

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI İÇİN
ZnO ve KATKILI ZnO NANOTELLERİN
ÜRETİLMESİ**

**Sadullah ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2009**

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI İÇİN
ZnO ve KATKILI ZnO NANOTELLERİN
ÜRETİLMESİ**

**Sadullah ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK**

**GEBZE
2009**



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.07.2009 tarih ve 2009/15 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26.08.2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sadullah ÖZTÜRK'ün tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANLI

ÜYE

: Doç. Dr. Metin USTA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Gaz Sensörü Uygulamaları İçin ZnO ve Katkılı ZnO Nanotellerin Üretilmesi

TEZİN YAZARI : Sadullah ÖZTÜRK

Bu tezde, yüksek saflıktaki Alüminyum malzemeye, ikili anodizasyon işlemi uygulayarak kontrollü bir şekilde yaklaşık 75nm çaplarında ve 10µm boylarında Anodik Alüminyum Oksit (AAO) nanokalıplar hazırlanmıştır. AAO nanokalıplara, katodik olarak indüklenmiş sol-jel yöntemiyle oda sıcaklığında ve 65°C sıcaklıkta ZnO ve Pd katkılı ZnO elektrodepozisyonu yapılmıştır. SEM ve EDX analizleri yapılarak metal altlık üzerinde yüzeyde serbest duran, yaklaşık 70 nm çaplarında ve 10µm boylarında ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin elde edildiği gözlenmiştir. ZnO nanotellerin katodik olarak indüklenmiş sol-jel çözeltisinde oda sıcaklığında üretilmesi ve ZnO nanotellerin Pd metaliyle elektrokimyasal olarak katılanması literatürde bir ilktir. ZnO nanotel dizisinin yapısal karakterizasyonu XRD analiziyle yapılmış ve hazırlanan ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin altıgen polikristal yapıda olduğu anlaşılmıştır. ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin elektriksel karakterizasyonu I-V ölçümleriyle elde edilmiştir. I-V ölçümlerinden, ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin Schottky diyot davranışı gösterdiği anlaşılmıştır. ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin gaz algılama özelliklerini incelemek amacıyla, Azot dioksit ve Etanol buharı ve mutlak nemi algılaması kontrollü gaz akış ünitesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda farklı gaz konsantrasyonları için test edilmiştir. ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin bu gazlara kısa sürede duyarlık gösterdiği tespit edilmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE: Fabrication of ZnO and doped ZnO Nanowires
for Gas Sensor Applications

AUTHOR : Sadullah ÖZTÜRK

For this thesis, Anodic Aluminium Oxide (AAO) templates were controllly fabricated approximately 75nm in diameter and 10µm in length using high purity Aluminium substrate by two-step anodization. Electrodeposition of ZnO and Pd doped ZnO in fabricated AAO templates was performed at room temperature and at 65°C by cathodically induced sol-gel method. AAO template, samples were analized by SEM and EDX, and observed that free ZnO and Pd doped ZnO nanowire arrays were obtained approximately 70nm in diameter and 10 µm in length on metal substrate. Moreover, this is the first time that cathodically induced sol-gel method was used at room tempereature for fabrication of ZnO and Pd doped ZnO nanowires and realized that compared with high temperature, ZnO nanowires were more robust obtained at room temperature. ZnO and Pd doped ZnO nanowires have hexagonal wurtzite polycrystalline structure was understood from XRD analysis. Electrical characterization of ZnO and Pd doped ZnO nanowire arrays was obtained by I-V measurements that these showed that ZnO and Pd doped ZnO nanowires have Schottky diode behaviour. For investigation of gas sensing properties of the fabricated ZnO nanowire arrays, Nitrogen dioxide and Ethanol gases were tested at different temperatures and different gas concentrations by using gas flow control unit. The measurements showed that ZnO and Pd doped ZnO have sensitivitiy for these gases with short response time.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı öneren ve tezimi hazırlamamda bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında laboratuvarında bulunan tüm cihaz ve kimyasal malzemeleri sınırsız bir şekilde kullanmama izin veren Sayın Doç. Dr. Yusuf Yerli hocama, bu cihazların kullanımı sırasında yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Arif Kösemen' e ve bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Bahçeşehir Üniv. Fen-Edeb. Fak. Fen Bilimleri Bölümü'nden Sayın Yrd. Doç. Dr. Lütfi Arda hocama, teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Nanotel dizilerinin hazırlanmasında ve sensör testlerinin yapılmasında fikirlerini ve desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen değerli arkadaşım Nevin Taşaltın'a, sensör testlerinin yapılması aşamasında bana edindiği tüm tecrübeleri aktarmaktan çekinmeyen değerli arkadaşım Arş. Gör. Necmettin Kılınç'a, fikir ve yorumlarıyla tezime farklı bakış açıları katan kadim arkadaşım Erdem Şennik'e içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmamda maddi manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	<u>Sayfa</u>
	IV
SUMMARY	VII
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	III
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Yarıiletkenler	2
2.2. Nanoteknoloji	3
2.3. Bir Boyutlu Nanoyapılar	4
2.4. Metal Oksitler	5
2.4.1. Metal Oksit Yarıiletken Yapılardaki Yük Transferi	6
2.4.2. Yüzey Tutunması	7
2.4.3. Metal Oksit Gaz Sensörleri	9
2.5. ZnO	10
2.5.1. Kristal Yapısı	10
2.5.2. Optik Özellikleri	11
2.5.3. Elektriksel Taşıma	12
2.5.4. Mekaniksel özellikleri	13
2.5.5. ZnO' nun Piezoelektrik Özelliği	14
2.6. ZnO Nanoyapıların Sentezlenmesi	14
2.6.1. Buhar Faz Taşıma	15
2.6.1.1. Buhar-sıvı-katı (VLS) Yöntemi	15
2.6.1.2. Buhar-Katı Yöntemi	15
2.6.2. Kimyasal Çözelti İçinde Büyütme	16
2.6.2.1. Kalıp Yardımlı Büyütme	16
2.6.2.2. Sol-Jel Yöntemi	16
2.6.2.2.1. Doğrudan Sol Doldurma	17
2.6.2.2.2. Elektroforetik Sol-Jel Yöntemi	17

2.6.2.3. Elektrokimyasal Yöntem	17
2.6.3. Kalıba Gerek Duyulmayan	18
2.6.3.1. Aktif Yüzey Yardımlı Büyütme Yöntemi	18
2.6.3.2. Sonokimyasal Yöntem	18
2.6.3.3. Hidrotermal Yöntem	18
2.7. ZnO Nanotel Esaslı Gaz Sensörlerinin Gaz Algılama Teorisi	19
2.8. Kendinden Düzenli Altıgen Yapılı Anodik Alüminyum Oksit (AAO)	
Nanokalıp	21
2.8.1. Tarihçesi	21
2.8.2. Anodik Alüminanın Elektrokimyası	22
2.8.3. Bariyer Tipli ve Gözenek Tipli Alümina	24
2.8.3.1. İç ve Dış Oksit Katmanı	24
2.8.3.2. Oksit Kalınlığının Uygulanan Potansiyele Bağımlılığı	25
2.8.4. Gözenek Oluşum Mekanizması	25
2.8.5. Kendinden Düzenli Gözenekli Alümina	26
2.8.5.1. Kendinden Düzenlemenin Anodizasyon Parametreleri	27
2.8.5.1.1. Elektrolit Türü ve Konsantrasyonu	27
2.8.5.1.2. Sıcaklığa Bağımlılığı	28
2.8.5.1.3. Safsızlığın Etkisi	29
2.9. Sol-Jel	29
2.9.1. Sol-Jel Kimyası	30
2.9.2. Film oluşumu	32
2.9.2.1. Daldırılarak Kaplama	32
2.9.2.2. Döndürerek Kaplama	33
2.9.3. Sol-Jel Uygulamaları	33
3. DENEYSEL YÖNTEM	34
3.1. Gaz Sensörü Uygulamaları İçin Dikey ZnO ve katkılı ZnO Nanotellerin Üretilmesi	34
3.1.1. AAO Nanokalıpların Hazırlanması	34
3.1.1.1. Alüminyumun Mekanik Temizlenmesi	34
3.1.1.2. Alüminyumun Elektrokimyasal Parlatılması	35
3.1.1.3. Alüminyumun Anodik Oksidasyonu	35
3.1.1.4. Nanokalıp İçine Nanotel Elektrodepozisyonu İçin Gereken Ön Hazırlık İşlemleri	37

3.1.1.4.1.	AAO Nanokalıbın Yüzeyine Au İnce Film Kaplanması	38
3.1.1.4.2.	AAO Nanokalıbın Gümüş Pasta Yardımıyla Titanyum Altlığa Yapıştırılması	38
3.1.1.4.3.	Alüminyumun $HgCl_2$ Çözeltisi Yardımla Aşındırılması	39
3.1.1.4.4.	Bariyer Tabakasının Fosforik Asit Yardımla Kaldırılması	39
3.1.2.	Katodik Olarak İndüklenmiş Sol-Jel Yöntemiyle ZnO ve katkılı ZnO Nanotellerin AAO Nanokalıplara Depolanması	39
3.2.	Sensör Test Sistemi	41
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1.	AAO Nanokalıbın Üretilmesi	45
4.2.	ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotellerin Katodik Olarak İndirgenmiş Sol-Jel Yöntemiyle AAO Nanokalıp İçine Depolanması	50
4.3.	ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotellerin Yapısal Karakterizasyonu	58
4.4.	ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotellerin I-V Karakterizasyonu	59
4.5.	ZnO Nanotellerin Gaz Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi	61
4.5.1.	ZnO Nanotel Dizisinin Azot Dioksit (NO_2) Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	61
4.5.2.	ZnO Nanotel Dizisinin Etanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	64
4.5.3.	ZnO Nanotel Dizisinin Mutlak Nemi Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	65
4.6.	Pd katkılı ZnO Nanotellerin Gaz Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi	66
4.6.1.	Pd katkılı ZnO Nanotel Dizisinin Etanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	66
5.	SONUÇ VE YORUM	69
5.1.	ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotel Dizilerinin Üretiminin Değerlendirilmesi	69
5.2.	ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotel Dizilerinin I-V Karakteristiklerinin Değerlendirilmesi	69
5.3.	ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotel Dizilerinin Gaz Algılama Özelliklerinin Değerlendirilmesi	70
	KAYNAKLAR	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAO : Anodik Alüminyum Oksit

Al : Alüminyum

Al_2O_3 : Alüminyum Oksit (Alümina)

CO : Karbon Monoksit

EDX : Enerji Ayırım X ışını

H_2S : Hidrojen Sülfür

N : Azot

p_0 : Boşluk (hole) yük yoğunluğu

ppm : Part per million (milyonda bir parçacık)

sccm : Standard Cubic Centimeters per Minute (Dakikada standart cm^3)

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

Si : Silisyum

SnO_2 : Kalay Oksit

TiO_2 : Titanya

V : Uygulanan gerilim

V : Vanadyum

VLS : Buhar Sıvı Katı

ZnO : Çinko Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Nanotel tabanlı elektronik burun	10
2.2 ZnO'nun wurzite yapısının modeli	11
2.3 Farklı yapılardaki elektronların durum yoğunlukları	12
2.4 a, ZnO nanotellerin üzerine O ₂ moleküllerinin kimyasal tutunması ve ZnO'nun enerji bantları, b, ZnO nanotelin yüzeyine gelen fotonların etkisiyle kopan O ₂ molekülleri ve enerji bantları	13
2.5 ZnO üzerine dış bir kuvvet uygulandığında dış kuvvetten kaynaklanan pozitif ve negatif yüklerin çekim merkezlerinde yerdeğiştirme	14
2.6 Bariyer tipli ve gözenek tipli alüminanın şematik gösterimi	24
2.7 AAO nanogözenek oluşum mekanizması	26
2.8 Gözeneklerin dip kısımlarının ısınmasıyla gözenekli alümina tabakasında meydana gelen bozukluklar	28
3.1 AAO nanokalıp üretiminde kullanılan anodizasyon sistemi	37
3.2 Elektrodpozisyon işlemi için AAO nanokalıba uygulanan ön hazırlık aşamaları	38
3.3 Elektrodpozisyon sisteminin şematik gösterimi	41
3.4 Ölçüm sisteminin şematik gösterimi	42
3.5 ZnO nanotel dizisinden alınan elektriksel kontakların şematik görünümü	43
4.1 AAO nanokalıp hazırlanışında akım yoğunluğunun zamana bağlılığı	46
4.2 AAO nanokalıbın SEM görüntüleri. a Birinci anodizasyon sonrasında yüzey görüntüsü. b İkinci anodizasyon sonrasında yüzey görüntüsü	47
4.3 AAO nanokalıbın SEM görüntüleri. a Kesit görüntüsü. b Yüksek büyütme kesit görüntüsü	47
4.4 AAO nanokalıbın boyunun anodizasyon süresine bağımlılığı	48
4.5 AAO bariyer tabakasının SEM görüntüsü	49
4.6 AAO bariyerin aşındırılması sonrası SEM görüntüsü	49
4.7 AAO nanokalıp içine doldurulan ZnO nanoyapılara ait a-b yüzeyden, c kesitten SEM görüntüleri, d kesitten yapılmış EDX analizi	51
4.8 AAO nanokalıbın yüzeyinde oluşan ZnO nanodüzlemlerin SEM görüntüsü	52

4.9 ZnO elektrodepozisyonunda akım yoğunluğunun zamana göre değişimi	53
4.10 a -1V, b-c -1.5 V uygulandığında AAO nanokalıp içine 65 °C sıcaklıkta depolanan ZnO nanotellerinin SEM görüntüleri	55
4.11 a ZnO nanotellerin yüzey görüntüsü, b ZnO nanotellerin belirli bir bölgeden alınan yüksek büyütme yüzey görüntüsü	56
4.12 23 °C sıcaklıkta depolanan ZnO nanotellerin SEM görüntüsü	56
4.13 Pd katkılı ZnO nanotellerin elektrodepozisyonunda akım yoğunluğunun zamana göre değişimi	57
4.14 Pd katkılı ZnO nanotellere ait SEM görüntüsü	58
4.15 Üretilen ZnO nanotel dizisinin XRD spektrumu	58
4.16 Üretilen Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin XRD spektrumu	59
4.17 ZnO nanotel dizisinin oda sıcaklığındaki I-V karakteristiği	60
4.18 Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin oda sıcaklığındaki I-V Karakteristiği	60
4.19 ZnO nanotellerin 100 °C sıcaklıkta NO ₂ gazını algılama (I-t) grafiği	61
4.20 ZnO nanotellerin 150 °C sıcaklıkta NO ₂ gazını algılama (I-t) grafiği	62
4.21 ZnO nanotellerin 200 °C sıcaklıkta NO ₂ gazını algılama (I-t) grafiği	62
4.22 ZnO nanotellerin 100 °C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği	64
4.23 ZnO nanotellerin 150 °C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği	64
4.24 ZnO nanotellerin 25 °C sıcaklıkta mutlak nemi algılama I-t) grafiği	65
4.25 Pd katkılı ZnO nanotellerin 50 °C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği	66
4.26 Pd katkılı ZnO nanotellerin 100 °C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği	67
4.27 Pd katkılı ZnO nanotellerin 150 °C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Sol – Jel işleminde kullanılan bazı terimler ve bu terimlerin tanımları	30

1. GİRİŞ

Son yılların en çok konuşulan ve üzerinde pek çok araştırma yapılmakta olan, nanoteknolojinin gelecek yüzyılda devletlerin gelişmesindeki bir anahtar olma niteliği taşıdığı düşünülmektedir. Nanoteknolojinin bu kadar önemli olması kullanılan malzemelere makro hallerinde sahip olduklarından daha fazla nitelik kazandırılmasıdır. Bu duruma en iyi bilinen örnek karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüplerin özelliği çelikten daha sağlam ve hafif olmasıdır. Karbon nanotüplerin bu özelliğinden yararlanılarak, yapılması düşünülen uzay asansörü sayesinde çok yüksek maliyete sahip olan uzay seyahatleri ciddi oranda azalacağı düşünülmektedir. Günümüzde nanoteknoloji tıp, elektronik, enerji, çeşitli sensörler, vb. alanlarda oldukça sık kullanılmaktadır [1 – 5].

Bugüne kadar yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaların tümü yaşam kalitesini artırmaya yönelik olmuştur. İnsan yaşamında nefes alıp vermek, beslenme ve barınma gibi ihtiyaçlara kıyasla daha büyük hayati öneme sahiptir. Yaşanılan ortamın hava kalitesinin iyi olması sağlık açısından çok önemli olduğundan bilim insanları çeşitli gaz sensörleri geliştirerek havada bulunan zehirli gazların tespit edilmesi ve bunların bir takım yöntemlerle bertaraf edilmesi konusunda yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi genel olarak algılanacak gazın, algılayıcı yüzeye tutunması sonucunda algılayıcı yüzeyin fiziksel özelliklerinin (elektriksel, hacim, titreşim) değiştirmesine dayanmaktadır. Gaz sensörünün hassasiyetinin artırılması algılayıcı yüzeyin veya çalışma sıcaklığının artırılmasıyla sağlanabilmektedir [1 – 5]. Amacımız yaşam kalitesinin artırılması olduğundan sensörün çalışma sıcaklığının oda sıcaklığında olması beklendiğinden yüzey alanının artırılması daha önemli bir noktadır. Yüzey alanının artırılması için en kullanışlı yöntem nanotellerin kullanılmasıdır. Bu nedenle, bu tezde yüksek yüzey alanına ve boy:en oranına sahip ZnO nanotellerin üretilmesi ve mümkün olduğunca düşük sıcaklıklarda nanotellerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Yarıiletkenler

Yarıiletkenler elektriksel iletkenliği geçici veya kalıcı olarak geniş bir aralıkta kontrol edilebilen katı malzemelerdir. Yarıiletkenler ekonomik ve teknolojik olarak oldukça büyük öneme sahiptirler. Bilgisayarlar, cep telefonları ve dijital ses aygıtları gibi elektronik cihazların en önemli parçalarının büyük bir kısmı yarıiletken malzemelerden elde edilir [1].

Yarıiletkenler ile yalıtkanlar, birbirilerine benzer elektriksel davranışa sahiptirler. Yalıtkanlar ile yarıiletkenleri elektriksel karakterizasyonları bakımından birbirinden ayıran en önemli fark yarıiletkenlerde elektronların serbest hareket edebilmesi için aşmaları gereken bir bant aralığının olmasıdır. Yarıiletkenlerde, yalıtkanlarda olduğu gibi oda sıcaklığında çok az elektron, elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için gerekli olan bant aralığını aşabilmeleri için yeterli termal enerjiye sahiptir. Bu nedenle katkısız yarıiletkenler ve yalıtkanlar dışarıdan uygulanan bir elektriksel alan olmadıkça benzer elektriksel davranış gösterirler. Daha küçük bant aralığına sahip yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini sıcaklık ile kontrol etmek daha kolaydır [1].

Yarıiletken malzemenin katkılanması sonucunda malzemede oluşan safsızlıklar malzemenin elektriksel özelliklerinde değişime sebep olurlar. Genellikle her bir safsızlık atomunun katkılanması sonucunda yarıiletkene serbest bir elektron veya bir boşluk eklediğini varsaymak geçerli bir yaklaşımdır. Yeterli katkılama ile yarıiletkenler hemen hemen metaller kadar iletken olabilirler. Safsızlığın türüne bağlı olarak yarıiletkenin katkılanmış bölgesi daha fazla elektron veya hol içerebilir. Elektronların ilettime daha çok katkı sağladığı yarıiletkenlere n-tipi, hollerin ilettime daha çok katkı sağladığı yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletken denir [1].

2.2 Nanoteknoloji

Modern dünya hiç kimsenin hayal edemediği şaşırtıcı adımlarla ilerlemektedir. 40 yıl veya daha uzun zaman önce insanlar bilimsel alandaki buluşların izlerinden

hareketle ortaya çıkan birçok teknolojik gelişmeye tanıklık ettiler. Bu gelişmeler insan yaşamını umulmayan noktalara taşıdılar. Örneğin John Bardeen ve Walter Brattain'nin 1947 yılında nokta kontak transistörü yapmalarıyla mikroelektronik ve onun sonucu olarak bilgi teknolojisinin gerçekleşmesi ve anlaşılması için hızlı ve muazzam araştırma ve geliştirmelere liderlik ettiler. İnsanlar uzun zamandır süre gelen teknolojik devrimin ne zaman biteceğini tahmin edilememesine alışmaya başladılar [2].

Fakat sona ulaşılmasa da en azından bazı teknolojik ilerlemeler kendiliğinden bitmektedirler. Her on sekiz ayda bir birim alandaki transistör sayısının artması gerektiğini belirten Moore yasası, yarıiletken sanayiini yeni açılımlara yönelmeye zorlamaktadır. Moore yasası, bilim adamlarını daha küçük alanlara hem daha çok transistör sıkıştırmaya hem de daha ucuzunu yapmaya sevk etmektedir. Sonuç olarak transistörlerin boyutları, yarıiletken cihaz fiziğinin imkan verdiği ölçüde fiziksel sınırlarını küçültmektedir. Bilim adamları sadece Moore yasasının doğrularına bağlı kalmayıp, insan yaşamının iyiliği için yeni gelişmelere yol gösterecek basit fiziksel indirgemeler için farklı yöntemler aramaktadırlar. Son zamanlarda odaklanılan nanoteknoloji, dünyanın yeniden şekillenmesi için anahtar teknolojik potansiyele sahip olmaya başlamıştır [2 – 4].

İnsanlığın geleceği için sunulan nanoteknolojinin gelişimindeki başarı ve bu başarıya giderek artan talep günümüz dünyasında ülkeleri teknolojiyi daha iyi nasıl kullanabilecekleri konusunda araştırmaya zorlamaktadır. Nobel ödüllü fizikçi Richard Feymann nanoteknolojinin kökeni olarak nitelendirilen ‘Bu Odanın İçinde Harika Bir Dünya Var’ [3] isimli bir konuşma yapmıştır. Konuşmasının içeriği atomik boyutta cihazların ve malzemelerin üretilebileceği üzerine olmuştur.

Bugün nanoteknoloji, fizik, yaşam ve mühendislik konularındaki sınırları aşmaktadır. Elektronikten sağlığa optoelektronikten enerjiye kadar geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Nanoteknoloji, maddelerin makro yapılarından farklı kullanışlı ve eşsiz özelliklere sahip cihaz ve malzemelerin üretilmesi için maddelerin ölçü ve şekillerinin nanometre boyutunda kontrol etmeye imkan sağlayan bir teknolojidir. Nanoölçekli malzemeler daha büyük makro yapı malzemelerde olmayan kuantum etkileşimi [4] ve yüksek yüzey hacim oranı gibi özel etkileşimlere

sahiptirler. Yüksek yüzey hacim oranının olması, malzemenin yüzeyi ile algılanması istenen molekül arasındaki etkileşimi hızlandırdığı için kimyasal sınıflandırmada oldukça kullanışlıdır. Kuantum etkileşimiyle nanomalzemenin ölçü ve şeklinin çeşitlendirilmesiyle nanomalzemeye farklı özellikler kazandırılmaktadır. Araştırmacılara göre, nanoteknoloji enerji, sağlık, elektronik, çevre ve uzay teknolojisinde yaşanan problemler çözüm olabileceğinin düşündüklerinden, nanoteknoloji hayati öneme sahiptir. Örneğin, nanoteknoloji, enerji kullanımını, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine yardımcı olacağından aydınlanma, yakıt pillerini ,hidrojen depolamayı ve güneş pillerini daha verimli hale getirecektir. Nanoteknolojinin sağlık alanında gelişmesiyle ucuz ve hızlı tedaviye, yeni ilaçların daha hızlı geliştirilmesine, hatta DNA ve hücre dokusu hasarlarının iyileştirilmesine olanak sağlayacaktır [3, 4].

Nanoteknoloji, sadece laboratuvar alanında bir çalışma olmakla kalmayıp, pek çok ülkenin nanomalzemeleri araştırmak, geliştirmek ve ticarileştirmek için mücadele ettikleri uluslararası bir konudur. Birçok devlet nanoteknoloji alanında oldukça fazla yatırımlar yapmaktadırlar. 2002 yılında Japonya nanoteknoloji alanında altı yüz milyon dolar harcayan A.B.D'ye kıyasla dokuz yüz milyon dolarlık yatırım yapmıştır [5]. 1992'den 2002'ye kadar dünya çapında nanoteknoloji alanındaki patentlerin sayısı %229 artmıştır [6]. Pek çok devlet ve sanayinin nanoteknoloji konusunda bu kadar ilgilenmeleri gelecek nanoteknolojinin öneminin ne kadar artacağına göstergesi olmaktadır.

2.3 Bir Boyutlu Nanoyapılar

Nanoteknoloji, karbon nanotüpler, nanoteller, kuantum noktaları, nanokompozitleri kapsayan geniş bir alana sahiptir. Bu tezde, bir boyutlu nanoölçekli malzemelerden biri olan metal oksit yarıiletken nanotellerden bahsedilecektir.

Genel olarak nanoyapıların üretilmesi için iki temel teknik vardır. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya teknikleridir. Yukarıdan aşağıya tekniğinde, litografi, aşındırma ve depolama işlemlerinin kombine bir şekilde kullanılmasıyla makro yapıdaki malzeme üzerine küçük şekiller oluşturulur. Bu teknik, mikroelettronik ve

fotonik gibi çeşitli konularda başarılı olmuştur. Yukarıdan aşağıya stratejisi, yapıların geliştirilmesi aşırı hızlı bir şekilde devam ederken bir takım engellerle karşılaşmıştır. Aşağıdan yukarıya tekniği, küçük nesnelerin geliştirilmesi için alternatif bir yoldur. Fonksiyonel yapılar kimyasal ve fiziksel olarak iyi hazırlanmış nanoölçekli yapılardan elde edilir. Aşağıdan yukarıya stratejisi, araştırmacıların doğadan öğrendikleri bir yöntemdir.

