

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

ZnO NANOHETERO YAPILI MALZEMELERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ
İNCELENMESİ

SADULLAH ÖZTÜRK
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

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

ZnO NANOHETERO YAPILI
MALZEMELERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA
ALANLARININ İNCELENMESİ

SADULLAH ÖZTÜRK
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE

2014

T.R.
GEBZE INSTITUTE OF TECHNOLOGY
GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING AND SCIENCES

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF
ZnO NANOHETERO STRUCTURED MATERIALS
AND INVESTIGATION OF APPLICATION AREAS

SADULLAH ÖZTÜRK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...22/10/2014... tarih ve 22/4.../...59... sayılı kararıyla oluşturulan
jüri tarafından 04/11/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sadullah
ÖZTÜRK'ün tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul
edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

:Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

:Doç. Dr. Lütfi ARDA

ÜYE

: Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada çinko oksit (ZnO) nanoyapıların farklı üretim yöntemleri ile üretilmesi ve ZnO nanoyapı esaslı heteroyapıların üretimi, karakterizasyonları ve gaz algılama özellikleri incelenmiştir. ZnO nanoyapılar bir boyutlu nanoyapılar ailesinden olan nanoçubuk ve nanotüp yapısında üretilmişlerdir. Bir boyutlu nanoyapılar hidrotermal ve elektrokimyasal üretim yöntemi ile üretilmekle birlikte nanotüpler ise nanoçubukların dik eksenleri boyunca aşındırılmaları ile elde edilmişlerdir. Tekrarlanabilir ürünlerin elde edilebilmesi için bir boyutlu nanoyapıların altlık üzerindeki dağılımının homojen olmasına özen gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin boy ve çap gibi yapısal özellikleri, sıcaklık, zaman, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel gibi çeşitli deneysel koşullar değiştirilerek nanoyapı üretimi konusunda yetkinlik kazanılmıştır. Metal ya da metal oksit malzemeler, ZnO nanoyapılar üzerinde nanoparçacık ya da nanomalzeme esaslı heteroyapılar üretilmiştir. Yapısal karakterizasyon işlemlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışınları kırınımı (XRD) ve EDX yöntemleri kullanılmıştır. Elektriksel karakterizasyon işlemleri ve gaz algılama özellikleri özel olarak tasarlanan ölçüm sisteminde sıcaklığın, gaz konsantrasyonlarının ve uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak incelenmiştir. ZnO sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı düşük olan seçicilik özelliği ve yüksek sıcaklıkta çalışma özelliği heteroyapıların kullanılması ile iyileştirilmiştir. Paladyum kullanılarak elde edilen ZnO esaslı heteroyapılar oda sıcaklığında hidrojen gazına karşı oldukça yüksek algılama gösterdiği tespit edilmiştir. Öte yandan kobalt (Co), krom (Cr) gibi malzemeler ile elde edilen heteroyapılar, kullanılan metallerin katalitik özelliklerinden dolayı gazlara karşı olan duyarlılıkları büyük farklılık göstermişlerdir.

Anahtar Kelimeler: ZnO Nanoçubuk, Nanotüp, Hidrotermal Yöntem, Elektrokimyasal Depolama, Heteroyapı, Gaz Sensörleri.

SUMMARY

In this study, different fabrication methods of zinc oxide nanostructures, fabrication process of heterostructures based on ZnO nanostructure, their characterizations and gas sensing properties were investigated. 1D ZnO nanostructures were synthesized as nanorods and nanotubes. Hydrothermal and electrochemical fabrication methods were used for fabrication of nanorods. Also, nanotubes were synthesized with etching through the perpendicular axis of nanorods. Attention was showed for homogeneity of 1D nanostructures on substrate to get reproducible samples. Besides, physical properties of samples like length and diameter were determined with changing experimental variables such temperature, time, concentration and electrical potential which shows competency in fabrication of nanostructures. Heterostructures are fabricated with using different metal and metal oxide nanoparticles on ZnO nanostructures. Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Energy-dispersive X-ray methods were used for characterization. Electrical and gas sensing properties were investigated as a function of temperature, applied potential and gas concentration in special designed measurement system. Low selectivity and high working temperature features of ZnO were enhanced with using heterostructures. Synthesized heterostructures with ZnO-Paladyum showed high sensivity to hydrogen gas at room temperature. On the other hand, fabricated heterostructures with other metals like Cobalt (Co), Chrome (Cr) showed different sensivity to gases because of the catalytic properties of used metals.

Key Words: ZnO Nanorod, Nanotube, Hydrothermal Process, Electrochemical Deposition, Heterostructure, Gas Sensors.

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 çalışmalarım sırasında gerekli kimyasal malzemelerin ve cihazların temini, ulusal ve uluslar arası konferanslara katılım hususunda 111M 261 no'lu ve "Seçici, Duyarlı ve Kararlı Nano-Metal-Oksit Yarıiletken Temelli Otomobil Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi" ve 113F403 no'lu ve "Metal Oksit/Organik Nano-heteroyapıların Üretilmesi, Karakterizasyonu, Elektronik ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi" isimli projeleri ile sağlamış olduğu desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen, Doç. Dr. Yusuf Yerli'ye, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Dr. Yasin Şahin, Yrd. Doç. Dr. Mustafa Erkovan' a, Yük. Müh. Emrah Anigi' ye, Arş. Gör. Mehmet ARAS'a, Dr. Necmettin Kılınç' a ve Erdem Şennik' e ve Bahçeşehir Üniversitesi Fen-Edeb. Fak. Fen Bilimleri Bölümü'nden değerli hocam Sayın Doç. Dr. Lütfi Arda'ya,

Tez çalışmam süresince hem okul içinde hem de okul dışında bıkmadan usanmadan maddi ve manevi destekleri ile zorluklar karşısındaki sabrımın artmasını ve çözüm yolları bulmamı sağlayan çok değerli arkadaşlarım ve manevi kardeşlerim Arş. Gör. Arif Kösemen ve değerli eşi Zühal Alpaslan Kösemen'e,

Her gecenin bir sabahı olduğunu sürekli hatırlatarak karşılaştığım tüm sıkıntılarımı atlatmak göstermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinin esirgemeyen Anneme Babama ve Kız Kardeşime aciz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. YARIİLETKEN METAL OKSİT TABANLI GAZ SENSÖRLERİ	3
2.1. Yarıiletkenler	3
2.1.1. Kontaklar ve Eklemler	8
2.1.1.1. Metal-Yarıiletken Kontaklar	9
2.1.1.2. Schottky ve Omik Kontaklar	9
2.1.1.3. P-N Eklem	11
2.1.1.4. Heteroeklemler	14
2.2. Nanomalzemelerin Önemi ve Üretim Yöntemleri	17
2.2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı	18
2.2.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı	19
2.3. Heteroyapılar, Önemi ve Uygulama Alanları	20
2.4. Gaz Sensörleri	21
2.4.1. Gaz Sensör Tipleri	24
2.4.1.1. İletkenlik Esaslı Gaz Sensörleri	24
2.4.1.1.1. İletkenlik Esaslı (Conductometric) Gaz Sensörleri	24
2.4.1.1.2. Kimyasal Alan Etkili Transistör (ChemFET)	25
2.4.1.1.3. Potansiyometrik Gaz Sensörleri	26
2.4.1.2. Akustik Gaz Sensörleri	26
2.4.1.3. Optik Gaz Sensörleri	27
2.4.2. Gaz Sensör Parametreleri	27
2.4.2.1. Duyarlılık (Sensitivity)	27
2.4.2.2. Seçicilik (Selectivity)	28

2.4.2.3. Dayanıklılık	28
2.4.2.4. Cevap ve Geri Dönüş Süresi	29
2.5. Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri	30
2.5.1. Nanoyapılı Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri	30
2.5.2. Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması	32
2.5.3. Yarıiletken Metal Oksitlerin Seçimi	35
2.6. Çinko Oksit	39
2.6.1. ZnO Nanoyapıların Sentezlenmesi	42
2.6.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme	42
2.6.1.2. Elektrokimyasal Büyütme	43
2.6.1.3. Hidrotermal Depolama Yöntemi	44
2.6.2. ZnO Esaslı Nanoheteroyapılar ve Uygulama Alanları	44
3. DENEYSEL YÖNTEM	47
3.1. ZnO Nanoçubuk ve Nanotüplerin Üretilmesi	47
3.1.1. Altlıkların Hazırlanması	47
3.1.2. İnce Film Tohum Katmanının Hazırlanması (Seed Layer)	48
3.1.2.1. Elektrokimyasal Yöntem İle Tohum Katmanın Büyütülmesi	48
3.1.2.2. Sol-Jel Yöntemi İle Tohum Katmanın Büyütülmesi	49
3.1.3. ZnO Nanoçubukların Elektrokimyasal Yöntem ile Üretimi	49
3.1.4. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubukların Üretilmesi	50
3.2. ZnO Nanotüplerin Üretimi	52
3.2.1. Kimyasal Aşındırma Yöntemi	52
3.2.2. Elektrokimyasal Aşındırma İşlemi	53
3.3. Nanoheteroyapıların Üretilmesi	53
3.3.1. Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Heteroyapıların Üretilmesi	54
3.3.2. Sol-Jel Yöntemi İle Heteroyapıların Üretilmesi	55
3.4. ZnO Tabanlı Heteroyapıların Karakterizasyonları	56
3.4.1. Yapısal Karakterizasyon	56
3.4.2. Optik ve Elektriksel Karakterizasyon	56
3.5. Elektrot Yapıları ve Hazırlanması	58
3.6. Gaz Algılama Testleri	59
3.6.1. Gaz Test Sistemi	59
3.6.2. Gaz Testleri	61
3.6.2.1. Azot Dioksit (NO ₂)	61

3.6.2.2. Hidrojen (H ₂)	61
3.6.2.3. Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1. ZnO Nanoheteroyapıların Üretilmesi	63
4.1.1. Hidrotermal Yöntem	64
4.1.1.1. ZnO Nanoçubukların Oluşum Mekanizması	70
4.1.2. Elektrokimyasal Yöntem	72
4.1.2.1. Oluşum Mekanizması	74
4.2. ZnO Nanotüplerin Üretimi ve Oluşum Mekanizması	77
4.3. ZnO Nanoçubukların Elektriksel ve Optiksel Özellikleri	80
4.3.1. Optik Özellikleri	80
4.3.2. Elektriksel Özellikleri	83
4.3.2.1. ZnO Nanoçubukların Parmaklı Elektrot Yapısı (IDT) Yardımla Elektriksel Karakterizasyonları	83
4.3.2.2. Sandviç Elektrot Yapılı ZnO Nanoçubukların Elektriksel Karakterizasyonları	85
4.4. ZnO Nanoçubukların Gaz Sensör Ölçümleri	85
4.4.1. Işığın Gaz Algılamaya Etkisi	90
4.5. ZnO Esaslı Heteroyapıların Üretimi	94
4.5.1. Pd-ZnO Nanoçubuk Heteroyapılarının Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz Testleri	95
4.5.2. Cu ₂ O-ZnO Nanoçubuk Heteroyapılarının Üretimi, Karakterizasyonları ve Gaz Testleri	100
4.5.3. Metal Nanoparçacık-ZnO Nanoçubuk Heteroyapılarının Üretimi ve Karakterizasyonu	105
4.5.4. Gaz Algılama Testleri	110
5. SONUÇ VE YORUM	113
5.1. Nanoyapıların ve Nanoheteroyapıların Üretimi	113
5.2. Gaz Testleri	114
KAYNAKLAR	117
ÖZGEÇMİŞ	127
EKLER	128

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

ΔE_C	: İletim Seviyesi
ΔE_V	: Değerlik Seviyesi
E	: Elektronun Enerjisi
E_f	: Fermi Enerjisi
ϵ	: Dielektrik katsayısı
e	: Elektronun yükü
$f(E)$	: E enerjisinde bulunma olasılığı
Φ	: İş fonksiyonu
Φ_K	: Kontak potansiyellerinin farkıdır
i_{dif}	: Difüzyon akımı
i_{drift}	: Sürüklenme akımı
j_n	: Elektronun akım yoğunluğu
j_p	: Boşluğun akım yoğunluğu
L_0	: Arındırılmış bölge uzunluğu
m^*	: Etkin Kütle
N_d	: Dönerların konsantrasyonu
μ_d	: Sürüklenme Hızı
q	: Elektriksel yük
R_{Hava}	: Hava ortamındaki direnç
R_{Gaz}	: Gaz ortamındaki direnç
χ_p	: P tipi yarıiletkenin alınganlığı
χ_n	: n tipi yarıiletkenin alınganlığı
S	: Duyarlılık
T	: Sıcaklık
τ	: Serbest yol uzunluğu
v	: Isısal hız
V	: Elektriksel potansiyel
$^{\circ}C$	: Celcius cinsinden sıcaklık
CH_4	: Metan Gazı

C_3H_8	: Propan
CO	: Karbonmono oksit
CO ₂	: Karbon dioksit
FET	: Alan etkili Transistör
H ₂ O	: Su
H ₂ S	: Hidrojen sülfür
In ₂ O ₃	: Indiyum oksit
LED	: Işık yayan diyot
nm	: Nanometre
NO ₂	: Azot dioksit
ppm	: Milyonda bir
ppb	: Milyarda bir
O ₂	: Oksijen
QCM	: Kuartz kristal mikrotitreşici
SAW	: Yüzeysel Akustik dalga
SnO ₂	: Kalay Oksit
TiO ₂	: Titanyum dioksit
VOCs	: Uçucu organik bileşikler
WO ₃	: Tungsten oksit
ZnO	: Çinko oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İletkenlik sınıfına göre maddelerin enerji bantlarının şematik gösterimi.	5
2.2: Elektronların bant geçişleri.	6
2.3: İki Boyutlu (2B) kristaldeki kusurların şematik görünümü.	7
2.4: Metal/n-tipi yarıiletken malzemelerin temas durumundaki enerji bant diyagramları.	10
2.5: p-n eklem ve enerji bant diyagramının şematik görünümü.	12
2.6: Denge, ileri ve ters besleme durumunda p-n eklem ve enerji bant diyagramı ve arınma bölgesindeki değişimin şematik gösterimi.	13
2.7: İleri ve ters besleme durumunda bulunan p-n eklem akım-gerilim karakteristiği.	14
2.8: Heteroeklemlerin şematik görünümü.	15
2.9: Heteroeklemin enerji bant diyagramı.	16
2.10: Nanoheteroyapıların şematik görünümü.	20
2.11: Gaz sensörlerinin temel bileşenlerinin şematik görünümü.	23
2.12: İletkenlik esaslı gaz sensörünün şematik gösterimi.	25
2.13: Şematik ve fotografik sensör görüntüleri.	25
2.14: Akustik gaz sensörlerinin şematik gösterimi.	27
2.15: Sensör sinyali ve sinyal tanımlamalarının şematik gösterimi.	29
2.16: Metal oksidin bant yapısı.	33
2.17: Nanoçubuk içerisindeki arınma bölgeleri ve bant bükülmesi.	35
2.18: ZnO'nin kristal yapıları.	40
2.19: ZnO'nin yasak bant aralığında bulunabilen safsızlıklar ve seviyelerinin şematik gösterimi.	41
2.20: Farklı heteroyapılar ile elde edilen ZnO nanotel tabanlı örneklerin trimetilamin ortamındaki direnç değişimi.	46
3.1: Elektrokimyasal depolama işleminin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin şematik gösterimi.	50
3.2: Hidrotermal büyütme işlem basamakları.	52
3.3: Elektriksel karakterizasyon sisteminin şematik görünümü.	58

3.4:	Elektrot yapılarının şematik görünümü.	59
3.5:	Ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	60
4.1:	ZnO nanoyapılara ait SEM görüntüleri.	64
4.2:	Cam altlık üzerindeki tohum katmanına ait SEM görüntüsü.	65
4.3:	Hidrotermal işlem ile üretilen ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri.	66
4.4:	Uzun süreli hidrotermal işlemden sonraki ZnO nanoyapılara ait SEM görüntüsü.	67
4.5:	Üç farklı konsantrasyona sahip nitrat çözelti içerisinde elde edilen ZnO nanoçubuklara ait SEM görüntüsü.	68
4.6:	0.01M'lık nitrat çözeltisi içerisinde üretilen ZnO nanoçubuklara ait XRD grafiği.	69
4.7:	ZnO nanoçubuğun kristal kesitleri.	71
4.8:	ITO altlık üzerinde elektrokimyasal yöntem ile üretilen tohum tabakasına ait SEM görüntüsü.	73
4.9:	Elektrokimyasal yöntem ile Au kaplı cam altlık üzerinde üretilen ZnO nanoçubuklara ait SEM görüntüsü.	74
4.10:	Tohum tabakasının oluşumu esnasında potansiyelin zamana göre değişim grafiği.	75
4.11:	ZnO nanoçubukların elektrokimyasal olarak büyütülmesi esnasında akımın zamana göre değişim grafiği.	76
4.12:	Kimyasal aşındırma işlemi uygulanan ZnO nanoçubukların süreye bağlı yapısal değişimi.	78
4.13:	2000 sn boyunca sabit potansiyelde gerçekleşen elektrokimyasal aşındırma işlemi.	79
4.14:	Hidrotermal yöntem ile üretilen cam altlık üzerinde ZnO nanoçubuklara ait soğurma grafiği.	81
4.15:	ZnO nanoçubukların $(\alpha h\nu)^2$ karşılık $h\nu$ değişim grafiği.	82
4.16:	Parmaklı elektrot yapısı ile elde edilen ZnO nanoçubuklara ait eğriler.	84
4.17:	Sandviç tipli elektrot yapısı ile elde edilen ZnO nanoçubuklara ait akım-sıcaklık (I-T) eğrisi.	85
4.18:	200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarda NO ₂ gazına maruz kalan ZnO nanoçubuklara ait direnç-zaman grafiği.	87

4.19:	ZnO nanoçubukların NO ₂ sensör cevap eğrileri.	89
4.20:	Işık altındaki ZnO nanoçubuklara ait eğriler.	91
4.21:	200 °C sıcaklıkta ZnO nanoçubukların NO ₂ karşı gösterdiği sensör cevabı.	93
4.22:	Tavlanmış ve tavlanmamış ZnO nanoçubuklara ait soğurma grafiği.	95
4.23:	25°C sıcaklıkta Pd-ZnO nanoçubuk heteroyapılı ve saf ZnO nanoçubuk yapılı örneklerin 500 ppm'lik hidrojen gazına karşı olan sensör cevabının zamana göre değişim grafiği.	96
4.24:	Sandviç elektrot yapılı Pd-ZnO heteroyapılarının sensör cevap eğrileri.	99
4.25:	ZnO nanoçubuk, bakır oksit ince film ve bakır oksit ince film-ZnO nanoçubuk heteroyapısına ait soğurma grafiği.	101
4.26:	SEM görüntüleri.	102
4.27:	200°C sıcaklıkta metal oksit-metal oksit heteroyapısının 500 ppm'lik H ₂ gazına karşı olan sensör cevap eğrileri.	103
4.28:	İki farklı iletim mekanizmasına sahip malzeme arasında oluşan eklem yapısının şematik gösterimi.	104
4.29:	Farklı metal nanoparçacıklar ile elde edilen ZnO esaslı heteroyapılar ait SEM görüntüleri.	106
4.30:	Co metali ile oluşturulan ZnO nanoçubuk esaslı heteroyapıların kesitinden alınan SEM görüntüleri.	107
4.31:	Farklı metaller ile dekore edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubuklara ait EDX grafikleri.	108
4.32:	Farklı metaller ile dekore edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubuklara ait XRD grafikleri.	109
4.33:	Farklı metaller ile dekore edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubuklara ait XRD grafiklerindeki (002) piklerinin konumu.	110
4.34:	Farklı metaller ile fonksiyonalize edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubukların 200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazına maruz bırakılması ile akımın zamana göre değişim grafiği.	111
4.35:	Metal nanoparçacıklar ile fonksiyonel hale getirilmiş ZnO nanoçubukların 200°C sıcaklıktaki farklı gazlara karşı göstermiş oldukları sensör cevap grafikleri.	112

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Atmosferde bulunabilen gazlar ve sınır değerleri	22
2.2: Nanoyapılı metal oksit gaz sensörleri ve sensör özellikleri	31
2.3: Gaz sensör tipleri ve sensör	36
3.1: ZnO nanoçubuk üretimi için test edilen deneysel parametreler	51
3.2: Heteroyapıları üretmek için tercih edilen Metal ve metal oksit malzemeler	54
3.3: Heteroyapıları üretmek için tercih edilen Metal ve metal oksit malzemeler	55
4.1: Heteroyapılı ve saf ZnO nanoçubukların H ₂ gazına karşı olan cevap ve geri dönüş süreleri.	97
4.2: 200°C Metal oksit-metal oksit heteroyapısının 500 ppm'lik test gazlarına karşı göstermiş oldukları sensör cevapları	105

1. GİRİŞ

Bilim ve teknoloji insanların hayatları boyunca karşılaştıkları zorlukları aşmada kullandıkları bir araç gereç olarak kabul edilmektedir. Tekerleğin icat edilmesinden günümüze kadar hayatı kolaylaştırmak ve iş yükünü azaltmak adına çok çeşitli ilerlemeler sağlamıştır. Özellikle 1800’lü yıllarda gerçekleştirilen sanayi devrimi ile birlikte ülke kalkınmasında ve gelişmesinde bilim ve teknolojinin çok büyük önem kazanmıştır. Sanayi devrimi ile birlikte fosil yakıtların kullanım miktarının artması tabiata yoğun miktarda zararlı gazların salınımı gerçekleşmiştir. Bu durum ölümcül hastalıkları ortaya çıkararak insan sağlığını olumsuz yönde etkilemiştir. Çok çeşitli sebeplere bağlı olarak (savaş gazları, üretim işlemleri, vb..) ortaya çıkan yanıcı, patlayıcı ve boğucu gibi hayatı risk taşıyan gazların tespit edilmesinde gaz sensörleri kullanılmaktadır. Gaz sensörleri ilk defa benzin depoları veya gaz tankerlerindeki sızıntılarını tespit etmek amacıyla Dr. Oliver Johnson tarafından 1926 yılında üretilmişlerdir.

Temel olarak bir gaz sensörü, ortamda bulunan gazı tespit edebilen algılayıcı katman, gaz ile algılayıcı katman arasındaki etkileşimi anlaşılabilir fiziksel büyüklüklere çevirebilen dönüştürücü kısım ve dönüştürücüden gelen sinyalleri işleyerek kullanıcıya görsel ya da işitsel uyarı verebilen kullanıcı ara yüzünden oluşmaktadır [1]. Günümüzde çalışma prensibi farklı fiziksel ve kimyasal prensiplere dayanan çeşitli çalışan gaz sensör tipleri bulunmaktadır [1]. Farklılığın nedeni kullanım amacına yönelik olarak en uygun cihazın üretilmek istenmesinden kaynaklanmaktadır. Yarıiletken metal oksit malzemeler ortamda bulunan fiziksel ve kimyasal değişimlere karşı hassas olmalarından dolayı gaz sensörleri konusunda sıklıkla tercih edilmektedirler. Yarı iletken metal oksitler ortamda bulunan gazların birçoğuna tepki verebilmektedirler. Bu durum en zayıf tarafları olan seçicilik özelliklerinin azalmasına yol açmaktadır. Seçicilik, ortamda bulunan gazların varlığını ve bulunma derecesinin yüksek doğrulukla belirlenebilme ölçüsüdür. Seçiciliğin artırılmasında çalışma sıcaklığı, katkılama ve malzemelerin katalitik özelliklerinden faydalanmak amacıyla heteroyapılar şeklinde farklı yöntemlere başvurmaktadırlar [2], [3].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Günümüzde gaz sensörleri, hastalıkların erken teşhisi, patlayıcıların kontrol edilmesi, ürün kalitesinin artırılması, uyuşturucu ve alkol kullanımının tespit edilmesi gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler.

Yarıiletken metal oksit esaslı gaz sensörleri, dayanıklılıkları ve kolay üretilbilirlik gibi üstünlüklere sahip olmalarına bağlı olarak araştırmacıların dikkatlerini çekmektedirler. Yarıiletken metal oksit gaz sensörleri yaklaşık elli yılı aşkın bir süredir çalışılmaktadır. Uzun bir geçmişe sahip olmalarına rağmen algılama mekanizmaları konusunda halen çeşitli soru işaretleri bulunmakla birlikte çalışma sıcaklığı, duyarlılık ve seçicilik gibi sensör özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tezin amacı yarıiletken metal oksit bir malzeme olan ZnO'nun gaz duyarlılık, seçicilik gibi sensör özelliklerinin iyileştirmektir.

Bu tez kapsamında, öncelikle ikinci bölümde yarı iletkenlerin fiziksel özellikleri, gaz sensörleri ve sensör özellikleri, yarı iletken metal oksit gaz sensörlerinin üretim yöntemleri ve gaz algılama mekanizmaları ile birlikte ZnO nanoyapı esaslı heteroyapılar hakkında genel bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde, bir boyutlu ZnO nanoyapıların ve ZnO nanoyapı esaslı heteroyapıların üretimlerine karakterizasyon işlemleri hakkındaki bilgilerden bahsedilmiştir. Ayrıca heteroyapılı örneklerin gaz test sistemi, test gazları ve ölçüm kriterleri ile birlikte gaz testlerinin nasıl gerçekleştirildiğinden bahsedilmiştir. Dördüncü bölümde yapısal ve morfolojik özellikler ile birlikte gaz testlerinden elde edilen sonuçlardan bahsedilerek ulaşılan sonuçlar detaylı olarak tartışılacaktır. Beşinci ve son bölümde ZnO nanoheteroyapılı örnekler ve gaz test sonuçları karara bağlanmıştır.

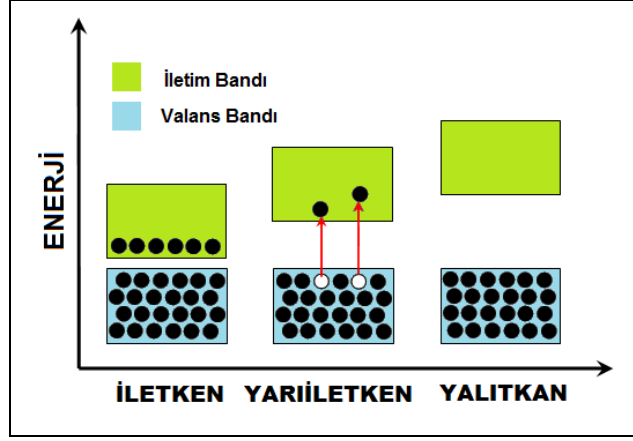
2. YARIİLETKEN METAL OKSİT TABANLI GAZ SENSÖRLERİ

Yarıiletken metal oksit malzemeler sıcaklık, nem, basınç ve korozyon maddeleri gibi çevrenin olumsuz etkilerine dayanıklı olmalarının yanı sıra yüksek doğrulukta (kararlılık) uzun kullanım ömrüne sahip olmalarından dolayı atmosfer, yaşam alanları (ev, ofis, vb.) patlama riski bulunan ortamlardaki gazların tespiti ve takibinde kullanılan gaz sensörlerinde algılayıcı katman olarak kullanılmaktadırlar. Elli yıldan daha uzun bir geçmişe sahip olan yarı iletken metal oksit tabanlı gaz sensörleri hakkındaki çalışmaların ve sunulan bilimsel raporların sayısı her geçen gün artmaktadır. Gaz algılama yöntemlerinin kolaylıkla geliştirilebilir olmaları, düşük üretim ve işletme maliyetlerine sahip olmaları yarı iletken metal oksit gaz sensörleri konusundaki ilginin artmasını tetikleyen kuvvetlerdir. Bu bağlamda yarıiletken metal oksit tabanlı gaz sensörlerinin iyileştirilmesi konusunda kaydedilecek olan ilerlemelerin önemi her geçen gün artmaktadır.

2.1. Yarıiletkenler

Elektriksel iletkenlik katı malzemelerin sınıflandırılmasında tercih edilen yöntemlerden birisidir. Katı malzemeler elektriksel iletkenlik seviyelerine göre *i)* iletken, *ii)* yarıiletken ve *iii)* yalıtkan olmak üzere üç ana kolda incelenebilmektedir [4]. Katı maddelerin sınıflandırılmasını her bir malzemeye özgü olan öz direncinden kaynaklanmaktadır. Öz direnç, metaller de sıcaklıkla birlikte doğrusal olarak azalırken yarı iletkenlerde logaritmik olarak artmaktadır. Metallerde sıcaklıkla birlikte serbest elektronların titreşim hareketleri artmasından dolayı çarpışmadan kat edebilecekleri mesafe kısalmış ve elektriksel iletim azalarak öz direncin artmasına sebep olmaktadır. Yarı iletkenlerde ise, sıcaklıkla birlikte serbest hale geçen yük taşıyıcı sayısı artmaktadır. Yük taşıyıcısı sayısının artması hareketliliklerini (mobilité) kısıtlanmasına rağmen daha fazla yük taşıyıcısı iletime katkıda bulunacağından öz direnç hızlı bir şekilde azalmaktadır. Yarı iletken özellik günümüzde sahip olduğumuz birçok teknolojik cihazın üretime bir kapı açmakla birlikte geçmişte çok büyük boyutlarda ve hantal olan bilgisayar, radyo gibi günlük hayatın bir parçası olan cihazların inanılmaz bir şekilde gelişimine yol açmaktadırlar [4], [5].

Yarıiletkenleri bu kadar önemli yapan sebep sahip oldukları yük taşıyıcı konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Metallerdeki serbest elektron sayısının oldukça yüksek olmasından dolayı ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) iletkenlik değeri çevre şartlarından pek fazla etkilenmemektedir. Yarıiletkenlerdeki elektron konsantrasyonu ($\sim 10^{13}$ - 10^{15} cm^{-3}) sahip olduğu atom sayısından azdır. Bu sebeple yarıiletkenlerin elektron sayısı ısı, ışık, elektrik alan gibi dış parametrelerle artırılarak iletkenlikleri sert bir şekilde değiştirilebilmektedir. Kuantum mekaniksel olarak e'ların bulunabileceği enerji seviyeleri kesikli seviyeler almaktadır. Bu enerji seviyeleri elektronları etkileyebilecek bir potansiyel alan altında farklılık göstermektedir. Kristal gibi pek çok atomun periyodik olarak dizildiği bir durum ele alınırsa elektronların bulunabileceği enerji seviyeleri "*Pauli Dışlama*" ilkesi uyarınca belirli bölgelerde yoğunlaşmaktadır. Bu bölgeler genel olarak enerji bantları adı verilmektedir. Bir atomun değerlik (valans) yörüngesinde bulunan e'lar kristal içerisindeki diğer atomların değerlik elektronları ile birlikte değerlik bandını oluştururlar. Isı ve ışık gibi enerji uyarımı ile valans yörüngesinden bir üst izinli enerji seviyesine uyarılan elektronlar kristal örgü içerisinde nispeten serbest hale geçerek ilettime katılabilmektedir. İletime katılabildikleri seviye iletim bandı denilmektedir. İletim bandı ile değerlik bandı arasında kuantum mekaniği yasalarınca oluşan bölgede hiçbir elektron bulunmamaktadır. Bu bölgeye yasak bant denilmektedir. İletkenlerdeki (metallerde) serbest elektron sayısının fazla olmasından dolayı değerlik bant ve iletim bantları üst üste veya yarı dolu iletim bantları halinde bulunmaktadır. Yarıiletkenlerde ise yasak bant aralığı 0.1eV ile 5eV arasında bir değer almaktadır. Yalıtkan malzemelerde bant aralığı 5eV ve üzerindeki değerlere sahiptir. İletken, yarı iletkenler ve yalıtkanların enerji bant seviyeleri ve elektron doluluk durumlarının şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir [5].



Şekil 2.1: İletkenlik sınıfına göre maddelerin enerji bantlarının şematik gösterimi.

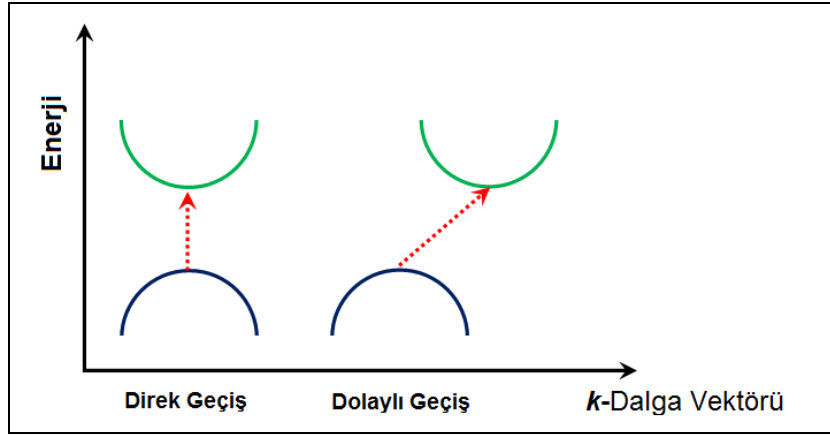
Elektronların belirli bir E enerjisinde bulunma olasılığının istatistiksel hesaplanması fermi-dirac dağılımı ile hesaplanmaktadır. Fermi dirac dağılımı pauli dışlama ilkesi göz önüne alınarak ele alınan istatistiksel yaklaşım olduğundan elektronların belirli bir T sıcaklığındaki E enerjisinde bulunma ihtimalini belirtmektedir. Ayrıca yarıiletkenlerin anlaşılmasındaki diğer önemli bir yaklaşım ise fermi enerjisidir (E_f). Fermi-dirac dağılımı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2.1)$$

Burada k boltzman sabiti, T ise mutlak sıcaklık, $f(E)$ E enerjili bir parçacığın bulunma olasılığıdır. Fermi enerji seviyesi mutlak sıfır noktasında ($T=0K$) elektronların bulunabileceği en üst enerji seviyedir ve genellikle yasak bant aralığının içinde bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesi yarıiletkenin ısıtılması ile birlikte yükselmeye başlamakla birlikte fermi seviyesinin değeri kesin bir değer olmak yerine genişleyerek bant formunda gözlenmektedir [5], [6].

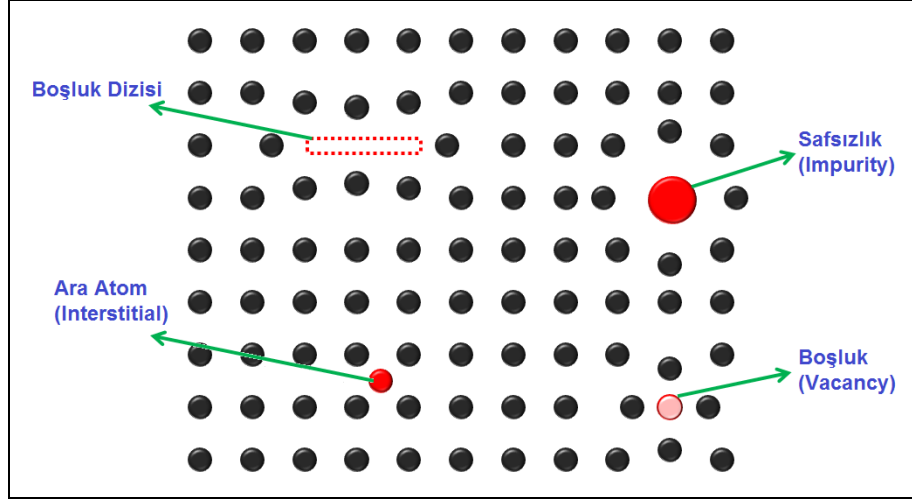
Yarıiletkenlerdeki enerji bantlarının oluşmasının nedeni periyodik bir potansiyel altında elektronun dalga hareketinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Periyodik bir yapı içerisinde her bir atom belirli bir enerjiye sahip potansiyel kuyusu gibi davranış göstermektedir. Enerji bantlarının oluşumu elektronların dalga boylarının enerjiye göre değişiminin çizdirilmesi ortaya sunulan ve burada gerçekleşen fiziksel olayların daha iyi bir şekilde anlaşılması için oluşturulmuş kuramsal bir yaklaşımdır. Elektronların bulunabileceği enerji seviyelerinin en üst ve

en alt noktalarının (iletim ve değerlik bantları) bir birilerine göre olan konumlarına göre yarıiletkenler doğrudan geçişli ya da dolaylı (indirek) geçişli olarak tanımlanmaktadır. Doğrudan geçişli durumda en alt ve en üst enerji seviyeleri aynı konumda yer alırken dolaylı geçiş durumunda enerji seviyeleri durumları aynı k dalga boyunda bulunmamaktadır. Doğrudan veya dolaylı geçiş durumlarının şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir. Elektron geçişlerindeki bu farklılık yarıiletken esaslı cihazların üretiminde büyük rol oynamaktadır [7].



Şekil 2.2: Elektronların bant geçişleri.

Kristalin sahip olduğu kusurlar yarıiletken malzemelerin iletkenlik değerini belirleyen en önemli etmenlerdir. Kristalin sahip olduğu kusurlar iç kusurlar ya da dışarıdan uygulanan fiziksel veya kimyasal etkilerle oluşabilmektedir. Kusurlar kristalin örgü noktasına başka bir atomun gelmesi (safsızlık), örgü noktasındaki atomun yerini bırakması (vacancy=boşluk), kristal örgü içerisinde ara bölgeye bir atomun gelmesi (intersitial=ara bölge atomu) ve belirli bir dizi halinde kristalin kayması örnek olarak verilebilmektedir. Kristal kusurlarının şematik gösterimi şekil 2.3’de verilmiştir [5]- [8].



Şekil 2.3: İki Boyutlu (2B) kristaldeki kusurların şematik görünümü.

Safsızlık yada katkı atomları yarıiletkenin yük taşıyıcı konsantrasyonunu etkili bir şekilde değiştirdiklerinden hayati önem sahiptirler. Ayrıca safsızlık atomları yarıiletken malzeme içerisinde verici (donor) veya alıcı (akseptör) seviyeler olarak görev alabilmektedirler. Safsızlık atomlarının enerji seviyeleri yasak band aralığında yer almaktadırlar. Donor seviyeleri iletim bandına yakın bir konumda bulunurken akseptör seviyeleri değerlik bandına yakın bir konumda bulunmaktadır. Akseptör seviyeleri p-tipi yarı iletkenlerde oluşurken donor seviyeleri n-tipi yarı iletkenlerde oluşmaktadır. Örneğin n-tipi yarıiletken metal oksit malzemelerde donor seviyeleri çoğunlukla oksijen boşluklarıdır. Yasak enerji aralığında oluşan bu seviyeler iletim bandı veya değerlik bandına göre olan konumlarına göre derin veya sığ seviyeler olarak nitelendirilmektedirler. Sığ seviyelerde bulunan yük taşıyıcıları az bir enerji ile iletme katılabilirlerken geniş band aralıklı yarı iletkenlerde tercih edilmektedirler. Derin seviyeler yeniden birleşme merkezleri (rekombinasyon) olarak görev almaktadırlar ve optoelektronik cihaz uygulamalarında oldukça önemlidirler [7], [8].

$T=0K$ 'de yarıiletken içerisinde yük taşıyıcı atomlara bağlı olduklarından iletme katkıda bulunabilecek kinetik davranış gösterememektedir. Isının artması ile birlikte yükler bağlı oldukları atomlardan kopmaya başlayarak iletme katkıda bulunmaya başlamaktadırlar. Yük taşıyıcılarının sahip oldukları ısısal hız,

$$v = \sqrt{3kT/m^*} \quad (2.2)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada m^* etkin küttedir. Isısal hızın değeri ortalama olarak sıfırdır. Dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında alanın etkisiyle yük taşıyıcıları belirli bir yönde hız kazanmaktadırlar. Bu hız sürüklenme hızı (*drift*);

$$v_d = \mu E \quad (2.3)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada μ yük taşıyıcılarının hareketlilikleri (mobilité) ve E ise elektrik alanının şiddetidir. Yarıiletken içerisinde hem elektronlar hem de boşluklar ilettime katkıda bulunduklarından oluşan akım yoğunluğu;

$$j = j_n + j_p = q(n\mu_n + p\mu_p)E \quad (2.4)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada j_n ve j_p sırasıyla elektron ve boşlukların akım yoğunluklarını, μ_n ve μ_p ise sırasıyla elektron ve boşlukların mobilitelerini ve q ise elektriksel yükü temsil etmektedir. Akım yoğunluğu ifadesindeki mobilité terimi genişletildiğinde;

$$\mu_{n,p} = \frac{q\tau_{n,p}}{m_{n,p}^*} \quad (2.5)$$

İfadesine ulaşılmaktadır. τ terimi yük taşıyıcılarının çarpışmaya uğramadan (ortalama serbest yol uzunluğu) ya da bir yansımaya uğramadan geçirecekleri süreyi temsil etmektedir. Kristaldeki kusur veya safsızlık atomlarının sayısı arttıkça ortalama serbest yolun uzunluğu ve yük taşıyıcılarının mobilitésini azaltmaktadır. Sonuç olarak yarıiletkenin elektriksel iletimini zayıflatmaktadır [4].

2.1.1. Kontaklar ve Eklemler

Günümüzde kullanılan diyotlar, transistorlar, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar ve yarıiletken lazer gibi birçok cihazın çalışma ilkeleri iki farklı iletkenliğe sahip yarıiletkenlerin ya da metal/yarıiletken malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşmaktadırlar.

2.1.1.1. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Katı bir madde içerisinde bağlı bulunan bir elektronun ilettime katılabilmesi için serbest hale getirilmesi gerekmektedir. Elektronu serbest hale getirebilmek için harcanan enerjiye iş fonksiyonu (Φ) ya da çıkış işi denilmektedir. İş fonksiyonu elektronların bulunabileceği en üst sınır olan fermi seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir [4]- [8].

2.1.1.2. Schottky ve Omik Kontaklar

İş fonksiyonu büyük olan bir metal ile nispeten daha küçük bir iş fonksiyonu sahip n-tipi bir yarıiletken temas hale getirildiğinde, yarıiletkenin sahip olduğu elektronlar metale geçiş yapmaktadırlar. Elektron geçişleri her iki malzemenin fermi seviyeleri eşitleninceye kadar devam etmektedir. Bununla birlikte elektron alış verişi tamamlandığında metalde negatif yüklerin sayısı artarken yarıiletkenin temas bölgesinde ise pozitif iyonlardan oluşmuş bir bölge açığa çıkmaktadır. Elektron geçişi sonlandığında yarıiletken kontak noktasında yükten arındırılmış bir bölge oluşurken bu bölgedeki bant yapısında eğilme meydana gelerek elektronların geçişini güçleştiren engel bölgesi oluşmaktadır. Temas bölgesinde gözlenen arınma bölgesinin genişliği ve bant yapısındaki eğilmenin şiddetini her iki malzemenin iş fonksiyonları arasındaki fark belirlemektedir [5]- [7]. İş fonksiyonları arasındaki fark;

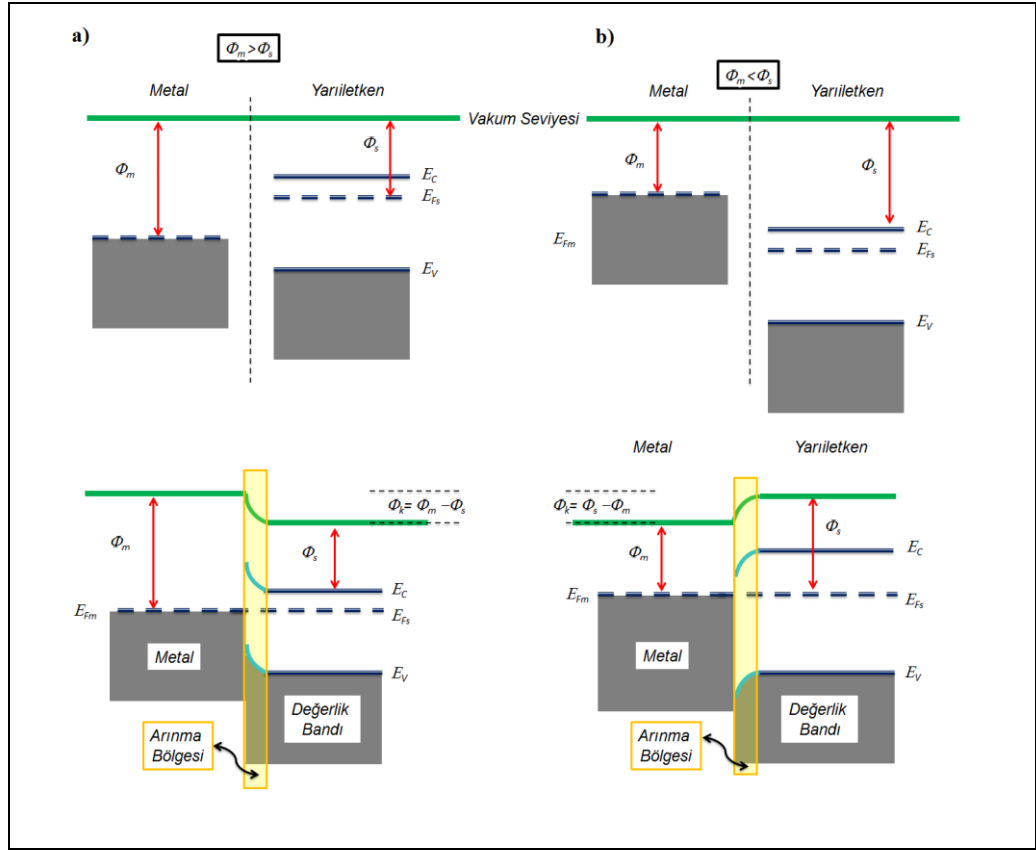
$$\phi_k = \phi_m - \phi_s \quad (2.6)$$

Şeklindedir. ϕ_k iş fonksiyonları arasındaki fark, ϕ_m metalin iş fonksiyonu ve ϕ_s ise yarıiletkenin iş fonksiyonudur. Arınma bölgesinin kalınlığını veren ifade,

$$L_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon\Phi_k}{eN_d}} \quad (2.7)$$

‘dir. L_0 , arınma bölgesinin kalınlığı, ε_0 , boşluğun dielektrik sabiti, ε , dielektrik katsayısı e , elektronun yükü, N_d donörlerin konsantrasyonu ϕ_k kontak

potansiyellerinin farkıdır. Engel tabakasının oluştuğu kontaklara “*Schottky Kontak*” veya doğrultucu kontak adı verilmektedir. Eğer metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçük ise metalden yarıiletkenine doğru elektron akışı gerçekleşmektedir. Bu durumda temas bölgesinde ters engel tabakası oluşarak yüklerin hareketi kolaylaşmaktadır. Bu tip kontaklara “*Omik Kontak*” veya doğrultucu olmayan kontak adı verilmektedir [4]- [9]. Metal ve n-tipi yarıiletkenin bir araya getirilmesi ile oluşan schottky ve omik kontak durumlarının şematik görünümü şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: Metal/n-tipi yarıiletken malzemelerin temas durumundaki enerji bant diyagramları. a) Schottky kontak ve b) Omik kontak.

