



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

NANOYAPILI Pt VE Pt ALAŞIMLARININ SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU

SENEM SANDUVAÇ

Aralık 2018



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

NANOYAPILI Pt VE Pt ALAŞIMLARININ SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU

Senem SANDUVAÇ

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

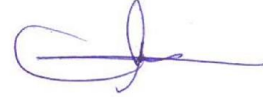
Aralık 2018

Senem SANDUVAÇ tarafından Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Nanoyapılı Pt ve Pt Alaşımlarının Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Danışman) / Kayseri Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Metin AK / Pamukkale Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Ersen TURAÇ / Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Recep ZAN / Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Serdar ÖNSES / Erciyes Üniversitesi



**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ..../..../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..../..../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR V.**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Senem SANDUVAÇ

## ÖZET

### NANOYAPILI Pt VE Pt ALAŞIMLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SANDUVAÇ, Senem

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Aralık 2018, 103 sayfa

Bu tez iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda; gözenekleri kendiliğinden hegzagonal bir düzende yerleşmiş kusursuz anodik alüminyum oksit (AAO) nanokalıplar üretebilmek için iki aşamalı anodizasyon işlemi yapılmıştır. Anodizasyon sırasında, AAO nanokalıplardaki gözenek çaplarının 20-300 nm arasında değiştirilebilmesi için elektrolit olarak sülfürik asit, oksalik asit ve fosforik asit sulu çözeltileri farklı konsantrasyon, pH ve voltaj değerlerinde kullanılmıştır. Gözeneklerin derinliği ise anodizasyon süresi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Üretilen nano kalıpların SEM ile yüzey analizleri yapılmıştır.

İkinci kısımda ise; nanoyapılı Pt ve Pt ince film alaşımları (Pt-Cu, Pt-Ni) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen nanoyapılı Pt ve Pt alaşımların elektriksel ve yapısal karakterizasyonu XRD, EDX, SEM yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca üretilen nanoyapılı Pt ve Pt ince film alaşımlarının üzeri metal kontak kaplanarak sensör aygıtları haline getirilip hidrojene karşı sensör testleri oda sıcaklığı ile 200 °C arasında test edilmiştir.

*Anahtar sözcükler:* Anodizasyon, fiziksel buhar biriktirme, yüzey analizi, platin, alaşım, sensör

## SUMMARY

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED Pt AND Pt ALLOY

SANDUVAÇ, Senem

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

December 2018, 103 pages

This thesis consists of two parts. In the first part; two-stage anodization was performed to produce perfect anodic aluminum oxide (AAO) template with pores self-hexagonal. During the anodization, aqueous solutions of sulfuric acid, oxalic acid and phosphoric acid as electrolytes were used at various concentrations, pH and voltage values for the pore diameters of AAO template to be changed between 20-300 nm. The depth of the pores was checked by changing the anodization time. Surface analyzes of the fabricated nano mold were performed by SEM.

In the second part; nanostructured Pt and Pt thin film alloys (Pt-Cu, Pt-Ni) were produced by physical vapor deposition method. Electrical and structural characterization XRD, EDX, SEM of nanostructured Pt and Pt thin film alloys were performed. In addition, the metal contacts of the produced nanostructured Pt and Pt thin film have been coated with metal contacts and made into sensor devices. Hydrogen sensor tests were tested at 200 ° C at room temperature.

*Keywords:* Anodization, physical vapor deposition, surface analysis, platinum, alloy, sensor

## ÖN SÖZ

Nano yapılı malzemeler nanometre ölçeğinde ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) boyutlardadır. Bu malzemeler nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılırlar. Boyutlarından dolayı nanomalzemelerin elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik özellikleri, aynı bileşimdeki hacimsel malzemelere göre daha üstündür. Bu nedenle bu alanda sürdürülen çalışmalarda son yıllarda büyük bir artış olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında da, günümüz teknolojik gelişmeleri yakından ilgilendiren nanoteknolojiye ait yenilikler getirmek ve bu sayede ülkemiz bilimine katkı sağlayacak kullanım alanları olan nanoyapıların elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Doktora eğitimim boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan, fikirleri ile çalışmalarına yön veren danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na ve değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a ve Doç. Dr. Recep ZAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmam süresince de sürekli benim yanımda olan ve destekleriyle bana güç veren AİLEME, sevgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen eşim Zafer SANDUVAÇ'a, neşesiyle varlığıyla hayatıma renk katan canım kızım Asya SANDUVAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY.....	v
ÖN SÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xv
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Önceki Çalışmalar .....	5
1.3 Çalışmanın Amacı .....	17
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	18
2.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji .....	19
2.1.1 Nanoteknolojinin kapsamı .....	20
2.2 Nanoyapılar.....	20
2.2.1 Karbon nanotüpler .....	21
2.2.2 Nanoteller .....	21
2.2.3 Nanokemerler (nanobelt) ve nanoşeritler (nanoribbon) .....	22
2.3 Nanomalzemeleri Sentezleme Yöntemleri .....	22
2.3.1 Kimyasal buhar ile kaplama yöntemi .....	22
2.3.2 Fiziksel buhar ile kaplama yöntemi .....	23
2.3.3 Buhar-katı yöntemi .....	23
2.3.4 Buhar – sıvı – katı yöntemi .....	23
2.3.5 Moleküler ışın epitaksi .....	23
2.3.6 Sol-Jel yöntemi .....	24
2.3.7 Elektroforetik sol-jel yöntemi .....	24
2.3.8 Elektrokimyasal yöntem .....	25
2.3.9 Anodik alüminyum oksit kalıp .....	25
2.3.9.1 Kendinden düzenli altıgen yapılı anodik alüminyum oksit nanokalıp tarihçesi .....	25

2.3.9.3 Anodik alüminyum oksit film .....	27
2.3.9.4 AAO nanokalıbın oluşum mekanizması .....	28
2.3.9.5 Sülfürik asit anodizasyonu .....	30
2.3.9.6 Oksalik asit anodizasyonu .....	31
2.3.9.7 Fosforik asit anodizasyonu .....	31
2.3.10 Kalıba gerek duyulmayan nanomalzeme sentez yöntemleri .....	32
2.3.10.1 Aktif yüzey yardımcı büyütme yöntemi .....	32
2.3.10.2 Hidrotermal yöntem .....	32
2.3.10.3 Sprey piroliz ve ultrasonik spre piroliz yöntemleri .....	33
2.4 Gaz Sensörleri .....	34
2.4.1 Gaz sensör tipleri .....	35
2.4.1.1 İletkenlik esaslı gaz sensörleri .....	36
2.4.1.1.1 İletkenlik esaslı gaz sensörleri .....	36
2.4.1.1.2 Kimyasal alan etkili transistör .....	36
2.4.1.1.3 Potansiyometrik gaz sensörleri .....	37
2.4.1.2 Akustik gaz sensörleri .....	37
2.4.1.3 Optik gaz sensörleri .....	37
2.4.2 Gaz sensör parametreleri .....	37
2.4.2.1 Duyarlılık .....	38
2.4.2.2 Seçicilik .....	38
2.4.2.3 Dayanıklılık .....	38
2.4.2.4 Cevap ve geri dönüş süresi .....	38
BÖLÜM III MATERYAL ve METOT .....	38
3.1 Materyal.....	40
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler .....	40
3.1.1.1 Alüminyum .....	40
3.1.1.2 Platin .....	41
3.1.1.3 Bakır .....	41
3.1.1.4 Nikel .....	42
3.1.2 Kullanılan cihazlar .....	42
3.1.2.1 Fiziksel buhar biriktirme .....	42
3.1.2.1.1 Magnetron sputter tekniği ile yüzeyin kaplanması .....	42
3.1.2.1.2 Co-Sputter tekniği ile yüzeyin kaplanması .....	43
3.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu .....	43

3.1.2.3 Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi .....	44
3.1.2.4 X-ışını kırınımı difraksiyonu .....	45
3.1.2.5 Filmlerin elektriksel özdirençlerini ölçme .....	47
3.1.2.5.1 Dört nokta prob metodu .....	48
3.1.2.6 Etüv .....	49
3.1.2.7 Isıtıcı manyetik karıştırıcı .....	49
3.1.2.8 Ultrasonik banyo .....	49
3.1.2.9 Sirkülasyonlu (Termostatlı) su banyosu .....	50
3.1.2.10 Güç Kaynağı .....	50
3.1.2.11 Multimetre .....	50
3.1.2.12 Hassas terazi .....	50
3.2 Metod.....	50
3.2.1 Anodik alüminyum oksit nanokalıpların hazırlanması .....	50
3.2.1.1 Alüminyumun tavlama .....	51
3.2.1.2 Alüminyumun elektrokimyasal parlatılması .....	51
3.2.1.3 Alüminyumun anodik oksidasyonu .....	51
3.2.1.3.1 Oksalik asit çözeltisinde yapılan deneyler .....	52
3.2.1.3.2 Sülfürik asit çözeltisinde yapılan deneyler .....	54
3.2.1.3.3 Fosforik asit çözeltisinde yapılan deneyler .....	56
3.2.2 Nanoyapılı Pt ve Pt alaşım ince filmlerinin üretilmesi .....	57
3.2.2.1 Nanoyapılı Pt filmlerin hazırlanması .....	57
3.2.2.2 Nanoyapılı Pt alaşım ince filmlerin hazırlanması .....	58
3.2.2.2.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmler .....	59
3.2.2.2.2 Nanoyapılı Pt-Ni alaşım ince filmler .....	59
3.2.3 Nanoyapılı Pt, Pt-Cu ve Pt-Ni ince filmlerin yapısal karakterizasyonu .....	59
3.2.3.1 Nanoyapılı Pt ve Pt alaşımların gaz sensör testleri .....	60
BÖLÜM IV BULGULAR ve TARTIŞMA .....	59
4.1 AAO Nanokalıpların Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi .....	62
4.2 Nanokalıp Hazırlanışında Akım Yoğunluğunun Zamana Bağlılığı .....	65
4.3 Nanoyapılı Pt ve Pt Alaşım İnce Filmlerinin Karakterizasyonu ve Gaz Ölçümleri .....	67
4.3.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmler .....	67
4.3.1.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin karakterizasyonu .....	67
4.3.1.1.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin EDX analizleri ...	67
4.3.1.1.2 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin SEM analizleri ...	69

4.3.1.1.3 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin XRD analizleri ...	70
4.3.1.2. Nanoyapılı Pt ve Pt-Cu ince filmlerinin gaz ölçümleri .....	70
4.3.2 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmler .....	77
4.3.2.1 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin karakterizasyonu .....	77
4.3.2.1.1 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin EDX analizleri ..	77
4.3.2.1.2 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin SEM analizleri ..	79
4.3.2.1.3 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin XRD analizleri ..	80
4.3.2.2 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni ince filmlerinin gaz ölçümleri .....	80
BÖLÜM V TARTIşMA VE SONUÇ .....	82
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİş.....	103



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Gaz türleri ve olması gereken konsantrasyonları .....	34
Çizelge 3.1. $H_2C_2O_4$ çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için başlangıç koşulları.....	53
Çizelge 3.2. $H_2C_2O_4$ çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları .....	54
Çizelge 3.3. $H_2SO_4$ çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları.....	55
Çizelge 3.4. $H_3PO_4$ çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları (1) .....	56
Çizelge 3.5. $H_3PO_4$ çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları (2) .....	57
Çizelge 4.1. 30 nm Pt-Cu alaşımlarının beklenen oranları ve EDX spektrumundan elde edilen oranlar .....	69
Çizelge 4.2. 30 nm Pt-Ni alaşımlarının beklenen oranları ve EDX spektrumundan elde edilen oranlar .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Bariyer tipli ve gözenek tipli alüminanın şematik gösterimi .....	27
Şekil 2.2.	AAO nanogözenek oluşum mekanizması .....	29
Şekil 3.1.	Magnetron sputter şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.2.	Enerji ayırmalı spektrometrenin (EDX) şematik düzeni (Beşergil,2013) ...	45
Şekil 3.3.	Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları .....	46
Şekil 3.4.	Dört nokta prob ölçme sisteminin esası .....	48
Şekil 3.5.	Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi .....	52
Şekil 3.6.	Magnetron sputtering kaplama sisteminin genel bir fotoğrafı (a) ve sputter hedeflerinin, numune tutucu ve buharlaştırma potalarının görüldüğü vakum odasının fotoğrafı (b) .....	58
Şekil 3.7.	Rezistif gaz test sisteminin şematik gösterimi .....	60
Şekil 3.8.	Dört uç yönteminin şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.1.	AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, O1 (a), O2 (b), O3 (c), O4 (d).....	62
Şekil 4.2.	AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, 30 V sabit gerilimde 2. anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 20 dk (O7) (a), 40 V sabit gerilimde 2. anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 20 dk (O5) (b), 60 V sabit gerilimde 2. anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 20 dk (O8) (c). .....	63
Şekil 4.3.	AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, 40 V sabit gerilimde 1.anodizasyon (a), 1.anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 20 dk (b), 2. anodizasyon (c), 2. anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 20 dk (d), 2. anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 40 dk (e). .....	63
Şekil 4.4.	AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, %20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 18 V (S1) (a), %20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 V (S2) (b), %20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 V (S3) (c), %20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 V (S4) (d), %10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 18 V (S5) (e), %10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 V (S6) (f), %10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 V (S7) (g), %10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 V (S8) (h). .....	64
Şekil 4.5.	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 1 °C de 25 V gerilimdeki SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.6.	AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, 1 dk anodizasyon (F1) (a), 1 dk anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 1 saat (b), 3 dk anodizasyon (F2) (c), 3 dk anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 1 saat (d), 5 dk anodizasyon (F3)(e), 5 dk anodizasyon + %5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 1 saat (f).....	65

Şekil 4.7. Nanokalıp hazırlanışında akım yoğunluğunun zamana bağlılığı.....	66
Şekil 4.8. Nanokalıp hazırlanışında akım yoğunluğunun zamana bağlılığı.....	67
Şekil 4.9. 30nm Pt-Cu alaşımlarının EDX analiz sonuçları (a: Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> , b: Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> , c: Pt <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> ve d: Pt <sub>0.20</sub> Cu <sub>0.80</sub> ).....	68
Şekil 4.10. 30nm Pt-Cu (a: Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> , b: Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> , c: Pt <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> ) alaşımlarının yüzey SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.11. 30nm Pt-Cu alaşımlarının (Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> , Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> , Pt <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> ve d: Pt <sub>0.20</sub> Cu <sub>0.80</sub> ) XRD spektrumları .....	70
Şekil 4.12. 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ince film (c) Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ince film için sıcaklığa bağlı direnç değerleri .....	71
Şekil 4.13. 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ince film (c) Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H <sub>2</sub> 'ye maruz kalan ince film sensörleri için sıcaklığa bağlı duyarlılıklar.....	72
Şekil 4. 14. 3 nm Pt ince film, Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ince film ve Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H <sub>2</sub> 'ye maruz kalan ince film sensörlerinin sıcaklığa bağlı duyarlılıkları kıyaslanması.....	73
Şekil 4.15. 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ince film (c) Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi .....	74
Şekil 4.16. 3 nm Pt ince film, Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ince film ve Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi kıyaslanması .....	75
Şekil 4.17. Pt ve Pt-Cu ince film dizisinin (a: Pt, b: Pt <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> , c: Pt <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ) 150° C de farklı konsantrasyonlardaki H <sub>2</sub> gazını algılama (R-t) grafiği .....	76
Şekil 4.18. 30nm Pt-Ni alaşımlarının EDX analiz sonuçları (a: Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> , b: Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ve c: Pt <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> ).....	78
Şekil 4.19. 30nm a: Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> , b: Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ve c: Pt <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> ince film alaşımlarının yüzey görüntüsü .....	79
Şekil 4.20. 30nm Pt-Ni alaşımlarının (Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> , Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> , Pt <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> ) XRD spektrumları .....	80
Şekil 4.21. 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> ince film (c) Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ince film için sıcaklığa bağlı direnç değerleri .....	81
Şekil 4.22. 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> ince film (c) Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H <sub>2</sub> 'ye maruz kalan ince film sensörleri için sıcaklığa bağlı duyarlılıklar.....	82

Şekil 4.23. 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> ince film (c) Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H <sub>2</sub> 'ye maruz kalan ince film sensörlerinin sıcaklığa bağlı duyarlılıkları kıyaslanması.....	83
Şekil 4.24. 3 nm Pt ince film, Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> ince film ve Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi.....	84
Şekil 4.25. 3 nm Pt ince film, Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> ince film ve Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi kıyaslanması.....	85
Şekil 4.26. Pt ve Pt-Cu ince film dizisinin (a: Pt, b: Pt <sub>0.90</sub> Ni <sub>0.10</sub> , c: Pt <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> ) 150° C de farklı konsantrasyonlardaki H <sub>2</sub> gazını algılama (R-t) grafiği .....	86
Şekil 5.1. a) 40V 1°C de okzalik asit çözeltisinde yapılan anodizasyon b) ağırlıkça % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisi içinde 20 dk süresince 30°C por genişletme .....	87
Şekil 5.2. Pt yüzeyinde H <sub>2</sub> ad / absorpsiyonu için şematik bir diyagram.....	89

## SİMGE VE KISALTMALAR

Simge ve Kısaltmalar	Açıklama
nm	Nanometre
°C	Derece Celsius
%	Yüzde
rpm	Dakikada devir sayısı
ml	Mililitre
EDX	Enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Al	Alüminyum
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alümina
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oksalik asit
HClO <sub>4</sub>	Perklorik asit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
H <sub>2</sub>	Hidrojen gazı
M	Molarite
N <sub>2</sub>	Azot gazı
t	Zaman (s)
T	Sıcaklık (°C)
V	Uygulanan gerilim (volt)
AAO	Anodik Alüminyum oksit
Pt	Platin
Pt-Cu	Platin-Bakır alaşımı
Pt-Ni	Platin-Nikel alaşımı
PVD	Fiziksel buhar kaplama
CVD	Kimyasal buhar kaplama
DC	Doğru akım

RF  
IPA

Radyo frekansı  
İzopropil alkol



# BÖLÜM I

## GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 1.1 Giriş

Nanoteknoloji bilimi, atomların ve moleküllerin kimyasal yapıları kullanılarak nanoboyutlu yapılar oluşturmak için çok uzun zamandır üzerinde uğraşılan bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji bilimi başlıca üç özelliği içermektedir. Bunlardan biri disiplinler arası çok iyi bir bağ kurabilmesidir. Örneğin; fizik, kimya, biyoloji, makina ve elektrik mühendisliği, malzeme bilimi, eczacılık gibi daha pek çok bilinen disiplin beraber çalışarak ürün oluşturabilmektedir. İkincisi ise atomlar ve moleküller arasındaki bağların sınırları belirleyebilmesidir. Üçüncü özelliği olarak insan, malzeme ve ekosistem atom yapılarının büyüme ve kontrolünün atomik düzeyde sağlamaktadır (Ayçam ve Kanan, 2009).

Araştırmacılar yaptıkları çalışmalar sonucunda bir malzemenin boyutu küçüldükçe malzemeye ait farklı özelliklerin ortaya çıktığını tespit etmişlerdir. Boyutlar nanometre ölçeklerine doğru küçülürken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte ve elektron durumlarının fazı, enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hal almaktadır. En dikkat çeken bulgulardan biri atom sayılarıdır. Atom sayıları bile fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir görev almaktadır. Nano ölçekteki bir malzemeye yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Örneğin, nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir.

Nanoteknolojide önemli teknolojik aygıtlarda kullanılan nanotel ve nanoparçacıkların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Tek boyuta sahip nanoteller yapılarında mükemmel elektriksel, elektronik, termoelektriksel, optiksel, manyetik özellikleri birarada bulundurlar. Nanotellerin bu fiziksel özellikleri nanotellerin yapısıyla (çapa bağlı olan bant genişliği gibi) direkt bağlantılıdır. Elbette nanotellerin, temel elektronik araçları

eklem diotlar ve transistörler gibi pekçok uygulama alanı gelecek teknolojide oldukça umut vericidir. Günümüzde uygulamada olan termoelektronik soğutma sistemleri metalik nanoteller kullanarak üretilmektedir. Yarıiletken nanotel ise optoelektronik uygulamaları için kullanılmaktadır. Ayrıca nanoteller biomedikal ve sensörler için uygun ve umut verici bir malzemedir. Nanoteller ve nanoçubuklar önemli ve çok geniş uygulama alanlarına sahip oldukları için son zamanlarda pekçok araştırmacının büyük ilgisini çekmektedir (Ratner ve Ratner, 2003). Nanoteller iki sonlu kuantum ve bir sonsuz boyuta sahip yapıdadırlar. Bundan dolayı nanotellerin elektriksel iletkenlik davranışı onların bulk benzeri davranışlarından farklıdır. Nanotellerin elektronik iletimi hem tünelleme mekanizması yoluyla hem de iletken durumla gerçekleşmektedir. Nanotellerin sensör aygıtları, termoelektronik, optik, manyetik ortam gibi elektronik alanlarda pekçok uygulaması nanotellerin uygulama alanlarının genişletilmesini önemli bir yere getirmektedir (Tonucci vd., 1992; Whitney, 1993).

Nanobilimin çok yönlü yapı bloklarındaki malzeme büyüklüğü kontrol altına alınarak nanotellerin başarılı uygulama alanlarının önü açılmıştır. Örneğin; metal nanoparçacıklar buhar-sıvı-katı değişiminin genel yapısı kataliz içinde kullanılmaktadır (Li vd., 2006).

Nanoteknolojinin en önemli uygulama alanlarından bir diğeri de nanotüplerdir. Üstün elektriksel özelliklerinden dolayı ilgi odağı haline gelmişlerdir. Nanotüplere örnek olarak; C, BN, BC<sub>2</sub>N, Si, Au, Al ve Ti nanotüpler verilebilir. Üzerinde uzun zamandır çalışılan karbon nanotüplerin, çelikten daha güçlü ve plastik kadar esnek olduğu söylenebilir. Karbon nanotüpler esnek oldukları için her türlü şekli kolayca alabilirler. Enerjiyi günümüzdeki pek çok maddeden çok daha iyi iletirler. Çok hafiftirler. Yüksek elastik özelliklerinden ve gözüken en dayanıklı fiber olmaları karbon nanotüpleri ilgi odağı haline getirmiştir. Son yıllarda diğer nanotüpler üzerindeki çalışmalar da hız kazanmıştır. Nanotüpler, bu özelliklerinden dolayı; kimyasal sensörler, elektrik alan salınımı malzemeleri (FED), elektronik aygıtlar, nano boyutlu parçacıklar için yüksek duyarlılıklı teraziler, nanocımbız, meteoroloji, biyomedikal ve kimyasal incelemelerde, nanosondalar, pillerde, nanoelektronik aygıtlar, mantık devreleri, süper kapasitörler ve hidrojen depolamayı da içeren pek çok uygulama alanı vardır (Iijima ve Dresselhaus, 1996). Nanotüpler; ark plazma, lazerle buharlaştırma ve kimyasal buhar depolama(CVD), atomik katman kaplama (ALD), anodik oksidasyon, nanolitografi, sol-

jel, maskeleme v.b. yöntemlerle elde edilebilirler. Diğer yöntemlerden farklı olarak özellikle karbon nanotüp üretiminde kullanılan CVD yöntemi istenilen alttta nanotüp üretmeye elverişlidir ve dikey yönde karbon nanotüpleri istenen çapta, istenen boyda kolayca büyütülebilmektedir. Kimyasal buhar depolama yöntemi, katalizörün önemli kısmında ve doğrudan alttta yüksek kalite karbon nanotüp üretmek için kullanılır. Tipik olarak, karbon hammaddesinin ayrışmasına, katalizör parçacıklar arası etkileşmeye ve nanotüplerin büyüme sıcaklığına bağlıdır (Iijima ve Dresselhaus,1996; Avouris, 2001).

Nano yapıların yüksek simetri düzeninde elde etmek yani homojen bir şekilde üretebilmek oldukça önemlidir. 100 nm ‘den daha küçük boyutlardaki endüstriyel amaçlı üretim için kullanılan litografik yöntem, maliyetlidir. Ayrıca bu yöntem teknolojik açıdan da bazı sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle nano ölçeklerde alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Anodik alüminyum oksit kalıpların üretilmesi (AAO) ve bu kalıplardan CVD yöntemiyle nanotüp elde edilmesi bu tekniklerin başındadır (Im vd.,2004). AAO yöntemiyle hazırlanan numuneler diğer yöntemlere göre, hızlı ve kontrol edilebilirdir. Ayrıca gözenek boyutları, gözenekler arasındaki mesafenin ayarlanabilmesi, dikey kesitten bakıldığında gözeneklerin nano boyutlarda hemen hemen kusursuz şekilde düzgün olarak kendiliğinden oluşması gibi pek çok üstün yanları vardır. AAO yönteminde gözenek boyutları, çap ve silindir uzunluğu son derece eşit dağılımlıdır ve gözenekler ideal silindir veya ideal altıgen yapısındadır. AAO kalıplarının önemli bir özelliği de optik olarak geçirgen olmalarıdır. Bu sebeple gözeneklerde biriktirilen maddelerin özellikle görünür ışık bölgesindeki spektroskopik karakterizasyonu için uygundur (Hu vd.,2008).

Son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konulardan biri olan ince filmler; farklı üretim metodları kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak 1  $\mu\text{m}$  ‘nin altında olan malzemelerdir (Bilgin, 2003). Mikro ve nano yapılı optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluştururlar. Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutarlar. İnce film oluşumundaki nanokristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin olağanüstü oranlarda artırılmasına imkân vermektedir. Bu tip

malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenmektedir. Ayrıca bir ince filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır (Pejova vd.,2006). İnce film teknolojisi, çağımızda pek çok gelişmenin önemli, belirleyici unsurlarından biridir. Kullandığımız bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aracın içinde ince filmler vardır. Günlük hayatımızda neredeyse pek çok alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler çok önemli bir yere sahiptir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır (Horzum, 2005; Eckertova, 1986). İnce film malzemeleri ve gereçlerindeki değişim çok hızlıdır ve bu değişim teknolojinin gelişimi için yeni fırsatlar sunmaktadır. Bu yüzden, çeşitli alanlarda ince film performans ve yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerin önceden bilinen özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi artırmak için birçok deney yapılmış ve model sistemleri geliştirilmiştir. Deneysel ve teorik incelemelerin birleştirilmiş sonuçları, yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesi ile yapı ve performanslarının şekillendirilmesinde bir önkoşuldur (Hass ve Thun, 1969). İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı değildir. Çünkü üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değildir. Kaplanmak istenilen alttaş malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntemdir. İnce filmlerin beklenen özellikleri gösterebilmeleri için uygun kalınlık, bilişim ve karakteristik özelliklerine sahip olmaları gerekir. Dolayısıyla, farklı üretim metodları ve birbirinden farklı alttaş malzemelerin üzerine üretimi denenerek daha kaliteli ince filmlerin üretim çalışmaları yapılmaktadır.

Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini özendiriyor. Yakın zamanda bu alanda yapılan çalışmalar, nano boyutlu malzeme, aygıt ve sistemlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır.

## 1.2 Önceki Çalışmalar

Chen ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada; Pt / NiO ince film rezistör tipi amonyak gazı sensörünün algılama özelliklerini kapsamlı bir şekilde çalışmışlardır. Deneysel olarak, inceledikleri Pt / NiO amonyak gazı sensörünün, %1278 oranında daha yüksek algılama yanıtı, 10 ppb NH<sub>3</sub> / havanın son derece düşük limitinde 300 °C'lik optimal çalışma sıcaklığında gelişmiş performans sergilediğini tespit etmişlerdir. Belirtilen avantajlar ve basit yapısı nispeten kolay fabrikasyonun ve doğal p-tipi yarı iletken özelliklerin faydalarına dayanarak, çalışılan cihazın yüksek performanslı amonyak gazı algılama ve tamamlayıcı metal oksit sensörü (CMOS) dizi uygulamaları için ümit verici olduğunu bildirmişlerdir. 1 nm kalınlığında Pt film ile kaplı NiO ince film, amonyağın algılama yanıtını ve katalitik metal olarak Platinin, amonyağın algılama yanıtını iyileştirebileceğini vurgulamışlardır (Chen vd., 2018).

Xu ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada; DC yüzeye hedeflenen bir cam alt tabaka üzerine magnetron püskürtme yöntemi ile oda sıcaklığında Ti / FePt / Fe nano-ince filmleri üretmişlerdir. Daha sonra vakumda tavlamışlardır. Titanyum kaplama tabakasının FePt filmlerinin mikroyapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkilerini detaylı olarak incelemişlerdir. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri ile filmin cam alt tabakalar üzerine çökeltildiğini ve bir Ti tabakasının eklenmesiyle üçlü TiFePt, ikili PtTi ve FeTi alaşımlarını oluşturduklarını göstermişlerdir. Deney sonuçlarından, Ti kaplama tabakasını yerleştirdikten sonra birçok özelliği etkilediğini tespit etmişlerdir (Xu vd., 2018).

McKeown ve Rhen 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada; Fe<sub>x</sub> Pt<sub>100 - x</sub> (0 < x < 80) alaşımının ince filmlerini, magnetron püskürtmeli çökeltme yoluyla hazırlamış ve oksijen indirgeme reaksiyonu için elektrokatalizör olarak araştırmışlardır. Hidrojen yakıt hücresi teknolojisi için önemli bir işlem olduğunu belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında püskürtme tekniği kullanmışlardır ve düz yüzlü kübik kristal yapıya sahip, sıkı bir şekilde paketlenmiş nanokristallerin düzgün ve homojen filmlerini üretmişlerdir. Fe-Pt ince film katalizörlerinin elektrokatalitik performansını, dönen disk elektrot tekniğini kullanarak ölçmüşlerdir ve en son teknolojiye sahip ticari Pt / C katalizörleri ile karşılaştırmışlardır. 0,2 V'de 0,87 mA cm<sup>-2</sup> değerinde oksijen azaltımı için maksimum alana sahip özel aktiviteyi Fe<sub>46</sub>Pt<sub>54</sub> filminde ölçmüşlerdir. Aynı potansiyelde Pt / C

(0.45 mA cm<sup>-2</sup>) ince filmin, saf püskürtülmüş Pt'nin (0.57 mA cm<sup>-2</sup>) 1,5 katı olarak bulmuşlardır (McKeown ve Rhen, 2018).

Deng ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada; desenli manyetik ince filmler hem bilimsel olarak ilginç hem de teknolojik olarak faydalı oldukları için ultra ince kendi kendini organize eden AAO şablonunu, yüksek alan yoğunluğuna sahip FePt nanodot ve antidot dizilerinin üretimi için aşındırma maskeleri olarak kullanmışlardır. L10 FePt ince filmlerin dikey manyetik anizotropisi nanoyapılarda korunmuştur. Bu nanoyapıların manyetik özelliklerinin, AAO şablonunun morfolojisi ile ayarlanabileceğini ve bunun da çeşitli parametreler ile kontrol edilebileceğini bildirmişlerdir (Deng vd., 2018).

McKeown ve Rhen in 2018 yılında; yakıt hücrelerinin yaygın ticarileştirilmesi için yüksek performanslı, artırılmış stabilite ve yüksek yüzey alanlı elektrokatalizörlerin gerekliliğinden metanol oksidasyonu için nanoyapılı bir platin elektrokatalizörün sentezi ve karakterizasyonu hakkında bir çalışma yapmışlardır. Basit, tek adımlı bir elektriksiz yöntem kullanarak, birbirine bağlı bir platin nanotüp ağı hazırlamışlardır. Yüksek yüzey alanlı katalizör, metanol oksidasyonu için gelişmiş akım yoğunluğu ve dayanıklılık sergilemiştir. Katalizörün 50 mV s<sup>-1</sup>'de 1.43 mA cm<sup>-2</sup> pik akım yoğunluğu gösterdiğini ve 1 saat sonra başlangıç aktivitesinin %25' ini muhafaza ettiğini rapor etmişlerdir. Yüksek katalitik aktivitenin, düşük potansiyelerde nanokristal agregatlar üzerinde artan Pt-OH oluşumunun bir sonucu olduğunu vurgulamışlardır (McKeown ve Rhen, 2018).

Köse'nin 2017 yılında yaptığı bir çalışmada; Kalay dioksit (SnO<sub>2</sub>) nanofilmler sol-jel yöntemi ile üretilen solların döndürülerek kaplama cihazı ile paslanmaz çelik altlıklara kaplanmasıyla elde edilmiştir. Sol çözeltiler üretilirken jelleştirici görevi gören tartarik asit stabilizör olarak kullanılmıştır. Stabilizör katkılı ve katkısız sol ile üretilen nanofilmlerin yanı sıra yaşlandırmanın tane boyutuna etkisini göstermek amacıyla tartarik asit içeren solün yaşlandırılması ile de SnO<sub>2</sub> film kaplamaları yapılmıştır. SnO<sub>2</sub> filmlerinin morfolojileri, yapısı, kristal ve tane boyutu incelenerek tartarik asit stabilizörünün tane büyüklüğü ve morfoloji üzerine etkisi araştırılmıştır. Nanofilmlerin yüzey özelliklerinin karakterizasyonu için SEM ve AFM; kristal yapının incelenmesi ve kristal boyutunun hesaplanması için XRD analizi yapılmıştır (Köse, 2017).

Brummel ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; PtNi ince film katalizörlerin, saf Pt katalizörlerine kıyasla oksijen azaltma reaksiyonunda daha yüksek aktivite ve daha yüksek Pt verimliliği sağladığını tespit etmişlerdir. Bu tür filmlerde yapısal dönüşüm ve bozunma mekanizmalarını, prob olarak CO kullanarak döngüsel voltametri, elektrokimyasal atomik kuvvet mikroskobu ve elektrokimyasal kızılötesi yansıtma absorpsiyon spektroskopisi ile araştırmışlardır. Model katalizörleri, magnetron püskürtme ile hazırlamışlardır ve sonuçları, Pt (111) üzerindeki referans deneyleriyle karşılaştırmışlardır. Yeni hazırlanmış katalizörler, üst CO bölgesindeki iki karakteristik IR bandı göstermiştir. Alt dalgacıklardaki sinyal, Pt alanlarında izole CO'ya atfedilmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi hesaplamalarına dayanarak, bir başka mavi-kaymalı CO bandının, yüzey Ni'nin ayrışmasıyla oluşturulan düşük koordineli Pt merkezlerinde karbonillere atfedilebileceğini önermişlerdir. Bu bant, tersine çevrilebilir hidrojen elektroduna karşı 1.1V'ye dönüşte kaybolmuş ve katalizör, AFM'de tane boyutunda zayıf bir düşüş göstermiştir (Brummel vd., 2017).

