



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**DOKTORA TEZİ**

**SENSÖR UYGULAMALARI İÇİN METAL OKSİT İNCE**  
**FİMLERE METAL ve/veya KARBON NANOTÜP**  
**MODİFİKASYONU ile NANOKOMPOZİTLERİN ELDESİ**

**Fatma ÖZÜTOK**

**Fizik Anabilim Dalı**

**ÇANAKKALE**

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**DOKTORA TEZİ**

**SENSÖR UYGULAMALARI İÇİN METAL OKSİT İNCE**  
**FİMLERE METAL ve/veya KARBON NANOTÜP**  
**MODİFİKASYONU ile NANOKOMPOZİTLERİN ELDESİ**

**Fatma ÖZÜTOK**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 16/06/2016**

**Tez Danışmanı:**

**Yrd. Doç.Dr. Sani DEMİRİ**

**ÇANAKKALE**

Fatma ÖZÜTOK tarafından Yrd. Doç. Dr. Sani DEMİRİ yönetiminde hazırlanan ve 16/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Sensör Uygulamaları İçin Metal Oksit İnce Filmlere Metal ve/veya Karbon Nanotüp Modifikasyonu ile Nanokompozitlerin Eldesi” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

Doç. Dr. Mehmet BAYIRLI

**Başkan**




Yrd. Doç. Dr. Sani DEMİRİ

**Üye**



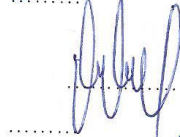
Doç. Dr. Mustafa KURT

**Üye**



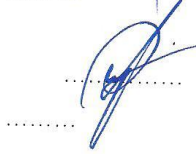
Yrd. Doç. Dr. Yavuz Emre ARSLAN

**Üye**



Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

**Üye**



Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:

Bu tez çalışması ÇOMÜ BAP tarafından FDK-2015-470 numaralı projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Fatma ÖZÜTOK

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince danışmanlığımı yapan ve doktora tez çalışmalarım kapsamında beni yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, ayrıca kişisel gelişimime de katkıda bulunan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Sani DEMİRİ'ye,

Hayatım boyunca daima bana karşı her türlü maddi ve manevi desteği veren annem Nazife ÖZÜTOK ve babam Hüseyin ÖZÜTOK'a,

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve her türlü desteği bana sunan sayın Yrd.Doç.Dr. Emin YAKAR ve Doç. Dr. Sermet KOYUNCU'ya,

Gaz duyarlılığı ölçümlerinde ve tez çalışmasında verdikleri desteklerden ötürü sayın Prof.Dr.Selim ACAR ve Irmak KARADUMAN'a,

Deneyisel ölçümlerde ve sonuçların analizinde yardımcı olan sayın Nilay TEZEL, Fatma Zehra YENER ve Zeynep HAS'a,

Ayrıca dostluğunu ve desteğini tez çalışması boyunca esirgemeyen Tülay TORAN AKYAZ'a,

en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Fatma ÖZÜTOK  
Çanakkale, Haziran 2016

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<i>a</i>	Örgü sabiti
Al	Alüminyum
<i>c</i>	Örgü sabiti
cm	Santimetre
C	Karbon
CO <sub>2</sub>	Karbon dioksit
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
<i>d</i>	Kalınlık
dk	Dakika
eV	Elektron volt
<i>E</i>	Enerji
g	Gram
<i>I</i>	Akım
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi
KB	Kimyasal Banyolama
KNT	Karbon Nanotüp
<i>L</i>	Uzunluk
MO	Metal Oksit
ml	Mililitre
n	Mol
nm	Nanometre
NO <sub>2</sub>	Nitrojendioksit
NH <sub>3</sub>	Amonyak
OS	Oda sıcaklığı
ppb	Milyarda bir parçacık
ppm	Milyonda bir parçacık
sccm	Dakikada standart santimetre küp
<i>R</i>	Direnç
rad	Radyan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
<i>T</i>	Sıcaklık- Geçirgenlik

$t$	Zaman
TEA	Trietilamin
Uv-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge
$V$	Gerilim-Hacim
XRD	X-ışını difraktometresi
ZnO	Çinko oksit
°C	Santigrat derece
$\mu\text{m}$	Mikrometre



## ÖZET

# **SENSÖR UYGULAMALARI İÇİN METAL OKSİT İNCE FİMLERE METAL ve/veya KARBON NANOTÜP MODİFİKASYONU ile NANOKOMPOZİTLERİN ELDESİ**

Fatma ÖZÜTOK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sani DEMİRİ

16/06/2016, 90

Bu tez çalışmasında kimyasal banyolama tekniği ile ZnO ve Al:ZnO ince filmleri ve spin kaplama tekniği ile ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri sentezlenmiştir. ZnO ince filmleri üzerine tavlamanın, Al:ZnO filmleri üzerine farklı Al-kaynak çözeltisinin ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri üzerine ÇDKNT'lerin saflaştırma prosesinin etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen malzemelerin farklı parametreler altında uygun karakterizasyon teknikleri kullanılarak (XRD, SEM, EDX ve Uv-Vis spektroskopisi) bu yapıların yapısal, optiksel ve elementel özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca, bu parametreler etkisi altında bahsi geçen malzemelerin farklı gazlara karşı duyarlılıkları araştırılarak çıkan sonuçlar detaylı bir şekilde incelenmiştir. ZnO ince filmleri için NO<sub>2</sub>, Al:ZnO ince filmleri ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri için NH<sub>3</sub> gaz duyarlılıkları ölçülmüştür.

**Anahtar sözcükler:** ZnO İnce Filmler, Metal Oksit Malzemeler, Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler, Nanokompozitler, Karakterizasyon, Gaz Sensörleri



## ABSTRACT

### OBTAINING of NANOCOMPOSITES WHICH METAL OXIDE THIN FILMS with METAL and/or CNT MODIFICATION for SENSOR APPLICATIONS

Fatma ÖZÜTOK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Physics

Advisor: Assist. Prof. Sani DEMİRİ

16/06/2016, 90

In this study, ZnO and Al:ZnO thin films were synthesized by chemical bath deposition and ZnO/MWCNT nanocomposites were synthesized by spin coating technique. It was investigated by effects on annealing of ZnO thin films, different Al-source solution on Al:ZnO thin films and purification process on ZnO/MWCNT nanocomposites. Structural, optical and elemental properties were investigated by using with proper characterization techniques (XRD, SEM, EDX ve Uv-Vis spectroscopy) under different parameters.

Additionally, it was studied sensitivity of mentioned materials against to different gases under different parameters and the results are discussed in detail. Gas sensitivity of ZnO ince films against to NO<sub>2</sub> and Al:ZnO thin films and ZnO/MWCNT nanocomposites against to NH<sub>3</sub> were measured.

**Keywords:** ZnO Thin Films, Metal Oxide Materials, Multi Walled Carbon Nanotubes, Nanocomposites, Characterization, Gas Sensor

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Metal Oksit Gaz Sensörleri ve Günümüz Teknolojisindeki Önemi.....	2
1.3. İnce Filmler ve Nanokompozitler.....	7
1.4. İnce Film ve Nanokompozitleri Sentezleme Teknikleri.....	9
1.5. ZnO ve Metal Katkılı ZnO Yarıiletken Bileşiklerinin Özellikleri.....	12
1.6. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	15
1.7. Amaç.....	18
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	18
2.1. Giriş.....	19
2.2. Literatür Taraması.....	19
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT.....	23
3.1. Giriş.....	23
3.2. Kimyasal Banyolama ve Spin Kaplama Teknikleri.....	23
3.2.1. Kimyasal Banyolama Tekniği.....	23
3.2.2. Spin Kaplama Tekniği.....	25
3.3. ZnO ve Al:ZnO İnce Filmlerinin Üretimi.....	27
3.3.1. ZnO İnce Filmlerinin Üretimi.....	27
3.3.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Üretimi.....	28
3.4. ÇDKNT/ZnO ve ÇDKNT/Al:ZnO Nanokompozitlerinin Üretimi.....	29
3.4.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerinin Saflaştırılması.....	29
3.4.2. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Üretimi.....	30

3.5. Nano-boyutlu Malzemeleri Analiz Teknikleri.....	31
3.6. Gaz Algılama Ölçümleri.....	33
<b>BÖLÜM 4</b>	
<b>ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>35</b>
4.1. Giriş.....	35
4.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (ÇDKNT'lerin) Saflaştırma Sonuçları .....	35
4.2.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yüzey Morfolojileri .....	35
4.3. Örneklerin EDX Spektrumları .....	37
4.3.1. ZnO İnce Filmlerinin Elementel Bileşenleri .....	37
4.3.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Elementel Bileşenleri .....	39
4.3.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Elementel Bileşenleri.....	41
4.4. Örneklerin XRD Spektrumları.....	43
4.4.1. ZnO İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri .....	43
4.4.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri .....	46
4.4.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Yapısal Özellikleri.....	49
4.5. Örneklerin SEM Görüntüleri .....	51
4.5.1. ZnO İnce filmlerinin Yüzey Morfolojisi.....	51
4.5.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisi.....	53
4.5.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Yüzey Morfolojisi .....	56
4.6. Örneklerin Uv-Vis Spektroskopisi Verileri .....	57
4.6.1. ZnO İnce Filmlerinin Optik Özellikleri .....	58
4.6.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Optik Özellikleri .....	59
4.7. Örneklerin Gaz Duyarlılıkları .....	60
4.7.1. ZnO İnce Filmlerinin NO <sub>2</sub> Gaz Duyarlılıkları .....	60
4.7.2. Al:ZnO İnce filmlerinin NH <sub>3</sub> Gaz Duyarlılıkları.....	63
4.7.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin NH <sub>3</sub> Gaz Duyarlılıkları .....	71
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>74</b>
5.1. Sonuçlar .....	74
5.2. Tartışma .....	78
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>I</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Polikristal MO yüzeyinden oksijen adsorpsiyonunun şematiksel gösterimi.....	3
Şekil 1.2. İndirgeyici bir gaz varlığında potansiyel bariyerindeki değişim .....	5
Şekil 1.3. Hekzagonal wurtzite ZnO kristal yapısı (Onodera, 2012) .....	13
Şekil 1.4. ZnO band yapısı içerisinde farklı kusur seviyelerinin enerjileri .....	14
Şekil 1.5. Karbon nanotüp yapıları sırasıyla, a) çok duvarlı karbon nanotüp ve b) tek duvarlı karbon nanotüp.....	16
Şekil 1.6. Karbon nanotüp yüzeyinde olası oksijen-içeren grupları.....	17
Şekil 3.1. Kimyasal banyolama tekniğinin şematiksel gösterimi .....	24
Şekil 3.2. Spin kaplama tekniğinin aşamaları .....	26
Şekil 3.3. Kimyasal banyolama yöntemi ile hazırlanan ZnO ince filmler.....	28
Şekil 3.4. KB yöntemi ile hazırlanan Al:ZnO ince filmler .....	29
Şekil 3.5. ÇDKNT'lere uygulanan HCl asit prosedürü ile yapıyı fonksiyonelleştirme .....	30
Şekil 3.6. % 10 metal oksit içeren ÇDKNT'ler ve HCl ile asit oksidasyonu uygulanan ÇDKNT'ler.....	30
Şekil 3.7. Spin kaplama yöntemi ile hazırlanan ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri .....	31
Şekil 3.8. Hekzagonal wurtzite ZnO yapısı için (101), (002) ve (001) tercihli yönelimleri	32
Şekil 3.9. NH <sub>3</sub> gaz ölçüm düzeneği (Gazi Üniversitesi) .....	34
Şekil 4.1. ÇDKNT'lerin sırasıyla SEM görüntüleri .....	36
Şekil 4.2. Farklı asit ortamlarında ÇDKNT'lerin EDX spektrumları .....	36
Şekil 4.3. Tavlanmamış-ZnO ince filmlerinin elementel dağılımı.....	38
Şekil 4.4. 450 °C'de tavlanmış ZnO filmlerinin elementel dağılımı.....	38
Şekil 4.5. 500 °C'de tavlanmış ZnO filmlerinin elementel dağılımı.....	39
Şekil 4.6. 550 °C'de tavlanmış ZnO filmlerinin elementel dağılımı.....	39
Şekil 4.7. Toz alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı .....	40
Şekil 4.8. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı .....	40
Şekil 4.9. AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O-alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı .....	41
Şekil 4.10. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin elementel dağılımı .....	42
Şekil 4.11. ZnO/saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin elementel dağılımı.....	42
Şekil 4.12. ZnO ince filmlerine ait XRD desenleri .....	44
Şekil 4.13. Al:ZnO ince filmlerine ait XRD desenleri .....	47
Şekil 4.14. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerine ait XRD desenleri.....	49
Şekil 4.15. a) ÇDKNT yapısının şematik görünümü ve b) ZnO/ÇDKNT yapısının şematik görünümü .....	50
Şekil 4.16. ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	52
Şekil 4.17. ZnO nano-çiçek formu (45000 büyütme oranı altında) .....	53
Şekil 4.18. ZnO nanoçiçeklerin alüminyum katkısı ile nanoçubuğa dönüşümünün şematik gösterimi .....	53
Şekil 4.19. Toz alüminyum kaynağı kullanılan Al:ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri .....	54
Şekil 4.20. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	55
Şekil 4.21. AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O-alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri .....	56

Şekil 4.22. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri .....	57
Şekil 4.23. ZnO/saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri .....	57
Şekil 4.24. Dört farklı ZnO ince filmine ait optik geçirgenlik spektrumları .....	58
Şekil 4.25. Farklı Al-çözelti kaynakları ile hazırlanan Al:ZnO ince filmlerine ait optik geçirgenlik spektrumları .....	59
Şekil 4.26. ZnO yapısı için Burstein-Moss etkisi.....	60
Şekil 4.27: ZnO filmlerinin 200 °C’de ölçülen NO <sub>2</sub> gaz duyarlılıkları.....	61
Şekil 4.27’nin devamı: ZnO filmlerinin 200 °C’de ölçülen NO <sub>2</sub> gaz duyarlılıkları .....	62
Şekil 4.28. Al toz kaynak ile üretilen Al:ZnO malzemesinin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği .....	64
Şekil 4.29. 150 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için) .....	65
Şekil 4.30. 170 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için) .....	65
Şekil 4.31. 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için) .....	66
Şekil 4.32. 150 °C, 170 °C ve 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için) .....	67
Şekil 4.33. Oksit Al-kaynağı ile üretilen Al:ZnO malzemesinin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği .....	68
Şekil 4.34. 170 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, oksit Al kaynağı için) .....	69
Şekil 4.35. 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, oksit Al kaynağı için) .....	69
Şekil 4.36. 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, klor Al kaynağı için).....	70
Şekil 4.37. ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT’in 75 ppm NH <sub>3</sub> için duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği .....	71
Şekil 4.38. 90 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT için) .....	72
Şekil 4.39. 90 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (ZnO/ÇDKNT için) .....	73
Şekil 4.40. 90 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH <sub>3</sub> gaz aralığında duyarlılık-zaman grafiği (ZnO/saf-ÇDKNT için) .....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. İnce film kaplama teknolojilerinin sınıflandırılması.....	12
Çizelge 3.1. ÇDKNT'lerin karakterizasyonu.....	29
Çizelge 4.1. Tavlanmamış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler..	45
Çizelge 4.2. 450 °C'de tavlanmış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	45
Çizelge 4.3. 500 °C'de tavlanmış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	45
Çizelge 4.4. 550 °C'de tavlanmış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	46
Çizelge 4.5. Al:ZnO (toz kaynak) ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler .....	47
Çizelge 4.6. Al:ZnO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kaynağı) ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	48
Çizelge 4.7. Al:ZnO (AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O kaynağı) ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler .....	48
Çizelge 4.8. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden (ZnO için) elde edilen veriler (ZnO/saf-ÇDKNT örneği için) .....	50
Çizelge 4.9. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden (ZnO için) elde edilen veriler (ZnO/ÇDKNT örneği için) .....	50
Çizelge 4.10. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden (C için) elde edilen veriler.....	51

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### Giriş

Endüstriyel devrimin başladığı günden günümüze gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde giderek artan çevre kirliliği, motorlu taşıt sayısı, fabrika atıkları ve kentleşme gibi faktörler ortamdaki zehirli, patlayıcı ve yanıcı gaz salınımında yüksek artışa neden olmaktadır. Bu yüksek oranda gaz salınımı insan ve hayvan sağlığı üzerine olumsuz etkiler meydana getirmekle birlikte aynı zamanda çevre ve doğal kaynaklar üzerinde de kötü sonuçlar doğurabilmektedir. Günümüzde nano-ölçekli metal oksit yarıiletkenler kullanılarak gerçek zamanlı zehirli gaz tespiti yapabilme hem bilim dünyasında hem de sanayi dünyasında büyük önem kazanmıştır. Özellikle ilaç, medikal, otomotiv, bina otomasyonu, uzay araçları gibi endüstriyel alanlarda kullanımında çarpıcı artış saptanmıştır.

Kullanılan metodların pahalı olması ve kullanım zorluğu farklı yöntemlerin üzerinde toksik gazların tayini için yapılan çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Bu amaçla, çeşitli tayin yöntemlerinden biri de gaz sensörlerinin geliştirilmesidir. Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde metal oksit yarıiletken malzemeler büyük bir öneme sahiptir. Yarıiletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nanoboyutta malzemeler elde edilmekte böylece hem daha küçük gaz sensörleri üretilmekte hem de küçük boyutlarda olduğu için aygıtlardan daha yüksek verim sağlanmaktadır.

Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinin artan ihtiyaç doğrultusunda farklı ve yeni malzemelerle oda sıcaklığında daha hızlı, daha hassas ve kolay gaz tespiti yapabilir hale getirilmesi bu yöndeki çalışmaların odağında yer almaktadır. Böylece hala kesin sebepleri ortaya konulamayan gaz hassasiyet mekanizması da detaylandırılabilir. Burada üretim tekniklerinin payı ise yadsınamaz bir gerçektir. Kimyasal banyolama ve spin kaplama teknikleri diğer tekniklere nazaran ucuz, kolay kurulabilen, II-VI grubu malzemeler için uygulanabilen ve vakum süreci gerektirmeyen kimyasal üretim teknikleri olmaları nedeni ile metal oksit gaz sensörü geliştirme çalışmalarında sıkça tercih edilmektedir.

## 1.2. Metal Oksit Gaz Sensörleri ve Günümüz Teknolojisindeki Önemi

Gaz sensörleri yanıcı, patlayıcı ve zehirli gazların tespitinde kullanılan, ölçümü yapılan gaz konsantrasyonu eşik değeri geçince alarm (ses, sinyal vb.) veren ve taşınabilir ya da sabit olarak kullanılan cihazlardır. Gaz sensörü üretiminde en önemli kısmı hassasiyeti belirleyen algılayıcı kısmı oluşturmaktadır. Gaz sensörlerinin algılayıcı kısmı hedef gaz ile yüzey atomlarının (O-, O<sub>2</sub>-, H+ ve OH-) belli bir çalışma sıcaklığında etkileşimi sonucu fiziksel koşullarda ya da kimyasal bileşenlerdeki değişimleri (geçirgenlik, direnç, sıcaklık, akustik dalga, sığa vb.) sinyallere dönüştüren algılayıcılarıdır.

Sanayi devriminin başlamasıyla kömür ve maden ocaklarında çalışmaların hızlanması zehirli gaz sonucu ölümlerde ciddi artışa neden olmuştur. İlk olarak kanaryalar maden ocaklarında gaz dedektesinde kullanılmıştır. 1815 yılında İngiliz bilim adamı Humphry Davey metan gazına karşı 'Davey'in lambası' adını verdiği gaz ölçüm cihazını geliştirmiştir. 1926 yılında Johnson tarafından ilk ticari katalitik, yanmalı gaz sensörü üretilmiştir ve 1929 yılında Williams ile kurdukları şirket, Silikon vadisinde elektronik alanındaki ilk şirket olmuştur (Çapan ve ark., 2003).

Yarıiletken malzeme grubuna ait ilk çalışma ise germanyum (Ge) üzerine Brattain ve Bardeen tarafından 1953 yılında verilmiştir. Bir sonraki çalışmada, 1954 yılında Heiland metal oksitlerin gaz hassasiyetleri üzerine bir araştırma raporu vermiş ve ardından 1962 yılında Seiyama, ZnO yapıların havadaki reaktif gazlara karşı duyarlı olduğunu göstermiştir. 1968 yılında ise Taguchi-tipi sensörler piyasaya sunulmuş metal oksit (SnO<sub>2</sub>) gaz sensörleri endüstriyel seviyeye taşınmıştır (Gründler ve ark., 2007).

Gaz sensörleri genellikle aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

Metal oksit gaz sensörleri (Chemiresistors)

Sığa gaz sensörleri

Akustik dalga gaz sensörleri

Kalorimetrik gaz sensörleri

Optik gaz sensörleri

Elektrokimyasal gaz sensörleri

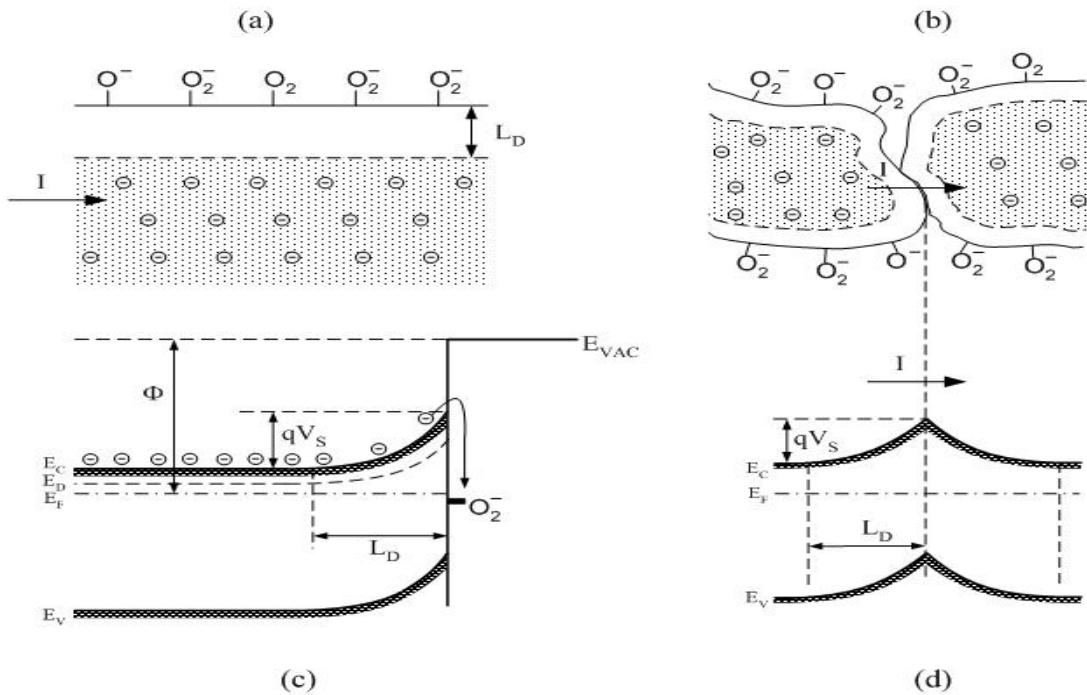
Bunlar içerisinde yer alan metal oksitler (MO'ler) kimyasal ortamlara karşı gösterdikleri yüksek hassasiyeti, düşük güç tüketimi ve yüksek sıcaklık-basınç gibi zorlu ortam koşulları altında çalışabilmeleri nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir (Öztürk, 2009). Başta Taguchi tipi sensörlerin üretimini yapan Figaro şirketi olmak üzere FIS, MICS, UST, CityTech, AppliedSensors ve NewCosmos gibi şirketler yılda milyonlarca



MO gaz sensörü üretmektedir.

Metal oksitlerin yüksek gaz duyarlılığına sahip olmasının temel nedeni yüksek yüzey/hacim oranına ve az sayıda tükenme tabakasına sahip olmasıdır. Burada yüzey/hacim oranından kasıt, atomların (moleküllerin) büyük bölümünün yüzeye tutunabilmesidir ve bu kavram sadece nanoboyutlu malzemeler için geçerlidir. MO gaz sensörlerinin çalışma prensibi; yarıiletken yüzeyinden gaz moleküllerinin adsorpsiyonu yada desorpsiyonu sonucu önce elektron taşınmasında sonra taşıyıcı konsantrasyonunda oluşan değişimlerin direnç değerleri olarak kaydedilmesine dayanır (Korotçenkov, 2005; Kim ve ark., 2016).

Diğer yandan, ince film polikristal MO'lerde tane sınırlarının sayıca fazla olması mobilitiyi sınırlamakta dolayısıyla taşıyıcı konsantrasyonu azalmakta ve beraberinde gaz hassasiyeti azalmaktadır. Bu tane sınırlarında tükenme tabakalarının varlığı mobilitiyi azaltan en önemli faktördür. Tane sınırları yüksek yoğunluklu kusur seviyeleri ile potansiyel bariyerlerine konumlanmalarından ötürü mobilitiyi etkilemektedir (Bassej, 2014).



Şekil 1.1. Polikristal MO yüzeyinden oksijen adsorpsiyonunun şematiksel gösterimi

Yarıiletkenin üzerine doğrudan adsorpsiyon ya da önceden adsorbe olmuş ortam oksijeni ile diğer kimyasal türün birleşmesi durumu, delokalize iletkenlik bandı

elektronlarının sınırlandırılmış yüzey durumlarına iletimi ya da tersi, katalitik etkiler ve adsorbe olmuş farklı kimyasal türler arasındaki karmaşık yüzey kimyasal etkileşimlerdir. Bu yüzey durumu elektriksel dirençte tersinir ve önemli değişiklikler oluşturur. Dirençteki bu değişim ise ortamdaki kimyasal türlerin tespiti için kullanılır (Demirel ve ark., 2013).

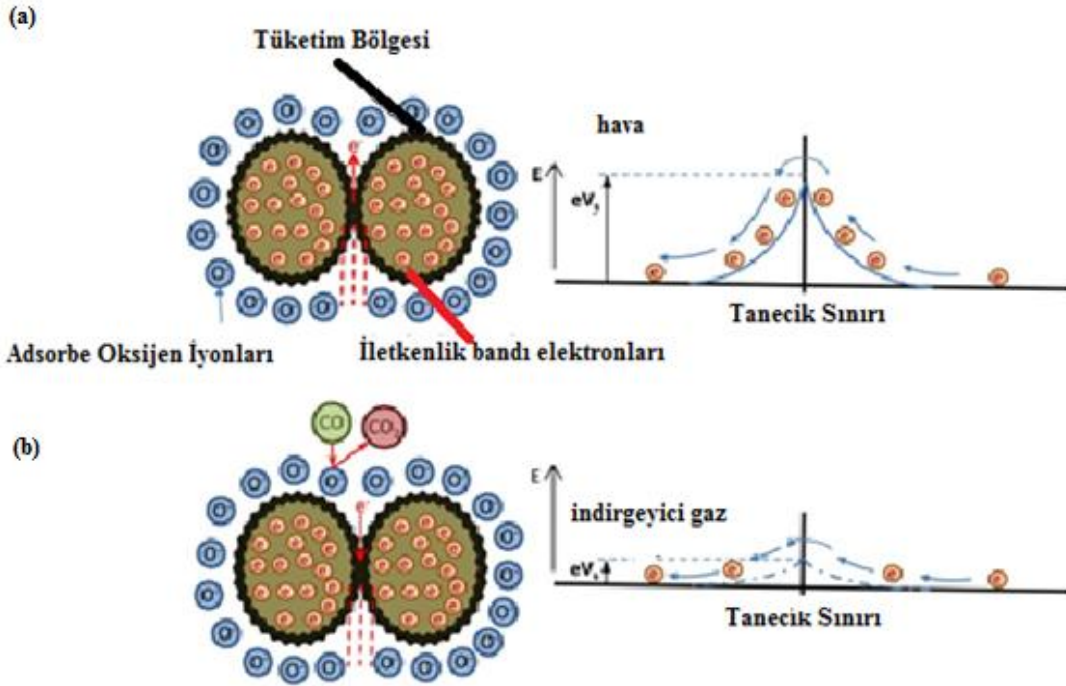
Yarıiletkenlerin elektriksel direncindeki değişim şu biçimde açıklanabilir; yüzeyde ve parçacık çevresinde uzay-yük tükenim bölgesinin oluşumu ve enerji bandının bükülmesi. Yükseklik ve genişlikleri değişken olan yüzey enerji bariyerleri, iletim elektronları için adsorplanan türlerin yüzey durumlarını doldurma ilişkilerine bağlıdır. n-tipi yarıiletken oksitinin kullanıldığı gaz sensörlerinde oksidin, O<sub>3</sub> veya NO<sub>2</sub> gibi gazlarla etkileşimi sonucunda direncinde artış oluşurken, CH<sub>4</sub> ve CO gibi gazlarla etkileşimi sonucunda ise direncinde azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu olaya benzer fakat tam tersi bir özellik p-tipi yarı iletkenler için geçerlidir. Valans bandında elektron boşlukları içeren p-tipi yarıiletkenlerde sahip oldukları boşluklarda oksitleyici gazlarla etkileşim sonucunda artış ya da indirgeyici gazlar ile etkileşim sonucunda azalma meydana gelebilir. Bu iki değişimden birinin meydana gelmesi durumunda, işlem sonrasında malzemenin sahip olduğu elektrik direncinde uygun değişimler meydana gelebilir. Yarıiletken gaz sensörlerinde diğer gaz sensörlerinden farklı olarak elektrik direncinin direk ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir. Yarıiletken gaz sensörlerinin üretiminde kullanılan oksitlerin hassasiyeti sonucu yarı iletken yüzeyinde meydana gelen elektrik direncindeki değişimler saptanabilmektedir (Özyağlı, 2009; Selvaraj ve ark., 2014).

Temel gaz algılama mekanizması metal oksit yarı iletkenler için, yüzeyde adsorbe bir oksijen atomu tane sınırında bir negatif iyon olmak için bir taşıyıcı yakalar. Bu adsorbe oksijen iyonları elektron serbest iletimini etkileyen tanecikler arasında bir potansiyel bariyeri oluşturur. Oksijenlerin adsorbe edilmesi aşağıdaki verilen denklemler ile gösterilebilir;





Algılayıcı yüzeyin indirgeyici ya da yükseltgen gazla etkileşime girmesi yüzey direncinde artış ya da azalma meydana getirir.. Böylelikle hedef gazın özelliğine bağlı olarak tanecikler arasında bariyer yüksekliğinde değişim meydana gelir. Herhangi CO<sub>2</sub> ve NO<sub>2</sub> gibi yükseltgen bir hedef gaz ile yüzey etkileştiğinde bariyer yüksekliğinde bir artış meydana gelir ve akımda azalma gözlenir. Ancak NH<sub>3</sub> ve CO gibi indirgeyici bir gaz ile yüzey etkileşmesi meydana geldiği zaman bariyer yüksekliği azalır ve akımda artma gözlenir. NH<sub>3</sub> ve CO gazı ile algılayıcı yüzey arasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;



Şekil 1.2. İndirgeyici bir gaz varlığında potansiyel bariyerindeki değişim

Ayrıca, algılama özellikleri iki önemli duruma göre ayırt edilebilir:

a) katalitik yüzeydeki reaksiyon ısısı tarafından meydana gelen gaz konsantrasyonu

veya sıcaklık gibi parametrelerin artışına bağlı ölçümün yapıldığı ısıya bağlı algılama (Metal oksitlerin çalışma sıcaklığı genelde 300-450 °C aralığıdır)

b) gazın yüzeydeki absorpsiyonu veya reaksiyonu sonucu iletkenlikte meydana gelen değişim gibi elektriksel parametrelerin değişimine bağlı algılama. Esasında gaz algılama olayı fiziksel ve kimyasal tutunma şeklinde iki ana başlıkta toplanabilir.

Oksijeni metal oksit örgüsünden çıkarıp geride donör olarak davranan boşluklar bırakmaktadır. Bunun yanı sıra, havadaki oksijen ise metali yeniden oksitleme eğiliminde olarak donör boşluklarını giderecek bu ise gazın donör boşlukları üretmesi ile oksijenin donör boşluklarını gidermesi arasında bir kompanse durum oluşturacaktır. Gaz konsantrasyonu donör boşlukların yoğunluğunu belirlemektedir (Sümer ve ark., 2011; Sonker ve ark., 2015).

Metal oksitlerin yüzeyindeki oksijen iyonları hedef gaz molekülüyle oldukça aktif etkileşimdedir. MO'in yüzeyinden O<sub>2</sub> molekülleri adsorbe olduğunda iletkenlik bandından (E<sub>i</sub>) elektronları koparılır ve yüzeyde tuzak elektronları oluşur ve bunlar iyon formunda karşımıza çıkar. Bu durum band bükülmesine ve elektron tükenme tabakası (uzay yükü tabakası) oluşumuna neden olur. İletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu azalınca iletkenlik de azalır. Aynı zamanda, adsorbe olmuş bu farklı oksijen türlerindeki (O<sub>ads</sub><sup>x-</sup>) negatif yüklü tuzaklar band eğrisinin aşağı yönlü bükülmesine ve bu da bandın düz haliyle kıyaslandığında, iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır. Elektron tükenme tabakasının kalınlığı band bükülme bölgesinin genişliği kadardır. Adsorbe olmuş oksijenin diğer moleküller ile yerdeğiştirmesi ve farklı oksijen iyonlarının indirgenmiş gaz ile reaksiyonu iletkenliği değiştirir (Wang ve ark., 2012).

Algılayıcı birim gaz sensörünün uygulama alanına bağlı olarak önem taşımaktadır. Sensörlerin çalışma prensibi ve üretimlerine göre algılayıcı birim bazı basit ve özel gereklilikleri taşımak zorundadır. Bir gaz sensörünün başta gelen üç parametresi seçicilik, hassasiyet ve dönüşüm zamanıdır,. Fakat gaz sensörü oluşumunu etkileyen pek çok parametre (adsorpsiyon yeteneği, katalitik aktivitesi, termodinamik kararlılığı) de göz ardı edilmemelidir. MO'ler pek çok avantaj karşılık fazla enerji tüketimi ve düşük seçicilik başta gelen iki problemdir. Metal katkılama, kataliz süreci ve yüzey katkılama gibi işlemler yüzey/hacim oranını arttırarak bu tür problemleri aşmaya yöneliktir (Korotçenkov, 2007). MO'leri p ve n tipi olarak ikiye ayırmak da mümkündür; n-tipi MO'ler ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve genelde tespit edebildikleri gaz türleri H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S ve p-tipi MO'ler NiO, CoO<sub>2</sub> ve genelde tespit edebildikleri gaz türleri O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> (Kim ve ark.,

2014).

Bu dedeksiyon büyük ölçüde yapıların tane büyüklüğü, tükenme tabakası genişliğine ve iletim özelliklerine bağlıdır (Filipovic ve ark., 2015).

