

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLATİN NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ ALGILAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep BOYRAZ**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Necmettin KILINÇ**

**Şubat/2023**

**T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLATİN NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ ALGILAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep BOYRAZ  
(36193612008)**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Necmettin KILINÇ**

**Şubat/2023**

**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ**

**PLATİN NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ  
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Zeynep BOYRAZ**  
**Yüksek Lisans Tezi**



## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tezimle ilgili çalışmalarda ve deneylerin tüm anlarında destekleri, yönlendirmeleri, önerileri, bilgisi, donanımı ile ilgili yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Necmettin KILINÇ' a,

Tez Çalışmamda ve ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de benden hiçbir koşulda desteklerini esirgemeyen, maddi ve manevi tüm yardımlarını sunan annem Sunay BOYRAZ ve babam Mehmet Ali BOYRAZ, kardeşlerim Hasan BOYRAZ ve Azizcan BOYRAZ' a,

Tezin uygulanması sırasında vermiş oldukları maddi ve manevi yardımlardan dolayı, 121M681 numaralı ‘Nano yapılı Pt Alaşım Tabanlı Rezistif Hidrojen Sensörü’ isimli projesi ile TÜBİTAK' a ve FYL- 2022-2851 numaralı projesi ile İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne

Akademik yaşamımın başlamasında bana bir ağabey ve öğretmen olarak rehberlik eden, tezim sırasında kaybettiğimiz rahmetli hocam Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI' yi rahmetle ve özlemle anarak ve öğrenimim boyunca yardımcı olan İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü hocalarına

Proje süresince benden yardımlarını esirgemeyen hocalarım, Sayın Doç. Dr. Recep ZAN, Sayın Öğr. Gör. Dr. Lütfi Bilal TAŞYÜREK, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Emir TOSUN, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Esme IŞIK, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim IŞIK, Ali ALTUNTEPE, çalışma arkadaşlarım Melike ŞENER ve Hatice ADIGÜZEL' e,

teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Platin Nanotüp Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Zeynep BOYRAZ



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ .....	1
ONUR SÖZÜ .....	2
İÇİNDEKİLER .....	3
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	4
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	5
ÖZET .....	7
ABSTRACT .....	8
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Giriş .....	1
1.2 Literatür Taraması .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>4</b>
2.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler .....	4
2.2 Nano Yapıları Sentezleme Yöntemleri.....	4
2.2.1 Anodizasyon.....	5
2.2.1.1 Anodizasyona etki eden faktörler.....	6
2.2.2 Elektrodepozisyon.....	9
2.2.3 Hidrotermal yöntem .....	11
2.2.4 Sol jel yöntemi .....	14
2.2.4.1 Döndürerek (spin) kaplama tekniği.....	16
2.2.5 Saçırma (sputtering) tekniği.....	18
2.2.5.1 Doğru akım diyot saçırma .....	19
2.2.5.2 Doğru akım triyot saçırma .....	21
2.2.5.3 Manyetik alanda saçırma.....	22
2.3 Hidrojen Gaz Sensörleri .....	24
2.3.1 Hidrojen gaz sensör türleri .....	26
2.3.1.1 Elektrokimyasal hidrojen sensörleri.....	26
2.3.1.2 Katalitik hidrojen sensörleri.....	27
2.3.1.3 Termal iletkenlik sensörleri.....	29
2.3.1.4. Metalik rezistif hidrojen sensörleri .....	29
2.3.1.5 Metal oksit gaz sensörleri.....	30
<b>3. DENEYSEL YÖNTEM .....</b>	<b>33</b>
3.1 ZnO Tabanlı Platin Nanotüp Üretimi .....	33
3.1.1 ZnO nanoçubuk altlık üretimi .....	33
3.1.2 Pt nanotüp üretimi .....	34
3.2 Hidrojen Gaz Sensör Ölçümü.....	34
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>36</b>
4.1 Pt Nanotüp Üretimi.....	36
4.2 Hidrojen Gaz Sensör Ölçümleri .....	42
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>48</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>58</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Pt levha ile anodizasyon işleminin şeması.....	6
Şekil 2.2: Elektrodpozisyon Şeması.....	10
Şekil 2.3: Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar.....	13
Şekil 2.4: Döndürerek kaplama tekniğinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.5: Saçtırma işleminin şematik gösterimi.....	18
Şekil.2.6: Diyot saçtırma sistemi.....	20
Şekil 2.7: Triyot saçtırma işleminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.8: Manyetik saçtırma kaynağının kesit görünüşü.....	23
Şekil 2.9: Manyetik saçtırma.....	23
Şekil 2.10: Manyetik saçtırma kaynakları.....	24
Şekil 2.11: Bir hidrojen sensörünün şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.12: Elektrokimyasal gaz sensörü şeması.....	27
Şekil 2.13: Katalitik sensörün genel şeması.....	28
Şekil 2.14: Katalitik sensörde seramik küreciklerin Wheatstone köprüsü şeklinde bağlanması.....	28
Şekil 2.15: Termal iletkenlik hidrojen sensörü.....	29
Şekil 2.16: Rezistif hidrojen sensörünün şematik gösterimi ve kullanılan algılayıcı malzemeler.....	30
Şekil 2.17: Nanotel tabanlı elektronik burun.....	32
Şekil.3.1: ZnO Nanoçubuk Üretim Aşamaları Şematik Gösterimi.....	34
Şekil 3.2: Pt Tabanlı Hidrojen Gaz Sensörü Açık Sistemi.....	35
Şekil 4.1: ZnO nano çubuklar.....	36
Şekil 4.2: 20 nm Pt ince filmlerin SEM görüntüsü.....	37
Şekil.4.3: 20 nm Pt nanotüpler.....	38
Şekil 4.4: ZnO nano çubukların ve 20 nm Pt kaplanmış ZnO nano çubukların XRD grafiği.....	38
Şekil 4.5: EDX spektrumları.....	39
Şekil 4.6: ZnO nano çubukların FESEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.7: 50 nm Pt nanotüplerin FESEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.8: (a) Cam üzerine kaplı 50 nm Pt ince filmin XRD ölçüm sonucu ve (b) cam üzerine kaplı 5 nm Pt ince filmin EDX ölçümü.....	42
Şekil 4.9: 50 nm boyutundaki Pt nanotüplerin (a) oda sıcaklığındaki direnç-zaman grafiği, (b) 50 °C'deki direnç- zaman grafiği.....	43
Şekil 4.10: Oda sıcaklığında ve 50 °C'de 50 nm boyutundaki Pt nanotüplerin duyarlılık-zaman grafiği.....	44
Şekil 4.11: Pt yüzeyinde H <sub>2</sub> soğurulması/karakteristiği için şematik bir diyagram.....	45
Şekil 4.12: 20 nm boyutundaki Pt nanotüplerin hidrojen konsantrasyonuna karşı.....	46
Şekil 4.13: 20 nm boyutundaki Pt nanotüplerin farklı hidrojen konsantrasyonuna.....	47

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<b>m</b>	: Kütle Transfer Katsayısı
<b>nm</b>	: Nano Metre
<b>mm</b>	: Mili Metre
<b>t</b>	: Zaman
<b>ml</b>	: Mili Litre
<b>µl</b>	: Mikro Litre
<b>w</b>	: Açısal hız
<b>e</b>	: Kütle Transfer Katsayısına Olan Buharlaşma Aralığı
<b>η</b>	: Viskozite
<b>ρ<sub>A</sub><sup>0</sup></b>	: Başlangıç Çözücü Kütlesi
<b>□</b>	: Uçan Çözücü Kütlesi
<b>ρ<sub>A</sub></b>	: Birim Hacim Başına Uçan Çözücü Kütlesi
<b>h(t)</b>	: Film Kalınlığı
<b>h<sub>0</sub></b>	: İlk Kalınlık
<b>rpm</b>	: Revolutions Per Minute (dakikadaki devir sayısı)
<b>R<sub>H</sub></b>	: Hidrojen Gazı Varlığındaki Direnç Değeri
<b>R<sub>0</sub></b>	: Kuru Havadaki Direnç Değeri
<b>ΔR</b>	: Dirençteki Toplam Değişim
<b>KX</b>	: Büyütme Oranı
<b>1D</b>	: Bir Boyutlu
<b>2D</b>	: İki Boyutlu
<b>EUV</b>	: Aşırı (ekstrem ) Ultraviyole
<b>CVD</b>	: Kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition)
<b>CVC</b>	: Kimyasal buhar yoğunlaştırma (chemical vapor condensation)
<b>MBE</b>	: Moleküler ışın epitaksisi (molecular beam epitaxy)
<b>USP</b>	: Ultrasonik Sprey Rioliz Yöntemi
<b>AAO</b>	: Anodik Alüminyum Oksit
<b>XRD</b>	: X-Işını Kırınım yöntemi
<b>EDX</b>	: Enerji Dağılım Spektrometresi
<b>DC</b>	: Doğru Akım (Direct Current)
<b>H</b>	: Hidrojen
<b>Zn</b>	: Çinko
<b>ZnO</b>	: Çinko Oksit
<b>Pd</b>	: Paladyum
<b>Pt</b>	: Platin
<b>Ag</b>	: Gümüş
<b>Hg</b>	: Civa
<b>AgCl</b>	: Gümüş klorür
<b>SnO</b>	: Kalay Oksit
<b>MgO</b>	: Magnezyum Oksit
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: İndiyum (III) Oksit
<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Galyum (III) Oksit
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum Dioksit
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	: Fosforik asit
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	: Etanol
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>	: Hekzakloroplatinik Asit
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub></b>	: HMTA-Heksametilen Tetramin



**$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$**  : Çinkoasetatdihidrat  
 **$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$**  : Çinkoasetatdihidrat  
 **$Zn(NO_3)_2.6H_2O$**  : Çinkonitratheksahidrat



# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## PLATİN NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ZEYNEP BOYRAZ

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı 58+ viii sayfa  
2023

Danışman: Doç. Dr. Necmettin KILINÇ

Platin (Pt), iyi bir korozyon direnci ve katalitik ve elektriksel özellikleri sayesinde kimya, petrokimya, ilaç, elektronik ve otomotiv endüstrileri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca Pt tabanlı malzemeler son zamanlarda biyosensör, kimyasal sensör ve hidrojen gaz sensörü uygulamalarında oldukça ilgi görmektedir. Pahalı bir metal olan Pt' nin hızla yükselen fiyatı, teknolojik uygulamalarda kullanımında büyük bir sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle, en son çalışmalar, üstün özelliklere sahip metallere yararlanmak için şekil, kompozisyon ve geometrik konfigürasyonlar açısından tasarlanan nanoyapılı Pt bazlı malzemelerin yapımına odaklanmıştır. Bunlar arasında, dar gözenek boyutlarına ve yüksek derecede düzenli ağlara sahip gözenekli nanoyapılar, çok çeşitli katalitik uygulamalar için özellikle ilgi çekicidir.

Bu çalışmada Pt nanotüpler elde edilerek hidrojen gaz sensörü ölçümleri, XRD, EDX, duyarlılık- zaman ve direnç –zaman ölçümleri incelenmiştir. Bu deney iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada ZnO nanoçubuk kalıplar cam altlıklar üzerine hidrotermal yöntemle oluşturulmuştur. Bu nanoçubuklar üzerine saçırma (sputter) yöntemiyle farklı kalınlıklarda Pt ince film kaplanmıştır. İkinci aşamasında ise oluşturulan ZnO nanoçubuk kalıplar üzerindeki Pt ince filmler, HCl yardımıyla ZnO' dan uzaklaştırılarak Pt nanotüp elde edilmiştir. Elde edilen Pt nanotüplerin elektriksel iletkenliği, kristal yapıları, duyarlılıkları ve hidrojen gaz sensörü ölçümleri yapılmıştır. Aynı zamanda elde edilen Pt nanotüplerin ise SEM ve FESEM görüntüleri alınmıştır.

Elde edilen Pt nanotüplerin yapısal karakterizasyonlarından bölgesel tüpler elde edilmesine rağmen çoğunlukla poroz yapıda olduğu görülmüştür. Üretilen Pt nanotüplerin kristal yapısı (111) yönelimine sahip yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapıdadır. Deneyler sırasında 20 nm ve 50 nm boyutunda olmak üzere farklı boyutlarda kaplamalar yapılmış ve daha ince yapıdaki Pt nanotüplerin hidrojen duyarlılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen Pt nanotüp sensörlerin hidrojen algılama mekanizması yüzey elektronlarının saçılması olgusuyla açıklanabilir. Pt nanotüp sensörün duyarlılığın hidrojen konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar Pt nanotüp sensörlerin hidrojen sızıntı uygulama alanlarında kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Platin, Nanotüp, ZnO, Spin Coater, Hidrotermal, Rezistif Gaz Sensörleri, Hidrojen Sensörleri

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF PLATINUM NANOTUBES PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND GAS DETECTION PROPERTIES

ZEYNEP BOYRAZ

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Physics

58 + viii sayfa

2023

Supervisor: Doç. Dr. Necmettin KILINÇ

Platinum (Pt) has made it widely used in fields such as chemical, petrochemical, pharmaceutical, electronic and automotive industries, thanks to its good corrosion resistance and catalytic and electrical properties. In addition, Pt-based materials have recently attracted a lot of attention in biosensors, chemical sensors and hydrogen gas sensor applications. The rapidly rising price of Pt, an expensive metal, poses a major problem in its use in technological applications. Therefore, the most recent work has focused on the construction of nanostructured Pt-based materials designed in terms of shape, composition and geometric configurations to take advantage of metals with superior properties. Among them, porous nanostructures with narrow pore sizes and highly ordered networks are of particular interest for a wide variety of catalytic applications.

In this study, hydrogen gas sensor measurements, XRD, EDX, sensitivity-time and resistance-time measurements were investigated by obtaining Pt nanotubes. This experiment consists of two stages. In the first stage, ZnO nanorod molds were formed on glass substrates by hydrothermal method. Pt thin film of different thicknesses was coated on these nanorods by sputtering method. In the second step, Pt thin films on the formed ZnO nanorod molds were removed from ZnO with the help of HCl and Pt nanotubes were obtained. The electrical conductivity, crystal structures, sensitivities and hydrogen gas sensor measurements of the obtained Pt nanotubes were made. At the same time, SEM and FESEM images of the obtained Pt nanotubes were taken.

Although regional tubes were obtained from the structural characterizations of the obtained Pt nanotubes, it was observed that they were mostly in porous structure. The crystal structure of the produced Pt nanotubes is face-centered cubic (FCC) crystal structure with (111) orientation. During the experiments, coatings of different sizes, 20 nm and 50 nm, were made and it was observed that the hydrogen sensitivity of thinner Pt nanotubes was higher. The hydrogen detection mechanism of the produced Pt nanotube sensors can be explained by the phenomenon of scattering of surface electrons. It has been observed that the sensitivity of the Pt nanotube sensor increases as the hydrogen concentration increases. These results showed that Pt nanotube sensors can be used in hydrogen leakage application areas.

**Keywords:** Platinum, Nanotube, ZnO, Spin Coater, Hydrothermal, Resistive Gas Sensors, Hydrogen Sensors

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Giriş

Hidrojen, uçaklarda, roketlerde, otomobillerde, trenlerde yakıt olması ile temiz enerji kaynağı olarak; ham petrolün, plastiklerin rafine edilmesinde kimya endüstrilerinde; sıvı ve katı yağların hidrojenasyonu ile gıda endüstrisinde; ince film biriktirme ve tavlama atmosferinde işleme gazı olarak kullanılması sebebiyle yarı iletken endüstrisinde faydalanılan bir gaz çeşididir. Fakat hidrojen alt patlama limitinin %4 gibi düşük bir eşikte olması hatta %4-%75 gibi seviye olarak geniş bir aralıkta patlayıcı olması, küçük moleküler hacme sahip ve yüksek difüzyon katsayısına sahip olması nedeniyle hidrojenin tespiti güvenlik bakımından elzem olmuştur. Hidrojen tespiti için hızlı, seçici, düşük konsantrasyonlarda ve oda sıcaklığında da ölçüm yapabilen hidrojen gaz sensörlerini kullanma ihtiyacı doğmuştur. Böylelikle atmosferdeki hidrojen konsantrasyonu ölçülerek güvenli ortam oluşturmaya çalışılır; ayrıca bazı kaçak tespitlerinde, insan sindirim sistemi hastalıklarının tespitinde hidrojen gaz sensörlerinden yararlanır.

## 1.2 Literatür Taraması

Gaz sensörlerinin pek çok teknolojik uygulamada kullanım alanı bulmasından dolayı bu konuda pek çok çalışma yapılmıştır ve hala da çalışmalar artarak devam etmektedir. Genelde; ölçülmek istenen gaz numune (analit), bu bilgileri algılamaya yardımcı olan algılayıcı malzeme ve algılayıcı malzemenin kaplandığı dönüştürücü olmak üzere sensörler üç ana birimden oluşmaktadır. Gaz sensörlerini fiziko-kimyasal algılama mekanizmalarına göre sekiz grupta sınıflandırabiliriz. Bunlar; mekanik, optik, rezistif tabanlı, termal iletkenlik, katalitik, iş fonksiyonu tabanlı, elektrokimyasal, akustik olarak sıralanabilir.

Gaz sensörlerinin çalışmasında sıklıkla tercih edilen bileşik ve materyaller; SnO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> gibi metal oksit bileşikler; ftalosiyaninler, iletken polimerler gibi organik bileşikler, Pd, Pt gibi katalitik malzemelerdir. Bu bileşik ve materyaller, bazı farklı uygulamalarla ince film, nanotel, nanotüp, nano toz yapılarında oluşturularak sensör

değişkenleri ve ölçümleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Metal oksit bazlı gaz sensörlerinin indirgeyici gazlara karşı algılama özellikleri çokça araştırılmış ve ucuz, yüksek sensör cevabı ve basit algılama metodu elde edilmiştir (Comini ve diğ., 2009; Fine ve diğ., 2010; Gardon ve Guilemany 2013). Ancak, hala metal oksit bazlı gaz sensörlerinin yüksek çalışma sıcaklığı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Alternatif olarak, ftalosiyanın ve polimer gibi organik bazlı gaz sensörleri oda sıcaklığında çalışabilmektedirler (Adhikari ve diğ.,2004; Bai ve diğ., 2007). Katalitik malzemelerin kullanıldığı gaz sensörleri pek çok açıdan avantaja sahiptir; fakat dezavantajı ise bu Pd, Pt, Au gibi katalitik malzemelerin pahalı olmasıdır.

Nanoyapıda algılayıcı malzemenin sentezlenmesi veya üretilmesi yüzeyden kaynaklanan özellikleri ve yüzeylerinin hacimlerine oranının çok yüksek olmasından dolayı son derece önemlidir. Bilinen kayıtlarda ilk kez 1991 yılında keşfedilen karbon nanotüplerin bulunuşuyla (Iijima, 1991) birlikte başka kimyasal bileşikler, elementler ve malzemelerin de nanotüpleri oluşturmak için kullanılması ilgili birçok araştırma yapılmış ve bu çalışmalar günümüze kadar süregelmiştir. Metal oksit bileşiklerin, organik bileşiklerin, katalitik malzemelerin ve diğer kimyasal bileşiklerin nano tüp, nano tel, nano poroz, nano toz veya en genel ismiyle nano yapıda elde etmek için pek çok yöntem bulunmaktadır. Son on senedir SnO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> gibi hem metal oksit bileşiklerin hem ftalosiyanınlar, iletken polimerler gibi organik bileşiklerin ve hem de Pt, Pd, Au gibi katalitik malzemelerin nanoyapılarının gaz algılama özellikleri üzerinde yapılan araştırmalar giderek artmaktadır.

Bugüne dek yapılan hidrojen gaz sensörü çalışmalarında genellikle Pd elementi kullanılmasına rağmen hidrojen sensörlerinin seçiciliğini geliştirme çabaları, yeni algılama malzemesi olarak Pt elementine yönelmeye neden olmuştur. Bunun sebebi Pt metalinin periyodik tabloda paladyumdan daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olmasıdır. Ayrıca düşük hidrojen geçişi nedeniyle Pt' nin daha kararlı olduğu saptanmıştır (Scharnagl ve diğ., 2001). Pt, oda sıcaklığı şartlarında dahi kararlı ve tamamen tersine çevrilebilir sinyaller alınmasını sağlar; ayrıca yanıt sürelerinin çok hızlı olduğu görülmüştür (Eisele ve diğ., 2001). Platinin böyle özellikleri olmasına kıyasla Pt tabanlı hidrojen sensörleriyle ilgili çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Yang ve arkadaşları algılama malzemesi olarak Pd ve Pt' yi karşılaştırmıştır. Pt ve Pd nanotellerini elektrodpozisyon yöntemiyle sentezlemiş ve ölçümleri birbiriyle karşılaştırarak tekli Pt nanotelinin Pd nanotelinden daha duyarlı olduğunu görmüşlerdir (Yang ve diğ., 2012). Bir Pt nano tel, hidrojeni aynı boyuttaki bir

Pd nano telden çok daha düşük konsantrasyonlarda tespit edebilmiş; ancak tüm hidrojen gazı konsantrasyonlarında Pt' nin tepki ve geri kazanım süresinin Pd' den daha düşük olduğunu görmüşlerdir. Patel ve arkadaşları, Pt ince filmlerinin yapısı ve hidrojen kaynaklı oluşan kimyasal reaksiyonun ilerlemesini izlemek için elektrolitik iletkenliğinin ölçümü üzerinde çalışmış ve ayrıca sıcaklık ile konsantrasyon değişiminin hidrojen üzerine etkisini gözlemlemişlerdir (Patel ve diğ., 1999). Elde ettikleri veriler ile Pt filmin elektrik direncinin hidrojen varlığında azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Pt'nin hidrojen gazı duyarlılığının sıcaklık arttıkça arttığını tespit etmişlerdir. Abburi ve arkadaşları, nano gözenekli Pt filmlerin üretimini başarmış ve hidrojen sensörleri olarak uygulanmasında çalışmışlardır. Filmin yüzeyi hidrojen gazına maruz kaldığında nano gözenekli bu Pt filminin öz direncinin arttığını gözlemlemişlerdir (Abburri ve diğ., 2012). Aynı zamanda nano gözenekli bu Pt filmler ile hidrojen gazını tespit etmek için oksijene ihtiyaç olmadığını fark etmişlerdir. Hala Pt dirençli hidrojen sensörünün algılama mekanizması tam olarak tüm yönleri ve değişkenleriyle anlaşılammıştır. Patel ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada hidrojene maruz bırakıldığında Pt'nin öz direncinin azaldığını fark etmişlerdir; fakat Abburi ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada hidrojene maruz bırakıldığında Pt'nin öz direncinin arttığını ileri sürmüştür.

## 2. GENEL BİLGİLER

Bu tezin amacı, öncelikli olarak Pt (Platin) nanotüpler oluşturabilmektir. Ayrıntısında ise ZnO nanoçubuk altlık kullanılarak Pt nanotüp üretmek, üretilen Pt nanotüplerin yapısal analizlerini yapmak, kristal dizilimleri görmek, elektriksel ve gaz algılama özelliklerini incelemektir. Bu tez kapsamında Pt nanotüp üreteceğimiz için 1D nano yapı malzemelerin önemi, kullanım alanları ve üretim yöntemlerinden kısaca aşağıda bahsedilecektir. Çalışmamızda en sık kullanılan yöntemler: anodizasyon, elektrodepozisyon, hidrotermal ve kimyasal buhar biriktirme (CVD)' dir.