Kim ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; yakıt hücresi teknolojisinde ortaya çıkan kararlılık sorunları ile, karbon malzemeler üzerinde desteklenmeyen, geleneksel olmayan bir katalizörü üretmişlerdir. Karbonun korozyon gibi stabilite üzerindeki karbon destek malzemelerinin olumsuz etkilerini önleyebileceğini tespit etmişlerdir. Nano yapılı ince film katalizörü, gelişmiş stabilite, artırılmış kütle spesifik aktivite ve yüksek akım yoğunluklarında hızlı kütle transferi gösteren geleneksel olmayan katalizörleri temsil etmektedir. Fakat, nano yapılı ince film katalizörü genellikle yenilenemeyen karmaşık geniş üretim yapan çoklu adım süreçlerine ihtiyaç duyar. Bu konu üzerinde yoğunlaşan Kim ve ekibi, elektro-çökeltme ile kolayca hazırlanabilen bir Pt-Cu alaşım nanoyapılı ince film katalizörü üretmişlerdir. Bir şablon olarak hidrojen kabarcıklarını kullanarak üç boyutlu serbest duran bir Cu köpüğü mikro gözenekli tabaka / karbon kağıdına doğrudan elektro-çökeltmiş ve daha sonra basit daldırma ile Pt ile yer değiştirmişlerdir. Yapısal karakterizasyonu, gözenekli ince Pt-Cu alaşımı katalizör tabakasının mikro gözenekli katman / karbon kağıdı üzerinde başarıyla oluşturulduğunu ortaya çıkarmıştır. Sentezlenen Pt-Cu alaşımı katalizörü, tek hücre testinde geleneksel bir Pt / C'ye kıyasla üstün dayanıklılık sergilemiştir (Kim vd., 2017).

Agarwal ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; CoPtP / Pt çok katmanlı nanotelleri AAO şablonlarına puls elektrodepozisyon tekniği ile 0.3 ve -0.4 V'nin farklı manyetik olmayan katman potansiyelinde üretmişlerdir. Elektrolit olarak  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ve  $\text{NaHPO}_2$  kullanmışlardır. Nano tellerin morfolojisini ve yapısını SEM ve XRD ile incelemişlerdir. CoPtP / Pt çok katmanlı nanotellerin, uygulanan alan eksenine paralel olduğunda 1.16 kOe'lik bir zorlama ile sert manyetik özellik sergilediği vurgulanmıştır. Zorlayıcılıktaki artışın temel olarak nanotellerin tane büyüklüğünü kontrol eden fosfor varlığı ile ilişkili olduğunu rapor etmişlerdir (Agarwal vd., 2017).

Mohanapriya ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; Mezoporous Pt / Ni alaşımını anodik alüminyum oksit şablonu üzerinde Pt – Ni'nin elektrokimyasal çökeltmesi ve ardından nitrik asitle kontrollü alaşımlama yoluyla hazırlamışlardır. İstenilen bimetalik mezo-gözenekli Pt / Ni yapısının yüzey karakteristiklerini, XRD, SEM, AFM ve XPS analizleri ile sistematik olarak karakterize etmişlerdir. XPS analizi ile, Nikelin varlığını Pt'nin karakteristik d-bandında aşağı doğru bir kayma ile doğrulamışlardır ve bu durumun Pt'nin yüzey özelliklerini ve elektronik hallerini önemli ölçüde değiştirdiği rapor etmişlerdir. Mezoporous morfoloji metanol oksidasyon reaksiyonu için kolayca erişilebilen, Pt katalitik bölgeleri sunmak için oldukça faydalıdır. Hazırlanan bimetalik Pt / Ni, DMFC için elektro katalizör olarak kullanmışlardır. Bimetalik mezofor Pt / Ni ile elektrokatalitik aktivitenin bimetal pürüzsüz Pt / Ni ile karşılaştırmasını, siklik voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizlerini kullanarak sorgulamışlardır (Mohanapriya vd., 2017).

Liu ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; nanoporos PtNi ince film alaşımının yüksek sıcaklıkta yakıt hücresi işleyişinde katodun termal stabilitesini etkin bir şekilde arttırdığını kanıtlamışlardır. Nanopartiküllerin birikmesini gösteren tane büyümesini, saf Pt ve PtNi alaşımı katotları arasında filmin kütledeki yüzey morfolojilerini ve tane büyüklüklerini karşılaştırarak gözlemlemişlerdir. Ni ile alaşımlama yoluyla sınırlandırılmış tane büyümesi, yeterli katot oksijen difüzyonu ve adsorpsiyon / ayrışma işlemleri için katot filminin kütledeki gözenekliliğini koruduğunu ve  $\text{Pt}_{67}\text{-Ni}_{33}$  katodu kullanan yakıt hücresinin, 48 saat kesintisiz çalışmanın

ardından %26 oranında saf Pt katodu kullanan hücreden daha yüksek çıkış akımı yoğunluğunu koruduğunu tespit etmişlerdir (Liu vd., 2017).

Pinzaru ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada; katkı maddesi olarak sakkarinin varlığında, pH 5.5'te bir sulu heksakloroplatinat çözeltisinde elektrodepozisyon tekniği ile CoPt ince filmleri sentezlemişler ve bu ince filmin manyetik özelliklerini rapor etmişlerdir. Elektrodepozisyonu kontrollü potansiyelde sputter ile Ru-substrat üzerinde gerçekleştirmişlerdir. X-ışını kırınım ölçümleri, bu özel şartlarda hazırlanan CoPt ince filmlerin altıgen kapalı paketleme (hcp) fazında kristalleştiğini ortaya çıkarmıştır. 15–500 nm CoPt ince filmlerin manyetik özelliklerinin değişimleri; elementin bileşimi, kalınlığı, birikimin erken aşamalarında yüzey pürüzlülüğünün dinamikleri ve Ru'nun alt katman yapısındaki değişiklikleri dikkate alarak açıklamışlardır. CoPt ince filmlerin manyetik alanlarının yapısı ve genişliği MFM ile incelemişler ve kalınlığa bağlı olarak bulmuşlardır (Pinzaru vd., 2017).

Maximenkoa ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; Co / Pd antidot dizileri üretimi için TiO<sub>2</sub> gözenekli nanotübüler şablonları kullanmışlardır. Gözenekli çoklu tabakaların morfolojisi sonuçlarından, küçük eğimli periyodik gözeneklere sahip hücrelerden oluşan belirgin bir genişleme gösteren ilk şablonun özelliklerini takip ettiğini tespit etmişlerdir. Co / Pd arayüzünde Co<sub>0.4</sub>Pd<sub>0.6</sub> alaşımının oluşumunu doğrulamışlardır (Maximenko vd., 2017).

Zhao ve arkadaşları 2017 yılında; oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için tasarlanan yüksek etkili elektro katalizörleri yenilenebilir enerji kaynaklarını geliştirmeye yönelik bir çalışma yapmışlardır. Ancak katoda elektrolit çözümler sağlayarak transfer edilen protonun, platin bazlı katalizöre çok az ilgi gösterdiğini tespit etmişlerdir. Etkili ORR için sitrik asit fonksiyonlu grafen bağlamışlar ve proton üretici alaşım nanopartikül katalizörü tasarlamışlardır. Grafen için saf değişim yönteminin, grafenin orijinal yapısını bozmadan oksijenleşmiş fonksiyonel grup ile iletkenlik ortaya koyabileceğini düşünmüşlerdir. Elektrokimyasal sonuçlardan, gelişmiş transfer edilebilir ticari katalizöre nazaran Pt-Co/CA-G katalizörün ORR aktivitesinde daha mükemmel dayanıklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışma grafeni değiştirmek için sadece

eşsiz ve basit bir yaklaşım değil aynı zamanda ORR için Pt odaklı katalizörler için etkili bir strateji geliştirme sağlamıştır (Zhao vd., 2017).

Şennik ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada; farklı kalınlıklardaki Pt ince filmleri cam yüzeyi üzerine sputter tekniği ile kaplamışlar ve hidrojen gazı algılama özelliğini incelemişlerdir. Pt ince filmleri XRD, SEM ve XPS teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Pt ince filmlerin sıcaklığa bağlı dirençlerini ve gaz ölçümlerini 30 °C ile 200 °C arasında kuru hava ve 0,1-1 % H<sub>2</sub> konsantrasyonunda incelemişlerdir. Sonuç olarak 2 nm kalınlığındaki Pt ince filmlerinin hidrojen gazını en iyi 30°C de algıladığını bulmuşlardır (Şennik vd., 2016).

Su ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada; Platin nanotelleri, gözenekli AAO şablonunda elektrodepozisyon tekniği ile hazırlamışlar ve daha sonra sırasıyla 200° C, 400 ° C ve 600 ° C'de tavlamışlardır. Ticari karbon destekli Pt katalizörlerine kıyasla, tüm Pt nanotellerin hem metanol oksidasyon reaksiyonuna (MOR) hem de oksijen indirgeme reaksiyonuna karşı daha iyi elektrokatalitik aktiviteler sergilediklerini tespit etmişlerdir. Pt nanotellerin MOR aktivitesinin, tavlama sıcaklığı (TA) arttıkça önemli ölçüde arttığı, ORR aktivitesi ise, "hazırlandığı gibi" 600 ° C > 400 ° C > 200 ° C sırasının izlendiği sonucuna varmışlardır. Bu durumu tavlama işlemi sırasında nanotellerin yüzey düzenlemesine atfetmişlerdir (Su vd., 2015).

Manzano ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada; çapı 12 nm olan kendiliğinden düzenli AAO şablonlarını basit iki aşamalı anodizasyon prosesi ile hazırlamışlardır. Böyle çok küçük çaplı gözeneklerin oluşmasında elektrolitin dielektrik sabitinin indirgenmesi ve elektrolit viskozitesinin artmasının etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Sıcaklığın, ortamın viskozitesinin artmasına ve böylece gözeneklerin genişlemesi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, AAO büyüme sürecini gözenek çekirdekleşme aşamasında durdurmayı başarmışlar ve bu şartlar altında 8 nm çapında gözeneklerin orijinal olarak oluştuğunu sunmuşlardır. Sunulan ultra dar gözenekli şablonların, kuantum olaylarını keşfetmek ve kuantum cihazlarını entegre etmek için yararlı olabileceğini, yüksek en-boy oranlı ultra küçük boyutlu (1D) nanoyapıların dizilerinin hazırlanmasına yardımcı olabileceğinin altını çizmişlerdir (Manzano vd., 2014).

Gupta ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada; Pt / FePt ince filmleri, DC püskürtme kullanarak oda sıcaklığında silikon substratlar üzerinde üretmişlerdir. Pt (25 nm) / Fe<sub>3</sub>Pt (70 nm) çift katmanlarını ısıtma işlemine tabi tutmuşlar ve yapısal sıcaklık ve manyetik faz geçişinin, tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak araştırılması için sistematik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen filmlerin, manyetik olarak yumuşak bir davranış sergileyen bir A1 düzensiz, yüz merkezli kübik fazı gösterdiğini bildirmişlerdir. 1 saat boyunca 300 ° C'de tavlama işleminden sonra, L10 yüz merkezli tetragonal fazın kümelenmesini gözlemlemişler ve Pt / Fe<sub>3</sub>Pt ara yüzeyinde atomik difüzyona atfetmişlerdir. 300 ° C'de Pt / FePt için 6.8 kOe'lik bir zorlama elde edilmiş bu da artmış fct fazı oluşumu nedeniyle 400 ° C'de 12.5 kOe'ye yükselmiştir. 600 ° C'de tavllanmış filmlerin kalınlığını ve bileşimini sırasıyla 73 nm ve Fe<sub>54</sub>Pt<sub>46</sub> olarak bulmuşlardır (Gupta vd., 2013).

Chen ve arkadaşlarının 2013 yılında; FePt nanopartiküllerin, yeni manyetik özellikleri sayesinde biyomedikal görüntüleme, ilaç verme ve manyetik hipertermi uygulamaları için önemli çok fonksiyonlu materyaller olduğu ortaya çıktığından dolayı bu konu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, FePt nanopartiküller için yakın kızılötesi femtosaniye lazer ile aktive edilen yeni keşfedilen bir fototermal etki gösterdiğini rapor etmişlerdir. Kanser hücrelerini yok etmek için kullanılan eşik lazer enerjisi, daha önce rapor edilen altın nano çubukları ile altın nanopartiküllerin karşılaştırılabilir bir değere sahip olduğunu bulmuşlardır. Termal lens tekniği ile, FePt nanopartiküllerin mükemmel fototermal transdüksiyon verimliliği nedeniyle, FePt nanopartiküllerin sıcaklığının lazer ışınlanması altında pikosaniyelerde birkaç yüz derece C'ye kadar ısıtılacağı sonucuna varmışlardır. Bu bulgu, çok fonksiyonlu hedefli kanser tedavisinde FePt nanopartiküllerin çok yönlülüğünü artırabilir kanısına varmışlardır (Chen vd., 2013).

Chen ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada; Sn / Pt (kalay/platin) çekirdek-kabuk yapısını, püskürtme tekniği ile AAO üzerinde biriktirmişlerdir. Yüksek yüzey enerjisine bağlı olarak, nükleasyon ve büyüme modelini takiben, Sn atomlarının AAO yan duvarların kümelenmiş olduğunu bulmuşlardır. AAO yan duvarına bitişik kümelenmiş Sn atomlarının ada şeklindeki morfolojisi, daha sonra Pt katalizörlerinin biriktirilmesi için pürüzlü bir yüzey sağlamıştır. Pt aktivitesini Tafel ve dönüşümlü

voltametri eğrileri ile ölçmüşlerdir. Katalizörlerin kimyasal aktivitesinin Sn / AAO morfolojisi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır (Chen vd., 2013).

Alvarez ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada; iki aşamalı anodizasyon prosesi ve Cr iyonlarından arındırılmış çözeltiler kullanarak gözenekli anodik alümina şablonunun oluşumu incelemiştirler. Anodizasyonu, 298 K'da 0.3 M  $H_2C_2O_4$  elektrolitinde 40 V'lık bir sabit hücre potansiyeli altında gerçekleştirmişlerdir. Anodizasyonun ilk aşamasından sonraki kimyasal çözünmeyi, 298 K'da bir 2 M  $H_3PO_4$  çözeltisi içinde gerçekleştirmişlerdir. Anodik alüminanın her adımını SEM ile yüzeylerin yapısal özelliklerini değerlendirmişler ve değişiklikleri tespit etmişlerdir. Ortaya çıkan AAO şablonların gözenek çaplarının yaklaşık 65 nm ye sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Elde edilen membran, ikili anodizasyon aşamasında kromik asit kullanılarak elde edilenler gibi tamamen altıgen gözenekler içermesede, nano ipliklerin büyümesi için bir şablon üretmenin nihai amacı için de aynı derecede yararlı olacağı kanısına varmışlardır (Alvarez vd., 2012).

Chung ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; tek adımlı anodizasyonda sıcaklık ve voltaj biçimlerinin (DCA ve HPA) etkilerini araştırmışlardır. Gözenekli AAO filmleri, hibrit pulse anodizasyon ve doğru akım anodizasyon olmak üzere farklı voltajlarda 0.5 M  $H_2C_2O_4$  te tek adımlı bir anodizasyon kullanılarak sıcaklığı 5–15 ° C'de değiştirerek üretmişlerdir. AAO filmlerin morfolojisini, gözenek boyutu ve oksit kalınlığını, yüksek çözünürlüklü alan emisyon taramalı elektron mikroskopu ile karakterize etmişlerdir. AAO filmlerinin gözenek büyüklüğü dağılımı ve daireselliğini, SEM ile analiz etmişlerdir. Yüzey görünümleri sonucunda HPA ile yapılan deney sonuçlarının gözenek dağılımı homojenliği ve daireselliği, nispeten yüksek sıcaklıklarda etkili soğutması nedeniyle DCA'dan çok daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Hibrid darbeli tek adımlı anodizasyonun sonuçlarından, AAO kalitesini artırabileceğini ve DCA'ya kıyasla basit ve kullanışlı bir üretim sağlayabileceğini tespit etmişlerdir (Chung vd., 2011).

Chen ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; iyi tasarlanmış  $Co_{90}Pt_{10}$  nanotüp ve nanotelleri, dc elektrodpozisyon yöntemini kullanarak anodik alüminyum oksit (AAO) şablonları üzerinde üretmişlerdir. Dış manyetik alanın  $Co_{90}Pt_{10}$  nanotüplerin ve nanotellerin manyetik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Sonuç olarak, elektrodepozisyon sırasında harici manyetik alanın, nanotüplerin yanı sıra  $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$  nanotelleri üzerinde de önemli bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Dış manyetik alanın,  $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}$  nanotellerinde iyi bir doku ve büyük tanecik büyüklüğüne yol açtığını ve bunun da zorlayıcı bir azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir (Chen vd., 2011).

Jamal ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; dikey olarak hizalanmış üç boyutlu (3D) Pt nanotel elektrodu, Platini bir AAO şablonu üzerinde elektropozisyon yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Horseradish peroksidazın (HRP) bu 3D nanotel platformunda immobilizasyonundan sonra, elektrokimyasal davranışı hidrojen peroksitin ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tespiti için incelemiştirlerdir. HRP / Pt nanotel platformu,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye doğru 2.5 mM'ye kadar lineer aralıklarla  $345 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$  değerinde kayda değer bir hassasiyet gösterdiğini tespit etmişlerdir. 3D Pt nanotel elektrot dizisi platformunu basit bir yöntemle üretmişler ve HRP'yi hareketsizleştirdikten sonra  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi tespit etmek için başarıyla test etmişlerdir. Geleneksel 3D elektrot ve son teknoloji ile karşılaştırıldığında, HRP modifiye Pt nanotel dizisinin  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye karşı mükemmel elektrokimyasal duyarlılık gösterdiğini vurgulamışlardır (Jamal vd., 2011).

Öztürk ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; nano yapıları ZnO nanorod ve nanotelleri farklı teknikler kullanarak elde etmişlerdir. ZnO nanotelleri AAO kalıp kullanarak katodik olarak indüklenmiş sol jel elektro kaplama yöntemiyle üretmişlerdir. ZnO nanotellerin yaklaşık olarak 65 nm çapında, 10  $\mu\text{m}$  uzunluğunda olduğunu ifade etmişlerdir. ZnO nanorodları ise hidrotermal teknik ile üretmişlerdir. ZnO nanorodların yaklaşık olarak 30 nm çapında 1  $\mu\text{m}$  uzunluğunda olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen nanorodlar ve nanoteller; SEM, UV-vis spektrofotometri ve XRD analizi ile karakterize edilmiştir (Öztürk vd., 2011)

Wang Na ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada; iki aşamalı anodizasyon tekniğini kullanmışlardır. Bu teknik ile alüminyum üzerinde düzenli gözenekler elde etmeye çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada elektrolit olarak sülfürik ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  kullanmışlardır.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisinde 40 V ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 20 V'luk sabit voltaj uygulayarak çalışmışlardır.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  deneyi sonucunda por çapının 30-40 nm olduğunu,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde elde edilen por çapının ise 20-30 nm olduğunu tespit etmişlerdir (Wang vd., 2010).

Şennik ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada; Paladyumun HOPG (yüksek yönelimli pirolitik grafit) üzerine elektrodepozisyonu sonucu üretilen paladyum nano tellerin, hidrojen gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Hazırlanan nano yapıdaki tellerin hidrojen gazının algılanması için gaz ölçüm sistemi tasarlamışlardır. Bu yapıları, gaz algılama sistemine yerleştirmeden önce HOPG üzerinden başka bir altlık üzerine aktarmışlardır. Aktarılan yüzey üzerinden altın veya gümüş kontaklar alınarak, gaz ile etkileşmesi sonucu malzemede meydana gelen elektriksel sinyaller ölçülebilecek hale getirmişlerdir. Bu ölçümleri sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirmişlerdir. Ölçümler neticesinde paladyum nano tellerin hidrojen gazına karşı dikkate değer bir hassasiyette olduğunu bulmuşlardır (Şennik vd., 2009).

Bai ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada; sıralı nano-gözenekli çok düzgün, kendiliğinden dizilmiş AAO kalıpları sülfürik ve  $H_2C_2O_4$  karışımından oluşan bir çözeltide anodizasyon tekniğini kullanarak endüstriyel olarak saf (%99.5) alüminyum tabakalardan düzgün bir şekilde elde etmişlerdir. Uygulanan voltaj, çözelti sıcaklığı,  $H_2C_2O_4$  konsantrasyonu, çalkalama hızı ve  $H_2SO_4$  konsantrasyonu gibi andizasyon parametrelerinin AAO'nun ortalama gözenek çapındaki etkilerini incelemişlerdir. Uygulanan voltaj ve  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun, AAO filmlerinin gözenek çapını etkileyen temel faktörler olarak bulmuşlardır. AAO'nun gözenek çapı yaklaşık olarak 50 ile 150 nm arasında düzenli olarak uygulanan voltaj (53-80) ve  $H_2SO_4$  konsantrasyonu (3.5 ila 8 M) ile arttırılmıştır. AAO filmleri için gözenek çapının iyi ayarlanmasının endüstriyel uygulamalarda ki önemine dikkat çekmişlerdir (Bai vd., 2008).

Zhou ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada; anodik oksidasyon yöntemiyle ürettikleri AAO tabanlar üzerine, elektrokimyasal kaplama yöntemiyle Ni nanoçubukları ürettiklerini bildirmişlerdir. AAO üretiminde normal yöntemden farklı olarak, gözenek oluşumunun sonunda anodik oksidasyon potansiyelini kademeli olarak düşürmüşlerdir. Böylelikle AAO taban üzerindeki direncin daha düşük olmasını sağlamışlardır. 6 dakika depolama süresi sonunda oluşan Ni/AAO nanoçubukları kimyasal aşındırmaya uğratarak FESEM ile incelemişlerdir. Ni nanoçubukların genellikle 2-3  $\mu m$  uzunluklu ve birbirine paralel olarak yöneldiklerini tespit etmişlerdir. Ni nanoçubukların yanal kesitlerinin incelemesinin sonucunda dallanmış ağaç benzeri yapıların oluştuğunu bildirmişlerdir. XRD analizinden Ni nanoçubukların fcc yapıya

sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Ni nanoçubukların örgü sabitini  $a=3523$  nm olarak hesaplamışlardır (Zhou vd., 2008).

Zhong ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada; altıgen yapılu liyotropik sıvıdan Ti / Si madde üzerinde AAO şablonunun gözeneklerine Pt'nin DC ile elektro depolama yoluyla mezopor Pt nanotel dizisinin imal edilmesi için yeni bir birleşik şablon yöntemi göstermişlerdir. Hazırladıkları Pt nanotel dizisinin morfolojisi ve yapısını, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı ile karakterize etmişlerdir. Metanol için Pt nanotel dizisinin elektro katalitik özelliklerini ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Sonuçlar, Pt nano tel dizisinin, yaklaşık 40-50 nm çapında benzersiz mezopor yapıya sahip olduğunu, bunun da yüksek yüzey alanına ve metanol için büyük ölçüde geliştirilmiş elektro katalitik aktiviteye neden olduğunu göstermiştir. Yeni birleşik şablon yöntemi ile sentezlenen mezo gözenekli Pt nano tel dizisinin, portatif yakıt hücresi güç kaynaklarında çok umut verici bir uygulamaya sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Zhong vd., 2008).

Leiteo ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada; basamaklı elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak anodik oksidasyon yöntemiyle üretilen AAO tabanlar üzerinde Ni ve  $Ni_{80}Fe_{20}$  nanotellerini ürettiklerini bildirmişlerdir. AAO tabanların üretilmesinde uygulanan potansiyelin oluşan gözenek çapıyla orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada sabit akım pulsu, (membran çatlaklarının onarımı için) ve sabit potansiyel basamağının (bariyer tabakasının yüklenmesini önlemek için) bir arada uygulanmasıyla, malzeme elde etmişlerdir. Akım ya da potansiyel uygulanmadığında, gözeneklerin tabanındaki iyon derişiminin düzenlendiğini bulmuşlardır (Leiteo vd., 2008).

Wang ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada; 25 nm çaplı gözeneklere sahip AAO tabanlar üzerinde elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak, Co nanotellerini ürettiklerini ve yapısal kararlılıklarını araştırdıklarını bildirmişlerdir. XRD spektrumundan Co nanotellerin hep fazına sahip oldukları ve (1010) pikinin diğer piklerden daha yüksek olması, Co nanotellerin eksen doğrultusunun c eksenine dik olduğunu göstermektedir. TEM görüntülerinden nanotellerin çapının 25 nm olduğu ve yüzeylerinin pürüzsüz olduğunu tespit etmişlerdir (Wang vd., 2006).

Lin ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada; anodik alümina tabanlar içerisinde Ni nanotelleri elektrokimyasal kaplama yöntemiyle ürettiklerini bildirmişlerdir. Ni nanotellerinin çoklu kristal yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir. Farklı çaplarda üretilen bu nanotellerin manyetizasyonlarının alanla değişimini tespit etmişlerdir. Ni nanotellerinin koersivite değerlerinin artan gözenek çapıyla ters orantılı olarak azaldığını, manyetik özelliklerin araştırılmasında kullanılan SQUID ölçümleri sonucunda ise Ni nanotellerin dik anizotropiye sahip olduklarını ve nanotel çapı ile koersivitenin ilişkili olduğunu bildirmişlerdir (Lin vd., 2004).

Matsumiya ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada; Pt / NiO / alümina yüzeyinin yarısında platin ince film katalizörlü termoelektrik nikel oksit ince film kullanarak hidrojen gazı sensörü üretmişlerdir. Bu sensörün hidrojen gazı için belirgin seçicilik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Platin katalizörlü ince filmin yüzey morfolojisine ve kalınlığına bağlı olan katalitik aktivitesi Pt / Si kullanarak araştırmışlardır. Si üzerinde düşük RF güç kaynağı ile çökertilmiş platinin yüzey morfolojisi çapı yaklaşık 20 nm olan küçük tanecikleri göstermiştir. Pt filmlerin katalitik aktiviteleri film kalınlığı ile artırılmış ve 60 nm'lik bir kalınlığın üzerinde doymuştur. RF Güç kaynağı ile yaklaşık 40 nm çapında büyük taneli Pt filmler elde etmişlerdir. Onların katalitik aktivitelerinin daha küçük tanelerde az olduğunu ancak 150 nm üzerinde kalınlığa sahip Pt filmlerin katalitik performansının, tane büyüklüğünden etkilenmediğini tespit etmişlerdir (Matsumiya vd., 2003).

Xin Wang ve Gao-Rong Han 2003'te yaptıkları bir çalışmada; iki aşamalı anodizasyon tekniğini kullanmışlardır. Deneylerinde daha çok por çaplarını genişletmek üzerine yoğunlaşmışlardır. Bunun için anodizasyon sonrası numuneleri farklı sürelerde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde bekletmişlerdir. Farklı sürelerde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde bekletilen alümina kalıplardaki gözenek çaplarının 20 nm'lerden 80 nm'lere kadar arttığı sonucuna varmışlardır (Wang ve Han, 2003).

Khan ve Petrikowski 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada; elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak 18 nm çaplı ve farklı uzunluklara sahip Fe<sub>26</sub>Ni<sub>74</sub> nanotelleri anodik alümina tabanlar içerisinde büyüttüklerini bildirmişlerdir. Nanotelleri Fe<sup>+2</sup> ve Ni<sup>+2</sup> iyonlarını içeren, pH 3.6 çözeltisinde, 50 Hz' de 14 Voltluk AC potansiyel değerinde üretmişlerdir. Elde ettikleri nanotellerin kimyasal bileşenlerini EDX

analiziyle, kristal yapısını ise XRD yöntemiyle belirlemişlerdir (Khan ve Petrikowski, 2000).

Rahman ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada; Ni nanotelleri, 20-200 nm çaplı kanallara sahip AAO ve Si tabanlar içerisinde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle büyüttüklerini bildirmiştir. Kaplama  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 'lik akım yoğunluğu altında 40 ve 60  $^{\circ}\text{C}$ ' lik kaplama sıcaklığında, pH 2-3.7 aralığında değiştirilerek yapılmıştır. Çözeltinin pH' sının kristal yönelimlerini etkilemediğini ancak kristal büyüklüklerini değiştirdiğini rapor etmişlerdir (Rahman vd.,2000).

### 1.3 Çalışmanın Amacı

Nano yapılı malzemeler nanometre ölçeğinde ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) boyutlardadır. Bu malzemeler nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılırlar. Boyutlarından dolayı nanomalzemelerin elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik özellikleri, aynı bileşimdeki hacimsel malzemelere göre daha üstündür. Bu nedenle bu alanda sürdürülen çalışmalarda son yıllarda büyük bir artış olduğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasında günümüz teknolojik gelişmeleri yakından ilgilendiren nanoteknolojiye ait yenilikler getirmek ve bu sayede ülkemiz bilimine katkı sağlayacak kullanım alanları olan nanoyapıların elde edilmesi amaçlanmıştır.

Tez iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda; gözenekleri kendiliğinden hegzagonal bir düzende yerleşmiş kusursuz AAO kalıplar üretebilmek için iki aşamalı anodizasyon işlemi yapılmıştır. Anodizasyon sırasında, AAO nanokalıplardaki gözenek çaplarının 20-300 nm arasında değiştirilebilmesi için elektrolit olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sulu çözeltileri değişik konsantrasyon, pH ve voltaj değerlerinde kullanılmıştır. Gözeneklerin derinliği ise anodizasyon süresi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Üretilen nanokalıpların SEM ile yüzey analizleri yapılmıştır. İkinci kısımda ise; nanoyapılı Pt ve Pt ince film alaşımları (Pt, Pt-Cu, Pt-Ni) fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen nanoyapılı Pt ve Pt alaşımların elektriksel ve yapısal karakterizasyonu XRD, EDX, SEM yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca üretilen nanoyapılı Pt ve Pt ince film alaşımlarının üzeri metal kontak kaplanarak sensör

aygıtları haline getirilip hidrojene karşı sensör testleri oda sıcaklığı ile 200 °C arasında test edilmiştir.



## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji

“Cüce” anlamına gelen “nano” sözcüğü Yunanca “nannos” kelimesinden türemiştir. Bir nanometre (nm) metrenin milyarda birine ( $10^{-9}$  m) eşittir. İnsan saçının kalınlığı ortalama 80.000 nm, kırmızı kan hücreleri ise ortalama 7000 nm’ dir. Yan yana 6 karbon atomu veya 10 su molekülü kadar uzunluk nanometre boyutunu atomik veya moleküler boyutta örneklendirmemize yardımcı olur (Sahoo vd., 2007).

Makro boyuttaki yapılardan farklı özellikler taşıyan atomik, moleküler veya makromoleküler boyutta malzemelerin tasarımı ve üretimine nanobilim denir. Nanoteknoloji; nanometrik boyutta, sistem ve malzemelerin; tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasını şekil ve boyut kontrolü ile sağlamaktadır. Diğer bir açıklamaya göre nanoteknoloji; yaklaşık 1-100 nm boyutundaki maddelerin bilimi, mühendisliği ve teknolojisinin kontrolü şeklindedir. Nanoteknoloji yalnız nano boyuttaki maddelerle ilgilenmekle kalmayıp bu maddelerin bileşim ve boyutlarının da kontrol edilebildiği çağdaş yöntemlerin ve fonksiyonel maddelerin geliştirilmesi ile de ilgilenir (Stupp vd., 2002).

Nanoteknolojiden ilk defa Nobel Ödüllü bir fizikçi olan Richard Feynmann bahsetmiştir. “There’s plenty of room at the bottom” (aşağıda çok yer var) başlıklı konuşmasında kavramsal olarak nanoteknolojinin çok farklı alanları kapsadığını vurgulamıştır (1959). Aynı konuşmada Feynmann Temel Britanica’nın 24 cildinin aslında bir toplu iğne başına yazılabileceğini ve çok küçük parçacıklarla çok büyük işler yapılabileceğini söylemiştir. 1970’lere kadar “Nanoteknoloji” terimi literatürde geçmemiştir. 1974 yılında Tokyo Üniversitesi’nden Norio Taniguchi tarafından nanometrik boyutta malzeme mühendisliğinin tanımlanmasıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bu tarihten sonra nanoteknoloji hızla ilerlemiştir (Erkoç, 2008).

### 2.1.1 Nanoteknolojinin kapsamı

Bir veya daha fazla elementin birleştirilmesiyle nano boyuttaki malzemeler üretilebilir. Bu malzemelerin her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler. Böyle bir malzemenin yapısal olarak aydınlatılması, fiziksel özelliklerinin bulunması gerekir. Bunun için de disiplinler arası bir çalışmaya ihtiyaç duyulur. Nano boyutta elde edilen malzemelerin ise birçok alanda uygulaması mevcuttur. Bu nedenle nanoteknoloji fizik, kimya, malzeme bilimi, elektronik, mühendislik, matematik gibi pek çok bilimin beraber çalışmasını gerektiren disiplinler arası bir bilimdir (Vural, 2007).

### 2.2 Nanoyapılar

Nanometre ölçeğinde ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) boyutlara sahip malzemeler nano yapılıdır. Bu malzemeler nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılırlar. Boyutlarından dolayı nanomalzemelerin elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik özellikleri, aynı bileşimdeki hacimsel malzemelere göre daha üstündür. Bu yüzden nano yapılar ile ilgili sürdürülen çalışmalarda son yıllarda büyük bir artış olduğunu bildirilmiştir. Nanomalzemelerin sentezinde, karakterizasyonunda ve kullanımında yeni tekniklerin geliştirilmesi yapılan çalışmaların daha verimli olmasına katkıda bulunmaktadır.

Nano yapılı malzemeler boyutlarına göre üç farklı sınıfta incelenirler:

- a) Tek boyutlu (1D) nano yapılar: Uzunluk ve genişlikleri, kalınlıktan çok daha büyük, tabakalı veya katmanlı yapılar tek boyutlu nanoyapılar olarak bilinir.
- b) İki boyutlu (2D) yapılar: Uzunlukları, genişlik ve çaptan çok daha büyük yapılardır. Bu gruba örnek olarak nanotel ve nanotüpler verilebilir.
- c) Üç boyutlu (3D) yapılar: Üç boyutlu nano yapılar en sık karşılaşılan yapılardır. Üç boyut da nanometre ölçeğindedir.

Nano yapılar ilk defa, 1985 yılında Richard E. Smalley ve ekibinin yapmış olduğu çalışmalar sonucu fulleren adını verdikleri yapının keşfiyle ortaya çıkmıştır. Diğer adıyla karbon nanotoplardır. 60 ya da daha fazla karbon atomunun yüzeysel bir örgü oluşturacak şekilde birbirine hegzagonal bağlanmasıyla grafit meydana gelir. Bu grafit

plakasının kıvrılmasıyla futbol topuna benzer yapı meydana gelir. Meydana gelen bu yapılar bir futbol topuna benzediği için nanotop adını almıştır (Gogotsi,2006).

### **2.2.1 Karbon nanotüpler**

Çalışmalar karbon nanotopların keşfedilmesinden sonra iyice artmıştır. Ardından 1991'de, Iijima' nın ark buharlaştırma yöntemiyle fulleren elde etme çalışmaları esnasında, karbon nanotüpler tesadüfen elde edilmiştir (Iijima vd., 1992). Karbon nanotüpler, çeşitli boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral tipte pek çok farklı yapıya sahip, nanometre ölçeğinde çapa sahip nanoyapılardandır. Tek bir grafit plakasının silindirik şeklinde kıvrılmasıyla meydana gelmiştir. 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı nanotüpler ve ortak eksenli tüplerin bir araya gelmesinden elde edilen iç çapı: 1.5-15 nm, dış çapı 2.5-30 nm olan çok duvarlı nanotüpler, karbon nanotüp çeşitleridir. Aynı grafit katmandan oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, geometrilerine ve hibritleşme türlerine göre değişir, metal veya yarıiletken olabilirler (Dulda, 2006; Özgür, 2008).