MO'ler nanoyapı formunda daha seçici, daha hassas ve daha cevap-verici oldukları için bu şekilde daha fazla tercih edilirler. MO'ler nanoteller, nanobeltler, nanoparçacıklar, nanoçubuklar ve nanotüpler gibi pek çok farklı nanoyapı türünde karşımıza çıkmaktadır. İnce filmler ise az kaynak israfı, büyük yüzey/hacim oranı, düşük güç tüketimi, entegre devrelere kolay uyumu ve gaz hassasiyet performanslarının artırılabilmesi gibi nedenlerden tercih edilir. İnce film formundaki metal oksitler ise karbon-bazlı (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>), nitrojen-bazlı (NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) ayrıca H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ethanol, aseton, LPG ve nem gibi gaz türlerinin algılanmasında kullanılmaktadır. Gaz ortamında elektriksel değişimin sadece tane sınırlarında değil tüm yüzeyde gerçekleşmesi bu tür çalışmaların bir diğer hedefidir. Çünkü tane sınırları MO parçacıklarından daha küçük olduğu zaman yüzey kimyası daha etkin olur ve tane sınırlarının elektriksel değişime etkisi düşünülmez (Öztürk, 2009; Büyükköroğlu, 2010).

### **1.3. İnce Filmler ve Nanokompozitler**

Günlük hayatımızın bir parçası haline gelen nanoteknolojinin araştırma ve uygulama alanları aşağıda verilen listede çalışma konularına göre sınıflandırılmaktadır; çevre ve enerji (güneş pilleri, nano- ve mikro-elektronik), yeni nanobileşik maddelerle; gaz sensörleri, yakıt tankları, gıda paketlenme, çevre korunması, nano-tekstil vb., yeni cihazların tasarımı, kuantum bilgisayarları ve bulanık hafıza sistemleri, uzay çalışmaları, nanoteknolojik haberleşme sistemleri olarak gruplandırılabilir (Friedmann ve ark., 2009).

Yarıiletkenlerin yalıtkanlar ve iletkenler arasında geçiş özelliği taşıması ve fiziksel özelliklerinin dış etkilerle (elektriksel alan, manyetik kuvvet vb.) kontrol altında tutulabilmeleri diğer malzeme türlerinden daha fazla tercih edilme nedenleridir. Yarıiletkenlerin oda sıcaklığında band aralığındaki elektron taşınmasını kolaylaştıran farklılık (1-4 eV aralığında) elektriksel iletkenliklerini arttırdığı gibi spektrumun görünür (Uv-Vis) bölgesinden infrared bölgesine kadar geniş bir dalga boyu aralığında ışık yayarak optoelektronik ve mikroelektronik cihaz üretimine olanak tanımaktadırlar (Kittel, 1996).

Yarıiletken üretimi yapan cihaz seçiminde üretim boyunca malzemeyi bilimsel olarak 'temiz' (kusur ve safsızlık değerleri oldukça az) tutabilen sistemler tercih edilir. Fakat üretim süreci, çevre koşulları ve üretim tekniği vb. nedenlerden ötürü % 100 saf

yarıiletken üretimi mümkün değildir. Bu nedenle, yapılan çalışmalarda en az kusur ve safsızlık içeren malzemeyi elde etmek amaçlanır. Üretim sürecinde bir diğer problem olan geniş yüzeyler üzerine büyütme ise üretim tekniği optimize edilerek aşılmaya çalışılmaktadır. Günümüzde geniş yer kaplayan büyük, pahalı ve vakumlu sistemler yerine basit, ucuz ve kolay uygulanabilen kimyasal banyolama ve spin kaplama gibi üretim teknikleri tercih edilmektedir. Yarıiletken üretimi fiziksel süreçleri içerdiği kadar kimyasal süreçleri de beraberinde getirerek bu iki bilim dalını birbiriyle harmanlamaktadır (Rahman, 2011).

Kristal büyütme işlemi temel olarak bulk, ince film veya düşük boyutlu nano yapılar (nanoteller, nanofiberler, nanoparçacıklar, nano-noktalar vb.) gibi malzemelerle gerçekleştirilir. Bulk malzemeler Czochralski, Bridgman, yüzer bölge ve Lely vb. tekniklerle elde edilir. Nanokompozitler ve ince filmler 'kuantum sınırlama etkisi' nedeniyle diğer yapılardan ayrılarak fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde ciddi farklılıklar meydana gelmektedir. Nanoteknolojinin amacı da nano yapıların bulk yada tek kristallere göre daha özel özellik kazanmalarınıdır. İnce filmler ve nanokompozitler benzer yöntemler ile farklı koşullarda elde edilebilmektedir (Frey ve ark., 2015).

Kaplama teknolojileri ince film üretiminde, nanokompozitlerin sentezlenmesinde, yarıiletken aletlerin yapımında, manyetik kayıt ve algılama sistemlerinde, optik kaplamalarda, optoelektronikte ve dekoratif amaçlı işlemlerde oldukça sık kullanılmaktadır. İnce filmler; yarıiletkenlerin ince tabakalarından tek katlı-epitaksiyel (homoepitaksiyel), çok katlı-epitaksiyel (heteroepitaksiyel) ve polikristal olarak üç farklı şekilde üretilmektedir. Düşük maliyetli oluşu ve optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle polikristal filmler tercih edilirken, homo ve hetero-epitaksiyel filmler çok gelişmiş, sivil ve askeri endüstriyel cihazlarda devre elemanı olarak kullanılmaktadır (Kırmızıgül, 2008; Yi ve ark., 2012; Haghi ve ark., 2013).

Homoepitaksiyel filmlere, Si, Ge ve GaAs yarıiletken materyalleri örnek verilebilir fakat genellikle bulk kristal olarak kullanılırlar. Heteroepitaksiyel filmlere ise GaAs üzerine GaAlAs, GaPAs gibi bileşikler ile oluşturulan filmler örnek verilebilir. Polikristal filmler için ise CdS, ZnS ve SnO<sub>2</sub> örnek olarak verilebilir (Urfa, 2014; Sharma ve ark., 2012).

Polikristal ince filmler, geniş yüzeyler üzerinde büyütülebilen, büyüme yönelimleri birbirinden farklı bölgeleri bulunan, basit ve kolay üretilen yarıiletken malzemeler olup, elektriksel ve optik özellikleriyle geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Dezavantajları,

düşük verimlilik ve kararsız yapı olarak verilebilir. Verimliliğin düşük olmasında temel neden, seçilen örgü tabakaları arasındaki örgü uyumsuzluğu ve bunun sonucu ortaya çıkan birleşme merkezlerinde ve diğer bölgelerde oluşan safsızlıklar ve boşluklardır. Üretim sürecinde, taban ve kaplanacak malzemenin örgü uyumuna ve malzemeye uygun yöntem seçimine dikkat edilmelidir (Shanmuganathan ve ark., 2014).

Nanokompozitler ise bir araya geldiklerinde birbirlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştiren, en az iki farklı malzeme ya da fazdan oluşan ve bunların büyüklüklerinin nano-ölçekli bir aralıkta yer aldığı katı malzemelerdir. Genelde metal/seramik, polimer/seramik, inorganik malzeme/polimer vb. şeklinde sentezlenen nanokompozitlerle yapılan araştırmalarda kil, karbon nanotüp ve metal/metal oksit gibi üç ana nano-katkı maddesinin kullanımına dayanan çalışmalar son dönemde ön plana çıkmaktadır (Camargo, 2009; Barsan ve ark., 2007).

Hayat kalitemizin arttırılmasında nanokompozitler üstün fiziksel, termal ve mekanik özellikleri ile önemli rol oynar. Otomobil ve uçak teknolojisi, petrol boru hatları, botlar, yollar ve binalar gibi hayatımızın her alanında nanokompozitler kullanılmaktadır (Camargo ve ark. , 2009; Şen ve ark., 2010). Hali hazırda üretilen nanokompozitlerin % 80'i otomotiv, havacılık ve paketleme endüstrisinde kullanılmaktadır. Nanokompozit tüketimini tetikleyen faktörlerin başında üretilen yapı elemanların ağırlığının azalması ve bu sebeple enerji tüketiminin düşmesi gelirken; iyileştirilen mukavemet ve ısıl kararlılık da etken rol oynamaktadır. Özellikle termoplastik nanokompozitlerin yoğun olarak kullanıldığı plastik sektöründe, General Motors ve Montell gibi firmalar otomotiv parçalarının ağırlığını azaltan ve düşük sıcaklıklarda darbe dayanımını arttıran termoplastik olefin nanokompozitleri kullanmaya başlamışlardır (Freedonia ve ark. 2010; Carey ve ark., 2011).

#### **1.4. İnce Film ve Nanokompozitleri Sentezleme Teknikleri**

Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemeyen ilk adım üretimdir. Aygıt teknolojisi uygulamalarında sıkça kullanılan ince filmlerin ve nanokompozitlerin gerek performanslarının arttırılması gerekse maliyetlerinin düşürülmesi için hem akademik hem de endüstri alanında yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Tüm dünyada bu alanda yapılan bilimsel çalışmaların sayısının her geçen gün artması ve teknoloji şirketlerinin bu alanda yaptıkları büyük yatırımlar, ince film ve

nanokompozitlerin ne kadar önemli bir çalışma alanı olduğunun bir göstergesidir (Nissi ve ark., 2010).

İnce film ve ince filmlerle oluşturulan nanokompozit teknolojisi sürekli büyüyen bir alandır ve malzeme bilimi, uygulamalı fizik, yüzey bilimi ve uygulamalı kimya gibi bilim dallarının kavşak noktası sayılabilir (Zhuge ve ark. , 2010).

Yarıiletken filmler kalınlıklarına göre kalın filmler ve ince filmler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kalın filmler kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ 'den daha fazla olan yapılardır ve ekran baskısı, sırlama, elektrophoretic kaplama, alevli spreyleme ve boyama gibi yöntemlerle oluşturulabilir. İnce filmler ise hem kristal hem de amorf yapıda olabilen, kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ 'den daha az olan yapılardır ve tek katlı ya da çok katlı olarak oluşturulabilen yapılardır. İnce film teknolojisi, kalınlık parametresinin önemli ölçüde kontrol altında tutulması ile film özelliklerinin değiştirilebilmesine imkan tanır. Bu sayede, malzeme üretim sürecinde ince filmler cihaza kolay entegre olur. Ayrıca çok katmanlı olarak üretildiklerinde yeni malzemeler gibi davranarak elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler ( Bilgin, 2003; Sarıca, 2012).

İnce filmler antik çağlarda dekorasyon ve koruma amaçlı kullanılmışlardır (Ohring, 1992). İlk ince film elde etme yöntemi 'elektroliz yöntemi'dir. 1960'lı yıllarda, ince filmler uzay bilimleri ve savunma sektörü için geliştirilmiş olsa da son yıllarda optoelektronik, fotonik ve manyetik cihaz yapımında daha fazla tercih edilmektedir. Kullanım alanları mikroelektronik cihazlar, kayıt cihazlarındaki manyetik ince filmler, manyetik sensörler, gaz sensörleri, fotoiletkenler, IR dedektörler, güneş gözeleri, polarizerler, uydu sıcaklık kontrol cihazları, süperiletken filmler ve antikorozif ve dekoratif kaplama, kablosuz ağ bağlantısı, telekomünikasyon, CD, çok-katlı kapasitörler, akıllı camlar, mikroelektromekanik sistemler vb. şeklinde verilebilir (Xie ve ark., 2013).

Metal, alaşım, seramik, polimer ve ya süperiletken yapılara göre pek çok farklı yöntem bulunmaktadır. Ayrıca, tüm yöntemler kendi içlerinde farklılıklara sahiptir. Her yöntemin kendi içinde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Birinin getirdiği sınırlandırmalar diğerinde yoktur. Hiçbir yöntem filmle ilgili tüm beklentilere örneğin; araç-gereçlerin fiyatı, katkılama koşulları, alttaş malzemesinin doğası vb. cevap veremez. Örneğin; MOCVD yüksek kaliteli epitaksiyel tabakalar, keskin arayüzeyler ve birkaç atom kalınlığında çok tabakalı yapılar üretebilmedeki avantajları bakımından kendini kanıtlamış bir teknik olmasına rağmen, yüksek maliyeti sebebiyle ciddi bir dezavantaj sağlamaktadır. Öte yandan, sol-jel yönteminde çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadan kaplama



yapılabilmesi bir avantaj iken, çok fazla miktarda kimyasal malzemeye ihtiyaç duyulması ve ince filmlerde oluşan karbon çökelmeleri bir dezavantajdır (Xu ve ark., 2012).

Filme uygun üretim yöntemini seçerken aşağıda verilen parametreler dikkate alınmalıdır;

Katkılanacak malzemenin doğada bolluğu

Filmin kazanması gereken özellikler

Depolama sürecinin ölçeklendirilmesi

Altaşın beraberinde getirdiği kısıtlamalar

Filmin saflığı, altaşla üst yüzey arası uygun birleşme

Uygun fiyat

Ekolojik çevre faktörü

Filmin mikroyapısının ve depolama oranının kontrolü.

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamakta; uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi, bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam oluşması ve alt tabaka üzerine katının doğrudan ya da kimyasal-elektrokimyasal reaksiyonlarla yoğunlaştırılması, şeklinde verilebilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

İnce film kaplama teknikleri fiziksel ve kimyasal olarak temelde ikiye ayrılabilir. Fiziksel yöntemler malzemenin bir kaynaktan buharlaştırılması ya da dışarı atılmasına bağlı iken kimyasal yöntemler özel kimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Bu yüzden kimyasal reaksiyonlar örneğin; buhar fazında kaplama ya da termal büyütme gibi termal etkilere karşı daha hassastır. Ayrıca her yöntemin kendi arasında oluşturduğu melez yöntemler de mevcuttur. Örneğin, elektriksel deşarj ve reaktif söktürme hem fiziksel hem de kimyasal işlemlerin birleşiminden meydana gelir. Ancak tüm yöntemlerde, son filmi elde etmek için kesinlikle bir kimyasal reaksiyon gerçekleşir (Djurić ve ark., 2010).

ZnO ince filmlerini ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerini hazırlamada tercih edilen yöntemleri sıralamak gerekirse, termal buharlaştırma, moleküler ışın epitaksi, radyo frekansı (RF) saçırma tekniği, kimyasal depolama tekniği, sol-jel kaplama, atomik tabaka depolama, ekran baskı tekniği ve kimyasal püskürtme tekniği literatürde sıkça tercih edilmeleri nedeni ile verilebilir (Norton ve ark., 2004).

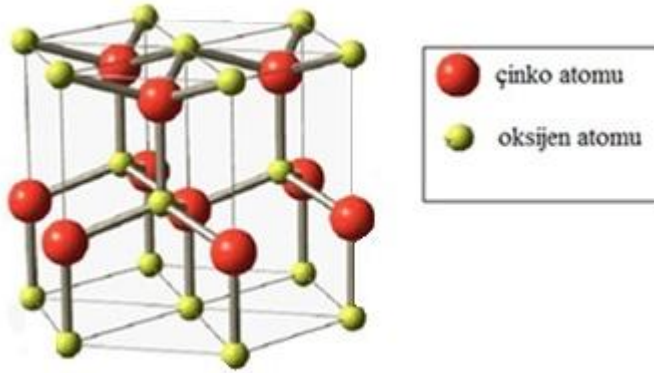
Çizelge 1.1. İnce film kaplama teknolojilerinin sınıflandırılması

Fiziksel		Kimyasal	
Saçtırma	Buharlaştırma	Gaz Fazı	Sıvı Fazı
Parıldamalı boşalma	Vakumda buharlaştırma	Kimyasal buharlı depolama	Elektro-depolama
Triot saçtırma	Direnç ısıtma	Lazerle kimyasal buharlı depolama	Kimyasal banyo ile depolama
Tutucu saçtırma	Hızlı buharlaştırma	Fotokimyasal buharla depolama	Anodizasyon
Radyo frekansında saçtırma	Elektron ışını ile buharlaştırma	Plazmayla genişletirilen buharla depolama	Sıvı-fazda epitaksi
Kısa-dalga boyunda saçtırma	Lazerle buharlaştırma	Metal-organik kimyasal buharla depolama	Sol-jel
İyon-ışını ile saçtırma	Ark buharlaştırma		Spin kaplama
A.C. saçtırma	Radyo frekansında buharlaştırma		Kimyasal püskürtme
	Termal buharlaştırma		Polimer destekli depolama

### 1.5. ZnO ve Metal Katkılı ZnO Yarıiletken Bileşiklerinin Özellikleri

Periyodik tablonun II-B grubunda yer alan ve iki değerlikli atomları olan Zn, Cd, Hg ile VI-A grubunda yer alan ve altı değerlikli olan O, S, Se ve Te aralarında 12 tane ikili bileşik oluşturur. Bunun yanı sıra üçlü ve dörtlü bileşikler de oluşturabilirler. II-VI grubu bileşikleri genellikle kübik, hekzagonal ya da kayatuzu yapısında kristallenirler. Hekzagonal würtzite ( $C_{4v}^6$  uzay grubu) kübik zinkblend yapıları tetrahedral örgü

konumlarıyla karakterize edilir. Kübik yapı II-VI grubu bileşikleri için en genel yapı olmasına rağmen uygun şartlar altında genelde hekzagonal yapıda kristallenme eğilimi taşırlar. Dış hidrostatik basınç altında ise kayatuzu yapısına eğilim görülebilir. ZnO, CdS ve CdSe genelde hekzagonal würtzite yapıda kristallenmeye meyilli iken ZnSe, CdTe ve ZnTe kübik zincblende yapıda kristallenmeye daha meyillidir. II-VI grubu malzemelerde iletim bandı katyonların s-orbitalini karakterize ederken valans bandı ise anyonların p-orbitalini karakterize eder (West; 2003; Yen ve ark., 2007).



Şekil 1.3. Hekzagonal wurtzite ZnO kristal yapısı (Onodera ve ark., 2012)

Hekzagonal wurtzite ZnO kristal yapısında, Şekil 1.3’de görüldüğü gibi herbir çinko atomu, 4 oksijen atomu ve 12 çinko atomu ile çevrelenerek bir altıgen prizmanın uygun noktalarına konumlanmışlardır (Samantha ve ark., 2011).

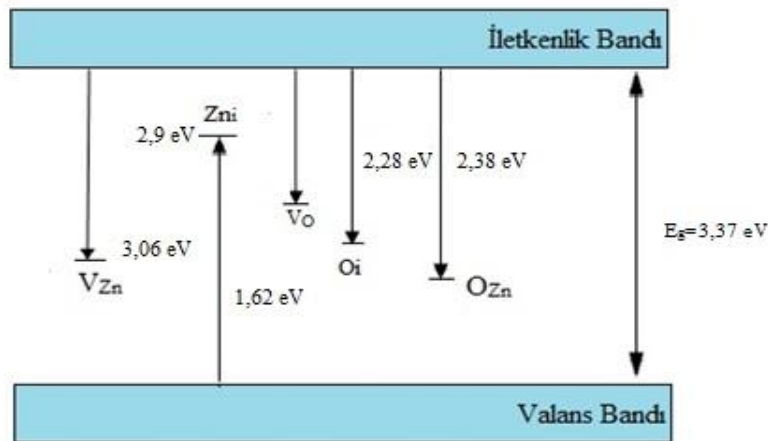
ZnO, yukarıda bahsi geçen II-VI ve metal-oksit malzeme grupları içerisinde yer almaktadır. ZnO bileşiği üzerine ilk çalışmalar Bunn’un 1935 yılındaki hesaplamalarına dayanmaktadır. ZnO, GaN’e benzer kristal yapısı ve yakın değerlerde örgü sabitleri sayesinde bu malzemeye alternatif oluşturması ile dikkat çekmektedir. ZnO’in geniş yasak enerji aralığı (300 K sıcaklıkta 3,32 eV), UV-Vis bölgesinde yüksek geçirgenliği (> % 80) ve yüksek elektriksel geçirgenliği ( $10^{-1}$ - $10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>) opto-elektronik cihaz uygulamalarında başlıca tercih edilme nedenidir (Gençyılmaz, 2013). Bunun yanısıra yüksek iyonikliği çok sayıda kusur, yüzey durumları ya da optik olarak aktif lüminesans merkezleri oluşturarak daha fazla optik cihazın geliştirilmesini sağlamaktadır. Ayrıca yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) oda sıcaklığındaki ( $k_B T = 25$  meV) termal enerjiden yüksek olduğu için yakın band sınırı eksitonik emisyonlarına imkan tanımaktadır.

ZnO doğada içerdiği oksijen boşlukları ( $V_O$ ), arayer çinko atomları kusurları ( $Zn_i$ ) ve

hidrojen (H) nedeniyle n-tipi yarıiletken olarak bulunmaktadır. ZnO bileşiği periyodik tabloda farklı elementler ile tekli ya da ikili katkılanarak (piezoelektrik davranışı değiştiği için) p-tipi yarıiletkene de dönüşebilmektedir. Oluşan yeni akseptör seviyeleri (Zn boşlukları ve O arayer atomları) bu dönüşümde etkindir. Fakat hala kararlı (belli bir süre akabinde malzeme tekrar n-tipi olmaktadır) ve istenen verimde p-tipi malzeme üretimi derin tuzak seviyeleri nedeniyle problem yaratmaktadır. ZnO p-n eklemlerinin oluşturulması halinde silisyum-bazlı teknoloji yerini bu türde malzemelere bırakacaktır (Mitra ve ark., 1998; Norton ve ark., 2004).

ZnO malzemeler IIIA grubu elementleriyle (Al, In ve Ga vb.) katkılandığında n-tipi yüksek iletkenliğe sahip malzemeler elde edilir. ZnO, IA grubu elementleriyle katkılandığında (Li, Na ve K vb.) ise akseptörlerin taşıyıcı olması nedeniyle yüksek dirence ve p-tipi olmaya dönüktür (Nam ve ark., 2012). Diğer yandan, geçiş metalleri ile katkılama yapıldığında (Fe, Ni ve Ag vb.) yüksek Curie sıcaklığında (>300 K) daha çok ferromanyetik ve termal malzemeler elde edilerek sırasıyla spintronik ve mekanik uygulamalarda kullanılır (Demiri, 2007; Morkoç ve ark., 2009). Son dönemde gaz sensörü uygulamalarında da metal katkısı incelenmektedir.

Metal atomları Zn-atomları ile yerdeğiştirdiğinde, akseptör davranışı göstererek fazla Zn atomlarını kompanse eder. Fakat böylesi mükemmel bir durum her zaman oluşmaz. Çünkü tuzak seviyeleri, oksijen atomlarının konumunda ve hidrojenin yapıya giriş-çıkışında problem yaratarak bu mükemmelliği bozmaktadır. Böylece yapının kararlılığı ve elektriksel davranışları etkilenmektedir. Değişen yapı ve kararlılık aynı zamanda gaz-elektron adsorpsiyonu-desorpsiyonunu ve yüzey-hacim oranını da etkilemektedir.



Şekil 1.4. ZnO band yapısı içerisinde farklı kusur seviyelerinin ( $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ,  $O_i$  ve  $O_{Zn}$ ) enerjileri

ZnO'in gaz algılama mekanizması MO'lerde olduğu gibi oksijen adsorpsiyonu ve yüzeydeki kimyasal aktivitelere bağlıdır. ZnO hava ile etkileşime girdiğinde oksijen adsorbe edilir. Çünkü oksijenin kimyasal potansiyeli vakum enerjisinin 5,7 eV altında iken ZnO'in iletim bandının alt kenar enerjisi vakum enerjisinin 4,3 eV altında yer almaktadır (Gratzel ve ark., 2001). ZnO indirgenmiş gaz molekülleri ile etkileşime girdiğinde ZnO yüzeyinden moleküller adsorbe olur ve beraberinde gelen elektron salınımıyla birlikte elektriksel iletkenlik artar. Ne kadar çok gaz molekülü yüzeyden adsorbe olursa gaz sensörünün hassasiyeti o ölçüde artar (Hongsih ve ark., 2010; Luo ve ark., 2016). Buradan gaz hassasiyetinin taşıyıcıların konsantrasyonuna (n-tipi için elektron ve p-tipi için hol) ve mobiliteye bağlı olduğu söylenebilir. Metal atomları ile katkılama yapılarak taşıyıcı konsantrasyonunu arttırmak hedeflenir ve böylece elektriksel iletkenlik ayrıca gaz hassasiyeti arttırılabilir.

### **1.6. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Özellikleri**

Karbon nanotüpler (KNT'ler) Japon bilim adamı Iijima tarafından 1991 yılındaki keşfinden beri üstün mekaniksel, termal, elektriksel ve fiziksel özellikleri ile oldukça dikkat çekmektedir. Oda sıcaklığındaki termal iletkenlikleri 6600 W/mK mertebesinde, Young modülü 1 TPa ve gerilme direnci 30 GPa civarındadır (Iijima, 1991).

Heryıl yüzlerce ton üretilen ÇDKNT'lerin geçmişi son 25 yıla dayanmaktadır (Lehman, 2011). Global KNT pazarının 2015'te 2.26 milyar Amerikan Doları aştığı ve 2020 yılına kadar bu rakamın % 20 artacağı öngörülmektedir.

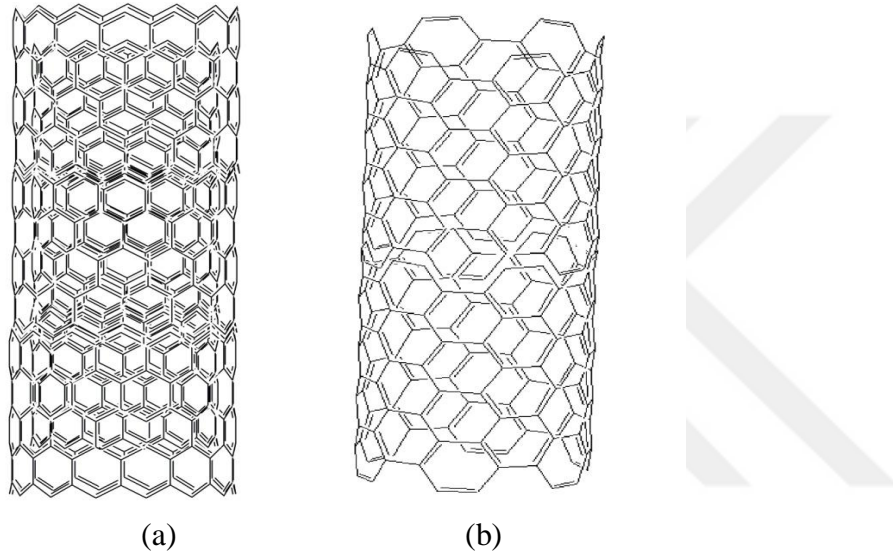
KNT'lerin çok bilinen kullanım alanları; güneş pili, hidrojen depolama, bataryalar, süperkapasitörler ve hafıza kartları vb. alanlarıdır. Bunların dışında daha spesifik olarak ise elektrot olarak beyin araştırmalarında, AFM cihazının tipinde, ilaç iletiminde ve hibrit bilgisayar çipinde kullanılmaktadır (Shelimov ve ark., 1998; Khalifaa ve ark., 2015).

KNT'ler (buckytubes olarak da bilinen), C-bazlı malzemelerden fullerene ailesinden olup,  $sp^2$  türünde hibritleşmiş karbon atomlarının silindir biçiminde sarılmasıyla oluşan yapılardır. Grafit yapısında olduğu gibi C-atomları hegzagonal dizilmiştir. KNT'ler Şekil 1.4'te gösterildiği gibi çok duvarlı (ÇDKNT) ve tek duvarlı (TDKNT) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. TDKNT'ler tek grafen katmanının sarılmasıyla oluşan ve sadece bal peteği yapısı içinde tekli ve çiftli C-C bağları içeren yapılardır. ÇDKNT'ler ise TDKNT'lerin iç içe çeşitli sarım sayılarında sarılmasıyla oluşan yine benzer yapılardır (Zhang, 2009). Her bir iç içe geçmiş tabaka arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0.34 nm.'dir ve her bir tabaka

birbirine van der Waals gücüyle bağlıdır. ÇDKNT'lerin yoğunluğu TDKNT'lere göre yaklaşık iki kat büyüktür (Mandena ve ark., 2009).

TDKNT'ler (n,m) sayılarına bağlı olarak metalik, yarı-metalik ya da yarıiletken yapıya kavuşabilirler. Ayrıca TDKNT'lerin boyutları da bu (n,m) sayılarına bağlıdır. Buna karşın ÇDKNT'ler genelde metalik yapıdadır. Metalik KNT'lerin elektriksel direnci  $10^4$  S/cm civarındadır.

ÇDKNT'ler başlıca yük boşalması, lazer ablasyon ve kimyasal buhar depolama teknikleri ile üretilmektedir (Xiea ve ark., 2012).



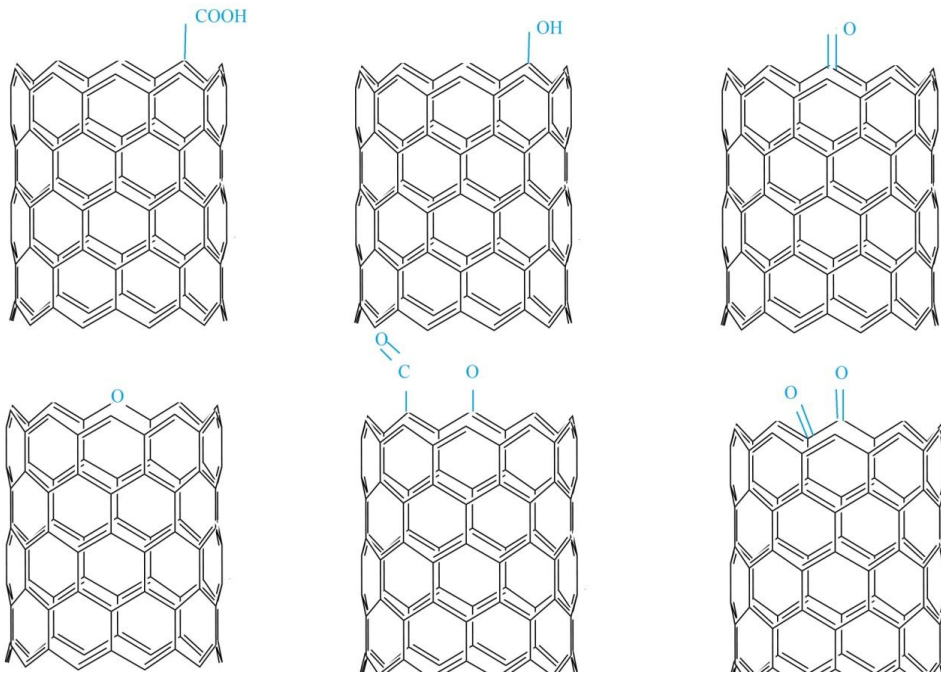
Şekil 1.5. Karbon nanotüp yapıları sırasıyla, a) çok duvarlı karbon nanotüp ve b) tek duvarlı karbon nanotüp

ÇDKNT'ler yüksek elektriksel iletkenliğe, diğer malzemelere nazaran daha küçük boyutlara ve geniş yüzey alanına sahip olmasıyla gaz sensörü uygulamalarında sıkça tercih edilir. ÇDKNT'lerin gaz algılama mekanizması ise şu şekilde verilebilir; gaz molekülleri yüzeydeki karbon atomları ile etkileşime girdiğinde atom ve moleküllerin adsorption-desorpsiyonu sonucu taşıyıcı konsantrasyonu değişerek, elektriksel direnç ve dolayısıyla gaz hassasiyeti değişir. Tek başına KNT yüzeyi gaz molekülleri ile zayıf C-bağlarıyla bağlanarak istenen hassasiyeti veremeyebilir. Bağları güçlendirmek adına katkılama yapılarak ya da yüksek sıcaklık değerlerine çıkılarak, atomik konumlar değiştirilmek suretiyle yük transferi hızlandırılır (Wang ve ark., 2009).

Gaz sensörü uygulamalarında,  $NH_3$  ve  $CO$  gazları donör gibi davranırken  $H_2O$  ve  $NO_2$  gazları akseptör gibi davranır. Genelde  $CO_2$  ve  $O_2$  adsorpsiyonu KNT'leri p-tipi

yarıiletkene dönüştürürken  $\text{NH}_3$  adsorpsiyonu n-tipine dönüştürmektedir (Akbari ve ark., 2014).

Karbon nanotüpler gerek üretim yönteminden kaynaklanan gerek ise ortamdan kaynaklanan nedenlerden ötürü safsızlıklar ve metal grupları içerebilmektedir. Örneğin kimyasal buhar depolama yada KNT üretiminde tercih edilen benzeri pahalı tekniklerde, 700-1100 °C aralığındaki sentez sonucu karbonlu-safsızlıkların olduğu kataliz artıkları KNT üretiminde büyük sorun oluşturmaktadır. Saflaştırma işlemi aynı zamanda yüzeyden amorf karbon, aromatic karbon parçacıkları ve yüzeyden metal safsızlıklarını elimine etmede güzel sonuçlar verir. Gaz fazı reaksiyonu, elektrokimyasal oksidasyon ve filtreleme gibi farklı saflaştırma yöntemi bulunmaktadır. Bunların yanında asitle oksidasyon basit, ucuz ve kolay uygulanabilen bir yöntem olması ile pekçok çalışmada tercih edilmektedir (Shemilov ve ark., 1998; Maciejewska ve ark., 2014). Fakat düşük saflaştırma derecesi ve oksidasyon zamanına bağlı olarak Şekil 1.5'te verildiği gibi oksijen-içeren grupların yanı sıra alkol ve hidroksil gruplarının gözlenmesi ve bunların ortaya çıkarttıkları farklı türlerde bağlar istenilen yapıların sentezinde problem yaratabilmektedir (Gupta ve ark., 2011).



Şekil 1.6. Karbon nanotüp yüzeyinde olası oksijen-içeren grupları

### 1.7. Amaç

Son yıllarda metal oksit malzemeler içinde yer alan ZnO ince filmleri ve C-temelli malzemeler içinde yer alan çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler) sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü oldukça ilgi çekmektedirler. Hem bilim dünyası hem de endüstriyel alanda dikkat çeken bu malzemeler fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri ve biyosensörler, fotodiyotlar, ekran teknolojileri ve manyetik kayıt cihazları başta olmak üzere pek çok uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca herbir malzeme periyodik cetveldeki uygun malzeme gruplarıyla katkılanarak ya da yeni malzemelerle nanokompozit haline getirilerek kullanıldığı teknolojik alanlardaki kalitesi arttırılmakta ya da kullanım alanları çeşitlendirilmektedir.

Diğer yandan üretim tekniğinin basit, kolay kuruluma sahip ve ucuz olması gerek bilimsel çalışmalarda gerek ise sanayi kuruluşlarında büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında kimyasal banyolama ve spin kaplama teknikleri kolay kurulum, basit aşamaları ve kullanılan malzemelere uygunluğu nedeni ile tercih edilmiştir.