### 2.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler

Nanoteknoloji;  $10^{-9}$  m ölçeğinde bir boyutta, sistemlerin ya da malzemelerin; oluşturulması ve üretilmesi, hangi özellikleri gösterdiğinin tespit edilmesi ve bunların uygulamasını şekil ve boyut kontrolü ile yapan ve gelişmekte olan bir teknoloji türüdür. Çünkü nanoteknoloji yalnız bu nano boyuttaki maddelerle ilgilenmekle kalmaz aynı zamanda bu madde ya da malzemelerin bileşim ve boyutlarının da değiştirilebildiği çağdaş uygulamaların ve işlevsel madde ve malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi ile ilgili çalışma olanağı sunar (Stupp ve diğ., 2001, Hung, 2007). Nanoteknoloji malzeme bilimi, kimya, mühendislik, fizik, elektronik, matematik gibi pek çok bilimin ortak çalışmasına ihtiyaç duyan disiplinler arası bir bilimdir. Nanoyapılar; nanoteller, nanotüpler, nano kristaller, nanopartiküller, nano çubuklar ve nano ince filmler gibi birçok farklı sınıfa ayrılabilirler. Boyut küçüklüğü sebebiyle nano boyutta olan malzemelerin yapısal, mekanik, manyetik, fotonik, elektronik özellikleri daha üstün hale gelmektedir.

### 2.2 Nano Yapıları Sentezleme Yöntemleri

Ulaşmak istenen nanomalzemenin boyut, şekil ve kullanım alanına göre ve üretimde kullanılan bileşimlere uygun yöntemlerin farklılığı ile değişen birçok üretim yöntemi vardır. Nano malzemeler ya da nano yapılar üretilirken en genel haliyle aşağıdan-yukarıya

ve yukardan-aşağıya üretim olan yaklaşımlar kullanılır (Yazıcı ve diğ., 2009, Menceloğlu ve diğ., 2008; Luther ve diğ., 2004; Jon ve diğ., 2006)

Yukarıdan-aşağıya yöntemleri benimseyen yaklaşımlar; makineler, asitler gibi makro boyuttaki malzemelerin deneysel yöntemler kullanılarak nano yapıların üretimi ve dönüştürülmesi ya da imal edilmesi uygulamalarıdır.

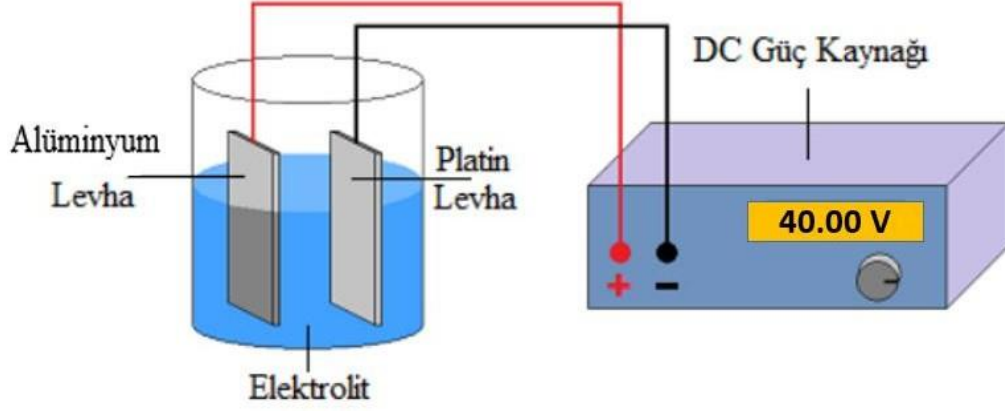
Aşağıdan yukarı yöntemler, lazer ablasyonu, alev sentezi, yanma, yaş kimyasal sentez, kimyasal buhar biriktirme, asal gaz yoğunlaştırma, elektro kaplama, sol-jel, ultrasonik sprey piroliz yöntemi (USP), atom tabaka çökmesi olarak sıralanabilir. Yukarıdan aşağıya yöntemler ise dağlama, gaz anatomisi, mekanik aşındırma, yüksek enerji, dönen soğuk yüzeyde katılaştırma, litografî, aşırı ultraviyole (EUV), ısı (termik) yöntem, yumuşak litografi (desenleme), elektro aşındırma şeklinde sıralanabilir.

Bu yöntemler içerisinde Pt nanotüp oluştururken en çok kullanılan yöntemler; anodizasyon, elektrodepozisyon, hidrotermal ve kimyasal buhar biriktirme (CVD)' dir.

### **2.2.1 Anodizasyon**

Anodizasyon uygulaması elektrokimya kurallarıyla ilişkilidir. Anot elektrolit bir çözelti içerisine konulur ve akım bu çözelti içinden geçerken oluşan iyonlaşmadan dolayı anyonlar anoda doğru çekilirler. Bu sırada anyon bir veya birkaç elektron kaybeder. Su ile elde edilen elektrolit çözeltilerde anyon oksijenden oluşur. Anodizasyon, metal özellik gösteren yüzeyler üzerinde koruyucu bazen de dekoratif bir film oluşturmak için kullanılan elektrolitik bir uygulamadır. Bir metal yüzey üzerindeki oksit tabakasının yoğunluğu ve kalınlığı, uyguladığımız potansiyelin büyüklüğü, anodizasyon süresi vb. değişkenler kullanılarak artırılabilir (Yeşildağ, 2014). Anodizasyon işlemine tabi tutulan iletken bir madde, DC güç kaynağının pozitif ucuna bağlanır yani anot haline getirilir ve çözelti içerisine daldırılır. Katot kutbu olarak da genellikle platin veya karbon kullanılır. Gerilim uygulandığında negatif iyonlar çözeltilerden pozitif anoda geçer. Böylece seçilen çözeltilere göre iletken üzerinde oksitlenme oluşmaya başlar. Dışarıdan etki eden parametreler; potansiyel değeri, süre, sıcaklık, çözelti türü, konsantrasyon ve pH gibi faktörler artırılıp azaltılarak istenen yapılar büyütülebilir (Grimes ve diğ., 2009). Şekil.2.1 'de Pt metali için anodizasyon şeması aşağıda verilmiştir.





Şekil 2.1: Pt levha ile anodizasyon işleminin şeması (Kızıldaş, 2020)

### 2.2.1.1 Anodizasyona etki eden faktörler

Saf alüminyumdan faydalanmak deneylerde çok verimlidir; fakat bulunması zordur. Piyasa ürünü olarak kullanılan saf alüminyumun içerisinde az da olsa genellikle bakır, silisyum, magnezyum, demir gibi elementler safsızlık olarak bulunur. Anodizasyon uygulamalarında karşılaşılan engellerin çoğu alaşıma karar verilirken yanlış alaşımları tercih etmekten kaynaklanmaktadır. Uygulamanın yapılacağı alaşım tercihinde alaşımın saflığı önemlidir; ayrıca alaşımın miktarı arttıkça renginde ve kalınlığında pürüzler oluşur. Bu sebeple alüminyum plakaların saflık derecesi elde edilmek istenen numune için önem taşır (Kawai, 2002; Aluminum Anodizers Council).

Uygulamada faydalanılan alaşımın kristal yapısı, özellikle örgü kafes parametrelerinin uyumlu olması yüzeyde işlemlerde pürüzlülük veya üzerine gelen ışığı yansıtma miktarında çok belirleyicidir. Malzeme yapısındaki kirlilik getiren parçacık ve yapıların miktar ve yapısı, alaşım elementi türü ve kristalin hangi tane yapısı gösterdiği anodizasyon sonucundaki parlaklığı ve film yapısını etkilemektedir.

Anodizasyon farklı amaçlar için ve farklı yöntemlerle yapılabilir. Anodizasyonun birçok çeşidi vardır. Yüzey sertliğinin artması istenen uygulamalarda sert anodizasyon, yapıştırma ve kaplama uygulamalarından önce ön işlem olarak fosforik asit anodizasyonu, atmosferik korozyona karşı ve yüzey görüntüsünü koruma amaçlı olarak sülfürik asit anodizasyonu, elektrolitik parlatma uygulamalarında kapasitör gibi uygulamalarda bariyer tabaka anodizasyonu, uzay ve havacılık endüstrisinde kromik asit anodizasyonu, mimaride renkli anodizasyon gibi çok sayıda çeşidi sıralanabilir (Vargel, 2004).

Alüminyumun oksit tabakası asit çözeltilere karşı dayanıklılığı alkali çözeltilere olan dayanıklılığından daha çöktür. Bu da alüminyum oksiti bazı durumlarda daha kullanılabilir kılmaktadır. Fosforik asit, oksalik asit, nitrik asit ve sülfürik asitteki çözünmesinin çok daha az oluşu anodik oksit tabakasını birçok uygulamada kullanılmasını sağlamıştır (Polat, 2020).

Alüminyum kimyasal olarak havayla temas ettiğinde çok kısa sürede yüzeyinde oksitlenme olur ve yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturur. Bu sebeple kimyasal temizleme banyosu yapılması önemlidir. Aynı zamanda anodizasyon işlemi yapılacak malzemenin üzerinde batık, boşluk, çatlak, vb. kusurlar olmaması istenilen numuneyi elde edebilmek açısından önemlidir (Kawai, 2002; Zhou ve diğ., 2010).

Oksalik, sülfürik, borik ve fosforik asit gibi asitlerle yapılan uygulamalarda anyon çeşitlerinin film yapısına geçtiği önceden bilinmektedir. Anyon etkileşimi çoktan aza doğru sırasıyla sülfürik > fosforik > oksalik > kromik asit şeklindedir. Anodize edilmiş film tabakasının hangi yoğunlukta olduğu anodizasyonun koşulları ve filmin kalınlığına göre farklılık gösterebilmektedir. Film kalınlığının artması ile yoğunluğun önemli derecede azaldığı gözlemlenmiştir (Zhou ve diğ., 2010).

Anodizasyonu etkileyen birçok etken ve değişken vardır. Nanotüp çapının boyutunda etkili olan başlıca etken anodizasyon voltajıdır. Nanotübün çapı, uygulanan voltajla doğrusal olarak değiştirilebilir. Nanotüp tabakasının kalınlığı yani nanotüp uzunluğu, anodizasyonda uygulanan voltajına ve anodizasyonun ne kadar süreyle yapıldığına yani denge durumu şartlarının sağlanmasına bağlıdır. Maksimum nanotüp uzunluğuna ulaşmak için tüp tepelerindeki aşınma hızı ile tüp tabanındaki tüp oluşum hızı birbirine eşitlenmelidir (Uddin ve diğ., 2016). Nanotüp uzunluğu, tüpün tepesindeki kimyasal aşınmanın hızı ile tüp tabanındaki elektrokimyasal aşınmanın hızı eşitleninceye kadar artar. Bu durum denge durumu şartlarıdır. Bu değerden sonra elde edilen tüpün uzunluğu anodizasyon süresinden etkilenmez (Grimes ve Mor, 2009). Uygulanan voltaj, elektrik alanın etkisiyle nanotübün dış çapını artırırken; geçen zaman, denge şartları sağlanana kadar nanotüp boyunun artmasına neden olur. Aynı zamanda da V şekilli iç duvar yapısı nedeniyle iç çapı artırır. Sürenin artmasıyla tüp boyu artarken diğer taraftan da aşınma etkisiyle duvar kalınlığı azalır. Aşırı gerilim, elektrot üzerindeki iyonun taşınması için gereken potansiyel değerinin aşılması durumudur. Katot aşırı gerilimi; anodun çözünme süreç ve değişkenlerini, elektrolitin hareket süreçlerinin tümünü, oluşan yapının morfolojisini, büyüme hızını ve boyutlarını etkileyen belirleyici bir etkidir. Yüksek

stabilitesinin yanında ek olarak yüksek katalitik özellikleri olması, düşük aşırı gerilim kayıpları sebebiyle katot malzemesi olarak genellikle Pt kullanılır. Nanotüp üretiminde Pt kullanımı çalışmalarda giderek yaygınlaşmaya başlamıştır (Sanduvaç, 2018,).

Farklı elektrolit türleri ve elektrolit sıcaklığı gibi faktörler de TiO<sub>2</sub> nanotüp oluşumunda etkilidir. Elektrolit türleri genel olarak 4 grup olarak şöyle sıralanabilir;

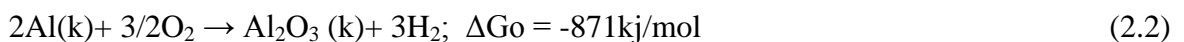
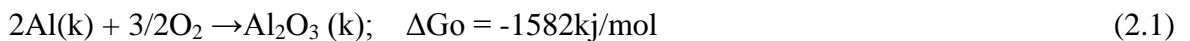
Birinci Nesil Elektrolitler-sulu elektrolitler: Birinci nesil elektrolitlerin bünyesinde su bulunduran elektrolitlerdir. Bu elektrolit türü içerisinde en önemlisi ve kullanımı fazla olan HF esaslı elektrolittir (Arslan, 2013).

İkinci Nesil-Tampon (Buffer) elektrolitler: İkinci Nesil elektrolitlerde (Tampon elektrolitler) belli bir pH değerinde nanotüp çapı anodizasyon voltajıyla artar; fakat por çapı belli bir potansiyel değerinde pH' dan bağımsız olur. Bazı çalışmalarda değişken pH değerlerine sahip KF ya da NaF elektrolitleri kullanılarak birkaç mikron uzunluğunda nanotüp dizileri elde edilmiştir (Cai ve diğ., 2005). Birinci Nesil elektrolitlere kıyasla daha organik elektrolitlerdir.

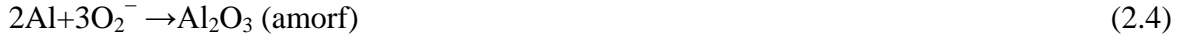
Üçüncü Nesil-polar organik elektrolitler: Üçüncü Nesil elektrolitler yani Organik elektrolitler, düşük oksijen içermesi nedeniyle oksit oluşumu daha az görülür. Florür içeren elektrolitlerde düşük su içeriği, oksidin kimyasal çözünmesini azaltacağından daha uzun nanotüp oluşumu görülür. Düşük voltajlar genellikle daha kısa daha küçük çaplı nanotüp elde edilmesini sağlar. Dördüncü Nesil-florür içermeyen elektrolitlerdir.

Anodizasyon voltajıyla beraber nanotüp uzunluğunun artması, por tabanındaki bariyer tabaka boyunca iyon taşınımı için gerekli itici gücün artmasına ve dolayısıyla metal- oksit arayüzeyinin altlığın içine doğru daha hızlı hareketine sebep olduğunu düşündürmektedir. Birinci ve İkinci Nesil elektrolitlerde çözeltiler için por çapı, anodizasyon voltajıyla artar (Grimes, 2009).

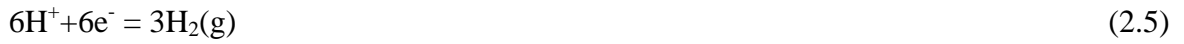
Bu noktada anodik alüminyum oksit (AAO) altlık hazırlanırken gerçekleşen aşamalardan söz etmek gerekir. AAO altlık hazırlanırken doğal havada alüminyum oksitin rastgele oluşumu ve büyük negatif Gibbs serbest enerji değişimi şu şekildedir (Ding ve Wang, 2007);



Alüminyumun oksidasyonu sırasında anot elektrodunda oksit tabakası gerçekleşir ve oluşan bu tepkime mekanizması şöyle ifade edilebilir (Chen ve diğ., 1998)



Bu sırada katotta H gazı açığa çıkar ve katodik reaksiyon aşağıdaki gibidir;

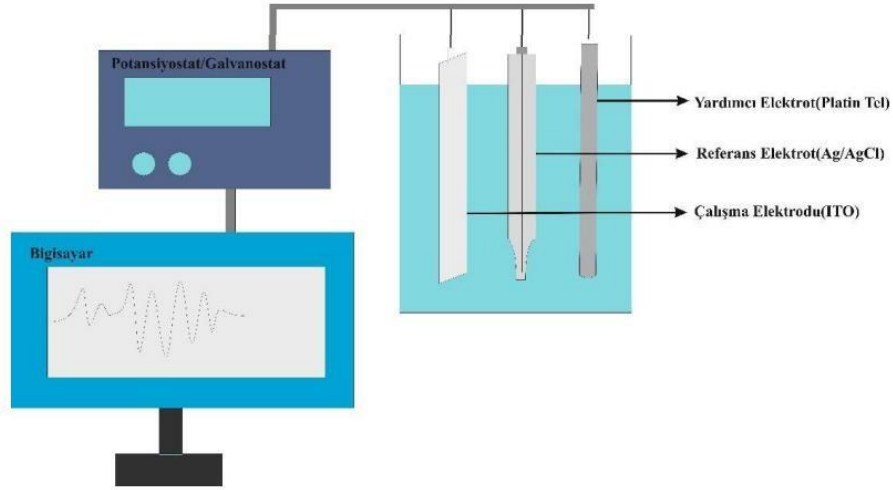


Bu reaksiyonlar sonucunda oksitlenen alüminyum, potansiyelden kaynaklanan elektrik alan ile birlikte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dönüşür.

### 2.2.2 Elektrodepozisyon

Elektrodepozisyon uygulaması ince film kaplama yöntemlerinden biri olup oda sıcaklığında oluşturulan kimyasal bir çözelti ve bu çözelti içerisine daldırılmış bir yüzeyi iletken olan altlık üzerine elektrik akımı yardımıyla kaplama yapma uygulamasıdır ve bu uygulamaya elektrodepozisyon tekniği adı verilir. Elektro-kaplama yani elektrokimyasal depozisyon; herhangi bir nano yapı, genellikle ince film oluşturma metodudur. Bu yöntem, ulaşılmak istenen kalınlıkta ve özelliklerde nanoyapılar oluşturma olanağı sunar. Bu uygulamanın; kaplama süreci için hazırlanan çözelti, referans olarak seçilen elektrot, yardımcı elektrot ve çalışma elektrotu olmak üzere üçlü elektrot kompleksinden oluşan dört farklı değişkeni vardır. Referans elektrotunun potansiyel değeri çözelti ile değişmez, çözeltiliye bağlı değildir. Karşılaştırma için seçilen referans elektrotlar sıklıkla civa/ civa klorür ( $\text{Hg}/\text{HgCl}$ )'den veya gümüş/gümüş klorür ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )'den seçilir. Çalışma elektrotu olarak seçilen kutup; hazırlanan çözeltinin içindeki malzemenin yükseltgendiği ya da indirgendiği bir elektrotur. Yardımcı elektrot (karşı elektrot) ise bu üçlü sistem içerisindeki referans elektrot kadar önemlidir. Sistem içerisinde dışarıdan gelen elektronların tekrar indirgendiği ve elektrolit çözeltisine iletilmesini sağlayan yani hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlayan elektrota yardımcı elektrot denir. Çoğunlukla iletkenlik değeri yüksek olan Platin (Pt) ve Altın (Au) metallere yapılmaktadır (Taktakoğlu ve diğ., 2016).

Elektrokimyasal bir mekanizma yardımıyla, çözelti içindeki metallerin katot üzerinde indirgenmesiyle gerçekleşir. İndirgenmek istenen katot üzerine depozit edilmek istenilen metalin standart elektrot potansiyeline göre hücreye belirli bir değerde voltaj uygulanması ve böylece metalin katot üzerinde biriktirilmesidir. Şekil.2.2’de Elektrodepozisyon Şeması verilmiştir.



**Şekil 2.2:** Elektrodepozisyon Şeması (Değdaş, 2019)

Elektrodepozisyon metodu, pek çok parametreye bağlı olduğundan ve deneysel koşulları kontrol etmek çok karmaşık olduğundan genel bir teori ortaya koymada başarılı olunmamıştır (Watanabe, 2004). Elektro-kaplama öncesinde altlık malzemesi, altlık malzemelerin ön işlemleri, çözelti konsantrasyonu, metal tuzlarının çeşidi, çözeltinin pH değeri, pH değerini dengeleyen faktör, akım yoğunluğu, dc değeri, puls değerleri, katot-anot akım yoğunluğu verileri, potansiyel aşımı, anot malzemesinin tipi, elektrotlar arası mesafe gibi daha birçok parametre değiştirilebilir ve elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen filmler veya nano yapılar bu parametrelere bağlıdır. Diğer taraftan elektrodepozisyon sırasında; çözeltideki iyon konsantrasyonu, pH değeri, çözelti sıcaklığı, kaplama kalınlığının artmasıyla oluşan değişim, üretilen yüzey morfolojisinin sabit akımdan dolayı oluşan gerilimi gibi pek çok değişim olmaktadır ve bu değişimler ince filmleri etkiler. Dolayısıyla elektrodepozisyon koşullarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu yöntemle 1D nano yapıları malzemeler direk iletken bir yüzey üzerinde malzemenin kendisine bağlı olarak büyütülebildiği gibi nano kalıp kullanılarak da üretilir.

### 2.2.3 Hidrotermal yöntem

Üretim yöntemi olarak aşağıdan yukarıya bir yöntem olan hidrotermal yöntemi ıslak kimyasal yöntemler arasında yer alır. Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri yani bir başka deyişle bottom-up uygulamalara birkaç örnek verilmek istenirse; moleküler ışın epitaksisi (molecular beam epitaxy, MBE), kimyasal buhar yoğunlaştırma (chemical vapor condensation, CVC), kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition, CVD), arklı plazma (plasma arcing) ve ıslak kimyasal yöntemlerdir. Islak kimyasal yöntemlere birkaç örnek vermek gerekir ise; hidrotermal/solvotermal yöntemler, biyomimetrik, kimyasal indirgeme yöntemi, yer değiştirme reaksiyonları, tersinir tanecik yöntemi, sol-gel yöntemi, sono kimyasal yöntem şeklinde sıralanabilir.

Islak kimyasal yöntemlerden biri olan hidrotermal sentez yöntem son yıllarda bilim insanlarının sıklıkla kullandığı bir sentez yöntemi olmuştur. Hidrotermal yöntem kısmen olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri kristallendirmek ve çözmek için yüksek sıcaklıkta ve yüksek sıcaklık-basınçta bulunan çözücüler ile gerçekleştirilir.

Ortam sıcaklığından daha yüksek değerdeki sıcaklık ve ortam basıncından daha yüksek değerdeki basınçlarda kapalı sistemde sulu çözeltide 100 °C sıcaklıktan büyük ve 1 atm ve üzeri basınçta gerçekleşen sentez işlemine hidrotermal sentez denir.

Hidrotermal sentez için süreç dinamikleri ve üretilen ürünlerin özelliklerini belirleyen temel parametreler; ortamın başlangıç pH değeri, sentez sıcaklığı ile süresi ve sistemin basıncıdır. İşlem, yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanıklı sızdırmaz çelik silindirlere ya da otoklavlar denilen araçlar yardımıyla yapılır. Bununla birlikte hidrotermal sentez yöntemi; cihazın türü ve özellikleri, sıcaklık değeri, basınçtaki değişiklikler, çözünürlük ölçümlerinin sonuçları, kristallenme dinamiğinin nasıl olduğu ile yakından ilişkilidir (Baykal, 2003).

