

**ZNO TABANLI PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖR
ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**PRODUCTION OF ZNO BASED PIEZOELECTRIC
NANOGENERATOR AND INVESTIGATION OF ITS
PROPERTIES**

ALTUĞ İLBAY

PROF. DR ŞADAN ÖZCAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

ZNO TABANLI PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖR ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ALTUĞ İLBAY

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Ocak 2023, 54 Sayfa

Bu çalışmada ZnO nanotel (NT) dizini alt elektrot olarak kullanılarak literatürde ilk kez değişken (AC) ve sabit (DC) manyetik alan ile sürülebilir nanojeneratör (NJ) üretimi ve özelliklerinin araştırılması amaçlandı. Üst elektrot olarak ZnO ile Schottky kontak oluşturan CuO ince film katmanı kullanıldı. ZnO NT dizini literatürde yaygın olarak kullanılan hidrotermal metot ile sentezlendi. ZnO NT'lerin boy-en oranının 16 olduğu belirlendi. Üst elektrot üretiminde Cu ince film katmanı DC sıçratma yöntemi ile kaplandı. Kuru hava akışında ısıl işlem uygulanarak Cu ince film oksitlendirildi ve CuO katmanı elde edildi. Alt ve üst elektrot esnek polimer ile birleştirilerek farklı yön ve frekanslarda uygulanan AC/DC manyetik alan altında periyodik olarak NT'lerin bükülmesi sağlandı. Elektriksel ölçümlerden elde edilen sonuçlarda 1,5 Hz frekanslı DC manyetik alan uygulanan NJ'ün 180° konumda bulunduğu pozisyonda 0,816 pW/cm² güç yoğunluğu elde edildi.

Üretilen ZnO NT'ler/CuO ince film piezoelektrik NJ sisteminin manyetik alan ile temassız sürülebildiği görüldü. Piezoelektrik NJ'ün manyetik alan ile sürülmesi literatürde ilk kez yapılan bir çalışmadır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, CuO, Hidrotermal, Piezoelektrik Nanojeneratör, Schottky Bariyer, Güç Yoğunluğu.

ABSTRACT

PRODUCTION OF ZNO BASED PIEZOELECTRIC NANOGENERATOR AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

Altuğ İLBAY

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

January 2023, 54 Pages

In this study, it was aimed to investigate the production and properties of a nanogenerator (NG) that can be driven with alternating (AC) and constant (DC) magnetic field for the first time in the literature by using the ZnO nanorod (NR) arrays as the bottom electrode. CuO thin film layer, which forms Schottky contact with ZnO, was used as the top electrode. The ZnO NR arrays was synthesized by the hydrothermal method commonly used in the literature. The aspect ratio of ZnO NRs was determined to be 16. In the top electrode production, the Cu thin film layer was coated by DC sputtering method. Cu thin film was oxidized by heat treatment in dry air flow and CuO layer was obtained. By combining the lower and upper electrodes with a flexible polymer, the NRs were periodically bent under the AC/DC magnetic field applied in different directions and frequencies. In the results obtained from the electrical measurements, a power density of 0.816 pW/cm^2 was obtained at the position of the NG at 180° position, where a DC magnetic field with a frequency of 1.5 Hz was applied.

It has been observed that the produced ZnO NRs/CuO thin film piezoelectric NG system can be driven without contact with the magnetic field. Driving piezoelectric NG with magnetic field is the first study in the literature.

Keywords: ZnO, CuO, Hydrothermal, Piezoelectric Nanogenerator, Schottky Barrier, Power Density.

TEŞEKKÜR

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteğini hiç esirgmeden bu kadar bilgi ve deneyim sahibi olmamda başrol olan, karşılıklı olarak fikirlerimizi paylaşıp tartışabildiğimiz çok değerli hocam Prof. Dr. Şadan ÖZCAN 'a bütün yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

SNTG Laboratuvarı ailesinden başta Prof. Dr. Abdullah CEYLAN olmak üzere Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Burak KAYNAR ve Doç. Dr. Telem ŞİMŞEK hocalarıma bilgilerini hiç sakınmadan paylaştıkları için teşekkür ederim.

SNTG Laboratuvarı geçmiş ve şimdiki çalışanları Oğul Deha KESİK, Ali Rıza YILDIRIM, Enis Furkan UÇAR ve diğerlerine bana gösterdikleri dostluk, yardımlaşma, sabır ve bilgi paylaşımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 119M066 numaralı TÜBİTAK araştırma projesi tarafından desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK 'a teşekkür ederim.

Son olarak gerek sosyal hayatımda gerekse eğitim ve öğretim hayatım boyunca her an arkamda olduklarını hissettiğim karşılıksız desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen ve bugünkü bulunduğum noktaya gelmemi sağlayan tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2.1. Nanogeneratör Çeşitleri	4
2.1.1. Triboelektrik Nanogeneratör	4
2.1.2. Piroelektrik Nanogeneratör.....	5
2.1.3. Piezoelektrik Nanogeneratör	7
2.2. Piezoelektrik Özellik Oluşumu	8
2.3. ZnO NT'lerin Enerji Üretim Mekanizması	9
2.4. ZnO/CuO Schottky Bariyer Oluşumu.....	10
2.5. Yöntemler	11
2.5.1. Sentez Yöntemleri.....	11
2.5.1.1. Spin Kaplama Yöntemi.....	11
2.5.1.2. Hidrotermal Yöntem	12
2.5.1.3. Sıçratma (Sputter) Yöntemi	12
2.5.2. Karakterizasyon Yöntemleri	13
2.5.2.1. X-Işını Kırınımı Yöntemi	13
2.5.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	14
2.5.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	15
2.5.2.4. Ultraviyole ve Görünür Işık (Uv-vis) Spektrofotometresi.....	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	17
3.1. Nanogeneratör Üretimi	17

3.1.1. Alt Elektrotun Hazırlanması	17
3.1.2. Üst Elektrotun Hazırlanması.....	19
3.1.3. Alt ve Üst Elektrotların Birleştirilmesi	21
3.1.4. Elektriksel Ölçüm Sistemlerinin Kurulması	23
3.1.4.1. Diyot Davranışının Gözlenmesi.....	23
3.1.4.2 Nanojeneratörün Ürettiği Potansiyel Farkın Gözlenmesi.....	24
3.1.4.3. Nanojeneratörün AC ve DC Manyetik Alan ile Sürülebilmesi için Kurulan Sistemler	26
4. BULGULAR.....	30
4.1. Yapısal Analizler	30
4.1.1. Kök Katman Yapısal Analizi	30
4.1.2. ZnO NT'lerin Yapısal Analizi	34
4.1.3. CuO İnce Film Yapısal Analizi	39
4.2. Elektriksel Ölçüm Sonuçları	40
4.2.1. Nanojeneratör Sisteminin Diyot Davranışı.....	40
4.2.2. Nanojeneratörden Elde Edilen Güç	41
5. YORUM.....	48
6. KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	Error! Bookmark not defined.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 : Triboelektrik NJ elektrik üretim mekanizmaları şematik gösterimi.....	4
Şekil 2 : Piroelektrik NJ elektrik üretim mekanizması şematik gösterimi.	6
Şekil 3 : Piezoelektrik NJ elektrik üretim mekanizması şematik gösterimi.	8
Şekil 4 : ZnO hegzagonal wurtzite kristal yapısına dışarıdan kuvvet uygulandığında pozitif ve negatif iyon kütle merkezlerinin yer değiştirmesi.	9
Şekil 5 : Bir ZnO nanotel ile elektriksel potansiyel oluşum aşamaları. A) Bir nanotel, B) bir kuvvet uygulandığında nanotel üzerinde oluşan gerilmenin, C) elektrik alanın, D) elektriksel potansiyel farkın nanotel boyunca değişimi, E-F) AFM ucu ile nanotel üst kısmının etkileşimi[3].	10
Şekil 6 : ZnO/CuO heteroeklemin enerji bant diagramı şematik görünümü.	11
Şekil 7 : Spin kaplama sisteminin şematik görünümü.	12
Şekil 8 : Sıçratma yönteminin şematik görünümü.....	13
Şekil 9 : A)X-Işını Kırınımı şematik gösterimi. B)X-Işını Kırınım Yöntemi'nin şematik gösterimi.	14
Şekil 10 : Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.	15
Şekil 11 : Atomik kuvvet mikroskobu şematik gösterimi.	16
Şekil 12 : UV-Vis spektrofotometresi şematik gösterimi.	16
Şekil 13 : Cam alttaş üzerine ZnO kök katmanının spin kaplama ile kaplanması, çekirdeklendirme ve hidrotermal işlem sonucunda NT oluşumu şematik gösterimi.	17
Şekil 14 : ZnO kök katmanı hazırlanmasında kullanılan A) Spin kaplama, B)Isıtıcı tabla, C) Kutu fırın sistemleri.	18
Şekil 15 : Hidrotermal sisteminin fotoğrafı.	18
Şekil 16 : Hazırlanan alt elektrotun fotoğrafı.	19
Şekil 17 : Sıçratma sistemi fotoğrafı.....	20
Şekil 18 : Sıçratma sistemine yüklenen A)cam alttaşlar, B)kaplamadan sonraki cam/Cu ince film örnekler.	20
Şekil 19 : Cu ince filmlerin oksitlendirilmesinde kullanılan tüp fırın ve örneklerin sistemdeki yakın fotoğrafı.	21
Şekil 20 : Elektrotlardan alınan kontak görüntüleri. A)Alt elektrot, B)Üst elektrot ve C)Üst elektrot kontak noktasının yakın fotoğrafları.	21

Şekil 21 : Elektrotların birleştirilmesinde kullanılan mini CNC cihazı.....	22
Şekil 22 : A)NJ yapısının şematik görünümü. B)Sentezlenen alt ve üst elektrottan üretilen NJ örneğinin fotoğrafı.....	23
Şekil 23 : Alt ve üst elektrotun akım-gerilim davranışını gözlemek için oluşturulan LabView programının A)blok diagramı, B)arayüz görüntüsü.....	24
Şekil 24 : NJ'ün ürettiği potansiyel farkı gözlemek için oluşturulan LabView programının A)blok diagramı, B)arayüz görüntüsü.	25
Şekil 25 : Elektriksel ölçümlerde kullanılan cihazlar. A)Keithley 6514 System Elektrometre, B)Keithley 2400 Kaynak Ölçer.	26
Şekil 26 : DC manyetik alan ölçümleri için kurulan sistem.	26
Şekil 27 : DC manyetik alan ile ölçümlerde kullanılan mıknatısın 1 cm mesafedeki manyetik alan değeri.....	27
Şekil 28 : AC manyetik alan ile ölçümlerde kullanılan bobin ve sinyal üretici.....	28
Şekil 29 : NJ'ün akım-gerilim davranışının incelenmesi için kurulan sistem.	28
Şekil 30 : Elektriksel potansiyel ölçümleri için kurulan sistemler şematik görünümü. .	29
Şekil 31 : Ölçümlerde kullanılan A)XRD ve B)UV-vis cihazları.	30
Şekil 32 : Farklı sıcaklıklarda çekirdeklendirme işlemi uygulanan kök katman kaplamaların XRD desenleri.....	31
Şekil 33 : Kök katman AFM görüntüleri. a)250 °C, b)350 °C, c)450 °C.	32
Şekil 34 : Farklı sıcaklıklarda çekirdeklendirme işlemi yapılan kök katmanlardan büyütülen nanotellerin XRD desenleri.	33
Şekil 35 : Farklı molaritelerde hazırlanan çözeltiler ile uygulanan hidrotermal işlem sonrasındaki XRD desenleri.	34
Şekil 36 : Farklı molaritelerde hazırlanan çözeltiler ile uygulanan hidrotermal işlem sonrasındaki SEM görüntüleri.	35
Şekil 37 : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO NT'lerin XRD desenleri.....	36
Şekil 38 : Sentezlenen ZnO NT'lerin SEM görüntüleri. A)Üssten görünüm, B)Kesit görüntüsü.	37
Şekil 39 : Sentezlenen ZnO NT'lerin soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi.....	38
Şekil 40 : 300 °C sıcaklıkta oksitlendirilen Cu ince film örneğin XRD deseni.....	39
Şekil 41 : 450 °C sıcaklıkta oksitlendirilen Cu ince film örneğin XRD deseni.....	40
Şekil 42 : ZnO NT'ler/CuO ince film NJ'ünün akım-gerilim grafiği.	41
Şekil 43 : Gerilim ölçümleri alınırken NJ sisteminin konumları.....	42

Şekil 44 : Farklı frekanslarda DC manyetik alan uygulanarak 45° konumundan alınan gerilim grafikleri.	43
Şekil 45 : Farklı frekanslarda DC manyetik alan uygulanarak 180° konumundan alınan gerilim grafikleri.	44
Şekil 46 : Farklı frekanslarda AC manyetik alan uygulanarak iki ayrı konuma göre alınan gerilim grafikleri.	46



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1 : AFM görüntülerinden elde edilen değerler.	32
Tablo 2 : Kök katmanlardan büyütülen nanotellerin XRD desenlerindeki (002)/(101) piklerinin şiddet oranları.	34
Tablo 3 : Sentezlenen ZnO NT'lerin yapısal özellikleri.	37
Tablo 4 : DC manyetik alan uygulanarak ölçülen gerilim değerlerinden hesaplanan güç yoğunlukları.	47



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

χ	Elektron Afinitesi
ϕ	İş Fonksiyonu
ZnO	Çinko Oksit
CuO	Bakır Oksit
eV	Elektron-Volt

Kısaltmalar

NJ	Nanojeneratör
NT	Nanotel
DC	Doğru Akım
AC	Alternatif Akım
ZnO NT'ler	Çinko Oksit Nanoteller
XRD	X-Işını Kırınım Difraktometresi
Uv-vis	Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometresi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Enerji, günlük yaşamın ve modern toplumun sürdürülebilir gelişimi için temel bir gereksinimdir. Enerji ulaşımdan iletişime birçok elektrikli ve elektronik cihaza güç sağlar. Son yıllarda hızlı sanayileşme, kentleşme ve nüfus artışı enerjiye olan talebi artırmıştır. Büyüyen küresel ısınma, iklim değişikliği ve enerji rezervlerinin azalması sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yol açmıştır. Günümüzde iyi bilinen enerji kaynaklarının yanı sıra güneş, rüzgar, jeotermal, biyokütle gibi alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasında aktif çalışmalar yapılmaktadır.

Daha küçük ölçekli, çevresel izleme, tıbbi implantlar, savunma sanayi, endüstriyel güvenlik, kişisel elektronik aletler, nanorod temelli sensörler gibi mikro ve nano boyutlu aygıtların enerji ihtiyaçları birincil enerji kaynakları yerine genellikle piller tarafından karşılanmaktadır. Pillerin, gelişen teknoloji ile birlikte boyutlarının küçültülmesi, performanslarının artırılmasına rağmen sınırlı kullanım ömürleri, şarj edilme ve/veya cihazların kullanım süreleri boyunca değiştirilme gereksinimleri, işletme ve fabrikasyon süreçlerinde önemli dezavantajlar oluşturmaktadır. Özellikle tıbbi uygulamalarda pillerin değiştirilme süreçleri çok zaman alıcı olmanın yanı sıra sağlık problemlerinin oluşmasına da neden olabilmektedir. Sonuç olarak bu tür sistemlerin bağımsız ve kendi gücünü üretebilen sistemlere gereksinim duydukları bir gerçektir. Özellikle nanoteknolojiye artan ilgi ve gelişen teknoloji ile birlikte mikro ve nano ölçekli elektronik cihazların güç tüketimleri nanowatt (nW) ve mikrowatt (μ W) mertebelerine kadar düşürülmüş olması kendi gücünü üreten sistemlere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Bu nedenle kendi gücünü üreten sistemlerin, güneş, mekanik titreşim, termal gradient ve kimyasal enerji gibi çevresel koşullardan enerji üretimi konusunda yapılan çalışmaların sayısı gittikçe artmaktadır.

NJ sistemleri düşük güç gereksinimi duyan mikro ve nano ölçekli cihazlar için önemli bir alternatif enerji kaynağıdır. Piezoelektrik, Triboelektrik ve Pyroelektrik NJ'ler olmak üzere çalışma prensibine göre çeşitlere ayrılmaktadır. Bu çalışmada ZnO NT'lerin piezoelektrik özelliğinden yararlanılarak piezoelektrik NJ sistemi oluşturulmuştur.

ZnO, yüksek elektro-mekanik etkileşim nedeniyle tetrahedral kristal yapısına sahip malzemeler arasında en yüksek piezoelektrik katsayısına sahiptir (9,93 pm/V) [1]. Bilindiği gibi yığın malzemeler, küçülen boyutları ile nano ölçekte eşsiz özellikler

sergilemektedir. Benzer durum ZnO için de geçerlidir. Küçülen boyutla birlikte ZnO NT'lerin piezoelektrik katsayı yığın değerinin %200'ne ulaşmaktadır. Bununla birlikte ZnO NT'in neredeyse her türlü alttaş üstüne düşük sıcaklıkta büyütülebilmesi ve çevre dostu olması önemli avantajlarından [1].

Yasak enerji aralığı 3,37 eV, oda sıcaklığında eksiton bağlanma enerjisi 60 meV olan ZnO, yüksek piezoelektrik sabitine sahip olması nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. ZnO, farklı uygulamaların gereksinimini karşılayacak şekilde basit ve ucuz yöntemlerle çubuk ve tel başta olmak üzere, nanoparçacık, nano tüp ve diğer kompleks yapılar olmak üzere farklı formlarda üretilebilmektedir [2, 3]. Bu formlardan nanoteller yığın ZnO'ya göre oldukça büyük (26,7 pm/V) piezoelektrik katsayısına sahip olması nedeniyle, titreşim bazlı enerji toplama işleminde en çok tercih edilen formdur.

İlk olarak 2006 yılında platin (Pt) kaplı AFM ucu kullanılarak ZnO NT dizininin piezoelektrik ve yarı iletken özellikleri eşleştirilerek daha yüksek verimli enerji üretileceğinin gösterilmesi ve ardından piezoelektrik ZnO NT dizisinin, ses-üstü dalgalar ile sürülerek enerji üretimi yapan prototipinin üretilmesi, konuya olan ilgiyi daha da arttırmıştır [3, 4]. Bu çalışmada 0,7 mV açık devre voltajı ve 1-4 W/cm³ çıkış gücü hacim yoğunluğu ile 0,15 nA tek yönlü akım üreten 41 kHz frekanslı ultrasonik dalga tarafından çalıştırılan dikey olarak hizalanmış bir ZnO NJ geliştirdi. Nanoteller ultrasonik dalgalar tarafından daha az saptırıldığından, bu voltajın atomik mikroskop probu ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulunmuştur.

2010 yılında Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, %0,19 'luk düşük bir gerilme ile 1,26 V tepe voltajı ve 28,8 nA maksimum akım olan ZnO NT tabanlı NJ üretildi [5]. Teorik hesaplamaya dayanarak, bir nanotelin piezoelektrik potansiyelinin deformasyon miktarıyla orantılı olduğu bulunmuştur [6]. Çıkış voltajının büyüklüğü aynı zamanda harici zorlamanın uygulanma hızına da bağlıdır [6].

Literatürde ZnO-CuO pn eklemi üzerine NJ çalışmaları bulunmaktadır. 2018 yılında Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO-CuO NJ yapısı üretilirken hidrotermal yöntem ile büyütülen ZnO NT 'lerin üzerine yine hidrotermal yöntem ile CuO tabakası kaplanmıştır. Üretilen NJ'de 1 kg kuvvet altında 1200 nA akım elde edilmiştir [7]. 2013 yılında Shin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise üretilen ZnO-CuO NJ'üne 0,6 kg/cm² basınç uygulanarak 4,5 µA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir [8].

Bu tez çalışması kapsamında alt elektrot olarak cam alttaş üzerine spin kaplama yöntemi ve hidrotermal yöntem uygulanarak sentezlenen ZnO NT dizini kullanılırken üst elektrot olarak Schottky bariyer görevini üstlenmesi için üretim maliyeti daha az olan ve iş fonksiyonu Pt mertebelerinde olan yine cam alttaş üzerine bakır oksit (CuO) ince film katmanı kullanılmıştır. CuO ince filmin üretilmesinde reaktif saçılma tekniğinden faydalanılmıştır. Alt ve üst elektrotlardan alınan elektriksel kontaklar için iletken gümüş(Ag) boya kullanılmıştır. ZnO'nun elektron afinitesi (χ) 4,5 eV [9] ve Ag'nin iş fonksiyonu (ϕ) 4,2 eV'dur [10]; dolayısıyla arayüzeyde bir bariyer yoktur, bu yüzden ZnO-Ag kontağı omiktir. Üst kontakta ise, CuO ince film kaplıyken NTin üst tarafında, CuO 'nun 4,7-5,5 eV [11] aralığında olan iş fonksiyonu nedeniyle bir Schottky bariyeri oluşur. Sentezlenen alt ve üst elektrotlar birbirlerine dokundukları anda birleştirildikten sonra aradaki Schottky bariyer sayesinde tek yönlü bir akım geçişi sağlanmıştır. Üst elektrotun arka yüzünde bulunan ticari mıknatıs ile NJ'e dışarıdan uygulanan sabit (DC) ve alternatif (AC) magnetik alan ile NJ'de oluşan potansiyel fark LabView ile oluşturduğumuz arayüz yazılımı aracılığıyla gözlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

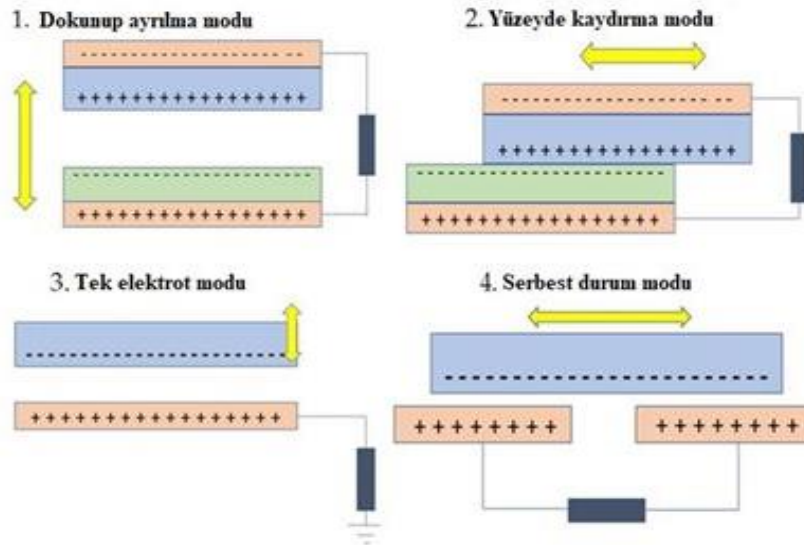
2.1. Nanogeneratör Çeşitleri

NJ'ler çalışma prensiplerine göre 3 çeşittir. Bunlar triboelektrik, piroelektrik ve piezoelektrik olarak sınıflandırılır.