Belirtilen gelişmeler göz önüne alındığında, bu çalışmadaki amaç, mikroskop camları üzerine ZnO ve Al:ZnO ince filmleri için tek çözelti ile kimyasal banyolama tekniği ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri için spin kaplama tekniğini kullanmak, üretim yöntemine uygun olan parametreleri belirlemek ve bu parametreler etkisi altında elde edilen malzemelerin yapısal ve optiksel özelliklerini incelemenin yanısıra yüzeysel morfolojilerini de gözlemlemektir. Ayrıca, ÇDKNT'ler için % 10 metal içeriğinin ve saflaştırma işleminin fiziksel, kimyasal özellikler ve gaz duyarlılıkları üzerine etkisini inceleme de çalışmayı benzer türdeki diğer çalışmalardan ayırmaktadır.

Bu çalışmada hedefimiz ise ZnO filmlerinin NO<sub>2</sub> gazına karşı ve Al:ZnO filmleri ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri için NH<sub>3</sub> gazına karşı duyarlılıklarını literatüre sunmak ve üretilen yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri ile gaz hassasiyetleri arasında ilişki bulunup bulunmadığını araştırmaktır.

Mevcut koşullarda yapılan gaz duyarlılığı çalışmaları gözönünde bulundurulursa bu tez çalışmasının uluslararası bilimsel çalışmalara birçok katkıda bulunacağı görülmektedir. Bunun yanısıra, maden ocaklarında NO<sub>2</sub> gazının boğulmaya neden olabilecek zararlarını engellemek için kullanılacak gaz sensörlerinde ve fabrikalardan atmosfere salınan NH<sub>3</sub> gazının çevreye verebileceği zararlar için kullanılacak gaz sensörü uygulamalarında üretilen yapıların yer bulabileceği düşünülmektedir.



## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Giriş

Bu tez çalışmasında ZnO ve Al:ZnO ince filmleri kimyasal banyolama tekniği ile ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri spin kaplama tekniği ile üretilmiştir. Üretilen bu yapıların optik, yapısal ve morfolojik karakterizasyon incelemeleri yapıldığı gibi farklı gazlara karşı duyarlılıkları da belirlenmiştir. Tez çalışması sürecinde güncel literatür taranmıştır. İncelenen çalışmalardan bazıları aşağıda Bölüm 2.2’de verilmektedir.

#### 2.2. Literatür Taraması

Bu bölümde ilk olarak kimyasal banyolama (KB) tekniği ile üretilen ZnO ve metal katkılı ZnO filmleri ile ilgili yapılmış çalışmalara yer verilmektedir. Mitra ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada % 1 metan gazı tespiti için Pd’un katalizör olduğu ZnO filmleri KB tekniği ile sentezlenmiştir. En yüksek duyarlılık 200 °C çalışma sıcaklığında elde edilirken 100 °C’de % 63.5 duyarlılık eldesi sağlanmıştır. Ahsanulhaq ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, nano-çiçek formunda ZnO filmleri KB ile üretilmiştir. Oda sıcaklığında, fotoluminesans (PL) spektrumu 381 nm.’de keskin UV emisyonu vermektedir. Yapısal kusurlardan kaynaklı güçlü ve keskin yeşil emisyon 480-750 nm. aralığında gözlenmiştir. Bir başka çalışmada, Ag katkılı ZnO filmler cam üzerine KB tekniği ile üretilmiştir. Morfoloji sonuçlarından, Ag nanoparçacıkların ZnO nanoçubuklara tutunmak yerine cam yüzey üzerine tutunduğu ve reaksiyon zamanının optik parametreler üzerinde önemli etkisi olduğu gözlenmiştir. PL pikleri 395 ve 471 nm’ye karşılık gelen piklere yerleşmiştir. Mavi emisyon 471 nm’de,  $V_{Zn}$  kusurun olduğu noktada belirlenmiştir (Wang ve ark., 2009). Bir diğer çalışmada, KB tekniği ile Cu:ZnO filmleri üretilmiştir. Üretim prosedürü ise, Si alttaş üzerine ZnO ana tabaka üzerine yüksek yoğunluklu ZnO nanoçubuklar büyütülmesidir. Cu-katkısı ise farklı zamanlarda 500 °C’de vakum ortamında Cu-difüzyonu ile gerçekleşmiştir. Tüm filmler hekzagonal würtzite yapısında ve c-ekseni yöneliminde olup nanoçubuk formundadır. ZnO:Cu nanoçubukların boyutları yaklaşık 200 nm ve boyları 1,5 µm’dir. Oda sıcaklığında sınır manyetik polaronları vasıtasıyla ferromanyetik özellik gösterdikleri gözlenmiştir. PL ölçümlerinden görülmektedir ki Cu iyonlarının Zn iyonları ile yerdeğiştirmesi ile yeşil bandın hassasiyeti azalmıştır (Yılmaz ve ark., 2014). Bu çalışmalarda iki çözelti kullanımının fazla oluşu ve

ZnO filmlerinin NO<sub>2</sub> gaz sensörü uygulamalarında az kullanımı göze çarpmaktadır.

Bu kısımda ise Al:ZnO filmleri ile ilgili yapılmış çalışmalardan bazıları verilmektedir. Mondal ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, ZnO ve Al-ZnO filmleri cam alttaşlar üzerine SILAR yöntemi ile sentezlenmiştir. Al katkısı büyüme hızını arttırmıştır. Tüm filmler hekzagonal yapıda ve c-ekseni yönelimi göstermiştir. Al katkısı arttıkça yapı katsayısı (TC) artmıştır. Tane şekilleri bilye formundadır. 325 °C'de % 1,6 LPG gazına karşı duyarlılık % 80 seviyesindedir. En iyi sonuçlar ise aynı sıcaklıkta % 1 Al katkılı filmlerde % 87 seviyesinde ölçülmüştür. Al<sup>+3</sup> iyonlarının Zn<sup>2+</sup> iyonları ile yerdeğiştirmesi direnci azaltıcı unsurdur. Liu ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, ZnO nanoçubuklar hidrotermal yöntem ile NO<sub>2</sub> gaz sensörü uygulamalarına yönelik olarak geliştirilmiştir. Gaz sensörü olarak, nanoçubuklar ince filmlere nazaran düşük çalışma sıcaklığı ve yüksek hassasiyete sahiptir. Cevap verme süresi-NO<sub>2</sub> gaz konsantrasyonu (0,2-5 ppm aralığında) lineer tespit edilmiştir. Hassasiyetin nanoçubuk uzunluğu ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. ZnO nanoçubuklara ait baskın pik tespit edilememiştir ve dikine c-ekseni yönünde çubuklar dizilmiştir. 1,78, 1,43 ve 1,00 µm uzunluğunda nanoçubuklara karşılık gelen duyarlılıklar 40,9, 31,8 ve 11,2 ppm<sup>-1</sup> şeklindedir. Chou ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:Al filmleri RF saçırma tekniği ile Si alttaşlar üzerine Pt kenetlenmiş elektrotlar konularak büyütülmüştür. Farklı RF gücü altında filmlerin XRD spektrumları incelendiğinde (002) pikinin tercihli yönelim olduğu görülmüştür. 400 ppm ethanol buharına karşı filmlerin gaz duyarlılıkları 250 °C'de % 20 olarak belirlenmiştir. Nam ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, Al:ZO filmler cam alttaşlar üzerine spin kaplama tekniği ile büyütülmüştür. Al konsantrasyonu % 0-5 aralığında seçilmiştir. Hekzagonal fazda, c-düzleminde tercihli yönelim gösteren ve granüler formda nanoparçacıklar gözlenmiştir. Optik geçirgenliğinin yüksek ve elektriksel özelliklerinin istenen seviyede oluşu görüntüleme sistemlerinde bu filmleri cazip kılmaktadır. Al:ZnO filmlerinin kimyasal banyolama yöntemi ile üretiminde çözelti çeşidi üzerine çalışma tespit edilememiştir. Buna karşın çözelti kaynağının çeşidine bağlı olarak çözünürlük ve film oluşumu önemli ölçüde etkilenmektedir.

Bu kısımda ise metal katkılı ZnO filmlerin gaz duyarlılıkları üzerine yapılmış çalışmalar incelenmiştir. Rambu ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, spin kaplama tekniği ile cam alttaşlar üzerine Co katkılı ZnO filmler metan gazı sensörü olarak üretilmiştir. Yüzey/hacim oranı katkılama oranı arttıkça artmıştır. 170 °C çalışma sıcaklığında 600 ppm methane için en iyi hassasiyet sonuçları alınmıştır. Ölçümler tekrar

edildiğinde kısa-sürelili sensör stabilitesi elde edilebilmiştir. Rambu ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, amonyak, LPG ve ethanol gazına karşı hassasiyet belirlemek için Ni katkılı ZnO filmler üretilmiştir. Çinko asetat ve Ni asetat başlangıç malzemeleri ve N,N-dimethylformamide çözücü olarak kullanılmıştır. Gaz duyarlılığında referans olarak ZnO ve NiO kullanılmıştır ve Ni katkılı ZnO filmlerin duyarlılığı bu iki malzemeye göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, amonyaka karşı duyarlılık LPG ve ethanole göre daha yüksektir. Filmler polikristal yapıdadır. Ni'in yapıya girişi ve yüzey morfolojisinde yarattığı değişim ile gaz hassasiyeti artmıştır.

Bu kısımda ÇDKNT'lerin gaz sensörü uygulamalarında kullanımı hakkında yapılmış çalışmalardan bazılarına yer verilmektedir. Han ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, Pd dekore edilen ÇDKNT'ler oda sıcaklığında çalışan esnek H<sub>2</sub> gaz sensörü olarak elektro-depolama tekniği ile üretilmiştir. Saflaştırılmış ÇDKNT'lerin gaz duyarlılıkları daha yüksek ve dönüşüm zamanları ise daha düşük çıkmıştır. Yapısal analizlerde, ÇDKNT'lerin 26,5° de tipik grafit yapısına ve üç farklı Pd nanoparçacığına ait piklere sahip olduğu saptanmıştır. Bir diğer çalışmada, Pd, Pt ve Au gibi farklı kontakt metalleri ve NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, toluen, ethanol gibi farklı gazların birleşiminden oluşan ortamlar kullanılarak elektrot-KNT eklemine etkileşimi incelenmiştir. Oda sıcaklığında, gazın cevabı elektrotlara bağlı olarak ciddi değişimler göstermiştir. Ayrıca KNT'lerin Pt elektrot kullanımında 5, 6 ve 7 µm genişliğindeki gaz tepkileri de benzer çıkmıştır (Guerin, 2015). Jung ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, termal kimyasal buhar depolama kullanılarak ÇDKNT tabakaları sentezlenmiştir. Ayrıca, H<sub>2</sub> gazı dedektesi için gaz sensörleri tasarlanmıştır. Karmaşık saflaştırma sürecine ihtiyaç duyulmadan, ÇDKNT'lerin geniş yüzey alanına ve pek çok kontak noktasına sahip olduğu gözlemlenmiştir. H<sub>2</sub> gazının yoğunluğu arttıkça direnç değerleri de artmıştır ve gaza doyum % 30 düzeyinde gerçekleşmiştir. Gaz sensörünün yenilenme sürecinde orijinal direnç değerine taşıyıcı gaz akışı (200 sccm) ve termal tavlama (100 °C) iken ulaşılmıştır. Dhall ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, ham ve fonksiyonelleşmiş olmak üzere iki türde ÇDKNT'ler oda sıcaklığında % (0,05-1) konsantrasyonlu H<sub>2</sub> gazı tespiti için geliştirilmiştir. H<sub>2</sub> moleküllerinin H atomlarına bölünmesi ile Pt nanoparçacıklar yüzeye püskürtülerek ÇDKNT'lerin hassasiyeti artırılmıştır. Fonksiyonelleşmiş grupların gaz duyarlılıkları ham olanlara nazaran daha yüksektir. Mittal ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, yanmış fosil yakıtlarından ortaya çıkan NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> gazlarının dedektesine yönelik KNT gaz sensörleri geliştirilmiştir. Bu çalışma aynı zamanda bugüne kadar

yapılan benzer çalışmaları ve çıkan sonuçlarını da kapsamaktadır. KNT-metal kontakta oluşan bariyer potansiyeli ve KNT-KNT eklemlerinde oluşan değişimler direnç değerlerinde farklılık meydana getirmektedir. KNTlere uygulanan kimyasal fonksiyonelleştirme ile kusur sayısındaki artış, seçicilik ve duyarlılığı arttırmaktadır. KNT ve adsorbe olan gaz arasındaki yük transfer mekanizması direnç değerlerini değiştirmektedir. Peng ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, KNT-FET NH<sub>3</sub> gaz sensörlerinin geometrisine dair hesaplamalar yapılmıştır. Adsorbe olan gazlar ile KNT kanalları arasındaki yük transferi farklı hassasiyet mekanizmalarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. KNT kanalları ve elektrot kontakları için üç farklı durum ortaya çıkarmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yük transferi süreci sinyal gücüne etki etmektedir.

Son olarak, bu kısımda ZnO/ÇDKNT yapılar ile ilgili çalışmalardan bazıları verilmektedir. Koao (2013) tarafından yapılan çalışmada, ITO üzerine ÇDKNT'ler spin kaplama ile gövde tabaka olarak kullanılıp üzerine ZnO nano-çubukları elektrokimyasal yöntem ile büyütülmüştür. Gövde tabaka olarak ÇDKNT'lerin kullanımı Elektriksel direnci ve emisyon bandını genişleterek opto-elektronik cihaz uygulamalarında verimi arttırabilmektedir. Avile's ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, ZnO/ÇDKNT kompozitleri farklı ZnO konsantrasyonlarında CO gaz sensörü incelemeleri için hazırlanmıştır. ZnO konsantrasyonu arttıkça yapıya daha fazla ZnO nanoparçacık girişiyle birlikte ÇDKNT'lerin ortalama boyutları küçülmüştür. Oda sıcaklığında 40, 140, 140 ve 200 ppm CO için cevaplama süresi, hassasiyet ve direnç cevabı I-V ölçümlerinden belirlenmiştir. En iyi sonuçlar 20 mg. ÇDKNT içinde 30 mg. ZnO dispersiyonunda oluşmuştur. Tüm sensörlerin cevaplama süresi 8 ile 23 saniye aralığındadır. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin saflaştırma işlemi ile gaz duyarlılığı değişimlerine dair çalışmaya rastlanamamıştır. ZnO/ÇDKNT yapılarının NH<sub>3</sub> gaz duyarlılığı üzerine çalışmaların literatürde az olduğu saptanmıştır.

## **BÖLÜM 3**

### **MATERYAL VE METOT**

#### **3.1. Giriş**

Yarıiletken ince filmler kullanım alanına uygun olarak katkılındığında ya da başka bir malzemenin eklenmesiyle nanokompozit haline getirildiğinde pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılık meydana gelir. Bu çalışmada sırasıyla ZnO ince filmleri, Al:ZnO ince filmleri ve büyütülen bu ince filmler ÇDKNT'ler ile modifiye edilerek ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri sentezlenmiştir. Filmleri ve nanokompozitleri sentezlemede basit, uygulanabilir ve malzeme gruplarına uygunluğu nedeni ile tercih edilen kimyasal banyolama (KB) ve spin kaplama teknikleri kullanılmıştır. ZnO ve Al:ZnO filmleri için kimyasal banyolama tekniği ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerini sentezlemede ise spin kaplama tekniği kullanılmıştır.

#### **3.2. Kimyasal Banyolama ve Spin Kaplama Teknikleri**

##### **3.2.1. Kimyasal Banyolama Tekniği**

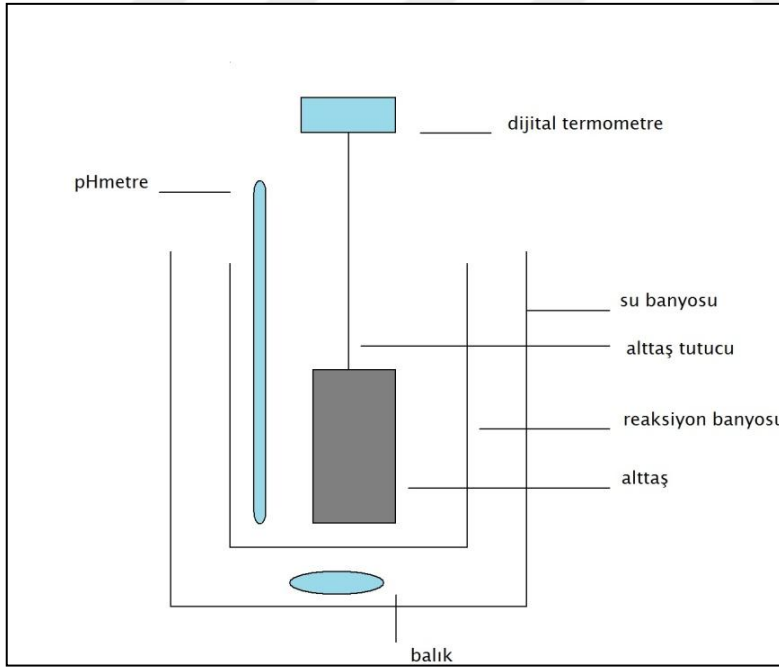
Kimyasal banyolama (kimyasal banyo çökertme), malzemeyi oluşturan metal iyonları ve sülfidlerin (kalsopritlerin) sulu çözeltilerinin içine daldırılan altaşların istenen film formu elde edilene kadar uygun ve sabit sıcaklıkta (27-90 °C) bekletilmesine dayanan film kaplama tekniğidir. Bu yöntem basit, ucuz ve kolay kuruluma sahip olma, vakum süreci gerektirmeme, düzgün şekilli olmayan malzemeleri kaplayabilme, birkaç örneği aynı anda kaplayabilme ve düşük sıcaklıklarda büyütebilme vb. avantajları nedeniyle günümüzde pek çok malzemenin sentezinde tercih edilmektedir. Buna karşılık, kimyasal reaksiyon kinetiklerinin anlaşılmasının zorluğu, zehirli gaz atım bölümü olmaması ve altaş yüzeyinde oluşan reaksiyonların sınırlayıcı etki yapması vb. dezavantajlara sahiptir (Borges ve ark., 1993; Kavgacı, 2007).

Kimyasal banyolama ile ilgili ilk raporlama PbS sentezleyen J.E.Reynolds tarafından 1884 yılında verilmiştir. KB tekniği günümüzde pek çok sülfid (CdS, MnS ve ZnS vb.) ve kalsoprit (CuInS<sub>2</sub> ve CuInSe<sub>2</sub>) malzemenin sentezinde tercih edilmektedir. Reaksiyon parametreleri olan çözelti konsantrasyonları, pH, katkılama süresi, sentez sıcaklığı vb. sentezlenen malzemenin özellikleri üzerinde stokiyometri ayarlaması nedeniyle büyük etkiye sahiptir (Göde ve ark., 2007; Öncel, 2014). Sıcaklık ve pH belirlenirken malzemenin iyonlara ayrılma sınır değerleri belirlenerek çalışmak istenilen kalınlıkta filmlerin eldesi sağlanır. Örneğin yüksek sıcaklık altaş üzerinde tortulanmaya

düşük sıcaklık ise alttaşa tutunamamaya neden olacaktır. Çünkü KB süreci sırasıyla salkımdan-salkıma (kümeleşen nanokristaller) ve iyondan-iyona süreçlerini kapsar (Bogush ve ark., 1991). KB sürecinde kontrol altında tutulan büyüme mekanizması baskın olursa morfolojikal özellikleri belirler (Meitzner ve ark, 2015). Yavaşça ayrılan bu iyonların verilen sıcaklık değerleri difüzyon hızları artarak katı yüzeye tutunmaları kolaylaşmaktadır (Ortega-Lopez ve ark., 2003).

Kimyasal banyolama sürecinin kontrol altında tutulabilmesi ve kaliteli filmlerin eldesi için bir diğer önemli parametre de kompleks etmen olarak adlandırılan malzemelerdir. İyonların denge şartları altında alttaş üzerine daha kolay çökebilmesi ve tutunabilmesinde kompleks etmenler önemli rol oynar. ZnO filmlerinin sentezlenmesinde genelde amonyak, hidrazine ( $N_2H_4$ ), ethanoleamine (EA) ( $C_2H_7NO$ ), methylamine (MA) ( $CH_3NH_2$ ), triethylamine (TEA), ( $C_6H_{15}NO_3$ ) ve diethanolamine (DEA) ( $C_2H_7N$ ) kompleks olarak tercih edilir (Khallaf ve ark., 2009).

Sistem temelde ısıtıcı manyetik karıştırıcı, su ve reaksiyon banyosu, alttaş tutucusu, sıcaklık ölçer ve pH-metre'den oluşmaktadır. Şekil 3.1'de kimyasal banyolama tekniğinin şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kimyasal banyolama tekniğinin şematiksel gösterimi

### 3.2.2. Spin Kaplama Tekniği

Emslie, Bonner ve Peck tarafından ilk kez belirli bir açısız hızla dönen bir alttaş üzerinde sıvı akış koşulları verilmiştir (Emslie ve ark., 1958). Bu yöntem ilk olarak resim ve perde kaplamalarında karşımıza çıkar. Yarıiletkenlere uygulanabildiği Sakawaki tarafından 1981'de patent alınarak verilen bu teknik ilk yıllarda beklenen ilgiyi görmemiştir. Zaman içerisinde farklı malzeme gruplarına uygulanabilmesi ve zor bulunan aparatlar içermemesi yöntemi cazip kılmıştır (Kasapoğlu, 2014). Günümüzde entegre devreler, dedektörler, renkli TV ekranları ve magnetik hafıza kartları vb. geniş alanda endüstriyel kullanımı göze çarpmaktadır.

Bu yöntem solüsyonun alttaş üzerine enjektisi ve belirlenen sabit bir açısız hızda dönen alttaşın üzerinde kalan solüsyonun buharlaşarak en sonunda fırınlanması sürecini içerir. Bu işlemler istenilen film kalınlığı elde edilinceye kadar tekrarlanabilir. Genellikle film kalınlıkları bu yöntemde 1 mikron altındadır (Büyükköroğlu, 2010).

Dönme esnasında fazla çözeltili uzaklaştıka film kalınlığı azalmakta ve akışkanlığa karşı direncin büyümesiyle yüzeyde bulunan sıvı taşınım oranı azalmaktadır. Merkez kaç kuvvetleriyle buharlaşma sonucunda artan viskozitenin direnç değerleri birbirleriyle dengelendiği durumda film kalınlığı sabit değer almaktadır (Özbey, 2004).

Merkez kaç kuvveti; kullanılan çözeltilinin viskozitesi, yüzey gerilimi, sıvı akış parametreleri, döndürme hızı (rpm) ve çözeltilinin buharlaşma fenomeni gibi fiziksel parametreler spin kaplama tekniğinin matematiksel olarak modellenmesi ve kesin sonuçlara ulaşılmasını engellemektedir. Fakat film oluşum mekanizmasında iki temel bağımsız parametre olan viskozite ve spin hızının kontrol altında tutulabilmesi oldukça önemlidir (Flack ve ark., 1983; Gürbüz, 2007).

Bu yöntemin avantajları diğer tekniklere göre parametre ayarlaması ile film kalınlığı kontrolünün daha kolay olması, hızlı olması, fazla aparat içermemesi, kolay kurulması, düşük enerji tüketimi vb. şeklinde verilebilir. Başlıca dezavantajı ise çözeltilinin döndürme ya da buharlaşma esnasında % 95-97 gibi bir kısmının saçılması/dökülmesi ve böylece malzeme verimliliğinin düşük olmasıdır. Kimyasal harcamanın yoğun olması, bunların kayıpları, tek bir alttaş üzerine uygulayabilme, alttaş yüzeyi büyüdüğünde üretim maliyetlerinin artması ve kimyasal atım bölmesinin olmayışı vb. sistemin dezavantajlarıdır (Yapan; 2014; Yılmaz; 2014; Sahu ve ark., 2009).

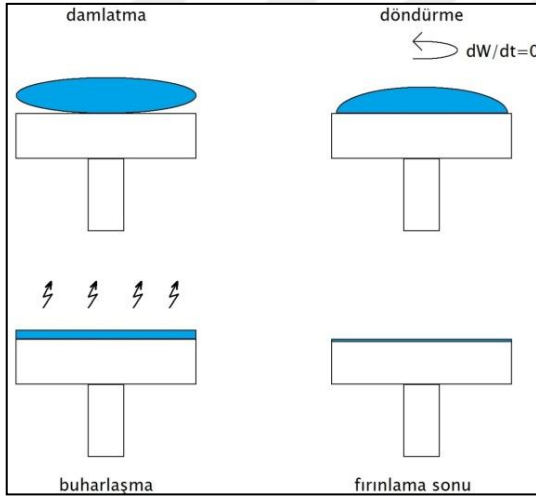
şekil 3.2'de spin kaplama tekniğinin aşamaları şematiksel olarak verilmektedir. Bunlar sırasıyla damlatma, dağılma, döndürme, buharlaşma ve fırınlama aşamalarıdır. Bu

aşamalarda bazı hususlara dikkat edilmesi kaliteli film oluşumu açısından önemlidir. İlk olarak uygulanan damlatma işleminde eğer uygun çözelti damlatma aracı seçilmezse film yüzeyi istenmeyen şekilde gözenekli olabilir. Pipet ucunun film yüzeyine gelmemesi gerekir. Alttaş eğer çözelti damlatılmasından birkaç saniye önce dönme hızına ulaşırsa daha homojen filmler elde edilir.

Dönme sırasında dağılma işleminin alttaşın merkezine yapılması ve bunun film yüzeyine düzgün dağılması film kalınlığı ve homojenliğini etkileyecektir. Dönme hızı genelde 300 ile 5000 rpm aralığında değişmektedir. Dönme hızının çok yüksek olması ve dönme zamanının çok fazla olması beklenenden çok ince film oluşumuna tam tersi durumlar ise çok kalın film oluşumuna neden olur.

Buharlaştırma işleminde çözücünün türü, alttaşın özellikleri, ortam ısısı ve nemi önemlidir. Kapalı bir ortamda yapılması film kalitesini olumlu etkileyecektir (Büyükköroğlu, 2010).

Fırınlama işleminde çok yüksek sıcaklıkların seçilmesi film yüzeyi ve alttaş açısından olumsuz sonuçlar doğurabilir. Malzeme ve alttaş türüne bağlı olarak sıcaklık belirlenmelidir.



Şekil 3.2. Spin kaplama tekniğinin aşamaları

Bu tez çalışmasında bahsi geçen nanokompozitlerin sentezlenmesinde WS-400 BZ-6 NPP/LITE marka spin kaplama cihazı kullanılmıştır.



### 3.3. ZnO ve Al:ZnO İnce Filmlerinin Üretilmesi

#### 3.3.1. ZnO İnce Filmlerinin Üretilmesi

Bu tez çalışmasında ZnO ve Al-ZnO ince filmlerinin üretilmesinde KB tekniği kullanılmıştır. İlk olarak kullanılan mikroskop camları önce ethanol sonra aseton ve son olarak saf su konulan ultasonik karıştırıcıda temizlenmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Temizlenen camlar şartlı solüsyonda 15 dakika bekletilerek ZnO'in cam yüzeyine daha kolay tutunması hedeflenmiştir. Bu şartlandırma solüsyonu içerisinde amonyak (NH<sub>3</sub>)/triethylamin (TEA)/saf su oranı 4:2:25 şeklinde ayarlanmıştır.

Çinko (Zn) çözelti kaynağı olarak % 98 saflıkta Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (çinko asetat dihidrat) kullanılmıştır. İlk olarak 0,1 M, 100 ml. çinko sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan % 26'lık 10 ml. amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çinko kaynağını alkaline yapmak için amonyak eklenmektedir (Ristov ve ark., 1987; Kathalingam ve ark., 2010). Amonyak eklendikçe süt beyazı görünümünden renksiz hale geçmektedir ve bu çözeltinin pH değeri 10'dur. Ardından bu çözeltiye 500 ml. oluncaya kadar saf su ilave edilmiş ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> banyosu elde edilmiştir. Ertesi gün çözelti incelendiğinde Zn(OH)<sub>2</sub>'in dipte beyaz çökelti oluşturduğu gözlenmiştir.

ZnO'in bu amonyum zincate banyosunda oluşum reaksiyonu;



şeklindedir

20 ml. bu hazırlanan çözeltiden ve 60 ml. saf sudan alınarak beherde karıştırılan çözelti 50±5 °C (pH 9,8) sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerine alınmıştır. Filmler şartlı çözeltiden alınıp bu karışımın içine daldırılmış ve 5 dakika bekletilmiştir. Ardından oda sıcaklığında bir gün kurumaya bırakılan filmler ertesi gün 100 °C'de etüvde kurutulmuştur. Böylece yüzeye zayıf yapışmış yapılar yüzeyden uzaklaştırılmıştır (Çelik, 2005).

Son olarak filmler 450, 500 ve 550 °C'de tavlansak 4 farklı türde ZnO filmi eldesi sağlanmıştır.

NH<sub>3</sub> ve TEA gibi kompleks ajanların KB yönteminde sıklıkla altına iyi yapışan ve eş dağılım gösteren filmler üretmede başarılı olmaları nedeni ile bu çalışmada da şartlı solüsyonda ve ZnO sentezinde tercih edilmişlerdir (Mantena, 2009; Khallaf ve ark., 2009).



Şekil 3.3. Kimyasal banyolama yöntemi ile hazırlanan ZnO ince filmler (Soldan sağa sırasıyla tavlansmamış ve 450, 500 ve 550 °C’de tavlansan filmler)

### 3.3.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Üretilmesi

Al:ZnO ince filmlerinin sentezlenmesinde ilk olarak 3.4.1 kısmında sentezi anlatılan ZnO ince filmleri elde edilerek ‘ZnO gövde tabaka’ elde edilmiştir. Ardından 3 farklı alüminyum çözelti kaynağı kullanılarak Al:ZnO filmleri elde edilmiştir,

0,1 M  $Al_2O_3$  çözeltisi 100 cc saf su içinde çözülerek ultrasonik banyoya konulmuştur. 0,1 M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  tuzu ve 0,5 g. etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) 50 cc saf su içinde çözülerek bu karışıma katılmıştır. 6 saat boyunca ZnO gövde tabaka bu karışımın içinde 60 °C’de bekletilmiştir. Bu çözeltinin pH’ı 10,7’dir.

0,1 M  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  çözeltisi 100 cc saf su içinde çözülerek 60 °C’deki ultrasonik banyoya konulmuştur. 0,1 M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  tuzu 100 cc saf su içinde çözülerek içerisine 6 cc TEA, 4 cc etilen glikol ilave edilmiştir. 6 saat boyunca ZnO gövde tabaka bu karışımın içinde 60 °C’de bekletilmiştir. Bu çözeltinin pH’ı 10,4’tür

0,1 M  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  tuzu 100 cc saf su içinde çözülerek içerisine 0,05 g Al-tuzu ve 8 ml. amonyak çözeltisi ilave edilmiştir. 6 saat boyunca ZnO gövde tabaka bu karışımın içinde 60 °C’de bekletilmiştir. Bu çözeltinin pH’ı 11’dir.

Son olarak oda sıcaklığında bir gün bekletilen Al:ZnO filmleri 150 °C’de kurutularak bu filmlerin eldesi tamamlanmıştır.



Şekil 3.4. KB yöntemi ile hazırlanan Al:ZnO ince filmler (Soldan sağa sırasıyla  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al_2O_3$  ve toz Al kaynağı kullanılan Al:ZnO filmleri)

### 3.4. ÇDKNT/ZnO ve ÇDKNT/Al:ZnO Nanokompozitlerinin Üretilmesi

#### 3.4.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerinin Saflaştırılması

ÇDKNT/ZnO ve ÇDKNT/Al:ZnO nanokompozitlerinin elde edilmesinde spin kaplama yöntemi kullanılmıştır. Fakat öncelikle ÇDKNT yapıları kimyasal oksidasyon ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece fonksiyonelleşmiş ÇDKNT yapıları elde edilmiştir. Burada amaç ÇDKNT yüzeyindeki metallerin nanokompozit özellikleri ve gaz hassasiyeti üzerine etkisini saptamaktır.

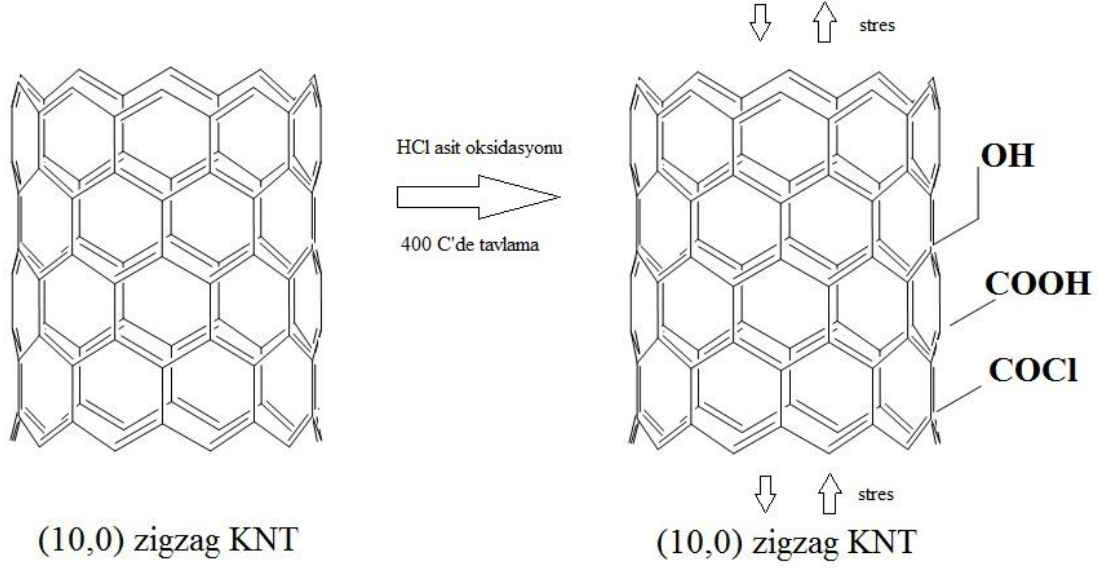
Katalitik karbon buhar depolama tekniği ile üretilmiş % 10 metal oksit içeren ÇDKNT yapıları (NC 7000) ODTÜ Teknopark'ta bulunan Nanografi firmasından alınmıştır. Örneklerin amorf karbon içermemesi saflaştırma sürecinde sadece metallerin yüzeyden uzaklaştırılmasını ve KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesini gerektirmiştir. Çizelge 3.2'de bu ÇDKNT'lerin özellikleri verilmektedir;

Çizelge 3.1. ÇDKNT'lerin karakterizasyonu

Özellik	Birim	Değer	Ölçme tekniği
Ortalama kalınlık	nanometre	9,5	TEM
Ortalama uzunluk	mikron	1,5	TEM
Yüzey alanı	$m^2/g$	250-300	BET

Üç farklı asitle saflaştırma işlemine ait prosedür Şekil 3.5'te ve saflaştırma öncesi ve sonrasına ait fotoğraflar Şekil 3.6'da verilmektedir. İlk olarak ham karbon nanotüplerden yaklaşık 1 gram alınarak  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 9 saat tavlantı yapılmıştır. Ardından, 0,095 gram

ağırlığındaki bu malzemeler 3 gün boyunca 250 ml. hacmindeki beherlerde farklı asit banyolarına yatırılmıştır. Saf su ile ÇDNT'ler üzerindeki asit artıkları ve kirlilikler temizlenerek elde edilen malzemeler oda sıcaklığında 1 gün bekletilmişlerdir. Son olarak 100 °C'de kurutularak içlerindeki tüm nem alınmıştır. Seçilen asit türleri; % 55'lik nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), 12 M hidroklorik asit (HCl) ve % 35'lik hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)'tir.