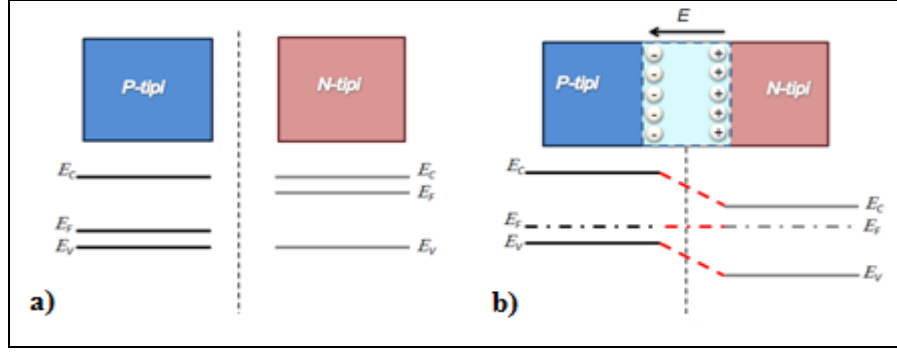
P-tipi bir yarıiletken ile schottky kontak elde edilmek istendiğinde, yarı iletkenin iş fonksiyonun (Φ_s) metalin iş fonksiyonundan (Φ_m) büyük olması gerekmektedir. Bu şekilde iki malzeme kontak haline getirildiğinde metalin iş fonksiyonu küçük olduğundan metalden yarı iletken içerisine elektron akışı gerçekleşmektedir. Elektronların bu hareketi p-tipi yarıiletkenin kontak bölgesindeki pozitif yüklü taşıyıcıların konsantrasyonunu azaltarak bu bölgenin direncinin

artmasına sebep olmaktadır. Aynı zaman gerçekleşen bu yük alış verişi sırasında n-tip yarıiletkendekine benzer şekilde bant yapısı eğilirken yükten arındırılmış bir bölge meydana gelmektedir. Omik kontak elde edilmek istendiği zaman metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olması gerekmektedir [4].

2.1.1.3. P-N Eklem

Farklı iki yük taşıyıcısına sahip yarıiletkenlerin temas ettirilerek kontak haline getirildikleri durumlara p-n eklem denilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken en büyük hususlardan biri kontak haline getirilen bu iki malzeme arasında hava boşluğunun kalmaması gerektiğidir. Bir başka deyişle farklı üretim teknikleri ile p-tip yarı iletken malzeme n tipi yarıiletken malzeme içerisinde veya tam tersi şekilde oluşturulmasıdır. Elde edilen sistemi hazırlanan bir elektrik devresindeki akımın kontrol edilmesini sağladığı için günümüzdeki önemi oldukça fazladır. Günümüzde elektrik enerjisinin üretimi, aydınlatma, bilgi depolama ve tıbbi uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılan p-n eklemlerin kullanım alanları çok geniş bir yelpazeye yayılmış durumdadır.

P-tipi bir yarıiletkendeki çoğunluk yük taşıyıcılarının boşluklardır ve n-tipi bir yarıiletken ise e⁻lardır. P ve n tipi yarıiletkenler bir araya getirildiklerinde, p-tipi yarıiletken n-tipi yarıiletken boşluklar ve n tipi yarı iletken p tipi yarıiletken ise e⁻lar konsantrasyon farkından dolayı geçiş yapmaya başlamaktadır. Böylelikle p tipi yarıiletkenin temas bölgesinde negatif yüklenmiş akseptör iyonları oluşurken n-tipi yarıiletkenin temas bölgesinde pozitif yüklü donör iyonları oluşmaktadır. Donör ve akseptör iyonları yarıiletkenin temas bölgesinde bir elektrik alan oluşturmaktadırlar. Her iki yarıiletkendeki yük alış verişi temas bölgesinde oluşan elektrik alan şiddetinin elektron ve boşlukların difüzyonundan kaynaklanan hareketlerini durduruncaya kadar devam etmektedir. Yük alış verişi sonlandığında her iki yarıiletkenin fermi seviyeleri dengelenmiş durumda bulunmaktadır. Yarıiletkenin temas bölgesinde oluşan elektrik alanın yönü ara bölgede oluşan iyonlardan dolayı n tipi yarı iletken p –tipi yarı iletken doğru. Şekil 2.5’ de p-n eklem ve enerji band diyagramı şematik olarak gösterilmiştir [4]- [6].



Şekil 2.5: p-n eklem ve enerji bant diyagramının şematik görünümü. a) kontaklız durum ve b) kontak halinde

Elektrik alanın oluşumunun bir sonucu olarak temas bölgesinde metal-yarıiletken kontaklara benzer şekilde yükten arındırılmış bölge meydana gelmektedir. Bu sebeple p-n eklemlere “Schottky Eklem” de denilmektedir. Yükten arındırılmış bölgenin kalınlığı birleştirilen yarıiletkenlerin yük miktarına ve iki yarıiletken arasındaki fermi seviyeleri arasındaki farka bağlıdır [4]- [9]. Her iki yarı iletkenin yük konsantrasyonları Poisson denkleminde yerleştirildiğinde ara bölgenin kalınlığı;

$$L_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(n+p)\varphi_k}{enp}} \quad (2.8)$$

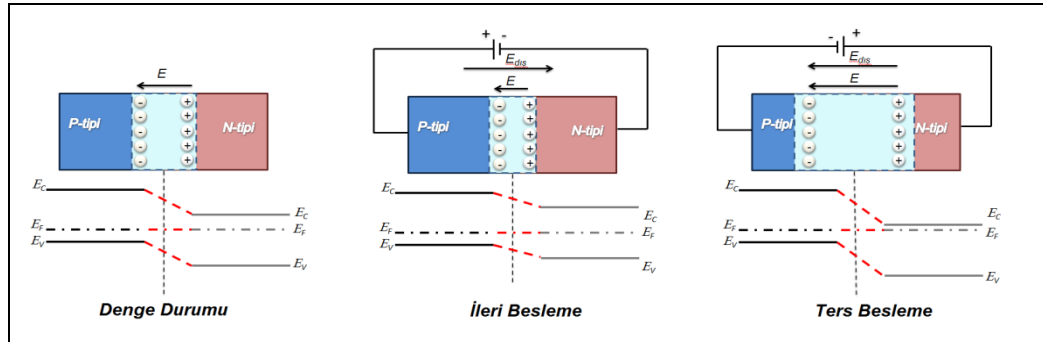
dir. Burada n, n tipi yarıiletkenindeki elektronların konsantrasyonu, p, p tipi yarıiletkenindeki boşlukların konsantrasyonudur. Sonuç olarak arınma bölgesinin kalınlığı yarıiletkenin yük konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır.

P-n ekleme dışarıdan elektrik alan uygulandığında (elektiriksel potansiyel altında tutulduğunda) uygulama yönüne bağlı olarak her bir yarı iletken içerisindeki yük konsantrasyonunda değişim gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda denge durumunda oluşan arınma bölgesinin kalınlığı ve dolayısıyla elektiriksel iletkenliği değişmektedir. P-n eklem doğru besleme ve ters besleme şeklinde elektrik alan uygulanmaktadır. Doğru beslemede p tipi yarı iletken “ + ” gerilim uygulanırken n tipi yarıiletken “ - ” gerilim uygulanmaktadır. Ters beslemede uygulanan potansiyeller ters çevrilmiştir [4], [10].

Doğru besleme, p-n eklemdaki her bir yarıiletken içerisindeki donör ve akseptör iyonlarının oluşturduğu elektrik alana ters bir elektrik alan oluşturmaktadır.

Temas bölgesindeki elektrik alanın (iç elektrik alan) değeri küçülmektedir. Ayrıca temas bölgesinde oluşan potansiyel engelin yüksekliği uygulanan potansiyele bağlı olarak azalmaktadır. İç elektrik alanın küçülmesi çoğunluk yük taşıyıcılarının geçişini kolaylaştırmaktadır. Çoğunluk yük taşıyıcılarının kolaylıkla geçmesi ile akımda keskin bir artış gözlemlenmektedir. İleri besleme durumundaki p-n eklemnin enerji band yapısındaki değişim Şekil 2.6’da verilmiştir [4]- [10].

Ters besleme durumunda dışarıdan uygulanan elektrik alanla iç elektrik alan aynı yönde olduğundan iç elektrik alanın şiddeti artmaktadır. Elektrik alanın artması ile temas bölgesindeki potansiyel engelin yüksekliği arınma bölgesinin genişliği artmaktadır. Sonuç olarak çoğunluk yük taşıyıcılarının geçişi zorlaşmaktadır. İç elektrik alanın artması azınlık yük taşıyıcılarının geçişini kolaylaştırmaktadır. Öte yandan azınlık yük taşıyıcılarının konsantrasyonları az olduğunda gözlenen akım oldukça zayıftır. Ters besleme durumunda uygulanan potansiyel arttıkça gözlenen akım biraz arttıktan sonra sabitleşmektedir [4], [10]. Ters besleme durumundaki p-n eklemnin enerji band diyagramındaki değişim Şekil 2.6’de verilmiştir.



Şekil 2.6: Denge, ileri ve ters besleme durumunda p-n eklemnin enerji band diyagramı ve arınma bölgesindeki değişimin şematik gösterimi.

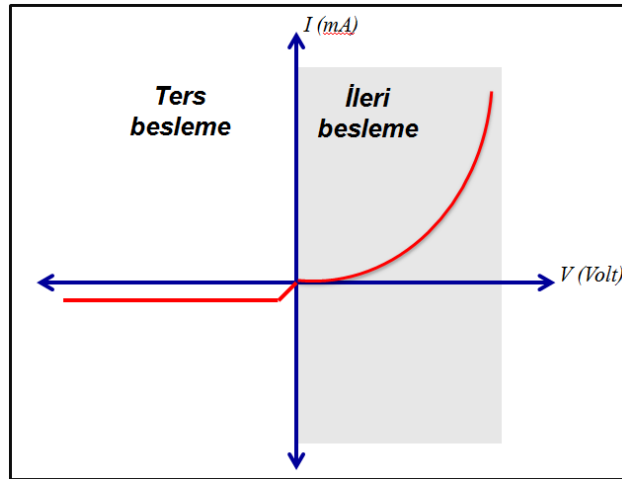
P-n eklemlerdeki akım gerilim karakteristiğini incelemek için akıma neden olan durumları incelemek gerekmektedir. İleri ya da ters besleme durumunda p-n kontaklarda gözlemlenen akım, potansiyel engelini aşan çoğunluk yük taşıyıcılarının oluşturduğu difüzyon akımı (i_{dif}) ve azınlık yük taşıyıcılarının oluşturduğu sürüklenme akımından (i_{drift}) meydana gelmektedir [4]- [10].

$$i_{top} = i_{dif} + i_{drift} \quad (2.9)$$

Buradan hareketle yük taşıyıcılarının zaman içindeki değişimini veren süreklilik denklemlerinin çözümü, p-n eklem akım-gerilim karakteristiğini ortaya çıkaracaktır. Buna göre

$$J = J_s \left(e^{qV/kT} - 1 \right) \quad (2.10)$$

dir. Burada j akım yoğunluğu, j_s doyum akımı, q elektriksel yük ve V uygulanan potansiyeldir. Bu ifadeden anlaşılacağı üzere doğru beslemede uygulanan gerilim arttıkça akımdaki artış üstel bir şekilde gerçekleşirken, ters besleme üstel fonksiyonun ifadesi çok küçük olacağından elde edilecek akım ancak doyum akımı olmaktadır [2]- [7]. İleri ve ters besleme durumunda p-n ekleminden geçen akımın uygulanan potansiyele göre değişimi Şekil 2.7’de verilmiştir.

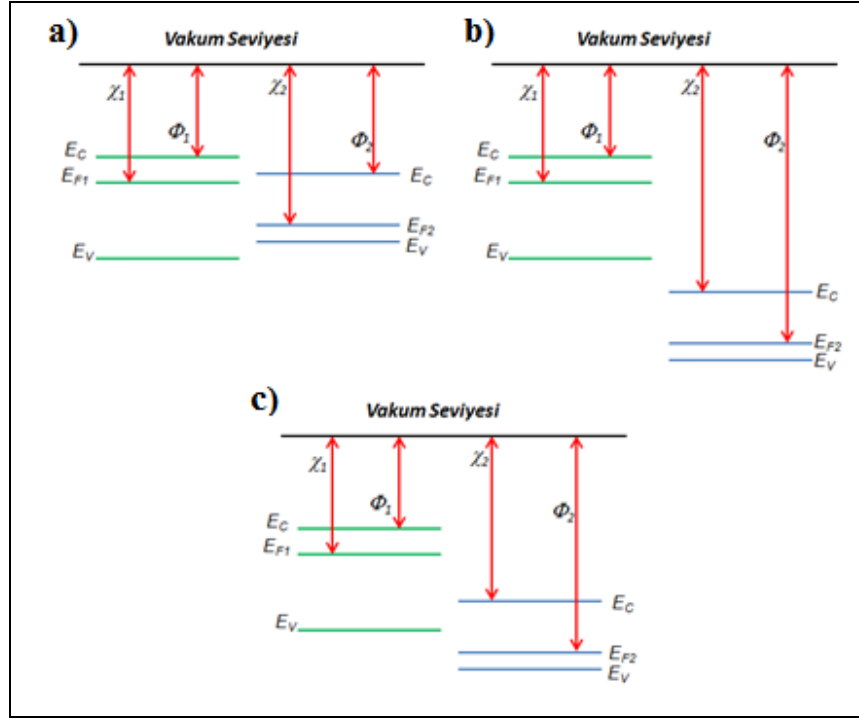


Şekil 2.7: İleri ve ters besleme durumunda bulunan p-n eklem akım-gerilim karakteristiği.

2.1.1.4. Heteroeklemler

Heteroeklemler, yukarıdaki bölümde bahsedilen p-n eklemlerden farklı olarak farklı kimyasal içeriğe sahip yarıiletkenlerin bir araya getirilmeleri ile elde edilmektedir. Heteroeklemler sadece p-n eklemler olmakla kalmayıp n-n,p-p eklemler şeklinde de üretilebilmektedirler. Farklı iki malzemeye sahip olduğundan bant yapılarında farklılık göstermektedir. İki farklı yarıiletkenin vakum seviyesine göre olan durumlarına göre doğrusal (*straddle*), kayma (*stagger*) ve kırık (*broken gap*)

olarak adlandırılan üç farklı durumda bulunabilmektedir. Bu üç farklı durumun şematik gösterimi Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Heteroeklemlerin şematik görünümü. a) Doğrusal, b) Kayma ve c) Kırık tip

Heteroeklemler hakkında oluşturan en belirgin kuram, Shockley’in homojen eklemlerde dipol ve ara yüzey etkilerini ihmal ederek oluşturduğu difüzyon modeline benzer şekilde Anderson tarafından oluşturulmuştur [11]. Tek tip (homojunction) p-n eklemlerden farklı olarak heteroeklemdeki her bir yarıiletkenin elektron alınganlığı (affinite) göz önüne alınması gerekmektedir. Elektron alınganlığı (χ) iletim bandında bulunan bir elektronu vakum seviyesine çıkarmak için gerekli olan enerjidir. Temas halindeki bir heteroeklemde gerçekleşen yük alış verişi ve band yapısında meydana gelen değişiklikleri incelemek için şekil 2.8a’yı göz önüne alalım. Temas haline getirilen yarıiletkenlerde fermi enerjileri eşitleninceye kadar yük alış verişleri devam etmektedir. Yük alış verişi bir sonucu olarak temas bölgesinde difüzyon potansiyeli meydana gelmektedir. Oluşan difüzyon potansiyeli,

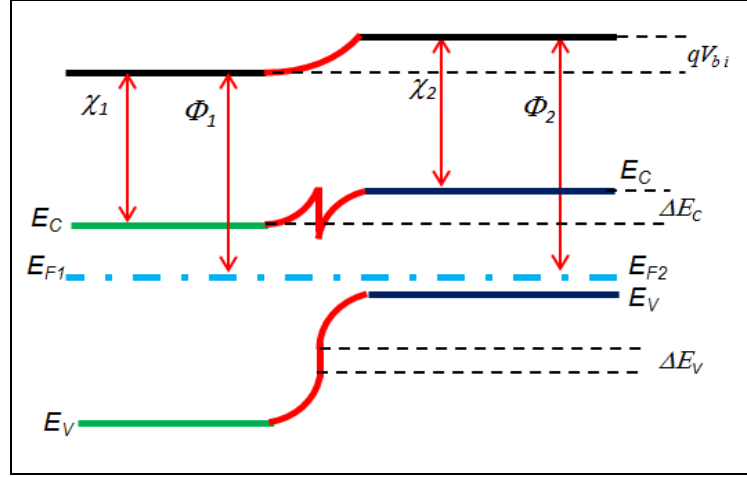
$$qV_d = \varphi_p - \varphi_n \quad (2.11)$$

dir. Burada q elektriksel yük, V_d difüzyon potansiyeli, φ_p , φ_n iş fonksiyonlarını göstermektedir. Aynı zamanda difüzyon potansiyeli vakum seviyesinin yer değiştirmesi olarak da tanımlanmaktadır. Yük alış verişi tamamlandığında temas bölgesinde yükten arındırılmış bölge meydana gelmektedir. Tek tip yarıiletken eklemden farklı olarak heteroeklemlerde elektron alınganlıklarının difüzyon potansiyeline dâhil edildiğinde enerji bantlarının değerlik ve iletim seviyeleri arasındaki fark,

$$\Delta E_c = \chi_p - \chi_n \quad (2.12)$$

$$\Delta E_v = E_{Gn} - E_{Gp} - \Delta E_c \quad (2.13)$$

tır. Burada ΔE_c ve ΔE_v sırasıyla iletim ve değerlik seviyeleri arasındaki fark, χ_p ve χ_n sırasıyla p ve n tipi yarıiletkenlerin alınganlıkları, E_{Gn} ve E_{Gp} ise sırasıyla n ve p tipi yarıiletkenlerin yasak bant genişliklerini göstermektedir. Enerji bantları arasındaki fark terimleri temas haline getirilen iki yarı iletkenin iletim ve değerlik bantları arasında meydana gelen kaymayı göstermektedirler. Bu farklılığın bir sonucu olarak yarıiletkenlerin temas bölgesinde n tipi kısımda arınma bölgesi oluşurken diğer kısımda elektronlarla zenginleşmiş bir bölge açığa çıkmaktadır [12]. Bir heteroeklemin enerji bant diyagramının şematik görünümü Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: Heteroeklemin enerji bant diyagramı.

2.2. Nanomalzemelerin Önemi ve Üretim Yöntemleri

Gündelik hayat makro boyut yerine mikro boyutta incelendiğinde evimizin, ofisimizin veya herhangi bir eşyamızın bir köşesinde nano ölçekte şaşırtıcı derecede güzelliğe sahip yapılara rastlamak mümkündür. Bu durumda gündelik hayatta insanların pek çoğu nanoteknoloji ile çalışıyor kabul etmek gerekirdi ki bu oldukça yanlış bir söylem olmaktadır. Nano teknoloji sadece üretilecek olan malzemelerin boyutlarının küçük hale getirilmesi ile kalmayıp madde içerisindeki kuantum mekaniksel etkileşimlerin baskın hale getirilerek maddelerin yeni fiziksel ve kimyasal özelliklerle kazandırılması durumudur. Bir örnek ile maddelerin yeni özellikler kazanması olayını açıklamak doğru bir yaklaşım olacaktır. Kullandığımız bir çok elektrikli ev aletlerinde (radyo, televizyon, su ısıtıcı, vb...) ve bu cihazlara elektriğin iletiminde bakır teller kullanılmaktadır. Kullanılan bakır tellerin kesit alanları ancak ve ancak birkaç mikro metre mertebesine kadar küçültülmektedirler. Bakır tellerin üzerine yabancı bir atom gelmesi, ışığa maruz kalması veya ısıtılması durumunda sadece yüzeydeki belirli bir bölgedeki (< 100 nm) elektrik yük yoğunluğu değişmesine rağmen geriye kalan alan diğerine kıyasla çok büyük olduğundan elektronların bakır tel boyunca hareketlerinde herhangi bir kısıtlama söz konusu olmamaktadır. Bunun aksine kullanılan bakır tel yüz nanometre veya daha altında bir kesit alanı ile üretilseydi dışarıdan gelen yabancı atom, ısı ve ışık gibi fiziksel ve kimyasal etkiler bakır tel üzerinde bir bölge oluşturarak elektron iletiminin durmasına, yavaşlamasına ya da hızlanmasına yol açabilmektedir.

Kuantum mekaniksel olayların maddeler üzerindeki etkilerinden dolayı nanoteknoloji, geçmiş on yılda ve gelecekte de en popüler konularından birisi olmaya devam edecektir [13].

Nanoteknolojinin ve bu teknolojinin ürünleri olan nano boyutlu malzemeler ve cihazlar sayesinde gündelik hayatta kullanılan çeşitli araç ve gereçlerin boyutlarının küçülmesi, ağırlıklarının azaltılması, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve verimliliklerinin artırılması sağlanmaktadır. Çeşitli nanoyapılar kullanılarak kıyafetlerimiz ile uyumlu olarak esneyebilen güneş pilleri, nanoüreteç, ışık yayan diyotlar gibi elektronik cihazların üretimine olanak sağlaması nanoteknolojinin insan hayatını ne kadar önemli ölçüde faydalara sahip olduğunu göstermektedir.

Nanoyapılar, ölçü ve yapısal özelliklerine bağlı olarak sıfır boyutlu (0B), bir boyutlu (1B), iki boyutlu (2B) nanoyapılar olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar. Boyutları birkaç nanometre mertebesinde olan kuantum noktaları 0B yapılarıdır. Nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler ve nanofiberler 1B nanoyapılara örnek gösterilirlerken nanoşeritler 2B nanoyapılara örnek olarak verilebilirler. Üretim tekniklerinin yanı sıra sentezlenmeleri esnasındaki sıcaklık, basınç, deneysel tekniğe bağlı olarak kullanılan kimyasal maddeler ve zaman gibi parametreler nanoyapıların kristal ve morfolojik özelliklerini belirleyen etmenlerdir. Çok çeşitli araştırma ve geliştirme çalışmalarının sonucunda nanoyapıların üretimi konusunda farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Üretim yöntemleri nanoyapıların elde edilme şekline bağlı olarak “aşağıdan yukarıya” (*Bottom-up*) ve “yukarıdan aşağıya” (*Top-down*) şeklinde iki farklı yaklaşımda üretilmektedirler [13].

2.2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı

Temel olarak büyük boyutlu yapılardan nanomalzemelerin elde edildiği bir yaklaşım yöntemidir. Bu yöntemde herhangi bir altlık üzerinde hazırlanan ince film katmanlarının aşındırma, kazıma veya bir kalıp yardımıyla desen elde edilmesidir [14]. Aşındırma veya kazıma işlemleri optik litografi işlemlerini temel alan bir yaklaşım izlemektedir. Litografi, optik pozlama ve kimyasal aşındırma işlemlerinin sırası ile gerçekleştirilerek bir yüzey üzerinde kullanıma özel desenlerin elde edilmesi yöntemidir. Optik pozlama, oluşturulmak istenen desenin yüzeye aktarılmasında kullanılırken kimyasal aşındırma ise elde edilmek istenen desene göre

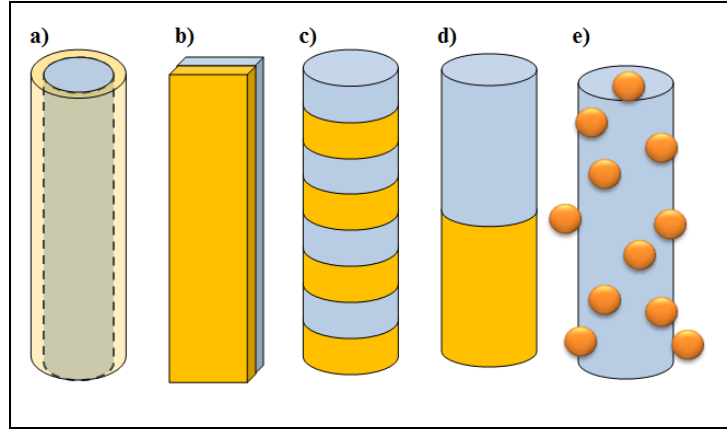
yüzeyin aşındırılması işlemidir. Nano ölçekte litografi yapabilmek için optik pozlama için kullanılan ışık yerine daha küçük boyutlu ışığın kullanılması gerekmektedir. Bunun yanı sıra yüksek enerjili parçacıklar yüzeye gönderilerek istenen desen elde edilebilmektedir. Bu işlemler genel olarak nanolitografi olarak adlandırılmaktadır. Kalıp yardımcı yaklaşım üretilecek olan malzemenin sertlik derecesine göre iki farklı yolla üretildikleri yapılan literatür çalışmalarında görülmüştür [13]. Nanoyapı şeklinde üretilmek istenen malzeme bir kalıp üzerine kaplandıktan sonra ayırma işlemi ile yüzeyden ayrılır. Sonuç olarak yüzeyi nano desenlerden oluşan bir malzeme elde edilmektedir. Diğer yaklaşımda ise, altlığa kaplanan maddenin üzerine nanodesenlerden oluşan kalıp malzemesi yerleştirilir. Daha sonra kalıp ile altlık malzemesi sıkıştırılarak maddenin kalıbın şeklini alması sağlanmaktadır [14].

2.2.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı

Atom, molekül, iyon veya polimer zincirlerinin gibi küçük ölçekli parçacıkların çeşitli üretim yöntemleri veya koşulları altında bir araya getirilerek 0B, 1B veya 2B nanoyapıların oluşturulması yaklaşımıdır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı diğer yaklaşım yöntemine kıyasla daha ucuz ve kolay üretim yöntemlerini içermesinden nanoüretim konusunda yapılan çalışmaların büyük bir bölümü bu alanda gerçekleşmektedir. Buhar biriktirme ve çözelti yardımcı büyütme olmak üzere iki genel başlık altında yazılabilmektedir. Buhar biriktirme yönteminde, nanoyapı formunda oluşturulmak istenen madde katı, sıvı, gaz ve plazma hallerinde iken bir sıcaklık ya da yüksek enerjili parçacıklar ile çarptırılarak başka bir yüzey üzerinde gönderilmesi ilkesine dayanmaktadır [15]. Çözelti esaslı büyütme işlemi, elektriksel kuvvetler, yer çekim kuvveti veya basınç gibi fiziksel olaylardan faydalanan sulu ya da sıvı çözelti içerisindeki kimyasal tuzların bir araya gelerek düzgün bir yapı oluşturması ilkesine dayanmaktadır. Fiziksel kuvvetlere ve üretim işlemi esnasında kullanılan kaynaklara göre üretim yöntemlerinin isimleri farklılık göstermektedir [16].

2.3. Heteroyapılar, Önemi ve Uygulama Alanları

Heteroyapılar iki ya da daha fazla maddenin uygun üretim yöntemleri ile bir araya getirilmeleriyle farklı fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin görülebildiği yapılar olmak üzere kısaca özetlenebilmektedir. Heteroyapılar, katmanlı büyütme, moleküler ışın demeti ve fiziksel buhar depolama gibi yüksek maliyetli yöntemlerin yanı sıra ısı buharlaştırma, kimyasal buhar depolama, kimyasal banyo gibi düşük maliyetli sistemlerle üretilmeleri mümkün olabilmektedir [17]. Heteroyapılar, yığın, kalın ve ince film şeklinde üretilmelerinin yanı sıra nano boyutta üretilebilmektedirler. Diğer yapı formlarına göre daha üstün fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyen nanoyapı esaslı heteroyapıların kullanımı yoğun bir şekilde tercih edilmektedir. Nanoboyutlu malzemeler esaslı heteroyapıların şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmiştir [18].



Şekil 2.10: Nanoheteroyapıların şematik görünümü. a) çekirdek-kabuk, b) katmanlı şerit yapı, c) birden çok katman, d) katmanlı yapı ve e) dekorasyon

Metal, yarıiletken, yalıtkan, organik ve polimer esaslı malzemelerin farklı kombinasyonlarının bir araya getirilmeleriyle elde edilen heteroyapılar, sıcaklık ve basınç gibi fiziksel değerlerin tespiti ve kontrol edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca insan yaşamını çeşitli zorunlulukları ve bağımlılıklarını kaldırmayı hedef alan teknoloji, yarıiletken bilimi ve bunun bir ürünü olan yarıiletken cihazlar kullanarak önemli kilometre taşlarına erişmiştir. Teknolojik ilerlemeler, oda büyüklüğündeki bilgisayarlardan cebimize sığabilen türlerine erişebilmemize olanak vermiştir. Yarıiletken cihazlardaki temel çalışma prensibi akımın kontrolü üzerine olmaktadır. En temel yarıiletken ürünlerden en karmaşık türlerine kadar olan yarıiletken cihazlar, farklı akım geçirebilme yeteneğine sahip malzemelerin bir araya getirilmesi ile

ortaya çıkmaktadır. Verimliliğin ve kullanım amacını çeşitlendirmek için yarıiletken lazer diyotlar, güneş pilleri ve ışık yayan diyotlarda özdeş yapıların yerine heteroyapılar tercih edilmektedir [19]. Örnek olarak Chen ve arkadaşları, silikon esaslı elektronik cihazlardaki temel kısıtlamaları ortadan kaldırmak için yukarıdan aşağıya yöntemini kullanarak silikon altlık üzerine büyütülen InGaAs nanoyapısına kabuk şeklinde GaAs kaplayarak yarıiletken lazer diyot üretmişlerdir. Çalışmanın temel hedefi, boyutların küçülmesini sağlayarak elektronik devreler ile fotonik cihazlar arasında meydana gelen uyumsuzluğu gidermektir [20]. Öte yandan Tang ve arkadaşları, p tipi AlGaN nanotelin ile n tipi ZnO nanoçubuğun bir araya getirerek oluşturdukları heteroyapısını üreterek elektro-ışıldanım ve morötesi ışık yayılım özelliklerine sahip ışık yayan diyot (LED) elde etmişlerdir. Işık yayan diyotlardaki heteroyapılarının kullanılmasındaki temel sebep daha yüksek ışık veriminin elde edilmesi ile birlikte renk çeşitliliğinin artırılmasıdır [21].

Enerji ihtiyacının karşılanmasında kullanılmakta olan güneş pillerinin büyük bir bölümü silikon tabanlı ürünlerden oluşmaktadır. Üretilen yarıiletken cihazın güneş pili olarak çalışabilmesi için temel olarak, üzerine ışık düşürüldüğünde p-n ekleme oluşmuş yük taşıyıcılarının elektronik devreyi tamamlaması ile oluşmaktadır. Silikon tabanlı ürünlerde p-n eklemesinin üretilmesi yüksek üretim maliyetlerini ve deneysel zorlukları beraberinde getirmektedir [22]. Kristal yapılarından kaynaklanan kırılma özelliklerinde dolayı silikon tabanlı veya inorganik malzemelerin kullanımı güneş pillerini geometrik açıdan kısıtlamaktadır. Bir başka deyişle bu tür güneş pilleri belirli yerel alanlarda kullanımı mümkün olmaktadır. Oysaki bu alandaki temel hedef belirli kısıtlamalara takılmadan yüksek ve yenilebilir enerji kaynağı olan güneşten azami şekilde faydalanabilmektir. Bu kapsamda düşük maliyetli, kolay üretilen ve esnek güneş pillerinin üretimi konusunda yoğun bir şekilde araştırmalar yürütülmektedir [23]. Polimer/metal-oksit gibi organik-inorganik heteroyapıların yanı sıra organik-organik esaslı esnek güneş pillerinin, düşük maliyetli malzeme ve üretim yöntemleri hakkında çeşitli çalışmalar sunulmuştur [24], [25].

2.4. Gaz Sensörleri

Nefes alıp verdiğimiz atmosfer hayatımızın devamını olumlu ya da olumsuz şekilde etkileyebilen pek çok kimyasal gaz türlerini ihtiva etmektedir. Hayatımızın

daha kaliteli olabilmesi için nefes alıp verdiğimiz atmosferde bulunan zararlı gaz türlerinin belir seviyelerde olması gerekmektedir. Tablo 2.1’de gaz türleri ve olması gereken konsantrasyonlar verilmiştir [25].

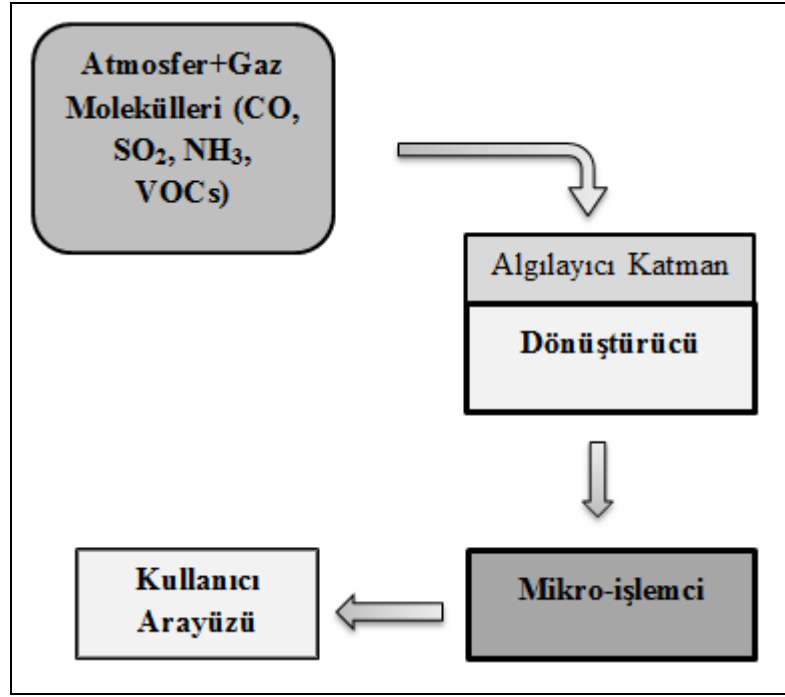
Tablo 2.1: Atmosferde bulunabilen gazlar ve sınır değerleri.

Gazlar	Atmosferde bulunması gereken konsantrasyon (ppm)
CH ₄ , C ₃ H ₈ , ...Doğal Gaz	800-10000
H ₂	100-1000
CO	100-1000
Nem (H ₂ O)	1000-100000
H ₂ S	0.1-100
NH ₃	1-500
(CH ₃) ₃ N	10-200
CH ₃ SH	0.1-10
Alkoller	1-1000
Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)	1-10
SO ₂	0.1-10
NO ₂	0.1-10
CO ₂	100-10000
O ₃	0.1-10

Gaz sensörleri yalnızca atmosferde bulunan gazların tespit edilmesinde kullanılmakla kalmayıp aynı zamanda üretim işlemlerinde ortaya çıkabilecek gazların, patlayıcıların, hastalıkların tespiti gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Sensörler olmadan sanayi alanındaki ilerlemeler, çevresel analizler ve insan yaşam kalitesinin artırılması mümkün değildir.

Ortamdaki fiziksel veya kimyasal olayları renk, sıcaklık, ışık, elektrik, manyetik gibi gözlemlenebilir fiziksel büyüklüklere çevirebilen cihaza sensör denilmektedir [27]. Gaz sensörü, ortamda bulunan gaz türlerini algılayarak yukarıda bahsedilen büyüklüklere çevirebilen cihazlardır. Bir gaz sensörü temel olarak gaz türlerini algılayan kısım ve tanımlanan gazları ölçülebilir büyüklüklere çevirebilen dönüştürücü (*transducer*) kısmı ile iki parçadan oluşmaktadır. Organik bileşikler,

polimerler, metaller, yarı iletkenler, yarı iletken metal oksit gibi malzemeler gazların algılanması için kullanılabilir [28], [29]. Yarı iletken metal oksitler kolay üretilir, ucuz ve ortam koşullarına dayanıklı olmaları bu alanda yoğun bir şekilde kullanılmalarını sebep olmaktadır [30]. Şekil 2.11 de bir gaz sensörünün temel parçaları ve şematik çalışma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 2.11: Gaz sensörlerinin temel bileşenlerinin şematik görünümü.

Bu örnekte sensör kimyasal sinyalleri bir dönüştürücü (*transducer*) aracılığı ile elektriksel sinyallere çevrilmesi ile mikroişlemci aracılığı ile kullanıcı ara yüzüne aktarılır. Kullanıcı ara yüzeyi isteğe bağlı olarak kapalı devre olarak gerekli olan sistemlerin (yangın söndürme sistemleri, hava kalitesinin azalması durumunda havalandırma sistemlerinin çalıştırılması, vb...) çalıştırılmasına imkân sağlarken kimi zaman çeşitli uyarı yöntemleri (ses, ışık, vb...) ile kullanıcılara bilgi vermektedir. Gaz sensörlerinin insan yaşam kalitesi ile doğrudan bağlantılı olmasından dolayı geliştirilmeleri gerekmektedir. Araştırmacılar duyarlılık, seçicilik ve dayanıklılık gibi sensörlerinin performansını artırabilmek için farklı algılayıcı tabakalar, katalizör, yüzey modifikasyonu, çoklu sensör dizileri, veri işleme teknikleri, üretim teknikleri ve nanoteknoloji gibi farklı yöntemleri araştırmaktadırlar [31]- [35]. Bunun yanı sıra araştırmacılar kimyasal sinyalleri elektriksel, optiksel gibi

fiziksel büyüklüklere çeviren dönüştürücülerin üretimi konusunda da yoğun bir şekilde çalışarak, elektrokimyasal, konduktometrik (*chemiresistive*), kütle spektroskopisi, optik ve akustik dönüştürücüler olmak üzere farklı yaklaşımlar konusunda da çalışmalara devam etmektedirler [36].

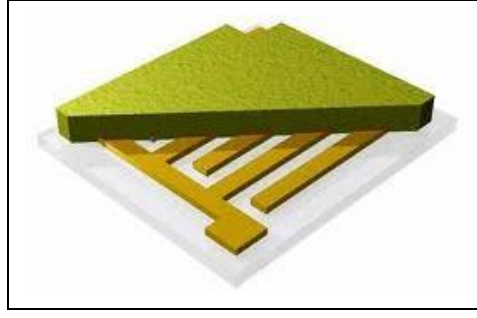
2.4.1. Gaz Sensör Tipleri

Gazları nicel ve nitel olarak algılayabilmek için çok sayıda yöntem ve teknolojinin kullanıldığı farklı tipte sensörler bulunmaktadır. Tüm bu yöntemler, sensörlerin üretim maliyetlerini azaltırken, devamlılığını ve çözünürlüğünü artırmayı hedeflemektedir. Bu yöntem ve teknolojiler seçilirken sıcaklık, nem, darbe ve titreşim gibi dışarıdan gelebilecek olumsuz etkenler göz önüne alınması gerekmektedir. Gaz sensörleri öncelikle kullanılan dönüştürücü tipine bağlı olarak sınıflandırılmaktadırlar. Dönüştürücüler genel olarak iletkenlik, akustik ve optik esaslara dayandırılmak suretiyle üç ana kolda incelenebilmektedirler [37].

2.4.1.1. İletkenlik Esaslı Gaz Sensörleri

2.4.1.1.1. İletkenlik Esaslı (Conductometric) Gaz Sensörleri

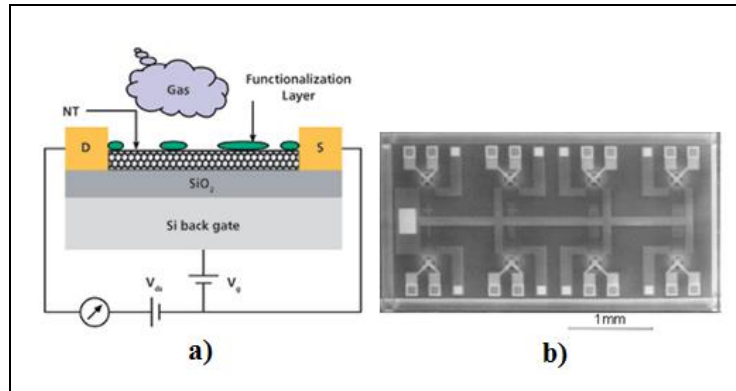
İletkenlik esaslı gaz sensörleri en sık karşılaşılan ve ticarileştirilmeye en uygun olan türlerdir. Kalın ve ince filmler, nano- ve döküm malzemeler algılayıcı katman olarak seçilebilmektedirler. Algılayıcı malzemenin gaz ile etkileşmesinden sonra elektriksel direnç veya akımındaki değişim iletkenlik esaslı gaz sensörleri için sensör sinyali olarak değerlendirilmektedir. Sensör sinyalinin okunabilmesi için algılayıcı katmanın alt ya da üst kısmına çeşitli konumlarda (yüzey üzerinde paralel konumda, sandviç yapıda, vb...) metal elektrot kullanılmaktadır. Metal elektrotların yüzey üzerindeki şekil ve sayısı gibi özellikleri uygulamaya göre değişiklik göstermektedir. Şekil 2.12’de iletkenlik esaslı gaz sensörünün şematik gösterimi verilmiştir [37].



Şekil 2.12: İletkenlik esaslı gaz sensörünün şematik gösterimi.

2.4.1.1.2. Kimyasal Alan Etkili Transistör (ChemFET)

Temel olarak alan etkili tranzistörlerin (*FET*) çalışma prensibinden faydalanılmaktadır. Öncelikle alan etkili tranzistörde bulunan kaynak (*Source*) ve kanal (*Drain*) elektrotları arasına algılayıcı katman kaplanmaktadır. Kaynak ile kanal elektrotları sabit potansiyel altında tutulurken kapı (*Gate*) potansiyeli sensör sinyali olarak gözlenmektedir. Algılayıcı katmanın etkileşime geçmesi ile birlikte kapı potansiyeli değişime uğrayarak sensör sinyalini üretmektedir. ChemFET tipi gaz sensörlerinin en büyük avantajı Si tabanlı elektronik cihazlar şeklinde üretilebilir olmalarından dolayı küçük hacimlerde üretime olanak vermektedir. Boyutlarının indirgenmesi ile birlikte belirli bir konumda birden fazla sensör üretimi kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Sonuç olarak gaz sensörlerinin gelişmiş bir ürünü olan elektronik burun üretimi için gerekli olan sensör dizilerinin üretimine imkân sağlamaktadır. Şekil 2.13a'da ChemFET yapısının şematik görünümü ve Şekil.2.13b'de Si altlık üzerindeki sensör dizilerinin görüntüsü verilmiştir [38].



Şekil 2.13: Şematik ve fotografik sensör görüntüleri. a) şematik gösterimi ve b) Si altlık üzerindeki sensör dizileri.

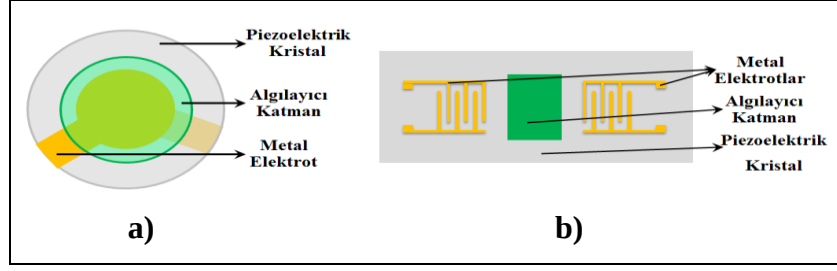
Şekil 2.13b'deki ölçek 1 mm boyutundadır. ChemFET tipi sensörlerin kullanılması ile birlikte yaklaşık 8 mm²'lik bir alan içerisinde 8 adet sensör yerleştirilmiştir.

2.4.1.1.3. Potansiyometrik Gaz Sensörleri

Elektrokimyasal bir hücre içerisindeki çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında gaz moleküllerinin sebep olduğu potansiyel farkındaki değişimi prensip alan bir gaz sensör türüdür. Genellikle egzoz gazlarının ve hava kirliliğine yol açan gazların tespitinde kullanılmaktadır [37].

2.4.1.2. Akustik Gaz Sensörleri

Akustik tipi gaz sensörlerindeki kütleye duyarlı gaz sensörleri olarak bilinmektedirler. Akustik gaz sensörlerinde piezoelektrik malzemeler kullanılmaktadır. Piezoelektrik kristal, periyodik bir elektriksel potansiyele maruz bırakılarak belirli bir frekansa sahip titreşim hareketi yapması sağlanmaktadır. Titreşim hareketi yapan piezoelektrik malzemenin frekansı gaz moleküllerinin yüzeye tutunması ile değişmektedir. İlk frekans ile son frekans arasındaki fark sensör sinyali olarak değerlendirilmektedir. Akustik gaz sensörlerinin en bilinen örnekleri kuartz kristal mikro titreşici (QCM) ve yüzey akustik dalga (SAW)'dır. Piezoelektrik malzemenin titreşim frekansı ve titreşim modu kullanılan malzemenin kristal yapısına sıkı sıkıya bağlıdır [38]- [41]. Piezoelektrik malzemelerin gazlara karşı olan duyarlılıklarının ve seçiciliklerinin artırılması için yüzeyleri çeşitli maddeler ile fonksiyonel hale getirilmektedir [39]- [42]. QCM ve SAW tipi akustik sensörlerin şematik gösterimi Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.14: Akustik gaz sensörlerinin şematik gösterimi. a) QCM ve b) SAW tipi.

2.4.1.3. Optik Gaz Sensörleri

Belirli bir hacim içerisine yerleştirilen gaz örneği üzerine dalga boyu ve şiddeti bilinen ışık gönderilir. Işık hacim içerisinde bulunan gaz molekülleriyle etkileşerek saçılmalara uğrayarak şiddeti azalmaktadır. İlk şiddet ile son şiddet arasındaki fark ve dalga boyunda gözlemlenen fark sensör sinyali olarak nitelendirilmektedir. Optik sensörlerinin en önemli özelliği her bir kesin bir şekilde belirlenebilmesine olanak sağlamaktadır. Öte yandan optik sensörlerin zayıf oldukları kısım boyutlarının indirgenememesi ve maliyetlerinin yüksek olmasıdır [37].