Nanoteller ve nanoşeritler, nanoteknoloji hakkında araştırmacıların ön planda tuttıkları konulardır. Tipik olarak nanoteller ve nanoşeritler tek kristal ve yüksek anizotropiye sahiptirler. Nanotellerin ve nanoşeritlerin kesit görünümleri düzgün yapıdadır. Kimyasal içerik, ölçü, uzunluk ve büyüme doğrultularını kapsayan anahtar parametreler nanotellerin ve nanoşeritlerin kontrollü bir şekilde büyümelerine olanak vermektedir. Son zamanlarda pek çok grup eksensel ve radyal heteroeklemler, süper örgüler [7], katkılı yapılar [8] ve hiyerarşik ağlar [9] gibi nanoteller ve nanoşeritlerden oluşmuş yapıları başarılı bir şekilde ürettiklerini göstermişlerdir. Bu nedenle, nanotel ve nanoşeritlerden oluşan alan etkili transistörler (FET) eklem transistörler, dönüştürücüler, p-n diyodlar [10], ışık yayan diyodlar (LED) [11], nanoölçekli lazerler [12], karmaşık mantık kapıları [13], gaz sensörleri [14], fotodedektörler [15], biyosensörler [16], nanotitreşiciler [17] ve nanogeneratörler [18] gibi fonksiyonel cihazlar üretilmiştir.

2.4 Metal Oksitler

Fonksiyonel malzemelerin bir grubu olan metal oksitler elektronik, kimyasal sensörler, piezoelektrik transducer, ışık yayan diyodlar gibi geniş bir uygulama alanlarına sahiptirler. Boyutlar nanometre mertebesine indiği zaman kuantum mekaniksel etkiler ortaya çıkmaktadır. Bir boyutlu metal oksit sistemlerin temel özelliklerinin anlaşılması, pratik uygulamalara yönelik araştırma geliştirmelerden önce gerektiği şüphe götürmez bir gerçektir.

2.4.1 Metal Oksit Yarıiletken Yapılardaki Yük Transferi

Metal oksit yarıiletkenler, stokiyometriden kaynaklanan yarıiletken davranış gösteren yüksek bant aralığına sahip malzemelerdir [19]. Ayrıca metal oksitler, bitişik katyonları üzerindeki elektronları kolaylıkla uzaklaştırılıp iletim bandına gönderildiğinden hol veren katyon boşlukları akseptörler ve n-tip verici gibi çalışan yüzeydeki oksijen boşluklarından oluşmuş, negatif yükler arasındaki orantıdan dolayı dengeli yarıiletkenler olarak değerlendirilmektedir [20]. Yarıiletkenlerin periyodik yapısının serbest yüzeyindeki yüzey dipolü yüklü iki tabaka veya yarıiletkenin bant aralığından kaynaklı yüzeyde yerleşmiş elektronik seviyelerinden oluşmaktadır. N-tip yarıiletkende yüzeyde yerleşmiş akseptör seviyelerinin varlığı, metal oksit yapısı ile yüzey arasındaki ısı dengesi kurmak için yük transferine sebep olmaktadır. Yük transferi yarıiletkenin yapısında yüzey uzay yükü bölgesi olarak nitelendirilen yüklü bir bölge (elektrik alan değeri 0'dan farklı) oluşturmaktadır [21]. Bu bölge çoğunluk taşıyıcılarının azalmasıyla genişlemektedir.

Yüzey seviyelerine ek olarak diğer bir önemli parametre de yarıiletkenin yüzeyi ile ilişkili yüzey dipolüdür [22]. Yüzeye tutunan parçacıklar, yüzey ile tutunmuş parçacıklar arasındaki bağın iyonikliğine bağlı bir değerle orantılı yüzey dipolü oluşturmaktadırlar. Yüzey dipolü, yüzeyde bulunan birkaç atom katmanının potansiyelini aniden değiştirebildiği için yüzeydeki elektriksel potansiyelde farklılık oluşturmaktadır. Bu potansiyel farklılığından doğan dipol, yüzey seviyelerine ve yüzey uzay yükü bölgesi tarafından oluşturulan makroskobik dipole karşıdır. Nanoteller tamamiyle yüklerden boşaltıldığında yüzey durumlarında bulunan yük taşıyıcıları ısı olarak uyarılıp iletme katkıda bulunurlar. Nanotel demetlerini düşündüğümüzde, elektriksel iletim mekanizması, parçacıklar arası kontağın sağladığı direncin yanı sıra nanotellerin bağlantılarındaki doğal kristal sınırlardan da etkilenmektedir [23]. Yüzeye tutunmuş parçacık tabakası ile kontaklar arasındaki arayüzeyde oluşan metal yarıiletken eklemesindeki metal, aynı zamanda katalizör görevi üstlenirken gaz algılamada da önemli bir role sahip olmaktadır. Kontak direnci, çok sayıda direncin bağlanmış gibi düşünüldüğü nanotel demetinin yarıiletken direncine seri olduğundan bir tek nanotel için daha önemli olmaktadır.

Genellikle metal oksit gaz sensörleri, oksijen boşlukları ve elektronların ikiye iyonize olup bağlandıkları 500K ile 800K arasında çalıştırılmaktadırlar

2.4.2 Yüzey Tutunması

Gaz molekülleri ile metal oksit yarıiletken yüzey arasındaki ilişkinin ilk adımı, gaz moleküllerinin fiziksel tutunmasıdır. Sonrasında, gaz molekülleri yarıiletken yüzey ile elektron alış verişi yaparak kimyasal tutunmayı oluşturmaktadır [24]. Metal oksit yarıiletken yüzeye tutunmuş gaz molekülleri, elektron veya holleri yakalayan yüzey seviyeleri gibi çalıştığında kimyasal tutunma sıklıkla iyonik tutunma olarak adlandırılmaktadır. Fiziksel tutunma genellikle ekzotermik bir işlemdir. Eğer kısmi basınç çok düşük ise Henry yasası uygulanır ve fiziksel tutunmanın değeri kısmi basınçla orantılı olmaktadır. Fiziksel tutunmaya karşılık kimyasal tutunma ve kopma uyarılmıştır. Uyarılma enerjisi hem ısı hem de dengede olmaya çeşitli işlemlerle sağlanabilir. Kopma enerjisi, kimyasal tutunma enerjisinden daha büyük olduğu zaman tutunma işlemine olanak vermemektedir. Metal oksit sensörlerin çalışma sıcaklığı aralığının belirlenmesi, tersine kimyasal tutunmanın meydana geldiği veya kopmanın gerçekleşmesine sebep olan alternatif bir yolun olduğu sıcaklık aralığında çalıştırılması gerektiğinden önemli bir adımdır. Kimyasal tutunma ile elektriksel özellikler arasındaki ilişki basit yük transferi modeliyle açıklanmıştır [24]. Yüzeye fiziksel ve kimyasal tutunmuş atomlar ve moleküller, Fermi-Dirac dağılımına benzer, fiziksel tutunmanın işgal edilmemiş durumlara ve kimyasal tutunmanın işgal edilmiş durumlara karşılık gelen işgal etme istatistiği ile verilen yarıiletkenin enerji bandındaki yerleşmiş durumlar olarak betimlenmektedir.

Metal oksitlerin gaz algılama mekanizması, algılanması istenen gaz molekülü ile yüzeye iyonik tutunmuş oksijen arasındaki reaksiyon ile ilişkilidir. Karbonmonoksit gibi indirgeyici bir gaz yüzey ile temas ettiğinde yüzeydeki iyonik tutunmuş oksijen ile reaksiyonu sonucunda karbondioksit dönüşmektedir. Karbonmonoksitin indirgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan elektron, yüzey seviyelerinden iletkenlik bandına salınmaktadır. 400 K ve 800 K sıcaklık aralığında kalay oksit nanotel yüzeyine iyonik tutunan oksijen, moleküler (O^{2-}) ve atomik (O^-) formdaki oksitler karbonmonoksit gibi indirgeyici bir gaz ile reaksiyona girdiğinde

oksitlenerek karbondioksit'e dönüşerek yüzey durumlarından iletim bandına elektron salmaktadır [25]. Tüm etkiler dengeye ulaştığı zaman iyonik tutunmuş oksijenin yoğunluğu azalmaya başlamaktadır. Örneğin, işgal edilmiş yüzey akseptör seviyeleri. Karbonmonoksit gazının algılanması, hidroksil grubları ile reaksiyon sonucunda hidrojenin oksijen örgüsüyle yeniden birleşmesi ve bir elektronun salınması ve hatta CO^+ gibi direk tutunmanın olduğu reaksiyonlarla gerçekleşen yüzey reaksiyonları halen anlaşılamamıştır [26]. Algılayıcı yüzeye doğrudan tutunma, NO_2 gibi iletkenliği düşüren güçlü elektronegatifliğe sahip gaz türlerinde gerçekleşmektedir. Bant aralığındaki yüzey seviyeleri, oksijenin yükselttiği yüzey potansiyeli ve sensör iletkenliğinin indirgendiği seviyelerden daha derindedirler. Metal oksit yüzeyine çoğu zaman tutunan diğer önemli bir gaz molekülü ise nemdir [25]. Su buharının yüzey iletkenliğini artırmasıyla birlikte nemin metal oksit tarafından algılanması konusunda halen araştırmalar devam etmektedir [27].

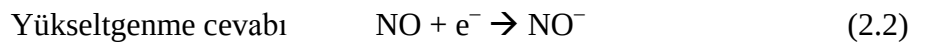
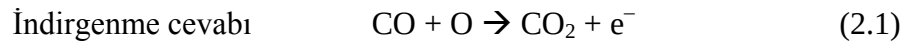
Metal oksit nanoyapıların kimyasal gaz algılama yetenekleri sadece gaz türüyle değil aynı zamanda taşıyıcı gaz, nem ve çalışma sıcaklığı gibi parametrelerle de açıklanabilir. Taşıyıcı gaz, nem ve çalışma sıcaklığı gibi parametrelerin kontrol edilmesi gerekmektedir. Taşıyıcı gaz olarak azot veya oksijen yerine nem kullanılabilir çünkü her yerde bulunan oksijen ve su buharı yarıiletken yüzeyi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Çalışma sıcaklığı sensör yüzeyinin algılanması istenen gaz türleriyle olan etkileşimlerini hızlandırmak için kullanılmaktadır.

2.4.3 Metal Oksit Gaz Sensörleri

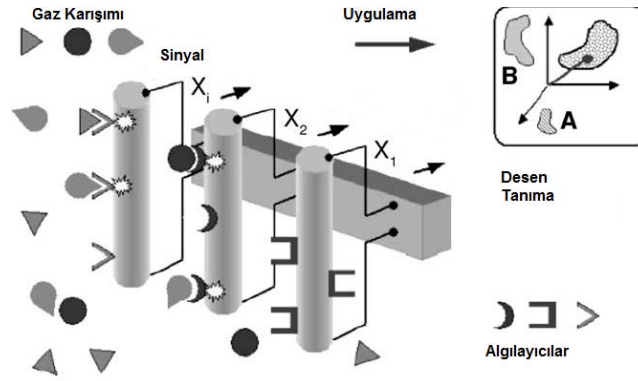
Metal oksitler kimyasal ortamlara karşı yüksek hassiyet göstermektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç gibi zorlu ortam koşullarında çalışabilmeleriyle, metal oksitler diğer kimyasal gaz sensörlerinin hassasiyetlerine, güvenilirliklerine ve dayanıklılıklarına kıyasla daha üstündürler. Bir boyutlu metal oksit nanoyapıların kimyasal algılama için üstünlükleri oldukça fazladır. Malzemelerin yüksek yüzey hacim oranına sahip nanotelleri, elektronik özellikleri yüzeydeki değişimlerden güçlü bir şekilde etkilendiği için, bu malzemelerin ince filmlerine kıyasla daha yüksek algılamaya sahiptirler. Algılamayı artırmak için sıklıkla ince film gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı yükseltilir [28]. Sıcaklığın algılama üzerine etkisi, bir tek algılama

cihazının tasarım karmaşasını ve güç tüketimini artıracak olan sıcaklık kontrol ünitesine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Fakat metal oksit nanoteller oda sıcaklığında daha yüksek algılama göstermektedirler. Örnek olarak oda sıcaklığında 0.6 ppm NO₂ gazına maruz bırakılan ZnO nanoteller ile NO₂ gazının algılanmasında iletkenlikte % 50'den fazla gözlenmiştir [29]. Buna karşın NO₂'nin daha yüksek konsantrasyonunun ince film ile algılanmasında iletkenlikte %2'den daha az değişim gözlenmiştir [28]. Nanotellerden daha iyi sonuçlar vermeleri oda sıcaklığında çalışabilen gaz sensörlerinin yapılmasına imkan sağlamaktadır. Ayrıca, metal oksit nanotellerden hazırlanan alan etkili transistörler, ters elektrik alanının değiştirilmesiyle sistemin algılama davranışın etkili bir biçimde değiştirdiğini göstermiştir [29].

Metal oksitlerin algılama mekanizması temel olarak elektriksel ve kimyasal tepkimeye girebilen oksit yüzeyindeki oksijen boşlukları ile çalışmaktadır. Böylece, iki tip algılama cevabı gözlenmektedir. (1) Algılanan yüklü moleküllerin (NO₂ ve O₂ v.b.) boş bölgelere tutunmasıyla, elektronlar iletim bandından çekilerek iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır. (2) Diğer taraftan CO ve H₂ gibi gaz molekülleri yüzeyde tutunan oksijenle reaksiyona girip iletkenliğin artmasına sebep olan yakalanmış elektronu iletim bandına geri salmaktadır. Redoks reaksiyonları olarak bilinen, iletkenliğin azalmasına ve yükselmesine neden olan indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aşağıdaki iki örnekte gösterilebilir.



Seçicilik her zaman katı hal gaz sensörlerin en zorlu problemlerinden biri olmuştur. Gaz sensörlerin seçiciliğini artırmak için metal safsızlık katkılama [30], empedans ölçümleri [31], sıcaklığın değiştirilmesi [32] ve yüzey kaplaması [33] gibi yöntemler geliştirilmiştir. Metal oksit nanotel alan etkili sensörler çalışmaları, kapı tarafından indüklenen elektrik alanın farklı kimyasal gazları ayırt etmede kullanılabilirliğini göstermiştir [29]. Asıl başarı, sinyal işleme ve numune tanıma özellikleriyle donatılmış çoklu bileşenler yardımıyla canlılarda bulunan koku alma sisteminin taklit eden elektronik burnun geliştirilmesidir. **Şekil 2.1'** de bu yapı verilmiştir [34].



Şekil 2.1. Nanotel tabanlı elektronik burun [34].

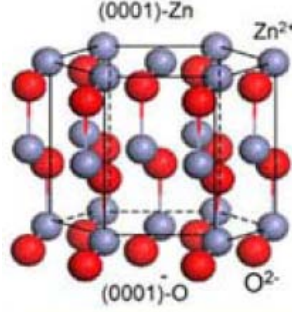
İnce film metal oksitler, CO, CO₂, CH₄, C₂H₅OH, C₃H₈, H₂, H₂S, NH₃, NO, NO₂, O₂, O₃, SO₂, aseton ve nem gibi gaz türlerinin algılanmasında kullanılmaktadır [35]. Birkaç yıl önce çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO₂), indiyum oksit (In₂O₃) alüminyum oksit (Al₂O₃), galyum oksit (Ga₂O₃), tungsten oksit (WO₃), ve vanadyum oksit (V₂O₅) gibi metal oksit nanotellere dayalı kimyasal algılama üzerindeki çalışmalarda artma olmuştur.

2.5 ZnO

2.5.1 Kristal Yapısı

ZnO periyodik tablonun II - VI grubunda bulunan Zn ve O elementlerinin birleşmesiyle oluşmuş bir yarıiletken malzemedir. ZnO, doğada wurzite, çinko harmanı ve kayatuzu (NaCl) kristal yapılarında bulunmaktadır. Doğada genellikle altıgen wurzite yapıda bulunmaktadır. Altıgen wurzite kristal yapısı ortamın termodinamik değişimlerine karşı dirençlidir. Diğer kristal yapıları ise basınç gibi bazı özel şartlara dayanıklıdır. Şekil 2.2, ZnO'nun wurzite yapısının modelini göstermektedir. İyonik ve sp³ kovalent bağlanmanın karışımı ZnO ve diğer II-VI grubu bileşiklerin genel bir özelliğidir. ZnO wurzite kristal yapısının ± (0001) ve ± (0-111) yüzeyleri olmak üzere iki adet kutup yüzeyleri vardır [36]. Sadece (0001) ve (000-1) kutup yüzeyleri karşılıklı Zn²⁺ ve O²⁻ iyonlarını içerir. ZnO'nun wurzite yapısının oda sıcaklığındaki örgü sabitleri a, 0.32475 nm'den 0.32501 nm'ye ve c, 0.52042 nm'den 0.52075 nm'ye değişmektedir. Nanoyapıların büyüme yönü, yüzey enerjisi, hacim enerjisi ve zorlanma enerjilerinin minimum olduğu doğrultuda

büyümektedir. Genellikle ZnO karbotermal indirgeme modeliyle elde edilen nanoteller (0001) doğrultusunda büyümektedir. Nanotellerin (0001) yönünde büyümeleri enerjinin bu doğrultuda en az seviyede olmasından kaynaklanır.



Şekil 2.2. ZnO'nun wurzite yapısının modeli [36].

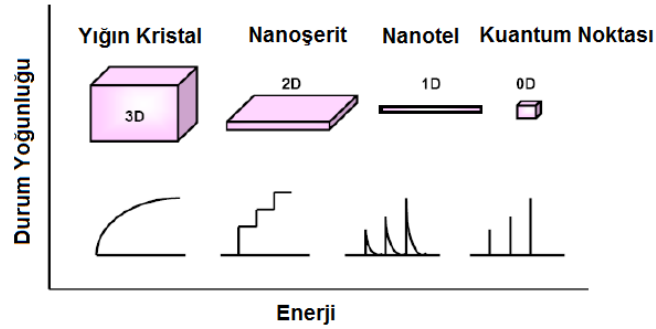
2.5.2 Optik Özellikleri

ZnO'nun enerji bant aralığı mor ötesi bölgede yayılıma (370 nm) karşılık gelen 3.37 eV'tur [37]. GaN (3.4meV) ve ZnSe (2.7meV) kıyasla daha büyük eksiton bağlanma enerjisine sahip olması ZnO'yu oda sıcaklığında eksitonik yayılım yapmasına olanak vermektedir [38]. Yarıiletkenlerin optik özellikleri iç ve dış etkileri olmak üzere iki sınıfta toplanmaktadır. İç geçişler iletim bandında bulunan elektronlar ile değerlik bandında bulunan holler arasında olmaktadır. Dış geçişler, katkılama veya kusurların malzemenin enerji bant aralığında kesikli enerji seviyelerini oluşturmalarıyla ilişkilidir. Aydınlanmanın sona ermesi ve aydınlanma pikinin genişleme etkileri olduğu için yarıiletkenlerin optik geçişleri düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Yarıiletkenlerin ölçülerinin küçülmesiyle kuantum etkileri ve yüzey etkilerine bağlı olarak optik özelliklerde ilginç değişimler ortaya çıkar. Yarıiletkenin bant aralığı yarıiletkenin ölçüsüne bağlıdır. Yarıiletkenin ölçüsü küçülürken enerji aralığı büyümektedir. Örneğin, katı silisyumun yayılımı kızıl ötesi bölgedeyken silisyumun 1 nm boyundaki kuantum noktası mor ötesi bölgede yayılım yapmaktadır [39].

2.5.3 Elektriksel Taşıma

Elektronik ve optoelektronik uygulamalar için ZnO ilgi çekici bir malzemedir. ZnO'nun geniş bant aralığından dolayı yüksek bozunma voltajı, elektriksel iletimde daha düşük gürültü ve yüksek sıcaklıkta çalışabilme gibi bazı üstünlükleri vardır [40].

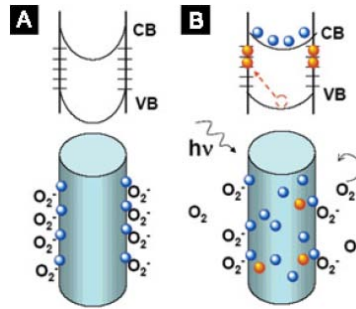
Katı malzemelere kıyasla nanoyapılardaki yük taşıyıcılarının durum yoğunluğunun kontrol edilmesi güç olduğu için, fizikçiler bir yöndeki sınırlı yük taşıyıcıları ile ilgilenmektedir. **Şekil 2.3**, farklı yapılardaki elektronların durum yoğunluklarını göstermektedir. İki boyutlu yapılarda yük taşıyıcılarının durum yoğunluğu süreksiz bir hal almaktadır. Yük taşıyıcılarının durum yoğunluğunun süreksiz bir hal alması, optik özelliklerinin yanı sıra elektriksel özelliklerini de etkilemektedir. Örneğin, karbon nanotüplerin kuantum taşıma karakteristiklerini gösterdiği belirtilmektedir [41]. Yukarıdan aşağıya yöntemiyle hazırlanan ZnO nanoteller, çapları yeterince küçük olmadığından kuantum taşınması göstermemektedir. Çünkü boyut yeteri kadar küçük olmadığından yük taşıyıcılarının durum yoğunluğunun sınırlanması çok zayıf kalmaktadır.



Şekil 2.3. Farklı yapılardaki elektronların durum yoğunlukları [41].

Yüzey etkileri nanoyapılarda, ince filmlere kıyasla daha önemli olmaktadır. **Şekil 2.4a**, ZnO nanotellerin üzerine O₂ moleküllerinin kimyasal tutunmasını ve ZnO'nun enerji bantlarını ve **Şekil 2.4b**, ZnO nanotelin yüzeyine gelen fotonların etkisiyle kopan O₂ molekülleri ve ZnO nanotelin enerji bantları gösterilmektedir. Oksijen, iletim bandından elektron alarak yüzeye bağ yapan güçlü bir oksitleyici türdür. Nanotelin yüzeyinde elektronlar boşalırken bant yapısında eğilme meydana gelmektedir. Böylelikle nanotelin iletkenliği vakum ortamındakinden farklı

olmaktadır [42]. Nanoteller yüksek yüzey hacim oranına sahip olduğundan ışık [42], gazlar [43], akışkanlar [44], nem [45] ve biyolojik türleri [46] içeren algılama uygulamaları için umut verici bir malzemedir. Nanotellerin fotoiletkenliği için yüzey tuzak seviyeleri önemli bir rol oynamaktadır. Katı malzemede, yük taşıyıcıları (elektronlar ve holler) dış elektrik alan ile elektrotta sürüklenirler. Nanotellerde, bazı uyarılmış holler yüzey bant eğimi boyunca hareket ederek negatif yüklü oksijen iyonunu nötr hale getirirler. Nanotellerin iletkenliğinin artması, yüzeydeki aşırı yük taşıyıcılarının ve bant eğiminin indirgenmesinin sonucudur.



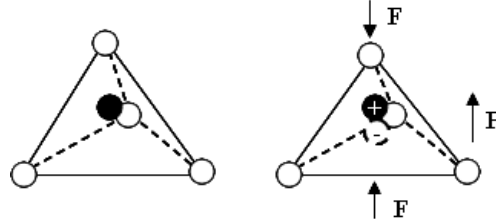
Şekil 2.4 a) ZnO nanotellerin üzerine O₂ moleküllerinin kimyasal tutunması ve ZnO'nun enerji bantları, **b)** ZnO nanotelin yüzeyine gelen fotonların etkisiyle kopan O₂ molekülleri ve enerji bantları [42].

2.5.4 Mekaniksel özellikleri

Deneyisel sonuçlar, nanomalzemelerin young modülü gibi mekaniksel özelliklerinin ölçüye bağlı olduğunu göstermektedir. Örneğin, karbon nanotüplerin young modülü (esneklik), nanotüpün çapı 4 nm'den daha küçük olduğu zaman hızlı bir şekilde artmaktadır [47]. Buna karşılık GaN nanotellerin çapları küçüldükçe young modülü küçülmektedir [48]. ZnO nanoyapıların esneklik özellikleri geçişli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi çeşitli tekniklerle araştırılmıştır. ZnO nanotellerin çapları 120 nm'den daha büyük olmaya başladığında young modülünün çok hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir [49]. Young modülü ölçümleri çapa bağlı olarak değişik değerlerde bulunmaktadır. Young modülünün ölçüye bağlı olmasının asıl nedeni tam olarak anlaşılamamıştır. Bunun nedeninin kusurların bulunması ve yüzeyin hacime oranı [48] gibi çeşitli etkiler olduğu düşünülmektedir.

2.5.5 ZnO' nun Piezoelektrik Özelliği

ZnO'nun piezoelektrik özelliği, çinko oksitin kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Wurzite yapıda, ZnO karşılıklı Zn^{2+} ve O^{2-} iyonlarından oluşan iki farklı atom katmanlarından oluşmaktadır. Bu iki atom katmanından her biri birbirileriyle dörtlü bağlanma yaparak tetrahedral yapıyı oluştururlar. Sonuçta bu bağlanma, ZnO'nun sıradan polarizasyonuna katkıda bulunan simetrik olmayan yapısını, atomiksel ve elektrisel oluşumunu etkilemektedir. Basınç yokken negatif yüklerin çekim merkezine pozitif yüklerin çekim merkezi karşılık gelmektedir. Çinko oksit üzerine dış bir kuvvet uygulandığı zaman dış kuvvetten kaynaklanan pozitif ve negatif yüklerin çekim merkezlerinde bir yerdeğiştirme meydana gelir (**Şekil 2.5**). Bu yer değişim, karşıt yönlerdeki çinko oksit moleküllerinin karşılıklı net yükünün yığılmasına sebep olmasıyla bir dipol oluşturduğu düşünülmektedir [2]. Piezoelektriklik hem katı hem de nanoboyutlu ZnO'da bulunan doğal bir özelliktir. Yüksek yüzey hacim oranı sadece nanoboyutlu malzemelerle ilişkili bir kavramdır.