Şekil 3.5. ÇDKNT'lere uygulanan HCl asit prosedürü ile yapıyı fonksiyonelleştirme



Şekil 3.6. % 10 metal oksit içeren ÇDKNT'ler (solda) ve HCl ile asit oksidasyonu uygulanan ÇDKNT'ler (sağda)

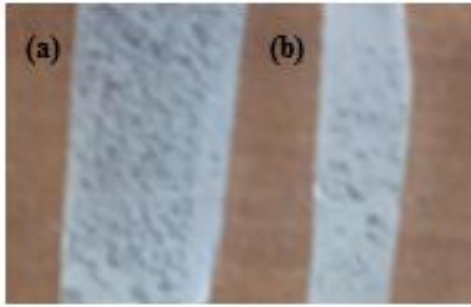
### 3.4.2. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Üretilmesi

Spin kaplama yöntemi kullanılarak sentezlenen iki farklı nanokompozite ait bilgiler ZnO ince filmleri/ saflaştırılmış ÇDKNT ve ZnO ince filmleri/ % 10 metal oksit katkılı ÇDKNT, şeklindedir.

Sentezlenmek istenen bu nanokompozitlerin elde edilmesine ilişkin bilgiler şu

şekildedir; ZnO gövde tabakası 3.4.1 kısmında anlatıldığı şekilde elde edilmiştir. 10 ml. TEA ve 10 ml. etilen glikol içerisinde 1 saat bekletilen 3 gram ağırlığındaki % 10 MO içeren ÇDKNT'ler ve saf ÇDKNT'ler oda sıcaklığında bir gün ağzı kapalı beherde bekletilmiştir. Akabinde spin kaplama sisteminde 800 rpm (1 dakika) hızla 2 kez ÇDKNT solüsyonu (3 ml.) ile kaplanan örnekler 250 °C'de kurutulmuştur.

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi saflaştırma işlemi ÇDKNTlerin yüzeye daha kolay dağılmasına neden olurken, ham ÇDKNT içeren solüsyonlar spin kaplama esnasında belli bölgelere yığılma oluşturarak yüzey homojenliğini kötü etkilemiştir.



Şekil 3.7. Spin kaplama yöntemi ile hazırlanan ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri, sırasıyla a) ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri b) ZnO/saflaştırılmış-ÇDKNT nanokompozitleri

### 3.5. Nano-boyutlu Malzemeleri Analiz Teknikleri

Yarıiletken karakterizasyon teknikleri, bir yarıiletken kristalin fiziksel özellikleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılırlar. Kristalin nanoölçekli yapısını yani kristalin atomlarını, elektronlarını, atom ve elektronların yapıları ve çevreleri ile alan etkileşimlerini anlamayı gerektirir. Karakterizasyon işleminden elde edilen bilgi, incelenen yarıiletken kristalin belli işlevselliğe sahip özel bir aygıtın bileşeni için uygun olup olmadığını belirleme açısından esastır (West ve ark., 2003).

Yarıiletkenlerin karakterizasyonu genel olarak bir kristalin sentezlenmesinden hemen sonra başlatılır. Daha sonra alınacak ölçümler oksitlenme, lekelenme ve dış etkilere maruz kalma nedeniyle güvenilir ve doğru olmayacaktır.

Özellikle, bu çalışmada olduğu gibi gaz sensörü uygulamalarında kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin yapısal ve yüzey özellikleri ile gaza karşı gösterdikleri hassasiyet arasındaki ilişkinin incelenmesi oldukça önemlidir.

Bu bölümde üretilen ZnO ve Al:ZnO ince filmlerinin ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri

hakkında bilgi verilmektedir;

Yapısal özellikler PANalytical Empyrean marka x-ışınları saçılma (XRD) cihazı vasıtası ile toz metodu kullanılarak incelenmiştir. 1,5418 Å dalgaboylu CuK<sub>α</sub> x-ışını kullanılarak 20° ≤ 2θ ≤ 80° açıları arasında, 0,02° aralıklarla alınan XRD desenleri incelenmiştir. Tane boyutları Denklem 3.2’de verilen Scherer formülü ile hesaplanmıştır;

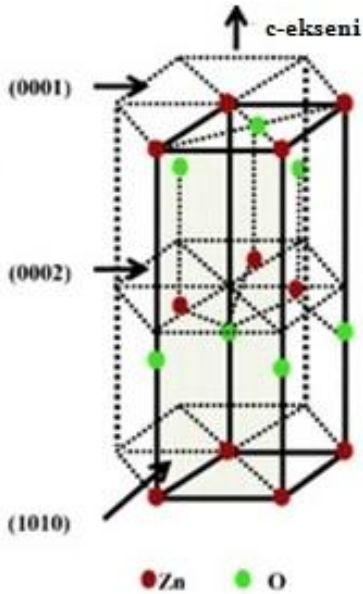
$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Bu formülde D taneciğin çapı, λ x-ışınının dalgaboyu, β yarı pik genişliğinin radyan cinsinden değeri ve θ hesaplanan pike karşılık gelen Bragg yansıma açısıdır. ASTM kartları aracılığı ile miller indisleri ve oluşan kristal yapıları tayin edilmiştir.

Ayrıca, tüm örneklerin hekzagonal wurtzite yapıda çıkmasından ötürü örgü sabitleri a ve c;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

Burada d düzlemler arası mesafe ve (h,k,l) ilgili düzlemin Miller indisleridir. Hekzagonal wurtzite ZnO’in beklenen tercihli yönelimlerine dair şematiks gösterim Şekil 3.8’de verilmektedir;



Şekil 3.8. Hekzagonal wurtzite ZnO yapısı için (101), (002) ve (001) tercihli yönelimleri

b) Optik geçirgenlik (%T) ve absorpsiyon (A) spektrum verileri Analytic Jena Uv spektroskopu cihazı ile elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında ince filmlerin ve nanokompozitlerin 300-900 nm. dalgaboyu aralığında optik ölçümleri alınmıştır. Optik geçirgenliğin (T) optik soğurmaya (A) bağımlılığı Denklem 3.4 ile hesaplanmıştır;

$$A=2- \log \% T \quad (3.4)$$

Aynı zamanda örneklerin band genişlikleri ( $E_g$ ) absorpsiyon kenarı dalga boyu  $\lambda_g$  olmak üzere

$$E_g= 1240/\lambda_g \quad (3.5)$$

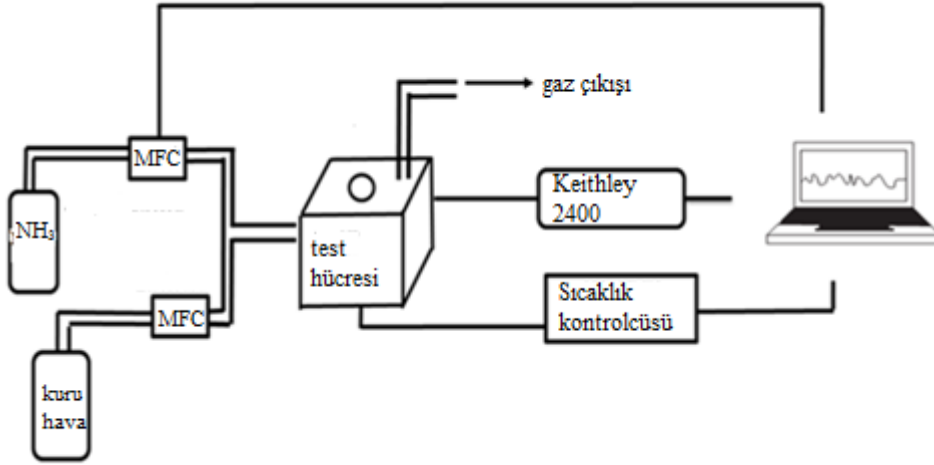
formülü ile hesaplanmıştır.

Tüm örnekler 1x1 cm. boyutlarında kesilerek ve Au-Pd kaplama yapılarak yüzey analizini incelemede JEOL JSM-7100 F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Çift yönlü karbon bir band üzerinde, Quorum kaplama cihazında önce  $8 \times 10^{-1}$  mbar/Pa vakum uygulanıp, 10 mA voltaj uygulanarak Au-Pd (% 80-20) kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda OXFORD Instruments X-Max EDX cihazı ile yüzeylerin element dağılım analizi araştırılmıştır.

### 3.6. Gaz Algılama Ölçümleri

$NO_2$  gaz duyarlılığı ölçümleri, 1x1 boyutlarındaki örneklere ev tipi test çemberi içinde gerçekleştirilmiştir. Isıl çifti ile gaz ölçümünün 200 °C sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi sağlanmıştır. Giriş voltajı değeri 1 V'tur. Ölçümler 0,5 ppm  $NO_2$  gazı için 3 kez tekrar edilerek alınmıştır (Şennik ve ark., 2009).

$NH_3$  gaz ölçümlerinde, gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı aşağıdaki şekilde verilmiştir. Bu ölçüm sistemi Şekil 3.9'da verildiği gibi Keithley 2400, modifiye edilmiş vakum hücresi, LakeShore sıcaklık kontrol cihazı, MKS akış kontrolcülerini (MFC), yüksek saflıkta kuru hava,  $NH_3$  gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.



Şekil 3.9. NH<sub>3</sub> gaz ölçüm düzeneği (Gazi Üniversitesi)

Ölçüm hücresi, algılanacak gazın hücreye giriş çıkışını sağlayan gaz giriş ve çıkışı bağlantıları, malzemenin sıcaklığını tespit edebilmek için yarıiletken sensör bağlantı uçları, malzemenin gerektiğinde ısıtılabilmesi için ısıtıcı elemana ait bağlantı uçları ve elektriksel bağlantılar için BNC konektörlerden ibarettir. Gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak alınmıştır. Üretilen malzemeler ölçüm hücresine yerleştirilerek sıcaklık kontrol cihazının kullanımıyla istenilen sabit sıcaklık ortamında tutularak ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Malzeme yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve akış kontrolcülerini kullanarak sağlanmıştır. Akış kontrolcüsü yardımıyla gazın istenilen konsantrasyon miktarı ayarlanmıştır. Ölçümlerde kuru hava sürekli olarak sabit akış hızında kryostat içerisine gönderilmiştir. Havanın akış hızı, aynı koşullar altında farklı konsantrasyon davranışlarını gözlemleyebilmek için daima sabit tutulmuştur. Burada duyarlılık;

$$\% S = \left( \frac{R_g - R_a}{R_a} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

formülü yardımıyla hesaplanmaktadır. Burada  $R_g$  gaz ortamında direnç,  $R_a$  hava ortamında direnç değeri ve  $S$  duyarlılıktır.



## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

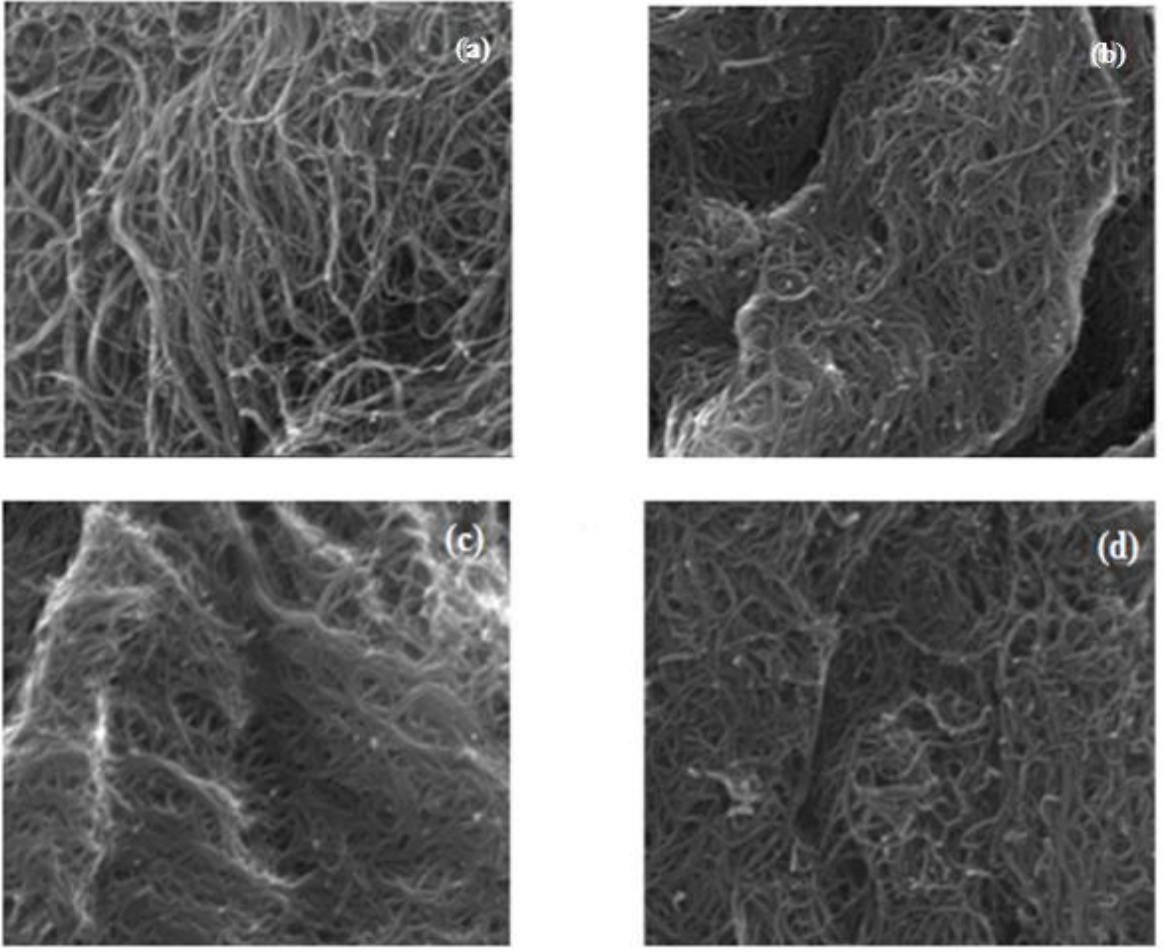
#### 4.1. Giriş

Bu bölümde KB tekniği ile üretilen ZnO ve Al:ZnO filmlerinin ve spin kaplama tekniği ile üretilen ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin yapısal, optik ve elementel karakterizasyonları, yüzeysel morfolojileri ve gaz duyarlılıkları üstüne incelemeler yapılmıştır. Akabinde, uygun analiz teknikleri kullanılarak datalar ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Dört farklı türde ZnO filmleri üzerine tavlamanın, üç farklı türde Al:ZnO filmlerinin üzerine Al-çözelti kaynağının ve iki farklı türde ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin üzerine saflaştırmanın etkisi gibi farklı parametrelerin etkisi incelenerek literatüre kazandırılmıştır.

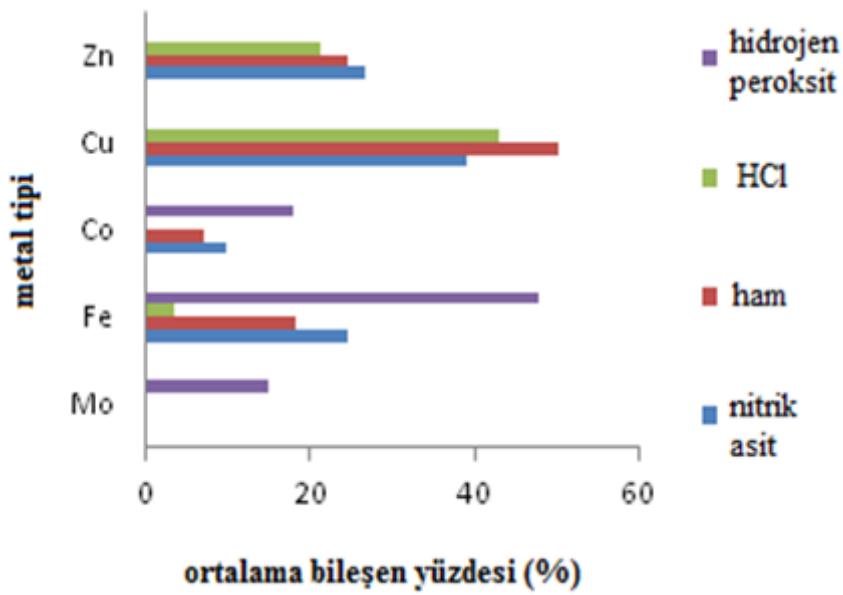
#### 4.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (ÇDKNT'lerin) Saflaştırma Sonuçları

##### 4.2.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yüzey Morfolojileri

ÇDKNT'lere uygulanan asitle saflaştırma prosesi 3.5.1 kısmında detaylı biçimde verilmektedir. Bu işlemler sonucu, % 10 metal oksit içeren ÇDKNT'lerin ve üç farklı asitle fonksiyonellenen ÇDKNT'lerin yüzey morfolojileri Şekil 4.1'de verilmektedir. Üç farklı asit türünün ÇDKNT'lerin yüzeyinde yarattığı değişimler SEM cihazı ile 40000 büyütme oranı altında incelenmiştir. Herbir örnekte asit aşındırması oldukça belirgin olsa da minimum etki hidrojen preoksit ( $H_2O_2$ ) ortamında görülmektedir. Çünkü bu ortamdaki örneklerde grafit duvarların oldukça düşük hasara uğradığı düşünülmektedir (Kim ve ark., 2010). En büyük değişim ise HCl-asit ortamında görülmektedir. HCl-ortamında kabarık ve kümeleşen bölgelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bunda temel etken kimyasal grup türlerinin ve kusur oluşumlarının artmasıdır (Rossato ve ark., 2005; Maciejewska ve ark., 2014; Avile's ve ark., 2011).



Şekil 4.1. ÇDKNT'lerin sırasıyla a) ham b) nitrik asit c) HCl ve d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, asit oksidasyonundan sonra SEM görüntüleri



Şekil 4.2. Farklı asit ortamlarında ÇDKNT'lerin EDX spektrumları

Şekil 4.2’de ise farklı asit ortamlarında ÇDKNT’lerin farklı bölgelerinden alınan spektrumlarından elde edilen elemental dağılımlarının ortalamaları alınarak veriler elde edilmiştir. Beklenmeyen metal türlerinin EDX cihazının örnek tutucusundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu grafik vasıtası ile ham malzemelerde Zn, Cu, Co ve Fe metallerinin yoğunlukta olduğu görülmektedir. Bu metalleri KNT yüzeyinden uzaklaştırmanın en iyi HCl ortamında olduğu görülmektedir.

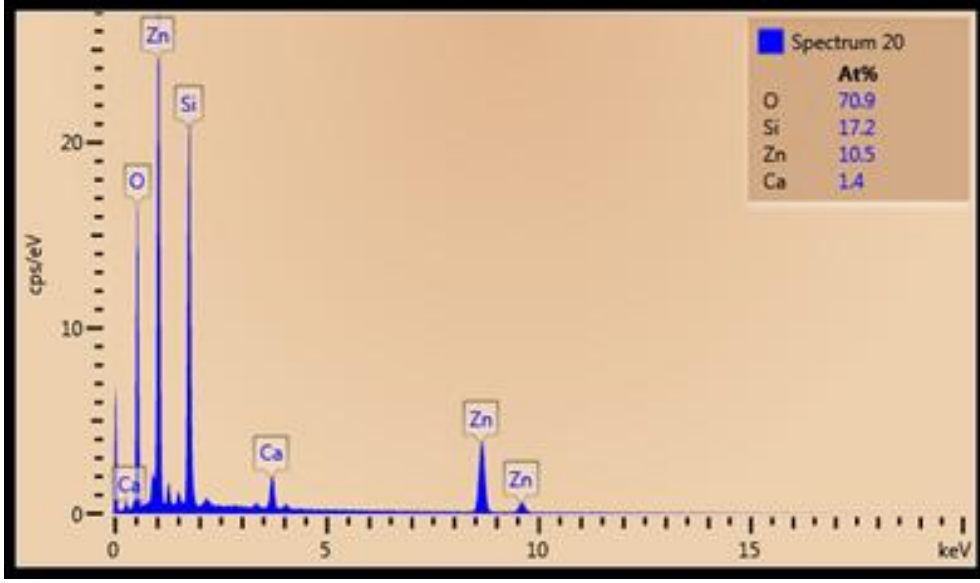
Gerek SEM görüntüleri gerek ise EDX spektrumu verilerine dayanarak asit oksidasyonu ile yüzeyden metal uzaklaştırma işleminin HCl-ortamında en başarılı olduğu söylenebilir. Bunun temel nedeni HCl’nin oksidatif bir malzeme olmaması böylece metal-oksidasyon gruplarının etkileşimini minimuma indirgesidir (Aviles, 2009; Nieto,2014). Bunun yanısıra, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ortamının çalışılan asitler içinde ÇDKNT yüzeyini saflaştırmada en verimsiz malzeme olduğu ve bunun zayıf asidik karakterde olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

### **4.3. Örneklerin EDX Spektrumları**

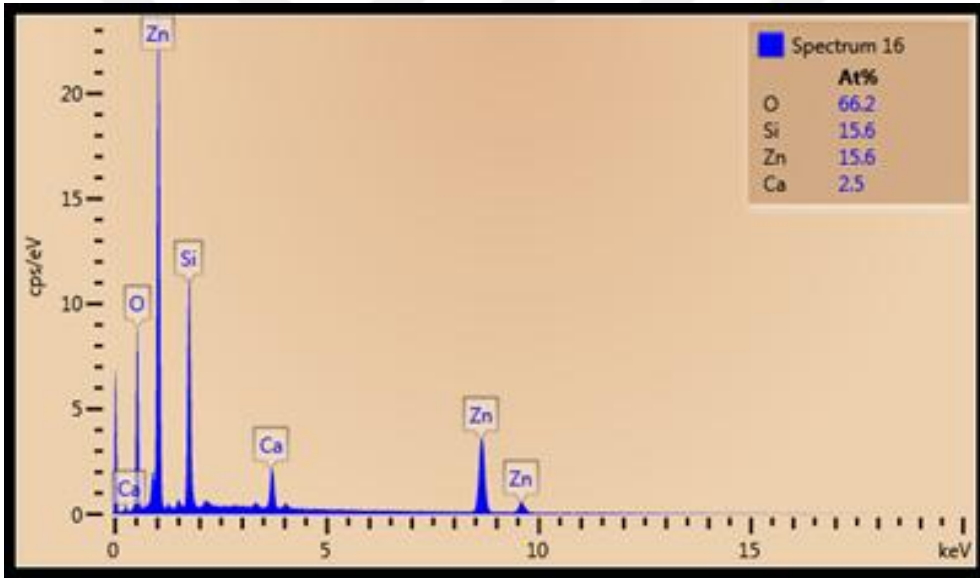
Genel olarak EDX spektrumlarına bakıldığı zaman tüm örneklerde Si ve Ca elementlerinin çıkma nedeni alttaş olarak kullanılan camdan ileri gelmektedir. C atomunun ZnO ve Al:ZnO ince filmlerinde görülme nedeni ise Zn-çözelti kaynağı olan Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (çinko asetat dihidrat)’dan kaynaklanmaktadır.

#### **4.3.1. ZnO İnce Filmlerinin Elemental Bileşenleri**

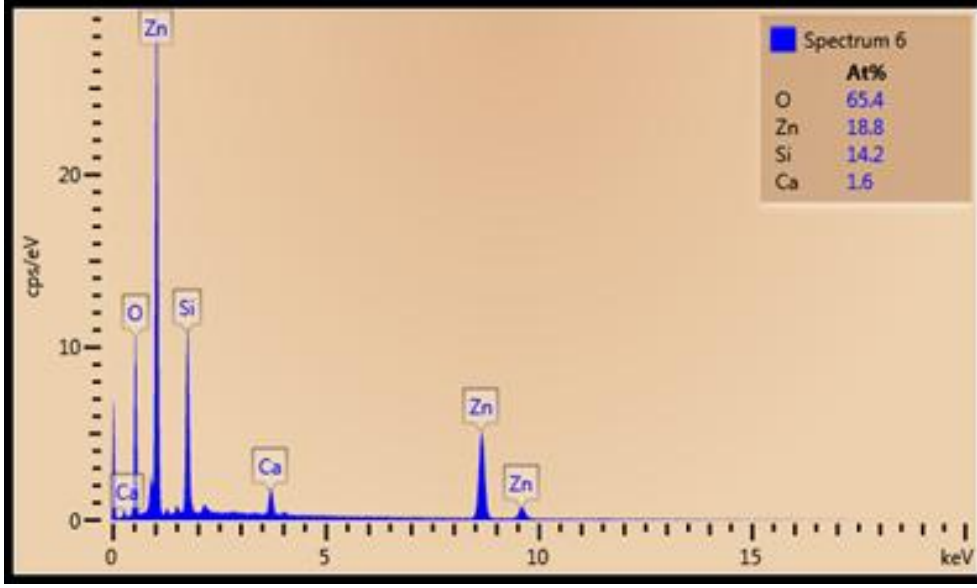
ZnO ince filmlerinin EDX spektrumunda görülen elemental dağılım grafiklerinde ZnO ince filmler genelde yüksek yoğunlukta Zn elementi içermektedir. Zn elementinin yoğunluğunun tavlama işlemi ile birlikte arttığı görülmüştür. Tavlama işlemi filmlerin tabana tutunmasını olumlu etkilemiştir. Tabana tutunma azaldıkça oksijen yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Buradan tabana tutunma ile oksijen kusurları (oksijen boşlukları ve oksijen arayer durumları) arasında doğru orantılı ilişki kurulabilmektedir.



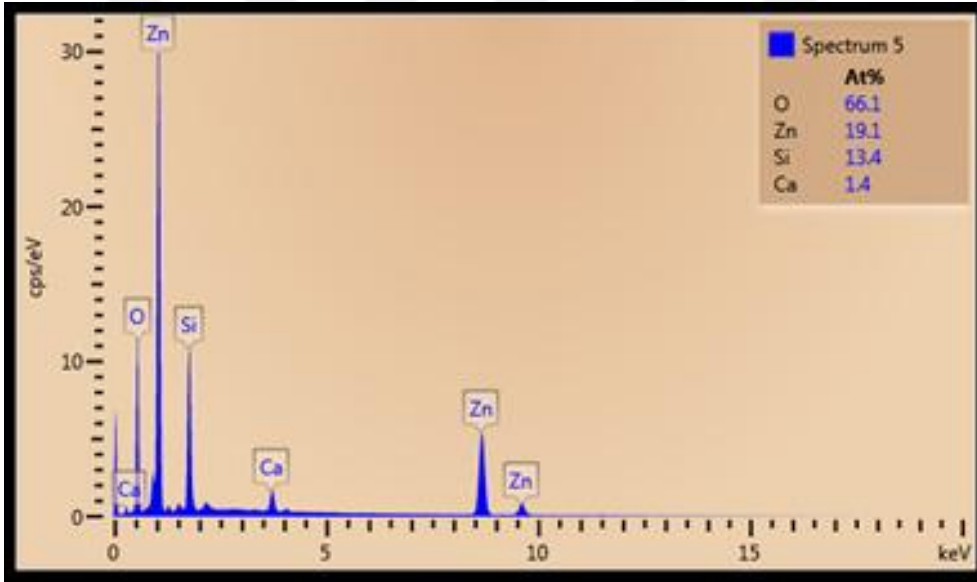
Şekil 4.3. Tavlanmamış-ZnO ince filmlerinin elementel dağılımı



Şekil 4.4. 450 °C'de tavlanmış ZnO filmlerinin elementel dağılımı



Şekil 4.5. 500 °C’de tavllanmış ZnO filmlerinin elementel dağılımı

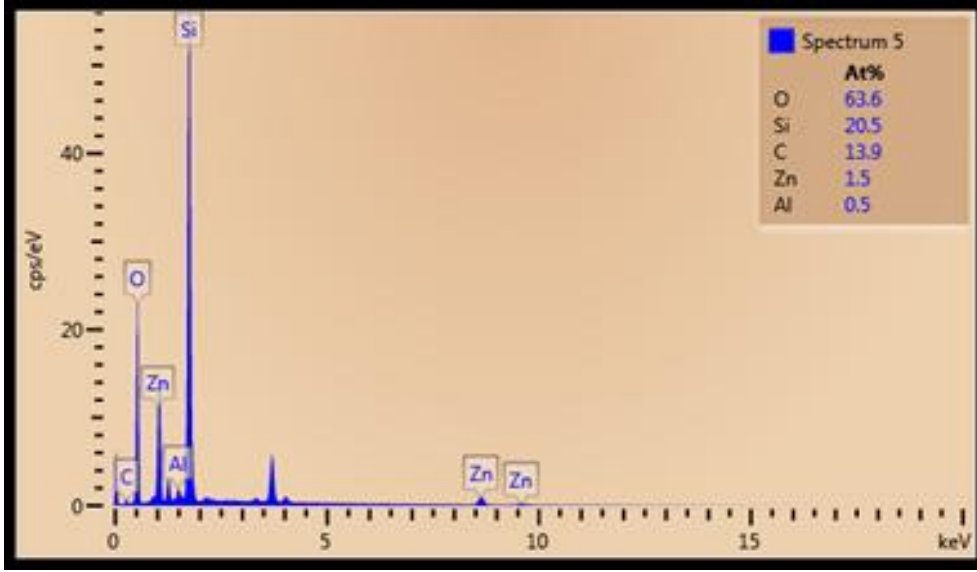


Şekil 4.6. 550 °C’de tavllanmış ZnO filmlerinin elementel dağılımı

#### 4.3.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Elementel Bileşenleri

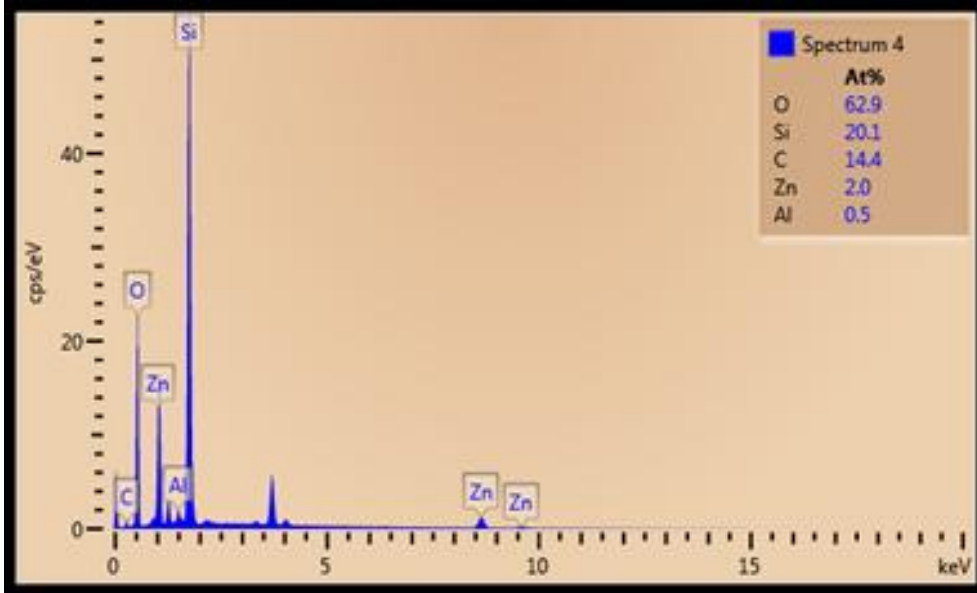
Cam üzerine kaplanan Al:ZnO filmlerinin farklı alüminyum kaynak çözeltileri için elementel bileşenleri Şekil 4.7’de verilen grafikte verilmiştir. Beklendiği şekilde Zn ve Al elementleri yapıya girmiştir. Zn yüzdesi Al yüzdesinden üç örnek için de fazla çıkmıştır.

Oksijenin tüm örneklerde %60’ın üzerinde çıkmasında film ile alttaş arasındaki yüzeyin genişlemesi (arayüzey) etkindir. Bu yüzeyin genişlemesi filmlerin yüzeye tutunmasına engel oluşturmaktadır. Böylece, oksijen kusurlarının arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Toz alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı

Toz alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin içerdiği Zn/Al elementel oranı diğer Al:ZnO filmlere nazaran daha düşüktür. Bunu SEM görüntülerinde nano-çubuk oluşumu ile paralel görebiliriz. Yapıya giren Zn/Al yüzdesi azaldıkça nano-çubuk görünümü belirginleşmektedir (Tyagi ve ark., 2016; Moezzi ve ark., 2012).

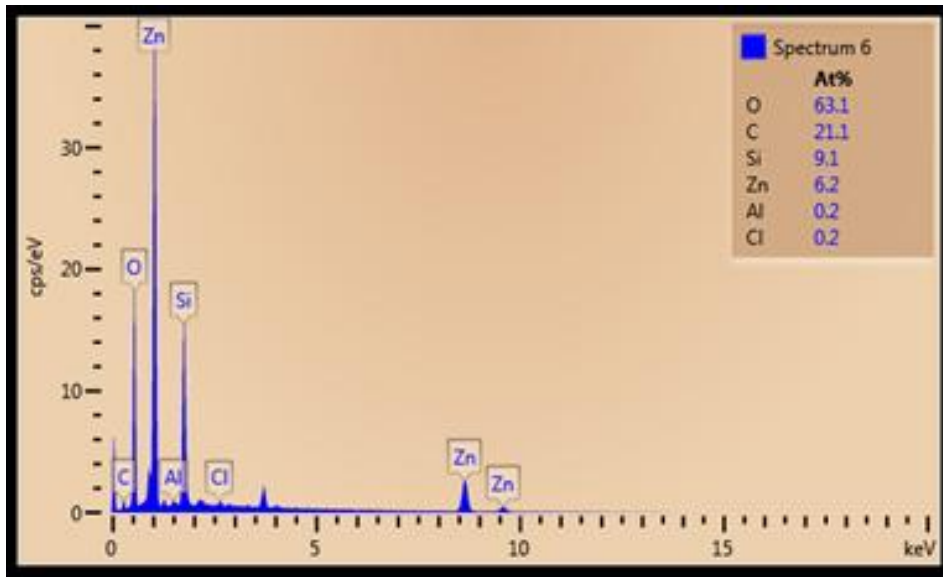


Şekil 4.8. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin Şekil 4.8'de

verilen EDX spektrumları incelendiğinde oksijenin yapıda biraz daha yüksek olması beklenirken kaynak çözeltide olan oksijen iyonlarının piklere yansımadağı saptanmıştır.

