E., Weimar U., (2004), "Flame Spray Synthesis of Tin Dioxide Nanoparticles for Gas Sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98 (2–3), 148-153.
- [68] Franke M. E., Koplin T. J., Simon U., (2006), "Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?", *Small*, 2 (1), 36-50.
- [69] Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X., Dong M., Wang X., (2000), "Nanosized Tin Oxide as the Novel Material with Simultaneous Detection Towards CO , H_2 and CH_4 ", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66 (1–3), 225-227.
- [70] Ansari Z. A., Ansari S. G., Ko, T., Oh, J. H., (2002), "Effect of MoO_3 Doping and Grain Size on SnO_2 -Enhancement of Sensitivity and Selectivity for CO and H_2 Gas Sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87 (1), 105-114.
- [71] Korotcenkov G., Brinzari V., Cerneavski A., Ivanov M., Cornet A., Morante J., Cabot A., Arbiol J., (2004), " In_2O_3 Films Deposited by Spray Pyrolysis: Gas Response to Reducing (CO , H_2) Gases", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98 (2–3), 122-129.
- [72] Gurlo A., Bârsan N., Ivanovskaya M., Weimar U., Göpel W., (1998), " In_2O_3 and MoO_3 - In_2O_3 Thin Film Semiconductor Sensors: Interaction with NO_2 and O_3 ", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 47 (1–3), 92-99.
- [73] Rothschild A., Komem Y., (2004), "The Effect of Grain Size on the Sensitivity of Nanocrystalline Metal-Oxide Gas Sensors", *Journal of Applied Physics*, 95 (11), 6374-6380.
- [74] Lide D. R., (2009-2010), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 90th Edition, CRC Press.
- [75] Hanaor D. A. H., Sorrell C. C., (2011), "Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation", *Journal of Materials Science*, 46 (4), 855-874.
- [76] Pascual J., Camassel J., Mathieu H., (1978), "Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO_2 ", *Physical Review B*, 18 (10), 5606-5614.
- [77] Zallen R., Moret M. P., (2006), "The Optical Absorption Edge of Brookite TiO_2 ", *Solid State Communications*, 137 (3), 154-157.
- [78] Khataee A. R., Mansoori G. A., (2012), "Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications", 1st Edition, World Scientific.

- [79] Winkler J., (2003), "Titanium Dioxide", 1st Edition, Vincentz Verlag.
- [80] Jun Y., (2007), "Development of Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors Modified by Mesoporous Silica Materials", The Degree of Doctor of Philosophy, National University of Singapore.
- [81] Şennik E., (2009), "Yüksek Yönelimli Piroolitik Grafit (HOPG) Kullanılarak Paladyum Nanotel Dizilerinin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [82] Web. 1, (2009), http://www.arb.ca.gov/ei/speciate/voc_rog_dfn_1_09.pdf, (Erişim Tarihi: 25/01/2015).
- [83] Şennik E., Çolak Z., Kılınç N., Öztürk Z. Z., (2010), "Synthesis of Highly-Ordered TiO₂ Nanotubes for a Hydrogen Sensor", International Journal of Hydrogen Energy, 35 (9), 4420-4427.
- [84] Şennik E., Soysal U., Öztürk Z. Z., (2014), "Pd Loaded Spider-Web TiO₂ Nanowires: Fabrication, Characterization and Gas Sensing Properties", Sensors and Actuators B: Chemical, 199 (0), 424-432.
- [85] Kılınç N., Şennik E., Öztürk Z. Z., (2011), "Fabrication of TiO₂ Nanotubes by Anodization of Ti Thin Films for VOC Sensing", Thin Solid Films, 520 (3), 953-958.
- [86] Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K., Hu W., Singh R. S., Chen Z., and Dickey E. C., (2001), "Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation", Journal of Materials Research, 16 (12), 3331-3334.
- [87] Sennik E., Kilinc N., Ozturk Z. Z., (2014), "Electrical and VOC Sensing Properties of Anatase and Rutile TiO₂ nanotubes", Journal of Alloys and Compounds, 616 (0), 89-96.
- [88] Çolak Z., (2008), "Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [89] Lee H., Lee Y. K., Van T. N., Park J. Y., (2013), "Nanoscale Schottky Behavior of Au Islands on TiO₂ Probed with Conductive Atomic Force Microscopy", Applied Physics Letters, 103 (17), 1-4.
- [90] Hattori M., Noda K., Nishi T., Kobayashi K., Yamada H., and Matsushige K., (2013), "Investigation of Electrical Transport in Anodized Single TiO₂ Nanotubes", Applied Physics Letters, 102 (4), 1-4.
- [91] Sze S. M., Ng K. K., (2006), "Physics of Semiconductor Devices", 3rd Edition, Wiley.

- [92] Yamazoe N., Sakai G., Shimano K., (2003), "Oxide Semiconductor Gas Sensors", *Catalysis Surveys from Asia*, 7 (1), 63-75.
- [93] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D., (1992), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", 1st Edition, Physical Electronics.
- [94] Shannon R., (1976), "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, 32 (5), 751-767.
- [95] Sen S. K., Riga J., Verbist J., (1976), "2s and 2p X-ray Photoelectron Spectra of Ti^{4+} Ion in TiO_2 ", *Chemical Physics Letters*, 39 (3), 560-564.
- [96] Ho G. W., (2011), "Gas Sensor with Nanostructures Oxide Semiconductor", *Science of Advanced Materials*, 3 (2), 150-168.
- [97] Sereekantan S., Saharudin K. A., Lockman Z., Tzu T. W., (2010), "Fast-Rate Formation of TiO_2 Nanotube Arrays in an Organic bath and their applications in photocatalysis", *Nanotechnology*, 21 (36), 1-8.
- [98] Valentin C. D., Pacchioni G., Selloni A., (2005), "Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide", *Chemistry of Materials*, 17 (26), 6656-6665.
- [99] Liu H., Liu G., Zhou Q., (2009), "Preparation and Characterization of Zr doped TiO_2 Nanotube Arrays on the Titanium Sheet and Their Enhanced Photocatalytic Activity", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (12), 3238-3242.
- [100] Kolmakov A., Klenov D. O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M., (2005), "Enhanced Gas Sensing by Individual SnO_2 Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles", *Nano Letters*, 5 (4), 667-673.
- [101] Tianshu Z., Hing P., Li Y., Jiancheng Z., (1999), "Selective Detection of Ethanol Vapor and Hydrogen Using Cd-Doped SnO_2 -Based Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60 (2-3), 208-215.

ÖZGEÇMİŞ

Erdem ŞENNİK, 17.02.1984 tarihinde İstanbul’da doğdu. İlk ve ortaöğretimini Bağlarbaşı İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Maltepe Lisesi’nde tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans öğrenimine başladı. 2003 yılında yatay geçiş ile Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans öğrenimine devam etti. 2006-2007 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitiminden sonra 2009 yılında aynı kurumda doktora çalışmalarına başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Kılınç N., Şennik E., Işık M., Ahsen A. Ş., Öztürk O., Öztürk Z. Z., (2014), "Fabrication and Gas Sensing Properties of C-Doped and Un-Doped TiO₂ Nanotubes", *Ceramics International*, 40, 109–115.

Sennik E., Kılınç N., Öztürk Z. Z., (2014), "Electrical and VOC Sensing Properties of Anatase and Rutile TiO₂ Nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 89–96.

Şennik E., Soysal U., Öztürk Z. Z., (2014), "Pd Loaded Spider-Web TiO₂ Nanowires: Fabrication, Characterization and Gas Sensing Properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 424–432.