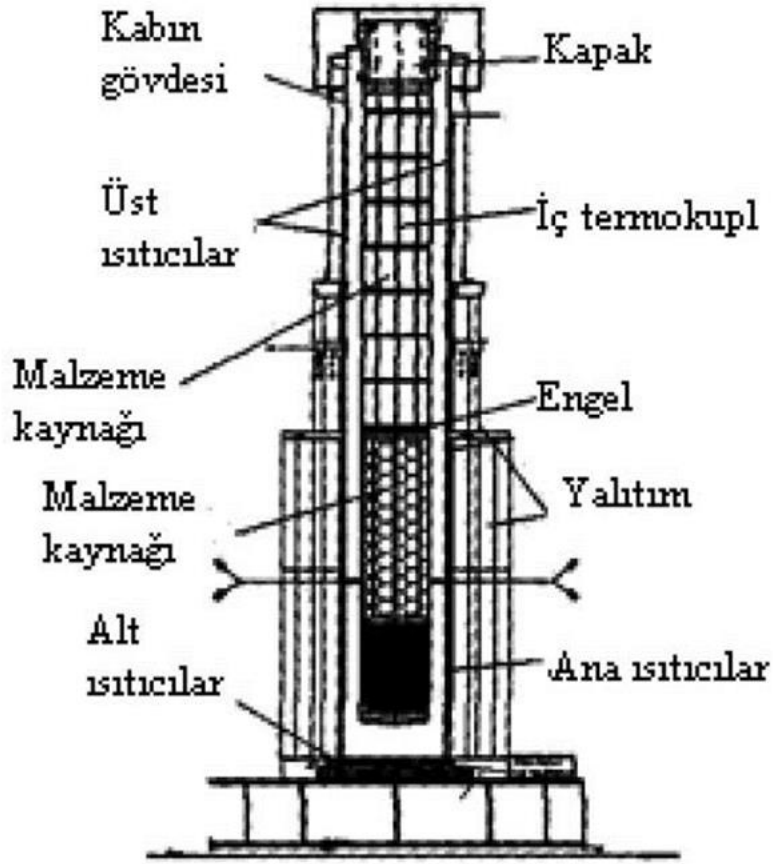
Hidrotermal sentezleme yöntemi piyasa değeri olan yapay kuartz ve benzeri değerli bazı taşların üretiminde kullanılan bir yöntem olmuştur. Bu yöntemle sentezlenen kristallere zümrüt, yakut, kuartz ve aleksandritler örnek verilebilir. Hidrotermal yöntem deneylerde kullanılırken genellikle üç farklı uygulama yapılır; Sıcaklık farkı, sıcaklık düşürme, yarı kararlı faz şeklindedir.

Birinci yöntem sıklıkla tercih edilen sıcaklık farkına dayanan yöntemidir. Çok yüksek şekilde doyuma ulaşma işlemi kristal büyüme bölgesindeki sıcaklık değerinin düşürülmesiyle sağlanır. Otoklav ile yapılan bu işlemde öncelikle otoklav içerisine

otoklavın alt kısmına besleyici madde ve seçilen sulu çözelti konulur. Daha sonra otoklav ısıtılır ve birbirinden farklı iki sıcaklık noktası oluşturulur. Besleyici madde sıcaklık etkisiyle çözünürken eş zamanlı olarak otoklavın alt kısmına konulan çözelti yukarı hareket eder. Bu sırada sıcaklık değeri daha düşük olan çözelti yoğunlaşarak aşağı doğru hareket eder ve sıcaklık değeri yüksek olan çözelti de yukarı doğru hareket eder. Sıcaklıktaki bu değişim sebebiyle yukarı hareket eden çözelti yoğunlaşır ve bunun sonucunda da kristallenme olur.

Bir diğer yöntem olan sıcaklık düşürme yönteminde farklı noktalar arasında sıcaklık farkları olmadan sadece çözeltinin otoklavda soğutulmasına dayanan yöntemdir. Bu yöntemin, işlem kontrolünün zor olması, tohum olarak seçilen kristal müdahalesinin zor olması gibi dezavantajları sebebiyle nadiren tercih edilir.

Bir diğer yöntem olan yarı kararlı faz yönetimi uygulamalardaki üçüncü seçenektir. Yarı faz yönteminde büyümesi istenen hedef malzemeyle deneyde var olan başlangıç malzemesinin çözünürlüğünün farkı temel alınarak gerçekleştirilir. Yarı faz yöntemi genellikle başlı başına değil de diğer yöntemlerle birlikte kullanılan bir uygulama şeklidir. (Küçükıldırım ve diğ., 2012). Hidrotermal yöntem için hazırlanmış hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar Şekil 2.3'te verilmiştir.



**Şekil 2.3:** Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar (Küçükyıldırım ve diğ., 2012)

Nanoyapılar hidrotermal uygulamalarda iki farklı durumla oluşturulur. Birinci durumda otoklav aletinde farklı türde bileşiklerin doğrudan doğruya yüksek sıcaklık ve hidroliz işlemleriyle yapılan üretim şeklindedir. Burada otoklav öncül tuzlarla yüklenir. İkinci üretim şeklinde ise reaksiyondan çıkan ürünlerin oda sıcaklığında hidrotermal olarak işlenmesiyle yapılan üretilmektedir. Bu üretim şekli hidrotermal koşullardaki amorf halindeki fazların kristalleşme hızındaki ani artışa dayanır. Ürünlerin karışımı ve işlenmesi, normal koşullar altında çeşitli çözeltilerin verdiği tepkimelerle oluşturulur.

Hidrotermal yöntemin avantajları arasında daha ucuz bileşiklerin kullanılmasına olanak sağlaması ve diğer yöntemlere nazaran daha düşük sıcaklıklarda istenilen kristal fazda oluşum sağlaması söylenebilir. Düşük katı hal reaksiyonları için uygundur. Normal yöntemlerle elde etmesi zor olan oksidasyon basamakları içeren elementler ile geçiş metallerinin yaptığı bileşikler hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilebilir. Ayrıca yüksek



reaktivite, çözücü kontrolünün kolay olması, daha az hava ve çevre kirliliği, düşük enerjilerle çalışma olanağı sağlar. (Nishinaga, 2015)

#### 2.2.4 Sol jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, sıvı bir durumdaki çözelti içerisinde bulunan katı haldeki taneciklerden oluşan koloidal yapılardan (sol) ile yine sıvı haldeki çözelti içerisinde bulunan üç boyutlu katı inorganik yapılardan (jel) oluşmasını içerir. Bu metot temel olarak; metal tuzları ya da alkoksit öncüllerinin hidrolizi ve yoğunlaşmaları ile bu aşamaların müdahale edilebilir şartlarda gerçekleştirilmesine dayanır (Yang, 2005; Znaidi, 2010). Yoğunlukla sol jel metodu, çözeltinin sıvı halinde bulunan koloidal yapıda olan sol durumundan katı bir durum olan jel durumuna geçişi kapsar. Sıvı içerisinde asılı kalmış biçimde dağılmış bu koloidal çözeltiye “sol” denir (Young, 2002). Bir başka tanımla; kolloid, bir sıvı içerisinde asılı yani stabil bir şekilde var olan büyüklüğü 1 ila 1000 nm çapındaki katı parçacıklardır (Hench, 1997). Solün içerisindeki bu koloidal parçacıklar, kendilerini etkileyen kuvvetler ile dengede kalırlar ve tabana çökmezler. Bu kuvvetler, kısa mesafelerde etki eden Van der Waals kuvveti ve elektriksel çekim kuvvetidir. Aynı zamanda yerçekiminin etkisi ihmal edilir. Oluşturulan bu şekildeki çözeltinin sıvı yapı içerisinde üç boyutlu ve süreklilik gösteren bir ağ şeklinde yapı oluşturmasıyla da “jel” elde edilmiş olur (Hench, 1997). Sol jel uygulamalarında kolloidlerin oluşması için seçilen başlangıç malzemeleri; etrafı çeşitli moleküllerle sarılan metal ya da metaloid elementlerdir (Brinker ve Sherer, 2013). Öncül çözeltinin hazırlanmasında çözücü olarak alkol kullanılır.  $CH_3OH$  (metanol),  $C_2H_5OH$  (etanol),  $C_3H_7OH$  (propanol) veya  $C_4H_9OH$  (butanol) gibi alkoller seçilerek hazırlanan çözelti, homojen oluncaya kadar bir süre karıştırılır (Brinker, 1988). Solun oluşumu hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri ile meydana gelir (Young, 2002). Burada hidroliz olayı; asidik, nötr veya bazik metal alkoksit çözeltisine suyun karıştırılması ile başlar. Hidrolizde su önemlidir ve su miktarı tepkimenin hızında önemli değişikliklere neden olur (Brinker ve Sherer, 2013). Aynı zamanda çözeltinin pH değerine, çözücüye ve sıcaklığına da bağlı olarak hidroliz tepkimeleri tersine dönebilir (Tari, 2013).

Jel ise moleküllerin çözelti içerisinde hacminin artmasıyla daha büyük bir boyuta geçmesiyle oluşan maddeye denir ve bu durum süreklilik gösterir. Jel, bir katının sardığı sıvı fazda bulunan sürekliliği olan bir sistemdir. Buradaki süreklilik, sıvı fazın katı faz içerisinde sürekli bir şekilde hareket edebilmesini ifade eder. Jele esnek ve elastik özelliğini katı yapının bu sürekliliği verir. Jeller, katı parçacık içeren sollarından da elde

edilebilirler. Çoğunlukla uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip jeller kovalent bağlarla, jelatin jeller zincirlerin bağlanmasıyla, parçacık halindeki jeller Van der Waals bağlarıyla oluşmasına rağmen jelin kendine has olan özelliklerini bağ tipi belirlemez; çünkü oluşan bağların tersinir olma özelliği vardır. Örneğin parçacık jeller bir karıştırma kuvveti uygulanarak kolayca dağıtılabilir (Brinker ve Sherer, 2013). Jelleşme hali, hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri ile gerçekleşir (Tsay ve diğ., 2010). Asit ya da baz katalizörler kullanılarak sol ya da jelin oluşumları hızlandırılabilir. Asit, hidroliz tepkimesini hızlandırarak sol oluşumu; baz ise yoğunlaşma tepkimelerini hızlandırarak jel oluşumunu sağlar (Venkatachalam ve diğ., 2007; Aarik ve diğ., 2014).

Sol jel uygulamasının diğer uygulamalara göre sahip olduğu pek çok avantaj ve kolaylık nedeniyle endüstriyel alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır ve teknolojiye önemli yer tutmaktadır. Sol jel yönteminin diğer bazı yöntemlere nazaran birçok avantajları vardır. Bu avantajları sıralayacak olursak; filmlerin düşük ısılarda hazırlanmasına olanak sağlaması ve enerjiden tasarruf yapılmasını sağlaması, farklı geometrilerdeki cisimlerin homojen olarak kaplanmasını sağlaması, kirliliğe sebep olmaması başlıca avantajlarıdır. Sol-jel uygulaması tehlikesizdir ve malzemeler daha kolay bulunur. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin yapısının kontrol edilebiliyor olmasıdır. Bu uygulama ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisine sahip filmler yapmak daha kolaylaşır. Aynı zamanda çok katmanlı kaplama yapılabilir ve bu uygulama, cismin geometrik yapısıyla ile sınırlı değildir.

Sol jel metodunda kimyasal durumun denetlenmesi kolaydır. Geleneksel üretim uygulamalarında kullanılan malzemelere nazaran çok daha homojen bir uygulama şeklidir ve mikron altı değerdeki tozların elde edilmesi kolaydır. Tozlanma riskini ortadan kaldırdığından hava kirliliğine ya da oluşturulan numune ile ilgili kayıplarına sebep olmaz. Üretim yapmak için düşük değerdeki sıcaklıkların yeterli olması enerji tasarrufu sağlar. Aynı zamanda uçucu bileşenlerdeki kayıpların en aza inmesini sağlayarak da katkı sağlar. Çevre ile etkileşimi önlemesi açısından da avantaj sağlamaktadır (Gürbüz, 2007).

Elbette ki sol-jel uygulamasının bazı olumsuzlukları da vardır. Sol-jel uygulamasının bir olumsuz tarafı kaplama işleminde çok fazla malzeme kaybı olmasıdır. Seçilen kimyasal malzeme zor bulunan ya da maliyeti yüksek bir malzeme ise bu maliyetin daha da yükselmesine neden olur. Sol-jel uygulamalarında malzeme maliyetinin yüksek olması, üzerinde küçük gözeneklerin kalması, bazı kimyasalların sağlığa zararlı olması ve kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajlarıdır. İnce film hazırlanmasında sol-jel uygulaması

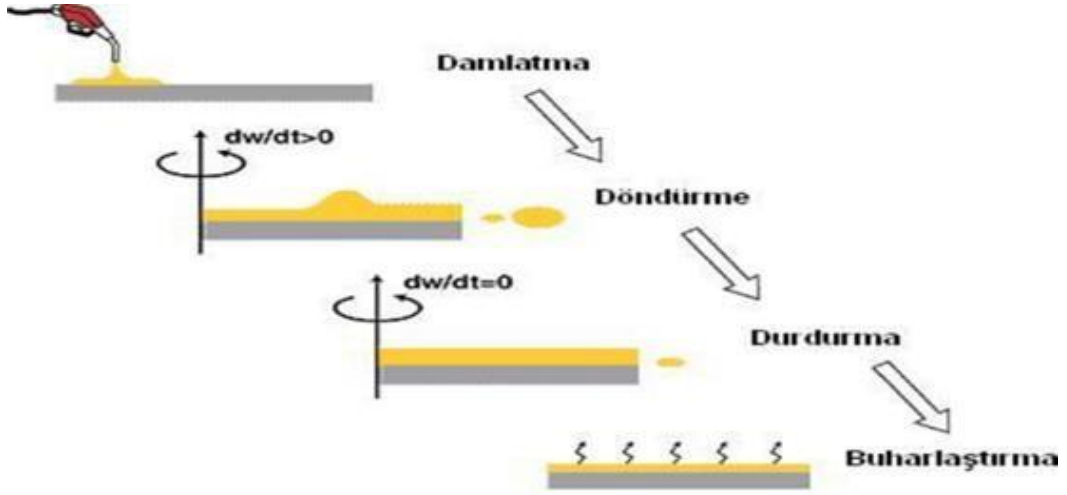
yaygındır. Sol-jel uygulamasının farklı birçok kaplama türü vardır. Bunlar; daldırma, döndürme, püskürtme, elektroforesis, termoforesis, yerleştirme ve karışık yöntem olarak sınıflandırılabilir. Şimdi bu tekniklerin en basitlerinden biri olan spin kaplama tekniğinden söz edilecektir.

#### **2.2.4.1 Döndürerek (spin) kaplama tekniği**

Döndürerek kaplama diğer adıyla spin kaplama ise yatay bir biçimde döndürülen bir altlık üzerine çözelti damlatılması ve çözeltinin merkezkaç kuvveti etkisiyle altlık üzerinde kaplanmasına dayanır. Bu uygulama diğer ince film uygulamalarına nazaran kolaylık, hızlıca uygulanır olması ve tekrarlanabilirlik gibi özellikler ile sıklıkla başvurulan uygulamalardandır. Döndürerek kaplama uygulaması ile kalınlığı 10 nm ila birkaç  $\mu\text{m}$  arasında değişebilen homojen filmler üretilebilir. Çözelti, sabit olan altlık üzerine damlatılarak yüzeye dağıtılır. Sistemin dönmesiyle çözelti, merkezkaç kuvveti etkisiyle dairesel olarak altlık üzerinde yerleşir. Altlık istenen dönme hızına en kısa sürede ulaşmalıdır; çünkü ulaşmadığında dönme hızı sabit olmayacaktır ve oluşan filmin kalınlığı düzgün olmayacaktır. Damlatılan çözelti miktarı fazla olursa dönme sırasında merkezkaç kuvvetiyle dışarı savrulur yüzeyden uzaklaşır. Döndürmelerin sonunda, filmin kalınlığı altlık üzerinde her noktada eşit kalınlıkta olur. Bu aşamayı filmi oluşturan çözeltinin genellikle ısıyla buharlaşması izler. Malzeme en sonunda fırınlanarak kurutulur. (Özbey, 2004). Döndürerek kaplama tekniğinin şematik gösterimi Şekil.2.4'te verilmiştir.

Tekniği sıralayarak özetleyecek olursak Sol-jel döndürerek kaplama uygulamasıyla film oluşturulması beş adımda olur:

- i. Hazırlanan çözeltinin cam altlık üzerine damlatılması,
- ii. Yüksek hızda bir döndürme ile çözeltinin altlık yüzeyine yayılması ve fazla çözeltinin kaplanan yüzeyden uzaklaştırılması,
- iii. Döndürme sonunda oluşan numuneden çözücünün buharlaştırılması için ısıyla kurutma yapılması ve kuru jel oluşması,
- iv. İstenen boyuta ulaşıncaya kadar yukarıdaki işlemlerin tekrarlanması,
- iv. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem ile kuru jelin kristalleştirilmesi ve sonunda film oluşması



Şekil 2.4: Döndürerek kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Özbey, 2004).

Yönelimi dışarı doğru olan merkezci kuvvet ile içeri doğru olan merkezci kuvvet ve beraberinde oluşan çözelti viskozitesinden kaynaklanan sürtünme kuvveti birbirlerini dengelerler. Durdurma anında ilk başta oluşan düzgün filmin kalınlığı  $h(t)$ ;  $h_0$  ilk kalınlık,  $t$  zaman,  $w$  açısal hız,  $\eta$  viskozite olmak üzere döndürerek kaplama tekniğinde oluşturulacak filmin kalınlığı şu matematiksel denklemlerle ifade edilir;

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.6)$$

Bağıntıda  $w$  ve  $\rho$  sabit olarak düşünülür ve başlangıçta düzgün bir boyutta olmayan filmler zamanla işlemler tekrarlandıkça denkleme uyacak şekilde normalize olurlar (Ghods, 1999).

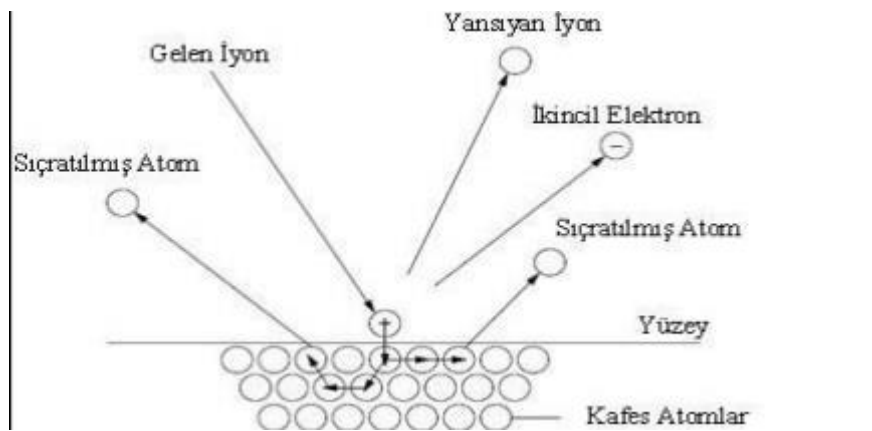
Nihai film kalınlığı ise;  $\rho_A$ , birim başına çözülden kaybolan çözücü kütlesi,  $\rho_{A^0}$  başlangıç kütle değeri,  $e$  ise kütle transfer katsayısı  $m'$ 'ye olan buharlaşma aralığıdır. Nihai film kalınlığı şu denklemlerle verilir;

$$h_{\text{final}} = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A w^2}\right)^{1/3} \quad (2.7)$$

## 2.2.5 Saçtırma (sputtering) tekniği

İnce film kaplanması hedeflendiğinde gerekli olan buhar kaynağında genellikle saçtırma teknikleri ve çeşitlerinden faydalanılır. İnce film kaplamanın birçok yöntem ve tekniği olmakla beraber saçtırma tekniği bazı avantajları ile tercih edilir. Saçtırma tekniğinde kaplanmak istenen yüzey hangi madde ya da elementle kaplanması isteniyorsa o madde ya da elementin hızlandırılmış pozitif iyonlarıyla bombardıman edilmesi temeline dayanır. Saçtırma tekniği fiziksel buhar biriktirme yönteminin uygulamalarından biridir. İlk olarak 1852 yılında Grove deşarj tüplerinde keşfetmiştir. DC gazların deşarj tüplerindeki yüksek enerjili katot iyonları tarafından saçtırıldığını tespit eden Grove, bu yüksek enerjili iyonların tüpün iç duvarına yığıldığını tespit etmiştir. Önce olumsuz ve istenmeyen sanılan bu olay daha sonları ince film kaplama, yüzey analizi gibi birçok konuda verimli bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. (Wasa ve diğ., 2003).

Saçtırma tekniği temel olarak momentum iletimine dayanır. Yüzey ile hızlandırılmış parçacığın çarpışması momentum esasına dayandığından hızlandırılmış ya da hızlanmış olan parçacığın çarpma enerjisi, geldiği açı, yüzeydeki atomlar arasındaki bağların enerjisi ve çarpışan parçacıklarına kütlesine bağlıdır. Bu teknik, kaplanacak olan yüzeyin bu gerçekleşen momentum enerji ve kütle taşınması sebebiyle önemli sayılabilecek oranlarda değişimi gerçekleşmediğinden sıklıkla bilim insanları tarafından tercih edilmesini sağlar (Ohring, 1992). Tekniğin uygulanması sırasında parçacıklar iyondur ve uygulanan elektrik potansiyel ile hareket ettirilirlir. Saçtırma işleminin şematik gösterimi Şekil 2.5.'te verilmektedir (Tracton, 2006).



Şekil 2.5: Saçtırma işleminin şematik gösterimi (Tracton, 2006)

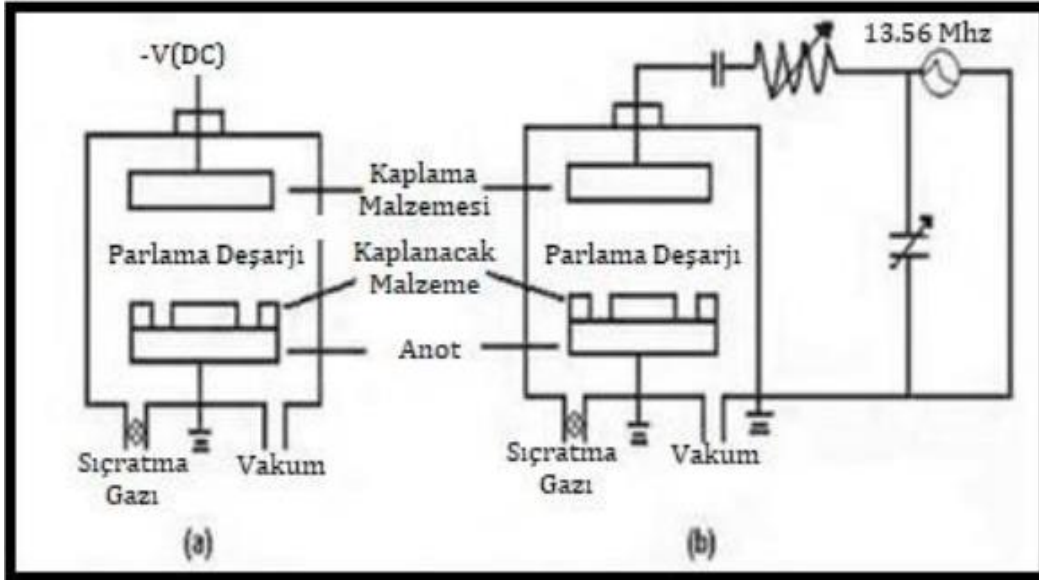
Saçılma tekniğinin avantajları; farklı buhar basınçlarında yine farklı buharlaşma hızı özelliği gösteren bileşim ve alaşımlarda verim sağlaması, büyük boyuttaki parçalıkların film içerisine girme riskinin düşük olması sıralanabilir. Avantajları arasında homojen yüzey dağılımlı kaplama kalınlığı elde edilmesi, malzeme seçiminde yüksek sıcaklığa dayanabilen malzemelere olanak tanınması, yalıtım için kullanılabilmesi, olası diğer tekniklerde görülen serpintilerin ve damlacık yapıların olmaması, elde edilen kaplamaların kalitesinin yüksek olması da bulunur.