Şekil 4.9’da verilen  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı incelendiğinde çıkan klor pikinin çözelti kaynağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Al ve Cl elemental dağılımının aynı olması Cl elementinin Al elementinin yapıya girişine imkan tanımadığı, nano-çubuk oluşumunu engellediği ve daha çok ZnO nanoçiçek oluşumuna meyil verdiği şeklinde yorumlanabilir (Zhuge ve ark.; 2010).

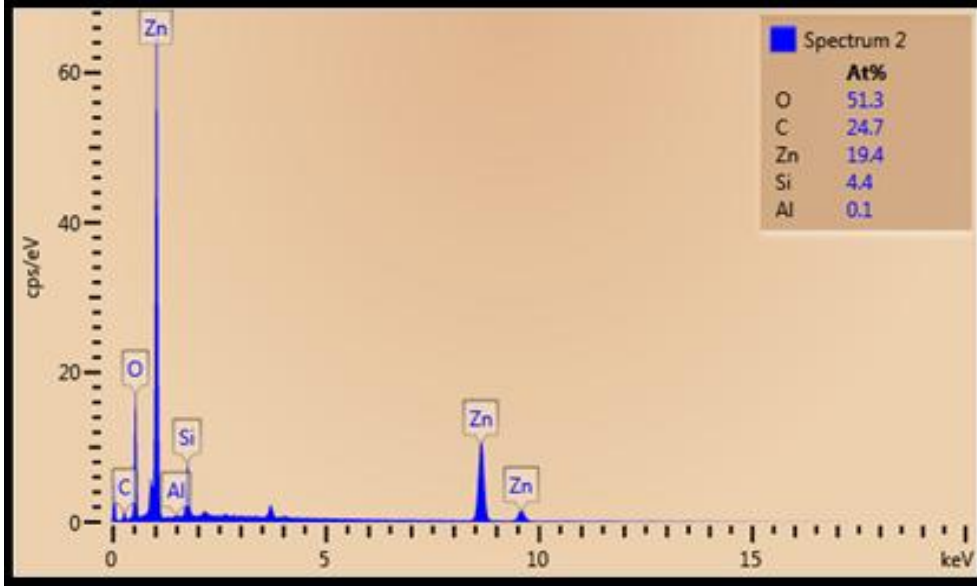


Şekil 4.9.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı

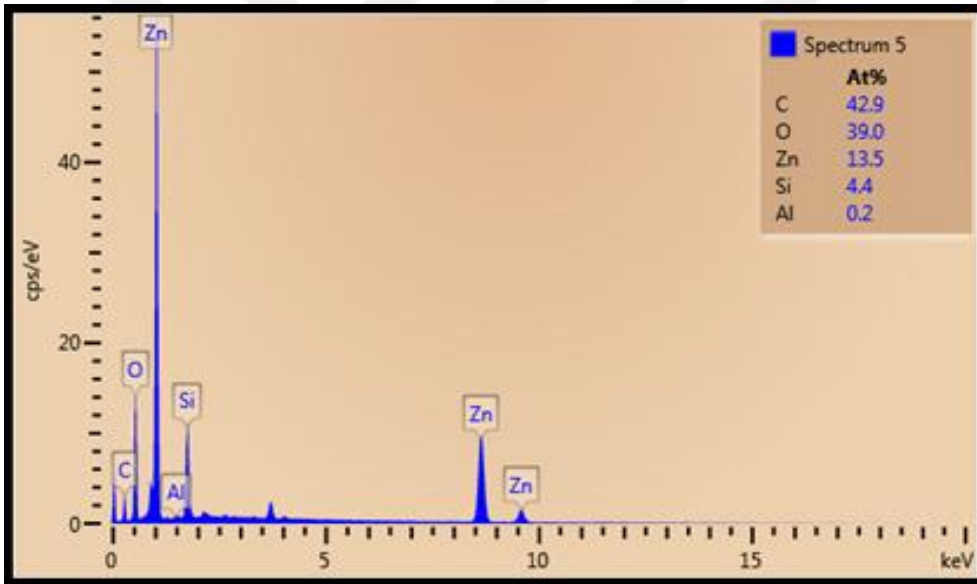
#### 4.3.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Elementel Bileşenleri

Şekil 4.10 ve 4.11’de ZnO/ÇDKNT ve ZnO/ saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin elementel bileşenleri verilmiştir. Beklendiği şekilde, Zn ve C elementleri mevcut olduğu gibi oksijen fazlalığının %50’nin altına düşmesi oldukça ilginçtir. Bu türdeki malzemelerin ÇDKNT nedeni ile yüzeye daha kolay tutunduğu düşünülmektedir. C atomlarının yapıya bu kadar kolay girmesinde ÇDKNT’lerin yoğun C atomu içermesi ve C-C bağlarının etkili olduğu düşünülmektedir.

Yapıda ZnO ve Al:ZnO filmlere nazaran yüksek oranda Zn-elementi görülme nedeni ÇDKNT’lerin içeriğinde de metal oksit katkılı olmalarından ötürü Zn elementinin bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin elementel dağılımı



Şekil 4.11. ZnO/saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin elementel dağılımı

Üretilen iki türdeki nanokompozitin elementel dağılımında Si piki ZnO ve Al:ZnO filmlere nazaran daha düşük çıkmıştır. Bu da bize nanokompozitlerin kaplanma sürecinin ince film kaplamasına kıyaslandığında alttaşın daha az etkin olduğunu göstermektedir. Arayüzeyler alttaş ve kaplanan tabaka arasında önemli bir oluşumdur ve pek çok çalışmada incelenmiştir (Cammarata ve ark., 1994; Brillson ve ark., 2016). İnce filmlerde oluşan arayüzeyler ve bunların yarattığı stres optik ölçümlerde de kendini göstermektedir.

Bunların yanı sıra, ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri üzerine saflaştırma işleminin etkisi açıkça görülmektedir. Şekil 4.10'da C/Zn: 24,7/19,4 iken şekil 4.11'de bu oran



42,9/13,5 olarak verilmektedir. Bu da saflaştırmanın yapıya daha fazla C atomunun girişine olanak tanıdığını göstermektedir. Düşük oranda Al'un yapıya girişi SEM ölçümlerinden önce yapılan kaplama işleminden kaynaklanabilmektedir.

Ayrıca Al:ZnO örneklerinin elementel dağılımı ile kıyaslandığında ise dikkati çeken oksijen fazlalığının % 30 civarında azalmış olmasıdır. Buradan karbonun yaptığı bağların oksijen boşluk ve arayer kusurlarını kompanse ettiğini söyleyebiliriz.

#### **4.4. Örneklerin XRD Spektrumları**

Bu bölümdeki grafikler Bragg açlarına bağlı olarak çizilen XRD kırınım desenleri ile ilişkilidir. Tüm örneklerin XRD desenleri incelendiğinde farklı genişlik ve şiddette piklere rastlanması ve gürültü seviyesinin düşük olması polikristal yapıda filmler üretildiğini göstermektedir. Genişliği ölçülebilen XRD pikleri nanokristal formunda kristalleşmeyi vermektedir (Balaguera-Gelve, 2013). Tüm örneklerin ana tabakasını oluşturan ZnO gövdesine ait durum incelendiğinde, Zn ve NH<sub>3</sub>/TEA arasındaki kimyasal süreçte oluşan ve tane sınırlarında gözlenen Zn ve Zn(OH)<sub>2</sub>'e ait belirgin piklere rastlanmamıştır. Ayrıca, tüm örnekler için katkı atomlarından gelen (Al ya da C kaynaklı) safsızlıklara ilişkin piklere de rastlanmamıştır.

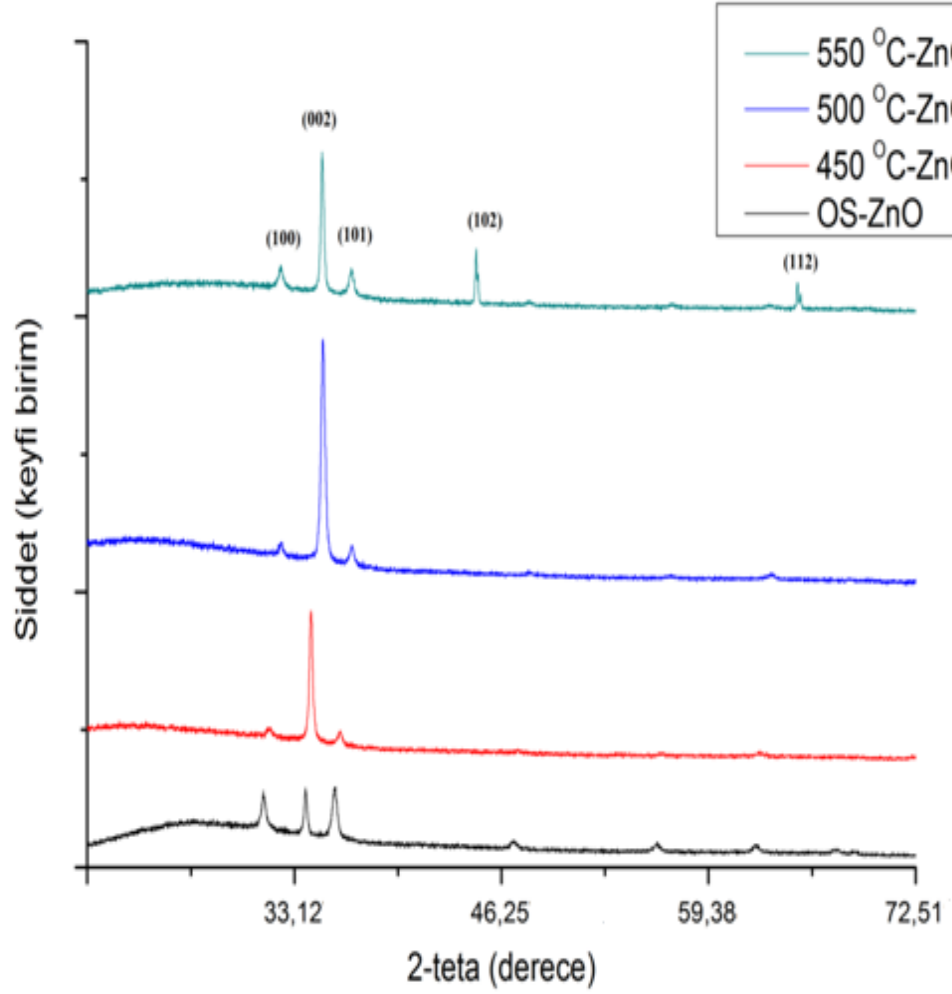
2θ=20°-30° aralığında görülen pik genişlemesi alttaş olan camdan kaynaklanmaktadır (Zheng ve ark., 2012). Bu bölgede, özellikle Al:ZnO filmlerinde, belirgin piklerin gözlenmediği amorf camdan ileri gelen kırınım deseni mevcuttur.

##### **4.4.1. ZnO İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri**

Şekil 4.12'de ZnO ince filmlerine ait XRD pikleri verilmektedir. Oluşan tüm belirgin pikler ZnO fazına aittir. Sentezlenen ZnO filmlerinin hekzagonal wurtzite yapısında olduğu standart JCPDS 36-1451 kartı bilgileri ile eşleşmektedir. Bu dört ZnO filmi 2θ=34,40° civarında çıkan (002) tercihli yönelimine sahip ve c-ekseni (alttaşa dik yönelim) yönelimindedir. 500 °C'de tavlanan filmler tavlınmamış filmlere göre daha şiddetli (002) piki vermesine karşın 550 °C'de tavlınmış filmlerde pikte düşme gözlenmiştir. Bunun 550 °C'deki filmlerin tabana tutunmanın düşük olması nedeniyle en kristalize seviyesi düşük filmler (yarı pik genişlikleri dar değil) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, literatürde de verildiği gibi tavlama işleminin filmlerin kristal yapı düzenini iyileştirmedeki etkisi bu çalışmada da büyük ölçüde gözlenmiştir (Moezzi ve ark., 2012; Morkoç ve ark., 2009).

ZnO filmlerinde diğerk şiddeti yüksek iki pik ise  $2\theta = 31,74^\circ$  ve  $2\theta = 36,20^\circ$ 'de çıkan (100) ve (101) pikleridir. Örneğebağlı olarak (002), (100) ve (101) piklerinde görülen kayma, tavlama etkisi ile atomların titreşim enerjisinin artması sonucu kristal örgüsü içindeki deformasyondan ileri gelmektedir (Wang ve ark., 2012).

Örgü sabitleri  $a=3,204\pm 0,005$  ve  $c=5,296\pm 0,005$  literatürde verilen değerler ile uyumludur (Benramdane ve ark., 2012).



Şekil 4.12. ZnO ince filmlerine ait XRD desenleri

Çizelge 4.1. Tavlanmamış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
32,25	(100)	2,775	4,3	402
34,90	(002)	2,570	3,4	536
36,74	(101)	2,445	5,2	353

Çizelge 4.2. 450 °C'de tavlanmış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
31,56	(100)	2,834	4,3	402
34,19	(002)	2,622	3,4	517
36,03	(101)	2,492	3,4	536

Çizelge 4.3. 500 °C'de tavlanmış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

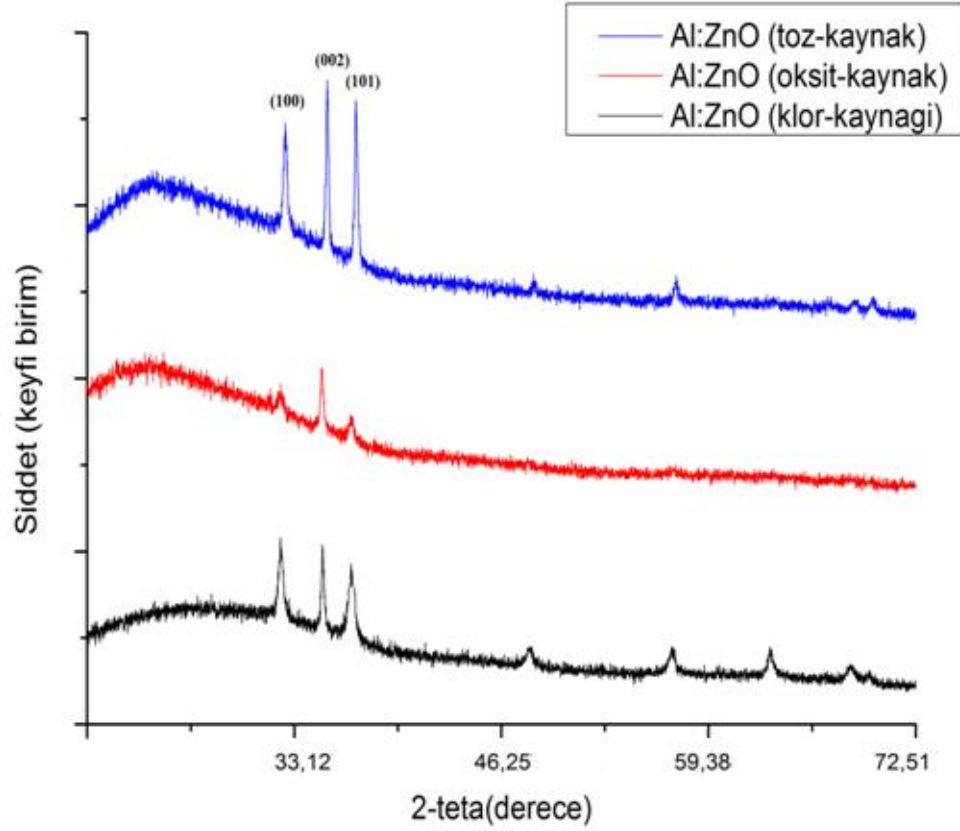
2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
31,31	(100)	2,767	4,9	345
33,75	(002)	2,655	1,3	134
36,82	(101)	2,439	3,8	476

Çizelge 4.4. 550 °C'de tavllanmış ZnO ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
31,13	(100)	2,873	1,0	162
33,71	(002)	2,658	1,0	131
35,64	(101)	2,518	5,2	344
47,89	(102)	1,899	5,2	425
63,13	(112)	1,472	5,1	629

#### 4.4.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri

Üç farklı alüminyum kaynağı ile üretilen Al:ZnO filmlerine ait XRD desenleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Tüm filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda kristalleştiği, (002) tercihli yönelimine sahip ve c-ekseni yönünde büyüme gösterdiği belirlenmiştir. Çıkan piklerin şiddeti ve yarı pik genişliğine bağlı olarak toz Al-kaynağı ile hazırlanan filmlerin en iyi kristalleşme seviyesine bunun aksine AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ile hazırlanan filmlerin en kötü kristalleşme seviyesine sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Al:ZnO ince filmlerine ait XRD desenleri

Bunların yanı sıra (100) ve (101) piklerinin de (002) tercihli yönelimiyle beraber yönelimi etkileyen şiddetli pikler olduğu görülmektedir. Alüminyumun ZnO yapısına girmesi ile bu üç pikin Bragg yansıma açılarında ve şiddetlerindeki değişim Al elementinin filmlerin büyüme yönelimini etkilediğini göstermektedir. Al'ün yapıya girmesi çözelti kaynağına bağlı olarak değiştiği için kristalize seviyeleri de buna bağlı olarak değişmiştir (Jeong, 2007).

Çizelge 4.5. Al:ZnO (toz kaynak) ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
32,27	(100)	2,773	4,3	402
34,93	(002)	2,568	3,4	517
36,76	(101)	2,444	3,4	536

Çizelge 4.6. Al:ZnO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı) ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

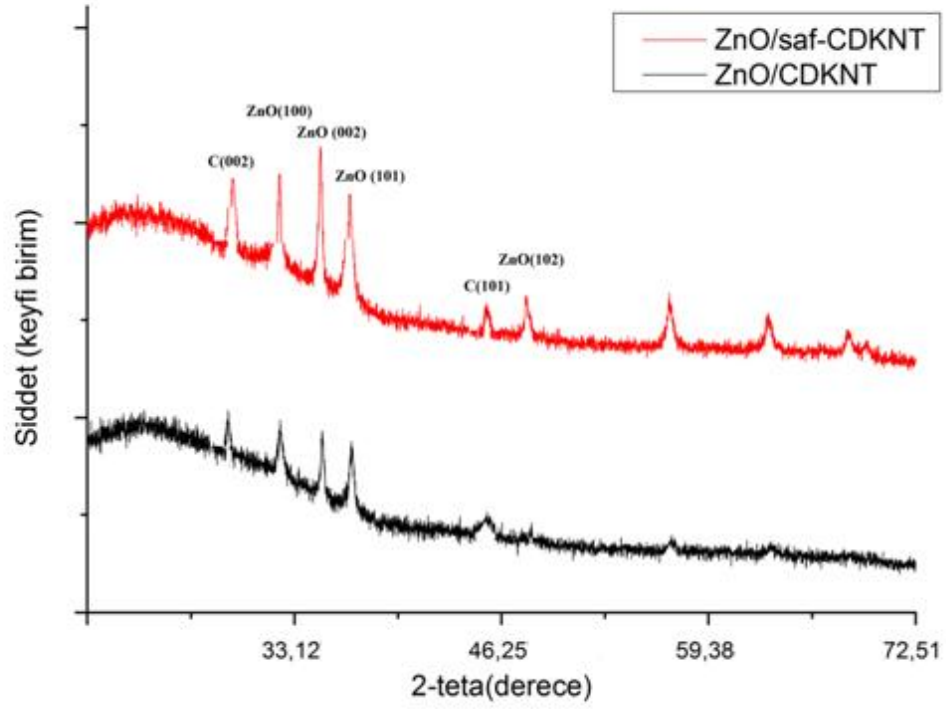
2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
32,26	(100)	2,774	5,2	329
34,88	(002)	2,571	3,4	536
36,75	(101)	2,445	5,2	353

Çizelge 4.7. Al:ZnO (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O kaynağı) ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
32,24	(100)	2,776	3,4	517
34,89	(002)	2,570	2,9	499
36,76	(101)	2,444	3,0	603

Örgü parametreleri  $a=3,206\pm 0,005$  ve  $c=3,301\pm 0,005$  şeklinde bulunmuştur ve beklendiği gibi alüminyumun yapıya girişiyle bir miktar artma saptanmıştır. Bunun temel sebebi Al<sup>+3</sup> iyonlarının arayer durumlarını işgal etmesi ile açıklanabilir (Filipoviç ve ark., 2015).

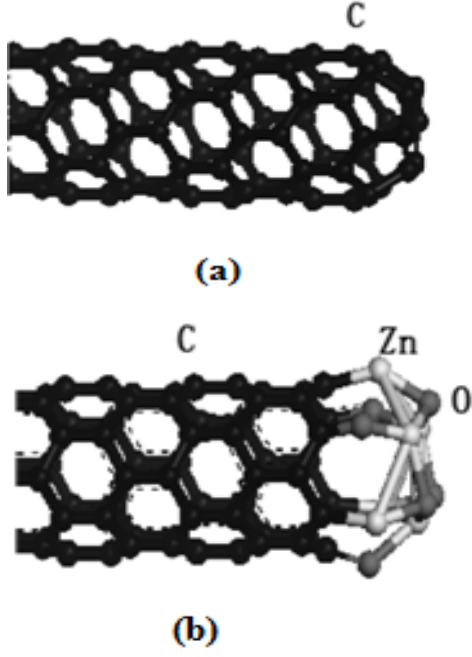
#### 4.4.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Yapısal Özellikleri



Şekil 4.14. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerine ait XRD desenleri

Sentezlenen ZnO/ÇDKNT yapılarına ait x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.14'te verilmektedir. Piklerin şiddetleri ve yarı pik genişlikleri göz önüne alındığında saflaştırma işlemi uygulandığında tercihli yönelimin ZnO(002) olduğu görülmektedir. Öte yandan, ZnO(100) ve ZnO(101) piklerinin de oldukça şiddetli olduğu ve yönelimi etkilediği özellikle ZnO/ÇDKNT örneklerinde görülmektedir. Bunların yanı sıra ÇDKNT'e ait olan hekzagonal C için standart JCPDS Card no: 75-1621'de verilen değerler birbirleriyle eşleşmektedir. C'a ait piklerin tercihli yönelimde etkin olmadığı görülmektedir.  $2\theta = 25,9^\circ$  ve  $2\theta = 42,7^\circ$  değerleri sırasıyla C(002) ve C(101) piklerine karşılık gelmektedir. Saflaştırma işlemi uygulandığında gerek C'a ait piklerin gerek ise ZnO'e ait piklerin şiddeti ve yarı pik genişlikleri artmıştır. C elementlerinin yapıya daha fazla girişi yapısal özellikleri ve kristalleşmeyi olumlu yönde etkilemiştir (Dhall ve ark.,2015; Ghaedi ve ark., 2016).

C-C  $sp^2$  bağlarının oldukça güçlü olması ve Şekil 4.14'te verilen XRD desenlerine bağlı olarak Şekil 4.15'te verilen ÇDKNT'lerin açık fonksiyonel gruplarına bağlanan ZnO kristali ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri için uygunluğu en yüksek yapı olmaktadır.



Şekil 4.15. a) ÇDKNT yapısının şematik görünümü ve b) ZnO/ÇDKNT yapısının şematik görünümü (Xin, 2015)

Çizelge 4.8. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden (ZnO için) elde edilen veriler (ZnO/saf-ÇDKNT örneği için)

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
31,18	(100)	2,868	3,4	499
33,84	(002)	2,648	3,2	556
35,69	(101)	2,515	4,3	413

Çizelge 4.9. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden (ZnO için) elde edilen veriler (ZnO/ÇDKNT örneği için)

2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
32,12	(100)	2,786	3.4	517
34,77	(002)	2,579	3.1	579
36,60	(101)	2,454	3.2	576



Çizelge 4.10. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenlerinden (C için) elde edilen veriler

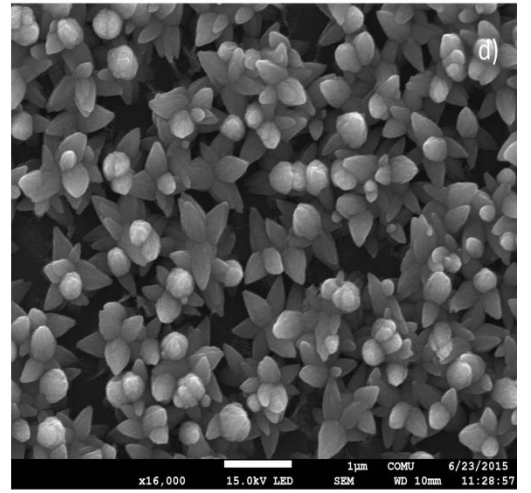
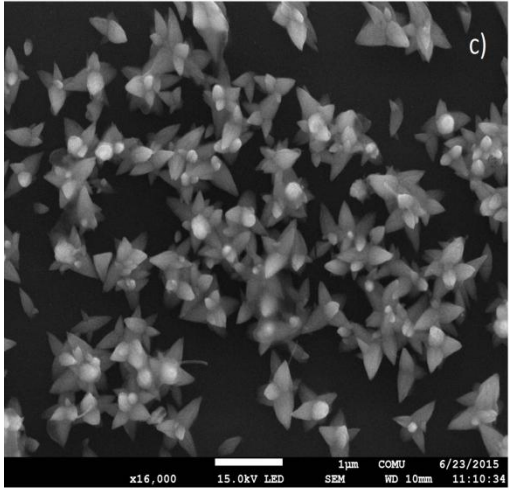
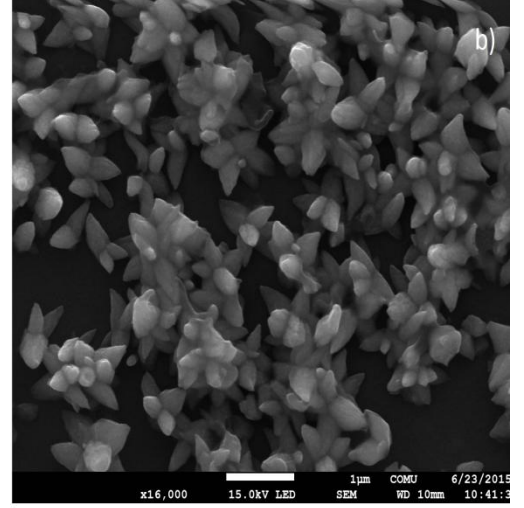
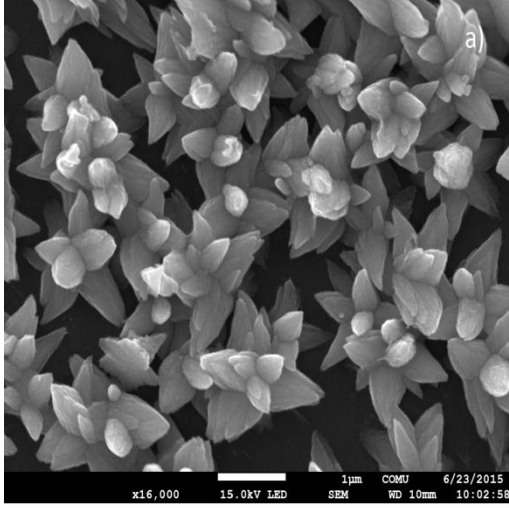
Örnek	2θ (2-teta)	Düzlem	d (Å)	FWHM (10 <sup>-3</sup> rad)	D (nm)
ZnO/ÇDKNT	25,5	(002)	2,816	6,9	233
ZnO/saf-ÇDKNT	24,9	(002)	2,478	6,0	245

#### 4.5. Örneklerin SEM Görüntüleri

##### 4.5.1. ZnO İnce filmlerinin Yüzey Morfolojisi

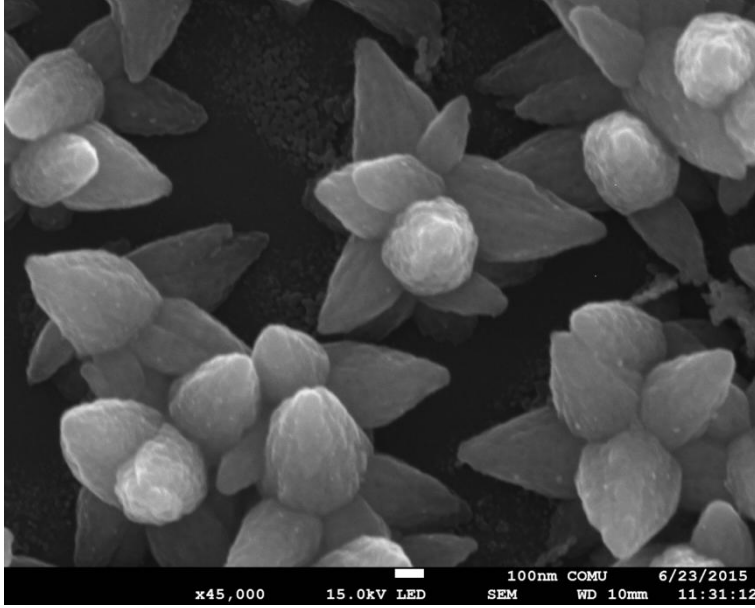
ZnO filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde 16000 kez büyütülmüş ZnO filmlerinin nano-çiçek ve nano-taça yaprak formunda oluştuğu gözlenmiştir. Taça yaprak oluşumlarının ortalama boyutları 500 nm ile 1 µm aralığındadır.

Genelde bu nano-çiçeklerin ve nano-taça yaprakların yüzeye homojen olarak dağıldığı ve en yoğun dağılımın Şekil 4.16'da verilen 550 °C'de tavllanmış filmlerde oluştuğu söylenebilir. En boşluklu yapı ise Şekil 4.15.c'de verilen 500 °C'de tavllanmış filmlerde gözlenmiştir. Aynı zamanda 500 °C'ye kadar nano-çiçeklerin boyutları küçülse de 550 °C'deki filmlerde tekrar büyümeye başlama gözlenmiştir. Kimyasal banyolama yönteminde tavlamanın parçacık büyüklüğü üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. c-ekseni büyüme yönelimine dik hizalanmış kristal düzlemleri gözlenmiştir (Ghosh ve ark., 2016; Hamakawa ve ark, 2003). Yüzey alanının genişlemesi ve parçacıkların küçülmesi gaz duyarlılığı ölçümlerinde büyük önem taşımaktadır.



Şekil 4.16. ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri sırasıyla, a) tavlammamış ZnO filmleri b) 450 °C’de tavlammış ZnO filmleri c) 500 °C’de tavlammış ZnO filmleri d) 550 °C’de tavlammış ZnO filmleri

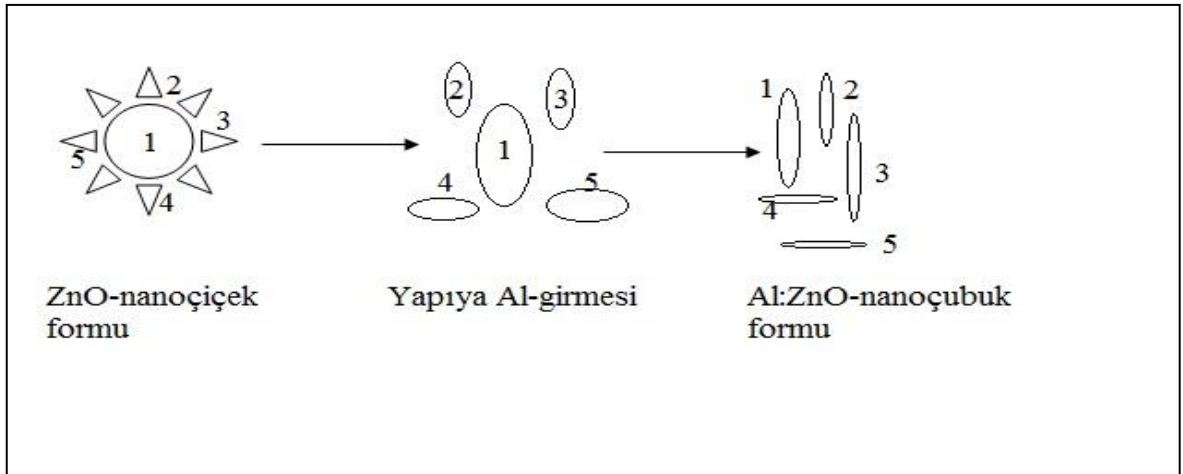
Nano-çiçek ZnO filmlerinde gövdenin taç-yaprak görünümlü kısımlara göre % 20 civarında daha fazla Zn içerdği de Şekil 4.17’deki SEM görüntüsü ile yapılan elementel analiz çalışmasında tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. ZnO nano-çiçek formu (45000 büyütme oranı altında)

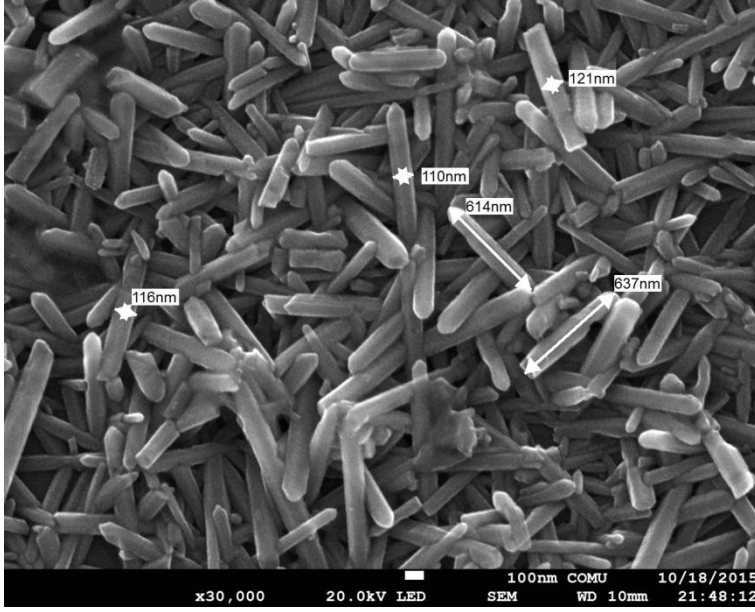
#### 4.5.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisi

Bu bölümde farklı alüminyum kaynakları kullanılarak sentezlenen Al:ZnO filmlerinin SEM görüntüleri 30000 kez büyütülerek verilmiştir. Tüm Al:ZnO filmlerinin nano-çubuk oluşumu gösterdiği gözlenmekte ve yüzey morfolojisinin güçlü biçimde Al-kaynağına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Alüminyumun yapıya girmesi ile ZnO filmlerinin yüzey morfolojileri nano-çiçek formundan nano-çubuk formuna geçmektedir. Kullanılan çözeltinin pH'nın ve Al/Zn elemental oranının ZnO filmlerinde nano-çubuk oluşumunu belirlemede önemli olduğu öngörülmüştür.