Şekil 2.5 ZnO üzerine dış bir kuvvet uygulandığında dış kuvvetten kaynaklanan pozitif ve negatif yüklerin çekim merkezlerinde yerdeğiştirme [2]

2.6 ZnO Nanoyapıların Sentezlenmesi

Nanobilim ve nanoteknolojinin en aktif araştırma alanlarından biri de çeşitli ZnO nanoyapıların sentezlenmesidir. Nanoteller [50], nanoşeritler [51], nanoburgular gibi çeşitli bir boyutlu ZnO nanoyapılar ısı buharlaştırma [52], lazer kesme [53], kalıp yardımcı büyütme [54] ve sol-jel yöntemi gibi pek çok yöntem kullanılarak sentezlenmektedir. Kalıp kullanarak ZnO nanotellerin büyütülmesi yukarıda sayılan

metotlara nazaran hepsinden kolay olmakla kalmayıp nanotellerin çaplarının ve boylarının kontrolüne de olanak vermektedir.

2.6.1 Buhar Faz Taşıma

2.6.1.1 Buhar-sıvı-katı (VLS) Yöntemi

Buhar-sıvı-faz yöntemi geniş bir alanda fiberler büyütmek için 1960-1970'lerde kullanılmıştır. Buhar faz yönteminde, ilk kez Yang ve arkadaşları, nanotellerin büyüme mekanizmasını, kristal yapısını ve büyüme yönünü yüksek sıcaklıkta geçişli elektron mikroskobu (TEM) ile gerçek zamanlı olarak gözlemlemişlerdir. Bu işlem; metal alaşım, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere üç aşamadan meydana gelmektedir. ZnO nanotelleri büyütmek için şu adımları takip etmişlerdir. Katalizör vazifesi görecektir olan altın (Au) ince film kaplanmış silisyum (Si) altlığı fırın içerisine yerleştirmişlerdir. Altlığın ön tarafına (gaz akışına göre) 1:1 oranında çinko oksit ve grafit tozları yerleştirilip sabit argon (Ar) gazı akışı altında 900°C veya 925°C sıcaklıkta 5- 30 dakika tutularak çinko oksit nanotelleri büyütmüşlerdir. Altın ince film yüksek sıcaklıklarda buharlaşan ZnO molekülüyle etkileşip nanoboyutta bir alaşım meydana getirmektedir. Alaşım hale gelen yapıya çekirdeklenme denir. Buhar fazına geçen ZnO molekülleri nispeten daha soğuk olan bu çekirdeklenme bölgesinde yoğunlaşarak birikmeye başlamaktadırlar.[55]

2.6.1.2 Buhar-Katı Yöntemi

Buhar-sıvı-katı yönteminden farklı olarak buhar- katı yöntemi katalizör kullanmadan nanoyapı büyütmeye işlemidir. Bu mekanizma, belirli sıcaklıklarda katı maddenin buharlaşıp daha soğuk olan altlık üzerine depolanmasından ibarettir.

1950'lerde fiber yapıları büyütmek için bu yöntem kullanılmıştır. Fiberin yüzeyine gelen atomlar yüzeyde tutunurlar ve fiberin ucundaki yanal yüzey boyunca yayılırlar [56]. Son zamanlarda, buhar-katı yöntemi kullanılarak çinko oksit nanoteller, dentrit şekilli ZnO nanoteller ve çeşitli yarıiletken metal oksit nanoşeritler büyütülmüştür [57].

2.6.2 Kimyasal Çözelti İçinde Büyütme

Nanotellerin, nanoçubukların ve nanoiğneler gibi bir boyutlu nanoyapıların kimyasal çözelti içinde büyütülmeleri başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Bu bir boyutlu yapıların kimyasal çözelti içinde büyütülmeleri için iki kalıp yardımcı ve kalıp yardımına gerek duyulmayan olmak üzere iki yöntem geliştirilmiştir.

2.6.2.1 Kalıp Yardımlı Büyütme

Kalıp yardımcı büyütmeye yöntemi, nanotellerin büyütülmesinde oldukça kullanışlı ve basit bir yöntemdir [58]. Genel anlamda kalıp, küçük silindirik gözeneklerden oluşur. Nanoteller istenilen malzemenin gözeneklerinin doldurulmasıyla üretilmektedirler.

Kalıp yardımcı büyütmeye yönteminde, kalıbın boyutlarının, gözenek yoğunluğunun, kimyasal ve mekanik dayanıklılığının belirlenmesi çok önemlidir. Bu yöntemde kullanılan kalıplar, sert kalıplar ve yumuşak kalıplar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sert kalıplar, Anodik Alüminyum Oksitler (AAO) ve zeolitler gibi inorganik mezo gözenekli malzemeler (polimer zarlar, blok polimerler, karbon nanotüpler) yapılardan oluşmaktadırlar. Yumuşak kalıplar ise genellikle tek katmanlar, sıvı kristaller, keseler gibi yapılardan oluşmaktadırlar [59].

2.6.2.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel tekniği, yüksek kimyasal orana sahip nanokristal malzemelerin ve çoklu oksit kompozitlerin hazırlanmasında çok etkilidir. Kalıp yardımcı ve elektrodepolama yöntemlerinden oluşan sol-jel tekniğinin çoklu kompozit sıralı nanotellerin üretilmesi için eşsiz bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Sol-jel tekniğinin temeli, kolloidal (sol) parçacıklarını elde etmek için ön madde moleküllerinin hidrolizi ve daha sonra bu kolloidal parçacıkların yoğunlaşıp jele dönüşmesidir. Ön madde, sulu ortamdaki organik çözücü veya inorganik çözücü içindeki organik metal alkoksitlerdir. İnorganik yöntem, pH ayarlaması, sıcaklığın artırılması veya oksidasyon halinin değiştirilmesi ile inorganik tuzların sulu çözeltilerindeki yoğunlaşmış türlerin

oluşmasını içermektedir. Metal alkoksitlerin kullanılması için diğer bir yol ise organik çözücü kullanmaktır.

2.6.2.2.1 Doğrudan Sol Doldurma

Bu yöntem, koloidal parçacıkların süspansiyonunu elde etmek için ön madde moleküllerinin hidrolizini içermektedir. Bu olayın neticesinde sol parçacıkları yavaşça jel formunu oluşturarak gözeneklerin içini doldurmaktadır. Jel üzerine ısıtma işlemi istenilen malzeme elde edilmektedir.

2.6.2.2.2 Elektroforetik Sol-Jel Yöntemi

Elektroforetik yönteminde, sol parçacıklarının gözeneklerin içine girmeleri için yüklü sol parçacıkları ve elektrik alandan faydalanılmaktadır. Bu yöntemde, kanallar içindeki katı malzeme oranı artırılır ve sonuçta daha iyi bir yapıya sahip nanoteller elde edilmektedir. Sensör ve nanoelektrot uygulamalarında kalıp içindeki düzenli nanotel dizilerinin hazırlanmasının en büyük faydası nanotellerin kalıp içinde bir dizi halinde tutulması ve diğer uygulamalarda tellerin kullanılabilmesi için kalıbın çözölebilmesidir. Fakat kalıbın çözölməsi tellere zarar verebilir yada nanotellerin üzerinde sodyum iyonları (AAO kalıbın çözölməsi için genellikle NaOH kullanılmaktadır) gibi safsızlıkların oluşmasına neden olmaktadır. Sol-jel çözeltiğinde genellikle sol parçacıklarının boyutları 10 nm'den 100nm'ye kadar değişmektedir. Eğer gözeneklerin çapı sol parçacıklarının çapından küçükse elektroforetik yöntemle bile gözeneklerin doldurulması zor olmaktadır.

2.6.2.3 Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal depolama yöntemi, lazer kesme gibi yöntemler düşünüldüğünde daha ucuz ve basit bir yöntemdir. Gözeneklerin doldurulmasında AC ve DC elektrokimyasal depolama kullanılmaktadır. Elektrokimyasal depolama yönteminde, öncelikle gözenekli kalıbın bir yüzüne, katot işlevi görececek ince metal film kaplanmaktadır. Bu yöntemle metal ve yarıiletken nanoteller hazırlanmıştır.

Ayrıca gözeneklerin içine metallerin elektrokimyasal depolamayı takip eden oksidasyon ile oksit nanoteller hazırlanmaktadır [61].

2.6.3 Kalıba Gerek Duyulmayan

Nanomalzemeleri bir kalıp içine yerleştirmek yerine, pek çok çalışma grubu sıvı ortam içinde bir boyutlu nanoyapılar üretmek için yeni teknikler geliştirmektedirler.

2.6.3.1 Aktif Yüzey Yardımlı Büyütme Yöntemi

Aktif yüzey yardımcı bir boyutlu anizotropik kristal büyütme oksit nanotelleri üretebilmek için uygun bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Bu anizotropik büyütme, yağ fazı, yüzey aktif fazı ve sıvı fazından oluşan mikrokarişım sisteminde gerçekleştirilmektedir. Karışım sisteminde aktif yüzeyler kristal büyümesini sınırlamak için mikroreaktör olarak çalışmaktadır. İstenen malzemeyi elde etmek için ön madde ve aktif yüzeyin seçimi, oldukça önemlidir. Sonuçta aktif yüzey yardımcı yöntem, özel ortam ve raksiyon koşullarının belirlenmesine ihtiyaç duyan bir deneme yanılma yöntemidir [62].

2.6.3.2 Sonokimyasal Yöntem

Sonokimyasal yöntem kimyasal çözeltiyi akustik olarak karıştırmak için yüksek frekanslı dalga kullanmaktadır, böylelikle kristal büyümesi ayarlanmaktadır. Ultrasonik titreşim işlemi, oluşum, büyüme ve sulu çözeltideki pek çok baloncüğün daratılmasını içeren akustik aşındırma şeklinde çalışmaktadır. Aşırı reaksiyon şartları belirli durumlar oluşturulmaktadır. [63].

2.6.3.3 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, 1970'den beri kristal yapıları üretmek için kullanılmaktadır. Bu yöntem eriyik metal tuzlarının sulu çözeltileriyle başlamaktadır. Genellikle çözelti yüksek sıcaklık ve beraberinde yüksek basınç şartlarındaki bir kaba yerleştirilir. Sıcaklık 100 °C ile 300 °C arasında değişmektedir ve basınç 1 atm'i

aşmaktadır. Hidrotermal yöntemini kullanarak ZnO nanoçubukları sentezlemek için pek çok çalışma yapılmıştır [64]

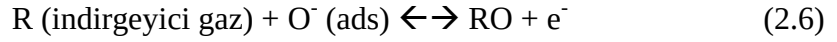
2.7 ZnO Nanotel Esash Gaz Sensörlerinin Gaz Algılama Teorisi

Gaz halindeki oksijeni algılama mekanizması oksit yüzeyine oksijenin kimyasal olarak tutunmasını takip eden kimyasal olarak tutunmuş oksijen ile oksit yüzeyi arasında gerçekleşen yük transferinden ibaret olmaktadır. Bu değişim, algılama elemanının yüzey direncini değiştirmektedir [65]. Bir boyutlu nanoteller daha geniş boy çap oranına ve daha büyük yüzey hacim oranına sahip olmalarından dolayı çok dikkat çekmektedirler. Toz veya gözenekli kalın filmler için elektriksel değişim sadece tane sınırlarında meydana gelmektedir [66]. Tane sınırları metal oksit parçacıklarından daha küçük olduğu zaman yüzey kimyası ve fiziği daha baskın olur ve tane sınırlarının elektriksel değişime etkisi düşünülmez [67].

Çinko oksit nanotellerin elektriksel özellikleri üzerinde oksijenin önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Oksijen iyonunun çinko oksit yüzeyine tutunması ile iletim bandındanki elektron sayısını azalttığı ve böylece çinko oksitin iletkenliğinin azaldığı bilinmektedir. İndirgeyici gazlara karşı çinko oksitin algılama mekanizması aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır. İlk olarak O_2^- , O^{2-} ve O^- gibi aktif oksijen türleri yüksek sıcaklıkta çinko oksit yüzeyine tutunurlar. Oksijenin kimyasal tutunması sıcaklığa oldukça fazla bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda ($130^\circ C \sim 180^\circ C$), O_2^- aktif oksijen türü kimyasal tutunma gerçekleştirir. Yüksek sıcaklıklarda ise genellikle diğer aktif oksijen türleri kimyasal tutunma gösterirlerken, O_2^- hızlıca kaybolur [69]. Reaksiyonların işleyişi aşağıdaki gibidir;



Böylelikle çinko oksit nanotellerin iletkenliği test hücresinde indirgeyici gazlarla karşılaştırıldığında çinko oksitin kendisinde ve algılanması istenen gaz arasındaki yük alışverişinden dolayı çinko oksit nanotellerin iletkenliği artmaktadır. İndirgeyici gaz ve oksit algılayıcı yüzey arasında gerçekleşen reaksiyon



olarak tanımlanır

Oksijen molekülü çinko oksit nanotel ile etkileştiği zaman, iletkenlik bandından elektron alarak kimyasal tutunmuş oksijen türlerini (O_2^- , O^{2-} , O^-) üretmektedir. Neticede çinko oksit nanotel elektriksel direnci yükselir. Çinko oksit nanoteller etanol gazı ile etkileştiği zaman, etanol gazı nanotelin yüzeyinde bulunan oksijen türleri ile reaksiyonu sonucunda, oksijen türlerinin konsantrasyonunu azaltır ve böylece yük konsantrasyonu artmaktadır.

Hsueh ve arkadaşları 50 nm kalınlıklı Galyum doplu ZnO ince filminden oluşan parmak desenli kontak üzerinde çinko nanoteller büyütmüşlerdir [68]. Nanoteller galyum katkılı ZnO ince film üzerinde, komşu iki kontağı birbirine bağlayıp ohmik temas sayesinde elektriksel iletkenliği sağlayacak biçimde fırın içinde buharlaştırma yöntemiyle (CVD) büyütülmüşlerdir. Ayrıca bu grup vakum ve etanol (1500 ppm) arasındaki değişim ile etanole karşı sensör cevabını test etmişlerdir. 300°C'lik çalışma sıcaklığında alınan 0.6 'lık sensör cevabı diğer ZnO sensörlere göre ve yüksek etanol konsantrasyonu kullanımı düşünüldüğünde oldukça küçük bir değerdir. Bu durumun sebebi, elektrotlar arasında iletimi sağlayan büyük çapa sahip bir kaç nanotelin olmasından kaynaklanmaktadır. Wan ve arkadaşları metal katalizör kullanmadan belirli şartlar altında çinko'nun buharlaştırılmasıyla 25 nanometre çapa sahip ZnO nanotelleri büyütmüşlerdir [66]. Üretilen ZnO nanoteller ultrasonik banyo yardımıyla etanol içinde 30 dk bekletilip büyütüldükleri yüzeyden koparılmışlardır. Koparılan ZnO nanoteller güç tüketimini indirmek için platin inter dijital elektrot ve ısıtıcıdan oluşan silisyum tabanlı membran üzerine konulup kızılötesi ışık yardımıyla kurutulmuşlardır. Ayrıca Wan ve arkadaşları 300°C çalışma sıcaklığında kuru hava içinde 1, 5, 50, 100 ve 200 ppm konsantrasyonlarındaki etanol buharına maruz bırakıp algılama özelliklerini incelemişlerdir. 200 ppm konsantrasyonundaki

etanol buharına sensör cevabındaki değişim %47 iken, 1 ppm konsantrasyonundaki etanol buharına sensör cevabındaki değişim %1.9 olarak ölçülmüştür. Böylelikle, yüksek performansa sahip sensör elde edilmiştir. Bunun nedeni, şu şekilde açıklanmaktadır: Nanotellerin çapları debye uzunluğuna yakın oldukları zaman tutulmuş yüzey seviyelerinin varlığında uzay yükü bölgesi bütün nanoteli kaplar ve böylelikle malzemenin iletkenliğini değiştirebilir.

Xiangfeng ve arkadaşları kimyasal buharlaştırma ile hazırlanmış ZnO dört bacaklı nanoyapıların hazırlandıkları ortamın algılamaya olan etkilerini araştırmışlardır [69]. Gaz algılama özelliklerinin hazırlanan ortamda bulunan kusur konsantrasyonlarına oldukça güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermişlerdir. Nemli argon akışı altında hazırlanan dört bacaklı yapıları (dört bacaklı yapıların, bacak çapları 20 – 100 nm arasındadır) etanol buharına karşı iyi bir algılama gösterdiğini bulmuşlardır. Daha sonra 150 - 400°C sıcaklık aralığında etanol, metanol, 2- bütan, trietilamin, izopropanole karşı sensör cevaplarını araştırmışlardır. Bu sensörün yüksek performanslı bir etanol (100 ppm) ve metanol sensörü olduğunu kanıtlamışlardır 300°C sıcaklıkta etanol buharına karşı sensör cevabının diğer gazlara kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak hava yerine argon kullanıldığı için sensör davranışı havada farklı olabilir.

2.8 Kendinden Düzenli Altıgen Yapılı Anodik Alüminyum Oksit (AAO) Nanokalıp

2.8.1 Tarihçesi

Alüminyumun elektrokimyasal olarak oksitlenmesi geçen yüzyılın sonlarına kadar uzanmaktadır. Alüminyumun yüzeyinde koruyucu ve dekoratif film elde etmek için yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Günümüzde çapları kontrol edilebilen ve yüksek en: boy oranına sahip nanoteller ve nanotüplerin sentezlenmesinde en göze çarpan kalıp malzemesi gözenekli alüminadır. Bunlarla birlikte alümina kalıp iki boyutlu fotonik kristallerde kullanılmaktadır.

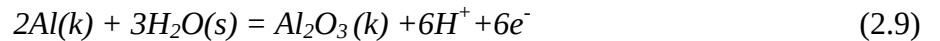
Alüminyumun DC veya AC akım esaslı anodik oksitlenmesindeki ilk çalışmalarda kromik, oksalik veya sülfürik asit oksitleme elektrolitleri olarak çok dikkat çekmiştir. Sonuç olarak, bakır, nikel, gümüş, arsenik, antimon, bizmut, tellür, selenyum ve kalay gibi metal tuzlarının eklenmesiyle oksitin fiziksel, mekaniksel özellikleri ile birlikte renginin değiştiği gözlenmiştir. Elektron mikroskobunun geliştirilmesi, gözenekli alümina yapısının daha detaylı bir şekilde anlaşılmasına imkan sağlamıştır. 1953 yılında Keller ve çalışma arkadaşları gözenek ve bariyer tabakalarından oluşan çift katlı sıkı paketli altıgen gözenekli alümina modelini tanımlamışlardır. Bu modelle birlikte uygulanan potansiyelin, gözenekler arası mesafe gibi altıgen yapının geometrik özelliklerini değiştirdiğini göstermişlerdir. Bu model, gözenekli alüminanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Birçok araştırma grubu, gözenekli oksit büyümesinin teorik modellemesi üzerine çalışmıştır [70- 77]. Gözenekler arasında 100 nm'lik mesafe bulunan kendinden düzenli gözenekli alümina kalıp Masuda ve Fukuda tarafından 1995 yılında sentezlenmiştir. Bu çalışma sayesinde çok dar ölçülü ve çok yüksek en: boy oranlı iki boyutlu gözenekli alümina yapısının hazırlanmasında büyük bir atılım olmuştur. İki yıl sonra Masuda ve Fukuda nanobaskı teknolojisi ile alüminyumun anodizasyon yöntemini birleştirmişlerdir [70- 77].

2.8.2 Anodik Alüminanın Elektrokimyası

Havada alüminyum oksitin rastgele oluşumu ve büyük negatif Gibbs serbest enerji değişimi şu şekildedir [36].



Alüminyumun elektrokimyasal anodizasyonunda oksit tabakası anot elektrodunda büyümektedir [37],



ve hidrojen gazı katotta açığa çıkmaktadır.



İyonik çözeltinin potansiyel enerjisini hesaplamak için Nernst eşitliği kullanılmalıdır. Karmaşık iyonların olmadığı farz edersek Nernst eşitliği şu şekilde olmaktadır.

$$E = E_0 - (RT/zF) \ln([red]/[ox]) \quad (2.11)$$

R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden ortamın sıcaklığı, z elektrot reaksiyonundaki yük sayısı ve F Faraday sabiti (96500 C mol^{-1}) olmak üzere anotta gerçekleşen reaksiyon şu şekilde yazılabilir:

$$E = -1.550 - 0.0591 \text{ pH} \quad (2.12)$$

Oksitleme süresince geçen akım yoğunluğu aşağıdaki gibi yazılır.

$$j = j_a + j_c + j_e \quad (2.13)$$

j_a , j_c ve j_e sırasıyla anyonların, katyonların ve elektronların toplam akım yoğunluğuna katkılarıdır. Alüminyum oksitin elektronik iletkenliği çok az olduğundan elektriksel yüklerin taşınması iyonik akım ile sağlanmaktadır ($j_i = j_a + j_c$). İyonik akım (j_i) ile Elektrik alanı (E) arasındaki ilişki Güntherschultze-Betz eşitliği ile açıklanmaktadır.

$$j_i = j_0 \exp(\beta E) \quad (2.14)$$

Burada j_0 ve β sıcaklığa ve metale bağlı olan parametrelerdir. Alüminyum oksit için elektrik alan E , j_0 , ve β değerleri sırasıyla $10^6 - 10^7 \text{ V/m}$, $1 \cdot 10^{-16} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ve $1 \cdot 10^{-7} - 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm/V}$ 'dir. Guntherschultze-Betz eşitliği hem katı oksit içindeki metal/oksit arayüzeyindeki hem de oksit/elektrolit arayüzeyindeki iyonik iletkenliği belirlemektedir. Günümüzde ise genel olarak oksit her iki arayüzde

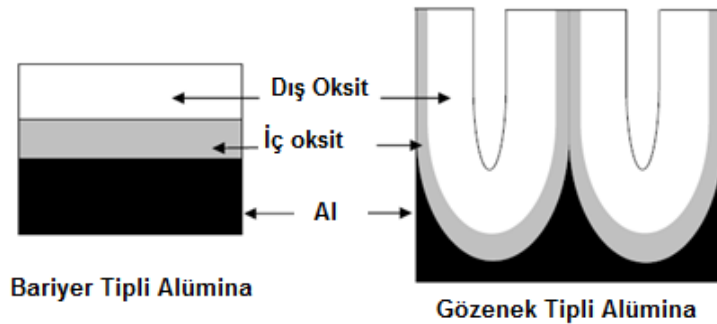
büyütülmektedir ve elektriksel iletim, metal/oksit arayüzünde Al^{3+} , oksit/elektrolit arayüzeyinde oksijen iyonları taşınması olmaktadır [70- 77].

2.8.3 Bariyer Tipli ve Gözenek Tipli Alümina

Belirli elektrolitlerdeki pek çok etkene bağlı olarak anodik alüminyum oksit film iki şekilde üretilmektedir. Bariyer tipli oksit film, $5 < pH < 7$ aralığında pH değerlerine sahip elektrolitlerde oluşturulmaktadır. Örneğin, etilen glikol içinde nötr borik asit, amonyum borat, tartarat ve amonyum tetraborat elektrolitleri verilebilir. Gözenek tipli filmler ise sülfürik asit, kromik asit ve okzalik asit gibi tam olarak çözünmüş elektrolitlerde üretilirler [70- 77].

2.8.3.1 İç ve Dış Oksit Katmanı

Şekil 2.6, bariyer tipli ve gözenek tipli alümina filmlerin, yüksek saflıktaki alüminaların iç oksitlerini ve anyonların birleşmesiyle meydana gelen alüminaların dış oksit katmanlarından oluşan yapıları göstermektedir. İç ve dış oksit ifadeleri arayüzeylerin isimlerini belirlemektedir. İç oksit ifadesi oksit/metal arayüzeyine bitişik olurken, dış oksit ifadesi elektrolit/oksit arayüzetine bitişiktir [70- 77].



Şekil 2.6 Bariyer tipli ve gözenek tipli alüminanın şematik gösterimi [70- 77].

Bariyer tipli alüminanın iç ve dış oksit katmanlarında elektrolit türleriyle birleşme dereceleri, yüzeye tutunan anyon konsantrasyonuna ve filmin büyümesindeki faraday etkilerine güçlü bir şekilde bağlıdır.

2.8.3.2 Oksit Kalınlığının Uygulanan Potansiyele Bağımlılığı

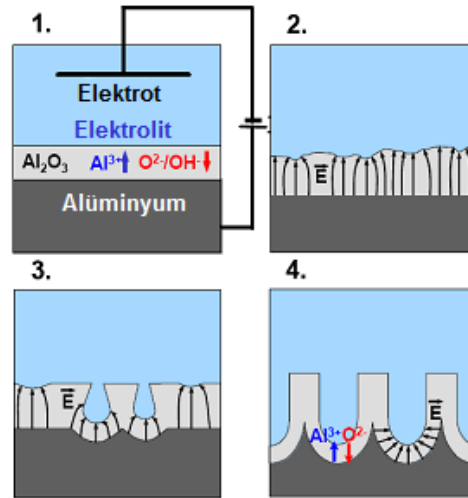
Sıcaklık ve elektrolitlere bağımlılığında bir takım istisnalar olmasına rağmen bariyer tipli alüminanın oksit kalınlığının esasen uygulanan potansiyele bağlı olduğu bilinmektedir. Her volt başına oluşan oksit kalınlığı olarak tanımlanan anodizasyon oranı, bariyer tipli filmlerin metal türlerinden güçlü bir şekilde etkilendiğini gösterilmektedir. Bariyer tipli alümina filmin ulaşılabilinen en yüksek kalınlığının 1 μm ' den daha kısa olduğu bildirilmiştir.