2.4.2. Gaz Sensör Parametreleri

Algılayıcı katman ve dönüştürücüden oluşan bir yapının gaz sensörü olarak uygulamada kullanılabilmesi ve verimliliğinin incelenmesi adına bir takım parametreler tanımlanmıştır. Yapılan tanımlamalar dönüştürücüden gelen sinyalin şiddeti, cevap süresi ve kararlılığı gibi karakteristik özelliklerin ortaya çıkarılmasını sağlamaktadır [37], [43].

2.4.2.1. Duyarlılık (Sensitivity)

Duyarlılık, gaz ile etkileşen sensörün başlangıç ve bitiş sinyalleri arasındaki fark olarak nitelendirilmektedir. İletkenlik esaslı gaz sensörlerinde bu durum atmosfer veya bilinen herhangi bir ortamda bulunan sensörün iletkenliği (veya direnç) ile gaz verilmesi ile birlikte erişebildiği en yüksek değer (ya da en düşük değer) arasındaki farktır. Duyarlılık terimi sensör sinyalinin ilk durumu ile son durumu arasındaki fark ile doğru orantılıdır. Sensör üretiminde gaza karşı gösterilen

tepkinin (sensör sinyali) yüksek olması istenen en uygun durum olmaktadır. Duyarlılık sensör yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşime bağlı olarak iki farklı şekilde hesaplanmaktadır. Sensör sinyalinin gaz ortamında artış göstermesi durumunda;

$$S = \frac{R_{Hava}}{R_{Gaz}} \quad (2.14)$$

Azalması durumunda ise;

$$S = \frac{R_{Gaz}}{R_{Hava}} \quad (2.15)$$

Burada S duyarlılık, R_{Hava} sensör sinyalinin hava veya herhangi bir ortam içerisindeki değeri, R_{Gaz} sensör sinyalinin gaz ile etkileşime geçmesi ile oluşan sensör sinyalidir. Yüzdelik oran cinsinden sensör sinyalindeki değişimini veren matematiksel ifade aşağıdaki gibidir;

$$S(\%) = \left(\frac{R_{Hava} - R_{Gaz}}{R_{Hava}} \right) \times 100 \quad (2.16)$$

2.4.2.2. Seçicilik (Selectivity)

Gaz sensörünün test edilmek istenen gaza karşı göstermiş olduğu duyarlılığın ortam içerisinde bulunabilecek diğer gazlara karşı göstermiş olduğu duyarlılığa olan oranına seçicilik terimi denilmektedir. Seçicilik terimi, ortam içerisinde bulunan gazların ayırt edilebilme ölçüsüdür. Üretilen bir sensörün yalnızca bir gaza karşı tepki vermesi ya da başka bir ifade ile sinyal üretmesi istenen en uygun durumdur.

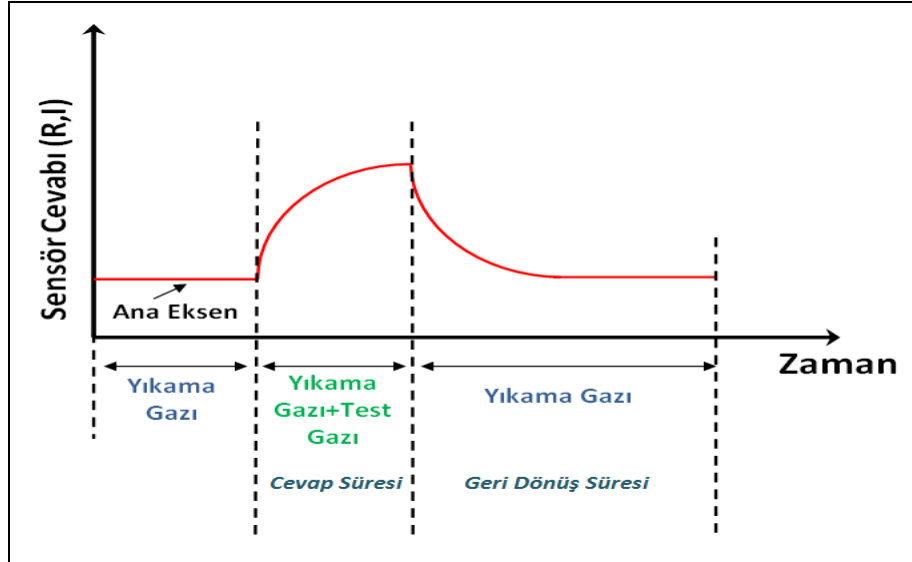
2.4.2.3. Dayanıklılık

Sıcaklık, basınç, nem, titreşim, korozyon ve benzeri ortam koşullarından etkilenmeyerek kararlı yapısını ve ürettiği sinyallerde sapma oluşturmaması durumu olarak tanımlanmaktadır.

2.4.2.4. Cevap ve Geri Dönüş Süresi

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

Sensörün bulunduğu ortamdaki test gazının kesilmesi ile birlikte değişim gösteren sensör sinyalinin başlangıç konumuna diğer ifade ile ana eksene erişmesi için gereken süredir. Cevap süresinde olduğu gibi geri dönüş süresi için zaman kaybını engellemek için özel zaman dilimi belirlenmiştir. $t_{10\%}$, yıkama ya da sensör yüzeyinin gaz moleküllerinden arındırılması sırasında sensör sinyalinin başlangıç durumuna (test gazı verilmeden önceki durum, ana eksen) göre %10'luk farkın gözlemlenmesi için gereken zaman dilimidir. Test edilen bir sensörden elde edilen sinyalin şematik gösterimi şekil 15'de verilmiştir.



Şekil 2.15: Sensör sinyali ve sinyal tanımlamalarının şematik gösterimi.

2.5. Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri

1960'lı yıllarda ilk defa kalay oksit (SnO_2)'nin kullanımı ile başlayan yarıiletken metal oksit gaz sensörleri hakkındaki çalışmalar ve ticari uygulamalar günümüze kadar hızlı bir şekilde artarak gelmiştir [44]. Yarı iletken metal oksitler içerisinde SnO_2 , çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2) ve tungsten oksit (WO_3) araştırmacılar tarafından en sık tercih edilen türleridir. Yarıiletken metal oksit esaslı gaz sensörlerinin yüksek duyarlılıkla egzoz, su buharı ve amonyak gibi çeşitli gazları yüksek duyarlılıkla algılayabilmektedir [45]. Titreşim, darbe, ısı gibi olumsuz etmenlere dayanıklı olmaları, kararlı yapıda olmaları ve üretim maliyetlerinin düşük olmasından dolayı kısa sürede ticari ürün haline getirilmişlerdir. Günümüzde kullanılan gaz sensörlerinin pek çoğu yarı iletken metal oksitlerden yapılmaktadır. Yarıiletken metal oksit malzeme esaslı gaz sensörlerinin çalışma mekanizması, yüzeyde bulunan iyonik oksijen ile algılanmak istenen gazın kimyasal reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Yüzeyde bulunan oksijen iyonlarına bağlı olarak metal oksit gaz sensörleri genellikle yüksek sıcaklıkta çalıştırılmaktadırlar. Yüksek sıcaklığın yanı sıra birden çok gaza karşı duyarlı olmaları seçicilik gibi önemli bir sensör özelliğini zayıflatmaktadır. Bu sorunlar katkılama, metal oksit yüzeyinin katalitik malzeme ile iyileştirilmesi ve nanoyapıların kullanımı gibi farklı yöntemlerle giderilmeye çalışılmaktadır [46].

2.5.1. Nanoyapılı Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri

Gaz sensörü uygulamalarında, 1 ila 100 nm arasında boyutlara sahip nanoyapılı malzemelerin uygulamaları ve bu malzemeler üzerindeki ilgi sağladıkları fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı her geçen gün artmaktadır. Nanoyapılı malzemeler sahip oldukları boyutlarına göre sınıflandırılmaktadırlar. 0 boyutlu (0B) nanoyapılara kuantum noktalar, bir boyutlu (1B) nanoyapılara nanoteller, nanotüpler, iki boyutlu (2B) nanoyapılara ince filmler örnek gösterilebilirler. Bir boyutlu nanoyapılar- teller, tüpler, çubuklar ve fiberler-sahip oldukları yüksek yüzey hacim oranından ötürü gaz sensör çalışmalarının yanı sıra diğer uygulama ve araştırma alanlarının en gözde konuları arasında yer almaktadırlar [46]. Nano malzemelerin eşsiz özelliklerinin yanı sıra bu malzemelerin istenilen ölçülerde, kristal yapısında, yöneliminde ve

morfolojisinde üretebilmek araştırmacıların üzerinde hassasiyetle durdukları noktadır. Bu sebeple nanoteknoloji alanında en önemli konu nanomalzemelerin üretim süreçleri olmaktadır. Gaz sensörü uygulamalarında yüzey alanının büyüklüğü sensörün performansını arttıracığından bir boyutlu nanomalzemeler bu alanda çok fazla çalışmaya konu olmuşlardır. Örneğin bir boyutlu ZnO nanotel, nanoşerit ve nanoçubuklar sıklıkla tercih edilmektedir. ZnO nanoçubuklar ortamda bulunabilecek H₂ ve çeşitli gazlara karşı algılama özellikleri test edilmiştir.[47]. Bu iki metal oksidin yanı sıra yoğun bir şekilde çalışılan diğer bir metal oksit ise TiO₂'dir. Şennik ve ark H₂ gazını algılama özelliklerini incelemek için TiO₂ nanotüpleri anodik oksitleme yöntemi sentezlemişlerdir [48]. Nanoyapılı metal oksit malzemeler kullanılarak yapılan gaz sensörleri ve sensör özellikleri hakkındaki çalışmalar tablo 2.2'de verilmiştir [49].

Tablo 2.2: Nanoyapılı metal oksit gaz sensörleri ve sensör özellikleri.

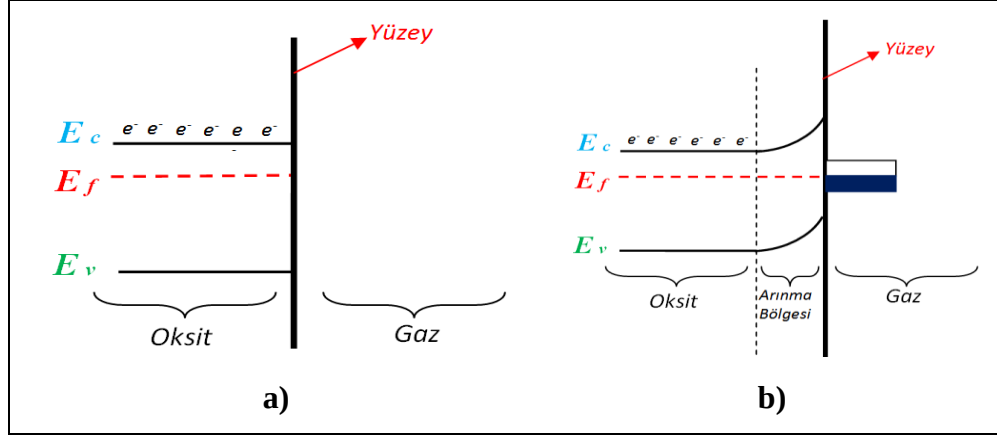
Metal Oksit	Test Gazı	Algılama Sınırı (Sıcaklık)	Duyarlılık (Konsantrasyon)	Cevap Süresi
SnO ₂	NO ₂	2 ppm (25 °C)	7 (100 ppm)	1 dk
	H ₂	1 ppm (200°C)	4 (1 ppm)	50s
	CO	100 ppm (25°C)	15 (500 ppm)	10 dk
	H ₂ S	1 ppm (150°C)	6 x 10 ⁶ (50 ppm)	10 s
In ₂ O ₃	NO ₂	0.5 ppm (25°C)	1x10 ⁶ (100 ppm)	5 s
	H ₂ S	1 ppm (25°C)	1 (20 ppm)	48 s
ZnO	H ₂	200 ppm (25°C)	0.04 (200 ppm)	30s
	CO	50 ppm (275°C)	3200 (400 ppm)	50 dk
WO ₃	H ₂	100 ppm (25°C)	22 (1000 ppm)	40 s
CeO ₂	CO	10 ppm (25°C)	2 (200 ppm)	10 s
Ga ₂ O ₃	O ₂	50 ppm (25°C)	20 (50 ppm)	1s

2.5.2. Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması

1962 yılında Seiyama yarıiletken metal oksit gaz sensörlerinin çalışma prensibini açıklamıştır [44]. Yarıiletken metal oksit malzemelerdeki gaz algılama mekanizması, metal oksit yüzeyi ile gaz türleri arasında gerçekleşen reaksiyona bağlıdır. Reaksiyon, ortamdaki gaz molekülleri ile oksit yüzeyine kimyasal olarak tutunmuş oksijen ile reaksiyona girerek gerçekleşen yük alış verişinden oluşmaktadır. Metal oksit yüzeyinde kimyasal tutunmuş oksijenler 100°C'nin altında O_2^- , genellikle yarı iletken metal oksit esaslı gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı olan 100°C ile 300°C arasında O^- , 300°C ve üzerinde O^{2-} türlerinde bulunmaktadır [50]. Yüzeye tutunan oksijen iyonları yüzey tuzak seviyeleri olarak metal oksit yüzeyinde görev almaktadırlar. Yüzeye tutunan oksijen atomları tutunma işlemi sırasında metal oksidin sahip olduğu e^- 'leri alarak metal oksidin yüzey kısmında e^- 'lerden arındırılmış bir bölgenin oluşumuna sebep olmaktadır. Yükten arındırma işlemi metal oksit ile oksijen iyonlarının fermi enerji (E_F) seviyeleri eşitleninceye kadar devam etmektedir. Fermi seviyeleri eşitlenmesi sırasında yarı iletken metal oksidin bant yapısında bükülme meydana gelmektedir. Yükten arındırılmış olan bu bölgenin genişliğine “Debye Uzunluğu” denilmektedir. Debye uzunluğu metal oksit malzemenin geometrik yapısına ve ortamda bulunan gaz konsantrasyonlarına sıkı bir şekilde bağlıdır. Debye uzunluğu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [50].

$$L_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 n_d}} \quad (2.17)$$

Burada k_B boltzman sabiti, ϵ : dielektrik sabiti, ϵ_0 boşluğun elektriksel geçirgenliği, T çalışma sıcaklığı, e elektronun yükü, n_d taşıyıcı konsantrasyonudur. Bant yapısında gerçekleşen bükülme şekil 2.16'da şematik olarak gösterilmiştir.

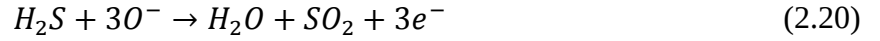
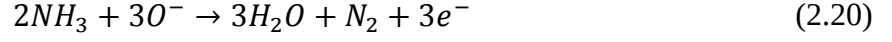


Şekil 2.16: Metal oksidin bant yapısı. a) atmosfer ortamındaki ve b) gaz ortamındaki durumu.

Bilindiği üzere yarıiletken metal oksit malzemeler, yük taşıyıcılarına göre n-tipi ya da p-tipi yarıiletken olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yük taşıyıcılarındaki farklılık katkılama ya da doğal kusurlardan kaynaklanmaktadır. Yarı iletken metal oksit malzemelerde sensör sinyalinin davranış biçimi yük taşıyıcılarına ve test gazının oksitleyici (elektron alan) veya indirgeyici (elektron veren) bir gaz olmasına bağlıdır [26]. P-tipi bir yarıiletkende yük taşıyıcıları boşluklardır ve elektriksel direnci hava ortamında oksidin kristal yapısında negatif yüklenerek soğurulmuş oksijenlerin çıkmasına sebep olmasından dolayı düşüktür. Ayrıca elektriksel iletkenlik azalırken metal oksit malzemenin debye uzunluğu genişlerken elektronların bulunabileceği alan daralmaktadır. İndirgeyici gazların p tipi yarı iletkenle etkileşmesi sonucunda oksit tabakasındaki e^- konsantrasyonu artmaktadır. Bu durumda p-tipi yarıiletkenin yük taşıyıcıları olan boşluklar ile e^- lar etkileşerek yük taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasına ve direncinin artmasına neden olmaktadır. N-tipi yarı iletkenlerdeki algılama mekanizması yük taşıyıcıları e^- lar olduğundan tam tersi şekilde gözlenmektedir P-tipi yarı iletken metal oksitlere örnek olarak Fe_2O_3 , Co_3O_4 ve CuO gösterilirken n-tipi metal oksitler ise ZnO , SnO_2 ve TiO_2 en bilinen örnekleridir [51], [52].

İndirgeyici ya da oksitleyici gaz türlerinin metal oksit malzemenin yüzeyinde bulunan oksijen iyonları etkileşime girmeleri ile oluşan kimyasal tepkimeler aşağıda verilmiştir.

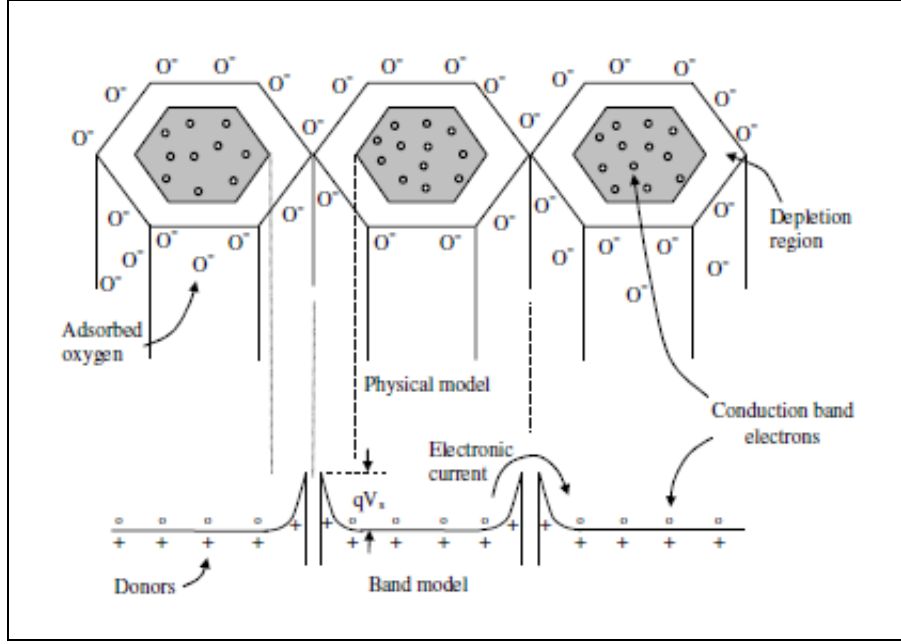
i) İndirgeyici gazlar;



ii) Oksitleyici gazlar;



Metal oksit esaslı gaz sensörleri algılayıcı tabakanın morfolojisine, tanecik boyutuna ve yüzey-hacim oranına sıkı bir şekilde bağlıdır. Tanecik boyutun küçülmesi ile oksit tabakasındaki uzay yükü bölge sayısının artmasının yanı sıra oksit tabakası ile etkileşebilecek gaz molekülü sayısının artmasına imkân sağlamaktadır [50]. Oksijen moleküllerinin yarıiletken metal oksit nanoçubuk yüzeyine tutunması ile oluşan arınma bölgesinin ve her bir nanoçubuk içinde oluşan arınma bölgelerinin şematik durumu şekil 2.17’de verilmiştir [37].



Şekil 2.17: Nanoçubuk içerisindeki arınma bölgeleri ve bant bükülmesi.

2.5.3. Yarıiletken Metal Oksitlerin Seçimi

Katı hal gaz sensörlerinin, gaz molekülleri ile olan etkileşimlerinin tersinir bir sürece sahip olduğu pek çok bilimsel çalışmada ortaya konulmuştur [51], [52]. Fiziksel, kimyasal ya da yapısal özellikleri bakımından maddelerin gaz sensörlerinde kullanılmasında herhangi bir sınırlama bulunmamaktadır. Geçmişten günümüze kadar bileşik yarıiletkenler, yarıiletkenler, elektrolitler, polimerler iyonik zarlar ve organik yarıiletken malzemeler kullanılarak farklı tiplerde sensörler elde edildiği görülmekle birlikte hangi maddenin sensör üretiminde daha verimli olduğuna dair kesin bir söylem bulunmamaktadır [51]- [58]. Sensörün çalışma koşulları dikkate alınarak en uygun dönüştürücü seçilmektedir. Verimli bir sensörün üretimi için üst bölümlerde de bahsedildiği üzere duyarlılık, seçicilik ve dayanıklılık gibi bir takım değerler göz önünde bulundurulmaktadır. Tablo 2.3’de farklı çalışma prensiplerine bağlı sensörler ve sensör parametrelerinin durumu liste halinde verilmiştir [51], [52].

Tablo 2.3: Gaz sensör tipleri.

Özellikler	Sensör Tipleri				
	Yarıiletken	Katalitik	Elektro- kimyasal	Isıl İletken	Kızıl Ötesi Soğurma
Duyarlılık	<i>m</i>	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>z</i>	<i>m</i>
Seçicilik	<i>z</i>	<i>y</i>	<i>i</i>	<i>y</i>	<i>m</i>
Cevap Süresi	<i>m</i>	<i>i</i>	<i>z</i>	<i>i</i>	<i>z</i>
Dayanıklılık	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>y</i>	<i>i</i>	<i>i</i>
Maliyet	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>y</i>	<i>i</i>	<i>m</i>
Taşıyabilir ürüne dönüştürülebilme	<i>m</i>	<i>i</i>	<i>z</i>	<i>i</i>	<i>y</i>
Kullanım Ömrü	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>z</i>	<i>i</i>	<i>m</i>

m: mükemmel, i: iyi, z: zayıf, y:yetersiz.

Elektrokimyasal sensörler, katalitik sensörler (*pelistör*) ve yarıiletken sensörler günümüzde çok geniş bir ölçekte kullanıma sahiptirler [51], [52]. Yarıiletken gaz sensörleri, kullanıcılarına düşük maliyet, kolay uyarlanabilirlik ve yüksek duyarlılık sağlamaktadır. İletkenlikteki değişim gibi kolay bir çalışma sistemine sahip olmalarına rağmen gaz molekülleri ile yüzey arasındaki etkileşim ve bu etkileşimi etkileyen faktörler oldukça karmaşık bir halde bulunmaktadır. Gaz molekülleri ile yüzey arasındaki etkileşiminden ortaya çıkan karmaşık durum algılayıcı maddenin seçimine büyük önem kazanmaktadır. Sensörün çalışma mekanizması dikkate alındığında algılayıcı maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, katalitik, termodinamik dayanıklılık, kristal yapısı, ara yüzey durumu, sensör teknolojilerine uyarlanabilirliği ve güvenilirliğe dikkat edilmesi gerekmektedir [51], [52]. Yarıiletken metal oksit maddeler ve diğer sensör uyarlamalarında olduğu gibi gazların algılanması, madde yüzeyi ile gaz moleküllerinin etkileşime geçmesi ile gerçekleştiğinden maddenin yüzey özellikleri oldukça önemlidir. İletkenlik esaslı çalışan yarıiletken metal oksit gaz sensörlerinde yüzey durum seviyeleri sensörün

duyarlılık özelliğini etkileyen en temel faktördür. Yüzey seviyelerinin azaltılması, fermi seviyesinin genişlemesi ile daha az enerjiye sahip yüklerin iletme katılmasına ve dolayısıyla sensör duyarlılığının artmasını sağlamaktadır. Yüzeydeki yük akışını etkileyen yüzey durumlarının azalması duyarlılığın artmasına sağlamaktadır. Benzer bir durum metal-yarıiletken eklemdaki schottky bariyer yüksekliğinin ayarlanmasında da gözlemlenmektedir. Yüzeyin gaz molekülleri ile tamamen kaplanması ile duyarlılığın en üst sınırı elde edilmektedir. En yüksek duyarlılık ise iyonik bağlı yarıiletken malzemeler ile elde edilmektedir. İyonik bağlı yarıiletken malzemelerin kimyasal ve ısı dayanıklılıkları düşük olduğundan sensör üretiminde tercih edilmemektedirler [51]- [58]. Yarıiletken metal oksitler sahip oldukları düşük yüzey durum seviyeleri ve yüksek ısı dayanıklılık gibi özellikleri ile sensör uygulamalarında oldukça önemli bir konumdadırlar.

Elektriksel iletkenlikleri bakımından metal oksitler yalıtkan, geniş ve dar bant aralıklı yarıiletken, iletken ve süper iletken özellik sergileyebildiği pek çok çalışmada gösterilmiştir [52]- [56]. Metal oksitler kendi aralarında geçiş, geçiş olmayan, ön geçiş ve sanki geçiş metal oksit şeklinde sınıflandırılmaktadır. Geçiş elementi olmayan metal oksitlerin genel özelliği metal atomlarının değerlik yörüngeleri *s*- ve *p*- simetrisine sahip olmaları yalnızca bir tane oksitlenme seviyesine izin vermektedir. Oksitlenme seviyesinin az olması elektronların geçiş yapabileceği izinli enerji seviyeleri arasındaki farkı çok fazla artırdığından oksijen ile bağlanan metal atomundan bir elektronu koparmak veya verebilmek için çok yüksek enerjilere gerek duyulmaktadır. Geçiş elementli metal oksit malzemelerdeki metal atomlarının değerlik yörüngelerinin *d*-simetrisine sahip olmaları ise birden fazla oksitlenebilme seviyesine imkân sağlamaktadır. *d*- simetrisine sahip geçiş elementli metal oksit malzemelerde Oksitlenebilme seviyelerinin yüksek olmasının nedeni geçiş elementli metal oksit malzemelerdeki metal atomlarının değerlik yörüngesinin elektronlarla kısmen dolu olmasından kaynaklanmaktadır [51], [59]. Enerji farkının az olması geçiş elementli metal oksit malzemeler olduğunda oksitlenme seviyelerinin az ve yüksek enerjilerde gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Metalin değerlik bant yörüngesinin *d*- simetrisine sahip olması farklı oksitlenme seviyelerine izin vermektedir. İzinli oksitlenme seviyelerinin artması, geçiş elementli metal oksit malzemelerde kolaylıkla kusurların (*defects*) oluşturulmasına ve elektronik yapısının değiştirilebilir olmasına olanak vermektedir [51]- [59]. Metal oksitte oluşan bu kusurlar yüzeyin kimyasal yapısını etkilemekle birlikte gaz moleküllerinin yüzeye

tutunmalarını kolaylaştırmaktadır. Metal oksit içerisinde kusurların oluşturulması, elektronik dizilimi ve yüzey özelliklerinin değişmesine yol açtığından önemi büyüktür. Geçiş elementli metal oksit malzemelerin yüzeyinde kolaylıkla kusurların oluşturulması (ya da başka bir ifade ile gaz moleküllerinin tutunması) sensör uygulamaları açısından iyi bir durum olmasına rağmen gaz algılama yetenekleri, dar enerji bant aralığına sahip olmaları ve dolayısıyla metalik davranış sergilediklerinden zayıftır [51], [52]. Çok geniş enerji bant aralığına sahip metal oksit malzemeler elektriksel iletim bakımından yalıtıkandır. Bant aralının çok geniş olması, ön geçiş elementli metal oksit ile ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşime geçmelerine imkân vermediğinden iletkenlik esaslı sensör uyarlamalarına engel teşkil etmektedir. Sensör uygulamaları için en uygun metal oksitler, d^0 veya d^{10} elektronik dizilimine sahip metallerde görülmektedir. Elektronların değerlik yörüngesine bu şekildeki dizilimi, elektronlarla doldurulmuş değerlik bandının, 3 ile 4 eV arasında değişen bant aralığının ve elektron bulunmayan iletim bandının oluşmasına neden olmaktadır.

İletkenlik esaslı sensör uygulamalarında algılayıcı katmanın gaz molekülleri ile etkileşimini hızlandırarak sensör özelliklerinin artışına neden olmaktadır. Malzemelerin katalitik özellikleri çalışma sıcaklığına göre farklılık gösterdiği yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Sıcaklığın katalitik özelliğe olan etkisi seçicilik özelliğinin artmasına ve kullanılmakta olan sensörün kalitesini keskin bir şekilde artırmadır. Algılayıcı katmanın katalitik özelliklerini artırmak amacıyla gerçekleştirilen katkılama ve heteroyapı uygulamalarının olumlu etkiler ortaya çıkardığı yapılan bilimsel çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Katalitik özelliklerin artırılmasında ana algılayıcı maddeyi geliştirecek olan katkı maddesinin elektronik dizilimine dikkat edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalar metal oksidi oluşturan metal atomunun d yörüngesindeki elektron dizilimlerinin d^3 ve d^{6-8} şeklinde olmasının daha etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır [51]. Algılayıcı malzemeye katılan d^5 elektronik dizilimine sahip metal oksit malzemelerin eklenmesi ile katalitik özelliklerin şaşırtıcı bir şekilde azalttığı görülmüştür. Elektronik dizilimi d^0 ve d^{10} şeklinde olan metal oksit malzemeler katalitik özellikleri artırmada kullanılmak yerine esas algılayıcı katman olarak kullanılmasının daha elverişli olduğu ortaya konulmuştur [60].

Sensör uygulamalarındaki yarıiletken metal oksidin geniş bant aralığına ve düşük aktivasyon enerjisine sahip olması sensör özellikleri açısından olumlu bir durumdur. İletkenlik esaslı gaz sensörlerinde algılayıcı katman olarak kullanılan

yarıiletken metal oksit malzemesinin geniş bant aralığına ve düşük aktivasyon enerjisine sahip olması aranan en önemli parametreler içerisinde bulunmaktadır. Yasak bant aralığının yüksek olması, yüzeyin gaz ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşen elektron alış verişinin bir sonucu olan iletkenlikteki değişimin fark edilebilir olmaktadır. Geniş bant aralıklı yarıiletken metal oksit gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı genellikle 250°C ve üzerinde bulunmaktadır. Sıcaklığın yüksek olmasının nedeni boş iletim bandına elektronları aktarabilmek için gerekli olan enerjinin daha kolay sağlanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması, elektronların iletme geçebilmek için daha az enerjiye ihtiyaç duymalarına ve sensörün çalışma sıcaklığının düşük olmasını sağlamaktadır. Özetle oda sıcaklığında çalışabilen bir sensör için düşük aktivasyon enerjili malzemelerin kullanılması gerekmektedir [61].

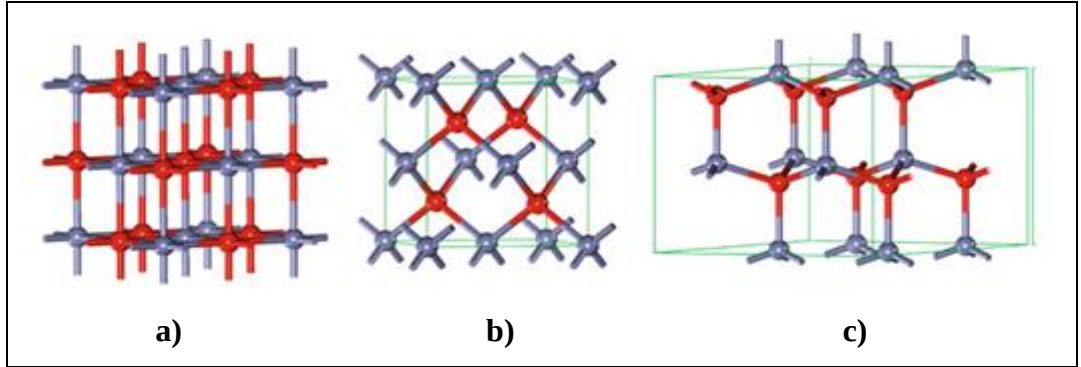
İletkenlik esaslı yarıiletken metal oksit gaz sensörlerinde algılayıcı katmanın seçiminde göz önünde bulundurulması gereken bu hususlar farklı çalışma mekanizmasına sahip sensörler için belirleyici bir özellik olmamaktadır. Doğada bulunan veya birleştirilmeleri suretiyle elde edilen malzemelerin her biri gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilir. Özetle algılayıcı katmanın seçiminde kullanılacak dönüştürücü eleman en önemli sınırlayıcı koşul halini almaktadır.

2.6. Çinko Oksit

Çok geniş bir yelpazede kullanıma açık olan çinko oksidin (ZnO) kullanımı hakkındaki ilk bilgiler milattan önceki yıllara kadar uzamaktadır. O tarihlerden günümüze kadar saflaştırma, temizleme ve koruma gibi pek çok alanda tercih edilmiştir. 1900'lü yıllardan sonra fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha detaylı araştırılması ile keşfedilen özellikleri sayesinde günümüzdeki önemini, farklı teknolojik alanlardaki kullanımı ve yaygınlığı her geçen gün artmaktadır. Çinko oksit II-VI tipi geniş ve doğrudan bant geçişli bileşik yarı iletken malzemedir. Aynı zamanda yapılan farklı katkı atom veya bileşiklerle ZnO 'in bant aralığı değiştirilebilmektedir. Bant aralığının ayarlanabilir olması, elektronik ve opto elektronik uygulamalarda sıklıkla tercih edilen bir malzeme haline getirmektedir.

Günümüzde ZnO, lazer, kimyasal ve biyosensör, piezoelektrik üreteç, ince film transistör, güneş pilleri, foto-algılayıcı gibi pek çok alanda kullanılması sahip olması yukarıda bahsedilen özelliklerinin bir sonucudur [61].

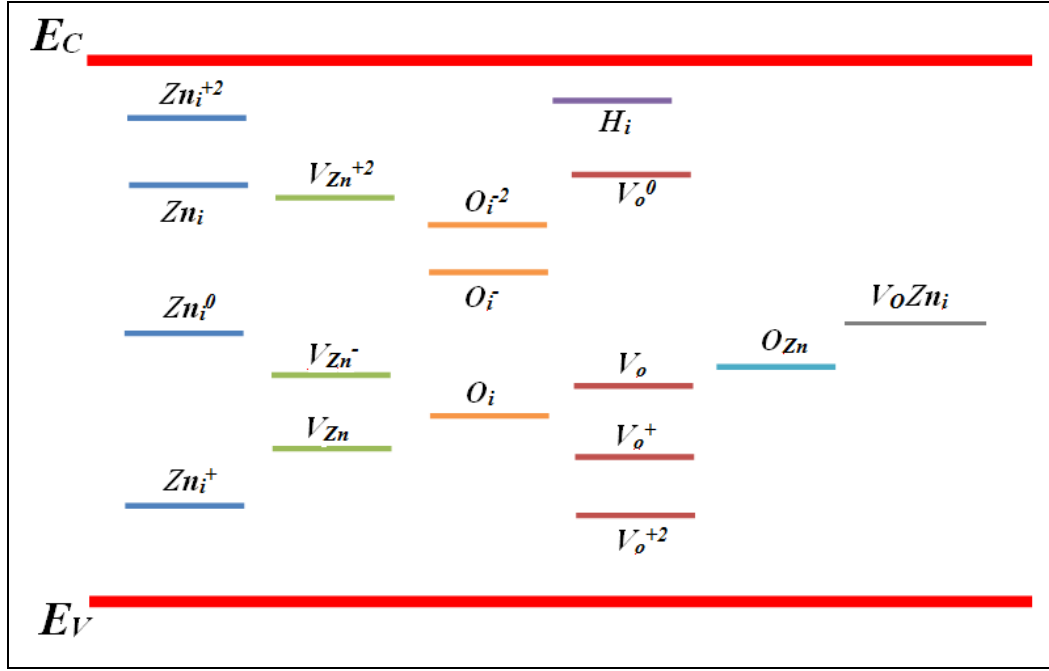
ZnO'nun kristal örgüsünde her bir örgü noktasında, birbirine bağlanmış halde bulunan Zn ve O atomlarından oluşmaktadır. ZnO kaya tuzu (kübik kristal yapı), çinko harmanı ve wurtzite olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunabilmektedir. Kaya tuzu formunda ancak yüksek basınç altında bulunabilirken, kübik kristal yapıdaki bir altlık üzerinde büyümesi ile çinko harmanı yapısında oluşabilmektedir. Wurtzite kristal yapısı diğer iki kristal yapısına göre termodinamik açıdan daha kararlı olduğu haldir. Wurtzite kristal yapısı, eşkenar dörtgen prizmanın merkezinde bulunan Zn atomunun etrafını prizmanın köşelerine yerleşerek saran O atomlarından oluşturulan tetrahedral alt örgülerinin (veya tam tersi) birleşmesi ile oluşturulan iç içe geçmiş iki adet sıkı paketlenmiş altıgen kristal örgüsünden meydana gelmektedir. Tetrahedral şeklinde yerleşen iyonize haldeki Zn ve O atomları (Zn^{+2} ve O^{-2}) sıkı paketlenmiş altıgen yapının dik eksen boyunca bir dipol momentinin ve elektriksel polarizasyonun oluşumuna sebep olmaktadır. Kristal yapının polarize olması, piezoelektrik, kristal büyütme ve aşındırma hızlarına oldukça etkilemektedir [63], [64]. ZnO'nun sahip olduğu kristal yapılar şekil 2.18'de verilmiştir [65].



Şekil 2.18: ZnO'nun kristal yapıları. a) kaya tuzu, b) çinko harmanı ve c) wurtzite kristal yapıları.

ZnO doğal (özden) n-tipi yarıiletken bir malzemedir. Bunun sebebi kristal büyütme işlemi esnasında ısı, sıcaklık, basınç gibi fiziksel etkenler neticesinde oluşan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bu kusurlar boşluklar, ara bölge atomları, yer değiştirme veya dışarıdan gelen safsızlık atomları veya iyonlarıdır. ZnO'nin sahip

olduğu kusurlar farklı deneysel ve teorik çalışmalara hesaplanmıştır [63]. Şekil 2.19’de ZnO’nun bant aralığında bulunan kusurlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.19: ZnO’in yasak bant aralığında bulunabilen safsızlıklar ve seviyelerinin şematik gösterimi.

Şekil 2.20’de V harfi boşluk atomlarını temsil ederken sağ altta bulunan O veya Zn ise hangi atoma ait olduğunu göstermektedir. V’nin üst indisi ise kaç defa iyonize olduğunu temsil etmektedir. Bunun yanı sıra i alt indisi ile yazılan Zn, O ve H terimleri ise kristal örgünün ara bölgelerine yerleşen atomları temsil etmektedir. O_{Zn} Zn atomunun yerine yerleşen oksijen atomunu temsil ederken V_OZn_i ise oksijen boşluğu Zn ara bölge atomundan oluşan yapıyı göstermektedir. ZnO’nin n-tipi bir yarıiletken olmasındaki en büyük etken derin seviyeli kusur olan oksijen boşluklarıdır. Oksijen boşlukları kristal örgü noktalarından ayrılırken bağlanma esnasında almış oldukları e^- ’ları geriye bırakarak kristalde e^- yoğunluğunun artmasına sebep olurlar. Doğal kusurların yanı sıra farklı atom veya moleküllerle katkılama yapılarak bant aralığı veya çoğunluk yük taşıyıcı konsantrasyonu değiştirilebilmektedir. Bu sayede opto elektronik uygulamalarda, görünür bölgede ışık yayınımlı, kısa dalga boylu lazer veya uygun katkılama ile p-tipi yarıiletken malzeme getirilerek güneş pillerinde oldukça önemli olan saydam iletken ince filmler üretilmektedir [63].

2.6.1. ZnO Nanoyapıların Sentezlenmesi

ZnO nanoyapıların sentezlenmesinde üretilecek olan yapı formuna göre farklılıkların ortaya çıktığı yayınlanan bilimsel çalışmalardan görülmektedir. Öte yandan üretim esnasındaki çeşitli fiziksel ve kimyasal koşulların değiştirilmesi ile aynı üretim yöntemi kullanılmasına rağmen farklı yapıların üretilmesi bilim insanları için oldukça karmaşık bir durum ortaya çıkarırken öte yandan üretilecek olan cihazların özelliklerinin çeşitlendirilmesine olanak sağlayan harika bir durumu ortaya sermektedir. Nanoyapılar 0B'dan 3B'lu hallerine kadar olan geniş bir yelpazede sentezlenmektedirler [66]. Nanomalzeme sentezleme ve uygulamaları alanındaki bilimsel çalışmalar incelendiğinde ağ, şerit, çubuk, tüp, fiber ve disk olmakla birlikte değişik biçimlerdeki formları görülmektedir. Kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal depolama ve hidrotermal büyütme işlemleri başlıca ZnO nanoyapıların üretim yöntemleridir. Nanoyapıların üretimi için gerek duyulan fiziksel ve kimyasal etmenlere bağlı olarak üretim yöntemlerinin isimleri değişiklik gösterse de yukarıda bahsedilen yöntemleri temel almaktadırlar [67], [68].

2.6.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi temel olarak maddelerin sıcaklığın etkisiyle buharlaştırılması ile herhangi bir altlık ya da fırın içerisinde biriktirilmesi ile oluşturulmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde buharlaşan maddeler taşıyıcı bir gaz yardımıyla fırının nispeten daha soğuk bölgesine taşınarak yoğunlaşması sağlanmaktadır. Genellikle taşıyıcı gaz olarak argon (Ar) gibi soy gazlar kullanılmakla birlikte oksitlemenin gerçekleşmesi için ortama oksijen gazı verilmektedir. Kimyasal buhar depolama yöntemi ile üretilen nanoyapılara örnek olarak nanoşeritler ve nanoteller örnek olarak gösterilebilmektedir. Kimyasal Ayrıca kimyasal buhar depolama yönteminde üretim mekanizmasına bağlı olarak buhar – sıvı katı ve buhar-katı yöntemi olarak ikiye ayrılmaktadır. Piezoelektrik üreteçler, lazerler, gaz sensörleri ve ışık yayan diyotlar gibi çeşitli uygulama alanlarına ait pek çok bilimsel yayın bulunmaktadır [67]- [69].

2.6.1.2. Elektrokimyasal Büyütme

Elektrokimyasal büyütme yöntemi, organik, sulu veya eriyik tuz çözeltilerinde bulunan metal veya alaşımlarındaki metal atomlarının indirgenerek bir kristal yapı haline getirilmesidir. Çözelti içerisindeki metal atomlarının indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Burada M^{z+} , çözelti içerisindeki metal iyonlarını, e , elektron, $M_{\text{örgü}}$, örgü halinde oluşan metal atomlarını ve z , yük miktarının sayısal değerini göstermektedir [69].

Elektrokimyasal depolama yöntemi elektrodpozisyon ve elektriksiz depolama yöntemi olmak üzere iki ana başlıkta toplanmaktadır. Temel olarak her iki yaklaşımda da depolama işlemi metal elektrot çözelti ile temas haline getirilmektedir. Elektrodpozisyon yönteminde metal atomlarının indirgenmesi için gerekli olan elektron kaynağı olarak dış potansiyel aracılığı ile sağlanırken elektriksiz depolama yönteminde, çözelti içerisine indirgemeyi başlatacak olan çeşitli maddeler (*reducing agents*) eklenerek gerçekleştirilmektedir [69]. Ayrıca elektrokimyasal depolama işlemlerinde nanoyapıları oluşturmak için kalıp yardımcı büyütme ve kalıpsız büyütme şeklinde iki farklı yaklaşıma sahiptir. Kalıp yardımcı büyütme işlemi düzenli nanoyapıların üretimine olanak sağlarken kalıbın aşındırılması sırasında ortaya çıkan kayıplar gibi bir takım olumsuz tarafları bulunmaktadır [69]. Bunun yanı sıra kalıpsız büyütme işleminde kayıplar olmazken nanoyapıların daha düzensiz ve nanoyapıların boyutlarında farklılıkların olduğu görülmektedir [69], [70].

Elektrodpozisyon işlemlerinde ikili veya üçlü elektrot düzeneklerinden oluşan deney düzenekleri kullanılmaktadır. Üçlü elektrot sistemleri, ikili elektrot sistemlerinden farklı olmak üzere potansiyellerin tek bir referans elektrot üzerinden ayarlanması ilkesine dayanmaktadır. Ayrıca sistemdeki depoziyon işleminde uygulanan potansiyelin yanı sıra metal üzerine düşen akım yoğunluğu nanoyapıların üretimi için oldukça önemli olduğundan üçlü elektrot sisteminin önemi daha büyük kazanmaktadır.

2.6.1.3. Hidrotermal Depolama Yöntemi

Hidrotermal üretim yöntemi geniş bir yelpazede tek kristal seramik tozlarının üretiminde tercih edilmektedir. Öte yandan tek kristal yapıda malzemelerin üretimi için anahtar konuma sahip deneysel koşulların belirlenmesi için yoğun bir şekilde araştırma ve geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde hidrotermal üretim yöntemi ile tek kristal yapıya sahip ZnO nanoyapıların üretimi konusundaki bilimsel yayınlar bulunmakla birlikte bu alandaki çalışmalar her geçen gün hız kazanarak artmaktadır [71], [72].

Hidrotermal üretim yönteminde, çözelti içerisinde hidroksil grupları ve iyon halinde bulunan atomlar yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle yoğunlaşarak bir araya toparlanmaktadır. Elde edilecek olan nanoyapılı ürünün morfolojisi sıcaklık ve basıncın yanı sıra üretilecek olan maddenin kristal yapısına bağlıdır [71].

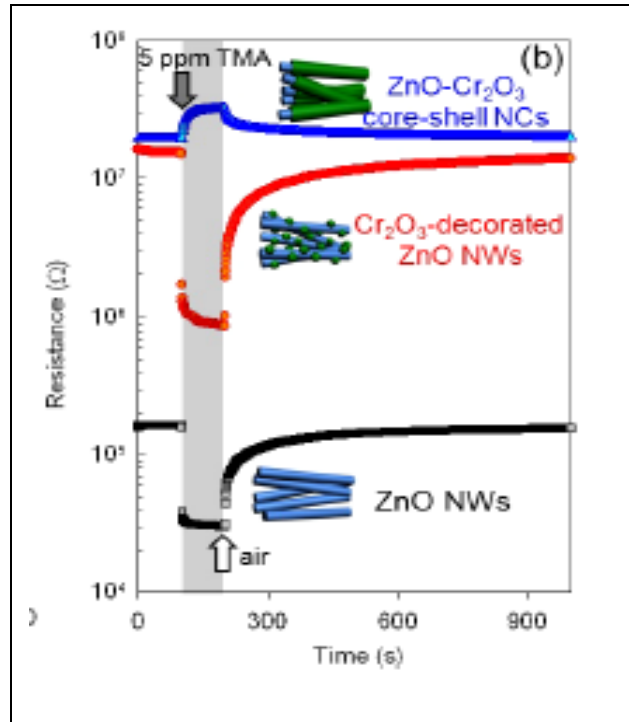
Bir boyutlu nanoyapı ailesinden olan nanoçubukların altlık ayrımı yapmaksızın ucuz ve kolay üretimi için oldukça kullanışlı bir yöntem olduğundan pek çok bilimsel çalışmaya konu olmuştur. Liu ve Zeng alkali bir çözelti içerisinde 180°C sıcaklıkta 20 dakikalık bir süreç içerisinde 50 nm çapa sahip ZnO nanoçubukları çözelti içerisinde üretmeyi başarmışlardır [73]. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar ZnO nanoçubukların altıgen yapıda ve kristal yapılarının tek kristal wurtzite yapısına sahip olduğunu göstermiştir. ZnO nanoçubukların altıgen yapıda olmalarındaki en büyük etken ZnO molekülünün kristal yapısından kaynaklanmaktadır [73]. Öte yandan Ko ve arkadaşları ZnO nanoçubukların kimyasal işlemlerle nano-orman olarak adlandırdıkları yapılara dönüştürerek boya bazlı güneş hücrelerindeki verimi artırmayı hedeflemişlerdir. Üretilen ZnO nano-orman yapısı boya maddesi ile kaplanarak güneş pili ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. ZnO nanotellerden oluşan boya temelli güneş pillerine kıyasla 5 kat daha yüksek verim elde etmişlerdir [74].