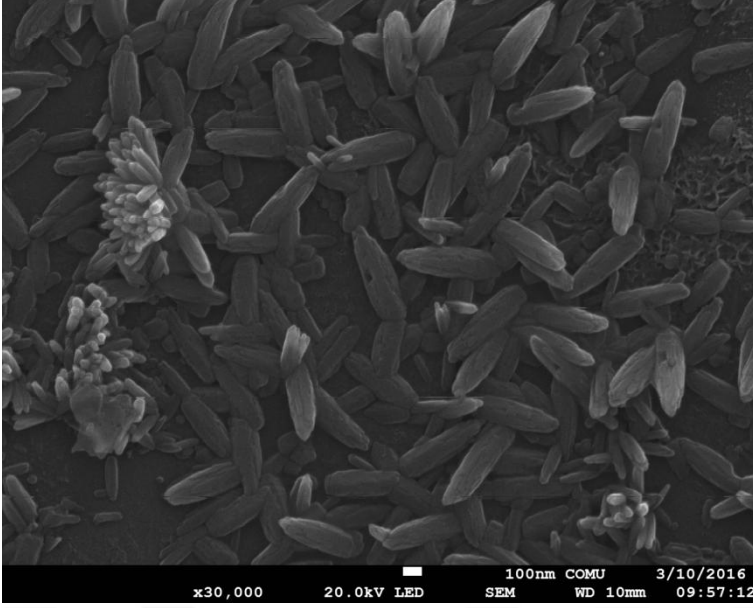
Şekil 4.18. ZnO nanoçiçeklerin alüminyum katkısı ile nanoçubuğa dönüşümünün şematik gösterimi

Şekil 4.19’da toz alüminyum kaynağı kullanılarak sentezlenmiş Al:ZnO filmlerinin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Diğer Al:ZnO filmlerle kıyaslandığında en yoğun ve homojen dağılım toz Al-kaynak ile elde edilmiştir. Toz kaynaktan elde edilen filmlerde Al/Zn oranının en yüksek olduğu 4.2.2 kısımdaki EDX sonuçlarında da verilmiştir. Ayrıca nano-çubukların boyutlarının birbirlerinden oldukça farklı ve 110- 614 nm. aralığı gibi geniş bir skalada olduğu Şekil 4.19’da görülmektedir. Çubukların farklı dizilimleri ve yığılmalarının büyüme yönelimini etkilediği 4.4.2. kısımda da verilmektedir.



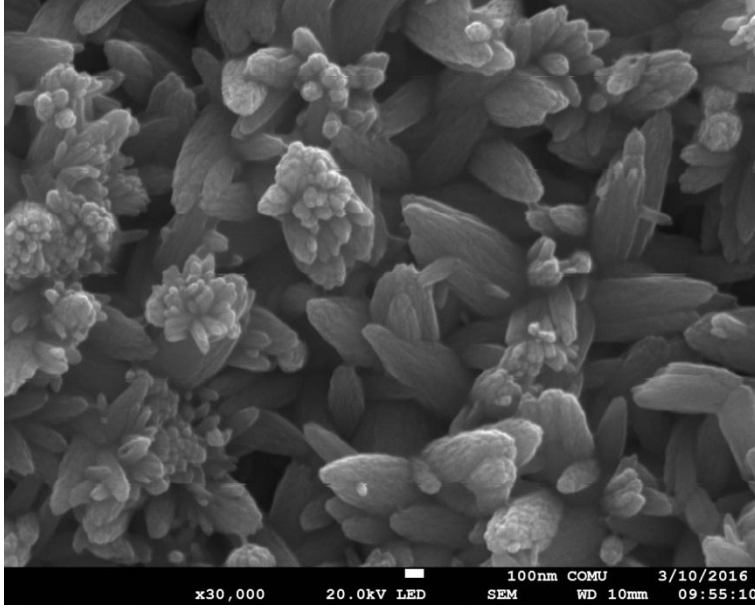
Şekil 4.19. Toz alüminyum kaynağı kullanılan Al:ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri

Şekil 4.20’de  $Al_2O_3$ -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri incelenmiş ve yüksek oranda nano-spiral oluşumuna karşın az da olsa nano-çiçek oluşumu da gözlenmiştir. Nano-spirallerin boyutları birbirine oldukça yakın ve yaklaşık 100 nm. mertebesindedir. Buradaki oluşumlarda Al/Zn elemental dağılımı belirleyici olmuştur. Yüzey homojenliği ve yoğunluğunun en düşük olduğu Al:ZnO filmleri  $Al_2O_3$ .alüminyum kaynağı ile elde edilmiştir. Çözelti kaynağının oksijen boşluklarını artırma etkisi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.20.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri

Şekil 4.21’de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ’ün alüminyum kaynağı olarak kullanıldığı filmlere ait SEM görüntüleri verilmektedir. Nano-çiçek oluşumları oldukça belirginken nano-çubuk yapılara dönüşüm arka bölgede daha fazla gözlenmektedir. Diğer Al:ZnO filmlere kıyasla yapıya alüminyum girişinin minimum olmasında klor elementinin etkili olduğu söylenebilir. Klor içeren kaynakla hazırlanan çözeltinin çözünürlüğünü düşürerek yapıyı olumsuz etkilemiştir.



Şekil 4.21.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al:ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri

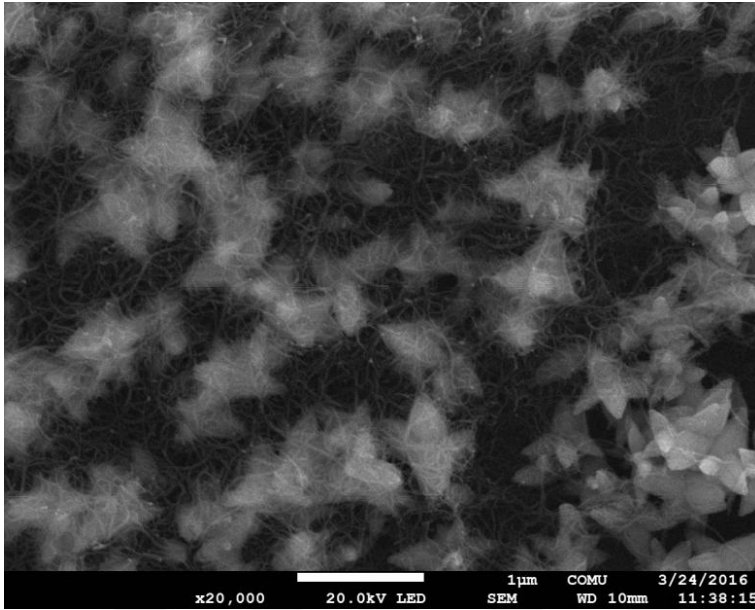
Üç farklı alüminyum kaynağı için incelenen Al:ZnO filmlerinin yüzey morfolojilerinde parçacık boyutu ve şeklindeki büyük değişimin bir önemli nedeni de Zn (0,074 nm) ve Al'un (0,057 nm.) iyonik yarıçapları arasındaki farklılıktır. ZnO örgüsü içinde Al'un Zn ile yerdeğiştirmesi beklenen bir durum olsa da film yapısı içinde katkı atomlarının dağılımı hala kesin olarak belirlenememektedir (Zhou ve ark., 2007; Vasile ve ark., 2011).

#### 4.5.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin Yüzey Morfolojisi

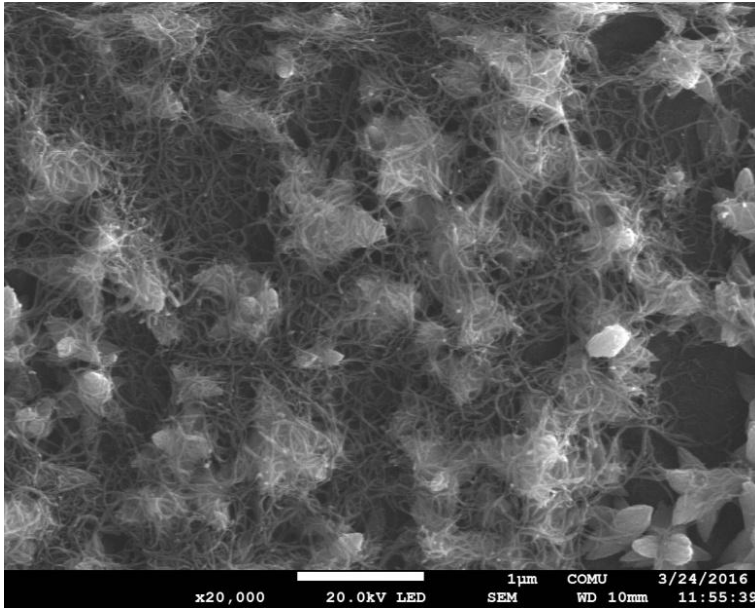
Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin SEM cihazı ile alınan yüzey görüntüleri verilmektedir. Büyütme oranı her iki nanokompozit için 20000'dir. İki örnek için de kırıklaşmış nano-çiçek oluşumlar ve üzerlerini kaplayan ÇDKNT'ler görülmektedir. ZnO kırıklaşmış nano-çiçeklerin boyutları her iki örnek için de benzer büyüklükte ve yaklaşık 600 nm.'dir.

İki örnek arasındaki en büyük fark saflaştırma işlemi ile ortaya çıkan asit aşındırmasının Şekil 4.23'de oldukça belirgin olmasıdır. Oluşan saçaklı ÇDKNT'ler bozunmuş nano-çiçek ZnO'ların üzerinin daha yoğun kaplanmasına neden olmuştur. Bu bilgi ile ÇDKNT'lerin yüzeyinden metal uzaklaştırılması ile filmlerin daha kolay kaplanabildiği görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.23'de nano-çiçeklerin saflaştırma işlemi etkisi ile yüzeye daha homojen dağıldığı söylenebilir. Şekil 4.22'de üzerine daha az ÇDKNT gelen nano-çiçek ZnO'ların yığılma şeklinde oluşumlar gösterdiği

gözlenmektedir.



Şekil 4.22. ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri



Şekil 4.23. ZnO/saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri

#### 4.6. Örneklerin Uv-Vis Spektroskopisi Verileri

Tüm filmler ve nanokompozitlerin optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde temel soğurma bölgesi, uzun dalgaboyundan kısa dalgaboyuna gidildikçe geçirgenlik değerlerinde keskin azalışın olduğu bölgeler olarak görülmektedir. (Gogurla ve ark., 2014). Tüm örnekler için optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafiklerinde belirgin dalgalanmalar

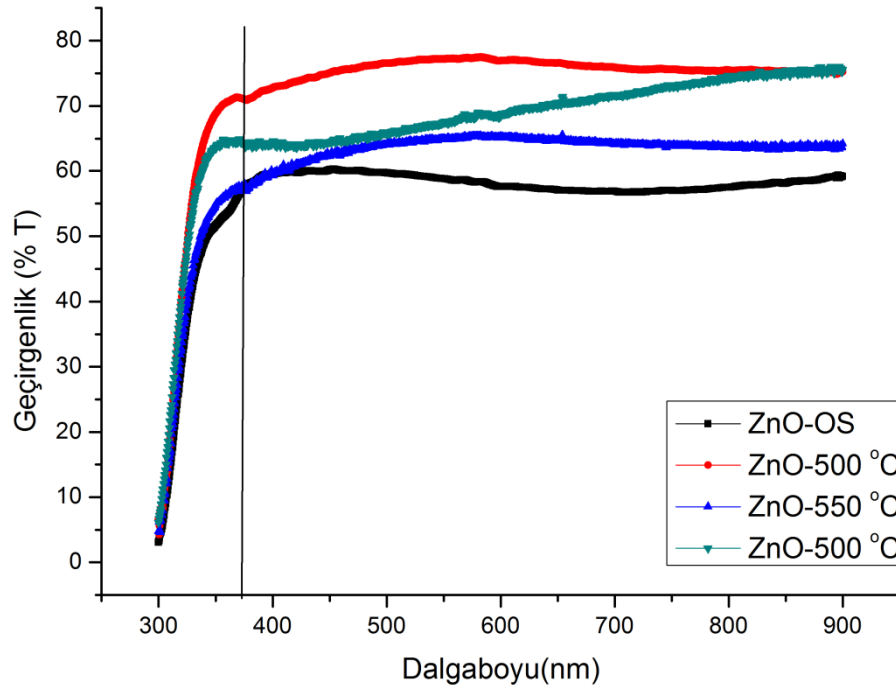
gözlenmemiştir.

Ayrıca, tüm filmler ve nanokompozitlerin keskin absorpsiyon kenarları olmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni pek çok çalışmada karşımıza çıkan band sarkmalarıyla ve bu band sarkmalarının da bölgesel kusur ve safsızlıklarla ilişkili olduğu düşünülmektedir (Zhang ve ark., 2009). Örneklerin yasak enerji aralığı ise Denklem 3.5'te verilen formül ile hesaplanmıştır.

#### 4.6.1. ZnO İnce Filmlerinin Optik Özellikleri

ZnO ince filmlerine ait geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafik Şekil 4.24'de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde, 550 C'deki filmler hariç oldukça keskin absorpsiyon eşiklerinin olması yüksek kalitede ZnO kristal formuna işaret etmektedir. ZnO filmlerinin optik geçirgenlikleri % 50'nin üzerindedir. ZnO filmlerinin geçirgenlik değerlerinin birbirinden farklı olması, tavlama işleminin film kalınlığını değiştirmesi ile verilebilir.

Tüm filmlerin 370 nm. civarında benzer soğurma şekline sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca soğurma kenarı dalgaboyuna karşılık gelen yasak enerji aralıkları 3,30-3,34 eV aralığında değişmektedir (Zheng ve ark., 2015).

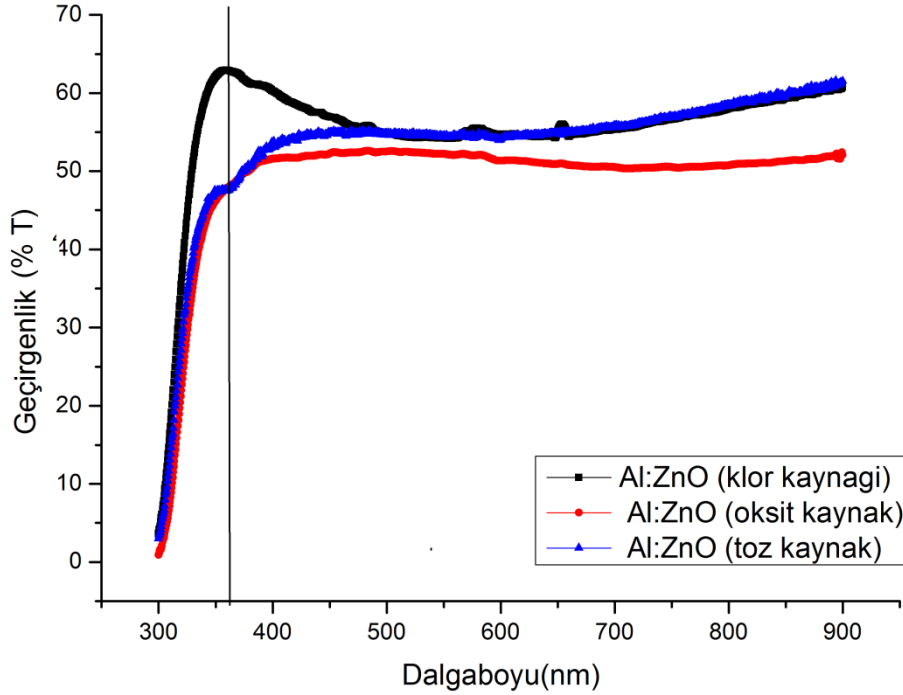


Şekil 4.24. Dört farklı ZnO ince filmine ait optik geçirgenlik spektrumları



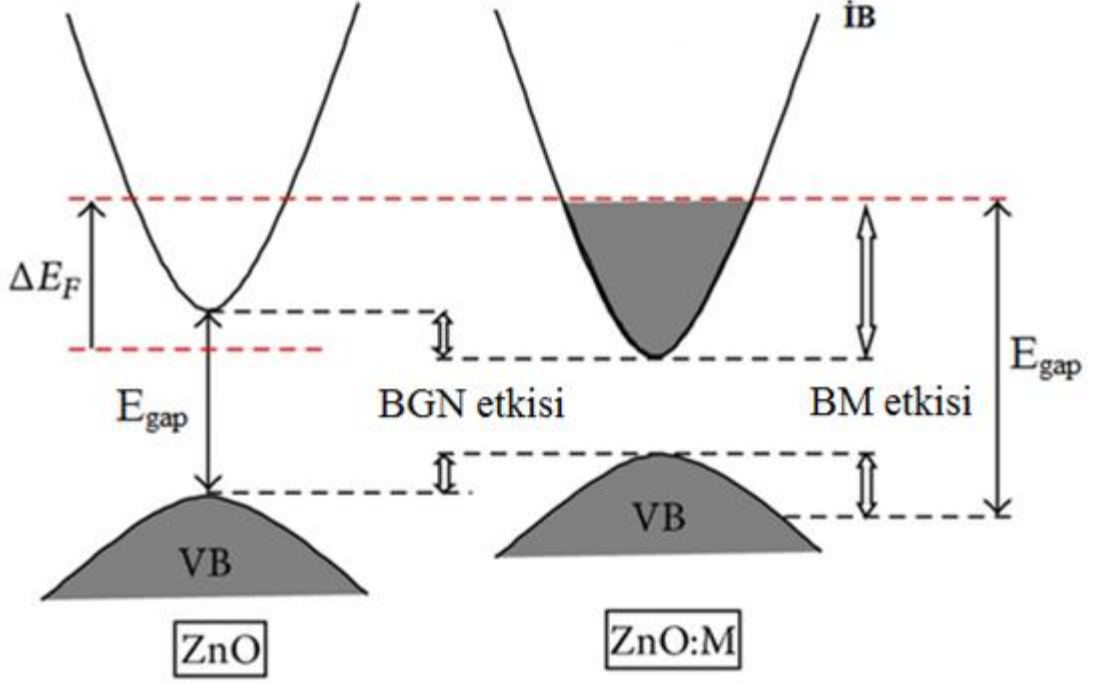
#### 4.6.2. Al:ZnO İnce Filmlerinin Optik Özellikleri

Şekil 4.25'te Al:ZnO filmlerine ait optik geçirgenlik spektrumu verilmektedir. ZnO filmlerine kıyasla absorpsiyon kenarının da her üç film için de daha kısa dalga boyuna (360 nm) kaydığı görülmektedir. Bu da yasak enerji aralığının genişlemesine neden olmuştur. Şekil 4.26'da verilen Burstein-Moss etkisi ile Fermi enerji seviyesi iletim bandı içine girmektedir (Saw ve ark., 2015). Yapıya alüminyum girişi beklendiği gibi yasak enerji aralığını arttırmak 3,44 eV seviyesine getirmiştir (Ghosh ve ark., 2009).



Şekil 4.25. Farklı Al-çözelti kaynakları ile hazırlanan Al:ZnO ince filmlerine ait optik geçirgenlik spektrumları

$Al_2O_3$ 'ün ve toz alüminyum kaynağının kullanıldığı filmlerin geçirgenlik değerleri arasında büyük farklılık görülmemektedir. Fakat ZnO filmleri ile kıyaslandığında,  $Al_2O_3$  ve toz kaynaktan üretilen filmlerde yapıda  $Al_2O_3$ 'ün bir bölgede toplanarak yapıdan ayrışması geçirgenlik değerlerinde bir miktar düşmeye neden olmuştur (Fuve ark., 2016).  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 'ün alüminyum kaynağı olarak hazırlandığı Al:ZnO filmlerinde gerek temel soğurma bölgesi gerek ise uzun dalga boylarındaki geçirgenlik değerlerindeki dalgalanma diğer filmlere nazaran daha yüksektir. Bunda klor elementinin çok küçük bir oranda yapıya girse bile yüzeyden ve arayüzeylerden foton saçılmalarını olumsuz etkilediği düşünülmektedir (Goguria ve ark., 2014; Juday ve ark., 2013; Gençyılmaz ve ark., 2013).



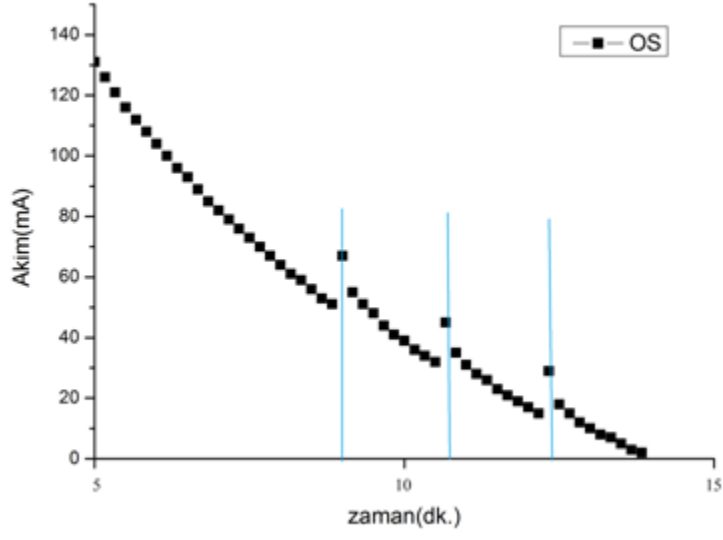
Şekil 4.26. ZnO yapısı için Burstein-Moss etkisi

#### 4.7. Örneklerin Gaz Duyarlılıkları

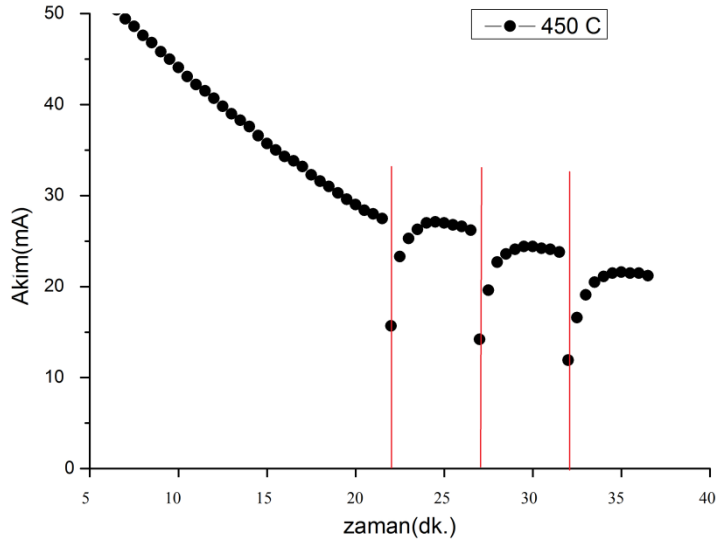
Genel olarak örneklerin gaz duyarlılıklarının ne kadar hassas olduğunu belirlemek için değişik konsantrasyon ve sıcaklıklarda algılama testleri yapılmıştır. Üretilen örneklerin kendi malzeme grupları içerisinde belirlenen parametrelerin etkisi altında yüzeylerindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin sayının değişimine ya da gaz moleküllerinin mevcut adsorpsiyon merkezlerinde adsorplanmasının değişimi ile birlikte gaz duyarlılıklarının değiştiği düşünülmektedir (Xu ve ark., 2010; Zheng ve ark., 2015).

##### 4.7.1. ZnO İnce Filmlerinin NO<sub>2</sub> Gaz Duyarlılıkları

Üretilen malzemelerin çalışma sıcaklıklarının tespit edilebilmesi için oda sıcaklığından 200 °C 'ye kadar sabit 0,5 ppm NO<sub>2</sub> gaz konsantrasyonunda ölçümler alınmıştır. Şekil 4.27'de tavlınmamış ve üç farklı sıcaklıkta tavlınmış ZnO filmlerinin 200 °C'de ölçülen gaz hassasiyetleri akım-zaman grafikleri şeklinde verilmiştir. 200 °C'ye kadar NO<sub>2</sub> gazına karşı herhangi bir sinyal alınamamıştır. 200 °C sıcaklık, üretilen malzemelerin çalışma sıcaklığı olarak tespit edilmiştir. Üretilen malzemelere zarar vermemesi ve yüksek güç tüketimine yol açmamak için 200 °C üstündeki sıcaklıklarda ölçümler alınmamıştır.

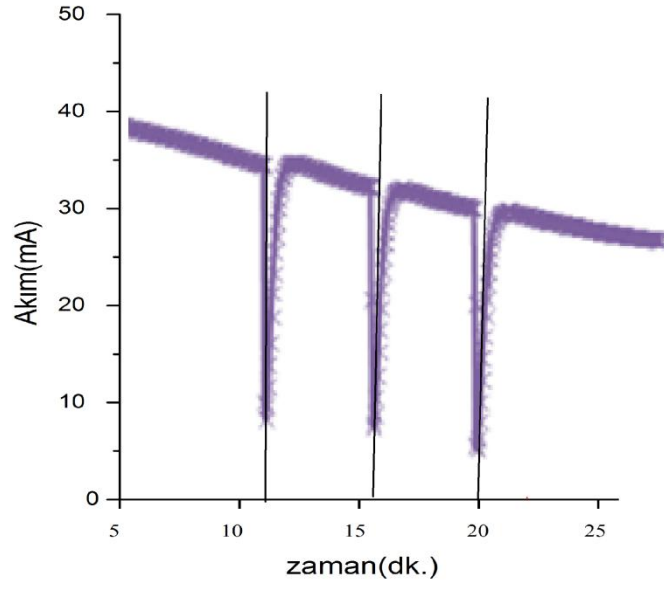


(a)

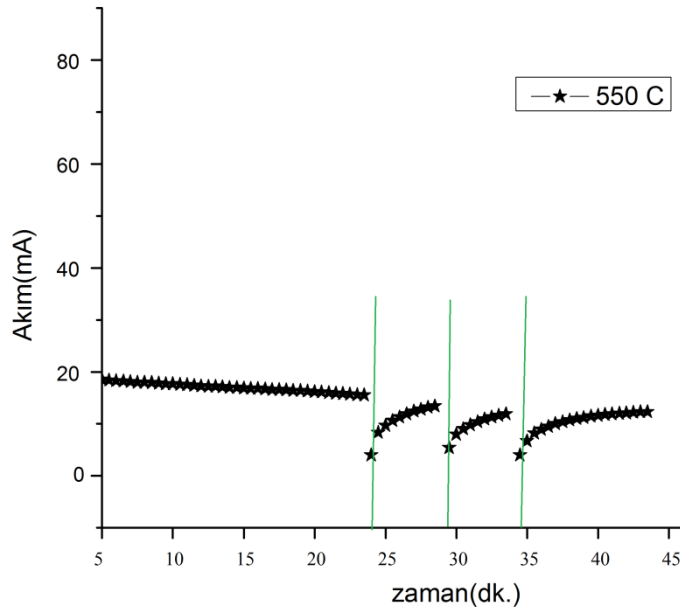


(b)

Şekil 4.27. ZnO filmlerinin 200 °C’de ölçülen NO<sub>2</sub> gaz duyarlılıkları



(c)



(d)

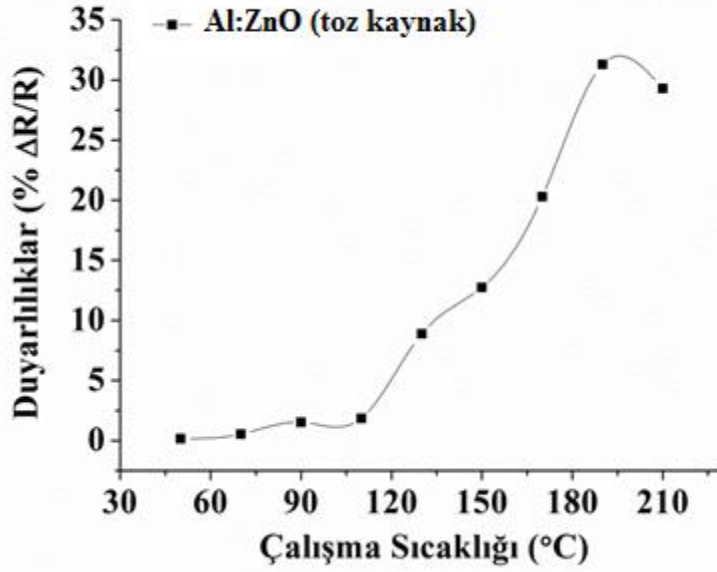
Şekil 4.27'nin devamı. ZnO filmlerinin 200 °C'de ölçülen NO<sub>2</sub> gaz duyarlılıkları

Ölçüm sonuçlarından da görüldüğü üzere, 500 °C'de tavllanmış ZnO ince filmlerinin NO<sub>2</sub> gaz algılamasının daha yüksek olduğu görülmektedir. Gaza cevap verme ve geri dönüş zamanı yaklaşık olarak birbirine yakın çıkarak gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Gaz sensörü uygulamalarında duyarlılığı arttırıcı bir

unsur olarak tavlama işlemi oldukça önemli bir yer taşımaktadır. Tavlama işlemi, sıcaklığa ve ortama bağlı olarak tane büyümesine ve/veya film stokiometrisinin modifikasyonuna yardımcı olur. Metal oksit ince filmlerin tavlama işlemleri genel olarak nitrojen, hidrojen, argon ya da reaktif gaz bulunmayan vakum ortamı gibi indirgeyici ortamlarda ya da oksijen ortamı gibi oksitleyici (yükseltici) ortamlarda gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıklara tavlama işlemi ile film-altlık ara yüzünün yeniden yapılanması doğal olarak film yapısında ve özelliklerinde modifikasyonların yapılması mümkün olabilir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda (>550-600 °C) tavlama işleminde malzemelerde bozulmalar meydana gelebilmekte ve gaz algılama özelliklerini azaltabilmektedir. Yukarıdaki ölçümlerden de görüldüğü üzere 500 °C tavlanan ZnO ince film, 450 ve 550 °C’de tavlanan malzemeye göre çok daha yüksek bir gaz hassasiyeti sergilemektedir. Oksijen ortamına uygun bölgede tavlanan malzemelerde, belirli bir sıcaklığın üzerinde artık açıkta bağ kalmamakta ve yüzeydeki tüm bağlar oksijenlerle reaksiyona girerek kapanmaktadır. Bundan dolayı da optimal bir sıcaklık üzerinde gaz algılama özelliklerinde düşme meydana gelmektedir (Öztürk, 2009; Kumar ve ark., 2015).

#### **4.7.2. Al:ZnO İnce filmlerinin NH<sub>3</sub> Gaz Duyarlılıkları**

Farklı Al kaynaklar kullanılarak üretilen Al:ZnO yapıların NH<sub>3</sub> gaz algılama özellikleri incelemiştir. İlk olarak toz kaynak ile üretilen Al:ZnO filmlerinin çalışma sıcaklıklarının belirlenebilmesi için oda sıcaklığından 210 °C’ye kadar ölçümler alınmıştır. 190 °C çalışma sıcaklığında maksimum duyarlılıklar elde edilmiş buna karşın 210 °C’ye çıkıldığında duyarlılıklarda bir miktar düşme meydana gelmiştir. Bu nedenle üretilen malzemelerin çalışma sıcaklığı 190 °C olarak belirlenmiştir.

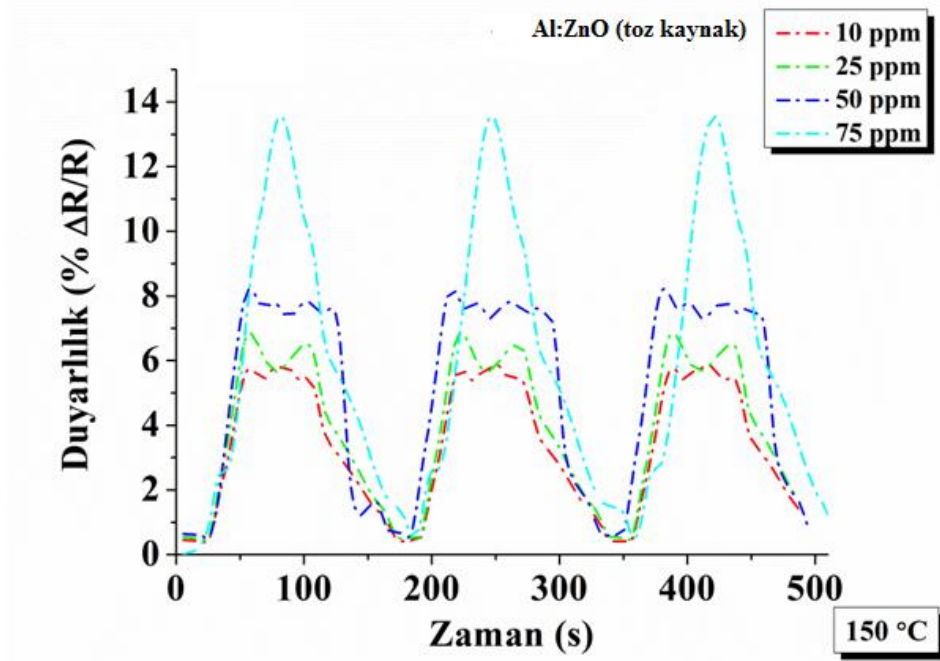


Şekil 4.28. Al toz kaynak ile üretilen Al:ZnO malzemesinin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

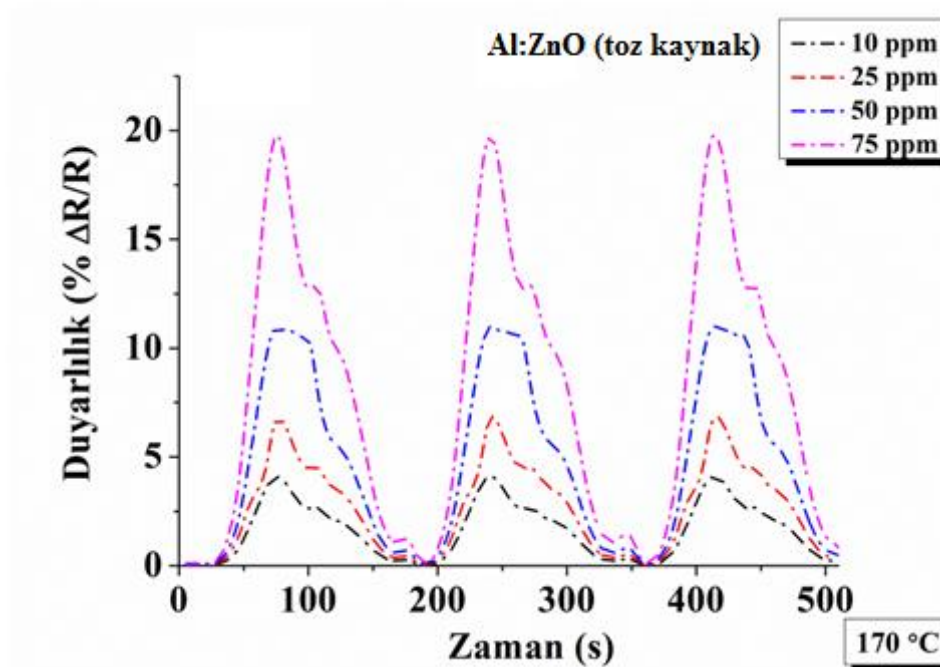
Şekil 4.28'de görüldüğü üzere toz Al-kaynak ile üretilen malzeme 150 °C'den itibaren kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemeye başlamıştır. Belli bir sıcaklığın üstünde numunelerde duyarlılıkların azalmasının nedeni malzemede bozulmalar meydana gelmeye başlamış olmasıdır. Belirli bir sıcaklığın altında duyarlılığın olmamasının asıl nedeni elektriksel olarak kararsızlıktır. Elektriksel kararsızlığın sebebi ortamdaki karışık oksit fazlarıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi  $O^{-2}$ ,  $O^{-}$  veya  $O$  şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir. Sıcaklık artışı ile birlikte karışık oksit fazlarının azalması ile birlikte kararsızlık kaybolmaktadır. Aynı zamanda yüzeye gönderilen oksijen atomlarının enerjisindeki artış kararsızlığa yol açmakta ve hedef gaz ile istenilen reaksiyona girilmesine engel olmaktadır. Bu nedenle gaz sensör malzemelerinin her biri kendisine özgü belirli bir çalışma sıcaklığına sahip olmaktadır (Korotçenkov ve ark., 2011; Balaguera-Gelves ve ark., 2013).