Diğer taraftan gözenekli alümina filmin kalınlığı zamana bağlı olduğundan bariyer tipli filmlerden daha kalın filmler elde edilmektedir. Gözenekli alümina filmin kalınlığının belirlenmesinde akım yoğunluğu, elektrolit ve anodizasyon süresi en önemli parametrelerdir. Örneğin kalın, sıkı ve sert gözenekli filmler düşük sıcaklıklarda ($0^\circ\text{C} < T < 5^\circ\text{C}$, sert (hard) anodizasyon şartları) oluşmasına karşın ince, yumuşak ve dayanıksız filmler yüksek sıcaklıklarda üretilmektedir ($60^\circ\text{C} < T < 75^\circ\text{C}$ yumuşak (soft) anodizasyon şartları). Sıcaklık artarken buna tekabül eden akım yoğunluğuda artmaktadır. Daha yüksek akım yoğunluğu elektrolit/oksit arayüzeyindeki çözünme oranını artırdığı için film kalınlığı artmaz. Eğer sıcaklık çok yüksekse, oksit oluşumundan ziyade elektrolit/oksit arayüzeyindeki çözünme hızlanır ve oksit film kaybolur. Sonuçta alüminyum elektriksel olarak parlatılmış olur. Gözenekli yapının alt kısmında bulunan ince bariyer tabakasının kalınlığı anodizasyon süresine bağlı olmaksızın sadece anodizasyon voltajına bağlıdır. Örneğin su, hacimce % 40'lık ve % 90'lık sülfirik asit çözeltilerindeki bariyer filmin anodizasyon oranı sırasıyla 1.4nm/V, 0.8nm/V ve 0.1nm/V olarak bildirilmiştir [70- 77].

2.8.4 Gözenek Oluşum Mekanizması

Anodizasyon işleminin başlangıcında iletken olmayan bariyer film alüminyumun bütün yüzeyini sarmaktadır. Uygulanan potansiyel sonucu iki elektrot arasında oluşan elektrik alan alüminyum yüzeyin her yerinde olmasına rağmen yüzeyde bulunan pürüzlere bağlı olarak belirli bölgelerde yoğunluğu artmaktadır. Oksit oluşumu sırasında elektrik alanın bölge bölge odaklanması alan etkili veya

sıcaklık etkili çözünmeye öncülük etmektedir. Bu çözünmeler sayesinde gözenekler meydana gelmektedir. Gözenekler arasındaki etkileşimden dolayı bazı gözenekler büyümelerini durdururlar ve akımı azaltırlar. Akım dengeye ulaştığı zaman gözenekler kararlı bir şekilde büyümektedirler. Fakat kararlı gözenek büyümesi esnasında akım yoğunluğunun devamlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Akım yoğunluğundaki bu azalma uzun gözenek kanalları boyunca difüzyon sınırlarına bağlıdır [72, 78, 79]. **Şekil 2.7**, AAO nanogözenek oluşum mekanizmasını açıklamaktadır.



Şekil 2.7 AAO nanogözenek oluşum mekanizması [72, 78, 79].

2.8.5 Kendinden Düzenli Gözenekli Alümina

Masuda ve arkadaşlarının keşfetmiş olduğu bu yöntem uzun bir anodizasyon işleminde sonra gözenekli alümina kanallarının kendi kendilerini düzenlemelerine bağlıdır. Kendinden düzenlenmeyi sağlayan kuvvet anodizasyon süresince komşu gözenekler arasındaki itici kuvvetin neden olduğu mekanik basınca dayanmaktadır. Masuda ve arkadaşlarının [70] çalışmasından önceki pek çok çalışma kendinden düzenli alümina yapısının özel şartlar altında elde edildiğini ortaya çıkarmıştır. Kendinden düzenli gözeneklerin oluşması için gerekli olan mekaniksel itici kuvvetin alüminyumun anodizasyon işleminde oksit yapısındaki hacim artışı olduğunu Jessensky, Li ve onların grupları [71] tarafından ortaya çıkarılmıştır. Çalışmalarında

alüminyumun anodik oksitlenmesi esnasında uygulanan potansiyele bağlı olarak değişen bir hacim genleşme katsayısı (ξ) belirlemiştir. Eğer ξ en yüksek değerini ($\xi_{\max} \sim 2$) alırsa gözeneklerin oluşmadığını, ξ en küçük değerini ($\xi < 1.2$) alırsa çok düşük yoğunlukta bir gözenek düzenlenmesinin meydana geldiğini ve düzensiz gözenekli bir alümina yapısının oluştuğunu, ξ yaklaşık 1.2 değerini aldığı zaman düzenli gözeneklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. ξ , $1.3 < \xi < 3$ aralığında olduğu zaman güçlü itici etkileşmelere bağlı olarak belirli bir düzene sahip gözenekli alümina yapısının azalarak kaybolduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuçta kendinden düzenli gözenekli alümina yapısı için ξ 'nin yaklaşık olarak 1.2 olduğunu kararlaştırmışlardır. Örneğin 50, 65, 100, 400 ve 500 nm gözenek boşluklu yapılar sırasıyla sülfirik asit çözeltisinde 19 V ve 25 V, oksalik asit çözeltisinde 40 V ve fosforik asit çözeltisinde 160 V ve 195 V'luk potansiyel altında üretilmişlerdir [70-77].

2.8.5.1 Kendinden Düzenlenimli Anodizasyon Parametreleri

Anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel, U , gözenekli alüminanın en önemli parametresidir. Gözenekler arası uzaklık (D_{int}) uygulanan potansiyele ve k ($2.5 \leq k \text{ (nm/V)} \leq 2.8$) sabitiyle doğru orantılıdır.

$$D_{\text{int}} = k U \quad (2.15)$$

Bu eşitliğe ek olarak bariyer tabakasının kalınlığı gözenekler arası uzaklığın yarısı olarak hesaplanmaktadır. Bu durumda $D_{\text{int}} = 2 D_B$ 'dir. D_B bariyer tabakasının kalınlığını ifade etmektedir [72].

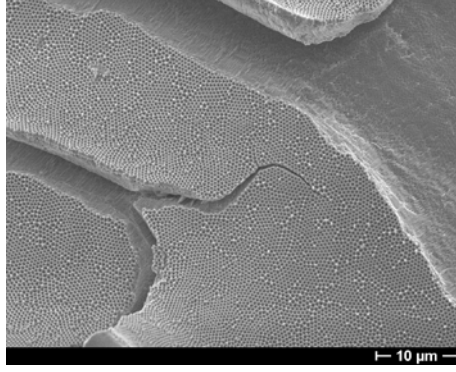
2.8.5.1.1 Elektrolit Türü ve Konsantrasyonu

Kendinden düzenli gözenekli alümina tabakasını elde etmek için elektrolit konsantrasyonu ve türü uygulanan potansiyele göre uygun bir şekilde seçilmelidir. Başka bir deyişle elektrolit türü sınırlıdır. Genellikle alüminyumun anodizasyonu sülfirik asit çözeltisi içinde düşük potansiyel aralığında ($5 \sim 40 \text{ V}$), oksalik asit çözeltisi içinde orta potansiyel aralığında ($30 \sim 120 \text{ V}$), fosforik asit çözeltisinde yüksek potansiyel aralığında ($80 \sim 200 \text{ V}$) yapılmaktadır. Anodizasyon işleminde

uygulanan potansiyeldeki bu kısıtlama elektrolitin pH değerine ve iletkenliğine bağlıdır. Örneğin alüminyum, sülfürik asit çözeltisi içinde yüksek potansiyelde ile anodize edilirse sülfürik asitin elektriksel iletkenliği çok yüksek olduğu için oksit tabakasında bozulmalar oluşmaktadır. Anodizasyon potansiyelinin yanı sıra elektrolitin pH değeri gözenegin ölçüsünü belirlemektedir. Daha düşük pH değeri ve daha düşük potansiyel gözenegin ölçüsü küçültmektedir. Bu bilgiler ışığında fosforik asit kullanılarak büyük ölçüye sahip gözenekler elde edilirken, sülfürik asit kullanılarak küçük ölçüye sahip gözenekler elde edilmektedir [70- 77].

2.8.5.1.2 Anodizasyon İşleminin Sıcaklığa Bağımlılığı

Anodizasyon sırasında oksit yapısının oluşumunu asidik elektrolit içinde çözünme işleminden korumak için çözelti sıcaklığı oda sıcaklığından daha düşük bir değerde tutulmalıdır. Örnek olarak alüminyumun anodizasyonu 40 V'luk potansiyel uygulanan okzalik asit çözeltisinde 5 ~ 18°C, 195 V uygulanan fosforik asit çözeltisinde 0 ~ 2°C' lik sıcaklıklarda olmaktadır. Sıcaklığın mümkün olduğunca düşük tutmanın ikinci bir nedeni anodizasyon sırasında gözeneklerin en alt kısmındaki ısınmayı engellemektir. Yüksek potansiyel altında yapılan anodizasyon işlemi sırasında gözeneklerin dip kısımları daha fazla ısınmaktadır. Gözeneklerin dip kısımlarının ısınması alümina tabakasının alt kısmında homojen olmayan elektrik alan dağılımına sebep olduğundan oksit tabakasında elektriksel bozunmalara yol açmaktadır. **Şekil 2.8'**de, gözenekli alümina tabakasında meydana gelen bozunmaları göstermektedir. Neticede, gözenekli alümina tabakasında kırılmalar ve alümina yapısında patlaklar oluşmaktadır.



Şekil 2.8 Gözeneklerin dip kısımlarının ısınmasıyla gözenekli alümina tabakasında meydana gelen bozukluklar [77]

2.8.5.1.3 Safsızlığın Etkisi

Kendinden düzenli gözenekli alümina elde etmek için yüksek saflıkta alüminyum ($\geq \%99.99$) tavsiye edilmektedir. Alüminyumda bulunan safsızlık katkıları, alüminyumdan farklı hacim genleşme katsayılarına sahip olduklarından kendinden düzenli gözenekli alümina yapısında kusurlara neden olmaktadır.

2.9 Sol-Jel

Sol-jel cam, jel ve seramik tozları elde etmede kullanılan kimyasal sentezleme yöntemidir. Bu işlem çözeltide (sol) bulunan metal alkoksitlerin zamanla polimerleşerek jel oluşturması şeklinde özetlenebilir.

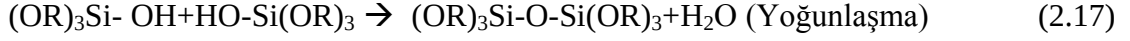
Kavram	Tanım
Kolloid	Çok küçük parçacıklar olduğu için (1 – 1000nm) gravitasyonel kuvvetin ihmal edilebildiği, etkileşimlerin kısa erimli Van–der Walls etkileşimi, yüzey yükleri gibi etkileşimlere daha çok bağlı olduğu süspansiyondur.
Sol	Katı parçacık veya kümelerinin bir sıvıdaki süspansiyonudur.
Ligand	Metal-organik bileşikte metal içermeyen kısımdır. Başka bir deyişle bir metal katyon merkezi ile birleşerek kompleks oluşturan iyon veya moleküldür.
Metal Oksit	Bir metal atomuna bağlı organik liganda sahip metal organik bileşiktir.
Alkoksit	Sıvı formundaki metal-organik bileşiktir. Örneğin Silikon tetrahidroksit (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Alkil	Alkan molekülünden bir hidrojen alınarak elde edilmiş ligandır. Örneğin metil(CH_3), etil(C_2H_5).
Alkol	Bir alkil grubuna OH (hidroksil) grubu ekleyerek oluşturulan moleküle denir. Örneğin metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
Alkoksi	Alkoldeki hidroksilden bir hidrojen alınarak elde edilen ligandır. Örneğin metoksi (OCH_3), etoksi(OC_2H_5)
Hidroliz	Br hidroksil iyonunun metal atomuna bağlandığı reaksiyona denir.

Çizelge 2.1 Sol – Jel işleminde kullanılan terimler

2.9.1 Sol-Jel Kimyası

Metal alkoksitler, bir metal veya metaloid atomuna bağlı organik liganda sahip, metalorganik bileşiktir. Örnek olarak $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ verilebilir. Organometalik bileşikler, metal alkoksitlerdeki gibi metal-oksijen-karbon bağlantısı olmayan, direk metal-karbon bağlarına sahip olarak tanımlanmaktadırlar. Bundan dolayı metal alkoksitler, su ile reaksiyona girdiği için başlangıç çözeltilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu reaksiyon sırasında bir hidroksil iyonu metal atomuna bağlı hale geldiğinden hidroliz reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Sol-jel yönteminde öncelikle uygun alkoksitler kullanılarak kolloidal bir süspansiyon oluşturulmaktadır.

Elde edilen solüsyonda art arda hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri gerçekleşerek atom grupları oluşmaktadır. Aşağıda örnek bir tepkime verilmiştir.



R, bir proton veya ligandları göstermektedir (eğer R alkilse, OR alkoksi grubudur) ve ROH alkoldür. (-) işareti, kimyasal bağı göstermek için kullanılmaktadır. Hidroliz reaksiyonu mevcut katalizör ve suyun miktarına bağlı olarak devam etmektedir. Dolayısıyla OR grubunun tümü OH tarafından yer değiştirir veya metal kısmi hidrolize uğramaktadır $[\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n]$. Hidrolize olmuş moleküller yoğunlaşma reaksiyonu ile tekrar bağlanabilirler.

Yoğunlaşma su veya alkol gibi küçük moleküllerin serbest bırakılmasıdır. Reaksiyonun bu tipi, polimerizasyon işlemiyle silikon içerikli daha büyük moleküller yaparak devam etmektedir. ‘Polimer’ monomer olarak adlandırılan hücrelerin yüzlerce veya binlercesinin bağlanmasıyla geniş bir molekül olarak adlandırılmaktadır. Bir polimer üç boyutlu yapıda oluşabildiğinden katı maddelerle özdeşleştirilmektedir. Eğer molekülün büyüklüğü makroskobik boyutlara yaklaşırsa ve çözelti boyunca genişlerse, bu malzeme jel olarak adlandırılmaktadır. Jel yapısı sıvıya yaklaşan iki elemanlı sistem olarak tanımlanmaktadır. Aynı zamanda jel, koloidal boyutlarda sürekli katı ve sıvı fazlardan meydana gelen tanımlanmaktadır. Bir başka deyişle jel, bir sıvı ortam içerisindeki katı iskelet içeren maddedir. Jelin esnekliği katı yapının sürekliliği ile alakalıdır. Parçacıklar arası çekim kuvvetleri, parçacıkları birleştirerek bir ağ yapısının şekillenmesine sebep olduğundan jeller, parçacıkların birleşmesinden oluşan solları meydana gelmektedir. Jellerde değişik bağ tipleri bulunmaktadır. Polimerik jeller, kovalent bağlıdır. Partikül jeller Van-der Waals kuvvetleri tarafından kurulmaktadır. Bağlar, parçacık sistemindeki gibi tersinir ya da polimerik sistemlerdeki gibi kalıcıdır. Jel kurutularak düşük sıcaklıklarda hidroliz sonucu oluşan su ortamdan uzaklaştırılır. Son olarak yapı yüksek sıcaklıklarda fırılanarak organik ve diğer atıklar buharlaştırılır. Bu son işlemde sonra arzu edilen katı malzeme elde edilmektedir. Reaksiyonun devamında

Si-O-Si başları polimerleşme süreci ile birleşerek daha büyük molekülleri oluştururlar. Molekül makroskobik boyutlara ulaştığında jel oluşur.

2.9.2 Film oluşumu

Sol-jel kaplama işleminde, jelleşmeden önce daldırma, döndürme veya püskürtme işlemleriyle hazırlanan ince filmler için sıvı sol veya çözelti kullanılmaktadır. Sol-jel ile film oluşumu, CVD, buharlaştırma veya saçtırma işlemleriyle karşılaştırıldığında düşük maliyetli bir kaplama işlemidir. Ayrıca sol-jel kaplama işleminde gözenek hacmi, gözenek çapı, yüzey alanı gibi kaplanan filmlerin mikro yapısı kontrol edilmektedir. Daldırma veya döndürme ile kaplamada filmin mikro yapısı, kaplama süresince yoğunlaşma ve buharlaşmanın oranına ve kaplama öncesi çözeltinin dallanmasına ve boyutlarına bağlı olmaktadır. Bu faktörlerin kontrolü, istenilen film porozitesinin de kontrol altına alınmasını sağlar.

2.9.2.1 Daldırarak Kaplama

Daldırarak kaplama işlemi beş bölümde tanımlanmaktadır. Bunlar daldırma, başlama, kurutma ve buharlaşmadır. Alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma; başlama, kaplama ve kurutma basamakları sırasında da meydana gelir. Altlık yukarı doğru çekildikçe yüzeyde oluşan sıvı tabaka ikiye ayrılır. Altlığa yakın tabak altlıkla birlikte yukarı çıkar. Dıştaki tabaka aşağı doğru süzülerek banyoya geri döner. Dış tabak banyoya geri döndüğünde, içteki tabaka, altlıkla beraber yukarı doğru hareket eder. Kaplanan filmin kalınlığı, aşağı ve yukarı doğru hareket eden tabakaların aerodinamik bölünmesiyle bağlıdır. Film kaplanan bölgedeki altı kuvvetin aralarındaki rekabetle, film kalınlığını ve akım çizgilerinin pozisyonunu geliştirmektedir. Bu altı kuvvet; 1) Hareketli alt tabakayla sıvı üzerinde yukarı doğru viskoz sürüklenme, 2) yerçekim kuvveti, 3) konkav sıvı sütununda yüzey genişlemesinin etkin kuvveti, 4) kaplanan bölge sınırındaki sıvının eylemsizlik kuvveti, 5) yüzey gerilim gradyanı, 6) ayrışma ve birleştirme basıncı (1µm kalınlıktatan daha düşük filmler için önemlidir) olarak tanımlanmıştır (80).

2.9.2.2 Spin Kaplama

Kaplama, spin başlama, spin bitiş ve buharlaştırma olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır. Buharlaştırma, daldırarak kaplama yöntemindeki gibi diğer safhalarla beraber meydana gelebilir. Fazla miktarda sıvı, kaplama süresince yüzey üzerinde dağıtılır. Spin başlamada merkezkaç kuvvetinden dolayı sıvı merkezden dışa doğru akar. Spin bitişde ise aşırı sıvı çevreye akar ve damlalar halinde altlığı terkeder. Spin bitiş esnasında film incelendiği için aşırı sıvının uzaklaştırılması yavaşlar. Çünkü film incelidikçe akmaya karşı direnç büyür ve aynı zamanda uçucu olmayan elemanların konsantrasyonu yükselerek viskoziteyi artırır. Döndürmeli kaplamanın avantajı kalınlığın iki ana kuvvet arasındaki dengeden dolayı düzgün halde olmasıdır. Bu kuvvetler, radyal olarak dışarıya doğru akmayı sağlayan merkezkaç kuvveti ve radyal olarak içeri hareketi sağlayan viskoz kuvvettir (80).

2.9.3 Sol-Jel Uygulamaları

Sol-jel yönteminin kullanıldığı bazı uygulamalar şöyledir (80):

- Mikro devre üretimindeki fotorezist kaplamada,
- Manyetik disk kaplamada,
- Düz ekranlarda anti-yansıtıcı olarak kaplamada,
- Kompakt disklerde- DVD, CD-ROM v.b.,
- Kimyasal veya termal koruma kaplamalarında,
- Sol-jel cam elde etmede,
- İnce seramik tozları elde etmede

3 DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Gaz Sensörü Uygulamaları İçin Dikey ZnO ve katkı ZnO Nanotellerin Üretilmesi

Önceki bölümlerde bahsettiğimiz üzere çinko oksit nanoteller ısı buhar biriktirme, lazer kesme, sıvı içerisinde büyütme ve kalıp yardımcı büyütme gibi yöntemlerle üretilmektedirler. ZnO nanotelleri hazırlanmasında kalıp yardımcı büyütme yönteminin alt başlıkları olan elektrokimyasal depolama ve sol-jel işlemleri birleştirilerek ZnO nanoteller elde edilmiştir. ZnO nanotellerin elde edilmesi için alüminyumun anodik olarak oksitlenmesi sonucu elde edilen kendinden düzenli alüminyum oksit yapısı kullanılmıştır.. Bu oksit malzemesinin ZnO nanotellerin üretiminde seçiminin nedeni, alüminyum oksit malzemesinin kimyasal ve ısı işlemlere karşı dayanıklı olmasıdır [79].

3.1.1 AAO Nanokalıpların Hazırlanması

Anodik alüminyum oksit (AAO) nanotüplerin hazırlanması alüminyum folyonun tavlama, temizlik ve anodizasyon basamaklarından oluşmaktadır. Alüminyum folyonun tavlama işleminin nedeni alüminyum atomlarının folyo içerisinde homojen bir dağılım oluşturmalarıyla elde edilecek olan nanotüplerin düzensiz bir dizilime sahip olmasını engellemektir. Alüminyum anodizasyon sürecini etkileyecek olan yüzeydeki kirliliklerin temizlenmesi mekanik temizleme ve elektrokimyasal parlatma olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır [79].

3.1.1.1 Alüminyumun Mekanik Temizlenmesi

Mekanik temizleme işlemi alüminyum malzemenin yüzeyinin daha düz bir hale sokulması yani yüzeydeki pürüzlülüklerin giderilmesi, yüzeyde bulunan yabancı maddeler ve alüminyumun hava ortamında beklemeyle oluşan doğal oksitin giderilmesi için gerekli olan bir aşamadır. Mekanik parlatma sırasında 1200 ve 2400'lük (santimetre kareye düşen parçacık sayısını) SiC kağıtlarla yüzey zımparalanmaktadır. Zımparalama işleminden sonra yüzeyde oluşan aşındırma

izlerinin giderilmesi için alüminyumun yüzeyi mekanik olarak parlatılmaktadır. Bu parlatma işlemi SiC kağıtlarının yerine bir keçenin üzerinde yapılmaktadır. Keçenin üzerine 3 mikron ve 1 mikron boyutlu elmas parçacıklarından oluşan elmas çözelti konulmaktadır. Parlatma işleminde yüeyden kopan parçacıkların daha kolay uzaklaştırılması ve sürtünmeden kaynaklanan ısının azaltılması için keçe üzerine ayrıca yağlayıcı sıvı damlatılmaktadır. Parlatma işleminin ardından numuneler yıkanıp bir sonraki işleme kadar vakumda tutulmaktadırlar.

3.1.1.2 Alüminyumun Elektrokimyasal Parlatılması

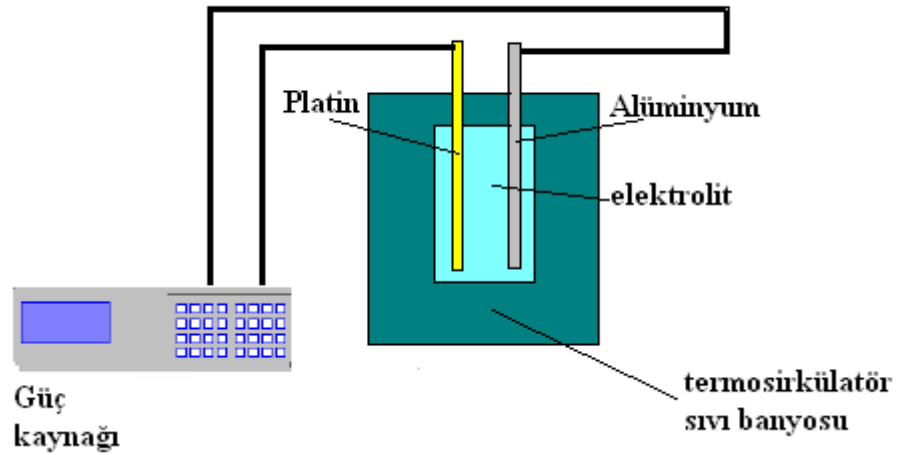
Mekanik parlatma işleminde elde edilen yüzey her ne kadar pürüzsüz görünsede optik mikroskopla elde edilen görüntülerde SiC kağıtla aşındırma işlemisi sırasında oluşan derin yarıkların olduğu tespit edilmiştir. Bu durmu ortadan kaldırıp atomik manada pürüzsüz bir yüzey elde etmek için alüminyum elektrokimyasal olarak parlatılmalıdır. Elektrokimyasal parlatma işleminde kullanılan elektrolit her malzeme için değişmektedir. Alüminyumun elektrokimyasal parlatılmasında perklorik asit ve etanol karışımından ($\text{HClO}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (1: 15) oluşan bir elektrolit kullanılmıştır. Elektrokimyasal parlatma işleminde iki elektrotlu sistem kullanılmaktadır. Numunemizi anota karşıt elektrot olan platinide katot yerleştirip 12V gerilim altında alüminyumun yüzeyi elektrokimyasal olarak parlatılmıştır. İşlemin bitmesinin ardından numuneler yüzeyde kalan elektrolit tabakasının uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Numuneler bir sonraki aşama olan anodizasyon işlemine kadar vakum altında tutulmaktadırlar [79].