2.6.2. ZnO Esaslı Nanoheteroyapılar ve Uygulama Alanları

Heteroyapılar malzemelerin belirgin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesin kullanılan en etkili yöntemler arasında gösterilmektedir. Heteroyapı uygulamalarında tercih edilen, sıralı üretim ve dekorasyon gibi tekniklerle taban malzemenin

özellikleri geliştirilmektedir. Bir boyutlu nanoyapılarda özellikle nanoçubuklarda dekorasyon ve kabuk-çekirdek (eksensel) şeklindeki heteroyapılar sıklıkla kullanılmaktadır. Katmanlı yarıiletken ince filmlerin heteroyapı şeklinde üretilmeleri bir boyutlu hetero-nanoyapıların üretimine göre daha kolaydır. Nanoçubuğun ekseni boyunca kaplanarak elde edilen eksensel hetero-nanoyapı sistemleri ve uygulamaları hakkında oldukça az sayıda çalışma bildirilmiştir [75]. Bu çalışmalar genellikle InAs/InP, GaAs/GaP ve Si/SiGe nanotellerin üretimi ve çeşitli uygulama alanlarına uyarlanmaları üzerine olmaktadır [77]- [79]. Oysa son zamanlardaki eksensel veya farklı formlardaki nano-heteroyapılar hakkında sunulan çalışmaların birçoğu ZnO ve ZnO nanoyapılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Özellikle bir boyutlu ZnO nanoyapıların (nanotel, nanoçubuk ve nanotüpler) taban malzeme olarak kullanıldığı organik/inorganik ve inorganik/inorganik heteroyapı hakkında sunulan çalışmaların sayısı giderek artmaktadır [80]- [83]. Liu ve arkadaşları ZnO nanotellerin üzerine polimetil akrilat (PMMA) kaplayarak elde ettikleri heteroyapının eksitonik yayınının üç kat arttığını gözlemlemişlerdir. Eksitonik yayınındaki artışı, yüzeyin iyileştirilmesi ile yayınımsal olmayan işlemdeki azalmaya bağlı olarak yüzey seviyeleri ve enerji bant teorisini kullanarak açıklamışlardır [84]. ZnO nanoçubuk esaslı inorganik/organik heteroyapı üretilerek 342 nm dalga boyunda bir yayınımla yapabildiği bir yapı elde edilmiştir. Bu çalışmada hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO nanoçubukların boşluk (hole) taşıyıcı katman olarak N,N'-di(naphth-2-yl)-N,N'-diphenylbenzidine (NPB) kullanılmıştır. Üretilen nano-heteroyapının karakterizasyonları, ZnO'nin enerji bant aralığına kıyasla daha geniş olduğu ve yayınının mavi bölgeye kaydığını göstermiştir. Ayrıca Sun ve arkadaşları eksitonik yayınının mavi bölgeye doğru kayma mekanizmasını heteroyapının enerji bant diyagramını inceleyerek açıklığa kavuşturmuşlardır [85]. Lee ve arkadaşları başarılı iyonik katman soğurulması yöntemi (SILAR) ile ZnO nanotellerin üzerine CuS nanoparçacıkları kaplamışlardır. CuS/ZnO nanotel heteroyapısının fotokatalist özellikleri ve süper hidrofobik özellikleri incelenmiştir [86]. Metal oksit esaslı gaz sensörlerinin duyarlılıkları sıcaklıkla ya da nanoyapıların kullanılması ile artırıldığı yayımlanan pek çok çalışmada gösterilmiştir. Öte yandan metal oksit malzemelerin algılama mekanizmaları yüzeylerinde bulunan tutunmuş oksijen ile algılanmak istenen arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon ile ortaya çıktığından seçicilik özellikleri oldukça düşük olduğu bilinmektedir. Seçiciliğin artırılması için anahtar uygulamalardan bir tanesi ise heteroyapıların kullanımı konusundadır. Nano-

heteroyapıların üretimi katkılı nanoyapıların üretimine göre deneysel aşama sayısından daha fazla olmasına rağmen üretim başarısı açısından daha yüksektir. Woo ve arkadaşları, ZnO nanoçubuk ve farklı biçimlerde elde edilmiş krom oksit (Cr_2O_3)/ZnO nanotellerin gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada ZnO nanoçubuklar buhar fazı depolama yöntemi ya da diğer ismi ile kimyasal buhar depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Ayrıca heteroyapı formunun gaz algılama etkisini incelemek için eksensel formda ve dekorasyon formunda yapılar üretimleri sırasındaki sıcaklık farkından kaynaklandığı bildirilmiştir. ZnO nanoteller ve Cr_2O_3 /ZnO nanoteller farklı türlerdeki gazlara karşı test edilerek seçicilik ve duyarlılık gibi özellikleri incelenmiştir. Özellikle dekorasyon tipli heteroyapının duyarlılığının oldukça yüksek olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmadaki kullanılan algılayıcı tabakanın şematik görünümü ve 400°C trimetilamine karşı göstermiş olduğu sensör cevabının zaman göre değişimi Şekil 2.20’de verilmiştir [87].



Şekil 2.20: Farklı heteroyapılar ile elde edilen ZnO nanotel tabanlı örneklerin trimetilamin ortamındaki direnç değişimi.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. ZnO Nanoçubuk ve Nanotüplerin Üretilmesi

Sensör uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlanan nanoölçekli heteroyapılar ZnO yapıların taban malzemesi olarak kullanılmaları ile üretilmişlerdir. Üretilen heteroyapılar gaz sensöründe algılayıcı katman olarak kullanılmışlardır.

ZnO nanoçubuklar hidrotermal ve elektrokimyasal üretim yöntemleri ile üretilmişlerdir. Elektrokimyasal ve hidrotermal yöntem hem kendi aralarında hem de diğer üretim yöntemlerine göre bir takım üstün ve zayıf yönleri bulunmaktadır. ZnO nanoçubuklar üzerinde gerçekleştirilen kimyasal aşındırma ve elektrokimyasal aşındırma işlemleri ile nanoçubuklar, nanotüp haline getirilmişlerdir. Üretilen nanoyapıların en yüksek yüzey alanına sahip olması, ticari bir ürün haline dönüştürülmesi ve tekrarlanabilir üretim sağlanması açısından altlık üzerinde büyütülmüşlerdir. Üretim tekniklerinin kolaylıklardan dolayı altlık malzemesinin seçiminde herhangi bir kısıtlama olmamasına rağmen elektrokimyasal yöntemde iletken altlıkları kullanılma zorunluluğu bulunmaktadır. ZnO nanoçubukların üretiminden önce altlık malzemeler, yüzeylerinde bulunabilecek olan kirliliklere karşı temizlik işlemlerinden geçirilmiştir.

3.1.1. Altlıkların Hazırlanması

Hidrotermal ve elektrokimyasal yöntemde sırasıyla cam, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam ve altın ince film kaplı cam altlıklar kullanılmıştır. Standart bir ürün ortaya koymak için kullanılacak olan altlıklar 1x2cm ebatlarında elmas kesici yardımıyla kesilerek hazırlanmıştır. Kesim işlemi, altlıkların üretimi ve ortam koşullarından kaynaklanan yağ, toz, cam parçacıkları gibi kirliliklerin giderilmesi için kimyasal temizlik işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temizlik işlemleri 80°C sıcaklıktaki ultrasonik titreştirici içerisine konulan;

- Deterjan (Mikro 90),
- Saf Su,
- HCl:Saf Su (%10) Çözeltisi,

- Aseton,
- Metanol,
- İzopropil Alkol,
- Saf Su,

banyolarında 15 dk bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Sıvı banyosundan çıkarılan altlıklar bir sonraki temizleme banyosuna daldırılmadan önce yüksek saflıktaki (%99,99) azot gazı ile kurutulmuştur. Temizleme işleminin ardından altlıklar, muhafaza etmek için vakumlu saklama kaplarında bekletilmişlerdir.

3.1.2. İnce Film Tohum Katmanının Hazırlanması (Seed Layer)

Altlık üzerinde homojen dağılıma sahip ZnO nanoçubukları elde edebilmek için cam altlıkların üzerine ince film tohum katmanı kaplanılmıştır. Hidrotermal ve elektrokimyasal yöntem ile ZnO nanoçubukların üretimi çalışmalarında tohum katmanı kaplanmadan yapılan çalışmalarda ZnO nanoyapıların yüzey üzerindeki dağılımı ve ölçülerinin homojen olmadığı tespit edilmiştir. Tohum katmanının kaplanması için kullanılan deneysel yaklaşım ZnO nanoçubukların üretilmesi için kullanılan yöntemle göre farklılık göstermiştir. İletken altlıklar üzerine tohum katmanı elektrokimyasal yöntem ile büyütülürken, cam altlık üzerinde ise sol-jel kaplama işlemi ile üretilmişlerdir.

3.1.2.1. Elektrokimyasal Yöntem İle Tohum Katmanın Büyütülmesi

Tohum katmanının büyütülmesinde üç elektrotlu depolama yöntemi kullanılmıştır. Elektrotlar arasında oluşan potansiyel ve sistemden geçen akım CHI-760 cihazı ve bilgisayar aracılığı ile kontrol edilmiştir. Depolama işlemi esnasında karşıt elektrot olarak grafit çubuk, tohum katmanının büyütüleceği iletken altlık çalışma elektrotu ve Ag/AgCl elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal tohum tabakası oluşturma işleminde saf su içerisinde 5mM ZnCl₂ ve 0.1mM KCl konsantrasyonuna sahip kimyasal tuzları kullanılmıştır. Çalışma elektrotu üzerine 30dk boyunca sabit 0.012mA/cm²'lik akım uygulayarak elde edilmiştir. Tohum katmanın kaplanmasından sonra altlık üzerinde kalan çözelti

artıklarını gidermek için numuneler saf su ile yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuştur.

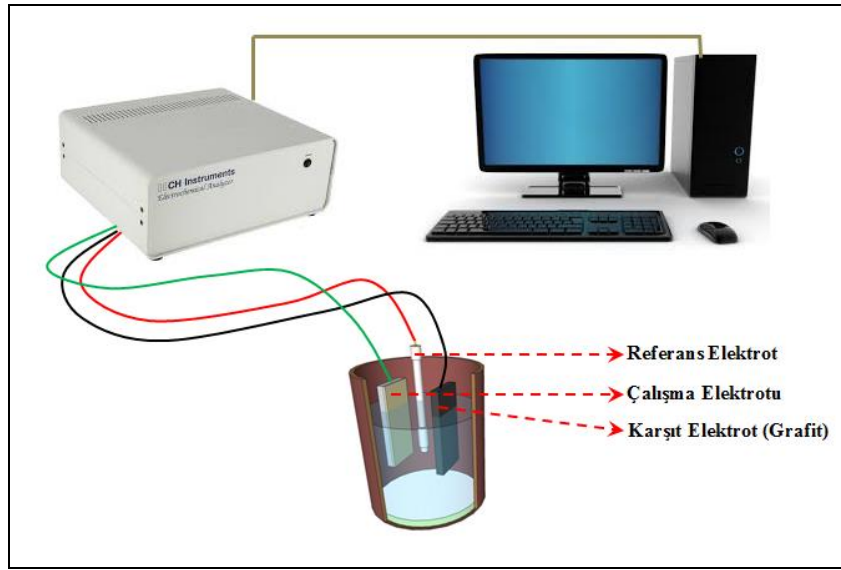
3.1.2.2. Sol-Jel Yöntemi İle Tohum Katmanın Büyütülmesi

Sol-jel yöntemi bir çözelti içerisinde ya da herhangi bir altlık üzerinde madde sentezlenmesi için oldukça elverişlidir. Tohum katmanının üretimi için çinko asetat dihidrat tuzu ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) etanol içerisinde 0.001M'lık konsantrasyona sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen çözelti döndürerek kaplama sistemi aracılığı ile hem cam altlık hem de iletken altlık üzerinde ZnO tohum katmanı büyütülmüştür. İnce filmin döndürülerek kaplanması işleminde dönme hızı 2500 dev/dak olarak ayarlanmıştır. Kaplama süresi ise 30 sn olarak ayarlanmıştır. Her bir kaplama işleminden sonra çözücünün buharlaştırılması için cam altlık 130°C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerinde 5 dk bekletilmiştir. Kaplama ve ısıtma işlemleri sırasıyla beş defa tekrar edilmiştir. Son ısıtma işleminden sonra cam altlık üzerinde oluşan ince film katmanlarının homojen bir yapı halini alabilmeleri için 1 saat boyunca 300°C sıcaklıktaki fırın içerisinde tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Tavlama işleminden sonra ZnO tohum katmanı kaplı altlıklar bir sonraki deneysel işleme kadar vakumlu saklama kaplarında muhafaza edilmişlerdir.

3.1.3. ZnO Nanoçubukların Elektrokimyasal Yöntem ile Üretimi

Çözelti içerisindeki iyonların bir altlık üzerinde birikmesini hızlandırmak ve büyüme işleminin homojen olabilmesi için kullanılan diğer yöntem ise elektrokimyasal depolama yöntemidir. Elektrokimyasal yöntem hidrotermal yöntemle göre daha kısa sürede gerçekleştirilebilen bir üretim yöntemidir. Elektrokimyasal depolama işleminde üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Tohum katmanının üretimine benzer şekilde elektrokimyasal depolama işlemi ZnO nanoçubukların üretiminde 3 elektrotlu sistem kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistemde kullanılan elektrotlar grafit çubuk, çalışma elektrotu olarak tohum katmanı ile zenginleştirilmiş ITO kaplı cam altlık ve Ag/AgCl'dir. ZnO kaynağı olarak saf su içerisinde ZnCl_2 ve KCl tuzları saf su içerisinde sırasıyla 6mM ve 7mM'lık konsantrasyona sahip tuzlardan oluşan çözelti kullanılmıştır. Tohum katmanının büyütülmesinden farklı olarak depolama

işleminde sabit akım yerine sabit potansiyel kullanımı tercih edilmiştir. Öte yandan nanoyapıların cam üzerinde birikmesini hızlandırma ve çözelti içerisinde gerçekleşecek olan kimyasal tepkimeleri elde edebilmek için çözelti sıcaklığı 80°C'ye ayarlanmıştır. Elektrokimyasal depolama boyunca tohum katmanı ile zenginleştirilmiş ITO kaplı cam altlık üzerine 3000sn boyunca sabit -0.9V'luk katodik potansiyel uygulanmıştır. Depolama işleminden sonra cam altlık üzerindeki çözelti artıkları saf su ile yıkandıktan sonra numune azot gazı ile kurutularak saklama kabında bekletilmiştir. Elektrokimyasal depolama işleminde kullanılan deneysel düzeneğin şematik görünümü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Elektrokimyasal depolama işleminin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin şematik gösterimi.

3.1.4. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubukların Üretilmesi

Üretilen nanoçubukların homojen dağılıma sahip olabilmesi için hidrotermal büyütme işleminden önce hem ITO kaplı cam altlık hem de cam altlık üzerine tohum katmanını kaplanmıştır. Tohum katmanını elde etmek için çinko asetat dihidrat tuzu molaritesi 0.001M olacak şekilde etanol içerisinde çözölmüştür. Çözölme işlemini hızlandırmak için 50°C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Altlık üzerinde homojen bir kaplama elde edebilmek için döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Döndürerek kaplama işleminde altlık üzerindeki çözelti 30 sn boyunca 2500 dev/dak hızda bekletilerek yüzeye eşit bir şekilde yayılması sağlanmıştır.

Kaplama işleminden sonra çözelti içerisindeki çözücünün buharlaştırılması için 130°C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerinde 5 dk bekletilerek kurutma yapılmıştır. Kaplama ve kurutma işlemi 5 kez tekrarlandıktan sonra her bir kaplamanın birleşerek homojen bir yapı oluşturmaları için 300°C sıcaklıktaki fırın içerisinde 1sa bekletilmiştir.

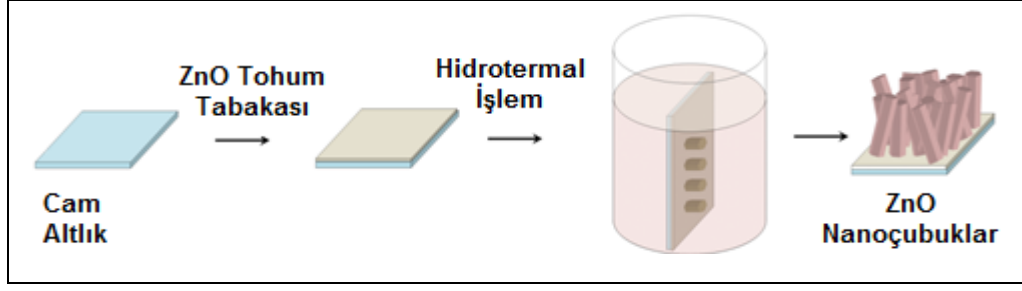
Hidrotermal işlem ile ZnO nanoçubukların büyütülmesi için saf su içerisinde eşit molariteye sahip çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve hekzametilentetramin (HMTA) tuzlarından oluşan çözelti kullanılmıştır. Altlık üzerindeki ZnO nanoyapıların yoğunluğu kullanılan çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanmıştır. Hidrotermal depolama ile ZnO nanoçubukların üretimi için test edilen deneysel parametreler tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: ZnO nanoçubuk üretimi için test edilen deneysel parametreler.

Çözelti Konsantrasyonu (M)	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Süresi (sa)
0.5	50	1
0.1	70	3
0.01	90	6
0.001	110	12

Su içerisindeki tuzların çözünmesi manyetik karıştırıcı yardımıyla yapılmıştır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 1 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Çözelti, büyütme işlemi esnasında buharlaşmanın engellenmesi ve hidrotermal işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan buhar basıncının elde edilmesi için ağzı kapatabilinen cam beher içerisine dikey olarak yerleştirilmiştir. Altlıkların yerleştirilmesinden sonra beher sıkıca kapatılarak 90°C deki fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın içerisinde 3 saat bekletilerek ZnO nanoçubukların büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle ZnO nanoçubukların morfolojik yapılarının nasıl değiştiği incelenmiştir.

Cam altlık üzerinde hidrotermal işlem ile üretilen ZnO nanoçubukları deneysel üretim aşamaları şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Hidrotermal büyütme işlem basamakları.

3.2. ZnO Nanotüplerin Üretimi

ZnO nanotüplerin üretimi, ZnO nanoçubukların kimyasal ve elektrokimyasal erozyon işlemlerine maruz bırakılarak nanotüplere dönüştürülmesi elde edilmiştir. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem kullanılan çözeltiler ve deneysel işlemler açısından farklılık göstermelerinin yanı sıra elde edilen ürün kalitesi açısından da farklılıklar sergilemişlerdir.

3.2.1. Kimyasal Aşındırma Yöntemi

Kimyasal aşındırma yöntemi altlık üzerinde hem hidrotermal hem de elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoçubuklara uygulayarak dik eksenleri boyunca seçici bir şekilde aşındırma işlemi yapılmıştır. Aşındırma işlemi ZnO nanoçubukların hazırlanan kimyasal çözelti içerisinde belirli bir sıcaklıkta ve sürede tutulmaları ile gerçekleştirilmiştir. Bu konudaki gerekli ön bilgiler ve işlemlerde zaman kazanmak amacıyla literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Literatür taraması sonucunda potasyum hidroksit (KOH) ve potasyum klorür (KCl) çözeltilerinin aşındırma işlemi için kullanıldığı tespit edilmiştir. Kullanılan her bir kimyasal tuzun çözelti içerisine sağladığı iyonlar dikkate alınarak, çözeltinin konsantrasyonlarında, reaksiyon sıcaklıklarında ve aşındırma sürelerinde değişiklik yapılmıştır. KOH çözeltisi saf su içerisinde 0.05M'dan 0.5M'a kadar farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Ayrıca hazırlanan çözeltiler içerisine konulan ZnO nanoçubuk örneklerin nanotüplere dönüşmesi için sıcaklık 50°C'den 110°C'ye kadar değişen aralıkta denemiştir. Bununla birlikte aşındırma işlemi 30 dk ile 5 saat

arasında değiştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda 0.1M'lık konsantrasyona sahip KOH çözeltisi içerisinde 80°C' de gerçekleştiği tespit edilmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal Aşındırma İşlemi

Elektrokimyasal aşındırma işlemi esas olarak elektrokimyasal ZnO nanoçubuk büyütme işleminin bir devamı olarak düşünülebilir. Öncelikle ZnO nanoçubuklar elektrokimyasal yöntem ile 80°C sıcaklıkta sabit katodik potansiyel altında büyütülmüşlerdir. Depolama işlemi bittikten sonra literatürden edinilen bilgiler ışığında numune üzerine anodik potansiyel uygulayarak aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. ZnO nanoçubukların aşındırılması için uygulanan anodik potansiyel 0.3V'tan 1V' a kadar değişen bir aralıkta denenmiştir. Bununla birlikte uygulanan anodik potansiyelin aşındırma özelliğinin yanında yüzey üzerindeki nanoyapıların tamamıyla aşındırıldığına görüldüğü üzerine sıcaklık 80°C'den 30°C' ye kadar değişen bir aralığa yayılmıştır. Ancak yapılan deneysel çalışmalar ve analiz işlemleri ile elektrokimyasal aşındırma işleminin nanoçubukları şiddetli bir şekilde parçaladığı gözlemlenmiştir. Aşındırmanın çok şiddetli olmasından dolayı hidrotermal aşındırma işleminin nanotüp üretimi için daha elverişli olduğu tespit edilmiştir.

3.3. Nanoheteroyapıların Üretilmesi

ZnO nanoyapı esaslı heteroyapılar metal/metal oksit ve metal oksit/metal oksit şeklinde iki farklı katmanın uygun büyütme yöntemleri ile bir araya getirilmeleri ile elde edilmişlerdir. ZnO nanoçubuk esaslı nano heteroyapıların üretiminde kullanılan metal ve metal oksit katmanları tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Heteroyapıları üretmek için tercih edilen metal ve metal oksit malzemeler.

Metaller	Metal Oksitler
<i>Paladyum (Pd)</i>	<i>Kobalt Oksit (Co₃O₄)</i>
<i>Krom (Cr)</i>	<i>Bakır (II) Oksit Cu₂O</i>
<i>Kobalt (Co)</i>	<i>Nikel Oksit (NiO)</i>
<i>Bakır (Cu)</i>	
<i>Nikel (Ni)</i>	

Heteroyapıların elde edilmesinde ısı buharlaştırma, sol-jel kaplama, UV yardımcı büyütme, ısı oksidasyon ve saçtırarak (*sputter*) kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Tablo 3.2’de bahsedilen metal ve metal oksitlerin seçiminde gaz algılama önemli bir özellik olan katalitik özelliklerine dikkat edilmiştir.

3.3.1. Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Heteroyapıların Üretilmesi

Isıl buharlaştırma yönteminde Leybold Univax 450 isimli ısı buharlaştırma cihazı kullanılmıştır. Buharlaştırma işlemi tungsten ya da molibden potalar yardımıyla sağlanmıştır. Cihaz üzerinde bulunan güç kaynakları sayesinde potalara gerilim uygulayarak ısınmaları sağlanmıştır. Isınan potalar taşıdıkları kaynak malzemesinin erime sıcaklığına kadar ısıtılmasını sağlamıştır. Erime sıcaklığına erişen kaynak malzemesinin buharlaşmaya başlaması ile ZnO nanoçubukların üzerinde istenilen kalınlıkta nanoparçacık halinde ya da ince film halinde bir kaplama oluşmasını sağlamıştır. Isıl buharlaştırma işleminde buharlaşan malzemenin ortamda bulunan moleküller ile çarpışmasını engellemek ve yapılan kaplamanın kalitesinin yüksek olması için mekanik ve turbo moleküler pompalar yardımıyla kaplama hücresi 5×10^{-6} mBar’lık vakum seviyesine indirilmiştir.

Isıl buharlaştırma işleminde Pd metali hem cam altlık hem de ITO kaplı cam altlık üzerinde bulunan ZnO nanoçubuklardan oluşan örneklerin üzerine farklı kalınlıklarda kaplanılmıştır. Isıl buharlaştırma işleminde gerçekleştirilen kaplama kalınlıkları tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Heteroyapıları üretmek için tercih edilen metal ve metal oksit malzemeler.

Kaynak Malzeme	Kalınlık (nm)
<i>Pd</i>	100
<i>Pd</i>	15

3.3.2. Sol-Jel Yöntemi İle Heteroyapıların Üretilmesi

Sol-Jel yöntemi kullanılarak Co, Cu, Cr, Ni ve Cu(II)O yapılarının ZnO nanoçubuklar üzerine kaplanarak heteroyapılar elde edilmiştir. Sol-jel yönteminde ZnO nanoçubuklar üzerinde oluşturulacak ikinci katmanının formuna göre heteroyapının elde edileceği çözeltinin konsantrasyonu ayarlanmıştır. Cu(II)O katmanını ZnO nanoçubukların üzerinde elde edebilmek için etanol içerisinde 0.1M'lık konsantrasyona sahip bakır asetat çözeltisi hazırlanmıştır.

Co, Cu, Cr ve Ni malzemelerinin ZnO nanoçubuklar üzerinde noktacık şeklinde elde bilmek için her bir metalin asetat tuzları etanol içerisinde 0.001M'lık konsantrasyona sahip asetat çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler tohum katmanının oluşturulmasında kullanılan döndürerek kaplama işlemindeki deneysel adımlar takip edilmiştir. Döndürerek kaplama cihazının üzerine yerleştirilen ZnO nanoçubuklardan oluşan örnekler üzerine damlatılan çözeltiler döndürme işlemi ile numune üzerinde ince film formuna dönüşmesi sağlanmıştır. Kaplama işleminden sonra çözücünün buharlaştırılması için numuneler 130°C sıcaklıktaki ısıtıcı üzerinde 5 dk bekletilerek kurutulmuştur. Kaplama ve kurutma işlemleri bir düzen halinde beş sefer tekrarlandıktan sonra ZnO nanoçubuklar üzerinde oluşan metal/metal oksit tabakanın kesintisiz bir hal alması için 300°C sıcaklıkta atmosfer ortamında tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.4. ZnO Tabanlı Heteroyapıların Karakterizasyonları

3.4.1. Yapısal Karakterizasyon

Deneysel işlemlerden elde edilen ZnO nanoyapıların ve heteroyapıların yapısal özellikleri X ışınları kırınım (XRD, Cu K α , λ = 0.154 nm) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar saf ZnO nanoyapılar ile heteroyapılardan elde edilen XRD grafiklerinin karşılaştırılması ile heteroyapı işlemi ile yapısal özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Üretilen ZnO nanoyapılar ve heteroyapıların yüzey ve morfolojik özellikleri Jeol JSM 6335 isimli taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bu cihaza monte edilmiş isimli EDX cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDX analizleri üretilen nanoyapıların ve heteroyapıların boy, çap ve film kalınlığı gibi geometrik özellikleri ile ürünlerdeki atomik konsantrasyonlar hakkında bilgiler edinmemizi sağlamıştır. SEM, EDX ve XRD cihazlarından elde edilen sonuçlar ışığında nanoyapıların üretimi için tercih edilen deneysel işlem ve parametrelerin hangi yönde değiştirileceği konusunda fikir edinmemizi sağlayarak beklenen en uygun yapıyı üretmemizi sağlamıştır.

3.4.2. Optik ve Elektriksel Karakterizasyon

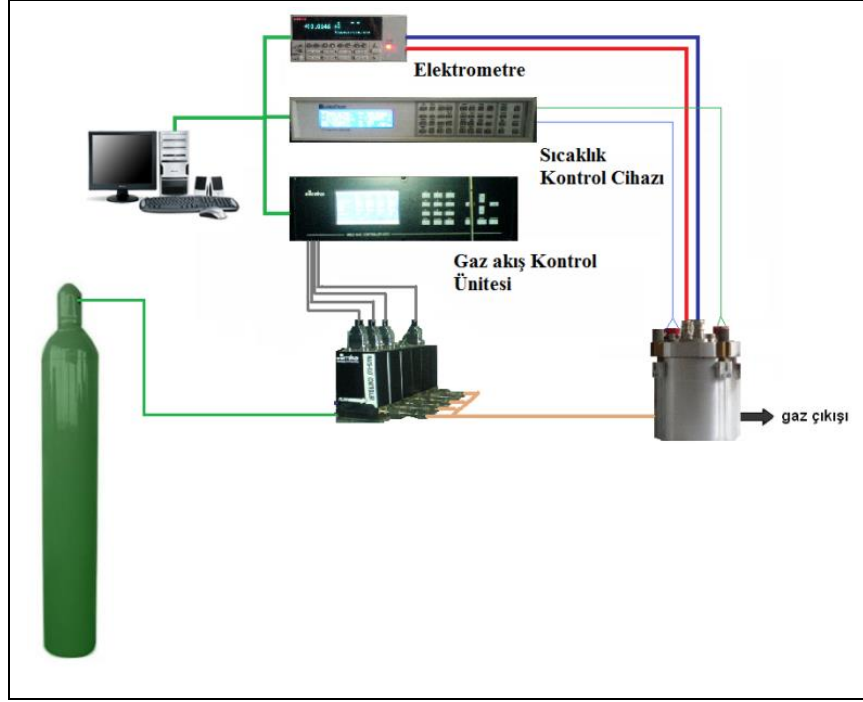
Üretilen ZnO nanoyapılar ve heteroyapıların yapısal ve morfolojik özelliklerinin yanı sıra ışık ile etkileşimlerini, yasak bant aralığı ve elektriksel iletim mekanizmalarını incelemek için optik ve elektriksel karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Optik karakterizasyon işlemlerinde numune üzerine 1100 nm ile 200 nm dalga boyları arasındaki ışık gönderilerek soğurma özellikleri incelenmiştir. Optik karakterizasyon işlemlerinde Scinco, S-3100 isimli UV-Vis cihazı kullanılmıştır. Numune üzerine gönderilen ışığın soğrulması ile elde edilen grafik incelenerek enerji bant aralığı tespit edilmiştir. Soğurma özelliklerinin incelenmesi üretilen yapıların yasak enerji bant aralığındaki değişim ve çeşitli optik cihazlara uyarlanabilirliği açısından çeşitli bilgilerin erişilmesine imkân sağlamıştır.

Elektriksel karakterizasyon ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi numunelerin yüzeyleri ısı buharlaştırma cihazı ile metal elektrotlar kaplanmıştır.

Numuneler üzerine 0.05V'luk adımlar ile -1V'tan +1V'a kadar elektriksel potansiyel uygulanmıştır. -1V ile +1V'a kadar yapılan elektriksel karakterizasyon işlemi oda sıcaklığından (25°C) itibaren 10°C' lik adımlar ile 200°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyondan elde edilen bilgiler ışığında üretilen nanoyapıların aktivasyon enerjileri ve elektriksel iletim mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yarıiletken metal oksit malzemeler ortamda bulunan nem, oksijen ve diğer gaz türleri ile kolaylıkla etkileşime girebileceğinden tüm ölçümler, dış ortam ile yalıtımı sağlayan metal ölçüm hücresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ve gaz ölçümlerinin gerçekleştirildiği ölçüm hücresi alüminyumdan imal edilmiştir. Ayrıca ölçüm hücresi gaz giriş ve çıkış vanaları, numuneleri ısıtabilmek için Ni-Cr ısıtıcı, sıcaklığı ölçebilen Pt-100 sıcaklık sensörü ve elektriksel verilerin alabilmek için kullanılan yaylı altın kontaklardan oluşmaktadır. Lakeshore 340A isimli sıcaklık kontrol cihazı ölçüm hücresinin ısıtılması ve sıcaklığın kontrol edilmesi için kullanılmıştır. Keithley 6517A elektrometre/yüksek dirençmetre cihazı numunelerin elektriksel özelliklerini tespit edebilmek için kullanılmıştır. Sıcaklığın kontrol edilmesi ve elektriksel karakterizasyon işlemi esnasında elde edilen veriler bilgisayar kontrolü ile sağlanmıştır. Şekil 3.3'de elektriksel karakterizasyon işlemlerinde kullanılan ölçüm sisteminin şematik görünümü verilmiştir.

Işığın yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerine olumlu ya da olumsuz etkiler oluşturduğu bilinmektedir. Bu durumu incelemek için belirli bir potansiyel altında tutulan numuneler farklı sıcaklıklarda ışığa maruz bırakılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları literatürde foto cevap eğrileri olarak adlandırılmaktadır. Foto cevap işleminde, öncelikle numune sabit bir potansiyel altında (1V) tutularak akımın zaman içerisindeki davranışı bilgisayar aracılığı ile izlenmiştir. Akımın zaman içerisindeki davranışı doyum seviyesi bir başka deyişle sabit bir hale gelmesi ile birlikte numune üzerine Olympus PS-LG2 (100W) halojen lamba yardımıyla ışık düşürülmüştür. Numunelerin ışıkla olan etkileşimi incelemek için foto cevap eğrileri 30°C, 100°C ve 200°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ölçüm işlemlerinde kullanılan alüminyum ölçüm hücresinin ve hücre bileşenlerinin şematik görünümü şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3: Elektriksel karakterizasyon sisteminin şematik görünümü.

3.5. Elektrot Yapıları ve Hazırlanması

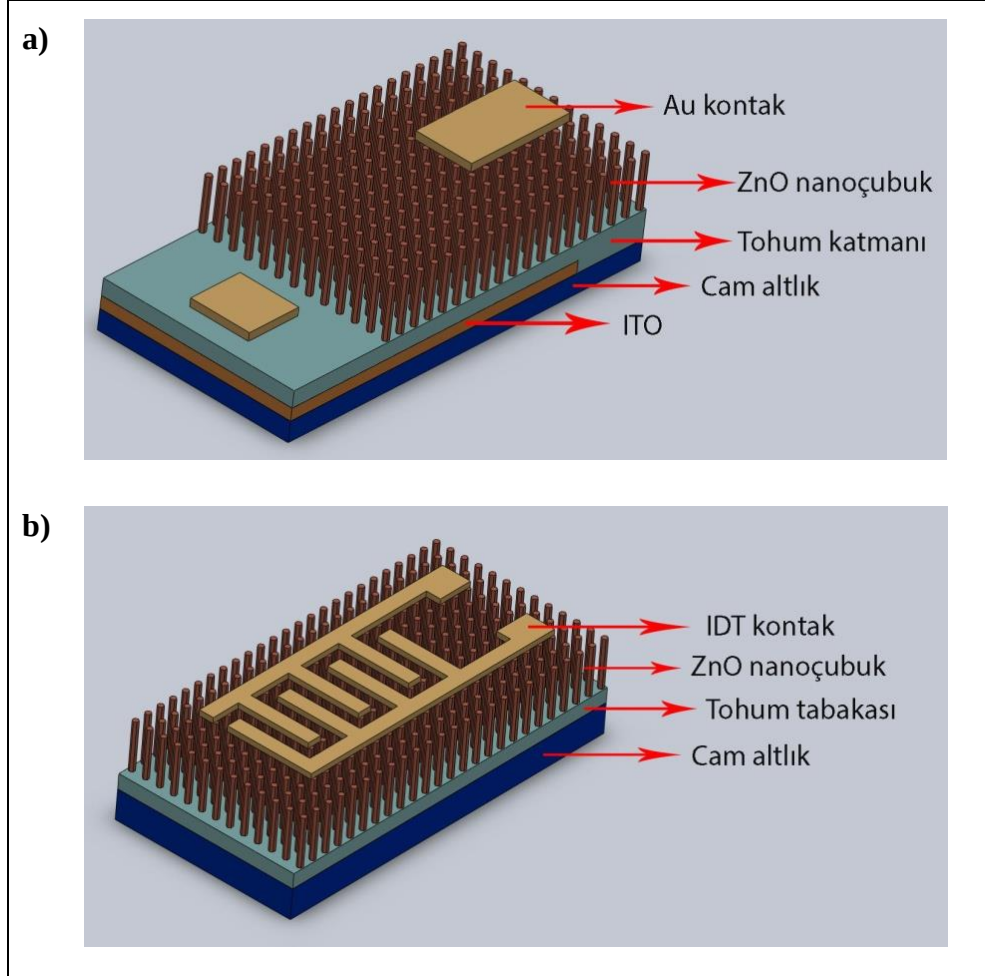
Hedeflenen sensör yapıları, sensör tipleri içerisinde iletkenlik esaslı gaz sensörleri ailesi içerisinde yer almaktadır. Gaz ortamında ve elektriksel karakterizasyon işlemleri esnasında numunelerde meydana gelen elektriksel değişimleri takip edebilmek için metal elektrot yapıları hazırlanmıştır.

İletkenlik esaslı gaz sensörlerinde metal elektrotların geometrik şeklinin ve numuneye göre olan konumunun (altında veya üstünde) önemli olmasından dolayı iki tip elektrot yapısı kullanılmıştır. Birinci tip elektrot yapısı inter dijital transducer (IDT) olarak adlandırılan yapıdır. IDT yapısında birbirine paralel konumlandırılmış metal elektrotlar kullanılmaktadır. IDT yapısı bir gölge maske yardımıyla numune üzerine metalin buharlaştırılması ile elde edilmiştir. IDT yapısında bulunan metal elektrotların genişliği $200\mu\text{m}$ ve elektrotlar arası mesafe ise $200\mu\text{m}$ ' dir. IDT yapısı gaz algılama yetisine sahip örneklerin alt veya üst kısımlarına buharlaştırarak metal elektrot konumunun gaz algılamaya olan etkisi incelenmiştir.

Öte yandan tercih edilen diğer elektrot yapısı ise sandviç elektrot olarak adlandırılmaktadır. İletken altlık üzerinde büyütülen numunelerin üzerine ısıt

buharlaştırma sistemi ve gölge maske kullanılarak 1x2 mm boyutlarında metal elektrotlar kaplanmıştır.

Şekil 3.4’de IDT ve sandviç tipli elektrot yapılarına sahip ZnO nanoçubuklardan oluşan bir örneğin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4: Elektrot yapılarının şematik görünümü. a) IDT ve b) sandviç tipi

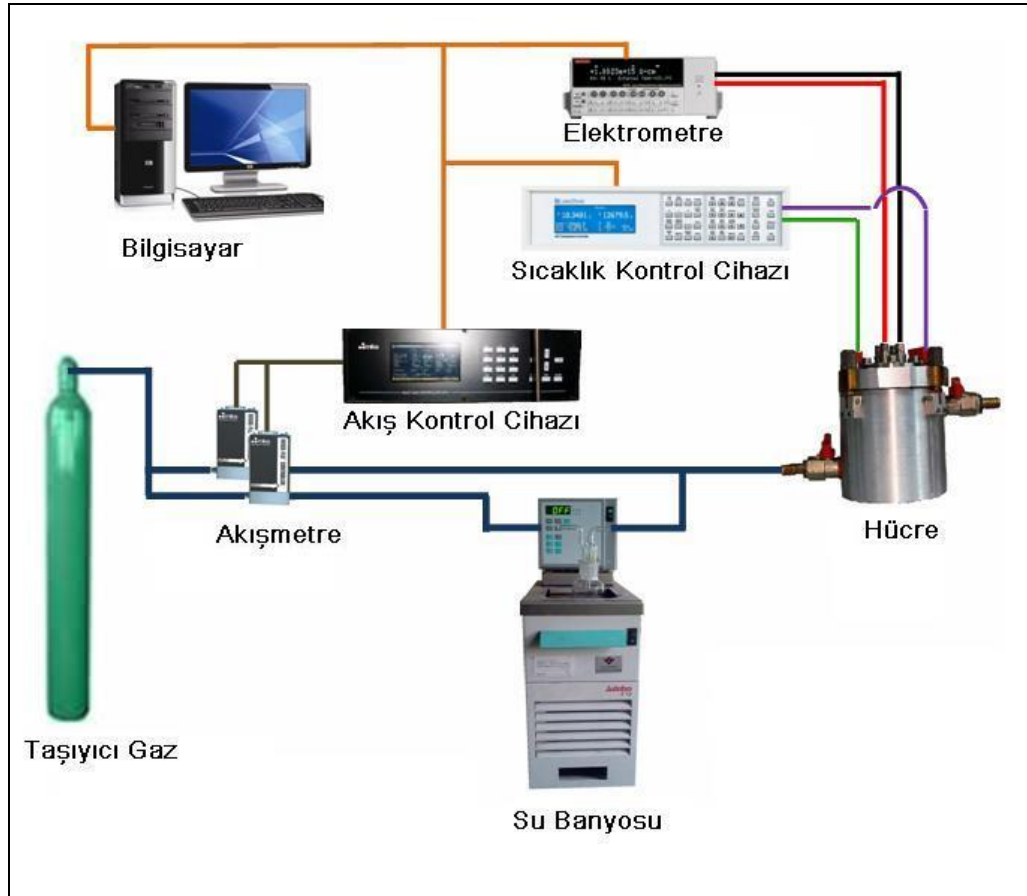
3.6. Gaz Algılama Testleri

3.6.1. Gaz Test Sistemi

Gaz testlerini gerçekleştirebilmek için elektriksel karakterizasyon sisteminde kullanılan ölçüm cihazlarına ek olarak ölçüm hücresine gazların kontrollü bir şekilde verilmesini sağlayan gaz akış kontrol cihazı, kütle akış metreleri, test gaz tüpleri ve

ayrıca uçucu organik birleşiklerin test edilmesi için gereken sıcaklık banyosu bulunmaktadır.

Gaz testleri esnasında ölçüm içerisindeki atmosfer ortamı yüksek saflıkta kuru havadan oluşmaktadır. Yüksek saflıktaki kuru hava ölçüm hücresi içerisine kütle akış metreler yardımıyla istenilen debide gönderilerek sabit potansiyel (1V) altında tutulan numune yüzeyinin temizlenmesi ile birlikte gözlemlenen (akım ya da direnç) büyüklüğün sabit bir hale gelmesi sağlanmıştır. Gözlemlenen büyüklüğün sabit hale geldiği durum ana eksen (*baseline*) olarak adlandırılmaktadır. Gözlemlenen büyüklüğün ana eksene ulaşması ile birlikte ölçüm hücresine test gazı gönderilerek sensör ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gaz testlerinde test gazına bağlı olarak farklı yöntemler izlenmiştir. Azot oksit gazının test edilmesi işlemlerinde gaza dayanıklı şırınga kullanılırken hidrojen gazının test edilmesinde özel olarak hazırlanmış ve azot içerisinde 5000 ppm'lik konsantrasyona sahip karışım tüpü kullanılmıştır. Gaz testlerinin gerçekleştirildiği gaz test sisteminin şematik görünümü şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: Ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

3.6.2. Gaz Testleri

3.6.2.1. Azot Dioksit (NO₂)

Azot oksit bileşiklerinin yüksek oksitleme özelliğinden dolayı sensör testlerinde kütle akış metreleri kullanılmamıştır. NO₂ gazının test edilmesinden önce konsantrasyonun belirlenebilir olması adına içinde yüksek saflıkta kuru hava ihtiva eden cam tüp içerisine bir miktar NO₂ gazı verilerek karışım gazı elde edilmiştir.

NO₂ testleri, 25°C, 50°C, 100°C, 150°C ve 200°C' lik sıcaklıklarda 100 ppb, 250 ppb, 500 ppb ve 1 ppm'lik konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Test sıcaklığına erişilmesinden sonra numune elektrometre yardımı ile sabit potansiyel altında tutularak akımın sabit bir hale gelmesi beklenmiştir. Akımın doyum seviyesine ulaşması ile birlikte ölçüm hücresinden kütle akış metreler yardımıyla ile geçirilen kuru hava akışı durdurulmuştur. Önceden hazırlanan gaz karışım tüpündeki gaz karışımı gaza dayanıklı şırınga yardımıyla ölçüm hücresinin içerisine enjekte edilmiştir. Gazın enjekte edilmesi ile birlikte gaz giriş çıkış vanaları kapatılmıştır. Gaz ile etkileşime giren numunenin akımındaki değişim sonlanıncaya kadar beklenmiştir. Akımdaki değişimin doyuma erişmesi ile birlikte akış metreler yardımıyla hücre içerisinden yüksek saflıktaki kuru hava geçirilerek sensör yüzeyinin temizlenmesi sağlanmıştır.

3.6.2.2. Hidrojen (H₂)

Hidrojen gazı testlerinin gerçekleştirilmesi için ticari olarak yüksek saflıkta azot gazı içerisinde 5000 ppm'lik H₂ gazı ihtiva eden tüp temin edilmiştir. Temin edilen tüp içerisindeki karışım gazı ölçüm hücresinin içerisine kütle akış metreler yardımıyla gönderilmiştir. Üretilen numunelerin test gazına karşı olan duyarlılıklarını tespit etmek adına ölçüm hücresine farklı konsantrasyonlara sahip test gazı verilmiştir. Test gazı ile birlikte ölçüm hücresine yüksek saflıktaki kuru hava gönderilerek istenilen konsantrasyon ayarlanmıştır. H₂ 25°C, 50°C, 100°C ve 200°C' lik sıcaklık değerlerinde test edilmiştir. Ayrıca H₂ testlerinde tercih edilen gaz konsantrasyon değerleri 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm ve 5000 ppm'dir. NO₂ testlerindeki benzer olarak sabit bir sıcaklıkta tutulan ölçüm

hücresi içerisinde bulunan numune üzerinden geçen akımın sabit bir hal alması ile birlikte ölçüm hücresine H_2 ve N_2 'den oluşan karışım verilmiştir. Bu esnada ölçüm hücresindeki kuru hava akışının debisi test konsantrasyonuna bağlı olarak ayarlanmıştır. H_2 'nin test edilmesi esnasında gaz akışı sürekli olarak devam etmektedir. H_2 gazına maruz kalan numunenin üzerinden geçen akımın yeniden sabit bir hal alması ile birlikte H_2 akışı durdurularak numune yüzeyinin temizlenmesi sağlanmıştır.