Saçtırma tekniğinin dezavantajları, işlem sırasındaki elektrik tüketimi ve maliyeti, ağırlık kaybı, malzemenin kalığında olan kayıplar sıralanabilir. Osilatör mirobals (QCOM), Rutherford Back Scattering (RBS) gibi ölçüm yöntemleri ile ölçülebilen teknikte en çok kullanılan ölçüm yöntemi aramalı elektron mikroskopudur (SEM) (Ohring, 1992).

Saçtırma tekniği genellikle saf metaller, alaşımlar, nitritler, oksitler için kullanılabilir. Saçtırma tekniğini, doğru akım diyot saçtırma, doğru akım triyot saçtırma, radyo frekans saçtırma ve manyetik alanda saçtırma şeklinde dört ana başlıkta farklı çeşitleri incelenecektir. (George, 1992).

### **2.2.5.1 Doğru akım diyot saçtırma**

Bir çift düz plak halindeki elektrot karşılıklı olarak yerleştirilerek biri anot diğeri de katot olması sağlanır. Katodun alt yüzeyinde su soğutmalı hazne bulunur ve üst yüzeyinde olan kaplama malzemesi plazma ile temas halindedir. Öncelikle kaplanacak malzeme buraya yerleştirilir. Bu sırada bir saçtırma haznesi oluşturulur. Şöyle ki; bir soygaz basıncı 13.3 Pa ( $1.33 \times 10^{-1}$  torr) olacak şekilde hazneye verilir birkaç kV'luk bir gerilim elektrotlara uygulanır. Bu işlemler ile glow discharge denilen parlama deşarjı oluşturulur. Parlama deşarjı oluşmasıyla yük boşalması olur ve pozitif iyonlar katot yüzeyine çarptırılarak ince film oluşturulur (George, 1992). İnce film oluşturulmak istenen malzeme eğer iletken bir madde ise doğru akım kullanılarak deşarj parlaması oluşturulur ve bu DC diyot saçtırma olarak adlandırılır. İnce film oluşturmak istenen malzeme eğer yalıtkan bir madde ise radyo frekans (RF, radio frequency) ile parlama deşarjı oluşturulur ki bu durum da RF diyot saçtırma olarak adlandırılır. (Wasa ve diğ., 1992). Diyot saçtırma sistemi Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



**Şekil.2.6:** Diyot saçırma sistemi (a) DC (b) RF (George, 1992)

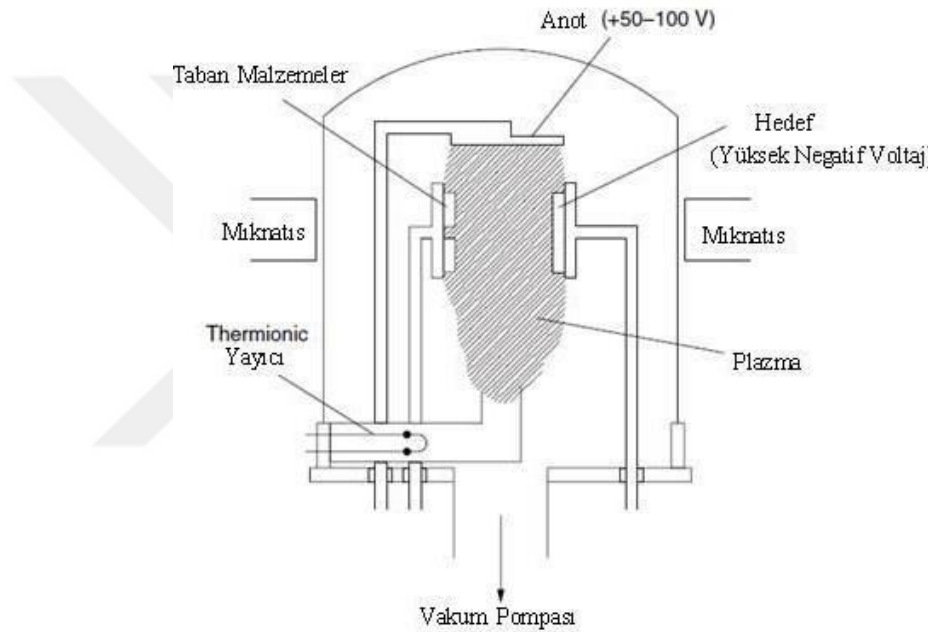
Yalıtkan malzemelerle çalışılırken eğer sisteme doğru akım diyot düzeneği kullanılırsa yalıtkan malzeme üzerinde pozitif yükler birikeceğinden parlama deşarjı gerçekleşmez. Bu sebeple radyo frekans güç sistemleri olarak adlandırılan RF güç kaynağı tercih edilir.

1960'lı yıllarda dielektrik malzemelerin kaplanmasında faydalanılan RF saçırma tekniğinin kullanım alanı günümüzde oldukça genişlemiştir (Wasa ve diğ., 2003). RF saçırma genellikle 5 ile 30 MHz'lik frekanslar arasında çalışılırken bazı plazma sistemleri için 13.56 MHz değeri de sıklıkla kullanılır (Ohring, 1991). RF saçırma sistemlerine bağlanan bir jeneratörün varlığı söz konudur ve jeneratörden kaynaklanan pozitif ve negatif iyonlar arasında bir fark oluşur ki bu da elektrot üzerinde negatif bir gerilime neden olur (Bunshah, 2001). RF ile saçırma yönteminde genellikle saçırma oranının düşük olduğu görülmüştür. Ancak yalıtkan bazı malzemelerin kaplanmasında verimli bir şekilde bu teknikten faydalanılmıştır. RF saçırma yöntemiyle kaplanmasındaki en önemli dezavantajlardan biri yalıtkan yani elektriği iletmeyen böyle hedef malzemelerin genellikle dielektrik olması ve ısı iletim katsayılarının düşük olması, ısıl genleşme katsayılarının da yüksek olması aynı zamanda gevrek malzemeler olmalarıdır (Mattox, 1998; Seshan, 2002).

Uygulama kolaylığı sağlamasıyla avantajlı olan RF saçırma tekniği, bombardıman edilen malzemenin ısınması, ikincil elektronların kullanılmasına ihtiyaç duyulmaması, biriktirme yüzey alanının sınırlı olması, biriktirme hızının düşük olması, biriktirme yüzey alanının sınırlı olması gibi dezavantajlara sahiptir (Totten, 2017).

### 2.2.5.2 Doğru akım triyot saçtırma

Doğru akım triyot sistemlerinde diyot sistemine ek olarak ısıtıcı ve pozitif potansiyelli bir elektrot parlama deşarjının sürekliliğini artırmak ve basıncın düşük olduğu koşullarda iyonlaşmayı artırmak amacıyla bulundurulur. Isıtıcı ve elektrot ile iyonizasyonu artırmak ve saçtırma verimini yükseltmek için ısıtılmış tungsten filamanlar termoiyonik katot olarak kullanılır. Değer ve büyüklük olarak gaz iyonizasyonu potansiyeline yakın değerde potansiyele sahip olan birincil anot katot karşısına yerleştirilir. En çok kullanılan triyot sistemi Şekil 2.7’de gösterildiği gibi sıcak katot triyot sistemidir (Tracton, 2006).



Şekil 2.7: Triyot saçtırma işleminin şematik gösterimi (Tracton, 2006)

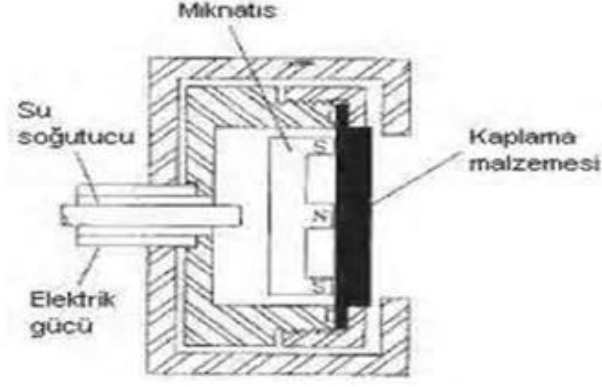
Burada iyonizasyon etkinliğini artıran durum sıcak katot termo iyonik emisyon esnasında elektron yayması ve parlama deşarjına dahil edilen bu elektronlarıdır. Böylelikle parlama deşarjı, daha düşük voltaj değerleri (50-100 V) ve daha düşük basınçlarda ( $5 \cdot 10^{-2}$ - $10^{-3}$  torr) oluşturulmuş olur. Diyot saçtırma ile biriktirme hızının triyot saçtırma ile biriktirme hızına (birkaç yüz nm/dak) göre daha yüksek olması bu sebeptedir. Kaplanmak istenen malzemenin kaplanmadan önce ortamda bulunan reaktif gaz molekülleri ile tepkime vererek istenen malzemeye kaplanması işlemi reaktif saçtırma işleminin temelini oluşturur. Reaktif gaz varlığında filamanların ömrünün kısılması, plazma dağılımının eksen boyunca üniform olmayan özellik göstermesi ve bunun da yüzeyin üniform olmayan bombardımanına sebep olması triyot saçtırma yönteminin genel olumsuzluklarıdır.



(George, 1992). Ancak en önemli olumsuzluğu kaplanmak istenen malzemenin yüzeyinde saçtırmaya engel oluşturacak bir katmanın oluşması ve kaplanmak istenen malzemenin saçtırma oranını, verimliliğini olumsuz etkiler ve bu hedef malzeme zehirlenmesi olarak adlandırılır (Mattox, 1998). Avantajı ise düşük voltaj ve düşük basınçta dahi kaplama oranının verimli olmasıdır (Tracton, 2006).

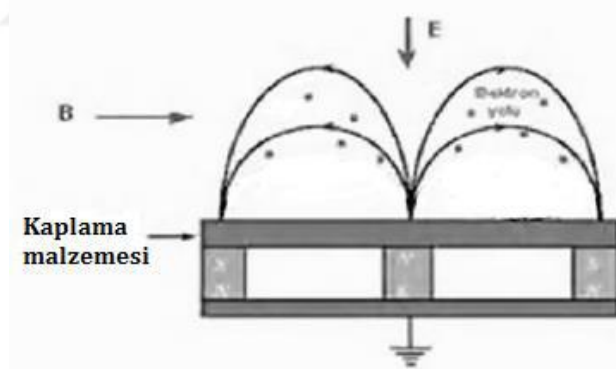
### **2.2.5.3 Manyetik alanda saçtırma**

Çok sayıda ve farklı malzemelerin çok başarılı bir şekilde kaplanmasına rağmen, düşük kaplanma oranı, plazmada düşük iyonlaşma verimsizliği ve matris malzemenin aşırı ısınması gibi olumsuzluklara sahip olan ve bu sebeple kullanım alanı sınırlanmış olan bazı saçtırma tekniklerinden bahsedilmiştir (Kelly, 2000). Dengeli manyetik alan (geleneksel) saçtırma ve dengesiz manyetik alan saçtırma tekniklerinin uygulanması ile kullanım alanı sınırlanması olumsuzluğu giderilmiştir. Plazmanın kaplanmak istenen malzemenin yüzeyine hapsolme derecesi iki yöntem arasındaki en temel farktır. Plazma halindeki maddenin kaplanmak istenen malzeme yüzeyindeki 60 mm<sup>2</sup>'lik alanda yoğun bir şekilde bulunması geleneksel manyetik sistemlerde görülen bir durumdur. Aynı şekilde iyonların kaplanmak istenen yüzeyinden daha uzakta oluşturulması düzlem diyot sistemlerde geleneksel olarak gerçekleşir ve bu da iyonların kaplama duvarlarına çarparak enerjilerini kaybetme olasılıklarını artırır (Axen, 2001). 1960'lı yılların başlarında ince film kaplama teknolojisinde Magnetron saçtırma yönteminin verimli bir yöntem olduğu fark edilmiştir. Günümüzde ise mimari camlara, endüstride mikro elektronikten otomobile, sert kaplamalar gibi birçok alanda kullanım alanında yer almaktadır. Yöntem olarak ince film kaplaması yapılırken birbirinden farklı birçok magnetron saçtırma sisteminden faydalanılır. Silindirik tip ve düzlem şeklinde olan sistemler önemlilerinden sayılabilir (Wasa ve diğ., 2003). Kaplanmak istenen malzeme, elektromıknatıslardan ya da su soğutmalı mıknatıslardan meydana gelmiş tutucunun üzerine konumlandırılır. Mıknatısın kutuplarından biri kaplama malzemesinin merkez eksenine, kutuplardan ikincisi ise kaplama malzemesinin kenarlarına gelecek şekilde konumlandırılır. Manyetik saçtırma kaynağının kesit görüntüsü Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Vossen ve diğ., 1991)



**Şekil 2.8:** Manyetik saçtırma kaynağının kesit görünüşü (Vossen ve diğ., 1991)

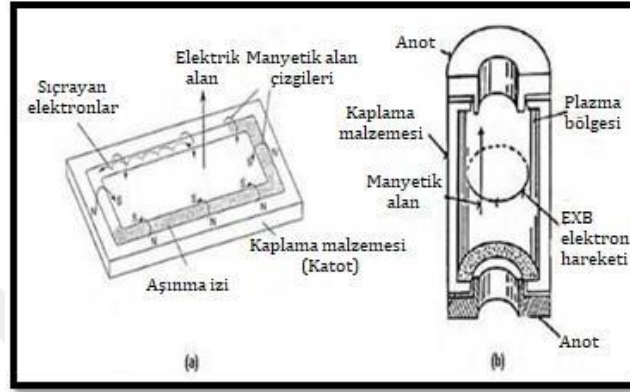
Elektrik ve manyetik alanların kaplanmak istenen malzemenin üzerinde birbirine dik olması mıknatısların şekildeki gibi düzenlenmesi sağlamaktadır. Plazmadaki elektronlar  $E \times B$  yönünde hareket ederler yani elektronların hareketi hem elektrik alana ( $E$ ), hem de manyetik alana ( $B$ ) dik yöndedir. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi elektronların ( $E \times B$ ) yönündeki hareket yolu, kaplama malzemesinin yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur (Cansever, 2001). Manyetik saçtırma şeması Şekil.2.9'da verilmiştir.



**Şekil 2.9:** Manyetik saçtırma (Cansever, 2001)

Manyetik alan çizgileri boyunca kaplama malzemesinin yüzeyinde aşınma meydana gelmektedir. Elektronlar, manyetik saçtırma yöntemi kullanılarak yönlendirilir ve katot yüzeyine yakın yerlerde çarpışmaların daha çok olması sağlanmaktadır ve bu da çalışılan alanda iyonizasyonun artması ve plazmanın daha yoğun olmasıyla sonuçlanmaktadır. Temel saçtırma sistemlerinden daha düşük çalışma basınçları ile plazma oluşturabilen manyetik alanlar, iyonizasyon etkisinin artmasıyla meydana getirilebilir. Çalışma basıncının düşmesi sıçratılan hedef atomlarının gaz fazında saçılması daha az olur ve

dolayısıyla alt malzemeye ulaşan tanecik sayısı artarak birikme hızları göreceli olarak artar. Sonuç olarak, elektronların etkin kullanılmasıyla düşük voltajda (300-700 V) ve düşük basınçta (0.13- 0.39 Pa/1.3x10<sup>-3</sup>-3.9x10<sup>-3</sup> torr) kaplamalar başarıyla gerçekleştirilebilmektedir (Sönmezoğlu ve diğ., 2012). Saçırma kaynakları Şekil 2.10'da görüldüğü gibi genellikle düzlemsel ve silindirik mknatıslardır (Bunshah, 2001).



**Şekil 2.10:** Manyetik saçırma kaynakları (a) düzlemsel (b) silindirik (Bunshah, 2001)

Elektron akısının katot yüzeyine yakın olmasını sağlamak için elektrik ve manyetik alanlardan, faydalanılması yüzey magnetron plazma sisteminin oluşturulmasında etkili olur. Elektron manyetik alana dik doğrultuda olan hız bileşeni ile hareket eder. Doğru akım diyot sistemlerinin plazma boşalmasını verimli bir şekilde besleyememesinin nedeni katottan çıkartılan elektronların hızlı bir şekilde katottan uzaklaştırılmasıdır. Bu da göstermiştir ki, elektronların hedef yüzeyinde kalacak şekilde yönlendirilebilmesi ve magnetlerin uygun düzenlenmeleri için uygun bir manyetik alan uygulanarak, kaplanmak istenen malzeme yüzeyinde daire oluşturabilmeleri sağlanabilmektedir ve yüksek elektron akısı yüksek yoğunlukta bir plazma sağlar. En yaygın magnetron kaynağı olarak düzlemsel magnetronlar kullanılmaktadır (Mattox, 1998; Bunshah, 2001).

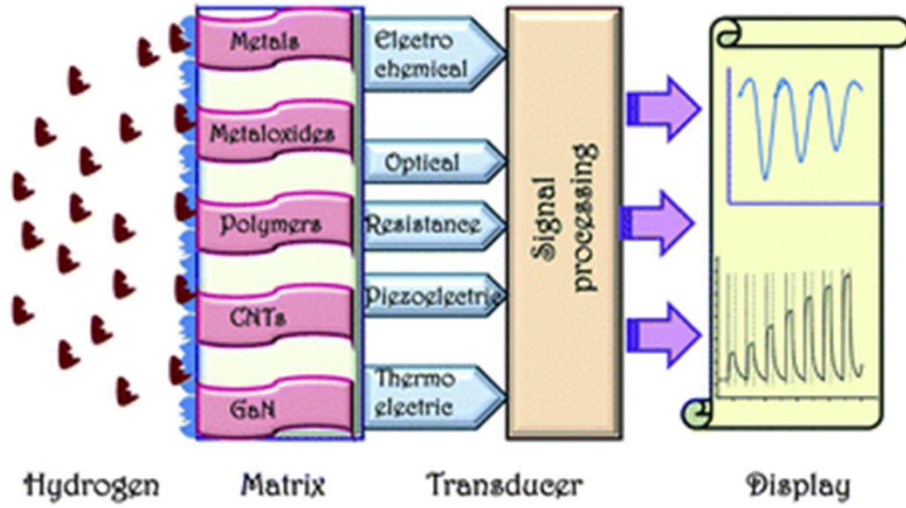
Manyetik saçırma türleri, dengesiz manyetik alanda saçırma, dengesiz kapalı alanda manyetik saçırma, darbeli manyetik alanda saçırma gibi farklı şekillerde ve koşullarda olmak üzere birkaç kategori ile ifade edilebilir.

### 2.3 Hidrojen Gaz Sensörleri

Teknolojinin büyümesiyle birlikte ucuz ve temiz enerji ihtiyacı oluşmuştur. Fosil yakıt kaynaklarının oluşturduğu sera gazı emisyonları ile ilgili endişeler, yeni bir dizi teknolojik

gereksinim yaratmıştır (Bennaceur ve diğ., 2005). Bu sebeple son yıllardaki birçok çalışma, sıfır emisyonlu ve doğada bol miktarda bulunan yeni bir yakıt kaynağının bulunmasına yönelmiştir. İşte bu, evrende en çok bulunan üçüncü element olan hidrojen, tüm bu yakıt gereksinimlerini mükemmel bir şekilde karşılar. Hidrojen üretimi ucuz, etkili ve yenilenebilir olması gibi avantajları nedeniyle hidrojeni çeşitli uygulamalarda yakıt olarak popülaritesi gittikçe artan bir seçim haline getirmiştir (Shukla ve diğ., 2004, Pitts ve diğ., 2001).

Hidrojen yüksek seviyede bir enerji sağlayabilir. Bir yakıtın, enerjinin birim ağırlığı başına hidrojen tarafından üretilen enerji miktarı, kömürün yaklaşık olarak altı katından fazla ve eşit ağırlıktaki benzinin içerdiği enerjinin yine yaklaşık iki katından fazladır (Shukla, S. ve diğ., 2004). Hidrojen; kimya, gıda, metalürji, elektronik, medikal ve petrol gibi birçok endüstriyel ve teknolojik uygulamada süreç gazı olarak büyük bir öneme sahiptir. Hidrojen kimya endüstrisinde %72, elektronik süreçlerde %9, metalurji alanında %8, havacılık endüstrisinde %3 gibi önemli oranlarda tüketim pazarına sahiptir (Armaou ve Christofides, 1998). Bugün hidrojen, tüketimde geniş bir pazar payına sahip bir elementtir. Benzin ve metan gibi yakıtlarla karşılaştırıldığında hidrojen çok daha az tehlikelidir. Aynı zamanda, hidrojen molekülünün küçük boyutlu olması, hidrojenin hızla yayılmasını diğer materyallerden daha kolay geçmesini sağlar. Kütlesinin düşük olması ile yüksek yayılma özelliğinin bir araya gelmesi, güvenli bir şekilde depolanmasını ve kullanılmasını zorlaştırır. Bu nedenle, hidrojen için hassas bir kaçak tespit sistemi oluşturulması güvenlik için son derece önemlidir (Hübert ve diğ., 2011). Hidrojenin tehlikeli olduğu konsantrasyonlarda varlığını tespit edebilecek; güvenilir, düşük maliyetli, taşınabilir hidrojen gazı sensörlerine ihtiyaç doğmuş ve bu sensörler için her geçen gün çalışmalar devam etmektedir (Kandasamy, 2007). Aşağıda hidrojen sensörünün şematik gösterimi Şekil.2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11: Bir hidrojen sensörünün şematik gösterimi (Arya ve diğ., 2012)

Hidrojen gaz sensörleri en genel anlatımla hidrojenin varlığını, ortamda hangi oranda var olduğunu tespit ederek ölçüm olarak yansıtır. Hangi safsızlıkta bulunduğu analiz hidrojenin Alt Parlama Limiti (LFL) %4 seviyesi olduğundan izlenmesi ve kontrol edilebilmesi için hidrojen konsantrasyonu ve konsantrasyon seviyesinin belirlenmesi önemlidir. Hidrojenin bir hidrojen tespit cihazı ile etkileşimi, mekanik değişikliklere ve yanı sıra sıcaklık, kırılma indisi, elektriksel özellikler, kütlede değişiklik gibi bazı değişikliklere neden olur. Bu değişiklikleri bir dönüştürücü ile elektrik sinyaline dönüştürmek bize konsantrasyon hakkında yorum yapmaya fırsat tanır (Hübert ve diğ., 2011).