3.1.1.3 Alüminyumun Anodik Oksidasyonu

Alüminyumun anodik olarak oksitleme işlemi elektrokimyasal bir işlemdir. Anodizasyon işleminde genellikle iki elektrotlu sistem kullanılmaktadır. Elektrokimyasal süreçte alüminyum anot elektrotunda bulunurken karşıt elektrot olan katotta ise elektrolitlerle reaksiyona girmeyen platin metali kullanılmaktadır. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere alüminyumun anodizasyonu için çeşitli elektrolitler ve bu elektrolitlerle yapılacak olan oksitleme işlemi için potansiyel ve sıcaklık aralıkları belirlenmiştir. Alüminyumun anodizasyon işlemi ile oksitlenmesi

için elektrolit olarak oksalik asit çözeltisini kullandık. Anodizasyon işlemini tanımlamış olduğu ikili anodizasyon işlemine [70] göre yaptık. Anodizasyon işleminin ilk basamağı oksalik asit çözeltisinin hazırlanmasıdır. Oksalik asiti deiyonize su ile seyreltip 0.3 M'lık bir çözelti elde etmekten sonra oksalik asitin tam manasıyla deiyonize su içinde çözünmesi için manyetik karıştırıcı ile belirli bir süre karıştırdık. Oksalik asit çözeltisiyle alüminyumun anodizasyonunu 0°C sıcaklıkta yaptık. Sıcaklığın sabit tutulması için termostatlı sıvı banyosu cihazı (Julabo F12) kullandık. Beher içinde bulunan 0.3 M'lık oksalik asit çözeltisini sıvı banyosuna yerleştirdikten sonra sıvı banyosunun istenilen sıcaklığa ulaşmasını bekledik. İstenilen sıcaklığın elde edilmesinden sonra elektrokimyasal aşamaya geçtik. Anot mekanik ve elektrokimyasal parlatılmış 250 µm kalınlıklı alüminyum folyoyu yerleştirdik katoda alüminyumun üzerinde düzgün bir elektrik alanının oluşması için alüminyum folyonun yüzey alanına eşit olacak şekilde platin levha yerleştirdik. Oksalik asit çözeltisi içinde alüminyumun anodizasyonu için 40 V sabit gerilim uyguladık. **Şekil 3.1**'de, AAO nanokalıp üretiminde kullanılan anodizasyon sisteminin görünümü verilmiştir.

Birinci anodizasyonda, oksitleme işlemini sabit 40 V gerilim altında 30 dakikada yaptık. Birinci oksitleme işleminin bitmesiyle alüminyum folyo çözeltiden çıkarılarak oksit yapısında bozukluklar ve kimyasal aşındırma işleminde safsızlıkların oluşmaması için deiyonize su ile yıkayıp yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutulmuştur. Yıkama işleminin ardından alüminyum folyo üzerinde oluşan gözeneklerin genişletilmesi alması için kısmi aşındırma işlemine tabi tuttuk. Alüminyum oksitin aşındırılması işlemi kimyasal bir süreçtir. Birinci aşındırma işlemi için anodik olarak oksitlenmiş alüminyum folyonun 60°C sıcaklıktaki ağırlıkça %6'lık fosforik asit ve ağırlıkça % 2'lik kromik asit çözeltisi içinde 5 dk bekletilerek yapılmıştır. Aşındırma çözeltisi içinden çıkarılan numuneye tekrar yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Böylelikle numunemiz ikinci anodizasyon işlemi için hazır hale gelmiştir. İkinci anodizasyon işleminde birinci anodizasyon işleminde izlediğimiz basamaklarda farklı olarak oksitleme süresini 30 dakikadan 150 dakikaya çıkarılmıştır.

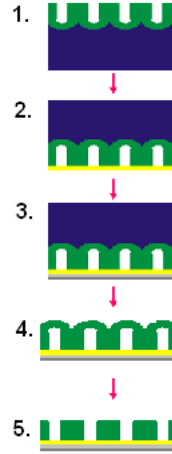


Şekil 3.1 AAO nanokalıp üretiminde kullanılan anodizasyon sistemi

Ayrıca, AAO nanotüplerin çaplarını (gözenekleri) kimyasal yöntemle büyütmek için denemeler yapılmıştır. Ağırlıkça % 5 fosforik asit çözeltisi içinde 15dk süresince 30°C sıcaklıkta bekletilen AAO nanokalıplardaki nanotüplerin çaplarının yaklaşık 90nm olduğu SEM analizlerinde görülmüştür. Hazırlanan AAO nanokalıplarda gözenek büyüme (nanotüp hacmini artırma) işleminin yapılması, yaklaşık 20 nm daha geniş çapa sahip nanotel üretilmesi için bir avantaj sağlamaktadır.

3.1.1.4 Nanokalıp İçine Nanotel Elektrodpozisyonu İçin Gereken Ön Hazırlık İşlemleri

AAO nanokalıpların içine metal oksit elektrodpozisyonunu yapabilmek için öncelikle AAO nanokalıptaki nanotüplerin dip kısmındaki alümina bariyer tabakasının kaldırılması gerekmektedir. Bunun için, AAO nanokalıba bir dizi ön hazırlık işlemi uygulanmıştır. **Şekil 3.2'**de, elektrodpozisyon işleminde kullanılacak AAO nanokalıbın ön hazırlık aşamaları verilmiştir. SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere kontrollü olarak üretilen AAO nanokalıpların dip kısmında yaklaşık 60 nm kalınlığında alümina bariyer tabakası bulunmaktadır. Bu bariyer tabakasının kaldırılabilmesi için AAO nanokalıplara kimyasal işlem uygulanması gerekmektedir.



Şekil 3.2 Elektrodepozisyon işlemi için AAO nanokalıbın ön hazırlık aşamaları.

3.1.1.4.1 AAO Nanokalıbın Yüzeyine Au İnce Film Kaplanması

AAO nanokalıplar kontrollü olarak üretildikten sonra Leybold Univax vakumlu kaplama sisteminde, 10^{-6} mbar vakumda, nanokalıpların yüzeyine Altın ince film kaplanmıştır. Altın ince filmin AAO nanokalıbın yüzeyine yapıştırılma nedeni elektrokimyasal depolama işleminde elektrot olarak kullanılmasıdır. Bu aşama **Şekil 3.2**'de 1 ve 2 no'lu resimlerde gösterilmektedir.

3.1.1.4.2 AAO Nanokalıbın Gümüş Pasta Yardımıyla Titanyum Altlığı Yapıştırılması

Elde edilen AAO nanokalıpları kalınlığı yaklaşık 10 μm dir. Mekanik deformasyonlardan korunmak için bir altlık üzerinde sabitlenmesi gerekmektedir. Seçilen altlığı elektrokimyasal işlem sırasında sistemden geçen akıma engel olmaması için metal altlık kullanılmıştır. Metal altlık olarak 250 μm kalınlığındaki titanyum levha seçilmiştir. Elektrokimyasal işlemde iletkenliğe engel olmayacak şekilde bir altlık üzerinde sabitlenmesi gerekmektedir. Yüzeyi altın ince film ile kaplanan AAO nanokalıplar, altın ince filmin yüzeyi Titanyum levhaya gelecek şekilde gümüş epoksi ile yapıştırılmıştır. Yapıştırma işleminden önce titanyum folyo üzerinde oluşan doğal oksit tabakasının kaldırılması için Ti folyo % 5'lik HF çözeltisinde 10 dk bekletilmiştir. Bu altın ince film kaplanması doğal oksit yapısının

kaldırılması ve yapıştırma işleminin ardından Ti/Ag/Au/AAO nanokalıp/Al yapısı elde edilmiştir. Bu aşama **Şekil 3.2'**de 3 no'lu resimde gösterilmektedir.

3.1.1.4.3 Alüminyumun HgCl_2 Çözeltisi Yardımıyla Aşındırılması

Ti/Ag/Au/AAO nanokalıp/Al yapısında bulunan Al tabakanın aşındırılması için örnekler, ağırlıkça %5 HgCl_2 çözeltisi içinde 30 dk bekletilmişlerdir. Alüminyum folyonun HgCl_2 çözeltisi içinde aşındırılmasından sonra Ti/Ag/Au/AAO nanokalıp yapısı deiyonize su ile yıkanıp yüksek saflıktaki azot ile kurutulmuştur. Böylelikle anodizasyon işlemi esnasında AAO nanokalıbın dip kısmında oluşan ve yaklaşık 60 nm kalınlığa sahip olan alümina bariyer tabakası ortaya çıkarılmıştır. Bu aşama **Şekil 3.2'**de 4 no'lu resimde gösterilmektedir..

3.1.1.4.4 Bariyer Tabakasının Fosforik Asit Yardımıyla Kaldırılması

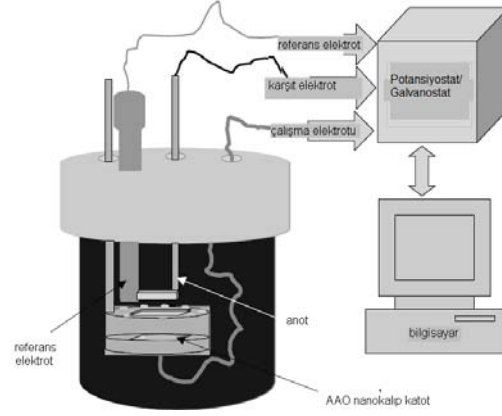
Ti/Ag/Au/AAO nanokalıp yapısındaki örneklerin en üstünde bulunan AAO bariyer tabakasının aşındırılmasıyla nanotüplerin ağızların açılması için örnekler, ağırlıkça %5 fosforik asit çözeltisi içinde 35°C sıcaklıkta 17,35 dk süresince bekletilmişlerdir. Bariyer tabakasını aşındırma işleminde sonra çözeltide çıkarılan örnekler deiyonize su ile yıkanıp yüksek saflıktaki azot ile kurutulmuştur. Bu aşama **Şekil 3.2'**de 5 no'lu resimde gösterilmektedir.

3.1.2 Katodik Olarak İndüklenmiş Sol-Jel Yöntemiyle ZnO ve katkılı ZnO Nanotellerin AAO Nanokalıplara Depolanması

Sol-jel yöntemini kullanarak AAO nanokalıp içine nanotelleri büyütmek için birçok teknik vardır. Bu teknikler direkt sol doldurma, elektroforetik (elektrik akımı sayesinde yüklü parçacıkların pozitif veya negatif kutuba yönlendirilmesi)ve elektrokimyasal indüklenmiş soldur. Direkt sol doldurma tekniği AAO nanokalıbın sol-jel çözeltisine daldırılarak çözelti içindeki sol parçacıkların nanokalıp içine dolmasından oluşmaktadır. AAO nanokalıp içine direk sol parçacıklarını doldurma tekniğinde bir takım sıkıntılar yaşanmaktadır. Örneğin AAO nanokalıbın içine yüksek yoğunlukta sol parçacıklarını doldurmak zordur ama nanokalıbın içine düşük

konsantrasyonlu nanoyapılar doldurulabilir ki bu durumda da nanoyapıların çökmesi ve kırılmaları kolaylaşır. Sol parçacıklarının AAO nanokalıp içine elektroforetik yöntemle doldurulmasında AAO nanokalıp sol-jel çözeltisine daldırılır ve ikili elektrot sistemi ile çözeltiye potansiyel uygulanmaktadır. Elektroforetik yöntemle AAO nanokalıp içine sol parçacıklarının doldurulması, direk sol doldurma yönteminde yaşanan bir takım sıkıntıları ortadan kaldırmaktadır. Fakat bu yöntemde AAO nanokalıp üzerine yüksek potansiyeller uygulanmaktadır. Dahası bu yöntem nanokalıbın çapı 50 nm'nin altında olduğu zaman işe yaramamaktadır. Elektrokimyasal olarak indüklenmiş sol-jel yöntemi nanokalıp içinde daha yoğun bir yapının oluşmasına olanak sağlamaktadır. Bu yöntem nanotellerin daha kontrollü bir biçimde büyütülmesini imkan sağlamaktadır.

ZnO sol-jel çözeltisinin hazırlanması için, 0.01M çinko nitrat heksahidrat ve 0.01M ürik asit saf su içinde, manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında yaklaşık bir saatte çözülmüştür. Çözelti hazırlandıktan sonra AAO nanokalıp çalışma elektrotu, Ag/AgCl elektrot referans elektrot ve grafit ise karşıt elektrot olarak seçilip ZnO elektrodepozisyon işlemine başlanmıştır. ZnO elektrodepozisyonunda Zn^{+2} iyonlarının AAO nanokalıbın dibindeki altın elektrota taşınabilmesi için AAO nanokalıba, oda sıcaklığında ve 65°C sıcaklıkta [-1, -1.5] gerilim aralığında gerilim değerleri uygulanmıştır. Elektrodepozisyon işleminden sonra Pd katkılı ZnO nanotellerin içinde bulunduğu AAO nanokalıp 400 °C sıcaklıkta 1 saat süresince tavlansmıştır. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi **Şekil 3.3'** de verilmiştir. Sıcaklık, süre ve uygulanan gerilim parametrelerinin AAO nanokalıp içinde büyüyen nanotellere etkisi SEM analizleri yapılarak incelenmiştir. Elde edilen ZnO nanotellerin kalıp içindeki ve serbest haldeki yapısal karakterizasyonları XRD analizleri ile incelenmiştir.



Şekil 3.3 Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi.

Elektrodepozisyon işleminden sonra AAO nanokalıp, 37 dk. süresince deiyonize suda çözünmüş 0.1M'lık NaOH çözeltisinde bekletilerek aşındırılmıştır. Böylece Ti altlık üzerinde serbest duran dikey ZnO nanoteller elde edilmiştir.

Pd katkılı ZnO nanotellerin AAO nanokalıp içinde elde edilmesinde kullanılan sol-jel çözeltisi, 33gr. 0.01M çinko nitrat heksahidrat çözeltisine 1 gr. 2mM paladyum nitrat çözeltisinin eklenmesiyle hazırlanmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra, AAO nanokalıp çalışma elektrotu, Ag/AgCl elektrot referans elektrot ve grafit ise karşıt elektrot olarak seçilip Pd katkılı ZnO elektrodepozisyon işlemine başlanmıştır. ZnO elektrodepozisyonunda, Pd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının AAO nanokalıbın dibindeki altın elektrota taşınabilmesi için AAO nanokalıba, oda sıcaklığında -1V gerilim uygulanmıştır. Elektrodepozisyon işleminden sonra Pd katkılı ZnO nanotellerin içinde bulunduğu AAO nanokalıp 400 °C sıcaklıkta 1 saat süresince tavlansmıştır. AAO nanokalıp, 37 dk süresince deiyonize suda çözünmüş 0.1M'lık NaOH çözeltisinde bekletilerek aşındırılmıştır. Böylece Ti altlık üzerinde serbest duran dikey Pd katkılı ZnO nanoteller elde edilmiştir. AAO nanokalıp içinde büyüyen Pd katkılı ZnO nanotellere ait SEM ve XRD analizleri yapılmıştır.

3.2 Sensör Test Sistemi

ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin elektriksel ve gaz algılama ölçümleri, alüminyum malzemeden üretilmiş ölçüm hücresinde yapılmıştır ve gaz geçişinde çelik borular kullanılmıştır. Ölçüm hücresinin alüminyumdan imal

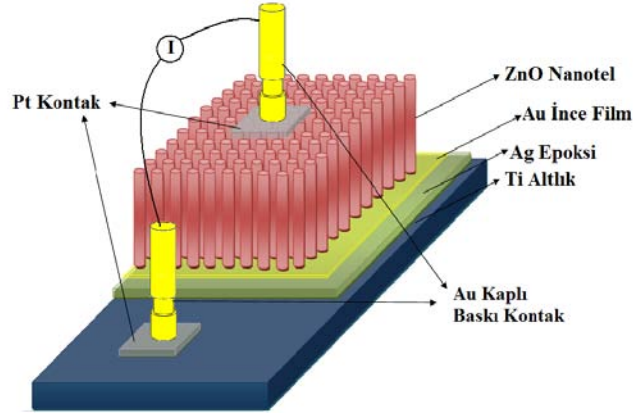
edilmesinin sebebi, ölçümler esnasında Hidrojen ve benzeri gazlar ile alüminyum malzemenin reaksiyon vermemesidir. Ölçüm hücresi, hücreye algılanacak gazın giriş çıkışını sağlayan gaz giriş ve çıkışı bağlantıları, ZnO nanotel dizisinin sıcaklığını tespit edebilmek için termoçift bağlantı uçları, ZnO nanotel dizisinin ısıtılabilmesi için ısıtıcı elemana ait bağlantı uçları ve elektriksel bağlantılar için BNC konnektörlerden ibarettir. ZnO nanotel dizisi, ölçüm hücresine yerleştirilerek Pt- 100 Termoçift aracılığı ile LakeShore 340 Sıcaklık Kontrol cihazının kullanımıyla sabit sıcaklık ortamında tutulmuşlardır. ZnO nanotel dizisinin yüzeyine gaz akışı, MKS Gaz Akış Kontrol Ünitesi kullanılarak sağlanmıştır. Elektriksel ve gaz algılama ölçümleri, Keithley 6517 Elektrometre/ Yüksek Ohmmetre cihazı kullanılarak alınmıştır. Ölçüm sisteminin şematik gösterimi **Şekil 3.4'** de verilmiştir.



Şekil 3.4 Ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin elektriksel karakterizasyonu ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için nanotellere zarar vermeden kontak alınması gerekmektedir. Nanotel dizilerinden kontak almak için farklı yöntemler denenmiştir. Numunelerin yüzeyinin ısı buharlaştırıcı ile metal film kaplanması, mikron boyutlu tel kontak (wire bonder) ve platin ped kontaklardan faydalanılmıştır. Yukarıda saydığım iki yöntemle kontak alma denemeleri başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Platin pet kontak şu şekilde alınmıştır. 1.5×1.5 mm boyutlu platin petlerin bir tanesi **Şekil 3.5'**de görüldüğü üzere nanotellerin üzerine konulurken bir diğer platin Ti altlık üzerine konulmuştur Böylelikle nanotelin elektriksel özelliklerinin değişiminin daha net gözlenmesi hedeflenmiştir. Platin kontaklar yerleştirildikten sonra numune ölçüm hücresine yerleştirilmiştir. Ölçüm hücresinde nanotelleri ölçmek için yapılan özel

baskı kontaklar sayesinde numunenin ölçüm sırasında hareket etmesi engellenmiştir. Bu baskı kontak sisteminde bulunan pinlerin içinde azami 25gr'lık ağırlık yapacak şekilde yay bulunmaktadır. Bu sayede numunenin ve platin petlerin hareketinin kısıtlamak için baskı uygulanırken nanoteller üzerinde daimi olarak hep aynı kuvvetin kalması amaçlanmıştır. Fakat gaz ölçümleri için sıcaklığın değiştirilmesinden kaynaklanan genleşmeden dolayı nanotellerin kırılıp kontağın bozulduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.5 ZnO nanotel dizisinden alınan elektriksel kontakların şematik görünümü.

ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin sensör testlerini yapmak amacıyla Azot Dioksit (NO_2) gazına, etanol buharına ve neme karşı verdiği tepkiler farklı sıcaklıklarda ve farklı gaz konsantrasyonlarında ölçülmüştür.

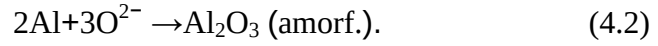
NO_2 gazını algılama ölçümleri için, cam bir gaz tüpü yüksek saflıktaki azot gazı ile doldurulduktan sonra NO_2 gazı için konsantrasyon hesabı yapılmış ve 2 ml NO_2 gazı, gaz tüpünden alınarak özel bir gaz enjektörü yardımıyla önceden azot gazı doldurulmuş cam tüp içine enjekte edilmiş ve cam tüpün enjeksiyon girişi kapatılmıştır. Böylece, cam tüp içinde azotla seyreltilmiş 1000 ppm konsantrasyonlu NO_2 gazı elde edilmiştir. Ardından da MKS gaz akış kontrol ünitesi kullanılarak ZnO nanotel dizisini içine yerleştirdiğimiz ölçüm hücresi içerisine ölçüm esnasında istenilen konsantrasyonda enjektör yardımıyla gönderilmiştir. Ölçümler esnasında her farklı konsantrasyonundaki NO_2 gazının ölçüm hücresine gönderilmesi aralarında ölçüm hücresi ve dolayısıyla da ZnO nanotel dizisinin yüzeyi yüksek saflıktaki azot gazı ile yıkanmıştır. Etanol buharını algılama ölçümleri için, ölçüm esnasında ölçüm

hücresi içine istenilen konsantrasyonda etanol buharı enjektör yardımıyla ölçüm hücrelerine enjekte edilmiştir.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 AAO Nanokalıbın Üretilmesi

Kendinden düzenli altıgen yapılı alümina nanokalıbın elde edilmesi için yüksek saflıkta (%99.999) alüminyumun kullanılması gerekliliği deneyler sonucunda anlaşılmıştır. Kullanılan alüminyumun kristal yapısının düzenliliği (düzenli altıgen yapı), yüksek saflıktaki alüminyumun azot gazı ortamında tavlanmasıyla sağlanmıştır. Tavlama işleminden sonra yüzeyin pürüzlülüğünün ve yüzeyde bulunan doğal oksit tabakasının giderilmesi için alüminyum bir dizi mekanik ve kimyasal parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. AAO nanokalıbın hazırlanabilmesi için anodik alüminyum oksit film iki aşamalı anodizasyon tekniği ile okzalik asit çözeltisinde 40 V potansiyel altında üretildi. Alüminyumun oksidasyonu sırasında anotta gerçekleşen reaksiyonlar 1 ve 2 de verilmiştir.

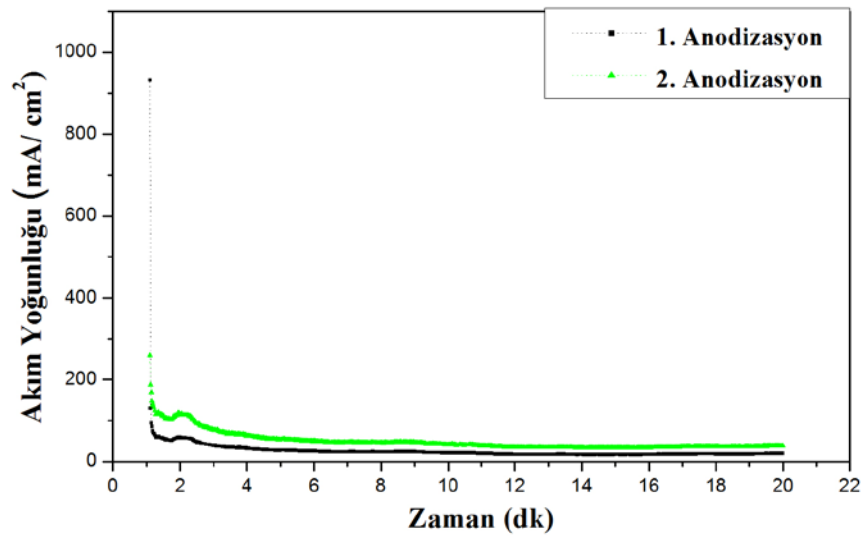


Katodik reaksiyon aşağıdaki gibidir.



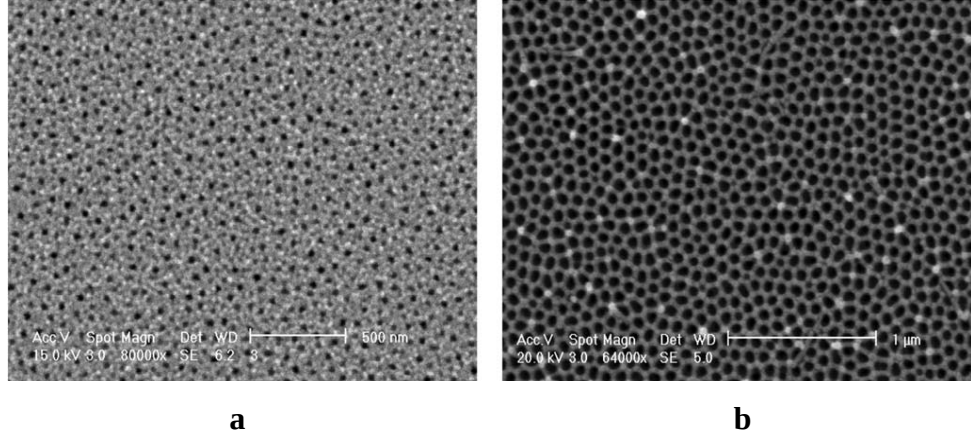
Akım yoğunluğunun zamana göre değişimi **Şekil 4.1**'de verilmiştir. Grafikte birinci oksitleme ve ikinci oksitlemeye ait eğriler gösterilmiştir. Birinci ve ikinci oksitlemenin başlangıcında akım yoğunluğu zamana bağlı olarak hızlı bir biçimde azalmıştır. Birinci oksitleme işleminin başlangıcında, çözeltideki oksijen iyonlarının (O^{2-} veya OH^-) metal/oksit arayüzeyine taşınması sonucunda alüminyumun yüzeyinde ani bir oksit çekirdeklenmesi olmaktadır. Oksitleme işleminin devam etmesi sonucunda alüminyum yüzeyinde alümina bariyer tabakası oluşmaktadır. Oksitleme işleminin başlangıcında akım yoğunluğunun hızlıca azalmasının nedeni iletken olan yüzeyde, oksitlemeye bağlı olarak yalıtkan bir tabakanın oluşmasıdır (1. bölge). Her ne kadar yüzeyde elektroparlatma işlemi yapılsa da alüminyumun

yüzeyinde pürüzler olmasından dolayı elektrik alan tüm yüzey boyunca homojen dağılmamaktadır. Alüminanın atomik yoğunluğu metalik alüminyumun atomik yoğunluğunun yaklaşık olarak iki katıdır. Neticede alüminyumun anodizasyonu sonucunda oluşan alümina yapısının hacmi başlangıçtaki alüminyumun hacminin iki olur. Metal/oksit arayüzeyindeki oksit oluşumu sırasında hacmin iki katına çıkması oksit yapısı üzerinde bir basınca neden olmaktadır. Dikey doğrultudaki genleşme ile gözeneklerin duvarları yukarıya doğru itilir. Bu durum alüminyumun bazı noktalarında elektrik alanın daha kuvvetli olmasına ve oluşan oksit tabakasının çözülerek incelmeye sebep olmaktadır (2. bölge). Elektrolit/oksit arayüzeyindeki elektrik alan etkili bozulma ile metal/oksit arayüzeyindeki oksit büyümesi dengeye ulaştığı zaman gözenekler yüzeye dik yönde büyümeye başlarlar ve bu denge durumundan itibaren alümina büyümesi dengeli bir şekilde devam ederken ve akım yoğunluğu zamana bağlı olarak oksitleme işlemi süresince hemen hemen sabit kalmaktadır. Ancak, Al^{3+} iyonlarının oluşan nanogözenek kesiti boyunca hareketliliğinin işlem devam ettikçe kısıtlanması akım yoğunluğunun zamanla azalıp sonra sabitlenmesine sebep olmaktadır (3. bölge). Bunun sonucunda kendinden düzenimli yaklaşık 28 nm çaplarında nanogözenekler oluşmaktadır. Bu işlem sona ikinci oksitleme işlemine geçildiğinde, alümina nanogözeneklerin dip kısmında çok ince bir alümina bariyeri olduğu için oksitleme işleminin başlamasıyla akım yoğunluğu, birinci oksitleme işlemindekine benzer karakteristik göstererek hızla düşmektedir.