3.6.2.3. Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)

Üretilen numunelerin uçucu organik bileşiklere (VOC) karşı test edebilmek için uçucu organik bileşikler “Trep” adı verilen cam yıkama şişeleri içerisine konulmuştur. Trep içerisinde bulunan VOC’ler kuru hava yardımıyla ölçüm hücresinin içerisine taşınmıştır. Uçucu organik bileşikler 200 ppm ile 5000 ppm’lik konsantrasyon aralığında test edilmişlerdir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. ZnO Nanoheteroyapıların Üretilmesi

Günümüzde ZnO nanoyapılar, nanotel, nanofiber, nanotüp, nanoçubuk, nanodüzlem ve nanoşerit gibi çok değişik yapısal formlarda herhangi bir altlık üzerinde veya toz halinde üretimi ve elde edilen nanoyapıların farklı kullanım alanlarında tercih edilmektedirler [88]. Nanoyapının seçiminde üretim maliyeti ve kolaylığının yanı sıra teknolojiye uyulanabilirliğine dikkat edilmektedir. Bahsedilen nanoyapılar içerisinde nanoçubuklar kolay ve ucuz deneysel yöntemler ile sentezlenebilir olmalarından dolayı opto elektronik, spintronik, nanoüreteçler ve sensör uygulamalarında tercih edilmektedir. Elektrokimyasal ve hidrotermal yöntem, yüksek kaliteli ürünlerin elde edilmesinde tekrarlanabilir olmaları ve büyük alanlarda eşit dağılıma sahip sentezlemeye imkân vermektedirler. Nanoyapıların sentezlenmesinde, yukarıdan aşağıya yaklaşımında elde edilen ürün kalitesi açısından aşağıdan yukarıya yaklaşımına göre daha üstündür. Elektrokimyasal ve hidrotermal yöntem nanoyapıların sentezlenmeleri sırasında bir takım fiziksel ve kimyasal zorlamalar oluşturmamasından dolayı üretilen nanoyapıların tek kristal halinde ve belirli bir düzen içerisinde oluşmalarına yol açmaktadır. Meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkenlerden kaynaklanan kalite zafiyetlerinden dolayı bahsi geçen sentez yöntemleri aşağıdan yukarıya yaklaşımının diğer yaklaşıma göre zayıf olan yönlerini büyük ölçüde iyileştirmektedir. Sonuç olarak araştırmacılara ucuz ve basit teknikler ile fonksiyonel nanoyapıların üretimi ve uygulamalarının gerçekleştirilmesi kapısını açmaktadır.

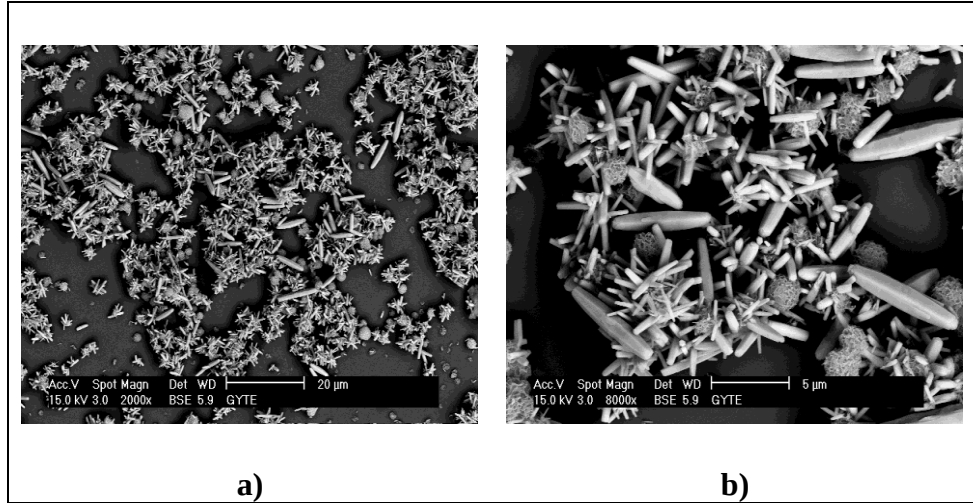
Yapılan deneysel çalışmalar ve literatür araştırmaları, nanoheteroyapıların üretimi ve uygulamaları olarak belirlediğimiz hedefimize ulaşmak için ZnO nanoçubuk ve nanoçubukların türevi olan nanotüplerin kullanımının daha uygun olduğunu göstermiştir. Nanoçubuklar ile nanotellerin ayrımı boy ve çap oranı ile belirlenmektedir. Boy ve çap oranının 20' ye eşit ve küçük olduğu durumlar nanoçubuk olarak adlandırılırken 20'den büyük oranlar nanotel olarak adlandırılmaktadır [89]. Nanoteller, nanoçubuklara göre daha uzun olduklarından dolayı yüzey-hacim oranları ve dolayısıyla sunmuş oldukları yüzey alanları daha

büyüktür. Boylarının çapa göre çok büyük olması nanotellerin eğilerek bir araya toplanmalarına ve yüzey alanının kontrolsüz olarak azalmasına yol açmaktadır.

Tez çalışmalarında nanoheteroyapıların taban malzemesi olarak kullanılacak olan ZnO nanoçubuklar, hidrotermal ve elektrokimyasal yöntemler ile sentezlenmişlerdir. Nanoyapılar farklı metal ya da metal oksit malzemeler ile kaplanarak veya nanoparçacıklar ile fonksiyonel hale getirilerek gaz algılama özellikleri incelenmiştir.

4.1.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubukların üretimi sol-jel yöntemi ile ZnO ince film katmanı kaplanmış cam veya iletken altlık kaplı cam altlık üzerinde gerçekleştirilmiştir. ZnO ince film katmanından bundan sonraki ifadelerde tohum katmanı olarak bahsedilecektir. Tohum katmanı ZnO nanoçubukların büyütülmesi işleminde tetikleyici ve yönlendirici vazife görevi gördüğü yapılan deneysel çalışmalar neticesinde anlaşılmıştır. Tohum katmanı olmayan cam altlık üzerinde gerçekleştirilen ZnO nanoçubuk büyütme işlemine ait SEM görüntüsü şekil 4.1’de verilmiştir.

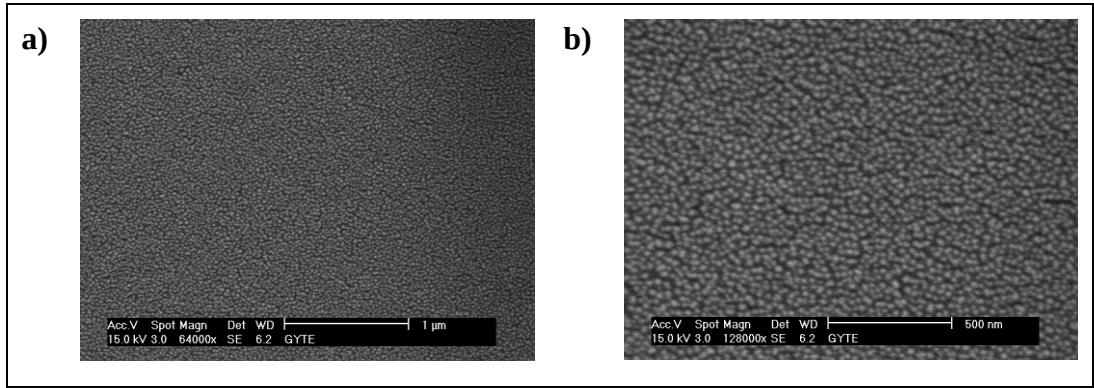


Şekil 4.1: ZnO nanoyapılara ait SEM görüntüleri. a) Düşük ve b) yüksek büyütme oranında.

Şekil 4.1’ den anlaşılaçağı üzere tohum katmanı olmayan cam altlık üzerinde yapısal olarak nano ve mikro boyutta yapılara rastlanılmıştır. Ortaya çıkan sonuç,

üretileen yapının kontrollü bir üretim olmak yerine rastgele oluşın bir durum işaretçisidir. Bu durum tekrarlanabilir yapıların üretilmesi hedefini oldukça saptırmaktadır. Ayrıca şekil 4.1’ de elde edilen yapıların yüzey üzerindeki yatay ve dikey yönlenmelere sahip olmalarının yanında farklı yönlerde yönelimlere sahip oldukları ve yüzey üzerinde homojen bir dağılımda bulunmadıkları görölmektedir.

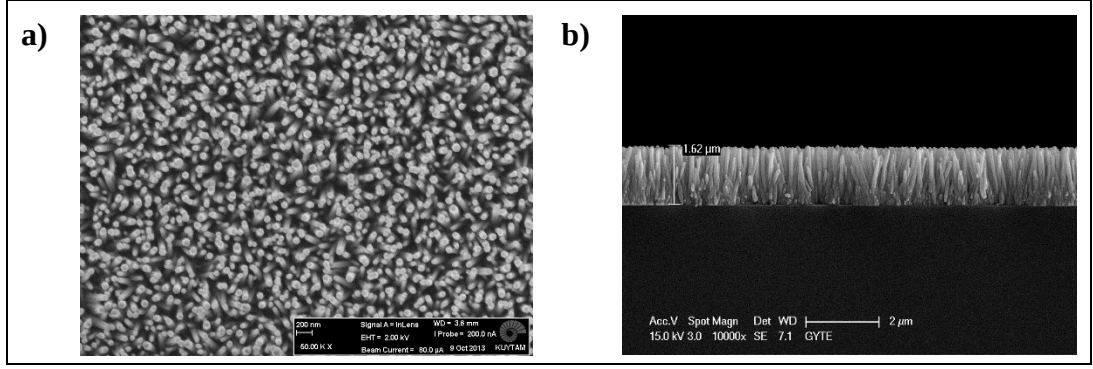
Tohum katmanının, dikey yönelime ve homojen dağılıma sahip ZnO nanoçubukların oluşması için tetikleyici vazifeye sahip olduğu SEM analizleri ile anlaşılmıştır. Hidrotermal işlem esnasında çözelti içerisinde oluşın iyonik moleküller tohum katmanının yüzeyindeki özellikten dolayı nanoçubuk şeklinde büyümesini sağlamaktadır. Bu durum cam altlık üzerinde kaplanan tohum tabakasının homojen şekilde dağılmış tanecikli yapısından kaynaklanmaktadır. Cam altlık üzerindeki tohum tabakasının SEM görüntüsü şekil 4.2’ de verilmiştir.



Şekil 4.2: Cam altlık üzerindeki tohum katmanına ait SEM görüntüsü. a) düşük büyütmedeki ve b) yüksek büyütmedeki.

Şekil 4.2b’den anlaşılacağı üzere tohum tabakasında bulunan ZnO nanoparçacıkların çapları yaklaşık olarak 20 nm civarındadır.

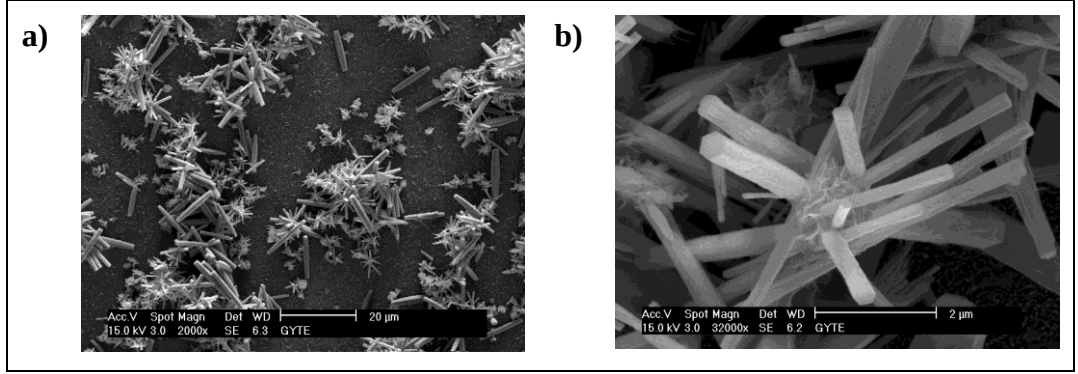
Tohum tabakası kaplanmış cam altlık üzerinde 90°C sıcaklıkta 3 saat süre ile 0.01M’lık çözelti içerisinde hidrotermal işlem ile büyütölen ZnO nanoçubukların SEM görüntüsü şekil 4.3’ de verilmiştir.



Şekil 4.3: Hidrotermal işlem ile üretilen ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri. a) üst ve b) kesit.

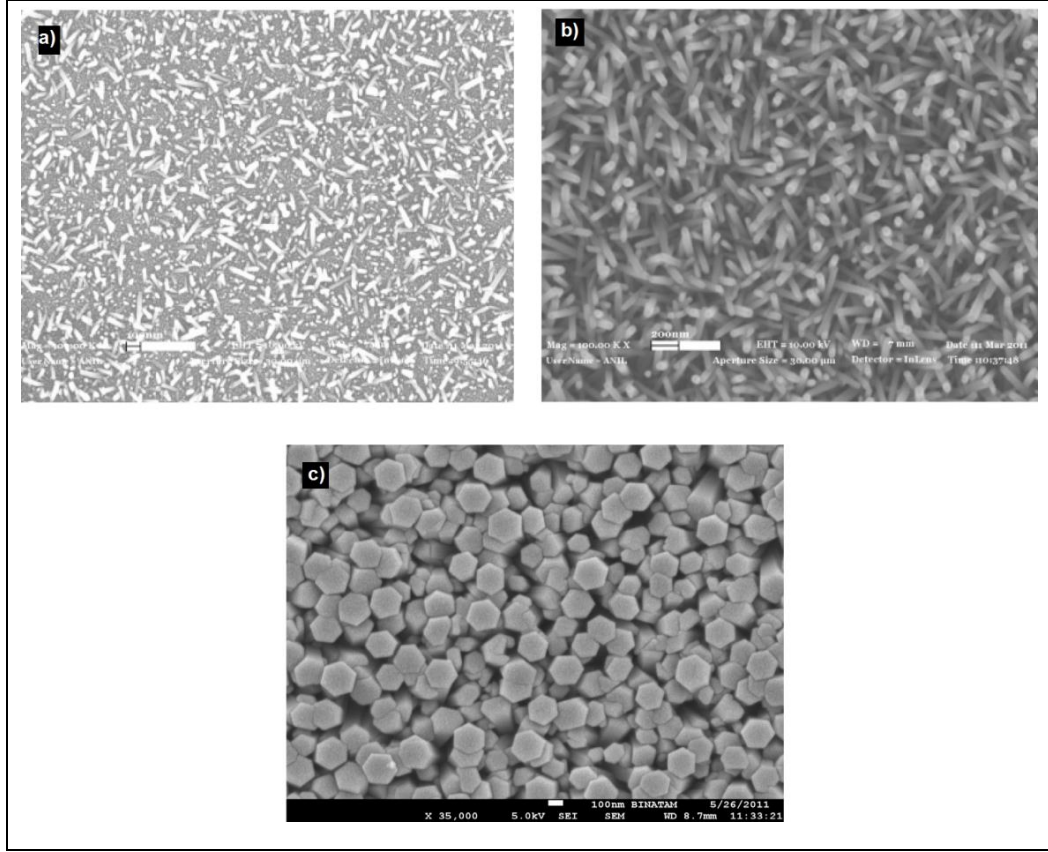
Şekil 4.3’de hidrotermal işlem ile üretilen ZnO nanoçubukların yaklaşık olarak 100 nm çapa ve 1.62 μm boya sahip oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca şekil 4.3a’da ZnO nanoçubukların cam altlık üzerindeki dağılımının homojen olduğu ayrıca üretilen her bir nanoçubuğun yaklaşık olarak 10 nm’ lik hata payı ile aynı çaplarda olduğu görülmektedir. Öte yandan şekil 4.3b’de ZnO nanoçubukların cam altlık üzerinde dikey bir yönelime sahip oldukları gözlemlenmesine rağmen ZnO nanoçubukların dikey yönelimden farklı açılarda sapma gerçekleştirdikleri görülmektedir. ZnO nanoçubukların dikey yönelimden sapma gerçekleştirmeleri yüzey üzerinde bulunan tohum katmanının tanecikli yapıda olmasından kaynaklandığı yapılan literatür araştırmaları ile anlaşılmıştır [90]. Tohum katmanın ZnO nanoçubukların üretimine olan etkisinin belirlenmesinden sonra hidrotermal büyütme işlemindeki sıcaklık, zaman ve çözelti konsantrasyonunun ZnO nanoçubuklar üzerine olan yapıcı ve yıkıcı etkileri araştırılmıştır. Çalışmalarda öncelikle zamanın ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. 90°C’nin altındaki sıcaklıklarda altlık üzerinde ZnO nanoyapıların oluşmadığı yapılan yüzey çalışmaları ile gözlemlenmiştir. Öte yandan 90°C’den daha yüksek sıcaklıklarda ZnO nanoçubukların oluştuğu fakat çözelti içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların iki yönlü olmalarından dolayı aşınma işleminin gerçekleşerek cam altlık üzerinde elde edilen filmin temizlik ve kurutma işlemi sırasında pul döküldüğü gözlemlenmiştir. Cam altlık üzerindeki dökülme işlemi tekrarlanabilir bir yapı üretimine engel olacağından ZnO nanoçubuk üretimi için en uygun sıcaklığın 90°C olacağına karar verilmiştir. Öte yandan deneysel koşullardan bir diğeri olan üretim zamanı 1 saatten 12 saate kadar farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda 3 ile 6 saat arasında aynı tipteki nanoçubukların cam altlık üzerinde

büyüdüğü gözlemlenmiştir. Daha uzun süreler içerisinde ZnO nanoçubukların üzerinde yerel bölgelerde oluşan ZnO nanoyapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.4’de 12 saatlik hidrotermal işlem ile büyütülen ZnO nanoçubuklara ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.4: Uzun süreli hidrotermal işlemden sonraki ZnO nanoyapılara ait SEM görüntüsü. a) düşük büyütmedeki ve b) yüksek büyütmedeki.

Sıcaklığın ve zamanın ZnO nanoçubukların oluşumuna olan etkisinin incelenmesinden sonra çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Çözelti konsantrasyonunun incelemek için 0.1M ve 0.001M’lık konsantrasyona sahip nitrat çözeltileri içerisinde 90°C sıcaklıkta 3 saatlik sürede hidrotermal işlem gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen üç farklı konsantrasyona ait ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri şekil 4.5’de verilmiştir.

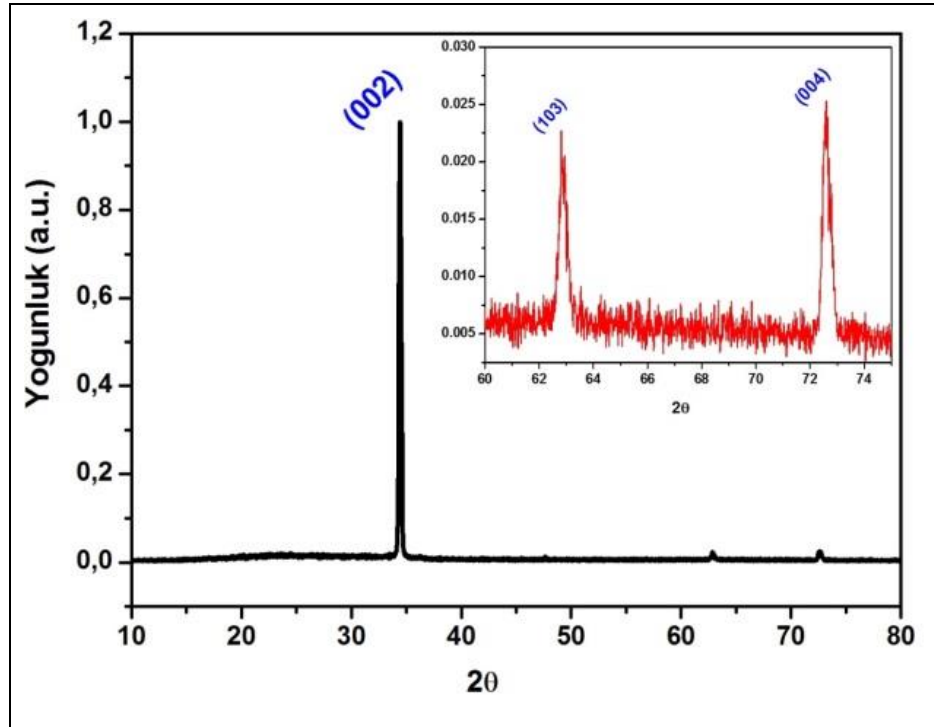


Şekil 4.5: Üç farklı konsantrasyona sahip nitrat çözelti içerisinde elde edilen ZnO nanoçubuklara ait SEM görüntüsü. a) 0.001M, b) 0.01M ve c) 0.1M.

Şekil 4.5’de cam altlık üzerindeki ZnO nanoçubukların yüzey üzerindeki dağılımının yanı sıra yapısal olarak değişimi açıkça görülmektedir. Şekil 4.5a’da 0.001M konsantrasyona sahip nitrat çözeltisi içerisinde büyütülen ZnO nanoçubukların yüzey üzerinde oldukça ayırık bölgelerde olmaları ZnO nanoçubukların sadece tohum katmanı üzerinde biriken iyonlar ve bu iyonların birikmesi ile nanoçubukların bu bölgelerden hareketle oluştuklarına dair delilleri içermektedir. 0.001M’lık çözelti içerisindeki ZnO nanoçubukların çapları yaklaşık olarak 10 ila 20 nm arasında değişmektedir. SEM görüntüsü alınan cihazdan kaynaklanan yazılımsal sıkıntıdan dolayı görüntünün ölçeği net olarak görülememektedir. Öte yandan konsantrasyonun 10 kat artırılması ile birlikte ZnO nanoçubukların yüzey üzerindeki dağılımlarının ve çaplarının arttığı görülmektedir. 0.01M’lık nitrat çözeltisi içerisinde elde edilen ZnO nanoçubukların çapları yaklaşık olarak 90 ila 110 nm arasında değişmektedir. Çaplarının yaklaşık olarak 100 nm olduğu kabul edilmiştir. Konsantrasyonun daha da artırılması ile ZnO nanoçubuklar daha sıkı ve daha büyük çaplara sahip olurken ZnO nanoçubuklar arasındaki

boşlukların azaldığı gözlenmiştir. Oluşan ZnO nanoçubukların çaplarının yaklaşık olarak 200 nm civarındadır. Öte yandan şekil 4.5c’de nanoçubukların çaplarında yüksek miktarda farklılıklar bulunduğu açıkça görülebilmektedir. ZnO nanoçubukların üretilmesindeki en temel hedef heteroyapıların oluşturulması ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi ve gaz sensörü uygulamaları için nitelikli ürünlerin oluşturulması hedeflenmektedir. Şekil 4.5’in sonuçlarına göre ZnO nanoçubuk esaslı heteroyapıların üretiminde ZnO nanoçubuklar ile üst katman arasındaki en büyük temas alanına şekil 4.5b’de görülen 0.01M’lık konsantrasyon ile elde edilen yapıların daha uygun olduğu görülmektedir.

Hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubukların üretimindeki deneysel koşulların ve ideal deney şartlarının belirlenmesinden sonra üretilen ZnO nanoçubukların yapısal ve optik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon işlemleri x- ışınları kırınım cihazı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. 90°C sıcaklıkta 0.01 M’lık nitrat çözeltisi içerisinde 3 saat bekletilerek elde edilen ZnO nanoçubukların XRD grafiği şekil 4.6’ da verilmiştir.



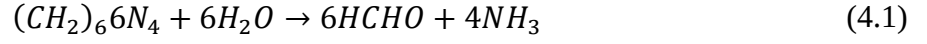
Şekil 4.6: 0.01M’lık nitrat çözeltisi içerisinde üretilen ZnO nanoçubuklara ait XRD grafiği.

ZnO nanoçubuklara ait XRD grafiğinde 34,5° 63° ve 72,5°’de kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bu açı değerlerinde gözlemlenen piklerin ait oldukları kristal

düzlemleri sırasıyla (002), (103) ve (004) indisli düzlemlerdir. (002) düzleminde ve neredeyse tek kırınım pikinin elde edilmesi ZnO nanoçubukların cam altlık üzerinde dik olarak c- eksenini boyunca yönlediklerinin ve tek kristal yapıda oldukları göstermektedir. Öte yandan (103) indisli düzleminin gözlemlenmesi ZnO nanoçubukların c- ekseninden yapmış oldukları açısall kaymalardan kaynaklandığı yapılan literatür araştırmaları sonucunda anlaşılmıştır [91], [92]. XRD grafiğinde ortaya çıkan bu durum ZnO nanoçubuklara ait SEM analizinden elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir. Ayrıca XRD grafiğinde gözlemlenen kırınım düzlemleri üretilen ZnO nanoçubukların tek kristal yapıda olduğunu göstermekle birlikte würtzite kristal yapısına sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

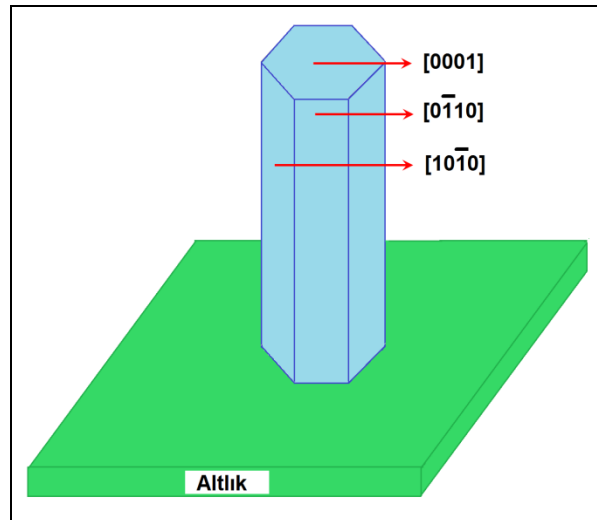
4.1.1.1. ZnO Nanoçubukların Oluşum Mekanizması

Hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubukların oluşum mekanizmasını aydınlatmak için öncelikle 90°C sıcaklıkta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ve reaksiyon sonucunda oluşan iyonların çözelti içerisindeki birikimleri incelemek gerekmektedir. Çinko nitrat çözeltisinin su içerisindeki pH değeri yaklaşık olarak 5 civarındadır. Çözelti sıcaklığının artmasıyla çözeltinin pH değeri azalarak asidik bir hal almaktadır. pH dengesinin asitliğe kayması aşındırma işlemini beraberinde getirerek nanoyapıların oluşmasına engel olmaktadır. Öte yandan çözelti içerisine eşit konsantrasyonda katılan HMTA, çözelti içerisine sürekli olarak hidroksil iyonlarını (OH^-) sağladığından çözeltinin pH değerini 10 civarına yükselttiği yapılan çalışmalar ile görülmüştür [92]. Bununla birlikte çözelti içerisine sağladıkları hidroksil iyonları çinko nitrat tuzunun sağlamış olduğu Zn^{2+} iyonları ile reaksiyona girerek ZnO'ı ortaya çıkarmaktadır. Hidrotermal işlem esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar [91]- [93];



şeklinde gerçekleşmektedir. Zn^{2+} iyonu ile OH^- iyonlarının birleşmesi sonucunda açığa çıkan $Zn(OH)_2$ molekülü ZnO molekülüne göre daha kararsız yapıda olduğundan çözelti içerisinde çözünerek ZnO molekülüne dönüşmektedir. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak ortamda çözelti içerisinde su molekülü ve ZnO molekülünün açığa çıkması ZnO nanoçubuklara ait XRD grafiğinde tek ve güçlü bir kırınım pikinin oluşmasına sağlamaktadır. Sonuç olarak üretilen nanoçubukların kristal yapısı tek kristal şeklinde gerçekleşmektedir.

Çözelti içerisinde oluşan ZnO molekülünün cam altlık üzerinde çubuk halinde birikmesini sağlayan en büyük itici kuvvet sahip olduğu kristal yapısıdır. Würtzite kristal yapısındaki ZnO kristali, kutupsal ve kutupsal olmayan kristal düzlemlerinden oluşmaktadır. ZnO kristalinin kutupsal ve kutupsal olmayan kristal kesitlerinin şematik gösterimi [94] şekil 4.7’ de şematik olarak verilmiştir.



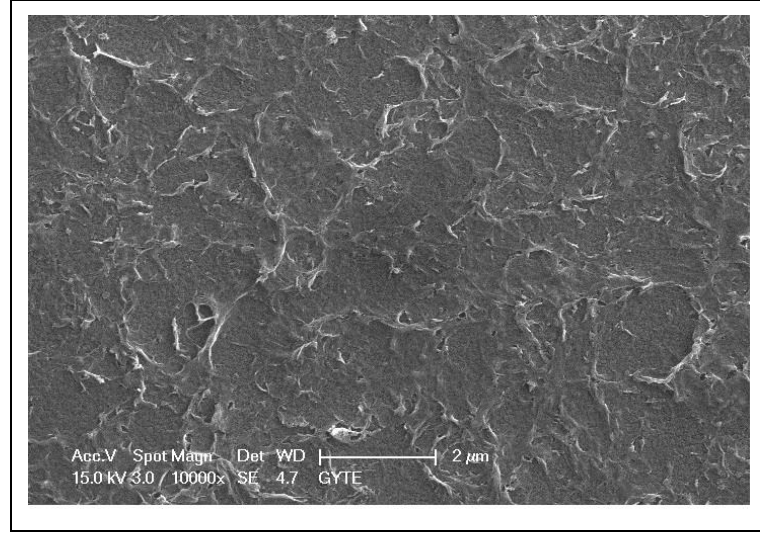
Şekil 4.7: ZnO Nanoçubuğun kristal kesitleri.

[0001] ve [000 $\bar{1}$] kristal kesitleri kutupsal kristal kesit düzlemleridir. Öte yandan [0010] , [0110] ve [0100] kristal kesit düzlemleri kutupsal olmayan düzlemlerdir. [0001] ve [000 $\bar{1}$] düzlemleri boyunca sıralı olarak dizilen Zn ve O atom düzlemleri kristal yapı içerisinde tetragonal bir dizilim oluşturmaktadırlar. Tetragonal dizilim ZnO kristalinin büyümesini etkilemekle birlikte ZnO'nin piezoelektrik özellik göstermesini sağlamaktadır. Ayrıca tetragonal dizilimde Zn ve O atomlarının farklı elektriksel yüklerde olduklarından kristal yapı içinde lokal dipol momentlerin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan dipol momentin yönü ZnO kutupsal kristal kesit düzlemleri ile aynı yöndedir. Dipol moment, biriken atom katmanı ile terslenerek sıralı halde Zn ve O atomlarından oluşan düzlemlerin oluşmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak oluşan kristalin kutupsal yönde daha hızlı büyümesini sebep olurken diğer yönlerde daha yavaş oluşmasına neden olmaktadır. ZnO nanoçubukların cam altlık üzerinde dikey olarak büyümelerini başlatabilmek için gerek duyulan dipol moment etkisi cam altlık üzerine kaplanan tohum katmanı ile sağlanmaktadır. Ayrıca deneysel ve teorik olarak gerçekleştirilen bilimsel çalışmalarda ZnO kristal düzlemlerinin büyüme hızlarının birbirilerine göre olan durumları ([0001] = [000 $\bar{1}$]) > ([0010] = [0110] = [0110] = [0100])) şeklinde betimlenmiştir. Bu durum elde ettiğimiz gözlemler ile uyum sağlamaktadır [95].

4.1.2. Elektrokimyasal Yöntem

Hidrotermal yöntemden farklı olarak çözelti içerisindeki iyonların elektrik alan altında bir kuvvet ile herhangi bir yüzey üzerinde biriktirilmesi işlemi elektrokimyasal depolama işlemi olarak adlandırılmaktadır. ZnO nanoçubukların altlık üzerinde oluşturulmalarından önce hidrotermal işlemdekine benzer olarak tohum katmanı kaplanmıştır. Bir önceki üretim yönteminden farklı olarak tohum katmanının üretiminde sol-jel yöntemi yerine elektrokimyasal depolama işlemi tercih edilmiştir. Tohum katmanının altlık üzerinde elektrokimyasal olarak depolanması işleminde sabit akım uygulanmıştır. Böylelikle elektrotlar arasındaki mesafe ve altlığın geometrisinden kaynaklanacak farklılık ortadan kaldırılmıştır. Tohum katmanının oluşturulmasında yüzeye düşen akım yoğunluğu 0.012mA/cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. Tohum katmanının elektrokimyasal depolama işlemi altlık üzerindeki madde miktarı kalınlığının ince film ölçülerinde (< 100 nm) olmasını

sağlamak için oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tohum katmanının homojen olarak elde edilmesinde sıcaklık ve akım yoğunluğunun yanı sıra diğer deneysel koşullardan biriside depolama süresidir. Amacımız en hızlı ve en ucuz şekilde nanoyapıları elde etmek olduğu için en uygun sürenin 30 dk olduğu yapılan deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. ITO altlık üzerinde oda sıcaklığında sentezlenen tohum katmanının SEM görüntüsü şekil 4.8’de verilmiştir.



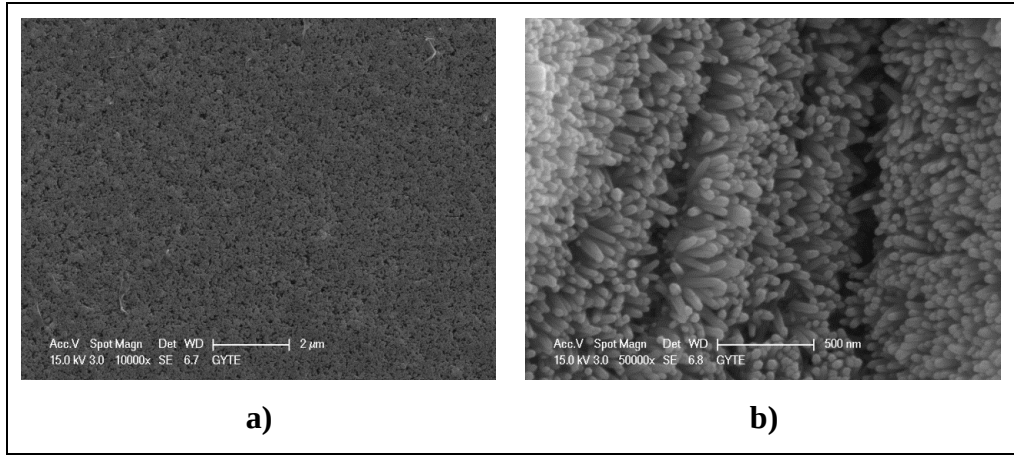
Şekil 4.8: ITO altlık üzerinde elektrokimyasal yöntem ile üretilen tohum tabakasına ait SEM görüntüsü.

Tohum tabakasının elde edilmesinden sonra ZnO nanoçubuklar elektrokimyasal depolama yöntemi ile 80°C sıcaklıktaki çözelti içerisinde ve -0.9V’luk katodik potansiyel uygulayarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal depolama işleminde sıcaklığın ve potansiyel değişiminin ZnO nanoçubuklar üzerine olan etkileri incelenmiştir. Sıcaklığın azaltılması ile birlikte altlık üzerinde ZnO nanoçubuklar yerine gözenekli yapıda ince filmlerin elde edildiği yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Öte yandan sıcaklığın daha yüksek değerlere çıkarılması ile birlikte çözeltinin hızlı bir şekilde buharlaştığı ve altlık üzerinde homojen büyütmenin olmadığı görsel gözlemler neticesinde anlaşılmıştır.

Sıcaklığın elektrokimyasal yöntem ile ZnO nanoçubukların üretilmesine olan etkilerinin belirlenmesi birlikte ZnO nanoçubuklar, farklı katodik potansiyeller altında üretilmeye çalışılmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalar ZnO nanoçubukların oluşabilmesi için gereken eşik değerinin -0.75V’un üzerinde olması gerektiğini

göstermiştir. Öte yandan 1.2V'tan daha büyük potansiyel değerlerinde altlık üzerinde oluşan filmin belirli bölgelerinde kararmaların oluştuğu tespit edilmiştir.

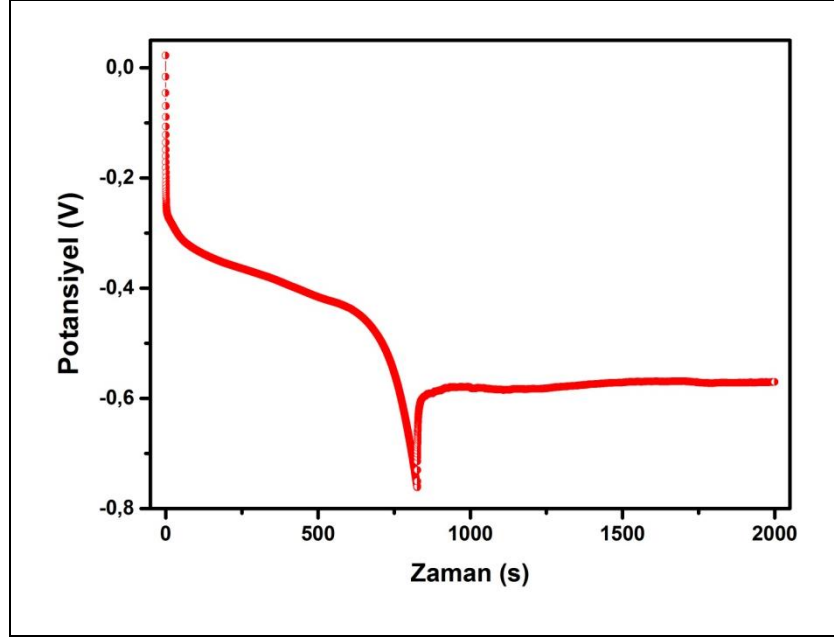
Sonuç olarak elektrokimyasal yöntem ile ZnO nanoçubukların oluşumunda gerekli olan ideal deneysel koşulların 80°C sıcaklık altında -0.9V'luk katodik potansiyel olarak tespit edilmiştir. Au ince film kaplı cam altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların SEM görüntüsü şekil 4.9'da verilmiştir. ZnO nanoyapılar Au kaplı cam altlık üzerinde homojen bir dağılıma ve 90 nm çapa sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca elektrokimyasal yöntem ile elde edilen ZnO nanoçubukların 0.01M'lık nitrat çözeltisi içerisinde hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO nanoçubuklara benzer halde oldukları görülmektedir.



Şekil 4.9: Elektrokimyasal yöntem ile Au kaplı cam altlık üzerinde üretilen ZnO nanoçubuklara ait SEM görüntüsü. a) Düşük ve b) yüksek büyütme oranında

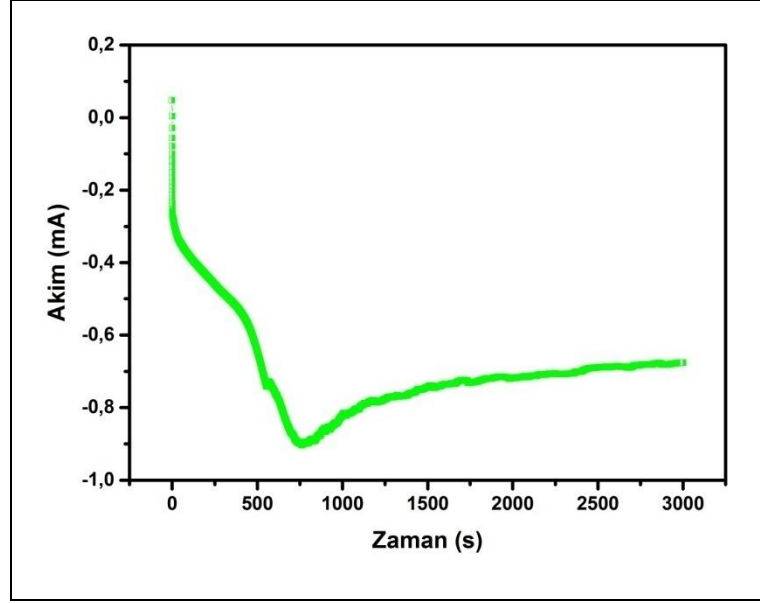
4.1.2.1. Oluşum Mekanizması

Tohum tabakasının altlık üzerinde biriktirilmesi esnasında elektrotlar arasındaki potansiyelin zamana göre değişim grafiği şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Tohum tabakasının oluşumu esnasında potansiyelin zamana göre değişim grafiği.

Şekil 4.10'da elektrokimyasal işlemin başlaması ile birlikte sistemin potansiyel değeri hızlı bir şekilde artmaktadır. Potansiyelin hızlıca artması iletken altlık üzerinde maddelerin birikmesi ile direncin artmasından kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal süreçte, elektrik alanın uygulanması ile birlikte çözelti içerisinde bulunan iyonlar iletken altlık üzerine hareket ederek birikmeye başlamaktadırlar. İletken altlık üzerinde gerçekleşen birikmeler ilk olarak çekirdeklenme bölgelerini oluşturmaktadırlar. Çekirdeklenme bölgeleri ile yüzey tamamen kaplanıncaya kadar sistemdeki potansiyel sabit bir durum göstermektedir. Çekirdeklenme bölgelerinin oluşmasından sonra altlık üzerindeki büyüme altlığa dik olacak şekilde genişlemeye başlamaktadır. Kalınlık belirli bir kritik değere erişinceye kadar sistemin potansiyeli hızlı bir şekilde azalmaktadır. Kritik değer ile birlikte yüzey yalıtkan madde ile kaplanmış olduğundan yüzey üzerindeki madde birikimi yavaşlamaktadır. Elektrokimyasal depolama işleminden sonra altlık üzerinde biriktirilen madde 200°C sıcaklıkta tavlansak ZnO'ya dönüştürülmesi sağlanmaktadır. İletken cam altlık üzerindeki ZnO nanoçubukların oluşum mekanizması elektrokimyasal depolama işlemi esnasında akımının zamana göre değişim grafiğinin ve depolama süresince gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile açıklanmaya çalışılmıştır. Elektrokimyasal depolama işlemi esnasında sistemden geçen akımın zamana göre değişim grafiği şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11: ZnO nanoçubukların elektrokimyasal olarak büyütülmesi esnasında akımın zamana göre değişim grafiği.

Elektrokimyasal depolamanın başlaması ile birlikte akım hızlı bir şekilde azalmıştır. Akımdaki hızlı düşüşün nedeni tohum katmanındaki lokal bölgelerde maddelerin birikerek yüzeyi kaplamalarından kaynaklanmaktadır. Maddelerin birikmesi ile birlikte ilk duruma göre daha yalıtkan bir tabaka olduğunda akım azalma eğilimine girmektedir. Bu durum yüzeyin tamamen kaplanması ile sona ermektedir. Yüzeyin tamamen kaplanması ile birlikte ZnO nanoyapılar altlığa dik olacak şekilde karşıt elektrota doğru büyüme eğilimine girmektedir. Akımın sabit hal alması altlık üzerinde ZnO nanoyapıların büyümesini göstermektedir. Elektrokimyasal büyütme işlemi esnasında çözelti içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [96];



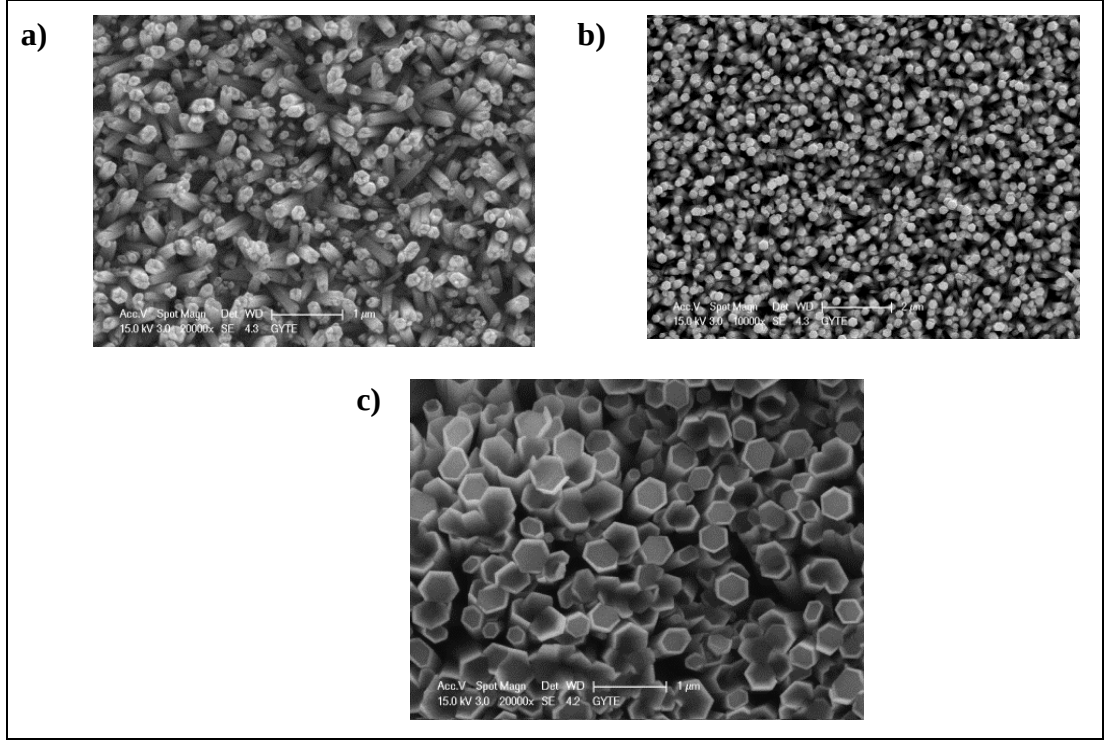
Elektrokimyasal reaksiyonun başlangıcında oksijen molekülü çalışma elektrotunun yüzeyine yakın bölgelerde indirgenme reaksiyonu gerçekleşmesi sonucunda su molekülü ile reaksiyona girmektedir. Gerçekleşen kimyasal reaksiyon

sonucunda çözelti içerisinde OH^- iyonları salınmaktadır. Hidroksil iyonları çözelti içerisinde ZnCl_2 'nin parçalanması sonucunda çözelti içerisinde konsantrasyonu artmaya devam eden Zn^{2+} iyonları ile birleşerek altlık üzerinde çinko hidroksit ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) molekülünün oluşmasını sağlamaktadır. Isıl açıdan kararsız bir molekül olan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ molekülü sıcaklığın etkisiyle ZnO ve su moleküllerine parçalanmaktadır. Gerçekleşen kimyasal tepkimenin çift yönlü olmasından dolayı elektrokimyasal depolama işlemi esnasında ileri ve geri yönlü olmak üzere gerçekleşerek altlık üzerinde ZnO ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ moleküllerinin birikmesi gerçekleşmektedir. Altlık üzerinde yalnızca ZnO moleküllerinin olmasını istediğimizden 200°C sıcaklıkta tavlama işlemine başvurulmuştur. Tavlama işleminin ZnO nanoyapıların kristal yapıları üzerinde olumsuz etkiler açığa çıkarmaktadır.