Toz Al-kaynakla üretilen ZnO malzemesinin farklı sıcaklıklarda dinamik gaz ölçümleri çalışması 150 °C'den itibaren alınmaya başlanmıştır. Bunun nedeni 150 °C altında kabul edilebilir duyarlılıklar elde edilememesidir. Bu nedenle 150, 170 ve 190 °C'lerde 10 ppm'den 75 ppm  $NH_3$  gaz konsantrasyonuna kadar farklı duyarlıklarda ölçümler alınmıştır. Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de sırasıyla 150, 170 ve 190 °C'lerde farklı

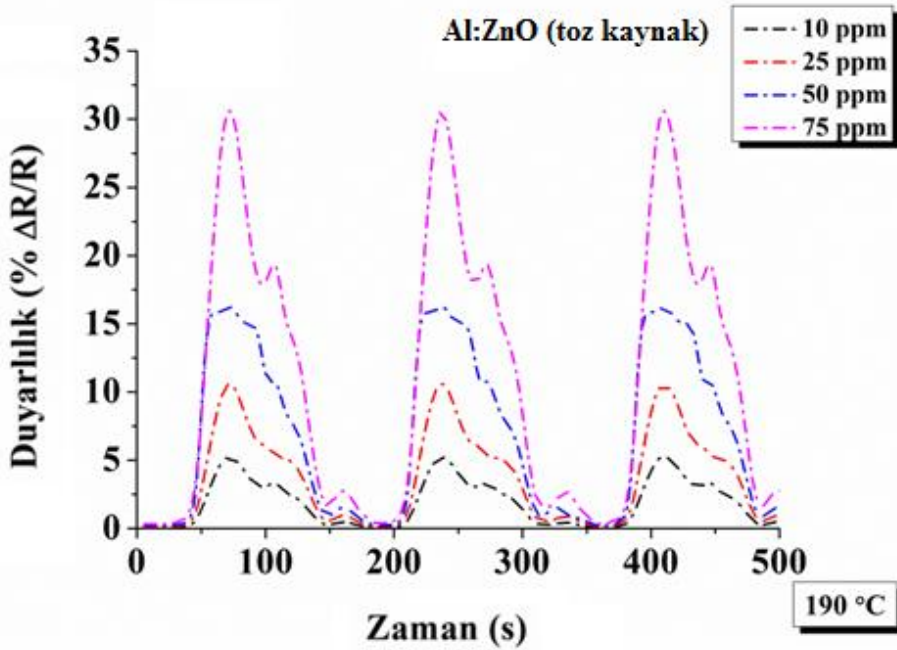
gaz konsantrasyonlarında duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.



Şekil 4.29. 150 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için)



Şekil 4.30. 170 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için)



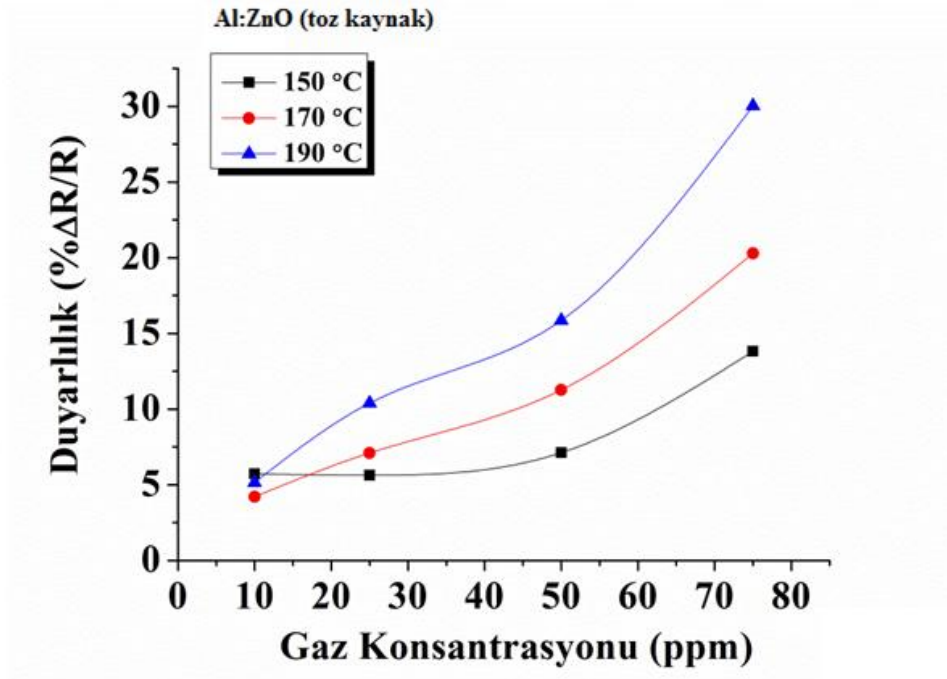
Şekil 4.31. 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için)

Amonyak gazı için gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış gözlenmiştir. 75 ppm gaz konsantrasyonunda maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir. 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu için; 150 °C’de % 13 duyarlılık elde edilirken, 170 °C’de % 19 ve 190 °C’de % 30 duyarlılık elde edilmiştir. Tekrarlanabilirlik ve kararlılık gaz algılama uygulamalarının temel parametreleridir. Her bir gaz konsantrasyonu için ölçümler 3 kez tekrar edilmiştir. Her bir ölçüm sonrasında numune havaya maruz kaldığında başlangıç değerine dönmüştür. Her bir periyot sonrasında numunenin başlangıç değerine dönmesi, numunenin NH<sub>3</sub> atomlarından hemen temizlenebilmiş olmasına bağlıdır.

190 °C’de sıcaklıkta, 75 ppm gaz konsantrasyonu için % 30 duyarlılık elde edilirken sırasıyla, 50 ppm için % 16, 25 ppm için % 10 ve 10 ppm için % 5 duyarlılıklar elde edilmiştir. Malzeme her ölçüm sonrasında başlangıç değerine dönmüş ve 3 pik içinde stabil bir özellik sergilemiştir. Grafiklerden açıkça görülmektedir ki gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklar artmış ve 75 ppm’de maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir. Dikkat edilmesi gereken nokta toz Al-kaynakla üretilen malzemenin 10 ppm gibi çok düşük duyarlılıkta amonyak gazına karşı kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemesidir. 10 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu için; 150 °C’de % 6 duyarlılık elde edilirken, 170 °C’de % 4 ve 190 °C’de

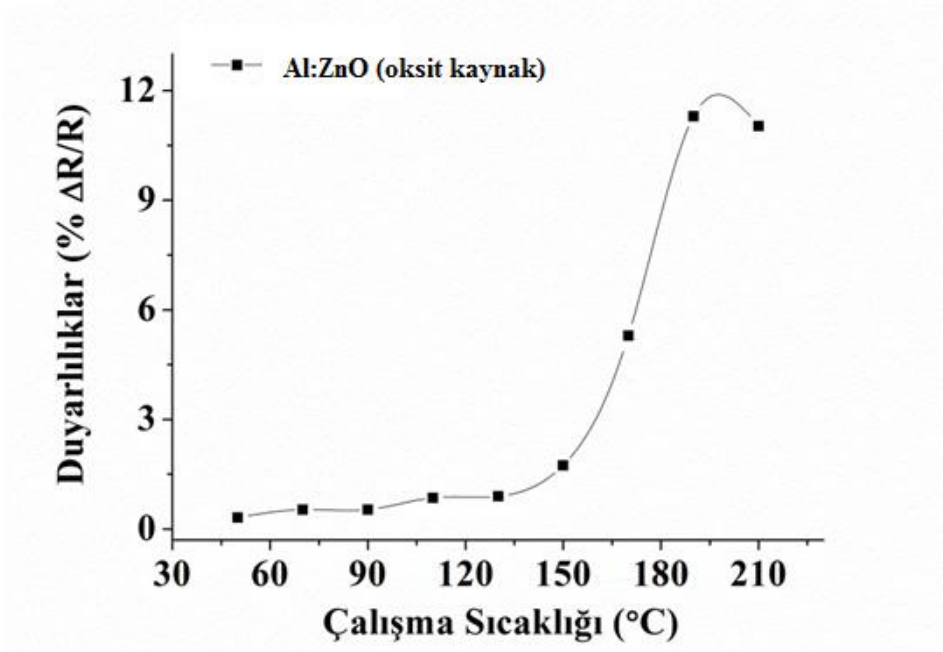


% 4,5 duyarlılık elde edilmiştir. Al'un ZnO yapısına uygun şekilde konumlanması ve buna bağlı olarak kusur seviyelerinin artışı gaz duyarlılığını arttırmıştır (Choopun, 2012).



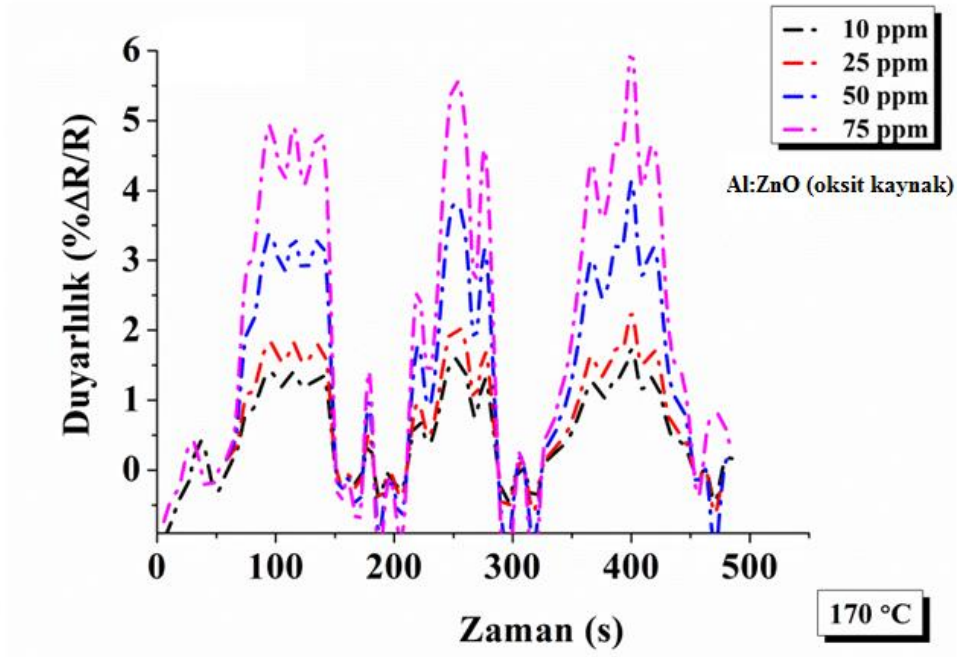
Şekil 4.32. 150 °C, 170 °C ve 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (Al:ZnO, toz Al kaynağı için)

Oksit Al-kaynak numunesinin çalışma sıcaklığının tespit edilmesi için Şekil 4.33'te gösterildiği gibi farklı sıcaklıklarda NH<sub>3</sub> gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Üretilen malzemenin çalışma sıcaklıklarının belirlenebilmesi için oda sıcaklığından 210 °C'ye kadar ölçümler alınmıştır. 190 °C çalışma sıcaklığında maksimum duyarlılıklar elde edilmiş ve 210 °C'ye çıkıldığında duyarlılıklarda bir miktar düşme meydana gelmiştir. Bu nedenle üretilen malzemelerin çalışma sıcaklığı 190 °C olarak belirlenmiştir.

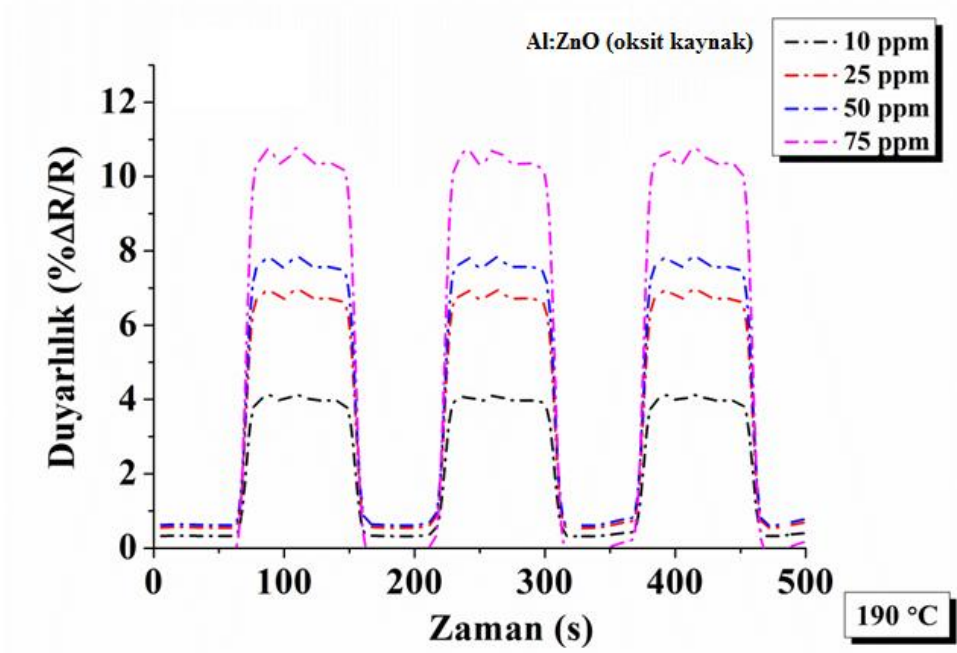


Şekil 4.33. Oksit Al-kaynağı ile üretilen Al:ZnO malzemesinin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Şekil 4.33’de görüldüğü üzere oksit- Al kaynak ile üretilen Al:ZnO filmleri 170 °C’den itibaren kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemeye başlamıştır. 170 °C’de % 5 duyarlılık elde edilirken, 190 C’de % 11 duyarlılık elde edilmiştir. Oksit Al-kaynakla üretilen ZnO malzemesinin farklı sıcaklıklarda dinamik gaz ölçümleri çalışması 170 °C’den itibaren alınmaya başlanmıştır. Bunun nedeni 170 °C altında kabul edilebilir duyarlılıklar elde edilememesidir. Bu nedenle 170 ve 190 °C’lerde 10 ppm’den 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonuna kadar farklı duyarlıklarda ölçümler alınmıştır. Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’te sırasıyla 170 ve 190 °C’lerde farklı gaz konsantrasyonlarında duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir. 190 C’de daha verimli sonuçların alınması çalışma sıcaklığının atomların-moleküllerin yüzeyden adsorpsiyonunu etkilemedeki önemini bir kez daha göstermektedir (Çakır, 2014).



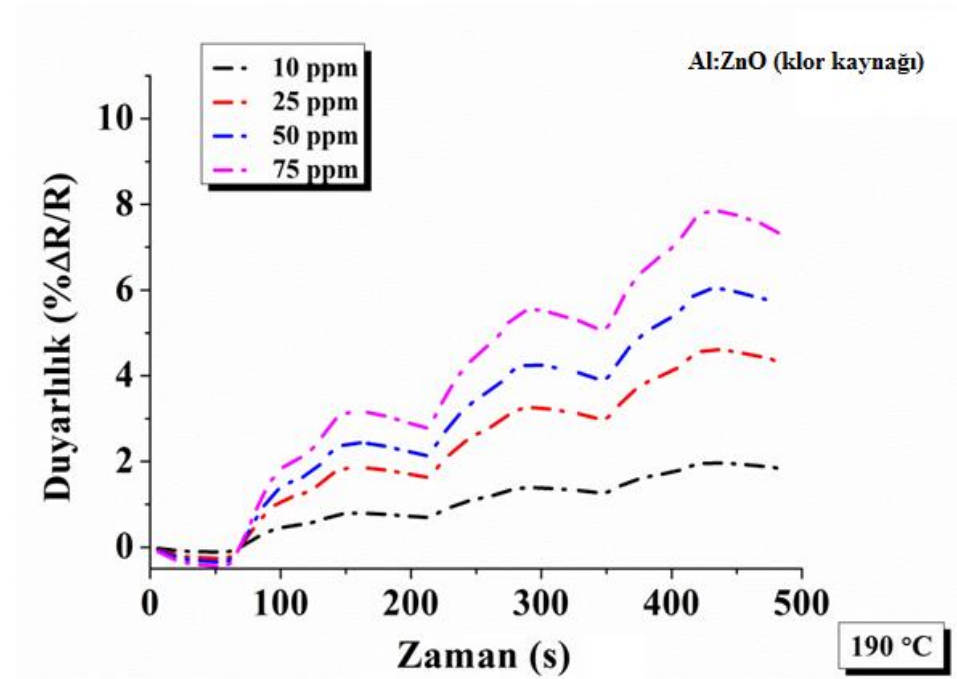
Şekil 4.34. 170 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, oksit Al kaynağı için)



Şekil 4.35. 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, oksit Al kaynağı için)

Klor Al-kaynak numunesinin çalışma sıcaklığının tespit edilmesi için aynı koşullarda oda sıcaklığından 210 °C'ye kadar ölçümler alınmıştır. Dikkat edilmesi gereken

nokta örneklerin hepsi 190 °C çalışma sıcaklığına sahip olmasına rağmen, klor Al-kaynak kullanılarak üretilen örnekte 190 °C altında hiçbir duyarlılık elde edilmemiştir. 190 °C çalışma sıcaklığında farklı duyarlılıklarda yapılan NH<sub>3</sub> gaz algılama özelliklerinde ise sentezlenen malzemenin gazı hissettiği ancak herhangi bir geriye dönüş sergilemediği görülmektedir. Şekil 4.36'da 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir. Grafikten açıkça görülmektedir ki malzeme gazı hissetmesine karşın başlangıç değerine geri dönüş göstermemiştir (Hassan ve ark., 2014; Juday ve ark., 2013; Kim, 2016).

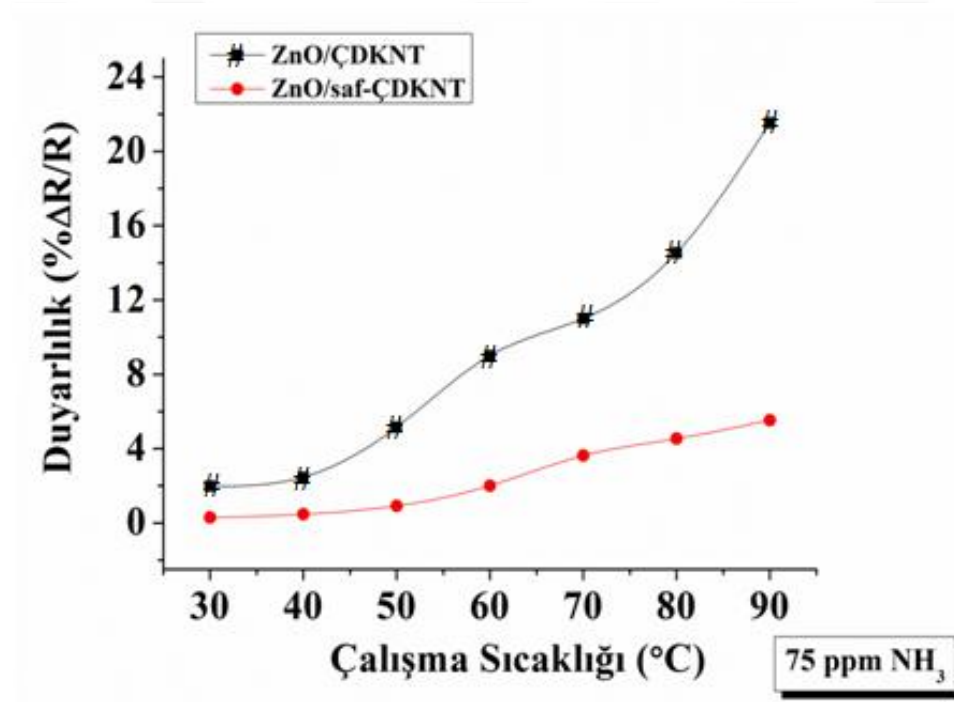


Şekil 4.36. 190 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (Al:ZnO, klor Al kaynağı için)

Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazı aynı hızla yüzeyden uzaklaştırması istenir. Özellikle düşük gaz konsantrasyon çalışmalarında hızlı cevap zamanı büyük önem taşımaktadır. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz algılama uygulamalarının temel parametrelerindedir. Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. Al:ZnO filmleri içerisinde toz-kaynakla üretilen örneklerin gaz sensörü uygulamalarında daha kullanılabilir olduğu aksine klor Al-kaynakla üretilen örneklerin fazla uygun olmadığı görülmüştür (Mitra ve ark., 1998; Özyağlı; 2009; Pati; 2015).

#### 4.7.3. ZnO/ÇDKNT Nanokompozitlerinin NH<sub>3</sub> Gaz Duyarlılıkları

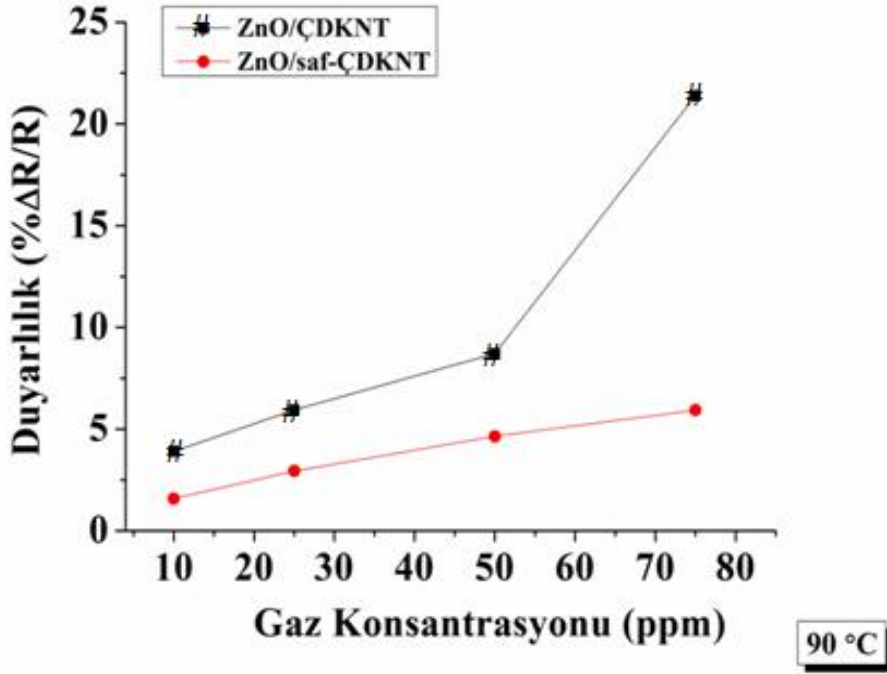
Bu bölümde, ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT ince filmlerinin NH<sub>3</sub> gaz algılama özellikleri incelenmiş ve saflaştırma prosesinin gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisi üzerinde durulmuştur. Üretilen malzemelerin çalışma sıcaklıklarının belirlenebilmesi için oda sıcaklığından 100 °C'ye kadar ölçümler alınmıştır. Şekil 4.37'de görüldüğü gibi 75 ppm NH<sub>3</sub> gazı için ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT örneklerinin optimum çalışma sıcaklığı belirlenmiştir. İncelenen nanokompozitlerin her ikisinin de ince film örneklerinin aksine çalışma sıcaklığı daha düşük bir değer olan 90 °C olarak belirlenmiştir. Çalışma sıcaklığının düşük çıkmasında temel etken karbon gruplarının yapıya dahil olmasıdır (Xiea ve ark., 2012; Ong ve ark., 2002; Ueda ve ark., 2008; Vyas; 2012).



Şekil 4.37. ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT'in 75 ppm NH<sub>3</sub> için duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Dikkat edilmesi gereken nokta, ZnO/ÇDKNT örneklerinde oda sıcaklığında % 1 seviyesinde duyarlılık elde edilmesidir. Sıcaklık arttıkça duyarlılık artmış ve 90 °C gibi oldukça düşük bir çalışma sıcaklığında yaklaşık % 24 oranında duyarlılık elde edilmiştir. Yüksek çalışma sıcaklığı yüksek güç tüketimine neden olduğundan dolayı 90 °C üzerindeki sıcaklıklara çıkılmamış ve çalışma sıcaklığı olarak 90 °C tespit edilmiştir. Ayrıca EDX analiz çalışmalarından da görülmektedir ki saflaştırılma yapıldığı zaman C/Zn:

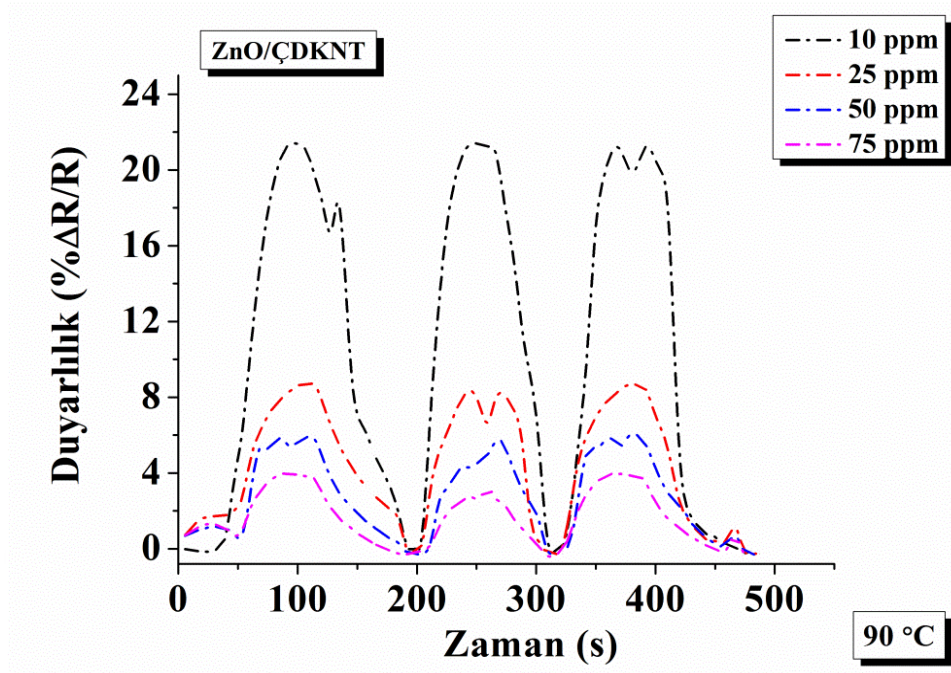
24,7/19,4 iken bu oran 42,9/13,5 olarak verilmektedir. Bu da saflaştırmanın yapıya daha fazla C atomunun girişine olanak tanıdığını göstermektedir. .Bu nedenle yapıdaki yabancı oksijen fonksiyonel grupları azalmakta ve C atomları artmaktadır. Yapı bozuklukları, kusurlar ve safsızlıklar ve yabancı fonksiyonel oksijen grupları iletkenliği önemli ölçüde etkilemekte ve duyarlılıklarda önemli ölçüde değişikliklere neden olmaktadır. Bu nedenle dinamik gaz ölçümleri 90 °C sıcaklıkta yapılmıştır. ÇDKNT'ler yüzey alanını genişleterek NH<sub>3</sub> gaz duyarlılığını arttırıcı etki yapmıştır. Şekil 4.39'da ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin ve Şekil 4.40'da ZnO/saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonuna karşı gösterdiği duyarlılıklar verilmektedir (Dhall ve ark., 2015; Dube ve ark., 2015).



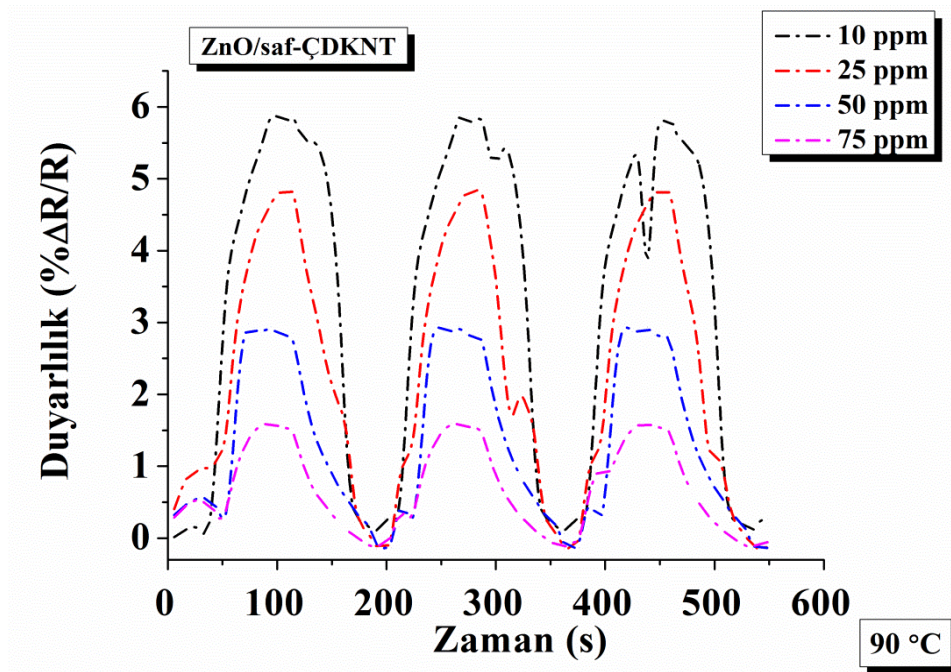
Şekil 4.38. 90 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT için)

Amonyak gazı için gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış gözlenmiştir. 75 ppm gaz konsantrasyonunda maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir. Tekrarlanabilirlik ve kararlılık gaz algılama uygulamalarının temel parametreleridir. Her bir gaz konsantrasyonu için ölçümler 3 kez tekrar edilmiştir. Her bir ölçüm sonrasında numune havaya maruz kaldığında başlangıç değerine dönmüştür. Her bir periyot sonrasında numunenin başlangıç değerine dönmesi, numunenin NH<sub>3</sub> atomlarından hemen temizlenebilmiş olmasına bağlıdır (Bu ve ark., 2013; Ghaedi, 2016).





Şekil 4.39. 90 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (ZnO/ÇDKNT için)



Şekil 4.40. 90 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm ile 75 ppm NH<sub>3</sub> gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (ZnO/saf-ÇDKNT için)

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada ZnO ve Al:ZnO filmleri kimyasal banyolama ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri spin kaplama teknikleri ile üretilmiş ve yapısal, optiksel, yüzeysel ve gaz hassasiyet özellikleri incelenerek farklı deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler; ZnO ince filmler için tavlama, Al:ZnO filmleri için Al-kaynak çözelti çeşidi ve ZnO/ÇDKNT nanokompozitleri için ÇDKNT'lere asit oksidasyonu uygulanması olarak verilebilir.

Bunun yanısıra C ve Al'ün ZnO yapısı içine girişi ile değişen fiziksel ve kimyasal özellikler incelendiği gibi % 10 metal oksit içeren ÇDKNT'lere yüzeyden metal uzaklaştırma işlemi uygulandığında ZnO/ÇDKNT'lerin gösterdikleri değişimler de incelenmiştir.

Örneklerin yapısal özellikleri XRD spektrumu, optiksel özellikleri Uv-Vis spektrumu, yüzeysel morfolojileri SEM görüntüleri ve elemental analizi EDX spektrumundan elde edilen veriler ile incelenmiş ve çıkan sonuçlar literatürle ilişkilendirilerek yorumlanmıştır. Ayrıca, farklı parametreler altındaki örneklerin (ZnO, Al:ZnO ve ZnO/ÇDKNT) farklı gazlara karşı duyarlılıkları tespit edilerek teknolojik alanda kullanılabilirliği incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında iki farklı kimyasal film büyütme tekniği tercih edilmiştir. Bu teknikler, diğer polikristal üretim tekniklerine kıyasla basit, kolay kurulumu olan, vakum süreci gerektirmeyen ve ekonomik olmasıyla öne çıkan kimyasal banyolama ve spin kaplamadır.

Literatüre bakıldığında, ince film eldesi için sıklıkla çift çözelti ile sırasıyla daldırma tekniği çalışmaları göze çarpmaktadır. Fakat bu çalışma ile ilk defa şartlandırma çözeltisi kullanılarak tek ZnO kaynaklı çözeltinin içinde homojen film üretildi. Ayrıca yapılan bu çalışmada, KB tekniği ile ZnO ve Al:ZnO filmlerinin sentezlenmesinde bazik ortam eldesinin ( $\text{pH} > 7$ ) ve kompleks etkenler ile oluşturulan şartlandırma çözeltisinin ( $\text{NH}_3/\text{TEA}/\text{saf su}$ ) film üretiminde son derece önemli olduğu ve cama tutunmayı artırıcı rolleri görülmüştür. Gerek Al:ZnO filmlerinin gerek ise ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin sentezlenmesinde ise ZnO gövde tabaka üzerine uygun kaplamalar yapılarak malzemeler üretilmiştir.



KB tekniği ile üretilen Al:ZnO filmler üzerinde zelti kaynağının oldukça büyük etkisi olmaktadır ve henüz literatürde bu konu ile ilgili çalışmaya rastlanmamıştır. Bu alışma ile ilk defa zelti kaynağının toz, klorür ya da oksit türünde olmasına bağlı olarak filmlerin ne yönde değişiklikler gösterdiği ve NH<sub>3</sub> gazına karşı duyarlılıkları farklı karakterizasyon teknikleri ve gaz ölüm sistemi kullanılarak belirlenmiştir. KB tekniği ile üretim yapıldığında en uygun Al-kaynak zeltisinin tespiti bu çalışmada verilmiştir.

ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin sentezlenmesinde ÇDKNT'leri saflaştırma işleminin sentezlenen yapılar üzerindeki etkisi incelenmiştir. % 10 metal varlığı ve uzaklaştırılmasında ZnO/ÇDKNT'lerin fiziksel, kimyasal ve gaz duyarlılığı özellikleri üzerinde gözlenen değişimler incelenmiştir.