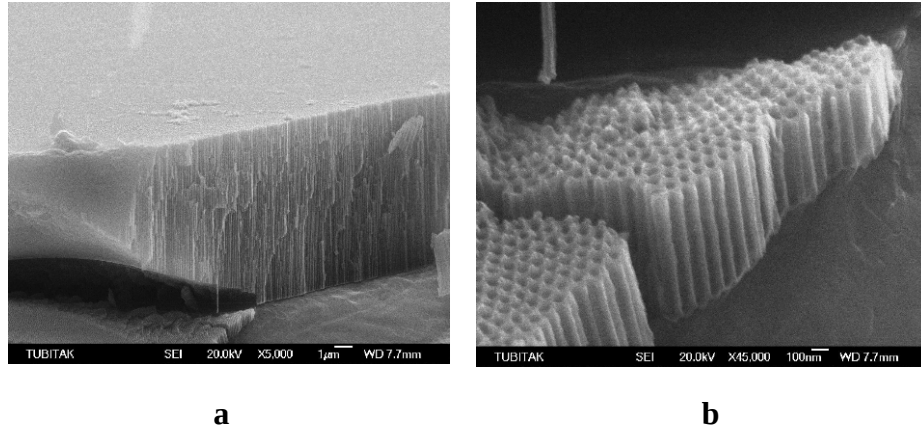


Şekil 4.1 AAO nanokalıp hazırlanışında akım yoğunluğunun zamana bağlılığı [79].

Üretilen AAO nanokalıpların yüzey ve kesit görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. **Şekil 4.2'**de birinci anodizasyon ve ikinci anodizasyon sonrasındaki AAO nanokalıbın yüzey görüntüsü verilmiştir. **Şekil 4.3'**de ise ikinci anodizasyon sonrasındaki AAO nanokalıbın yüzeyden ve kesitten alınan SEM görüntüleri verilmiştir.



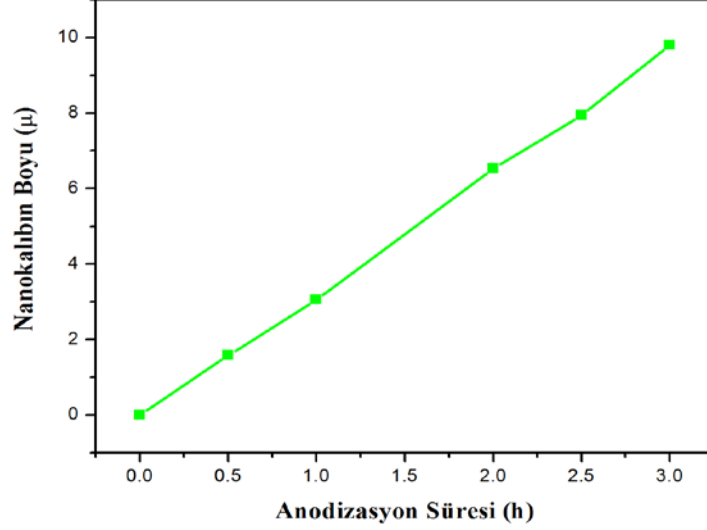
Şekil 4.2 AAO nanokalıbın SEM görüntüleri. **a** Birinci anodizasyon sonrası yüzey görüntüsü. **b** İkinci anodizasyon sonrası yüzey görüntüsü.



Şekil 4.3 AAO nanokalıbın SEM görüntüleri. **a** Kesit görüntüsü, **b** Yüksek büyütme kesit görüntüsü.

Şekil 4.2 ve **4.3'**de gösterildiği gibi üretilen düzgün doğrusal altıgen nanotüplerin yaklaşık olarak 50nm çapa, 10 µm boya ve gözenekler arası mesafenin de 80nm olduğu gözlenmiştir. Ayrıca **Şekil 4.3'** den görüldüğü gibi, AAO nanokalıplar kontrol edilebilir boyutlarda üretilmiştir. Yapılan denemeler göstermiştir ki AAO nanokalıbın boyu, anodizasyon süresine, gözenek çapları ise

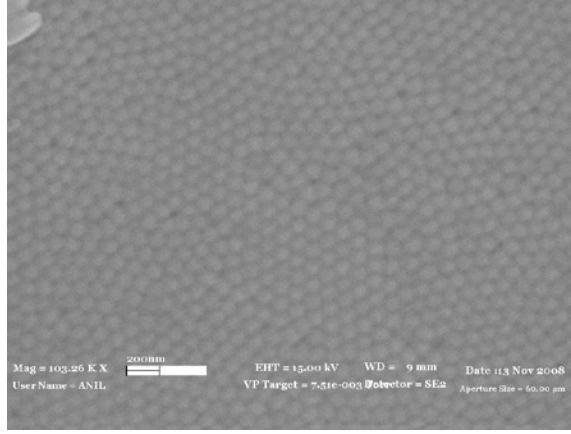
alüminyum altlığı uygulanan gerilimi bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Bu durum, istenilen boyda nanotel hazırlanmasına olanak sağlamıştır. **Şekil 4.4**'de AAO nanokalıbın boyunun anodizasyon süresine bağlılığının gösteren grafik verilmiştir.



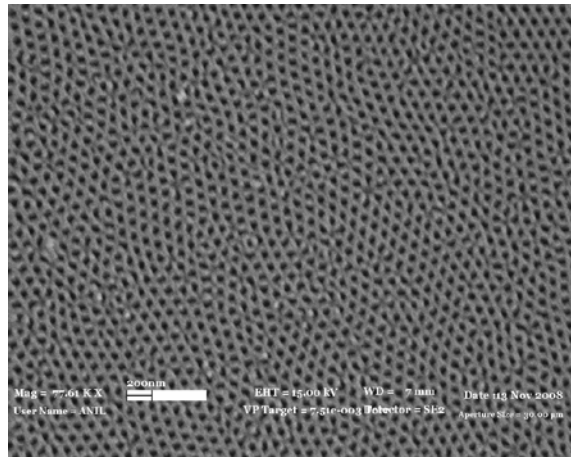
Şekil. 4.4 AAO nanokalıbın boyunun anodizasyon süresine bağlılığı.

ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotellerin elektrodpozisyon yöntemiyle AAO nanokalıbın içine depolanabilmesi için AAO nanokalıbın en alt kısmında Zn^{+2} ve Pd^{+2} iyonlarının ulaşabileceği iletken elektrotların bulunması gerekmektedir. Üretilen AAO nanokalıpların en dip kısımları alümina olduğundan, bu alümina tabakası elektrodpozisyon işlemi için bariyer oluşturmaktadır. Bu nedenle, ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotellerin AAO nanokalıp içinde büyütülmesi için, AAO nanokalıbın başka bir metal altlığı taşınması gerekmektedir. AAO nanokalıp alüminyum altlıktan ayrılmadan önce nanokalıbın üst yüzeyi metal altlığı bakacak şekilde gümüş epoksi yardımı ile yapıştırılmıştır. Fakat gümüş epoksinin nanokalıbın her tarafına temas etmeden sadece belirli bölgelerde kalması, elektrokimyasal depolama sonrasında nanotel üretilmesi beklenen bazı bölgelerin boş kaldığının SEM analizinin incelenmesiyle anlaşılmıştır. Bu sorunu aşmak için, gümüş epoksi ile metal altlığı yapıştırmadan önce AAO nanokalıbın üst yüzeyi ısı buharlaştırma tekniği yardımıyla altın ince film ile kaplanmıştır. Böylelikle AAO nanokalıbın üst yüzeyinin düzgün bir şekilde metal ile kaplanmasıyla, nanokalıbın içinde düzenli ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotellerin elde edilmesi sağlanmıştır. Altın ince film kaplanan AAO nanokalıp/Al yapısı gümüş epoksi ile Ti altlığı yapıştırılmıştır.

Böylelikle Al/AAO nanokalıp/Au/Ag/Ti altlık yapısı elde edilmiştir. Alüminyumun kimyasal olarak aşındırılmasıyla AAO nanokalıbın dibinde bulunan bariyer tabakası ortaya çıkarılmıştır. Sonraki aşamada bariyer tabakası kimyasal olarak aşındırılarak çözelti içinde bulunan iyonların ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotelleri oluşturmasında kullanılacak AAO nanokalıp tam manasıyla elde edilmiştir. **Şekil.4.5'** de alüminyumun kaldırılmasından sonra açığa çıkan AAO bariyer tabakasının ve kimyasal işleme bariyer tabakasının kaldırılmasının sonrasında AAO nanokalıbın yüzeyinin SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca, **Şekil. 4.6'**da, AAO bariyerin aşındırılması sonucunda metal elektrodpozisyonuna hazır hale gelen AAO nanokalıbın SEM görüntüsü verilmiştir.



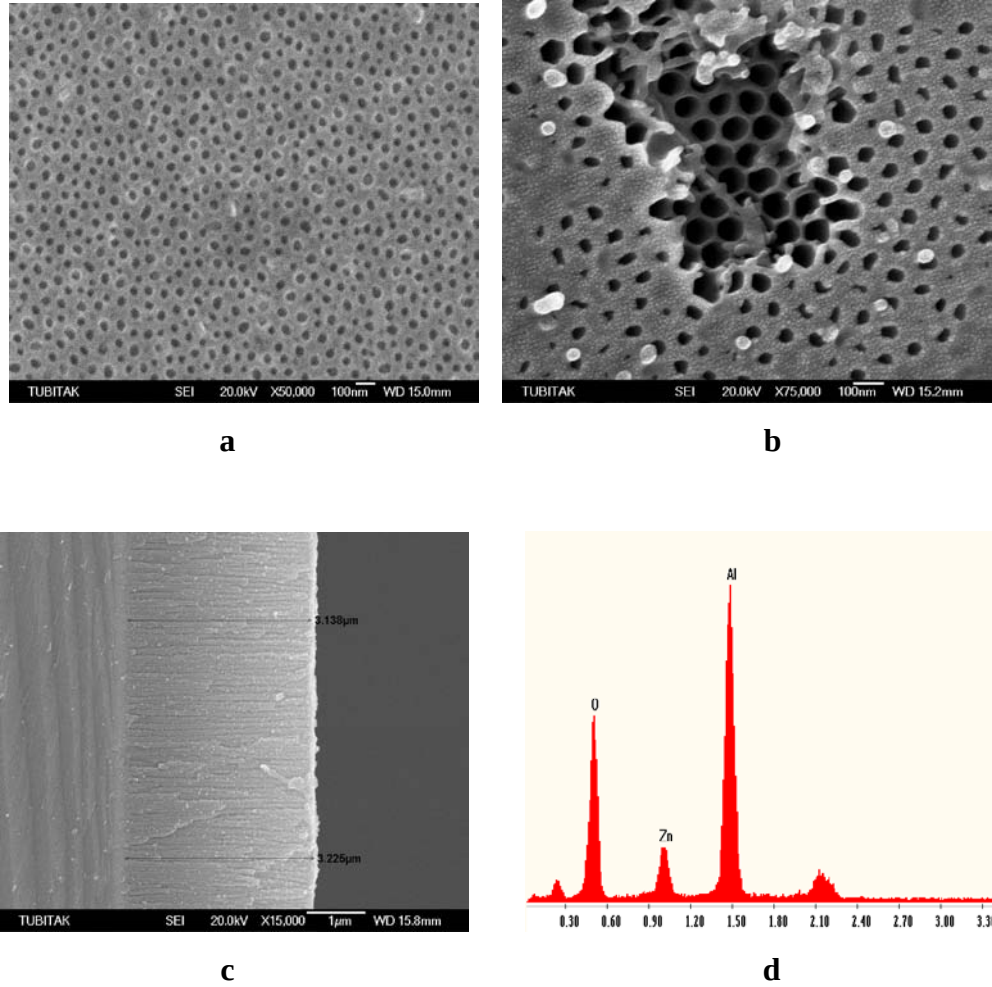
Şekil. 4.5 AAO bariyer tabakasının SEM görüntüsü.



Şekil. 4.6 AAO bariyerin aşındırılması sonrası SEM görüntüsü.

4.2 ZnO ve Pd katkılı ZnO Nanotellerin Katodik Olarak İndirgenmiş Sol-Jel Yöntemiyle AAO Nanokalıp İçine Depolanması

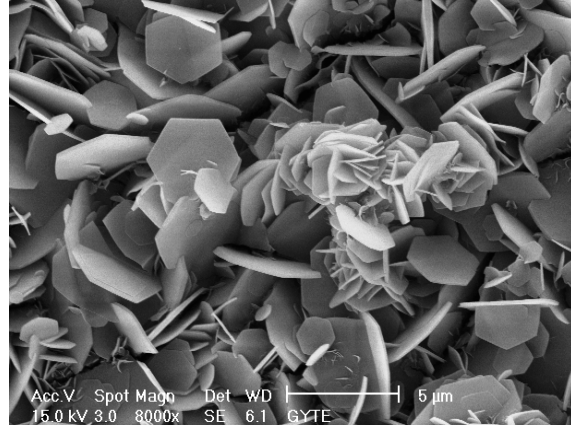
İlk ZnO nanotel hazırlama denemelerinde sadece sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, hazırlanan AAO nanokalıp sol-jel çözeltisine daldırılıp belirli bir sıcaklıkta bekletilmiştir. Daldırılan AAO nanokalıbın gözeneklerine sol parçacıkların dolması hedeflenmiştir. Sol-jel yöntemi kullanılarak Alüminyum tabanlı AAO nanokalıp içine doldurulan ZnO nanoyapılar **Şekil 4.7'** de verilmiştir. **Şekil 4.7 (a-b)**'de gösterildiği üzere ZnO parçacıkları AAO nanokalıbın çeperlerinde birikmiştir. Serbest nanotelleri elde etmek için, AAO nanokalıbın aşındırılması işleminden sonra yapılan analizlerde, AAO nanokalıptaki nanotüplerin çeperlerinde ZnO nanoparçacıklarının birikmesiyle ZnO nanotüplerin oluştuğu anlaşılmıştır. AAO nanokalıbın içine sol-jel ZnO işlemi uygulandıktan sonra AAO nanokalıp aşındırılmadan SEM analizi ve kalıbın kesitinden EDX analizi yapılmıştır. SEM ve XRD analizinden, AAO nanokalıp içinde polikristal yapılı ZnO nanotüplerin üretildiği anlaşılmıştır. Fakat, AAO nanokalıp kaldırıldıktan sonra SEM analizi yapıldığında, ZnO nanoteller gözlenememiştir. Bunun nedeninin AAO nanokalıptaki nanotüplerin çeperlerinde biriken ZnO nanoparçacıkların sıkı yapı oluşturmayıp çeperde sadece nanoparçacık halinde kalması olarak düşünülmüştür. Bu nedenle, sol-jel ZnO ile AAO nanokalıbın doldurulması için depolama süresinin artırılmasına karar verilmiştir.



Şekil. 4.7 AAO nanokalıp içine doldurulan ZnO nanoyapılara ait **a-b** yüzeyden, **c** kesitten SEM görüntüleri, **d** kesitten yapılmış EDX analizi.

Depolama süresi artırılması sonucunda, AAO nanokalıbın çeperinde ZnO nanoparçacık çekirdeklenmesinin artmasının devamında kalıptaki nanotüplerin merkezine doğru ZnO nanotüp oluşumundan ZnO nanotel oluşumuna geçilmesi beklenmiştir. Ancak, SEM analizinden, AAO nanokalıptaki nanotüplerin dolmasından ziyade yüzeyde jelleşmenin olduğu ve bu jelleşmenin sonucunda AAO nanokalıp üzerinde düzgün altıgen görünümlü ZnO nanodüzlemlerin oluştuğu gözlenmiştir. **Şekil. 4.8**'de AAO nanokalıbın yüzeyinde oluşan ZnO nanodüzlemlerin SEM görüntüsü verilmiştir. AAO nanokalıp üzerinde büyütülen nanodüzlemlerin boyutları yapılan SEM analizi sonucunda kalınlıklarının 100 nm, genişliklerinin 4 μm olduğu gözlenmiştir. AAO nanokalıbın yüzeyinde oluşan büyüyen nanodüzlemlerin, nanokalıbın ağzını kapatmasından dolayı nanotellerin

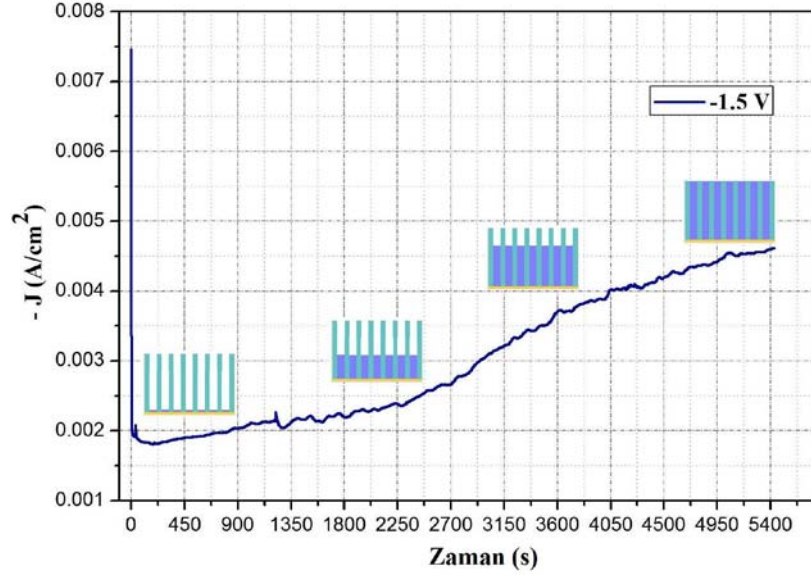
nanokalıp içinde büyümesine engel olduğu anlaşılmıştır. Bu vesile ile AAO nanokalıbın içinde ZnO nanotellerin üretilmesi için sadece doğrudan sol-jel yönteminin yeterli olmadığına, depolama işleminin katodik olarak indüklenmiş sol-jel yöntemiyle yapılması gerektiğine karar verilmiştir.



Şekil. 4.8 AAO nanokalıbın yüzeyinde oluşan ZnO nanodüzlüklerin SEM görüntüsü.

ZnO nanotellerin katodik olarak indüklenmiş sol-jel yöntemiyle AAO nanokalıba depolanmasında farklı potansiyeller ve sıcaklıklar denenmiştir. Elektrokimyasal depolama işleminde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Üçlü elektrot sisteminde, ikili elektrot sisteminden farklı olarak bir referans elektrodu bulunduğundan, depolama boyunca sistemden geçen akım kontrol edilebilmiştir. Başlangıçta elektrodepozisyon işlemi literatüre uygun olarak 80°C sıcaklıkta yapılmıştır, fakat çözeltide bulunan suyun bu sıcaklıkta çok hızlı bir şekilde buharlaşmasından dolayı sistemden geçen akım kontrol edilemez şekilde değişmiştir ve sonuçta bu sıcaklıkta AAO nanokalıp içinde ZnO nanotellerin büyümediği SEM analizleri sonucu anlaşılmıştır. Yapılan denemeler sonunda ZnO nanotellerin AAO nanokalıbın içine elektrokimyasal depozisyonu işlemi için 65°C sıcaklığın daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Çözelti sıcaklığının artmasıyla NO^{3-} iyonun yükseltgenerek NO^{2-} iyonuna dönüşmesiyle oluşan nitrik asit, çözeltinin pH değerini azaltarak asidik bir hale dönüştürmektedir. Asidik bir hale dönüşen çözeltinin ve sıcaklığın etkisiyle AAO nanokalıbın deforme olduğu gözlenmiştir. Artan sıcaklığın pH değerini daha da artırmasından ötürü, elektrokimyasal depolama işleminin oda sıcaklığında (23°C) yapılması gerektiğine karar verilmiştir ve tüm denemelere oda sıcaklığında devam edilmiştir. **Şekil. 4.9'**da AAO nanokalıba ZnO

elektrodepozisyonu sırasında akım yoğunluğunun zamana göre değişimine ait grafik verilmiştir.

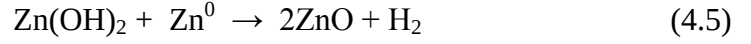


Şekil. 4.9 ZnO elektrodepozisyonunda akım yoğunluğunun zamana göre değişimi

Akım yoğunluğunun zamana göre değişim eğrisi olan **Şekil 4.9**, ZnO nanotellerin elektrodepozisyon işleminde, nanotüplerdeki akım yoğunluğunun zamanla düşme eğiliminde olduğunu ve bu eğilimin inişli çıkışlı bir davranış sergilediğini göstermektedir. Elektrodepozisyon işleminin başlangıcında AAO nanokalıbın dibinde bulunan Au ince film üzerinde sol parçacıklarının oluşmasıyla akım yoğunluğu hızlıca azalarak minimum değerine ulaşmaktadır. Nanokalıp içinde bulunan sol parçacıklarının zamanla jelleşmesinden meydana gelen ZnO nanoteller büyürken, akım yoğunluğu artmaya başlamaktadır. Bu durumları aşağıdaki gibi izah etmek mümkündür. Seyreltik $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ elektroliz çözeltisindeki Zn^{+2} kasyonları, suyun hidrolizinden oluşan OH^- anyonları ile $\text{Zn}(\text{OH})_2$ veremediği için ($\text{pH}= 3,5$), ZnOH^+ katyonu (sol) olarak elektrolitte bulunmaktadır. Bu sisteme gerilim uygulandığında, anotta suyun OH^- indan O_2 gazı çıkmaktadır. Katoda ise ZnOH^+ , iki elektron alarak elemental Zn ve OH^- vermektedir:

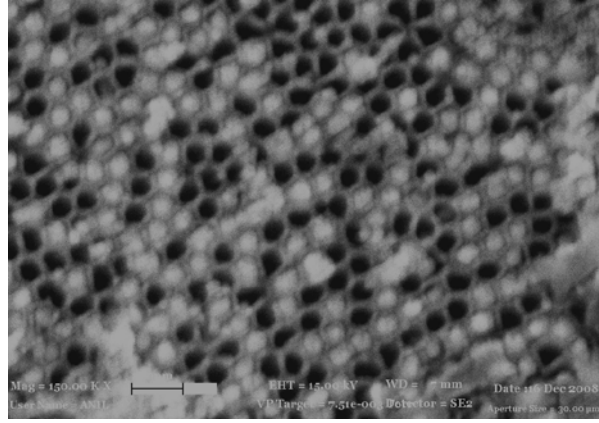
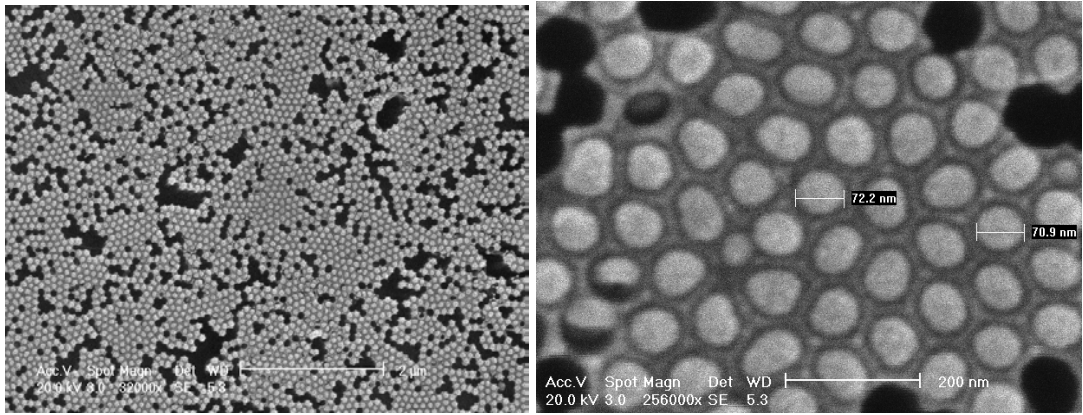


Açıkta kalan OH⁻, bir sonraki gelen ZnOH⁺ tan çıkan OH⁻ ile birlikte oluşan iki Zn⁰'nin bir tanesiyle Zn(OH)₂ (jel) vermektedir. Dolayısıyla, AAO nanokalıp yarı yarıya Zn⁰ ve Zn(OH)₂ ile doldurulmaktadır. Jel yapısı nanokalıbın tamamını doldurduğunda akım yoğunluğu kararlı bir hal almaktadır. Bundan dolayıdır ki, iletken olan Zn⁰ ve iletken olmayan Zn(OH)₂' e rağmen, akım yoğunluğunu dalgalandırmakta ve en sonunda arttırarak sabitlemektedir. Bu şekilde doldurulan AAO nanokalıbın tavlama aşığıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir:



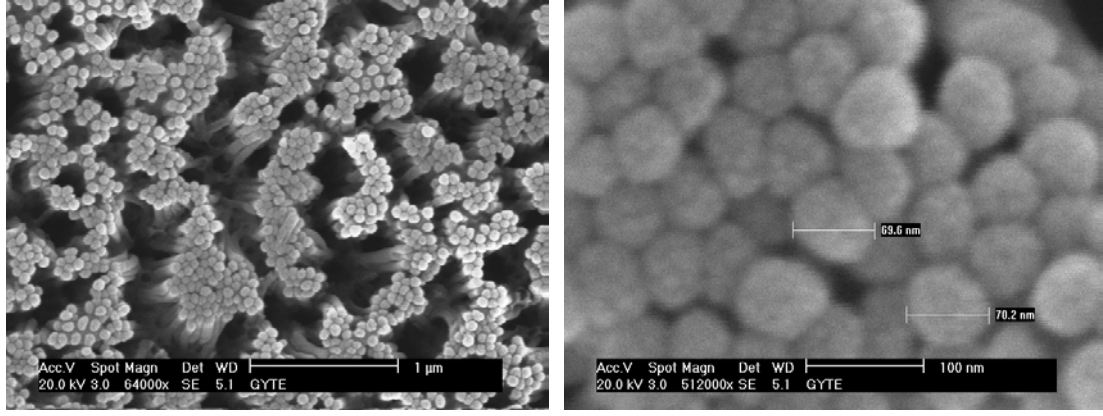
Çıkan H₂ gazı, tek başına Zn(OH)₂'in tavlama sırasında çıkacak olan H₂O molekülünden çok daha küçük olmasından dolayı, elde edilen ZnO'in daha düzgün ve daha yoğun olmasını sağlamaktadır.