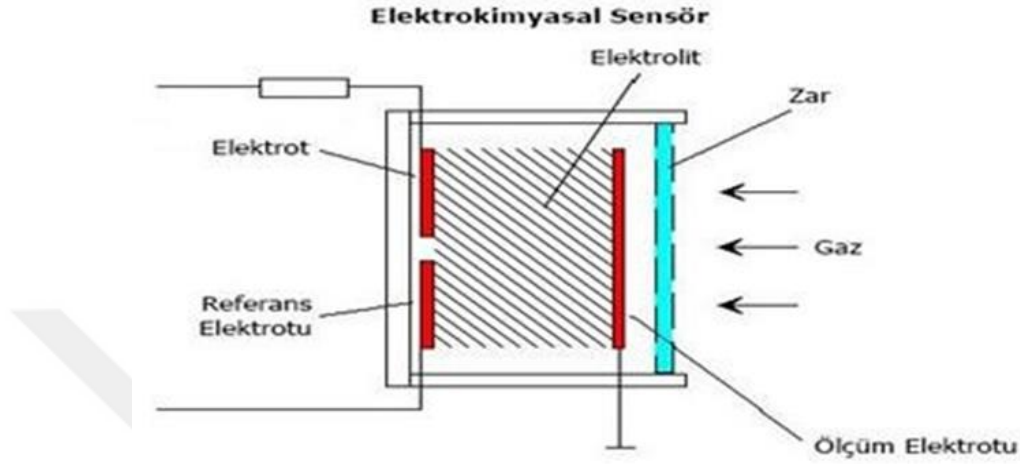
### 2.3.1 Hidrojen gaz sensör türleri

Hidrojen gaz sensörleri, sensörün gaz algılama mekanizmasına göre sınıflandırılırsa; elektrokimyasal, katalitik, termal iletkenlik, yüzey akustik dalgası, metal oksit ve rezistif metal bazlı hidrojen sensörleri olarak altı başlıkta özetlenebilir.

#### 2.3.1.1 Elektrokimyasal hidrojen sensörleri

Elektrokimyasal sensörlerin çalışma mantığı genel bir söyleyişle; bir algılama elektrodu, bir referans elektrodu ve elektrolit çözeltisinden oluşan bir yapısı vardır ve algılama elektrotunda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ile yük aktarımındaki veya elektriksel özelliklerdeki değişiklikleri algılamasına dayanır. Hidrojenin elektrolit ile etkileşmesiyle elektrotlar arasında oluşan potansiyel farkın değişiminin ölçümü şeklinde çalışır. Elektrokimyasal sensör çalışmak için çok az güce ihtiyaç duyar ve hızlıca tepki

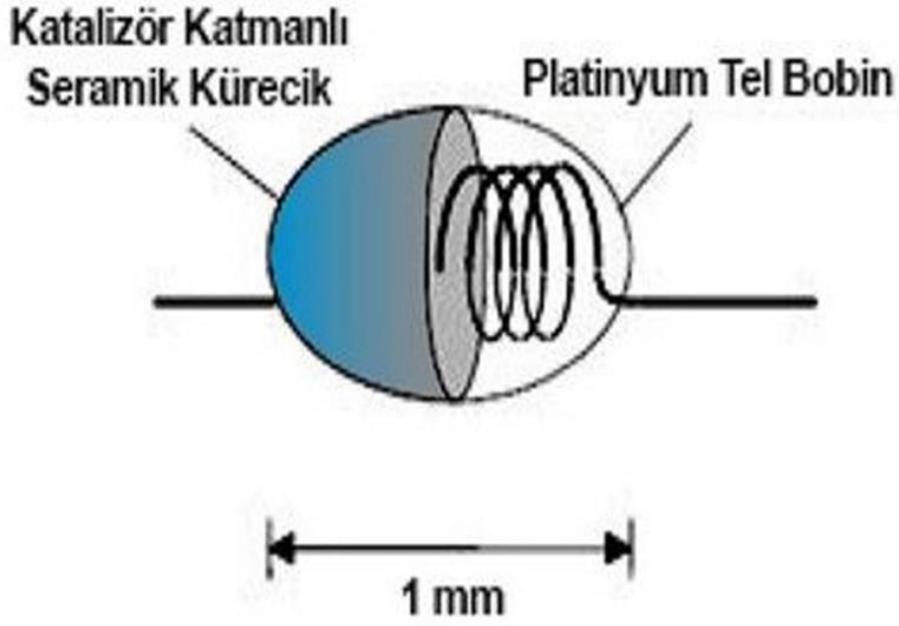
verip kısa bir tepsi süresine sahiptirler; ayrıca da dezavantaj olarak düşük basınç ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda çalıştırılmazlar (Petrová, 2011). Ayrıca bu sensör tipi; düşük maliyetli, sınırlı kullanım ömrüne sahip sensörlerdir. Elektrokimyasal gaz sensörü şeması Şekil.2.12’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.12:** Elektrokimyasal gaz sensörü şeması (Petrová, 2011).

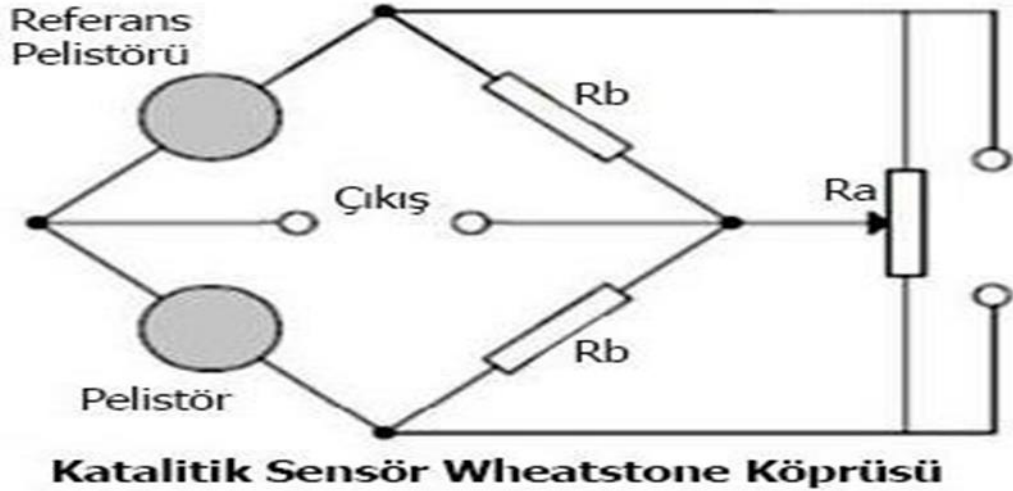
### 2.3.1.2 Katalitik hidrojen sensörleri

Katalitik hidrojen sensörleri temel olarak, katalitik özellik gösteren bir yüzeyi çalışma sıcaklığına kadar ısıtarak sensör filminin bu ısıtılmış yüzeyinde oluşacak olan sıcaklık değişiminin tespitine dayanır. Ortamda yanıcı bir hidrojen gazı bulunursa, oksijenle reaksiyona girer ve suyu oluşturur. Bu ekzotermik reaksiyon olması sebebiyle daha yüksek bir sıcaklığı açığa çıkarır (Brauns ve diğ., 2013). Katalitik bir sensörün genel olarak gösterim şeması Şekil.2.13’te verilmiştir.



Şekil 2.13: Katalitik sensörün genel şeması (Brauns ve diğ.,2013).

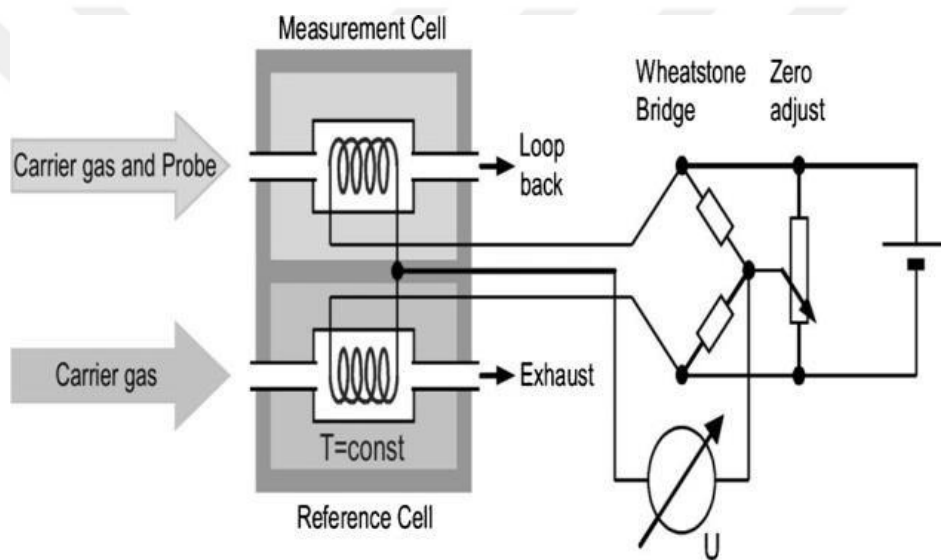
Katalitik sensörlerde bulunan seramik küreciklerden sadece bir tanesinin üzerinde katalizör katman bulunur ve diğer seramik kürecik ise referans görevini görür. Wheatstone köprüsü şeklinde bağlanan seramik kürecikler sayesinde eğer ortam sıcaklığı artarsa iki seramik küreciğin de ısısı artar ve sensörde sinyal oluşmaz. Ancak hidrojen gazı algılandığında sadece bir seramik kürecik ısınır ve sensör sinyali oluşur. Katalitik sensörde seramik küreciklerin Wheatstone köprüsü şeklinde bağlanması Şekil.2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14: Katalitik sensörde seramik küreciklerin Wheatstone köprüsü şeklinde bağlanması (Hübert ve diğ., 2011).

### 2.3.1.3 Termal iletkenlik sensörleri

Termal iletkenli sensörler ortamdaki hava termal iletkenliği ile algılanacak gazın termal iletkenliğinin karşılaştırılması prensibine göre algılama yapar. Termoelektrik değişim ya da daha özel olarak ifade edilirse Seebeck etkisi; bir iletken ya da yarı iletken malzemenin iki noktası arasında bir sıcaklık farkı olduğunda ortaya çıkar ve bu iki nokta arasında gerilim farkına neden olur. Bu sensör tipi diğerleriyle kıyaslandığında daha ucuzdur ve ayrıca iletkenlik sensörlerinin yapılandırması daha basittir. Ancak termal iletkenlik hidrojen sensörlerinin algılama limitleri çok düşüktür ve düşük konsantrasyonları ölçemezler ve oksijen yokluğunda çalışabilirler (Sluder ve diğ., 2004). Aşağıda genel bir termal iletkenlik hidrojen sensörü şeması Şekil.2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15: Termal iletkenlik hidrojen sensörü (Hübert ve diğ., 2011).

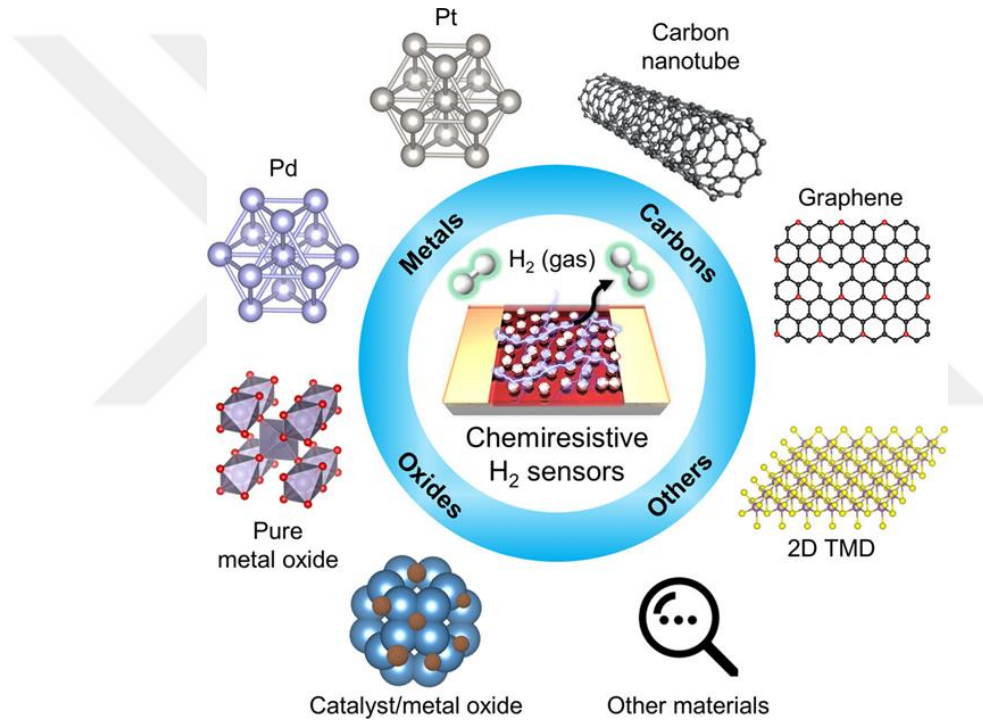
### 2.3.1.4. Metalik rezistif hidrojen sensörleri

Metalik dirençli sensörler, hidrojen gazının hızlı ve doğru bir şekilde tespit edilmesi konusunda bilim insanlarına umut verici özelliklere sahiptir. Bu türdeki sensörlerin çalışma prensibi çok genel olarak hidrojen varlığında ve yokluğunda sensörün elektriksel iletkenliğindeki değişim değerlerinin ölçülmesine dayanır. Bu değişim buna uygun bir dönüştürücü yardımıyla elektrik akımı olarak tespit edilir yani iletkenlik akım değişimi olarak ölçülür ve hidrojen gazı konsantrasyonu ile ilişkilendirilir. Birçok sensörle kıyaslandığında, metalik dirençli hidrojen sensörleri küçük boyutlu, mükemmel hassasiyete sahip, düşük maliyetli, kısa tepki süresine sahip, yeterli pil ömrü için düşük



güç tüketimine sahip ve taşınabilir kullanım için çok uygun sensörlerdir (Korotcenkov, 2013). Bu konuda en belirleyici girdi algılayıcı bir malzemedir; çünkü algılayıcı malzeme, var olan ortamdaki hidrojen konsantrasyonunun değişimine göre fiziksel ya da kimyasal özelliklerini değiştiren bir maddedir. Bu nedenle hidrojen sensörlerinin başarılı bir şekilde uygulanmasında kilit rol oynar.

Etkili bir gaz sensörü; hassasiyet, doğruluk, hızlı tepki süresi, düşük güç tüketimi gibi bazı değişkenlere bağlıdır. Bu değişkenlerin birçoğu, direnç tabanlı sensörde kullanılan hassas algılama malzemesiyle ilişkilidir. Bu sebeple en uygun algılama malzemesinin seçilmesi, dirençli sensörlerde hidrojen tespiti için çok önemlidir. Şekil.2.16'da Rezistif hidrojen sensörünün şematik gösterimi ve kullanılan algılayıcı malzemeler verilmiştir.



**Şekil 2.16:** Rezistif hidrojen sensörünün şematik gösterimi ve kullanılan algılayıcı malzemeler (Koo ve diğ., 2020)

### 2.3.1.5 Metal oksit gaz sensörleri

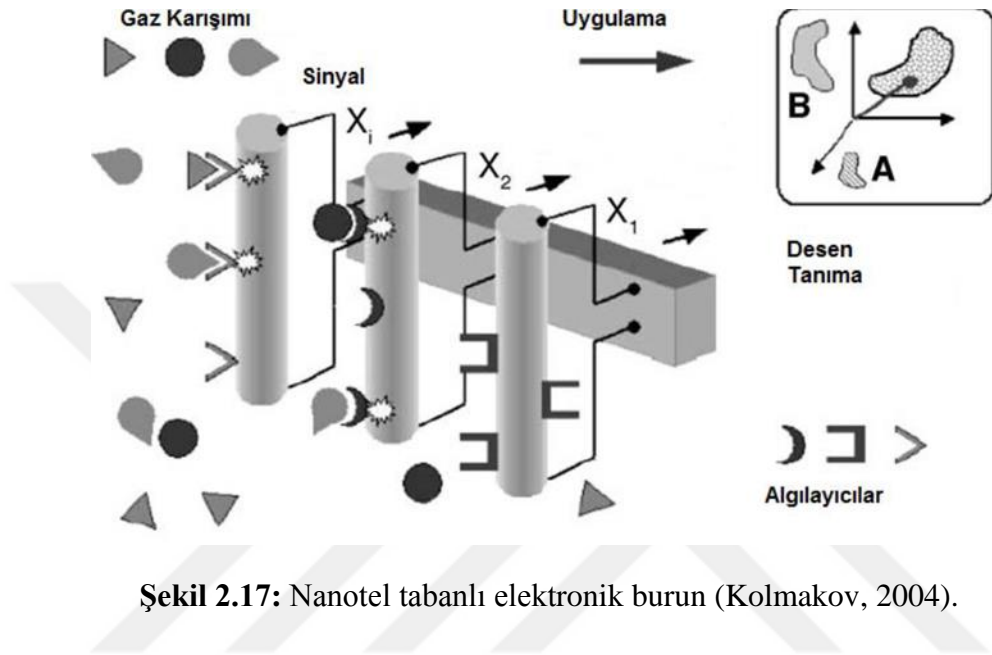
Metal oksitler kimyasal değişimlerden yüksek oranda hassasiyetle etkilenirler. Bununla beraber metal oksitlerin diğer kimyasal gaz sensörlerinin hassasiyetlerine, güvenilirliklerine ve dayanıklılıklarına nazaran daha üstün olması, yüksek basınç ve sıcaklık gibi çalışmayı zorlaştıran ortam koşullarında çalışabilmelerinden kaynaklanır. Bir boyutlu metal oksit nano yapıların kimyasal algılama değerleri ve hassasiyetleri oldukça

yüksektir. Yüzey hacim oranı yüksek olan malzemelerden oluşan nano tellerin elektronik karakteristikleri yüzeydeki değişimlerden etkilenirler. Bu sebeple malzemelerden oluşan nano teller, ince filmlerine nazaran daha yüksek algılamaya sahiptirler. Algılama düzeyini yani duyarlılığı artırmak amacıyla genellikle ince film gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı artırılır (Shishiyanu, 2005). Sıcaklığın duyarlılığa etkisi, bir tek algılama cihazında dahi tasarımın zenginliğinin artmasını ve enerji tüketimini artıracak olan sıcaklık kontrol ünitesinin sisteme eklenmesini gerektirmektedir ve aynı zamanda metal oksit nanoteller oda sıcaklığı koşullarında daha yüksek duyarlılık gösterirler. Önceki çalışmalarda oda sıcaklığında 0.6 ppm NO<sub>2</sub> gazına maruz bırakılan ZnO nanoteller ile NO<sub>2</sub> gazının algılanması için geçerli olan iletkenlik için % 50'den fazla fark olduğu göstermiştir (Fan, 2005). Bununla beraber NO<sub>2</sub>'nin daha yüksek konsantrasyonunun ince film ile algılanması sırasında iletkenlikte %2'den daha az değişim gözlenmiştir (Shishiyanu, 2005). Oda sıcaklığı koşullarında çalışabilen gaz sensörlerinin yapılması ile nanotellerden çok daha iyi sonuçlar vermeleri sağlanmıştır. Sistemin algılama davranışında etkili bir biçimde değişimin olması metal oksit nanotellerden hazırlanan alan etkili transistörlerin ters elektrik alanın değiştirilmesiyle sağlanmıştır (Fan, 2005). Temel olarak elektriksel ve kimyasal tepkimeye girebilen oksit yüzeyindeki oksijen boşluklarının varlığı ile metal oksitlerin algılama mekanizması açıklanabilir. Böylelikle karşımıza iki tip algılama cevabı çıkar. (1) Algılanan yüklü moleküllerin (örneğin; NO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gibi) boş bölgelere tutunmasıyla elektronlar iletim bandından uzaklaşır ve iletkenliğin azalmasına sebep olurlar (2) Diğer taraftan CO ve H<sub>2</sub> gibi gaz molekülleri yüzeydeki oksijenle reaksiyona girerek elektronu (iletkenliğin artmasına sebep olan yakalanmış elektronu) iletim bandına geri döndürür. İletkenliğin azalmasına ve yükselmesine neden olan indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları yani redoks tepkimeleri aşağıdaki iki örnekte gösterilebilir.



Katı hal gaz sensörlerinin genellikle en zorlu problemlerinden biri seçicilik olmuştur. Gaz sensörlerin seçiciliğini artırmak için metal safsızlık katkılama (Nanto diğ.,1986), akıma karşı gösterdiği direnç değeri ölçümleri (Faglia ve diğ.,1994), sıcaklık değerlerinin değiştirilmesi (Heilig ve diğ.,1997) ve yüzey kaplaması (Pengfei ve diğ., 2003) gibi teknikler denenmiştir. Metal oksit nanotel alan etkili sensör çalışmaları indüklenen elektrik

alanın farklı kimyasal gazları ayırt etmede kullanılabileceğini göstermiştir (Fan, 2005). Burada önemli olan bir diğer nokta ise canlılardaki koku alma sistemini taklit eden elektronik burnun geliştirilmesinin sinyal işleme ve numune tanıma özellikleriyle donatılmış çoklu bileşenler yardımıyla gerçekleştirilmesidir. Şekil 2.17’ de bu yapı verilmiştir (Kolmakov, 2004).



Şekil 2.17: Nanotel tabanlı elektronik burun (Kolmakov, 2004).

İnce film metal oksitler, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, aseton ve nem gibi gaz türlerinin algılanmasında kullanılmaktadır (Azad, 1992). Birkaç yıl önce çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO<sub>2</sub>), indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), galyum oksit (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tungsten oksit (WO<sub>3</sub>), ve vanadyum oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) gibi metal oksit nanotellere dayalı kimyasal algılama üzerindeki çalışmalarda artma olmuştur.

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada iki farklı yöntem kullanılmıştır. Deneyin ilk kısmında cam altlıklar üzerinde ZnO nanoçubuk altlıklar üretilerek üzerine Pt ince film kaplanmıştır. İkinci kısımda ZnO nanoçubuklar seçici olarak çözülerek Pt nanotüpler elde edilmiştir.

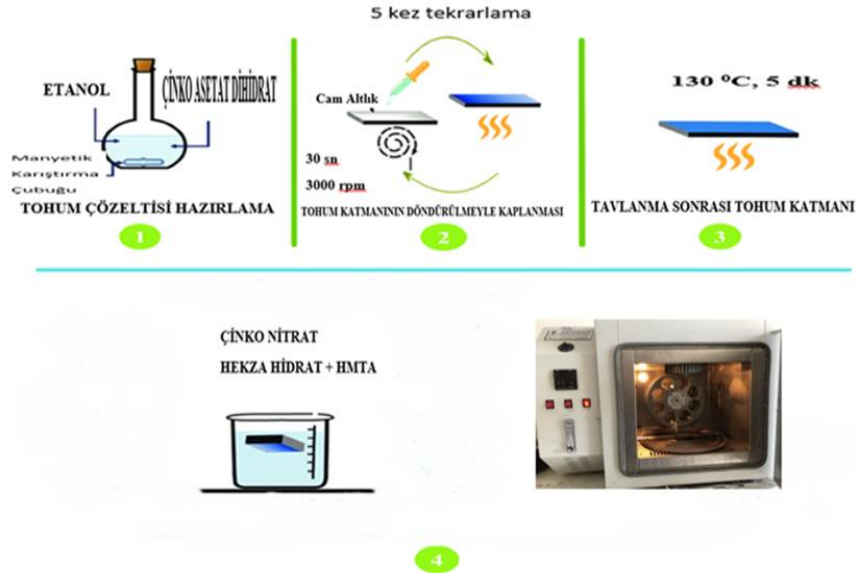
#### 3.1 ZnO Tabanlı Platin Nanotüp Üretimi

Bu çalışma için; ISOLAB chemicals firmasına ait %99,5'lük  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$  (çinkoasetatdihidrat), ISOLAB chemicals firmasına ait %99,9'lük  $C_2H_5OH$  (etanol), Sigma- Aldrich firmasına ait %99,0'luk  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (çinkonitratheksahidrat) ve Sigma-Aldrich firmasına ait HMTA (heksametilen tetramin) malzemelerinden faydalandı. Kullanılan cihazlar ise; MTOPS firmasına ait Ms 300 Hs modeli bir hot&stirrer, Polos 150i Spin&coater kullanıldı.