### **2.2.2 Nanoteller**

Çapı nanometre mertebesinde olan tellere nanotel denir. Nanometre ölçeğinde kuantum mekaniksel etkiler önemlidir. Bundan dolayı nanotellere kuantum teller de denilir. Nanoteller; her tür düzenli bileşik şeklinde sentezlenebilir, p ve n tipi katkılanma yapılarak, aktif aygıt uygulanmasında kullanılabilirler. Eksensel ve radyal heteroyapılar şeklinde üretilebilirler. Nanotellerin kimyasal bileşimleri, yapısı, boyutları, şekli ve katkılanması oldukça önemlidir. Çünkü bu bileşenler manyetik, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde etkilidir. Nanoteller özel şekilli yapılardır. Genelde silindiriksel, içi dolu boru şekline sahiptirler. Ancak beş köşeli simetri veya spiral şekle sahip olanları da vardır. Lineer yapıları nanoteller özel büyüme yönlerine de sahiptirler. Fakat yan yüzeyleri ve kesit alanlarının şekli tam olarak anlaşılammıştır. Nanoteller uzunluğu, çapının 2-5 katı veya bu değerlerden daha fazla olabilen geniş yüzey-hacim oranına sahip tellerdir. Nanotellerin çapları 100-200 nm den daha küçüktür. Hacimsel halde kübik yapıda bulunabilen bir malzeme, nanotel halinde hegzagonal yapıya sahip olabilmektedirler (Üzar, 2006).

### **2.2.3 Nanokemerler (nanobelt) ve nanoşeritler (nanoribbon)**

Nanokemerler, nanotellere yakın özellikler gösteren bir boyutlu yapılardır. Ancak yapıyı oluşturan yüzeyleri nanotellere göre daha iyi açıklanabilmektedir. Pek çok yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmektedir. Elde edilen nanokemerler, kristallografik yönelimleri nedeniyle genelde yüzey merkezli kübik veya hegzagonal faza sahiptirler.

Tipik olarak genişlik-kalınlık oranı yaklaşık 5-10 dur. Yapılan çalışmalar sonucunda, nanokemer üretiminde kullanılan tabanın sıcaklığının, 800 °C ile 1000 °C aralığında tutulması gerektiği tespit edilmiş ve yüksek sıcaklıklara çıkılan tabanlarda nanokemer yapıya sahip malzemelerin elde edildiği bildirilmiştir (Üzar, 2006).

### **2.3 Nanomalzemeleri Sentezleme Yöntemleri**

Nanoteknolojinin amacı, nanoyapılı malzemeleri daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha sağlam, daha kaliteli, daha hafif bir şekilde üretmektir. Bunun içinde çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Nanoyapılı malzemeleri üretmek için pek çok yöntem vardır.

#### **2.3.1 Kimyasal buhar ile kaplama yöntemi**

Kimyasal buhar ile kaplama yönteminde, uygun bir sıcaklıkta kaynak malzeme buharlaştırılır. NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gibi taşıyıcı gazlarla buhar molekülleri reaktör içine yerleştirilmiş taban üzerine taşınır. Taban üzerine ulaşan nanoparçacıklar, gazların kimyasal reaksiyonu sonucunda burada anizotropik olarak büyüyerek nanotelleri oluşturur. Vakum, sıcaklık, kaynak madde ile taban arasındaki uzaklık, taşıyıcı gazların karışım miktarları, saflıkları ve yoğunlukları, CVD yöntemiyle üretilen malzemelerin özelliklerini belirlemede oldukça önemli parametrelerdir. Bu yöntem ile oluşturulan bir malzemede oluşan yapılar birbirine benzemektedir. Bu da yöntemin avantajlı ve kullanılabilir olduğunu göstermektedir. CVD yönteminin buhar-katı yönteminden birkaç farklılığı vardır. Buhar-katı yönteminde taban gözeneksizdir. Tabanın kristal yapısı büyümeyi etkiler. CVD yönteminde ise kullanılan tabaka gözenekli yapıdadır (Kaya, 2007).

### **2.3.2 Fiziksel buhar ile kaplama yöntemi**

Fiziksel buhar ile kaplama yöntemi, CVD' ye benzer bir yöntemdir. Bu yöntemde de kaynak malzeme vakum ortamında uygun sıcaklıkta buharlaştırılır. Taşıyıcı gazlar yardımıyla taşınan nano boyutlu parçacıklar, kullanılan taban üzerine yerleştirilir. Bu şekilde taban üzerinde büyüme meydana gelir. Vakum ortamı parçacıkların taban üzerindeki dağılımın homojen olabilmesi için şarttır.

### **2.3.3 Buhar-katı yöntemi**

Buhar-katı yöntemi, katalizör gerektirmeyen bir yöntemdir. Yüksek sıcaklıkta, kaynak maddeler buharlaşır ve altlık üzerinde düşük sıcaklık bölgesinde yoğunlaşır (Sears,1955; Zhang vd.,2003). İlk yoğunlaşan moleküller yoğunlaşma işlemi meydana gelirken, bu çekirdeklenme bölgesinde tohum kristaller haline dönüşürler ve katalizör yardımı olmaksızın en düşük yüzey enerjisi yönünde, kendiliğinden büyüme gerçekleşir.

### **2.3.4 Buhar – sıvı – katı yöntemi**

Buhar – sıvı – katı büyütme, nanotel sentezlenmesi için kullanılan diğer bir küçükten – büyüğe (bottom- up) metodudur. Bu yöntemde kaynak olarak genellikle altın (Au) bir katalizör ile çalışılır. Silisyum gibi bir altlık üzerine altın katalizörün deposisyonu gerçekleştirilir ve 900°C ye kadar ısıtılır. İstenen metali veya yarıiletkeni içeren buhar altın katalizörün bulunduğu hücre içine gönderilir. Bu buhar, Au ile alaşım yapar ve belirli bir süre sonra bu alaşım, fazla doyar. Nanotel büyütme, çökelmenin sonucu olarak sıvı durumdaki katalizör altından başlar. En sonunda nanotel, sıvı bir hale gelir (Khan vd.,2008). Nanotellerin çapı, demet çapına eşittir. Demet boyutu, buhar basıncı tarafından kontrol altında tutulabilir. Bu yöntem ile üretilen nanoteller 10 nm olarak ölçülmüştür (Gürmen ve Ebin, 2006).

### **2.3.5 Moleküler ışın epitaksi**

Moleküler ışın epitaksi, oldukça geniş bir şekilde incelenen bir yukarı – aşağı (top-down) nanotel sentezleme yöntemidir. Bu yöntemde madde kristal bir altlık üzerine,

moleküllerin veya atomların termal enerji ışımaları sayesinde depolanır. Bu olay, çok yüksek vakum şartları (toplam basınç  $<10^{-10}$ Torr) altında meydana gelir. Bu yöntemde depozitin kalınlığı tek tabaka içinde kontrol altına alınmaktadır (Abramson vd., 2004).

### **2.3.6 Sol-Jel yöntemi**

Yüksek kimyasal orana sahip nanokristal malzemelerin ve çoklu oksit kompozitlerin hazırlanmasında sol-jel tekniği çok etkilidir. Sol-jel tekniği, kalıp yardımcı ve elektrodepolama yöntemlerinden oluşan bir tekniktir. Çoklu kompozit sıralı nanotellerin üretilmesi için eşsiz bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Sol-jel yönteminin temeli iki aşamalıdır. Birincisi kolloidal (sol) parçacıklarını elde etmek için ön madde moleküllerinin hidrolizi, ikincisi bu kolloidal parçacıkların yoğunlaşarak jelle dönüşmesidir. Sulu ortamdaki organik çözücü veya inorganik çözücü içindeki organik metal alkoksitler ön maddedir. pH ayarlaması, sıcaklığın artırılması veya oksidasyon halinin değiştirilmesi ile inorganik tuzların sulu çözeltilerindeki yoğunlaşmış türlerin oluşmasını içeren metod inorganik yöntemdir. Organik çözücü kullanmak metal alkoksitlerin kullanılması için diğer bir seçenektir (Toplan, 2006).

### **2.3.7 Elektroforetik sol-jel yöntemi**

Sol parçacıklarının gözeneklerin içine girmeleri için yüklü sol parçacıkları ve elektrik alandan yararlanılarak yapılan teknik elektroforetik yöntemidir. Bu yöntemde, daha iyi bir yapıya sahip nanotellerin elde edilmesi için kanallar içindeki katı malzeme oranı artırılabilir. Kalıp içinde düzenli nanotel dizilerinin hazırlanması sensör ve nanoelektrot uygulamaları için oldukça önemlidir. Çünkü nanotellerin kalıp içinde bir dizi halinde tutulması ve başka uygulamalarda tellerin kullanılabilmesi için kalıbın çözülebilmesi mümkündür. Ancak kalıbın çözülmesi tellere zarar verebilir. Aynı zamanda, nanotellerin üzerinde sodyum iyonları gibi safsızlıkların oluşmasına sebebiyet verebilir. Sol-jel çözeltilerinde genellikle sol parçacıklarının boyutları 10 nm'den 100nm'ye kadar değişmektedir. Eğer sol parçacıklarının çapı gözeneklerin çapından büyükse elektroforetik yöntemle bile gözeneklerin doldurulması zor olmaktadır (Toplan, 2006).

### **2.3.8 Elektrokimyasal yöntem**

Lazer kesme gibi yöntemlerle kıyaslandığında elektrokimyasal depolama yöntemi, daha ucuz ve basit bir metottur. AC ve DC elektrokimyasal depolama gözeneklerin doldurulmasında uygulanmaktadır. Elektrokimyasal depolama yönteminde, öncelikle katot işlevi görecekt ince metal film gözenekli kalıbın bir yüzüne kaplanmaktadır. Metal ve yarıiletken nanoteller bu metotla hazırlanmıştır. Ayrıca oksit nanoteller, gözeneklere metallerin elektrokimyasal depolamayı takip eden oksidasyonu ile hazırlanmaktadır (Zheng vd.,2001).

### **2.3.9 Anodik alüminyum oksit kalıp**

Nanotellerin üretilmesi için bir başka yöntem ise AAO kalıplardır. Bu kalıplar içi doldurulabilen, nano boyutlu yapılardır. Bu üretim tekniğinde, elektrolit bir çözelti kullanılır. Alüminyum filmin istenilen bir bölgesine anodize bir gerilim uygulanır. Gerilimin uygulanmasıyla kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda alüminyumun  $Al_2O_3$  haline dönüşür. Bu kimyasal reaksiyon,  $Al_2O_3$  filminde gözenekler meydana getirir. Ardından, metal, yarıiletken, vb. malzemeler oluşan bu gözenekler içine yerleşebilir. Daha sonra,  $Al_2O_3$  nanotellerin kalıptan ayrılabilmesi için aşındırma işlemine tabi tutulur. Daha çok nanotel sentezlenebilmesi için daha çok gözenekli yapı elde edilmelidir. İstenilen malzemelerin nanotelleri, kalıp hazır hale getirilebilirse elektrokimyasal kaplama ile oluşturulabilir (Taşaltın vd., 2009).

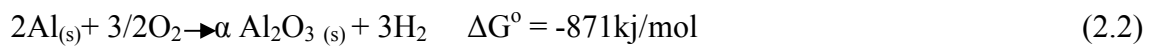
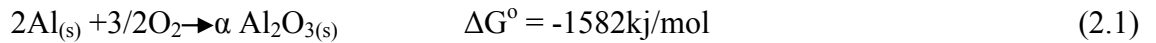
#### **2.3.9.1 Kendinden düzenli altıgen yapılı anodik alüminyum oksit nanokalıp tarihçesi**

Geçen yüzyılın sonlarına dayanan alüminyumun elektrokimyasal olarak oksitlenmesi üzerine halen yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Alüminyumun yüzeyinde koruyucu ve dekoratif film elde etmek için araştırmalar yapılmaktadır. Gözenekli alüminalar çapları kontrol edilebilen ve yüksek boy/en oranına sahip nanoteller ve nanotüplerin sentezlenmesinde en dikkat çekici kalıp malzemeleridir. Alümina kalıp aynı zamanda iki boyutlu fotonik kristallerde de kullanılmaktadır.

1950'den itibaren alüminyumun anodizasyonu hakkında yayınlanan pek çok patent vardır. İlk aşamalarda elektrolit olarak kromik, oksalik veya sülfürik asit alüminyumun anodik oksitlenmesinde çok dikkat çekmiştir. Bakır, nikel, gümüş, arsenik, antimon, bizmut, tellür, selenyum ve kalay gibi metal tuzları elektrolit içerisine eklenmiştir. Sonuç olarak oksitin fiziksel, mekaniksel özellikleri ile birlikte renginin değiştiği tespit edilmiştir. Gözenekli alümina yapısının daha detaylı bir şekilde anlaşılması elektron mikroskopunun geliştirilmesi ile sağlamıştır. Gözenek ve bariyer tabakalarından oluşan çift katlı sıkı paketli altıgen gözenekli alümina modelini Keller vd. (1953), tanımlayarak literatüre katkıda bulunmuşlardır. Gözenekler arası mesafe gibi altıgen yapının geometrik özelliklerini değiştiren parametrelerden birinin uygulanan voltaj olduğunu tespit etmişlerdir. Buldukları model, gözenekli alüminanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmuştur. Gözenekli oksit büyümesinin teorik modellemesi üzerine pek çok grup çalışma yapmıştır (Masuda ve Fukuda, 1995; Parkhutik ve Shershulsky, 1992; Li vd., 1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd., 2006; Lahav vd., 2006). Masuda ve Fukuda 1995 yılında gözenekler arasında 100 nm'lik mesafe bulunan kendinden düzenli gözenekli alümina kalıp sentezlemişlerdir. Bu çalışma sayesinde çok dar ölçülü ve çok yüksek boy/en oranlı iki boyutlu gözenekli alümina yapısının hazırlanmasında büyük bir yenilik olmuştur (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd.,1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).

### 2.3.9.2 Anodik alüminyum oksitin elektrokimyası

Havada alüminyum oksitin rastgele oluşumu ve Gibbs serbest enerji değişimi şu şekildedir (Monk, 2001).



Alüminyumun elektrokimyasal anodizasyonunda anot elektrodunda oksit tabakası oluşurken katot elektrodunda hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. (Bera, 2004).



Nernst eşitliğinde kompleks iyonların olmadığını farz edersek şu şekilde olmaktadır.

$$E = E_0 - (RT/zF) \ln([red]/[ox]) \quad (2.5)$$

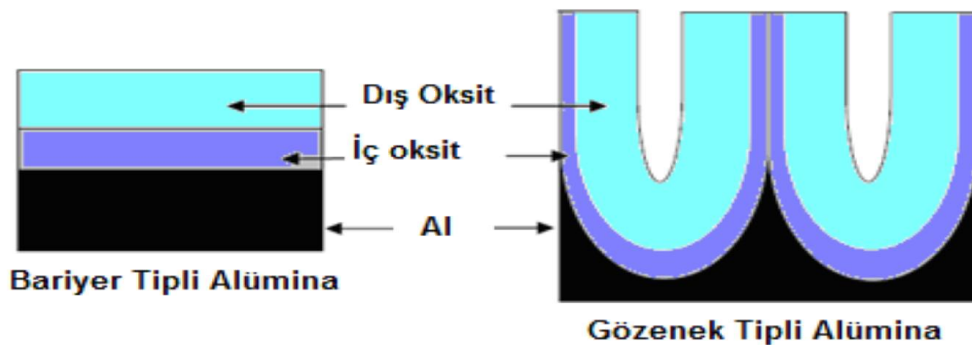
Anotta gerçekleşen reaksiyon; R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden ortamın sıcaklığı, z elektrot reaksiyonundaki yük sayısı ve F Faraday sabiti ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) olmak üzere şu şekilde yazılabilir:

$$E = -1.550 - 0.0591 \text{ pH} \quad (2.6)$$

### 2.3.9.3 Anodik alüminyum oksit film

AAO film iki şekilde oluşturulabilmektedir.  $5 < \text{pH} < 7$  aralığında pH değerlerine sahip elektrolitlerde (etilen glikol içinde nötr borik asit, amonyum borat, tartarat ve amonyum tetra borat elektrolitleri gibi) bariyer tipli oksit film meydana gelmektedir. Sülfürik asit, kromik asit ve okzalik asit gibi tam olarak çözünmüş elektrolitlerde ise gözenek tipli filmler üretilirler (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd.,1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).

Şekil 2.1. de bariyer tipli ve gözenek tipli alümina filmlerin, yüksek saflıktaki alüminaların iç oksitlerini ve anyonların birleşmesiyle meydana gelen alüminaların dış oksit katmanlarından oluşan yapıları gösterilmektedir. İç ve dış oksit ifadeleri ara yüzeylerin isimlerini belirlemektedir. İç oksit ifadesi oksit/metal ara yüzeyine bitişik olurken, dış oksit ifadesi elektrolit/oksit ara yüzeyine bitişiktir (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd.,1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).



Şekil 2.1. Bariyer tipli ve gözenek tipli alüminanın şematik gösterimi

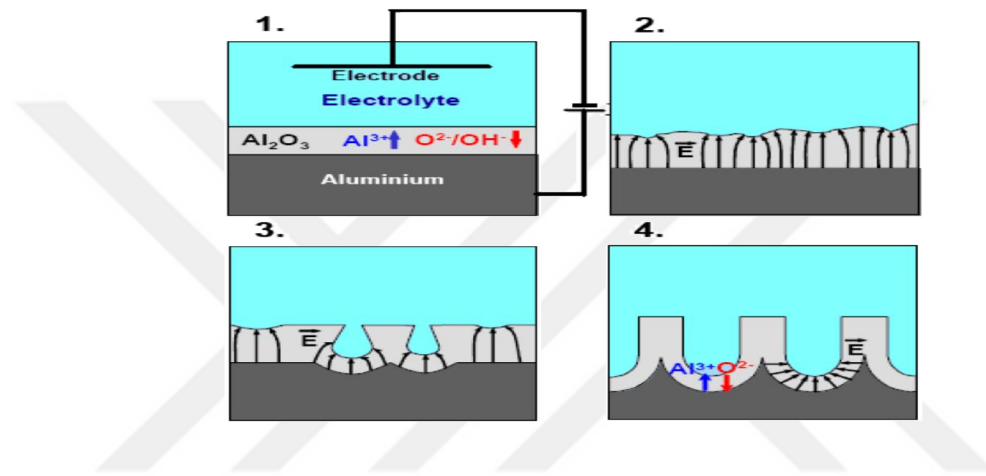
Yüzeye tutunan anyon konsantrasyonu ve filmin büyümesindeki faraday etkileri; bariyer tipli alüminanın iç ve dış oksit katmanlarında elektrolit türleriyle birleşme derecelerini oldukça fazla etkilemektedir. Bariyer tipli alüminanın oksit kalınlığını sıcaklık ve elektrolitler değiştirebilmektedir ancak oksit kalınlığını en fazla değiştiren parametre uygulanan voltajdır. Anodizasyon oranı, her volt başına oluşan oksit kalınlığı olarak tanımlanır. Bu tanım bariyer tipli filmlerin uygulanan voltajdan ne kadar güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir. Literatüre göre bariyer tipli alümina filmin ulaşılabilen en yüksek kalınlığının 1 µm' den daha kısa olduğu bilgisi vardır. Gözenekli alümina filmin kalınlığı zamana bağlıdır. Bu yüzden bariyer tipli filmlerden daha kalın filmler elde edilmektedir. Akım yoğunluğu, elektrolit ve anodizasyon süresi gözenekli alümina filmin kalınlığının belirlenmesinde en önemli etkenlerdir. Kalın, sıkı ve sert gözenekli filmler düşük sıcaklıklarda ( $0^{\circ} < T < 50^{\circ}$ , sert anodizasyon şartları oluşurken ince, yumuşak ve dayanıksız filmler yüksek sıcaklıklarda üretilmektedir ( $60^{\circ} C < T < 75^{\circ} C$  yumuşak (soft) anodizasyon şartları). Sıcaklık arttıkça akım yoğunluğu da artmaktadır. Daha yüksek akım yoğunluğu elektrolit/oksit ara yüzeyindeki çözünme oranını artırır bu yüzden film kalınlığı artmaz. Sıcaklık çok yüksekse, oksit oluşumundan çok elektrolit/oksit ara yüzeyindeki çözünme hızlanır ve oksit film kaybolur. Sonuçta alüminyum elektriksel olarak parlatılmış olur. Gözenekli yapının alt kısmında bulunan ince bariyer tabakasının kalınlığı anodizasyon süresine bağlı değildir. Bu tabakanın kalınlığı yalnızca anodizasyon voltajına bağlıdır. Örneğin; hacimce seyreltik, %40'lık ve %90'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerindeki bariyer filmin anodizasyon oranı sırasıyla 14 A/V, 8 A/V ve 1 A/V olarak bildirilmiştir (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd.,1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).

#### **2.3.9.4 Anodik alüminyum oksit nanokalıbın oluşum mekanizması**

İletken olmayan bariyer film alüminyumun bütün yüzeyini anodizasyon işleminin başlangıcında sarmaktadır. Uygulanan potansiyel sonucu iki elektrot arasında oluşan elektrik alan alüminyum yüzeyin her yerinde olmaktadır. Ancak yüzeyde bir pürüzlülük varsa belirli bölgelerde yoğunluğu artmaktadır. Oksit oluşumu sırasında elektrik alanın bölge bölge odaklanması alan etkili veya sıcaklık etkili çözünmeye öncülük etmektedir ve gözenekler meydana gelmektedir. Bazı gözenekler büyümelerini aralarındaki etkileşimlerden dolayı durdururlar ve akımı azaltırlar. Akım dengeye ulaştığı zaman

gözenekler kararlı bir şekilde büyümektedirler. Fakat kararlı gözenek büyümesi esnasında akım yoğunluğunun devamlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Uzun gözenek kanalları boyunca difüzyon sınırlarına bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma olmaktadır (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd.,1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).

Şekil 2.2. de AAO nano gözenek oluşum mekanizması açıklanmaktadır.



Şekil 2.2. AAO nanogözenek oluşum mekanizması

Masuda ve ekibinin keşfettiği bu yöntem uzun bir anodizasyon işleminden sonra gözenekli alümina kanallarının kendi kendilerini düzenlemelerine bağlıdır. Anodizasyon süresince komşu gözenekler arasındaki itici kuvvet kendinden düzenlenmeyi sağlayan mekanik basınç sayesinde olduğu bildirilmiştir. Masuda ve ekibinin çalışmasından önceki pek çok çalışma kendinden düzenli alümina yapısının özel şartlar altında elde edildiğini ortaya çıkarmıştır. Jessensky, Li ve ekipleri kendinden düzenli gözeneklerin oluşması için gerekli olan mekaniksel itici kuvvetin alüminyumun anodizasyon işleminde oksit yapısındaki hacim artışı ile olduğunu ortaya çıkarmıştır. Çalışmaları sırasında alüminyumun anodik oksitlenmesi esnasında uygulanan potansiyele bağlı olarak değişen bir hacim genleşme katsayısı ( $\xi$ ) belirlemişlerdir. Eğer  $\xi$  en yüksek değerini ( $\xi_{max} \sim 2$ ) alırsa gözeneklerin oluşmadığını,  $\xi$  en küçük değerini ( $\xi < 1.2$ ) alırsa çok düşük yoğunlukta bir gözenek düzenlenmesinin meydana geldiğini ve düzensiz gözenekli bir alümina yapısının oluştuğunu,  $\xi$  yaklaşık 1.2 değerini aldığı anda düzenli gözeneklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir.  $\xi$ ,  $1.3 < \xi < 3$

aralığında olduğu zaman güçlü itici etkileşmelere bağlı olarak belirli bir düzene sahip gözenekli alümina yapısının azalarak kaybolduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuçta kendinden düzenli gözenekli alümina yapısı için  $\xi'$  nın yaklaşık olarak 1.2 olduğunu kararlaştırmışlardır. Örneğin 50, 65, 100, 400 ve 500 nm gözenek boşluklu yapılar sırasıyla sülfirik asit çözeltisinde 19 V ve 25 V,  $H_2C_2O_4$  çözeltisinde 40 V ve  $H_3PO_4$  çözeltisinde 160 V ve 195 V'luk potansiyel altında üretilmişlerdir (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd., 1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).

Anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel, U, gözenekli alüminanın en önemli parametresidir. Gözenekler arası uzaklık (Dint); uygulanan potansiyel ile k ( $2.5 \leq k$  (nm/ V)  $\leq 2.8$ ) sabitine bağlıdır ve bu parametrelerle doğru orantılıdır.

$$D_{int}=kU \quad (2.7)$$

Ayrıca bariyer tabakasının kalınlığı gözenekler arası uzaklığın yarısı olarak hesaplanmaktadır. Bu durumda;

$$D_{int} = 2 DB' \text{dir.} \quad (2.8)$$

DB bariyer tabakasının kalınlığını ifade etmektedir. Elektrolit konsantrasyonun ve türünün uygulanan potansiyele göre uygun bir şekilde seçilmesi kendinden düzenli gözenekli alümina tabakasını elde etmek için oldukça önemlidir. Aynı zamanda kendinden düzenli gözenekli alümina elde etmek için yüksek saflıkta alüminyum ( $\geq \%99.99$ ) önerilmektedir. Çünkü alüminyumda bulunan safsızlık katkıları, alüminyumdan farklı hacim genleşme katsayılarına sahiptir. Bu da kendinden düzenli gözenekli alümina yapısında kusurlara neden olmaktadır.

### **2.3.9.5 Sülfirik asit anodizasyonu**

Alüminyum için en çok tercih edilen anodizasyon yöntemi sülfirik asit anodizasyonudur. Çünkü maliyeti azdır. Korozyon dayanımına olanak verir ve estetik yapısından dolayı anodizasyon sonrası boyama işlemi oldukça kolaydır. Bu yüzden mimaride özellikle dekorasyon amacıyla renklendirmelerde kullanılmaktadır (Luksepp

ve Kristiansen, 2009; Saenz de Miera vd., 2008; Sulka vd., 2002).  $H_2SO_4$  ile yapılan anodizasyon  $H_3PO_4$  yöntemi ile kıyaslandığında,  $H_3PO_4$  anodizasyonu işlemi sonrasında daha büyük porlar meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum  $H_3PO_4$  anodizasyonu ile anodize edilmiş numunelerin korozyon direncinin daha düşük olmasına neden olmaktadır. Genellikle alüminyumun anodizasyonu  $H_2SO_4$  çözeltisi içinde düşük potansiyel aralığında (15 ~ 25 V) ve ilk anodizasyonu bir saati geçmeyecek şekilde çalışılmaktadır. Sülfürik asitin elektriksel iletkenliği yüksektir. Alüminyum, yüksek potansiyelde  $H_2SO_4$  ile anodize edilirse oksit tabakasında bozulmalar başlayacaktır. Gözeneğin ölçüsünü Anodizasyon potansiyelinin yanı sıra elektrolitin pH değeri de belirlemektedir. Düşük pH değeri ve uygulanan düşük voltaj değeri gözeneğin çapını azaltmaktadır.  $H_2SO_4$  kullanılarak küçük çaplı gözenekler elde edilebilmektedir.  $H_3PO_4$  kullanılarak ise daha büyük çapa sahip gözenekler elde edilir. Çünkü sülfürik asitin pH değeri daha küçüktür.

#### **2.3.9.6 Oksalik asit anodizasyonu**

Yöntem ilk olarak Japonya'da geliştirilmiştir. Ancak yaygın olarak Almanya'da kullanılmıştır.  $H_2SO_4$  yöntemine göre daha pahalıdır fakat özel teknikler kullanılmadan bile 60-70  $\mu m$ ' ye kadar kalınlıklara erişilebilir.  $H_2C_2O_4$  çözeltisi içinde orta potansiyel aralığında (30 ~120V) anodizasyon gerçekleştirilmektedir. Diğer yöntemlere göre daha sert kaplamalar elde edilebilir. Bazı durumlarda sülfürik asitle karıştırılarak da etkili sonuçlar elde edilebilir (Avouris, 2001)

#### **2.3.9.7 Fosforik asit anodizasyonu**

Boeing işlemi olarak uçak parçalarında uygulanmak üzere ortaya çıkan  $H_3PO_4$  anodizasyonu fosforik asidin pH değerinin büyük olması sebebiyle yüksek potansiyel aralığında (90 ~ 200 V) yapılmaktadır.  $H_3PO_4$  anodizasyonu sonrasında, çok ince sayılabilecek 190 nm çapında, yüksek oranda gözenekli yapılar olduğundan yüzey pürüzlülüğü fazladır. Oluşan bu yapının yapışma özelliğine sahiptir ayrıca boya tutma yönü de çok iyidir. Sülfürik asit ve  $H_2C_2O_4$  ile kıyaslandığında, oluşan hücre duvarları  $H_3PO_4$  yönteminde çok daha incedir. Bu ince oluşum, korozyon direncinin düşük olmasına sebep olmaktadır (Robert vd.,2005).  $H_3PO_4$  anodizasyon yönteminin en büyük dezavantajlarından biri fosforik asitin sülfürik asite göre daha pahalı olmasıdır.

### **2.3.10 Kalıba gerek duyulmayan nanomalzeme sentez yöntemleri**

Pek çok çalışma grubu nanomalzemeleri bir kalıp içine yerleştirmek yerine, sıvı ortam içinde bir boyutlu nanoyapılar üretmek için denemeler yapmakta ve yeni teknikler geliştirmektedirler.

#### **2.3.10.1 Aktif yüzey yardımcı büyütme yöntemi**

Nanotelleri oluşturabilmek için aktif yüzey yardımcı bir boyutlu anizotropik kristal büyütmenin uygun bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Bu anizotropik büyütme üç fazlı bir sistemdir. Bu fazlar yağ fazı, yüzey aktif fazı ve sıvı fazından oluşan mikro karışım sistemindedir. Aktif yüzeyler; karışım sisteminde kristal büyümesini sınırlamak için mikro reaktör olarak görev almaktadır. Ön madde ve aktif yüzeyin seçimi istenen ürünün eldesi için oldukça önemlidir. Çünkü aktif yüzey yardımcı yöntem, özel ortam ve reaksiyon koşullarının belirlenmesine gerek duyan bir sınıma yanılma tekniğidir.

#### **2.3.10.2 Hidrotermal yöntem**

Hidrotermal yöntemde; başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konur ve istenilen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Çözücünün su olduğu yöntem hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücünün olduğu yöntem ise solvotermal yöntem denir. Bu yöntemde başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istenir ancak çözünmeden de, diğer şartların kontrolü ile (sıcaklık, pH) istenilen deneyler yapılabilmektedir.

Hidrotermal yönteminin avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Yöntem kimyasal olarak kontrol edilebilir.
- Hammaddelere göre daha iyi homojenlik sağlanır.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.

Ayrıca mekanik öğütme ve kalsinasyon gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaz. Bundan dolayı hidrotermal yöntemler son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Xu, 2006). Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre bir dezavantajı vardır. Sentezlerin yapılabilmesi için otoklav sistemine ihtiyaç duyulur ki bu sistem pahalıdır. Tamamen kapalı ortamda nano boyuta sahip taneciklerin sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu da kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir.

### **2.3.10.3 Sprey piroliz ve ultrasonik sprey piroliz yöntemleri**

Aşağıdan yukarı yaklaşımına dayanan bir yöntem olan sprey piroliz yönteminde başlangıçtaki çözeltiden aerosol formunda birbirinden ayrı damlacıklar oluşturulur ve oluşan aerosol buharı yüksek sıcaklık bölgesine girer. Aerosol buharının kuruması, parçalanması ve çökmesi bu aşamada gerçekleşir. Çökme işlemi bittikten sonra partiküller bir araya gelir ve nanomalzeme oluşur.

Yıllardır, özellikle medikal alanda uygulamalarda ve ince film üretiminde ultrasonik atomizasyon ile sprey elde etme tekniği kullanılmaktadır. Ancak mikron altı boyutlu partiküllerin bu yöntemle üretimi yaklaşık son yirmi yıldır gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiştir. 1971 yılında Pirosol tekniği adıyla patenti alınmıştır ve yıllardır farklı uygulamalar için uygulanmaktadır. Ultrasonik atomizasyon tekniği üstün kaliteli yarı iletken oksit ince filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır. 1982 yılında ise “Laboratoire des Materiaux et du Genie Physique” (LMGP) araştırma merkezi CENG’den Pirosol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır. Sistemi kontrol etmek kolaydır. Ayrıca sistem güvenilirdir. Bu yüzden Grenoble ve tüm dünyada 38 pek çok laboratuarda farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır. Çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek saflıkta metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Birbirinden ayrı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içeren bir süreçtir. Farklı partikül morfolojisine sahip ürünler aerosol senteziyle elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık

seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma olayıdır. Çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poroz partiküllerin oluşumuna neden olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözücüsünün özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili sprej piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir (Gürmen ve Ebin, 2008).

## 2.4 Gaz Sensörleri

Atmosfer yaşamımızın devamını olumlu ya da olumsuz şekilde etkileyebilen birçok kimyasal gaz türünü içermektedir. Hayatımızın daha kaliteli olabilmesi için nefes alıp verdiğimiz atmosferde bulunan zararlı gaz türlerinin belirli seviyelerde olması gerekmektedir. Çizelge 2.1’de gaz türleri ve olması gereken konsantrasyonlar verilmiştir (Ameri vd.,2013).

**Çizelge 2.1.** Gaz türleri ve olması gereken konsantrasyonları

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

Atmosferde bulunan gazların tespit edilmesinde, üretim işlemlerinde ortaya çıkabilecek gazların, patlayıcıların, hastalıkların tespiti gibi pek çok alanda gaz sensörlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Sanayi alanındaki ilerlemeler, çevresel analizler ve insan yaşam kalitesinin artırılması sensörlere bağlıdır. Sensörler; çevredeki fiziksel veya kimyasal olayları renk, sıcaklık, ışık, elektrik, manyetik gibi tespit edilebilir fiziksel büyüklüklere çevirebilen cihazlardır (Park, 2010). Gaz sensörü, ortamda bulunan gaz türlerini algılayarak çeşitli büyüklüklere çevirebilen cihazlardır. Gaz türlerini algılayan kısım ve tanımlanan gazları ölçülebilir büyüklüklere çevirebilen dönüştürücü kısım ile iki parçadan oluşan gaz sensörü; organik bileşikler, polimerler, metaller, yarı iletkenler, yarı iletken metal oksit gibi malzemeler gazların algılanması için kullanılabilir (Janata vd., 1998; Sekhar vd., 2010).

Bir gaz sensörü kimyasal sinyalleri bir dönüştürücü vasıtası ile elektriksel sinyallere çevirir. Daha sonra mikro işlemci aracılığı ile kullanıcı ara yüzüne aktarır. Kullanıcı ara yüzeyi isteğe bağlı olarak kapalı devre olarak yangın söndürme sistemleri, hava kalitesinin azalması durumunda havalandırma sistemlerinin çalıştırılması, vb. gerekli sistemlerin çalıştırılmasına imkân sağlar ve ses, ışık vb. çeşitli uyarıcı sistemler ile kullanıcılara bilgi vermektedir. Gaz sensörleri insan yaşam kalitesi ile doğrudan ilişkilidir. İnsan yaşamını bu kadar ilgilendiren bir sistemin geliştirilmesi gerekmektedir. Araştırmacılar duyarlılık, seçicilik ve dayanıklılık gibi sensörlerinin performansını arttırmak için çalışmalar yapmaktadır. Bunun için farklı algılayıcı tabakalar, katalizör, yüzey modifikasyonu, çoklu sensör dizileri, veri işleme teknikleri, üretim teknikleri ve nanoteknoloji gibi farklı yöntemleri araştırmaktadırlar (Jin vd., 2014; Zhang D.H. vd., 2004; Kolmakov vd., 2005; Kuang vd., 2008; Wright vd., 2009). Bunun yanı sıra yoğun bir şekilde çalışılan bir konu da kimyasal sinyallerin elektriksel, optiksel gibi fiziksel büyüklüklere çeviren dönüştürücülerin üretimidir. Elektrokimyasal, konduktometrik, kütle spektroskopisi, optik ve akustik dönüştürücüler olmak üzere farklı yaklaşımlar konusunda da çalışmalar sürdürülmektedir (James vd., 2005).