Elektrokimyasal depolama işlemi sonunda AAO nanokalıbın yüzeyinde herhangi bir deformasyona rastlanmazken, SEM analizinden, daha yoğun ZnO nanotel dizisinin elde edildiğı gözlenmiştir ve elektrokimyasal depozisyon geriliminin katodik -1.5 V olması gerektiğine karar verilmiştir. Daha düşük gerilim değerlerinde AAO nanokalıp içindeki ZnO nanotel yoğunluğunun azaldığı gözlenirken, daha yüksek gerilim değerlerinde AAO nanokalıbın depolama işlemi sonunda büyük ölçüde zarar gördüğü gözlenmiştir. **Şekil 4.10'**da -1V ve -1.5 V uygulandığında AAO nanokalıp içine 65°C sıcaklıkta depolanan ZnO nanotellerinin AAO nanokalıp kaldırılmadan önceki SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.10a'da AAO kalıp içinde bulunan beyaz renkli bölgelerde ZnO nanotellerin uç kısımları, siyah renkli bölgelerde boş AAO gözenekler ve gri renkli bölgelerde ise AAO kabın gözenek duvarları görülmektedir.

**a****b****c**

Şekil 4.10 a -1V, **b-c** -1.5 V uygulandığında AAO nanokalıp içine 65°C sıcaklıkta depolanan ZnO nanotellerinin SEM görüntüleri.

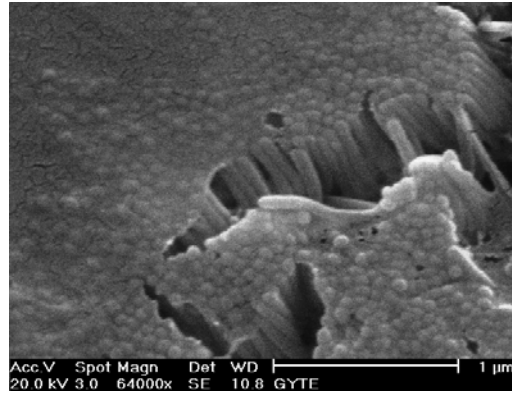
0.1M'lık NaOH çözeltisinde AAO nanokalıbın kaldırılmasıyla elde edilen serbest ZnO nanotellerin yüzey görüntüleri **Şekil 4.11**'de verilmiştir. Yapılan SEM analizlerinden, üretilen ZnO nanotellerin çaplarının yaklaşık olarak 70 nm, boylarının ise yaklaşık 10 µm olduğu anlaşılmıştır. **Şekil 4.12**'de -1.5 V uygulandığında AAO nanokalıp içine 23°C sıcaklıkta depolanan ZnO nanotellerinin AAO nanokalıp kaldırıldıktan sonraki SEM görüntüsü verilmektedir.



a

b

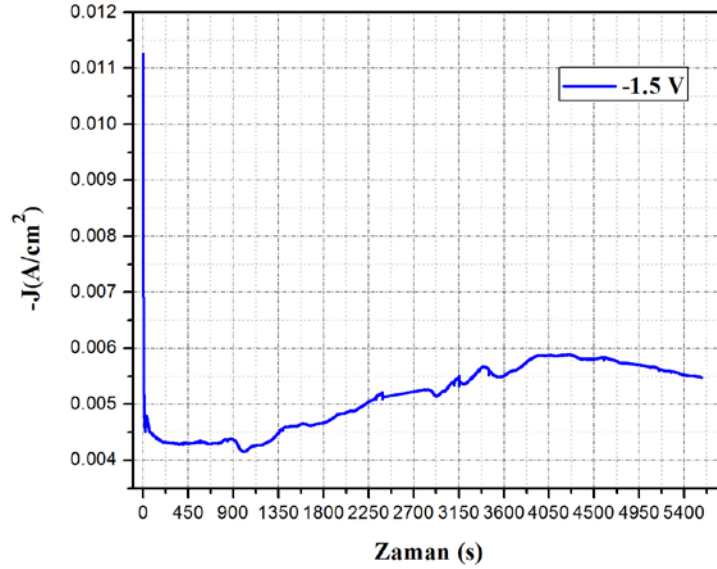
Şekil 4.11 a ZnO nanotellerin yüzey görüntüsü,
b ZnO nanotellerin belirli bir bölgeden alınan yüksek büyütme yüzey görüntüsü.



Şekil 4.12 23°C sıcaklıkta depolanan ZnO nanotellerin SEM görüntüsü.

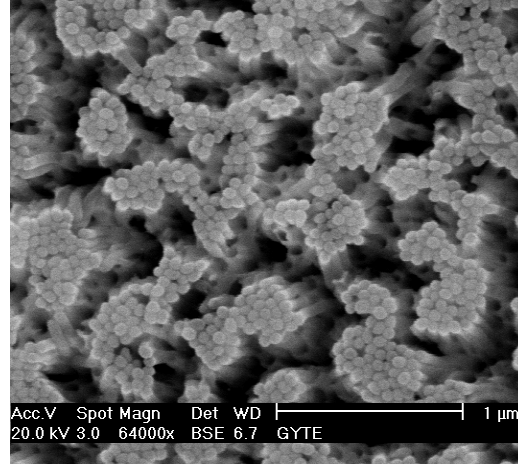
Pd katkılı ZnO nanotellerin elektrodpozisyonunda, Pd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının AAO nanokalıbın dibindeki altın elektrota taşınabilmesi için AAO nanokalıba, oda sıcaklığında -1V gerilim uygulanmıştır. **Şekil. 4.13'**de AAO nanokalıba Pd katkılı ZnO elektrodpozisyonu sırasında akım yoğunluğunun zamana göre değişimine ait grafik verilmiştir. **Şekil 4.12'**de elektrodpozisyon işleminin başlangıcında akım yoğunluğunun hızlıca azaldığı ve zamanla arttığı gözlenmektedir. Akımın hızlıca azalmasının nedeni AAO gözeneklerinin en alt kısmında bulunan altın ince filmin elektrodpozisyon işleminin başlamasıyla bu bölgedeki direncin hızlıca azalmasından kaynaklanmaktadır. Akımın sabit kaldığı bölgede AAO gözenekler Pd katkılı ZnO nanotellerle doldurulmakta ve bu nanoteller yüzeye ulaştıklarında akım

yoğunluğu artmaktadır. Akım yoğunluğundaki bu artış AAO nanokalıbın yüzeyinin Pd katkılı ZnO ince film tabakasıyla kaplandığı zaman gerçekleştiği yapılan denemelerde gözlenmiştir. Bu durumun yani ince film tabakasının oluşmaması için elektrodpozisyon işlemi akım yoğunluğu sabitlenmeden evvel kesilmiştir.



Şekil. 4.13 Pd katkılı ZnO nanotellerin elektrodpozisyonunda akım yoğunluğunun zamana göre değişimi.

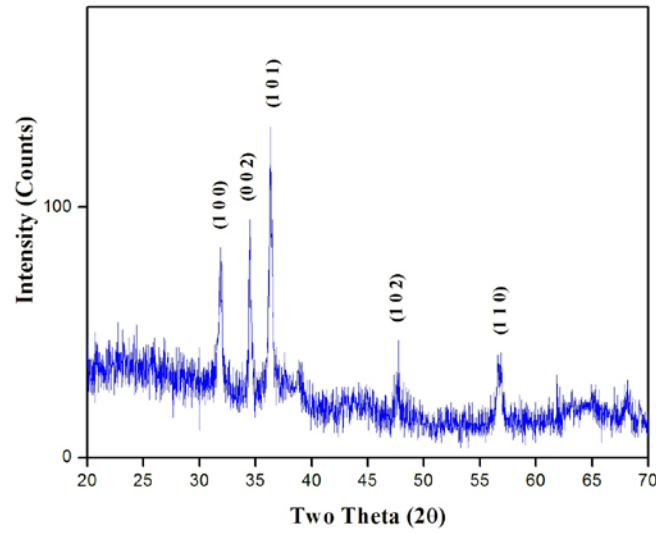
Elektrodpozisyon işleminden sonra Pd katkılı ZnO nanotellerin içinde bulunduğu AAO nanokalıp 400°C sıcaklıkta 1 saat süresince tavlanmıştır. AAO nanokalıp, 37,35 dk süresince deiyonize suda çözünmüş 0.1M'lık NaOH çözeltisinde bekletilerek aşındırılmıştır. Böylece Ti altlık üzerinde serbest duran dikey Pd katkılı ZnO nanoteller elde edilmiştir. AAO nanokalıp içinde büyüyen Pd katkılı ZnO nanotellere ait SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. **Şekil 4.14'**de Pd katkılı ZnO nanotellere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.14'de birbirilerine yapışmış yüzeye dik Pd katkılı ZnO nanoteller gözlenmektedir.



Şekil 4.14 Pd katkılı ZnO nanotellere ait SEM görüntüsü.

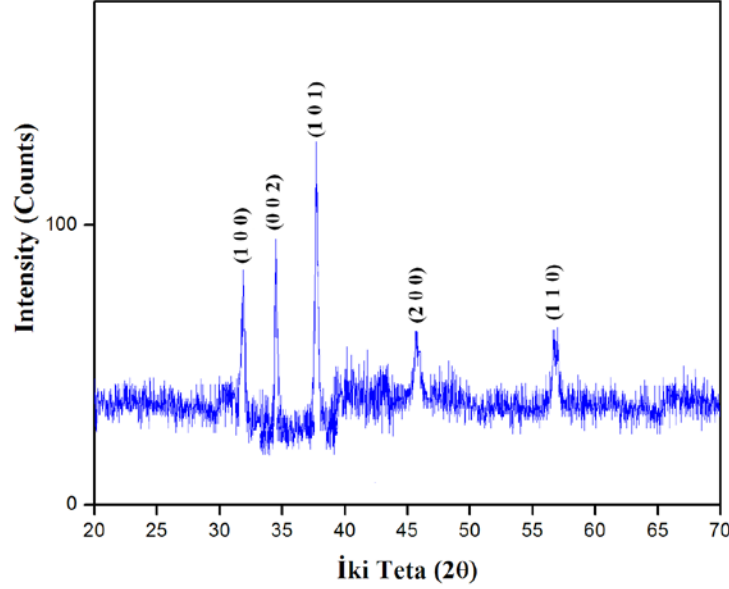
4.3 ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotellerin Yapısal Karakterizasyonu

Üretilen ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin yapısal karakterizasyonunun belirlenebilmesi için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.15 ve 4.16 'da sırasıyla üretilen ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin XRD spektrumları verilmiştir



Şekil 4.15 Üretilen ZnO nanotel dizisinin XRD spektrumu.

XRD spektrumundan, ZnO nanotellere ait (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2) ve (1 1 0) indisli kırınım pikleri gözlenmiştir ve üretilen nanotellerin kristal yapılarının altıgen wurzite polikristal yapıda olduğu anlaşılmıştır.

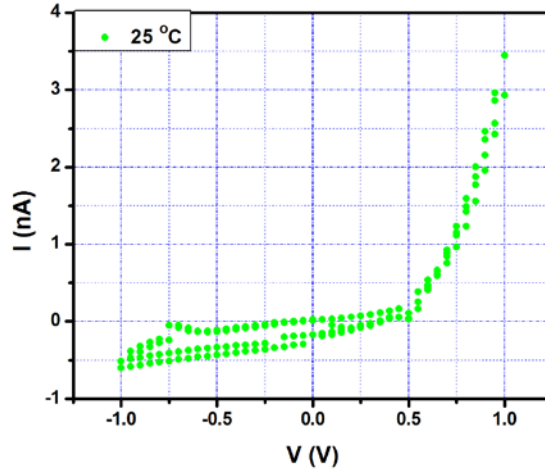


Şekil 4.16 Üretilen Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin XRD spektrumu.

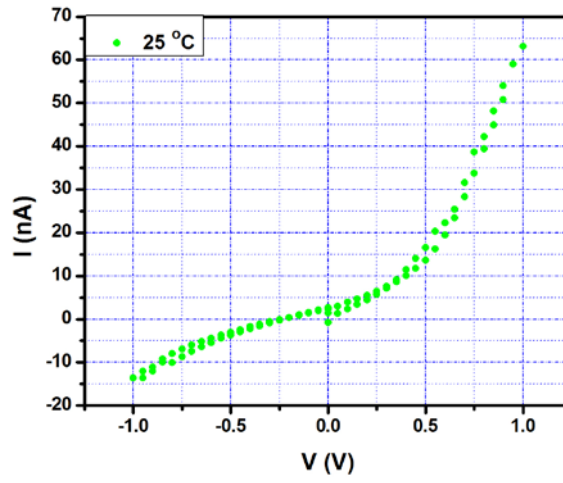
XRD spektrumundan, Pd katkılı ZnO nanotellere ait (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) ve (1 1 0) pikleri altıgen wurzite kristal yapısındaki ZnO'yu temsil etmektedirler (2 0 0) indisli kırınım piki ise ZnO'nun kristal yapısına bağlanmış olan Pd metaline aittir. Böylelikle XRD analizinden üretilen nanotellerin kristal yapılarının altıgen wurzite polikristal yapıda olduğu anlaşılmıştır.

4.4 ZnO ve Pd Katkılı ZnO Nanotellerin I-V Karakterizasyonu

Bu bölümde, ZnO nanotel dizisine ait akım-gerilim (I-V) ölçümlerinden elde edilen grafikler sunulmuştur. I-V karakteristikleri ölçülürken, ortamdan 200 ml/dakika akış debisinde yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. I-V karakteristikler ile gaz algılama ölçümleri esnasında ortamdaki gaz akış debisi aynıdır. Gaz algılama ölçümlerine geçmeden önce, üretilen nanotel dizilerinin I-V karakterizasyonu incelenip nanotel dizilerinden kontak alınabildiği bilgisine ulaşılmıştır. **Şekil 4.17** ve **4.18**'de sırasıyla ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin oda sıcaklığındaki I-V karakteristikleri verilmiştir.



Şekil 4.17 ZnO nanotel dizisinin oda sıcaklığındaki I-V karakteristiği.



Şekil 4.18 Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin oda sıcaklığındaki I-V karakteristiği.

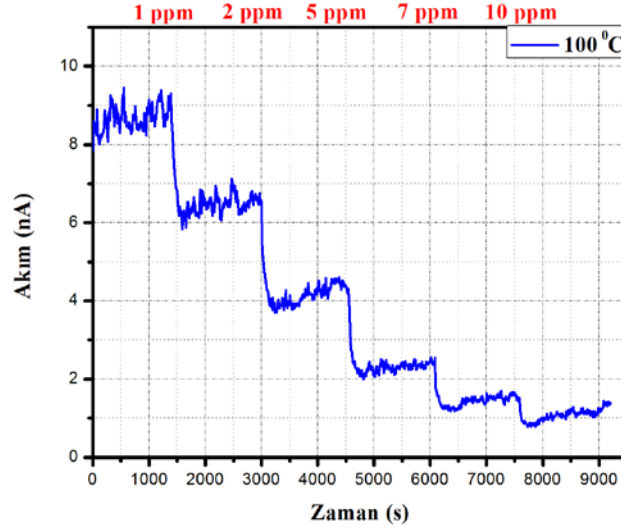
Şekil 4.17 ve 4.18’den görüldüğü gibi, ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin ileri besleme durumundaki akım değerlerinde bir artış gözlenirken, ters besleme durumunda yapı, üzerinden geçen akımın artışına engel olmuştur, nanotel dizileri diyot davranışı sergilemişlerdir. ZnO nanotellerin Pd metaliyle katkılanması sonucunda katkısız ZnO nanotellere kıyasla taşıyıcı konsantrasyonun arttığı elde edilen grafiklerden anlaşılmaktadır. Elde edilen I-V verilerinden yararlanarak çeşitli diyot parametreleri hesaplanabilir (81).

4.5 ZnO Nanotellerin Gaz Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi

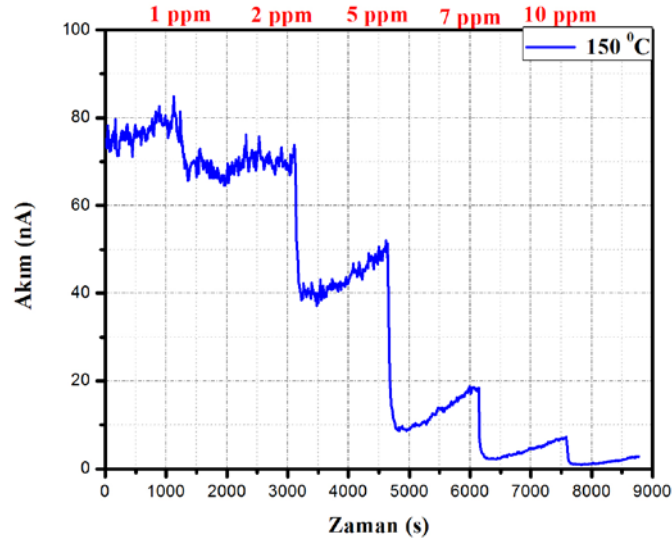
Bu bölümde, ZnO nanotel dizilerinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla üretilen nanotellerin Azot Dioksit (NO_2) gazını, etanol buharını ve mutlak nemi algılama özellikleri sunulmuştur.

4.5.1 ZnO Nanotel Dizisinin Azot Dioksit (NO_2) Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

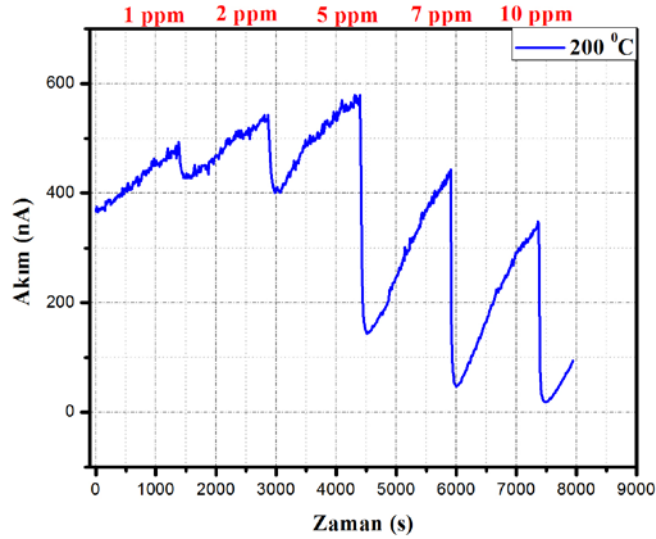
ZnO nanotel dizisinin Azot Dioksit (NO_2) gazını algılama ölçümleri, yüksek saflıkta azot ortamında, 3 farklı sıcaklıkta (100°C , 150°C , 200°C), 5 farklı Azot Dioksit (NO_2) gazı konsantrasyonunda (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 7 ppm, 10 ppm), akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak yapılmıştır, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı NO_2 gazını algılama (I-t) grafikleri Şekil 4.19- 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.19 ZnO nanotellerin 100°C sıcaklıkta NO_2 gazını algılama (I-t) grafiği.



Şekil 4.20 ZnO nanotellerin 150°C sıcaklıkta NO₂ gazını algılama (I-t) grafiği.



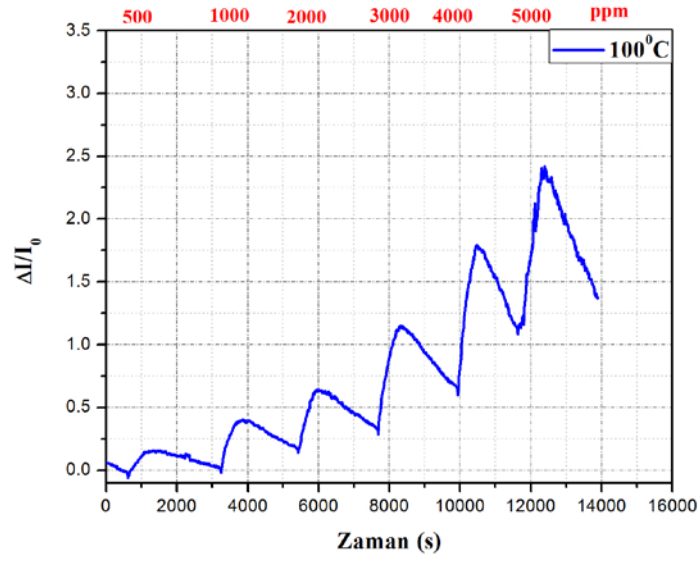
Şekil 4.21 ZnO nanotellerin 200°C sıcaklıkta NO₂ gazını algılama (I-t) grafiği.

ZnO nanotel dizisi, 100°C, 150°C, 200°C sıcaklıklarda NO₂ gazını algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Her bir sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, NO₂ gazının artan konsantrasyonuna karşılık olarak ZnO nanotel dizisinin akım değerlerinde azalış gözlenerek NO₂ gazının algılandığı tespit edilmiştir. Ayrıca NO₂ gazının algılanmasının ardından, ZnO nanotel dizisi azot gazı ile yıkanarak yüzeyden NO₂ atomlarının temizlenebilmiş olması yıkama periyodunda ZnO nanotel dizisinin akım değerinin gaz algılama periyonundan sonra yine aynı değere yükselmesinden bellidir.

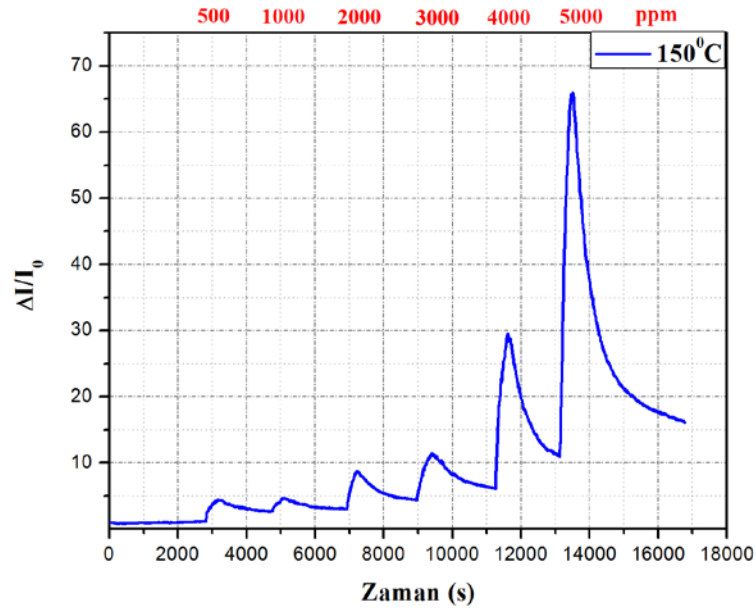
Sıcaklık arttıkça ZnO nanotellerin NO₂ gazından daha iyi arınabildiği tespit edilmiştir. Sensör, 100°C ve 150°C sıcaklıklarda hemen hemen tersinir (reversible) özellik gösterirken, 200°C sıcaklıkta tüm konsantrasyonlar için iyi tersinir özellik göstermiştir. 100°C ve 150°C sıcaklıklarda nanotellerin NO₂ gazının moleküllerinden arınmasında zorlanma olduğu akımın eski değerine dönmesinin çok yavaş olmasından anlaşılmaktadır. Ölçümler göstermektedir ki, ZnO nanotel dizisi, NO₂ gazı sensörü olarak 200°C sıcaklıkta daha kullanışlıdır. ZnO nanotel NO₂ sensörünün konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı cevap verme süreleri (Sensörün gaz ile etkileşimi sonucunda, sensör cevabının en yüksek değişimi gösterinceye kadar geçen süre (response time)) yaklaşık olarak 80s iken, geri dönme süreleri (Sensör cevabının gaz ile etkileşim periyodundan önceki değerine inmesi için geçen süre (recovery time)) yaklaşık olarak 600 s dir.

4.5.2 ZnO Nanotel Dizisinin Etanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

ZnO nanotel dizisinin Etanol buharını algılama ölçümleri, yüksek saflıktaki azot ortamında, 2 farklı sıcaklıkta (100°C, 150°C), 6 farklı konsantrasyonda (500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm, 5000 ppm), akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak yapılmıştır, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı etanol buharını algılama (I-t) grafikleri **Şekil 4.22** ve **Şekil 4.23**'de verilmiştir.



Şekil 4.22 ZnO nanotellerin 100°C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği.



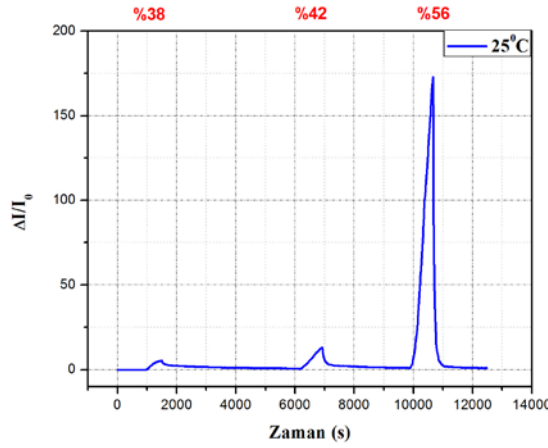
Şekil 4.23 ZnO nanotellerin 150°C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği.