##### 3.1.1 ZnO nanoçubuk altlık üretimi

ZnO nanoçubuk üretimi iki aşamadan oluşmaktadır. Deneyin ilk adımında, 0.05 molarlık bir  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$  (çinkoasetatdihidrat) ve  $C_2H_5OH$  (etanol) çözeltisi ile ince bir film çözeltisi hazırlandı. İnce film solüsyonu  $60^\circ C$ 'de 30 dakika karıştırıldı. Önceden kimyasal olarak temizlenmiş cam altlıklar üzerine hazırlanan çözelti 0,5 mL olarak damlatıldı ve spin coater cihazında dönme işlemine tabi tutuldu. Her işlemten sonra ZnO kaplı cam altlıklar  $130^\circ C$ 'de 5 dakika tavlandı. Bu işlem her altlık için 5 kez tekrarlandı ve tüm işlemlerden sonra ZnO kaplı cam altlıkların hepsi  $300^\circ C$ 'de 1 saat kurutuldu.

Tüm bu işlemlerden sonra 0,01 molar  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (çinko nitrat hekza hidrat),  $C_6H_{12}N_4$  (HMTA-heksametilen tetramin) ve distile su ile nanoçubuk solüsyonu hazırlandı. Sonrasında birinci aşamada ZnO ince film kaplanan cam altlıklar bu çözeltiye daldırıldı ve altlıklar bu haliyle cam şişeler içerisinde  $90^\circ C$ 'de 3 saat süreyle fırınladı. Şekil 3.1.'de ZnO nanoçubukların üretim sürecinin aşamaları gösterilmiştir.



**Şekil.3.1:** ZnO Nanoçubuk Üretim Aşamaları Şematik Gösterimi

### 3.1.2 Pt nanotüp üretimi

Deneyin ilk aşamasında elde edilmiş olan ZnO nano çubuklar üzerine Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi'nde Pt ince filmler kaplandı. İnce filmler, NANOVAK 400 PVD sistemi kullanılarak biriktirme sırasında 5 mTorr argon (Ar) basıncında sabit bir RF gücü ile kaplanmıştır. Pt biriktirme sırasında, ZnO nanoçubuk altlıklar 10 rpm ile döndürülerek 20 nm ile 50 nm kalınlığında Pt ince filmler elde edilmiştir.

Pt nanot, Pt ince film kaplı ZnO nanoçubuklar %5'lik HCl çözeltisi içine bırakılarak yapıdaki ZnO'nun çözünmesi sağlanmış ve bu şekilde Pt nanotüpler elde edilmiştir.

Oluşturulan nano yapıların yapısal karakterizasyonları için İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde yer alan Rigaku RINT 2000 marka XRD cihazlarından, LEO EVO 40 marka SEM cihazından, Bruker 125 eV marka EDX cihazından ve Gaziantep Üniversitesi Uluğ Bey Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (Ulutem)'de olan ZEISS Gemini SEM 300 marka FESEM cihazından faydalanılmıştır.

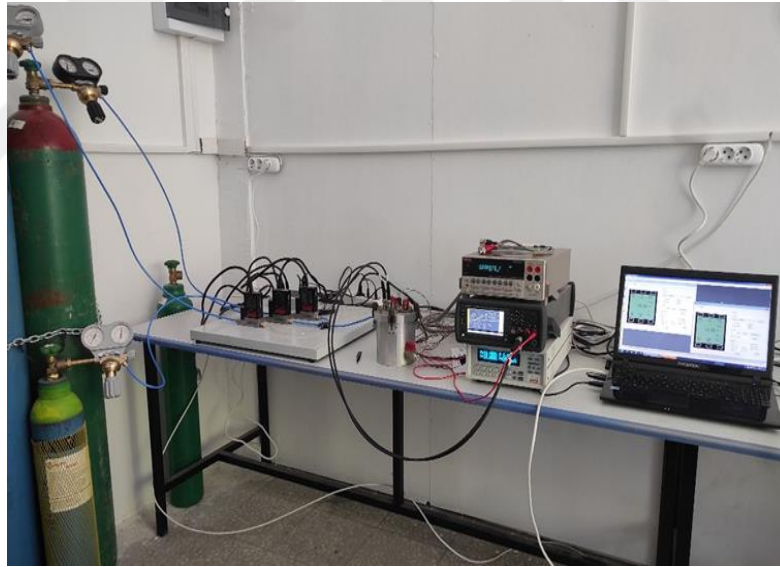
### 3.2 Hidrojen Gaz Sensör Ölçümü

Bu kısımda deney gerçekleştirilirken yapılan hidrojen gaz sensör ölçümlerinin aşamalarından bahsedilecektir. Bu sebeple aşağıda verilen Şekil 3.2'de de görüldüğü gibi bir Pt tabanlı hidrojen gaz sensör sisteminde aşama aşama yaptıklarımızdan söz edilecektir. Öncelikle gaz geçmesini istediğimiz ölçüm hücresi içerisine ürettiğimiz

numuneler, ölçüm hücresinin uçlarına denk gelecek şekilde yerleştirilir ve sıkıştırılarak sisteme eklenir. Bu şekilde gaz girişini sağlamak üzere bir bağlantı elemanı oluşturulmuş olur. Bu bağlantı ölçüm yaptığımız cihaz olan multimetreye bağlanır. Daha sonra Şekil 3.2’de de görülen düzenekte üç adet olan akış metreler bağlanarak gaz akışının kontrollü bir gerçekleşmesi sağlanır yani hangi oranda gaz verildiğinde nasıl bir tepki aldığımızı ölçebilmek için akış metreler sisteme bağlanmış olur.

Deney esnasında ise önce hidrojen gazı belirli oranlarda (%1 gibi) sisteme verilir ve numune üzerinden geçmesi sağlanır. Bilgisayar yardımıyla değişen akım ya da direnç değerlerini sistemdeki bilgisayara veri olarak kaydetmesi sağlanır. Aynı işlem kuru hava verilerek tekrarlanır ve daha önceki işlemde numune içerisinde kalan hidrojen gazı temizlenir.

Deneyin aşamaları sırasında sistemin sıcaklığını değiştirebildiğimiz sıcaklık kontrol cihazı eklenerek farklı sıcaklıklardaki gaz algılama davranışları da incelenir.

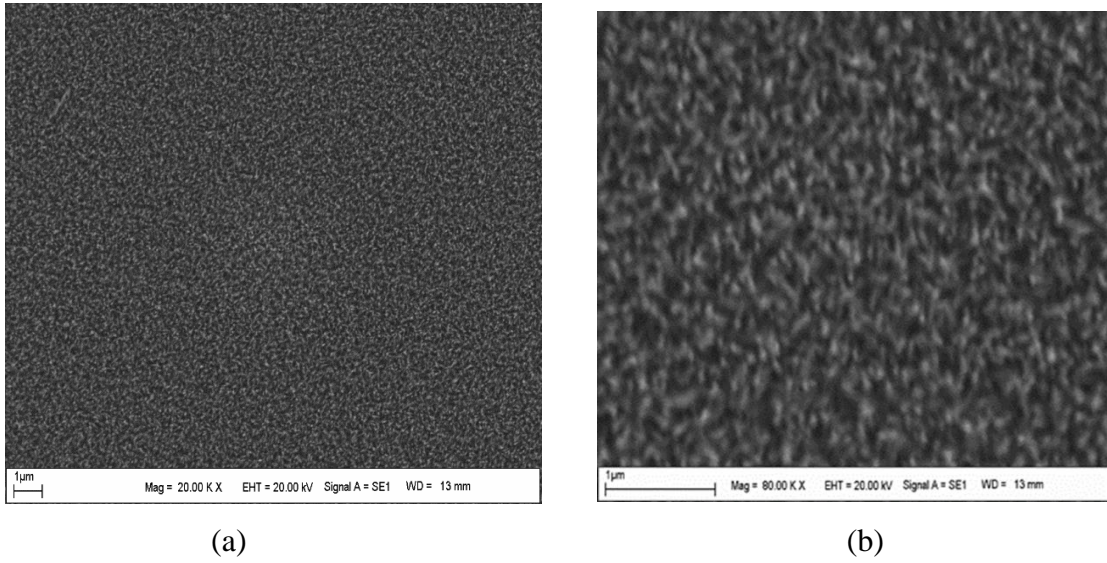


**Şekil 3.2:** Pt Tabanlı Hidrojen Gaz Sensörü Açık Sistemi

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Pt Nanotüp Üretimi

Pt nanotüpler ürettik ve bunları direnç tabanlı hidrojen sensörlerinde kullandık. Pt metalini kullanmamızın nedeni Pt'nin katalitik özellikleridir. Hidrotermal işlem ile ZnO nano çubukların eldesi için saf su içerisinde eşit molariteye sahip çinko nitrat heksahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve heksametilentetramin (HMTA) tuzlarından oluşan çözelti kullanılmıştır. Şekil.4.1.'de elde ettiğimiz ZnO nano çubukların SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntülere bakarak ZnO nano çubukları üretmiş olduğumuzu gördük. ZnO nano çubukların yüzeydeki dağılışının ve boyutlarının eşit olmadığı görülmüştür. Oluşan ZnO nano çubukların 40 ila 50 nm çapında, uzunluğu da 1 ila 2 mikron olarak elde edildiği gözlemlenmiştir. (Öztürk, 2014) Öncesinde de nano çubuklar elde edilmiş ve SEM ile FESEM görüntüleri incelenmişti. Burada altlık üzerindeki ZnO nanoyapıların yoğunluğu kullanılan çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabilir.



Şekil 4.1: ZnO nano çubuklar (a) 40.00 KX büyütme ile (b) 100.00 KX büyütme ile

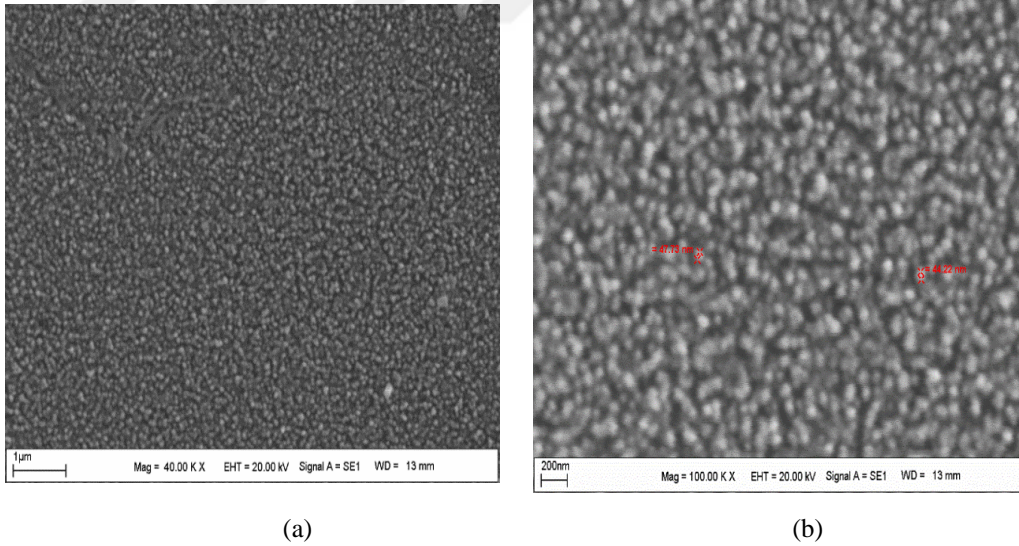


Bir yandan çözelti sıcaklığının artmasıyla çözeltinin pH değeri azalarak asidik bir hal alır ve aşındırma artar. Öte yandan çözelti içerisine eşit konsantrasyonda katılan HMTA, çözelti içerisine sürekli olarak hidroksil iyonlarını ( $\text{OH}^-$ ) sağladığından çözeltinin pH değerini yükseltir. Bununla birlikte çözelti içerisine sağladıkları hidroksil iyonları çinko nitrat tuzunun sağlamış olduğu  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları ile reaksiyona girerek  $\text{ZnO}$ 'yu ortaya çıkarmaktadır.

Hidrotermal işlem esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir;



Daha sonra  $\text{ZnO}$  nano çubuklar üzerine magnetron sputter (magnetron saçtırma) yöntemi kullanılarak 20 nm kalınlığında Pt ince filmler kaplanmıştır. Bu Pt ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.2.'de verilmiştir.

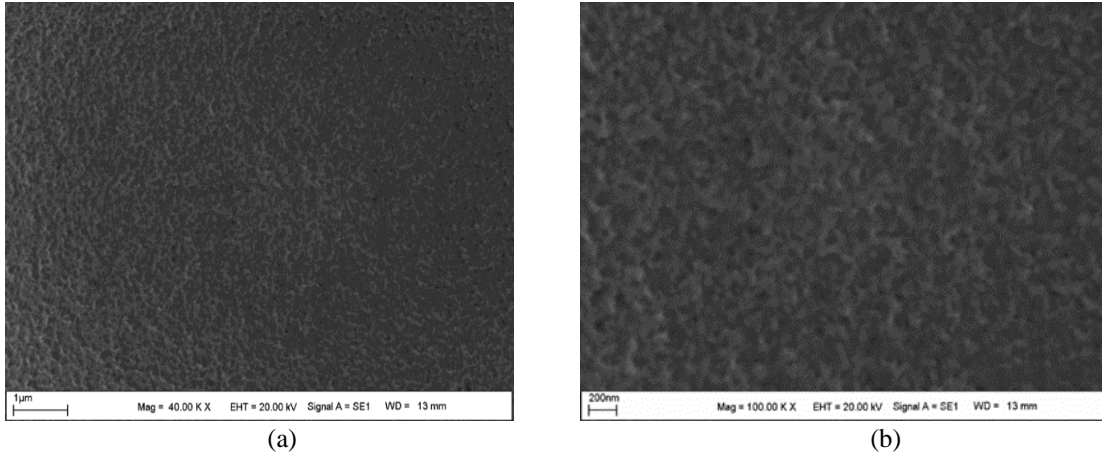


**Şekil 4.2:** 20 nm Pt ince filmlerin SEM görüntüsü (a) 40.00 KX büyütme ile (b) 100.00 KX büyütme ile

$\text{ZnO}$  altlıklar üzerine 20 nm kalınlığında kaplanan ince filmler %5'lik  $\text{HCl}$  çözeltisinde bekletilerek  $\text{ZnO}$ ' nun çözünmesi sağlanmış ve bu şekliyle Pt nanotüplere ulaşılmıştır. Şekil.4.3'te üretilen bu Pt nanotüplerin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde nano

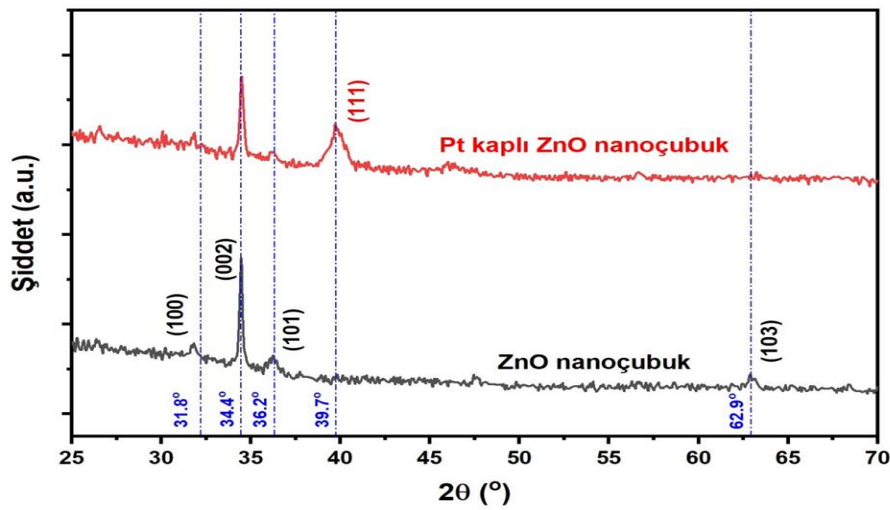


poroz bir yapı görülmektedir yani tüpler net olarak görülmemektedir. Nedeni ise görüntüleme yapılırken çok daha yakından görüntüleme olanağımızın olmamasıdır.



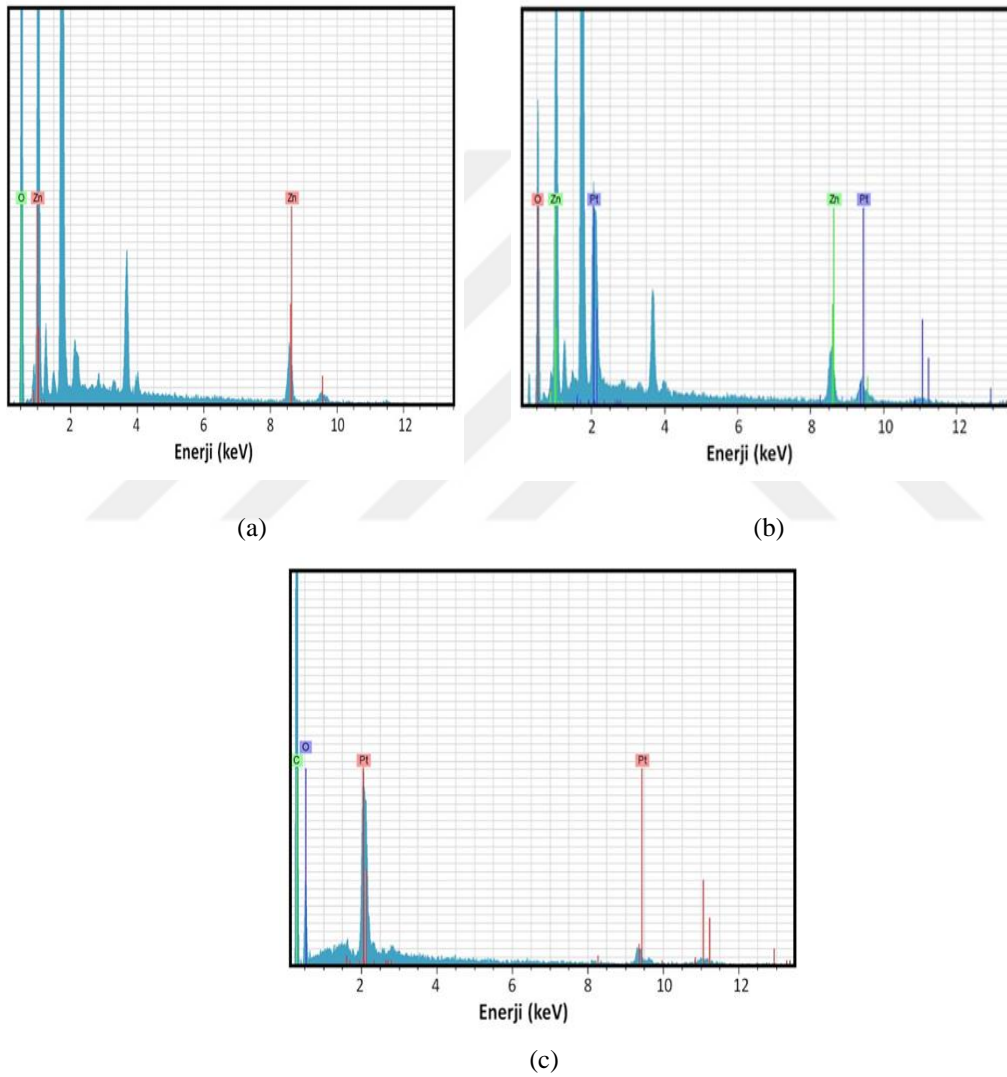
Şekil 4.3: 20 nm Pt nanotüpler (a) 40.00 KX büyütme ile (b) 100.00 KX büyütme ile

Oluşturulan ZnO nano çubuk ve nano çubuk üzerine Pt ince film kaplanmış numuneler için EDX ve XRD spektrumları incelenmiştir. Şekil.4.4.'te oluşan XRD spektrumu ( şiddet-açı değişimi grafiği) verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere ZnO nano çubuklar (100), (002) ve (101) düzlemsel yönelimlere sahiptir. Pt kaplandıktan sonraki pikler incelendiğinde fazladan gelen 39,7<sup>0</sup> değerinde (111) düzlemsel yönelime sahip bir pik gözlemlenmiştir. Bu da Pt pikidir ve yüzey merkezli kübik kristal yapıda olduğunun göstergesidir. Pt ince film kaplanmasından kaynaklanan piktir ve ince film kaplamanın başarılı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.4: ZnO nano çubukların ve 20 nm Pt kaplanmış ZnO nano çubukların XRD grafiği

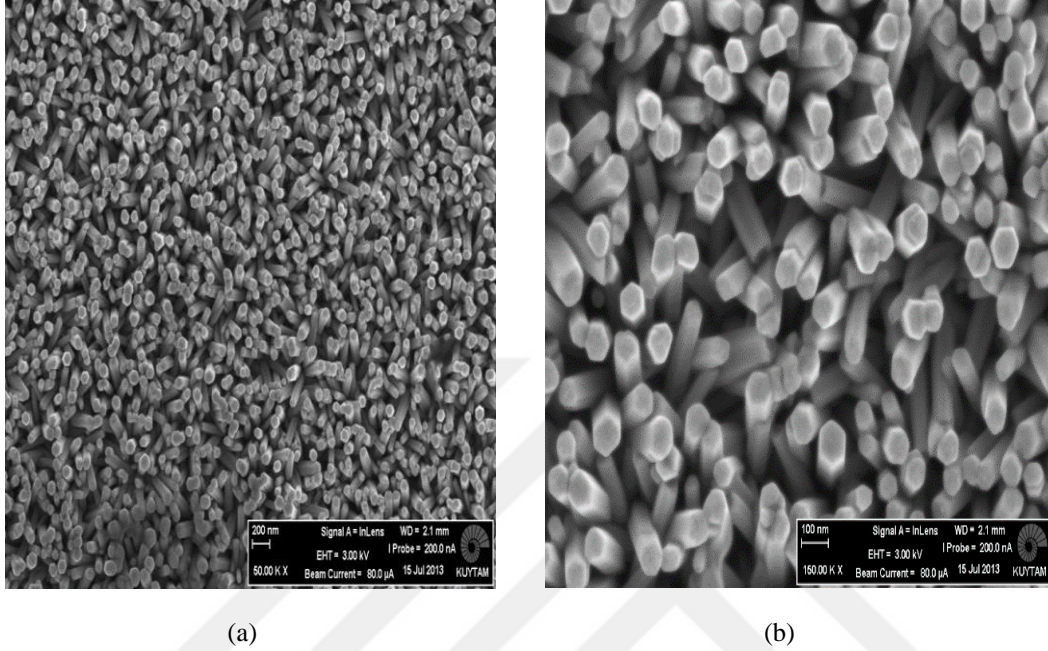
EDX görüntüleri ise Şekil.4.5.'te verilmiştir. Verilen farklı değerdeki enerji değerleri ile numune üzerinde oluşan geometriler incelendiğinde Şekil.4.5. (a)'da ZnO nano çubukların pikleri görülmüştür. Fakat beraberinde cam üzerine kapladığımız için Silisyum elementinden kaynaklanan küçük pikler de görülmüştür. Pt kapladıktan sonra Şekil.4.5. (b)'de Pt piki eklendiğini gözlemledik. Şekil.4.5. (c) incelendiğinde ise Pt nanotüplerin pikleri gözlemlenmiştir. Şekil.4.5'te de görülen pikler ile ZnO nano çubukların ve de Pt nanotüplerin oluşturulduğu söylenebilir. Garafikte görülen ve fazladan gelen karbon gibi elementlerin piklerinin kirlilik sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.5:** EDX spektrumları (a) ZnO nano çubuklar için (b) 20 nm Pt kaplı ZnO nano çubuklar için (c) Pt nanotüpler için