2.1.1. Triboelektrik Nanogeneratör

Şekil 1 'de dört farklı çalışma modu gösterilen triboelektrik NJ elektrostatik induksiyon ve triboelektrik etki arasındaki ilişkiye dayanarak mekanik enerjiyi verimli bir biçimde kullanıp elektrik enerjisi elde edebilmektedir. İki aktif triboelektrik malzeme dışarıdan uygulanan bir kuvvetle birbirlerine dokunduğunda malzemelerin yüzeylerinde yükler birikir. Kuvvet ortadan kaldırılıp yüzeyler ayrıldığında elektrotlarda potansiyel fark oluşur ve devreye bağlanan bir yük üzerinden akım geçmesi sağlanır.

Şekil 1.1 'de gösterilen triboelektrik NJ'ün dokunup ayrılma modunda triboelektrik malzeme üzerine dikey olarak bir dış kuvvet veya stres uygulandığında triboelektrik davranış gözlemlenir. Tabakaların iki yüzeyinde farklı polariteye sahip yükler birikir ve tabakalar arası mesafeye göre bir potansiyel fark gözlenir. Sonuç olarak, plakalar temas halindeyken elektronlar akar ve temas olmadığında yükler birikir. Bu triboelektrifikasyon işlemi, dielektrik ve metalik katmanlar arasında veya iki farklı dielektrik malzeme arasında gerçekleşebilir [12].



Şekil 1 : Triboelektrik NJ elektrik üretim mekanizmaları şematik gösterimi. (Orjinal kaynağından türkçeleştirilmiştir.) [13]

Şekil 1.2 'de gösterilen yüzeyde kaydırma modunda yükler, düzlem içi kayma veya her iki katman arasındaki ileri-geri kayma hareketi nedeniyle üretilir [14]. İndüklenen potansiyel farkını dengelemek için, katmanlar arasında yanıl polarizasyon oluşur. Elektronları bir elektrottan diğetine yönlendirir. Kayma hareketi ve yüzeyler arasındaki hareket nedeniyle oluşan sürtünme, dokunup ayrılma moduna kıyasla triboelektrik yüklerin oluşumunu artırmaya yardımcı olur. Dokunup ayrılma modu ile karşılaştırıldığında düşük verimliliğe sahiptir [15].

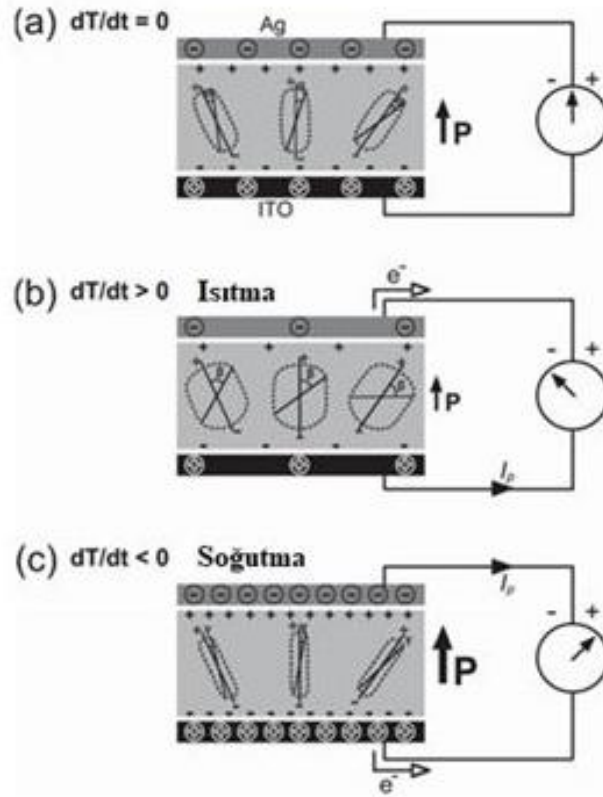
Hem dokunup ayrılma modu hem de yüzeyde kaydırma modu, hem triboelektrik tabakanın hem de arka elektrotun bir kontak ile bağlanması gerektiği gibi ortak dezavantaja sahiptir. Bu yapılandırma, enerji toplamının birçok alanındaki uygulamalarını sınırlar. Bu sorun, tek elektrot modu triboelektrik NJ'ü oluşturmak için arka elektrodu kaldırarak çözülür [16, 17]. Bu durum tek elektrotlu triboelektrik NJ 'ün diğeri modlara göre en önemli avantajıdır. Tek elektrot modlu triboelektrik NJ'de, diğeri çalışma modlarından farklı olarak, enerji rastgele hareket eden nesnelere kullanılarak toplanır. Bu modda, triboelektrik katman ve tek elektrot, hareket halindeki nesne ile doğrudan etkileşime girer. Elektrot ile temas veya ayrılma, elektrik alan dağılımını değiştirir ve her iki elektrot arasındaki elektron alışverişinin elektrik potansiyelini dengelemesine neden olur [18]. Tek elektrot modlu triboelektrik NJ kullanan çeşitli uygulamalar, triboelektrik nesnelere olarak günlük nesnelere ve insan derisini içerir.

Şekil 1.4 'te gösterilen serbest durum modu ise otomobiller, hava akımı ve insan yürüyüşü gibi farklı hareketli nesnelere enerji elde etmek için kullanılır. Benzer iki elektrot, küçük bir mesafe korunarak triboelektrik katmanın altında tutulur [19]. Asimetrik olarak dağıtılmış yük, triboelektrik katmanın elektrot ile teması ve ayrılmasıyla üretilir. Elektronlar elektrotlar arasında akmaya başlar ve potansiyel farkı dengeler. Elektrotlar ile triboelektrik tabaka arasında temas yoktur, bu nedenle hasar olasılığı azalır [12].

2.1.2. Piroelektrik Nanogeneratör

Şekil 2 'de gösterilen piroelektrik NJ çalışma prensibi olarak Seebeck etkisi ve piroelektrik etkiye dayanmaktadır. Ortamdaki sıcaklık değişimleri ile termal olarak indüklenen elektrik dipolünün denge eksenine etrafında salınım yapması malzeme içerisinde kutuplanmaya sebep olmaktadır. Malzemenin ısıtılması ya da soğutulması ile bu salınımlar kullanılarak elektronların akışı sağlanabilmektedir.

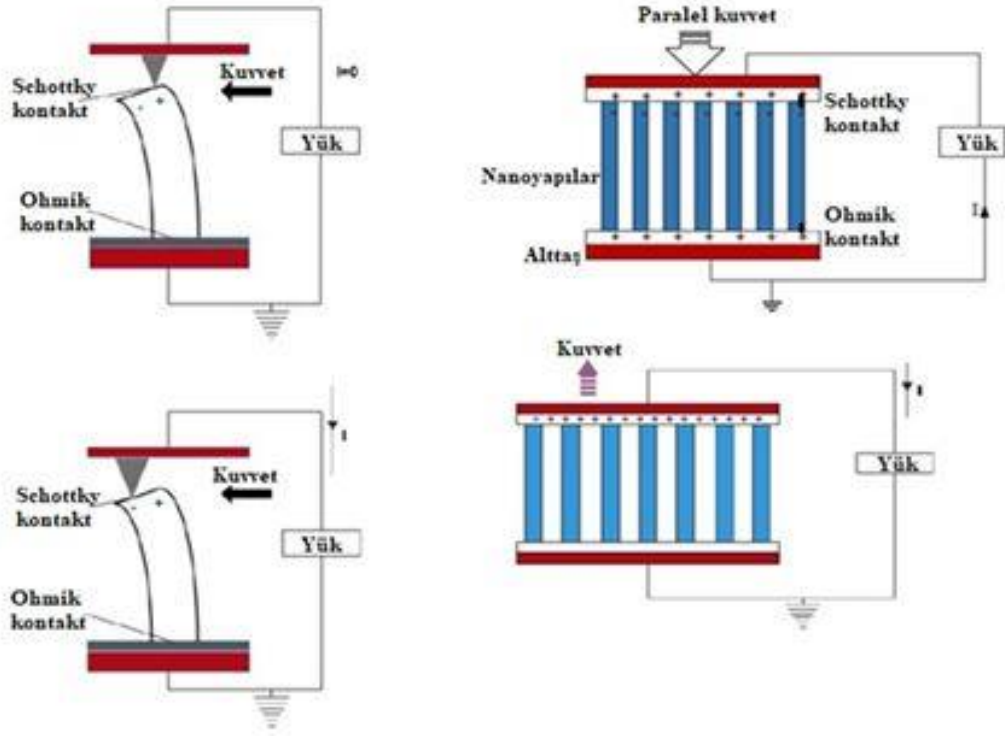
Piroelektrik etki, dalgalanan sıcaklığın bir sonucu olarak bir malzemenin polarizasyonundaki geçici değişim olarak tanımlanabilir [20]. Harici bir elektrik alanı olmadığında, piroelektrik malzemeler dahili bir kendiliğinden polarizasyona (P) sahiptir, yani tüm dipoller herhangi bir salınım olmaksızın aynı yöndedir ($\theta = 0$). Kendiliğinden polarizasyon, “malzemenin birim hacmi başına düşen dipol momenti” olarak da tanımlanabilir. Malzemenin sıcaklığı sabit tutulursa polarizasyonu da sabit kalır. Sıcaklık arttığında ($dT/dt > 0$), termal titreşim nedeniyle polarizasyon (P) azalır, dipol momentler salınır ve salınım açısı genişler, bu da indüklenen yüzey yüklerinin azalmasına yol açar. Elektron akışı, yüzey yüklerinin azalması nedeniyle gerçekleşir. Sıcaklık düşürüldüğünde ($dT/dt < 0$), dipollerin salınım açısı başlangıçtaki değerinden daha küçük olur. Polarizasyon (P), azalan termal titreşimler nedeniyle artar ve sonunda indüklenen yüzey yüklerini artırır. Yüzey yüklerinin akışıyla, dış devrede bir akım üretilir. Sıcaklık değişimi olmadığında ($dT/dt = 0$), termal denge sağlanır ve dipollerin aynı yöne tekrar yönelir [12, 21].



Şekil 2 : Piroelektrik NJ elektrik üretim mekanizması şematik gösterimi. (Orjinal kaynağından türkçeleştirilmiştir.) [22]

2.1.3. Piezoelektrik Nanogeneratör

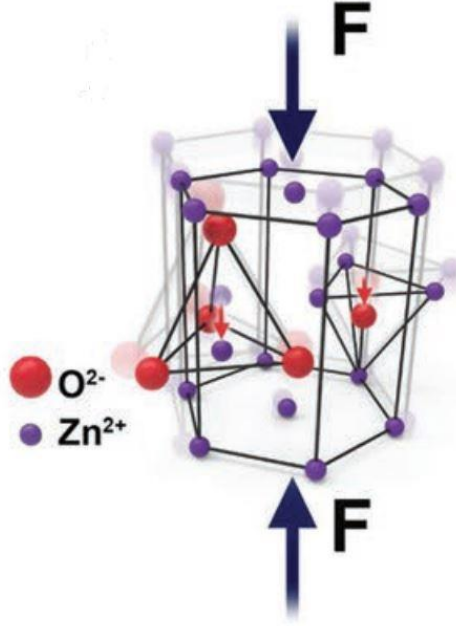
Piezoelektrik NJ'ler, mekanik stres uygulandığında elektrik üretimini ifade eden piezoelektrik prensibine göre çalışır. Piezoelektrik NJ'de, dengeli Fermi seviyelerine sahip iki elektrota dışarıdan bir kuvvet uygulanarak, temas noktalarında iç ve dış Fermi seviyeleri arasında piezo sürücü bir potansiyel fark oluşur [13, 23, 24]. İki tür piezoelektrik NJ vardır [25], bunlardan birinde her bir NT, büyüyen eksenine dik kuvvet uygular, bu da bir elektrik alan üretimine yol açar. NT eksenine dik bir kuvvet uygulamak için bir atomik kuvvet mikroskobu probu kullanıldığında, NT 'in bir kısmı gerilir (pozitif gerinim), diğer kısmı sıkıştırılır (negatif gerinim). Prob negatif potansiyelli sıkıştırılmış tarafla temas ettiğinde, arayüzde keskin bir tepe çıkış akımı ile pozitif bir voltaj üretilir. NT 'in altında üretilen akım, uç noktada üretilen elektrik alanı dengeler. İletim, yalnızca üst elektrot negatif potansiyelle temas ettiğinde gerçekleşir. Bu, n tipi yarı iletken NT 'ler için doğrudur, oysa p tipinde, delik hareketi olduğu için etki tersine çevrilir [6, 26, 27]. Başka bir durum, dış kuvvetin NT 'in büyüyen eksenine paralel olduğu durumdur. Schottky ve omik kontaklar arasında sıkıştırılmış yanıl olarak sentezlenmiş bir NT 'lerin ucuna kuvvet uygulandığında, tek eksenli bir sıkıştırma kuvveti üretilir. Piezoelektrik etki nedeniyle uç negatif bir potansiyele sahiptir ve bunun sonucunda Fermi seviyesi yükselir. Elektronlar dış devre boyunca uçtan dibe doğru akarken uçta pozitif potansiyel üretilir. Schottky kontağı, elektronların NT'lerden akmasını engeller ve böylece onları harici devreye yönlendirir. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında, piezoelektrik etki anında ortadan kalkar ve uçtaki pozitif potansiyel, aşağıdan yukarıya elektron göçü nedeniyle nötrale edilir [28, 29]. Şekil 3 'te piezoelektrik NJ'ün bu iki uygulaması gösterilmiştir.



Şekil 3 : Piezoelektrik NJ elektrik üretim mekanizması şematik gösterimi. (Orjinal kaynağından türkçeleştirilmiştir.) [13]

2.2. Piezoelektrik Özellik Oluşumu

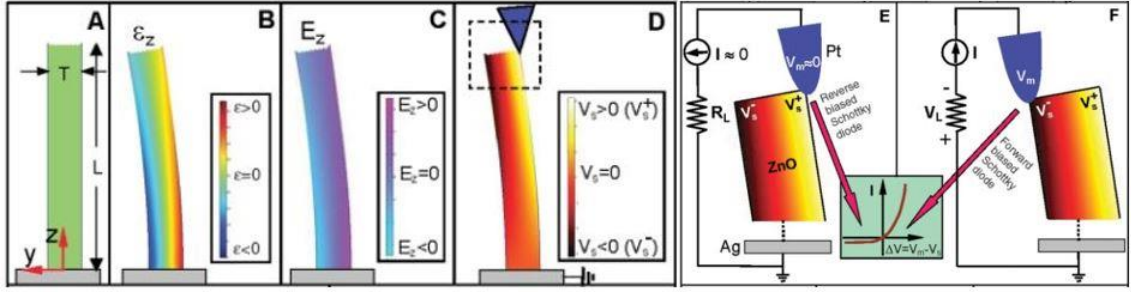
Piezoelektrik NJ üretimi için kurşun zirkonat titanat [30], baryum titanat [31], alüminyum nitrür [32] gibi malzemeler kullanılabilir de çinko oksit yapısal olarak piezoelektrik özellik göstermesinin yanında diğer malzemelere göre düşük sıcaklıklarda farklı alttaşlar üzerine sentezlenebilir olması, düşük maliyetli olması, biyolojik olarak uyumlu olması ve toksik özellik göstermemesi sebebiyle piezoelektrik NJ üretiminde oldukça tercih edilen bir malzemedir. Çinko oksitin ortam koşullarında en yaygın olarak bulunduğu kristalografik yapı hegzagonal wurtzite yapısıdır. Bu atomik düzenleme ZnO kristal yapısında merkezsiz simetriye neden olur. Herhangi bir kuvvet uygulanmadığında pozitif ve negatif iyonların kütle merkezleri çakışıktır. Bu nedenle stabil durumda birim hücrede net polarizasyon bulunmamaktadır. Dışarıdan uygulanan bir kuvvet ile birlikte iyonların kütle merkezleri görece yer değiştirmektedir ve bu durum ZnO 'nun kristal yüzeyinde net bir polarizasyon olmasını sağlar. Bu piezoelektrik özellik oluşumunun temelidir.



Şekil 4 : ZnO hegagonal wurtzite kristal yapısına dışarıdan kuvvet uygulandığında pozitif ve negatif iyon kütle merkezlerinin yer değişirmesi. [33]

2.3. ZnO NT'lerin Enerji Üretim Mekanizması

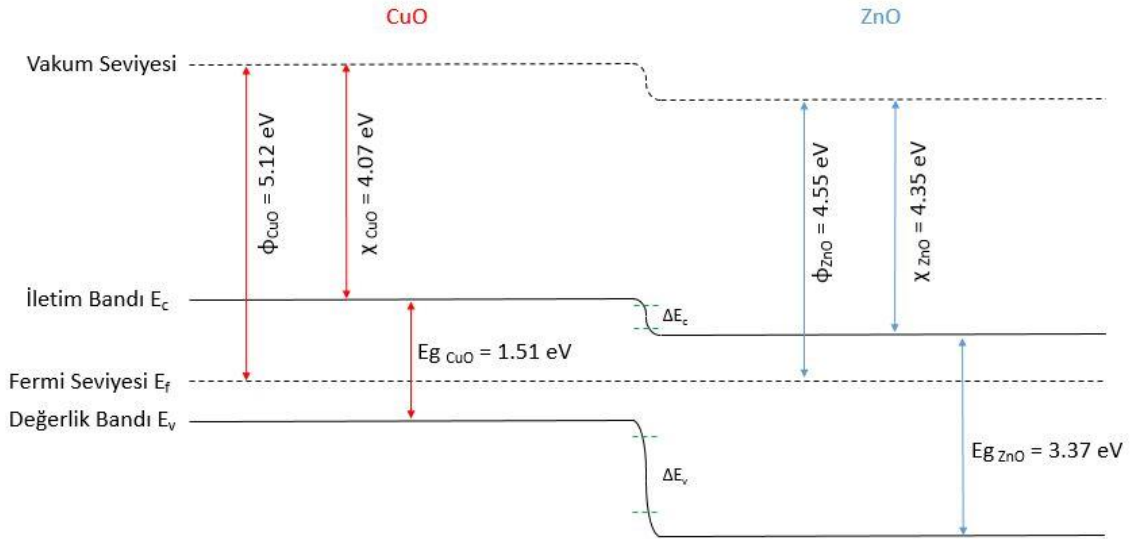
ZnO nanotellerden enerji üretim mekanizması Şekil 5 'te verilmektedir. Nanotelin üst ucuna, AFM ile dikey bir kuvvet uygulanırsa, nanotel bükülerek, iç kısmında sıkışma (negatif) ve dış kısmında uzama (pozitif) nedeniyle bir zorlanma (strain, ϵ) alanı oluşur (Şekil 5. B). Bunun sonucu nanotelde, z eksenine boyunca bir elektrik alan (E_z) yaratılacaktır (piezoelektrik etki). Elektrik alanın büyüklüğü $E_z = \epsilon z / d$ ifadesi ile verilir, ki burada d oluşan piezoelektrik sabitidir. Elektrik alan nanotelin dış kısmında z eksenine paralel iken, nanotelin iç kısmında ise anti paraleldir (Şekil 5. C). Bu durum uygulanan kuvvet kaldırılıncaya kadar devam eder. Elektriksel potansiyelde ise NT içerisinde uzayan yüzeyden, sıkışan yüzeye doğru pozitif bir fark oluşur (V^+ uzayan yüzey, V^- sıkışan yüzey). Oluşan potansiyel farkı, Wurtzite yapıda Zn^{2+} katyonu ile O^{2-} anyonunun göreceli olarak yer değişirmesi sonucu oluşan dipol momentten kaynaklanır ve mekanik zor (stres) kaldırılıncaya kadar kalıcıdır.



Şekil 5 : Bir ZnO nanotel ile elektriksel potansiyel oluşum aşamaları. A) Bir nanotel, B) bir kuvvet uygulandığında nanotel üzerinde oluşan gerilmenin, C) elektrik alanının, D) elektriksel potansiyel farkının nanotel boyunca değişimi, E-F) AFM ucu ile nanotel üst kısmının etkileşimi [3].

2.4. ZnO/CuO Schottky Bariyer Oluşumu

ZnO ve CuO metal oksit yapıları sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerdir. ZnO için yasak bant aralığı $E_{g, ZnO} = 3,37$ eV ve elektron afinitesi $\chi_{ZnO} = 4,35$ eV [34] iken CuO için yasak bant aralığı ve elektron afinitesi sırasıyla $E_{g, CuO} = 1,51$ eV, $\chi_{CuO} = 4,07$ eV 'tur [11]. ZnO ve CuO için iş fonksiyonları ise $\phi_{ZnO} = 4,55$ eV, $\phi_{CuO} = 5,12$ eV olarak literatürde verilmiştir [35]. Şekil 6 'da bahsedilen iki yarı iletkenin pn heteroeklem oluşumunun enerji bant diagramı verilmiştir. CuO 'nun elektron afinitesi ve bant aralığının ZnO 'nunkinden daha düşük olması sebebiyle bant diagramında görülen heteroeklemin oluşmasına sebep olacaktır. Yasak bant aralıklarındaki fark heteroeklemin değerlik bandında iletim bandından daha yüksek bir bariyer oluşumuna neden olur ($\Delta E_c < \Delta E_v$). Bu durum p-tipi CuO 'dan n-tipi ZnO 'ya deşik geçişini önlemektedir [35].



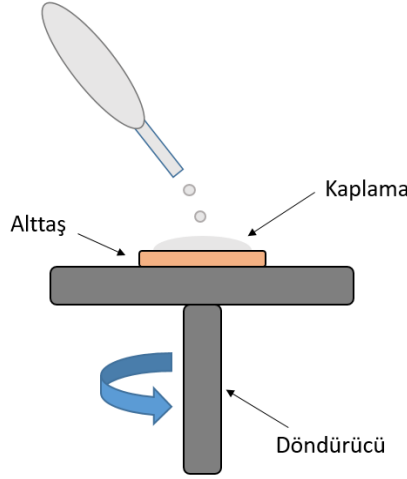
Şekil 6 : ZnO/CuO heteroeklemin enerji bant diagramı şematik görünümü.

2.5. Yöntemler

2.5.1. Sentez Yöntemleri

2.5.1.1. Spin Kaplama Yöntemi

Bu yöntem kaplama yapılacak alttaş belli süre boyunca belirli bir devirde dönerken kaplanmak istenen çözeltinin damla damla alttaş üzerine damlatılması olarak açıklanabilir. Spin kaplama yönteminin altında yatan fikir, yüksek merkezci kuvvet nedeniyle çözeltinin büyük kısmını alttaş yüzeyinden dışarı savrulması ve yüzeyde ince bir çözelti tabakasının kalmasıdır. Buradaki önemli nokta yüzeyden buharlaştırmak için çözeltideki çözücünün uçucu olmasıdır. Sentezlenen filmin özellikleri, dönme hızı, zaman, damlacık boyutu ve çözelti bileşimi ayarlanarak geliştirilebilir [36]. Uygulanması kolay ve maliyeti diğer kaplama yöntemlerine göre oldukça düşük olmasına rağmen kaplama kalınlığının kontrol edilememesi, farklı alttaşlar için her kaplamada farklı homojenite olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Şekil 7 'de spin kaplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 7 : Spin kaplama sisteminin şematik görünümü.

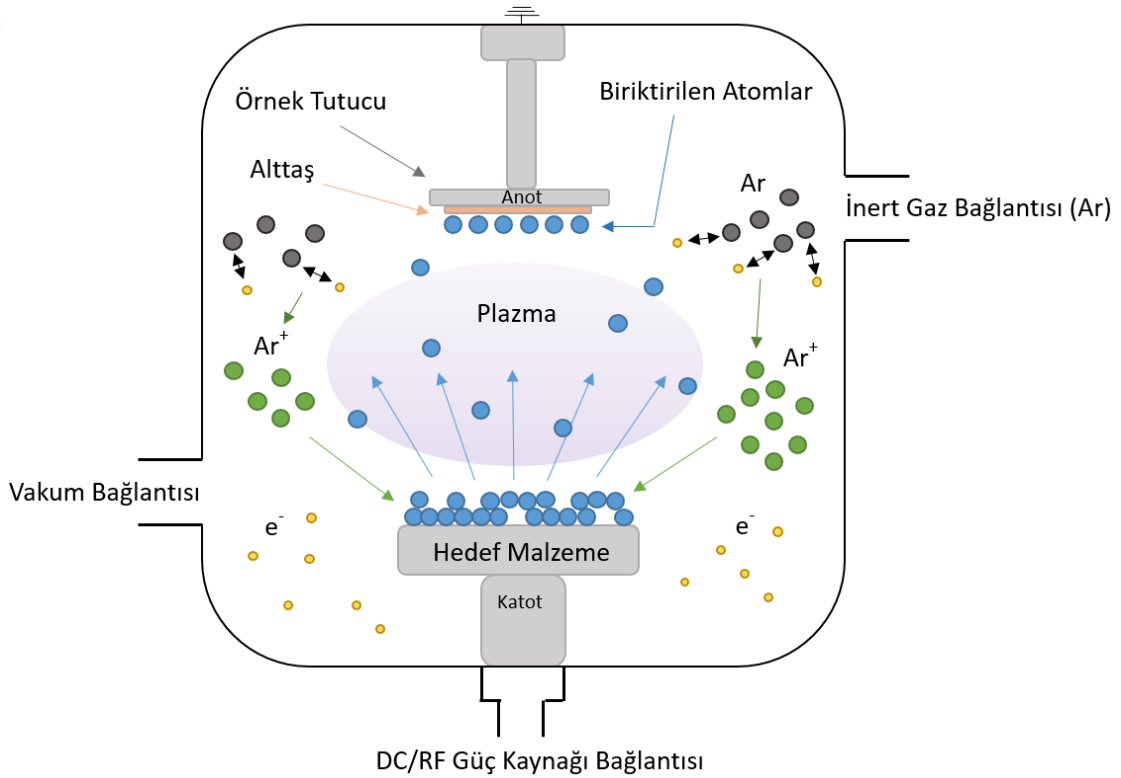
2.5.1.2. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, ortam sıcaklığı ve basıncının üzerinde kapalı ve ısıtılmış bir çözeltide kimyasal reaksiyonlar yoluyla maddelerin sentezini ifade eder. "Hidrotermal" kavramı, yüksek sıcaklıklar ve su basınçları rejimini ima ettiği on dokuzuncu yüzyıldaki yer bilimlerinden kaynaklanmaktadır [37]. Aslında, gezegenimizin kendisi, kuvars kristali gibi bazı değerli kristallerin olduğu devasa bir hidrotermal gemidir. Yapay hidrotermal sentez işleminde, kristal büyümesi normal olarak otoklav adı verilen çelik bir basınçlı kaptan oluşan bir aparat içinde gerçekleştirilir. Hidrotermal sentez, yüksek sıcaklık ve basınçta (~ birkaç atmosfer) sentez sırasında hem katalizör hem de bazen katı fazların bir bileşeni olarak hareket eden suyu içerir. Hidrotermal sentez, nispeten yumuşak çalışma koşulları (reaksiyon sıcaklıkları < 300 °C), tek adımlı sentez prosedürü, çevre dostu olma ve çözelti içinde iyi dağılım gibi birçok avantaj sunar. Ayrıca hidrotermal sentez, diğer çözelti sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında enstrümantasyon, enerji ve malzeme öncüleri açısından ucuzdur [38-40].

2.5.1.3. Sıçratma (Sputter) Yöntemi

Bu yöntem, kullanılan inert gaz iyonlarının (Ar^+) hedef denilen kaynak malzemeye bombardımanı ile hedeften koparılan atomların kaplanacak alttaş üzerine atomik boyutta biriktirilmesi olarak özetlenebilir. Vakum ortamına verilen gaz fazdaki Ar atomları ortamdaki serbest elektronlar ile çarpışarak Ar^+ iyonuna dönüşür ve 1 elektron açığa çıkarır. Bu açığa çıkan elektronlar da diğer Ar atomlarını uyararak ortamdaki Ar^+ iyon yoğunluğuna katkıda bulunurlar. Elde edilen pozitif yüklü iyonlar güç kaynağı ile beslenen negatif yüklü katoda doğru hareket edip katot ile elektriksel bağlantısı olan hedef

malzemeye çarparak hedefteki atomları koparırlar. Bu işlem sırasında iki çeşit (DC ve RF olmak üzere) güç kaynağı kullanılabilir. Güç kaynağının seçiminde asıl etken hedef malzemenin elektriksel iletkenliğidir. Elektriksel olarak iletken malzemelerde DC gerilim uygulanırken yalıtkan malzemelerin kaplanmasında RF sinyal kullanılır. Hedeften kopan atomlar ya da moleküller alttaşın olduğu yöne ve diğer yönlere saçılırlar. Bu şekilde alttaş üzerinde hedeften koparılan atomların biriktirilmesi sağlanır. Maliyeti yüksek bir kaplama yöntemi olmasına rağmen kaplama kalınlığının hassas kontrolü ile homojenitesi yüksek ince film kaplamalar bu yöntem ile oluşturulabilir. Şekil 8 'de sıçratma yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



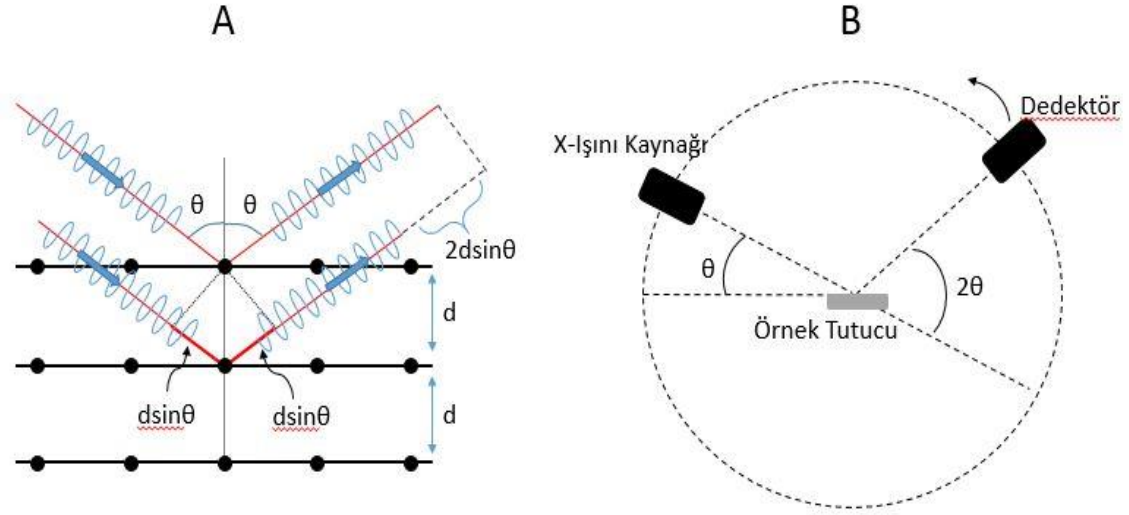
Şekil 8 : Sıçratma yönteminin şematik görünümü.

2.5.2. Karakterizasyon Yöntemleri

2.5.2.1. X-Işını Kırınımı Yöntemi

X-ışını kırınım yöntemi malzemenin kristal yapı tayininde kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Temel olarak Denklem 1 'de verilen Bragg kırınım koşuluna dayanan bu yöntemde malzeme üzerine gönderilen x-ışınlarının malzemedeki kristal düzlemlerden kırınımına uğramasıyla yapıdaki kristal yönelimleri elde edilebilir. Elde

edilen bu yönelimlerden malzemenin kristal yapısı, kristalit boyutu, örgü parametreleri gibi fiziksel özellikleri belirlenebilmektedir. Şekil 9-A 'da x-ışınlarının Bragg kırınım koşulu ile kırınımına uğramaları ve Şekil 9-B 'de x-ışını kırınım yönteminin çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 9 : A)X-İşını Kırınımı şematik gösterimi. B)X-İşını Kırınım Yöntemi'nin şematik gösterimi.

Bragg Kırınım Koşulu : $n\lambda = 2d\sin\theta$ (1)

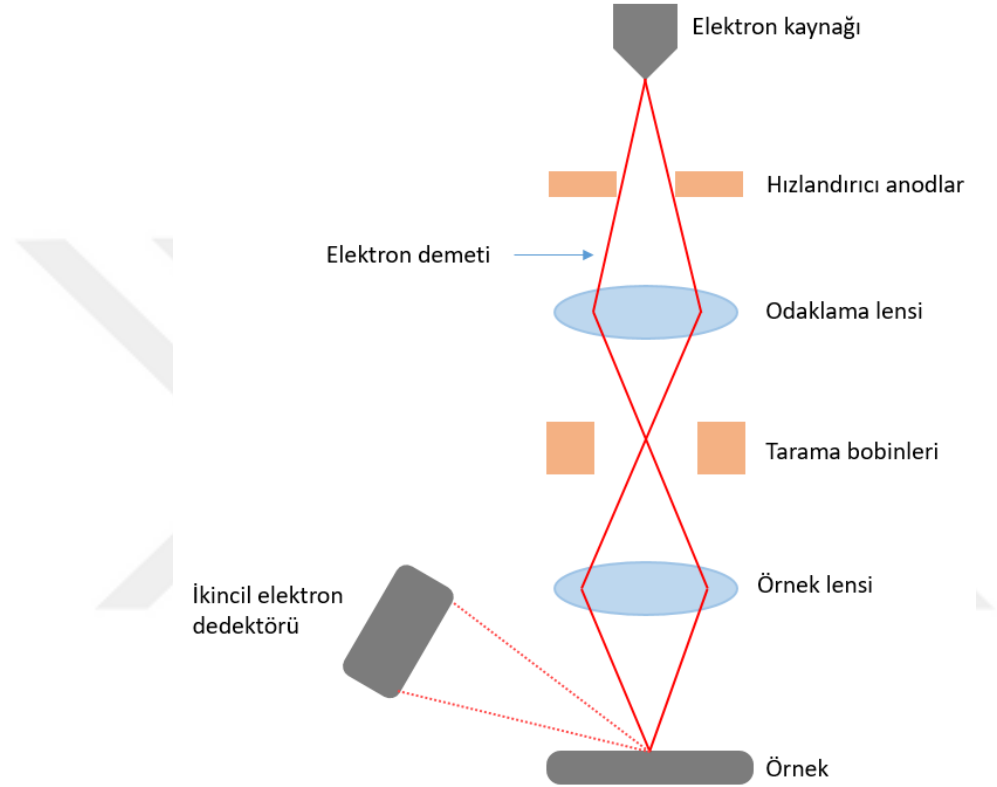
Bragg Kırınım Koşulundaki ; n : tam sayı, λ : örnek üzerine gönderilen x-ışınının dalga boyu, d : iki düzlem arası mesafe, θ : kırınım gözlenen açı değerinin yarısı.

Bu çalışma kapsamında üretilen alt ve üst elektrotların yapısal analizi, kristal yönelimleri, kristalit büyüklükleri ve yapıların istenilen şekilde oluşup oluşmadığı XRD ölçümleri ile incelenmiştir. XRD ölçümleri, Cu K_{α} radyasyonu ile 20-80 ° aralığında 1 saniyelik zaman aralığında 0,02 ° adım taranarak alınmıştır.

2.5.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobisi elektronları odaklayıp örnek yüzeyini taratarak örneğin yüzey topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Odaklanan elektronlar örnek yüzeyindeki atomların dış yörüngesindeki elektronlara enerjilerinin bir kısmını aktararak elastik olmayan saçılmaya uğrarlar. Bu saçılmalar sonucunda ikincil elektronlar ve x-ışınları ortaya çıkar. İkincil elektronların dedektör yardımı ile sayılarak tarama konumlarına göre bu sayı eşleştirilir ve yüzey topografisini gösteren görüntü elde edilir. Odaklanmış elektronlar malzemeyi oluşturan atomdan elektron kopardığında bir

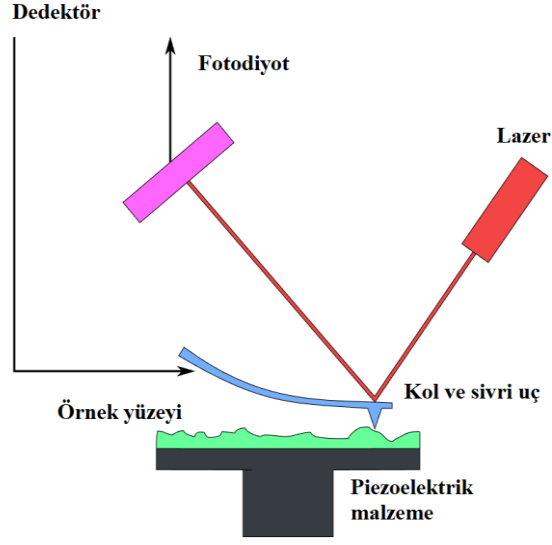
üst yörüngedeki elektron kopan elektronun yerini doldurur ve foton yayınlanır. Yayınlanan fotonun enerjisi x-ışını bölgesine denk gelmektedir ve her malzemeye göre bu enerji değerleri karakteristiktir. Dolayısıyla bu x-ışınlarının enerjileri dedektör ile incelendiğinde malzeme içerisindeki element kompozisyonuna ulaşılabilir [41]. Şekil 10 'da Taramalı Elektron Mikroskobu'nun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 10 : Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.

2.5.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

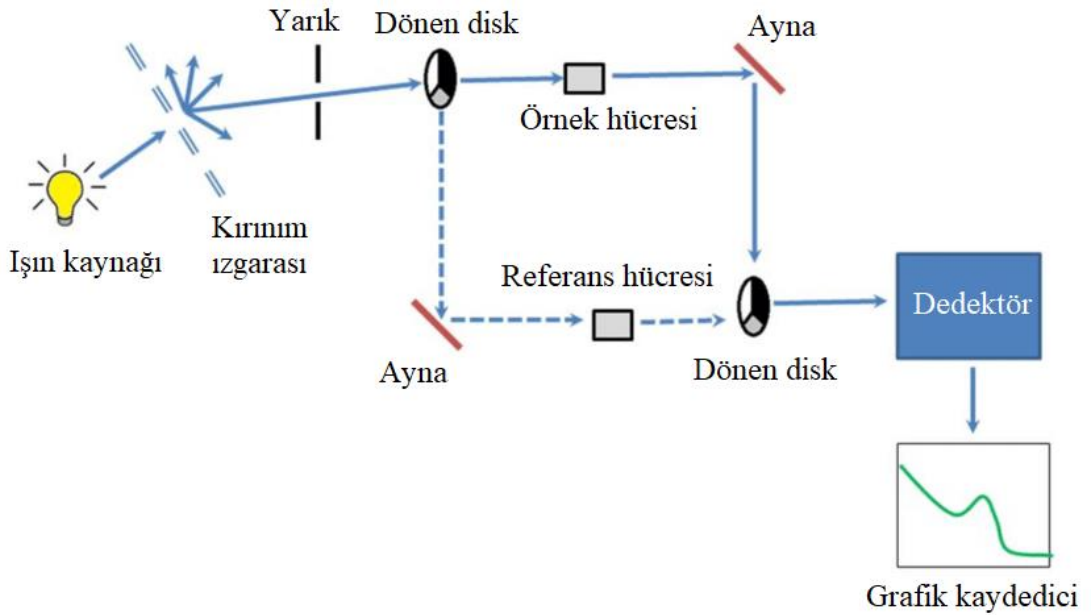
Atomik kuvvet mikroskobu, yüzeyi taramak için kullanılan esnek bir kolun ucuna bağlı sivri uçtan oluşur. Sivri ucun bağlı olduğu kol genellikle silisyum ya da silisyum nitrürdür. Sivri ucun eğrilik yarıçapı nanometre ölçeğindedir. Sivri uç örnek yüzeyine yaklaştığında uç ve örnek yüzeyi arasındaki kuvvetler Hooke Kanunu gereğince kolun bükülmesine sebep olur. Atomik kuvvet mikroskobunda ölçülen bu kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet vb. olabilir. Sivri ucun bağlı olduğu koldaki bükülme genelde kolun bir ucundan dedektöre yansıtılan lazer ışını sayesinde ölçülür [42]. Şekil 11 'de atomik kuvvet mikroskobunun şematik çizimi gösterilmiştir.



Şekil 11 : Atomik kuvvet mikroskobu şematik gösterimi.

2.5.2.4. Ultraviyole ve Görünür Işık (Uv-vis) Spektrofotometresi

UV-Vis Spektrofotometresi ile farklı dalga boylarında örnek üzerine gönderilen ışın demetinin örnekten yansıma oranı, geçirme oranı ve absorbe oranı elde edilebilir. Şekil 12 'de şematik olarak UV-Vis spektrofotometresi gösterilmiştir.



Şekil 12 : UV-Vis spektrofotometresi şematik gösterimi.

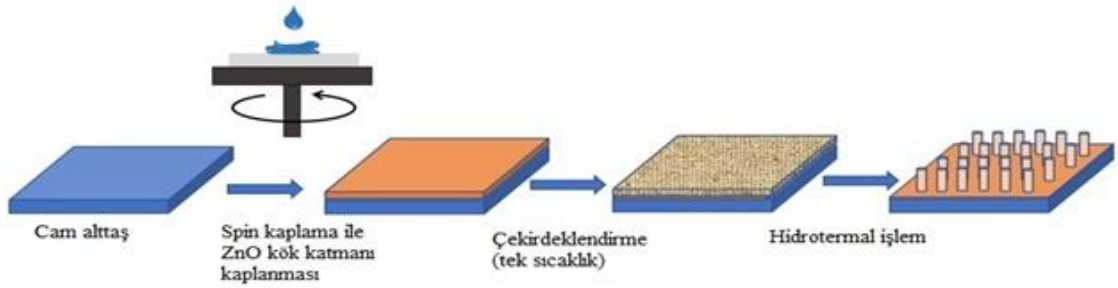
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Nanojeneratör Üretimi

NJ üretim evresi alt elektrotun hazırlanması (ZnO NT'ler), üst elektrotun hazırlanması (CuO ince film) ve elektrotların birleştirilmesi olarak 3 aşamadan oluşmaktadır. NJ üretimi tamamlandıktan sonra elektriksel ölçümler olan elektrotların diyot davranışı ile NJ'de üretilen gerilimin gözlenmesi için elektriksel ölçüm sistemleri kurulmuştur.

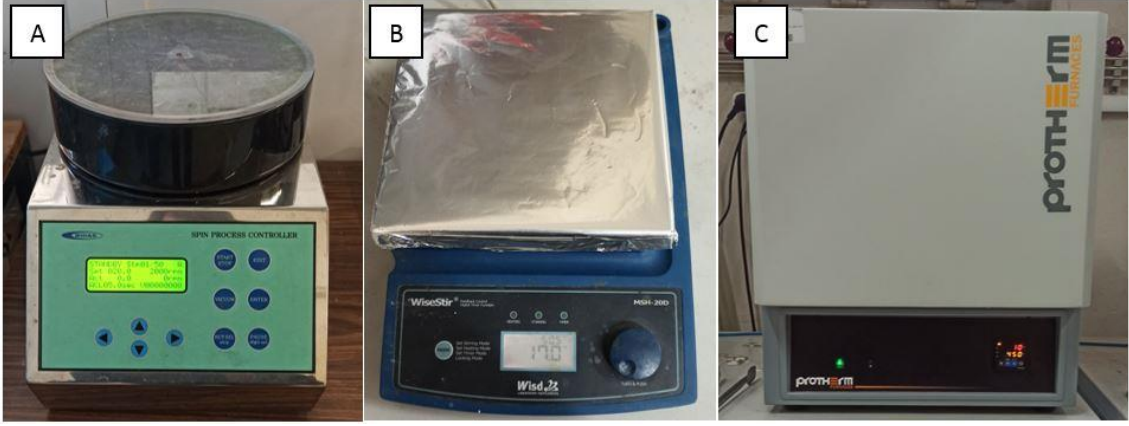
3.1.1. Alt Elektrotun Hazırlanması

ZnO NT'ler/CuO NJ sistemi için öncelikle alt elektrot olarak kullanılan ZnO nanotellerin kök katmanı cam alttaş üzerine spin kaplama ile kaplandı. Kök katmanının ısıtılarak çekirdeklendirilmesi sonrasında hidrotermal yöntem kullanılarak nanotellerin bu kök katmandan büyümesi sağlandı. Şekil 13 'te alt elektrotun üretim aşamaları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 13 : Cam alttaş üzerine ZnO kök katmanının spin kaplama ile kaplanması, çekirdeklendirme ve hidrotermal işlem sonucunda NT oluşumu şematik gösterimi.

Kök katmanının hazırlanmasında ilk olarak çinko asetat dihidrat'ın ((CH₃COO)₂Zn*2H₂O) etanol içinde 5 mM derişimli (20 mL etanol - 0,0247 g çinko asetat dihidrat) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 0.5 mL alınarak cam alttaş üzerine 2000 rpm devirde 20 s boyunca damla damla spin kaplama işlemi yapılmıştır. Spin kaplama işlemi sonunda örnek, ısıtıcı tablada 150 °C sıcaklıkta 15 dk boyunca kurumaya bırakılmıştır. Spin kaplama ve kurutma işlemi 3 kez tekrar edilmiştir. Kaplama süreci bittikten sonra kök katmanının çekirdeklenmesini sağlamak için örneğe önceden belirlenen 250 °C, 350 °C ve 450 °C sıcaklıkta 15 dk boyunca atmosfere açık kutu fırında ısıtım işlemi uygulanmıştır. Şekil 14 'te kök katmanının hazırlanmasında kullanılan spin kaplama (Midas-Spin Process Controller), ısıtıcı tabla (WiseStir-MSH-20D) ve ısıtım işlem için kullanılan fırın (Protherm-ECO 110/5) gösterilmiştir.



Şekil 14 : ZnO kök katmanı hazırlanmasında kullanılan A) Spin kaplama, B) Isıtıcı tabla, C) Kutu fırın sistemleri.

Hazırlanan çekirdeklendirilmiş kök katmandan hidrotermal yöntem ile nanotellerin büyütülmesinde 20, 25, 35, 45 ve 50 mM derişimli çinko nitrat hegzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve hegzametilentetramin ($C_6H_{12}N_4$) sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için çinko nitrat hegzahidrat ve hegzametilentetramin gerekli miktarlarda deiyonize suya eklenerek ultrasonik titreştiricide 10 dk karıştırılıp homojen bir çözelti elde edilmiştir. Kök katmanı kaplı olan örnek Şekil 15 'te gösterilen hidrotermal sistemindeki teflon otoklavın alt kısmındaki örnek tutucuya dik olarak yerleştirilip üzerine hazırlanan çözeltilerden eklenmiştir. Sistemin kapağı kapatılıp 80 °C, 90 °C ve 100 °C 'deki farklı sıcaklıklarda 180 dk boyunca hidrotermal işlem uygulanarak nanotellerin büyütülmesi sağlanmıştır.



Şekil 15 : Hidrotermal sisteminin fotoğrafı.

Şekil 16 'da alt elektrot olarak kullanılmak üzere hazırlanan ZnO NT'lerin örnek fotoğrafı verilmiştir.

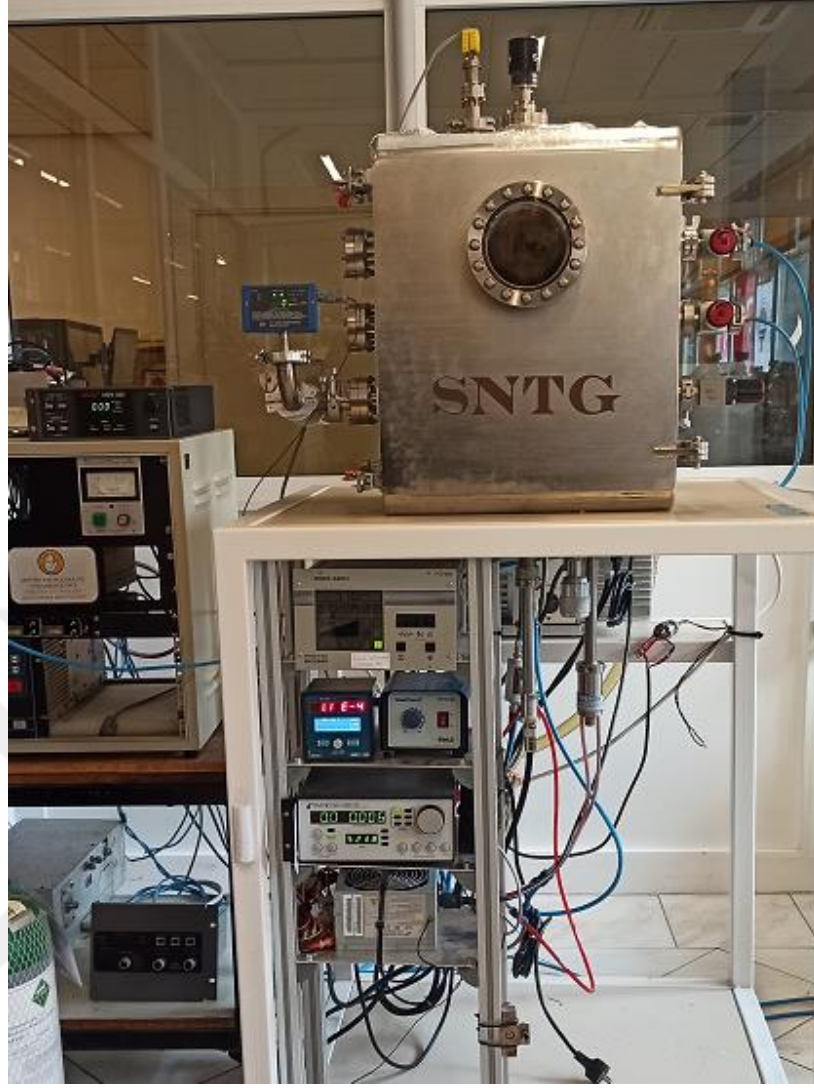


Şekil 16 : Hazırlanan alt elektrotun fotoğrafı.

3.1.2. Üst Elektrotun Hazırlanması

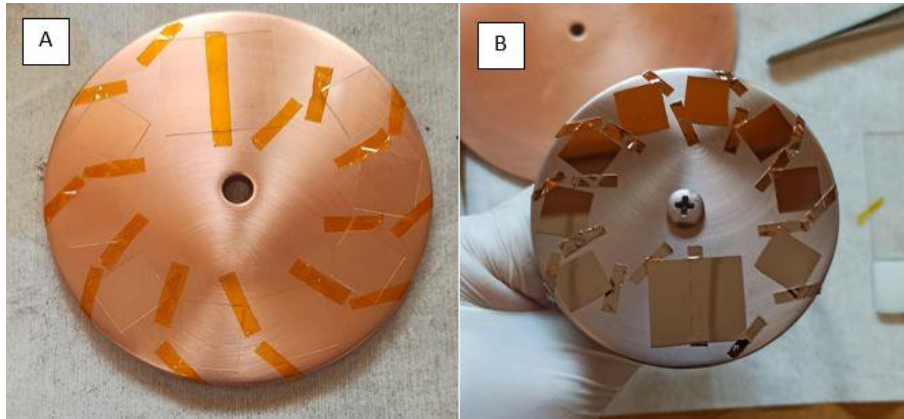
Üst elektrot olarak kullanılan CuO ince film tabakasının sentezinde ilk olarak cam alttaş üzerine atomik düzeyde kontrollü bir şekilde kaplama imkanı sağlayan sıçratma yöntemi kullanılarak Cu ince film tabakası kaplanmıştır. Sonrasında kontrollü kuru hava akışında tüp fırında ısıl işlem uygulanarak Cu yapısının oksitlenmesi sağlanmış ve CuO ince film katmanı elde edilmiştir. Alttaş olarak kullanılan camın boş yüzüne ise NJ sisteminin manyetik alan ile sürülmesini sağlayacak ticari mıknatıs yapıştırılmıştır.

Cu ince film katmanı ile kaplanacak olan cam alttaş yüzeydeki kirlilikleri temizlemek için sırasıyla saf su, aseton ve isopropil alkol içinde 10'ar dk ultrasonik titreştiricide karıştırıldı. Alttaş temizlendikten sonra Şekil 17 'de gösterilen sıçratma sistemine yerleştirildi ve vakum kazanı $8,2 \times 10^{-6}$ Torr seviyesine vakuma alındı. Cu kaplanmasında sisteme 15 mTorr Ar gazı verilerek 30 W DC güç uygulandı ve 160 nm kalınlığında Cu ince film katmanı oluşturuldu.



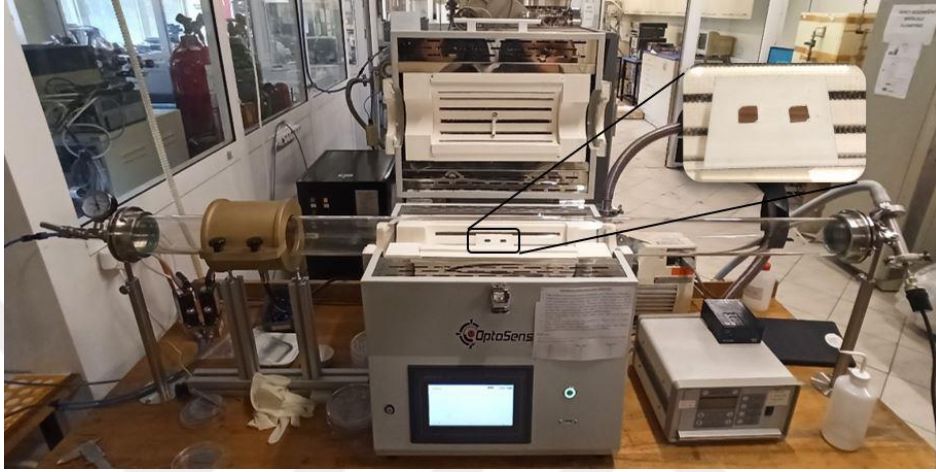
Şekil 17 : Sıçratma sistemi fotoğrafı.

Şekil 18 'de cam alttaşlar sıçratma sistemine yüklenmeden önce ve kaplamadan sonraki Cu ince film kaplı örneklerin görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 18 : Sıçratma sistemine yüklenen A)cam alttaşlar, B)kaplamadan sonraki cam/Cu ince film örnekler.

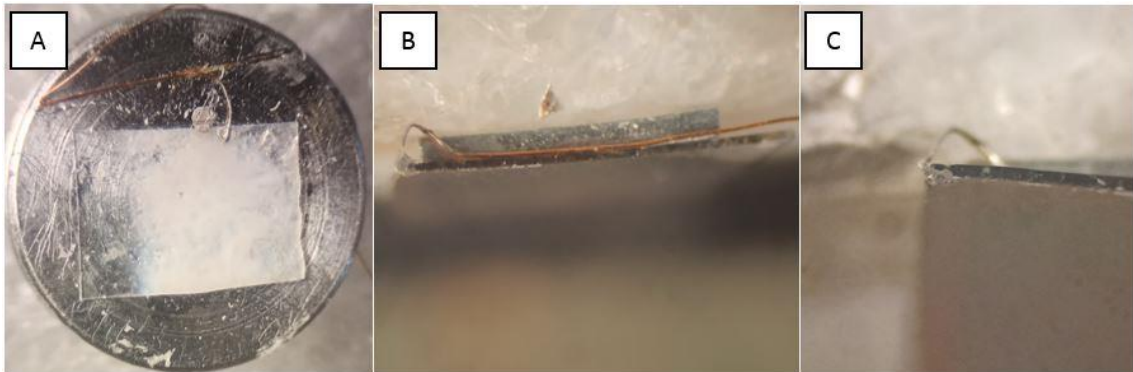
Cam alttaş üzerine Cu ince film katmanı sıratma yöntemi ile kaplandıktan sonra tüp fırın (Optosense - OPT-2017TR121) kullanılarak oksitlendirilmiştir. rnek tp fırına yerleştirildikten sonra Şekil 19 ‘daki sistem ile kuru hava akışı altında 300 °C ve 450 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca oksitlenmesi sağlanmıştır. Son olarak ise üretilen üst elektrotun arka yüzüne, yüzeyindeki manyetik alan değeri 520 Oe olarak ölçülen 5mmx5mm boyutlarındaki ticari mıknatıs yapıştırılmıştır.



Şekil 19 : Cu ince filmlerin oksitlendirilmesinde kullanılan tp fırın ve örneklerin sistemdeki yakın fotoğrafı.

3.1.3. Alt ve st Elektrotların Birleştirilmesi

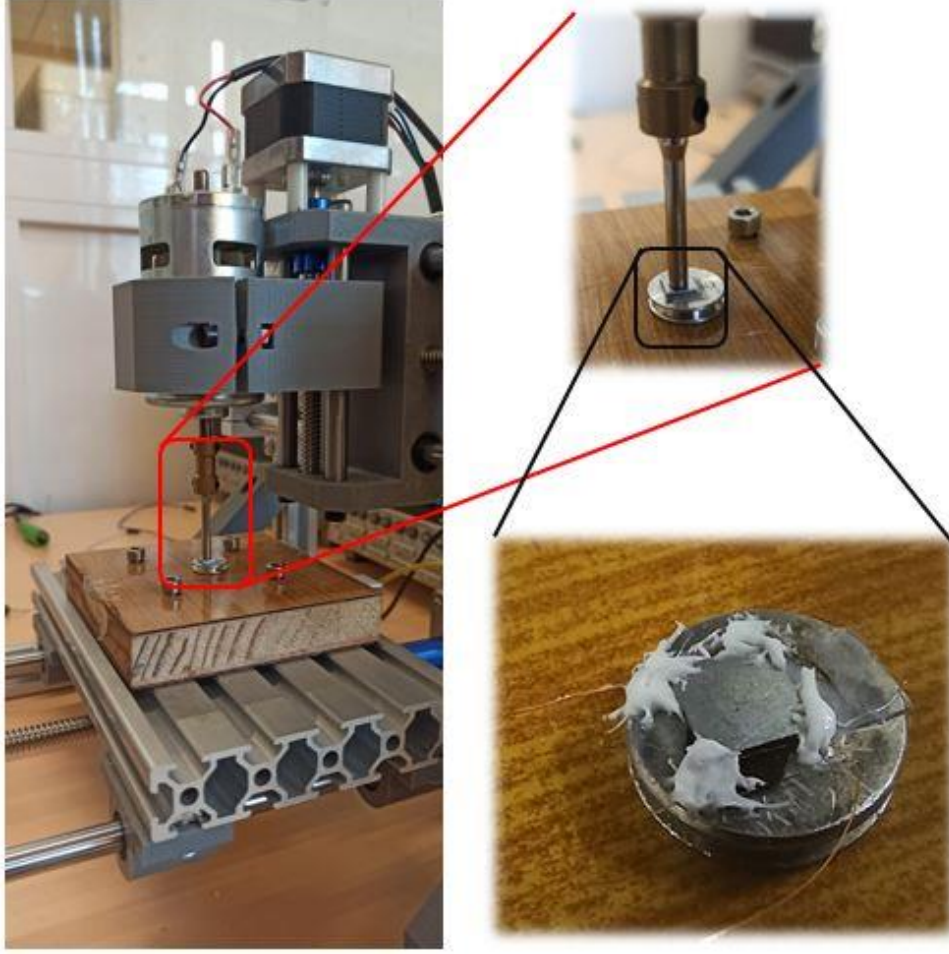
Piezoelektrik NJ üretiminin son aşaması ayrı ayrı üretilen alt ve üst elektrotların birleştirilmesidir. Bunun için öncelikle elektrotlardan gümüş iletken boya yardımı ile kontak alınmıştır. Şekil 20 ‘de kontak alınmış alt ve üst elektrot görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 20 : Elektrotlardan alınan kontak görüntüleri. A)Alt elektrot, B)st elektrot ve C)st elektrot kontak noktasının yakın fotoğrafları.

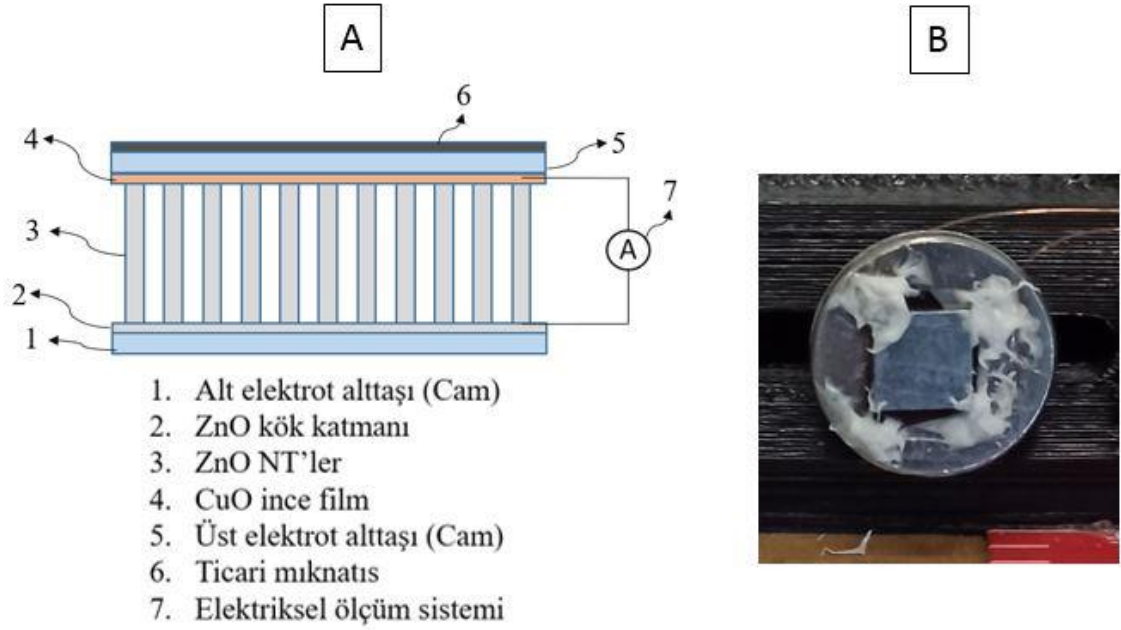
Kontaklar alındıktan sonra elektrotları birleştirme işleminde alt elektrot sabit tutulurken üst elektrot Şekil 21 ‘de gösterilen mini CNC cihazı yardımıyla oldukça yavaş Şekilde alt

elektrota yanaştırılmıştır. Elektrotlar birbirlerine dokundukları anda Keithley 2400 Kaynak Ölçer cihazı ile NJ'den geçen akım görülmüş ve daha fazla yanaştırılmamıştır.



Şekil 21 : Elektrotların birleştirilmesinde kullanılan mini CNC cihazı.

Elektrotların birbirlerine ilk dokundukları noktada dört köşeden esnek silikon sürülerek birbirlerine yapıştırılmıştır. Şekil 22 'de elde edilen NJ yapısının şematik görünümü ile elektrotlar birleştirildikten sonraki örnek fotoğrafı verilmiştir.



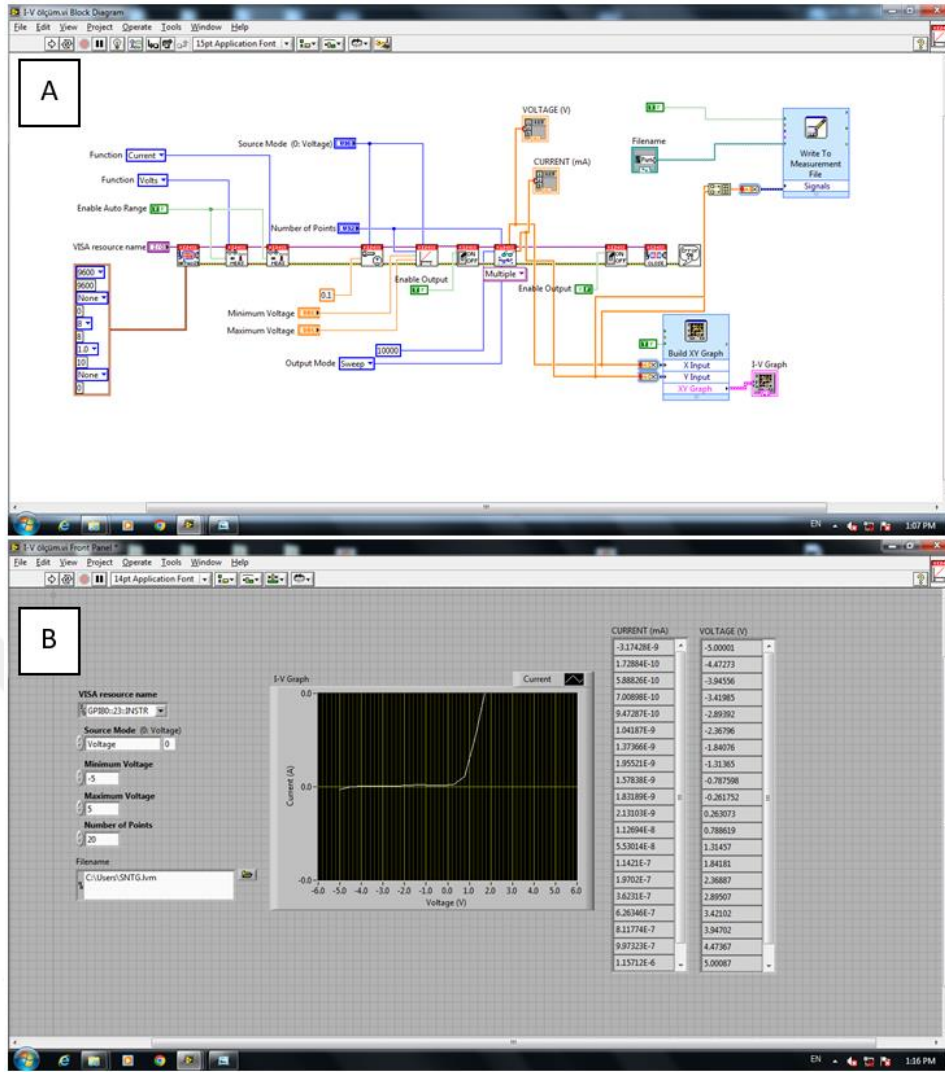
Şekil 22 : A)NJ yapısının şematik görünümü. B)Sentezlenen alt ve üst elektrottan üretilen NJ örneğinin fotoğrafı.

3.1.4. Elektriksel Ölçüm Sistemlerinin Kurulması

ZnO NT'ler/CuO ince film NJ'ün elektriksel ölçümleri alt ve üst elektrotun diyot davranışı ile NJ DC ve AC manyetik alan yardımıyla sürülürken ürettiği gerilim olmak üzere iki aşamada incelenmiştir.

3.1.4.1. Diyot Davranışının Gözlenmesi

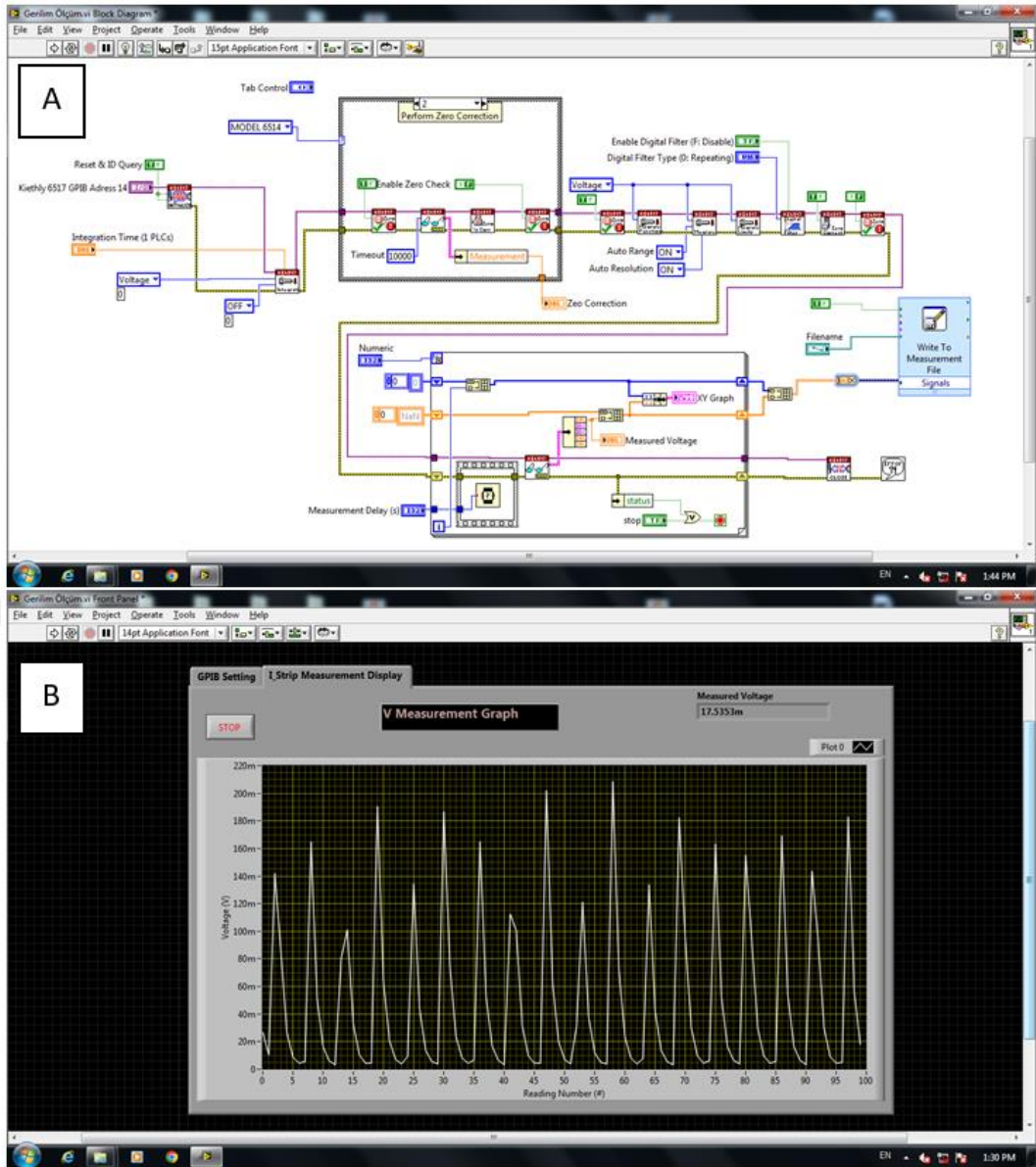
NJ sisteminde kullanılan alt ve üst elektrotun birleştirilme işlemi ev yapımı CNC cihazında elektrotlar birbirlerine yaklaştırılarak yapılmıştır. CNC cihazında yaklaştırılan ZnO NT'ler ile CuO ince film tabakasının birbirlerine temas ettiği noktayı gözleyebilmek için Keithley 2400 Kaynak Ölçer cihazından faydalanıldı. Elektrotlar birbirlerine temas ettiği noktada kaynak ölçer cihazda akım yükselişi gözlemlendi ve elektrotlar bu noktada birleştirildi. Tek yönlü bir akım elde edilebilmesi açısından elektrotların arasındaki Schottky diyot davranışından faydalanıldı. NJ sisteminin akım-gerilim davranışı incelenirken -5V ile +5V arasında potansiyel fark değerleri taranarak akım değerleri kaynak ölçer cihazı ile takip edildi. Cihaz kontrolü ve veri toplama işlemi için ise bir yazılım üretme platformu olan LabView ile arayüz programı yazıldı. Şekil 23 'te LabView ile oluşturulan programının blok diagramı ve kullanım arayüzü gösterilmiştir.



Şekil 23 : Alt ve üst elektrotun akım-gerilim davranışını gözlemek için oluşturulan LabView programının A)blok diagramı, B)arayüz görüntüsü.

3.1.4.2 Nanojeneratörün Ürettiği Potansiyel Farkın Gözlenmesi

Manyetik alan ile sürülen NJ'ün ürettiği potansiyel farkın gözlenmesinde ise Keithley 6514 Elektrometre cihazı kullanılmıştır. Yine bu cihazın kontrolü ve veri toplama işlemi için LabView ile uygun program yazılmıştır. Şekil 24 'te yazılan programın blok diagramı ile kullanım arayüzü gösterilmiştir.



Şekil 24 : NJ'ün ürettiği potansiyel farkı gözlemek için oluşturulan LabView programının A)blok diagramı, B)arayüz görüntüsü.

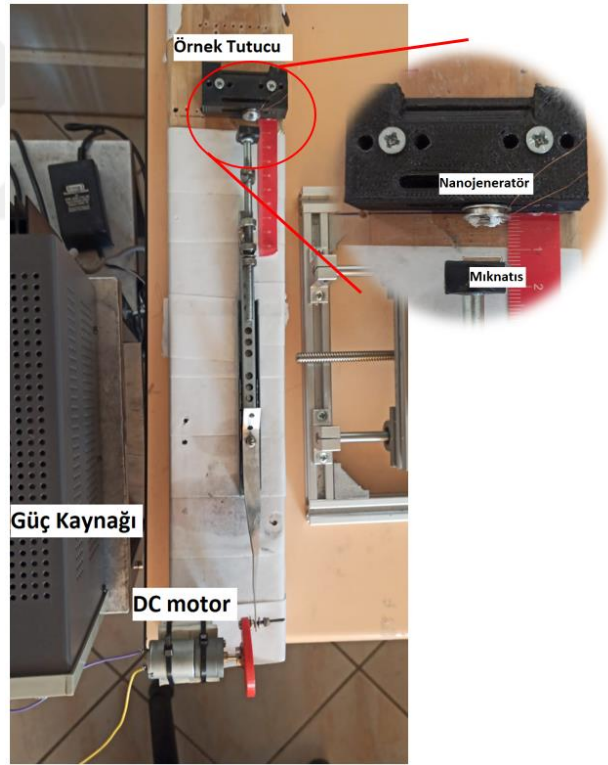
Şekil 25 'te elektriksel ölçümler için kullanılan Keithley 2400 ve Keithley 6514 cihazları gösterilmiştir.



Şekil 25 : Elektriksel ölçümlerde kullanılan cihazlar. A)Keithley 6514 System Elektrometre, B)Keithley 2400 Kaynak Ölçer.

3.1.4.3. Nanojeneratörün AC ve DC Manyetik Alan ile Sürülebilmesi için Kurulan Sistemler

NJ'ün DC manyetik alan ile sürülebilmesi için Şekil 26 'da gösterilen sistem kurulmuştur.



Şekil 26 : DC manyetik alan ölçümleri için kurulan sistem.

Şekil 26 'da görülen sistemde örnek tutucu ve DC motor bağlantı parçaları tasarlanıp 3-boyutlu yazıcı ile basılmıştır. DC motor güç kaynağı ile farklı güçlerde beslenerek mıknatısın NJ'e belirli frekanslarda yaklaşıp uzaklaşması sağlanmıştır. Bu frekansların

belirlenmesi için stroboskop ile motora bağlı parçanın dakikadaki dönüş devri ölçülüp mıknatısın yaklaşım uzaklaşma frekansı hesaplanmıştır.

Şekil 27 'de ise NJ'den gerilim ölçümleri alınırken kullanılan mıknatısın ölçüm mesafesi olan 1 cm mesafeden oluşturduğu manyetik alan değeri DANFYSIK Group3 DTM-133 Digital Teslameter cihazı ile gösterilmiştir. Bu değerin 55 Oe olduğu görülmektedir.

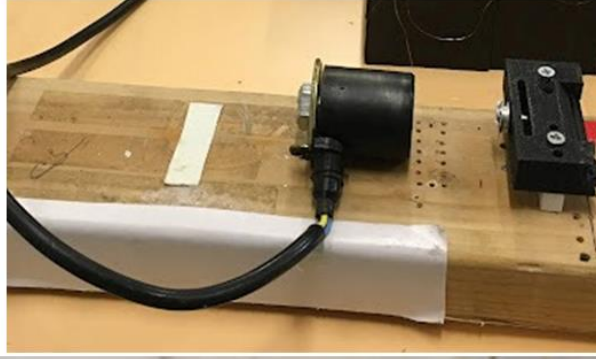


Şekil 27 : DC manyetik alan ile ölçümlerde kullanılan mıknatısın 1 cm mesafedeki manyetik alan değeri.

NJ'ün AC manyetik alan ile sürülebilmesi için ise bobin sarımı yapılmıştır. Bobin için kullanılan nüvenin uzunluğu 3 cm, sarım sayısı 720 ve nüvenin manyetik geçirgenliği ise 5×10^{-6} T.m/A 'dir. Denklem 2 kullanılarak bobinin merkezinde oluşturduğu manyetik alan değeri 120 Oe olarak bulunmuştur.

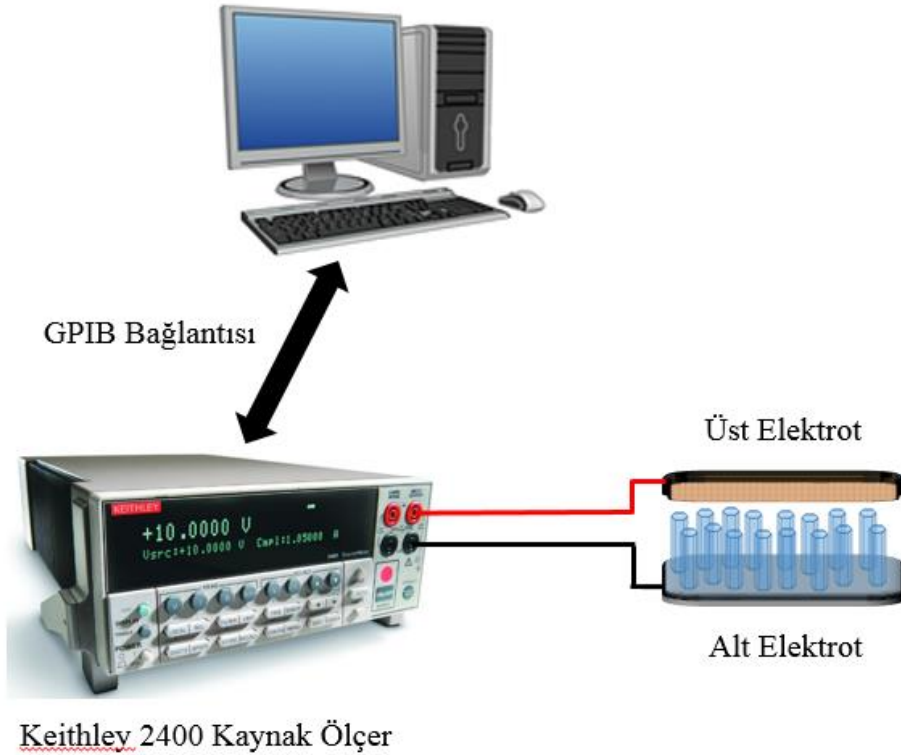
$$B = \mu NI/L \quad (2)$$

Denklem 2 'de B bobinin merkezindeki manyetik alan değeri, μ nüvenin manyetik geçirgenliği, N sarım sayısı, I akım ve L nüvenin boyudur. Biot-Savart yasası kullanılarak bobinin 1 cm uzaklıktaki NJ üzerinde oluşturduğu manyetik alan değeri ise 6 Oe olarak bulunmuştur. Şekil 28 'de AC manyetik alan ölçümleri için kullanılan bobin ve bobini AC sinyal ile besleyen THURLBY THANDAR - TG230 2MHz Sweep/Function Generator cihazı gösterilmiştir.



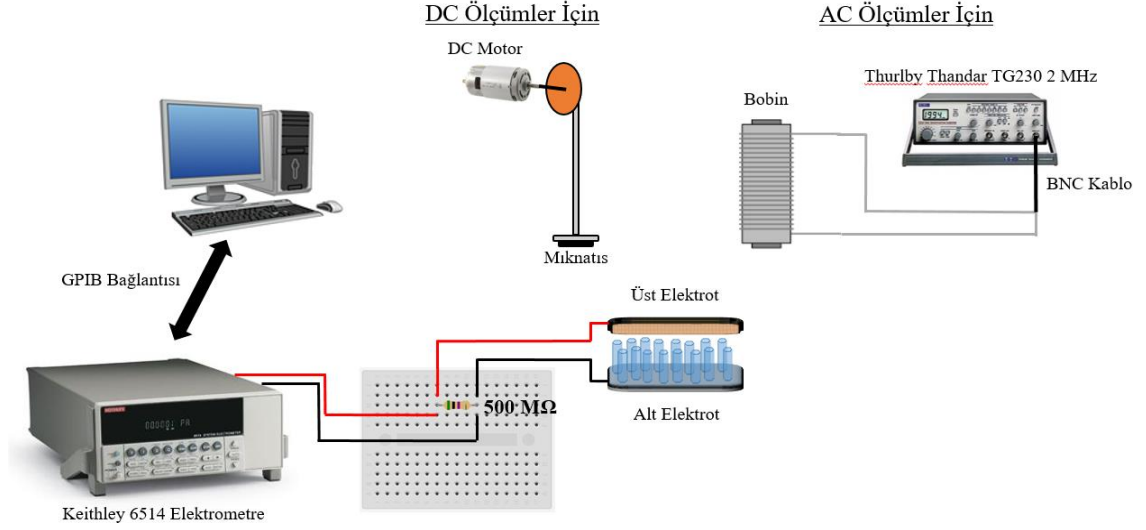
Şekil 28 : AC manyetik alan ile ölçümlerde kullanılan bobin ve sinyal üretici.

Elektriksel ölçümlerden diyot eğrisinin gözlenmesi için alınan akım-gerilim ölçümleri Şekil 29 'da şematik olarak gösterilen sistem kurulmuştur.



Şekil 29 : NJ'ün akım-gerilim davranışının incelenmesi için kurulan sistem.

Elektriksel ölçümlerden NJ'nin AC ve DC manyetik alan altında ürettiği elektriksel potansiyel ölçülürken ise Şekil 30 'daki şematik olarak gösterilen sistem kurulmuştur. Ölçümlerin tamamında R yük direnci olarak 500 M Ω 'luk direnç kullanılmıştır.

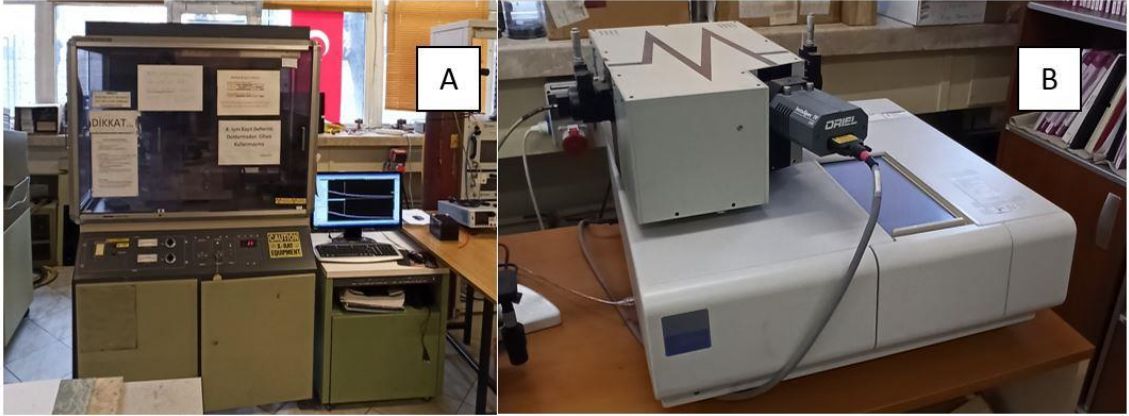


Şekil 30 : Elektriksel potansiyel ölçümleri için kurulan sistemler şematik görünümü.

4. BULGULAR

4.1. Yapısal Analizler

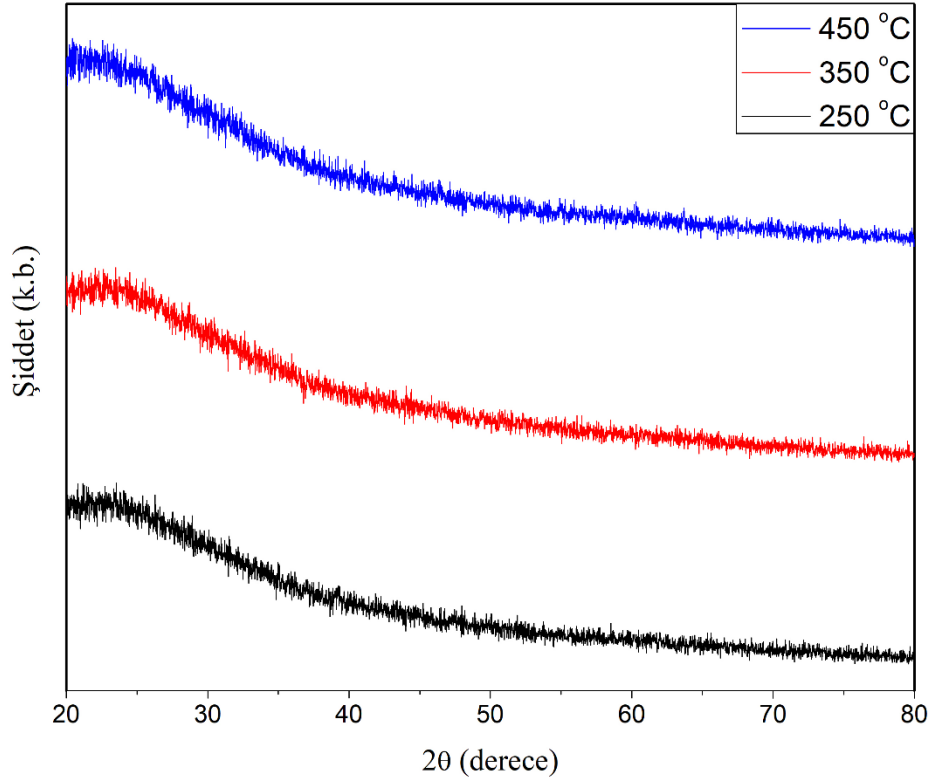
Üretilen alt ve üst elektrotların yapısal karakterizasyonları ayrı ayrı incelenmiştir. Kök katmanın analizinde XRD ve AFM kullanılırken ZnO NT'lerin yapısal analizinde XRD, SEM ve UV-vis ölçümlerinden faydalanıldı. Üst elektrot olarak kullanılan CuO ince filmin analizinde ise XRD ölçümünden faydalanıldı. Bu ölçümlerde kullanılan XRD (Rigaku D/MAX-B) ve UV-vis (Hitachi U-3900) cihazları Hacettepe Üniversitesi Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu (SNTG) Laboratuvarı bünyesinde bulunmakta olup Şekil 31 'de gösterilmiştir. SEM görüntülerinden bir kısmı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi 'nde (UNAM) FEI - Environmental Scanning Electron Microscopy ESEM cihazı ile alınırken bir kısmı ise Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi 'nde (HÜNİTEK) Tescan - GAIA3 cihazı ile alınmıştır.



Şekil 31 : Ölçümlerde kullanılan A)XRD ve B)UV-vis cihazları.

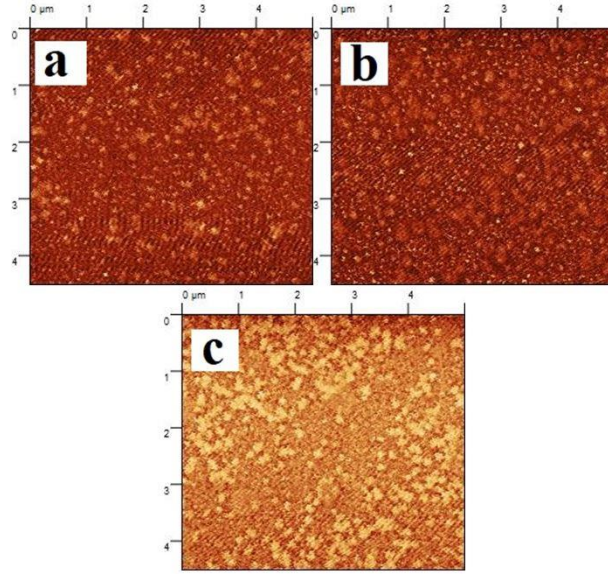
4.1.1. Kök Katman Yapısal Analizi

Farklı sıcaklıklarda (250 °C, 350 °C ve 450 °C) çekirdeklendirme işlemi uygulanan kök katman kaplamaların XRD ölçümleri alınmıştır.



Şekil 32 : Farklı sıcaklıklarda çekirdeklendirme işlemi uygulanan kök katman kaplamaların XRD desenleri.

Şekil 32 'de gösterilen XRD desenlerinden çekirdeklendirme işlemi sonucunda örneklerin hepsinin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Literatürde kök katmanın kristal yapıda olduğu ZnO kök katman XRD ölçümleri mevcuttur [43-46]. Fakat literatürde yapılan bu çalışmalarda hem kristal yapıdaki Si alttaş kullanılması hem de uygulanan çekirdeklendirme sıcaklıklarının yüksek olması ZnO kök katmanının kristallenmesinde önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Literatürde cam alttaş üzerine ZnO kök katman kaplanan çalışmada 350 °C sıcaklıkta çekirdeklendirme işlemi uygulanmasına rağmen XRD sonuçlarından kök katman kaplamalarının amorf olduğu görülmüştür [47]. Ayrıca spin kaplama ile kaplanan ZnO kök katman film kalınlığının, x-ışınlarının giricilik değerinden düşük olması yüzeye gönderilen x-ışınları amorf yapıda olan cam alttaşa ulaşarak alttaştan gelen sinyali gösterebilmektedir [48]. Bu sonuçlar göz önüne alınarak örneklerin çekirdek boyutları ve yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenmesi için AFM ölçümlerine bakılmıştır.



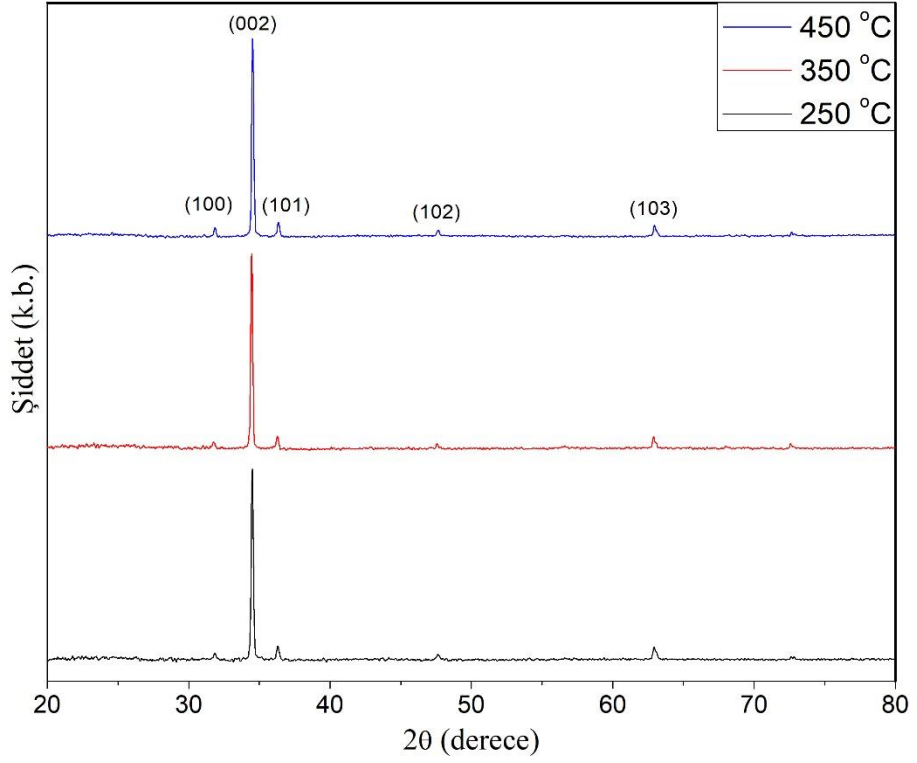
Şekil 33 : Kök katman AFM görüntüleri. a)250 °C, b)350 °C, c)450 °C.

Şekil 33 'te gösterilen AFM görüntülerinden Gwyiddion 2.56 yazılımı kullanılarak elde edilen değerler Tablo 1 'de verilmiştir.

Tablo 1 : AFM görüntülerinden elde edilen değerler.

Çekirdeklendirme Sıcaklığı (°C)	Pürüzlülük (nm)	Ortalama Çekirdek Boyutu (nm)
250	3,8	44,5
350	4,4	30,9
450	6,1	26,4

Tablo 1 'de görüldüğü gibi örneklerin tavlama sıcaklığı arttıkça pürüzlülük değeri yükselirken ortalama çekirdek boyutlarında azalma gözlenmiştir. Pürüzlülük değerinin artması nanotel büyütülürken nanotellerin farklı yönelimlerde de büyümesini sağlayarak düzenli nanotel büyütme engel olmaktadır. Aynı şekilde ortalama çekirdek boyutunun artması da nanotellerin tek yönelimli olmasını engellemektedir. Bunun için optimum boyutlar gereklidir [49]. Optimum boyutların ayarlanması için ise bu örneklerden hidrotermal işlem ile nanotel büyütülmüştür. Bu aşamada sadece kök katmanın çekirdeklendirme sıcaklığının optimize edilmesi amaçlanmış ve uygulanan hidrotermal işlem parametreleri literatürden alınmıştır [50]. Hidrotermal işlem parametrelerinin optimizasyonu bir sonraki aşamada incelenmiştir.



Şekil 34 : Farklı sıcaklıklarda çekirdeklendirme işlemi yapılan kök katmanlardan büyütülen nanotellerin XRD desenleri.

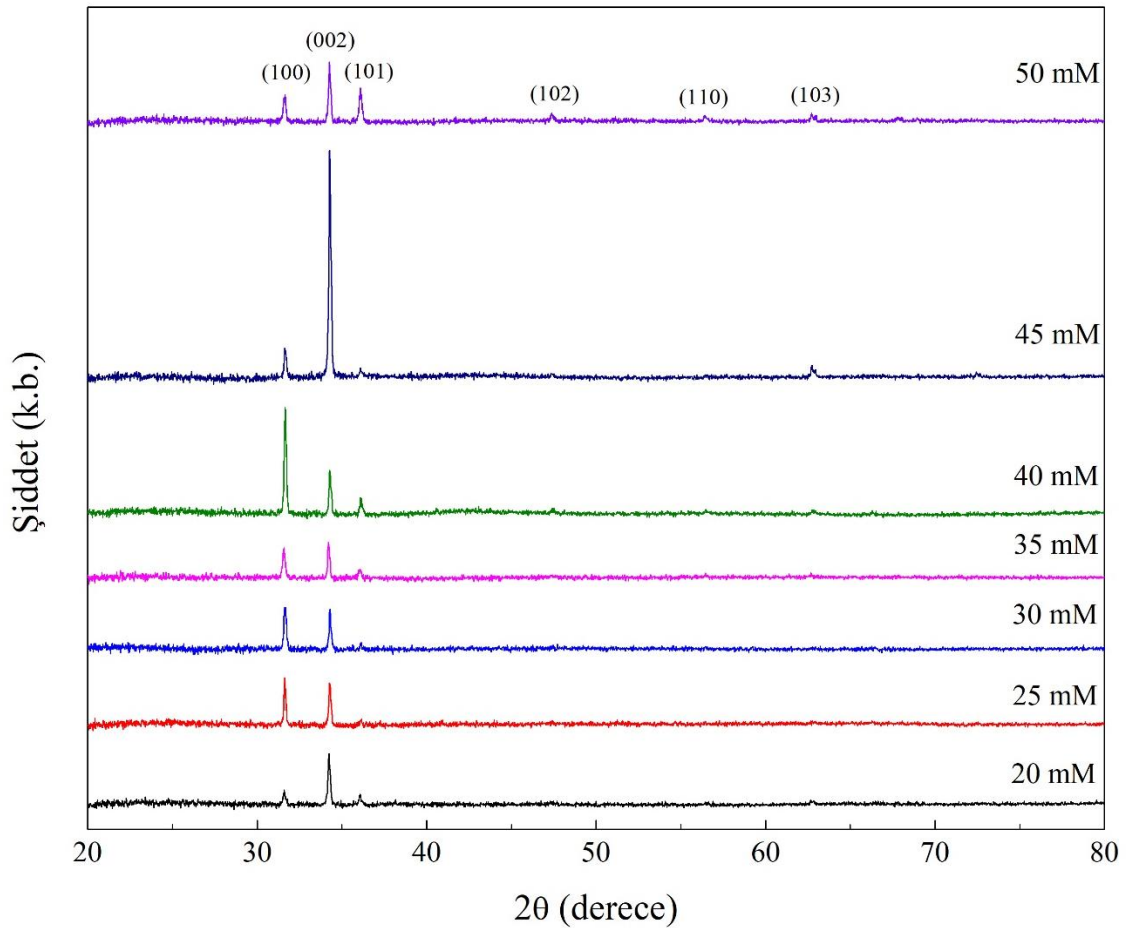
Şekil 34 'te bu örneklerden büyütülen nanotellerin XRD deseni verilmiştir. Üç örnekte de baskın olarak görülen $2\theta \sim 34,5^\circ$ 'deki (002) yönelimine ait pik şiddeti sentezlenen yapının alttaş yüzeyine dik olan c eksenine paralel büyüdüğünü göstermektedir. Bu sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında uyum içindedir [51, 52]. Fakat 350 °C 'de çekirdeklendirme işlemi uygulanan örnekte bu pikin şiddeti (002) yöneliminden sonra en fazla olan (101) pikine oranı en yüksektir. Tablo 2 'de bu üç örnek için (002) ve (101) piklerinin şiddet oranları verilmiştir. Kök katmanın optimum çekirdeklendirme sıcaklığının 350 °C olduğuna bu sonuçlar dikkate alınarak karar verilmiştir.

Tablo 2 : Kök katmanlardan büyütülen nanotellerin XRD desenlerindeki (002)/(101) piklerinin şiddet oranları.

Çekirdekendirme Sıcaklığı (°C)	250	350	450
(002)/(101) Şiddet Oranı	13,8	17,4	14,9

4.1.2. ZnO NT'lerin Yapısal Analizi

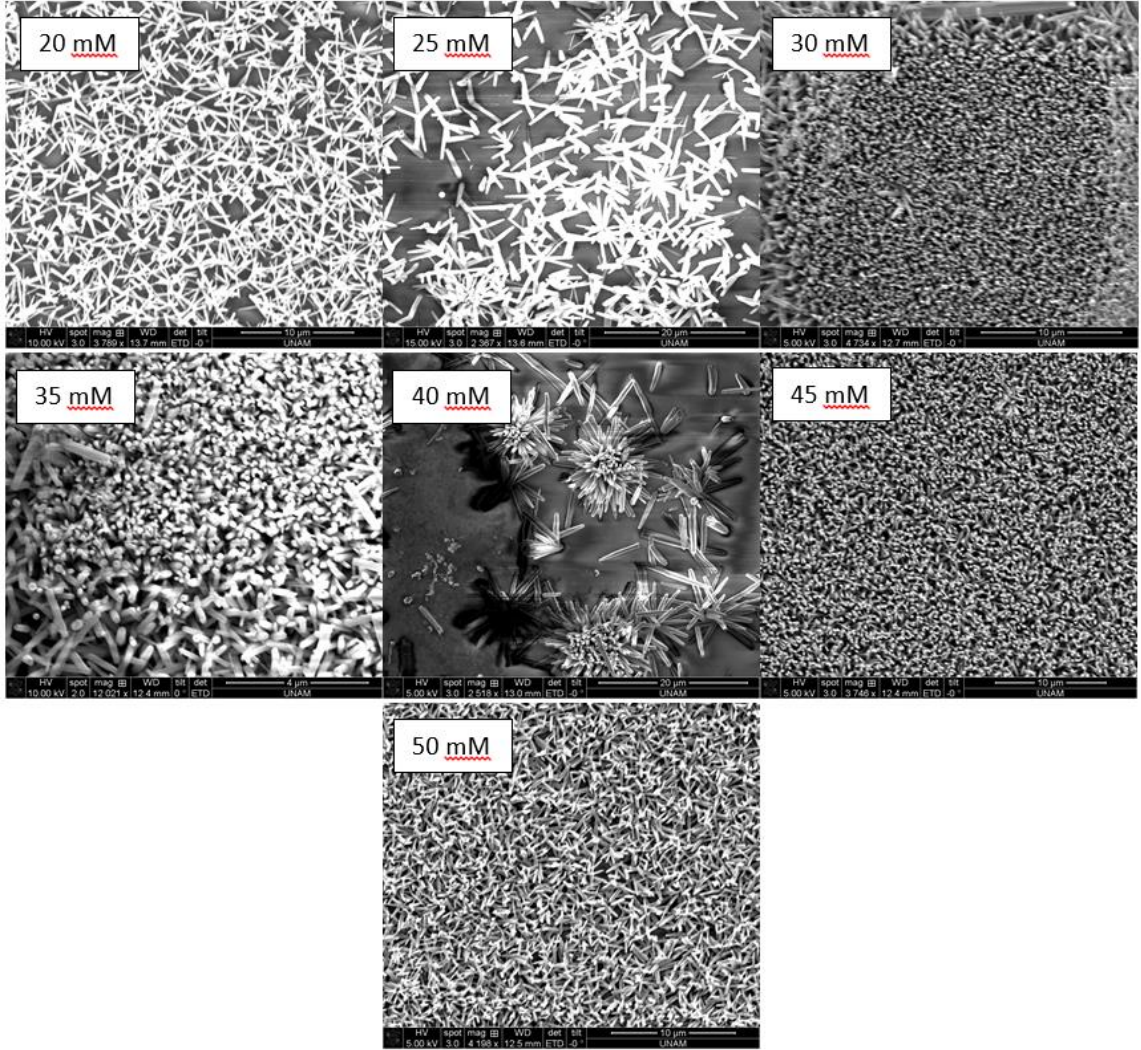
Hidrotermal yöntem ile ZnO NT'lerin büyütülmesinde kullanılan çözelti farklı molaritelerde (25 mM, 30 mM, 35 mM, 40 mM, 45 mM ve 50 mM) hazırlanmıştır. Üretilen bu örneklerden ölçülen XRD desenleri Şekil 34 'te gösterilmiştir.



Şekil 35 : Farklı molaritelerde hazırlanan çözeltiler ile uygulanan hidrotermal işlem sonrasındaki XRD desenleri.

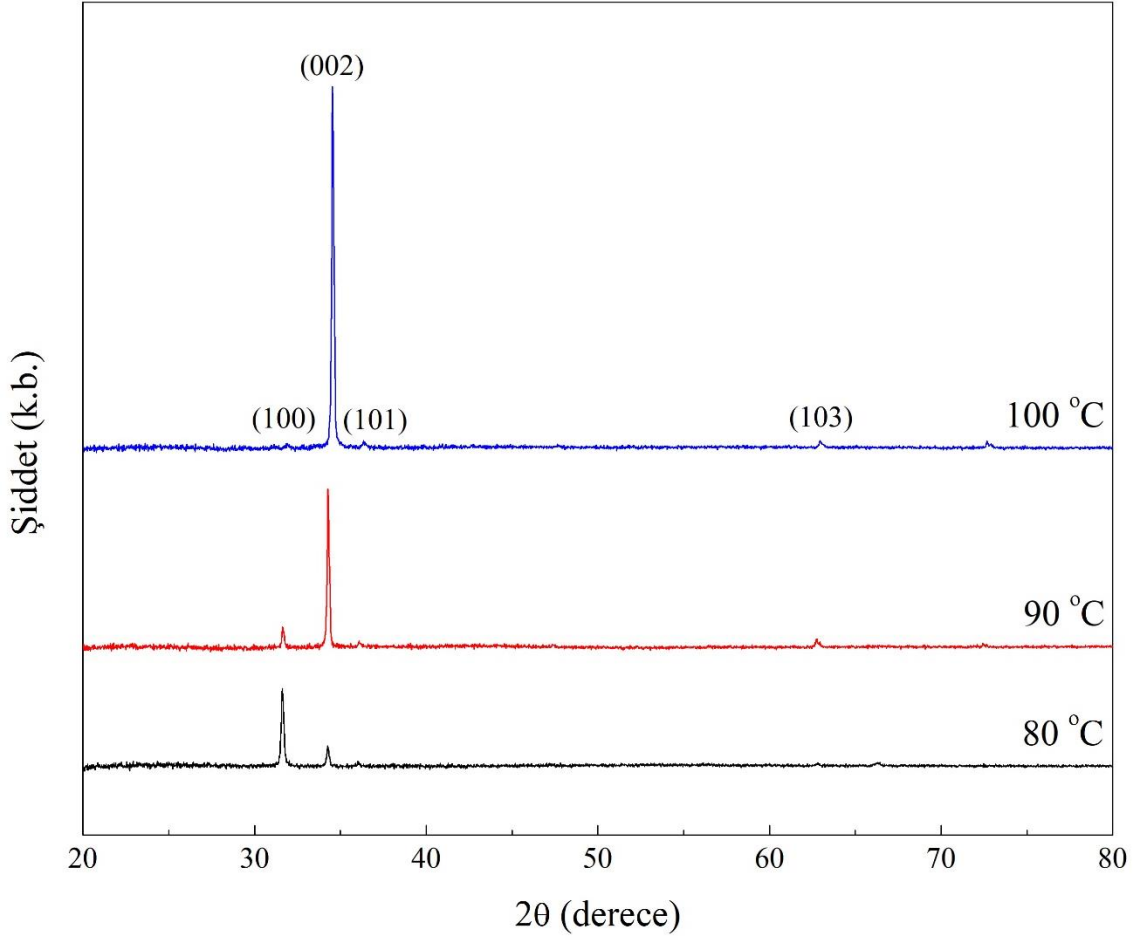
Şekil 35 'teki XRD desenlerinden elde edilmek istenen (002) yönelimine ait pikin en baskın olduğu çözelti molaritesi 45 mM olan çözeltilerdir. Şekil 36 'da bu sonuç SEM

görüntüleriyle de desteklenmektedir. En düzenli NT 'lerin olduğu SEM görüntüsü 45 mM derişimli çözeltinin uygulandığı örnektir.



Şekil 36 : Farklı molaritelerde hazırlanan çözeltiler ile uygulanan hidrotermal işlem sonrasındaki SEM görüntüleri.

Optimum çözelti molaritesini ayarlamak için yapılan hidrotermal işlemler 90 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. Sıcaklık optimizasyonu için ise 45 mM çözelti hazırlanarak 80 °C ve 100 °C 'de hidrotermal işleme yapılmıştır. Şekil 36 'da bu üç sıcaklıkta sentezlenen örneklerin XRD desenleri gösterilmiştir.



Şekil 37 : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO NT'lerin XRD desenleri.

Şekil 37 'deki XRD desenlerinden 100 °C sıcaklıkta hidrotermal işlem ile sentezlenen örnekte (002) piki diğer piklere göre oldukça baskındır. 100 °C 'de sentezlenen örneğin XRD deseninden (002) piki kullanılarak Bragg yasası ile örgü parametreleri hesaplanmıştır. Scherrer formülü ile kristal boyutu hesaplanmıştır. (3) numaralı denklem ile kusur yoğunluğu hesaplanırken (4) numaralı denklem ile gerilme hesabı yapılmıştır[20].

$$\delta = 1/D^2 \quad (3)$$

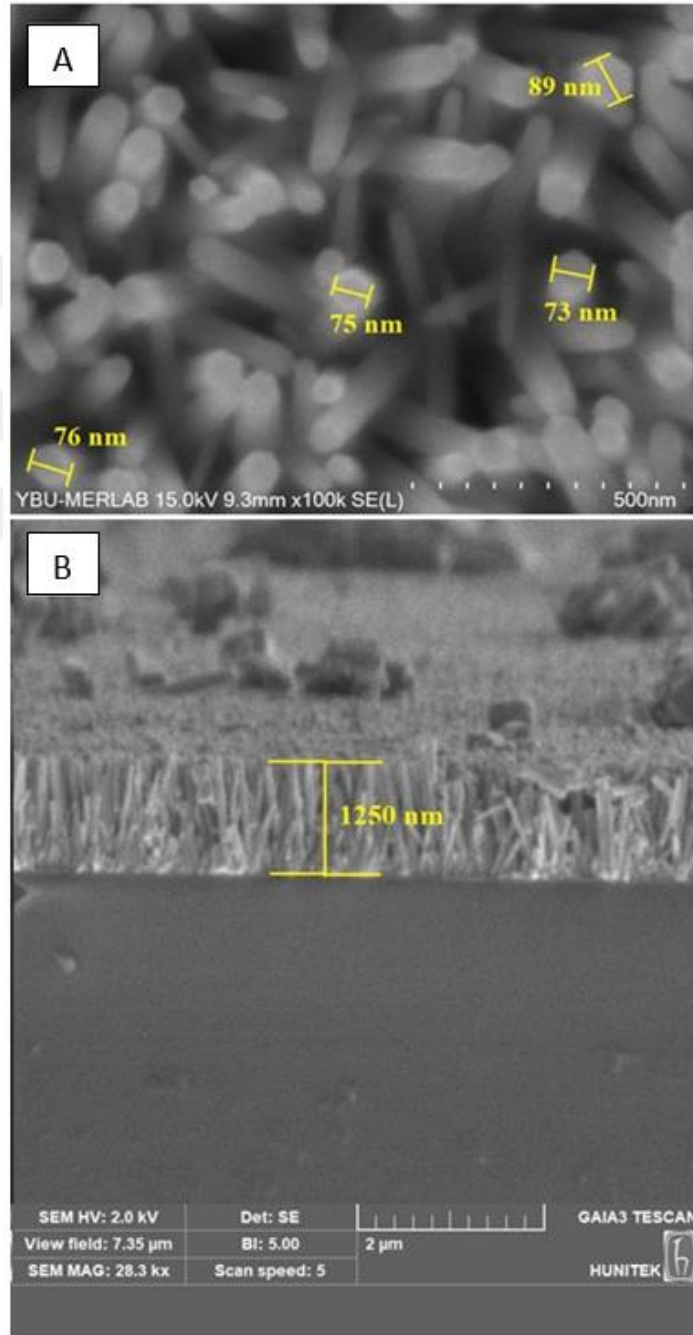
$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (4)$$

Hesaplanan değerler Tablo 3 'te gösterilmiştir. Örgü parametrelerinin literatür değerleri ($a=3,253 \text{ \AA}$, $c=5,215 \text{ \AA}$) JCPDS no. 80 - 0074 numaralı karttan alınmıştır [50].

Tablo 3 : Sentezlenen ZnO NT'lerin yapısal özellikleri.

Yönelim	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	FWHM (β) $^\circ$	D(nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm) $^{-2}$	$\epsilon \times 10^{-3}$	a (Å)	c (Å)
(002)	34,56	2,592	0,15245	54,57	3,36	2,63	3,237	5,186

ZnO NT'lerin boy-en oranı hesaplanmasında SEM ölçümlerinden faydalanılmıştır. Şekil 38 'de bu SEM ölçümleri gösterilmiştir.



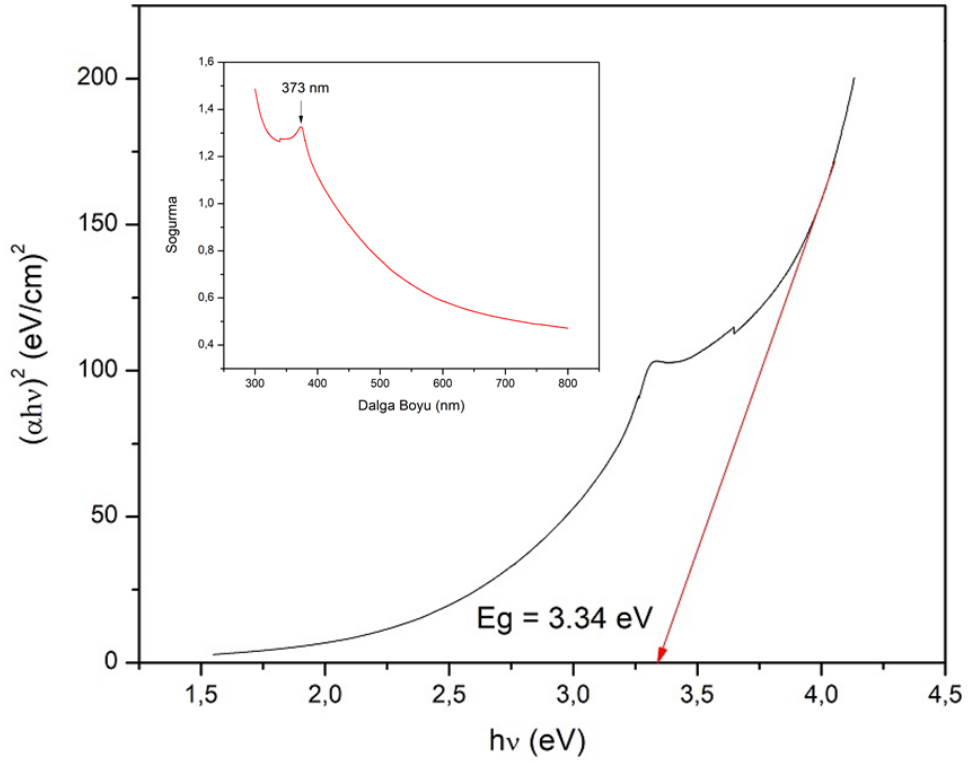
Şekil 38 : Sentezlenen ZnO NT'lerin SEM görüntüleri. A)Üssten görünüm, B)Kesit görüntüsü.

ZnO NT'lerin en boy oranı üretilen piezoelektrik potansiyel ile doğrudan bağlantılıdır. Fakat nanotellerin kalın çaplı ve kısa olması bükülmelerini zorlaştırırken ince çaplı ve uzun olması da düşük kuvvetler ile kırılmasına neden olmaktadır. Bunun için optimum boy-en oranı elde edilmelidir [53]. Şekil 38 'deki SEM görüntülerinden ZnO NT'lerin ortalama çap değeri 78 nm olarak hesaplanırken uzunluklarının yaklaşık 1250 nm olduğu görülmüştür. Bu değerler ile ZnO NT'lerin boy-en oranı 16 olarak hesaplanmıştır.

ZnO NT'lerin bant aralığının bulunmasında UV-vis Spektrofotometresi ile ölçülen soğurma spektrumu kullanıldı. Bunun için Denklem 5 'te verilen Tauc Eşitliği kullanıldı.

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

Yukarıdaki eşitlikte A sabit, α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g bant aralığıdır. Eğer $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine $h\nu$ grafiği çizilirse bu grafiğin teğetinin x-eksenini kestiği yer bant aralığını verir. Şekil 39 'da bu grafik gösterilmiştir.

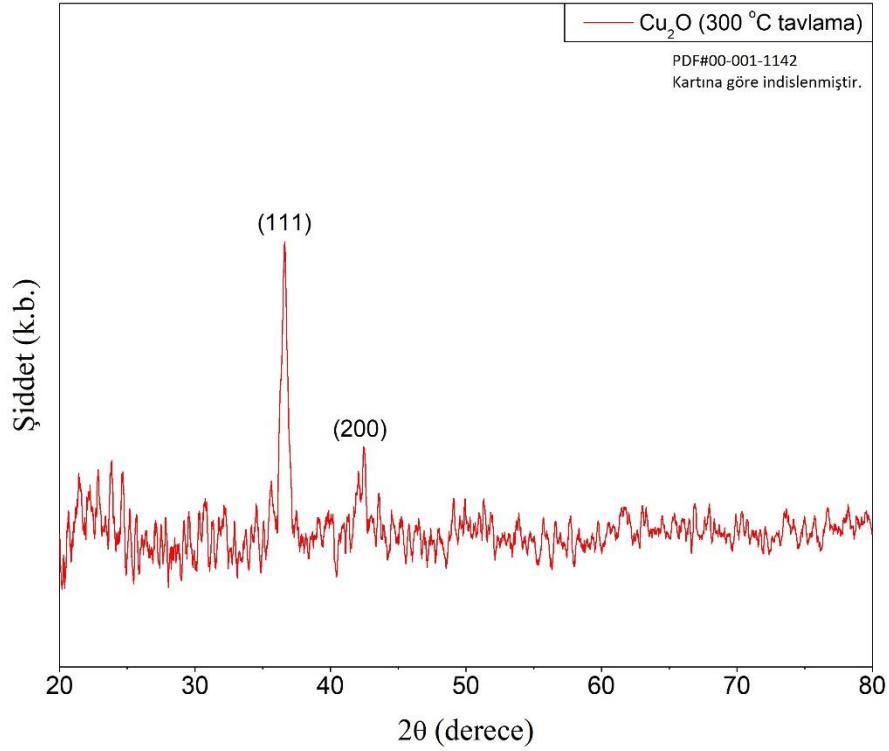


Şekil 39 : Sentezlenen ZnO NT'lerin soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi.

ZnO 'in bant aralığı literatürde 3,37 eV olarak bilinmektedir [54]. Sentezlenen örnekte bant aralığı değeri 3,34 eV olarak bulunmuştur. Bu fark örneğin bant aralığı değerlerinin bir çok faktöre bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Filmlerin tanecikli yapısı, yapısal kusurları ve kristal yapısı gibi özellikleri bu farkı ortaya çıkarabilir [50].

4.1.3. CuO İnce Film Yapısal Analizi

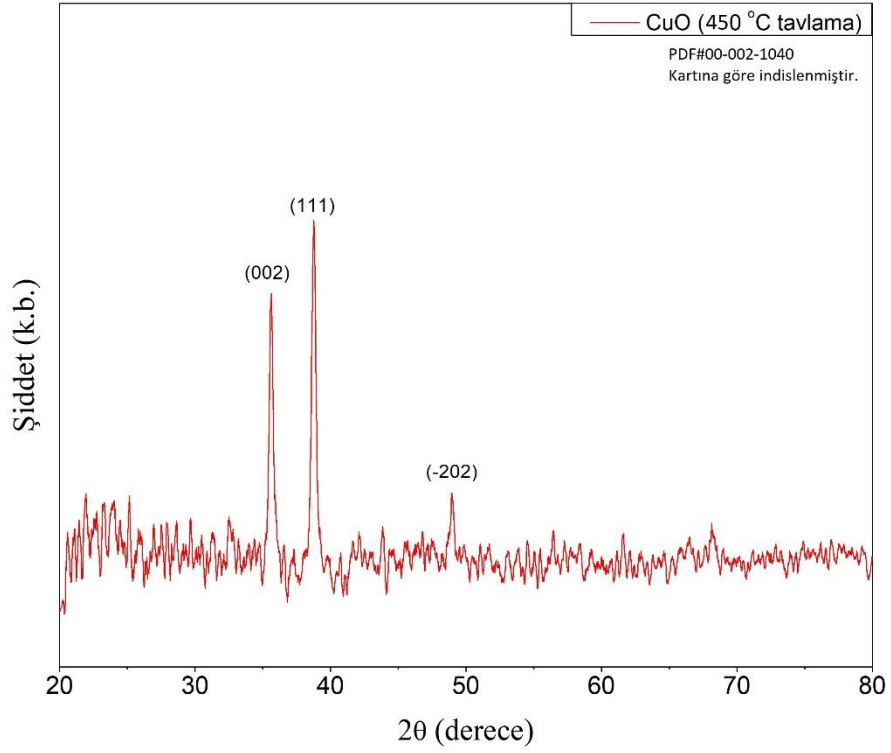
Sıçratma işlemi ile kaplanan Cu ince filmlerin kuru hava akışı altında tüp fırında oksitlendirilmesinde öncelikle 300 °C 'de 30 dk tutulmuştur. Bu işlemden sonra ölçülen XRD deseni Şekil 39 'da gösterilmiştir.



Şekil 40 : 300 °C sıcaklıkta oksitlendirilen Cu ince film örneğin XRD deseni.

PDF#00-001-1142 numaralı PDF kartına göre Şekil 40 'ta gösterilen XRD desenindeki 2 karakteristik pik ($2\theta = 36,62^\circ$ ve $42,44^\circ$) Cu₂O yapısına ait piklerdir.

Uygulanan sıcaklığın (300 °C) yapıyı yeterince oksitlendiremediği düşünülerek aynı deney 450 °C sıcaklıkta tekrarlanmıştır. Bu yapının XRD deseni ise Şekil 41 'de verilmiştir. PDF#00-002-1040 numaralı PDF kartına göre bu desende görülen üç karakteristik pik ($2\theta = 35,62^\circ$, $38,78^\circ$ ve $48,98^\circ$) CuO yapısını göstermektedir.



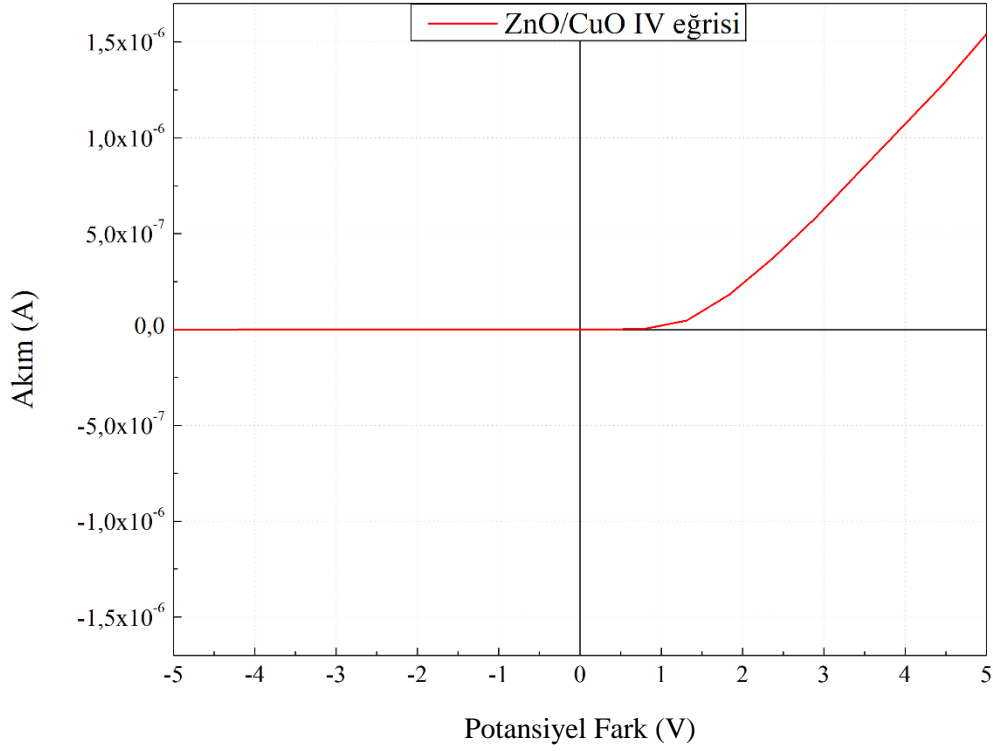
Şekil 41 : 450 °C sıcaklıkta oksitlendirilen Cu ince film örneğinin XRD deseni.

4.2. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

Elektriksel ölçümler ilk olarak alt ve üst elektrotun diyot davranışı incelenmiştir. Sonrasında ise NJ haline getirilen alt ve üst elektrotun manyetik alan ile sürüldüğünde ürettiği potansiyel incelenmiştir.

4.2.1. Nanojeneratör Sisteminin Diyot Davranışı

ZnO NT'ler ile CuO ince film elektrotların birbirlerine temas ettikleri anda akım-gerilim ölçümleri alınmış ve diyot davranışı incelenmiştir. Bunun için Keithley 2400 Kaynak Ölçer cihazı ile elektrotlara -5 V 'dan +5 V değerine potansiyel fark uygulanmış ve bu aralıktaki akım değişimine bakılmıştır. Şekil 42 'de ZnO NT'ler/CuO ince film NJ yapısının akım-gerilim grafiği gösterilmiştir.

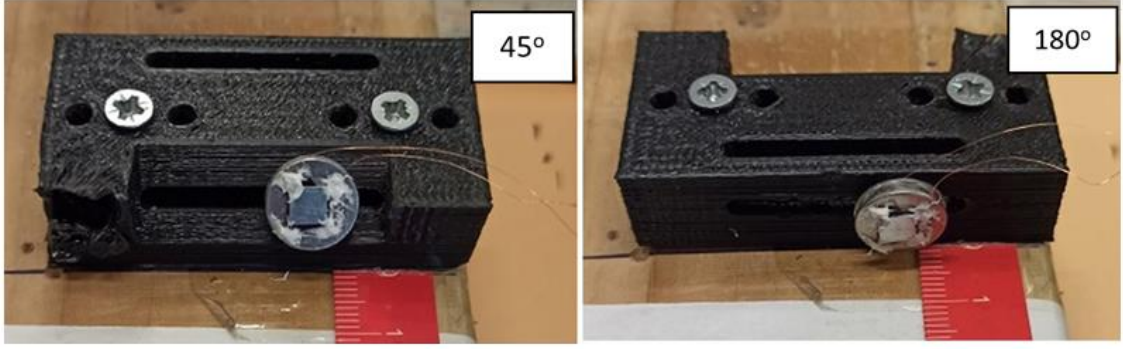


Şekil 42 : ZnO NT'ler/CuO ince film NJ'ünün akım-gerilim grafiği.

Şekil 42 'deki ölçümde -5 V gerilimde sistemde oluşan akım $4,9 \times 10^{-10}$ A iken +5 V gerilimde bu değer $1,53 \times 10^{-6}$ A 'e yükselmiştir. Bu ölçüm sonucunda ZnO/CuO kontağının diyot davranışı gösterdiği belirlenmiştir.

4.2.2. Nanojeneratörden Elde Edilen Güç

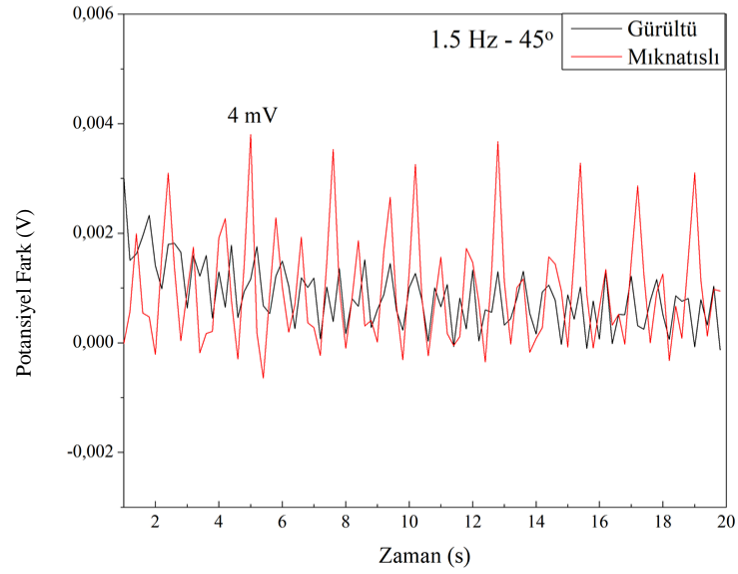
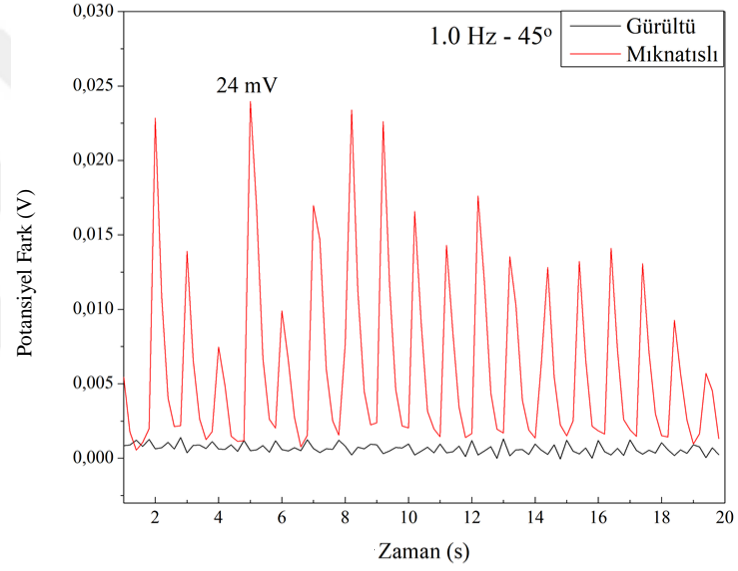
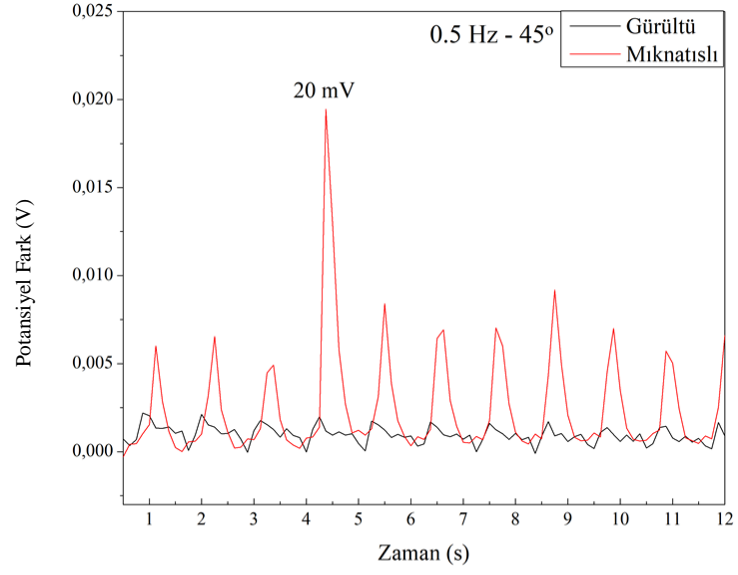
Üretilen NJ'ün farklı frekanslarda DC ve AC manyetik alan ile sürülürken gerilim ölçümleri Keithley 6514 Elektrometre cihazı ile alınmıştır. Gerilim ölçümleri dışarıdan uygulanan manyetik alanın yönü ile NJ arasında kalan açı değerleri 45° ve 180° olmak üzere iki konumda alınmıştır. Ölçüm konumları Şekil 43 'de gösterilmiştir.



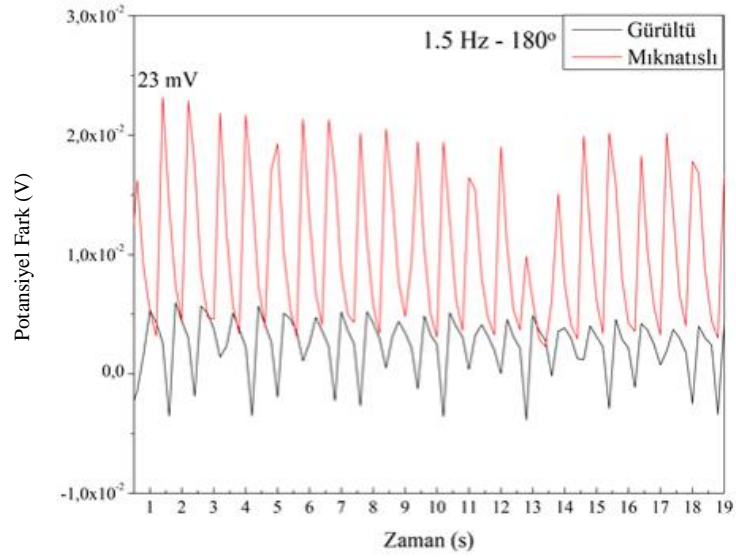
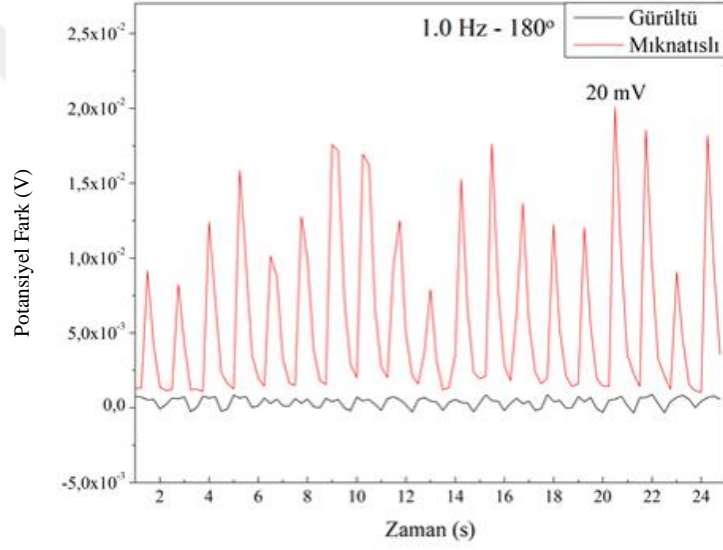
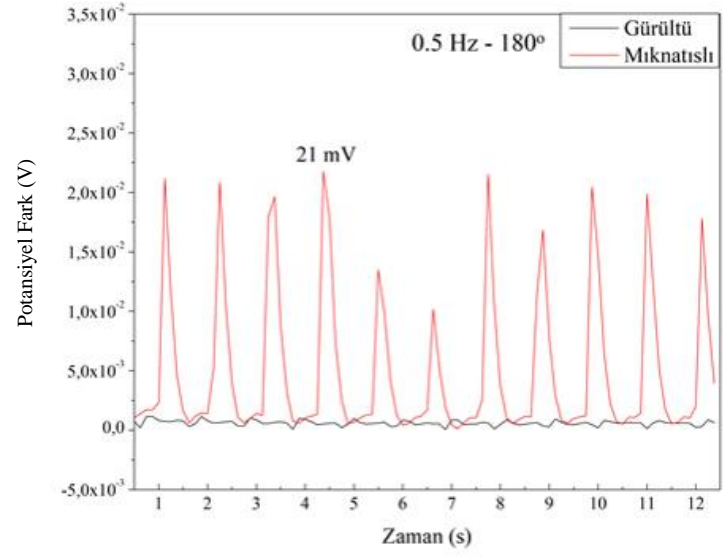
Şekil 43 : Gerilim ölçümleri alınırken NJ sisteminin konumları.

NJ Şekil 43 'deki gibi iki farklı konumdayken 0,5 Hz, 1,0 Hz ve 1,5 Hz frekanslarda gerilim ölçümleri alınmıştır.

DC manyetik alan uygulanarak 45° konumundan alınan ölçüm sonuçları Şekil 44 'te gösterilirken 180° konumundan alınan ölçüm sonuçları Şekil 45 'te gösterilmiştir.



Şekil 44 : Farklı frekanslarda DC manyetik alan uygulanarak 45° konumundan alınan gerilim grafikleri.

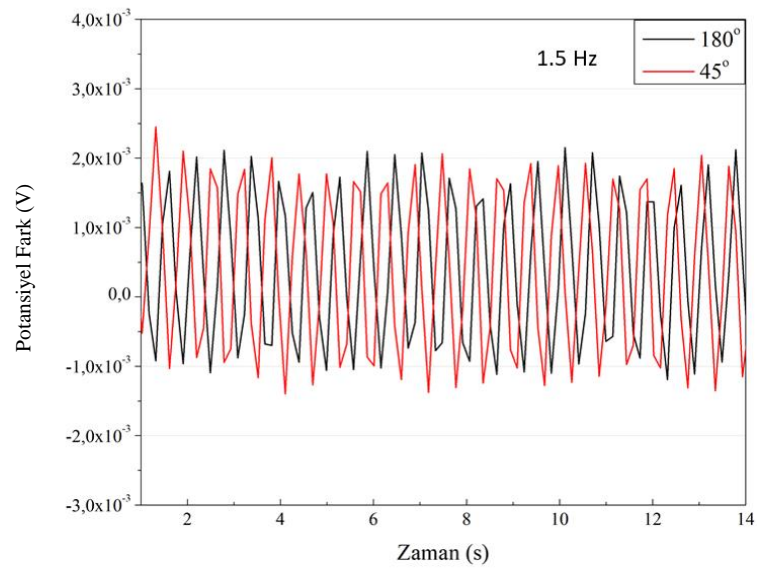
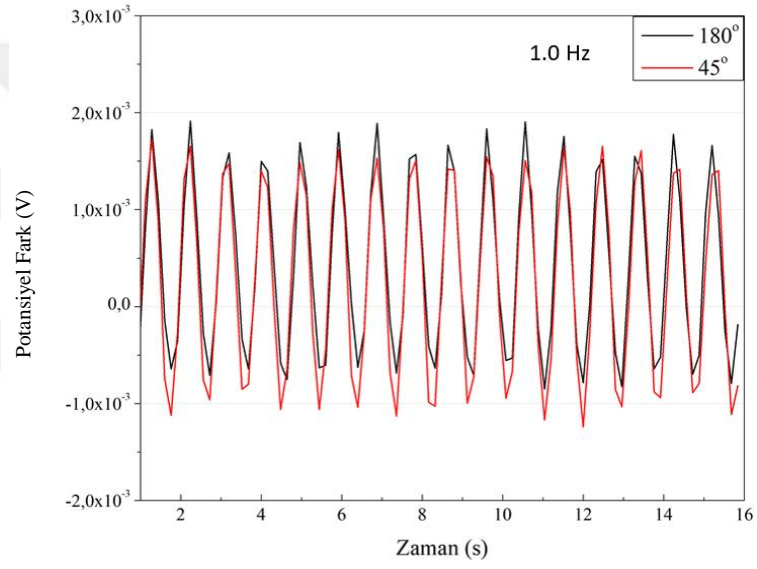
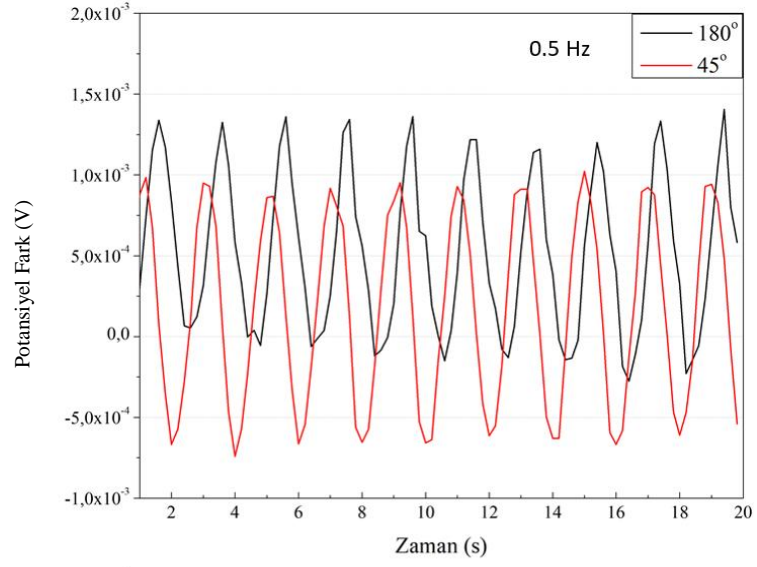


Şekil 45 : Farklı frekanslarda DC manyetik alan uygulanarak 180° konumundan alınan gerilim grafikleri.

Şekil 44 ve 45 'te elde edilen sonuçlardan NJ'ün 45° 'deyken 1,0 Hz 'in üzerindeki frekansta gürültüye göre gerilim artışı gözlene de daha düşük frekanslara göre veriminin oldukça düşük olduğu görülmektedir. NJ 180° konumundayken ise DC manyetik alan uygulanan üç farklı frekansta da yakın değerlerde gerilim üretebildiği görülmüştür.

AC manyetik alan uygulanarak alınan ölçüm sonuçları Şekil 46 'da gösterilmiştir. Her frekansta iki ayrı konum sonuçları birlikte verilmiştir.





Şekil 46 : Farklı frekanslarda AC manyetik alan uygulanarak iki ayrı konuma göre alınan gerilim grafikleri.

Şekil 46 ‘daki sonuçlara bakıldığında AC manyetik alan altında ölçülen gerilim değerleri DC manyetik alan uygulanarak alınan sonuçlara göre oldukça düşüktür. Gerilim değerlerinin negatif bölgede de görülmesi etraftan gelen gürültü etkisinden kaynaklanmaktadır. Gerilim pik değerlerinin negatife göre pozitifte az da olsa daha fazla olması NJ’ün gürültünün üstünde görülen potansiyel üretimini göstermektedir.

DC ve AC manyetik alan uygulanarak alınan gerilim sonuçları karşılaştırıldıklarında AC ölçümlerdeki gerilim değerlerinin düşük olmasının sebebi manyetik alan uygulanırken DC ‘de üst elektrotu alt elektrotu doğru sadece itip sonrasında itme kuvvetini ortadan kaldırırken AC ‘de yine aynı şekilde ittikten sonra üst elektrotun geri çekilmesidir. DC ölçümlerde kullanılan mıknatısın NJ üzerindeki manyetik alanı 55 Oe iken AC ölçümlerde bobinin NJ üzerinde oluşturduğu manyetik alan 6 Oe ‘tir. Gerilim farkının nedenlerinden biri de manyetik alanlar arasındaki yaklaşık 10 katlık farktır. Ayrıca elektrotların birleştirilmesinde kullanılan silikonun her itip-çekme sonrasında elastikiyetinin değişmesi de bir diğer etkidir.

DC manyetik alan uygulanarak ölçülen gerilim değerlerinin ortalamaları alınarak $P = V^2/R$ denkleminde ortalama güç yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4 ‘te gösterilmiştir.

Tablo 4 : DC manyetik alan uygulanarak ölçülen gerilim değerlerinden hesaplanan güç yoğunlukları.

NJ Konumları	Güç Yoğunlukları (pW/cm ²)		
	0,5 Hz	1,0 Hz	1,5 Hz
180°	0,225 ± 0,002	0,251 ± 0,002	0,816 ± 0,002
45°	0,042 ± 0,002	0,278 ± 0,002	0,010 ± 0,002

Literatürde ZnO tabanlı NJ sisteminden güç yoğunluğu yapılmış çalışma sayısı az olmasına rağmen Aminullah vd. ’nin 2020 yılında yaptığı çalışmada 2MΩ ‘luk yük ve akım yükselteci kullanarak NJ sisteminden güç yoğunluğunu maksimum 50 nW/cm² bulmuştur [55]. Bu çalışmada herhangi bir yükselteç kullanmadan 500 MΩ direnç kullanarak pW mertebelerinde güç yoğunluğu çıkması literatür ile çalışmanın uyumlu olduğunu göstermektedir.

5. YORUM

Bu çalışma kapsamında, ZnO NT'lerin piezoelektrik özelliğinden yararlanarak NJ üretimi ve elektriksel karakterizasyonu amaçlanmıştır. NJ'deki üst elektrot olarak kullanılan CuO ince film ile ZnO NT'ler arasındaki kontakın Schottky bariyer özelliği göstermesinden faydalanılarak üretilen NJ'ün literatürde örneği olmayan şekilde manyetik alan ile temassız bir şekilde sürülmesi sağlanmıştır.

ZnO kök katmanının literatürde genellikle sıçratma yöntemi kullanılarak kaplanması maliyeti artırırken bu çalışmada spin kaplama yöntemi ile kaplanması maliyeti oldukça düşürmektedir. Fakat bu yöntemde film kalınlığı kontrol edilememesi, seri üretimde filmlerin homojenliğinin standart olamaması gibi dezavantajlar da bulunmaktadır. ZnO NT'lerin büyütülmesinde ise kullanılan hidrotermal yöntem yine maliyeti düşürmesine rağmen nanotellerin her sentezde standart bir dizilim göstermemesi bu yöntemin dezavantajıdır. ZnO NT'lerin boy-en oranı piezoelektrik potansiyel üretiminde oldukça önemli bir parametredir. Hidrotermal yöntemde çözelti derişimi ZnO NT'lerin çap kontrolünü sağladığı gibi sentez süresi de nanotellerin boylarını kontrol etmektedir. ZnO NT'lerin büyük çaplı ve kısa boylu olması bükülmesini zorlaştırırken çaplarının küçük olup boylarının uzun olması ise düşük kuvvetler ile kolayca kırılmasına yol açmaktadır [53]. Bu çalışmada ZnO NT'lerin boy-en oranı 16 olarak hesaplanmıştır ve bu değerin elektriksel sonuçlardan da görüldüğü üzere optimum boy-en oranı aralığında bir değer olduğu anlaşılmıştır.

Üst elektrot olarak kullanılan CuO ince filmin üretiminde sıçratma yöntemi kullanılmıştır ve bu yöntem ile kaplanan filmlerde kalınlık homojenitesi yüksek olmaktadır. İnce filmin düz bir yapıda olması ZnO NT'lerin bükülmesini zorlaştırabilmektedir. Üst elektrot olarak kullanılan CuO ince film yapısına farklı aşındırma teknikleri ile geometrik şekiller verilirse nanotellerin bükülmesi daha kolay olabilecektir. Bu çalışmadaki geliştirilebilir yanlardan biri budur.

Alt ve üst elektrotun birleştirilmesinde literatürde bir polimerle NJ'ün tamamen kaplanması gibi farklı yöntemler kullanılırken bu çalışmada silikon ile köşelerden birleştirilmesi üretim maliyetini düşürmektedir. Fakat silikonun her örnekte aynı miktarda sürülememesi, NJ sürüldükçe elastikiyetinin değişmesi gibi dezavantajları olmuştur.

ZnO NT'ler ile CuO ince film kontağının elektriksel ölçümlerde incelenen akım-gerilim davranışıyla diyot özelliği gösterdiği görülmüştür. Bu diyot özelliğinden faydalanarak NJ'de tek yönlü akım elde edilmiştir. NJ'ün AC manyetik alan altındaki ürettiği gerilimin DC 'ye göre daha düşük olması bobinin ürettiği manyetik alanın mıknatısa göre düşük kalmasından kaynaklanmaktadır. Güç yoğunluklarının literatüre göre düşük çıkması ise kullanılan yük direncinin yüksek olması ve ölçümler sırasında herhangi bir akım yükselteci kullanılmamasından kaynaklanmaktadır. Farklı yük dirençleri üzerinden akım yükselteci kullanılarak ölçüm yapılırsa NJ'de üretilen güç yoğunluğu literatür değerleri ile aynı mertebelerde olacaktır.

Sonuç olarak ZnO NT'ler/CuO ince film piezoelektrik NJ'ünün DC ve AC manyetik alan altında temassız sürülmesi sağlanmış gerilim ürettiği görülmüştür. Çalışmanın elektrotların sentez ve birleştirilme aşamasında, elektriksel ölçümler sırasında geliştirilebilir bir çok yönü vardır. Bu geliştirmeler ile piezoelektrik NJ'lerin gelecekte temassız şarj imkanı sağlayarak medikal uygulamalarda cerrahi işlemlere gerek kalmadan vücuda implante edilmiş bataryaların şarj edilme süreçlerini oldukça kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Ayrıca biyo-uyumlu NJ'lerin kendi gücünü üreten sistemlerde kullanılması ile toksik kimyasallar barındıran, bakım ve yenileme maliyetleri yüksek bataryaların yerini alabileceği de gelecekteki kullanım alanlarına örnek olarak gösterilebilir.

6.KAYNAKLAR

- [1] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang, S.X. Mao, Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope, *Nano Letters*, 4 (2004) 587-590.
- [2] Z. Zhang, W. Sun, S. Hamreh, A density functional theory study on the formaldehyde detection mechanism by Pd-decorated ZnO nanotube, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 144 (2020) 109511.
- [3] Z.L. Wang, J. Song, Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, *Science*, 312 (2006) 242-246.
- [4] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves, *Science*, 316 (2007) 102-105.
- [5] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, Z.L. Wang, Self-powered nanowire devices, *Nature nanotechnology*, 5 (2010) 366-373.
- [6] Y. Gao, Z.L. Wang, Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. The fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics, *Nano letters*, 7 (2007) 2499-2505.
- [7] Q. Wang, Y. Qiu, D. Yang, B. Li, X. Zhang, Y. Tang, L. Hu, Improvement in piezoelectric performance of a ZnO nanogenerator by modulating interface engineering of CuO-ZnO heterojunction, *Applied Physics Letters*, 113 (2018) 053901.
- [8] S.-H. Shin, M.H. Lee, J.-Y. Jung, J.H. Seol, J. Nah, Piezoelectric performance enhancement of ZnO flexible nanogenerator by a CuO-ZnO p-n junction formation, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 8103-8107.
- [9] B. Hussain, A. Aslam, T.M. Khan, M. Creighton, B. Zohuri, Electron affinity and bandgap optimization of zinc oxide for improved performance of ZnO/Si heterojunction solar cell using PC1D simulations, *Electronics*, 8 (2019) 238.
- [10] L. Sementa, G. Barcaro, F.R. Negreiros, I.O. Thomas, F.P. Netzer, A.M. Ferrari, A. Fortunelli, Work function of oxide ultrathin films on the Ag (100) surface, *Journal of chemical theory and computation*, 8 (2012) 629-638.
- [11] J. Deuermeier, H. Liu, L. Rapenne, T. Calmeiro, G. Renou, R. Martins, D. Munoz-Rojas, E. Fortunato, Visualization of nanocrystalline CuO in the grain boundaries of Cu₂O thin films and effect on band bending and film resistivity, *APL Materials*, 6 (2018) 096103.
- [12] M.I. Ahamed, R. Boddula, T. Altalhi, *Nanogenerators: Basic Concepts, Design Strategies, and Applications*, CRC Press 2022.
- [13] S. Sripadmanabhan Indira, C. Aravind Vaithilingam, K.S.P. Oruganti, F. Mohd, S. Rahman, Nanogenerators as a sustainable power source: state of art, applications, and challenges, *Nanomaterials*, 9 (2019) 773.
- [14] S. Wang, L. Lin, Y. Xie, Q. Jing, S. Niu, Z.L. Wang, Sliding-triboelectric nanogenerators based on in-plane charge-separation mechanism, *Nano letters*, 13 (2013) 2226-2233.
- [15] H. Chen, Y. Song, H. Guo, L. Miao, X. Chen, Z. Su, H. Zhang, Hybrid porous micro structured finger skin inspired self-powered electronic skin system for pressure sensing and sliding detection, *Nano Energy*, 51 (2018) 496-503.

- [16] Y. Yang, H. Zhang, J. Chen, Q. Jing, Y.S. Zhou, X. Wen, Z.L. Wang, Single-electrode-based sliding triboelectric nanogenerator for self-powered displacement vector sensor system, *Acs Nano*, 7 (2013) 7342-7351.
- [17] Y. Yang, Y.S. Zhou, H. Zhang, Y. Liu, S. Lee, Z.L. Wang, A single-electrode based triboelectric nanogenerator as self-powered tracking system, *Advanced Materials*, 25 (2013) 6594-6601.
- [18] X. Wang, J. Liang, Y. Xiao, Y. Wu, Y. Deng, X. Wang, M. Zhang, A flexible slip sensor using triboelectric nanogenerator approach, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2018, pp. 012009.
- [19] S. Wang, S. Niu, J. Yang, L. Lin, Z.L. Wang, Quantitative measurements of vibration amplitude using a contact-mode freestanding triboelectric nanogenerator, *ACS nano*, 8 (2014) 12004-12013.
- [20] W. Thomson, II. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 5 (1878) 4-27.
- [21] Q. Leng, L. Chen, H. Guo, J. Liu, G. Liu, C. Hu, Y. Xi, Harvesting heat energy from hot/cold water with a pyroelectric generator, *Journal of materials chemistry A*, 2 (2014) 11940-11947.
- [22] Y. Yang, J.H. Jung, B.K. Yun, F. Zhang, K.C. Pradel, W. Guo, Z.L. Wang, Flexible pyroelectric nanogenerators using a composite structure of lead-free KNbO₃ nanowires, *Advanced Materials*, 24 (2012) 5357-5362.
- [23] H. Askari, A. Khajepour, M.B. Khamesee, Z. Saadatnia, Z.L. Wang, Piezoelectric and triboelectric nanogenerators: Trends and impacts, *Nano Today*, 22 (2018) 10-13.
- [24] Y. Zi, Z.L. Wang, Nanogenerators: An emerging technology towards nanoenergy, *Apl Materials*, 5 (2017) 074103.
- [25] G. Jiji, A retrospect on the role of piezoelectric nanogenerators in the development of the green world, *RSC advances*, 7 (2017) 33642-33670.
- [26] A. Nechibvute, A. Chawanda, P. Luhanga, Piezoelectric energy harvesting devices: an alternative energy source for wireless sensors, *Smart Materials Research*, 2012 (2012).
- [27] X. Wang, Piezoelectric nanogenerators—Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale, *Nano Energy*, 1 (2012) 13-24.
- [28] G. Zhu, A.C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Z.L. Wang, Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 V output voltage, *Nano letters*, 12 (2012) 3086-3090.
- [29] Z.L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang, C. Pan, Progress in nanogenerators for portable electronics, *Materials today*, 15 (2012) 532-543.
- [30] X. Niu, W. Jia, S. Qian, J. Zhu, J. Zhang, X. Hou, J. Mu, W. Geng, J. Cho, J. He, High-performance PZT-based stretchable piezoelectric nanogenerator, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2018) 979-985.
- [31] K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G.-T. Hwang, S.-J.L. Kang, Z.L. Wang, K.J. Lee, Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates, *Nano letters*, 10 (2010) 4939-4943.

- [32] F. Guido, A. Quattieri, L. Algieri, E.D. Lemma, M. De Vittorio, M.T. Todaro, AlN-based flexible piezoelectric skin for energy harvesting from human motion, *Microelectronic Engineering*, 159 (2016) 174-178.
- [33] K. Kapat, Q.T. Shubhra, M. Zhou, S. Leeuwenburgh, Piezoelectric nanobiomaterials for biomedicine and tissue regeneration, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1909045.
- [34] Z. Guo, D. Zhao, Y. Liu, D. Shen, J. Zhang, B. Li, Visible and ultraviolet light alternative photodetector based on ZnO nanowire/n-Si heterojunction, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 163501.
- [35] R. Lopez, G. Villa-Sánchez, I.V. de la Cruz, C. Encarnacion-Gomez, V.H. Castrejón-Sánchez, A. Coyopol, J.E. Mastache, C. Leyva-Porras, Cupric oxide (CuO)/zinc oxide (ZnO) heterojunction diode with low turn-on voltage, *Results in Physics*, 22 (2021) 103891.
- [36] C. Ribeiro, C.M. Costa, D.M. Correia, J. Nunes-Pereira, J. Oliveira, P. Martins, R. Gonçalves, V.F. Cardoso, S. Lanceros-Mendez, Electroactive poly (vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications, *Nature protocols*, 13 (2018) 681-704.
- [37] K. Byrappa, M. Haber, *Hydrothermal technology for crystal growth*, Noyes Publications [Imprint]2001.
- [38] M. O'Donoghue, *A guide to Man-made Gemstones*, Van Nostrand Reinhold1983.
- [39] S. Sōmiya, R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bulletin of Materials Science*, 23 (2000) 453-460.
- [40] A. Li, W. Liu, *Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites*, *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*, Elsevier2010, pp. 108-158.
- [41] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer2017.
- [42] N.A. Geisse, AFM and combined optical techniques, *Materials today*, 12 (2009) 40-45.
- [43] F. Xian, W. Bai, L. Xu, X. Wang, X. Li, Controllable growth of ZnO nanorods by seed layers annealing using hydrothermal method, *Materials Letters*, 108 (2013) 46-49.
- [44] M. Toe, N. Jusoh, S. Pung, K. Yaacob, A. Matsuda, W. Tan, S. Han, Effect of ZnO seed layer on the growth of ZnO nanorods on silicon substrate, *Materials Today: Proceedings*, 17 (2019) 553-559.
- [45] Y.-C. Yoon, K.-S. Park, S.-D. Kim, Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods, *Thin Solid Films*, 597 (2015) 125-130.
- [46] O. Cernohorsky, J. Grym, R. Yatskiv, A. Schenk, S. Chlupova, J. Maixner, J. Vanis, N. Basinova, D. Roesel, Seed layers for the growth of oriented vertical arrays of ZnO nanorods, *ECS Transactions*, 82 (2018) 39.
- [47] S. Rajamanickam, S.M. Mohammad, Z. Hassan, Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method, *Colloid and Interface Science Communications*, 38 (2020) 100312.

- [48] S. Farhad, N. Tanvir, M. Bashir, M. Hossain, M. Sultana, N. Khatun, Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods, *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 53 (2018) 233-244.
- [49] W.Y. Wu, C.C. Yeh, J.M. Ting, Effects of seed layer characteristics on the synthesis of ZnO nanowires, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 2718-2723.
- [50] A.H. Kurda, Y.M. Hassan, N.M. Ahmed, Controlling diameter, length and characterization of zno nanorods by simple hydrothermal method for solar cells, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 5 (2015) 34.
- [51] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012).
- [52] M. Skompska, K. Zarębska, Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates—a review, *Electrochimica Acta*, 127 (2014) 467-488.
- [53] R.S. Kammel, R.S. Sabry, Effects of the aspect ratio of ZnO nanorods on the performance of piezoelectric nanogenerators, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4 (2019) 420-424.
- [54] A. Alarabi, Z. Zeng, Y. Gao, S. Gao, S. Jiao, D. Wang, J. Wang, Influence of different substrates on ZnO nanorod arrays properties, *Solid State Sciences*, 85 (2018) 21-25.
- [55] A.K. Kasi, B. Najma, J.K. Kasi, S. Rafique, M. Bokhari, Fabrication of piezoelectric nanogenerator using 3D-ZnO nanosheets and optimization of charge storage system, *Materials Research Bulletin*, 123 (2020) 110711.