4.2. ZnO Nanotüplerin Üretimi ve Oluşum Mekanizması

ZnO nanotüplerin üretimi, ZnO nanoçubukların seçici çözünme tekniği kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Seçici çözünme işleminde kimyasal ve elektrokimyasal aşındırma yöntemleri ile sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.

Kimyasal ve elektrokimyasal aşındırma işlemleri ile elde edilen ürünler üzerinde gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon işlemleri sonucunda kritik bir sonuçlara ulaşılmıştır. ZnO nanoçubukların, ZnO nanotüplere dönüştürülmesinde altlık üzerinde bulunan ZnO nanoçubukların çaplarının 100 nm 'den daha büyük olması gerektiği anlaşılmıştır. Kimyasal aşındırma işleminde aşındırma çözeltisi ve sıcaklık sabit tutulurken aşındırma süresi değiştirilmiştir. Sürenin artması ile birlikte ZnO nanoçubukların üst kısımlarında çanağa benzer yapıların oluştuğu gözlemlenmeye başlamıştır. Kimyasal aşındırma işlemi uygulanmış ZnO nanoçubukların SEM görüntüsü şekil 4.12'de verilmiştir.

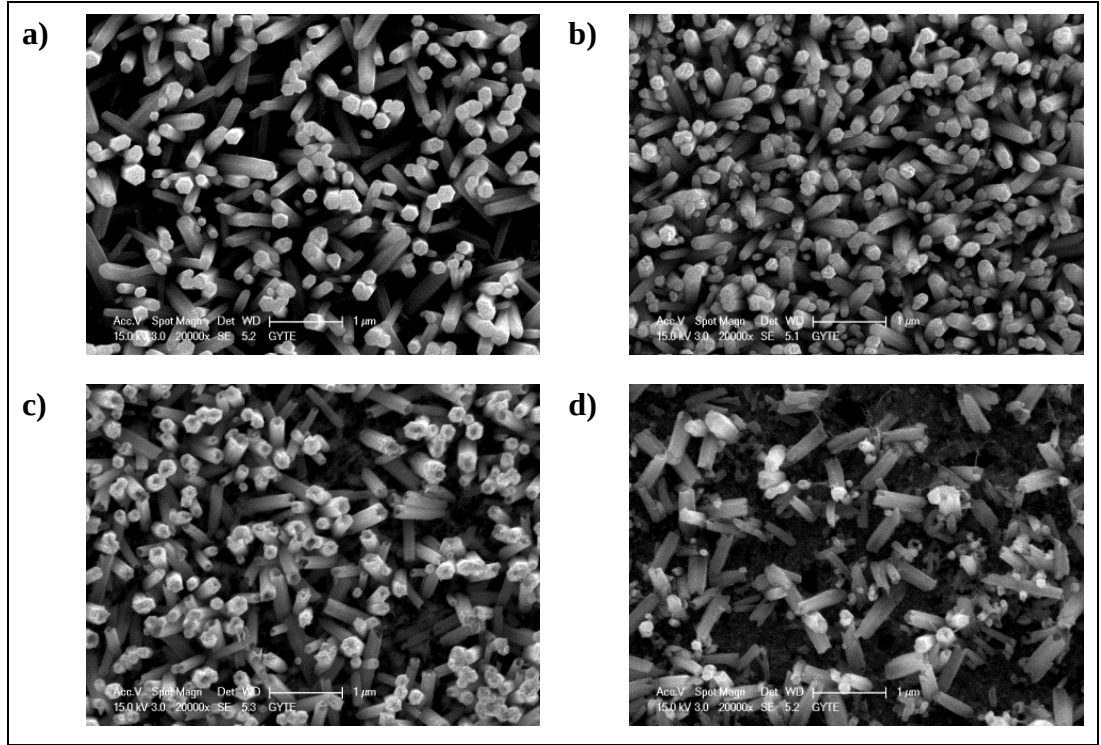


Şekil 4.12: Kimyasal aşındırma işlemi uygulanan ZnO nanoçubukların süreye bağlı yapısal değişimi. a) 1sa, b) 2sa, c) 3sa.

Şekil 4.12 de görüleceği üzere nanotüp oluşumu ancak şekil 4.12c’de gözlemlenmektedir. Şekil 4.12a’ da ZnO nanoçubukların uç kısımlarında aşınma gerçekleşmesine rağmen ZnO nanoçubuğun boyunca aşınma birlikte oluşan ZnO nanotüpün duvarları boyunca aşınma işlemi oluşmaktadır. ZnO nanotüplerin duvarları boyunca gerçekleşen aşınma işleminin ispatı şekil 4.12b’den görülebilmektedir. Aşındırma süresinin artırılması ile birlikte ZnO nanoçubukların yalnızca uç kısımların aşınmanın kaldığı gözlemlenmektedir.

Elektrokimyasal aşındırma işlemi, elektrokimyasal depolama işleminin devamı olmakla birlikte depolama işleminin tersine gelişen bir sürece sahiptir. Elektrokimyasal depolama işleminin bitmesiyle birlikte depolama için uygulanan potansiyel ters kutupla uygulanarak oluşan ZnO nanoçubukların seçici aşındırma ile ZnO nanotüplere dönüştürülmeye çalışılmıştır. Elektrokimyasal aşındırma işleminde aşındırma süresi ve sıcaklığı sabit tutulurken aşındırma potansiyeli değiştirilmiştir. Optimum aşındırma potansiyelinin 0.9V olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan elektrokimyasal aşındırma işleminde oluşan ZnO nanoçubukların çaplarının 100 nm’den daha küçük olmasından dolayı yüzey üzerinde oluşan ZnO nanotüp’lerin dağılımının homojen olmadığına karar verilmiştir. Şekil 4.13’de farklı potansiyeller

altında ZnO nanoçubukların aşındırılması ile oluşan nanoyapılara ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.13: 2000sn boyunca sabit potansiyelde gerçekleşen elektrokimyasal aşındırma işlemi. a) 0.25V, b) 0.5V, c) 0.9V ve d) 1V potansiyel altında 3000sn.

ZnO nanotüplerin oluşuma dair ilk bulgular potansiyelin 0.9V'a ulaşması ile birlikte gerçekleşmektedir. Aşındırma işleminin başlatılmasını için gerekli olan kritik seviye olarak 0.9V olarak tespit edilmiştir. Potansiyelin 1V' a çıkarılması ile birlikte yüzey üzerinde bulunan ZnO nanoçubuklar nanotüplere dönüştürülmekle birlikte ZnO nanoyapıların büyük ölçüde erozyona uğradığı gözlemlenmektedir.

ZnO nanoçubukların aşındırma işlemi çözelti içerisinde bulunan hidroksil iyonları ile ZnO'nin kimyasal reaksiyona girmesi ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ürün sulu çözelti içerisinde çözünmeye uğrayarak ZnO nanoçubukların aşınması gerçekleşmektedir. Öte yandan ZnO nanoçubukların oluşumunda en etkin göreve ZnO kristalinin tipik özelliği olan kutupsal ve kutupsal olmayan kristal kesitleri aşınma işleminde büyük rol oynamaktadır. Kutupsal kesitlerin kutupsal olmayan kesitlere göre daha hızlı büyüme oranına sahip olmaları ZnO nanotüplerin oluşumunda benzer bir göreve sahip olmaktadır. Aşındırma işlemi esnasında kutupsal kristal kesitlerinin aşınma hızı diğer kristal kesitlerine göre

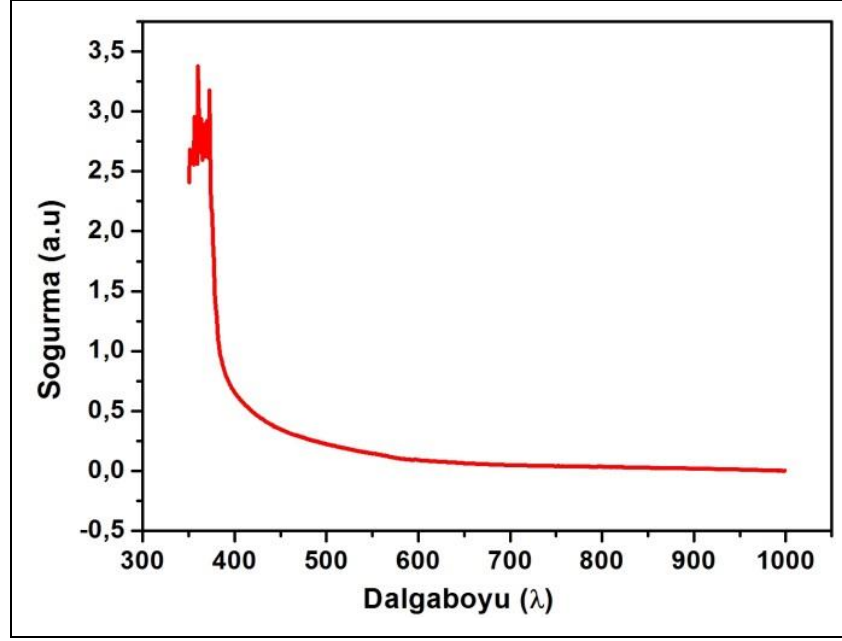
daha hızlı olduğundan ZnO nanoçubuklar dik eksenleri boyunca aşınma gerçekleşmektedir [93], [97], [98]. Üretilen nanoyapıların yapısal özellikleri açısından literatür ile uyum halinde olduğu ortaya çıkarılmakla birlikte nanoyapıların çeşitli deneysel parametreler ile (sıcaklık konsantrasyon, vs..) yapısal özelliklerinin modifiye edildiği ortaya çıkarılmıştır.

4.3. ZnO Nanoçubukların Elektriksel ve Optiksel Özellikleri

4.3.1. Optik Özellikleri

Elektrokimyasal depolama işlemleri üretilen ZnO nanoçubuklarda tek kristallığın, yüzey homojenliğinin ve tekrarlanabilirliğin az olması ve elektriksel kontak esnasındaki kısa devre problemlerinden dolayı ZnO nanoçubuklar hidrotermal yöntem ile üretilmişlerdir. Bundan sonra bahsedeceğimiz tüm çalışmalar hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO nano çubuklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

ZnO kristal yapısında bulunan oksijen kusurlarından dolayı n-tipi yarıiletken bir malzemedir. Üretilen ZnO nanoçubukların çeşitli alanlarda uygulamalarına ve heteroyapılardaki uygulamalarına geçilmeden önce optik ve elektriksel karakterizasyon işlemleri uygulanarak üretilen nanoyapıların yapısal özelliklerinin yanında çeşitli fiziksel özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Optik özelliklerini değişen dalga boyuna bağlı olarak ışığın soğurulma (*adsorbe*) ölçüsü incelenerek belirlenmiştir. Optik özelliklerini incelemek için UV-vis spektrometre cihazı kullanılmıştır. UV-vis cihazından elde edilen dalga boyuna-soğurma eğrileri kullanılarak üretilen ZnO nanoçubukların optik yasak enerji bant aralıkları belirlenmeye çalışılmıştır. ZnO nanoçubukların dalga boyuna bağlı olarak soğurma eğrileri şekil 4.14’ de verilmiştir. Tavlama işlemi uygulanmadan elde edilen veriler literatür ile kıyaslandığında benzer sonuçları sergilemektedir [46]. Bu durum işlemlerimizde ki tutarlılığı bizlere göstermektedir.



Şekil 4.14: Hidrotermal yöntem ile üretilen cam altlık üzerinde ZnO nanoçubuklara ait soğurma grafiği.

ZnO nanoçubuklar görülebilir ve kızıl ötesi bölgedeki ışığı büyük ölçüde geçirdiği açıkça görülmektedir. ZnO nanoçubuklar üzerine gönderilen ışığın dalga boyunun mor ötesi bölgeye (<400nm) yaklaşması ile şiddetli bir soğurma göstermektedirler. Bu durum ZnO'nun yarıiletken özelliğinden kaynaklanmaktadır. Üzerine gönderilen ışığın enerjisi yasak enerji bant aralığından daha büyük olduğunda valans bantta bulunan elektronlara enerjilerini vererek elektronların bir üst bant olan iletkenlik bandına geçmelerine yardımcı olmaktadır. Bu durum soğurma spektrumunun 300 nm ile 400 nm kısmında çıkış gibi bir büyümeye sebep olmaktadır. Işığın bir madde tarafından soğurulmasını veren ifade eşitlik 4.8' de verilmiştir.

ZnO yarıiletken özellik sergilemekle birlikte elektronların iletim esnasındaki bant geçişleri direk tipli bir yarı iletken malzemelerdir. Buradan hareketle doğurma grafiğinin yardımıyla ZnO nanoçubukların yasak enerji bant aralığı Bauger denklemi ile hesaplanmaktadır [99].

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.8)$$

Burada I soğurulan ışık şiddeti, I_0 gelen ışığın şiddeti, α soğurma katsayısı ve t ise numunenin kalınlığıdır. Buradan hareketle;

$$A = \log_{10}(I_0/I) \quad (4.9)$$

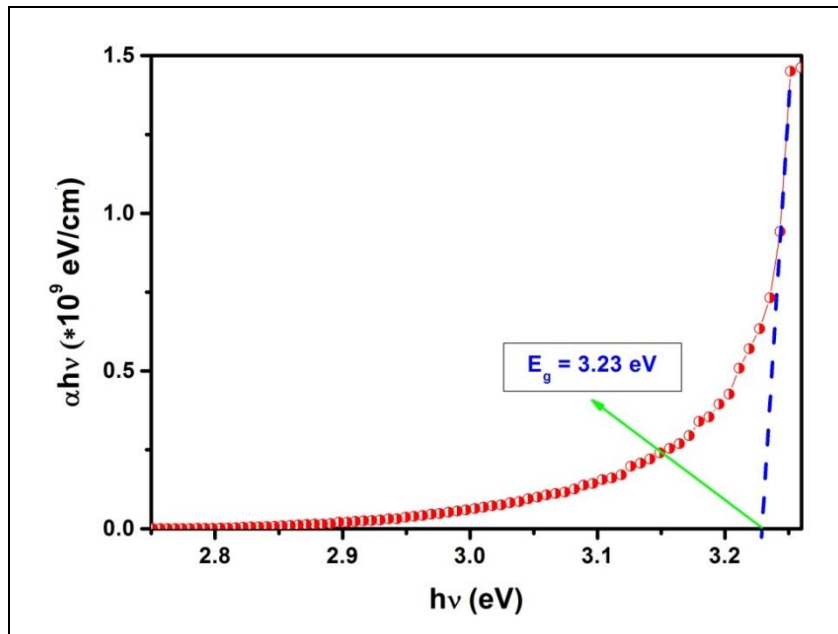
$$\alpha = 2.303A/t \quad (4.10)$$

A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α , elektromanyetik dalganın dalga boyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişmektedir. Işığın soğurulmasında frekansı ν bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere;

$$h\nu \geq E_g \quad (4.11)$$

$$E_g = hc/\lambda_g \quad (4.12)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçmektedirler. ZnO nanoçubukların temel soğurma eğrisi kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilmektedir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri ZnO nanoçubukların yasak bant aralığını vermektedir [100].



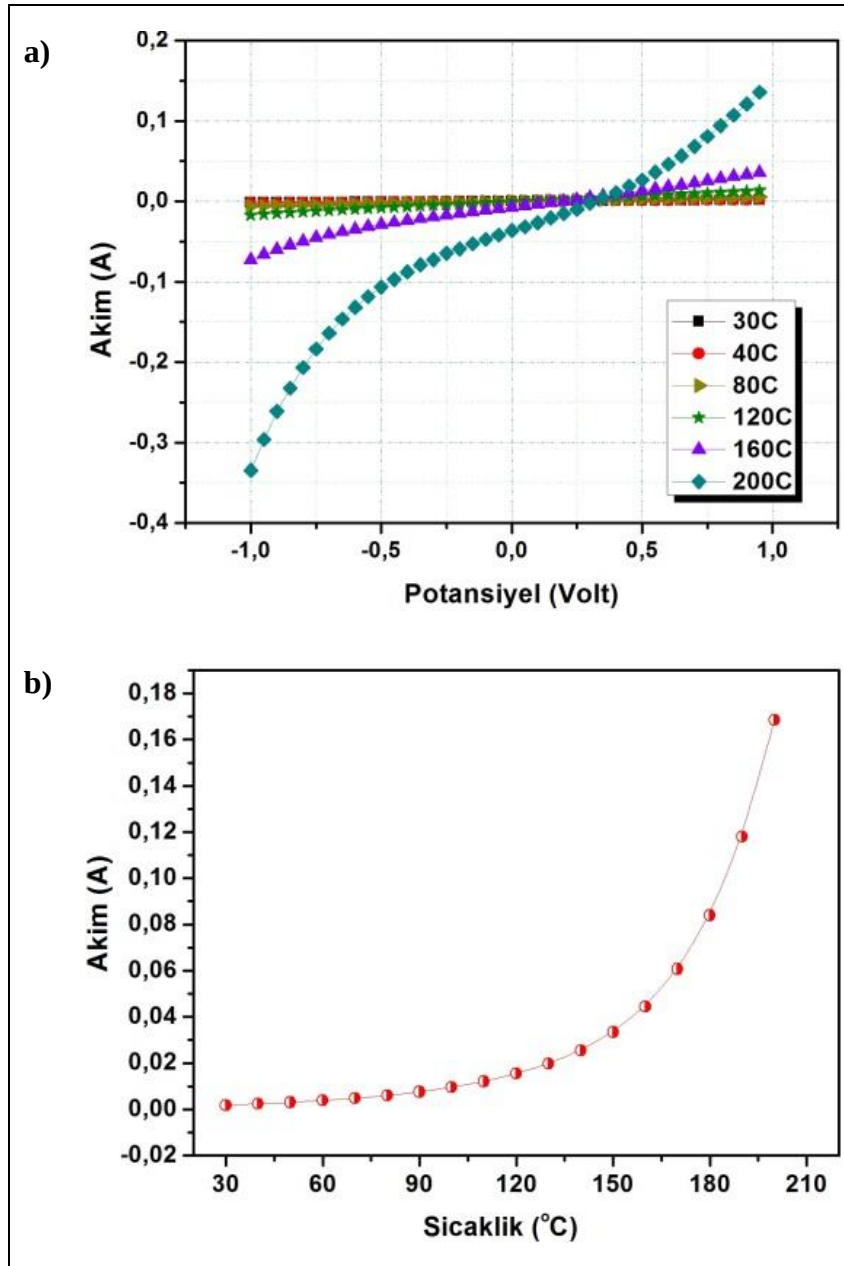
Şekil 4.15: ZnO nanoçubukların $(\alpha h\nu)^2$ karşılık $h\nu$ değişim grafiği.

4.3.2. Elektriksel Özellikleri

Elektriksel özellikler, laboratuvarımızda kurulu olan ve ölçüm esnasında istenilen gaz atmosferini oluşturabilen, sıcaklığı ve sistemdeki potansiyeli kontrol etmekle birlikte insan hatalarını en aza indirmeye yarayan bilgisayar kontrollü ölçüm sisteminde gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyon işlemleri kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen ZnO nanoçubukların elektriksel karakterizasyonları parmaklı elektrot ve sandviç şeklindeki elektrot yapıları kullanılarak incelenmiştir. Parmaklı elektrot yapısı ZnO nanoçubukların üzerine gölge maske yardımıyla metal (Au) elektrotun kaplanmasıyla elde edilirken sandviç yapısındaki elektrot yapısında ITO kaplı cam altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların üzerine yine ısı buharlaştırma yöntemi ile metal (Ag) elektrot kaplanması ile elde edilmiştir. Sandviç yapısında Ag elektrotun kullanım amacı ısı buharlaştırma esnasında buharlaşan metallerin sahip oldukları termal enerji ile birlikte ZnO nanoçubuk içerisinde difüzyon hareketi gerçekleştirerek ITO elektrota ulaşmaları kısa devre probleminin oluşmasına sebep olmaktadır.

4.3.2.1. ZnO Nanoçubukların Parmaklı Elektrot Yapısı (IDT) Yardımıyla Elektriksel Karakterizasyonları

ZnO nanoçubukların elektriksel karakterizasyon işlemleri akım-voltaj (I-V) ve akım-sıcaklık (I-T) eğrilerinden faydalanarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.16'da ZnO nanoçubuklara ait I-V ve I-T eğrileri verilmiştir.



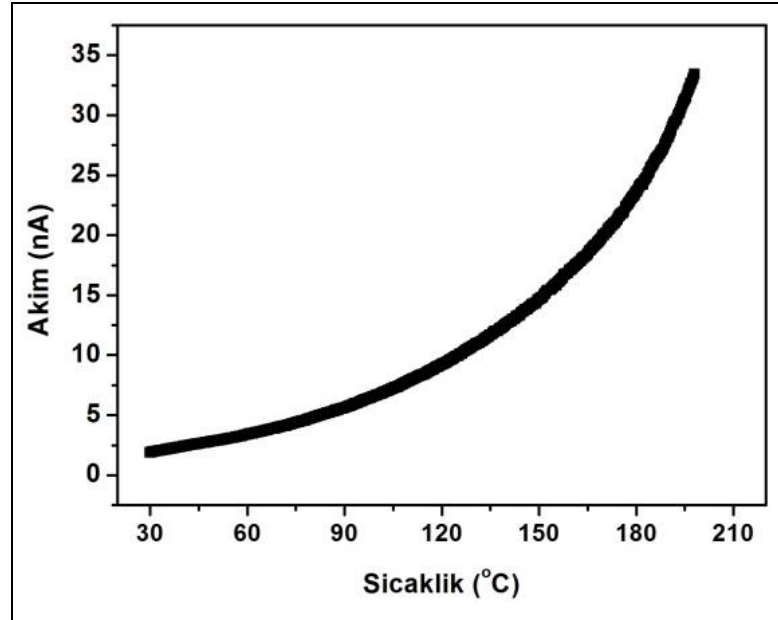
Şekil 4.16: Parmaklı elektrot yapısı ile elde edilen ZnO nanoçubuklara ait eğriler. a) akım-voltaj (I-V) ve b) akım-sıcaklık (I-T) eğrileri.

Şekil 4.16a'da sıcaklığın artması ZnO nanoçubukların elektriksel iletim mekanizması üzerine olan etkileri açıkça görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda omik davranışı sergilerken sıcaklığın artması ile birlikte schottky davranış sergilemeye başlamaktadırlar. Sıcaklığın artırılması ZnO nanoçubuk içerisinde bulunan elektronların termal enerjilerinin artmasına neden olmaktadır. Termal enerjileri artan elektronlar üzerlerine uygulanan dış elektrik alanın altında değerlik bandından iletkenlik bandına doğru hızlı bir geçiş yapmaktadırlar. Bununla birlikte yüksek potansiyel değerlerinde akımın daha hızlı artmasının bir diğer nedeni ise yüzey

seviyelerinde hapsolan elektronların termal enerjiyle birlikte iletme daha kolay katılmalarından kaynaklanmaktadır.

4.3.2.2. Sandviç Elektrot Yapılı ZnO Nanoçubukların Elektriksel Karakterizasyonları

Parmaklı elektrot yapısında gerçekleştirilen elektriksel karakterizasyon işlemleri birebir olarak sandviç yapısı halinde hazırlanan örnekler için tekrar edilmiştir. Sandviç yapısı kullanılarak elde edilen ZnO nanoçubuklara ait I-T grafiği şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: Sandviç tipli elektrot yapısı ile elde edilen ZnO nanoçubuklara ait akım-sıcaklık (I-T) eğrisi

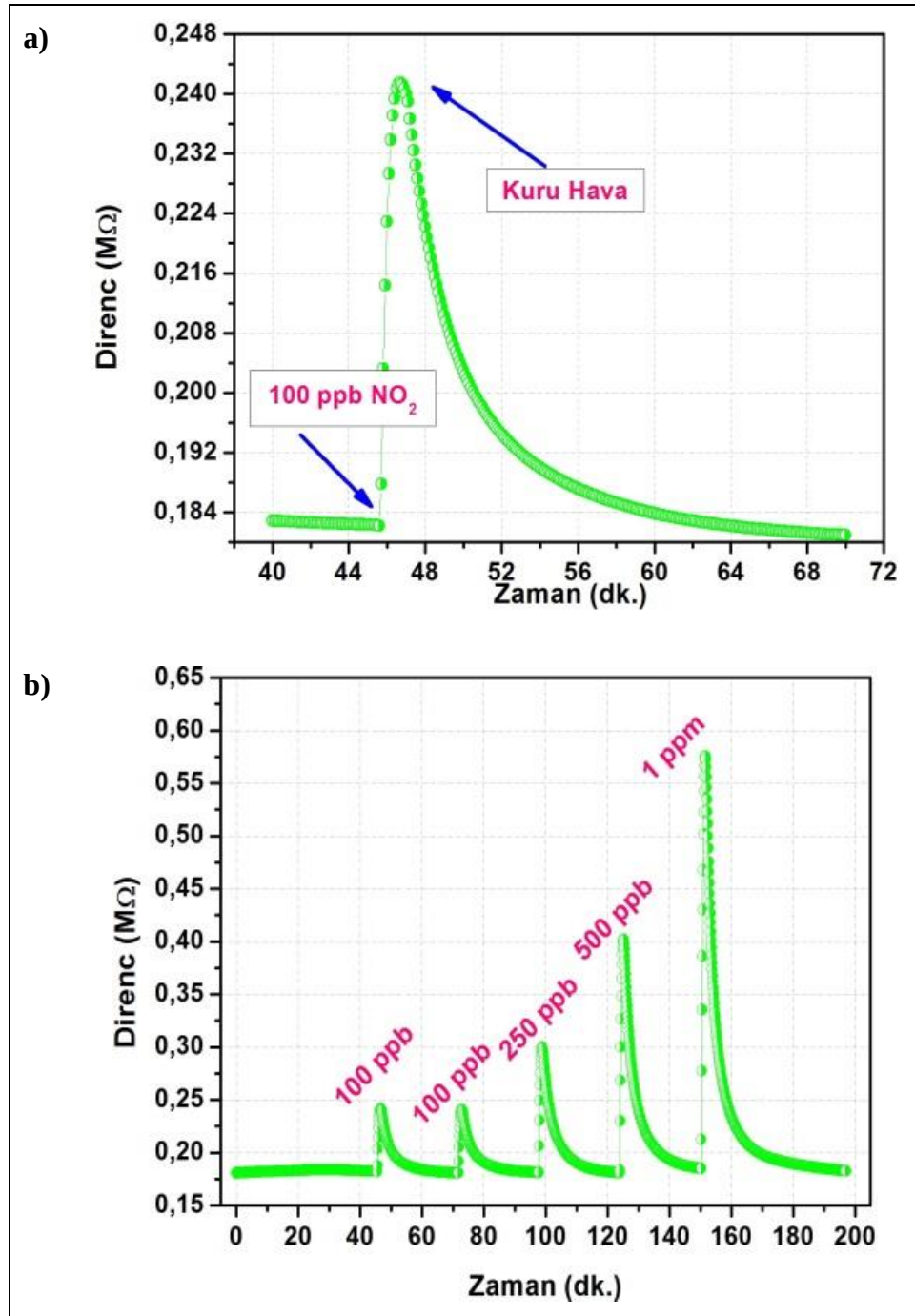
Sandviç yapısında elektriksel iletim, parmaklı yapıdan farklı olarak iki elektrot arasında bulunan ZnO nanoçubuk üzerinden gerçekleşmektedir.

4.4. ZnO Nanoçubukların Gaz Sensör Ölçümleri

Gaz sensörü uygulamalarında kimyasal direnç esaslı sensör cihazları üretilmiştir. Kimyasal direnç esaslı sensör cihazları temel olarak iki metal elektrot arasında bulunan malzemenin elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişimleri

takip etmektedir. Yarıiletken malzemelerin algılama mekanizmalarına bağılı olmak üzere genellikle yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmaktadırlar.

Hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO nanoçubukların gaz algılama özellikleri farklı konsantrasyonlardaki NO₂ gazına maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Au IDT elektrot yapısı kullanılarak ZnO nanoçubukların elektriksel direncindeki değişim izlenmiştir. Sensör özelliklerinin yanı sıra algılama mekanizmasının anlaşılması için sensör ölçümleri farklı sıcaklıklarda yapılmakla birlikte ZnO nanoçubukların farklı konsantrasyonlarına maruz bırakılmıştır. Şekil 4.18'de 200°C sıcaklıkta farklı NO₂ konsantrasyonlarındaki gazlara maruz bırakılan ZnO nanoçubukların direncinin zamana göre değişim grafiğı verilmiştir.



Şekil 4.18: 200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarda NO_2 gazına maruz kalan ZnO nanoçubuklara ait direnç-zaman grafiği. a) sadece 100 ppb'lık konsantrasyondaki davranış ve b) tüm test konsantrasyonlarında direncin zamana göre değişimi.

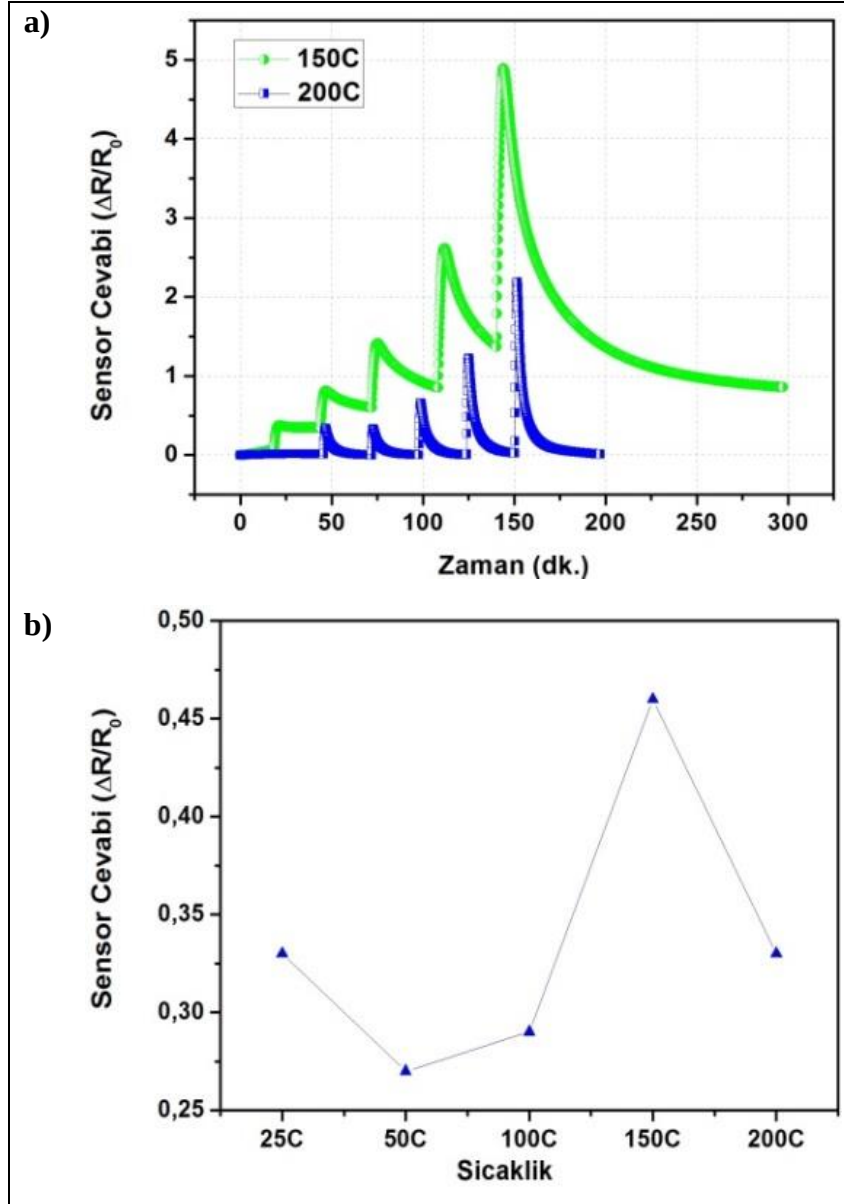
Şekil 4.18a'da, şekil 4.18b'de 100 ppb NO_2 verilmesi durumunda dirençte gözlemlenen değişimin genişletilmiş hali verilmiştir. Ölçüm hücresine NO_2 gazı verilmesi ile birlikte ZnO nanoçubukların direnci hızla yükselmeye başlamıştır. Direnç belirli seviyeye ulaşması ile birlikte çıkış hızından daha yavaş bir şekilde azalmaya başlamıştır. Azalmanın başlaması ile birlikte numune yüzeyinin

temizlenmesi için ölçüm hücresine (200 sccm) kuru hava akıtılmıştır. Şekil 4.18b’de görüleceği üzere konsantrasyonun artması ile birlikte ZnO nanoçubukların direncindeki değişim de artmıştır. Ayrıca üretilen nanoyapılar 100 ppb’lik gibi oldukça düşük konsantrasyonluk bir gazı algılama yeteneğine sahiptirler.

NO₂ molekülü diğer gazlardan farklı olarak yüzey üzerinde fiziksel tutunma gerçekleştirmektedir. Fiziksel tutunma işleminde yüzeye tutunan molekül yüzey üzerinde bulunan diğer moleküller ile kimyasal reaksiyona girmek yerine sadece elektron alış verişi gerçekleştirmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak yüzey üzerinde kalıcı bir tutunma sergilememektedir. Ayrıca fiziksel tutunma yüzey ile gaz molekülü arasındaki van der waals kuvvetleri ile gerçekleştiğinden kolaylıkla sökülebilmektedir [101], [102]. Sökülmenin hızlanmasındaki en temel etmen ise sıcaklıktır. Sıcaklığın NO₂ molekülünün yüzey üzerindeki tutunabilmesi üzerindeki olumsuz etkilerini incelemek için ZnO nanoçubuklar 25°C, 50°C 100°C, 150°C ve 200°C sıcaklıklarda test edilmişlerdir. Sıcaklığa bağlı testler sonucunda 100°C ve daha altındaki sıcaklıklarda NO₂ moleküllerinin yüzeyden kopmayarak bağlı kaldığı görülmüştür. Sıcaklığın 150°C çıkarılmasıyla birlikte ZnO moleküllerinin yüzeyden kopmaya başladığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığa bağlı testler ile birlikte ZnO nanoçubukların NO₂ gazına karşı olan sensör duyarlılıkları aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [103].

$$\text{Sensör Cevabı } (R) = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_g - R_0}{R_0} \quad (4.13)$$

Burada R_0 kuru hava ortamındaki ZnO nanoçubukların direnci, R_g gaz ortamındaki dirençtir. Böylelikle ZnO nanoçubukların NO₂ gazına karşı olan duyarlılıkları ve duyarlılığın sıcaklığa göre değişimi hesaplanmıştır. 150°C ve 200°C sıcaklıktaki ZnO nanoçubukların farklı konsantrasyonlardaki NO₂ gazına karşı olan sensör cevabı grafiği ile birlikte sensör duyarlılığının sıcaklığa bağlı olan grafiği şekil 4.19b’de verilmiştir. Şekil 4.19b’de 100 ppb’lik NO₂’ye verdikleri cevabın sıcaklığa göre değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.19: ZnO nanoçubukların NO₂ sensör cevap eğrileri. a) 150°C ve 200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarda NO₂ gazına karşı ve b) 100 ppb'lik NO₂'ye karşı sensör cevaplarının sıcaklığa bağlı grafiği.

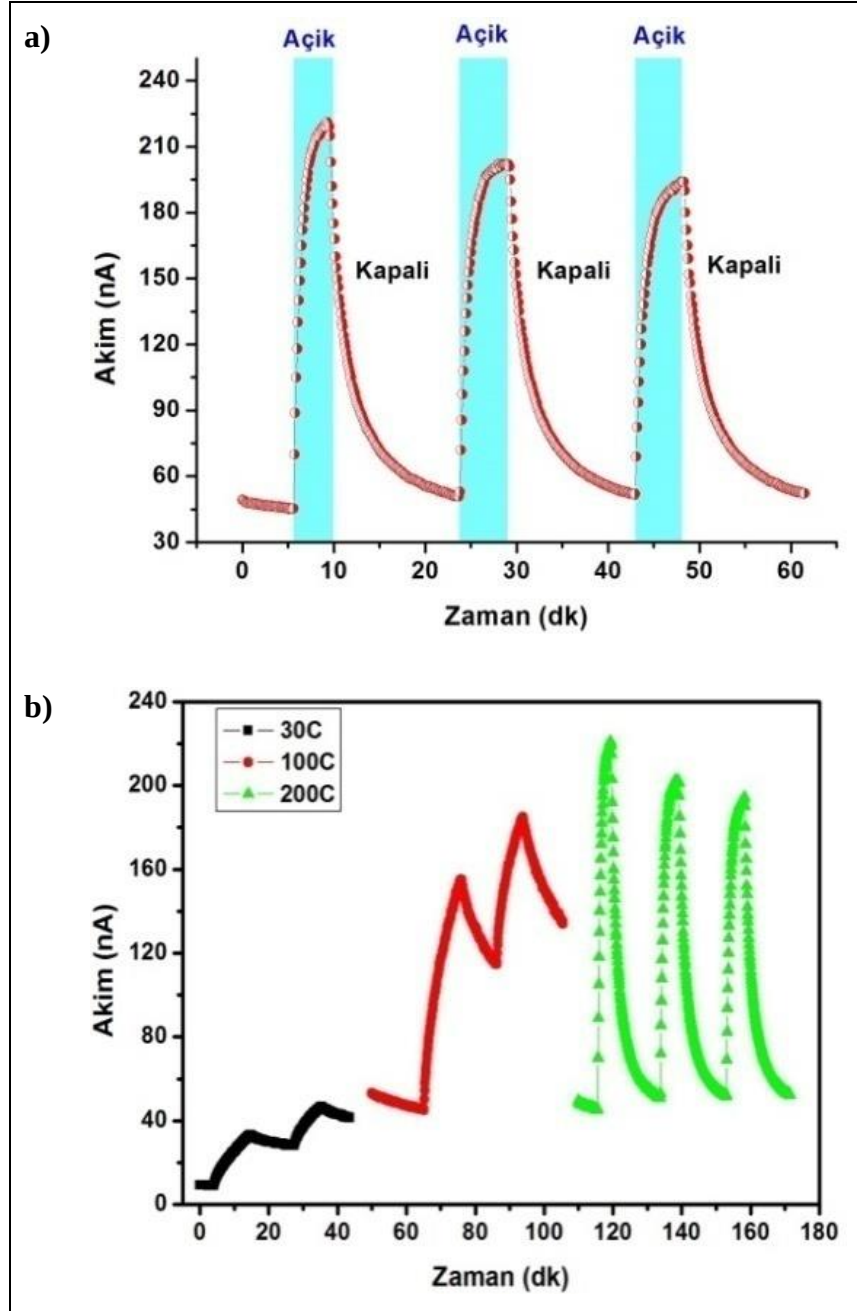
ZnO nanoçubukların NO₂ gazına karşı göstermiş oldukları duyarlılık sıcaklığın artmasıyla birlikte hızla artmıştır fakat 150°C'den sonra sensör duyarlılığı azalmıştır. Duyarlılıktaki azalmanın nedeni NO₂ moleküllerinin sıcaklığın etkisiyle birlikte yüzeydeki kopma (*desorbsiyon*) hızının artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca şekil 4.19a'dan görüleceği üzere ZnO nanoçubukların 200°C'deki NO₂ test süresinin 150°C'ye göre daha hızlı olduğu görülmektedir. Sıcaklığın etkisiyle birlikte NO₂ moleküllerinin bağlarının kırılarak yüzeyden ayrılmaları test süresini kısalmasına neden olmaktadır. NO₂'ye maruz kalan ZnO'nin yüzeyinde [103];



şeklinde bir reaksiyon gerçekleşmektedir. NO₂ molekülü yüzeye tutunurken ZnO'nin sahip olduğu serbest elektronlarını almaktadır. Bu durum neticesinde ZnO içerisindeki yükten arındırılmış bölge genişlemektedir. Taşıyıcı konsantrasyonun azalması ile birlikte ZnO'nun direnci hızlı bir şekilde artmaya başlamaktadır. Ayrıca gerçekleşen kimyasal reaksiyon esnasında NO₂ molekülü yüzey üzerindeki farklı moleküllerle etkileşime girmediğinde tepki süreleri diğer gaz moleküllerine oranla daha hızlı olmaktadır. NO₂ testleri sonucun üretilen örneklerin literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında çok düşük gaz konsantrasyonlarına kabul edilebilir ölçüde cevap vermesi ortaya çıkan ürünlerin kalitesini göstermektedir [32], [101].

4.4.1. Işığın Gaz Algılamaya Etkisi

Işığın yarıiletken metal oksit malzemeler üzerine etkisini incelemek için ZnO nanoçubuklar hidrotermal işlem ile ITO kaplı cam altlık üzerinde (0.01M'lık nitrat) büyütülmüşlerdir. Elektriksel kontak alabilmek için ITO üzerinde bulunan ZnO nanoçubukların üst kısmına ısı buharlaştırma yöntemi ile 100 nm kalınlığında gümüş ince film kaplanmıştır. Kontak işlemlerinin tamamlanmasından sonra üretilen örnekler ölçüm sitemine yerleştirilmiştir. Sensör testlerine geçilmeden önce ışığın ZnO nanoçubukların elektriksel ve sensör özelliklerini incelemek için farklı sıcaklıklarda belirli sürelerde ışığa maruz bırakarak akımda gerçekleşen değişimler izlenmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler foto-cevap eğrileri olarak adlandırılmıştır. Foto-cevap eğrilerini elde etmek için 0.01V'luk sabit potansiyel altında tutulan örnekler üzerinde 30°C, 100°C ve 200°C sıcaklıklarda halojen lamba yardımıyla ışık düşürülmüştür. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen foto-cevap eğrilerinin zamana göre değişimi ve 200°C sıcaklıktaki değişimin ayrıntılı grafiği şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20: Işık altındaki ZnO nanoçubuklara ait eğriler. a) 200 °C sıcaklıkta ve b) farklı akımın zamana göre değişim grafiği.

Şekil 4.20’de görüleceği üzere ışığın ZnO nanoçubukların üzerine düşürülmesi ile birlikte akım artmaya başlamıştır. Akımın artması gelen fotonun enerjisi yasak bant aralığından büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Valans bandındaki elektron iletim bandına geçmek için gerekli olan enerjiye ulaşır iletim bandına geçmektedir. İletim bandına elektronların katılması ile birlikte akımda artış gözlemlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte cevap süresinin kısalması valans bandında bulunan elektronlara hem ışığın vermiş olduğu enerji hem de sıcaklığın etkisiyle birlikte

elektronların artan ısı enerjilerinden dolayı hareketliliklerinin artmasından kaynaklanmaktadır. ZnO nanoçubukların üzerine ışık düşürüldüğünde valans bandından elektron iletim bandına geçerken valans bandında serbest halde bir boşluk (hol) oluşmaktadır. Elektron ve hollerin oluşumu [104], [105].

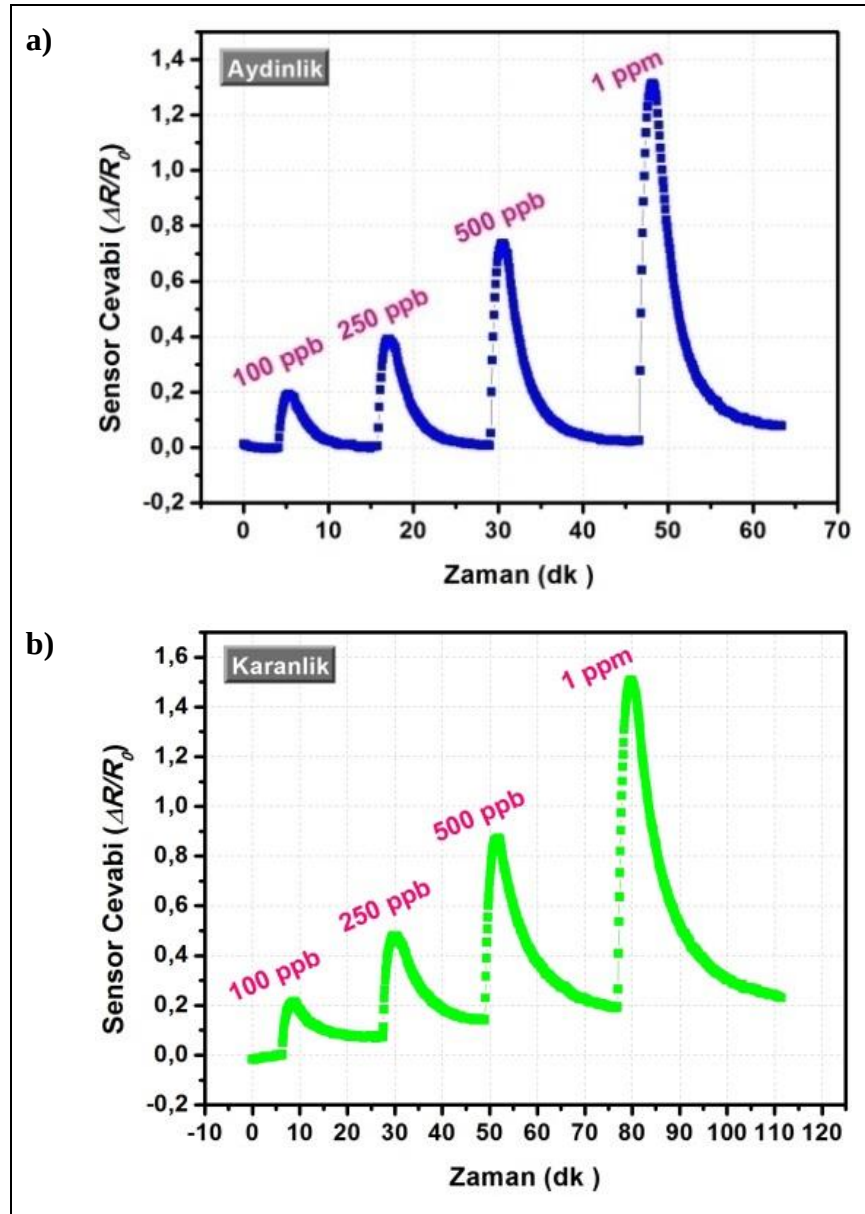
$$h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (4.15)$$

şeklinde gerçekleşmektedir. Burada h planck sabiti, ν ışığın dalga boyu, e elektron ve h^+ ise holu temsil etmektedir. Işığı etkisiyle oluşan elektronlar ve boşluklar ZnO içerisinde farklı göreve sahiptirler. Elektronlar akıma direk olarak katılırlarken boşluklar ZnO'nun yüzeyinde iyonik halde tutulmuş olan oksijen molekülü ile etkileşmektedir. Boşluk ile iyonik oksijen arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir [106].



Boşlukların oksijen ile birleşmeleri sonucunda iyonik haldeki oksijen molekülüne dönüşerek yüzeyden ayrılmaktadır.

ITO altlık üzerindeki ZnO nanoçubuklar 200°C sıcaklıkta aydınlık ve karanlık ölçüm hücresi içerisinde NO₂ gazına maruz bırakılarak ışığın algılama olan etkileri incelenmiştir. 200°C sıcaklıktaki ZnO nanoçubukların sensör cevap eğrisinin zamana göre değişimi şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21: 200 °C sıcaklıkta ZnO nanoçubukların NO₂ karşı gösterdiği sensör cevabı. a) Aydınlık ve b) karanlık ölçüm ortamında

Şekil 4.21’de ZnO nanoçubukların aydınlık ortamdaki sensör cevapları karanlık ortamdaki sensör cevaplarına göre daha durağan bir haldedir. Bir başka deyişle karanlık ortamda gerçekleştirilen ölçümler esnasında ana eksen çizgisi zaman içerisinde kayma göstermiştir. Aydınlık ve karanlık ortamda ZnO nanoçubuklar NO₂ gazına benzer duyarlılık değerleri göstermişlerdir. ZnO nanoçubukların aydınlık ortamdaki cevap ve geri dönüş sürelerinin karanlık ortama göre %40 oranında daha az olduğu görülmektedir. Cevap ve geri dönüş sürelerinin kısalması ışık altında oluşan boşluklardan kaynaklanmaktadır. NO₂ molekülünün ışık altında yüzey ile etkileşimi aşağıdaki denklemlere göre gerçekleşmektedir [107].



Öncelikle NO₂ molekülü ZnO'nin elektronun yakalayarak iyonize hale geçer ve yüzeyde tutunma sağlamaktadır. Işık altında oluşan boşluklar yüzeyde bulunan iyonize NO₂ molekülü ile birleşerek iyonize NO₂⁻ molekülünün tekrar gaz molekülü hale geçmesini hızlandırmaktadır. Aydınlik ve karanlık ortamdaki sensör cevaplarının farklı olması beklenmesine rağmen benzer tepkilerin gözlemlenmesi ışık altında NO₂ moleküllerinin daimi olarak boşluklar tarafından yüzeyden atılmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Öte yandan NO₂ moleküllerinin aydınlık ortamda boşluklar ile birleşerek yüzeyden atılması cevap süresini kısaltmakla birlikte sensör yüzeyinin hızlıca temizlenmesini sağlayarak geri dönüş süresinin büyük oranda kısalmasına yol açmaktadır. Öte yandan parmaklı yapıda gerçekleştirilen NO₂ ölçümlerinde ana eksen çizgisini sabit bir hale gelmesine rağmen sandviç yapıda gözlenememesinin nedeni gaz moleküllerinin iki elektrot arasında bulunan ZnO nanoçubuklar arasında yerleşmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ara bölgede kalan gaz moleküllerinin açık duruma göre daha hareket yeteneklerinin daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

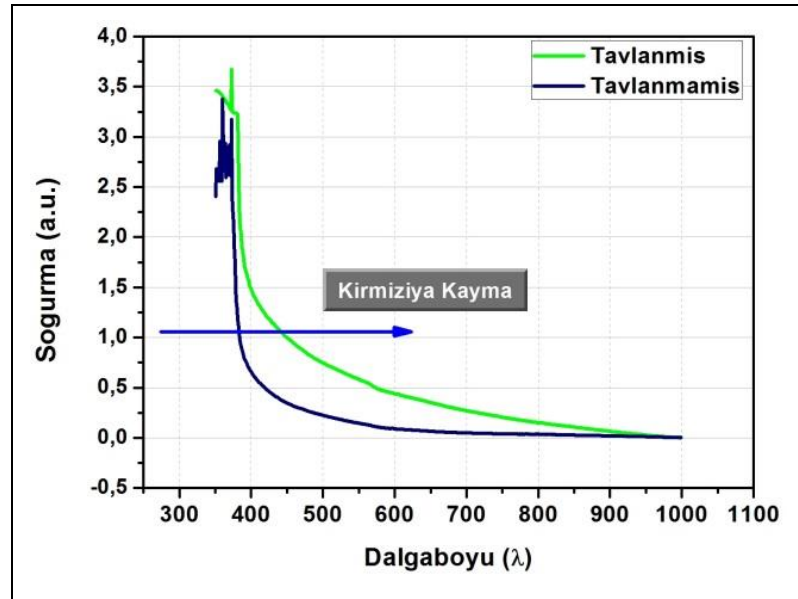
NO₂ testleri sonucunda IDT tipi elektrot yapısında gözlemlenen sensör cevaplarının sandviç tipli elektrot yapısına göre yüksek olduğu anlaşılmıştır.

4.5. ZnO Esaslı Heteroyapıların Üretimi

ZnO nanoyapı esaslı heteroyapılar farklı üretim yöntemleri ile elde edilmişlerdir. Heteroyapıların üretiminde kullanılan teknikler deneysel karmaşıklıkları ve maliyet durumları göz önünde bulundurularak seçilmişlerdir.

4.5.1. Pd-ZnO Nanoçubuk Heteroyapılarının Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz Testleri

Pd metali ile oluşturulan Pd-ZnO nanoçubuk heteroyapı sistemi iki farklı altlık yapısı üzerinde oluşturularak gaz sensör testleri gerçekleştirilmiştir. Gaz sensör testlerine geçmeden önce Altlık üzerinde oluşturulan ZnO nanoçubuklar 500°C sıcaklıkta oksijen atmosferinde tavlamanın mekanizması aydınlatılmaya ve ZnO nanoçubuk üzerinde bulunan oksijen boşluklarının gazların algılanmasındaki etkisi incelenmiştir. ZnO nanoçubuklar hidrotermal yöntem ile (0.01M'lık nitrat çözeltisi) hem ITO kaplı cam altlık hem de cam altlık üzerinde büyütülmüşlerdir. Numunelerin tavlama işlemlerinden yasak bant aralığındaki değişimi incelemek için UV-vis spektrumu incelenmiştir. Tavlama işlemi uygulanmış ve uygulanmamış ZnO nanoçubukların soğurma grafiği şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22: Tavlanmış ve tavlanmamış ZnO nanoçubuklara ait soğurma grafiği.

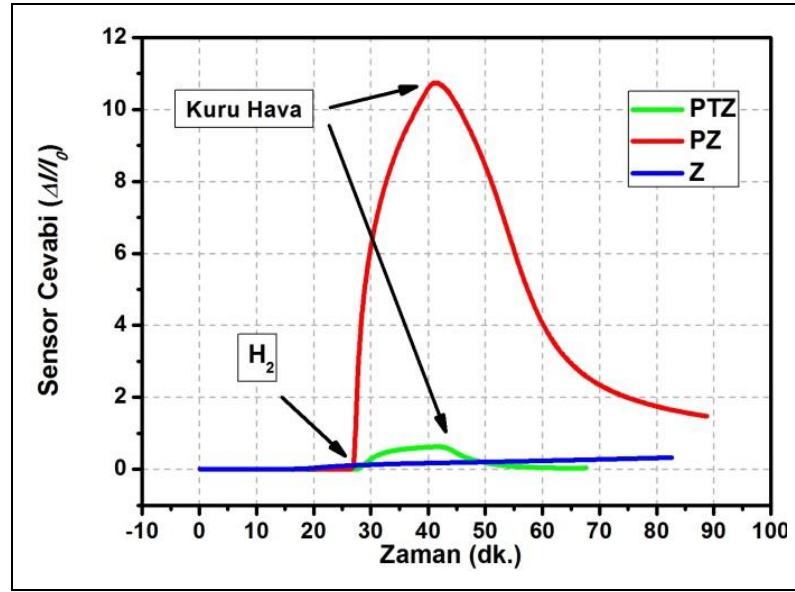
Şekil 4.22'de görüleceği üzere tavlama işlemi ile birlikte ZnO nanoçubuklar, oksijen ortamında tavlama işlemi ile birlikte yüzey üzerine O₂ molekülleri tutunarak yasak enerji bant aralığı genişletilmiştir [108].

Cam altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuklar ile tavlama işlemi yapılmış ZnO nanoçubukların üzerine ısı buharlaştırma tekniği ile 15 nm kalınlığında Pd tabakası kaplanılmıştır. Pd tabakasının algılamaya olan etkisini incelemek ve

elektriksel değişimleri gözlemlemek için Au IDT elektrot yapısı Pd-ZnO nanoçubuk (PZ), Pd-tavlanmış ZnO nanoçubuk (PTZ) ve ZnO nanoçubukların (Z) üzerine kaplanmıştır. Pd-ZnO nanoheteroyapılarının gaz algılama özelliklerinin incelemek için hidrojen gazı test gazı olarak seçilmiştir. Test gazının seçiminde Pd metalinin katalitik özelliğinin iyi olması etkin olmuştur. Hidrojen gazı indirgeyici gaz olmasından dolayı sensör cevabı aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır [109].

$$\text{Sensör Cevabı (R)} = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_g - I_0}{I_0} \quad (4.19)$$

Burada I_0 kuru hava ortamındaki akım değeri, I_g gaz ortamındaki akım değeridir. Üretilen heteroyapıların ve ZnO nanoçubukların sensör cevabına karşı zaman grafiğı şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23: 25°C sıcaklıkta Pd-ZnO nanoçubuk heteroyapılı ve saf ZnO nanoçubuk yapılı örneklerin 500 ppm’lik hidrojen gazına karşı olan sensör cevabının zamana göre değişim grafiğı.

Şekilde görüldüğü üzere Pd metalisi olmayan Z örneğı oda sıcaklığında H₂ gazına karşı tepki vermemiştir. Bunun yanı sıra Pd metalisi ile zenginleştirilmiş PZ ve PTZ örnekleri oda sıcaklığında 500 ppm’lik H₂ gazına tepki vermişlerdir. Oksijen ortamında tavlanan ZnO nanoçubukların tepkisi diğer örneğe göre oldukça düşük olmuştur. Oksijenin ZnO nanoçubukların içerisine yerleşmesi yüzeye tutunabilecek oksijen molekölü sayısı ve taşıyıcı gaz konsantrasyonunun azalmasına sebep olmuştur.

Sonuç olarak tavllanmış örneğin sensör cevabı diğer örneğe göre daha düşük seviyelerde kalmıştır. Hidrojen gibi indirgeyici özelliğe sahip gazların algılanmasında yüzeyde soğurulan oksijen molekülleri büyük öneme sahiptirler. Oksijen molekülünün ZnO üzerinde gerçekleştirdiği reaksiyon aşağıdaki gibidir [110], [111];



Oksijen molekülünün ZnO üzerine tutunması ZnO'nin elektronlarını almasıyla birlikte gerçekleşmektedir. İndirgeyici gazlar yüzey üzerinde tutulmuş olan oksijen molekülü ile reaksiyona girmeleri sonucunda ZnO içerisinde elektron vermektedirler. Etkileşim esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon;



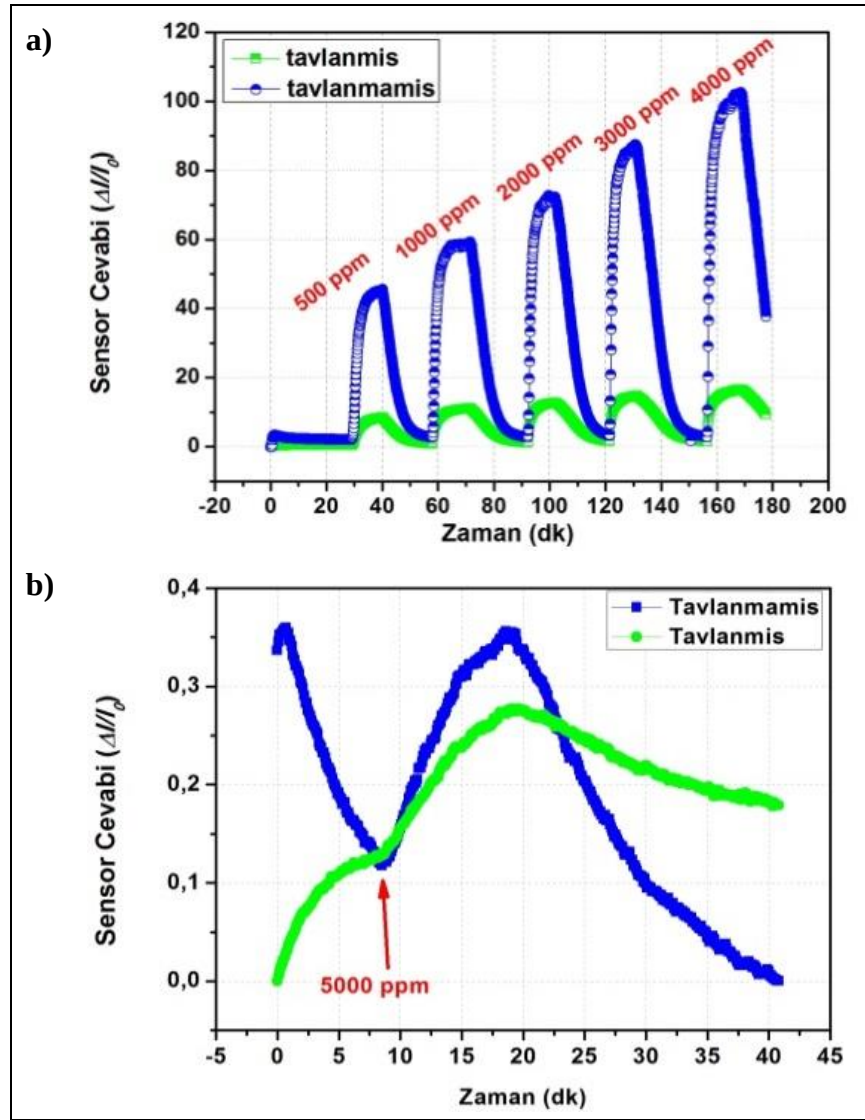
Pd metali hidrojen gazına karşı katalitik özellik göstermekle birlikte yüksek iş fonksiyonundan (5.12eV) dolayı ZnO elektronlarını yakalayarak temas bölgesinde schottky bariyerin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bariyer tabakası, ZnO nanoçubuk içerisindeki yükten arındırılmış bölge genişlemektedir. Gaza maruz kalan yapı Pd'nin katalitik özelliği ile hızlıca ayrışarak kimyasal reaksiyona girmektedir. Kimyasal reaksiyon sonucunda ZnO nanoçubuk içerisinde elektron konsantrasyonu artmasıyla birlikte akım artmaya başlamaktadır [112].

Ayrıca üretilen örnekler farklı sıcaklık bölgelerinde 500 ppm lik H₂ gazına maruz bırakılarak sensör özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar liste halinde tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Heteroyapılı ve saf ZnO nanoçubukların H₂ gazına karşı olan cevap ve geri dönüş süreleri.

Dak/T(°C)	PZT		PZ		Z	
	Cevap Süresi	Geri Dönüş Süresi	Cevap Süresi	Geri Dönüş Süresi	Cevap Süresi	Geri Dönüş Süresi
25	15	475	10	40	22.8	**
50	15.4	30.7	8	35	21.7	**
100	11	25	6	18.45	15.45	23.47
150	10.3	21.4	5.8	15.4	11.5	20.8
200	9.55	17.35	5.5	10.35	10.55	19.8
(**): Geri Dönüş Gözlemlenmedi						

Elektrot yapısının H₂'nin algılamasına olan etkisini incelemek amacıyla ZnO nanoçubuklar, bir önceki yöntemde kullanılan nitrat çözeltisi içerisinde ITO kaplı cam altlık üzerinde büyütülmüşlerdir. Benzer bir şekilde ZnO nanoçubuk içeren örnekler oksijenin etkisini incelemek için oksijen atmosferinde 500°C sıcaklıkta 2 saat tavlama işlemine maruz bırakılmışlardır. Pd metali ITO kaplı cam altlık üzerinde oluşturulan ZnO nanoçubukların üzerinde yaklaşık 100 nm kalınlığında ısı buharlaştırma işlemi ile kaplanmışlardır. Kaplama işleminden sonra heteroyapılı örnekler oda sıcaklığından 200°C sıcaklığa kadar farklı sıcaklık bölgelerinde farklı konsantrasyonlarda H₂ karşı test edilmiştir. H₂ testleri gerçekleştirilmiştir. H₂ testlerinin yanında Pd-ZnO nanoçubuk heteroyapılar 500 ppm'lik etanol buharına maruz bırakılarak seçilicilik özelliği incelenmiştir. Şekil 4.24'de 200°C sıcaklıkta gerçekleştirilen H₂ ve etanol testleri verilmiştir.



Şekil 4.24: Sandviç elektrot yapılı Pd-ZnO heteroyapılarının sensör cevap eğrileri. a) 200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki H_2 gazı için ve b) 200°C sıcaklıkta 5000 ppm’lik etanol buharı için.

Şekil 4.24a’da görüleceği üzere ZnO nanoçubukların H_2 konsantrasyonunun artması ile birlikte akım değerindeki değişim giderek artmıştır. Öte yandan Pd-ZnO nanoçubuk heteroyapısının yüksek konsantrasyondaki etanol buharına oldukça düşük tepki vermesi üretilen yapının seçicilik özelliğinin ne kadar yüksek olduğunu göstermektedir. ZnO’nun etanole karşı oldukça hassas ve etanolün algılanması için sensör cihazı olarak üretildiği bildiren pek çok çalışma yapılan literatür sonucunda görülmüştür. Bu durum üretilen heteroyapının sensör cihazı konusundaki önemini artırmaktadır.

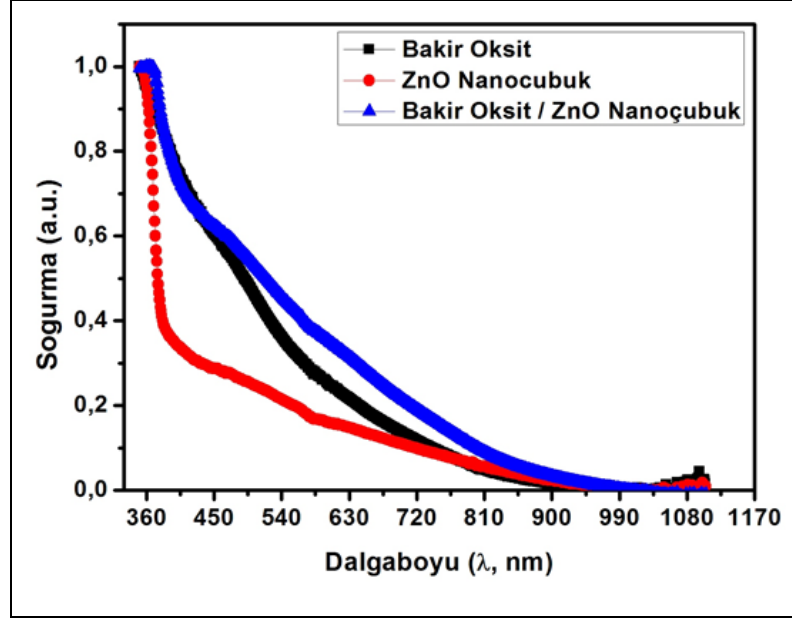
Elektrot yapısının sensör özelliklerine olan etkisini incelemek için üretilen sensör cihazlarının H_2 ’ye karşı göstermiş oldukları sensör cevapları liste halinde

tablo 4.1' de sunulmuştur. Tablo4.1'e göre parmaklı elektrot yapısının sensör cihazı üretiminde daha etkili olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni sandviç yapısı üretimi esnasında kullanılan üst elektrot ZnO nanoçubukların kapanmasına yol açmaktadır. Ayrıca sensör testleri esnasında iki elektrot arasında kalan ZnO nanoçubukların algılamaya katılması ile sensörün yüzey alanı oldukça daralmaktadır. Sonuç olarak saf ZnO nanoçubukların NO₂ testlerindeki benzer bir sonuca bu ölçümlerde de erişmekteyiz.

4.5.2. Cu₂O-ZnO Nanoçubuk Heteroyapıların Üretimi, Karakterizasyonları ve Gaz Testleri

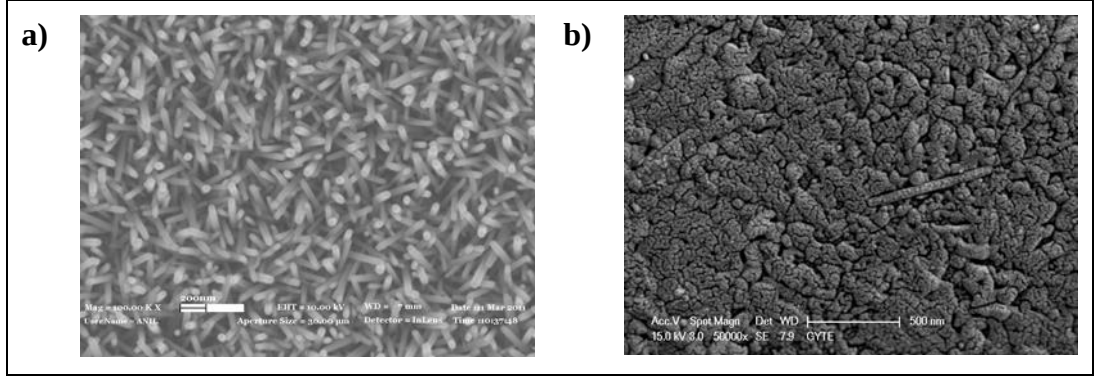
P-tipi yarıiletken olan bakır oksit tabiatında bakır(I) oksit ve bakır (II) oksit yapısında olmak üzere iki farklı halde bulunmaktadır. Birbirleri arasındaki temel fark enerji bant aralıklarının farklı oluşu ve dolayısıyla pek çok fiziksel özelliklerinin değişmesidir. Bakır (I) oksit 1.2eV'luk bant aralığına sahip iken bakır (II) oksit 2.1 eV'luk bant aralığına sahiptir.

Bakır oksit tabakasını ZnO nanoçubukların üzerinde büyütebilmek için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. ZnO nanoçubukların üzerinde bulunan bakır oksidin tabakasının kristal hale gelmesinin yanı sıra oksitlemenin gerçekleşmesi için kuru hava atmosferinde tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işleminin sıcaklığı oluşacak oksidin türünü etkilediği bilinmektedir [113]. Böylelikle ZnO nanoçubukların üzerinde oluşturulan filmin oksit türünü belirlemek için ışık soğurma grafikleri incelenerek bant aralığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuç ile bakır oksidin hangi türünün oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.25'de ZnO nanoçubuk, bakır oksit ve bakır oksit/ZnO nanoçubuklardan oluşan örneklerin soğurma grafiğinin dalga boyuna göre değişimi verilmiştir.



Şekil 4.25: ZnO nanoçubuk, bakır oksit ince film ve bakır oksit ince film-ZnO nanoçubuk heteroyapısına ait soğurma grafiği.

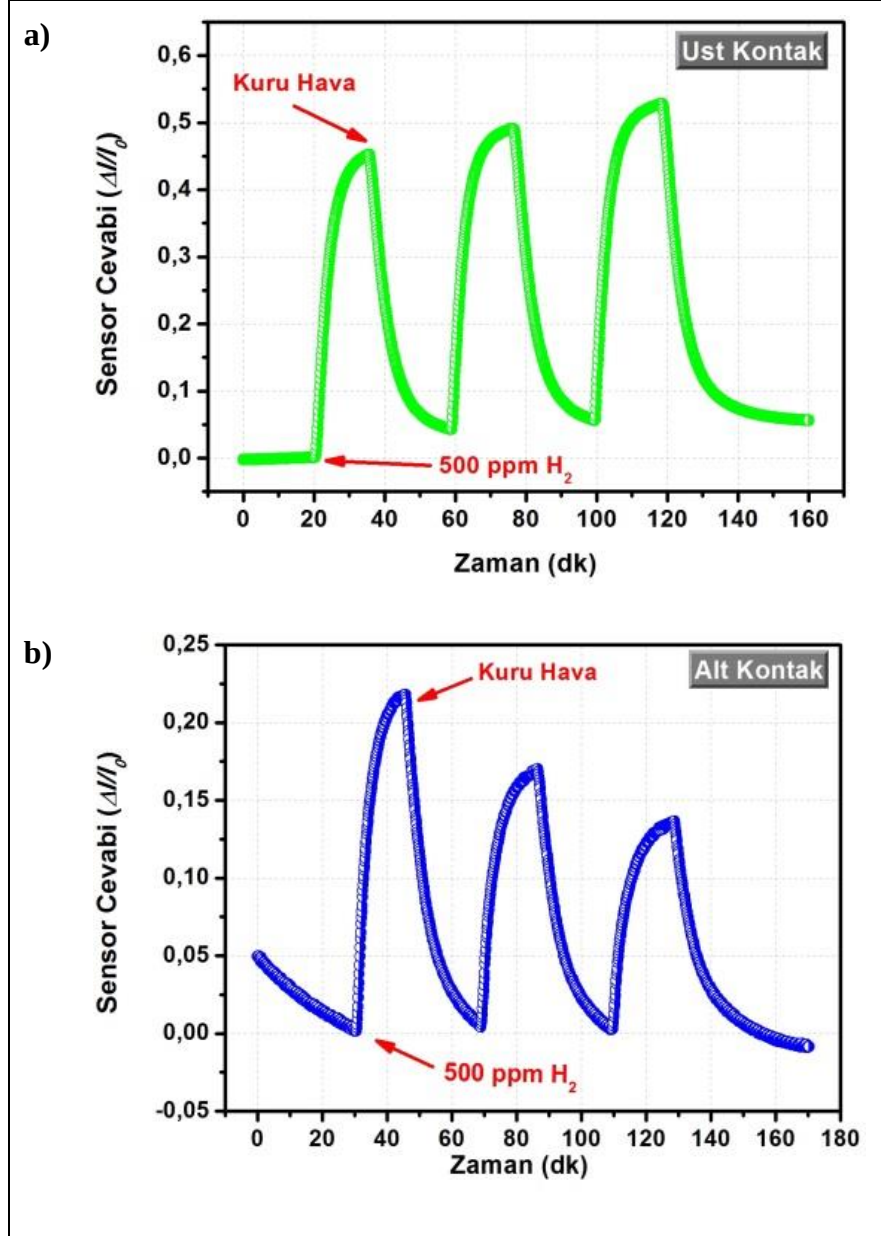
Cam altlık üzerinde oluşturulan bakır oksidin bant aralığı 2.08 eV, ZnO nanoçubukların 3.2 eV ve heteroyapının bant aralığı ise 2.48eV olarak hesaplanmıştır. Böylelikle sol-jel yöntemi ile üretilen oksit tabakasının bakır (II) oksit olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ayrıca yapılan literatür çalışmaları ile uyumlu bir sonuç içerisindedir. Cu(II)O-ZnO nanoçubuk heteroyapısının görünür bölgedeki ışığı sadece ZnO nanoçubuklardan oluşan örneğe göre daha fazla soğurabildiği görülebilmektedir. Dolayısıyla üretilen heteroyapı optik alandaki farklı amaçlar için potansiyele sahiptir. Bakır oksit tabakasının türünün tespit edilmesinden sonra üretilen heteroyapının yapısal karakterizasyonları SEM ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26'de ZnO nanoçubukların üzerinde sol-jel yöntemi ile oluşturulan bakır oksit tabakasının SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.26: SEM görüntüleri. a) ZnO nanoçubuk ve b) Cu₂O-ZnO nanoçubuk.

Şekil 4.26'ya göre bakır oksit, ZnO nanoçubukların üzerini tamamen örterek yüzeyde gözenekli bir katman şeklinde oluşmuştur. Bu durum geniş yüzey alanlı örneklerin hedeflenmesi ve gerçekleştirilmesi açısından oldukça olumsuz bir durum oluşturmıştır.

Cu(II)O-ZnO nanoçubuk heteroyapılı örnekler 200°C sıcaklıkta hidrojen gazına ve iki farklı uçucu organik bileşiğe karşı test edilmişlerdir. Heteroyapının gaz algılama üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla Au IDT elektrot yapısı iki farklı konumda hazırlanmıştır. Gaz testlerini gerçekleştirmek için kullanılan Au IDT yapısı cam altlık üzerinde bulunan ZnO tohum tabakasının ve ZnO nanoçubukların üzerinde bulunan Cu(II)O katmanının üzerinde oluşturulmuştur. Heteroyapının gazlara karşı olan duyarlılıklarının kolay anlaşılabilir olması açısından test gazları sabit ve tek konsantrasyonda ölçülmüştür. Test gazlarının konsantrasyonu 500 ppm olarak belirlenmiştir. Üretilen metal oksit/metal oksit heteroyapının 200°C sıcaklıkta 500 ppm'lik hidrojen gazına karşı göstermiş oldukları sensör cevapları Şekil 4.27'de verilmiştir.

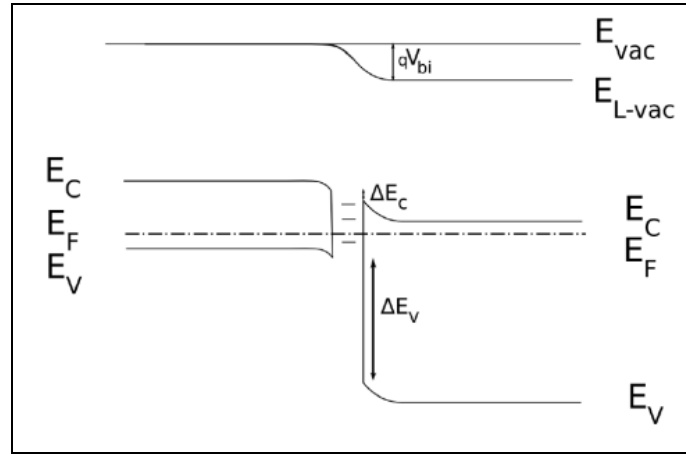


Şekil 4.27: 200°C sıcaklıkta metal oksit-metal oksit heteroyapısının 500 ppm’lik H_2 gazına karşı olan sensör cevap eğrileri. a) üst kontak ve b) alt kontak.

Hidrojen testleri sonucunda üst kontak ile yapılan ölçümlerde akımın azaldığı gözlemlenirken alt kontak ile gerçekleştirilen ölçümlerde akımın arttığı gözlemlenmektedir. Sensör davranışlarındaki farklılık kontakların bulundukları oksit katmanlarının sahip olduğu yük taşıyıcı türlerinden kaynaklanmaktadır. Bakır oksit tabakasının yük taşıyıcıları boşluklardan oluştuğu için akım azalmaktadır. Hidrojen gazı bakır oksit ile etkileşime girdiğinde yüzeyde bulunan tutunmuş oksijen ile reaksiyona girerek yarıiletken içerisine elektron sağlamaktadır. Yarıiletken içerisinde oluşan elektronlar bakır oksidin çoğunluk yük taşıyıcıları olan boşluklar ile

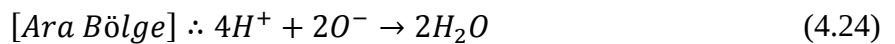
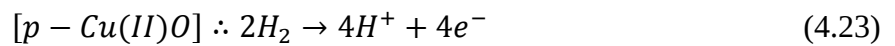
birleşerek taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasına ve direncin artmasına yol açmaktadır.

Oysa gaz testleri alt kontak ile gerçekleştirildiğinde algılama mekanizması tamamen terslenmektedir. ZnO nanoçubuklar üzerinde bulunan Cu(II)O katmanı nanoçubuklar arasındaki boşluklara tamamen yayıldığı için oldukça geniş bir yüzey alanlı heteroeklem yapısı elde edilmektedir. İki farklı iletim mekanizmasına sahip malzeme arasında oluşan eklem yapısı şekil 4.28’de verilmiştir [114].



Şekil 4.28: İki farklı iletim mekanizmasına sahip malzeme arasında oluşan eklem yapısının şematik gösterimi.

Heteroyapılı örnek hidrojen gazına maruz kaldığında bariyer tabakasının büyüklüğü değişmektedir. Hidrojen gazı ara bölgedeki oksijen molekülleri ile etkileşime geçerek yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun artmasına yol açmaktadır. Heteroyapıda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar [114];



şeklinde gerçekleşmektedir. ZnO’nun üzerinde bulunan iyonik oksijenler hidrojen moleküllerinin bakır oksit ile reaksiyona girmeleri sonucunda oluşan pozitif yüklü hidrojen ile reaksiyona girerek su molekülü oluşturmaktadırlar. ZnO

üzerindeki iyonik oksijen moleküllerinin azalması ile birlikte arınmış bölgenin kalınlığı genişlemeye başlar ve dolayısıyla akım artmaya başlamaktadır.

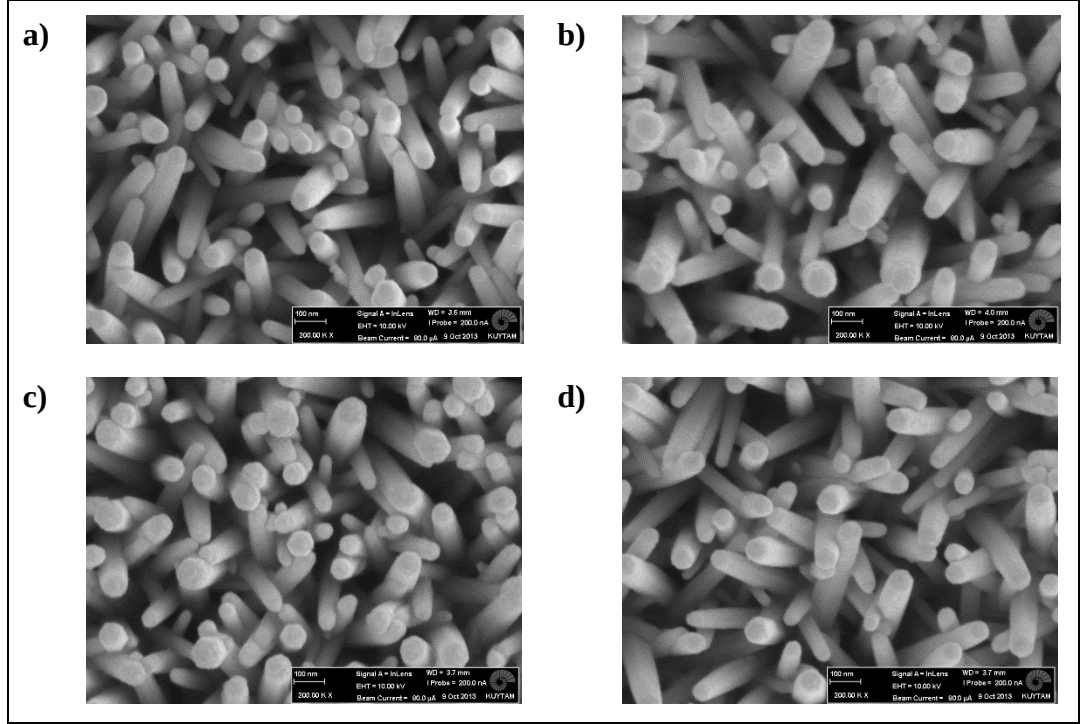
Metal oksit/metal oksit tabakasının test edilen gazlara karşı sensör cevapları liste halinde tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: 200°C Metal oksit-metal oksit heteroyapısının 500 ppm’lik test gazlarına karşı göstermiş oldukları sensör cevapları.

Sensör Cevabı	Hidrojen	Etanol	Metanol
<i>Üst kontak</i>	<i>0.45</i>	<i>0.06</i>	<i>0.07</i>
<i>Alt kontak</i>	<i>0.15</i>	<i>0.04</i>	<i>0.045</i>

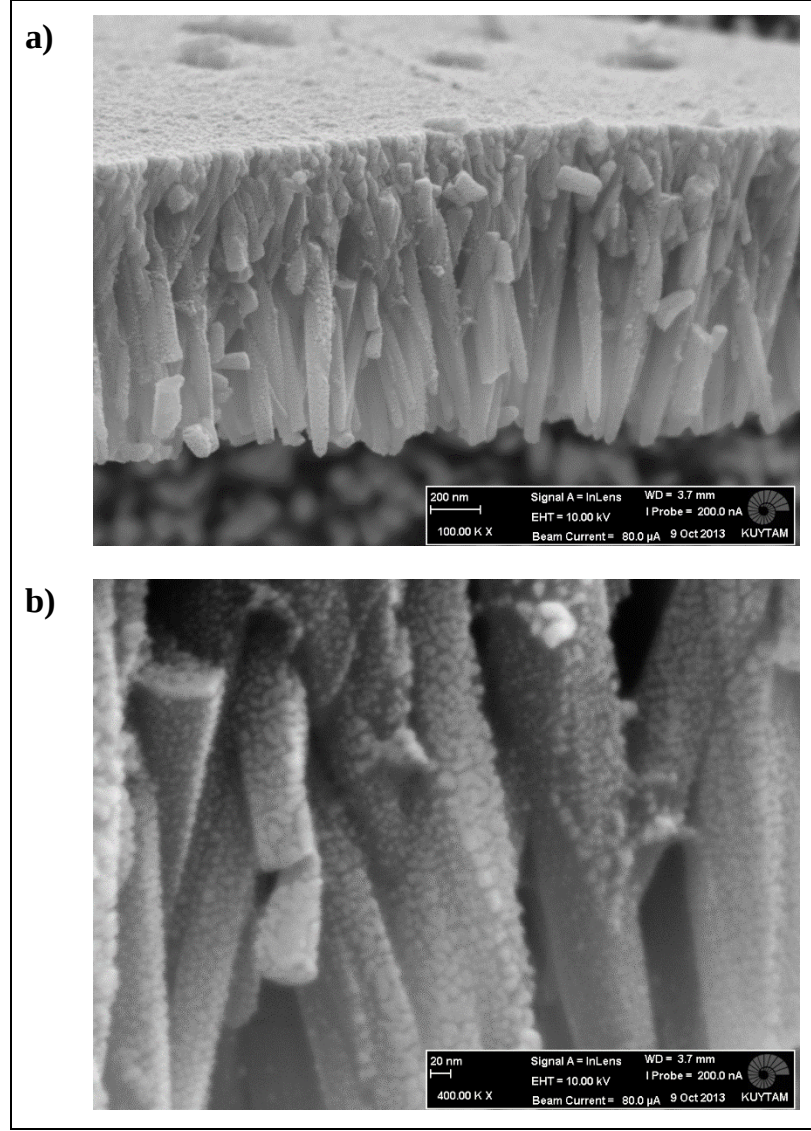
4.5.3. Metal Nanoparçacık-ZnO Nanoçubuk Heteroyapıların Üretimi ve Karakterizasyonu

Metal nanoparçacıklar diğer heteroyapılı üretim yöntemleri ile elde edilen örneklerden farklı olarak katman yapısında üretilmek yerine ZnO nanoçubukların etrafını parçacıklar halinde oluşması planlanılmıştır. Ulaşılabacak nihai durum ile noktasal metal parçacıkların katalitik etkilerinin ve yüzey alanının artırılmasına olanak sağlanmış ayrıca gaz algılama özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Metal nanoparçacıklar çözelti esaslı bir büyütme tekniği olan sol-jel yöntemi ile ZnO nanoçubukların üzerinde oluşturulmuşlardır. ZnO nanoçubukların üzerinde oluşturulan metaller kobalt (Co), bakır (Cu), krom (Cr) ve nikel (Ni)’ dir. Sentezleme işlemlerinden sonra üretilen numunelerin yüzey karakterizasyonları SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29’da farklı metal nanoparçacıklar ile elde edilen heteroyapılı örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir.



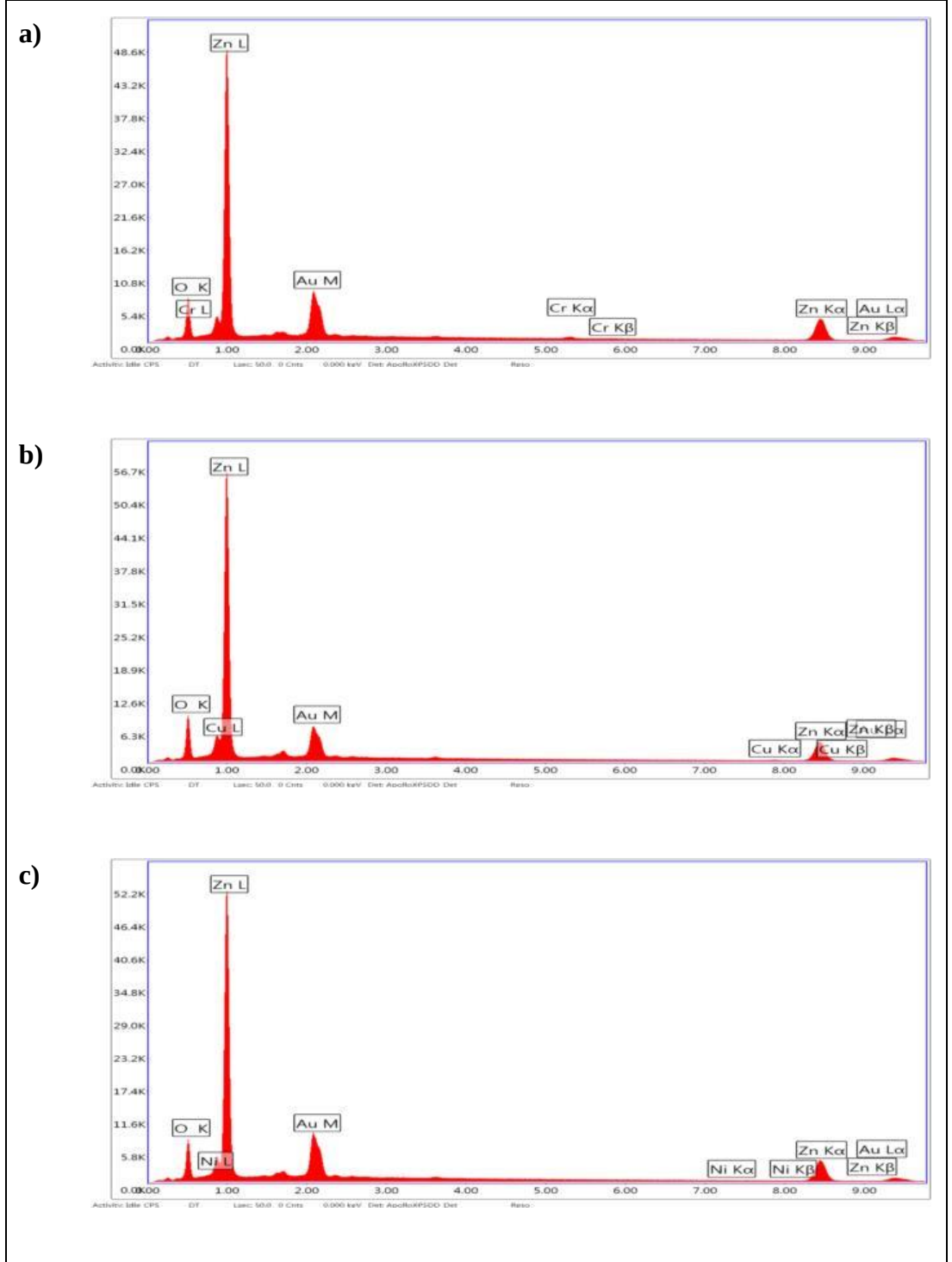
Şekil 4.29: Farklı metal nanoparçacıklar ile elde edilen ZnO esaslı heteroyapılar ait SEM görüntüleri. a) Co, b) Cu, c) Cr ve d) Ni.

SEM görüntülerinde ZnO nanoçubukların yapılarında bozukluğa veya nanoçubuklar arasındaki boşlukların azalması gösterecek herhangi bir işaret bulunmamaktadır. ZnO nanoçubukların etrafında metal nanoparçacıkların oluşturulması hedefine yaklaşılmadığının düşünülmesine yol açmaktadır. Üretilen numunelerin daha yüksek çözünürlükte incelenmeleri ile nanoçubukların etrafında metal nanoparçacıkların olduğu tespit edilmiştir. ZnO nanoçubukların üzerinde bulunan Cr nanoparçacıklarına ait SEM görüntüsü şekil 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.30: Co metali ile oluşturulan ZnO nanoçubuk esaslı heteroyapıların kesitinden alınan SEM görüntüleri. a) düşük ve b) yüksek büyütme oranında.

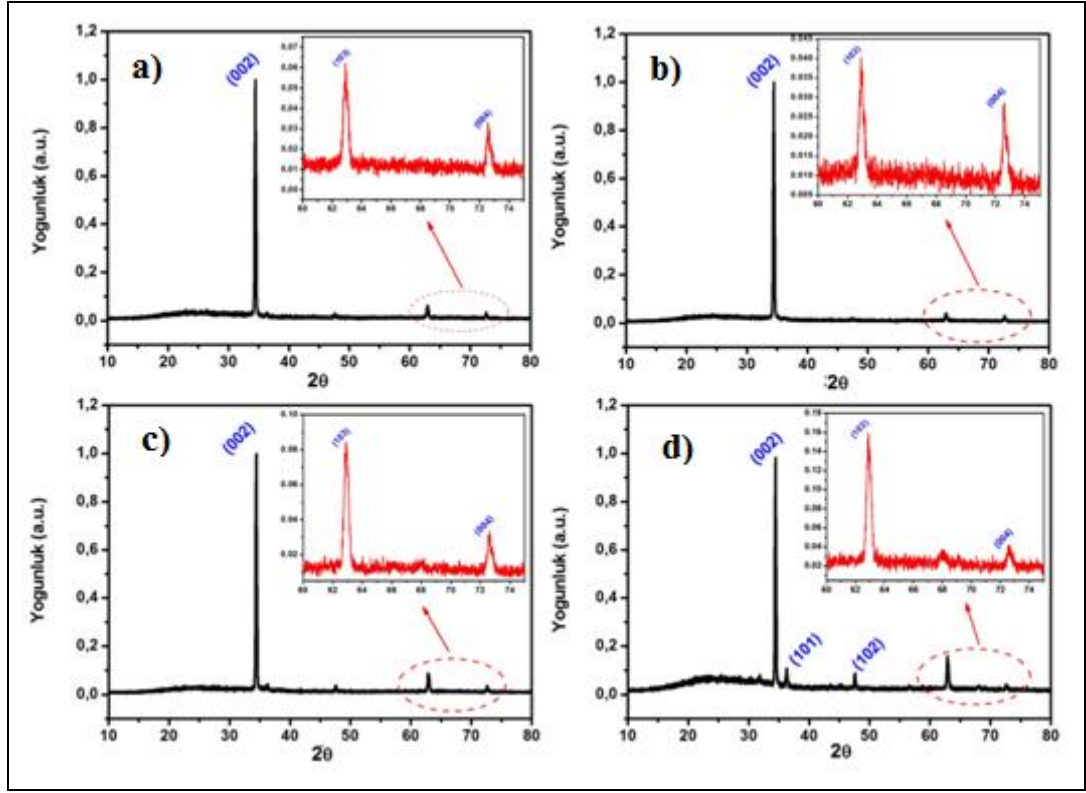
ZnO nanoçubuklar etrafında oluşan parçacıklı yapının çözeltiden kaynaklanan aşınmadan mı kaynaklandığı ya da metal nanoparçacıklar mı olduğunu tespit edebilmek için EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Cr, Cu ve Ni metal nanoparçacıklı ZnO nanoçubukların EDX analiz grafiği şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.31: Farklı metaller ile dekore edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubuklara ait EDX grafikleri. a) Cr, b) Cu ve Ni.

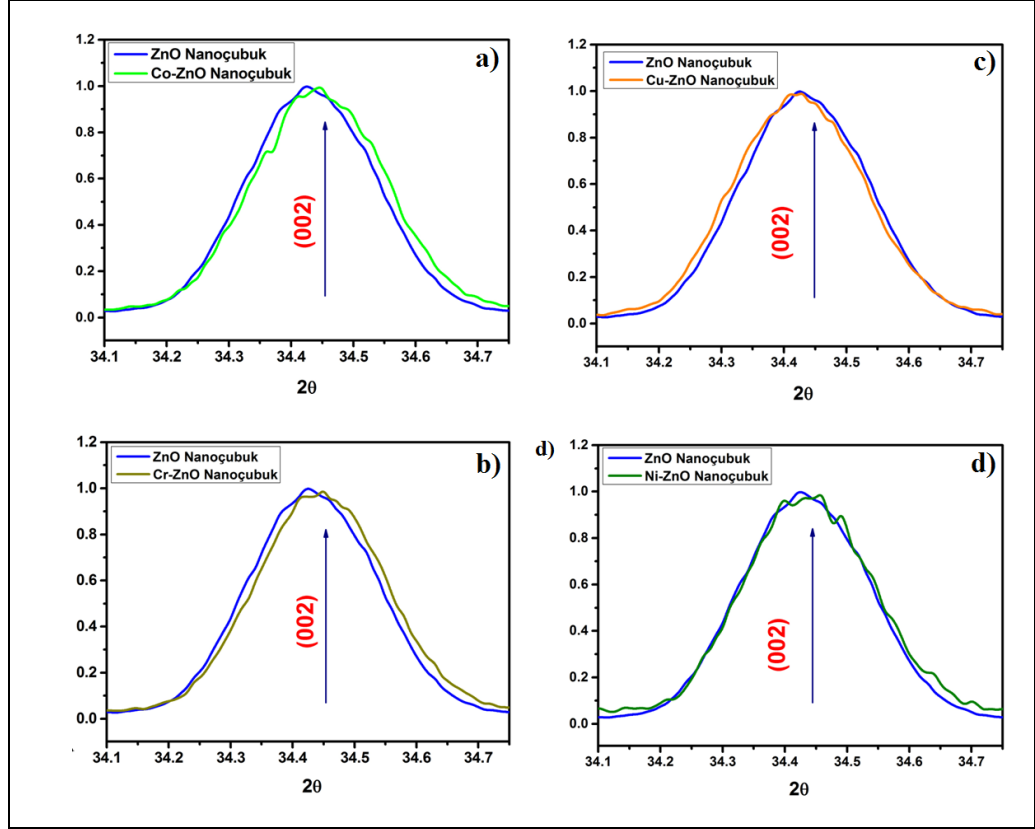
Yapılan EDX analizinde Cr parçacıklarının toplam madde miktarına göre oranının %1 civarında olduğu tespit edilmiştir. Metal nanoparçacıkların ZnO nanoçubukların yapısal özelliklerine etkisini inceleyebilmek için XRD analizleri

gerçekleştirilmiştir. Metal nanoparçacıklı ZnO nanoçubukların XRD grafikleri şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32: Farklı metaller ile dekore edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubuklara ait XRD grafikleri. a) Co, b) Cu, c) Cr ve d) Ni.

XRD analiz grafiklerinde üretilen örnekler hekzagonal yapıdaki ZnO nanoçubuklar ile birebir benzer kristal düzlemlerine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Öte yandan (103) ve (004) indisli kristal düzlemlerine ait piklerin yansıma şiddet değerlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu durum ZnO nanoçubuklar üzerinde biriken madde miktarına bağlı olarak değiştiği yapılan literatür taramaları ile ortaya çıkmıştır [115]. Benzer çalışmalarda heteroyapılı örneklerde ve katkılama yapılarak elde edilen çalışmalarda XRD grafiğindeki kırınım piklerinin gözlemlendiği açılarda kaymaların gerçekleştiği tespit edilmiştir [87], [116]. 34°’lik açıda gözlemlenen kırınım piklerine ait XRD eğrileri şekil 4.33’de verilmiştir.

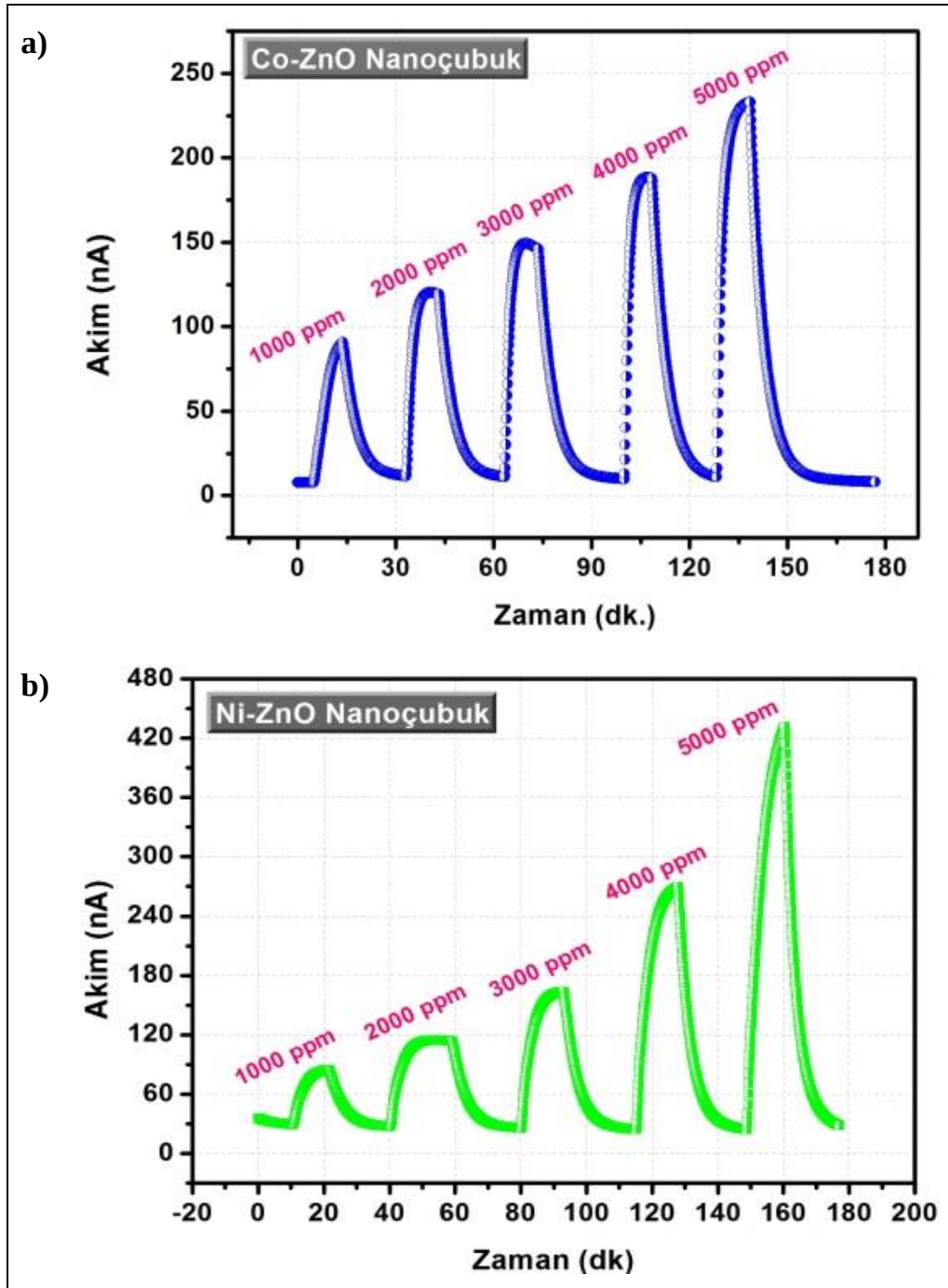


Şekil 4.33: Farklı metaller ile dekore edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubuklara ait XRD grafiklerindeki (002) piklerinin konumu. a) Co, b) Cu, c) Cr ve d) Ni.

Metal nanoparçacıklar ile zenginleştirilmesi ile birlikte ZnO'nin (002) indisi kristal düzlemine ait kırınım piki sağ ya da sol tarafa doğru kayma göstermiştir. Bu durum ZnO üzerinde oluşan metal iyonlarının atomik boyutlarının Zn atomunun atomik boyutlarındaki farkından kaynaklandığı literatür çalışmaları ile anlaşılmıştır [116].

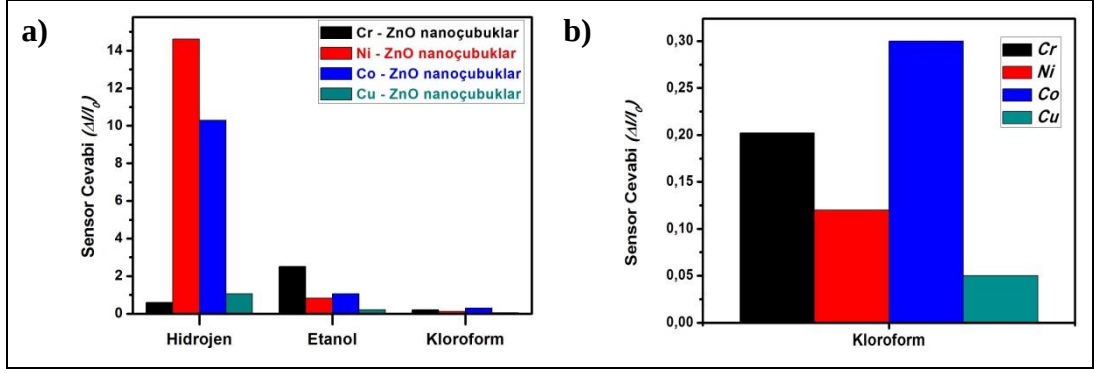
4.5.4. Gaz Algılama Testleri

Metal nanoparçacıklar ile fonksiyonel hale getirilmiş ZnO nanoçubuklar 200°C sıcaklıkta farklı gazlar ve bu gazların farklı konsantrasyonlarına karşı testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.34'de Ni ve Co ile fonksiyonelize edilmiş ZnO nanoçubukların 200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazına maruz bırakılması ile akımın zamana göre değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.34: Farklı metaller ile fonksiyonize edilmiş heteroyapılı ZnO nanoçubukların 200°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazına maruz bırakılması ile akımın zamana göre değişim grafiği. a) Co ve b) Ni.

Hidrojen konsantrasyonunun artması ile birlikte akımdaki değişim miktarının daha hızlı arttığı açıkça görülebilmektedir. Metal nanoparçacıklar ile fonksiyonel hale getirilmiş ZnO nanoçubukların 200°C sıcaklıktaki farklı gazlara karşı göstermiş oldukları sensör cevapları şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35: Metal nanoparçacıklar ile fonksiyonel hale getirilmiş ZnO nanoçubukların 200°C sıcaklıktaki farklı gazlara karşı göstermiş oldukları sensör cevap grafikleri. a) tüm test gazları için ve b) kloroform için.

Metal nanoparçacıkların değişmesi ile birlikte ZnO nanoçubukların gazlara karşı olan duyarlılıkları farklılık göstermiştir. Duyarlılığın farklı olması ortamda bulunan gazların ayırt edilebilir bir şekilde tespit edilmesi açısından oldukça önemli olmaktadır. Metal atomları ile birlikte metal oksidin gazlarla olan etkileşimi iki farklı yol ile açıklanmaktadır. Birincisi elektronik hassaslaştırma iken ikincisi kimyasal hassaslaştırma olarak adlandırılmaktadır. Hazırladığımız örneklerde metal oksit malzemenin etrafı metal atomları ile çevrelendiği için kimyasal hassaslaştırma şeklinde tanımlanmaktadır. Kimyasal hassaslaştırmada metal oksit nanoyapının yüzeyinde bulunan metal nanoparçacıklar küçük bölgelerde bariyer tabakalarının oluşmasına neden olmaktadır. Bariyerin genişliği metal atomu ile metal oksidin iş fonksiyonlarının birbirilerine göre olan durumlarına bağlıdır. Bu sebeple bariyer genişliği her bir metale göre farklı olmakta ve geçen akımın miktarını ve dolayısıyla taşıyıcı yük miktarını etkilemektedir. Gazın algılanması esnasında yük konsantrasyonu anahtar role sahip olduğundan gaz türlerinin metal oksit ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan ya da kaybolan yüklerin miktarı (konsantrasyonu) farklılık göstereceğinden gaz testleri esnasında gözlemlenen akımlarda farklı olacaktır. Akımdaki farklılık ise gaz sensörlerinin üretimindeki önemli bir problem olan seçicilik parametresinin iyileştirilmesi açısından önemli bir sonucu açığa çıkarmaktadır.

5. SONUÇ VE YORUM

Bu bölümde, üretilen nanoyapılar ve nanoyapı tabanlı heteroyapılar üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleri ve gaz testlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile nihai sonuçlara ulaşılmıştır.

5.1. Nanoyapıların ve Nanoheteroyapıların Üretimi

Elektrokimyasal ve hidrotermal yöntem ile üretilen numuneler üzerinde yapılan yapısal ve morfolojik analizler, nanoçubuk ve nanotüp formundaki yapıların altlık üzerinde homojen bir dağılıma sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum elektronik, optik ve gaz sensör uygulamaları açısından oldukça önemli bir sonuç oluşturmaktadır. Üretilen nanoyapıların morfolojik özelliklerinin deney koşullarına sıkı bir şekilde bağlı olduğu yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Hidrotermal yöntemde üretilen nanoçubuklar yaklaşık olarak 90 nm çapa ve 1.2 μ m boya sahip olurlarken, elektrokimyasal yöntemdeki nanoçubukların çapları yaklaşık olarak 90 nm ve boyları ise 700 nm civarında kalmaktadır. Hidrotermal yöntemde nanoçubukların yüzeye dik olarak yönlendirilerek büyümelerindeki en büyük etmenin tohum tabakasının kristal yapısının olduğu tespit edilmiştir.

Hidrotermal yöntemde herhangi bir altlık malzemesine ihtiyaç duyulmaması oldukça önemli bir üstünlük sağlamasına rağmen depolama süresinin elektrokimyasal yöntemle göre daha uzun olması bu yöntemin en zayıf yönünü oluşturmaktadır. Zayıf ve başarı yönleri ile birlikte özet olarak her iki yöntemde altlık üzerinde homojen dağılıma sahip nanoyapıların kontrollü bir şekilde üretimini sağlayabilmeleri açısından oldukça başarılı analiz teknikleri olduğu anlaşılmıştır.

Elektrokimyasal ve kimyasal aşındırma yöntemleri ile ZnO nanotüpler üretilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak kimyasal yöntemin daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ZnO nanoçubukların nanotüplere kimyasal yöntem ile dönüştürülebilmesi için nanoçubuk çaplarının 100 nm ve üzerinde olması gerektiğinin vaz geçilmez bir şart olduğu tespit edilmiştir.

ZnO nanoyapı tabanlı heteroyapıların üretiminde farklı teknikler izlenmiş olup ZnO nanoçubukların sağlamış olduğu geniş yüzey alanını kapatarak düz bir yüzey

elde edilmesinin sağlayan yöntemlerden vaz geçilmiştir. Heteroyapıların üretiminde ısı buharlaştırma yöntemi ve nanoçubuklar üzerinde nanoparçacık üretimini sağlayan çözelti esaslı büyütme yöntemleri tercih edilmiştir. Her iki yöntem hem zaman açısından hem de üretilen ürünlerin uygulamadaki başarısının artırılması konusunda büyük kazançlar sağlamıştır. Isı buharlaştırma yöntemi Pd-ZnO nanoçubuklardan oluşan heteroyapılar üretilmiştir. Pd film tabakasının kalınlığı 15 nm ile 100 nm arasında değiştirilmiştir. Üretilen heteroyapılar üretim yöntemi açısından literatürde ilk olma özelliğini taşımaktadır. Sonuçlar uluslar arası bilimsel bir dergide yayınlamıştır.

Ayrıca sol-jel yöntemi kullanılarak ZnO nanoçubukların üzerinde ince film halinde üretilerek elde edilen Cu(II)O/ZnO nanoçubuk heteroyapısı daha düşük bir yüzey alanı sağladığı yapılan analizler ile tespit edilmiştir.

Metal nanoparçacık ve ZnO nanoçubuklardan oluşan heteroyapılar çözelti esaslı büyütme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmişlerdir. ZnO nanoçubukların etrafında elde edilen nanoparçacıkların boyutların birkaç nanometre civarında olduğu yapılan analizde ortaya çıkmıştır. ZnO nanoçubukların farklı metaller ile fonksiyonel hale getirilebilir olması çeşitli uygulamalarındaki cihazların gelişimi konusunda umut vericidir. Bununla birlikte elde edilen sonuçlar literatürde ilk olma özelliğini taşımaktadır.

5.2. Gaz Testleri

Heteroyapı ve saf ZnO nanoçubuklardan oluşan örnekler farklı sıcaklık bölgelerinde çeşitli özelliklere sahip (zehirli, patlayıcı ve uçucu organik bileşikler) gazlara karşı testleri gerçekleştirilmiştir. Test gazının özelliğine bağlı olarak gaz testleri dinamik mod ya da statik modda yapılmıştır. Gaz testleri esnasında sandviç yapılı ve IDT yapılı elektrot sistemleri kullanılmıştır. Her iki elektrot yapısının birbirilerine göre kullanım açısından üstünlükleri ve zayıf yönleri bulunmasına karşın sensör cevabı açısından IDT yapısının daha kullanışlı olduğu tespit edilmiştir.

ZnO nanoçubuklar oda sıcaklığından başlayarak 200°C sıcaklığa kadar 100 ppb ile 1 ppm konsantrasyonlarındaki son derece zehirli olan NO₂ gazına karşı test edilmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte sensör cevap sinyali ile birlikte sensör cevap süresi ve geri dönüş süresinin iyileştiği gözlemlenmiştir. NO₂ gazı oksitleyici bir gaz

olmasından dolayı elde edilen sensör cevabı diğer gazlardan elde edilen sensör cevabına göre ters olması gazların ayrıştırılabilirliği açısından bir başka deyişle seçicilik özelliği açısından oldukça önemli olmaktadır.

Cu(II)O-ZnO nanoçubuk heteroyapılı örnekler yüksek sıcaklık bölgesi olarak adlandırdığımız 200°C sıcaklıkta H₂, etanol ve metanol buharına karşı test edilmiştir. Testler esnasında elektrot yapısının bulunduğu konumun sensör cevabına olan etkisi incelenmiştir. Tercih edilen heteroyapının yüzey alanı azaltmasının sensör sinyali üzerine olan olumsuz etkisi sensör testleri esnasında ortaya çıkmıştır.

Isıl buharlaştırma yöntemi ile elde edilen Pd-ZnO nanoçubuk esaslı örnekler iki farklı elektrot yapısı ile H₂ gazına ve farklı uçucu organik bileşiklere (klor grubu, alkol grubu, benzen grubu) karşı test edilmiştir. Gaz testleri sonucunda IDT yapısından elde edilen sonuçların diğer elektrot yapısına göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Pd-ZnO nanoçubuk esaslı örnekler oda sıcaklığından itibaren yüksek sıcaklık bölgesine kadar sensör testleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte sensör özelliklerinin iyileştiği ortaya çıkmıştır. Üretilen metal-metal oksit heteroyapısının oda sıcaklığında hidrjen gazına karşı sensör sinyalinin elde edilmesi oldukça başarılı bir sonuçtur. Pd-ZnO nanoçubuk heteroyapılı örnekler en yüksek sensör sinyalini H₂ gazına karşı üretmeleri sensörün seçicilik özelliğinin geliştirilmesi açısından önemli bir sonucu ortaya çıkarmaktadır. Gerek üretim esnasındaki yenilikler gerekse sensör testlerinden elde edilen verilerin literatürde ilk olma özelliği taşıması açısından sonuçlar uluslararası bilimsel bir dergide yayın olarak basılmıştır.

Öte yandan metal nanoparçacık-ZnO nanoçubuk esaslı örnekler yüksek sıcaklık bölgesinde çeşitli gazlara ve bu gazların farklı konsantrasyonlarına karşı test edilmiştir. ZnO nanoçubukların fonksiyonel hale getirilmesi için kullanılan metallerin değişmesi ile birlikte farklı gazlara karşı farklı sinyaller elde edilmiştir. Sensör sinyallerindeki bu farklılık seçicilik özelliğinin iyileştirildiğinin en büyük kanıtı olmaktadır. Örneğin, Ni nanoparçacıklar ile modifiye edilen ZnO nanoçubuklar H₂ gazına karşı en büyük cevabı göstermekteyken öte yandan Cr nanoparçacıklar ile modifiye edilen ZnO nanoçubuklar etanol buharına karşı en büyük cevabı göstermektedirler.

Elde edilen gaz testleri ışığında üretilen sensör elemanlarının bir sensör dizisi içerisinde kullanılması ile birlikte bir ortam içerisinde bulunan gazların büyük bir

doğrulukla ve hassasiyet içerisinde ayrıştırılabileceği ortaya çıkmaktadır. Bu durum gelecekteki çalışmalarımız açısından umut vaad edici bir durumdur.

KAYNAKLAR

- [1] Gopel W., Hesse J., Zeme J. N., (1989), “Sensors A Comprehensive Survey”, 1st Edition, Wiley.
- [2] Penza M., Martucci C., Cassano G., (1998), “NO_x gas sensing characteristics of WO₃ thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers”, Sensors and Actuators B: Chemical, 50, 52–59.
- [3] Huang J., Wan Q., (2009), “Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures”, Sensors, 9, 9903-9924.
- [4] Cafer T., (2000), “Katıhal Elektroniği”, Birinci Baskı, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları.
- [5] Neamen D. A., (2000), “Semiconductor Physics and Devices Basic Principles”, 1st Edition, McGraw-Hill.
- [6] Yu P. Y., Cardona M., (2010), “Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties”, 4 th Edition, Springer-Verlag.
- [7] Sze S. M., Ng K. K., (2007), “Physics of Semiconductor Devices”, 3rd Edition, John-Wiley and Sons.
- [8] Shun L. C., (2009), “Physics of Photonic Devices”, 1 st Edition, John Wiley and Sons.
- [9] Ng, M.-C. A., (2010), “Light emitting diodes based on ZnO nanorods”, The Degree of Doctor of Philosophy, The University of Hong Kong.
- [10] Omar M. A., (1993), “Elementary of Solid State Physics”, 1 st Edition, Addison-Wesley .
- [11] Yıldırım N., (2009), “Bakır Oksit-Titanyum Dioksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [12] Tersof T., (1984), “Theory of semiconductor heterojunctions: The Role of Quantum Dipoles”, Physical Review B, 30 (8), 4874-4877.
- [13] Gates B. D., Xu Q., Stewart M., Ryan D., Willson C.G., Whitesides G.M., (2005), “New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques”, Chemical Reviews, 105 (4), 1171-1196.
- [14] Gates B.D., Xu Q., Love C. J., Wolfe D. B., Gate B D., Xu Q., Love J. C., Whitesides G.M., (2004), “Unconventional Nanofabrication” Annual Review of Materials Research, 34, 339-372.

- [15] He C.N., Zhao N.Q., Shi C.S., Song S.Z., (2009), “Fabrication of Carbon Nanomaterials by Chemical Vapor Deposition, Synthesis of Anatase TiO₂ Supported on Porous Solids by Chemical Vapor Deposition”, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 6–11.
- [16] Lu X., Zhang B., Wang Y., Zhou X., Weng J., Qu S., Feng B., Watari F., Ding Y., Leng Y., (2010), “Nano-Ag-Loaded Hydroxyapatite Coatings on Titanium Surfaces, Nanopatterning Palladium Surface Layers Through Electrochemical Deposition and Dissolution of Zinc in Ionic Liquid”, *The Journal of Royal Society Interface*, 8(57), 529-539.
- [17] Lauhon L. J., Gudiksen M. S., Lieber C. M., (2004), “Semiconductor Nanowire Heterostructures”, *The Royal Society*, 362, 1247–1260.
- [18] Mieszawska A. J., Jalilian R., Sumanasekera G. U., Zamborini F. P., (2007), “The Synthesis and Fabrication of One-Dimensional Nanoscale Heterojunctions”, *Small* 3, 2–36.
- [19] Alferov Z. I., (1998) “The History and Future of Semiconductor Heterostructures”, *Semiconductors*, 32, 1-18.
- [20] Chen R., Tran D. T-T., Ng K. W., Ko W. S., Chuang C. L., Sedgwick F. G., Hasnain C. C., (2010), “Nanolasers Grown on Silicon”, *Nature Photonics*, 5, 170-175.
- [21] Tang X., Li G., Zhou S., (2013), “Ultraviolet Electroluminescence of Light-Emitting Diodes Based on Single n-ZnO/p-AlGa_N Heterojunction Nanowires”, *Nanoletters*, 13 (11), 5046- 5050.
- [22] Wei W. R., Tsai M. L., Ho S. T., Tai S. H., Ho C. R., Tsai S. H., Liu C. W., Chung R.-J., He J. H., (2013), “Above- 11 %-Efficiency Organic–Inorganic Hybrid Solar Cells with Omnidirectional Harvesting Characteristics by Employing Hierarchical Photon-Trapping Structures”, *Nanoletters*, 13, 3658–3663.
- [23] Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S., (2007) “Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells-Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells”, *Chemical Reviews*, 107 (4), 1324-1338.
- [24] Huang J. S., Chou C. Y., Liu M. Y., Tsai K. H., Lin W. H., Lin C. F., (2009) “Solution-Processed Vanadium Oxide as An Anode Interlayer for Inverted Polymer Solar Cells Hybridized With ZnO Nanorods, Relation Between Photoactive Layer Thickness, 3D Morphology, and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells”, *Organic Electronics*, 10, 1060–1065.
- [25] Ameri T., Li N., Brabec C. J., (2013), “Highly Efficient Organic Tandem Solar Cells: A Follow Up Review”, *Energy & Environmental Science*, 6, 2390–2413.

- [26] Jun Y., (2007), "Development Of Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors Modified By Mesoporous Silica Materials", The Degree of Doctor of Philosophy, National University Of Singapore.
- [27] Park J., (2010), "Nanostructured Semiconducting Metal Oxides for Use in Gas Sensors", The Degree of Doctor of Philosophy, University of Wollongong.
- [28] Janata J., Josowicz M., (1998), "Chemical Sensors", Analytical Chemistry, 70, 179R-208R.
- [29] Sekhar P. K., Brosha E. L., Mukundan R., Garzon F. H., (2010), "Chemical Sensors for Environmental Monitoring and Homeland Security", The Electrochemical Society Interface, Winter, 35-40.
- [30] Hoyt S., Janata J., Booksh K., Obando L., (2001), "Chemical Sensors for Portable, Handheld Field Instruments", IEEE Sensors Journal, 1 (4), 256-274.
- [31] Jin C., Park S., Kim H., Lee C., (2014), "Enhanced H₂S Gas-Sensing Properties of Pt-Functionalized In₂Ge₂O₇ Nanowires", Applied Physics A, 114, 591–595.
- [32] Zhang D.H., Liu Z.Q., Li C., Tang T., Liu X.L., Han S., Lei B., Zhou C.W., (2004), "Detection of NO₂ Down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices", Nano Letters, 4, 1919-1924.
- [33] Kolmakov A., Klenov D.O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M., (2005), "Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles", Nano Letters, 5, 667-673.
- [34] Kuang Q., Lao C. S., Li Z., Liu Y. Z., Xie Z. X., Zheng L. S., Wang Z. L., (2008), "Enhancing the Photon- and Gas-Sensing Properties of a Single SnO₂ Nanowire Based Nanodevice by Nanoparticle Surface Functionalization", The Journal of Physical Chemistry C, 112, 11539-11544.
- [35] Wright J. S., Lim W., Gila B. P., Pearton S. J., Johnson J. L., Ural A., Ren F., (2009), "Hydrogen Sensing With Pt-Functionalized GaN Nanowires", Sensors and Actuators B: Chemical, 140, 196-199.
- [36] James D., Scott S. M., Ali Z., O'Hare W. T., (2005), "Chemical Sensors for Electronic Nose Systems", Microchimica Acta, 149, 1–17.
- [37] Sadek A. Z. M., (2008), "Investigation of Nanostructured Semiconducting Metal Oxide and Conducting Polymer Thin Films for Gas Sensing Applications", The Degree of Doctor of Philosophy, the Royal Melbourne Institute of Technology University.
- [38] Mo Y., Okawa Y., Tajima M, Nakai T., Yoshiike N., Natukawa K., (2001), "Micro-Machined Gas Sensor Array Based On Metal Film Micro-Heater", 79, 175- 181.

- [39] Arshak K., Moore E., Lyons G.M., Harris J., Clifford S., (2004), “A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications”, *Sensor Review*, (24) 2004, 181–198.
- [40] Harbeck S., Emirik Ö. F., Gürol I., Gürek A. G., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2013), “Understanding the VOC Sorption Processes on Fluoro Alkyl Substituted Phthalocyanines Using ATR FT-IR Spectroscopy and QCM Measurements”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 838–849.
- [41] Şen Z., Gümüş G., Gürol I., Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2011), “Metal Complexes of Vic-Dioximes for Chemical Gas Sensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160 (1), 1203–1209.
- [42] Tasaltin C., Ebeoglu M. A., Ozturk Z. Z., (2012), “Acoustoelectric Effect on the Responses of SAW Sensors Coated with Electrospun ZnO Nanostructured Thin Film”, *Sensors*, 12 (9), 12006-12015.
- [43] Arafat M. M., Dinan B., Akbar S. A., Haseeb A. S. M. A., (2012), “Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review”, *Sensors*, 12 (6), 7207–7258.
- [44] Bentley A. K., Farhoud M., Ellis A. B., Lisensky G. C. Nickel A.-M. L., Crone W. C., (2005), “Template Synthesis and Magnetic Manipulation of Nickel Nanowires”, *Journal of Chemical Education*, 82, 765-768.
- [45] Eranna G., Joshi B. C., Runthala D. P., Gupta R. P., (2004), “Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, 111–188.
- [46] Zheng Z., (2009), “Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications”, *The Degree of Doctor of Philosophy*, Queensland University of Technology.
- [47] Feng P., Wan Q., Wang T. H., (2005), “Contact-Controlled Sensing Properties of Flower like ZnO Nanostructures”, *Applied Physics Letters*, 87 (213111), 1-3.
- [48] Sennik. E, Colak Z., Kilinc N., Ozturk Z. Z., (2010), “Synthesis of Highly-Ordered TiO₂ Nanotubes For A Hydrogen Sensor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (9), 4420- 4427.
- [49] Barsan N., Weimar U., (2001) “Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, 7, 143–167.
- [50] Korotcenkov G., (2007), “Metal Oxides for Solid-State Gas Sensors: What Determines Our Choice?”, *Materials Science and Engineering B*, 139, 1–23.

- [51] Korotcenkov G., (2008), "The Role of Morphology and Crystallographic Structure of Metal Oxides in Response of Conductometric-Type Gas Sensors", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 61, 1-39.
- [52] Gopel W., (1996), "Ultimate Limits in The Miniaturization of Chemical Sensors", *Sensors and Actuators A: Physical*, 56, 83–102.
- [53] Haugen J. E., Kvaal K., (1998), "Electronic Nose and Artificial Neural Network", *Meat Science*, 49 (1), S273–S286.
- [54] Monkman G., (2000), "Monomolecular Langmuir-Blodgett Films-Tomorrow's Sensors?", *Sensor Review*, 20 (2), 127–131.
- [55] Talazac L., Brunet J., Battut V., Blanc J. P., Pauly A., Germain J. P., Pellier S., Soulier C., (2001), "Air Quality Evaluation by Monolithic InP-Based Resistive Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*. 76, 258–264.
- [56] Adhikari B., Majumdar S., (2004), "Polymers In Sensor Applications", *Progress in Polymer Science*, 29, 699–766.
- [57] Doll T., Lechner J., Eisele I., Schierbaum K. D., Gopel W., (1996), "Ozone Detection In The ppb Range With Work Function Sensors Operating At Room Temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 34, 506–510.
- [58] Henrich V. E., Cox P. A., (1994), "The Surface Science of Metal Oxides", 1st Edition, Cambridge University Press.
- [59] Jing Z., Wang Y., Wu S., (2006), "Preparation and Gas Sensing Properties of Pure and Doped γ -Fe₂O₃ by An Anhydrous Solvent Method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113, 177–181.
- [60] Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L. L., Vanderzande D., (2004), "Low-Band Gap Polymers For Photovoltaic Applications", *Thin Solid Films*, 451–452, 7–11.
- [61] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., (2005), "A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices", *Journal of Applied Physics*, 98 (041301), 1-103.
- [62] Mende L. S. Manus-Driscoll J. L., (2007), "ZnO – Nanostructures, Defects, and Devices", *Materials Today*, 10, 40-48.
- [63] Wang Z. L., Song J., (2006), "Piezoelectric Nanogenerators Based On Zinc Oxide Nanowire Arrays", *Science*, 312, 242-246
- [64] Web 1, (2013), http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide (Erişim Tarihi: 19/09/2013).

- [65] Wang Z. L., (2004) “Nanostructures of Zinc Oxide”, *Materials Today*, June, 26-33.
- [66] Djuricic A. B. Chen X., Leung Yu H., Ng C. A. M. (2012), “ZnO Nanostructures: Growth, Properties And Applications”, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 6526–6535.
- [67] Öztürk S., Taştaltın N., Kılınç N., Yüzer H., Öztürk Z. Z., (2010), “Fabrication of ZnO Nanowires At Room Temperature By Cathodically Induced Sol–Gel Method”, *Applied Physics A*, 99, 73-78.
- [68] Fan Z., Lu J. G., (2005), “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (10), 1561-1573.
- [69] Paunovic M., Schlesinger M., (2006), “ Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons Inc.
- [70] Hames Y., Alpaslan Z., Kösemen A., San S. E., Yerli Y., (2010), “Electrochemically Grown ZnO Nanorods For Hybrid Solar Cell Applications”, *Solar Energy*, 84 (3), 426–431.
- [71] Suchanek W. L., Riman R. E., (2006), “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders”, *Advances in Science and Technology*, 45, 184-193.
- [72] Liu B., Zeng H. C., (2003), “Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm”, *The Journal American Chemical Society*, 125, 4430-4431.
- [73] Ko S. H., Lee D., Kang H. W., Nam K. H., Yeo J. Y, Hong S. J, Grigoropoulos C. P., Sung H. J., (2011), “Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell”, *Nano Letters*, 11, 666–671.
- [74] Dhara S., Giri P. K., (2012). “ZnO Nanorods Arrays and Heterostructures for the High Sensitive UV Photodetection”, *Nanorods*, Dr. Orhan Yalçın, Editor, , InTech Open.
- [75] Björk M. T., Ohlsson B. J., Sass T., Persson A. I., Thelander C., Magnusson M. H., Deppert K., Wallenberg L. R., Samuelson L., (2002), “One-Dimensional Steeplechase for Electrons Realized”, *Nanoletters*, 2 (2), 87-89.
- [76] Björk M. T., Ohlsson B. J., Sass T., Persson A. I., Thelander C., Magnusson M. H., Deppert K., Wallenberg L. R., Samuelson L., (2002), “One-Dimensional Heterostructures in Semiconductor Nanowhiskers”, *Applied Physics Letters*, 80, 1058-1060.
- [77] Gudiksen M. S. Lauhon U. J., Wang J., Smith D. C., Lieber, C. M., (2002), “Growth of Nanowire Superlattice Structures for Nanoscale Photonics and Electronics”, *Nature*, 415, 617–620.

- [78] Wu Y., Fan R., Yang, P. (2002), “Block-by Block Growth of Single-Crystalline Si/Si-Ge Superlattice Nanowires”, *Nano Letters*, 2 (2) 83-86.
- [79] Bera A., Basak D., (2009), “Role of Defects In The Anomalous Photoconductivity In ZnO Nanowires”, *Applied Physics Letters*, 94 (163119), 1-3.
- [80] Bera A., Basak D., (2010), “Photoluminescence and Photoconductivity of ZnS-Coated ZnO Nanowires”, *American Chemical Society: Applied Materials and Interfaces*, 2, 408–412.
- [81] Chang H., Sun Z., Ho K. Y., Tao X., Yan, F., Kwo, W. M., Zheng Z., (2011), “A Highly Sensitive Ultraviolet Sensor Based On A Facile In Situ Solution-Grown ZnO Nanorod/Graphene Heterostructure”, *Nanoscale*, 3, 258–264.
- [82] Cheng C., Wang T.-L., Feng L., Li, W., Ho K. M., Loy M. M. T., Fung K. K., Wang N., (2010), “Vertically Aligned ZnO/Amorphous-Si Core-Shell Heterostructured Nanowire Arrays”, *Nanotechnology*, 21, 475703.
- [83] Liu P., Su Z., (2006), “Preparation and Characterization of PMMA/ZnO Nanocomposites via In-Situ Polymerization Method”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 45,131–138.
- [84] Sun X. W., Huang J. Z., Wang J. X., Xu Z., (2008), “A ZnO Nanorod Inorganic/Organic Heterostructure Light-Emitting Diode Emitting at 342 nm”, *Nanoletters*, 8 (4), 1219-1223.
- [85] Lee M., Yong K., (2012), “Highly Efficient Visible Light Photocatalysis of Novel CuS/ZnO Heterostructure Nanowire Arrays”, *Nanotechnology*, 23 (194014) 1-6.
- [86] Woo H. S., Na C. W., Kim I. D, Lee J. H., (2012) “Highly Sensitive and Selective Trimethylamine Sensor Using One-Dimensional ZnO–Cr₂O₃ Hetero-Nanostructures” *Nanotechnology*, 24 (245501), 1-10.
- [87] Wetchakun K., Samerjai T., Tamaekong N., Liewhiran C., Siriwong C., Kruefu V., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Phanichphant S., (2011) Semiconducting Metal Oxides As Sensors For Environmentally Hazardous Gases”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 580-591.
- [88] Yi G.-C., Wang C., Park W. I, (2005), “ZnO Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications”, *Semiconductor Science and Technology*, 20, S22–S34.
- [89] Baruah S., Dutta J., (2009), “Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (013001), 1-18.
- [90] Öztürk S., Kılınç N., Tasaltin N., Öztürk Z. Z., (2012), “Fabrication of ZnO Nanowires And Nanorods”, *Physica E*, 44, 1062–1065.

- [91] Ahsanulhaq Q., Umar A., Hahn Y. B., (2007), "Growth of Aligned ZnO Nanorods and Nanopencils on ZnO/Si In Aqueous Solution: Growth Mechanism and Structural and Optical Properties", *Nanotechnology*, 18 (115603), 1-7.
- [92] Vayssieres L., (2003), "Growth of Arrayed and Nanowires of ZnO From Aqueous Solution", *Advanced Materials*, 15, 464-466.
- [93] Das S., Dutta K., Pramanik A., (2013), "Morphology Control of ZnO With Citrate: a Time and Concentration Dependent Mechanistic Insight", *CrystEngComm*, 15, 6349-6358.
- [94] Liu M., (2010), "Synthesis of ZnO Nanowires and Applications as Gas Sensors", The Degree of Master of Science, University of Saskatchewan.
- [95] Peulon S., Lincot D., (1998), "Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions", *Journal of The Electrochemical Society*, 145, 864-874.
- [96] Vayssieres L., Keis K., Hagfeldt A., Lindquist S.-E., (2001), "Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes", *Chemistry of Materials*, 13, 4395- 4398.
- [97] Gan X., Li X., Gao X., Yu W., (2009), "Investigation on Chemical Etching Process of ZnO Nanorods Toward Nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 397-401.
- [98] Güney H., (2006), "Geniş Band Aralıklı ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [99] Kösemen A., (2010), "Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp Katkılı Jel Elektrolit İle Çift-Yönlü Elektrokromik Cihaz Üretimi Ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [100] Öztürk S., Kılınç N., Öztürk Z. Z., (2013), "Fabrication of ZnO Nanorods for NO₂ sensor Applications- Effect of Dimensions and Electrode Position", *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 196–201.
- [101] Liu F. T., Gao S. F., Pei S. K., Tseng S. C., Liu C. H. J., (2009), "ZnO Nanorod Gas Sensor for NO₂ Detection", *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 40, 528–532.
- [102] Öztürk S., Kılınç N., Tasaltın N., Öztürk Z. Z., (2011), "A Comparative Study On The NO₂ Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films, Nanowires and Nanorods", *Thin Solid Films* 520, 932–938.

- [103] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., (2001), "UV Light Activation of Tin Oxide Thin Films For NO₂ Sensing At Low Temperatures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78, 73- 77.
- [104] Fan S. W., Srivastava A. K., Dravid V. P., (2009), "UV-Activated Room-Temperature Gas Sensing Mechanism of Polycrystalline ZnO", *Applied Physics Letters*, 95, 142106.
- [105] An S., Park S., Mun Y., Lee C., (2013), "UV Enhanced NO₂ Sensing Properties of Pt Functionalized Ga₂O₃ Nanorods", *Bulletin Korean Chemical Society*. 34, 1632-1636.
- [106] Law M., Kind H., Messer B., Kim F., Yang P., (2002), "Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2405-2408.
- [107] Wong E. M., Searson P. C., (1999), "Electrophoretic Deposition of ZnO Quantum Particle Thin Films", *Applied Physics Letters*, 74 (20), 2939- 2941.
- [108] Comini E., Baratto C., Faglia G., Ferroni M., Vomiero A., Sberveglieri G., (2009), "Quasi-one Dimensional Metal Oxide Semiconductors: Preparation, Characterization and Application As Chemical Sensors", *Progress in Materials Science*, 54, 1-67.
- [109] Kolmakov A., Moskovits M., (2004), "Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures", *Annual Review of Materials Research*, 34, 151-80.
- [110] Barsan N., Koziej D., Weimar U., (2007), "Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How to?", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121, 18–35.
- [111] Kolmakov A., Klenov D. O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M., (2005), Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles" *Nano Letters*, 5 (4), 667-673.
- [112] Vasiliev R. B, Rumyantseva M. N, Yakovlev N.V, Gaskov A. M., (1998), "CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 50,186–193.
- [113] Mridha S., Basak D., (2006), "Investigation of a p-CuO/n-ZnO Thin film Heterojunction for H₂ Gas-Sensor Applications", *Semiconductors Science and Technology*, 21, 928-932
- [114] Panigrahy B., Aslam M. and Bahadur D., (2012), "Effect of Fe Doping Concentration On Optical and Magnetic Properties of ZnO Nanorods", *Nanotechnology*, 23 (115601), 1-6.
- [115] Chow L., Lupan O., Chai G., Khallafa H., Ono L. K., Cuenya B. R., Tiginyanuf I. M., Ursakif V. V., Sontea V., Schulte A., (2013), "Synthesis

and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 189, 399–408.

- [116] Wang M., Ren F., Cai G., Liu Y., Shen S., Guo L., (2014), “Activating ZnO Nanorod Photoanodes in Visible Light by Cu Ion Implantation” *Nano Research*, 7(3), 353-364.

ÖZGEÇMİŞ

Sadullah Öztürk 25.08.1984 tarihinde İstanbul’da doğdu. İlkokulu Şenlikköy İlkokulu’nda, Ortaokulu Küçükçekmece Lisesi’nde, Lise öğrenimini Orhan Cemal Fersoy Lisesi’nde tamamladı. 2002 yılında Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans öğrenimine başladı. 2006-2007 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitime başladı. Kasım 2007’de Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek lisans eğitiminden sonra 2009 yılında aynı kurumda doktora çalışmalarına başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Şahin Y., Öztürk S., Kılınç N., Kösemen A., Erkovan M., Öztürk Z. Z., (2014), “Electrical Conduction and NO₂ Gas Sensing Properties of ZnO Nanorods”, Applied Surface Science, 303, 90-96

Öztürk S., Kılınç N., Torun İ., Kösemen A., Şahin Y., Öztürk Z. Z., (2014), “Hydrogen Sensing Properties of ZnO Nanorods: Effects of annealing, temperature and electrode structure”, International Journal of Hydrogen Energy 39, 5194-5201.

Öztürk S., Kılınç N., Öztürk Z. Z., (2013), “Fabrication of ZnO nanorods for NO₂ Sensor Applications: Effect of Dimensions and Electrode Position”, Journal of Alloys and Compounds, 581, 196-201.

Öztürk S., Kılınç N., Tasaltın N., Öztürk Z. Z., (2012), “Fabrication of ZnO Nanowires and Nanorods”, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 44 (6), 1062-1065.

Öztürk S., Kılınç N., Tasaltın N., Öztürk Z. Z., (2011), “A Comparative Study On The NO₂ Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films, Nanowires and Nanorods” Thin Solid Films, 520 (3) 932-938.