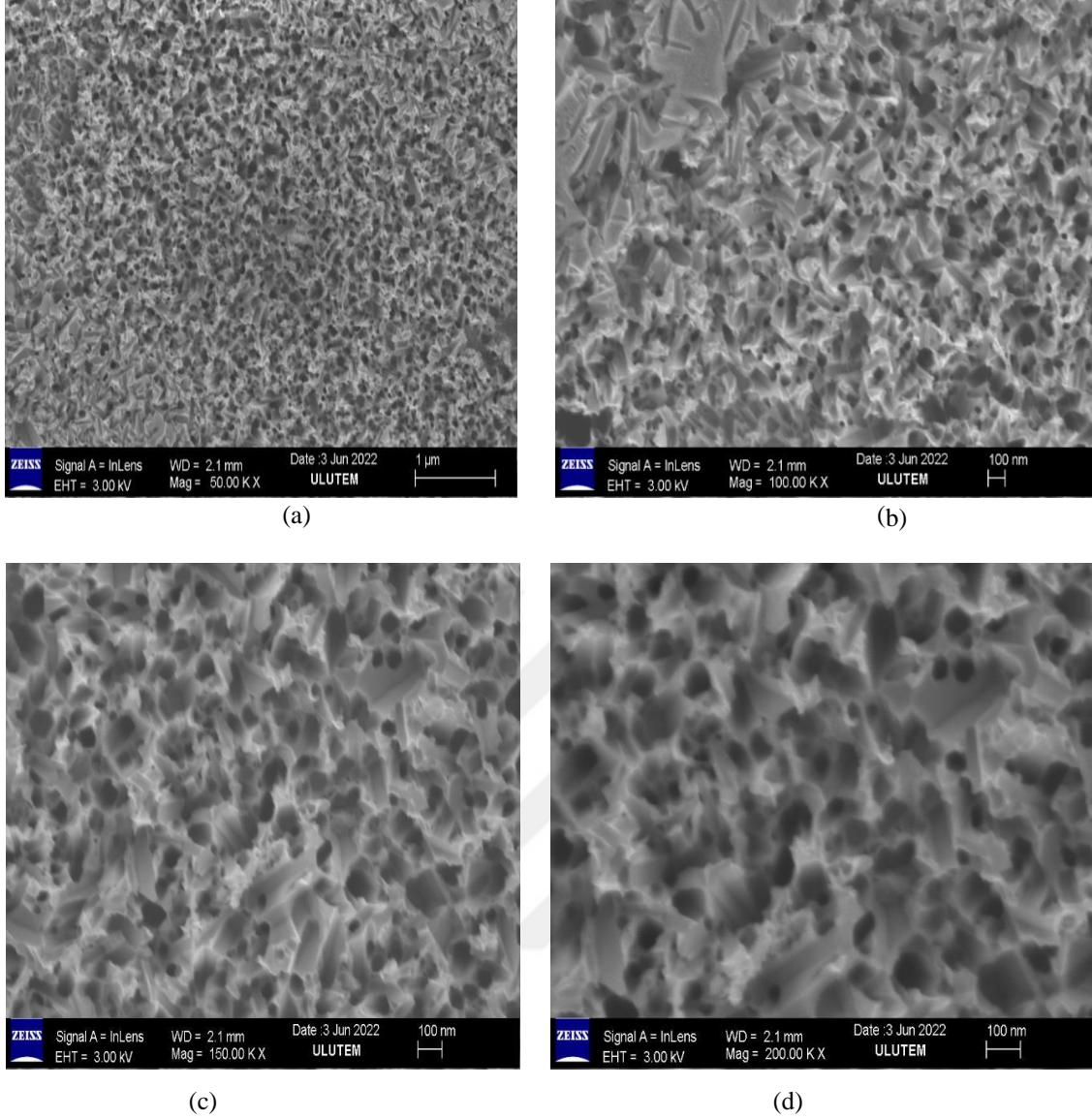
Ayrıca bu çalışmalarla daha önce elde edilen nano çubukların daha net görüntülerini görebilmek için FESEM görüntülerine bakılmıştır. Elde edilen görüntüde yüzeye tam dik

yönelimli olmasa da nanoçubukların elde edildiği görülmüştür. Nanoçubukların FESEM görüntüleri Şekil. 4.6' da verilmiştir. Bu görüntülerden nanoçubukların çaplarının yaklaşık 40-50 nm olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.6:** ZnO nano çubukların FESEM görüntüleri (a) 50.00 KX büyütme ile ve (b) 150.00 KX büyütme ile (Kilinc ve diğ., 2014).

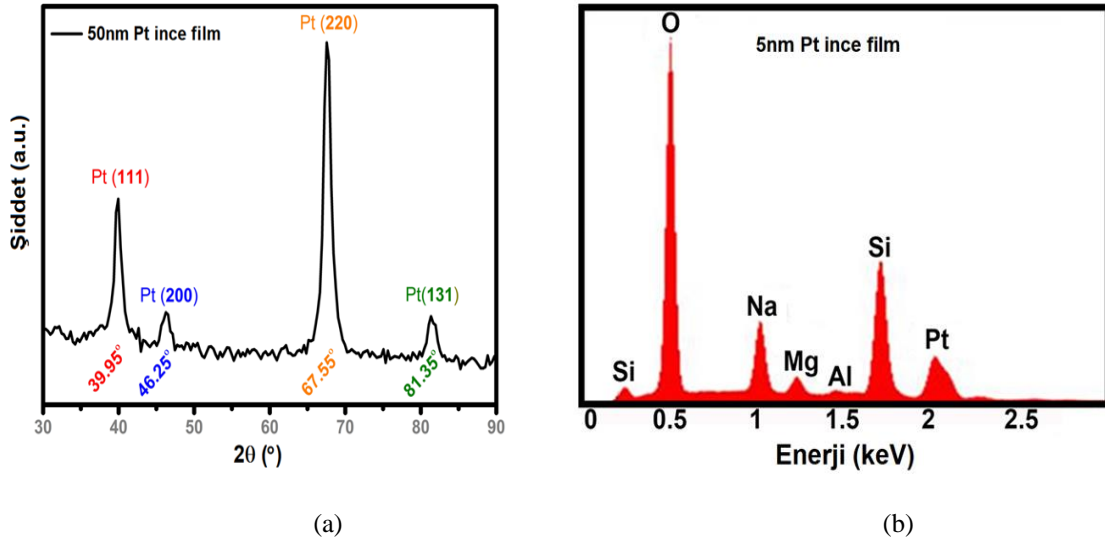
Ayrıca 20 nm boyutundaki Pt kaplamalara ek olarak 50 nm boyutunda da Pt kaplamalar yaparak farklı boyutlarda kaplanan nanotüplerin nasıl bir karakteristik özellik gösterdiğini görmeye çalıştık. 50 nm kalınlığında Pt kapladığımız ZnO nanoçubuklar %5'lik HCl çözeltisi ile yapısındaki ZnO'nun uzaklaşmasıyla Pt nanotüpler elde edilmiştir. Elde edilen Pt nanotüplerin FESEM görüntüleri ise Şekil. 4.7' de verilmiştir. Görüntülere bakıldığında büyütme katsayısı arttığında yani yakına gidildiğinde Pt nanotüplerin oluştuğunu ve 40 nm, 50 nm, 85 nm gibi çeşitli boyutlarda nanotüpler ve nano poroz yapıların oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 4.7:** 50 nm Pt nanotüplerin FESEM görüntüleri (a) 50.00 KX büyütme ile (b) 100.00 KX büyütme ile (c) 150.00 KX büyütme ile (d) 200.00 KX büyütme ile

Şennik ve arkadaşları tarafından 2016 yılında cam altlık üzerine 50 nm ve 5 nm kaplanan Pt filmin sırasıyla XRD ve EDX grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarına göre kristal yapısı ve kristal düzlemlerdeki yönelimi Şekil 4.8. (a)'da görülmektedir. XRD piklerinde Pt'nin (111), (200), (220), (131) düzlemleri gözlemlenmiştir. Cam üzerine büyütülen 5 nm Pt ince filminin Şekil 4.8. (b)'de görüldüğü gibi EDX grafiğinde Si, O, Na, Mg, Al ile birlikte Pt piki de gözlenmiştir. Si, O, Na, Mg, Al gibi elementlerin piklerinin görülmesi altlık olarak kullanılan cam numunenin safsızlığı ile ilgili olabilir.

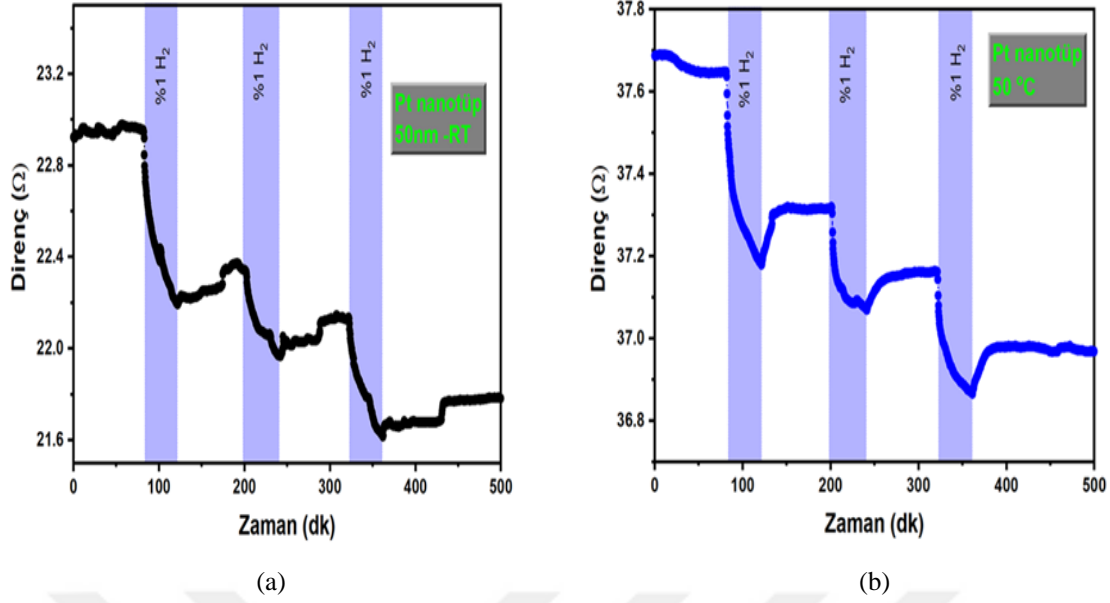




**Şekil 4.8:** (a) Cam üzerine kaplı 50 nm Pt ince filmin XRD ölçüm sonucu ve (b) cam üzerine kaplı 5 nm Pt ince filmin EDX ölçümü (Şennik ve diğ., 2016)

## 4.2 Hidrojen Gaz Sensör Ölçümleri

50 nm boyutundaki Pt nanotüplerin farklı gaz ortamlarındaki dirençlerindeki değişim incelenmiştir. Şekil.4.9'da 50 nm boyutundaki Pt nanotüplerin farklı sıcaklık değerlerindeki direncin zamana göre değişim grafiği gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi %1 hidrojen verildiğinde Pt nanotüplerin direnç değerinde azalma gözlemlenmiştir. Kuru hava ile temizlendiğinde ise Pt nanotüplerin direncinde artma olmuştur. Beklenen durum istenen konsantrasyonda hidrojen verildiğinde Pt nanotüpün direnç değerinin düşmesi ve kuru havayla temizlendiğinde ise Pt nanotüpün direncinin eski düzeyine gelmesidir. Fakat her bir hidrojen verilmesi işleminde dirençte düşüş olmuştur ve kuru havayla temizlendiğinde direnç başlangıç değerine ulaşmamıştır. Bir başka ifadeyle oda sıcaklığında ve 50 °C'de yapılan ölçümlerde örneğe %1 hidrojen gazı verildiğinde sensör grafiğinden beklenen ideal durum kare dalga özelliği göstermesidir. Ancak oda sıcaklığında; Şekil.4.9 (a)'da görüldüğü gibi dirençteki değişim kare dalga özelliği göstermemiştir. Hidrojen gazını hep aynı konsantrasyonda verilmesine rağmen kuru hava ile temizlediğinde aynı direnç değerine yükselmediği görülmüştür. Bunun nedeni, Pt'nin yüzeyine tutunan hidrojen moleküllerinin tamamen uzaklaştırılamaması veya Pt yapısının hidrojen gazından tamamen temizlenmemesidir.



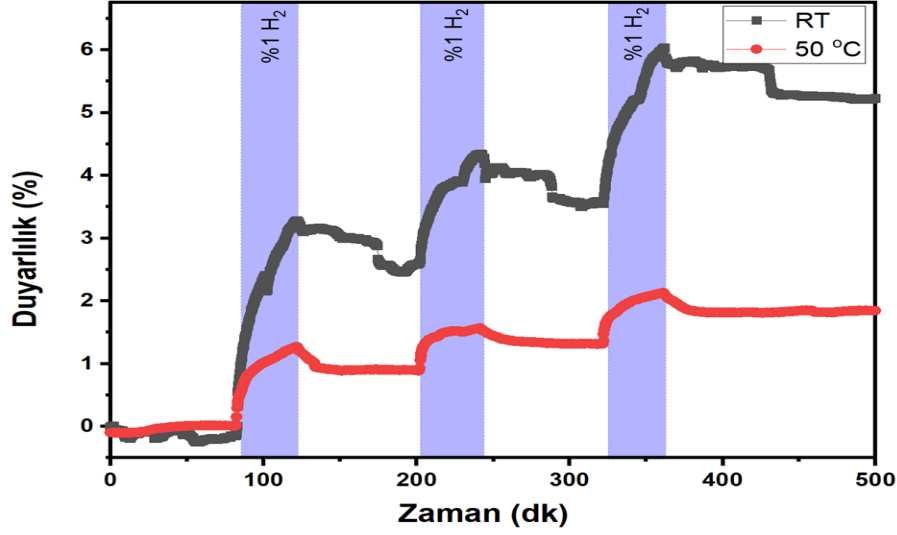
**Şekil 4.9:** 50 nm boyutundaki Pt nanotüplerin (a) oda sıcaklığındaki direnç-zaman grafiği, (b) 50 °C'deki direnç- zaman grafiği

Gaz sensörlerinde duyarlılık çok önemli bir parametredir. Temel olarak gaz sensörünün içine gaz gönderildiğinde başlangıç ve bitiş sinyali arasında oluşan farkın başlangıç sinyaline oranı duyarlılık olarak tanımlanabilir. Bu duyarlılık için sensör sinyalinin ilk durumu ve son durumu arasındaki farkla doğru orantılı olduğu şeklinde özetlenebilir.

Sensör üretiminde amaçlanan en verimli durum gaza karşı gösterilen tepkinin yani sensör sinyalinin yüksek olmasıdır.  $R_0$  kuru havadaki direnç değeri ve  $R_H$ , hidrojen gazı varlığındaki direnç değeri ise, duyarlılık (hassasiyet) aşağıdaki matematiksel formül ile ifade edilir;

$$\text{Duyarlılık (S\%)} = \frac{\Delta R}{R_H} \times 100 = \frac{R_0 - R_H}{R_H} \times 100 \quad (4.3)$$

Deneyin ilk kısmında 50 nm olarak oluşturulan Pt nanotüplerin hidrojen gaz sensör ölçümleri yapılmıştır. Pt nanotüp hidrojen sensörünün duyarlılığının zamana göre değişim grafiği Şekil.4.10.'da gösterilmiştir. %1 hidrojen gazı verdiğimizde her defasında duyarlılıkta yükseliş olmuştur. Oda sıcaklığında 50 nm Pt nanotüpün duyarlılığı %4 civarında iken, 50 °C'de %1 civarında gözlemlenmiştir. Şekil.4.10'a bakarak yapılacak yorum sıcaklık arttıkça duyarlılığın azaldığıdır. Oda sıcaklığında çalışacak bir sensör tercih sebebidir.

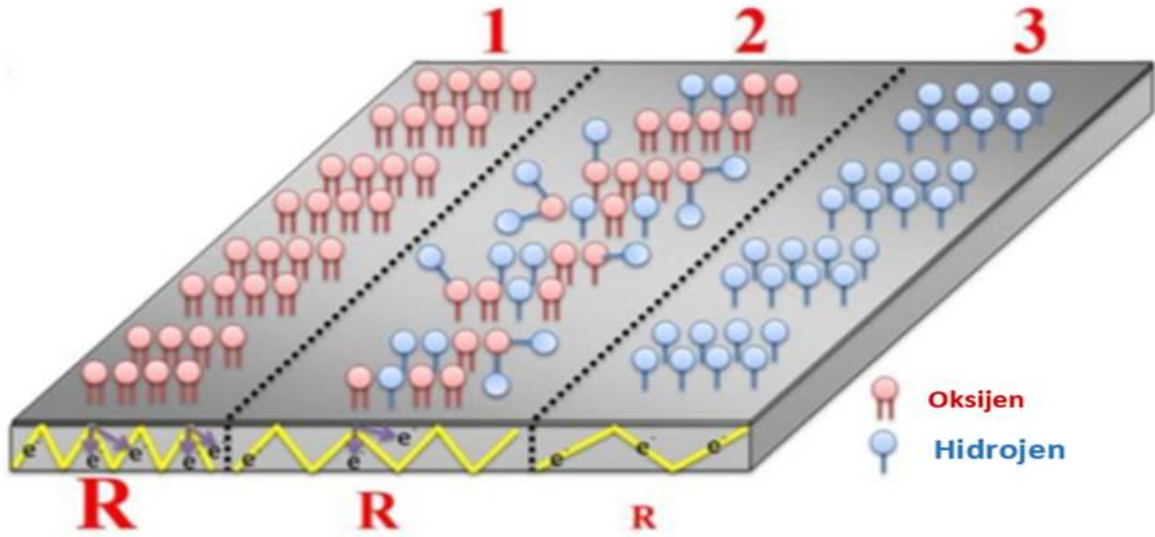


**Şekil 4.10:** Oda sıcaklığında ve 50 °C'de 50 nm boyutundaki Pt nanotüplerin duyarlılık-zaman grafiği

Bu noktada rezistif Pt temelli hidrojen gaz sensörlerinin gaz algılama mekanizmasıyla ilgili birkaç bilgidenden bahsetmek gerekir. Pt, Pd gibi hidrojene maruz bırakıldığında Pt hibrit fazı oluşturmaz (Yang ve diğ., 2012; Ogle ve White 1984). Hidrojen algılama karakteristiği için bir şematik gösterimi Şekil.4.11 'de verilmiştir (Sanduvaç, 2018). Pt ince filmin yüzeyi kuru havada soğurulan oksijen atomları ile kaplanmıştır. Pt ince filmi hidrojen gazına maruz bırakıldığında, hidrojen atomları Pt yüzeyinde oksijen ile yer değiştirmeye başlar. Hidrojenle kaplanmış bu Pt ince filmin tüm yüzeyi ile beraber Pt yüzeyinde saçılan yük taşıyıcı sayısı da azalır. Dolayısıyla hidrojenle kaplanmış Pt ince filmin direncinde düşüş olur ve bu yüzey yük taşıyıcı saçılımının sayısının azalması ile ilişkilidir (Yang ve diğ., 2012). Pt ince film yüzeyine hidrojenin tutunması, oksijenin tutunması ve yüzeyde hidrojen oksijen yer değiştirmesi şu kimyasal denklemlerle açıklanabilir



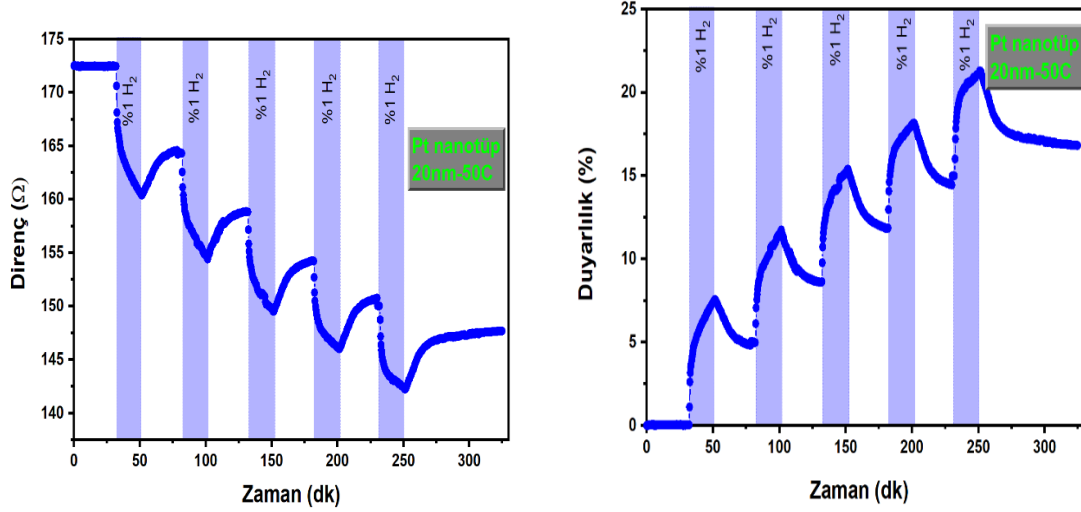
Molekül haldeki oksijen, kuru hava koşullarında Pt yüzeyi ile tepkime verdiğinde, kimyasal reaksiyona girmiş oksijen atomları Denklem 4.4'te görüldüğü gibi gerçekleşir. Pt yüzeyindeki atmosfer koşulları kuru hava ortamından istenen konsantrasyonda hidrojen içeren atmosfere dönüştüğünde, hidrojen atomları Pt yüzeyinde bulunan oksijen atomlarını tepkime sonucunda su oluşması ve Denklem 4.5'te gösterildiği gibi Pt yüzeyindeki yoğunluk düşüşü ile değiştirir. Pt yüzeyindeki kimyasal hidrojen atomları kuru hava koşullarıyla tepkimeye girerken, oksijen atomları ise Pt yüzeyindeki hidrojen atomlarını Denklem 4.6'da olduğu gibi su oluşturarak değiştirirler. Yüzey atomlarının (hidrojen ya da oksijen) değiştirilmesi tersine çevrilebilir bir işlemdir (Sanduvaç.S, 2018).