#### **2.4.1 Gaz sensör tipleri**

Gazları nicel ve nitel olarak algılayabilmek mümkündür. Bunun için çok sayıda yöntem ve teknolojinin kullanıldığı çeşitli tiplerde sensörler mevcuttur. Tüm bu yöntemler,

sensörlerin üretim maliyetlerini azaltır. Böylelikle devamlılık sağlanmaya çalışılır. Sıcaklık, nem, darbe ve titreşim gibi çevreden gelebilecek negatif etkenler göz önüne alınarak yöntem ve teknoloji seçilmelidir. Dönüştürücü tipine bağlı olarak gaz sensörlerini sınıflandırmak mümkündür. Dönüştürücüler genel olarak iletkenlik, akustik ve optik esaslara dayandırılmak suretiyle üç ana başlıkta incelenebilmektedirler (Sadek, 2008).

#### **2.4.1.1 İletkenlik esaslı gaz sensörleri**

##### **2.4.1.1.1 İletkenlik esaslı gaz sensörleri**

İletkenlik esaslı gaz sensörleri en sık karşılaşılan gaz sensörleri türleridir. Ticarileştirilmeye uygundur. Kalın ve ince filmler, nano- ve döküm malzemeler algılayıcı katman olarak seçilebilmektedirler. Algılayıcı malzemenin gaz ile etkileşmesinden sonra elektriksel direnç veya akımındaki değişim iletkenlik esaslı gaz sensörleri için sensör sinyali olarak değerlendirilmektedir. Sensör sinyalinin okunabilmesi için algılayıcı katmanın alt ya da üst kısmına yüzey üzerinde paralel konumda, sandviç yapıda vb. çeşitli konumlarda metal elektrotlar kullanılmaktadır. Metal elektrotların yüzey üzerindeki şekil ve sayısı gibi özellikleri uygulamaya göre değişiklik göstermektedir (Sadek, 2008).

##### **2.4.1.1.2 Kimyasal alan etkili transistör (ChemFET)**

Temel olarak alan etkili tranzistörlerin çalışma prensibinden yararlanılmaktadır. Algılayıcı katman alan etkili tranzistörde bulunan kaynak ve kanal elektrotları arasına kaplanmaktadır. Kaynak ile kanal elektrotları sabit potansiyel altında tutulur ve kapı potansiyeli sensör sinyali olarak gözlenmektedir. Algılayıcı katmanın etkileşime geçmesi ile birlikte kapı potansiyeli değişime uğrayarak sensör sinyalini üretmektedir. Kimyasal alan etkili transistör tipi gaz sensörlerinin en büyük avantajı Si tabanlı elektronik cihazlar şeklinde üretilebilir olmalarıdır. Bundan dolayı küçük hacimlerde üretime olanak sağlamaktadırlar. Boyutlarının küçültülmesi ile birlikte belirli bir konumda birden fazla sensör üretimi kolaylıkla yapılabilmektedir. Sonuç olarak gaz sensörlerinin gelişmiş bir ürünü olan elektronik burun üretimi için gerekli olan sensör dizilerinin üretimine imkân sağlamaktadır (Mo vd., 2001).

#### **2.4.1.1.3 Potansiyometrik gaz sensörleri**

Potansiyometrik gaz sensörleri; elektrokimyasal bir hücre içerisindeki çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında gaz moleküllerinin sebep olduğu potansiyel farkındaki değişimi prensip alan, genellikle egzoz gazlarının ve hava kirliliğine yol açan gazların tespitinde kullanılan bir gaz sensör türüdür (Sadek, 2008).

#### **2.4.1.2 Akustik gaz sensörleri**

Kütleye duyarlı gaz sensörleri olarak bilinen akustik tipi gaz piezoelektrik malzemeler kullanılmaktadır. Piezoelektrik kristalin periyodik bir elektriksel potansiyele maruz bırakılarak belirli bir frekansa sahip titreşim hareketi yapması sağlanmaktadır. Titreşim hareketi yapan piezoelektrik malzemenin frekansı gaz moleküllerinin yüzeye tutunması ile değişmektedir. İlk frekans ile son frekans arasındaki fark sensör sinyali olarak değerlendirilmektedir. Akustik gaz sensörlerinin en bilinen örnekleri kuartz kristal mikro titreşici ve yüzey akustik dalgadır. Piezoelektrik malzemenin titreşim frekansı ve titreşim modu kullanılan malzemenin kristal yapısına sıkı sıkıya bağlıdır (Mo vd., 2001; Arshak vd., 2004; Harbeck vd., 2013; Şen vd., 2011).

#### **2.4.1.3 Optik gaz sensörleri**

Optik gaz sensörlerinde belirli bir hacim içerisine yerleştirilen gaz örneği üzerine dalga boyu ve şiddeti bilinen ışık gönderilir. Işığın şiddeti; hacim içerisinde bulunan gaz molekülleriyle etkileşerek saçılmalara uğrayarak azalmaktadır. İlk şiddet ile son şiddet arasındaki fark ve dalga boyunda gözlemlenen fark sensör sinyali olarak nitelendirilmektedir. Optik sensörlerinin en önemli özelliği her bir sinyalin kesin bir şekilde belirlenebilmesine olanak sağlamasıdır. Öte yandan optik sensörlerin zayıf oldukları kısım boyutlarının indirgenememesi ve maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Sadek, 2008).

#### **2.4.2 Gaz sensör parametreleri**

Algılayıcı katman ve dönüştürücüden oluşan bir yapının gaz sensörü olarak uygulamada kullanılabilmesi ve verimliliğinin incelenmesi adına birtakım değişkenler

tanımlanmıştır. Yapılan tanımlamalar dönüştürücüden gelen sinyalin şiddeti, cevap süresi ve kararlılığı gibi karakteristik özelliklerin ortaya çıkarılmasını sağlamaktadır (Sadek, 2008; Arafat vd., 2012).

#### **2.4.2.1 Duyarlılık**

Gaz ile etkileşen sensörün başlangıç ve bitiş sinyalleri arasındaki fark duyarlılık olarak tanımlanmıştır. İletkenlik esaslı gaz sensörlerinde bu durum atmosfer veya bilinen herhangi bir ortamda bulunan sensörün iletkenliği veya direnciyle gaz verilerek erişebildiği en yüksek değer ya da en düşük değer arasındaki farktır. Duyarlılık terimi sensör sinyalinin ilk durumu ile son durumu arasındaki fark ile doğru orantılıdır. Sensör üretiminde istenen en uygun duruma gaza karşı gösterilen tepkinin (sensör sinyali) yüksek olmasıdır.

#### **2.4.2.2 Seçicilik**

Seçicilik; gaz sensörünün test edilmek istenen gaza karşı göstermiş olduğu duyarlılığın ortam içerisinde bulunabilecek diğer gazlara karşı göstermiş olduğu duyarlılığa olan oranına denir. Ortam içerisinde bulunan gazların ayırt edilebilme ölçüsünde seçiciliktir. İstenen en uygun duruma, üretilen bir sensörün yalnızca bir gaza karşı tepki vermesi ya da başka bir ifade ile sinyal vermesidir.

#### **2.4.2.3 Dayanıklılık**

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

#### **2.4.2.4 Cevap ve geri dönüş süresi**

Algılanmak istenen gazın sensörün bulunduğu ortama gönderilmesiyle değişmeye başlayan sensör sinyalinin en yüksek seviyeye erişmesi için gerekli olan süre olarak tanımlanmaktadır. Sensör yüzeyinin gaz molekülleri tarafından işgal edilmesiyle birlikte sensör sinyalindeki değişim belirli bir süre sonrasında sabit bir hale gelmeye diğer bir

ifade ile doyuma erişmektedir. Doyum süresindeki zaman kaybını engellemek cevap süresi olarak  $t_{90}$  % değeri tanımlanmaktadır.  $t_{90}$  % değeri sensör sinyalindeki değişimin %90'lık değerine ulaşması için gereken zaman dilimidir. Sensörün bulunduğu ortamdaki test gazının kesilmesi ile birlikte değişim gösteren sensör sinyalinin başlangıç konumuna diğer ifade ile ana eksene erişmesi için gereken süredir. Cevap süresinde olduğu gibi geri dönüş süresi için zaman kaybını engellemek için özel zaman dilimi belirlenmiştir.  $t_{10}$ %, yıkama ya da sensör yüzeyinin gaz moleküllerinden arındırılması sırasında sensör sinyalinin başlangıç durumuna (test gazı verilmeden önceki durum, ana eksen) göre %10'luk farkın gözlemlenmesi için gereken zaman dilimidir.



## BÖLÜM III

### MATERYAL ve METOT

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Alüminyum (Al), Platin (Pt), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), Hidroklorik asit (HCl), Fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), Oksalik asit ( $C_2H_2O_4$ ), Nitrik asit ( $HNO_3$ ), Hidroflorik asit (HF), Etanol ( $C_2H_5OH$ ), Perklorik asit ( $HClO_4$ ), Aseton ( $C_3H_6O$ ), İzopropil alkol ( $C_3H_8O$ ) Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

##### 3.1.1.1 Alüminyum

Sembölü Al olan gümüş beyazı renğinde alüminyum, periyodik tabloda III-A grubunun içinde yer alır. Atom numarası 13, atom ağırlığı ise 27 dir. Yoğunluğu  $2.707 \text{ g/cm}^3$  tür. Erime noktası  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  dir. Alüminyumun oksijene karşı büyük bir çekimi vardır. Bundan dolayı yüzeyde havanın teması sonucu ince ancak yoğun bir oksit tabakası ( $Al_2O_3$ ) oluşturur. Alüminyum pek çok etkiden bu oksit tabakası sayesinde korunur. Ancak bazı asitler ve tuzlara karşı dayanıklı değildir çünkü bu maddeler oksit tabakasını çözerler (Çolak, 2004).

Alüminyum (Al), elementler içerisinde en geniş kullanım alanına sahip metallere biridir. Alüminyumun bazı ayırt edici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı alüminyum metaline talep fazladır. Alüminyum; aynı hacimdeki bir çelik malzemenin ağırlığının yaklaşık üçte biri ağırlığında, hava şartlarına, günlük yaşamda yer alan pek çok sıvı ve gazlara karşı oldukça dayanıklı, yansıtma kabiliyeti yüksek, güzel görümlü, anodik oksidasyon gibi uygulamalar yardımıyla uzun süre muhafaza edilebilen metaldir. Bazı alüminyum alaşımlarının dayanıklılığı, normal çeliğin mukavemetine denk veya daha fazladır. Alüminyum elastik bir malzemedir. Bundan dolayı ani darbelere karşı dayanıklıdır. Alüminyum metalini işlemesi kolaydır. Bakır

gibi ısı ve elektriği iyi iletir. Döküm, dövme, haddeleme, presleme, çekme gibi çok çeşitli yöntemler uygulanarak alüminyuma şekil verilebilir (<http://www.aluminyumsanayi.com/>, 10 Ocak 2014).

Alüminyum, gıda sektöründen ilaç sektörüne kadar birçok sektörde ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda yüksek saflıktaki alüminyum (%99.98-%99.99) elektronik ve CD'lerde kullanılmaktadır. Taşımacılık ve inşaat sanayinde de geniş kullanım alanına sahiptir. Alüminyumdan üretilmiş yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı yapısal bileşenler, uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir.

### **3.1.1.2 Platin**

Sembölü Pt, atom numarası 78 ve atom ağırlığı 195,08 olan platin, periyodik tabloda VIII-B grubunun içinde yer alır. 1768 °C'de eriyen, 3825 °C'de kaynayan platinin yoğunluğu 21,4 g/cm<sup>3</sup> tür. Platin hava ortamında oksijen ve kükürt bileşikleriyle tepkime vermez. Bu yüzden gümüş gibi parlaklığını kaybedip kararmaz (Lide, 2005). Platin kuyumculuk alanında en çok tercih edilen metallere biridir. Çünkü saftır, estetik görünür, dayanıklıdır, serttir, pas veya kararmaya karşı dirençlidir. Elektrik-elektronik endüstrisi, kimya sektörü, petrol endüstrisi, tıp ve dişçilik uygulamaları, cam sanayii gibi farklı birçok alanda da kullanılır (Gelder ve Kammeraat, 2008).

### **3.1.1.3 Bakır**

Bakır, atom numarası 29, atom ağırlığı 63,4 olan bir elementtir. Çok yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olan bakır, tel ve levha halinde çekilebilir, kolayca dövülüp şekillendirilebilir. Aşınmaya karşı dayanıklıdır. Kübik sistemde billurlaşır ve kırmızı bir rengi vardır. Ayrıca, yoğunluğu 8,9 gr/cm<sup>3</sup> olup 1048 °C de erir. İnşaat sektörü için bakır çok önemlidir. Çatı kaplamalarında, sıhhi tesisat ve diğer hırdavat imalinde bakır veya alaşımları kullanılmaktadır. Çünkü bakır korozyona karşı dayanıklıdır. Ayrıca, enerji iletim kablolarında, ısı iletim elementlerinde, soğutma ve havalandırma makinelerinin yapımında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Yılmaz, 2000). Bakır saf halde iken yumuşaktır. Bu yüzden tornaya gelmez. Bakırın, iletkenlik özelliği dışında kullanılabilmesi için alaşım haline getirilmesi gereklidir. Bu şekilde, saf haline göre daha sert, dayanıklı ve döküme de elverişli hale gelir (Ethem, 1998).

### **3.1.1.4 Nikel**

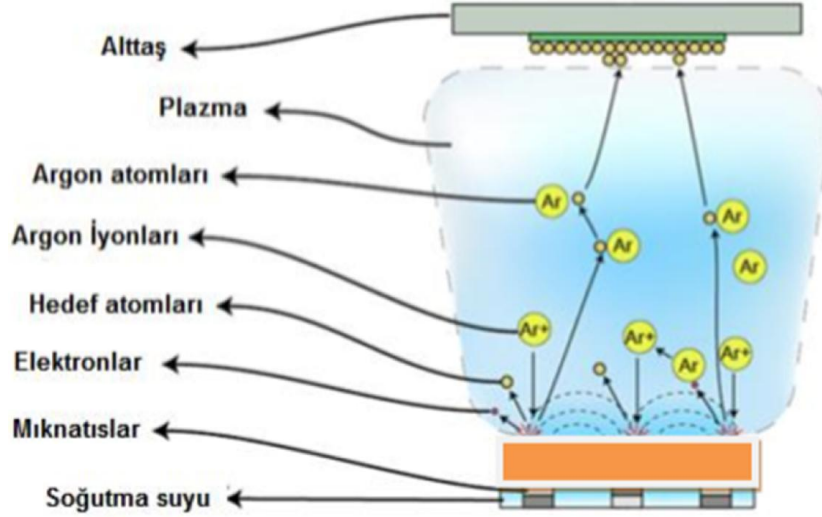
Sembolü Ni, atom numarası 28 olan nikel, periyodik tabloda VIII-B grubunun içinde yer alır. Gümüş beyazı rengindedir. Yoğunluğu 8,9 gr/cm<sup>3</sup> tür. Erime noktası 1452°C dir. Nikel korozyon direnci çok yüksek olan bir metaldir. Manyetiktir, ısı iletkenliği yüksektir. Isıl işleme sertleştirilemez. Bilinen en özlü metaldir. Dayanım ve sertliği soğuk işlemeyle yükseltmek mümkündür. Sıfır altı sıcaklıkta sertlik ve dayanım daha da yükselmektedir. Nikel petrol endüstrisinde, kimya endüstrisinde, gıda endüstrisinde, mutfak takımlarında, kâğıt endüstrisinde, çatı kaplama işlerinde, korozyondan korunması istenen metallerin kaplanmasında ve daha ucuz kullanım alanlarına sahiptir. Nikel oksit, bilimsel ve dekoratif amaçlarla, cama renk vermek için kullanılmaktadır. Aşınmadan korunmak için bazı metallerin yüzeyi ince bir nikel katman ile kaplanır (Çolak 2004).

### **3.1.2 Kullanılan cihazlar**

#### **3.1.2.1 Fiziksel buhar biriktirme**

##### **3.1.2.1.1 Magnetron sputter tekniği ile yüzeyin kaplanması**

Bir altaş üzerine arzu edilen maddeleri biriktirerek ince film elde etmenin alternatif birçok yolu bulunmaktadır. Bunların arasında en yaygın olanı kopartma (sputtering) yöntemidir. Bu yöntem fiziksel bir buhar biriktirme işlemidir. Kopartma (sputtering) işlemi vakum ortamında gerçekleştirilir. Belli enerjiye sahip iyonlar ile altaş üzerinde biriktirmek istenen malzeme veya hedef bombardıman edilir. Argon iyonu (Ar<sup>+</sup>) hiçbir malzeme ile tepkimeye girmediği için en sık kullanılan iyondur. Hedefe ulaşır çarpan iyonlar, hedef yüzeyinden atomlar kopartırlar. Serbest kalan hedefe ait atomlar altaş yüzeyine ulaşarak kaplama işlemini Şekil 3.1' de görüldüğü gibi gerçekleştirirler. Magnetron sputter tekniğinde ayrıca manyetik alan oluşturmak için mıknatıslar kullanılır. Bu sayede elektronlar hedef üzerindeki bölgede yoğun bir şekilde hapsedilerek plazmanın bu bölgede yoğunlaşması sağlanır. Yüksek verimli ve kaliteli ince filmler bu yöntem ile elde edilir. İşlem sırasında kullanılan elektrik alan DC veya RF ile elde edilmektedir (<http://www.directvacuum.com/pdf/> 2016).



**Şekil 3.1.** Magnetron sputter şematik gösterimi  
(<http://www.directvacuum.com/pdf/2016>)

### 3.1.2.1.2 Co-Sputter tekniği ile yüzeyin kaplanması

Co-sputter, bir çeşit manyetik sıçratmadır. Ortak püskürtme sisteminde, reaktif gaz ortamında iki farklı hedef malzeme kullanılır ve aynı anda püskürtülür. Hedef malzemeler, iki farklı malzeme kullanılarak bağımsız olarak kontrol edilir. Co püskürtme işlemi DC veya RF güç kaynakları kullanılarak gerçekleştirilir. Hedef metallerin kimyasal bileşim oranları, püskürtme sistemindeki her bir magnetronun gücü ile kontrol edilir (<http://www.svc.org/DigitalLibrary/documents/2015>).

Fiziksel buhar biriktirme çalışması, farklı oranlarda nanoyapılı Pt ve Pt alaşım ince filmleri kaplamak için Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Nanovak NVTs-400 cihazı ile yapılmıştır.

### 3.1.2.2 Taramalı elektron mikroskopu

Cisimden saçılan elektronların görüntülenmesine dayanan elektron mikroskopu, maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu ile nanometre boyutlarına kadar görüntü elde edilmesini sağlar. Bu tip mikroskoplar, geçirimli elektron mikroskopu, taramalı elektron mikroskopu, düşük enerjili elektron mikroskopu gibi elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre farklı sınıflara ayrılır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demeti ile numune atomlarının dış yörünge elektronlarının

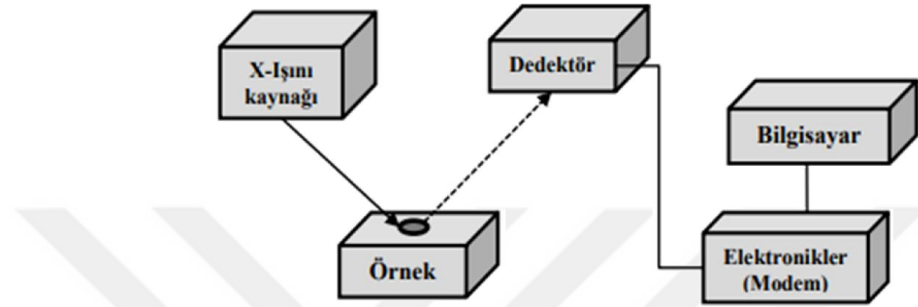
elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları meydana gelir. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik X Işınları ve sürekli ışınlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılır, bu elektronlara geri saçılmış (back scattered) elektronlar denir. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

Elde edilen AAO kalıpların ve ince filmlerin yüzey inceleme çalışmaları Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Evo 40 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

### **3.1.2.3 Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi**

X-ışını flüoresans yöntemlerinden biri de enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi yöntemidir. X-ışını cihazları; dalga boyu ayırmalı cihazlar ve enerji ayırmalı cihazlar olarak genellikle iki grupta toplanırlar. EDX cihazları enerji ayırmalı cihazlar grubundadır. İnce bir tabaka halindeki maddeden dar bir X-ışını demeti geçirildiğinde, absorpsiyon ve saçılma (scattering) nedeniyle, ışının şiddetinde veya gücünde bir azalma olur. Saçılmanın etkisi absorpsiyonun çok olduğu dalga boyu bölgelerinde oldukça azalır. Bir elementin absorpsiyon spektrumu, emisyon spektrumunda olduğu gibi basittir çünkü birkaç iyi tanımlanmış absorpsiyon piki bulunur. Piklerin dalga boyları elemente özgüdür ve elementin kimyasal durumuna bağımlı değildir. Ölçülecek örneklerin X-ışını emisyon spektrumu, bir X-ışını tüpünün hedef alanı içine konulması yoluyla çizilebilir. Genellikle radyoaktif bir kaynaktan alınan X-ışınları demeti ile

örneğin ışınlandırılması yöntemi uygulanır. Gelen ışın örnekteki elementler tarafından absorblanarak uyarılırlar ve sonra kendi özel floresans X-ışınlarını yayarlar. Bu işleme "X-ışını floresansı" veya "emiyon" yöntemi denir. Atom sayıları oksijenden daha büyük ( $\gg 8$ ) olan elementlerin sınıflandırılma çalışmalarında X-ışını floresansı çok kullanılır. Bu elementlerin sınıflandırılma ve niteliklerinin belirlenmesinde de uygun bir yöntemdir (Beşergil, 2013).



Şekil 3.2. Enerji ayırmalı spektrometrenin şematik düzeni (Beşergil,2013)

EDX analizinde, iletken örnek üzerine enerjisi genellikle 10-20 keV elektron demeti gönderilir. X- ışınları madde ile 2  $\mu\text{m}$  kalınlık civarında etkileşirler. Filmdeki her bir elementin madde içerisindeki resmi elektron demetinin taşınmasıyla SEM' e benzer bir davranış ile elde edilir. EDX analizi SEM cihazıyla birleştirilmiş olarakta kullanılmaktadır. SEM ve EDX' den oluşan cihaz içerisine konulan örneğin ölçümleri bilgisayar yardımıyla kontrol edilerek ayrı ayrı alınabilmektedir.

Söz konusu özellikteki cihaz Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunmakta olup çalışmada ince film içerisindeki madde miktarlarının dağılımı Zeiss Evo 40 marka Ametek EDAX model Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile yapılmıştır.

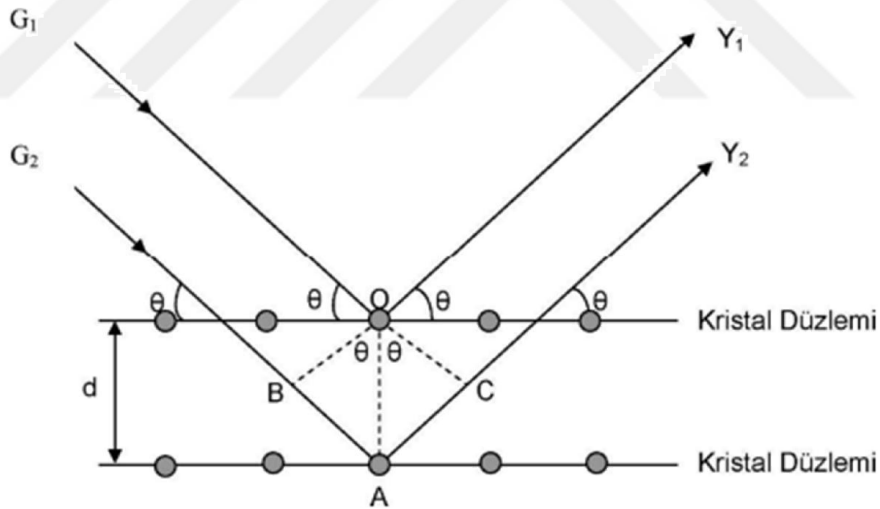
#### 3.1.2.4 X-ışını kırınımı difraksiyonu

Maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi XRD tekniği ile belirlenebilir. Birçok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalgaboyu mertebesinde olması gibi sebepler kristal yapıyı aydınlatmada bu tekniğin

kullanılmasını sağlamıştır. Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen X-ışını demetini bütün yönlerde saçar. Bu saçılma sırasında belli yönlerdeki ışıklardan bazıları birbirini yok edip yıkıcı girişim yaparken bazı ışınlar birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluştururlar. Difraksiyon yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Burada  $d$  düzlemler arası mesafe,  $\theta$  düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı,  $\lambda$  gelen X-ışınının dalgaboyu ve  $n$  yansıma mertebesidir.  $n = 0$  değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez.  $n$ 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi kristal yapı üzerine  $G_1$  ve  $G_2$  ışınları düzlemle  $\theta$  açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak  $Y_1$  ve  $Y_2$  ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı  $2\theta$ 'dir. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde  $\theta$  yerine  $2\theta$  ölçülür.



**Şekil 3.3.** Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları

XRD tekniği alaşımların yapısını ve faz diyagramlarını incelemek için de kullanılır. Birbirini tamamen eritebilen, kristal yapıları aynı olan sistemlerde alaşımdaki bileşenlerin difraksiyon desenlerinin şiddetleri değişmez. Çünkü alaşımdaki bileşenlerin her oranında alaşımın kristal yapısı aynı kalır. Ancak örgü sabitindeki farklılıktan dolayı pik konumları kayabilir. Birbirlerini sınırlı oranda eriten, kristal yapıları farklı olan sistemlerde ise alaşımı oluşturan metallerin belli bileşim değerlerinde toz desenlerine

bakılarak yapının hangi bileşimde nasıl bir kristal yapıya ve örgü parametresine sahip olduğu tespit edilebilir. Alaşım oluşumunda, malzeme içindeki atomların bireyselliğini bozup alaşımlandırılmaları isteniyorsa birbirinin yerini her oranda alabilen atomlara sahip olan maddeler seçilmelidir. Buna en iyi örnek NiCu alaşımlarıdır. Bu iki maddeden alaşım oluşturulduğunda birbirlerini çok iyi örterler çünkü Ni ve Cu atom yarıçapları birbirine çok yakındır ve kristal yapıları aynıdır. Bir X-ışını kırınım deseni atomların dizilmiş olduğu düzlemleri göstermektedir. İşte bu düzlemler yardımıyla alaşımımızın hangi yapıda kristalleştiğini bulmak mümkün olmaktadır (Cullity, 1966).

Elde edilen filmlerin farklı olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical Empyrean tipi difraktometre ile  $0^\circ - 90^\circ$  açı aralığında Cu Ka = 0.15418 nm radyasyon kullanılarak  $0.05^\circ$  steplerle X ışını kırınımı ile belirlendi.

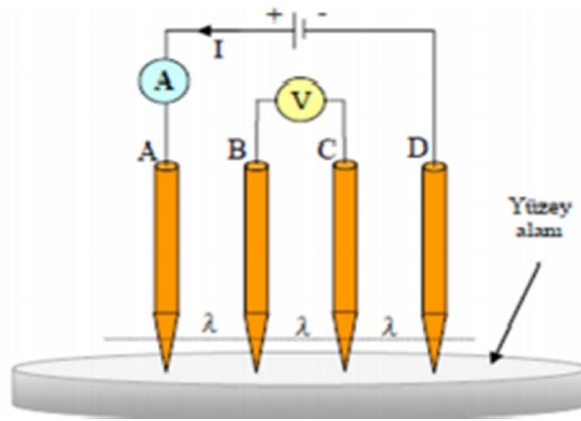
### **3.1.2.5 Filmlerin elektriksel özdirençlerini ölçme**

1916 yılında Wenner' in ortaya çıkardığı dört nokta probe metodu, toprak özdirençinin ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir (Wenner, 1915). Bu yöntemde yer içine elektrik akımı gönderilir. Toprağa iki paslanmaz metal-çelik elektrot çakılır ve elektrik akınının gönderilmesi için kullanılır. Oluşan gerilim farkı da yeryüzündeki diğer iki noktada yerleştirilen iki elektrot yardımı ile ölçülür. Özdirenç hesabı; elde edilen akım (I) ve gerilim (V) değerinden yapılır. Yer altının sismik araştırmalarında da kullanılan bu yöntem jeofizikte Wenner metodu olarak bilinmektedir. Valdes bu metodu, yarıiletkenlerin özdirençlerinin ölçülmesi amacıyla 1954 yılında elektroniğe uygulamıştır (Lewis vd., 2003). İnce metal filmlerin ve yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin özdirençlerinin ölçülmesinde genellikle dört nokta kontak metotları kullanılır (Dieter, 1990). İki nokta kontak metodunda kontak dirençleri etkisi yok edilememektedir. Ancak dört nokta kontak metoduyla bu etki en az düzeye indirilebilmekte ve hassas ölçüm yapılabilir (Valdes, 1954). Bu nedenle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Dört nokta kontak metodu; dört nokta prob metodu ve Van Der Pauw metotları olmak üzere iki grupta incelenebilir. Birbirine benzeyen bu metotların temeli, ölçülecek örnekten akım geçerken, belirli bir bölgedeki elektrik potansiyel farkı ölçümleridir. İnce film malzemelerin ve yarıiletkenlerin; özdirenç,

iletkenlik, manyeto rezistans direnci, Seebeck etkisi ve Hall ölçümleri bu tekniklerle yapılabilmektedir. Yarı iletken endüstrisinde, elektronik devrelerin üretimi sırasında çeşitli adımlarda devre kontrollerinde ve test ölçümlerinde, fizik, kimya ve biyoloji alanlarında yüzey dirençlerinin bulunmasında dört nokta kontak tekniği; kullanılmaktadır. Nano ve mikro boyutlu devrelerde de elektriksel ölçümler yapılabilmektedir.

### 3.1.2.5.1 Dört nokta prob metodu

Dört nokta prob metodu, genellikle ince film malzemelerin veya yarı iletken maddelerin iletkenlik ve öz dirençlerinin ölçülmesinde kullanılır. Bu metodun kullanılması için, malzemelerin en az bir yüzeyinin düzlemsel olması gerekir. Ayrıca kontak boyutları bu yüzeyin geometrik boyutlarından daha küçük olmalıdır. Dört nokta prob metodu ile öz direnç ölçmede; ölçmenin doğruluğu, numunenin şekline ve boyutuna bağlıdır. Bu yüzden yapılacak ölçmenin doğruluğunun artırılması için, ölçümü yapılacak malzemenin boyutları mümkün olduğu kadar düzgün geometrik şekiller (kare, dikdörtgen ve daire) halinde hazırlanmalıdır.



Şekil 3.4. Dört nokta prob ölçme sisteminin esası

Dört nokta kontak metodunda, Şekil 3.4.'de görülen ölçme sisteminde olduğu gibi dıştaki iki proba (A ve D) akım kaynağı bağlanır. İçteki iki uçtan (B ve C) potansiyel fark ölçülür. Ölçülen akım, gerilim (I, V) değerleri ile Denklem 3.2'deki formül yardımıyla elektriksel öz direnç değeri hesaplanarak bulunmaya çalışılır. Kontaklar aynı

düzlem üzerinde ve eşit aralıklarda olmalıdır (Schroder, 1990). Birbirinden eşit uzaklıkta (  $\lambda$  ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci,

$$\rho = G \cdot \frac{V}{I} (\Omega \text{ cm}) \quad (3.2)$$

ile bulunur. Burada I, A ve D; kontaklardan geçen akımı, V, B ve C ise kontaklar (problar) arasında oluşan gerilimi verir. G ise düzeltme faktörüdür. Geometrik öz direnç düzeltme katsayısı olarak tanımlanan düzeltme faktörü, numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur. Bu düzeltme faktörü numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının numune üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir. Ölçme sırasında problar ölçülen şeklin tam ortasına temas ediyorsa düzeltme faktörü hesaba katılmaz. Ortasında değil ise geometrik faktör bulunarak hesaplamaya dahil edilir (Vadbaek, 1966).

Ölçümler, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Jandel marka RM3000 model dört nokta ölçüm cihazı ile yapıldı.

### **3.1.2.6 Etüv**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Binder marka etüv kullanılmıştır.

### **3.1.2.7 Isıtıcı manyetik karıştırıcı**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan MTOPS marka HSD180 model ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

### **3.1.2.8 Ultrasonik banyo**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan ISOLAB markalı ultrasonik banyo kullanıldı.

### **3.1.2.9 Sirkülasyonlu (Termostatlı) su banyosu**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Lauda Alpha RA 8 markalı termostatlı su banyosu cihazı kullanıldı.

### **3.1.2.10 Güç kaynağı**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Keysight U8032A marka DC güç kaynağı kullanıldı.

### **3.1.2.11 Multimetre**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Keysight 34410A marka dijital multimetre kullanıldı.

### **3.1.2.12 Hassas terazi**

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Radweg WTB 200 marka hassas terazi kullanıldı.

## **3.2 Metod**

Tezin ilk kısmındaki çalışmada alüminyumun iki aşamalı anodizasyonu ile bal peteği görünümlü alüminyum oksit nano kalıplar ikinci kısmında ise nanoyapılı Pt ve Pt alaşım ince filmleri üretilmiştir.

### **3.2.1 Anodik alüminyum oksit nanokalıpların hazırlanması**

AAO nanotüplerin hazırlanması alüminyum folyonun tavlama, temizlik ve anodizasyon basamaklarından oluşmaktadır. Alüminyum folyonun tavlama sürecinin nedeni alüminyum atomlarının folyo içerisinde homojen bir dağılım oluşturmalarıyla elde edilecek olan nanotüplerin düzensiz bir dizilime sahip olmasını engellemektir. Alüminyum anodizasyon sürecini etkileyecek olan yüzeydeki kirliliklerin temizlenmesi elektrokimyasal parlatma ile giderilmeye çalışılmaktadır.