ZnO nanotel dizisi, 100°C ve 150°C sıcaklıklarda etanol buharını yüksek duyarlılıkla algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Her bir sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, Etanol buharının artan konsantrasyonuna karşılık olarak ZnO nanotel dizisinin akım değerlerinde artış gözlenerek Etanol buharının algılandığı tespit edilmiştir. Ayrıca etanol buharının algılanmasının ardından, ZnO nanotel dizisi azot gazı ile yıkanarak yüzeyden etanol moleküllerinin arındırılması yıkama periyodunda ZnO nanotel dizisinin akım

değerinin gaz algılama periyodundan sonra tekrar aynı değere inmesinden belli olmaktadır. Ölçümler, tüm sıcaklıklar ve tüm konsantrasyonlar için tersinir (reversible) özellik göstermiştir. ZnO nanotel Etanol buharı sensörünün konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı cevap verme süreleri (response time) yaklaşık olarak 200 s iken, geri dönme süreleri (recovery time) yaklaşık olarak 700 s dir. ZnO nanotellerin Etanol buharını algılama ölçümlerinden, cevap verme hızının sıcaklık ve konsantrasyon ile doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Şekil 4.22 ve 4.23'deki gaz ile etkileşim ve yıkama periyotlarına bakarak 150 °C sıcaklıkta daha verimli çalıştığı gözlenmektedir

4.5.3 ZnO Nanotel Dizisinin Mutlak Nemi Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

ZnO nanotel dizisinin nem algılama ölçümleri, 25°C sıcaklıkta 3 farklı nem oranında (%38, %42, %56), akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak yapılmıştır, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı mutlak nemi algılama (I-t) grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24 ZnO nanotellerin 25°C sıcaklıkta mutlak nemi algılama (I-t) grafiği.

ZnO nanotel dizisi, 25°C sıcaklıkta bile nemi yüksek duyarlılıkla algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Her bir sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, nemin artan konsantrasyonuna karşılık olarak ZnO

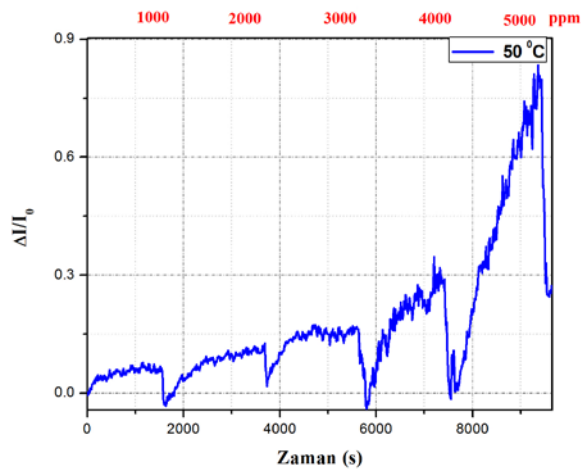
nanotel dizisinin akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Ölçümler, tüm sıcaklıklar ve tüm konsantrasyonlar için tersinir (reversible) özellik göstermiştir.

4.6 Pd katkılı ZnO Nanotellerin Gaz Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi

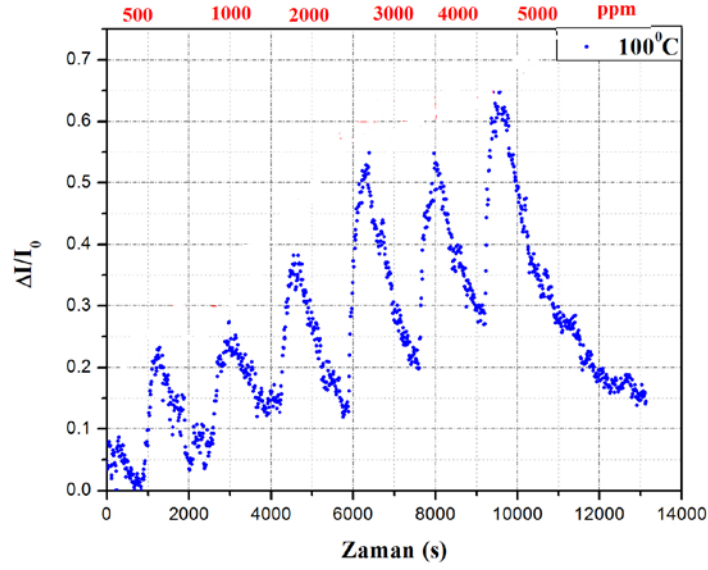
Bu bölümde, Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla üretilen nanotellerin Etanol buharını algılama özellikleri sunulmuştur.

4.6.1 Pd katkılı ZnO Nanotel Dizisinin Etanol Buharını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

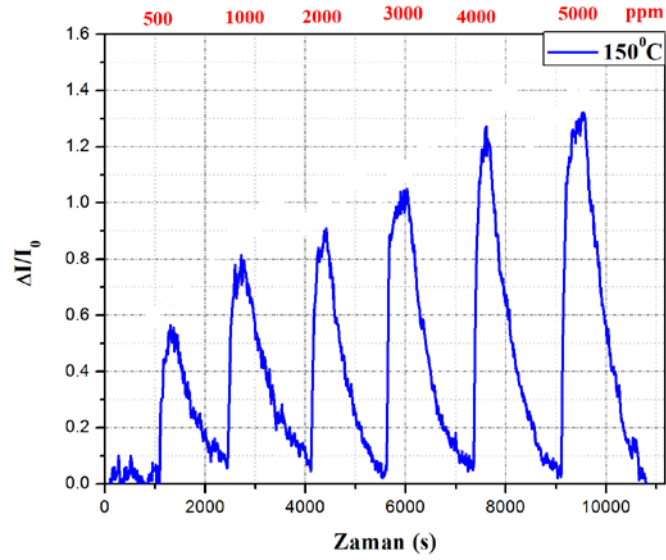
Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin Etanol buharını algılama ölçümleri, yüksek saflıkta azot ortamında, 3 farklı sıcaklıkta (50°C, 100°C, 150°C), 6 farklı konsantrasyonda (500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm, 5000 ppm), akım-zaman (I-t) karakteristikleri alınarak yapılmıştır, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı Etanol buharını algılama (I-t) grafikleri Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.25 Pd katkılı ZnO nanotellerin 50°C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği.



Şekil 4.26 Pd katkılı ZnO nanotellerin 100°C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği.



Şekil 4.27 Pd katkılı ZnO nanotellerin 150°C sıcaklıkta Etanol buharını algılama (I-t) grafiği.

Pd katkılı ZnO nanotel dizisi, 50°C, 100°C, 150°C sıcaklıklarda Etanol buharını algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Her bir sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, Etanol buharının artan konsantrasyonuna karşılık olarak Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin akım değerlerinde artış gözlenerek Etanol buharının algılandığı tespit edilmiştir. Ayrıca Etanol buharının algılanmasının ardından, ZnO nanotel dizisi azot gazı ile yıkanarak

yüzeyden Etanol buharının atomlarından temizlenebilmiş olması yıkama periyodunda ZnO nanotel dizisinin akım değerinin gaz algılama periyonundan sonra yine aynı değere düşmesinden bellidir. Sıcaklık arttıkça ZnO nanotellerin Etanol buharından daha iyi arınabildiği tespit edilmiştir. Ölçümler tüm sıcaklıklar ve konsantrasyonlar için tersinir (reversible) özellik göstermiştir. Pd katkılı ZnO nanotel Etanol buharını sensörünün konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı cevap verme süreleri (response time) yaklaşık olarak 200 s iken, geri dönme süreleri (recovery time) yaklaşık olarak 700 s dir.

ZnO nanotel dizisinden oluşan cihazlarda dikey yönelimli ZnO nanotellerdeki elektriksel taşınım oldukça önemli bir konudur. Bu nedenle, karmaşık aşamalar ve elektron veya iyon ışınımından kaynaklanan hasarlar olmaksızın nanotellerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için, elektriksel karakterizasyon ölçümlerinden yararlanılır. Birçok çalışmada, yarıiletken nanotellerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için iletken uçlu SEM kullanılmıştır. Fakat, kontak kontrolünün zayıf olması ve kararlı mekaniksel bir kontakın alınamaması gibi sorunlardan dolayı bu çalışmalardan oldukça az sonuç elde edilmiştir. Bu tezde yapılan sensör testlerinden önce, Pt ped-ZnO kontakın sağlamlılığının test edilebilmesi için ZnO nanotel dizisinin I-V karakterizasyonu yapılmıştır.

İleri besleme bölgesinde Pt ped-ZnO kontakına pozitif gerilim, geri besleme bölgesinde ise negatif gerilim uygulanmıştır. Pt ped-ZnO nanotel dizisi arayüzeyinde Schottky bariyeri olduğu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen I-V karakteristiğine göre, doğal yapı kusurlarından ve safsızlıklardan dolayı ZnO nanotellerdeki çoğunluk yük taşıyıcılarının elektronlar olduğu ve dolayısıyla bu tez kapsamında üretilen ZnO nanotellerin n tip yarıiletken özellik sergilediği sonucuna varılmıştır.

5 SONUÇ VE YORUM

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

5.1. ZnO ve Pd katkılı ZnO Nanotel Dizilerinin Üretiminin Değerlendirilmesi

Bu tez kapsamında, ZnO nanotel ve Pd katkılı ZnO nanotel dizileri AAO nanokalıp kullanılarak katodik olarak indüklenmiş sol-jel yöntemiyle oda sıcaklığında üretilmişlerdir.

- ZnO nanotellerin katodik olarak indüklenmiş sol-jel çözeltisinde **oda sıcaklığında** üretilmesi literatürde bir ilktir.
- ZnO nanotellerin **Pd metaliyle** elektrokimyasal olarak katılanması literatürde bir ilktir.

5.2. ZnO ve Pd katkılı ZnO Nanotel Dizilerinin I-V Karakteristiklerinin Değerlendirilmesi

ZnO ve Pd katkılı ZnO nanotel dizilerinin oda sıcaklığında alınan I-V karakteristiklerinden, nanotellerin Schottky diyot davranışına benzer davranış sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca, sensör testlerine geçilmeden önce nanotellerin I-V karakteristiklerinin belirlenmesi, sensörlerin elektriksel kontaklarının sağlıklı olduğunu doğrulayıcı olmuştur.

5.3. ZnO ve Pd katkılı ZnO Nanotel Dizilerinin Gaz Algılama Özelliklerinin Değerlendirilmesi

ZnO nanotel dizisinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi sonucunda, ZnO nanotel dizisinin NO₂ gazını 100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda 1 – 10 ppm NO₂ gazı konsantrasyonlarını algıladığı belirlenmiştir. Bunun yanısıra, ZnO nanotel dizisi NO₂ gaz sensörünün **optimum çalışma sıcaklığının 200°C olduğu ve algılama alt limitinin 1 ppm olduğu** tespit edilmiştir. ZnO nanotel dizisi NO₂ gaz sensörünün duyarlılığı, sıcaklık ve gaz konsantrasyonu ile değişmektedir. Bu durum, sıcaklıkla artan ZnO- NO₂ arasındaki reaksiyonun hızlanmasından kaynaklanmaktadır. ZnO nanotel dizisinin NO₂ gazına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır ve cevap süresinin geri dönüş süresinden daha kısa olduğu görülmüştür. ZnO nanotel dizisinin NO₂ gazını algılama mekanizmasının hızı, geri dönüş mekanizmasının hızından yüksektir, bu da, ZnO nanotellerin NO₂ atomlarından kısa sürede arınmadığının göstergesidir. Bunun yanı sıra, ZnO nanotel dizisinin **100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda 500 – 5000 ppm Etanol buharını yüksek duyarlılıkla algıladığı** belirlenmiştir. ZnO nanotel dizisi Etanol buharı sensörünün **optimum çalışma sıcaklığının 100°C olduğu ve algılama alt limitinin 500 ppm olduğu** tespit edilmiştir. ZnO nanotel dizisi Etanol buharı sensörünün duyarlılığı, sıcaklık ve gaz konsantrasyonu ile değişmektedir. ZnO nanotel dizisinin Etanol buharına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri oldukça kısadır. Ayrıca, **ZnO nanotel dizisinin oda sıcaklığında neme karşı tepkisi** de ölçülmüştür.

ZnO nanotel dizisinin gaz algılama testlerinden edinilen sonuçlara göre, ZnO nanotellerin özellikle Etanol buharı sensörü olarak oldukça kullanışlıdır, Etanol buharına kıyasla NO₂ gazına daha duyarlıdır fakat sensörün NO₂ gazından daha uzun sürede arındırılabilir olması, sensörün Etanol buharı sensörü olarak kullanılmasını daha avantajlı kılmıştır. Bunların yanı sıra, ZnO nanoteller neme de yüksek duyarlılık göstermiştir, bu her tip gaz sensörü için bir dezavantaj olduğu gibi ZnO nanotel gaz sensörü için de bir dezavantajdır, ancak, ZnO nanotellerin nemi çok kısa sürede yüzeyden arındırabilmesi de bir avantajdır.

Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi sonucunda, Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin **Etanol buharını 50°C ve üzerindeki sıcaklıklarda 500- 5000 ppm konsantrasyonlarında algıladığı** belirlenmiştir. Bunun yanısıra, Pd katkılı ZnO nanotel dizisi Etanol buharı sensörünün **optimum çalışma sıcaklığının 50 olduğu ve algılama alt limitinin 500 ppm olduğu** tespit edilmiştir. ZnO nanotellere Pd katkılanmasının yapılması, Etanol buharının biraz daha düşük duyarlılıkla, fakat daha düşük sıcaklıkta daha iyi sensör davranışıyla algılanmasına sebep olmuştur. Pd katkılı ZnO nanotel dizisi Etanol buharı sensörünün duyarlılığı, sıcaklık ve gaz konsantrasyonu ile değişmektedir. Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin Etanol buharına cevap süreleri ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır ve ZnO nanotel dizisinde olduğu gibi cevap süresinin geri dönüş süresinden daha kısa olduğu görülmüştür. Ancak, ZnO nanotel dizisine kıyasla Pd katkılı ZnO nanotel dizisinin geri dönüş mekanizması oldukça hızlı çalışmaktadır ve oldukça iyi tersinir davranış sergilemiştir. Bu durum, Pd katkılı ZnO nanotellerin Etanol buharından daha kısa sürede arınabildiğinin bir göstergesidir.

Bütün bu sonuçlardan hareketle, ZnO nanotellere metal katkılanmasıyla gaz algılama özelliklerinde değişiklikler yapılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Katkılama sonucunda ZnO nanotellerin algılanmak istenen gaza tepkisinin artabileceği veya azalabileceği düşünülmektedir. ZnO nanotellere metal katkılanması sonucunda, nanotelin yüzeyinde adsorpsiyona ve absorpsiyona uğrayacak gaz molekülünün nanotel içine alınmasının ardından kristal örgüye yerleşmesi sırasında katkı malzemesi olan metalin ZnO kristalindeki yerleşimine bağlı olarak, ZnO nanotele algılama esnasında yerleşen gaz molekülünün kristal içindeki tutunmasını değiştirdiği ve böylece gaz algılama özelliklerinin değiştiği düşünülmektedir. Bu nedenle, ilerleyen çalışmalarda, ZnO nanotellere farklı metaller katkılanıp, gaz algılama özellikleri incelenerek, hangi katkı metalinin, ZnO nanotel sensöründe hangi gaza seçici olmasını sağladığı tespit edilmeye çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

1. Simon M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons (WIE), (1981) 560-572
2. Jin Liu, PhD. Thesis, School of Electrical and Computer Engineering, Georgia Institute of Technology, 2008.
3. R. P. Feynman, The Feynman Lectures on Physics, Pearson Education, The Definitive Ed. Vol. 3 (2005) 1- 14.
4. H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L. W. Wang and W. E. Buhro, Nature Mater. 2 (2003) 517- 520
5. Dr. James S. Murday, The AMPTIAC Newsletter, Vol. 6, (2002) Num. 1, p. 7
6. Z. Huang, H. Chen, A. Yip, G. Ng, F. Guo, Z. K. Chen and M. C. Roco, Jour. Nanopart. Res., Kluwer Acad.Publ., Vol. 5(2003) Issue 3 – 4 p. 8
7. M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. Smith and C. M. Lieber, Nature, 415 (2002) 617-620
8. C. Yang, Z. Zhong and C. M. Lieber, Science 310 (2005) 1304 – 1307
9. Y. Jiang, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. M. Meng, J. A. Zapien and S. T. Lee, Adv. Mater. 18 (2006) 1827 – 1832
10. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang and C. M. Lieber, Nature 409 (2001) 66 – 69
11. F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C. Wen and C. M. Lieber. Nanolett. 5 (2005) 2287 – 2291
12. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, Science 292 (2001) 1897- 1899
13. Y. Huang, D. Yuan, Y. Cui, L. Lauhon, K. Kim and C. M. Lieber, Science 294 (2004) 1313 - 1317
14. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan and Z. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1869 -1871
15. O. Hayden, R. Agarwal, and C. M. Lieber, Nature Mater. 5 (2006) 352 – 356
16. F. Patolsky, B. P. Timko, G. Zheng and C. M. Lieber, MRS Bull. 32 (2007) 142 – 149
17. B. A. Buchine, W. L. Hughes, F. L. Degertekin and Z. L. Wang, Nanolett. 6 (2006) 1155-1158

18. Z. L. Wang and J. H. Song, *Science* 312 (2006) 242 - 246
19. N Tsuda, K Nasu, A Fujimori, K. Siratori *Electronic conduction in oxides*, 2nd ed. Berlin, Springer, (2000) 112-121.
20. S. Samson, C. G. Fonstad *J. Appl. Phys.*; 44 (1973) 4618–4621
21. T. Wolkenstein, *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption*, Springer, New York, (1991), 460-462.
22. L. Kronik and Y. Shapira, *Surf. Sci. Rep.*, 37 (1999) 1–206.
23. J. W. Orton, M. J. Powell, *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 1265–1306.
24. S. R. Morrison *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York, (1978) 115-121.
25. N. Barsan and U. Weimar, *J. Electroceram.*, 7 (2001) 143–167.
26. N. Barsan and U. Weimar, *J. Phys. Cond. Mat.* 15 (2003) R813–839.
27. G. Heiland, D. Kohl, *Chem. Sens. Tech.*, 1 (1988).15–38.
28. S. T. Shishiyanu, O. I. Lupan, *Sens. Act. B Chem.* 107 (2005) 379- 386.
29. Z.Y. Fan, J.G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1-3.
30. H. Nanto, T. Minami, S. Takata, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 482-484.
31. G. Faglia, P. Nelli and G. Sberveglieri, *Sens. Act. B Chem.* 19 (1994) 497 – 499.
32. A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner, W. Gopel, *Sens. Act. B Chem.* 43 (1997) 45 - 51.
33. Q.F. Pengfei, O. Vermesh, M. Grecu, *Nano Lett.* 3 (2003) 347- 351.
34. A. Kolmakov, M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 151-180.
35. A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3690-3704.
36. Y. Ding and Z. L. Wang, *Surf. Sci.* 601 (2003) 425 – 433
37. Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and Y. Tao, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3912- 3918
38. W. Y. Liang, A. D. Yoffe, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 59- 62
39. S. Furukawa, T. Miyasato, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 5726 – 5729
40. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Peshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1-103.
41. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer, *Science* 280 (1998) 1744 – 1746

42. C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo and D. Wang, *Nano Lett.* 7 (2007) 1003 – 1009
43. M. S. Arnold, Ph. Avouris, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 653 – 663
44. Q. Wan, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654 - 3656
45. Y. S. Zhang, K. Yu, D. S. Jiang, Z. Q. Zhu, H. R. Geng and L. Q. Luo, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 212 – 217
46. F. Patolsky, G. Zheng and C. M. Lieber, *Nanomed.*, 1 (2006) 51 – 65
47. T. Diethl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019-1024
48. C. Y. Nam, P. Jaronenapibal, D. Tham, D. E. Luzzi, S. Evoy and J. E. Fischer, *Nano Lett.*, 6 (2006) 153 – 158
49. C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang and Y. j. Yan, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 1-4.
50. G.C. Yi, C.R. Wang, and W.I. Park, 20 (2005) S22 - S34
51. Z.W. Pan, Z.R. Dai, and Z.L. Wang, *Science*, 291 (2001) 1947- 1949
52. Z.L Wang., *Jour. of Phys.-Cond. Matter.*, 16 (2004) R829-R858
53. M. Hiramatsu, et al., *J. Vac. Sci. & Tech. A*. 16 (1998) 669 - 673.
54. X.D. Wang, C.J. Summers, and Z.L. Wang, *Nano Lett.* 4 (2004). 423-426.
55. C. Geng, Y. Jiang, Y. Yao, X. Meng, J. A. Zapien, C. S. Lee, Y. Lifshiz, S. T. Lee, *Adv. Func. Mater.*, 14 (2004) 589 – 594
56. G. W. Sears, *Acta Metal.* 3 (1955) 361 – 366
57. Y. Zhang, H. B. Jia, X. H. Luo, X. H. Chen, D. P. Yu, R. M. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 8289 – 8293
58. G.A. Ozin, *Adv. Mater.* 4 (1992) 612-649
59. J.Y. Ying, *Sci. Spectra* 18 (1999) 56-63.
60. Z. Maio, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.* 2 (2002) 717 – 720
61. M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, X.Y. Zhang, X.F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 839 – 843
62. C.K. Xu, G.D. Xu, Y.K. Liu, G.H. Wang, *Sol. Stat. Commun.* 122 (2002) 175 – 179
63. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215 – 1219
64. B. Liu, H.C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4430 – 4431

65. P. Mitra, A. P. Chatterjee and M. S. Haiti, *Mater. Lett.* 35 (1998), 33 – 38
66. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, *Appl Phys Lett.* 84 (2004) 3654 – 3656.
67. M. Batzill and U. Diebod, *Chem. Phys.* 9 (2007) 2307 – 2318
68. T. J. Hsueh, C. L. Hsu, S. J. Chang, I. C. Chen, *Sensors Actuat B* 126 (2007) 473 – 477
69. C. Xiangfeng, J. Dongli, A. B. Djuriscic, Y. H. Leung, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 426 – 429
70. H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466 – 1468
71. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1173 – 1175
72. V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 25 (1992) 1258 – 1263
73. K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.* 12 (2000) 582 – 586
74. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6023 – 6026
75. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3735 – 3740
76. W. Lee, R. Li, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.* 5 (2006) 741 – 747
77. X. Zhao, S.-K. Seo, U.-J. Lee, K.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C553 – C555
78. N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer, Z. Z. Öztürk, *Appl. Phys. A*, 95 (2009) 781 – 787
79. N. Taşaltın, S. Öztürk, H. Yüzer and Z . Z. Öztürk, *J. Optoelect. Biom. Mater.*, 1(2009) 79 – 84
80. Zehra Banu Bahşi, Yüksek Lisans Tezi, Malz. Bil. ve Müh., Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2004
81. S. K. Cheung, N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 49 (1986) 85 – 87

ÖZGEÇMİŞ

Sadullah Öztürk 25.08.1984 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlkokulu Şenlikköy İlkokulu'nda, Orta okulu Küçükçekmece Lisesi'nde, Lise öğrenimini Orhan Cemal Fersoy Lisesi'nde tamamladı. 2001-2002 yılında liseden mezun olduktan sonra aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne kaydoldu. Mezun olduktan sonra 2006-2007 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Kasım 2007'de bu kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen devam etmektedir

Tez süresi boyunca uluslararası dergilerde yayınlanan makaleler;

1. “Simple fabrication of hexagonally well-ordered AAO template on Silicon substrate in two dimensions (2-D)”, N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer and Z. Z. Öztürk, Applied Physics A, 95 (2009) 781-787.
2. “Simple fabrication of highly ordered AAO nanotubes”, N. Taşaltın, S. Öztürk, H. Yüzer and Z. Z.Öztürk, Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 1 (2009) 79-84.
3. “Fabrication of ZnO nanotubes using AAO template and sol-gel method”, S. Öztürk, N. Taşaltın, N. Kılınç and Z. Z. Öztürk, Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 1 (2009) 15-19.
4. “Temperature dependence of nanoporous Pd film hydrogen sensor based on a AAO template on Si”, N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç and Z. Z. Öztürk, Applied Physics A, kabul edildi, 2009

Ulusal ve uluslararası konferanslarda sunulan bildiriler;

1. “Temperature dependence of Pd nanofilm hydrogen sensor on Si based AAO template”, N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk, 5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR5), 08-12 Haziran 2009, Eskişehir,Türkiye
2. “Fabrication of well-shaped hexagonal ZnO nanoplates on AAO template” , S. Öztürk, N. Taşaltın and Z. Z. Öztürk, 5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR5), 08-12 Haziran 2009, Eskişehir,Türkiye.
3. “Simple fabrication of highly ordered AAO nanotubes”, N. Taşaltın, S. Öztürk, H. Yüzer and Z. Z. Öztürk, International Condensed Matter Physics Confrence of Balkan Countries, 26-28 May 2008, Mugla, Turkey.

4. “Fabrication of ZnO nanotubes using AAO template and sol-gel method”, S. Öztürk, N. Taşaltın, N. Kılınç and Z. Z. Öztürk, International Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries, 26-28 May 2008, Mugla, Turkey.
5. “Synthesis of a Hexagonal AAO Template with High Nanotube Density”, N. Taşaltın, S. Öztürk and Z. Z. Öztürk, 4. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR4), 09-13 Haziran 2008, İstanbul, Türkiye.