**Şekil 4.11:** Pt yüzeyinde H<sub>2</sub> soğurulması/karakteristiği için şematik bir diyagram (Sanduvaç.S, 2018).

Daha sonra 20 nm boyutundaki Pt nanotüplerin direnç ve duyarlılık değerleri incelenmiş ve Şekil.4.12'deki (a) ve (b) grafikleri ile gösterilmiştir. Direnç-Zaman grafiğine bakıldığında 50 °C' de belirli aralıklarla verilen %1'lik hidrojen gazının dirençte bir düşüşe neden olduğu görülmüştür. Bu hidrojen gazının her verilisinde düşüş olmuş; fakat kuru hava ile temizlendiğinde direnç değeri başlangıç değerine ulaşmamıştır. Grafikten görüleceği gibi yaklaşık olarak 173 olan direnç değeri 250 dakika sonra (5 kez %1 hidrojen gazı verip kuru havayla temizledikten sonra) 142,5 değerine inmiştir. Bunun sebebi ise Pt nanotüp yüzeyine tutunan hidrojen gazının tam olarak yüzeyden temizlenemiyor olmasıdır. İki grafik beraber incelendiğinde direnç değeri düşerken aynı zamanda duyarlılık değerinin arttığı gözlemlenmiştir.

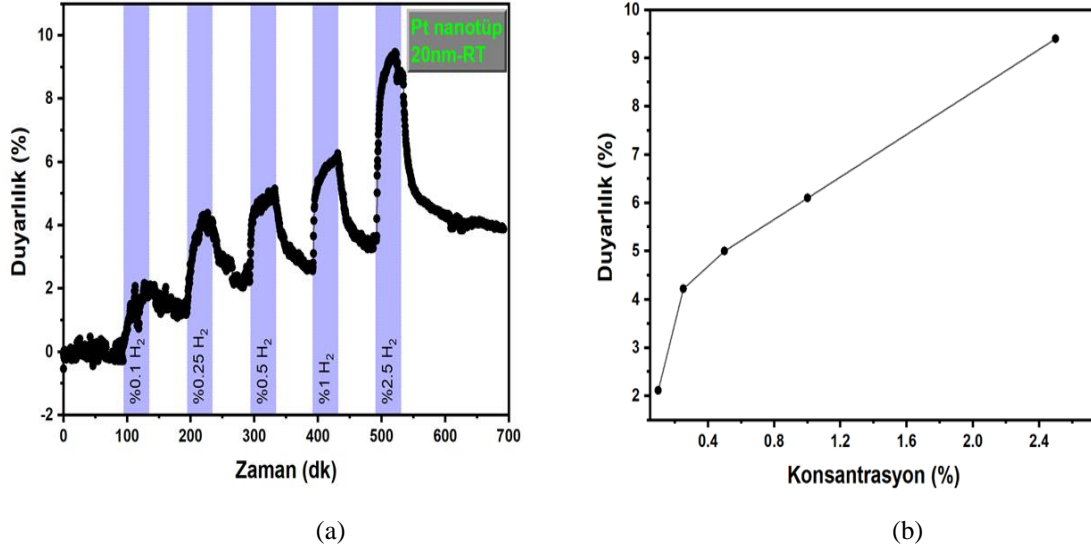




**Şekil 4.12:** 20 nm boyutundaki Pt nanotüplerin hidrojen konsantrasyonuna karşı (a) Direnç-Zaman Grafiği (b) Duyarlılık-Zaman Grafiği

Sonsasında ise hidrojen konsantrasyonunu değiştirdiğimizde Pt nanotüpün duyarlılığını deneysel olarak gözlemleyebilmek için hidrojen konsantrasyonunu değiştirerek duyarlılığın nasıl değiştiğini gözlemledik. Şekil 4.13 (a)'da 20 nm Pt nanotüpün farklı konsantrasyonlarda hidrojen gazına karşı duyarlılık-zaman grafiği verilmiştir. Şekil incelendiğinde %0,1 değerindeki Hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak duyarlılığın düzensiz şekilde arttığı gözlenmiş, konsantrasyon %0,25 değerine çıkarıldığında daha düzgün ve orantılı bir duyarlılık artışı gözlemlenmiştir. Farklı hidrojen konsantrasyonlarında ölçümler tekrar edilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere hidrojen konsantrasyonu %0,5 değerine çıkarıldığında duyarlılık yaklaşık 5 gibi bir değer gösterirken %1 hidrojen konsantrasyonunda duyarlılık yaklaşık 6,5 ve hidrojen konsantrasyonu %2,5 değerinde tutulduğunda ise duyarlılık yaklaşık 9 gibi bir değere yükselmiştir. Bu da açıkça göstermiştir ki sistemdeki hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak duyarlılık da artmıştır.

Şekil.4.13 (b)' de 20 nm Pt nanotüpün duyarlılık -konsantrasyon grafiği verilmiştir. Grafikten hidrojen konsantrasyonu ile duyarlılık arasında logaritmik denilebilecek bir orantı olduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.13:** 20 nm boyutundaki Pt nanotüplerin farklı hidrojen konsantrasyonuna (%0.1 ile %2.5) karşı (a) Duyarlılık- Zaman Grafiği, (b) Duyarlılık-Konsantrasyon Grafiği

Sonuç olarak; Pt nanotüpler, ZnO nanoçubuk altlıklar kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Pt nanotüplerin hidrojen gaz algılama özellikleri sıcaklığa ve hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Duyarlılığın yüksek sıcaklıklarda azaldığı ve aynı zamanda en iyi tepki süresi, net tepki geri kazanımı ve iyi stabilitenin de yüksek sıcaklıklarda elde edildiği gözlenmiştir. Aynı zamanda hidrojen konsantrasyonu değiştirilerek yapılan ölçümlerde hidrojen gazı konsantrasyonunun duyarlılığı etkilediği görülmüştür.

Deneylerimizde farklı kalınlıklarda (50 nm ve 20 nm) Pt nanotüp ürettik. İnce duvar kalınlığına sahip Pt nanotüpün duyarlılığını beklendiği üzere daha yüksek elde ettik. Pt nanotüpün duvar kalınlığının azalmasıyla duyarlılık artarken tepki süresinin de düştüğünü gözlemledik. Daha ince duvarlı Pt nanotüp üretiminin yapısal sağlamlık bakımından riskleri bulunduğu düşünülmektedir.

Pt nanotüplerin hidrojene maruz kaldıklarında direncinde azalma olduğu gözlenmiştir ve bu da yüzey yük saçılma olgusu ile açıklanabilir. Hidrojen konsantrasyonu ve nanotüp duvar kalınlığının etkisi hakkında daha ayrıntılı çalışmaya ihtiyaç vardır.

## KAYNAKÇA

- Aarik, L., Arroval, T., Rammula, R., Mändar, H., Sammelseg, V., Hudec, B., Husekova, K., K., Fröhlich, Aarik, J.,** 2014, Atomic Layer Deposition Of High-Quality Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> And Al-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films From Hydrogen- Free Precursors, *Thin Solid Films*, 565: 19-24.
- Abburi, A. Abrams, N. Yeh, W. J.** 2012. Synthesis of nanoporous platinum thin films and application as hydrogen sensor. *Journal of Porous Materials*, 19(5), 543-549.
- Adhikari, B., & Majumdar, S.** 2004. Polymers in sensor applications. *Progress in polymer science*, 29(7), 699-766.
- Alderton, D.** 2021. X-Ray Diffraction (XRD). In *Encyclopedia of Geology* (pp.520-531).Elsevier.
- Allam, Nk., Grimes, Ca.,** 2008. Effect Of Cathode Material On The Morphology And Photoelectrochemical Properties Of Vertically Oriented Tio<sub>2</sub> Nanotube Arrays. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92:1468–1475,.
- Aluminum Anodizers Council,** <http://anodizing.org/>
- Armaou, A., & Christofides, P. D.,** 1998. Nonlinear feedback control of parabolic PDE systems with time-dependent spatial domains. In *Proceedings of the 1998 American Control Conference*. Vol. 4, pp. 2539-2543.
- Arnell, R.D., Kelly, P.J.,** 1999. Recent Advances in Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 112(1-3), 170-176.
- Arslan H.,** 2013. Titanyum Yüzeyinde Anodizasyon Yöntemi İle Tio<sub>2</sub> Nanotüp Eldesi Ve Nanotüplere Ag Katkısı, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*
- Arya, S. K., Krishnan, S., Silva, H., Jean, S., & Bhansali, S.** 2012. Advances in materials for room temperature hydrogen sensors. *Analyst*, 137(12), 2743-2756.
- Axen, N., Jacobson, S., & Hogmark, S.** (2001). Friction and wear measurement techniques. Chapter 13 493-510 in *Bhushan, B., 2001. Modern Tribology Handbook*, CRC Press, New York.

- Bai H., Shi G.Q.**, 2007. Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors*, 7, 267-307,
- Bartın Üniversitesi**, <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/malzemekarakterizasyonunu6.pdf>
- Baykal, E. D.**, 2003. Hidrotermal ve mikrodalga enerjiiyle lityum içeren boratlı, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezlenmesi, kristal yapı ve termokimyasal özelliklerinin incelenmesi. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Bennaceur, K. Clark, B. Orr, Jr. F, M. Ramakrishnan, T. S, Roulet, C. Stout, E.** 2005. Hydrogen: A future energy carrier, *Oilfield Review*, 17(1), 30-41.
- Berger, S., Hahn, R., Roy, P., Schmuki, P.**, 2010. Self-Organized Tio<sub>2</sub> Nanotubes: Factors Affecting Their Morphology And Properties, *Phys. Status Solidi B* 247, No. 10, 2424–2435,
- Brauns, E. Morsbach, E. Baumer, M. Lang, W.** 2013. A fast and sensitive catalytic hydrogen sensor based on a stabilized nanoparticle catalyst. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS &*
- Brinker J. C., Sherer, G.W.**, 2013. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- Brinker, C. J.** 1988. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 31-50, 1988.
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. Gabriela, & Aboul-Enein, H. Y.** 2015. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd.
- Bunshah R.F.**, 2001. *Handbook of Hard Coatings Deposition Technologies, Properties and Applications*. Elsevier Science
- Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes C.A.**, 2005. The Effect Of Electrolyte Composition On The Fabrication Of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays By Anodic Oxidation. *J Mater Res* 20:230–236,
- Cansever, N.**, 2001. Manyetik Alanda Parçacık Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 496.

- 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 Applied Physics*, 84(7), 3912-3918.
- Comini E., Baratto C., Faglia G., Ferroni M., Vomiero A., Sberveglieri G., 2009.** Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. *Progress in Materials Science*, 54, 1-67
- Değdaş, G.;** 2019. Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemiyle Üretilen In:Cdse İnce Filmlerinin Yapısal, Elektriksel Ve Optik Özelliklerine Se Konsantrasyonun Etkisinin İncelenmesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı
- Ding Y., Wang, Z. L.,** 2007. Profile imaging of reconstructed polar and non-polar surfaces of ZnO *Surf. Sci.* 601 425 – 433
- Eisele, I. Doll, T. Burgmair, M.** 2001. Low power gas detection with FET sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1), 19-25.
- Elçin, E. A., Erkoç, F., Öztekin, M., Atik, A. D., Sarıkaya, R., & Selvi, M.** 2010. *Biyoloji Laboratuvarının Temelleri*. Ankara: Palme Yayınevi.
- Erdoğan, N. H.,** 2010. P- tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu, Ç.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-189,
- Eskişehir Üniversitesi,** <https://taum.erciyes.edu.tr/tr/taramali-elektron-mikroskobu-fesem> EUROSENSORS XXVII), 1178-1181.
- Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonj A., Binions, R.,** 2010. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors*, 10, 5469-5502
- Gardon M., Guilemany J.M.,** 2013. A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors, *Journal of Materials Science- Materials in Electronics*, 24, 1410 - 1421
- George, J.,** 1992. *Preparation of Thin Films*, Marcel Dekker, Inc., New York.

- Ghodsı, F.E.**, 1999. CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) ince filmlerinin oluşturulması, optik, yapısal ve bazı elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,
- Girao, A. V., Caputo, G., Ferro, M. C.** 2017. Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). Comprehensive Analytical Chemistry, 75, 153-168.
- Grimes, C.A. , Mor, G.K.**, 2009. TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications, Springer, New York,
- Gürbüz,M.**, 2007, Elektrosprey Yöntemiyle Nano Boyutlu Yarıiletken Metaloksitlerin Sensör Amaçlı Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir.
- Hartgerink, J.D., E. Beniash, and S.I. Stupp**, 2001. Self-assembly and mineralization of peptide amphiphile nanofibers. Science, 294: p. 1684.
- Hench, L. L.**, 1997. Sol-Gel Technology in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol: 22, 497-528.
- <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.html> <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/XRDL.pdf> <https://www.mavili.com.tr/gaz-algilama-sensorleri/1238-gaz-algilama-sensorleri.html>
- <https://acikerisim.sakarya.edu.tr/bitstream/handle/20.500.12619/76362/T07206.pdf?sequence=1>
- Hu, M. Z., Lai, P., Bhuiyan, M. S., Tsouris, C., Gu, B., Parans Paranthaman, M., Gabitto, J., Harrison, L.**, 2009. Synthesis And Characterization Of Anodized Titanium- Oxide Nanotube Arrays, J Mater Sci, 44:2820–2827,
- Hung A. M., Stupp S. I.**, 2007. Simultaneous Self-Assembly, Orientation, and Patterning of Peptide-Amphiphile Nanofibers by Soft Lithography, Nano letters, 7(5), 1165-1171.
- Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G., Banach, U.**, 2011. Hydrogen sensors A review, Sensors and Actuators B: Chemical, 157(2), 329-352.,
- Iijima, S.**, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. nature, 354(6348), 56-58.

- Jon, J. K.**, 2006: Functional Fillers and Nanoscale Minerals, ISBN 0873352475, 9780873352475, 33.
- Kandasamy, S.** 2007. Investigation of SiC based field effect sensors with gas sensitive metal oxide layers for hydrogen and hydrocarbon gas sensing at high temperatures. RMIT University, Melbourne, Australia. PhD Thesis.
- Kawai, S.** 2002. Anodizing and Coloring of Aluminum Alloys. Hertfordshire: Metal Finishing Information Services Ltd.
- Kelly, P.**, 2000. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172.
- Kızıldaş H.**, 2020. Bor Katkılı TiO<sub>2</sub> Nanotüp Fotokatalizörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 13(3), 962-971.
- Kilinc N.**, 2021. Palladium and platinum thin films for low-concentration resistive hydrogen sensor: a comparative study *J Mater Sci: Mater Electron* 32 5567–5578
- Kilinc N., S. Sanduvac, M. Erkovan**, 2021, Platinum-Nickel alloy thin films for low concentration hydrogen sensor application. *Journal of Alloys and Compounds* 892- 1622372
- Kilinc, N., Cakmak, O., Kosemen, A., Ermek, E., Ozturk, S., Yerli, Y., Ozturk, Z. Z. & Urey, H.** 2014. Fabrication of 1D ZnO nanostructures on MEMS cantilever for VOC sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 357-364
- Koo, W. T., Cho, H. J., Kim, D. H., Kim, Y. H., Shin, H., Penner, R. M., & Kim, I. D.** 2020. Chemiresistive hydrogen sensors: fundamentals, recent advances, and challenges. *ACS nano*, 14(11), 14284-14322.
- Korotcenkov, G.** 2013. Handbook of gas sensor materials (pp. 49-116). Springer: New York, NY, USA
- Küçükıldırım, B. O., Akdoğan, Eker, A.** 2012. “Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları,” *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, cilt 53, sayı 630,s. 34-44.

- Luther, W.**, 2004. International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, March
- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P.**, 2007. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 11(1-2), 3-18.
- Mattox, D.M.**, 1998. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control.
- Menceloğlu, Y. Z., Kırca, M. B.**, 2008. Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD, Yayın No - T/2008- 11/474, Kasım 2008.
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M.** 2013. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative Scanning, 35(3), 141–168.
- Nishinaga T**, 2015. Progress in art and science of crystal growth and its impacts on modern society, The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-8656,
- Ohring, M.**, 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, London.
- Osmangazi Üniversitesi**, <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/80/alan-emisyonlu-taramali-elektron-mikroskobu-fe-sem>
- Özbey, E.P.** 2004, “Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Esaslı Yansıtıcı Kaplamalar,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özer, A.** 2018. Temel Histoloji. Bursa: Dora Yayınevi.
- Özgür, Ü., Aliyov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dođan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., ve Morkoç, H.**, 2005. “A 105 comprehensive review of ZnO materials and devices”, Journal of applied physics, 98, 041301,
- Öztürk S.**, 2009. Gaz Sensörü Uygulamaları İçin ZnO Ve Katkılı ZnO Nanotellerin Üretilmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi



- Öztürk S.**, 2014. Zno Nanohetero Yapılı Malzemelerin Üretimi, Karakterizasyonu Ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi
- Patel, S. V. Gland, J. L. Schwank, J. W.** 1999. Film structure and conductometric hydrogen-gas-sensing characteristics of ultrathin platinum films. *Langmuir*, 15(9), 3307-3311.
- Petrová, L.** 2011. Testing of hydrogen sensors based on organic materials . Brno: Brno University of Technology, Faculty of electrical engineering and communication, 43 p
- Pitts, R. Liu, P. Lee, S. H, Tracy. E, Smith. R, D. Salter, C.** 2001. Interfacial stability of thin film hydrogen sensors. In Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review.
- Polat, B.D.** 2010. Pattern Formation On Aluminum Surface During Anodic Polarization. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Poyraz M,** 2019. Rf Magnetron Saçırma Tekniği ile A1sı440c Çeliğe Yapılan Ara Tabakasız Ve Ara Tabakalı Mos2 İnce Film Kaplamaların Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Isparta
- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P.,** 2011. TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939.
- Sanduvaç S.,** 2018. Nanoyapılı Pt Ve Pt Alaşımlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dadoktora Tezi
- Scharnagl, K. Karthigeyan, A. Burgmair, M. Zimmer, M. Doll, T. Eisele, I.** 2001. Low temperature hydrogen detection at high concentrations: comparison of platinum and iridium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 80(3), 163-168.
- Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R., & Bonanno, E.** 2018. Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry*, 62(1), 89–99.
- Seshan, K.,** 2002. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, CRC Press, 2nd Edition.

- Shukla, S. Seal, S. Ludwig, L. Parish, C.** 2004. Nanocrystalline indium oxide-doped tin oxide thin film as low temperature hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97(2), 256-265.
- Sluder. C, S. Storey. J, M. Lewis, S. A, Wagner. R, M.** 2004. A thermal conductivity approach for measuring hydrogen in engine exhaust. *SAE transactions*, 113(4), 1614-1621.
- Sönmezoğlu, S., Koc, M., Akın, S.,** 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389-404.
- Şennik E., Ürdem Ş., Erkovan M, Kılınc N.,** 2016. Sputtered platinum thin films for resistive hydrogen sensor application, *Materials Letters*,
- Taktakoğlu, R., Kavak, H.** 2016. Elektrokimyasal Yöntemle ZnO İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*.34-3: 1-12
- Tari, O.,** 2013, Sol-Gel Synthesis and Characterisation of pure and doped Transparent and Conductive ZnO Thin Films, University of Naples Federico II, PhD Thesis in Innovative Technologies for Materials, Sensors and Imaging, 150p.
- Taşdemir, M.** 2018. Plastik Malzemelerin Test Teknikleri: Mekanik Teknikler - Fiziksel Teknikler - Spektroskopik Teknikler. Seçkin yayıncılık.
- Totten, G. E.,** 2017. *ASM Handbook Volume, 18, Friction, Lubrication and Wear Technology.* ASM International
- Tracton, A.,** 2006. *Coatings Technology Handbook Third Edition.* Taylor and Francis Group, USA.
- Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., and Tsai, C. H.,** 2010. Preparation and Characterization of ZnO Transparent Semiconductor Thin Films by Sol- gel Method, *Journal of Alloys and Compounds* 495:126–130.
- Turhan Balıkesir, Y.** 2010. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uddin A., U. Yaqoob, K. Hassan, G.S. Chung,** 2016. Effects of Pt shell thickness on self-assembly monolayer Pd@ Pt core-shell nanocrystals based hydrogen sensing, *Int. J. Hydrog. Energy* 41(34) 15399–15410

- Ürdem Ş.**, 2016. Fabrication and Characterization of Nanostructured Pt and Pt-Ag Alloys, and Investigation of Their Hydrogen Gas Sensing Properties, Sakarya University Institute of Science and Technology,
- Vargel C.** 2004. Corrosion of Aluminum. Boston: Elsevier.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Murugesan, V.**, 2007. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO<sub>2</sub>: Its photocatalytic performance, Material Chemistry and Physics 104, 454–459
- Vossen, J.V., Kerner, W.**, 1991. Thin Film Process II, Academic Press, Boston.
- Wasa, K., Hayakawa, S.**, 1992. Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publication, New Jersey.
- Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H.**, 2003. Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials, William Andrew, USA.
- Watanabe, T.**, 2004. Nano-plating: Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, Elsevier, London,
- Window, B., Savvides, N.**, 1986. Unbalanced DC Magnetrons as Sources of High Ion Fluxes. Journal of Vacuum Science & Technology, A4(3), 453-456.
- Yakut M, Kum M.**, 2022. Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri, Iksad Yayıncılık, Mayıs
- Yang, F. Donovan, K. C. Kung, S. C. Penner, R. M.** 2012. The surface scattering-based detection of hydrogen in air using a platinum nanowire. Nano letters, 12(6), 2924-2930.
- Yang, L.**, 2005. Fabrication And Characterization of Microlasersby The Sol-Gel Method, California Institute of Technology, Degree of Doctor of Philosophy, 94p.
- Yazıcı, E.**, 2009. Ultrasonik sprey piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-parçacıklarının üretimi, İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi,
- Yesilkir-Baydar, S., Oztel, O. N., Cakir-Koc, R., & Candayan, A.** 2017. Evaluation techniques. In Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation (pp. 211–232). Elsevier Inc

- Yeşilbağ B.**, 2014. İkiz Merdaneli Sürekli Döküm Yöntemiyle Eloksal Kalite Aa5005 Alüminyum Alaşımı Levha Üretimi Ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Young, S. K.**, 2002. Overview of Sol-Gel Science and Technology Weapons and Materials Research Directorate, ARL.
- Zheng, H., Hou, J., Zimmerman, M. D., Wlodawer, A., & Minor, W.** 2014. The future of crystallography in drug discovery. In Expert Opinion on Drug Discovery (Vol. 9, Issue 2, pp. 125–137). Expert Opin Drug Discov.
- Zhou, X., Sheasby, P.G., Scott B.A.** 2010. Coatings Produced by Anodic Oxidation, Shreir's Corrosion, Vol. 4, s. 2503–2518
- Znaidi, L.**, 2010, Sol–gel deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B, 174, 18–30.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Zeynep BOYRAZ

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2009, İnönü Üniversitesi, Fizik Bölümü
- **MYK Uluslararası 6. Seviye Yeterlilik:** 2012, Sakarya Üniversitesi, İş ve Meslek Danışmanlığı
- **Lisans:** 2022, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Yönetimi

### MESLEKİ DENEYİM:

- 2013-... Halen Çalışma ve İş Kurumu'da Danışman olarak çalışmaktayım.

### YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

Synthesis of Platinum Nanotubes for Hydrogen Sensor Applications, Zeynep Boyraz, Ali Altuntepe, Recep Zan, Necmettin Kılınç, 9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2022) Gazi University, Ankara, Türkiye, September 22-24, 2022