### 3.2.1.1 Alüminyumun tavllanması

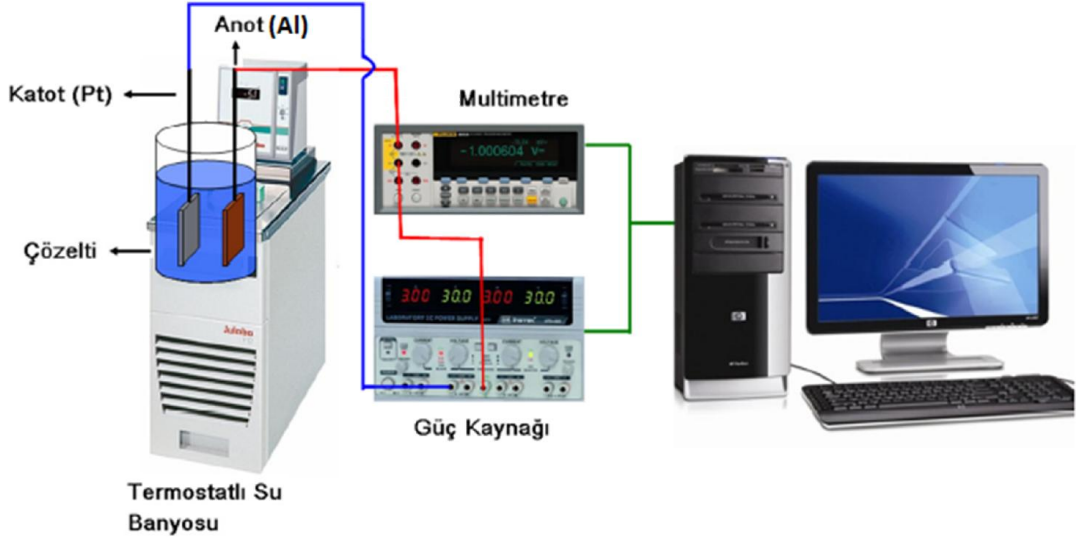
Kullandığımız alüminyum levha, 0,25 mm kalınlığında ve %99,99 (Sigma Aldrich) saflıktadır. 2,5 cm x 0,7 cm boyutlarında kesilerek 3 saat boyunca 500 °C sıcaklıkta, azot gazı ortamında tavlansmıştır. Bu işlemin yapılmasının nedeni, alüminyum atomlarının daha düzenli bir hale gelmesini sağlamak ve gözeneklerin homojen olarak dağılmasını gerçekleştirmektir.

### 3.2.1.2 Alüminyumun elektrokimyasal parlatılması

Elektrokimyasal parlatma işleminde kullanılan elektrolit her malzeme için farklıdır. Alüminyumun elektrokimyasal parlatılmasında elektrolit olarak  $\text{HClO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  karışımından 1:15 oranında karıştırılarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal parlatma işleminde iki elektrotlu sistem kullanılmaktadır. Anoda numunemizi, katoda ise karşıt elektrot olan platini yerleştirip 12V gerilim uygulayarak alüminyum yüzeyi elektrokimyasal olarak parlatılmıştır. İşlem bittikten sonra numuneler, yüzeyde kalan elektrolit tabakasının uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Numuneler bir sonraki aşama olan anodizasyon işlemine kadar vakum altında tutulmuştur (Taşaltın vd., 2009).

### 3.2.1.3 Alüminyumun anodik oksidasyonu

AAO nanokalıplar, alüminyum folyo kullanılarak anodizasyon yöntemiyle elde edildiler. Alüminyumun anodik olarak oksitleme işlemi elektrokimyasal bir işlemdir. İki elektrotlu anodizasyon ile AAO nanokalıplar, anodizasyon sıcaklığı, anodizasyon voltajı ve anodizasyon çözeltisi parametrelerine bağlı olarak oluşturuldular. Alüminyumun anodizasyon işlemi ile oksitlenmesi için elektrolit olarak  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltilerini kullandık. Şekil 3.5' de anodizasyon sisteminin şematik bir görünümü verilmektedir. Anodizasyon parametrelerini kontrol etmek için sirkülayonlu su banyosu ve güç kaynağı kullanıldı. Anodizasyon sırasında geçen akım multimetre ile bilgisayar kontrollü olarak eş zamanlı kaydedildi. Anodizasyon işlemi için Alüminyum anot (+), Platin ise katot (-) olarak kullanıldı. Anodizasyon çözeltisi anodizasyon öncesi belli bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve daha sonra su banyosu ile anodizasyon sıcaklığı istenen değere sabitlendi.



Şekil 3.5. Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi (Kılınç,2012)

### 3.2.1.3.1 Oksalik asit çözeltisinde yapılan deneyler

AAO nanotüplerin hazırlanması; alüminyum folyonun tavlama, temizlik ve anodizasyon basamaklarından oluşmaktadır. AAO nanokalıpların 0,3 M  $H_2C_2O_4$  çözeltisindeki başlangıç deneylerinde alüminyum folyolar aseton, saf su, IPA çözücülerini kullanılarak temizlendi. Tavlama işlemi uygulanmadı. Anodizasyon işlemi ikili anodizasyon işlemine göre yapılmıştır. Birinci oksitleme işleminin bitmesiyle alüminyum folyo çözeltiden çıkarılmış ve oksit yapısındaki bozukluklar kimyasal aşındırma işleminde safsızlıkların oluşmaması için deiyonize su ile yıkayıp yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutulmuştur. Yıkama işleminin ardından alüminyum folyo üzerinde oluşan gözeneklerin genişletilmesi için kısmi aşındırma işlemine tabi tuttuk. Alüminyum oksitin aşındırılması işlemi kimyasal bir süreçtir. Birinci aşındırma işlemi için anodik olarak oksitlenmiş alüminyum folyonun farklı sıcaklıktaki ağırlıkça %5'lik  $H_3PO_4$  çözeltisi içinde 20 dakika bekletilerek yapılmıştır. Aşındırma çözeltisi içinden çıkarılan numuneye tekrar yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Böylelikle numunemiz ikinci anodizasyon işlemi için hazır hale gelmiştir. İkinci anodizasyon işleminde birinci anodizasyon işleminde izlediğimiz basamaklar aynen tekrar edilmiştir. AAO nanokalıplar için başlangıç koşulları çizelge 3.1' de verilmiştir:

**Çizelge 3.1.** H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için başlangıç koşulları

Kısaltmalar	Çözelti	Elektroparlatma	Anodizasyon Voltajı (V)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Anodizasyon Süresi (dk)	Por Genişletme
O1	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Yapılmadı	40	15	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
O2	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%65 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + %35 H <sub>2</sub> O+ 9 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	15	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 26°C 20dk
O3	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 12V	40	15	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
O4	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 12V	40	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk

0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisinde bir sonraki aşamada yapılan deneylerde ise; alüminyum folyolar HF: HNO<sub>3</sub>: HCl: H<sub>2</sub>O (1:10:20:69 oranında) çözeltisinde temizlenmiştir. Ardından numuneler 500° C de 3 saat azot gazı altında tavlansmıştır. Alüminyum folyoların elektrokimyasal parlatılmasında perklorik asit ve etanol karışımından (HClO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (1:15) oluşan bir elektrolit kullanılmıştır. 12V gerilim altında alüminyumun yüzeyi elektrokimyasal olarak parlatılmıştır. İşlemin bitmesinin ardından numuneler yüzeyde kalan elektrolit tabakasının uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Anodizasyon işlemi ikili anodizasyon işlemine göre farklı voltajlarda yapılmıştır. Birinci oksitleme işleminin bitmesiyle alüminyum folyo çözeltiden çıkarılarak oksit yapısında bozukluklar ve kimyasal aşındırma işleminde safsızlıkların oluşmaması için deiyonize su ile yıkanıp yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutulmuştur. Yıkama işleminin ardından alüminyum folyo üzerinde oluşan gözeneklerin genişletilmesi için kısmi aşındırma işlemine tabi tuttuk. Alüminyum oksitin aşındırılması işlemi kimyasal bir süreçtir. Birinci aşındırma işlemi için anodik olarak oksitlenmiş alüminyum folyonun farklı sıcaklıktaki ağırlıkça %5'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içinde farklı sürelerde bekletilerek yapılmıştır. Aşındırma çözeltisi içinden çıkarılan numuneye tekrar yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Böylelikle numunemiz ikinci anodizasyon işlemi için hazır hale gelmiştir. İkinci anodizasyon işleminde birinci anodizasyon işleminde izlediğimiz basamaklar aynen tekrar edilmiştir. Üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları uygulanmıştır. Bu koşullar çizelge 3.2' de verilmiştir:

**Çizelge 3.2.** H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları

Kısaltmalar	Çözelti	Anodizasyon Voltajı (V)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Anodizasyon Süresi (dk)	Por Genişletme
O5	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
O6	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 60°C 20dk
O7	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
O8	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
O9	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk 40 dk
O10	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90	1	10	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
O11	0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	120	1	5 Tek basamak	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk

### 3.2.1.3.2 Sülfürik asit çözeltisinde yapılan deneyler

Alüminyum folyolar HF: HNO<sub>3</sub>: HCl: H<sub>2</sub>O (1:10:20:69 oranında) çözeltisinde temizlenmiştir. Ardından numuneler 500° C de 3 saat azot gazı altında tavlansmıştır. Alüminyum folyoların elektrokimyasal parlatılmasında perklorik asit ve etanol karışımından (HClO<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (1: 15) oluşan bir elektrolit kullanılmıştır. 12V gerilim altında alüminyumun yüzeyi elektrokimyasal olarak parlatılmıştır. İşlemin bitmesinin ardından numuneler yüzeyde kalan elektrolit tabakasının uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Anodizasyon işlemi ağırlıkça %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde ikili anodizasyon işlemine göre yapılmıştır. Alüminyum folyo kullanılarak anodizasyon

yöntemi ile üretilen AAO nanokalıplar için optimizasyon koşulları çizelge 3.3' de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları

Kısaltmalar	Çözelti	Anodizasyon Voltajı (V)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Anodizasyon Süresi (dk)	Por Genişletme
S1	%20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S2	%20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S3	%20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S4	%20 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S5	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S6	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S7	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S8	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	1	20	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 20dk
S9	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1	120	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 30dk
S10	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	1	120	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 30dk
S11	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	1	120	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 30dk
S12	%10 w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	1	120	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30°C 30dk

Bu deneylerin ardından anodizasyon işlemi ağırlıkça %10 luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 1 ° C de ikili anodizasyon işlemine göre yapılmıştır. Birinci anodizasyonda, oksitleme işlemi sabit 25 V gerilim altında 20 dakikada yapılmıştır. Birinci oksitleme işleminin bitmesiyle Al folyo çözülden çıkarılarak oksit yapısında bozukluklar ve kimyasal aşındırma işleminde safsızlıkların oluşmaması için deiyonize su ile yıkanıp yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutulmuştur. Yıkama işleminin ardından Al folyo üzerinde oluşan gözeneklerin genişletilmesi için kısmi aşındırma işlemine tabi tutuldu. Alüminanın aşındırılması işlemi kimyasal bir süreçtir. Birinci aşındırma işlemi için anodik olarak oksitlenmiş Al folyo 30° C sıcaklıktaki ağırlıkça %5'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içinde 20

dakika bekletilerek yapılmıştır. Aşındırma çözeltisi içinden çıkarılan numuneye tekrar yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Böylelikle numunemiz ikinci anodizasyon işlemi için hazır hale gelmiştir. İkinci anodizasyon işleminde birinci anodizasyon işleminde izlediğimiz basamakların aynısı tekrar edilmiştir. Önceki deneylerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde düzgün elde edilemeyen nanokalıplar daha düzenli bir şekilde elde edilmiştir.

### 3.2.1.3.3 Fosforik asit çözeltisinde yapılan deneyler

AAO nanokalıpların ağırlıkça %10 luk H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisindeki başlangıç deneylerinde alüminyum folyolara tavlama ve elektroparlatma işlemleri uygulanmadı. Alüminyum folyo kullanılarak tek basamakta anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO nanokalıplar için başlangıç koşulları çizelge 3.4’ de verilmiştir:

**Çizelge 3.4.** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları (1)

Kısaltmalar	Çözelti	Anodizasyon Voltajı (V)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Por Genişletme	Anodizasyon Süresi (dk)
F1	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120	3	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 1 saat	1
F2	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120	3	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 1 saat	3
F3	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120	3	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 1 saat	5

Bir sonraki aşamada yapılan deneylerde ise; öncelikle alüminyum folyolar HF:HNO<sub>3</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O (1:10:20:69 oranında) çözeltisinde temizlenmiştir. Ardından numuneler 500° C de 3 saat azot gazı altında tavlansmıştır. Alüminyum folyoların elektrokimyasal parlatılmasında perklorik asit ve etanol karışımından (HClO<sub>4</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (1: 15) oluşan bir elektrolit kullanılmıştır. 12V gerilim altında alüminyumun yüzeyi elektrokimyasal olarak parlatılmıştır. İşlemin bitmesinin ardından numuneler yüzeyde kalan elektrolit tabakasının uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Anodizasyon işlemi %10 w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde tek basamakta gerçekleştirilmiştir. Alüminyum folyo kullanılarak anodizasyon yöntemi ile üretilen AAO nanokalıplar için optimizasyon koşulları çizelge 3.5’ de verilmiştir:

**Çizelge 3.5.** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde üretilen AAO nanokalıplar için bazı optimizasyon koşulları (2)

Kısaltmalar	Çözelti	Anodizasyon Voltajı (V)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Anodizasyon Süresi (dk)	Por Genişletme
F4	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120	3	3	%5 lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 <sup>0</sup> C 20 dk
F5	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80	3	3	Yapılmadı
F6	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	3	3	Yapılmadı
F7	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120	3	3	Yapılmadı
F8	%10 w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	140	3	3	Yapılmadı

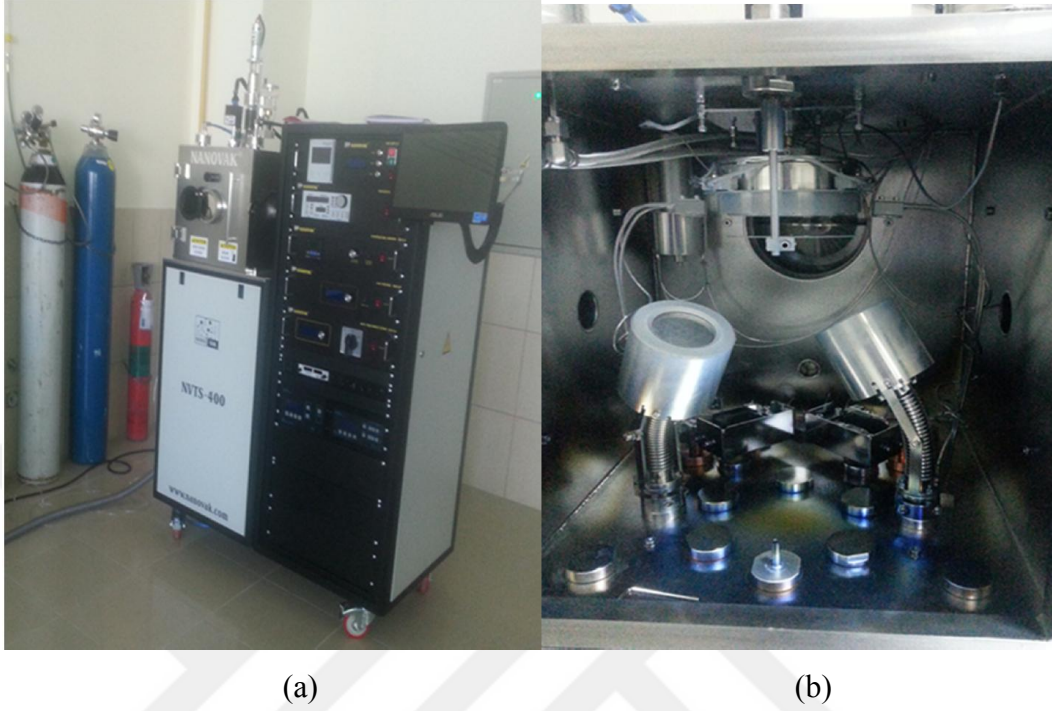
### 3.2.2 Nanoyapılı Pt ve Pt alaşım ince filmlerinin üretilmesi

Tezin ikinci kısmında sputter yöntemiyle Pt ve Pt alaşımlarının ince film üretim optimizasyon çalışmaları üzerinde durulmuştur. Filmlerin yapısal ve elektriksel karakterizasyonu analiz edilip Pt, Pt-Cu ve Pt-Ni alaşım ince filmlerinin gaz algılama özellikleri araştırılmıştır.

#### 3.2.2.1 Nanoyapılı Pt filmlerin hazırlanması

Sputtering sistemi ile film biriktirilmesinden önce, substratlar başlangıçta bir ultrasonik temizleyicide aseton, izopropil alkol ve yüksek saflıkta su ile temizlenmiştir. Kaplama işleminde ilk olarak kaplanacak malzeme sputter sistemi içerisine yerleştirilir. Sistemin istenilen vakum seviyesine gelmesi beklenir. Vakum seviyesi istenilen değere ulaştığında, kaplama parametreleri ayarlanarak vakum çemberi içerisinde plazma oluşumu gözlemlenir. Plazma oluşumu ile birlikte cihaz içerisinde gerekli parametreler ayarlanarak kaplama işlemi başlatılır. Farklı kalınlığa sahip Pt ince filmler, mikroskop camı üzerinde Radyo Frekansı (RF) püskürtme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. İnce filmler, NANOVAK NVTS-400 kombine (magnetron sputtering ve ısı buharlaştırma sistemi) kaplama sistemi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.6' da sistemin genel bir fotoğrafı (a), sputter hedeflerinin, numune tutucu ve buharlaştırma potalarının görüldüğü vakum odasının fotoğrafı (b) görülmektedir. Cam substratlar, biriktirme sırasında 5 mTorr argon (Ar) basıncında sabit bir RF gücü ile kaplanmıştır. Pt biriktirme

işlemi sırasında 10 rpm ile döndürülmüş ve film kalınlığı biriktirme sırasında 3 nm ile 30 nm arasında değişmiştir.



**Şekil 3.6.** Magnetron sputtering kaplama sisteminin genel bir fotoğrafı (a) ve sputter hedeflerinin, numune tutucu ve buharlaştırma potalarının görüldüğü vakum odasının fotoğrafı (b)

### 3.2.2.2 Nanoyapılı Pt alaşım ince filmlerin hazırlanması

Kaplama sistemimiz RF ve DC güç kaynaklarına sahip olduğu için Pt alaşımlarının üretilmesinde co-sputter yöntemi kullanılmıştır. DC ve RF güç kaynaklarının aynı anda kullanımına olanak sağlayan bu sistemle birlikte, alaşımların homojen bir biçimde üretimi sağlanmıştır. İki güç kaynağı aynı anda açılarak, vakum çemberi içerisinde iki plazmanın da oluşması sağlanmış ve kaplama işlemi başlatılmıştır.

Çalışmalarımız kapsamında iki ayrı alaşım sentezi yapılmıştır. Üretilen nanoyapılı alaşımlar Platin-Bakır (Pt-Cu) ve Platin-Nikel (Pt-Ni) şeklindedir. Kaplama kalınlığı 3 ve 30 nm olan Pt alaşımları farklı kimyasal birleşme oranlarında sentezlenmiştir. Böylece her biri farklı kompozisyona sahip bu alaşımların karşılaştırılması amaçlanmıştır.

### 3.2.2.2.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmler

$Pt_xCu_{1-x}$  ince filmler, co-sputtering tekniği kullanılarak bir mikroskop camı üzerinde büyütülmüştür. Co-sputtering, kolay ayarlama avantajına sahiptir ve filmdeki Pt ve Cu yüzdelerinin kontrolünü sağlar. Sputter sistemde yüksek saflıkta Pt (% 99,999) ve yüksek saflıkta Cu (% 99,999) hedef kaynak materyalleri olarak kullanılmıştır. PtCu filmleri,  $10^{-6}$  mbar yüksek vakumlu ortamın altında cam yüzey üzerinde birlikte püskürtülmüştür. Pt püskürtme için RF güç kaynağı, Cu püskürtme için DC güç kaynağı kullanıldı. Püskürtme işlemi,  $Pt_xCu_{1-x}$  ince film oluşturmak için 5 mTorr saf Argon ortamında gerçekleştirildi. Farklı bileşim oranlarına sahip 3 ve 30 nm PtCu filmler üretildi. Kimyasal bileşimler  $Pt_{0.90}Cu_{0.10}$ ,  $Pt_{0.80}Cu_{0.20}$ ,  $Pt_{0.50}Cu_{0.50}$  ve  $Pt_{0.20}Cu_{0.80}$  olarak ayarlandı.

### 3.2.2.2.2 Nanoyapılı Pt-Ni alaşım ince filmler

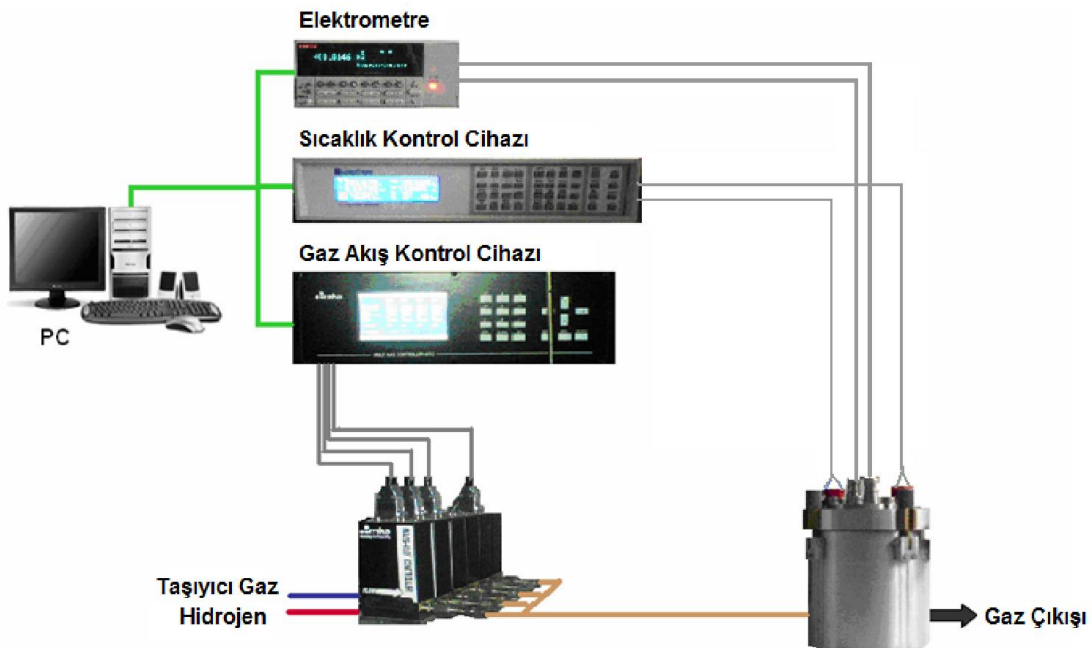
$Pt_xNi_{1-x}$  ince filmler, co-sputtering tekniği kullanılarak bir mikroskop camı üzerinde büyütülmüştür. Sputter sistemde yüksek saflıkta Pt (% 99,999) ve yüksek saflıkta Ni (% 99,999) hedef kaynak materyalleri olarak kullanılmıştır. PtNi filmleri,  $10^{-6}$  mbar yüksek vakumlu ortamın altında cam yüzey üzerinde birlikte püskürtülmüştür. Pt püskürtme için RF güç kaynağı, Ni püskürtme için DC güç kaynağı kullanıldı. Püskürtme işlemi,  $Pt_xNi_{1-x}$  ince film oluşturmak için 5 mTorr saf Argon ortamında gerçekleştirildi. Farklı bileşim oranlarına sahip 3 ve 30 nm PtNi filmler üretildi. Kimyasal bileşimler  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$ ,  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ve  $Pt_{0.50}Ni_{0.50}$  olarak ayarlandı.

### 3.2.3 Nanoyapılı Pt, Pt-Cu ve Pt-Ni ince filmlerin yapısal karakterizasyonu

Pt ve Pt alaşım ince filmlerin morfolojileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, ZEISS EVO 40) tarafından incelenmiştir. Enerji dağılımı X- ışını kırınımı (EDX) Spektroskopisi kullanılmıştır. SEM-EDX yöntemi kullanılarak üretilen nanoyapılı Pt ve Pt alaşımlarının kimyasal oranları belirlenmiştir. Böylece Pt alaşımlarının elementel kompozisyonları tespit edilmiştir. Pt filmlerinin kristal yapıları,  $0^\circ - 90^\circ$  açđ aralığında Cu Ka = 0.15418 nm radyasyon kullanılarak  $0.05^\circ$  steplerle X ışını kırınımı (Panalytical Empyrean) ile incelenmiştir. Profilometre ile kalınlık ölçümleri yapılmıştır.

### 3.2.3.1 Nanoyapılı Pt ve Pt alaşımların gaz sensör testleri

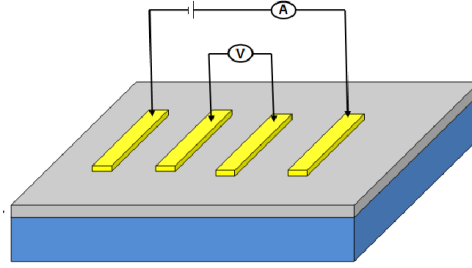
Üretilen nanoyapılı Pt ve Pt alaşımlarının hidrojen gaz algılama ölçümleri, alüminyum malzemeden üretilmiş ölçüm hücresinde yapılmıştır ve gaz geçişinde çelik borular kullanılmıştır. Ölçüm hücresi alüminyumdan yapılmıştır. Çünkü ölçümler esnasında hidrojen ile alüminyum malzeme tepkimeye girmez. Ölçüm hücresi, hücreye algılanacak gazın giriş çıkışını sağlayan gaz giriş ve çıkışı bağlantıları, nanoyapılı Pt ve Pt alaşımı film dizilerinin sıcaklığını tespit edebilmek için termočift bağlantı uçları, Pt ve alaşım film dizisinin ısıtılabilmesi için ısıtıcı elemana ait bağlantı uçları ve elektriksel bağlantılar için BNC konnektörlerden oluşmaktadır. Nanoyapılı alaşımlar, ölçüm hücresine yerleştirilerek Pt- 100 Termočift aracılığı ile LakeShore 340 Sıcaklık Kontrol cihazının kullanımıyla sabit sıcaklık ortamında tutulmuşlardır. Nanoyapılı Pt ve Pt alaşımı film dizilerinin yüzeyine gaz akışı, MKS Gaz Akış Kontrol Ünitesi kullanılarak sağlanmıştır. Gaz algılama ölçümleri, Multimetre (Agilent34410A) kullanılarak alınmıştır. Ölçüm sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.7. Rezistif gaz test sisteminin şematik gösterimi (Taşaltın,2010)

H<sub>2</sub> gaz algılama ölçümleri için Pt ve Pt alaşım ince filmlerin üstüne dört adet altın ped elektrot konuldu. Her film için direnç değişimleri, bir multimetreye (Agilent34410A)

bağlı dört nokta probu ile kaydedildi. Dört uç yönteminin şematik bir görünümü Şekil 3.8’de verilmiştir.



**Şekil 3.8.** Dört uç yönteminin şematik gösterimi

Altın kontaklar yerleştirildikten sonra numune ölçüm hücresine yerleştirilmiştir. Ölçüm hücresinde nanofilmleri ölçmek için yapılan özel baskı kontaklar sayesinde numunenin ölçüm sırasında hareket etmesi engellenmiştir. Bu baskı kontak sisteminde bulunan pinlerin içinde azami 25gr’lık ağırlık yapacak şekilde yay bulunmaktadır. Bu sayede numunenin ve altın petlerin hareketinin kısıtlamak için baskı uygulanırken nanofilmler üzerinde sürekli olarak aynı kuvvetin kalması amaçlanmıştır.

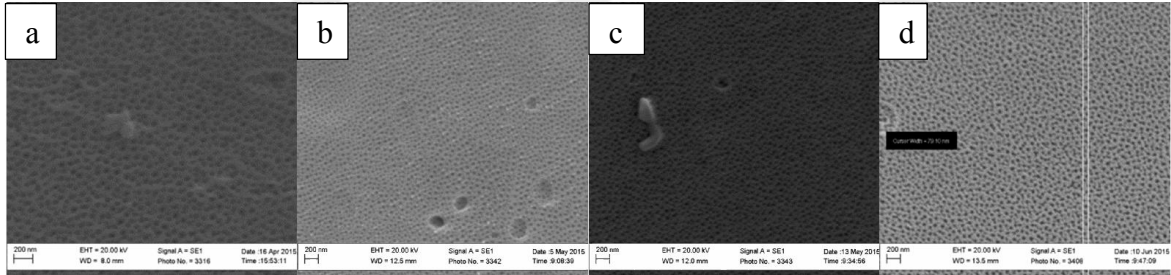
Nanofilmlerin sensör testlerini yapmak amacıyla hidrojen gazına verdiği tepkiler yüksek saflıkta azot ortamında, 5 farklı sıcaklıkta (25 °C, 50 °C, 100 °C, 150°C, 200°C) ve 7 farklı H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunda (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 800 ppm ve 1000 ppm) direnç-zaman (R-t) karakteristikleri alınarak ölçülmüştür. MKS gaz akış kontrol ünitesi kullanılarak bilgisayar kontrollü gaz sisteminde nanofilm dizisini içine yerleştirdiğimiz ölçüm hücresi içerisine ölçüm esnasında istenilen konsantrasyonda hidrojen gazı gönderilmiştir. Ölçümler esnasında farklı her konsantrasyonundaki hidrojen gazının ölçüm hücresine gönderilmesi aralarında ölçüm hücresi ve dolayısıyla nanofilm dizisinin yüzeyi yüksek saflıktaki azot gazı ile yıkanmıştır. Örneklerin üzerinden önce 200 °C sıcaklıkta azot gazı geçirilerek üretilen nanoyapılı filmlerin üzerindeki kirliliklerin atılması sağlanmıştır. Ardından sıcaklık, kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına düşürülüp ilk ölçümler alınmaya başlanmıştır. Bu andan itibaren istenilen konsantrasyonda gaz gönderilip nanofilm dizisinin direnç değişimi zamana bağlı olarak kaydedilmiştir.

## BÖLÜM IV

### BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 4.1 AAO Nanokalıpların Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi

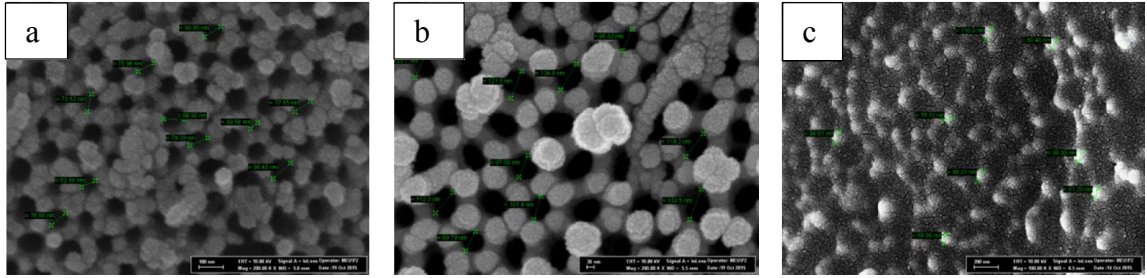
AAO nanokalıpların yüzey görüntüleri SEM ile incelenmiştir. AAO nanokalıpların okzalik asit çözeltisindeki başlangıç üretim koşulları sonucu elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.1’deki gibidir. Şekil 4.1’de 1 °C ve 15 °C sabit sıcaklıkta, 20 dk anodizasyon süresinde, 40 V sabit gerilimde yapılan deney parametreleri ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Alüminyumda bulunan safsızlık katkıları, alüminyumdan farklı hacim genleşme katsayılarına sahip olduklarından kendinden düzenli gözenekli alümina yapısında kusurlara neden olmaktadır. Deney sırasında kullanılan alüminyum folyolar ticari ve %99.50 saflıkta olduğu için alümina yapısında kusurlara sebep olmuştur. Ayrıca Alüminyum folyolara tavlama işlemi yapılmadığı için alüminyum atomlarının folyo içerisinde homojen bir dağılım oluşturulamadı.



Şekil 4.1. AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, O1 (a), O2 (b), O3 (c), O4 (d)

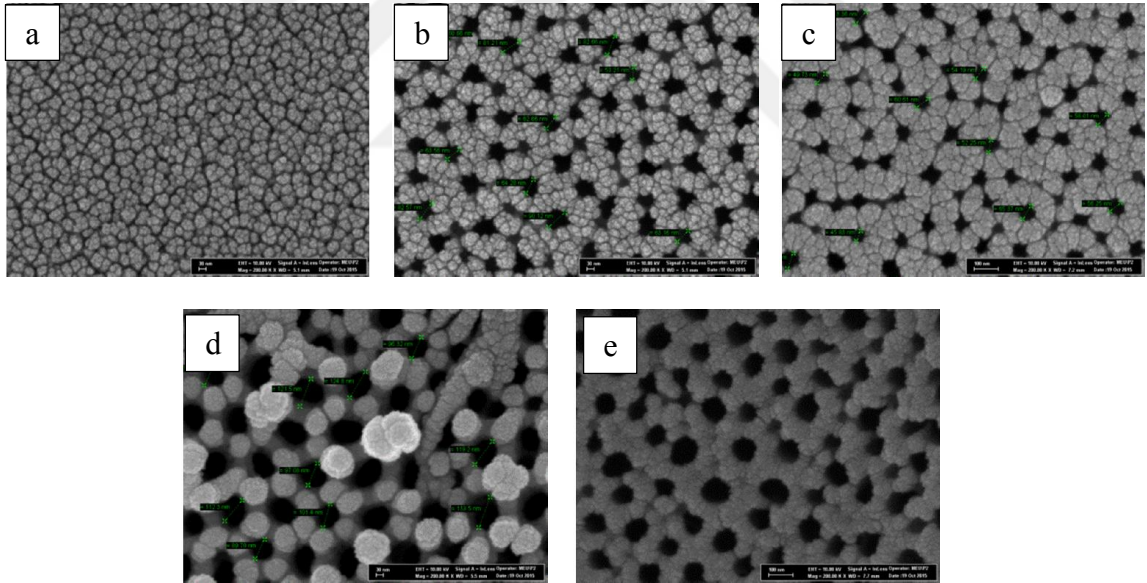
Bir sonraki aşamada okzalik asit çözeltisi kullanılarak elde edilen AAO nanokalıpların SEM görüntüleri şekildeki gibidir. Şekil 4.2’de 1 °C sabit sıcaklıkta, 20 dk anodizasyon süresinde, farklı gerilimlerde yapılan deney parametreleri ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Görüntülerde alüminyum folyolar için başlangıçta temizlik için kullanılan yıkama çözeltisi değiştirilmiş, alüminyum atomlarının folyo içerisinde homojen bir dağılım oluşturmaları sağlamak amacıyla alüminyum folyolar tavlansmıştır. Nanotüplerin düzensiz bir dizilime sahip olması engellenmeye çalışılmıştır. Alüminyumun anodizasyon sürecini etkileyecek olan yüzeydeki kirliliklerin

temizlenmesi amacıyla da elektrokimyasal parlatma yapılmıştır. İşlemler sonucu elde edilen tüpler Şekil 4.2’de görülmektedir.



**Şekil 4.2.** AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, 30 V sabit gerilimde 2. anodizasyon + %5 lik  $H_3PO_4$   $30^0C$  20 dk (O7) (a), 40 V sabit gerilimde 2. anodizasyon + %5 lik  $H_3PO_4$   $30^0C$  20 dk (O5) (b) ve 60 V sabit gerilimde 2. anodizasyon + %5 lik  $H_3PO_4$   $30^0C$  20 dk (O8) (c).

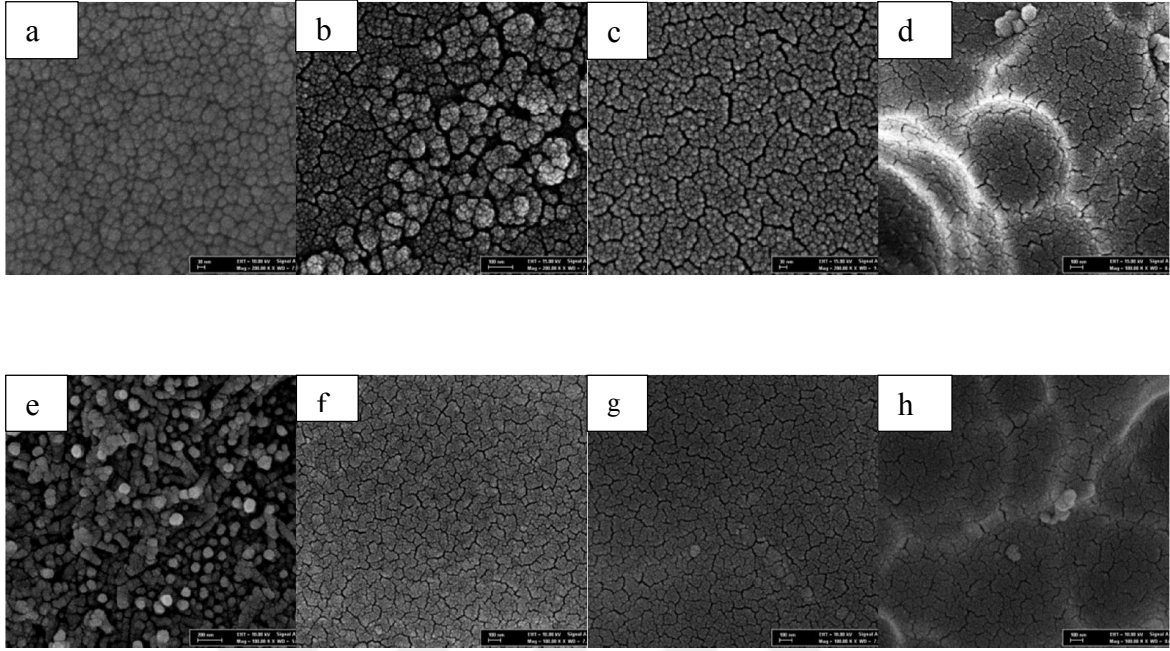
Şekil 4.3’ te  $1^0C$  sabit sıcaklıkta, 20 dk anodizasyon süresinde, 40 V sabit gerilimde yapılan deney sonucu oluşan yüzey görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 4.3.** AO nanokalıpların SEM görüntüleri, 40 V sabit gerilimde 1. anodizasyon (a), 1. anodizasyon + %5 lik  $H_3PO_4$   $30^0C$  20 dk (b), 2. anodizasyon (c), 2. anodizasyon + %5 lik  $H_3PO_4$   $30^0C$  20 dk (d) ve 2. anodizasyon + %5 lik  $H_3PO_4$   $30^0C$  40 dk (e).

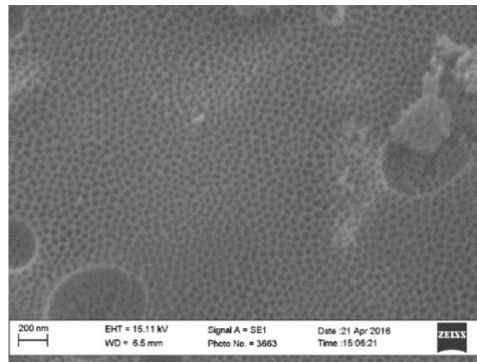
$H_2SO_4$  çözeltisinde yapılan deney sonuçlarından elde edilen AAO nanokalıpların SEM görüntüleri şekildeki gibidir. Şekil 4.4’ de  $1^0C$  sabit sıcaklıkta, 20 dk anodizasyon süresinde, farklı gerilim uygulanarak yapılan deneyler sonucu oluşan yüzey görüntüleri yer almaktadır. Deneyler sırasında çok hızlı bir şekilde  $H_2$  gazı açığa çıkmıştır bu da

homojen olmayan elektrik alan dağılımına sebep olduğundan oksit tabakasında elektriksel bozunmalara yol açmıştır.



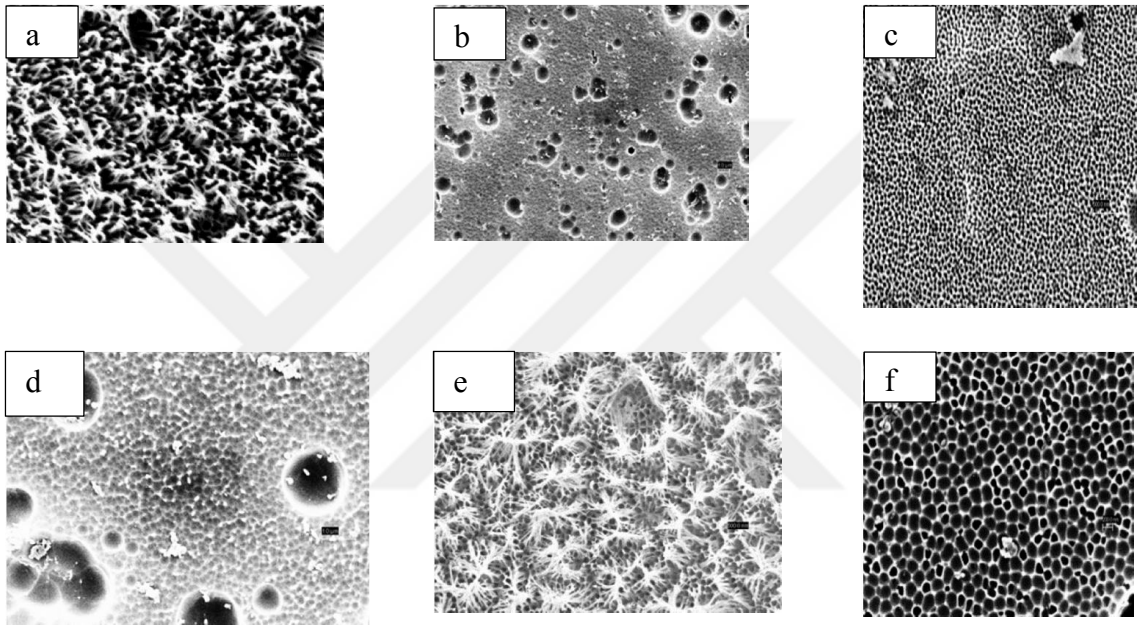
**Şekil 4.4.** AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, %20 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 V (S1) (a), %20 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 V (S2) (b), %20 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 V (S3) (c), %20 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 V (S4) (d), %10 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 V (S5) (e), %10 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 V (S6) (f), %10 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 V (S7) (g) ve %10 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 V (S8) (h).

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde yapılan deneylerde parametreler değiştirilerek düzenli AAO nanokalıplar oluşturulmuştur. Şekil 4.5' de %10 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 1 ° C de 25 V gerilim uygulanarak elde edilen yapılan deneyler sonucu oluşan yüzey görüntüleri yer almaktadır.



**Şekil 4.5.** %10 w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 1 ° C de 25 V gerilimdeki SEM görüntüsü

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde yapılan deney sonuçlarından elde edilen AAO nanokalıpların üretim koşulları sonucu elde edilen yüzey görüntüleri şekildeki gibidir. Şekil 4.6' da 120 V sabit gerilimde, 3 °C sabit sıcaklıkta ve farklı anodizasyon süresi uygulanarak yapılan deneyler sonucu oluşan yüzey görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.6 anodizasyon süresinin tüplerin oluşumundaki etkisini göstermektedir. Anodizasyon sırasında elektrolitin pH değeri gözenegin ölçüsünü belirlemektedir. Daha yüksek pH değeri ve daha yüksek potansiyel gözenegin ölçüsünü arttırmaktadır. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak büyük ölçüye sahip gözenekler elde edilmiştir.

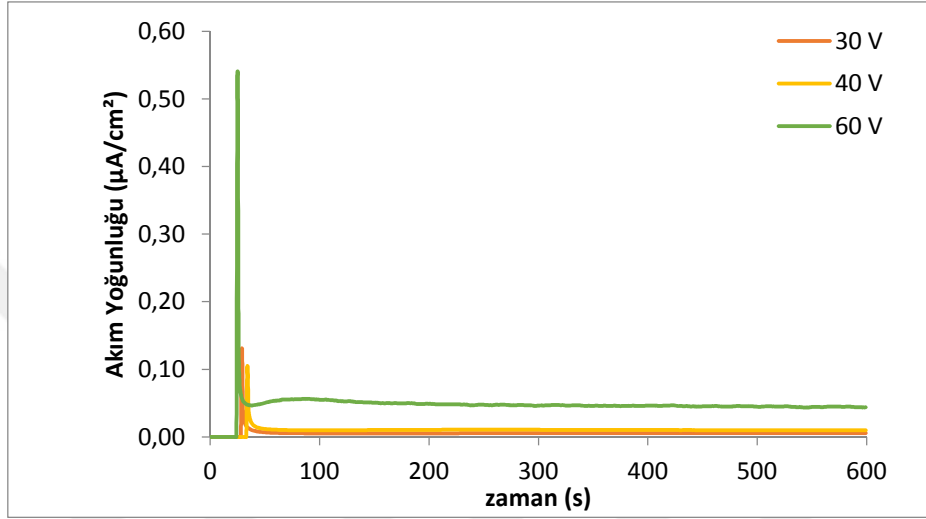


**Şekil 4.6.** AAO nanokalıpların SEM görüntüleri, 1 dk anodizasyon (F1) (a), 1 dk anodizasyon + %5 lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30°C 1 saat (b), 3 dk anodizasyon (F2) (c), 3 dk anodizasyon + %5 lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30°C 1 saat (d), 5 dk anodizasyon (F3)(e) ve 5 dk anodizasyon + %5 lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30°C 1 saat (f).

#### 4.2 Nanokalıp Hazırlanışında Akım Yoğunluğunun Zamana Bağlılığı

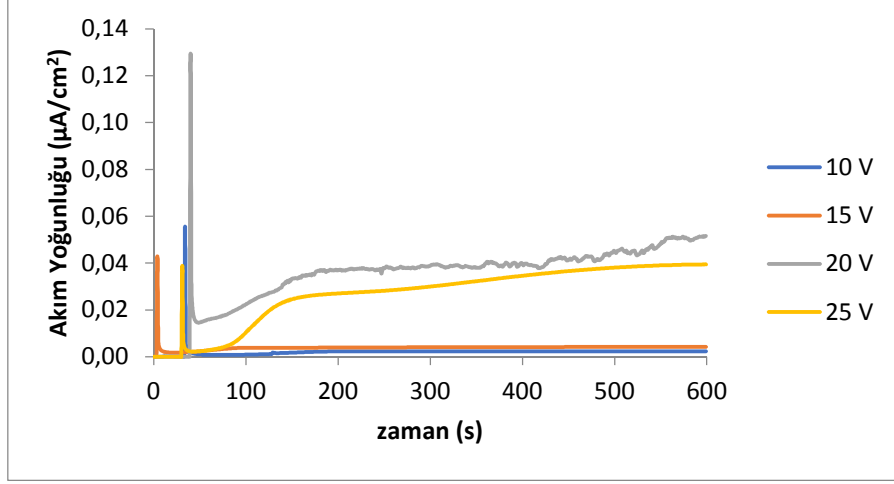
Okzalik asit çözeltisinde yapılan deneyler sonucu elde edilen AAO nanokalıpların akım yoğunluğunun zamana göre değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Grafikte 30 V, 40 V ve 60 V sabit akımda yapılan deneylerdeki akım zaman grafiğinde ikinci oksitlemeye ait eğriler gösterilmiştir. İkinci oksitlemenin başlangıcında akım yoğunluğu zamana bağlı olarak hızlı bir biçimde azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, oksijen iyonlarının alüminyum/oksit ara yüzeyinde birikmesi ve alüminyum yüzeyinde yalıtkan bir tabaka olan alumina bariyer tabakasının oluşmasıdır. Bu ani azalma çok kısa sürede

gerçekleşmektedir. Dikey doğrultudaki hacim artışı, alüminyum yüzeyindeki pürüzler üzerinde elektrik alanın daha kuvvetli olmasına ve oluşan oksit tabakasının çözünerek incelmesine sebep olmaktadır. Oksit/elektrolit ara yüzeyindeki elektrik alan etkili çözünme ile metal/oksit ara yüzeyindeki oksit büyümesi dengeye ulaştığı zaman gözenekler yüzeye dik bir şekilde büyümeye devam eder. Bu durumda alumina büyümesi dengeli bir şekilde devam ederken akım hemen hemen sabit kalır.



Şekil 4.7. Nanokalıp hazırlanışında akım yoğunluğunun zamana bağlılığı

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde yapılan deneyler sonucu elde edilen AAO nanokalıpların Akım yoğunluğunun zamana göre değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Grafikte 10 V, 15 V, 20 V ve 25 V sabit akımda yapılan deneylerdeki akım zaman grafiğinde ikinci oksitlemeye ait eğriler gösterilmiştir. İkinci oksitlemenin başlangıcında akım yoğunluğu zamana bağlı olarak hızlı bir biçimde azalmıştır.



Şekil 4.8. Nanokalıp hazırlanışında akım yoğunluğunun zamana bağlılığı

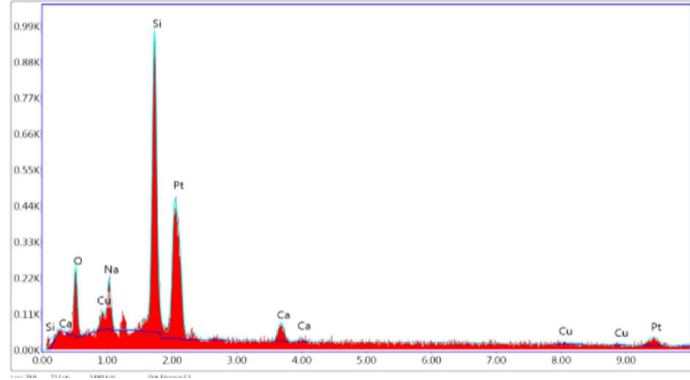
### 4.3 Nanoyapılı Pt ve Pt Alaşım İnce Filmlerinin Karakterizasyonu ve Gaz Ölçümleri

#### 4.3.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmler

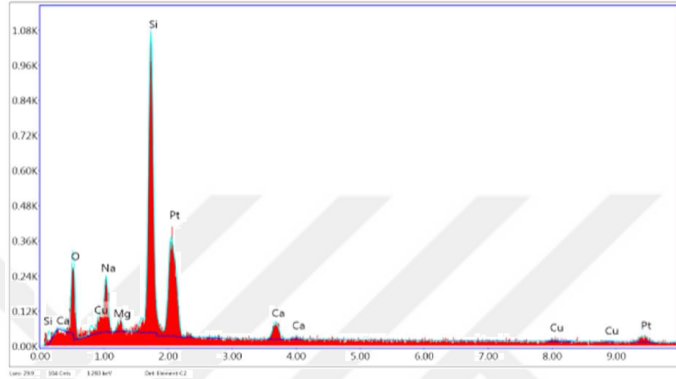
##### 4.3.1.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin karakterizasyonu

##### 4.3.1.1.1 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin EDX analizleri

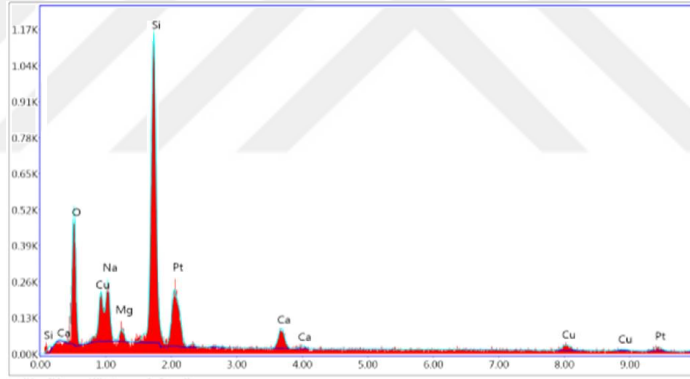
Şekil 4.9'da farklı oranlarda Pt-Cu alaşım ince filmlerinin EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX sonuçlarına bakıldığında görülen Si, Ca, O, Na, Mg pikleri camın kendi kimyasal bileşiminden kaynaklanmaktadır. Her dört Pt-Cu alaşım oranlarında Pt ve Cu pikleri açık olarak görülmektedir.



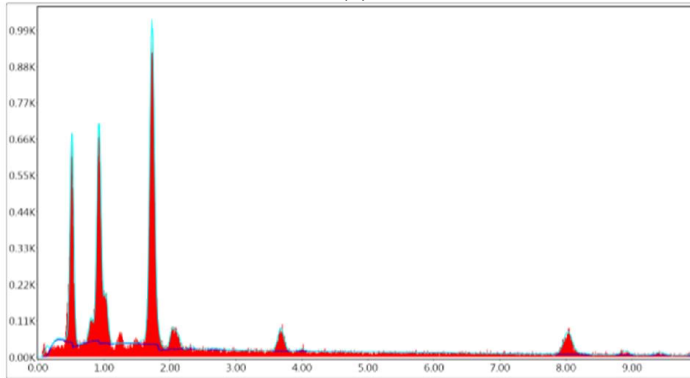
(a)



(b)



(c)



(d)

**Şekil 4.9.** 30nm Pt-Cu alaşımlarının EDX analiz (a:Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>,b:Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub>, c: Pt<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub> ve d: Pt<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.80</sub>)

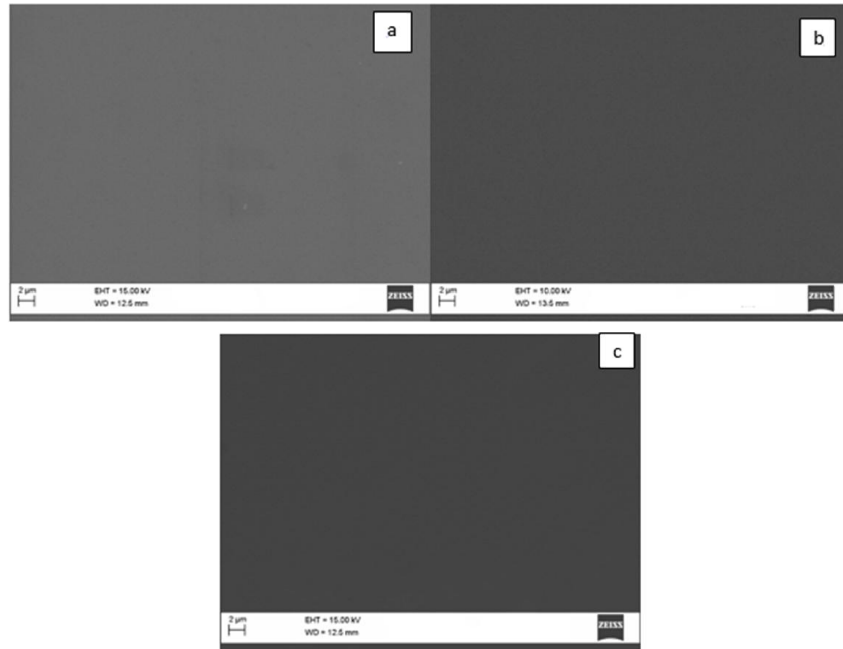
Çizelge 4.1’de 30 nm Pt-Cu alaşımlarının beklenen oranları ile EDX spektrumundan elde edilen oranlar bulunmaktadır. Beklenen alaşım oranları ile EDX spektrumundan elde edilen oranlar arasında farklar olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.1.** 30 nm Pt-Cu alaşımlarının beklenen oranları ve EDX spektrumundan elde edilen oranlar

Beklenen Alaşım Oranları %		EDX Sonuçlarından Elde Edilen Alaşım Oranları (%)	
Pt	Cu	Pt	Cu
90	10	90.1	9.8
80	20	77,5	22,5
50	50	38,5	61,45
20	80	4,4	95,6

#### 4.3.1.1.2 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin SEM analizleri

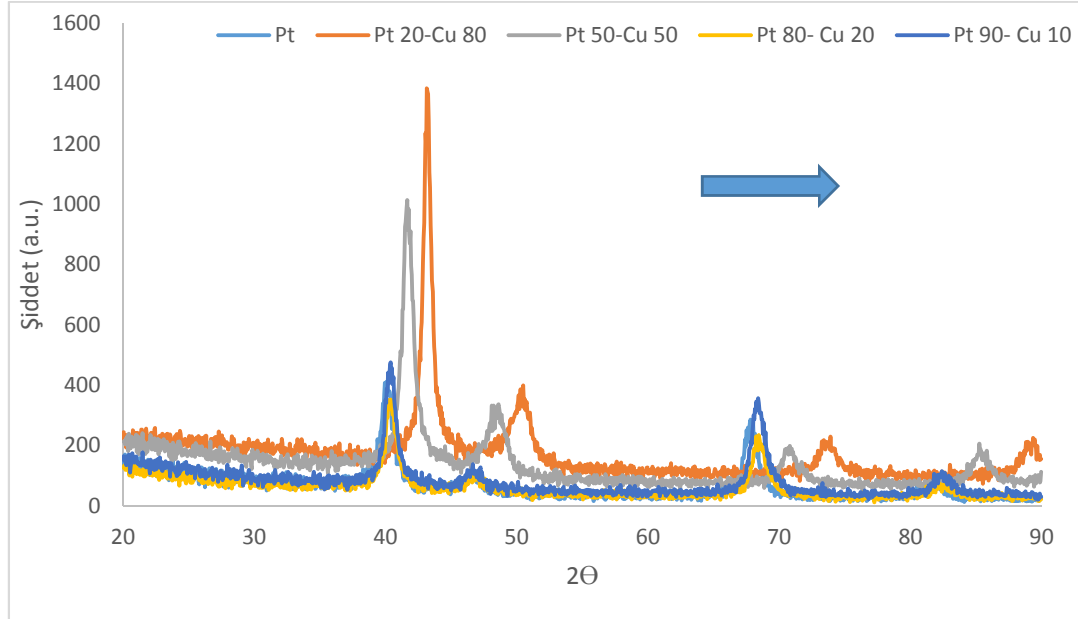
Şekil 4.10’ da 30nm Pt- Cu alaşımlarının farklı kompozisyonlarının yüzey SEM görüntüsünde yüzeyin pürüzsüz ve filmin homojen olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.10.** 30nm Pt-Cu (a: Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>, b: Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub>, c: Pt<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub>) alaşımlarının yüzey SEM görüntüsü

#### 4.3.1.1.3 Nanoyapılı Pt-Cu alaşım ince filmlerinin XRD analizleri

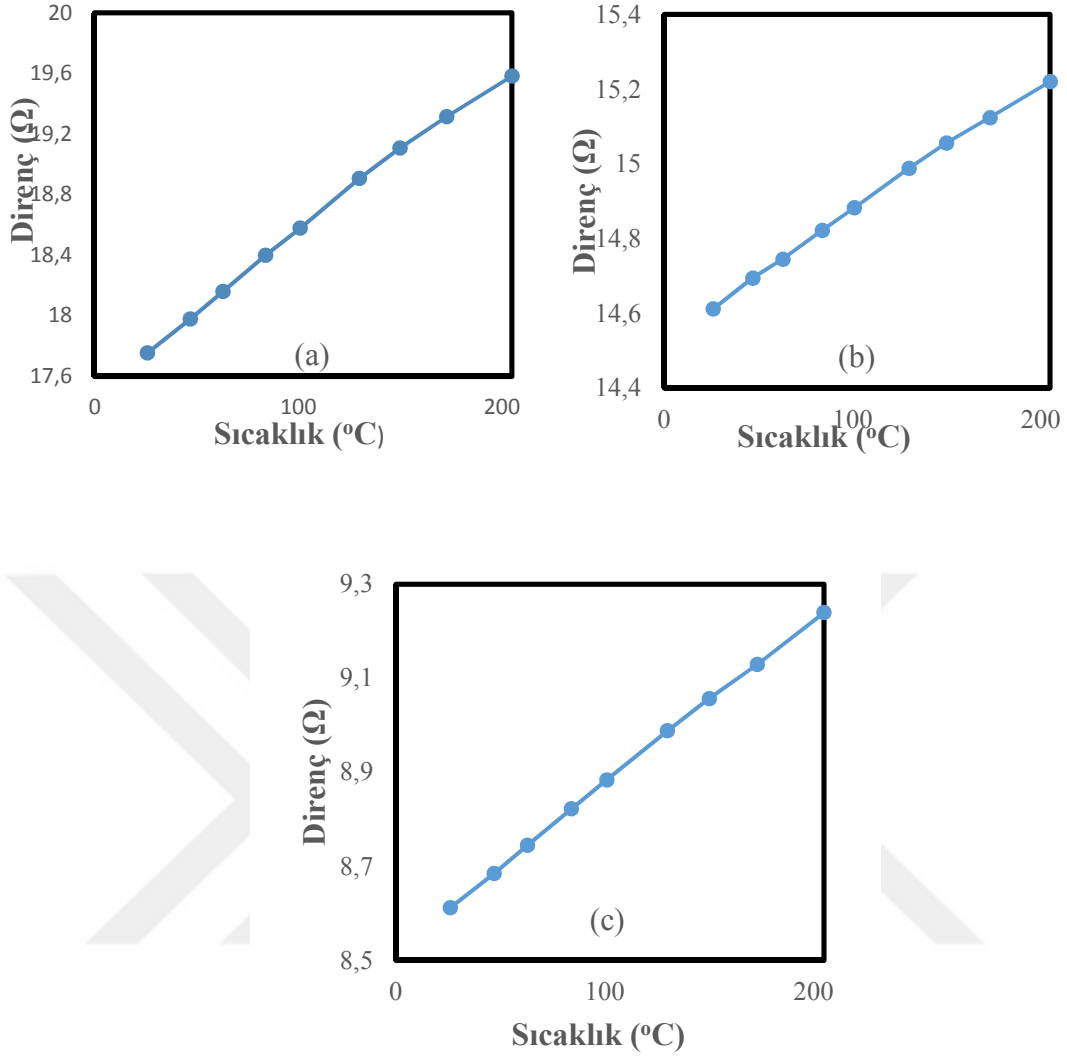
Üretilen 30nm Pt-Cu alaşım ince filmlerinin XRD analizi 0° ile 90° arasında 0.05° steplerle yapıldı. Şekil 4.11'de 30 nm Pt-Cu alaşım ince filmlerinin XRD spektrum grafiği bulunuyor. XRD grafiğinde Cu oranı 10'dan 80'e doğru artarken pikler sağa doğru kaymıştır.



Şekil 4.11. 30nm Pt-Cu alaşımlarının ( $Pt_{0.90}Cu_{0.10}$ ,  $Pt_{0.80}Cu_{0.20}$ ,  $Pt_{0.50}Cu_{0.50}$  ve  $Pt_{0.20}Cu_{0.80}$ ) XRD spektrumları

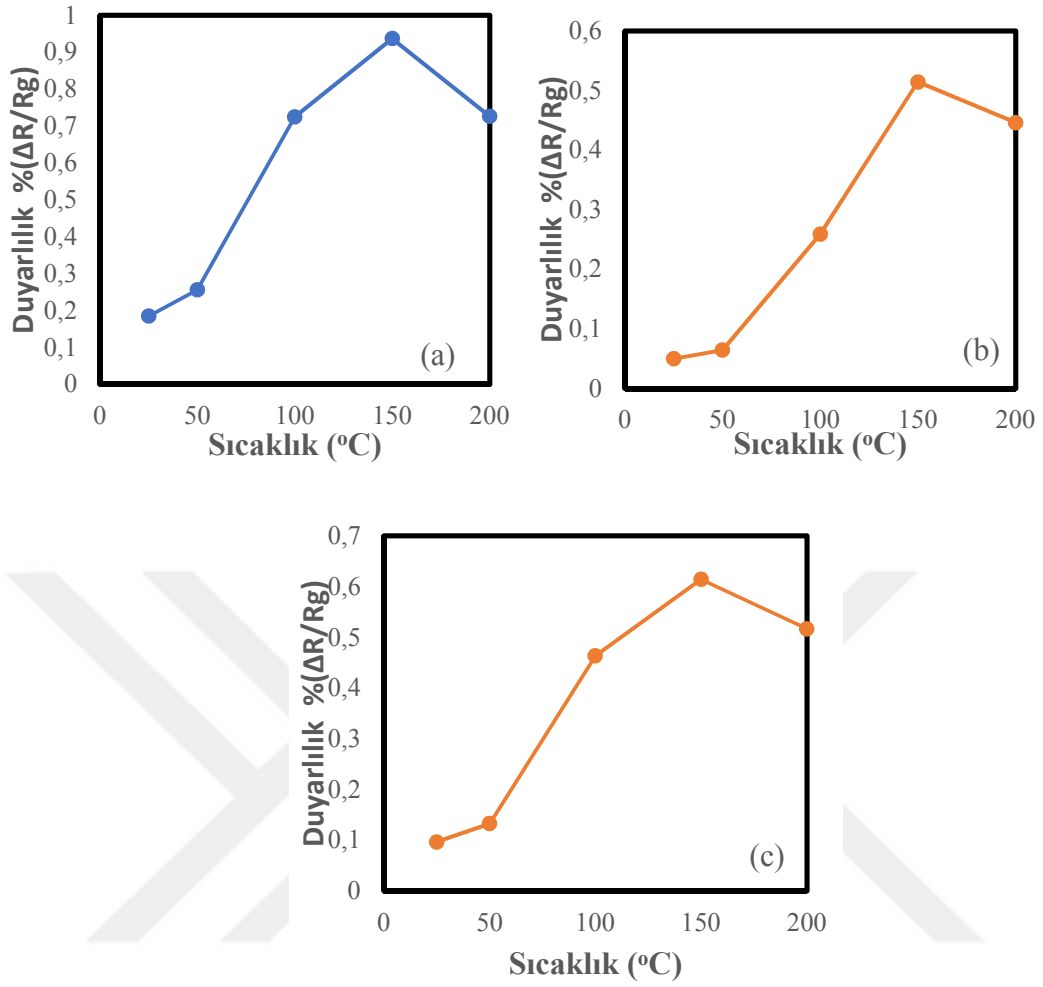
#### 4.3.1.2. Nanoyapılı Pt ve Pt-Cu ince filmlerinin gaz ölçümleri

Nanoyapılı PtCu ince filmlerin dirençleri, azot gazı akışı altında 30 ° C ve 200 ° C arasındaki sıcaklıklarda 1000 ppm H<sub>2</sub>'ye karşı analiz edildi. Sıcaklığa bağlı olarak PtCu ince filmlerin dirençleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Ölçülen sıcaklık arttığında sensörlerin dirençleri artmıştır. 30 ° C' den 200 ° C'ye kadar arttırılan sıcak değerine karşı ince filmlerin dirençlerinin arttığı grafiklerde açık bir Şekilde görölmektedir.

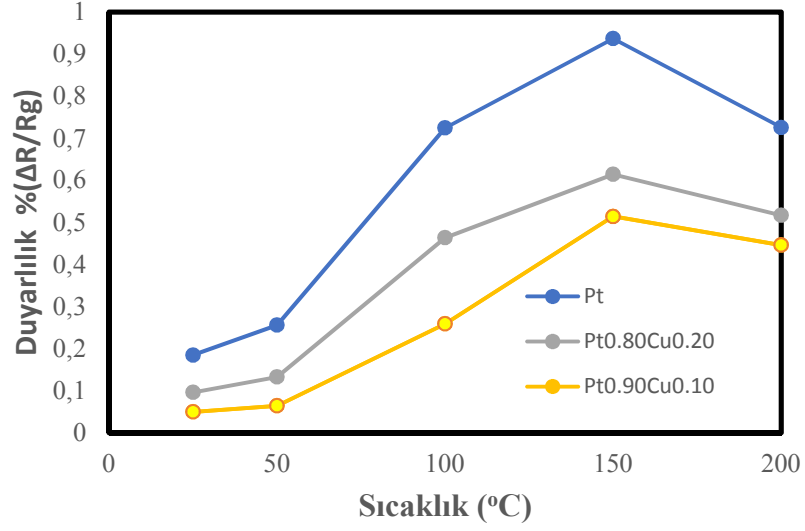


**Şekil 4.12.** 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film (c) Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film için sıcaklığa bağlı direnç değerleri

Şekil 4.13'de 1000 ppm H<sub>2</sub>'nin altındaki 3 nm Pt ince film, Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film sensörleri için sıcaklığa bağlı hassasiyet değerlerini göstermektedir. Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film sensörünün hassasiyeti, Şekil 4.14'de gösterildiği gibi 30°C ve 200°C arasında ölçülen sıcaklık değerleri için Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> sensörünün hassasiyetinden daha yüksektir. 3 nm Pt sensörünün duyarlılığı ise grafiklerde görüldüğü gibi Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film sensörü hassasiyetinden daha yüksektir. Bu ölçümler, PtCu ince film sensörlerinin duyarlılığının, H<sub>2</sub> gazının algılamasının filmlerin kimyasal kompozisyonundan etkilendiğini gösterir.

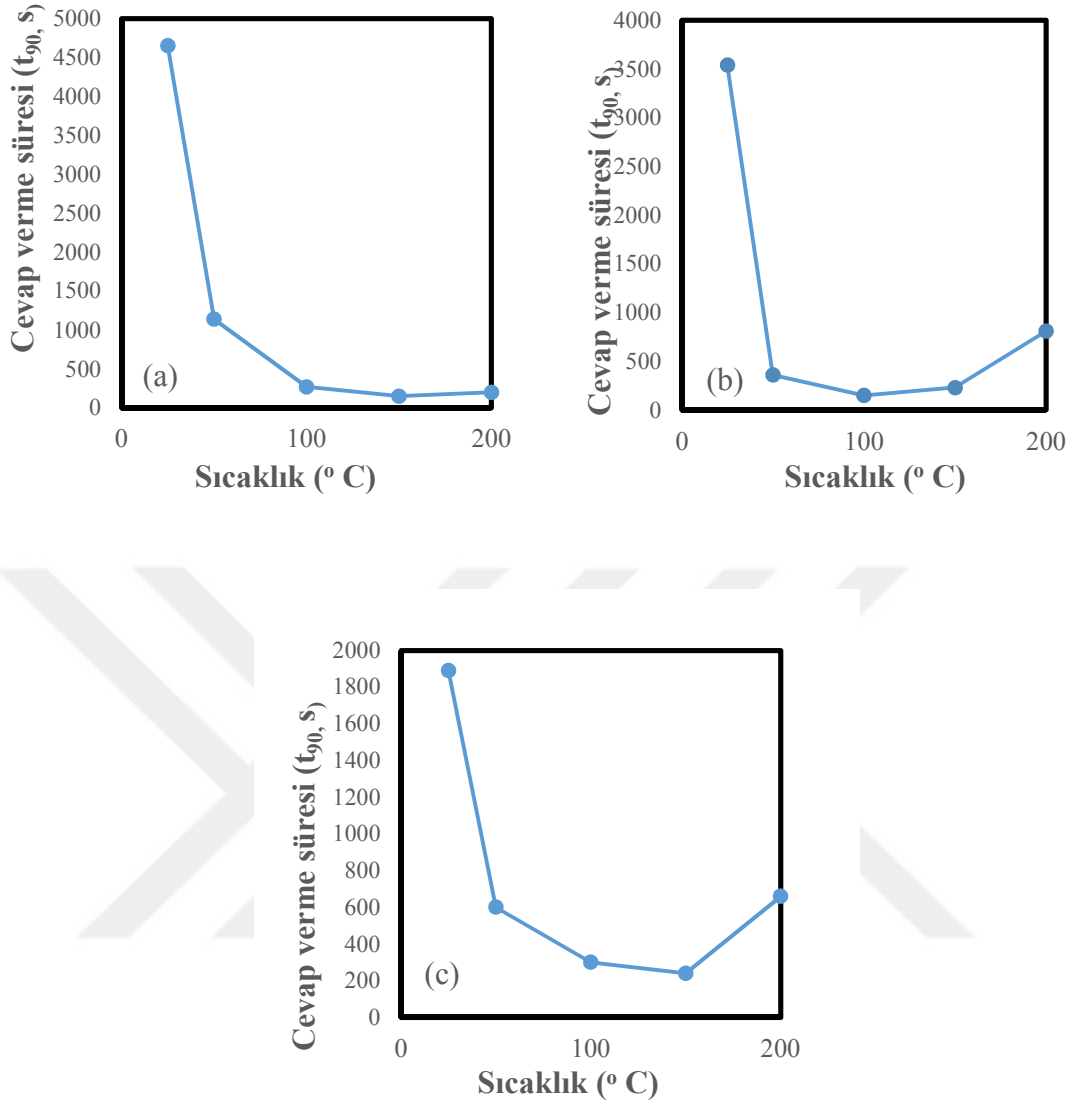


**Şekil 4.13.** 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film (c) Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H<sub>2</sub>'ye maruz kalan ince film sensörleri için sıcaklığa bağlı duyarlılıklar



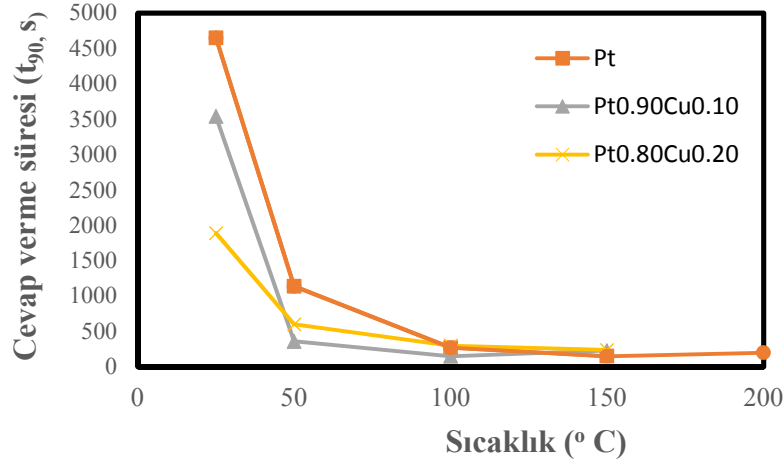
**Şekil 4. 14.** 3 nm Pt ince film, Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H<sub>2</sub>'ye maruz kalan ince film sensörlerinin sıcaklığa bağlı duyarlılıklar kıyaslanması

Şekil 4.15, Pt ince film, Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film sensörü için tepki süresine (t<sub>90</sub>) karşı sıcaklığı gösterir. 150°C ye kadar sıcaklık arttıkça tepki süresi kısalmaktadır.



**Şekil 4.15.** 3 nm (a) Pt ince film (b)  $Pt_{0.90}Cu_{0.10}$  ince film (c)  $Pt_{0.80}Cu_{0.20}$  ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi

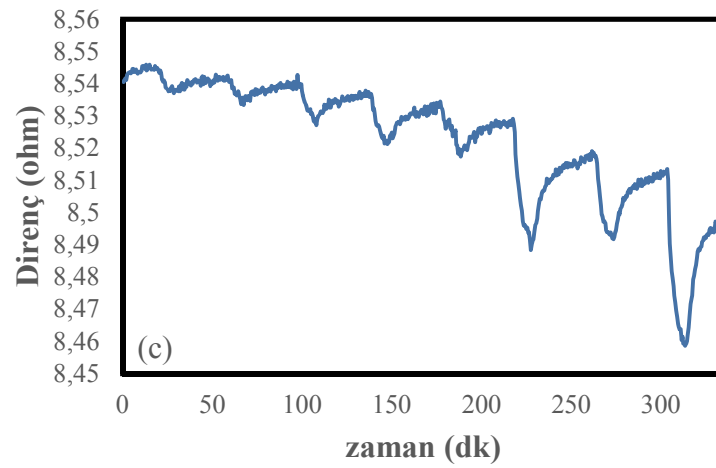
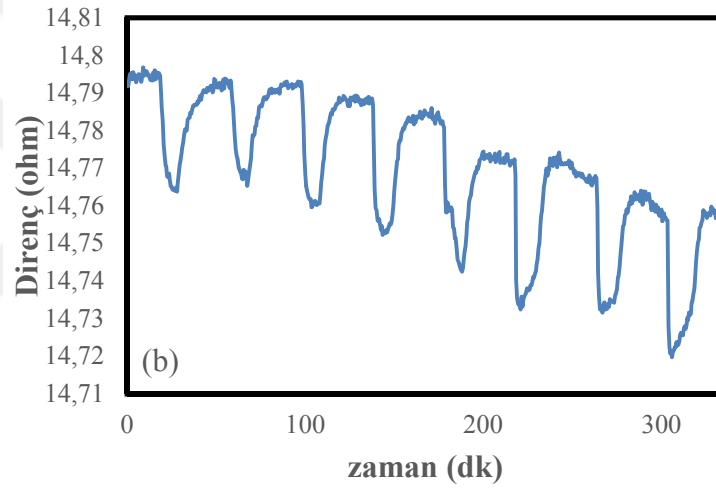
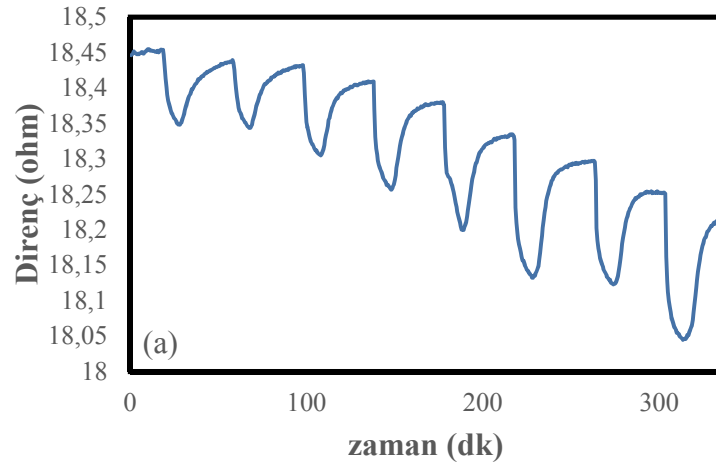
Şekil 4.16'da 3 nm Pt ince film,  $Pt_{0.90}Cu_{0.10}$  ince film ve  $Pt_{0.80}Cu_{0.20}$  ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi kıyaslanması verilmiştir.



**Şekil 4.16.** 3 nm Pt ince film, Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi kıyaslanması

Şekil 4.17’de Pt ve Pt-Cu alaşım dizisinin, Hidrojen (H<sub>2</sub>) gazını algılama ölçümleri, yüksek saflıkta azot ortamında, 5 farklı sıcaklıkta (25 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C) ve 8 farklı H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunda (12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 800 ppm, 1000 ppm) direnç-zaman (R-t) karakteristikleri alınarak yapılan ölçüm sonuçları grafik şeklinde verilmiştir.

Pt ve Pt-Cu nanoalaşımlar 25 °C, 50°C, 100°C, 150°C ve 200°C sıcaklıklarda H<sub>2</sub> gazını algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Her bir sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, H<sub>2</sub> gazının artan konsantrasyonuna karşılık olarak Pt nanoalaşım dizisinin direnç değerlerinde azalış gözlenerek H<sub>2</sub> gazının algılandığı tespit edilmiştir.



**Şekil 4.17.** Pt ve Pt-Cu ince film dizisinin (a: Pt, b:  $Pt_{0.90}Cu_{0.10}$ , c:  $Pt_{0.80}Cu_{0.20}$ )  $150^{\circ}C$  de farklı konsantrasyonlardaki  $H_2$  gazını algılama (R-t) grafiği

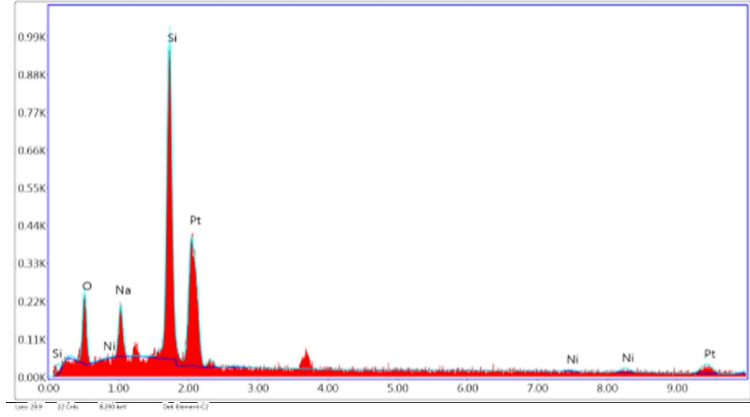
## **4.3.2 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmler**

### **4.3.2.1 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin karakterizasyonu**

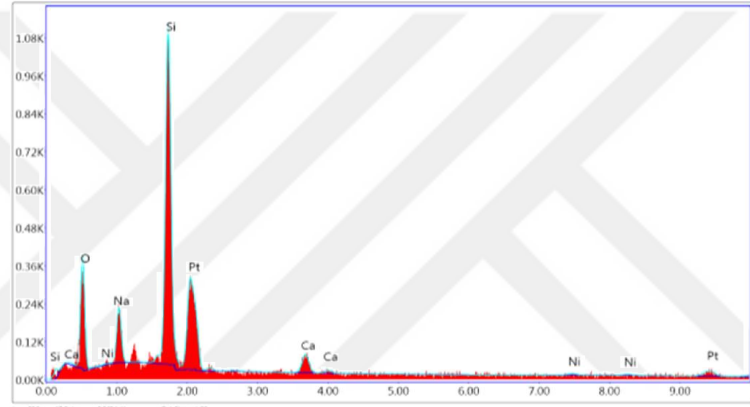
#### **4.3.2.1.1 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin EDX analizleri**

Şekil 4.18' de farklı oranlarda Pt-Ni alaşım ince filmlerinin EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX sonuçlarına bakıldığında g3r3len Si, Ca, O, Na, Mg pikleri camın kendi kimyasal bileşiminden kaynaklanmaktadır. Her d3rt Pt-Ni alaşım oranlarında Pt ve Ni pikleri aÇık olarak g3r3lmektedir.

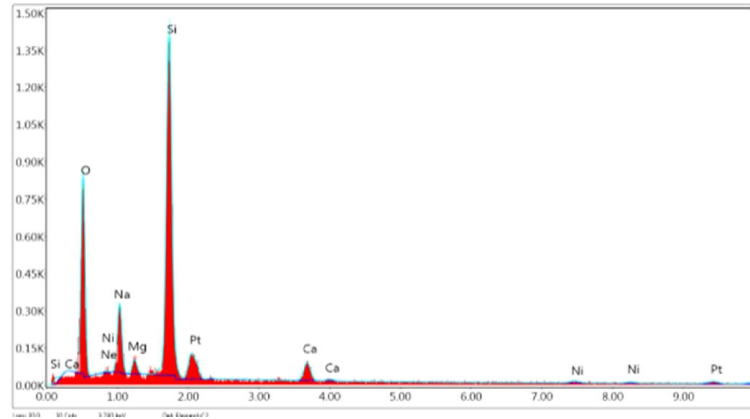
Çizelge 4.2'de 30 nm Pt-Ni alaşımlarının beklenen oranları ile EDX spektrumundan elde edilen oranlar bulunmaktadır. Beklenen alaşım oranları ile EDX spektrumundan elde edilen oranlar arasında k3Ő3k farklar g3r3lmektedir. Bu da kaplama koşullarının iyi ayarlandığını g3stermektedir.



(a)



(b)



(c)

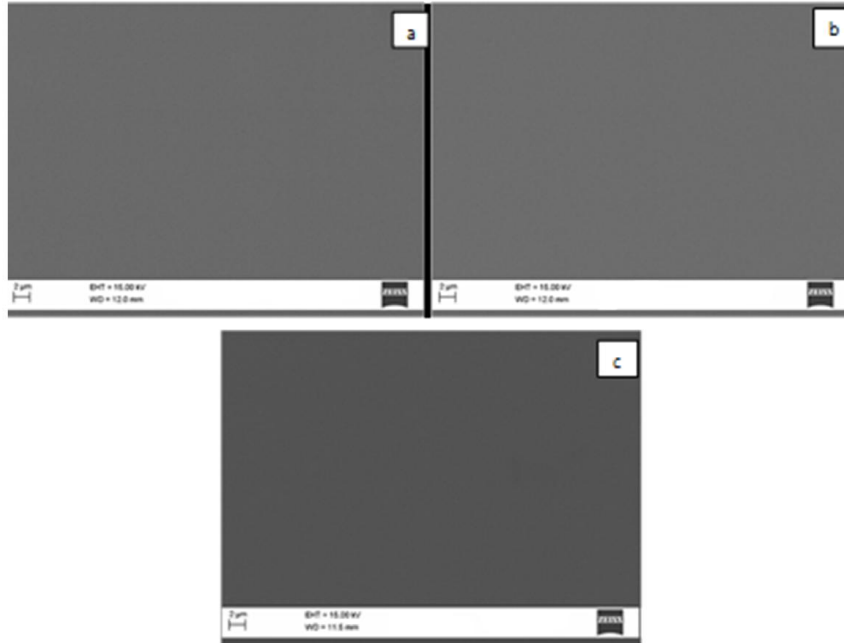
**Şekil 4.18.** 30nm Pt-Ni alaşımlarının EDX analiz sonuçları (a:  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$ , b:  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ve c:  $Pt_{0.50}Ni_{0.50}$ )

**Çizelge 4.2.** 30 nm Pt-Ni alaşımlarının beklenen oranları ve EDX spektrumundan elde edilen oranlar

Beklenen Alaşım Oranları %		EDX Sonuçlarından Elde Edilen Alaşım Oranları (%)	
Pt	Ni	Pt	Ni
90	10	87,4	12,6
80	20	79,6	20,4
50	50	39,8	60,2

#### 4.3.2.1.2 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin SEM analizleri

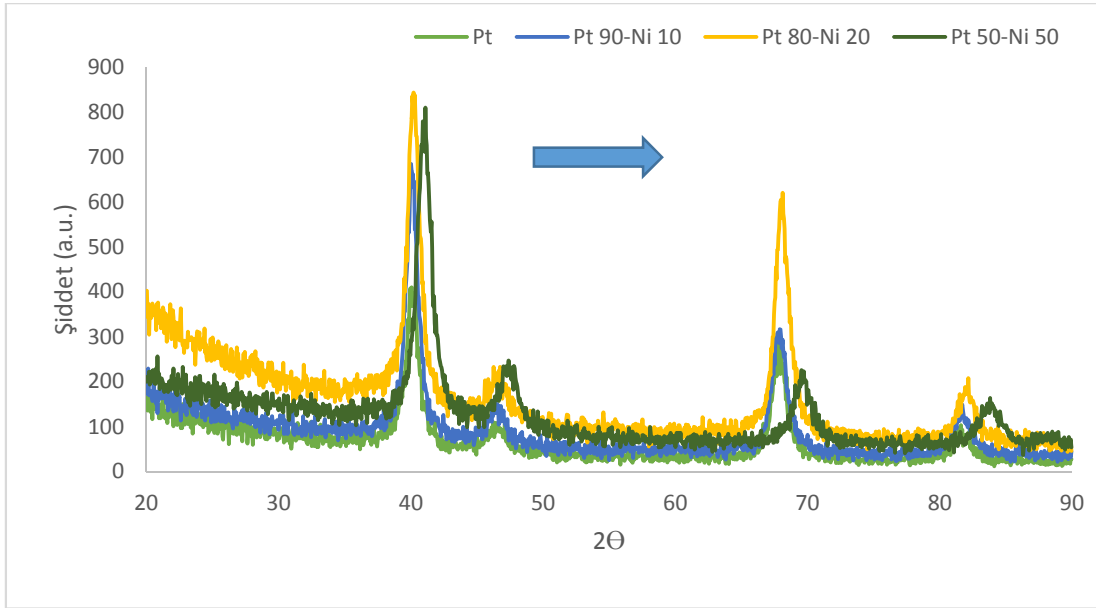
Şekil 4.19’ da 30nm Pt- Ni alaşımlarının farklı kompozisyonlarının yüzey SEM görüntüsünde yüzeyin pürüzsüz ve filmin homojen olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.19.** 30nm a: Pt<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>, b: Pt<sub>0.80</sub>Ni<sub>0.20</sub> ve c: Pt<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub> ince film alaşımlarının yüzey görüntüsü

#### 4.3.2.1.3 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni alaşım filmlerinin XRD analizleri

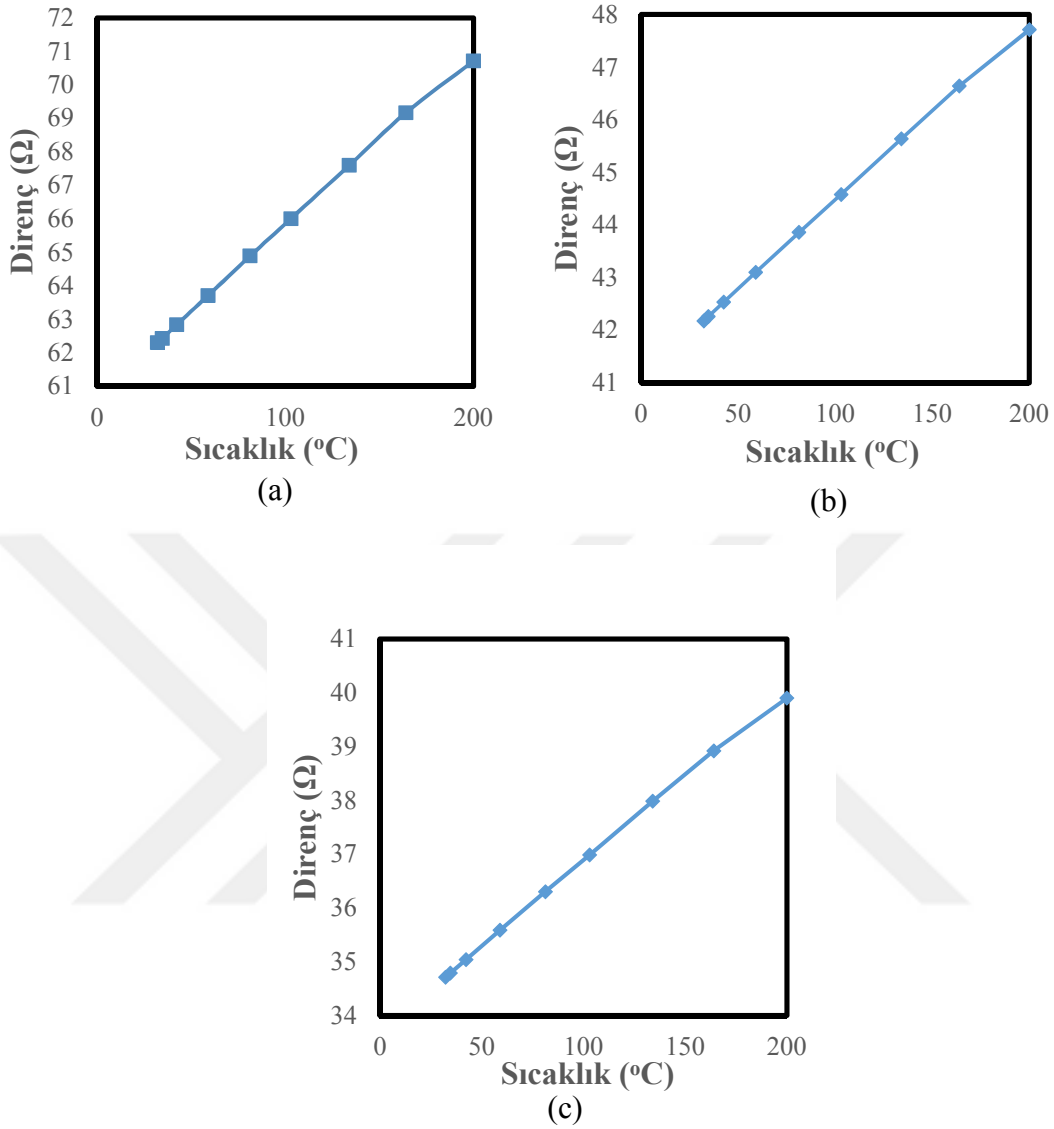
Üretilen 30nm Pt-Ni alaşım filmlerinin XRD analizi 0° ile 90° arasında 0.05° steplerle yapıldı. Şekil 4.20’ de 30nm Pt-Ni alaşım filmlerinin XRD spektrum grafiği bulunuyor. XRD grafiğinde Ni oranı 10’ dan 50’ ye doğru artarken pikler sağa doğru kaymıştır.



Şekil 4.20. 30nm Pt-Ni alaşımlarının ( $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$ ,  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$ ,  $Pt_{0.50}Ni_{0.50}$ ) XRD spektrumları

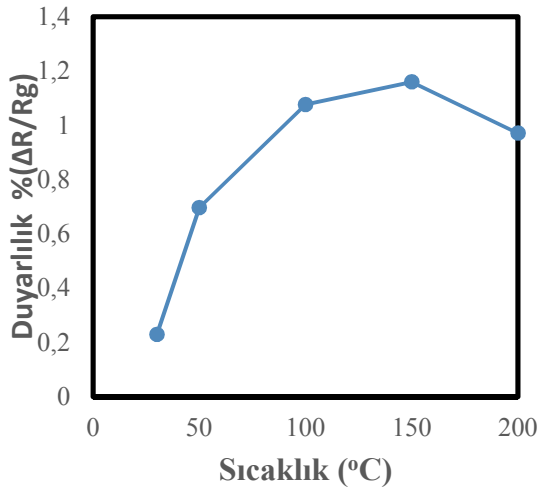
#### 4.3.2.2 Nanoyapılı Pt ve Pt-Ni ince filmlerinin gaz ölçümleri

Pt Ni ince filmlerin dirençleri, azot gazı akışı altında 30 ° C ve 200 ° C arasındaki sıcaklıklarda 1000 ppm H<sub>2</sub>'ye karşı analiz edildi. Sıcaklığa bağlı olarak PtNi ince filmlerin dirençleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Ölçülen sıcaklık arttığında sensörlerin dirençleri artmıştır. 30 ° C'den 200 ° C'ye kadar arttırılan sıcak değerine karşı ince filmlerin dirençlerinin doğrusal olarak arttığı görülmektedir.

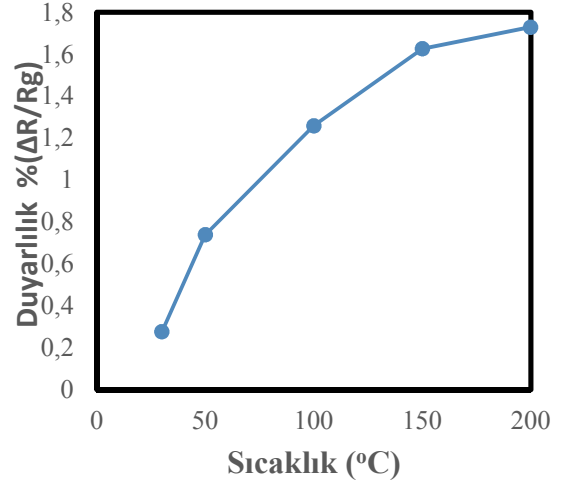


**Şekil 4.21.** 3 nm (a) Pt ince film (b)  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film (c)  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ince film için sıcaklığa bağlı direnç değerleri

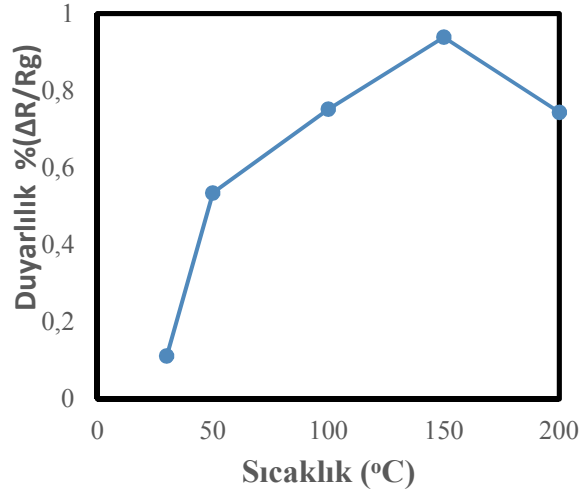
Şekil 4.22’de 1000 ppm  $H_2$  gazının 3 nm Pt ince film,  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film ve  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ince film sensörleri için sıcaklığa bağlı hassasiyet değerlerini göstermektedir.  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film sensörünün hassasiyeti, Şekil 4.23’de gösterildiği gibi 30°C ve 200°C arasındaki ölçülen sıcaklık için Pt ince film ve  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  sensörlerinin hassasiyetinden daha yüksektir. Bu ölçümler, PtNi ince film sensörlerinin duyarlılığının,  $H_2$  gazı algılamasında filmlerin kimyasal kompozisyonundan etkilendiğini gösterir.



(a)

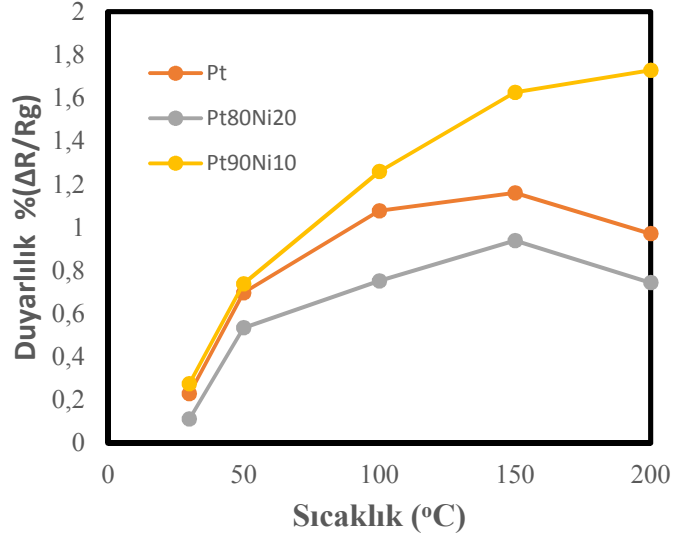


(b)



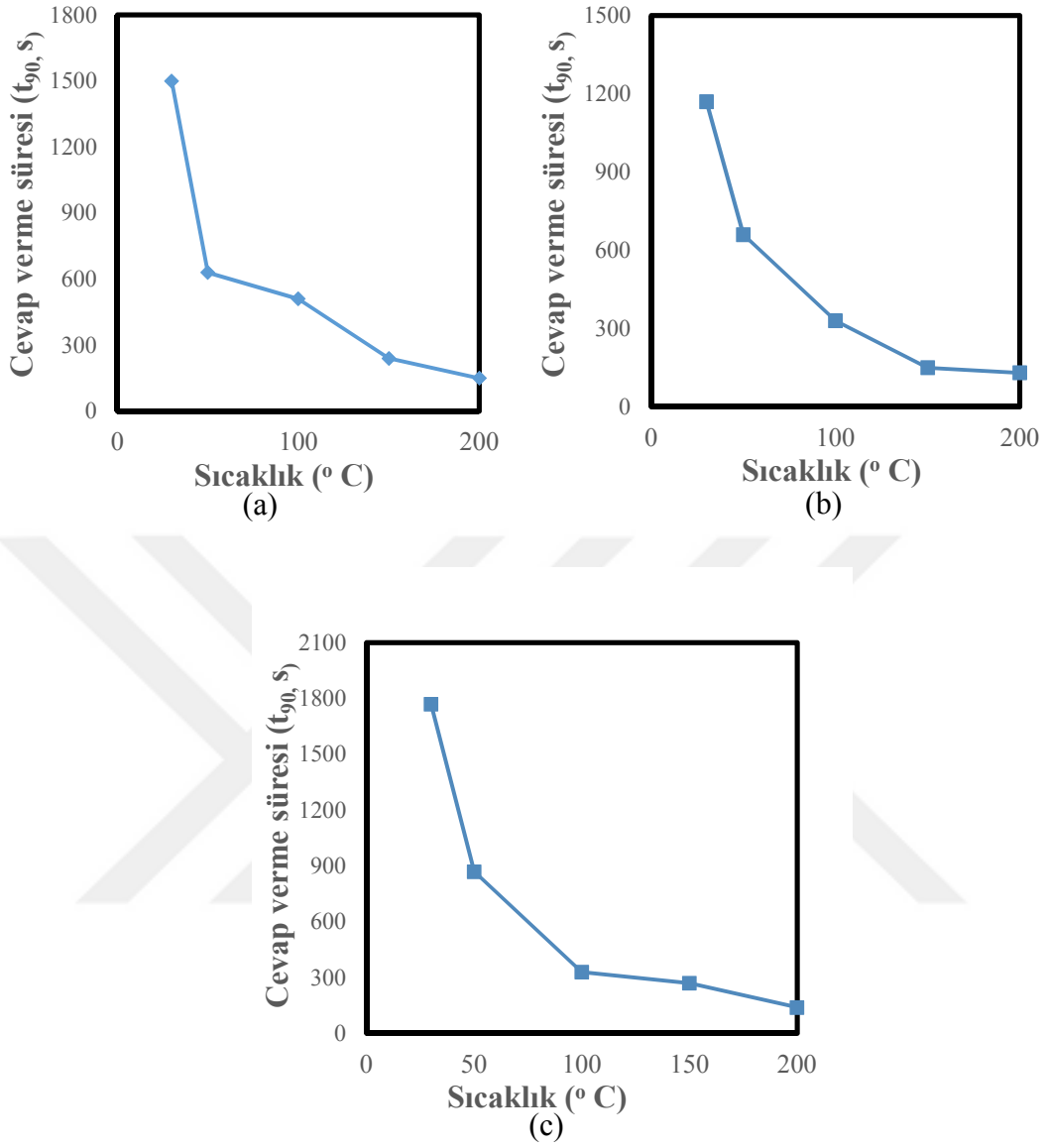
(c)

**Şekil 4.22.** 3 nm (a) Pt ince film (b) Pt<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub> ince film (c) Pt<sub>0.80</sub>Ni<sub>0.20</sub> ince film için 1000 ppm H<sub>2</sub>'ye maruz kalan ince film sensörleri için sıcaklığa bağlı duyarlılıklar



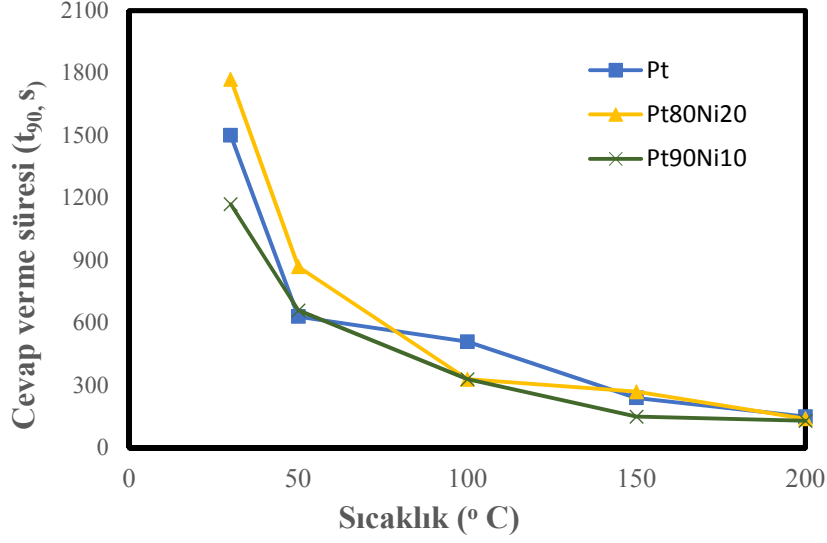
**Şekil 4.23.** 3 nm (a) Pt ince film (b)  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film (c)  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ince film için 1000 ppm  $H_2$ 'ye maruz kalan ince film sensörlerinin sıcaklığa bağlı duyarlılıkları kıyaslanması

$Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  sensörü diğer PtNi ince film sensörleri arasında en iyi tepki süresine sahiptir. Şekil 4.24, 3 nm Pt ince film,  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film ve  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  sensörü için tepki süresine ( $t_{90}$ ) karşı sıcaklığı gösterir.  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  sensörü için sıcaklık arttıkça tepki süresi azaldı.  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  sensörünün tepki süresi, yüksek sıcaklıklarda daha iyidir.



**Şekil 4.24.** 3 nm Pt ince film,  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film ve  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi

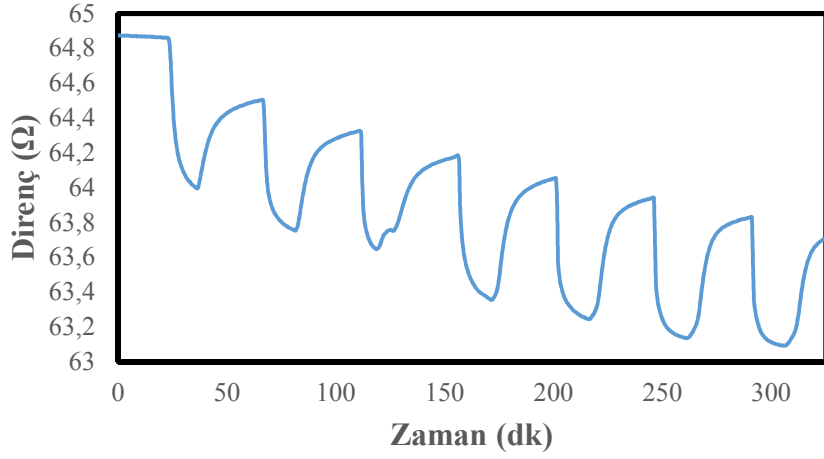
Şekil 4.25’de 3 nm Pt ince film,  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$  ince film ve  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$  ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi kıyaslanması verilmiştir.



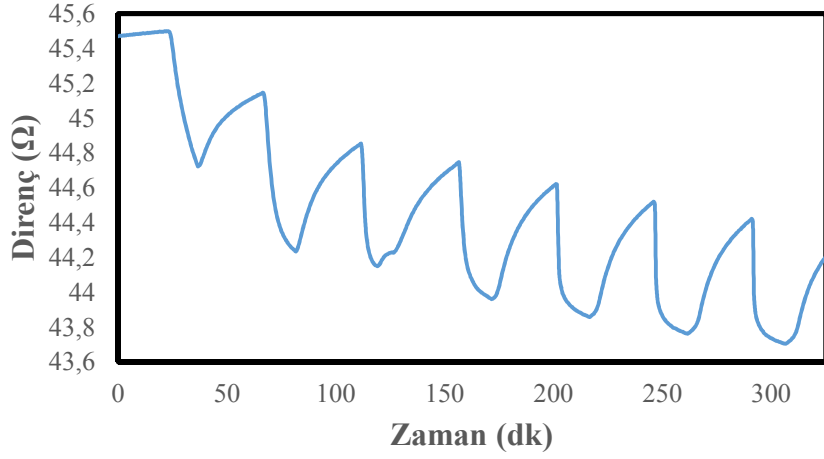
**Şekil 4.25.** 3 nm Pt ince film, Pt<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub> ince film ve Pt<sub>0,80</sub>Ni<sub>0,20</sub> ince film için sıcaklık grafiğine karşılık tepki süresi kıyaslanması

Şekil 4.26'da Pt ve Pt-Ni alaşım dizisinin, Hidrojen (H<sub>2</sub>) gazını algılama ölçümleri, yüksek saflıkta azot ortamında, 5 farklı sıcaklıkta (25 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C) ve 8 farklı H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunda (12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 800 ppm, 1000 ppm) direnç-zaman (R-t) karakteristikleri alınarak yapılan ölçüm sonuçları grafik şeklinde verilmiştir.

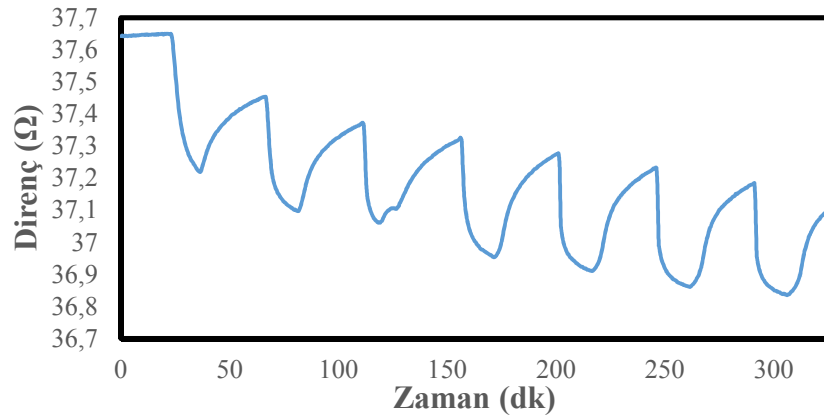
Pt ve Pt-Ni nanoalaşımlar 25 °C, 50°C, 100°C, 150°C ve 200°C sıcaklıklarda H<sub>2</sub> gazını algılamıştır ve uygulanan gaz değişim periyodu ile uyumlu bir davranış göstermiştir. Her bir sıcaklıkta yapılan ölçümlerde, H<sub>2</sub> gazının artan konsantrasyonuna karşılık olarak Pt nanoalaşım dizisinin direnç değerlerinde azalış gözlenerek H<sub>2</sub> gazının algılandığı tespit edilmiştir.



(a)



(b)



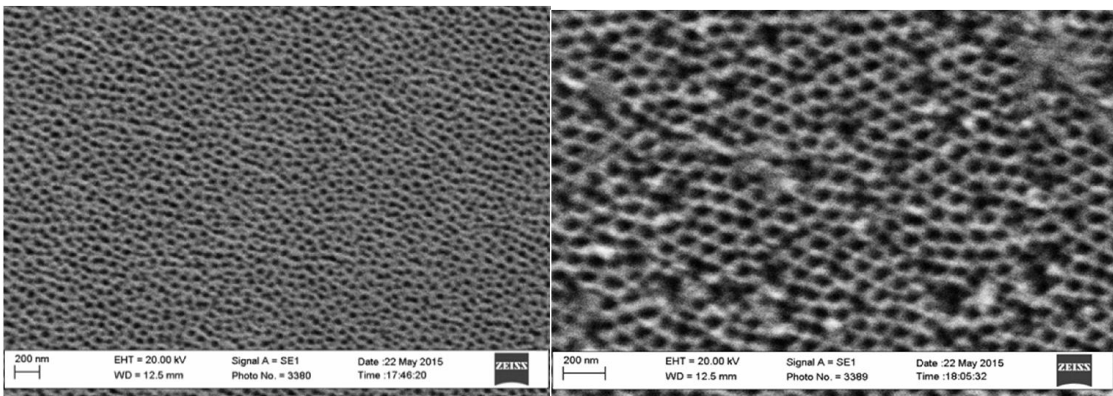
(c)

**Şekil 4.26.** Pt ve Pt-Cu ince film dizisinin (a: Pt, b:  $Pt_{0.90}Ni_{0.10}$ , c:  $Pt_{0.80}Ni_{0.20}$ )  $150^\circ C$  de farklı konsantrasyonlardaki  $H_2$  gazını algılama (R-t) grafiği

## BÖLÜM V

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Tezin ilk kısmında; kendinden düzenli altıgen yapılı alümina nanokalıbın elde edilmesi için yüksek saflıkta (%99.999) alüminyumun kullanılması gerekliliği deneyler sonucunda anlaşılmıştır. Kullanılan alüminyumun kristal yapısının düzenliliği (düzenli altıgen yapı), yüksek saflıktaki alüminyumun azot gazı ortamında tavlanmasıyla sağlanmıştır. Tavlama işleminden sonra yüzeyin pürüzlülüğünün ve yüzeyde bulunan doğal oksit tabakasının giderilmesi için alüminyum bir dizi mekanik ve kimyasal parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. AAO nanokalıbın hazırlanabilmesi için anodik alüminyum oksit film iki aşamalı anodizasyon tekniği ile farklı elektrolitler kullanarak farklı potansiyelerde üretildi. Ayrıca, AAO nanotüplerin çaplarını (gözenekleri) kimyasal yöntemle büyütme için denemeler yapılmıştır. 40V 1°C de okzalik asit çözeltisinde yapılan anodizasyon Şekil 5.1a'da SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi, düzgün doğrusal altıgen nanotüpler şeklindedir ve yaklaşık olarak 79 nm çapa sahiptirler. Por genişletme işlemleri ağırlıkça % 5 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içinde 20 dk süresince 30°C sıcaklıkta bekletilerek yapılmıştır. AAO nanokalıplardaki nanotüplerin çaplarının yaklaşık 100 nm olduğu şekil 5.1b'de SEM analizlerinde görülmüştür. Hazırlanan AAO nanokalıplarda gözenek büyütme (nanotüp hacmini artırma) işleminin yapılması, daha geniş çapa sahip nanotel üretilmesi için bir avantaj sağlamaktadır.



(a)

(b)

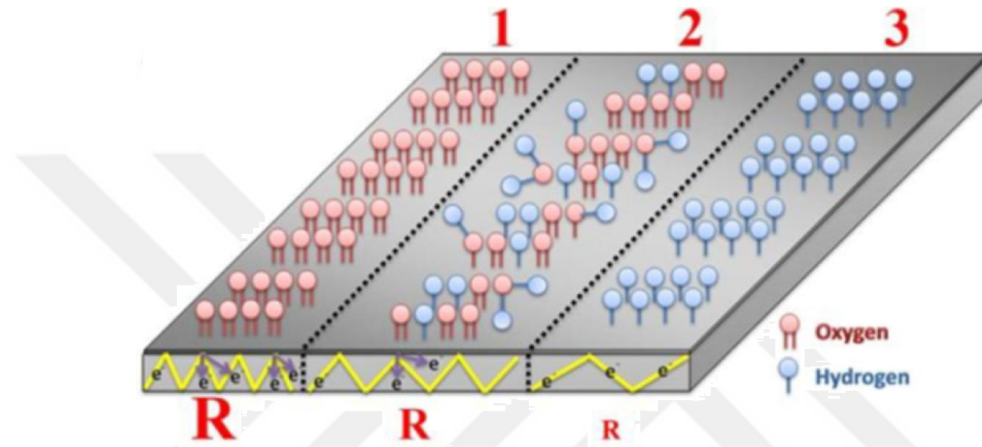
**Şekil 5.1.** a) 40V 1°C de okzalik asit çözeltisinde yapılan anodizasyon b) ağırlıkça % 5 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içinde 20 dk süresince 30°C por genişletme

Genellikle alüminyumun anodizasyonu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde düşük potansiyel aralığında (5 ~ 40 V), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi içinde orta potansiyel aralığında (30 ~120 V ), fosforik asit çözeltisinde yüksek potansiyel aralığında (80 ~ 200 V) yapılmaktadır. Anodizasyon işleminde uygulanan potansiyeldeki bu kısıtlama elektrolitin pH değerine ve iletkenliğine bağlıdır. Örneğin alüminyum yüksek potansiyelde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sülfürik asitin elektriksel iletkenliği çok yüksektir) ile anodize edilirse, oksit tabakasında bozulmalar oluşmaktadır. Anodizasyon potansiyelinin yanı sıra elektrolitin pH değeri gözenegin ölçüsünü belirlemektedir. Daha düşük pH değeri ve daha düşük potansiyel gözenegin ölçüsü küçültmektedir. Bu bilgiler ışığında fosforik asit kullanılarak büyük ölçüye sahip gözenekler elde edilirken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak küçük ölçüye sahip gözenekler elde edilmiştir (Masuda ve Fukuda,1995; Parkhutik ve Shershulsky,1992; Liv vd.,1998; Zhao vd., 2007; Jessensky vd., 1998; Lee vd., 2006; Lombardi vd.,2006; Lahav vd., 2006).

Tezin ikinci kısmında ise; nanoyapılı Pt, PtCu ve PtNi alaşım ince film sensörlerin karakterizasyonu yapılmış ayrıca hidrojen gazı algılama özellikleri araştırılmıştır. Pt temelli H<sub>2</sub> gaz sensörlerinin gaz algılama mekanizması, aşağıda önerilen mekanizma ile açıklanmıştır. Pt, Pd gibi H<sub>2</sub>'ye maruz bırakıldığında bir yığın hidrit fazı oluşturmaz ( Yang vd.,2012; Ogle ve White 1984). Hidrojen algılama mekanizması için bir şematik diyagram Şekil 5.2 'de verilmiştir. Pt ince filmin yüzeyi kuru hava altında absorbe edilen oksijen atomları ile kaplıdır (Şekil 5.2 (1)). Hidrojen atomu Pt ince filme maruz kalırken, hidrojen atomları Pt yüzeyinde oksijeni yer değiştirmeye başlar (Şekil 5.2 (2)ve Şekil 5.2 (3)). Hidrojenle kaplanmış Pt ince filmin tüm yüzeyinden sonra, Pt yüzeyinde saçılan yük taşıyıcı sayısı azalır. Bu nedenle, hidrojene maruz kaldığında Pt ince filmin direncindeki düşüş, yüzey yük taşıyıcı saçılımının sayısının azaltılması ile ilişkili olabilir. Pt ince film yüzeyinden kuru havada hidrojen ve oksijenin ad / absorpsiyon ve desorpsiyonu 5.1, 5.2 ve 5.3 teki reaksiyonlarla açıklanabilir.



Moleküler oksijen kuru hava koşullarında Pt yüzeyi ile reaksiyona girdiğinde, kimyasal reaksiyona girmiş oksijen atomları Reaksiyon 5.1'de görüldüğü gibi oluşur. Pt yüzey atmosferi koşulu kuru havadan moleküler hidrojene dönüşürse, hidrojen atomları Pt yüzeyindeki oksijen atomlarını katalitik su oluşumu ve Reaksiyon 5.2'de gösterildiği gibi Pt yüzeyindeki desorpsiyonu ile değiştirir. Pt yüzeyindeki kimyasal hidrojen atomları kuru hava koşullarıyla reaksiyona girerken, oksijen atomları Pt yüzeyindeki hidrojen atomlarını reaksiyon 5.3'te görüldüğü gibi su oluşumuyla değiştirirler. Yüzey atomlarının (hidrojen veya oksijen) değiştirilmesi tersine çevrilebilir bir işlemdir.



Şekil 5.2. Pt yüzeyinde H<sub>2</sub> ad / absorpsiyonu için şematik bir diyagram

Pt, PtNi ve PtCu alaşımlı ince filmlerin üretilmesinde Magnetron püskürtme çökeltme tekniği kullanılmıştır. Püskürtme tekniğini seçmenin amacı, yüksek kaliteli Pt, PtNi ve PtCu alaşımlı ince film kaplamanın homojen ve hızlı bir şekilde yapılmasıdır. Cam slaytta 3 nm Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub>, Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub>, Pt<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>, Pt<sub>0.80</sub>Ni<sub>0.20</sub> ince alaşım ince filmler, 25 ppm ile 1000 ppm H<sub>2</sub>'lik konsantrasyon aralığında üretildi ve ölçüldü.

Üretilen Pt, PtNi ve PtCu alaşımlı ince filmlerin, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile karakterizasyonları yapıldı. SEM görüntüleri, Pt filmlerinin, cam slaytlara homojen bir şekilde, püskürtme yoluyla kaplandığını gösterir. Pt kaplı yüzeyler üzerinde bir kirlilik yoktur ve XRD, EDX modellerinde açıkça görülebilir. Sonuçlar, literatürde saçılma yoluyla büyüyen platin ince film ile ilgili önceki çalışmalarla iyi uyum göstermektedir.

Üretilen Pt, PtNi ve PtCu alaşımlı ince filmler sensör haline getirilip hidrojen algılama özellikleri araştırıldı. Farklı film kalınlıkları ve kimyasal bileşim oranlarına sahip Pt, PtNi ve PtCu sensörleri farklı hidrojen konsantrasyonları ve kuru hava akışı altında çalıştırıldı. Pt, PtNi ve PtCu sensörlerinin H<sub>2</sub> gaz algılama performansları, 30 ° C ile 200 ° C sıcaklık aralığında test edildi. En iyi çalışan hidrojen sensörü bu şekilde tespit edildi.

Pt, PtNi ve PtCu ince film sensörlerinin sıcaklığa bağlı direnç değişiklikleri de incelenmiştir. Pt, PtNi ve PtCu sensörlerinin direnci, artan sıcaklıkla artmıştır. PtCu ince film sensörleri arasında, Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film sensörünün hassasiyeti, 30°C ve 200°C arasında ölçülen sıcaklık değerleri için Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> sensörünün hassasiyetinden daha yüksektir. 3 nm Pt sensörünün duyarlılığı ise Pt<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Cu<sub>0.20</sub> ince film sensörü hassasiyetinden daha yüksektir. PtNi ince film sensörleri arasında; Pt<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub> ince film sensörünün hassasiyeti, 30°C ve 200°C arasındaki ölçülen sıcaklık için Pt ince film ve Pt<sub>0.80</sub>Ni<sub>0.20</sub> sensörlerinin hassasiyetinden daha yüksektir. Bu ölçümler, PtNi ve PtCu ince film sensörlerinin duyarlılığının, H<sub>2</sub> gazı algılamasında filmlerin kimyasal kompozisyonundan etkilendiğini gösterir.

Sonuç olarak, Pt alaşım sensörlerinin çalışma performansı, hidrojen gazı sensör teknolojileri için istenen uygulama alanlarında kullanılabileceğini gösterdi. Sonuçlar umut vericidir. Bu çalışmada Pt kullanarak bir algılama malzemesi olan sensörler hidrojen tespiti için sunulmuştur. Pt alaşım sensörlerinin H<sub>2</sub> algılama hassasiyetleri vardır fakat geliştirmek için bazı araştırmalar gereklidir. PtCu ve PtNi ince filmler daha yüksek hidrojen duyarlılığına sahip olabilir. H<sub>2</sub> algılama özelliklerinden emin olmak için farklı kimyasal oranların araştırmacı tarafından araştırılması gerekmektedir. Ayrıca, daha iyi hidrojen duyarlılığını tespit etmek için PtCu ve PtNi ince filmlerin kalınlığa bağlı çalışmalarının yapılması gerekecektir.

## KAYNAKLAR

Abramson, A. R., Kim, W. C., Huxtable, S. T., Yan, H. Y., Wu, A. M., Tien C.-L and Yang, P., “Fabrication and characterization of a nanowire/polymer-based nanocomposite for a prototype thermoelectric device” *Journal of Microelectromechanical Systems* Vol 13 (3), 505- 513, 2004.

Agarwal, S., Hashmi, S.A., Nandan, B., Patra, A.K., Singh, R. P., Chelvane, J. and Khatri, M.S., “Structure and magnetic properties of electrodeposited CoPtP/Pt multilayer nanowires”, *Chemical Physics Letters* 684, 378-382, 2017.

Alvarez, A.E., Salinas, D.R. and Del Barrio, M.C., “ A clean method to obtain a porous alumina”, *Materials Letters* 70, 119-121, 2012.

Ameri, T., Li, N. and Brabec, C. J., “Highly Efficient Organic Tandem Solar Cells: A Follow Up Review”, *Energy & Environmental Science* 6, 2390–2413, 2013.

Arafat, M. M., Dinan ,B., Akbar, S. A. and Haseeb, A. S. M. A., “Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides" A Review”, *Sensors*, 12 (6), 7207–7258, 2012.

Arshak, K., Moore, E., Lyons ,G.M. and Harris J., Clifford S., “A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications”, *Sensor Review*, (24) 181–198, 2004.

Bai, A., Hu, C. C., Yang, Y.F. and Lin, C.C., “Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores”, *Electrochimica Acta* 53, 2258-2264, 2008.

Bera, D., Suresh, C., Matthew, M., Arnold, K., Helge, H., Meyya, M. and Sudipta S., “In-situ synthesis of palladium nanoparticles-filled carbon nanotubes using arc-discharge in solution”, *Chem. Phys. Letts.* 386, 364- 368, 2004.

Beşergil, B., X - Işını Spektroskopisi ders notları , *C.B.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 2013.

Bilgin, V., ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi, Doktora Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 2003.

Brummel, O., Fabian Waidhas, F., Khalakhan, I., Vorokhta, M., Dubau, M., Kovacs, G., Aleksandrov, H.A., Neyman, K.M., Matolín, V. and Libuda, J., “Structural transformations and adsorption properties of PtNi nanoalloy thin film electrocatalysts prepared by magnetron co-sputtering”, *Electrochimica Acta* 251, 427-441, 2017.

C, Sachs. M, Hildebrand. S, Völkening. J, Wintterlin. G, Ertl, “Spatiotemporal Self-Organization in a Surface Reaction: From the Atomic to the Mesoscopic Scale” *Science* 293, 1635-1638, 2001.

Chen, H., Hsiao, C. Y., Chen, W., Chang, C. H., Chou, T. and Lin, K. W., “Characteristics of a Pt/NiO thin film-based ammonia gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 256, 962-967, 2018.

Chen, C. L., Kuo, L.R., Lee, S. Y., Hwu, Y. K., Chou, S. W., Chen, C. C., Chang, F. H., Lin, K. H., Tsai, D. H. and Chen, Y. Y., “Photothermal cancer therapy via femtosecond-laser-excited FePt nanoparticles”, *Biomaterials* 34, 1128-1134, 2013.

Chen, C.C., Chen, C.L. and Lai, Y.S., “The enhancement of platinum surface area by alumina template assistance in Sn/Pt core-shell nano/sub-micron sphere structure”, *Ceramics International* 39, 4369-4375, 2013.

Chen, J. Y., Liu, H. R., Ahmad, N. Y., Li, L., Chen, Z.Y., Zhou, W. P. and Han, X. F., “Effect of external magnetic field on magnetic properties of Co-Pt nanotubes and nanowires”, *Journal of Applied Physics* 109, 2011.

Chung, C.K., Liao, M.W., Chang, H.C. and Lee, C.T., “Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization”, *Thin Solid Films* 520, 1554-1558, 2011.

Cullity, X- Işımları Difraksiyonu, Çeviri: Prof.Dr. Ali Sümer, *İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası* Gümüşsuyu, 1966.

Çolak, F., “Kimyasal Metotla Nikel Kaplanmış Tungsten Karbür Tozları Kullanılarak Seramik-Metal Kompozit Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans tezi, *Afyon Kocatepe Üniv. Metal Eğitim Anabilim Dalı*, Afyonkarahisar, 2004.

Deng, C. H., Zhang, M., Wang, F. and Xu, X.H., “Patterned FePt nanostructures using ultrathin self-organized templates”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 447, 81-87, 2018.

Dulda, A., II-VI grubu nanoyapıların sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, 2006.

Eckertova, L., Physics of Thin Films, *Plenum Press*, New York and London, s. 340, 1986.

Erkoç, Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji”, *ODTU Yayıncılık*, Ankara, 2008.

Ethem, M. Y., Bakırın özellikleri, alaşımları ve mineralleri, *Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş.*, Ankara, 48, 1998.

Gogotsi, Y., Nanomaterials Handbook, Taylor&Francis Group, *New York*, 40-44, 2006.

Gupta, R., Medwal, R. and Annapoorni, S., “Pt diffusion driven L1<sub>0</sub> ordering in off-stoichiometric FePt thin films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 345, 60-64, 2013.

Gürmen, S. ve Ebin, B., “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası* 150, 31-38, 2008.

Gürmen, S.ve Ebin,B., Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 2006.

H.-W. Yoo, S.Y. Cho, H.J. Jeon and H.T. Jung, “Well-Defined and High Resolution Pt Nanowire Arrays for a High Performance Hydrogen Sensor by a Surface Scattering Phenomenon”, *Analytical Chemistry* 87, 1480-1484, 2015.

Harbeck, S., Emirik, Ö. F., Gürol, I., Gürek, A. G., Öztürk, Z. Z. and Ahsen, V., “Understanding the VOC Sorption Processes on Fluoro Alkyl Substituted Phthalocyanines Using ATR FT-IR Spectroscopy and QCM Measurements”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 838–849, 2013.

Hass, G., Thun, R.E., Physics of Thin Films Advances in Research and Development, *Acedemic Press*, USA, s. 341, 1969.

Horzum, Ş., Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2005.

Hoyt S., Janata J., Booksh K. and Obando L., “Chemical Sensors for Portable, Handheld Field Instruments”, *IEEE Sensors Journal*, 1 (4), 256-274, 2001.

<http://www.aluminyumsanayi.com/>, Alüminyum Ekstrüzyon Profil Özellikleri, 10 Ocak 2014

[http://www.directvacuum.com/pdf/what\\_is\\_sputtering.pdf](http://www.directvacuum.com/pdf/what_is_sputtering.pdf) Magnetron Sputtering Technology, Aralık 2016.

<http://www.svc.org/DigitalLibrary/documents/2015.Fall.DJC.pdf> Access, 25.02.2016.

Hu, X., Wang, Z. and Zhang, L., “Manupulation of optical properties of Ag/Cu alloy nanowire arrays embedded in anodic alumina. Membranes”, *Applied Surface* 254, 3845-3848, 2008.

Iijima, S., Ajayan, P. M. and Ichihashi, T., “Growth model for carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 3100-3103, 1992.

Iijima, M., S., Dresselhaus, M.S., Carbon Nanotubes, *Pergamon*, Oxford, 148, 1996.

Im, W.S., Cho, Y.S., Choi, G.S., Yu, F.C. and Kim, D.J., “Stepped carbon nanotubes synthesized in anodic aluminum oxide templates”, *Diamond and Related Materials* 13, 1214-1217, 2004.

J.L, Gland. G.B, Fisher. E.B, Kollin “The hydrogen-oxygen reaction over the Pt(111) surface: Transient titration of adsorbed oxygen with hydrogen”, *Journal of Catalysis* 77, 263-278, 1982.

Jamal, M., Hasan, M., Mischieri, J., Mathewson, A. and Razeeb, K. M., “Fabrication of Horseradish Peroxidase Modified 3D Pt Nanowire Array Electrode and Its Electrocatalytical Activity towards  $H_2O_2$ ”, *The Electrochemical Society* 35, 53-59, 2011.

James, D., Scott, S. M., Ali, Z. and O’Hare, W. T., “Chemical Sensors for Electronic Nose Systems”, *Microchimica Acta*, 149, 1–17, 2005.

Janata, J. and Josowicz, M., “Chemical Sensors”, *Analytical Chemistry*, 70, 179R-208R, 1998.

Jessensky, O., Müller, F. and Gösele, U., “Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina”, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1173, 1998.

Jin, C., Park, S., Kim, H. and Lee C., “Enhanced  $H_2S$  Gas-Sensing Properties of Pt-Functionalized  $In_2Ge_2O_7$  Nanowires”, *Applied Physics A* 114, 591–595, 2014.

K.M. Ogle and J.M. White, “The low temperature water formation reaction on Pt (111): A static SIMS and TDS study”, *Surface Science* 139, 43-62, 1984.

Kaya, H., Nanolitografi, Doktora Semineri, *İnönü Üniversitesi*, Malatya, 2007.

Khan, H.R. and Petrikowski, K., “Anisotropic structural and magnetic properties of arrays of Fe<sub>26</sub>Ni<sub>74</sub> nanowires electrodeposited in the pores of anodic alumina”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 526-528, 2000.

Khan, M. I., Penchev, M., Jing, X., Wang, X., Bozhilov, K. N., Ozkan, M. C. ve Ozkan, S., “Electrochemical growth of InSb nanowires and report of a single nanowire Field effect transistor”, *Journal of Nanoelectronics and optoelectronics* 3, 199-202, 2008.

Kim, Y., Lee, H., Lim, T., Kim, H. and JoongKwon, O., “Non-conventional Pt-Cu alloy/carbon paper electrochemical catalyst formed by electrodeposition using hydrogen bubble as template”, *Journal of Power Sources* 364, 16-22, 2017.

Kolmakov, A., Klenov, D.O., Lilach, Y., Stemmer, S. and Moskovits M., “Enhanced Gas Sensing by Individual SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles”, *Nano Letters* 5, 667-673, 2005.

Kuang, Q., Lao, C. S., Li, Z., Liu, Y. Z., Xie, Z. X., Zheng, L. S. and Wang Z. L., “Enhancing the Photon- and Gas-Sensing Properties of a Single SnO<sub>2</sub> Nanowire Based Nanodevice by Nanoparticle Surface Functionalization”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 11539-11544, 2008.

Lee, W., Ji, R., Gösele, U. and Nielsch, K., “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization”, *Nat. Mater.* 5, 741 – 747, 2006.

Leitao, D.C., Sousa, C.T., Ventura, J., Amaral, J.S., Carpinteiro, F. K., Pirota, R., Vazquez, M., Sousa, J.B. and Araujo, J.P., “Characterization of electrodeposited Ni and Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> nanowires”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 5241, 2008.

Li, A. P., Müller, F., Birner, Nielsch, A.K., Gösele, U., “Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina”, *Journal of Applied Physics* 84, 6023–6026, 1998.

Lide, D.R., CRC, Handbook of Chemistry and Physics, *Boca*; Raton, FL. 2005.

Lin, S.W., Chang, S.C., Liu, R.S., Hu, S.F. and Jan, N.T., “Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282, 28-31, 2004.

Liu, K.Y., Yoon, Y. J., Lee, S.H. and Su, P.C., “Sputtered Nanoporous PtNi Thin Film Cathodes with Improved Thermal Stability for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Electrochimica Acta* 247, 558-563, 2017.

Lombardi, I. , Hochbaum, A. I. , Yang, P. D., Carraro, C. and Maboudian, R., “Synthesis of High Density, Size-Controlled Si Nanowire Arrays via Porous Anodic Alumina Mask”, *Chem. Mater.* 18, 988–991, 2006.

Luksepp, T. and Kristiansen, K., “The influence of water when bonding with heatcuring epoxy adhesives on sealed sulphuric acid-anodised aluminium”, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 29 , 268-279, 2009.

Manzano, C. V., Martín J. and González M. S., “ Ultra-narrow 12 nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates”, *Microporous and Mesoporous Materials* 184, 177-183, 2014.

Masuda, H. and Fukuda, K., “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, *Science* 268, 1466 – 1468, 1995.

Matsumiya, M., Shin, W., Izu, N. and Murayama, N., “Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor”, *Sensors and Actuators B* 93, 309–315, 2003.

Maximenko, A., Marszałek, M., Fedotova, J., Zarzycka, A., Zabila, Y., Kupreev, O., Lazarouk, S., Kasiuk, J. and Zavadski, S., “Structure and magnetic properties of Co/Pd multilayers prepared on porous nanotubular TiO<sub>2</sub> substrate”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 434, 157-163, 2017.

McKeown, C. and Rhen, M. F., “Fe–Pt thin film for oxygen reduction reaction”, *Journal of Applied Electrochemistry* ,1-9, 2018.,

McKeown,C. and Fernando M. F., “Pt nanotube network with high activity for methanol oxidation”, *Journal of Applied Electrochemistry* 48, 165-173, 2018.

Mo, Y., Okawa, Y., Tajima, M, Nakai, T., Yoshiike, N.and Natukawa K.,“Micro-Machined Gas Sensor Array Based On Metal Film Micro-Heater”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 79, 175- 181, 2001.

Mohanapriya, S., Suganthi, S. and Raj, V., “Mesoporous Pt–Ni catalyst and their electro catalytic activity towards methanol oxidation”, *Journal of Porous Materials* 24, 355-365, 2017.

MS, G. and Avouris, P., Carbon nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications, *Springer Berlin*, Heidelberg, 2001.

Özgür, I., Nanotel ve nanotüp yapılarının XRD ile karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2008.

Öztürk Z. Z., Şen Z., Gümüş G., Gürol I., Musluoğlu E., Harbeck M.,“Metal Complexes of Vic-Dioximes for Chemical Gas Sensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160 (1), 1203–1209, 2011.

Park, J., “Nanostructured Semiconducting Metal Oxides for Use in Gas Sensors”, The Degree of Doctor of Philosophy, *University of Wollongong*, 2010.

Parkhutik, V. P. and Shershulsky, V. I., “Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium”, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 25, 1258–1263, 1992.

Pejova B.,and Grozdanov, I., “Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide”, *Materials Chemistry and Physics* 99, 39–49, 2006.

Pinzaru, A., Chiriac, H., Lupu, N., Grigoras, M., Riemer, S. ve Tabakovic, I., “Magnetic properties of CoPt thin films obtained by electrodeposition from hexachloroplatinate solution. Composition, thickness and substrate dependence”, *Journal of Alloys and Compounds* 718, 319-325,2017.

Robert Comrie R., Affrossman, S., Hayward, D., Pethrick, R.A., Zhou, X. and Thompson, G.E. “Ageing of Adhesive Bonds with Various Surface Treatments, Aluminium– Dicyandiamide Cured Epoxy Joints”, *Journal of Adhesion* 81, 1157–1181, 2005.

Sadek A. Z. M., “Investigation of Nanostructured Semiconducting Metal Oxide and Conducting Polymer Thin Films for Gas Sensing Applications”, The Degree of Doctor of Philosophy, *the Royal Melbourne Institute of Technology University*, 2008.

Saenz de Miera, M., Curioni, M., Sekldon, P. and Thompson, G.E., “Modelling the Anodizing Behaviour of Aluminium Alloys in Sulphuric Acid Through Alloy Analogues”, *Corrosion Science* 50 ,2410-3415, 2008.

Sahoo, S.K., Parveen, S. and Panda, J.J., “The present and future of nanotechnology in human health care”, *Nanomedicine* 3, 20-31, 2007.

Schroder, D.K., Eds Renewable Energy, 2 World Renewable Energy Congress, *Pergamon Pres. Oxford*, New York, 1990.

Sears,G. W., “A growth mechanism for mercury whiskersUn mécanisme de croissance des barbes du mercureEin wachstumsmechanismus für Quecksilber in härchenartiger Aufwachsung (whiskers)“, *Acta Metallurgica* 3, 361 – 366, 1955.

Sekhar, P. K., Brosha, E. L., Mukundan, R.and Garzon F. H., “Chemical Sensors for Environmental Monitoring and Homeland Security”, *The Electrochemical Society Interface, Winter*, 35-40, 2010.

Su, Y., Feng, M., Zhang,C., Yan, Z., Liu, H., Tang, J. and Hongda, D. , “Platinum Nanowires: Structural and catalytic evolution upon annealing temperature”, *Electrochimica Acta* 164, 182-186, 2015.

Sulka G.D., S. Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J-P., “Nanostructuring of Aluminium and Synthesis of Porous Aluminium Membranes By Anodising”, *Bulletin du Cercle d’Etudes des Métaux* 17,2002.

Taşaltın, N., Öztürk, S., Kılınç, N., Yüzer,H. and Öztürk, Z.Z. “Simple fabrication of hexagonally well-ordered AAO template on silicon substrate in two dimensions”, *Appl. Phys. A* 95, 781-787, 2009.

Toplan, N., Sol-jel metoduyla amorf malzeme üretimi, *Sakarya Üniversitesi*, Sakarya, 2006.

Üzar, N., Katalitik büyütme ile elde edilen II-VI grubu nanotellerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, 2006.

Valdes, L.B., “Resistivity measurements on germanium for transistors”, *Proceedings of the institute of radio engineers* 42, 420–427, 1954.

Vural,S., “Nanomertik Boyuttaki Metal Oksit Sollerinin Oluşumları, Yapısal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, s. 4, 2007.

Wang, Na., Zhang, W., Xu, Ji-Peng., Ma, Bin., Zhang, Z., Jin, Q. and Bunte, E., J. “Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Templates with Small Interpore Distances”, *Chin. Phys. Lett*, 27, 2010.

Wang, X. and Han, G. R. “Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template”, *Microelectronic Engineering*, 66, 166–170, 2003.

Wang, X.W., Fei,G.T., Wu, B., Chen, L.and Chu, Z.Q., “Structural stability of Co nanowire arrays embedded in the PAAM”, *Physics Letters A*, 359, 220-222,2006.

Wenner, F., A method of measuring earth resistivity, *Bull of Bureo of Standards* 12, 469–478, 1915.

Wright, J. S., Lim, W., Gila, B. P., Pearton, S. J., Johnson, J. L., Ural, A. and Ren, F., “Hydrogen Sensing With Pt-Functionalized GaN Nanowires”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140, 196-199, 2009.

Xu, J., Jia, L., Li, C., Wang, H., Ma, L., Sun, H. and Hou, D., “Ti Capping Layer Effects in Microstructure and Magnetic Properties of Sputter-Deposited FePt Thin Film”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31, 2207-2210, 2018.

Yang, F. Donavan, K. C. Kung, S. C. Penner and R. M. “The surface scattering-based detection of hydrogen in air using a platinum nanowire” , *Nano letters* 12(6), 2924-2930, 2012.

Yılmaz, E., Çayeli Bakır Cevherinin Flotasyonunda Kullanılan Kimyasal Reaktiflerin Zenginleştirmeye Etkisi, İstanbul Üniversitesi, *Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği*, İstanbul, 2000.

Zhang, D.H., Liu, Z.Q., Li, C., Tang, T., Liu, X.L., Han, S., Lei, B. and Zhou, C.W., “Detection of NO<sub>2</sub> Down to ppb Levels Using Individual and Multiple In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Devices”, *Nano Letters* 4, 1919-1924, 2004.

Zhao, N. Q., Jiang, X. X., Shi, C.S., Li, J. J., Zhao, Z. G. And Du, X. W., “Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure”, *Journal Materials Science* 42, 3878– 3882, 2007.

Zhao, Y., Liu, J., Wu, Y. and Wang, F., “ Proton conductive Pt-Co nanoparticles anchoring on citric acid functionalized graphene for efficient oxygen reduction reaction”, *Journal of Power Sources* 360, 258-537, 2017.

Zheng, M.J., Zhang, L.D., Li, G.H., Zhang, X.Y. and Wang, X.F., “Ordered indium-oxide nanowire arrays and their photoluminescence properties”, *Appl. Phys. Lett.* 79, 839 – 843, 2001.

Zhong, Y., Xu, C., Kong, L. and Li, H.L., “Synthesis and high catalytic properties of mesoporous Pt nanowire array by novel conjunct template method”, *Applied Surface Science* 255, 3388-3393,2008.



## ÖZGEÇMİŞ

Senem SANDUVAÇ 1987 yılında İstanbul ilinde doğdu. Lise öğrenimini Sarıyer Behçet Kemal Çağlar Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2006 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2010 yılında mezun olup aynı yıl Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2012 yılında Yüksek lisans tezini tamamlayarak doktora eğitimine başladı.



