

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK YÖNELİMLİ PİROLİTİK GRAFİT
(HOPG) KULLANILARAK PALADYUM
NANOTEL DİZİLERİNİN ÜRETİLMESİ VE
HİDROJEN GAZINI ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erdem ŞENNİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK YÖNELİMLİ PİROLİTİK GRAFİT
(HOPG) KULLANILARAK PALADYUM
NANOTEL DİZİLERİNİN ÜRETİLMESİ VE
HİDROJEN GAZINI ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erdem ŞENNİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

GEBZE
2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2009 tarih ve 2009/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24.06.2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem ŞENNİK' in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANLI

ÜYE

: Doç. Dr. Metin USTA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / /20 tarih ve / sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Yüksek yönelimli pirolitik grafit (HOPG) kullanılarak yatay Paladyum nanotel dizilerinin üretilmesi ve hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesi.

TEZİN YAZARI: Erdem ŞENNİK

Fosil yakıtların tükenebilir durumda olması ve çevreye CO₂ gibi zararlı atıkları bırakması dolayısıyla temiz, güvenilir ve geleceğin enerji kaynağı olan H₂ gazının kullanımı çok değişik alanlara yayılmaktadır. Bu durum ise uygulama alanlarının hızla genişlemesine ve H₂ gaz sensörü üzerine yeni araştırma alanlarının artmasına neden olmaktadır.

Hidrojen sensörü için çeşitli maddeler algılama tabakası olarak seçilmektedir. Paladyum metali, yüksek seçiciliği ve kendiliğinden hidrojeni absorblama özelliği dolayısıyla yaygın bir şekilde hidrojen sensörü olarak kullanılır. Nanoteknolojinin gelişimiyle nano boyuttaki metal malzemelerin, özellikle hidrojene olan duyarlılığı nedeniyle seçilen paladyum nano tellerin, boyutlarında ve yüzey alanında meydana gelen değişimler nedeniyle çok yüksek performans gösterdiği bilinmektedir.

Bu tezde, paladyumun HOPG (yüksek yönelimli pirolitik grafit) üzerine elektrodpozisyonu sonucu üretilen paladyum nano tellerin, hidrojen gazını algılama özellikleri incelenmektedir. Hazırlanan nano yapıdaki tellerin hidrojen gazının algılanması için gaz ölçüm sistemi tasarlanmıştır. Bu yapılar, gaz algılama sistemine yerleştirilmeden önce HOPG üzerinden başka bir altlık üzerine aktarılmıştır. Bu işlem ya bir yapışkan madde (cyanoacrylate) yardımıyla ya da çözücü ve kolay uçucu (aseton) bir madde ile sağlanmıştır. Aktarılan yüzey üzerinden altın veya gümüş kontaklar alınarak, gaz ile etkileşmesi sonucu malzemede meydana gelen elektriksel sinyaller ölçülebilecek hale getirilmiştir. Bu ölçümler sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler neticesinde paladyum nano tellerin hidrojen gazına karşı dikkate değer bir hassasiyette olduğu ortaya çıkmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE: Fabrication of Pd nanowire arrays using HOPG and investigation of its features of H₂ sensing.

THESIS AUTHOR: Erdem ŞENNIK

The use of H₂ as a clean, efficient, and sustainable energy source has been expanding into various fields, since CO₂ gas evolved from the combustion of fossil fuels is the main cause of the greenhouse effect, which is one of the important global environmental issues. This results in both rapid expansion of application fields and a rise of new research current of H₂ gas sensors.

In the search for the ultimate sensor, a variety of materials have been employed as the sensing layer. Palladium is widely used for hydrogen sensing due to its high selectivity and property of spontaneously absorbing hydrogen. With the advent of nanotechnology, nanostructures of the functional metal nanowires, in particular Pd nanowires chosen because of H₂ gas sensitivity, have presented superior performance because of the enlarging dimension and the surface area of these materials.

This thesis investigates the hydrogen sensing properties of palladium nanowires fabricated by electrodeposition of palladium on HOPG (highly oriented pyrolytic graphite). A gas measurement system was designed for hydrogen sensing measurements of the as-prepared samples. These structures were transferred onto an appropriate substrate from HOPG before placing the gas measurement system. This operation was provided with an adhesive material (cyanoacrylate) or a solvent and a volatile material (acetone). After making gold or silver contact from the surface of the transferred nanostructures, electrical signals occurred in the material resulting from the interaction with gas became measurable. These measurements were observed as regards to temperature. The palladium nanowires showed appreciable sensitivity towards hydrogen.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı öneren ve tezimi hazırlamamda bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk' e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında laboratuvarında bulunan cihazları kullanmama izin veren Sayın Doç. Dr. Yusuf Yerli hocama teşekkür ederim. Sensör testleri sırasında yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Arş. Gör. Necmettin Kılınç' a, yüksek lisans eğitimimin her aşamasında üzerimde emeği geçen tüm hocalarıma, değerli arkadaşlarım Nevin Taşaltın' a ve Sadullah Öztürk' e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
TABLolar DİZİNİ	XVIII
1. GİRİŞ	1
1.1 Amaç	1
1.2 Hidrojen Enerjisinin Önemi	1
1.3 Hidrojen Sensörünün Gerekliliği	2
1.4 Hidrojen Sensör Tipleri	3
1.4.1 Katalitik Boncuk Sensörleri	3
1.4.2 Yarıiletken Sensörler	4
1.4.3 Elektrokimyasal Sensörler	5

1.4.4	Direnç Bazlı Paladyum Alaşım Sensörleri	6
1.4.5	Paladyum Mezotel Serisi	7
1.4.6	Yüzey Akustik Dalgası (SAW) Sensörler	8
1.5	Hidrojeni Algılayan Maddeler	9
1.6	Hidrojen Sensörü için Standartlar	10
2.	GENEL BİLGİLER	11
2.1	Nanoteknoloji ve Önemi	11
2.2	Nanoyapıların Sentezlenmesi	15
2.2.1	Dip - Pen Nanolitografi	16
2.2.2	Alüminyum Oksit Kalıp	17
2.2.3	Vapor Liquid Solid (VLS)	19
2.2.4	Moleküler Beam Epitaksi (MBE)	20
2.2.5	HOPG Üzerine Elektrodepozisyon	21
2.3	HOPG (Yüksek Yönelimli Pirolitik Grafit)	21
2.3.1	Grafitin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları	21
2.3.2	HOPG Yapısı ve Kullanım Alanları	24
2.4	Paladyum Metali	28

	X
2.4.1 Genel Özellikleri ve Yapısı	28
2.4.2 Kullanım Alanları	29
2.5 Elektrokimyasal Depozisyon	29
2.5.1 Paladyumun İndirgenmesi	30
2.5.2 Standart Elektrot Potansiyel	31
2.5.3 Cyclic Voltammetry	32
2.5.4 Nernst Denklemi	33
2.5.5 Faraday Kanunu	34
3. DENEYSEL YÖNTEM	36
3.1 Paladyum Nanotellerin Transferi	36
3.1.1 Yapıştırıcı bir Madde ile	36
3.1.2 Çözücü bir Madde ile	36
3.2 Aygıt Tasarımı	37
3.2.1 Yapıştırıcı Madde ile Elde Edilen Nanotellerin Elektriksel Sistemi	37
3.2.2 Çözücü ile Elde Edilen Nanotellerin Elektriksel Sistemi	38
3.2.3 Yapıştırıcı Madde ile Elde Edilen Nanoteller Üzerine IDT Kaplanarak Oluşan Elektriksel Sistem	39
3.3 Gaz Ölçüm Sistemi	39

3.4	Paladyumun Hidrojeni Algılama Mekanizması	40
3.4.1	Yapıştırıcı ile Oluşan Sistem için Çalışma Mekanizması	40
3.4.2	IDT ile Oluşan Sistem için Çalışma Mekanizması	45
3.4.3	Yapıştırıcı ile Oluşan ve Üzerine IDT Kaplanan Sistem için Çalışma Mekanizması	45
3.5	Deneyler	45
3.5.1	Paladyum Nanotellerin Sentezlenmesi	45
3.5.2	Deneysel Düzenek	47
3.5.3	Sensör Testleri	49
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1	Elektrokimyasal Bulgular	51
4.1.1	Nanoyapıların Değişkenlere Bağlı Oluşumu	52
4.1.2	Zaman Artışının Etkisi	53
4.1.2.1	400 s için Nanoyapıların Morfolojileri	54
4.1.2.2	500 s için Nanoyapı Morfolojisi	54
4.1.2.3	600 s için Nanoyapı Morfolojisi	55
4.2	Sensör Testleri	58
4.2.1	Çözücü ile Elde Edilen Sistemin Sensör Ölçümleri	58

4.2.2	Yapıştırıcı ile Oluşan ve Üzerine IDT Kaplanan Sistem için Sensör Ölçümleri	60
4.2.3	Yapıştırıcı Madde ile Elde Edilen Sistemin Sensör Ölçümleri	60
5.	SONUÇ VE YORUM	64
5.1	Çözücü ile Elde Edilen Sistemin Sensör Testleri	64
5.2	Sensör Testleri	64
1.	Çözücü ile Elde Edilen Sistemin Sensör Testleri	64
2.	Yapıştırıcı ile Oluşan ve Üzerine IDT Kaplanan Sistem için Sensör Testleri	65
	KAYNAKLAR	67
	ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$a(M^{+z})$	: Litre başına moldeki iyonun hareketliliği
AAO	: Anodik Alüminyum Oksit
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	: Gümüş
$AgCl_2$	: Gümüş Klorür
Al	: Alüminyum
Al_2O_3	: Alümina
Ar	: Argon
Au	: Altın
A_{wt}	: Atom ağırlığı
C	: Karbon
CE	: karşıt Elektrot
CO	: Karbon Monoksit
Cu	: Bakır
CV	: Cyclic Voltammetry
DI	: Deiyonize
DNA	: Deoksiribonükleik asit
E	: Potansiyel
e	: Bir elektron yükü
E^0	: Bağlı standart elektrot potansiyeli (tersinir potansiyel)
EDX	: Enerji Ayırım X ışını
F	: Faraday sabiti
FCC	: Yüzey Merkezli Kübik Örgü
H_2S	: Hidrojen Sülfür
$HClO_4$	: Perklorik Asit
He	: Helyum
HOPG	: Yüksek Düzenli Pirolitik Grafit
IDT	: Parmaklararası Dönüştürücü
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KCl	: Potasyum Klorür
MBE	: Moleküler Işın Epitaksi

MOS	: Metal-Oksit-Yarıiletken
N	: Azot
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
Pd	: Paladyum
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	: Paladyum Nitrat
PdH_x	: Paladyum Hibrit
PMA	: Paladyum Mezotel Serileri
Ppm	: Milyonda bir kısım
Pt	: Platin
Q	: Yük miktarı
R	: Gaz sabiti
RE	: Referans Elektrotu
SAW	: Yüzey Akustik Dalga
Sccm	: Dakikadaki Standart Kübik Santimetre
SCE	: Doymuş Cıva Klorür Elektrotu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrotu
Si	: Silisyum
SnO_2	: Kalay Oksit
SO_2	: Kükürt Dioksit
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
T	: Mutlak sıcaklık
Ta	: Tantalyum
TiO_2	: Titanya
V	: Vanadyum
VLS	: Buhar Sıvı Katı
w	: Elektroliz ürününün ağırlığı
WE	: Çalışma elektrotu
z	: Reaksiyona giren elektron sayısı
Z	: Elektrokimyasal reaksiyon miktarı
ZnO	: Çinko Oksit
Zr	: Zirkonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 <i>Delphian</i> 's Katalitik Parçacık Sensörü [5]	4
1.2 MOS Schottky Diyot Hidrojen Sensörünün Kesit Görüntüsü [6]	5
1.3 Elektrokimyasal Sensör (DrägerSensor) [7]	6
1.4 Algılama Katmanı Paladyum Film Olan Kimyasal Resistör [8]	7
1.5 Paladyum Mezotel Sensörünün SEM Görüntüsü [9]	8
1.6 Yüzey Akustik Dalga Cihazında Dalganın Yayılımı [10]	9
2.1 Dip-Pen Nanolitografi, <i>Mirkin Group, Northeastern University</i> [16]	16
2.2 Dip-Pen Litografi ile Oluşan 10 nm' lik Nanoteller [15]	17
2.3 AAO Altlık ile Nanotel Sentezleme Metodu	17
2.4 Anodik Alüminyum Oksit Kalıp ile Sentezlenen Nanotellerin SEM Görüntüsü	19
2.5 VLS Büyütme ile Nanotel Sentezleme [20]	19
2.6 VLS Büyütme ile Si Nanotellerin SEM Görüntüsü [20]	20
2.7 MBE ile Üretilen Çapları 20 – 40 nm Si Nanoteller [22]	20
2.8 (a) ve (b) HOPG' in AFM görüntüleri, (c) HOPG' in Katmanlı Yapısı AFM Resmi (d) HOPG' in Katmanlı Yapısı AFM Resmi	25
2.9 Grafitin Atomik Dizilişi	26
2.10 Yüzey Merkezli Kübik Kristal Örgü Yapısı	29
2.11 Üçlü Elektrot Sistemi	31
2.12 Cyclic Voltammetry ile Potansiyel Zaman Değişimi	32

2.13 Genel Cyclic Voltammogram	33
3.1 Pd Nanotellerin Aseton İçinde Çözünmesi	37
3.2 Cyanoacrylate Film Üzerindeki Nanotellerden Kontak Alma	38
3.3 (a) Boş IDT, (b) Mikro pipetle Pd nanotellerin aktarıldığı IDT	39
3.4 Cyanoacrylate Film Üzerindeki Nanotellerden IDT ile Kontak Alma	39
3.5 Paladyum Mezotellerin SEM Görüntüsü	41
3.6 Grafit Yüzeyi Üzerindeki Pd Mezotellerin AFM Görüntüsü. Hava/H ₂ varlığıyla bu kırılma eklemlerinin açılıp, kapanması [9]	41
3.7 Aynı Pd Mezotelin Uygulanan hava/H ₂ /hava Döngüsünden Sonraki Hallerini Gösteren SEM Görüntüsü [9]	42
3.8 Yeni bir sensörün ilk H ₂ ' e maruz kaldıktan ve sonrasında H ₂ /hava döngüsünün devamında meydana gelen değişimin grafiği. Bu sensör, mod 2 sensörü olarak gösterilir [9]	43
3.9 Nano Kırılma Eklemleri Formunda Aktarılan Mekanizma ve Sensör Davranışı	43
3.10 Azot Gazı ile Çözeltilerin Temizlenmesi	46
3.11 Çalışma Elektrotu (Working Electrode)	48
3.12 Çalışma Elektrotunun Son Hali	48
3.13 Elektrokimyasal Düzenek	48
3.14 Üçlü Elektrot Sisteminin Konumu	49
3.15 Gaz Ölçüm Sistemi	50
4.1 HOPG yüzeyinin oksitlenmesinin adım kenarlar boyunca metal çekirdeklenme yoğunluğuna etkisi [29]	52

4.2 Üçlü Puls Yöntemi ile Nanotellerin Sentezlenmesi	53
4.3 Nano yapıların 400s Elektrodpozisyon SEM Görüntüsü (2 μ m)	54
4.4 Nano yapıların 500s Elektrodpozisyon SEM Görüntüsü (300 nm)	55
4.5 Nanotellerin 600s Elektrodpozisyon Süresi SEM Görüntüsü (a) 50 μ m, (b)10 μ m, (c) 2 μ m	56
4.6 Nano tellerin/parçacıkların Depozisyon Zamanına Bağlı Genişlik Değişimi	57
4.7 Nanotellerin bulunduğu bir yüzeyden alınan EDX fotoğrafı	58
4.8 Çözücü ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 25 ⁰ C’ deki H ₂ Sensör Sonuçları	59
4.9 Çözücü ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 100 ⁰ C’ deki H ₂ Sensör Sonuçları	60
4.10 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 27 ⁰ C’ deki H ₂ Sensör Sonuçları	61
4.11 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 50 ⁰ C’ deki H ₂ Sensör Sonuçları	62
4.12 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 100 ⁰ C’ deki H ₂ Sensör Sonuçları	62
4.13 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın Tüm Sıcaklıklarda H ₂ Sensör Sonuçları	63

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Nanoyapı Sentezleme Deneyleri için Kullanılan Değişkenler	52
4.2 Depozisyon Süresine Göre Nanoyapılarda Meydana Gelen Değişimler	53

1 GİRİŞ

1.1 Amaç

Hidrojen, bulunduğu ortamda % 4.7' nin üzerindeki seviyelerde parlayan, kokusuz ve temiz bir gazdır [1]. Bu gaz kullanımı, fosil yakıtlara nazaran etrafa zehirli gaz yaymamaları nedeniyle daha avantajlı olduğu için tercih edilmektedir. Bu nedenle çevreye zarar verebilecek olduğundan dolayı korunabilmek için hidrojene duyarlı olan ve bunu hızlı bir şekilde algılayabilecek gaz sensörlerinin araştırılması gerekmektedir. Yapılan sensörlerin, bu standartlar altında çalışabilecek türden üretilmesi zahmetlidir. Bu yüzden hidrojen gaz algılama teknolojisi geliştirilmesi gerekir. Hidrojen gaz sensörleri için yapılan araştırmalarda; paladyum nano yapıların, hidrojen gaz sensörleri için mümkün olan en iyi yapılardan biri olduğu fark edilmiştir. Paladyum, hidrojeni absorblama özellikleri nedeniyle seçilmiştir [2]. Bu yapılar, hidrojen ile etkileşmesi sonucu dirençte meydana gelen değişiklikler ile karakterize edilir [3].

1.2 Hidrojen Enerjisinin Önemi

Günümüzde yakıt olarak içten yanmalı motorlarda, otomobillerde, otobüslerde, uçaklarda, roketlerde ve jet motorları gibi çok çeşitli alanlarda fosil yakıtlara kıyasla daha verimli kullanılabilen ve yakıt pilleri aracılığıyla elektriğe doğrudan dönüştürülebilen hidrojen, geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Fosil yakıtlarının yanması sonucu CO gibi zehirli gazların oluşması söz konusu iken hidrojen, yanması sonucu su oluşan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.

Dünyada giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı denilmektedir. Hidrojen

yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenilir olarak her yere taşınabilen, taşınması esnasında az enerji kaybına uğrayan, ulaşım araçlarında ısınmaya, sanayide mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim, hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950' lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaşım sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için uygun güç sağlayıcılarıdır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuştur.

1.3 Hidrojen Sensörünün Gerekliliği

Hidrojen, endüstride yapılan işlemlerin bir parçası olarak kullanılabildiği gibi yakıt olarak da kullanılmaktadır. Başlıca endüstrilerden bazıları:

- Kimyasal Sanayi – Ham petrolün arıtımı için
- Yiyecek Sanayi – Sıvı ve katı yağların hidrojenasyonu (hidrojenle birleştirme) için
- Yarıiletken Sanayi – İnce film depozisyonunda ve tavlama atmosferinde uygulanan gaz olarak
- Taşıma – Uzay araçları için roketlerde ve yakıt hücrelerinde kullanılır.

Hidrojen gazı, fosil yakıtlara nazaran uygun bir seçenek olarak düşünüldüğü için sensör gibi sistemlere duyulan gereksinim artmıştır. Bu derece önemli olan bir yakıtın sızıntısında meydana gelebilecek olan hasarlara mani olabilmek için küçük miktardaki yayılımını dahi algılayacak olan sistemleri geliştirmek gerekmektedir. Bu durum, araştırmacıları düşük konsantrasyonlu hidrojen gazı sızıntısını algılama

yeteneğine sahip hidrojen sensörlerinin tasarlanmasına ve üretilmesine yöneltmiştir. Günümüzde bu gazın yaygın kullanımı için yeterli hızda ve güvende çalışan hidrojen gaz sensörü imal edilmeye çalışılmaktadır. Bu yüzden hidrojen gaz algılama teknolojisi gelişmek zorundadır.

1.4 Hidrojen Sensör Tipleri

Hidrojen sensörleri, şu alanlarda uygulanabilmektedir:

- Hidrojen üretim, depolama ve dağıtım tesislerinde,
- Yakıt pili ve yanma tesislerinde, sabit elektrik üretim tesislerinde,
- Hidrojen yakıt pilli araçlarda yanma kontrol ve sızıntı kontrol amaçlı kullanım.

Paladyum nano yapılar, hidrojen sensörü için en ideal yapılardan biridir. En gelişmiş hidrojen sensörlerinin dikkatli bir şekilde gözden geçirilmesinden sonra bu sonuca varıldı. Bu sensörler, 6 ana teknoloji üzerine kurulmuştur: Katalitik parçacık sensörü, yarıiletken sensör, elektrokimyasal sensör, dirençsel paladyum alaşım sensörü, paladyum mezotel serileri ve yüzey akustik dalgası (SAW) sensörler. Bu sensörlerin algılama mekanizmaları, başlıklar halinde açıklanacaktır.

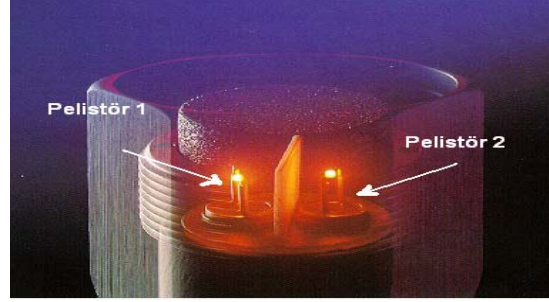
1.4.1 Katalitik Boncuk Sensörleri

Uygulamalar: Sızıntı Algılama, Patlayıcı Limit Algılama

Ticari olarak bulunabilen geniş sıcaklık aralığında çalışan sensörlerdir. Ancak hidrojene çok seçici değildir ve yüksek güç tüketimi vardır. Çalışma esnasında %5–10 oksijene gereksinim duyarlar.

Bu sınıf sensörler (aynı zamanda pelistör olarak da bilinir) çalışma mekanizması, elektriksel olarak ısıtılan ince platin bir tel içeren bir paçacığın yüzeyinde hidrojen gazının katalitik olarak oksitlenmesi esasına dayanır [4]. Bu sensörler, yüksek sıcaklıklarda çalışır ve yanma sonucu oluşan sıcaklık artışından kaynaklanan tel direncindeki değişiklikleri göstererek % 0.05- 5 arası değişen gaz konsantrasyonlarını algılar. Birkaç saniyeye kadar cevap süresinin değişmesine rağmen pelistör, dayanıklılığı ve üretim kolaylığı nedeniyle ticari olarak başarılı hale geldi.

Şekil 1.1' de katalitik boncuk sensörü gösterilmiştir [5]. Bu sensör, bir Wheatstone Köprüsü olarak düzenlenen iki parçacıktan oluşur. Bir boncuk katalizör (paladyum) içerirken diğer boncuk referans olarak görev yapar. Aktif parçacık (katalizör ile), hidrojen moleküllerinin yanmasını sağlamak için 500°C' de tutulur. Hidrojen molekülleri yanar yanmaz Wheatstone Köprüsü' ndeki direnç artar. Bu, katalitik parçacık yüzeyindeki hidrojenin oksitleme reaksiyonundan kaynaklanır. Bu yüzden direnç değerleri hidrojenin özel konsantrasyonları ile ilişkilidir. