T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZ ALGILAYICI OLARAK KULLANILMAK ÜZERE ZnO TETRAPOD NANOYAPILARIN CVD YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

FATIMA RABİA TULUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZ ALGILAYICI OLARAK KULLANILMAK ÜZERE ZnO TETRAPOD NANOYAPILARIN CVD YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

FATIMA RABİA TULUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. YAHYA KEMAL TÜR
II. DANIŞMAN
PROF.DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

FABRICATION OF ZnO NANOSTRUCTURES BY CVD METHOD & CHARACTERISATION AS GAS SENSORS

FATIMA RABİA TULUN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERAL SCIENCE AND ENGINEERING

SUPERVISOR

ASSOC PROF.DR. YAHYA KEMAL TÜR

II. SUPERVISOR

PROF.DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun22/06/2016 tarih ve 2016/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fatıma Rabia Tulun 'ın tez çalışması Malzeme bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) :Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

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

ÜYE :Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE :Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE :Doç. Dr. Ebru Menşur ALKOY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tezde, yüksek saflıktaki ZnO malzeme kullanılarak, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle (CVD) 1100°C'de üretilen nano parçacıklardan sensör üretilmiş ve bu sensörlerin gaz algılama özelliklerine bakılmıştır. Öncelikle nano yapıların kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle oluşturulması sağlanarak bu elde edilen yapıların karakterizasyonları yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), x ışınları kırınımı (XRD) ve enerji dağılımlı x ışını (EDX) ile analizleri tamamlanmıştır. ZnO nanoyapıların SEM ile yapılan yapısal karakterizasyonu sonucu tetrapod cinsinden olduğu anlaşılmış ve XRD analizi ile vürtzit yapıda oldukları tespit edilmiştir. Daha sonra üretilen nano yapılardan sensör yapılmak üzere, silisyum üzerine termal buharlaştırıcıda altın kaplama yapılarak kontaktlar alınmış ve daha sonra bu yapının üzerine CVD çemberinden elde edilen yapıların çözdürülerek aktarılması sağlanmıştır. Elde edilen aygıt gaz ölçüm sistemine bağlanmış kontak alınarak ZnO nanoyapıların elektriksel karakterizasyonu I-V ölçümleriyle elde edilmiştir. ZnO tetrapodların gaz algılama özelliklerini incelemek amacıyla, etanol, aseton, kloform, diklorometan izopropanol ve azot dioksiti algılama özellikleri, bilgisayar destekli gaz akış ünitesi kullanılarak 1V sabit akım altında, 200 °C sıcaklıkta belirli gaz konsantrasyonları için test edilmiştir. ZnO tetrapod nanoyapıların bu gazlara duyarlık gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tetrapod, Sensör, Termal Buhar Biriktirme (CVD).

SUMMARY

The subject of this thesis is to produce sensors by using nano-particles made of high purity ZnO which are synthesized at 1100 °C with CVD method and examine gas sensitivity properties of these sensors. First of all, after production, the characterization of nano-structures was reformed, by using SEM, XRD and EDX. According to the structural characterization by using SEM, it is shown that ZnO nano-structures are type of tetrapod, and exists in wurtzite structure according to the XRD analysis. After the first stage, contact points was obtained by plating gold over silisium in thermal vaporizer to produce sensors from the nano-structures. Then, the structures obtained from CVD circle was solved on this contact points. The produced device was connected to the gas measurement system, and electrical characteristics of ZnO nano-structures was acquired with I-V measurements. Finally, to examine gas sensitivity properties of ZnO tetrapods, ethanol, acetone, chloroform, dichloromethane, isopropanol and nitrogen dioxide sensitivity properties were measured by using a computer supported gas flow unit in 200 °C and under 1V constant current for a spesific concentration value66. According to this measurements, it is discovered that ZnO tetrapod nano-structures are sensitive to these gases.

Keywords: Tetrapod, Sensor, CVD.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen, değerli hocalarım Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR'e, Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK'e ve Prof. Dr. Metin USTA'ya sonsuz teşekkür ederim. Projenin maddi desteğini sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu TÜBİTAK 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her daim, tecrübelerinden faydalandığım ve yanımda olan, kariyerimin en değerlisi Sayın Prof. Dr. A. Hikmet ÜÇIŞIK 'a minnetlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve her konuda yardımını gördüğüm sayın hocam Dr. Işıl KUTBAY 'a,deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Uzman Ahmet NAZIM, Uzman Adem ŞEN, Yrd. Doç. Salih DURDU, Arş. Gör. Salim Levent AKTUĞ 'a teşekkür ederim.

Sensör Grubu'nun değerli tüm üyelerine teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi olarak desteğini esirgemeyen aileme ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması 111M261 no' lu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. ZnO'e Genel Bakış	3
2.1.1. ZnO'nun Kristal Yapısı	5
2.1.1.1. Vürtzit Yapı	6
2.1.1.2. Zinc Blende	7
2.1.1.3. Kaya Tuzu (Rock Salt)	8
2.1.2. Elektronik Bant Yapısı	10
2.1.3. Elektriksel Özellikler	10
2.1.4. Isısal Özellikler	11
2.1.5. Tetrapot Nedir	11
2.2. SENSÖRLER	12
2.2.1. Sensörlerin Genel Özellikleri	12
2.2.1.1. Duyarlılık	14
2.2.1.2. Seçicilik	14
2.2.1.3. Cevap Süresi	15
2.2.1.4. Geri Dönebilirlik	15
2.2.2. Nano Boyuttaki Gaz Sensörleri	15
2.2.3. Yarıçap Hacim Oranı	16
2.2.4. Gaz Algılama Mekanizması	19

2.3. KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME (CVD) YÖNTEMİ 20
2.3.1. CVD Yönteminin Temelleri 20
2.3.2. CVD Yönteminin Tercih Sebepleri ve Dezavantajları 21
2.3.3. Gaz Taşınımının Temelleri 23
2.3.4. Tetrapodların Oluşumu 25
3. ÇALIŞMANIN AMACI 30
3.1 ZnO SensörÜretiminin Amacı 30
3.2 Sensör Yapımının Temelleri 30
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 36
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 36
4.2. ZnO Tetrapodların Sentezlenmesi İçin Kullanılan CVD Sistemi 36
4.3. Deneyin Yapılışı 38
4.3.1. ZnO Tetrapodların Üretimi 38
4.3.2. ZnO Tetrapodların Sensör Haline Getirilmesi: 39
5. SONUÇLAR: 41
5.1. Üretilen Nano Malzemelerin Karakterizasyonu 41
5.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 41
5.1.2. Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi (EDX) 43
5.1.3. X Işınları Difraksyonu (XRD) 44
5.2. Sensörlerin Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi 46
5.2.1. ZnO Tetrapodlarla Üretilen Sensörlerin I-V Karakterizasyonu 46
5.2.2. ZnO Tetrapodların Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi 49
5.2.2.1. ZnO Tetrapodların Etanol Buharını Algısı 49
5.2.2.2. ZnO Tetrapodların Aseton Buharını Algısı 52
5.2.2.3. ZnO Tetrapodların Kloroform Buharını Algısı 54
5.2.2.4. ZnO Tetrapodların Metanol Buharını Algısı 56
5.2.2.5. ZnO Tetrapodların İzopropanol Buharını Algısı 58
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 61

KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	**Açıklamalar**
Akb	: Atomik kütle birimi
Au	: Altın
BET	: Brunauer Emmett Teller analizi
CVD	: Chemical Vapour Deposition, Kimyasal buhar biriktirme
EDX	: Energy dispersive x ray spectroscopy, Enerji dağılımlı x ışını analizi
HRXRD	: High resolution x ray diffration, Yüksek çözünürlüklü x ışını analizi
MPa	: Mega paskal
MOCVD	:Metalorganic chemical vapour deposition, Metalorganik kimyasal buhar biriktirme
O	: Oksijen
Ppm	: Part per million, Milyonda bir parçacık
PVD	: Physical vapour deposition, Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Scanning electron microscobe, Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisyum
TEC	: Thermal emission conversion, Termal yayınım katsayısı
V	: Gerilim birimi olarak Volt
VLS	: Vapour liquid solid, Buhar sıvı katı
VOC	: Volatile organic compound, Uçucu organik
VS	: Vapour solid, Buhar katı
XRD	: X ray diffraction, X ışını saçılımı
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No: **Sayfa**

2.1: Vürtzit kristal yapısının ZnO' daki ayrıntılı parametreleri. 6

2.2: ZnO vürtzit yapı örgüsünün üstten görünüşü b) ZnO vürtzit yapısının değişkenli örgüsünün başka bir eksenden görünüşü, (sarı = çinko; kahverengi=oksijen). 7

2.3: ZnO'nun mümkün kristal yapıları. a) Rocksalt yapısı b) zinc blende yapısı c)Wurtszite yapısı 8

2.4: Sensörün bir gaz ortamındaki genel görünümü. 13

2.5: Debye uzunluğunun yarıçapa göre değişim şeması. 18

2.6: Debye uzunluğunun yarıçapa göre sensör hassasiyeti değişim şeması. 18

2.7: Üretilen tetrapodlardan birinin yakından alınmış SEM görüntüsü. 25

2.8: VLS yöntemi ile büyüme.a) Zeminin ıslanması b) Şapkanın oluşması c)Oluşan şapkayla birliklte yapının büyümesi d) Yapının son halini alması 26

2.9: Nano yapı oluşturmadan önce VS yöntemi vasıtasıyla maddenin çevrimi. 27

2.10: Vürtzit yapıdaki tetrapodun çekirdeği ve oluşmaya başlayan bacaklarının arasındaki kristal yapı farkı. 28

2.11: Tetrapodun izdüşümleri hegzagon olan 4 nüveden oluşan çekirdek bölgesinin ayrıntılı çizimleri. 28

3.1 a: Sol- Gel ile yapılmış olan yapılar & 3.1.b: CVD yöntemi ile üretilmiş yapılar 32

3.2: Farklı sıcaklılarda Sol–Gel ZnO ve CVD ile üretilmiş olan ZnO' nun iletkenlikleri 34

3.3: 300°C de 100 ppb ozon gazı algı performansı 35

4.1: CVD fırın sisteminin genel bir görseli. 37

4.2: CVD fırını içerisindeki yapılanmanın dönüşümü. 38

5.1: Farklı sıcaklılarda üretilen tetrapodların SEM görüntüleri. 42

5.2: EDX ile analiz edilen bölge için genel SEM görüntüsü ve örnek bölge sınırlandırması. 43

5.3: ZnO tetrapodlar için alına EDX verisi. 44

5.4: XRD grafiği. 45
5.5: ZnO ve Si için beklenen ideal I-V grafiği. 47
5.6: 200°C'de etanolle yapılmış sensörden alınmış I-V grafiği. 48
5.7: 200°C'de asetonla yapılmış sensörden alınmış I-V grafiği. 48
5.8: Etanol ile yapılmış bir sensörün etanol buharını algılaması. 50
5.9: Aseton ile yapılmış bir sensörün etanol buharını algılaması. 51
5.10: Etanol ile yapılan sensörün aseton buharını algılaması. 52
5.11: Asetonla yapılan sensörün aseton algılaması. 53
5.12: Etanol ile yapılan sensörün kloroform algılaması. 55
5.13: Asetonla yapılan sensörün kloroform algılaması. 55
5.14: Etanol ile yapılan sensörün metanol algılaması. 56
5.15: Aseton ile yapılan sensörün metanol algılaması. 57
5.16: Etanol ile yapılan sensörün izopropanol algılaması. 58
5.17: Aseton ile yapılan sensörün izopropanol algılaması. 59

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	ZnO'nun Vürtzit Fazının Fiziksel Özellikleri.	4
2.2:	Üç Faz İçin Toplam Enerjiye Karşı Hacim Değişimi Tablosu.	9
4.1:	Kullanılan Malzemelerin Saflık Oranları.	36
4.2:	Sensör İçin Temizlik Süreci Tablosu.	39

1. GİRİŞ

Elektroniğin minyatürleştirilmesi; teknolojinin makro sınırını aşarak nano boyutlara bir geçiş yapmasına ve bu bağlamda bilimsel birçok bilinmeyenin aydınlanarak, yeni uygulamalar gelişmesine önderlik etmiş bir akımdır. Nanoteknolojinin günümüzde bu kadar popüler hale gelmesinin asıl sebebi bu ortaya çıkan yeni bilimsel sınırların ve uygulamaların içinde yaşadığımız toplumun sorunlarına ve çıkmazlarına ışık tutacak bir takım vaadlerde bulunması ve bunun da bilimsel yöntemlerle yavaş yavaş hayata geçiriliyor olmasıdır. Enerji verimliliği, tıp, mühendislik gibi konuların çoğunda ise uygulamalar başlamış ve verimli gelişmeler sağlanmıştır. Bu bağlamda artık bir disiplinler arası yaklaşım olan nano teknoloji hayatımızın olmazsa olmazları arasındaki yerini sağlam bir şekilde almaya başlamıştır.

Günümüzün ve yarının toplumunun ihtiyaçlarını karşılamak için hayal edilen ve tasarlanan sayısız uygulamaların birçoğu en başta temiz ve doğal bir çevre içindir. Bunun için ise su ve toprak kirliliğinden önce eğinilen konu ise yaşanılan ortamın hava kalitesidir. Yalnızca insan yaşamının değil dünya üstünde var olan canlı popülasyonunun %90 ı için çok önemli olan bu konu, dünya ekosisteminin devamlılığı açısından son derece önemlidir.

Aşırı endüstriyelleşme ile birlikte yaşanılan havanın kalitesi her geçen gün daha da düşmekte ve bu durum da kontrolden çıkmaktadır. Ekosistemdeki değişiklikler besin zincirinde de bozulmalara yol açabilmekte ve bu da zincirleme olarak tüm canlıların geleceğini tehdit edebilmektedir. Bundan dolayı yaşanılan çevrenin hava kalitesi tüm canlılar için büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda gelişen hibrit teknoloji, mühendislik, hidrojen ve otomotiv teknolojisi, sağlık sektöründeki gelecek vaad eden uygulamalar da, birçok farklı alanda gaz sensörlerine ihtiyaç duyulmasına yol açmıştır. Bu bağlamda gaz sensörleri mühendisliğin birçok farklı alanına şimdiden kendilerini adapte edebilmişlerdir.

Bir sensörün günümüz dünyasında yer alması için gereken özelliklerinin başında insan sağlığını tehdit edecek herhangi bir güvenlik açığının bulunmaması, mühendislik açısından gelecek vaadetmesi, ayrıcalıklı mühendislik özelliklerinin bulunması ve pahalı olmaması gelmektedir. Tüm bu özellikleri taşıyan malzemeler

sensörler için de uygulanabilmekte ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Bu uygulamaların en önemlilerinden birini çinko oksit ile görmek mümkündür.

İnsanlığın hayat standardının günümüz dünyasının engelleyiciliği ile kısıtlandığı çağımızda bu gibi olumlu özelliklere sahip gaz sensörleri yaşamı daha kaliteli hale getirme amacını gütmektedirler.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ZnO'e Genel Bakış

ZnO 300 K'de 3.3 eV yasak bant aralığı ve 60meV uyarım bağlanma enerjisine (exciton binding energy) sahip olan [1], piezo elektrik, yüksek enerjili radyasyon dayanımı [2,3] çok yüksek, asit dayanımı düşük, kristal yapıda önemli bir malzemedir. Önemli olması sadece bu fiziksel özelliklerinden değil aynı zamanda son derece yüksek biyo uyumluluğundan da kaynaklıdır [4-9]. Bu sayede hem bant aralığı mühendisliğine çok uygun olduğu için teknolojik gelişmelerde akla gelebilecek, hem ucuz olduğu için üretimde tercih edilecek, hem de sağlıklı bir madde olarak kabul edildiği için günlük hayata uyarlanabilecekti.

Bir yarı iletken olarak ZnO'nun bilim dünyasında kullanılması 1930'larda başlamıştır. 1950'lerde ise optik olarak Mollwo'nun çalışmalarında incelenmeye başlanmıştır. Geniş uyarım bağlanma enerjisi (exciton binding energy) dolayı (60 meV), çok farklı uygulamalar vaad ettiğinden, geniş çaplı bir incelemeye maruz kalmıştır.

ZnO'nun özelliklerinin ortaya çıkmasını takiben, hemen ZnO'nun oluşturulma yolları incelenmiş ve kimyasal buhar taşınımı [10], buhar fazı büyütmesi [11], hidrotermal büyütme [12-14] (chemical-vapor transport, vapor-phase growth, hydrothermal growth) gibi yöntemlerin keşfi de ZnO ile çalışmak için farklı ilham kaynağı olmuştur. Takip eden zaman içerisinde, bu oluşturma yöntemlerindeki keşiflerle birlikte yapılan değişiklikler, ZnO yapıları katkılandırılabilmesi gibi sonuçlar ortaya çıkartmış, müteakip zamanlarda sanayi uygulamalarında kendine yer bulan ZnO, daha çok araştırmaya konu olmuş ve literatürünü genişleterek bu günlere kadar getirmiştir.

ZnO'nun bu kadar araştırılan bir malzeme olmasındaki asıl sebep sadece yukarıda sayılan bu özellikleri değil aynı zamanda, antimikrobiyal özelliği [15], fotokatalitik [16] ve sensör özellikleri [17] ve tüm bunların vaadettiği gelecek uygulamaları için potansiyelidir. Elbette ki bu özelliklerin tam da bu günümüzün teknolojik ilerlemesinde oldukça sorun teşkil eden boşlukları doldurmada rol oynayacağı düşünülmektedir [18].

Aşağıdaki tabloda ZnO'nun bazı temel fiziksel parametreleri bulunmaktadır. Ancak her türlü kaynakta mutlaka karşılaşılacak olan şey şudur ki: ZnO'nun yapı kusurlarından kaynaklanan belli sapmalar illâki olacaktır, çünkü ZnO'nun ihtiva ettiği yapı kusurları oluşum şartlarıyla birebir bağlantılı bir durumdur.

Aynı üretim şartlarında bile aynı yoğunlukta yapı kusurunu bulmak şaibeliyken, ZnO'nun ısıl iletkenlik katsayısıyla ilgili kesin bir yorumda bulunmak da afaki olacaktır dolayısıyla ZnO'nun literatürde bulunmuş fiziksel özelliklerinden bir kısmı (özellikle ısıl iletim katsayısı) daha yüksek hata payına sahiptir. Bu verilerle bağlantılı olarak da elektron mobilitesi ve efektif kütle değerleri de bu durumlarla birlikte değerlendirilmesi gereken ölçülere sahiptir. Ancak literatürdeki veriler yine ortalama değerler alınarak ve defalarca test edilerek bir genelliğe ulaşmıştır. Aşağıdaki tabloda ZnO'nun fiziksel özelliklerinin belirli bir kısmı bulunmaktadır.

Tablo 2.1: ZnO'nun Vürtzit Fazının Fiziksel Özellikleri.

Kristal Yapısı	Hegzagonal Vürzit
Oda Sıc.'da Özgül Ağırlık	5,642 gr/cm^3
Molekül Ağırlığı	81,389 akb
Kafes Parametreleri	a=3,246 A, c=5,207A
Erime Sıcaklığı	1975°C (basınç altında)
Özdirenç	10-^{1}, 10^{-4} Ωcm
Static Dielektirik Sabiti	8,656
Kırılma İndisi	2,37
Özgül Isı	0,125 cal/gr
Termo Elektrirk Sabiti	1200 (mV/K)-(573° K 'de)
Termal İletkenliği	25W/mK (20˚C de)

Tablo 2.1.Devam.

Bant Aralığı	3,37V
Piezoelektirik Sabiti	D33=12 pC/N
Piroelektirik sabiti	6,8 Amp. / sec/cm^2/K*10
Yoğunluk	5,67 gr/cm^3- 4,21 *10^{19} ZnO molekülü /mm^3
Elektron Mobilitesi	200 cm^2 /Vs (300°K sıcaklıkta)
Elastik Sabit C11	209,7 GPa
Elastik Sabit C12	121,1 GPa
Elastik Sabit C13	105,1 GPa
Elastik Sabit C33	210,9 GPa
Elastik Sabit C44	42,47 GPa
Hacim Modülü	142,4 GPa
Young Modülü	111,2+-4,7 GPa
Shear Modülü	45,5 GPa
Sertlik	4 GPa
Lineer Isısal Gen. Kats. a y.	4,75
Lineer Isısal Gen. Kats. c y.	2,92
Piezo Elektrik katsayı e31	-0,62
Piezo Elektrik katsayı e33	0,96
Piezo Elektrik katsayı e15	-0,37

2.1.1. ZnO' nun Kristal Yapısı

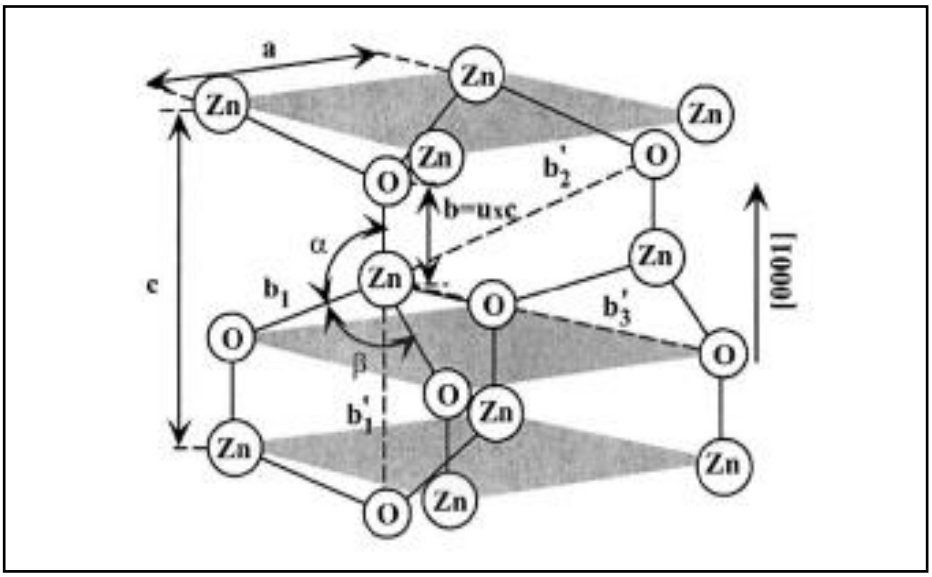
Bir II-VI bileşiği olarak ZnO, zinc-blend, vürtzit (wurtzite) veya kaya tuzu (rocksalt) şeklinde 3 çeşit kristal yapılanma göstermektedir. Temelde II-VI bileşikleri kübik zinc-blende veya hegzagonal-vürtzite kristal yapısını alırlar. Ancak ZnO'nun normal ortam şartlarında termodinamik olan kararlı fazı vürtzit olarak görünür [19].

Diğer fazlarda bulunabilmesi için kararsızlığının yüksek basınç tarafından kontrol altına alınabilmesi (kaya tuzu yapısının oluşması bu şekilde olur), gerekmektedir. Zinc-blend yapısındaki ZnO ise sadece kübik bir altlık üzerinde büyütülürse kararlı bir yapıya ulaşabilir [20]; yine kaya tuzu yapısı (rock salt) daha yüksek basınç ve sıcaklıkta elde edilebilir (vürtzit ZnO dış hidrostatik basınç altında yapı değiştirebilir bu durumda kaya tuzu yapısına geçer).

2.1.1.1. Vürtzit Yapı

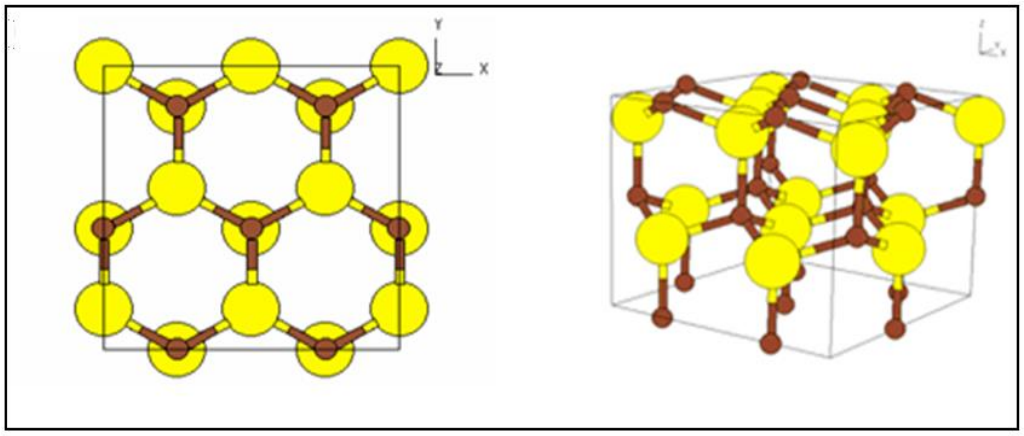
Vütrzit yapı, *a* ve *c* olan iki örgü parametresi ile hegzagonal birim hücreye sahip bir yapıdır. İki latis parametresi a ve c, hegzagonal yapı için; 1,633'lük bir orana sahip olmasına karşın, ZnO'da bu oran 1,602'dir ve yapı iç içe geçmiş iki adet sıkı paket hegzagonal gruptan oluşmaktadır (c/a = 8/3 = 1,633) [21]. Bu gruplar ardışık üçgensel Zn ve O çiftleri gibi çift atomlu sıkı paketli (0001) düzlemler olarak karşımıza çıkarlar. Bu düzlemlerin paketlenme doğrultuları da aynı doğru üstünde ve çiftli örgü şeklinde (AaBbAaBb) bir yapı göstermektedir.

ZnO vürtzit, yapısal olarak Şekil 2.1'de görüldüğü gibi 2 ayrı iç içe geçmiş hegzagonal sıkı paket yapıdan oluşmaktadır [22].



Şekil 2.1: Vürtzit kristal yapısının ZnO' daki ayrıntılı parametreleri.

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi, iç içe geçmiş bu yapılar, birbirleriyle iki ayrı elementin atomlarının bağ kurması sonucu oluşmuştur. Her bir elemtin atomu diğer elementten 4 atomla çevrilidir ve oluşan bu yapıda, ara latisler meydana gelir. İdeal olmayan koşullar altında, noktasal ve çizgisel hatalar ve sıcaklığın etkisiyle değişkenlik gösterse de genel olarak kafes parametresi de değişiklik gösterebilmektedir [23].



Şekil 2.2: ZnO vürtzit yapı örgüsünün üstten görünüşü ve başka bir eksenden görünüşü, (sarı = çinko; kahverengi=oksijen).

Vürtzit yapıda var olan ZnO'lar terslenme simetrisine sahip değildirler. Dolayısıyla bu yapılar kristal bağların doğrultusunu gösteren bir polariteye sahiptirler.

2.1.1.2. Zinc Blende

Bu yapıda, kaya tuzu yapısında olduğu gibi çinko ve oksijen atomları iki adet içiçe geçmiş yüzey merkezli kübik örgü oluştururlar ancak kaya tuzu yapısından farkı, içiçe geçmiş bu yapıların birbirlerine göre konumlandırılmasındandır.

Zinc blende yapısının tetrahedral bir koordinasyonu bulunmaktadır. Yani kübik yapıyı oluşturan moleküller tetrahedral gruplar halinde olmaktadır ve her bir atomun en yakın komşusu 4 adet başka atomdur.

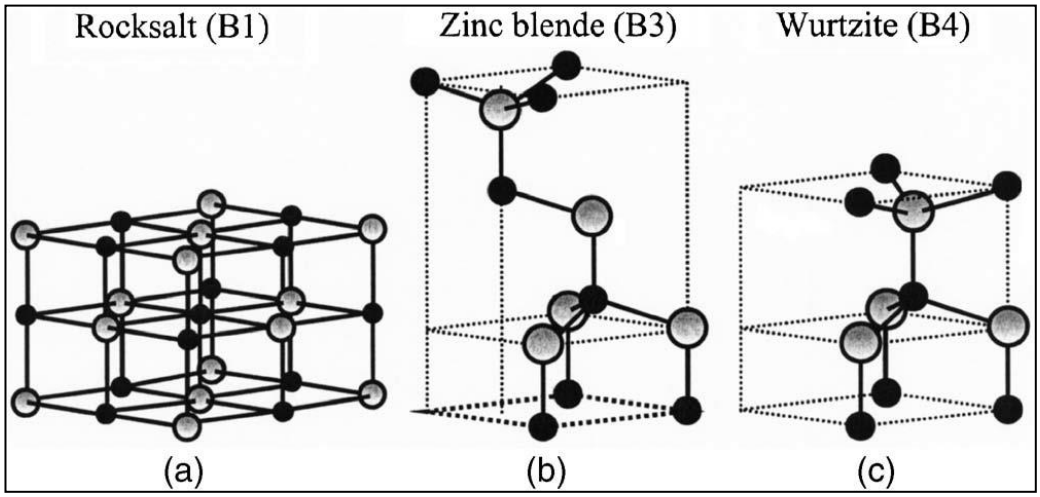
Genel olarak yapıya bakıldığı zaman, bu atomların konumlandırılması elmas kübik yapıda karşımıza çıktığı gibidir. Ancak elbette ki burada söz konusu olan her diğer latiste birbirinin yerini alan iki farklı atom cinsi olan Zn ve O'dur. Bu yapı ancak

kübik bir altlık üzerinde büyütülürse kararlı bir hal alabilir normal şartlar altında yarı kararlıdır [24-26].

2.1.1.3. Rock Salt (Kaya Tuzu)

Kaya tuzu yapısı çift değerlikli metal oksitlerin genellikle farklı çevre koşulları sağlanmak kaydıyla alabildikleri bir yapıdır. Bu yapıdaki tüm atomların koordinasyon numarası 6 dır. Tüm katyonlar 6 adet anyon ile bağlantı halindedir ve tüm bu bağlantılar da bir oktahedronun köşelerine yerleşmiş durumdadır. Bu yapılarda anyon ve katyonlar kendi içlerinde kübik hücreler oluştururlar ve bu hücreler iç içe geçmiş şekilde konumlandırılmıştır.

Bu yapı genellikle katyonun anyondan daha küçük olduğu durumlarda geçerlidir. Kayatuzu yapısındaki ZnO ancak ve ancak yüksek sıcaklık ve basınçta kararlıdır. Yüksek basınç kaybolduğu zaman yeniden vürtzit yapısına geri döner.[27,28] Şekil 2.3 'de ZnO' nun alabileceği kristal yapıların şeması gösterilmektedir [22]



Şekil 2.3: ZnO'nun mümkün kristal yapıları. a) Rocksalt yapısı b) zinc blende yapısı c) Wurtszite yapısı

Şekilde de görüldüğü gibi ZnO'nun, rocksalt, zincblende ve wurtzite olmak üzere üç ayrı kristal yapısı bulunmaktadır.

Bir yarıiletkenin latis parametresi, serbest elektron yoğunluğu, yabancı atomların konsantrasyonları ve yapı kusurlarının yoğunluğu ve atomik yarıçaplarının

bulundukları ortam atomları (matriks) ile olan oranları, dış gerilimler (temelde yapının bulunduğu altlık ile olan etkileşim olarak açıklanabilir), ve sıcaklık ile değişiklik gösterir.

Bir malzemenin en kesin olarak latis parametresi yüksek çözünürlüklü XRD (high resolution X-Ray diffraction-HRXRD) kullanılarak ölçülebilir. Yapılan çalışmalar vürtzit yapısındaki ZnO yapıların latis parametrelerinin a'nın mertebesinde %0.01 oranında değişiklikler gösterebildiğini ispatlamıştır. Oksijen boşluğu ve dislokasyon gibi noktasal kusurlar ortalamayı etkilemeleri elbette teoride farklılıklar gösterse de gerçeğin modellenmesi söz konusu olduğunda kafes parametresinin yükselmesine sebep olacaklardır.

Bu üç yapının bu durumunun taban durum toplam enerjileri ile karşılaştırdığımızda da en kararlı yapının aynı şartlarda en yüksek enerjiye sahip olanın yani bozunması en zor olanın vürtzit yapı olduğunu görürüz.

Tablo 2.2, bu üç kristal fazın da hacme göre, her üç faz için de toplam enerji değerini vermektedir. Bu grafik 3 ayrı kristal yapısındaki ZnO'nun taban durum toplam enerjilerinin atomik orbitallerinin çizgisel birleşim teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Murnaghan Equition olarak adlandırılan bu hesaplama yöntemi, daha sonradan DFT (Density Functional Theory- durum yoğunluğu teorisi) ile de sağlanmaya çalışılmış ancak elbette ki en gerçekçi kabul edilebilen sonucu yine deneysel veriler ortaya koymuştur. Bu enerji değerleri aşağıdaki Tablo 2.2 'de görülmektedir.

Tablo 2.2:Üç Faz İçin Toplam Enerjiye Karşı Hacim Değişimi Tablosu.

	Vürtzit	Zinc Blende	KayaTuzu
Murnaghan Eşitliği	- 5,658	-5, 606	-5,416
Durum Yoğunluğu Teorisi	-9,769	-9,754	-9,611
Deneysel Veriler	-7,692	-7,679	-7,455

2.1.2. Elektronik Bant Yapısı

Elektronik bant yapısı bir malzeme içindeki elektronların alabileceği enerji düzeylerini bir temsilidir ve yarıiletkenlerde potansiyelin belirlenmesi ile ölçülür. Bir yarı iletkenin karakterinin ne olduğunu ve ilerideki uygulamalarda ne derecede önemli olabileceğini belirlemek açısından en kapsamlı veriyi verdiği için bir yarı iletkenle ilgili en stratejik bilgi o iletkenin bant yapısıdır denilebilir.

Katılardaki elektronik seviyelerin tespiti için ultraviyole yansıma ve soğurma, x ışını ve yayınım teknikleri kullanılmaktadır. Bu metotlarla elektronların valans ve iletkenlik bandı arasındaki enerji durumları incelenir ve almış oldukları enerjilere göre ara enerji seviyeleri de belirlenmiş olunur.

Elektronik seviyelerini tespit etmek için kullanılan bir başka metot da PES 'tir (photo electron spectroscopy). Bu metot sayesinde farklı kristal yüzeylerinin elektronik yapılarını incelemek mümkün olmaktadır.

ZnO'nun gerek vürtzit, gerek kaya tuzu, gerekse zinc–blend yapılarının bant yapısıyla ilgili birçok farklı teorik yaklaşımda bulunulmuş ve bu yaklaşımlar birçok ölçümle karşılaştırılarak ZnO'nun bant yapısı ile ilgili bilgi edinilmiş ve bu bilgiler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Özellikle en çok da vürtzit kristal yapısı gerek kullanım ve oluşum sıklığı, gerekse kararlılığı açısından diğer kristal yapılarına göre daha fazla ilgi odağı olmuştur [27-29].

2.1.3. Elektriksel Özellikler

ZnO nano yapıların elektriksel özellikleri nano aygıt yapımı için hayati bir konuyu oluşturmaktadır. Temelde doğada bulunan ve herhangi bir katkılandırma işlemine tabii tutulmamış olan ZnO yapılar, n tipidirler. Bu duruma sebep olan ise barındırdıkları doğal yapı kusurları ve oksijen boşluklarıdır. ZnO nano yapıya göre değişmekle beraber bir nano yapıdaki elektron mobilitesinin 120 -440 cm^2V/s olduğu tahmin edilmektedir. Ancak bu konuda kesin bir ölçüm yapmak çok zor bunu ifade etmek ise risklidir. Her nano yapı yığını kendi içerisinde değerlendirilmelidir ve bu değerler aslında bir fikir edinmek için kullanılır. Ayrıca burada sadece ZnO' nun sadece yapısı değil aynı zamanda üretim tekniği de çok önemlidir.

2.1.4. Isısal Özellikler

Sıcaklığın değişiminin, termal genleşme ile birlikte özellikle kristal yapıdaki malzemelerde mikro yapıyı etkilediği bilinen bir olgudur. Yani başka bir deyişle sıcaklık değişimi örgü parametrelerinde de değişime sebep olacaktır.

Belirli bir sıcaklığa maruz bırakılan bir kristalin termal genleşme katsayısı oranınca genişlemesi ile birlikte kristal parametrelerinde bir değişim söz konusu olacaktır. a ve c kristal parametrelerine sahip hegzagonal yapıdaki çinko oksit için, m sıcaklığı ile birlikte parametrelerdeki değişim miktarı $\Delta a/a$ ve $\Delta c/c$ olacaktır. Bu oranlarla açıklanan TEC, örgü parametrelerinin nicel sıcaklık bağımlılığı kullanılarak bulunur.

Materyalin sahip olduğu stokiyometri, barındırdığı yapı kusurları ve termal yayılım dönüşümüne, direkt etkide bulunur.

Maddenin barındırdığı tüm stokiyometrik özelliklerin ve yapı kusurlarının etkilediği TEC'in etki derecesi X ışını tekniği ile belirlenebilmektedir.

Isısal özelliklerden en önemlisi olan "ısısal iletkenlik katsayısı" ise malzemenin özellikle yüksek sıcaklılarda kullanıldığı durumlarda, optik uygulamalarda ve yüksek güçte kullanımda oldukça önem taşımaktadır. Kullanım yerine göre bazı durumlarda yüksek olması istenirken bazı durumlarda ise düşük olması daha avantajlı olarak değerlendirilir. Bu katsayı da tüm fiziksel özelliklerde olduğu gibi malzemenin yapı kusurlarıyla, doğrudan ilintilidir ve titreşim, dönme ve serbest elektron derecesi ile belirlenir.

2.1.5. Tetrapot Nedir

Tetrapod (4 ayaklı) temelde tetrahedral şeklinde bir çekirdek ve o çekirdekten çıkan 4 ayak olarak karşımıza çıkan yapıya verilen isimdir. Burada asıl olay çekirdek kısmı gelişirken simetrinin kırılarak bacakların oluşumunun başlamasıdır. Burada sistemsel bir simetri söz konusudur ve bu durum doğal simetrinin kırınımı olarak da anılır.

2.2. Sensörler

Bu bölümde sensörler ile ilgili genel özelliklere değinilecek, resistif sensörlerin çalışma prensipleri anlatılacaktır.

2.2.1. Sensörlerin Genel Özellikleri

Sensörler daha önce de bahsedildiği gibi dış ortamlardaki fiziksel değişimleri elektriksel bir sinyale çevirebilme yetisine sahip düzeneklerdir. Gaz sensörleri ise dış ortamdaki gaz konsantrasyonunun değişimlerini anlamlı elektriksel bir veriye çevirebilmek için tasarlanmış aygıtlardır. 1962'de Seiyma tarafından ilk kemoresistif gaz sensörü üretildiğinden beri bir gazın metal oksit bir yüzeye adsorbsiyonu veya desorpsiyonu yüzeyi oluşturan malzemenin iletkenliğini değiştirir ve bu fenomen de ilk kez çinko oksit ile gösterilmiştir. Bu yüzeylerin gazlara karşı olan hassasiyeti milyonda bir parçacığa eşdeğer olmakla birlikte [30-34], yüzey alanı [35,36], kullanılan malzemenin bileşimi, kristal yapısı [37] gibi faktörlerin tamamı da bir sensörün hassasiyetine etkisi olan kavramlardır.

Bir gaz sensörü için elektronik açıdan en verimli olabilecek malzeme gurubu metal oksitlerdir. Metal oksit yarıiletkenler çok geniş bir spektrumda sergiledikleri elektriksel, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı gaz sensörleri için uygulanabilecek en önemli malzemelerden biri haline gelmişlerdir. Günümüze kadar, gaz sensörü yapımında kullanılan gerek tek içerikli gerekse çok içerikli olan $W_{18}O_{49}$ [38], W_2O_5 [38], SnO_2 [39], VO_2 [40], ZnO [41], MoO_3 [42], In_2O_3 [43], gibi çok miktarda metal oksit malzeme, malzeme literatürde yerini almıştır. Bu malzemelerle gerek güvenlik gerek ise kalite kontrol amaçlı olmak üzere LPG [44], O_2 [45], H_2 [46], D_2 [46], etanol [47-50], NH_3 [51], NO_2 [51-53], CH_4 [45], CO [54,55] gibi birçok gazın ölçümü yapılabilmektedir.

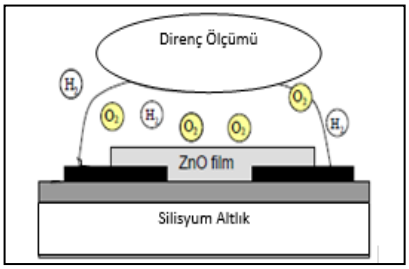
Gaz sensörlerindeki ölçüm teknikleri ise genel olarak gaz varlığına bağlı olarak malzemenin iletkenliğinin ya da direncinin değişimine göre yapılandırılmıştır. Buradaki temel prensip, sensörü oluşturan nano yapıların yüzeyine adsorblanan gazın nano yapıların dirençlerini değiştirmesidir. Gazın konsantrasyonu ise nano yapılardaki direnç değişimi ile ölçülür. Bu şekilde yanıcı, patlayıcı ve zehirli gazların tespiti gibi

aynı zamanda bulunulan ortamdaki oksijenin de varlığı ile ilgili bilgi edinmek mümkün olabilmektedir.

İletkenlik ve direnç değerlerindeki sensörün cevabı ne kadar önemli olsa da bir sensörün duyarlılığını arttırabilmek için aynı zamanda sensörü oluşturan malzemenin boyutları ve şekli de çok önem taşımaktadır. Sensörü oluşturan ana malzemenin boyutlarının mikro mu nano mu olduğu, bu yapılarının şekilleri ve kaç boyutlu oldukları, bu şekillerin mikrometre ya da nanometre cinsinden uzunlukları ve tüm bunların sonucu olarak temas yüzeyinin büyüklüğü sensörün duyarlılığını direkt olarak etkileyebilmektedir [36].

Yukarıda sayılan tüm bu faktörler kadar aynı zamanda sensörün çalıştığı sıcaklığın da sensörün duyarlılığı ile direkt bir bağlantısı bulunmaktadır. Dolayısıyla birçok sensörden âzami verim elde edebilmek için, sensör oda sıcaklığında çalışabiliyor olsa bile yüksek sıcaklıkta ölçüm alınmaktadır. Yüksek sıcaklıkta bir sensörden ölçüm alabilmek ise belli bir takım güvenlik kuralları ve kısıtlamalar ile sınırlara maruz kalabilmektedir. Sensöre ve çalışılan sisteme ve sistemin içinde bulunan gazlara göre değişim gösteren bu durumlardan en düşük sıcaklık dayanım noktası genellikle sensörün çalışabileceği en yüksek sıcaklık olarak belirlenmektedir. Örnek vermek gerekirse bu tezde anlatılan sensörlerden alınan kontaklarda kullanılan lehimler 200 °C'de bozunmaya başladıkları için bu tez için 200 °C 'de ölçüm alınmıştır.

Bir sensör genellikle dışarıdan kendisini ısıtacak ayrı bir sisteme ihtiyaç duymaktadır. Dolayısıyla bu tip sensör sistemleri gaz için bir düzenek ve sensörü ısıtmak için ayrı bir düzenek olmak üzere iç içe geçmiş iki farklı düzeneğin aynı anda çalışmasıyla hayata geçirilirler. Şekil 2. 4 'te bir gaz sensörünün genel görünümü verilmiştir.



Şekil 2.4: Sensörün bir gaz ortamındaki genel görünümü.

Bir sensörün çalışmasını tanımlayan, bunları belli bir matematiksel sisteme oturtan ve sensörün bu açılardan pozitif bir şekilde değerlendirilmesine zemin hazırlayan karakteristik özelliklere *"sensör karakteristikleri"* adı verilir. Sensör karakteristiklerinden en önce akla gelenler elbette ki duyarlılık (sensitivity), seçicilik, cevap zamanı ve geri dönüş zamanıdır. Bu terimler ölçülebilir parametrelerle ifade edilebildikleri ve bir sensörün çalışma alanını ana hatlarıyla belirledikleri için özellikle önem kazanırlar.

2.2.1.1. Duyarlılık

Duyarlılık, bir sensörün algılayabileceği en düşük konsantrasyondaki gazı ifade eder. Resistif (direnç esasına göre çalışan) sensörler için bir sensörün bir gaza duyarlılığı sensör mekanizması üzerinden ölçümlendirilir. Metal oksit bir resistif sensör için sensör mekanizması en genel haliyle metal oksitin direncinin değişmesi olarak tanımlanabilir. Bu bağlamda bir metal oksitin bir gaza karşı duyarlılığı o gaza göstermiş olduğu direnç değişimi ile orantılı olacaktır. Hava ortamını varsayılan çalışma ortamı olarak saydığımız takdirde bir sensörün duyarlılığı:

$$Duyarlılık(Sg) = \frac{Rgaz}{R\ ortam} \tag{2.1}$$

Şeklinde tanımlanır. Burada R_{gaz} gazın bulunduğu ortamdaki direnç, R_{ortam} ise gaz ortama verilmeden hava ortamındaki direnci temsil etmektedir.

2.2.1.2. Seçicilik

Seçicilik ise bir sensörün bir gaza karşı olan hassasiyetinin aynı şartlar altında başka bir gaza karşı olan hassasiyetine olan oransal (relative) değeridir[10]. Başka bir deyişle bir sensörün bir gazı aynı şartlar altında, diğerlerinden ayırt edebilme ölçüsüdür ve bu ölçü biraz karmaşıklık arz eder.

Genel olarak üretilen sensörlerin çok büyük bir kısmı sadece ve sadece bir gazı algılamadıkları; aslında birçok gaza cevap verdikleri için, bu ölçüt genellikle sensörün

algıladığı diğer gazların algılama oranlarını da göz önünde bulundurarak bir sonuca varır ve hesaplanması en doğru şekilde yazılımsal süreçler kullanılarak yapılır. Halen daha yapılandırma aşamasında olan bu bölüm aslında her sensör tipinin parmak izinin belirlenmesinde de büyük rol oynar, bu kısımdaki düzeltmelerin yapılabilmesi ise her bilimsel olguda olduğu gibi deneysel süreçlerle desteklenir.

Ancak bir sensörün bir gaza oranla seçiciliğinin çok kaba bir matematiksel tanımı verilecek olursa sonuç şu şekilde olacaktır:

$$Seçicilik = \frac{Sgaz\ (a) - S\ gaz\ (b)}{S\ gaz(a)} \tag{2.2}$$

2.2.1.3. Cevap Süresi

Cevap süresi genellikle gaz yoğunluğundaki değişimi takip eden son direnç değişiminin (yıkanma sürecinin)%90'a ulaşması için gereken zaman olarak tanımlanır. Buna rağmen, tepki zamanı ilk başlarda oldukça hızlı olduğundan ve bu aşamadan sonra kararlı değere ulaşmak için uzunca ve aslında düz sayılabilecek bir çizgiyi takip ettiğinden bazen son zamanın %50 veya %70'i ile de ifade edilmektedir. Bu durumda tepki zamanı aslında ölçülmesi oldukça zor bir parametre haline gelir ve aslında bir sensörün gerçek hayata uygulanabilirliği ile ilgili çok önemli bir ölçüdür.

2.2.1.4. Geri Dönebilirlik

Geri dönebilirlik bir sensörün bir gazı algıladıktan sonra eski fiziksel özelliklerini gösterebilme yeteneğidir. Bu şekilde yeniden gaz algılayabilir hale gelir.

2.2.2. Nano Boyuttaki Gaz Sensörleri

Nano boyuttaki gaz sensörleri için ele alması geken ilk konu nano bpoyutlardaki malzemelerin üretimidir. Nano boyutta üretim temel olarak iki ana kola ayrılmaktadır.

i)Yukarıdan aşağıya (top down)

ii)Aşağıdan yukarıya (bottom up)

Yukarıdan aşağıya yöntem malzemenin havayla temas eden en üst tabakasından başlayarak aşağıya doğru olan bir yapılandırmayla farklı nano boyutlarda devamlılık arzeden farklı bir form alması durumudur. Aşağıdan yukarı yöntemde ise malzemede önce nüvelenmeler olur daha sonradan da bu nüveler ortam şartlarına göre büyüyerek daha büyük ve organize formlara ulaşırlar [56-58]. Bu yöntemin ilham kaynağı ise biyolojik sistemler olarak görülmektedir [59].

Genel olarak, yukarıdan aşağı yöntemler mevcut teknolojinin minyatürleştirilmesi için kullanılırken, aşağıdan yukarı yöntemler de atomsal boyuttan inşaaya başladığı için kompleks moleküler sistemlerin oluşturulmasında tercih edilmektedir.

Yukarıdan aşağı yöntemde mikro boyutlarda çalışmak daha kolay olurken, nano boyutlara inmek oldukça zor bir hal almaktadır [57]. Buna karşılık bu yöntemde oluşturulan yapıların dizilimleri son derece düzgün olmaktadır [57-58].

Elbette ki iki yöntemin de kendine göre getiri ve götürüleri mevcuttur. Zhang ve ekibi bu durumu “Ying Yang” sembolü ile ele almaktadırlar. Bu durumda bu yöntemlerin tek başına kullanılmasından çok kombinasyon yapılarak kullanılmaları ve bu şekilde birbirlerinin açıklarını tamamlamaları günümüzdeki karmaşık nano fabrikasyon için en iyi çözüm olacaktır.

2.2.3. Yarıçap Hacim Oranı

Ticari hale getirilmiş gaz sensörlerinde performans çok önemlidir. Performanslarını arttırmak için ise katkılandırmadan, boyutlarıyla oynamaya, sensör modelinden kontakt alma cinsine kadar birçok yönteme başvurulmuştur. Özellikle sensör performansında sensörü oluşturan parçacıkların gazla teması baş etkendir.

Sonsuz küçük bir t anında sensör yüzeyi ile etkileşen veya etkileşebilen parçacık miktarı ne kadar fazla ise sensörün hassasiyeti o kadar fazla olacaktır. Bu durumda t anında ortamdaki gaz atomlarını daha fazla algılayabilmek gerekmektedir. Bu algı

durumunu en yüksek seviyeye çıkarmak için sensörün atomlarla en fazla miktarda etkileşmesi gerekmektedir. Bunun için ise etkileşme alanı gerekecektir.

Etkileşme alanının sensörün yüzeyinin gaz ile temas alanı olduğundan sensörün mümkün mertebe fazla yüzey alanına ihtiyacı olduğu sonucunu çıkartabiliriz. Artan yüzey alanı ile birlikte sensör "t" anında ortamdaki gaz parçacıklarını daha iyi algılayarak, gerçeğe daha yakın modelleyecek ve buna bağlı olarak da hassasiyeti daha yüksek olacaktır. Bu bağlamda gerçeği modellemek için üretilen bir aygıt olan sensörlerin yine gerçeği modellemedeki en önemli parametrelerinden biri hassasiyet olacak, dolayısıyla yüzey alanı bir sensörün kullanılabilirliği açısından son derece büyük rol oynayacaktır. Bu durumda bir sensör için gazı algılayabilen noktaların fazlalığı, etkileşim olasılığı o da yüzey alanı anlamına gelmektedir.

Üç boyutlu uzayda bir geometrik şeklin yüzey alanı yarıçap- hacim oranına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Sensörü oluşturan parçacıkların yüzey alanı sensörle etkileşimde bulunacak daha fazla gaz atomu ile etkileşmesini sensörü oluşturan parçacıkların yarıçap–hacim oranlarının yüzey alanını dolayısıyla etkileşim olasılığını (gazı algılayabilen noktaların fazlalığını) etkilemesinden dolayı sensörün performansında direkt bir etkisinin olduğu göz ardı edilemez.

Resisitif sensörlerde yüzeyde bulunan atomlar direkt olarak kimyasal reaksiyonlarda etkin rol oynadıkları için sensörlerde yüzey alanının dolayısıyla yüzey atomlarının önemi büyüktür. Bundan dolayı sensör teknolojisinin mikro boyutlardan nano boyutlara kayması de önlenemez bir sonuçtur. Bu sayede sensörün gerek hassasiyetinin gerekse cevap zamanının olumlu etkilenmesinin söz konusu olmasını beklemek doğaldır. Elbette bu durum performansı da etkileyecektir ancak bu konudaki tam ve kesin bilgiye ulaşmak uygulamadan sonra mümkün olacaktır.

Yarıçap hacim oranının bir başka sonucu ise debye uzunluğunun etkilenmesidir ki bu sensörü oluşturan yapının elektriksel özelliğini direkt olarak etkilediği için çok önemli bir parametre haline gelir.

Debye uzunluğu bir yarıiletkenin yüzeyine toplanmış taşıyıcı yoğunluğu ile belirlenen karakteristik bir uzunluk olarak tanımlanabilir. Debye uzunluğu (debye length), yarıçap ile değişen bir parametredir. Dolayısıyla sensörü oluşturan nano parçacıkların boyutları sadece yüzey alanını değil, debye uzunluğunu da doğrudan

belirler. Şekil 2.5' te; değişen yarıçap ile birlikte debye uzunluğunun yapıya görece olarak nasıl bir değer aldığı görülmektedir.

Şekil 2.5: Debye uzunluğunun yarıçapa göre değişim şeması.

Kullanılan nano yapının boyutları debye uzunluğundan büyük olduğu zaman direkt olarak kimyasal reaksiyona katılabilen parçacıklar yalnızca yapının üst kabuk katmanı olur. Bu durumda yapının çekirdeği olarak kalan bölge algı mekanizmasında etkin rol oynamaz. Ancak şekilde de gösterildiği gibi daha küçük boyutlu yapılarda yapının daha büyük bir oranının debye uzunluğuna göre kimyasal algı ve iletim mekanizmasında yer alması söz konusu olur. Daha büyük oran ise daha fazla atom ve dolayısıyla daha çok algı noktası demek olacağından sensörün hassasiyetinin otomatik olarak artması sonucu ortaya çıkar. Dolayısıyla aşağıdaki Şekil 2.6'da görüldüğü gibi bir hiyerarşinin ortaya çıkması söz konusudur:

Yapı Yarıçapı →Debye uzunluğu →Etkin nokta sayısı →Algı verimi →
SENSÖR HASSASİYETİ

Şekil 2.6: Debye uzunluğunun yarıçapa göre sensör hassasiyeti değişim ilişkisi şeması

Algı performansı yükselen sensörün ise aynı hassasiyette daha düşük sıcaklıklarda çalışması söz konusu olur; bu durumda sensörün çalışma sıcaklık aralığı

düşer, bu ise gerek yanıcı ve yakıcı gazlar için, gerek biyoteknoloji için, gerekse diğer ticari uygulamalar için oldukça avantajlı bir durum oluşturur. Bu bağlamda nanoteknoloji sensörler için oldukça geniş kapılar açmış bir geliştirme alanı olmuştur.

Üretilen çoğu sensörde elde edilen geniş yüzey alanlarına rağmen yüksek sıcaklıkta çalışma zorunluluğu tam olarak aşılabilmiş bir engel değildir. Oysa tüm sensör sistemi içerisinde bulunan, kontakt yapısından, gaz güvenliğine, kullanılan iletkenlerden, lehimlere, yanıcı patlayıcı gazların güvenlik kurallarına birçok faktör yüksek sıcaklıklarda bozunabilmekte veyahut tehlike oluşturabilmektedir. Bu da sensörlerin çoğunun bir alt değeri olduğu gibi aynı zamanda bir üst değerle de sınırlandırıldığını ve bunu da sadece sensörün kendisinin değil aynı zamanda sisteminin belirlediği göstermektedir.

2.2.4. Gaz Algılama Mekanizması

Metal oksit bir sensör yüksek sıcaklıkta hava ile temas ettiği zaman, yüzeyi oksijen anyonları ile kaplanır ve metal oksit yüzeyinde bir yük tabakası meydana gelir. Kaplanma gaz ile yüzey arasındaki elektron alışverişinden kaynaklanmaktadır. Bu şekilde kimyasal bağlanma ile bir tabaka oluşur ve bu tabaka elektriksel yük taşımaktadır. Bu yük tabakası debye tabakası olarak adlandırılır ve genellikle katkılandırılmamış ZnO için kalınlığı 30 nm ‘dir.

Bir metal oksitte gaz algılama mekanizması redoks reaksiyonu ile olur. Ya yüzeye tutunarak yükseltgeyici karakterine göre bağ yapan bir gaz, ya da iletim bandındaki oksijen ile reaksiyona girerek yükseltgeme davranışı gösteren bir gaz söz konusu olur ve her iki durumda da gerek yukarı gerekse aşağı yönlü bir direnç değişimi söz konusudur. Bu ise gazı algılamayı sağlayacaktır (resistif sensörlerde).

Üzerinde bir debye tabakası oluşmuş bir nano yapı, indirgeyici bir gaz ile karşılaştığı zaman bu gaz ile kimyasal bir bağlanma söz konusu olur. Kimyasal bağ yapan moleküller yüzeye tutunarak daha kararlı hale geçtikleri zaman tutunma gerçekleşir. Bu genellikle iyonik yollarla olmaktadır ve kopma için gereken enerji tutunma için gereken enerjiden daha fazladır. Bunun için sensörün yüzeyine tutunan gazdan temizleyebilmek için metal oksite dışarıdan ısı yoluyla enerji aktarımı yapılmaktadır. Bundan dolayı bir sensörde bu parametreler aynı zamanda sensörün

çalışma sıcaklığını da belirleyici faktörler olarak görülürler. Kopma enerjisinin bağlanma enerjisinden daha düşük olduğu durumlarda ise bağlanma gerçekleşmemektedir.

Anlatılan şekilde yüzeye tutunan gaz ile nano tellerin direnci artar. Bu direnç artışından ise çeşitli ölçüm yöntemleri ile hız, miktar, bağlanılan gaz, sensörün bulunduğu ortam ve tekrarlanabilirliğe bağlı olarak bilgi edinilir ve bu bilgi topluluğu o sensörün o gazı algılama özellikleri ile ilgili bilgi verir [50].

2.3. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) Yöntemi

Gerek elektriksel gerekse fiziksel özelliklerinden dolayı metal oksitler, hem bilim dünyasında hem de teknolojik konularda oldukça tercih edilen maddelerdir. Bundan dolayı üretilebilmeleri için birçok kimyasal, elektrokimyasal ve fiziksel teknik geliştirilmiştir. Katalitik büyütme, MBE (molecular-beam epitaxy) [61,62], PLD (pulsed-laser deposition) [63], MOCVD (metal organik kimyasal buhar depolama) [64], buhar sıvı katı- epitaksi büyütme (VSLE), kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal sentez ve elektrodepozisyon, sol- jel sentezi gibi birçok teknikle 1 boyutlu ZnO nano aygıtların üretimi başarıyla gerçekleşmiştir.

Elbette ki fiziksel yöntemlerden çok daha direkt olan ve verimi çok daha yüksek olan kimyasal teknikler bulunmaktadır ve bu tekniklerin bazıları da CVD, sıcak-flaman metal-oksit kimyasal buhar biriktirme (hot-flament metal-oxide chemical vapour depoasition, HFMOCVD), termal oksitleme, solvotermal ve sol jel teknikleridir. 1 boyutlu metal oksitler için direkt kimyasal biriktirme yöntemleri metal oksit oluşurken kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini gerektirmektedir.

2.3.1. CVD Yönteminin Temelleri

Kimyasal buhar çöktürme yöntemi, gazların reaksiyon çemberine aktarılarak burada kimyasal reaksiyon ve sıcaklık farkı sonucu ürünün çökelttirilerek oluşturulduğu bir malzeme üretim tekniğidir. Bu teknik sonucunda ortaya çıkan malzemenin

i) Parçacık şekli,

ii) Parçacık boyutu,

iii) Oluşan ürünün miktarı,

iv) Ürünün cinsi ve

v) Ürünün kristal yapısı;

Bu çembere giren gazların;

i) Saflığından,

ii) Giriş hızından,

iii) Çemberde kalma süresinden,

iv) İçerideki termodinamik dengeden,

v) Gaz, kaynak malzeme ve oluşan ürünün enerji düzeyleri arasındaki farklılıktan

vi) Oluşan ara ürünlerin olup olmayışından

vii) İçerideki gazların akış hızından

viii) Bu ara ürünlerin ortamdaki oranlarından,

ix) İlk olarak ısınan ürünün sıcaklığından etkilenmektedir.

Bu kadar çok parametreden birinci derece etkilenen ve gaz fazında taşıyıcılarla yapılan bu yöntemin yine de çok tercih edilmesinin sebebi oldukça rahat kontrol edilebilen, pratik, temiz ve diğer tekniklere görece ucuz bir yöntem olmasıdır.

2.3.2. CVD Yönteminin Tercih Sebepleri ve Dezavantajları

CVD yöntemi yarı iletken endüstrisinde genelde fiziksel buhar depolama (PVD) tekniğine göre çok daha fazla tercih edilerek kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemin sıcak flaman (hot flament), atmosferik basınç (atmospheric pressure), sıcaklık etkin (thermal active), metal organik, microdalga plasma (mikrowave plasma), düşük sıcaklık (low -temperature), ışık asisteli (photo asisted) ve plasma enhanced gibi birçok farklı alt yöntemleri de bulunmaktadır. Tüm bu yöntemlerde öne çıkan temel özellik kimyasalların ve reaktan gazların farklı basınçlarda ve akış miktarlarında,

kontrollü bir biçimde reaksiyon oluşturulması ve söz konusu altlığın üzerine çöktürme uygulanmasıdır.

CVD tekniğinin avantajlarından tam olarak yaralanabilmek için aşılması ve kontrol altına alınması gereken sorunların başında taşıyıcı gazın oda sıcaklığındaki uçuculuğu gelmektedir. Bu durum ilk çökelmeyi etkileyeceğinden dolayı daha sonradan ortaya çıkacak olan şekillerin de yapısında büyük rol oynayacaktır. Yöntemin içerisindeki birçok değişkenin kontrol edilebilmesi için oldukça pahalı deney çemberleri gerekmektedir. Ancak yine de tüm değişkenler tam olarak kontrol edilemedikleri için, ortaya çıkan ürünlerde (özellikle kontrolün düşük olduğu atmosferik basınç CVD çemberleri gibi), ürün kalitesinin bir standarda bağlı olmasının oldukça zor olduğu görülmüştür.

Her ne kadar yöntemin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi çoğu zaman bir avantaj olarak değerlendirilse de bir başka açıdan da dezavantaj olarak da değerlendirilmesi söz konusudur: 1 boyutlu nano yapılar için yüksek sıcaklık ciddi riskler barındıran bir dış etkendir. CVD yöntemindeki yüksek sıcaklık, 1 boyutlu nano yapıların morfolojilerinin kolay bir biçimde bozulmasına sebep olabilir, istenmeyen morfolojiler elde edilebilir. Ancak 1 boyutlu nano yapılar iyi termal ve kimyasal kararlılık gösterdikleri durumlarda yüksek sıcaklıklarda büyüyebilirler [65,66].

Birçok CVD tekniği içerisinden metal organik CVD yöntemleri, sürecin sıcaklığını düşürebildikleri için 1 boyutlu ürün oluşumu açısından oldukça tercih edilen bir yöntemdir [67-68]. Tüm CVD tekniği yöntemlerinin içerisinde ise MOCVD tekniği, kalınlık kontrolü, büyük yüzeylere çökeltme yapılabilmesi ve morfolojik çeşitlilik sağlaması açısından oldukça kullanışlı olarak kabul edilmektedir. CVD yöntemlerin geneli ise metal oksitlerin tabaka tabaka oluşturulması ve self – katalitik olarak ürün elde edilebilmesi açısından tercih edilir [68].

CVD yöntemiyle ortaya çıkan ana ve yan ürünlerin insan sağlığı açısından zararlılığı ise ayrı bir dezavantaj olarak değerlendirilmektedir. Bu durum özellikle sanayide alınması gerekilen önlemlerle birlikte maliyetin biraz daha yükselmesi olarak karşımıza çıkabilmektedir. Yöntemdeki bir diğer önemli kısıt ise çok bileşenli malzeme yapımının çok zor olmasıdır. Bundan dolayıdır ki bu teknik temel olarak çift, en fazla üç bileşenli yapılar için kullanılmaktadır. Özellikle metal oksitlerde çok başarılı olan bu teknik, malzemelerinin birinin buharlaşma sıcaklığının diğer malzemelerle

uyuşmaması veyahut sisteme eklenmek istenen malzemenin erime sıcaklığını o anda sistemdeki nüvelerin, ürünlerin yapılarının bozması veya sistemdeki termodinamik dengeyi bozmasından kaynaklıdır. Bu durumda zaten şartların kontrol edilmesinde zorlanılan sistemde, dengeler iyice karışabilmekte ve istenilen sonuçları elde etmek için çok zahmetli süreçler yaşanmaktadır. Dolayısıyla CVD sistemi genelde az bileşenli ürünler için kullanılmaktadır [68].

Yüksek sıcaklıkta çalışılmasındaki bir başka kısıt da sisteme sokulan gazların sıcaklık ve birbiri ile olan etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aksi takdirde özellikle 1000˚C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, çembere katılabilecek yanıcı ve yakıcı gazlarla kaza riski artmaktadır.

Bu yönleriyle buhar çöktürme yöntemi, diğer yöntemlere göre yüzey özellikli bir modifikasyon tekniği olarak, verimliliği ile ön plana çıkmış bir tekniktir. Ancak ürün oluşumunun oda sıcaklığına göre yüksek sıcaklılarda olması ve enerji tüketimini etkilemesi, buna rağmen ürün biriktirme oranının az olması, farklı buharlaşma oranlarından ve sıcaklıklarından dolayı aynı anda farklı kimyasallar ile çalışma şartlarının çok kısıtlı olması CVD tekniğinin kullanımını kısıtlayan bazı yönlerdir.

2.3.3. Gaz Taşınımının Temelleri

Çok basit gibi görünse de maddenin gaz ile taşınımı aslında oldukça karmaşık ve daha öncede bahsedildiği gibi çok parametreli bir mekanizmadır. Bu karmaşık sürecin verimliliği reaktif gaz ve katı parçacıkların etkileşimi ile gerçekleşir. Temel olarak incelersek CVD tekniğinin teorik temellerini 4 ana başlık altında toparlamak mümkün olur.

Reaktant gazların nano parçacıkların oluşturulacağı altlığın yüzeyine ulaşması taşınımla olacağından istenilen sonucun elde edilmesi için taşımın her açıdan kontrol edilmesinin gerekliliği, aksi takdirde parçacıların yapısında değişiklikler olması kaçınılmazdır. Buradaki asıl itici güç; konsantrasyon dağılımı, basınç dağılımı ve sıcaklık dağılımıdır. Gaz akarken bu parametrelerinin tümünün değiştiğini göz önünde bulundurursak, tümü de depozisyon işleminin kalitesini belirleyecektir. Bu olguyu bir akışkanın taşınması olarak düşündüğümüz zaman durumu daha iyi modellemek mümkün olacaktır.

Momemtum, ısıl taşınım ve kütle taşınımı akışkan mekaniğinin 3 temel unsurudur. Sisteme giren gaz ile birlikte bu üç unsurun dağılımı ile birlikte bir gaz taşınımı meydana gelir ve temelde tüm bunların altında yatan unsur ısıl devinimdir. Bu olgunun altında yatan üç temel kanun ise i) Newton Yasaları ii) Fourier Yasaları iii) Fick Yasalarıdır [69].

CVD yönteminde asıl olarak söz konusu olan ve oluşacak olan maddenin şeklinin belirlenmesinde etkili olduğu düşünülen yasa elbette ki Fick Yasalarıdır. Fick Yasaları bir molekülün bireysel ve rastgele hareketler ile farklı yoğunluklara sahip bir bölgeden diğer bir bölgeye geçerken sergilediği davranışları modelleyen ve 3 adet alt kanundan oluşan matematiksel modeldir.

Teorik temelleri atılmış olsa da fırının içinde tam olarak ne olduğu bilinememektedir. Ancak, olmadığı durumda bir vls ya da vs sürecinde makroskopik olarak olarak olması gerekenleri sıralarsak:

i) Çökelme bölgesine reaktanların taşınması (konveksiyon),
ii) Reaktanların altlık üzerine taşınımı,
iii) Reaktanların birbirlerinin üzerine ya da altlık üzerine adsorbsiyonu,
iv) Kimyasal mekanizmaların devreye girmesi ve enerjinin en düşük olacağı şekilde, en kolay büyüme doğrultusunda (kristal yapıya v.s. göre değişir) büyümenin gerçekleşmesi,
v) Yüzeyden ürünlerin desorpsiyonu.

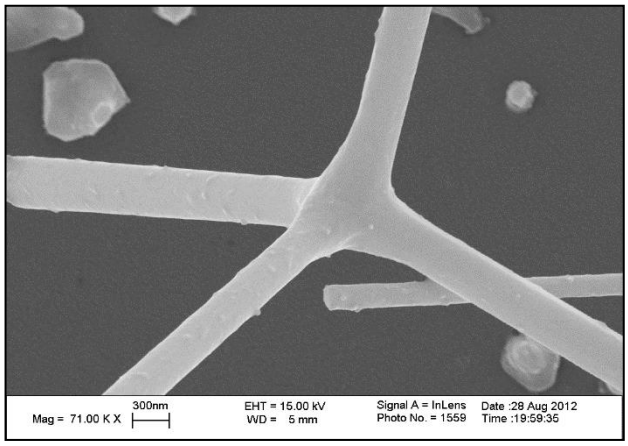
Veya;

i) Ana malzemenin buhar fazına geçmesi,
ii) Ana malzemenin taşıcı gaz vasıtasıyla taşınması ve /veya bu esnada oksitlenmesi,
iii) Taşıyıcı malzemenin bulunduğü atmosferde oluşmaya başlaması ve sürecin çökelme bölgesinde son bulması, veya malzemenin çökelme bölgesinde belirli bir düzene göre çökelmesi şeklinde olduğu kabul edilmektedir[70-72].

2.3.4. Tetrapodların Oluşumu

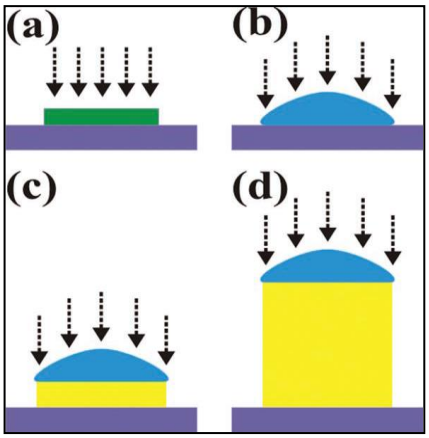
CVD çemberinde yapılan üretimdeki en önemli engellerden biri üretim aşamasında tüm süreçlerin gerçek zamanlı (in-situ) olarak incelenebilmesinin zorluğudur. Yatırım ve başarılı olma konusunda riskler taşımaktadır. Bu durumda eldeki verilere göre bir takım çıkarımlara gidilmekte ve süreç bununla açıklanmaktadır.

ZnO tetrapodların oluşum sürecinin (buhar-sıvı-katı) sürecinden çok (VLS-vapour -liquid-solid) genellikle buhar – katı (VS - vapour – solid) mekanizması ile olduğu düşünülmektedir. Uygulanan yöntemde herhangi bir katalizör zaten yer almadığı için, oluşan tetrapodlar için söz konusu yöntemin bir VS mekanizması olduğu çıkarımına varılmaktadır. Şekil 2.7'da tez esnasında üretilen tetrapodlardan birinin yakınlaştırılmış görüntüsü sunulmuştur.



Şekil 2.7: Üretilen tetrapodlardan birinin yakından alınmış SEM görüntüsü.

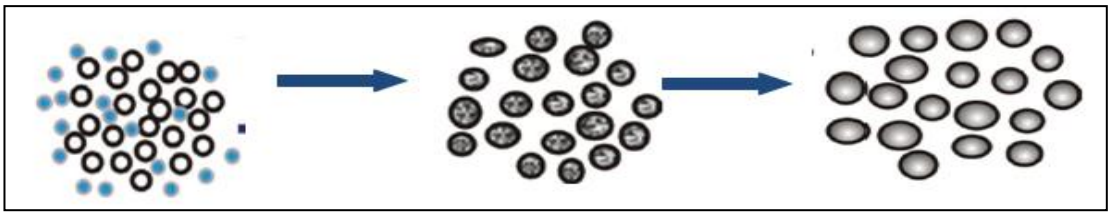
VLS mekanizmasında yöntemin gidişi şu şekilde olmaktadır: sentezlenen malzeme önce buharlaşıp tekrar çökelir ve sıvı halde ilk nüveleri oluşturur. Bu sıvı nüvelenmeler (damlacıklanmalar) daha sonradan küresel olarak büyümeye başlar ve fazla olan yüzey enerjisi ile birlikte ortamdaki parçacıkların kendi üzerlerine çökelmelerine sebep olurlar ve bu şekilde büyüme gerçekleşir. Sentezlenen ürünlerin bitiş noktalarında metal bir şapka bölümü olur (metal caps).



Şekil 2.8: VLS yöntemi ile büyüme.a) Zeminin ıslanması b) Şapkanın oluşması c)Oluşan şapkayla birliklte yapının büyümesi d) Yapının son halini alması.

Şekil 2.8 ‘de de görüldüğü gibi öncelikle çökelen malzeme (a), belirli bir açıyla zemini ıslatmaya başlar (b), şapkalı hale gelen yapı, yüzeyindeki fazla enerji sayesinde diğer molekülleri de kedine çeker ve büyümeye başlar (c), bu şekilde büyümeye devam eden yapı, ortam şartlarının elverişliliği bitince büyümesini durdurur ve (d) tepe bölgesindeki şapkasıyla birlikte belirli bir morfolojiye sahip olur [73].

VS yönteminde sentezlenen parçacıklar VLS yönteminden farklı olarak hiçbir sıvı haldeki katalitik maddeye ihtiyaç duymazlar. Sadece buhar ve katı fazların gerekli olduğu bu süreçte asıl faktör maddenin kendi ken dini katalizlemesidir (self catalysis). Katalizör olarak sıvı bir malzemenin bulunmamasından ötürü oluşan tohum yapılar, büyümeleri için gereken molekülleri, bulundukları ortamın buharından elde ederler. Bunun da bir sonucu olarak yapılar anizotropik olarak en kolay büyümenin gerçekleşeceği düzleme doğru büyürler. Sentez bittikten sonra ise VLS yönteminde olduğu gibi parçacıkların bitiş noktalarında metal şapkalar bulunmaz**.** Şekil 2.9‘ da da görüldüğü gibi öncelikle oksitlenen çinkolar belli bir dizilime göre ilk nüvelerini oluşturmaktadırlar. Daha sonrasında bu nüveler sinterlenerek ilk yapı taşları haline dönüşmektedirler.

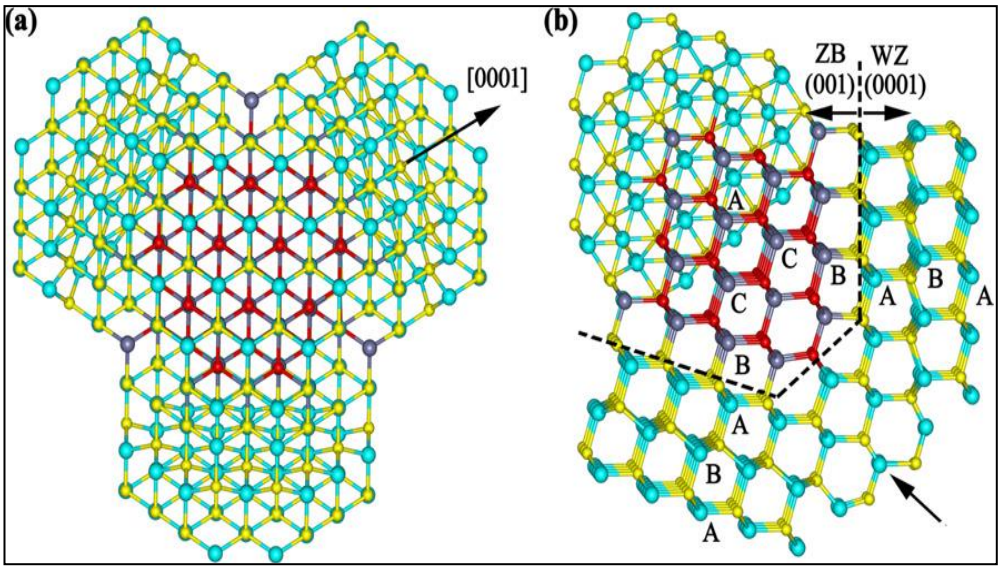


Şekil 2.9: Nano yapı oluşturmadan önce VS yöntemi vasıtasıyla maddenin çevrimi.

CVD yönteminde öncelikle ZnO nüveler oluşarak kendi içlerinde belli bir dönüşüme maruz kalırlar. 1. Basamakta yüzey merkezli kübik (YMK) yapıda bir nüvelenme meydana gelir. Bu bölümde aslında ZnO hegzagonal sıkı paket olarak daha kararlı olsa da, nüvelerin simetriye olan eğilimlerinden dolayı daha simetrik olan YMK yapıda oluştukları ortaya konulmuştur, 2. Basamakta daha kararlı hale geçmek için fazla enerjisini atarak hegzagonal sıkı paket haline dönüşen nüve, tetragonal yapının her bir yüzeyine bağlanmaya başlayan moleküllerle bacak vermeye başlar. Bu şekilde oluşan tetrapodun da merkezi HSP olarak dönüşmüş olur. Bu şekilde sistem sahip olduğu genel simetriyi kırar ve daha az simetri ihtiva eden başka bir denge durumuna geçer.

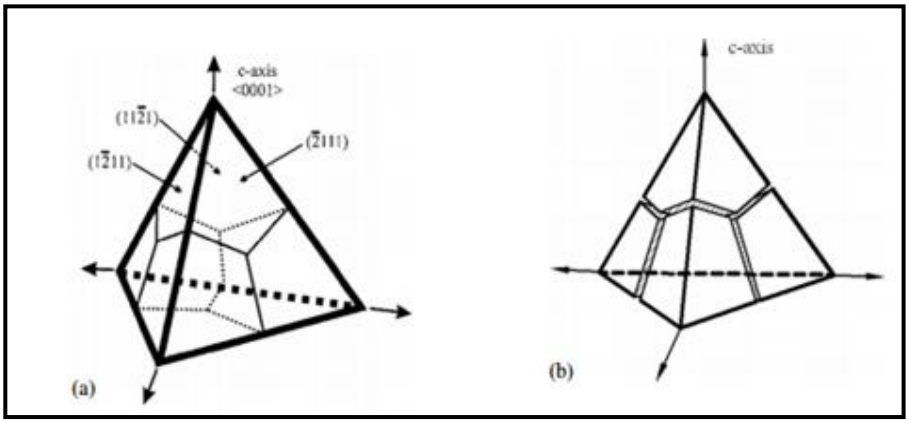
Ronning ve Shang ZnO tetrapodlar için bir tetrahedral çekirldekli model önermiştir. Bu modele göre sürecin başlarında oluşan ZnO düzgün dörtyüzlü (tetrahedral), ZnO tetrapodlar için bir çekirdek oluşturmaktadır. Bu çekirdek ise her birinin izdüşümü hegzagon olan 4 alt çekirdeğe ayrılarak düşünülebilinecek bir simetriye saiptir.

ZnO kristalinin farklı yönlere büyümesi oldukça farklıdır ve yapılar (nüveler) genellikle (0001) yönüne doğru büyür [74]. Bundan dolayı da ZnO kristali tetrapod şeklinde bir yapıya sahip olur. Şekil 2.10 ‘da tetrapod morfolojisine sahip bir ZnO kristalinin bahsigeçen yapısının farklı açılardan şablonu görülmektedir [75].



Şekil 2.10: Vürtzit yapıdaki tetrapodun çekirdeği ve oluşmaya başlayan bacaklarının arasındaki kristal yapı farkı a) [0001] bazlı b)(001) ve (0001) bazlı görünümler

Bu dört alt çekirdek ısının etkisiyle birbirlerine sinterlenmeden önce sınır bölgelerindeki yapısal kusurlardan dolayı oldukça yüksek bir stres birikiminin olduğu da bu modelde kabul edilmektedir. Ancak bu yüksek strese rağmen, bu çekirdek yapı belirli bir limite kadar kararlılığını koruyabilme özelliğine sahiptir [76]. Belli bir noktadan sonra ise (kritik limiti geçtikten sonra) tane sınırları boyunca bir birleşme durumu yaşanmaktadır. Bu şekilde büyüme devam ederek bacakların yapılarını meydana getirmektedir. Şekil 2. 11 ‘de bu dört adet alt çekirdeğin tetrapodların çekirdek bölgesindeki yerleşimleri ve bacakların hangi yönlere doğru büyüdükleri görülmektedir [77].



Şekil 2.11: Tetrapodun izdüşümleri hegzagon olan 4 nüveden oluşan çekirdek bölgesinin ayrıntılı çizimleri a)Kristalyönelimli b) Tane sınırlı görünüm.

Bacaklar arasında oldukça yüksek miktarda bir simetriye rastlansa da çoğu tetrapod tam simetrik olarak elde edilememektedir. Özellikle bacaklar arasındaki açıkların farklılığı bu durumda ilk dikkati çeken etken olmuştur. Bu durum için öngörülen ilk sebep bacakların büyüme hızlarının farklılığıdır [74].

Büyümenin ilk zamanlarında bacaklar yeni yeni oluşmaya başlarken, aynı hızda olmaması normal kabul edilmektedir. Bunun sebebi olarak da moleküler bazda akışın, sitemin her yerinde aynı hız ve özelliklere sahip olmaması gösterilmektedir. Bu durumda da tane sınırları arasındaki yapı ona göre değişiklik gösterebilmektedir. Bu durum komşu bacakla aradaki düzlemde kusurlu bir yapı meydana getirebilir. Bundan dolayıdır ki oluşan tetrapodların her zaman kendi içlerinde de doğal simetriye sahip olmaları mümkün olmayabilmektedir. Ancak elbette ki bir denge durumu söz konusudur.

3. ÇALIŞMANIN AMACI

3.1 Zno SensörÜretiminin Amacı

ZnO, daha önce de belirtildiği gibi, gerek mühendislik özellikleri, gerek biyo uyumluluğu, gerek vadettiği ileri mühendislik uygulamaları açısından tercih sebebi oldukça fazla olan bir malzemedir. ZnO' nun sensörlerde kullanılması hem mühendislik açısından, hem de özelliklerinin desteklediği alanlar açısından gelecek vadetmektedir.

Çağımızın hızlı ilerleyen teknolojisi ile sensörlerin daha hassas yapılmaları, kullanıldıkları alanlara önemli gelişmeler sağlanmasına ışık tutmuş bir uygulamadır. Dolayısıyla özellikle ucuzluk ve biyo uyumluluktan ödün vermeden, bir sensör için farklı üretim teknikleri denemek ve sensörün hassasiyetini değiştirebilmek, bu alanda atılacak yeni adımlara öncülük edecektir. Bu bağlamda farklı kullanım alanlarına sahip olabilecek daha hassas sensörler ararken aynı zamanda da ZnO' nun sahip olduğu bu özleliklerinden faydalanmak, oluşacak ürünlerin de geniş kullnanım alanlarına sahip olmalarını sağlayacaktı. Dolayısıyla sensörlerde malzeme olarak özlelikle ZnO nun seçilmesinin sebebi de bu vadettiği yenilikçi alanlar idi.

Bir sensörün performansını belirleyen hassasiyet, cevap süresi, geri dönüş süresi, v.s. gibi faktörleri arttırmak ve optimum çalışma şartlarının belirlemek için literatürde temel olarak yönelinmiş iki alan bulunmaktadır. Bunlardan biri sensör malzemesinin doplanması, bir diğeri ise kullanılan malzemenin nanomorfolojisidir, ve bu tezde terapod kullanılması morfoloji kısmına eğilmek için seçilmiştir [78],[79],[80],[81],[82],[83].

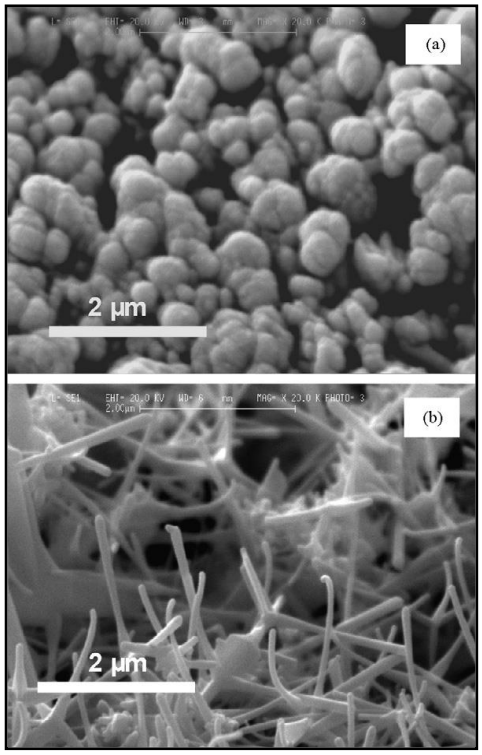
3.2 Sensör Yapımının Temelleri

Bu çalışma esnasında üretilen sensörlerin malzemesi olan farklı sıcaklılarda üretilmiş nanoyaplar (tetrapodlar), iki sebepten ötürü özellikle yüksek sıcaklıkta oluşturulmuş olanlardan seçilmiştir:

Bunlardan ilki artan oluşma sıcaklığı ile birlikte yüzeyin gaz adsorblama kapasitesinin artmasıdır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda artan gaz moleküllerinin

mobilitesi, sensör performansının artışını da getirmetedir [84]. Ayrıca Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sensör yapılacak olan bir malzemenin üzerindeki stokiyometrik kusur farklılıklarının düzgün dağılmış olmasının sensörün algılayıcılığında pozitif bir etkisinin olduğunu vurgulamışlardır [85]. Bu bağlamda yapı kusurlarının en iyi homojenitede dağılabilmesi için sensör malzemesinin yapıldığı sıcaklığın yüksek olması gerekmektedir. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, yapı kusurları da o kadar iyi dağılacağından algılayıcılık da o derece artacaktır. Sıcaklık ve homojenlik arasındaki bu pozitif korelasyon, sensörde asıl algılama mekanizmasında rol oynayan yapı kusurları ve oksijen boşlukları için en önemli noktalardan birini oluşturmakta ve sensörün performansının kilit bir noktası olmaktadır. Bu bağlamda tez çalışması boyunca, bir dizi üretimden seçilmiş olan terapodların en yüksek sıcaklıkta yapılmış olanlarının seçilmesi ile çalışılan farklı morfolojinin sensör performanısının da mümkün mertebede yüksek olması hedeflenmiştir.

Nanoyapıların yüksek sıcaklıkta üretilmiş olanlarından seçilmesinin bir diğer önemli noktası alan/yarıçap oranıdır. Alan/yarıçap oranı, kullanılan nano malzemenin yüzey alanını, dolayısıyla da gaz adsorblama kapasitesini etkilediği için birincil öneme sahiptir (Ancak tez esnasında yapılan tetrapodlar yüzey alanlarının ölçülmesi için BET ‘e konulmuş fakat bu ölçümler malzeme miktarının çok az olması sebebiyle gerçekleştirilememiştir.). Üretilen malzemenin alan yarıçap oranının artması Şekil 3.1.a ve 3.1.b’den de görülebileceği gibi SEM görüntülerinden takip edilebilmiştir.



Şekil 3.1 a: Sol- Gel ile yapılmış olan yapılar & Şekil 3.1.b: CVD yöntemi ile üretilmiş yapılar.

Genel olarak bakıldığında literatürdeki verilerden görülebileceği gibi, özellikle yüksek sıcaklılarda artan gaz moleküllerinin mobilitesi, sensör performansının artışını da getirmektedir. Bu noktada yüksek sıcaklıklarda yanıcı ve patlayıcı gazların algılanmasında ortaya çıkan güvenlik sorunl arı ve kontakların erime problemleri ile baş edebilmek için ise sıcaklığın belirli bir derecenin altında tutmak en mantıklı yol olarak karşımıza çıkmıştır. Dolayısıyla tezde sabit olarak kullanılan 200°C, özellikle okside edici gazlarla çalışılan sensörler için, hem sensör performansı, hem de gaz güvenliği açısından ideal olarak kabul ettiğimiz bir sıcaklık olarak ortaya çıkmaktadır [86]. Tezde daha önceden de belirtildiği gibi daha yüksek sıcaklılarda, kaplanan kontaklarda kısa devre sorunu ortaya çıkmaktadır. Ancak aynı malzeme ile yapılmış olan ve daha yüksek sıcaklıklarda ölçümleri gerçekleşen sensörlerde çok daha iyi performans sonuçları gözlemek mümkündür [86].

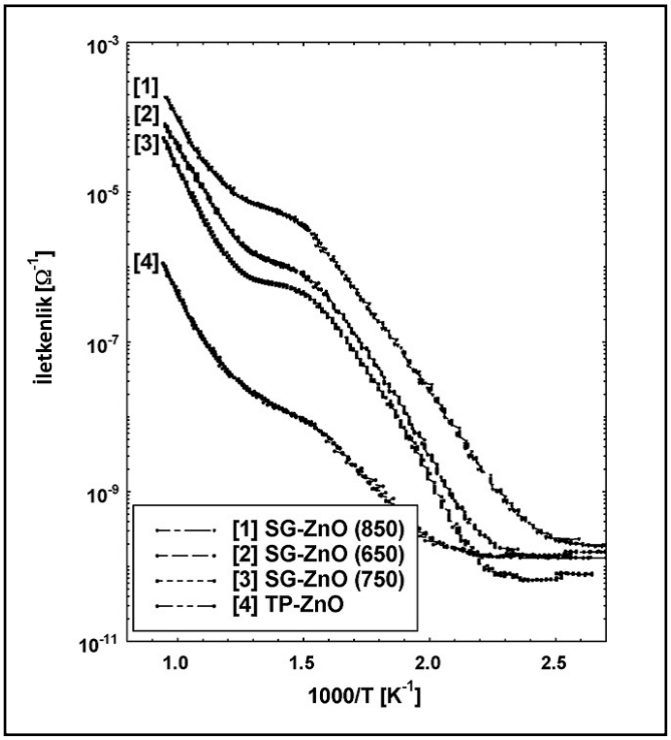
Her ne kadar, tetrapod ZnO literatürdeki birçok yapıdan çok farklı bir morfolojiye sahip olsa da taşıdığı dezavantajları kapatabilecek belirli özlelikler de barındırmaktadır. Bu bağlamda genel olarak bakılırsa, tetrapod ZnO, literatüde çok

farklı yapı kardeşleriyle karşılaştırıldığında, beklenenden çok ileri düzeyde performans sergilemektedir.

Tetrapod ZnO nun sahip olduğu en önemli dezavantajı çok iyi bir kristal yapıya sahip olmasından dolayı yapı kusurlarının az olması ve bu durumun gaz adsorblama kapasitesine engel teşkil etmesidir[86]. Bu bağlamda hassasiyetinin aşırı derecede düşmesi beklenirken, yapı, morfolojisi ile bu durumun negatif etkilerini yok edebilmektedir. İyi bir karşılaştırma olabilmesi için yüzey yarıcap oranı en düşük ve gaz algılama özelliği en iyi olan yapı olarak ele alabileceğimiz sol –gel yöntemi ile yapılmış ZnO yapıların gaz algılamalarını, ara ürünsüz CVD yöntemi ile yapılmış ZnO ‘nun gaz algılamasıyla kıyas etmek mantıklı olacaktır. Şekil 3.1 a ve Şekil 3.1 b de bu iki yapının SEM görüntüleri verilmiştir.

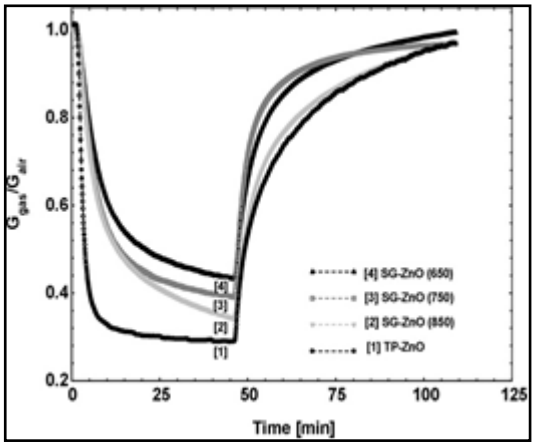
İlk bakışta yapılar arasındaki morfolojik ve taban üstüne yığılma konusundaki farklılık dikkat çekse de yapıların gaz algılayıcılıkları; (özlelikle söz konusu olan oksitleyici gazlar ise), hem ölçüm yapmak anlamında son derece yeterli hassasiyettedir, hem de birbirleriyle oldukça benzeşir karakterde ortaya çıkmaktadır.

Söz konusu resisitif sensörler olduğu için, her iki yapı için de iletkenliğe baktığımız zaman sol gel metoduyla üretilmiş yapıların tetrapodlara oranla iki kat daha kalın geçirgen olduklarını gözlemlemekteyiz. Şekil 3.2.’de hem farklı sıcaklılarda üretilmiş olan sol –gel ZnO yapılarının hem de CVD ile üretilmiş olan ZnO ların iletkenlikleri görülmektedir.



Şekil 3.2: Farklı sıcaklılarda Sol–Gel ZnO ve CVD ile üretilmiş olan ZnO' nun iletkenlikleri.

Ancak sözkonusu olan ölçümde kullanılan malzemelerden daha iletken olan Sol-Gel ZnO'ler tetrapod yapılara göre gaz algılama konusunda iletkenlikteki kadar ileri değillerdir. Bu durumu, iki yapnın gaz algılama performanslarıyla irdeleyecek olursak, şekil 3.3 teki grafiği elde ederiz. Burada özellikle oksitleyici gaz olarak M.C carotta ve arkkadaşları, yapmış oldukları çalışmalarda ozonu kullnmışlar ve terapod ZnO' nun diğerlerine kıyasla çok daha iyi performans sergilediğini görmüşlerdir [86]. Şekil 6.12'de görüldüğü gibi sol–gel yöntemi ile farklı sıcaklıklarda üretilmiş bir dizi ZnO nano yapının ara malzeme kullanılmaksızın CVD sisteminde üretim yapılmış tetrapodlarla 300°C de 100 ppb ozon gazı algı performansı karşılaştırılmıştır.ve görüldüğü üzere çok daha iyi biiçimde yıknama performansı gösteren tetrapodun aynı hemen hemen aynı doyum noktasına aynı süre içinde çok daha hızlı çıktığı görülmektedir.



Şekil 3.3: 300°C de 100 ppb ozon gazı algı performansı.

Dolayısıyla genel yapı itibariyle dezavantajları olan tetrapod ZnO' lar gaz algılama performanslarını morfolojilerinin vermiş oluğu avanatjlarla diğer morfolojilere eşitleyebilmektedirler. Burada göz önünde bulundurulması gereken unsur, gerek bu çalışmada gereksediğer çalışmalarda aynı algı miktarının çok daha az malzemeyle gerçekleştirilmesidir.

İki bölümden oluşan bu çalışmada hem ZnO nano yapıların CVD yöntemi ile üretimleri gerçekleştirilmiş hem de bu yapılardan elde edilen sensörlerin gaz algılama ölçümleri yapılmıştır. Çalışmada özellikle cevabını aradığımız sorular listelenmiştir:

i) CVD yöntemiyle oluşturulan nanoyapıların sıcaklığagöre morfolojilerindeki değişimler neler olacak?

ii) Yapılan nano tozlarla bir sensör devresi üretilebilinecek mi?

iii) Üretilen bu sensörlerde kullanılan yapılar gaz algılayacak mı?

iv) Etanol ve asetonla yapılan sensörlerde koklattırılan gazlarda algıda bariz bir farklılık görülecek mi?

v) Etanol ile yapılan sensörlerde etanol algısı olacak mı?

vi) Aseton ile yapılan sensörlerde aseton algısı etanol ile yapılanlara göre nasıl bir değişiklik gösterecek?

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

ZnO tetrapodların üretimleri herhangi başka bir malzeme kullanılmadan sadece katı haldeki Zn tozu, O_2 gazı ve taşıyıcı olarak da Ar gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak 111 yönelimli % 99,98 saflıkta SiO_2 ve nano parçacıkları üretmek için yine %99,96 saflıkta hazır olarak temin edilmiş ZnO tozu kullanılmıştır.

Taşıyıcı gaz olarak kullanılan Ar gazı yüksek saflıktadır ve oksitleyici olarak O_2 gazı kullanılmıştır. Deney esnasında gerçekleştirilen etanol, aseton, kloroform, izopropanol gazlarının akışları bu malzemelerin %99 saflıktaki hallerinin buharı kullanılarak oluşturulmuştur. İleride oluşabilecek ticari bir modelin çalışacağı ortamı modellemek için yüksek saflıkta kuru hava kullanılmıştır. Malzemelerin saflık oranları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan Malzemelerin Saflık Oranları.

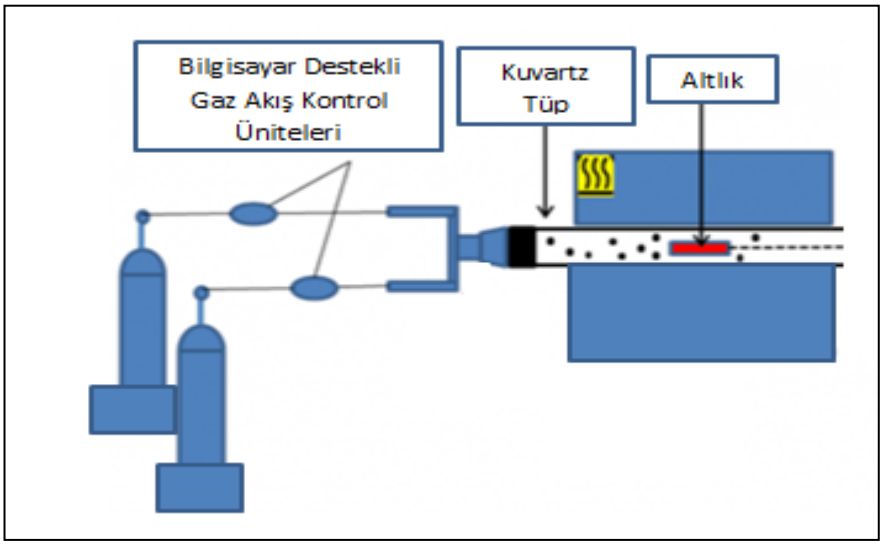
Kullanılan Malzeme	Saflık Oranı (%)
Çinko Oksit	99,60
Silisyum	99,80
Etanol	99,806
Aseton	99,00
Klorofrom	99-99,40
Diklorometan	99,80
Oksijen	99,999
Ar	99,999
NO_2	99,999
Kuru Hava	99,999

4.2. ZnO Tetrapodların Sentezlenmesi İçin Kullanılan CVD Sistemi

Kullanılan CVD sistemi, temelde bir bilgisayar kontrollü gaz akış cihazı, xcbunlara bağlanmış farklı gazlar ve tüm bu sistemin bağlı bulunduğu basınç

kontrolsüz bir CVD fırınından oluşmaktadır. Sistemdeki sıcaklık ve ppm hassasiyetindeki gaz akışı bilgisayarla anlık olarak kontrol edilmiştir.

ZnO' nun kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yapılması son derece hassas bir süreç olarak gerçekleştirilmiştir. CVD fırını, gaz kontrol sistemi, gerekli taşıyıcı gazlardan oluşan bir düzenek yardımı ile oluşturulan üretim; asıl olarak farklı zamanlar ve farklı gaz konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiş ancak zamanın ve sistemlerin kısıtlılığından dolayı bu tezde sadece birkaç tane sensörün gaz algılama özelliği incelenmiştir. Şekil 4.1'de kullanılan CVD fırınının düzeneği görülmektedir.

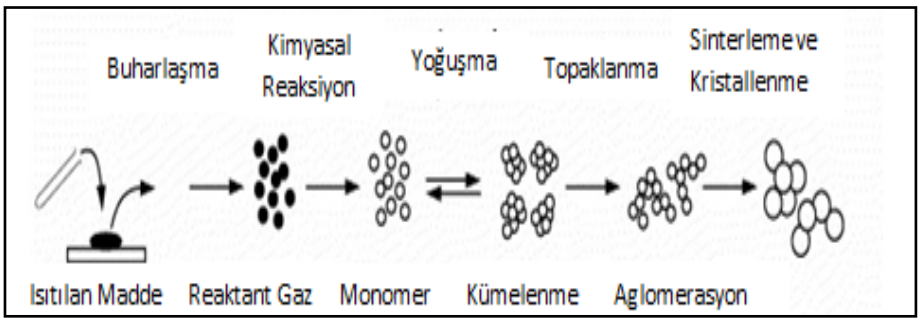


Şekil 4.1: CVD fırın sisteminin genel bir görseli.

CVD fırını ayarlandığı sıcaklığı orta kısmında oluşturan diğer kısımlarında çan eğrisi şeklinde düzgün ve simetrik bir dağılıma sahip olan bir fırındır. Fırının orta kısmına yerleştirilen bir kuvartz küvet içerisinde, çökelme bölgesine yerleştirilen silisyum altlıklar üzerine büyütülmüş ZnO tetrapodların çökelmesi için gerekli taşıyıcı ve oksitleyici gazlar gaz girişinden sağlanmaktadır. Fırın boyunca quartz tübün yolunu takip eden gazlar gaz çıkışı kısmından sistemi terk ederler.

Fırının çalıştığı aşamada, kaynak malzeme olarak çinko tozunun koyulması gereken yer çökelme bölgesinin önünde olmalıdır. Tespit edilen yere çinko tozu konulur. Çinko tozundan sonra silisyum altlıklar yerleştirilir ve fırın gerekli süre ve sıcaklığa ayarlandıktan sonra gazlar da belirlenen zamanlarda açılarak deney başlatılır.

Aldıkları ısı enerjisi ile serbest hale gelen çinko parçacıkları, taşıyıcı gaz olarak sisteme katılan Ar gazı ile taşınarak, çökelme bölgesi adı verilen sıcaklığın daha düşük olduğu bölgeye kadar ilerler. Bu esnada taşıyıcı gaza belirli oranlarda karıştırılan O_2 gazı ile birlikte çinko oksit yapısında oluşmaya başlayan nano parçacıklar çökelme bölgesinde birikmeye başlarlar. Şekil 4. 2 'de bu döngü özet haliyle sunulmuştur.



Şekil 4.2: CVD fırını içerisindeki yapılanmanın dönüşümü.

4.3. Deneyin Yapılışı

Deneyin yapılışı Öncelikle sensörde kullanılacak olan nano yapıların üretilmesi daha sonra da bu nano yapıların sensör haline getirilmesi için altlık üzerine anlamlı bir veri alınana dek adapte edilmesi ile geçekleştirilen 2 ayrı safha olarak incelenebilir. Deney süreci," ZnO tetrapodların üretimi" ve "ZnO tetrapodların sensör haline getirilmesi" olarak, 2 ana koldan ilerleyen ve sonunda da bir ürünle sonlandırılan toplamda 7 adımdan oluşmaktadır.

4.3.1. ZnO Tetrapodların Üretimi

ZnO tetrapodlar daha önce de belirtildiği gibi kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak, kuvartzdan yapılmış silindirik bir atmosferik basınç reaktörü kullanılarak oluşturulmuşlardır. Deney aşaması için yatay bir CVD fırınının içerisine konulan bir kuvartz küvete yerleştirilen Si altlıklar ve hazır olarak temin edilmiş olan %99.99 saflıkta Zn tozu kullanılmıştır. Si altlıklar kuvartz tüpün içine konulmadan önce temizleme sürecine tabi tutulmuş ve daha sonra tüpe yerleştirilerek Zn tozu ile

birlikte fırının içine konulmuştur. 500°C ile 1100°C arasındaki sıcaklıklarda oksitlenmek suretiyle çökeltilmişlerdir.

Isınan fırının içerisindeki çinko tozları belli bir sıcaklıktan sonra (419,53°C) erimeye ve fırının içerisindeki atmosferde belli bir buhar basıncına kavuşmaya başlar.

Oksitleme işlemi için taşıyıcı gaz olarak yine %99.99 saflıkta argon gazı ve O_2 gazı kullanılmıştır. Bu şekilde Zn atomları argon gazı tarafından taşınmış, O_2 gazı tarafından ise hem oksitlenmiş, hem taşınmıştır. Sentezin bitmesinin ardından sistem kapatılarak soğumaya bırakılmıştır.

Deneylerin her biri yaklaşık 35 saat kadar sürmüş, daha sonrasında ise toplanan örneklerin karakterizasyonları yapılmıştır.

4.3.2. ZnO Tetrapodların Sensör Haline Getirilmesi:

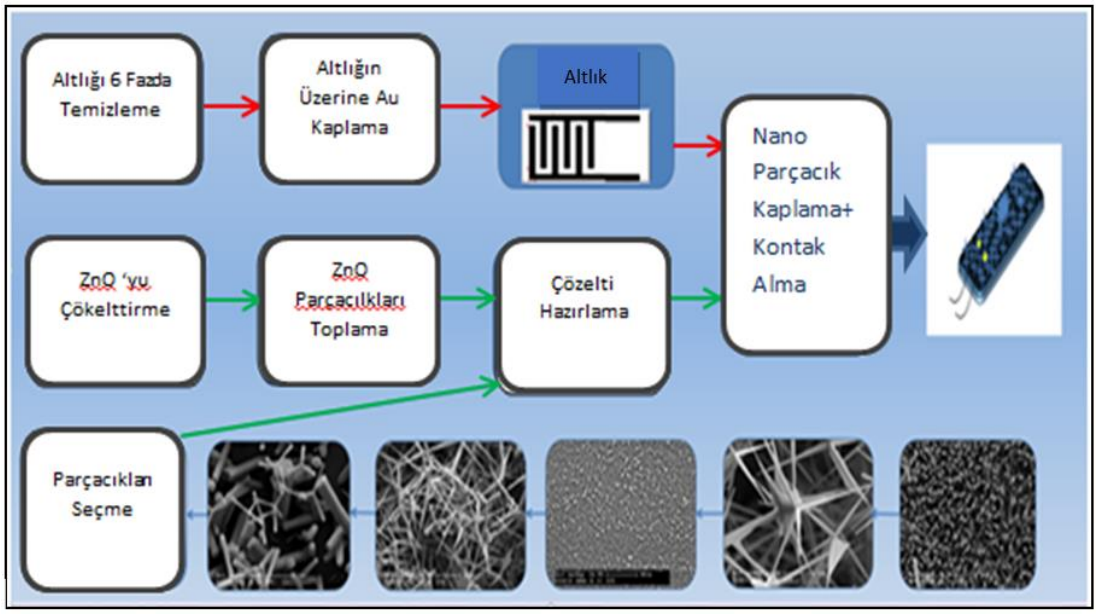
Tetrapodların sensör haline getirilmesiiki aşamadan oluşmaktadır: i) sensör altlığının hazırlanması, ii) nano parçacıkların altlığa aktarılacak hale getirilmesi: İlk olarak önceden sonik titreştiricide 5'er dakika etanol, aseton, mikro 95 ve saf su ile yıkanan ve aralarda da yine saf su ile sonik titreştiricide 5 er dakika direnci 13,8 ohm olan su ile çalkalanan silisyum altlıklar sonra, termal buharlaştırıcı vasıtasıyla üzerine altın kontaktan elektriksel iletim ve ısı kanalları kaplanarak, bir Si sensör altlığı elde edilmiştir. Tablo 4.2 de sensör altlığını temizlemek için kullanılan aşamalar ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Tablo 4.2: Sensör İçin Temizlik Süreci Tablosu.

Sıra	Süre	Malzeme
1	300	Etanol
2	300	Saf Su
3	300	Aseton
4	300	Saf Su
5	300	Mikro 95
6	300	Saf Su

Bu aşamadan sonra toplanan ZnO tozlar karakterizasyon yapıldıktan sonra etanol ve aseton içerisine konularak önce bekletilmiş daha sonra sonik titreştiricide çözdürülmüştür.

Daha sonrasında soğuk olan bir ısıtıcının üzerine konularak ısıtıcının 90°C ye gelmesi sağlanmış ve daha önceden hazırlanan çözeltiden bu altlığın üzerine damlatılarak kuruması için beklenilmiştir. Son aşama da tamamlandıktan sonra sensörler 1 gün boyunca buharlaşan havanın rahatça boşaltılabileceği, kapalı ve temiz bir çeker ocak içerisinde tam olarak kurumaya bırakılmıştır. Şekil 4.3 sensörleri üretmek için izlenen deneysel prosedürü göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi deneysel prosedür birbirine paralel olarak yapılan iki ayrı sürecin tamamlandıktan sonra bu süreçlerden elde edilen ürünlerin entegre edilmesi ile oluşmaktadır. Bu bağlamda toplamda 7 ana adımdan ve her bir ana adımın alt adımlarından oluşan bir süreç izlenmiştir.



Şekil 4.3: Sensörlerin üretim aşamaları.

5. SONUÇLAR

Bu bölümde gerçekleştirilen deneyler sonrasında alınan sonuçlar sunulacak ve elde edilen veriler değerlendirilmesi gerçekleştirilecektir.

5.1. Üretilen Nano Malzemelerin Karakterizasyonu

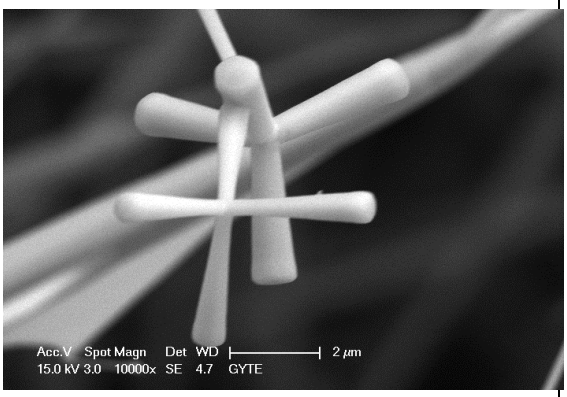
Üretilen nano malzemeler, morfoloji, içerik ve kristal yapı açısından karakterize edilmek için bir dizi ölçüme tabi tutuldular. Morfoloji tayini ve nano yapının boyutsal analizi için SEM e konularak öncelikle morfolojileri belirlenen malzemelerin saf ZnO olup olmadıkları EDX analizleri ile gerçekleştirildi. Saf olduklarının anlaşılmasından sonra ise kristal yapılarının anlaşılması için XRD analizi yapılan nano yapıların parmak izlerine erişilmiş olundu.

5.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

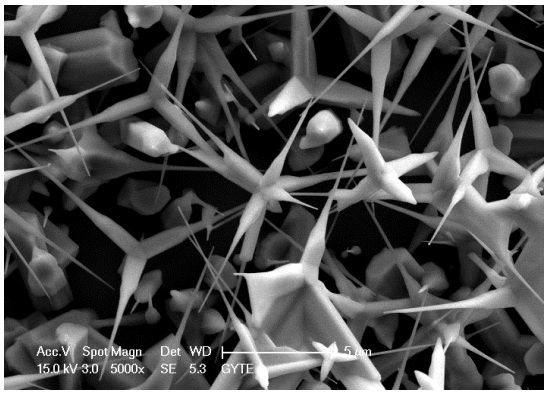
Oluşturulan ZnO nano parçacıkların ilk analizleri SEM cihazında yapılmış ve öncelikle morfolojileri ile ilgili bilgi sahibi olunduktan sonra, diğer karakterizasyon metotlarına geçilmiştir. Aşağıdaki Şekil 5.1'de görüldüğü gibi 500 °C 'den 1100°C'ye kadar birçok farklı sıcaklıkta denenen aynı süreç sonucunda nano tohumlardan tetrapodlara kadar birçok farklı yapı elde edilmiştir. Bu yapılardan 900 °C'de elde edileni ise daha sonraki sensör üretiminde kullanılarak bir dönüştürücü (transducer) oluşturulmuştur.

Gaz konsantrasyonları sabit kalmak şartıyla sıcaklığın değiştiği durumlarda morfolojinin daha sert bir biçimde, uzun ve sivri yapılara doğru kaydığı ve nano parçacıkların bacak çaplarının küçüldüğünü gözlemlenmiştir.

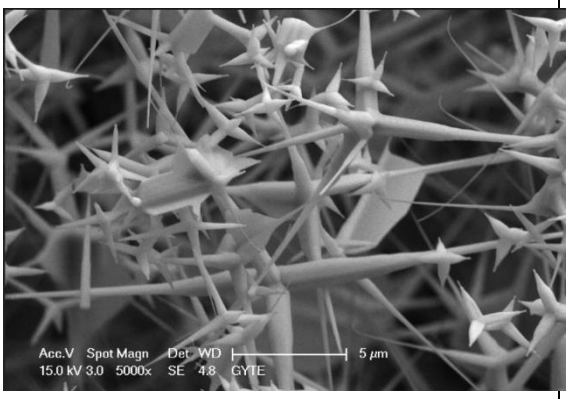
Bunun sebebi olarak tetrapodların oluşma süreçlerindeki termodinamik dengelerin farklılığı göz önünde bulundurulmuştur.



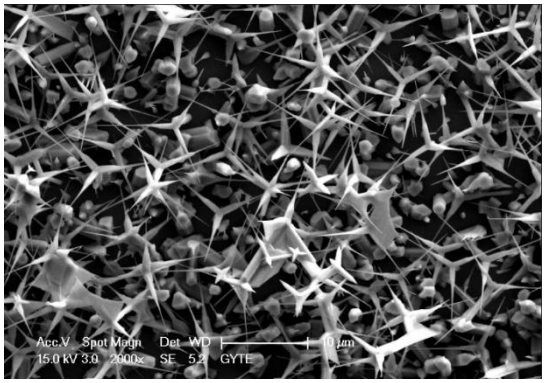
500°C



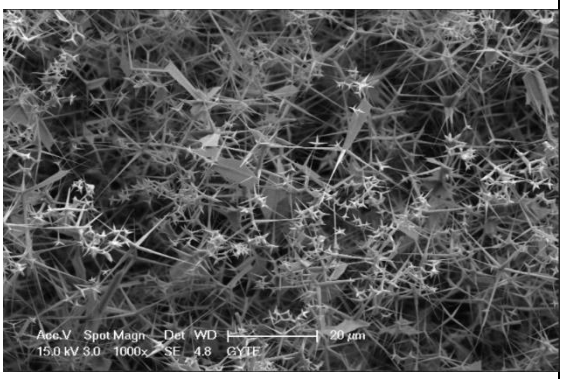
600°C



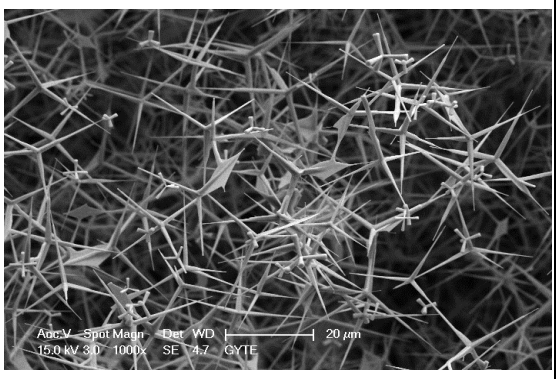
700 °C



800°C

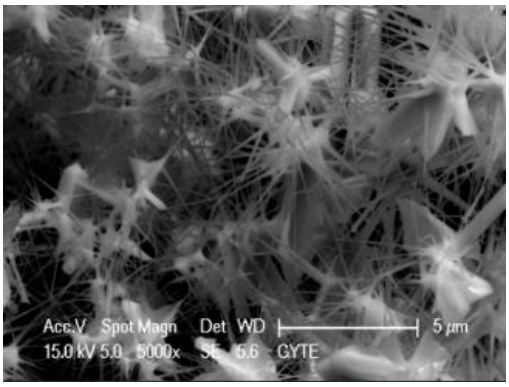


900°C



1000°C

Şekil 5.1: Farklı sıcaklılarda üretilen tetrapodların SEM görüntüleri.

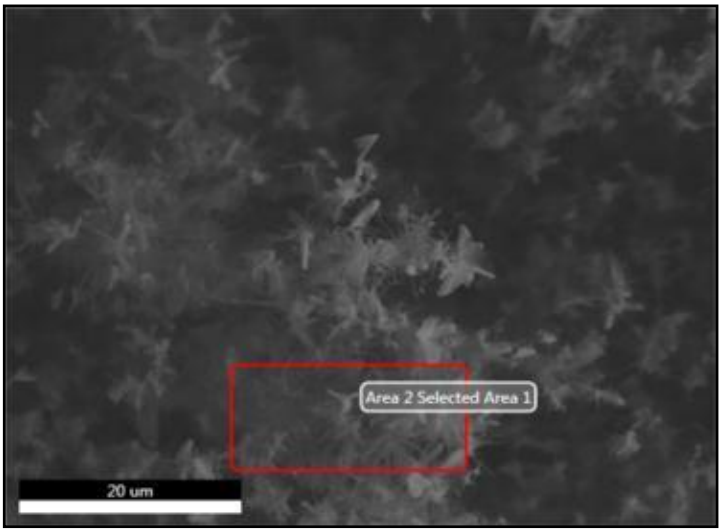


1100 °C sürecinden elde edilmiş ve sönsörler için kullanılan en ince yapıdaki tetrapodlar.

Şekil 5.1: Devam.

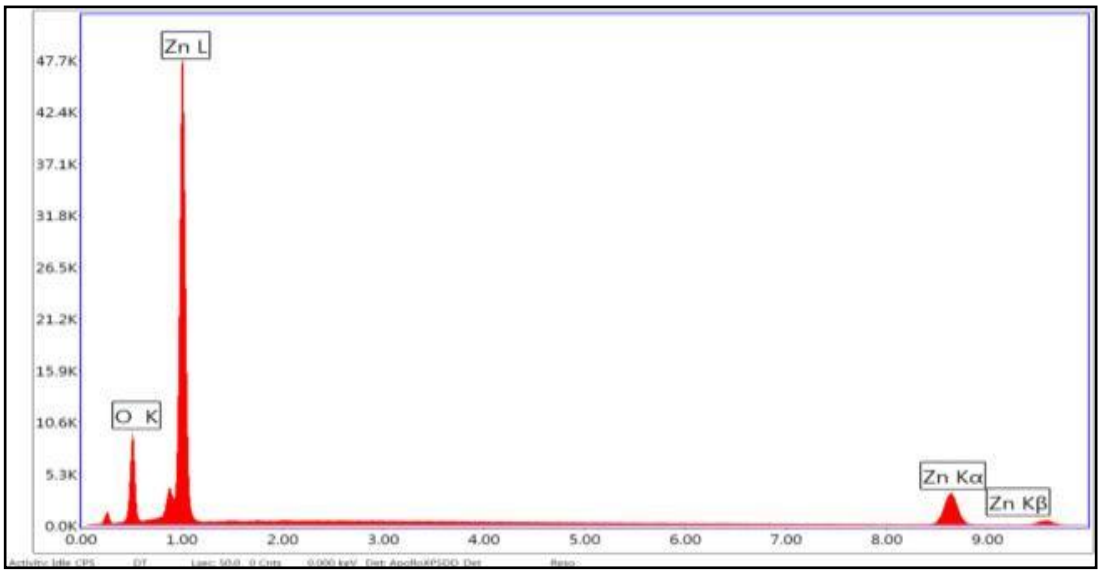
5.1.2. Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi (EDX)

Elde edilen ZnO tetrapodların elementel analizinin yapılması için EDX analizi yapılmış ve aşağıdaki EDX spektrumu elde edilmiştir. Analizin yapılabilmesi için SEM de görülen görüntüden belirli bir bölge seçilerek o bölgedeki nano yapıların EDX analizlerine bakılmıştır. Şekil 5.2 de analiz için seçilen bölge görünmektedir.



Şekil 5.2: EDX ile analiz edilen bölge için genel SEM görüntüsü ve örnek bölge sınırlandırması.

SEM görüntüsünden de görüldüğü gibi elementel analiz ölçeği büyük tutulan bir SEM görüntüsünün ortalama yoğunluğa sahip bir bölgesinden alınmıştır. Aynı zamanda bu ölçümler diğer örneklerde de her bir örnekte 3 er kez olmak üzere tekrarlanmış ve sonuç olarak söz konusu EDX verisi elde edilmiştir.



Şekil 5.3: ZnO tetrapodlar için alına EDX verisi.

EDX analizi bir malzemenin Kα ve K β ışımalarına göre içeriğini verdiğinden güvenilir bir tespit yöntemidir. Elde edilen EDX verisinde Zn ve O atomlarının spektral bilgilerine rastlanmış aynı zamanda özellikle Zn için bu bilgiler Kα ve K β ile de sağlamlaştırılmıştır. Dolayısıyla sonuç olarak oluşan yapıların içinde O ve Zn bulunduğu tespit edilmiştir. Aşağıdaki oran grafiğinde ise bu yapılarda yüzde kaç oranında bulunduğu okumak mümkündür. Tablo 5.1 ‘de EDX analizinden elde edilen içerik tablosu görünmektedir.

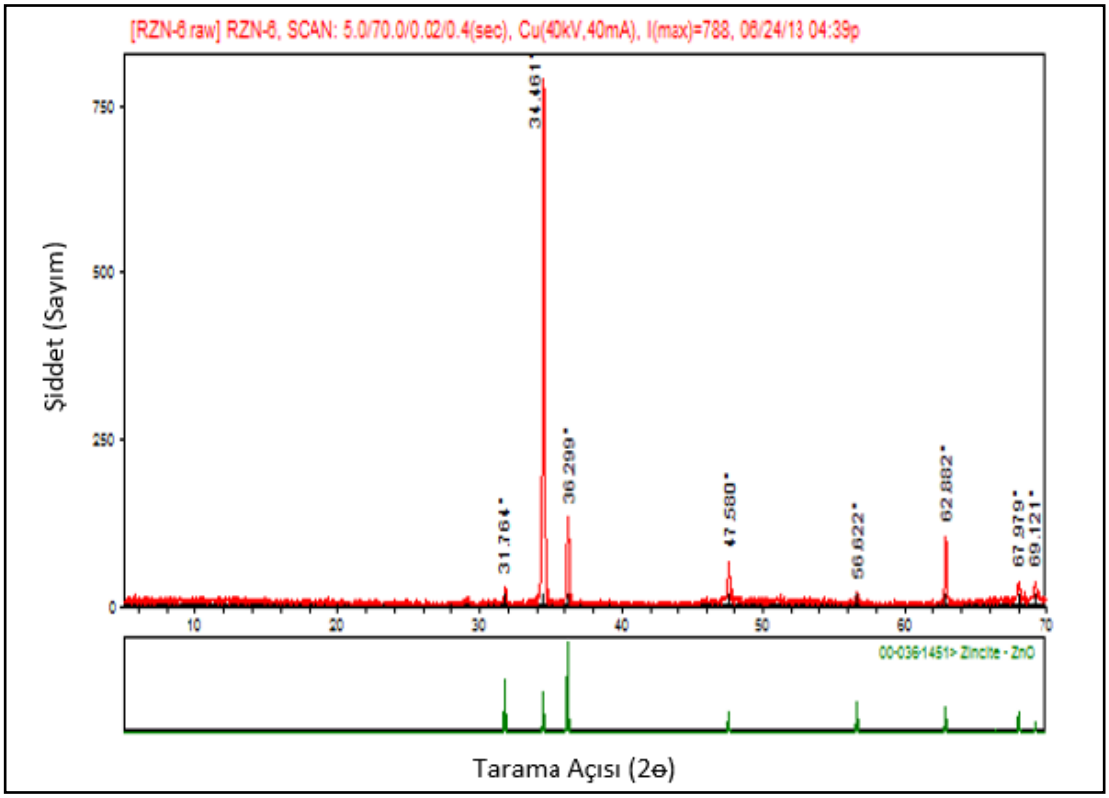
5.1.3. X Işınları Difraksyonu (XRD)

Elde edilen ZnO tetrapodların yapısal analizinin yapılması için XRD analizi yapılmış ve aşağıdaki XRD spektrumu elde edilmiştir.

Spektrumda görünen tüm tepe noktaları sert çıkışlı ve yüksektir. Bu da bu noktalardan bilgi alınıp alınmadığı ile ilgili herhangi bir şüpheye mahal olmadığını

göstermektedir. Bu bağlamda analizi yapılan tüm yapının (sensörde kullanılan yapıların analizleri yapılmıştır) tam olarak kristalleştiğini göstermektedir.

Spektrumda başka bir kristale ait tepe noktasının bulunmaması ise söz konusu nano yapıların tamamen bir tek cins kristalden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 5.4'te sözkonusu yapıların XRD analizleri görünmektedir.



Şekil 5.4: XRD grafiği.

Şekil 5.4'te elde edilmiş analiz grafiğindeki pik bilgileri literatürdekilerle karşılaştırılmış ve tetrapodların literatürdeki hangi yapıya işaret ettiği tespit edilmiştir. ZnO tetrapodlara ait XRD spektrumundan alınan pikler 31, 764; 34,461; 36,299; 47,580; 56,622; 62,882 ve 67,979; 69,121 dereceli açılara aittir. Bu açılar (001), (002), (101), (102), (110), (103), (200) ve (112) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu açılar hegzagonal yapıya ait ZnO' nun varlığına işaret etmektedirler. Aynı zamanda yapılar vürtzittirler.

5.2. Sensörlerin Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, ZnO terapodların farklı gazlar için gaz algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan ölçüm ve değerlendirmeler bulunmaktadır.

Yapılan gaz algılama ölçümleri, her iki çeşit sensör için de etanol, aseton, kloroform, diklorometan, izopropanol ve azot dioksit için gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin tamamı 200 °C' de ve 1V'luk sabit bir gerilim altında alınmış olunup, gerçek kullanımı daha iyi modellemek amacıyla kuru hava ortamında yapılmıştır. Bu şekilde sanayileştirilme sürecine daha yakın bir çalışma yapılması amaçlanmıştır.

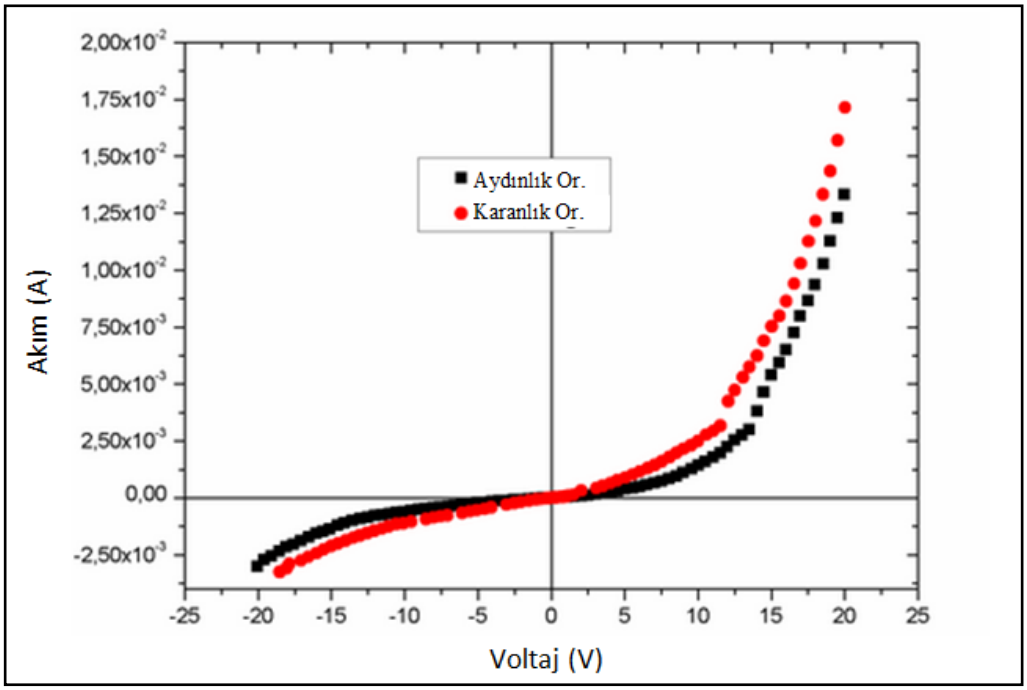
5.2.1. ZnO Tetrapodlarla Üretilen Sensörlerin I-V Karakterizasyonu

I-V karakterizasyonu ölçümleri, transistör, ışık saçan diyotlar (LED), schottky diyotlar, mantıksal kapılar gibi elektronik devre elemanlarının karakterizasyonunda kullanılır. Temel olarak yüksek frekans aralığında kullanılan, düşük gürültü yoğunluklu, düşük voltajlı ya da yüksek akımlı güç elemanlarında, ac- dc çeviricilerde karakterizasyon için oldukça fazla kullanılan bir ölçüm tekniğidir.

Schottky diyot, bilindiği üzere temelde bir metal - yarı iletken diyot türüdür. Temelde schottky diyotların I-V karakteristiği pn diyotlarınkine (pozitif ve negatif taşıyıcıya sahip iki malzemenin eklem yerinden faydalanılarak yapılan diyotlar) oldukça benzerdir ancak akım karaktesitiği biraz farklılık gösterir.

Bu bölümde ZnO tetrapodlar ile yapılmış olan sensörlerin, çalışıp çalışmadığının anlaşılması için ilk basamak olan I-V ölçümleri incelenecektir. Akım gerilim (I-V) ölçümlerinden elde edilmiş verileri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görmek mümkündür. Sensörlerden elektrik akımının beklenilen şekilde geçip geçmediği ve kontak alma işleminin başarılı olup olmadığı bu ölçüm ile anlaşılmaktadır.

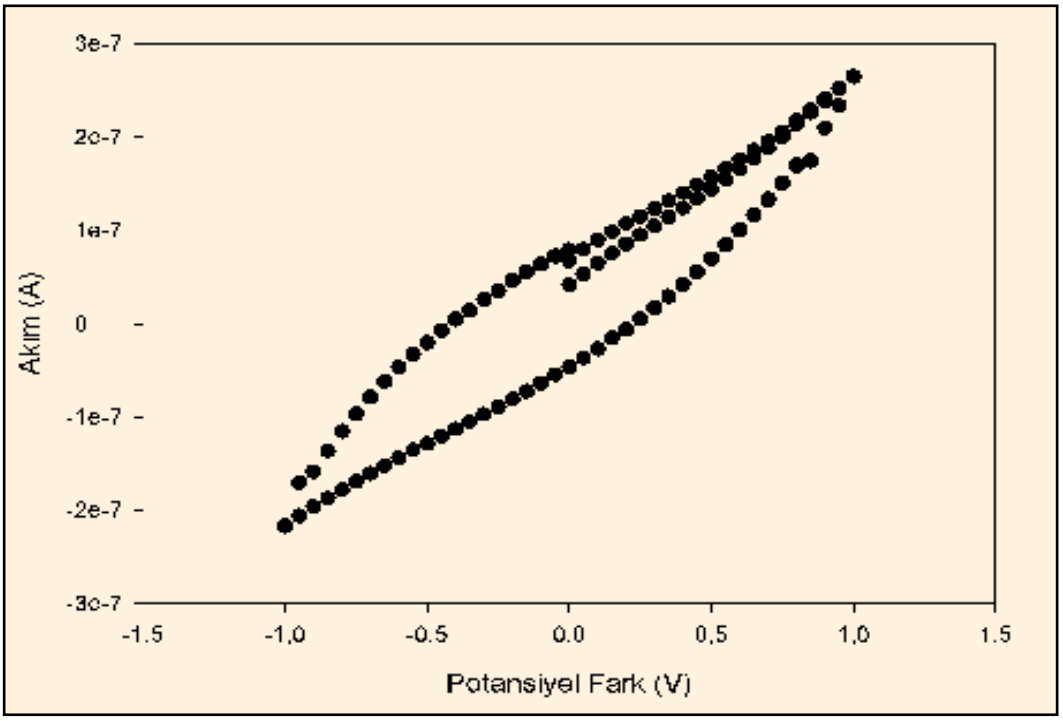
ZnO n tipi bir yarı iletkendir ve altlığın altına çökertilmiş olan altın kontakt ile etkileşim içinde olan bu yarıiletkenin, bir schottky kontakt yapısı oluşturması beklenmektedir. Bu bağlamda teorik hesaplamalara dayanarak, bu ölçümden almayı beklediğimiz veri Şekil 5.5 'teki gibi olmalıdır [77].



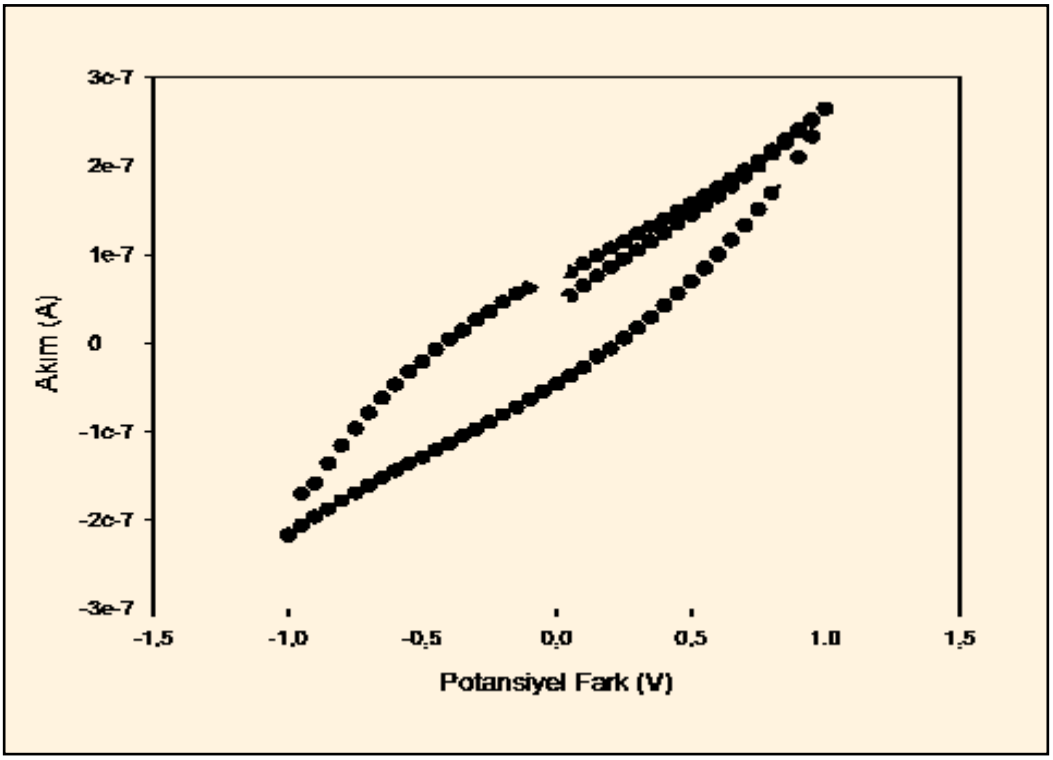
Şekil 5.5: ZnO ve Si için beklenen ideal I-V grafiği.

Şekil 5.6 ve 5.7'de de görüldüğü gibi her iki malzeme için de lehimlenerek kontakları alınan ve -1 +1V aralığındaki sabit akım altında testleri yapılmış olan sensörlerin akım gerilim grafiklerinin lineer olmayan karakteristikte oldukları görülmüştür. Grafiklerde de görüldüğü gibi tetrapodlarla yapılan bu sensörlerde 0 - +1 V aralığında yani ileri besleme durumunda akım değerlerinde artışı görülmektedir. Bu durum, yapının ileri yönlü elektrik akımının geçmesine müsaade ettiği olarak yorumlanmaktadır.

0 -1V aralığında ise akım düşüş göstermiştir. Bu durum ise sensörün geri beslemeye karşılık olarak verdiği cevabı temsil etmektedir. Her iki durumda da eğrinin omik olmayan bir yapı sergilediği ve oldukça simetrik olduğu okunmuş, bu durum transistörlerin sahip olduğu heterojucntion yapıya bağlanmış, ve teorik hesaplamalarla elde edilen ideal grafiğe de yakınlığı tespit edilerek kontakların kendi içlerinde elektriği ilettikleri sonucuna varılmıştır. Simetriyle gelerek ideal grafikten sapmalara sebep olan verilerin, tetrapodların kontakt bölgelerindeki dağılımlarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Verilerin her modelde mükemmel çıkması beklenmediğinden, sensörün kendi karakteristiği de göz önüne alınarak bu tür bir durumun kabul edilebilir olduğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 5.6: 200°C'de etanolle yapılmış sensörden alınmış I-V grafiği.



Şekil 5.7: 200°C'de asetonla yapılmış sensörden alınmış I-V grafiği.

5.2.2. ZnO Tetrapodların Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Tetrapodların gaz algılama özellikleri, 200°C derecede 200 sccm gaz akısı altında, kuru hava ortamında ve 1V' luk sabit gerilim altında daha önceden tanıtılmış olan sistemde ölçümlendirilmiştir.

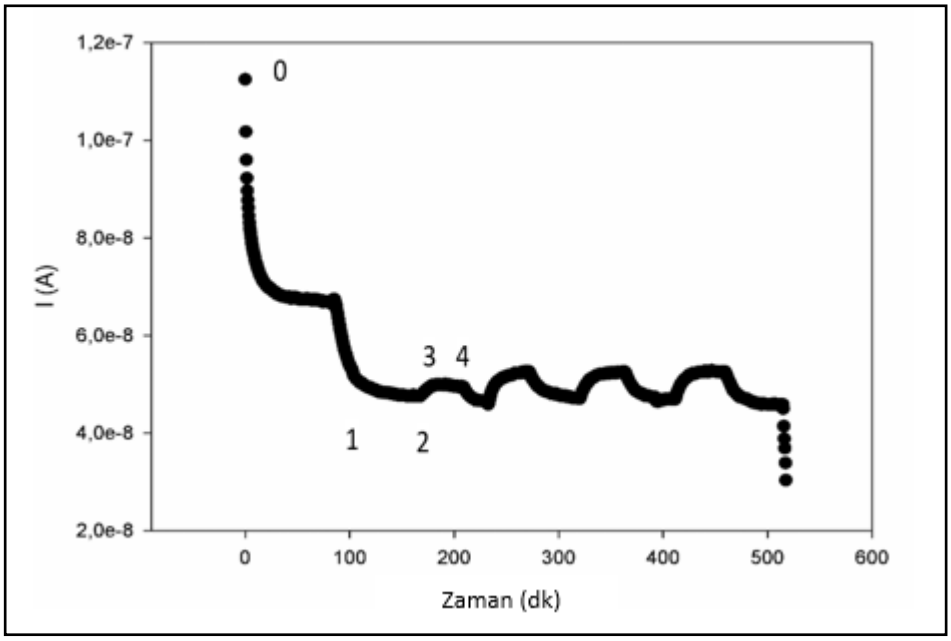
Çalışma kapsamında öncelikli olarak sensörlerin sadece gaz algılamalarının tespiti yapıldığı için, sıcaklığın da hassasiyeti arttıran bir etken olduğunu göz önünde bulundurarak, öncelikle yalnızca algı mekanizmasının ölçümünü gerçekleştirmek için, sensörü maksimum hassasiyete çıkaracak ortam şartlarının oluşturulması sağlandı. Bu bağlamda sensörlerin dayanabilecekleri maksimum sıcaklık olan 200°C, ölçüm sıcaklığı olarak alınarak ölçümler gerçekleştirildi.

200 sccm gaz akışı, 50 sccm test gazı ve 150 sccm kuru hava olacak şekilde bilgisayar destekli gaz akış ünitesinde karıştırılarak gaz algılama deneyleri gerçekleştirildi. Deneyler esnasında 1V luk sabit gerilim uygulanan sensörü içinde geçen akıma göre direncindeki değişimi gözlendi.

Sensör yıkamaları 200°C'deki, 200 sccm kuru hava ile gerçekleştirildi. Tüm veriler gaz akış kontrol ünitesinin ara yüzü olan program vasıtasıyla depolanarak grafiğe aktarıldı.

5.2.2.1. ZnO Tetrapodların Etanol Buharını Algısı

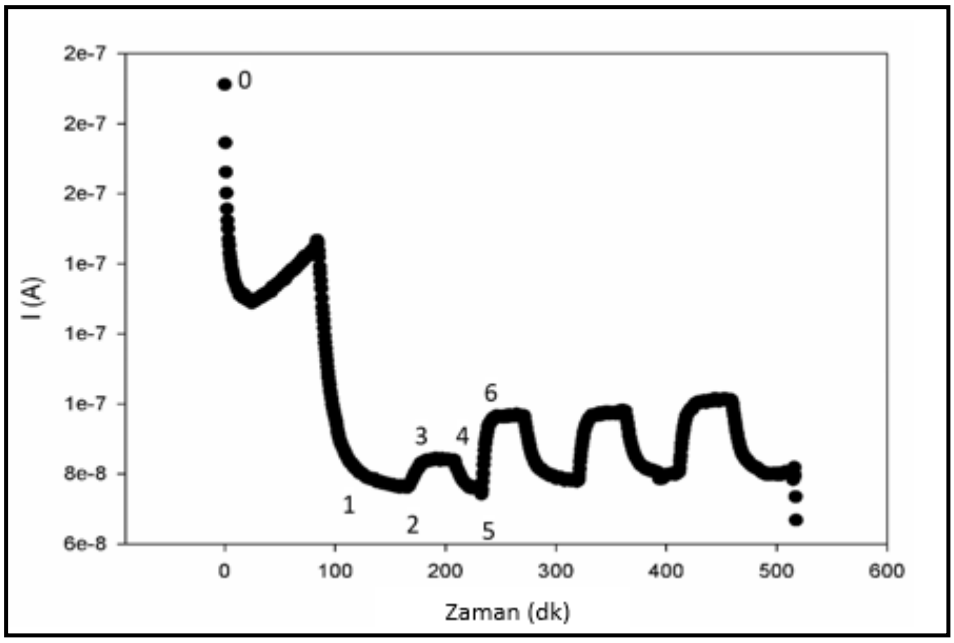
ZnO tetrapodların etanol buharını algılaması, 200°C de 1V'luk sabit gerilim altında gerçekleştirilen bir deney sonucunda gözlemlenmiştir. Hem asetonla hem de etanol ile yapılan sensörlerin etanol buharını rahatça duydukları gözlenmiştir. Şekil 5.8'de etanol kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 5.9'da da aseton kullanılarak elde edilmiş dirence dayalı (Resistif) sensörlerin etanol buharını algısı deneyi esnasındaki dirençler değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.8: Etanol ile yapılmış bir sensörün etanol buharını algılaması.

Şekilde 5.8 ‘de görünen grafiğe göre, öncelikle sisteme konulan etanol ile üretilmiş sensör, 200ºC de kuru hava ile yıkama işlemine tabi tutularak üzerinde daha önceden adsorblanmış olan moleküllerden arındırıldı. Tam olarak arındığının anlaşılması direnç takibi ile oldu ve doyuma ulaştığı zaman tam arındırılmış olan sensöre etanol buharı verilerek tepkisi ölçüldü

Grafikte de görüldüğü gibi yapılan yıkamadan sonra sisteme verilmiş olan etanol buharı, parçacıkların yüzeyinde adsorblanarak, direnç artışına sebep olmuş ve bu da grafikte görülen akım değerinin düşmesine yol açmıştır. Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörün yeniden ilk değerlerine yakın bir dirençte görülmesi sağlandı. Kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman, yine akım değerinin eski haline gelmiştir. Bu döngünün grafikte de görüldüğü gibi tekrarlanabilir olması sensörün belirli bir oranda geri dönüşlük kriterini sağladığı olarak yorumlanmıştır.



Şekil 5.9: Aseton ile yapılmış bir sensörün etanol buharını algılaması.

Aseton ile üretilen sensör de şekil 5.9 'da görüldüğü gibi, aynı şekilde sisteme konulduktan sonra 200°C de kuru hava ile yıkama işlemine tabi tutularak, üzerinde daha önceden adsorblanmış olan moleküllerden arındırılmıştır. Tam olarak arındığının anlaşılması direnç takibi ile olmuş ve doyuma ulaştığı zaman tam arındırılmış olan sensöre gaz (etanol buharı) verilerek tepkisi ölçülmüştür (100. Sn. ler).

Grafikte de görüldüğü gibi yapılan yıkamadan sonra sisteme verilmiş olan etanol buharı, parçacıkların yüzeyinde adsorblanarak, direnç artışına sebep olmuş ve bu da grafikte görülen akım değerinin düşmesine yol açmıştır (90-1600 sn.'ler arası). Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörün yeniden ilk değerlerine yakın bir dirençte görülmesi sağlanmıştır. Bu döngünün mükerrer defalar görülmesi aseton ile ilgili olarak sensörün geri dönüşlülük özelliği taşıdığı ile ilgili kanıya varılmasına yol açmıştır.

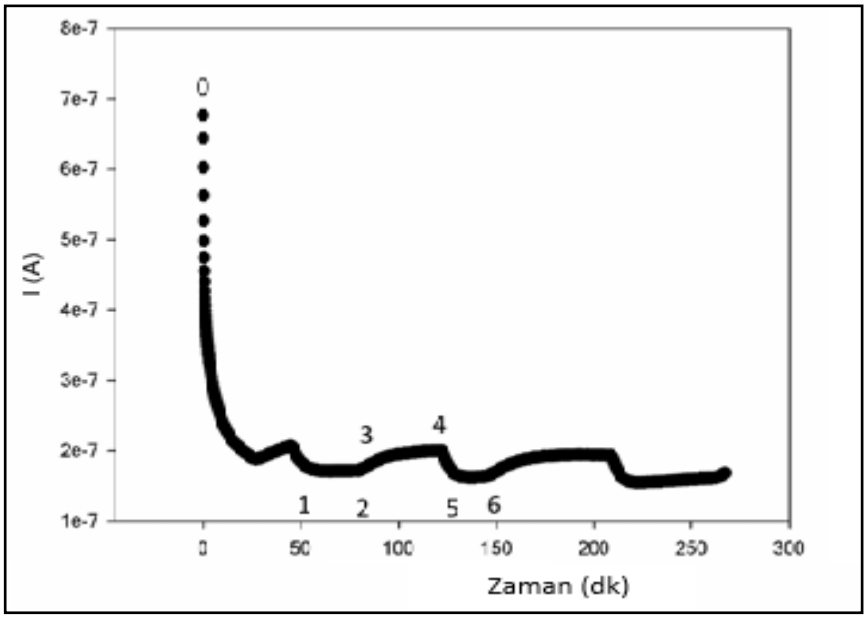
Hem etanol hem de aseton ile yapılan sensörlerde sisteme giren etanol buharı ile birlikte sensörlerin benzer tepkileri verdiği gözlenmiş ve iki cins sensörde de geri dönüşlülük gözlemlenmiştir. Bu şekilde her iki cins sensörün de etanol buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır.

İki sensörden aseton ile yapılmış olanının etanol buharını daha iyi şekilde algılamasının sebebi etanol ile dolu olmayan nano parçacık yüzeylerinin etanolü daha iyi algılaması olarak yorumlanmıştır. Durumun daha yüksek kurutma sıcaklıkları ile aşılması amaçlanmış sistemsel kısıtlardan dolayı bu kısımda çalışma yürütülememiştir.

Sonuç olarak, ZnO tetrapodlarla yapılan gerek aseton gerekse etanol kullanılarak üretilmiş sensörler, 200°C sıcaklıkta kuru hava ortamında sisteme gönderilen etanol buharını algılamıştır ve uygulanan gazın da değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir.

5.2.2.2. ZnO Tetrapodların Aseton Buharını Algısı

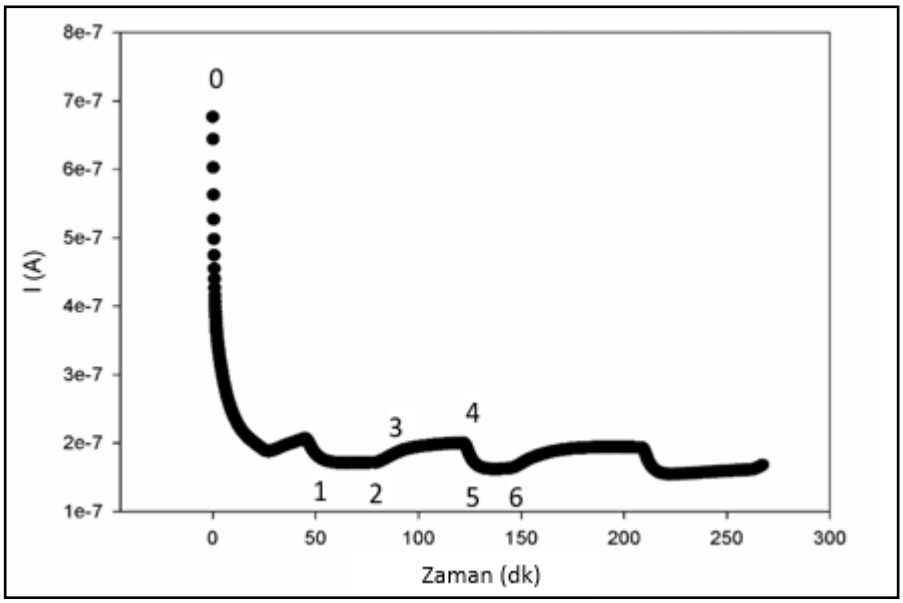
ZnO tetrapodlarla üretilmiş sensörlerin aseton buharını algılaması, 200 °C de 1V'luk sabit gerilim altında gerçekleştirilen bir deney sonucunda gözlemlendi. Hem asetonla hem de etanol ile yapılan sensörlerin aseton buharını rahatça duydukları yapılan ölçümler ışığında öğrenildi. Sensörlerin zamana göre aseton buharını algılama özelliklerini gösteren grafikler Şekil 5.10 ve Şekil 5. 11 'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.10: Etanol ile yapılan sensörün aseton buharını algılaması.

Şekil 5.10 ‘da görüldüğü gibi öncelikle sisteme konulan etanol ile üretilmiş sensör 200ºC de kuru hava ile yıkama işlemine tâbî tutularak üzerinde daha önceden adsorblanmış olan moleküllerden arındırıldı. Tam olarak arındığının anlaşılması direnç takibi ile oldu ve doyuma ulaştığı zaman tam arındırılmış olan sensöre aseton buharı verilerek cevabı grafiğe Şekil 5.10 ‘daki gibi aktarıldı.

Şekil 5.10 ve Şekil 5.11‘den de okunabileceği gibi yapılan yıkamadan sonra sisteme verilmiş olan aseton buharı, parçacıkların yüzeyinde adsorblanarak, direnç artışına sebep olduğu ve bu da grafikte görülen akım değerinin düşmesine yol açtığı gözlemlendi (48. Sn den sonra). Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörün yeniden ilk değerlerine yakın bir dirençte görülmesi sağlanmıştır (130. Sn. lerde). Bu çevrimin her iki sensörde de tekrar ettiğinin gözlemlenmesi, sensörlerin geri dönüşlülük kriterini (reversiblility) sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 5.11: Asetonla yapılan sensörün aseton algılaması.

Hem etanol hem de aseton ile yapılan sensörlerde sisteme giren aseton buharı ile birlikte sensörlerin benzer tepkileri verdiği gözlenmiş ve yıkama aşamasında da iki cins sensörde de geri dönüşlük gözlemlenmiştir. Bu şekilde her iki cins sensörün de aseton buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır.

İki sensörden etanol ile yapılmış olanının aseton buharını daha iyi şekilde algılaması aseton ile dolu olmayan nano parçacık yüzeylerinin algılarının daha iyi

olması olarak yorumlanmıştır. Durum daha uzun kurutma süreleri ve daha yüksek kurutma sıcaklığı ile tamamlanırsa, düzelme beklenmektedir. Yine aynı şekilde iki sensörden etanol ile yapılmış olanın aseton buharını hemen hemen aynı miktarda algılamasının ve bir önce etanol ile olan olgunun burada tam olarak gerçekleşmemesinin sebebi asetonun daha uçucu olması şeklinde yorumlanmıştır. Bu durum da asetonlu sensörün daha uzun kurutma süreleri ve daha yüksek kurutma sıcaklığı ile tamamlanırsa, düzelme beklenmektedir.

ZnO tetrapodlarla yapılan gerek asetonlu gerek ise etanol kullanılarak üretilmiş sensörler, 200°C sıcaklıkta kuru hava ortamında aseton buharını algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Yapılan ölçümlerde ZnO tetrapodlar, aseton buharı sisteme girdiği andan itibaren akım değerinde bir düşüş göstermiş ve sensöre kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman geri dönüşlülük göstererek (reversibility) yine akım değerinin eski haline geldiği ya da yaklaştığı görülmüştür. Bu şekilde her iki cins sensörün de aseton buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır.

5.2.2.3. ZnO Tetrapodların Kloroform Buharını Algısı

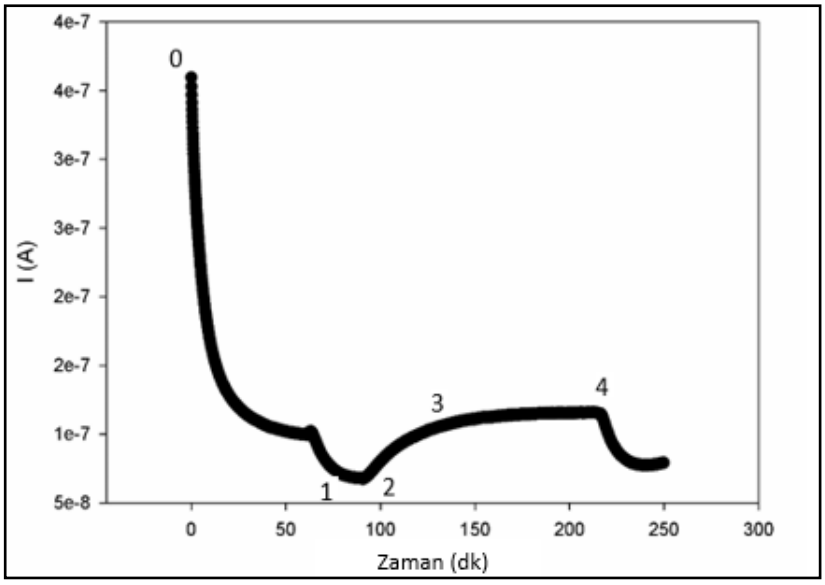
ZnO tetrapodların kloroform buharını algılaması da diğer ölçümler gibi karşılaştırmanın objektif olabilmesi için, 200°C de 1V'luk sabit gerilim altında gerçekleştirilen bir deney sonucunda gözlemlendi. Hem asetonla hem de etanol ile yapılan sensörlerin kloroform buharını duydukları tespit edildi. Sensörlerin zamana göre kloroform buharını algılama özelliklerini gösteren veriler Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de görüldüğü gibidir.

Öncelikle sisteme konulan sensör 200°C de kuru hava ile yıkama işlemine tabi tutularak üzerinde daha önceden adsorblanmış olan moleküllerden arındırıldı. Sensörün arındığının anlaşılması direnç takibi ile oldu ve doyuma ulaştığı zaman tam arındırılmış olduğu anlaşılan sensöre kloroform buharı verilerek tepkisi ölçüldü.

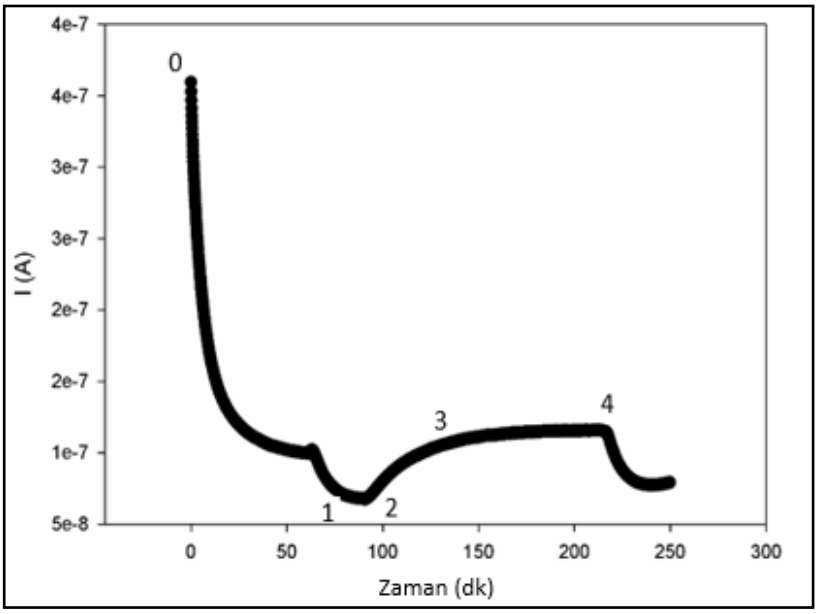
Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de de görüldüğü gibi yapılan yıkamadan sonra sisteme verilmiş olan kloroform buharı, parçacıkların yüzeyinde adsorblanarak, direnç artışına sebep olmuş ve bu da grafikte görülen akım değerinin düşmesine yol açmıştır. Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörün yeniden ilk değerlerine

yakın bir dirençte görülmesi sağlanmıştır. Kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman, yine akım değerinin eski haline yaklaşması sensörün geri dönüşlülük kriterini (reversiblility) kısmi olarak sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Hem etanol hem de aseton ile yapılan sensörlerde sisteme giren kloroform buharı ile birlikte sensörlerin benzer tepkileri verdiği gözlenmiş ve yıkama aşamasında da iki cins sensörde de geri dönüşlülük gözlemlenmiştir. Bu şekilde her iki cins sensörün de klorofom buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.12: Etanol ile yapılan sensörün kloroform algılaması.

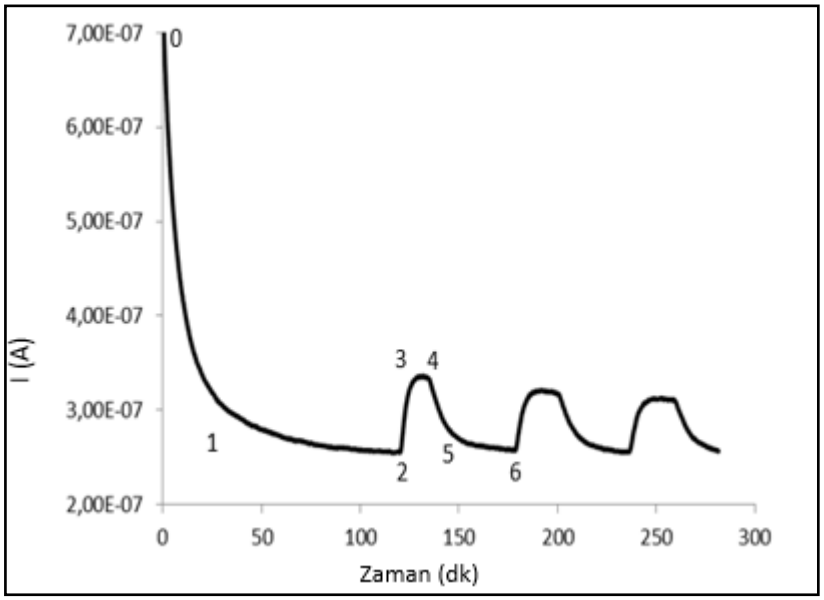


Şekil 5.13: Asetonla yapılan sensörün kloroform algılaması.

ZnO tetrapodlarla yapılan gerek asetonlu gerek ise etanol kullanılarak üretilmiş sensörlerin, 200°C sıcaklıkta, kuru hava ortamında kloroform buharını algıladıkları gözlenmiştir ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Yapılan ölçümlerde ZnO tetrapodlar, kloroform buharı sisteme girdiği andan itibaren akım değerinde bir düşüş göstermiş ve sensöre kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman geri dönüşlülük göstererek yine akım değerinin eski haline geldiği ya da yaklaştığı görülmüştür. Bu şekilde her iki cins sensörün de kloroform buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır. Ancak geri dönüş sürelerinin uzunluğu sensörlerin farklı şartlarda var olmaları ya da tasarlanmaları gerektiği şeklinde yorumlanmıştır.

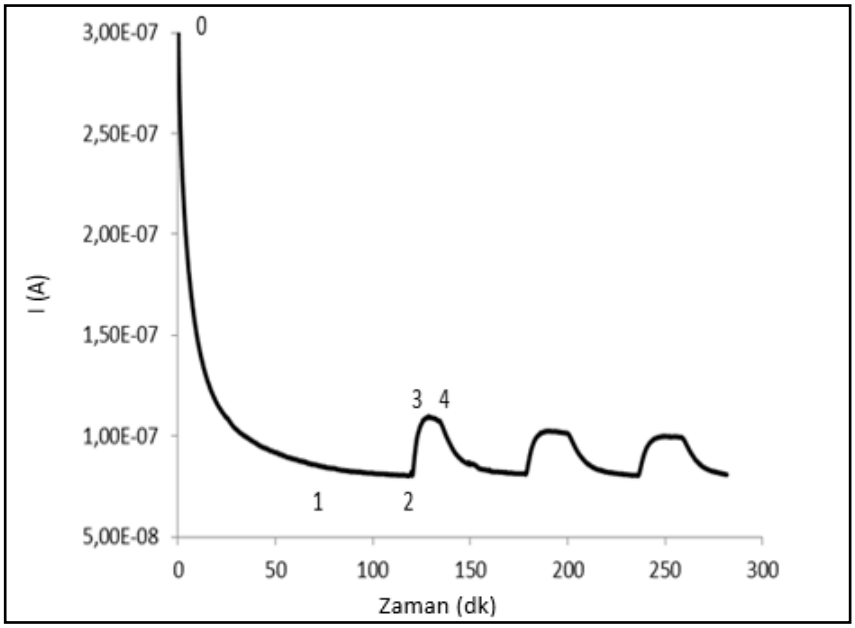
5.2.2.4. ZnO Tetrapodların Metanol Buharını Algısı

ZnO tetrapodların metanol buharını algılaması, 200°C de 1V'luk sabit gerilim altında gerçekleştirilen bir deney sonucunda gözlemlendi. Hem asetonla hem de etanol ile yapılan sensörler metanol buharını rahatça duydular. Sensörlerin zamana göre metanol buharını algılama özelliklerini gösteren veriler Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.14: Etanol ile yapılan sensörün metanol algılaması.

Öncelikle gerek Şekil 5.14 ‘te gerek se Şekil 5.15‘te görüleceği gibi, sisteme konulan her iki cins sensör de, 200°C kuru hava ile yıkama işlemine tabi tutularak üzerinde daha önceden adsorblanmış olan moleküllerden arındırıldı. Sensörlerin arındığının anlaşılması direnç takibi ile oldu ve sensörler doyuma ulaştığı zaman tam olarak arındırılmış olduğu anlaşılan sensör hücresine metanol buharı verilerek, malzemelerin metanol buharına veridkleri tepkileri ölçüldü.



Şekil 5.15: Aseton ile yapılan sensörün metanol algılaması.

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15 ’de de de görüldüğü gibi yapılan yıkamadan sonraki t anında sisteme verilmiş olan metanol buharı, parçacıkların yüzeyinde adsorblanarak, direnç artışına sebep olmuş ve bu da grafikte görülen akım değerinin düşmesine yol açmıştır. Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörlerin yeniden ilk değerlerine yakın bir dirençte görülmesi sağlanmıştır.

Kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman, yine akım değerinin eski haline yaklaşması ve bu çevrimin birçok defa gözlenmesi sensörlerden her ikisinin de geri dönüşlülük kriterini sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

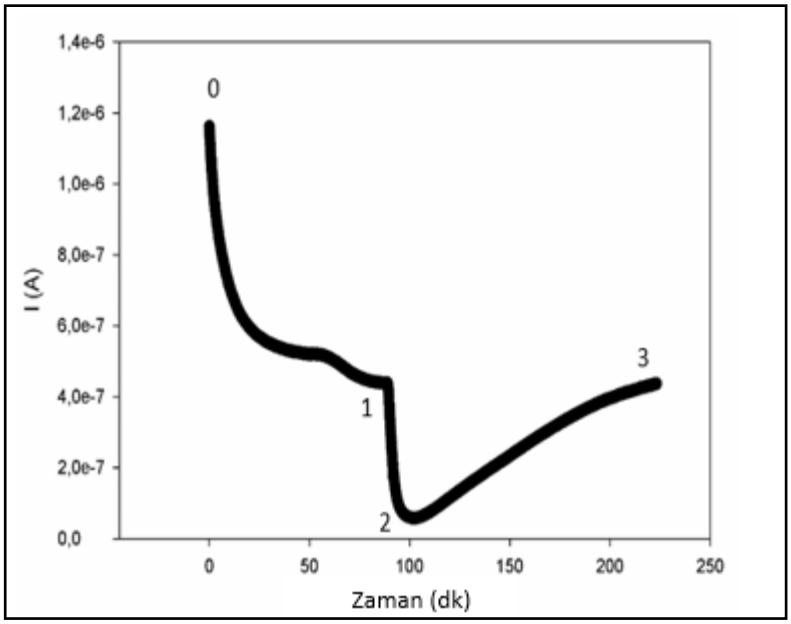
Hem etanol hem de aseton ile yapılan sensörlerde sisteme giren metanol buharı ile birlikte sensörlerin verdikleri tepkilerin birbirlerinden belirgin farklar taşımadığı gözlenmiş ve yıkama aşamasında da iki cins sensörde de geri dönüşlülük

gözlemlenmiştir. Bu şekilde her iki cins sensörün de metanol buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır.

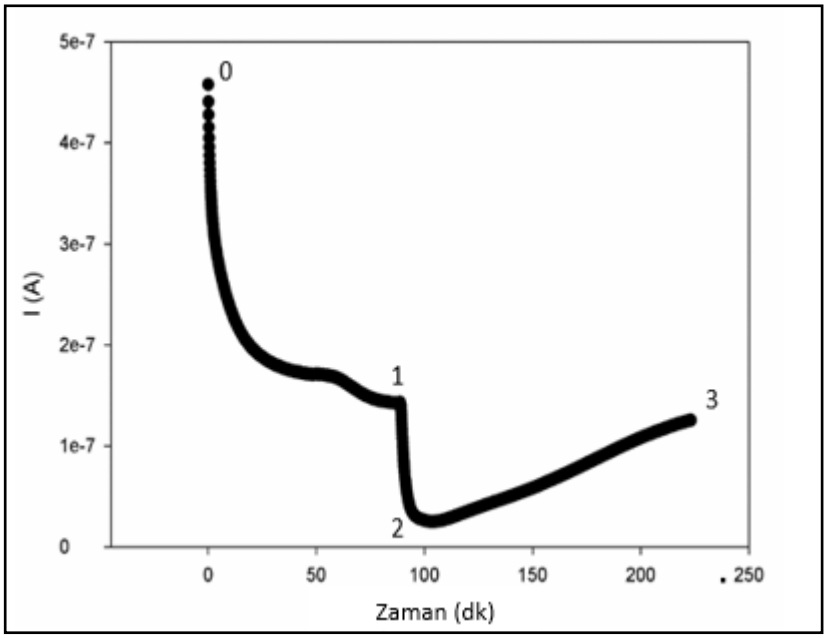
5.2.2.5. ZnO Tetrapodların İzopropanol Buharını Algısı

ZnO tetrapodların izopropanol buharını algılaması, 200 °C de 1V'luk sabit gerilim altında gerçekleştirilen bir deney sonucunda gözlemlendi. Hem asetonla hem de etanol ile yapılan sensörler izopropanol buharını rahatça duydular. Sensörlerin zamana göre izopropanol buharını algılama özelliklerini gösteren veriler Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de görüldüğü gibidir.

Öncelikle sisteme konulan sensör 200°C de kuru hava ile yıkama işlemine tabi tutularak üzerinde daha önceden adsorblanmış olan moleküllerden arındırıldı. Sensörün arındığının anlaşılması önceki gibi direnç takibi ile oldu ve doyuma ulaştığı zaman tam arındırılmış olduğu anlaşılan sensöre izopropanol buharı verilerek tepkisi ölçüldü.



Şekil 5.16: Etanol ile yapılan sensörün izopropanol algılaması.



Şekil 5.17: Aseton ile yapılan sensörün izopropanol algılaması.

Grafikte de görüldüğü gibi yapılan yıkamadan sonra sisteme verilmiş olan izopropanol buharı, parçacıkların yüzeyinde adsorblanarak, direnç artışına sebep olmuş ve bu da Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 'de görülen akım değerinin düşmesine yol açmıştır. Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörün yeniden ilk değerlerine yakın bir dirence yaklaşması sağlanmıştır. Sensörlerden her ikisinde de yıkama esnasında gerekli doyuma uzun süre içinde bile gelemediği şeklinde yorumlanmıştır.

Hem etanol hem de aseton ile yapılan sensörlerde sisteme giren izopropanol buharı ile birlikte sensörlerin benzer tepkileri verdiği gözlenmiş ve yıkama aşamasında da iki cins sensörde de geri dönüşlülük tam olarak meydana gelemediği okunmuştur. Bu şekilde her iki cins sensörün de izopropanol buharını algılamak için uygun olmadıkları anlaşılmıştır.

ZnO tetrapodlar, izopropanol buharı sisteme girdiği andan itibaren akım değerinde bir düşüş göstermiş ancak sensör kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman çok yavaş bir geri dönüşlülük göstermiş (reversiblility); çok uzun süreler sonunda yine akım değerinin eski haline geldiği ya da yaklaştığı görülmüştür.

Sensörlerin izopropanole daha hızlı bir şekilde yanıt vermesini sağlamak için çalışma sıcaklığının yükseltilmesi hem cevap zamanını hem de geri dönüş süresini kısaltabilecektir. Ancak bunun olabilmesi için yüksek daha yüksek sıcaklıklara

dayanıklı sensör ölçüm sistemleri gerekmektedir. Bu durumda sensörün piyasadaki kullanımı da kısıtlanacaktır. Bu durum izopropanolün ZnO ile yüzeyde sıkı bir bağlanma yaptığını göstermektedir. Yine de her iki cins sensörün de izopropanol buharını algıladıkları sonucuna varılmıştır. Ancak sensör bu durum için geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tezin temel amacı az çalışılan ve gaz giriş çıkışı açısından farklılıklar sunan bir morfolojinin gaz algılaması açısından incelemesini yapmak ve altyapı kapsamında oluşturulabilecek en hassas, saf ZnO ile yapılmış sensörü oluşturabilmekti.

Belirlenen amaç doğrultusunda CVD yöntemi kullanılarak ZnO nano yapılar; %99.9 saflıktaki Zn tozu kullanılarak, O_2 gazı ile oksitlen tetrapod halinde 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de üretilmişlerdir. Üretim aşamasında Zn tozunun oksitlenmesi için O_2 gazı kullanılmıştır ve bunun haricinde hiçbir başlatıcı ya da ara ürüne yer verilmemiştir. İlk aşama olarak oluşturulan yapıların SEM, EDX, XRD ölçümleri ile karakterizasyonları yapılmış, ikinci aşama olarak; üretilen yapılar, önceden ısıtma ve iletim kanalları termal buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan altlıkların üzerine taşınarak, sensör haline getirilmiştir. Daha sonrasında oluşturulan sensörlerde 200°C de ve kuru hava ortamında, etanol, aseton, kloroform, metanol ve izopropanol algılarına bakılmıştır.

Günümüze dek literatürde yer almış bu tip ZnO nano yapıların gaz algılama özelliklerini inceleyen çalışmalar gerek tek bir ZnO nanorod ile [87] , gerek nano parçacık bazlı kalın filmlerle [88], gerek tetrapodlar ile, gerekse farklı metotlarla da yapılmış birçok farklı morfolojideki nano yapıyla [22] bulunmaktadır. Ancak tezde söz konusu olan morfoloji çok elde edilen ve çalışılan morfoloji olamamaktadır.

Literatürde ZnO nano yapıların gaz algılama özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde elde edilen belirli bir verilerin bu çalışmalarda elde edilen verilerle aynı karakteristiğe sahip olması göz önünde bulundurulmuştur .

Tezde araştırılan konuların tamamı ile ilgili belirli bilgilere ulaşılmıştır, madde madde sıralanacak olursa:

i) CVD yöntemi ile oluşturulan nano yapıların sıcaklıklarıyla birlikte morfolojilerinde de değişikler olduğu, artan sıcaklıkla birlikte oluşan tetrapodların aynı sürelerde morfolojilerinde yarıçap hacim oranlarında ciddi farklar gözlenmiştir.

ii) Çalışmada elde edilen ZnO tetrapodlarla üretilen sensörlerin tamamının I-V ölçümlerinden sensör özelliği gösterebildiği ve gaz ile temas ettiği zaman da algılamayı gerçekleştirdiği ölçümlendirilmiştir.

iii) Hem aseton, hem de etanol ile yapılan sensörlerde, etanol, aseton, kloroform, metanol ve izopropanol ile gaz ölçümleri alınmış ve bu ölçümlerin sonucunda alınan anlamlı veriler ışığında sensörlerin bu gazlara karşı duyarlı oldukları gözlemlenmiştir.

iv) Gerek etanol, gerekse aseton ile yapılan ölçümlerde, farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu durumun sensörün yapım aşamasındaki kurutma süreleri ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Farklılıklar ciddi boyutlarda olmasalar bile söz konusu hassasiyetteki çalışma aralığında göz ardı edilmemesi gereken boyuttadır.

v) Etanol ile üretilen sensörlerde etanol algısı, aseton ile üretilen eşine göre, beklenenin çok altında bir farklılık göstermiştir. Alınan etanol verisinin anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır.

vi) Aseton ile üretilen sensörlerde aseton algısı etanol ile üretilen eşine göre, beklenenin çok altında bir farklılık göstermiştir. Alınan etanol verisinin de yine aynı şekilde anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu bağlamda tez kapsamıda yeni bir teknikle yapılmış olan sensörlerin verileri literatüre göre kabul edilebilir sınırlar içerisinde yer almaktadır. ve literatürde daha önceden yapılan çalışmalarla uyum halindedir. Kullanılan nanoyapıların BET ölçümleri yapılıp, alan/yarıçap performansı olarak daha ileri noktalara götürülür ve performansın geliştirilmesi açısından sensörde kullanılan kontakt alma teknikleri ileri düzede çalışılırsa, ürünler gelecek vaadebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] 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 Appied Physics, 98, 041301.

[2] Lieber, C. M., Wang, Z. L., (2007),” Functional Nanowires”, MRS Bulletin, 32, 99–104

[3] Pearton S.J., Norton,K D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T., (2003), ”Recent progress in processing and properties of ZnO”, Physics Reviews. B 67, 094115. 45.

[4] Auffan M., Decome L., Rose J., Orsiere T., Meo M. D., Briois V., Chaneac C., Olivi L., Berge-lefranc J., Botta A, Wiesner M. R., Bottero J., (2006), “In Vitro Interactions Between DMSA-Coated Maghemite Nanoparticles And Human Fibroblasts:A Physicochemical And Cyto-Genotoxical Study”, Enviromental Science and Technology, 40, 4367–4373.

[5] Franklin N. M., Rogers N. J., Apte S. C., Batley G. E., Gadd G. E., Casey P. E., (2007) “Comparative Toxicity Of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, And Zncl2 To A Freshwater Microalga (Pseudokirchneriella Subcapitata): The Importance Of Particle Solubility”, Enviromental Science and Technology, 41, 8484–8490.

[6] Long T. C., Saleh N., Tilton R. D., Lowry G. V., Veronesi B., (2006), “Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species İn Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications For Nanoparticle Neurotoxicity,”, Enviromental Science and Technology, 40 (14), 4346–4352.

[7] Laura K., Adams L. K., Lyon D. Y., Alvarez P. J. J., (2006), ” Comparative Eco-Toxicity Of Nanoscale Tio2, Sio2, And ZnO Water Suspensions”, Water Research, 40,3527–3532.

[8] Limbach L. K., Li Y., Grass R. N., Brunner T. J., Hintermann M. A., Muller M., Gunther D., Stark W. J., (2005), “Oxide Nanoparticle Uptake İn Human Lung Fibroblasts: Effects Of Particle Size, Agglomeration, And Diffusion At Low Concentrations”, Enviromental Science and Technology, 39 (23), 9370.

[9] Brayner R., Ferrari-Iliou R., Brivois N., Djediat S., Benedetti M. F., Fiévet F., (2006), “Toxicological Impact Studies Based On Escherichia Coli Bacteria İn Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium”, Nano Letters, 6 (4), 866–870.

[10] Nause J., (1999), “ZnO Broadens The Spectrum”, III-Vs Review 12, 28.

[11] Shiloh M., Gutman J., (1971), “Growth Of ZnO Single Crystals By Chemical Vapour Transport”, Journal of Crystal Growth 11,105.

[12] Sekiguchi T., Miyashita S., Obara K., Shishido T., Sakagami N., (2000), ” Hydrothermal Growth Of ZnO Single Crystals And Their Optical Characterization”, Journal of Crystal Growth 214/215, 72.

[13] Sakagami N., Yamashita M., Sekiguchi T., Miyashita S., Obara K., Shishido T, (2001), ”Variation Of Electrical Properties On Growth Sectors Of ZnO Single Crystals”, Journal of Crystal Growth 229, 98.

[14] Li W.-J., Shi. E. W., Zhong W. Z, Yin Z. W., (1999),” Growth Mechanism And Growth Habit Of Oxide Crystals”, Journal of Crystal Growth, 203,186-196.

[15] Zhu L. M., Lin, D., (2011), “Toxicity Of ZnO Nanoparticles For Escherichia Coli: Mechanism And The Influence Of Medium Components.”, Enviromental Science and Technology, 45, 1977−1983.

[16] Chang J.F., Kuo H. H., Chang J. F., Leu I. C., Hon M. H., (2002), ”The Effects Of Thickness And Operation Temperature On ZnO: Al Thin Film CO Gas Sensor”, Sensors and Actuators B: Chemical, 84, 258-264.

[17] Lupan O., Shishiyanu, S., Chow, L., and Shishiyanu, T., (2008), “Nanostructured Zinc Oxide Gas Sensors By Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction Method And Rapid Photothermal Processing.”, Thin Solid Films, 516(10) 3338-3345.

[18] Xu C. X., Sun X. W., Dong Z. L., Yu M. B., (2004), ”Stable Field Emission From Hydrothermally Grown ZnO Nanotubes”, Applied Physics Letters, 85, 87-80.

[19] Ashrafi A., Jagadish C., (2007), “Review Of Zincblende ZnO: Stability Of Metastable ZnO Phases”, Journal of Applied Physics 85, 83-80.

[20] Klingshirn C., (2007), “ZnO: From Basics Towards Applications“, Physica Status Solidi B, Volume 244, Issue 9, pages 3027–3073, September.

[21] Gonzalez-Valls I., Lira-Cantu M., (2009), “Vertically-Aligned Nanostructures Of ZnO For Excitonic Solar Cells: A Review”, Energy Environmental Science, 2, 19-34.

[22] Ashrafia A., Jagadish C., (2007), “Review Of Zincblende ZnO: Stability Of Metastable ZnO Phases”, Journal Of Applied Physics 102, 071101.

[23] Goodsell Alison, “Cellular Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires”, Dartmouth College (2007).

[24] Kogure T., Bando Y., (1998), “Formation Of ZnO Nanocrystallites On Zns Surface By Electron Beam Radiation”, Journal of Electron Microscale, 47(2) 135-141.

[25] Ashrafi A. A. A., Kumano H., Suemune I., Avramescu A., Ueto A., (2000), “ Growth And Characterization Of Hypothetical Zinc-Blende ZnO Films On Gaas(001) Substrates With Zns Buffer Layers”, Applied Physics Letters, 76, 550-554.

[26] Kim S. K., Jeong S. Y, Cho C. R, (2003),” Structural Reconstruction Of Hexagonal To Cubic ZnO Films On Pt/Ti/Sio2/Si Substrate By Annealing”, Applied Physics Letters, 82,562. 74.

[27] U. Rössler, (1969), ”Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors”, Physics Reviews, 184, 733.

[28] Langer D. W. Vesely C. J. (1970),” Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides”, Physical Review B, 48, 80-85.

[29] Ley L., (1974.), “Vacuum Ultraviolet Spectroscopy”, Physical Review B9, 600.

[30] Liu H., Kameoka J., Czaplewski D. A., Craighead H. G., (2004), “Polymeric Nanowire Chemical Sensor”, Nano Letters, 4, 671–675.

[31] McAlpine M. C., Habib A., Wang D., Heath J. R., (2007), “Highly Ordered Nanowire Arrays On Plastic Substrates For Ultrasensitive Flexible Chemical Sensors”, Nature Materials, 6, 379–384.

[32] Huang I., Virji S., Weiller B. H., Kaner R. B., (2003), “Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis And Chemical Sensors”, Journal of the American Chemical Society, 125, 314–315.

[33] Fang Q., Chetwynd D. G., Covington J. A., Toh C. S., Gardner J. W., (2002), “Micro-Gas-Sensor With Conducting Polymers”, Sensors and Actuators B: Chemical, 84, 66–71.

[34] Prasad G., Radhakrishnan T. P., Kumar D. S., Ghanashyam M. K., (2005) “Ammonia Sensing Characteristics Of Thin Film Based On Polyelectrolyte Templated Polyaniline”, Sensors and Actuators B: Chemical, 106, 626–631.

[35] Pang L., Li J., Jiang J., Shen G., Yu R., (2006), “DNA Point Mutation Detection Based On DNA Ligase Reaction And Nano-Au Amplification: A Piezoelectric Approach”, Analytical biochemistry, 358, 99–103.

[36] Xu J., Pan Q., Shun Y., Tian Z., (2000), “Grain Size Control And Gas Sensing Properties Of ZnO Gas Sensor”, Sensors and Actuators B: Chemical Volume 66, 1–3, 277–279.

[37] Comini E., (2006), “Metal Oxide Nano-Crystals For Gas Sensing”, Analytica Chimica Acta, 568, 2, 28–40.

[38] Chandra Sekhar R., Govindaraj A., Rao C. N. R., (2006), “High-Sensitivity Hydrocarbon Sensors Based On Tungsten Oxide Nanowires”, Journal of Materials Chemistry, 16 , 3936 – 3941.

[39] Kolmakov A., Klenov D. O., Lilach Y., Stemmer S., (2005), “Enhanced Gas Sensing By Individual Sno2 Nanowires And Nanobelts Functionalized With Pd Catalyst Particles”, Nano Letters, 5, 667 – 673.

[40] Baik J. M., Kim M. H., Larson C., Yavuz C. T., Stucky G. D., Wodtke A. M., Moskovits M., (2009), “Pd-Sensitized Single Vanadium Oxide Nanowires: Highly Responsive Hydrogen Sensing Based On The Metal−Insulator Transition”, Nano Letters, 9, 3980 – 3984.

[41] Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Li J. P., Lin C. L., (2004), ”Fabrication And Ethanol Sensing Characteristics Of ZnO Nanowire Gas Sensors”, Applied Physics Letters, 84, 3654 – 3656.

[42] Taurino A. M., Forleo A., Francioso V., Siciliano V., Stalder M, Nesper R., (2006), “Synthesis, Electrical Characterization, And Gas Sensing Properties Of Molybdenum Oxide Nanorods”, Applied Physics Letters 88 (15), 2111.

[43] Zhang D., Liu Z, Li C. Tang T., Liu X. Han S., Lei B., Zhou C., (2004), “ Detection of NO2 Down to Ppb Levels Using Individual and Multiple In_2O_3 Nanowire Devices”, Nano Letters, 4, 1919 – 1924.

[44] Rout C. S., Govindaraj A., Rao C. N. R., (2006), ”High-Sensitivity Hydrocarbon Sensors Based On Tungsten Oxide Nanowires”, Journal of Materials Chemistry, 16, 3936 – 3941.

[45] Lupan O., Chai G., Chow L., (2008), “Novel Hydrogen Gas Sensor Based On Single ZnO Nanorod”, Microelectronic Engineering, 85, 2220 – 2225.

[46] Baik J.M., (2009), “Pd-Sensitized Single Vanadium Oxide Nanowires: Highly Responsive Hydrogen Sensing Based on the Metal-insulator Transition”, Nano Letters, 9, 3980 – 3984.

[47] Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H, Weber E., Russo R., Yang P., (2001), “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers”, Science, 292, 1897 – 1899.

[48] Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Li J. P., Lin C. L., (2004), ”Fabrication And Ethanol Sensing Characteristics Of ZnO Nanowire Gas Sensors”, Applied Physics Letters, 84, 3654 – 3656.

[49] Hsueh T. J. Chang ,S.J., Hsun C. L., Rin Y. L., Chen I.C., (2008), “ZnO Nanotube Ethanol Gas Sensors”, Journal of Electrochemical Society, 155, K152-K155.

[50] Liao L., Lu H. B., Li J. C., He H., Wang D. F., Fu D. J., Liu C., (2007) “Size Dependence Of Gas Sensitivity Of ZnO Nanorods”, Journal of Physical Chemistry:C, 111, 1900 – 1903.

[51] Taurino A. M., (2006), “Synthesis, Electrical Characterization, And Gas Sensing Properties Of Molybdenum Oxide Nanorods”, Applied Physics Letters, 88, 15 2111.

[52] Prades J. D., Jimenez-Diaz R., Hernandez-Ramirez F., Barth S., Cirera A., Romano-Rodriguez A., Mathur S., Morante J. R, (2008), ”Ultralow Power Consumption Gas Sensors Baed On Self Heated Individual Nanowires”, Applied Physics Letters, 93, 110-123.

[53] Polleux J., Gurlo A., Barsan N., Weimar U., Antonietti M., Niederberger M., (2006), “Template-Free Synthesis And Assembly Of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanowires And Their Gas-Sensing Properties”, Angewandte Chemie International Edition, 45, 261 – 265.

[54] Liao L., Lu H. B., Li J. C., He H., Wang D. F., Fu D. J., Liu C., (2007) “Size Dependence Of Gas Sensitivity Of ZnO Nanorods,”, Journal of Physical Chemistry:C, 111 , 1900 – 1903.

[55] Comini E., Faglia G., and Sberveglier G., Pan Z.,. Wang Z. L., (2002) “Stable And Highly Sensitive Gas Sensors Based On Semiconducting Oxide Nanobelts”, Applied Physics Letters, 81 , 1869 – 1871.

[56] Shen G., Chen P.C., Ryu K., Zhou C., (2009), “Devices And Chemical Sensing Applications Of Metal Oxide Nanowires”, Journal of Materials Chemistry 19 828–839.

[57] Yang P., Yan R., M. Fardy, (2010),” Semiconductor Nanowire: What’s Next?”, Nano Letters, 10, 1529–1536.

[58] Wolfsteller A., Geyer N., Nguyen-Duc T. K., Das Kanungo P., Zakharov N. D., Reich M., Erfurth W., Blumtritt H., Kalem S., Werner P., Gösele U., (2010), ”Comparison Of The Top-Down And Bottom-Up Approach To Fabricate Nanowirebased Silicon/Germanium Heterostructures”, Thin Solid Films, 518, 2555–2561.

[59] Wang M. C. P., Gates B. D., (2009) ,“Directed Assembly Of Nanowires”, Materials Today, 12, 34–43.

[60] Kim D., Lee K. Y., Gupta M. K., Majumder S., Kim S. W., (2014),“Self-Compensated Insulating ZnO-Based Piezoelectric Nanogenerators”, Advanced Functional Materials, 24, 6949–6955.

[61] Fons, K., Iwata, S., Niki A., Yamada K., Matsubara,J., (1999), “Growth Of High-Quality Epitaxial ZnO Films On A-Al_2O_3 “,Journal of Crystal Growth, 627, 201–202.

[62] Chen Y., Bagnall D.M. , Koh H.J.,. Park K.T, Hiraga K., Zhu Z., Yao T., (1998), ” *Plasma Assisted Molecular* Beam Epitaxy Of ZnO On C-Plane Sapphire: Growth And Characterization”, Journal of Appied Physics, 84, 3912- 3918.

[63] Vispute R. D., Talyansky V., Choopun S., Sharma R. P., and Venkatesan T., He M., Tang X., Halpern J. B., Spencer M. G., Li Y. X., Salamanca-Riba L. G., Iliadis A. A., Jones K. A., (1998), ” Heteroepitaxy Of ZnO On Gan And Its Implications For Fabrication Of Hybrid Optoelectronic Devices”, Applied Physics Letters, 73, 348.

[64] Liu Y. , Goria C.R., Liang S., Emanetoglu N., Lu Y., Shen H, Wraback W., (2000), “Ultraviolet Detectors Based On Epitaxial ZnO Films Grown By MOCVD”, Journal of Electronic Materials, 29, 69.

[65] Lee I., Orilal C., Warren S. C., Kamperman M., DiSalvo F.J. , Wiesner U., (2008), ”Direct Access To Thermally Stable And Highly Crystalline Mesoporous Transition-Metal Oxides With Uniform Pores”, Nature Materials, 7 , 222 – 228.

[66] Bolink H. J., Coronado E., Costa R. D., Ortí E. , Sessolo M. , Graber S., Doyle K., Neuburger M., Housecroft C. E. , Edwin C, (2009), ”Long-Living Light-Emitting Electrochemical Cells–Control Through Supramolecular Interactions”, Advanced Materials ,21, 79 – 82.

[67] Park W.I., Kim D.H., Jung S.W., Yi G.C., (2002), “Metalorganic Vapor-Phase Epitaxial Growth Of Vertically Well-Aligned ZnO Nanorods”, Applied Physics Letters, 80, 4232 – 4234.

[68] Devan R. S., Patil, R. A., Lin, J.-H., Ma, Y.-R., (2012), “One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments In Synthesis, Characterization, And Applications.”, Advanced Functional Materilas, 22, 3326–3370.

[69] Transport phenomena, R. B. Bird, W. E. Stewart,E. N. Lightfoot, (1960), John Wiley and Sons, Inc., New York .

[70] Wanger R. S., Ellis W. C. , (1964), “The Vapor-Liquid-Solid Mechanism Of Crystal Growth And Its Application To Silicon”, Applied Physics Letters, 4 , 89 – 90 .

[71] Wang B, Yang Y., Xu N., Yang G., (2006), “Mechanisms Of Size-Dependent Shape Evolution Of One-Dimensional Nanostructure Growth”, Physical Review B; 74, 235-305.

[72] Yan Y. G., Zhou L. X., Zhang J., Zeng H. B., Zhang Y., Zhang L. D., (2008), ” Vapor-Phase Chemical Synthesis Of Magnesium Oxide Nanowires By DC Arc Discharge”, Journal of Physical Chemistry C, 112 , 10412 – 10417.

[73] Devan R. S., Patil A. R. , Lin J.H. , Ma Y.R., (2012), “One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications”, Advanced Functional Materilas, 22, 3326-3370.

[74] Wang B.B. , Xie J.J., Quanzi Y., Zhao Y. P., (2008), ” Growth Mechanism And Joint Structure Of ZnO Tetrapods”, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 102-105.

[75] Hu J. Q., Bando Y., Golberg D., (2005), “Tetrapod-Branched ZnSe Nanorod Architectures”, Small, 1, 95-99.

[76] Ronning C., Shang N. G., Gerhards I., Hofsäss H., Seibt M., (2005),” Nucleation Mechanism Of The Seed Of Tetrapod ZnO Nanostructures”, Journal of Appied Physics, 98, 304-307.

[77] Bedia F. Z., Bedia A., Kherbouche D, Benyoucef B., (2013), ” Electrical Properties Of ZnO/P-Si Heterojunction For Solar Cell Application”, International Journal of Materials Engineering, 3, 59-65.

[78] Li Y., Yang X.Y., Feng Y., Yuan,Z.Y., B.L. Su, (2012),” One-dimensional metal oxide nanotubes, nanowires, nanoribbons, and nanorods: synthesis, characterizations, properties and applications”, Critical Reviews in Solid State Material Sciences, 37, 1–74.

[79] N. Donato, G. Neri, (2012), “Plasma technologies in the synthesis and treatment of nanostructured metal oxide semiconductors for gas sensing: a short review”, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 4, 211–227.

[80] R.S. Devan, R.A. Patil, J.H. Lin, Y.R. Ma, (2012), “One-dimensional metal–oxide nanostructures: recent developments in synthesis, characterization, and applications”, Advanced Functional Materials, 22, 3326–3370.

[81] Arafat M.M., Dinan B., Akbar S.A., Haseeb A., (2012), “Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal–oxides: a review, Sensors”, 12, 7207– 7258.

[82] M. Tiemann,(2007), “Porous metal oxides as gas sensors”, chemistry – A, Eur., J. 13 8376–8388.

ÖZGEÇMİŞ

F. Rabia Tulun İstanbul'da doğdu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünden 2009 yılında mezun oldu. 2011 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 'nde, Malzeme Bilimi Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2016 yılında mezun oldu.