ÇDKNT'lere asit oksidasyonu yoluyla saflaştırma işlemi yapıldığında metal fazlalıklarının ve safsızlıklarının büyük bir çoğunluğunun karbon yüzeylerden uzaklaştığı belirlenmiştir. Saflaştırma sonunda bu çalışmaya en uygun ÇDKNT'ler HCl asit ortamında ve 400 C'de tavlama işlemi uygulanarak elde edilen örneklerdir. Film yüzeyinden metal uzaklaştırmada hidrojen peroksit ortamının ise çok uygun olmadığı EDX elementel spektrumu ve SEM yüzey görüntüleri vasıtası ile tespit edilmiştir. Ayrıca, bu işlem KNT yüzeylerinde fomksiyonel grupların oluşmasına yani açıkta bağların ortaya çıkmasına olanak tanımakta ve gaz duyarlılığı ölümlerinde bu etmenin farkını ortaya koymamızı sağlamaktadır.

Üretilen yapıların kimyasal analizi için EDX elementel spektrumları incelenmiştir. ZnO ince filmlerinin EDX spektrumları incelendiği zaman beklenildiği gibi yüksek oranda O ve Zn içerdikleri gözlendi. Tabana tutunma seviyesi tavlama işlemi ile değiştikçe O ve Zn yüzdesi de bununla orantılı değişmiştir. Al:ZnO filmlerinin EDX spektrumları incelendiğinde Al'n yapıya düşük oranda girdiği (Mott yoğunluk prensibi dikkate alınarak) görülmektedir. Zn/Al elemental dağılımı SEM görüntülerinde de belirlendiği gibi kristalleşme biçimini etkileyen birinci faktördür. Son olarak ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin EDX spektrumları incelendiğinde ise C atomlarının yapıya beklendiği üzere Zn ve Al elementlerine nazaran çok yüksek oranda girdiği gözlenmiştir. Bu durum, KNT'lerin yüzeyindeki fonsiyonel gruplara hegzagonal ZnO yapısının konumlanabileceğini vermektedir.

Sentezlenen yapıların yapısal zellikleri XRD desenlerine bakılarak ve yapısal bazı değişkenleri hesaplanarak incelenmiştir. Filmlerin polikristal olarak kristalleşmeleri ve tane büyüklükleri yapıların gaz hassasiyetini ciddi biçimde etkileyen faktörlerdir. Gerek

ZnO ve Al:ZnO filmlerinin gerek ise ZnO/ÇDKNT nanokompozitlerinin XRD desenleri incelendiğinde hepsinin hekzagonal yapıda ve c-ekseni boyunca (002) tercihli yönelim gösterdiği tespit edilmiştir. (002) tercihli yöneliminin yanısıra (100) ve (101) pikleri de şiddetleri ile göze çarpan diğer iki piktir. ZnO filmleri için, XRD desenlerinin şiddeti ve tane büyüklüklerinin farklılaşması tavlamanının ZnO filmler üzerinde yapısal değişime neden olduğunu göstermektedir. 500 °C'deki filmlerde piklerin şiddeti filmlerin tabana tutunma seviyelerinin azlığı nedeniyle oldukça düşüktür. 550 °C'de tavlamanın ZnO filmlerin kristalleşmesi üzerinde olumlu etkisi olduğu saptanmıştır. Al:ZnO filmlerinin XRD desenleri incelendiği zaman 3 farklı Al-kaynaklı örnekte de alltaş olan camın etkisinin oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Örgü sabitlerinin ZnO örneklerine nispeten bir miktar artış göstermesi  $Al^{+3}$  iyonlarının arayer durumlarını işgal etmesi ile açıklanabilir. ZnO içerisine alüminyumun yapıya girmesi ile baskın üç pikin [(100), (002) ve (101)] Bragg yansıma açılarında ve şiddetlerindeki değişim Al elementinin filmlerin büyüme yönelimini etkilediğini göstermektedir. Ayrıca, en iyi kristalleşme seviyesinin toz Al kaynağı ile elde edilen filmlerde olduğu sonucuna varılmıştır. Son olarak ZnO/ÇDKNT yapılarının XRD desenleri incelendiğinde hekzagonal ZnO'e ait piklere rastlandığı gibi C(002) ve C(101) piklerine de rastlanmıştır. ÇDKNT'lere uygulanan saflaştırma işlemi hem ZnO'e hem de hekzagonal C'a ait piklerin şiddet ve yarı pik genişliklerini arttırmıştır. Tüm örnekler için örgü sabitlerinin ASTM kartlarında verilen değerler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Örneklerin yüzey topografyaları SEM cihazı ile incelenmiştir. Bu görüntüler vasıtası ile ZnO filmlerinin nano-taç yaprak ve nano-çiçek formunda kristalleştiği ve tavlama ile bu oluşumların boyutlarının değiştiği gözlenmiştir. Nano-çiçeklerin boyutları 500 nm-1 µm aralığındadır. Al:ZnO filmlerinin nano-çubuk yada nano-çubuk/nano-çiçek karışımı formunda kristalleştiği gözlenmiştir. Burada belirleyici olan Al/Zn elemental oranıdır ve bu değer artışıyla bağlı olarak nano-çubuk oluşumu belirginleşmektedir. Öte yandan ZnO/ÇDKNT yapılarının yüzey morfolojileri incelendiğinde ZnO nano-kırık çiçek görüntüsünün üzerini ÇDKNT ağının sardığı gözlenmiştir. Bu ağimsı görüntü asit oksidasyonu uygulandığı için ZnO/saf-ÇDKNT örneklerinde daha belirgindir.

Bu karakterizasyon teknikleri ile incelemenin yanısıra optik geçirgenlik spektrumlarına bakılarak yapıların optik davranışı hakkında bilgi edinilmiştir. ZnO filmlerinin optik geçirgenliğini etkileyen en önemli faktör tavlama işlemi ile birlikte değişen film kalınlığına bağlı olarak geçirgenlik değerlerinin birbirinden farklı olmasıdır.

Öte yandan Al:ZnO filmlerine bakıldığında çözelti kaynağına bağlı olarak optik geçirgenlik değerlerinde büyük değişimler gözlenirse de Al elementinin yapıya girmesi ile yasak enerji aralığı Burstein-Moss etkisi ile genişleme göstermiştir. Klor kaynağı kullanılan filmlerin geçirgenlik spektrumunda dalgalanma yarattığı ve filmleri olumsuz etkilediği saptanmıştır.

Üretilen ZnO ve Al:ZnO malzemelerin gaz algılama özellikleri incelenmiştir. ZnO numuneleri 3 farklı sıcaklıkta tavllanmış ve NO<sub>2</sub> gazına karşı gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Ölçüm sonuçlarından görüldüğü üzere, 450 °C'de tavllanmış ZnO ince filmlerin de NO<sub>2</sub> gaz algılamasının daha yüksek olduğu görülmektedir. 450 °C tavlanan ZnO ince film, 500 ve 550 °C'de tavlanan malzemeye göre çok daha yüksek bir gaz hassasiyeti sergilemektedir. Bu sonuç yapısal analizler ve yüzey morfolojileri ile de uyum içerisindedir.

Al:ZnO malzemeleri 3 farklı Al kaynak kullanılarak üretilmiş ve her bir farklı kaynaktan üretilen malzemelerin NH<sub>3</sub> gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Üretilen malzemelerin 190 °C'de çalışma sıcaklığına sahip oldukları belirlenmiştir. Al-toz kaynakla üretilen numunede maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir. Al-oksit kaynak, Al-toz kaynakla kıyaslandığında daha düşük duyarlılıklar sergilemiştir. Farklı konsantrasyonlar için duyarlılıklar net bir şekilde birbirinden ayrılmıştır. Ancak Al-klor kaynakla üretilen numune de, amonyak gazına karşı bir gaz hassasiyeti göstermiş ancak geriye dönüş olmamıştır. Numune 3 farklı pik için alınan ölçümlerin hiçbirinde geriye dönüş sergilememiştir.

ZnO/ÇDKNT örnekleri incelendiğinde saflaştırma işleminin gaz duyarlılığı üzerindeki etkisi açıkça görülmüştür. Saflaştırma prosesi NH<sub>3</sub> gaz duyarlılıkları üzerinde olumsuz etki yapmıştır. Sıcaklık arttıkça duyarlılık artmış ve 90 °C gibi oldukça düşük bir çalışma sıcaklığında ZnO /ÇDKNT örneklerinde yaklaşık % 24 oranında duyarlılık elde edilmiştir. ÇDKNT'ler yüzeyin genişlemesini sağlayarak gaz duyarlılığı için gerekli olan yüksek yüzey/hacim oranı şartını sağlamışlardır.

Genel olarak, metal-oksit-yarıiletken gaz sensörlerinde, temel çalışma prensibi yüzey ile gaz molekülü arasındaki yük alışverişine dayalıdır. Elektronlar iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijenlere transferi sonucunda yüzeye oksijen tutunur ve bu bir yük azalma bölgesi (uzay yük bölgesi) oluşturulmasına sebep olur. Bu azalma bölgesi iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğuna ve oksijen parçacıkların sayısına bağlıdır. Oksijen yarıiletken için bir yüzey tuzağıdır.

İndirgeyici bir gaz, potansiyel engelinde (tanecikler arasında) bir azalma meydana getirirken oksitleyici bir gaz ise potansiyel engelinde (tanecikler arasında) bir artış meydana getirir. O<sup>-</sup> iyonları, gönderilen gaz ile reaksiyona girerek, gazın cinsine göre (indirgeyici veya yükseltgeyici) elektronları iletkenlik bandına salar veya iletkenlik bandından koparır. Böylelikle elektriksel dirençte bir değişim meydana gelir. Amonyak ve hidrojen gazlarının her ikisi de indirgeyici gaz özelliğini taşımaktadırlar. Ancak amonyak algılayıcı yüzey üzerine daha çok elektron salınımı oluşturmakta ve dirençte daha yüksek değişimlere yol açmaktadır. Aynı zamanda amonyak gazı, bağ yapmamış bir çift elektronu olduğundan molekül şekli üçgen piramittir, bu yüzden polar bir moleküldür. Bu nedenle daha yüksek duyarlılıklar elde edilmesini sağlamaktadır.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki gaz molekülleri ile numune yüzeyi arasında yük alışverişine dayalı bir etkileşme vardır. Ortamda gaz yok iken numune yüzeyinde adsorbe edilmiş O<sub>2</sub> molekülleri bir elektron tüketim bölgesi oluştururlar. Numune gaz molekülleri ile etkileştiğinde, O<sub>2</sub> molekülleri de gaz ile etkileşir ve O<sub>2</sub> molekülleri yüzeyden atılmaya başlar. O<sub>2</sub> moleküllerinin yüzeyden ayrılması ile gazın özelliğine göre (indirgeyici veya yükseltgeyici) elektron salınır veya numuneden bir elektron koparılır. Böylelikle iletkenlikte değişim gözlenir. Numunelerin algılama hızları ve geri dönüş mekanizmaları da oldukça çabuk olmuştur. Geri dönüş süreleri göstermektedir ki gazlar ile numune yüzeyi arasındaki ana mekanizma fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda, gaz molekülleri buldukları kabın yüzeylerinde yapısal olarak oluşan boşluklarda, yüzey atomları ile Van der Waals etkileşmesine girerek tutulurlar. Bu olgu geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyonun oluşum enerjisi (1-2 kilo-kalori) oldukça düşüktür. Bu ise atomların Van der Waals etkileşmesi için gerekli enerjidir. Bu tür soğurma, belli tür moleküllere özgü olmayıp, belli bir sıcaklık aralığında her tür molekül ve yüzey için geçerlidir. Yapılan ölçüm sonuçları göstermektedir ki ZnO metal oksit malzemeler amonyak gazına karşı daha yüksek duyarlılık sergilemişlerdir.

## 5.2. Tartışma

Bu çalışmada gaz sensörü uygulamalarında geliştirilmek üzere ZnO, Al:ZnO ve ZnO/ÇDKNT yapıları sentezlenmiştir. Üretim koşulları uygulanan tekniğe ve film türüne bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Farklı parametreler altında sentezlenen yapıların değişen fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek gaz sensörü uygulamaları için optimum yapı eldesi amaçlanmıştır.

Sentez aşamasında tüm örneklerin alttaşı türü mikroskop camıdır. Gaz hassasiyetinin daha etkin şekilde ölçümü için ITO, silikon dilim veya kuartz gibi iletkenliği yüksek alttaşların kullanımının daha uygun olabileceği düşünülmektedir.

Kimyasal banyolama için şartlandırma çözeltisi ilk defa bu tez çalışmasında hazırlanmıştır.  $\text{NH}_3/\text{TEA}/\text{saf su}$  içeren bu solüsyonun daha farklı bağlayıcılar ile (örneğin DEA, MEA gibi) ya da bunların farklı oranlarda kombinasyonları ile daha farklı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

ÇDKNT'leri saflaştırmak için asit oksidasyonu ile uygun asitin HCl olduğuna karar verilmiştir. Farklı asitlerin belli oranlarda karıştırılması ve ya reflüks edilmesi de saflaştırma işleminde daha fazla metal elementinin çok daha yüksek oranda yüzeyden uzaklaştırılmasında uygun sonuçlar verebilir.

Al metalinin katkı malzemesi olarak seçildiği bu çalışmada Fe, Ni ya da Cu gibi metallerin seçilmeme nedeni ÇDKNT'lerin bahsi geçen metalleri belli bir oranda yüzeyde barındırmaları ve yapılacak incelemelerde hata yüzdesini artırma ihtimali taşımalarıydı. Daha farklı metaller yada metal gruplarıyla yapılan çalışmalarda bu durumun gözönünde tutulması önem taşımaktadır.

Daha fazla istenilen fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıyan filmler elde etmek için kimyasal yöntemler içinde ucuz, basit kurulum ve az güç harcama gibi özellikler taşıyan kimyasal banyolama ve spin kaplama tekniklerinin üretim parametrelerinin optimize edilmesinin uygun olacağı görüşündeyiz.

Bu çalışmada nanokompozit türünde ZnO/ÇDKNT ve ZnO/saf-ÇDKNT yapıları incelenmiştir. İlerleyen dönemde Al:ZnO/ÇDKNT ve Al:ZnO/saf-ÇDKNT nanokompozitlerinin de üretim parametrelerinin düzenlenmesi, sentezlenmesi ve karakterizasyonu ile bu çalışmanın genişletilmesi düşünülmektedir.

İdeal bir sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite, tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır. Ancak bütün bu özellikler sensörlerin kullanım alanlarına ve uygulama alanlarına bağlı olarak da bütün bu özelliklerin olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyesinde bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, gaz konsantrasyonlarının değişimine göre daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla

ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, dedeksiyon limitinin düşük olması istenecektir. Sağlık uygulamalarında kullanılan sensörlerin hastalık tayinlerinde kullanılmalarından dolayı duyarlılıklarının yüksek ve dedeksiyon limitlerinin de çok düşük olması gerekmektedir (Karaduman 2015; Blood ve ark, 2012).

Son olarak, seçilen  $\text{NO}_2$  ve  $\text{NH}_3$  gaz türleri çevre ve sağlık açısından risk oluşturmaktadır. Bu gazların metal oksit türünde malzemelerin algılayıcı yüzey olarak kullanıldığı gaz sensörü çalışmalarında eşik değerlerinin altında tespiti büyük önem teşkil etmektedir. Maden ocaklarında  $\text{NO}_2$  gazının boğulmaya neden olabilecek zararlarını engellemek için kullanılacak gaz sensörlerinde ve fabrikalardan atmosfere salınan  $\text{NH}_3$  gazının çevreye verebileceği zararlar için kullanılacak gaz sensörü uygulamalarında bu tez çalışmasında üretilen yapıların yer bulabileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Akbari E., Buntat Z., Ahmad M.F., Enzevae A., Yousof R., Iqbal S.M.Z., Tag-hi M., Sidik M.A.B., Karimi H., 2014. Analytical Calculation of Sensing Parameters on Carbon Nanotube Based Gas Sensors, *Sensors* 14: 5502-5515.
- Ahsanulhaq Q., Kim S.H., Kim J.H., Hahn Y.B., 2008. Structural Properties and Growth Mechanism of Flower-like ZnO Structures Obtained by Simple Solution Method. *Materials Research Bulletin*, 43: 3483–3489.
- Avile's F., Cauich-Rodri'guez J.V., Moo-Tah L., May-Pat A., Vargas-Coronado R., 2009. Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization. *Carbon*, 47: 2970- 2975.
- Avile's F., Cauich-Rodri'guez J.V., Moo-Tah L., May-Pat A., Vargas-Coronado R., 2011. Oxidation and Silanization of MWCNTs for MWCNT/vinyl Ester Composites. *Express Polymer Letters*, 5 (9): 766–776.
- Balaguera-Gelves M., Perales-Pérez O.J., Singh S.P., Jiménez J.A., Aparicio-Bolaños J.A. ve Hernández-Rivera S.P., 2013. Improved Low-Temperature Aqueous Synthesis of ZnO Nanorods and Their Use in SERS Detection of 4-ABT and RDX. *Materials Sciences and Applications*, 4: 29-38.
- Barsan N., Koziej D., Weimar U., 2007. Metal Oxide-based Gas Sensor Research: How to?. *Sensors and Actuators B*, 121: 18–35.
- Bassey E.E., 2014. Development and Characterization of Metal Oxide Gas Sensors. PhD Dissertation (Doktora Tezi). Auckland University, New Zealand.
- Benelmadjata H., Boudineb B. Keffous A., Gabouze N., 2013. Photoresponse and H<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of Highly Oriented Al and Al/Sb Doped ZnO Thin Films. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23: 519-523.
- Benramdane, S., Benhaoua, B., 2012. Influence of Substrate Temperature and Cobalt Concentration on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Technique. *Superlattices and Microstructures*, 52: 807-815.

- Blood, P., Orton, J., 1992. The Electrical Characterization of Semiconductor: Majority Carriers and Electron States, N.H. March, Ed. Academic Press, London.
- Bilgin V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye.
- Bu I.Y.Y, Cole M.T., 2014. A Highly Conductive and Transparent Solution Processed AZO/MWCNT Nanocomposite. *Ceramics International*, 40: 1099-1104.
- Büyükköroğlu A.Y., 2010. Sol-Jel Spin Kaplama Metodu ile Elde Edilen SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Türkiye.
- Camargo P.H.C., Satyanarayana K.S., Wypych F., 2009. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, 12(1): 1-39.
- Choopun S., Hongsith N., Wongrat E., 2012. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. *Intech*, 22 p.
- Çakır M.C., 2014. Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Çapan R., Aydın A., Gökden S., Okur S., 2003. Çevre Kirliliği Ölçüm ve Kontrolünde Kullanılacak Gaz Ölçüm Cihazlarının LB Film Tekniğiyle Üretilmesi. TÜBİTAK Proje No: TBAG- 1940 (100T047), Ankara.
- Çelik Y., 2005. Kimyasal Yöntemle Büyütülen Çinko Oksit İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Türkiye.
- Demirel N., 2013. CO, CO<sub>2</sub> Gazlarının Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ p-Si Yapısının Elektriksel Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Türkiye.
- Demiri S., 2007. Chemical Deposition and Characterization of Inorganic Electrochromic Thin Films. PhD Dissertation (Doktora Tezi). Scopje Kiril Metodi University, Macedonia.
- Dhall S., Jaggi N., 2015. Highly Dispersed Platinum Sputtered Multiwall Carbon Nanotubes Based Hydrogen Gas Sensor at Room Temperature. *Sensors and Actuators A*, 224: 50–56.



- Dimitrov I.G. , Dikovska A., Atanasov P.A., Stoyanchov T.R. ve Vasilev T., 2008. Al Doped ZnO Thin Films for Gas Sensor Application. *Journal of Physics: Conference Series* 113: 012044.
- Djurišić A.B., Ng A.M.C ve Chen X.Y., 2010. ZnO Nanostructures for Optoelectronics: Material Properties and Device Applications. *Progress in Quantum Electronics*, 34: 191–259.
- Dube I, Jimenez D., Fedorov G., Boyd A., Gayduchenko I., Paranjape M., Barbara P., 2015. Understanding the Electrical Response and Sensing Mechanism of Carbon-nanotube-based Gas Sensors. *Carbon* 87: 330-33
- Feng Y., Zhang H., Hou Y., McNicholas T.P., Yuan D., Yang S., Ding L., Feng W., Liu J., 2008. Room Temperature Purification of Few-Walled Carbon Nanotubes with High Yield. *ACS Nano*, 2 (8): 1634-1638.
- Filipovic L. ve Selberherr S., 2015. Performance and Stress Analysis of Metal Oxide Films for CMOS-Integrated Gas Sensors. *Sensors* 7206-7227.
- Frey H., 2015. *Handbook of Thin Film Technology*, Berlin, Germany. 5-12.
- Friedman E.G., 2009. *Microelectronics Journal*. New York, USA. 28-76.
- Geçiyılmaz O., 2013. ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye.
- Ghaedi H., Afkhami A., Madrakian T., Soltani-Felehgari F., 2016. Construction of Novel Sensitive Electrochemical Sensor for Electro-oxidation and Determination of Citalopram Based on Zinc Oxide Nanoparticles and Multi-walled Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering C*, 59: 847–854.
- Ghosh T., Dutta M., Mridha S., Basak D., 2009. Effect of Cu Doping in the Structural, Electrical, Optical, and Optoelectronic Properties of Sol-Gel ZnO Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (4): 285-289.
- Gründler, 2007. *Chemical Sensor An Introduction for Scientists and Engineers*. Springer Science & Business Media, Berlin. 274 p.
- Gogurla N., Sinha A.K., Santra S., Manna S., Ray K., 2014. Multifunctional Au-ZnO Plasmonic Nanostructures for Enhanced UV Photodetector and Room Temperature NO

- Sensing Devices. Scientific Reports, 4 (6483): 1-9.
- Han M., Jung D., Lee G.S., 2014. Palladium-nanoparticle-coated Carbon Nanotube Gas Sensor. Chemical Physics Letters, 610–611: 261–266.
- Hasan K., 2012. Graphene and ZnO Nanostructures for Nano-Optoelectronic & Biosensing Applications. PhD Dissertation(Doktora Tezi). Linköping University, Sweden.
- Hassan H.S., Kashyout A.B., Morsi I., Nasser A.A.A., Ali İ., 2014. Synthesis, Characterization and Fabrication of Gas Sensor Devices Using ZnO and ZnO:In nanomaterials. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 3: 216-221.
- Jeong S.H., Park B.N., Lee, S.-B., Boo J.-H., 2007. Metal-doped ZnO thin films: Synthesis and characterizations. Surface & Coatings Technology, 201: 5318–5322.
- Juday R., Silva E.M., Huang J.Y., Caldas P.G., Prioli R., Ponce F.A., 2013. Strain-related optical properties of ZnO crystals due to nanoindentation on various surface orientations. Journal of Applied Physics, 113 (18).
- Jung D., Han M., Lee G.S., 2014. Gas Sensor Using a Multi-walled Carbon Nanotube Sheet to Detect Hydrogen Molecules. Sensors and Actuators A, 211: 51–54.
- Jung D., Han M., Lee G.S., 2014. Room-temperature Gas Sensor Using Carbon Nanotube with Cobalt Oxides. Sensors and Actuators B, 204: 596–601.
- Karaduman I., Barin Ö., Yıldız D.E. ve Acar S., 2015. The Effect of Ultraviolet Irradiation on the Ultra-thin HfO<sub>2</sub> based CO gas sensor. Journal of Applied Physics 118 (17)
- Kasapoğlu A.E., 2014. Sol-Jel Spin Kaplama Metodu ile Büyütülen ZnO ve ZnO:Fe İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Türkiye.
- Kavgacı M., 2007. Kimyasal Banyo Yöntemiyle Üretilen XSe (X=Zn,Cu,Mn) İnce Filmlerinde XRF Ölçümleri. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Türkiye.
- Kim W., Baek M., Yong K., 2016. Fabrication of ZnO/CdS, ZnO/CdO Core/shell Nanorod Arrays and Investigation of Their Ethanol Gas Sensing Properties. Sensors and Actuators B, 223: 599–605.

- Kittel, C., 1996, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Khallaf H., Chai G., Lupan O., Heinrich H., Park S., Schulte S., Chow L., 2009. Investigation of Chemical Bath Deposition of ZnO Thin Films Using Six Different Complexing Agents. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42: 135304 -135312.
- Koao L.F., 2013. Material Properties of Semiconducting Nanostructures Synthesized Using the Chemical Bath Deposition Method. PhD Dissertation (Doktora Tezi). University of the Free State, Republic of South Africa.
- Korotçenkov G., 2007, Metal Oxides for Solid-state Gas Sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering B*, 139: 1–23.
- Korotçenkov G., 2005, Gas Response Control Through Structural and Chemical Modification of Metal Oxide Films: State of the Art and Approaches. *Sensors and Actuators B*, 107: 209–232.
- Kose H., Karaal Ş., Aydın A.O., Akbulut H., 2015. A Facile Synthesis of Zinc oxide/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Lithium Ion Battery Anodes by Sol-gel Method. *Journal of Power Sources*, 295: 235-245.
- Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A., 2015. Zinc Oxide Nanostructures for NO<sub>2</sub> Gas–Sensor Applications: A Review. *Nano-Micro Lett.*, 7(2): 97–120.
- Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E., Meunier V., 2011. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49: 2581-2602.
- Levy D., Zayat M., 2015. Sol–Gel Deposition of Ultrathin High- $\kappa$  Dielectric Films. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Maciejewska B.M., Jasiurkowska-Delaporte M., Vasylenko A.I., Koziół K.K., Jurgaab S., 2014. Experimental and Theoretical Studies on the Mechanism for Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. *RSC Adv.*, 4: 28826-28831
- Mantena K., 2009. Electrical and Mechanical Properties of MWCNT Filled Conductive Adhesives on Lead Free Surface Finished PCB's. Master's Dissertation (Yüksek Lisans Tezi). Kentucky University, USA.
- Mitra P., Chatterjee A.P. ve Maiti H.S., 1998. ZnO Thin Film Sensor. *Materials Letters*, 35: 33-38

- Mitra P., Chatterjee A.P. ve Maiti H.S., 1998. Chemical Deposition of ZnO Films for Gas Sensors. *Journal of Materials Science*, 9: 441-445.
- Mittal M., Kumar A., 2014. Carbon Nanotube (CNT) Gas Sensors for Emissions from Fossil Fuel Burning. *Sensors and Actuators B*, 203: 349–362.
- Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B., 2012. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185: 1– 22.
- Morkoç H. ve Özgür Ü., 2009. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Norton D.P., Heo Y.W., Ivill M.P., Ip K., Pearton S.J., Chisholm M.F., Steiner T., 2004. ZnO: growth, doping and processing. *Materials Today (review)*: 34-40.
- Ong K., Zheng K., Grimes C.A., 2002. A Wireless, Passive Carbon Nanotube-Based Gas Sensor. *IEEE Sensors Journal*, 2: 82-88.
- Ortega-Lo'pez M., Avila-García A., Albor-Aguilera M.L., Resendiz V.M.S., 2003. Improved Efficiency of the Chemical Bath Deposition Method During Growth of ZnO Thin Films. *Materials Research Bulletin*, 38: 1241–1248.
- Ouachtari F., Rmili A., Elidrissi S.E.B., Bouaoud A., Erguigh., Elies P., 2011. Influence of Bath Temperature, Deposition Time and [S]/[Cd] Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition. *Journal of Modern Physics*, 2: 1073-1082.
- Öncel Y., 2014. Kimyasal Banyo Yöntemiyle Elde Edilen  $Cd_{1-x}Co_xS$  İnce Filmlerinin Bazı Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Türkiye.
- Öztürk S., 2009. Gaz Sensörü Uygulamaları İçin ZnO ve Katkılı ZnO Nanotellerin Üretilmesi. Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Türkiye.
- Özyağlı G., 2009. Gaz Sensörü Uygulamaları İçin Spin Kaplama Tekniğiyle Üretilmiş  $SnO_2$  Esaslı Filmlerin Mekanik ve Yarı İletkenlik Özelliklerinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Türkiye.
- Pati S., Banerji P., Majumder S.B., 2014. n- to p-type Carrier Reversal in Nanocrystalline Indium Doped ZnO Thin Film Gas Sensors. *International Journal of Hydrogen*

- Energy, 39: 15134-15141.
- Pati S., Banerji P., Majumder S.B., 2015. Properties of Indium Doped Nanocrystalline ZnO Thin Films and Their Enhanced Gas Sensing Performance. Royal Society of Chemistry, 75 (5): 61230-61238.
- Rahman M., 2011. Nanomaterials. ISBN 978-953-307-913-4. Intech Press, Shanghai, China. 346 p.
- Sahu N., Parija P. ve Panigrahi S., 2009. Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process: A review. Indian J. Phys., 83 (4): 493-502.
- Sakaoğlu T., 2014. Kimyasal Banyo Tekniği Kullanılarak Cam ve ITO Altlık Üzerine CdO Nanoyapıların Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi, Türkiye.
- Sarıca E., 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Vanadyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Saw K.G., Aznan N.M., Yam F.K., Ng S.S. ve Pung S.Y., 2015. New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films. PLOS ONE. 0141180: 1-17.
- Selvaraj K., Kumar S. ve Lakshmanan R., 2014. Analytical Expression for Concentration and Sensitivity of a Thin Film Semiconductor Gas Sensor. Ain Shams Engineering Journal, 5: 885–893.
- Shelimov K.B., Esenaliev R.O., Rinzler A.G., Huffman C.B., Smalley R.E., 1998. Purification of Single-wall Carbon Nanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration. Chemical Physics Letters, 282: 429–434.
- Shanmuganathan G., Banu I.B.S., 2014. Influence of Co-doping on the Optical Properties of ZnO Thin Films Synthesized on Glass Substrate by Chemical Bath Deposition Method. Advances in Condensed Matter Physics, 2014 (1): 9 p
- Sonker R.K, Sabhajeet S.R., Singh S., Yadav B.C., 2015. Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO<sub>2</sub> gas sensor. Materials Letters, 1: 152-189.
- Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5): 389-401.

Sumio I., 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354: 56–58.

Sümer F., 2011. QCM (Quartz Crystal Microbalance) Tekniği ile Farklı Kaliksaren Molekülleri ile Modifiye Olmuş Karbon Nanotüp (CNT) Yapılarının Karbon Monoksit (CO) Gaz Sensörü Olarak Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Türkiye.

Şen F., Palancıoğlu H. ve Aldaş K., 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. *Electronic Journal of Machine Technologies*, 7(1): 111-118.

Şennik E., 2009. Yüksek Yönelimli Pirolitik Grafit (HOPG) Kullanılarak Paladyum Nanotel Dizilerinin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Türkiye.

Tyagi P., Sharma A., Tomar M., Gupta V., 2016. Metal Oxide Catalyst Assisted SnO<sub>2</sub> Thin Film Based SO<sub>2</sub> Gas Sensor. *Sensors and Actuators B*, 224: 282–289.

Ueda T., Bhuiyan M.M.H., Norimatsu H., Katsuki A., Ikegami T., Mitsugi F., 2008. Development of carbon nanotube-based gas sensors for NO<sub>x</sub> gas detection working at low temperature. *Physica E*, 40: 2272–2277.

Urfa Y., 2014. Ferromanyetik Yan iletken CdCr<sub>2</sub>Sn ince Filmlerinin Kimyasal Banyo Çökertme (CBD) Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Türkiye.

Vyas R., Sharma S., Gupta P, Prasad A.K., Tyagi A.K., Sachdev K., ve Sharma S.K., 2012. CNT-ZnO Nanocomposite Thin Films: O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> Sensing. *Advanced Materials Research*, 585: 235-239.

Wang F., Chou C., Kang T., Huang C., 2013. Structural, Electrical, and Optical Properties of Carbon nanotube-incorporated Al Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Sol-gel Method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 14: 149-152.

Wang H., Donga S., Chang Y., Zhoua X., Hua X., 2012. Microstructures and Photocatalytic Properties of Porous ZnO Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method. *Applied Surface Science*, 258: 4288–4293.

Wang Y., Cui X., Zhang Y., Gao X., Sun Y., 2013. Preparation of flower-like ZnO Films

- by Chemical Bath Deposition: Photovoltaic Performance and Equivalent Circuit of Dye-sensitized Solar Cells. *J. Mater. Sci. Technol.*, 29 : 123-127.
- Wang L., Kang Y., Liu X., Zhang S., Huang W., Wang S., 2012. ZnO Nanorod Gas Sensor for Ethanol Detection. *Sensors and Actuators B*, 162: 237– 243.
- Wang Y., Li X., Wang N., Quan X., Chen Y., 2008. Controllable Synthesis of ZnO Nanoflowers and Their Morphology-dependent Photocatalytic Activities. *Separation and Purification Technology*, 62: 727–732.
- West A.R., 2003. *Solid State Chemistry*. John Willey & Sons, Singapore.
- Xie F., Centeno A., Zou B., Ryan M.P., Riley D.J., Alford N.M., 2013. Tunable Synthesis of Ordered Zinc Oxide Nanoflower-like Arrays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395: 85–90.
- Xie H., Sheng C., Chen X., Wang X., Li Z., Zhou J., 2012. Multi-wall Carbon Nanotube Gas Sensors Modified with Amino-group to Detect Low Concentration of Formaldehyde. *Sensors and Actuators B*, 168: 34– 38.
- Xu L., Li X., 2010. Influence of Fe-doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Method. *Journal of Crystal Growth*, 312 (6): 851–855.
- Yahya N., Akthar M.N., Masuri A.F., Kashif M., 2011. Synthesis and Characterization of ZnO-CNTs filled PVA Composite as EM Detector. *Journal of Applied Sciences*, 11(8): 303-1308.
- Yapan T., 2014. Fotovoltaik Güneş Gözesi Uygulamaları İçin  $Cd_{1-x}Zn_xS$  İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Yılmaz S., 2014. Study of Influence of Annealing Time on Some Physical Properties of ZnO:Cu Nanorods Grown by a Simple Chemical Bath Deposition Method. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 27: 1083–1089.
- Zhang M., Li J., 2009. Carbon Nanotubes in Different Shapes. *Materials Today*, 12(6): 12-18.
- Zheng Z.Q., Yao J. D., Wang B., Yang G.W., 2015. Light-controlling, Flexible and

Transparent Ethanol Gas Sensor Based on ZnO Nanoparticles for Wearable Devices.  
Scientific Reports, 5 (11070): 1-8.

Zhuge, L.J., Wu, X.M., Wu, Z.F., Yang, X.M., Chen, X.M., Chen, Q., 2010, Materials  
Chemistry and Physics, 120: 480–483.





## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma ÖZÜTOK

Doğum Yeri :Mersin

Doğum Tarihi : 20.05.1982

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Selçuk Üniversitesi Fizik Öğretmenliği/ 2005

Yüksek Lisans Öğrenimi : Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü/ 2009

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler –Ulusal: Özütok F. ve Demiri S., 2015. NanoTR-11 (ODTÜ- ANKARA), poster sunumu

b) Katıldığı Projeler: ÇOMÜ BAP Proje No: FDK-2015-470 (araştırmacı)

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : ÇOMÜ Fizik Bölümü Arş.Gör. (2009-bugün)

### İLETİŞİM

E-posta Adresi : fatmaozutok@comu.edu.tr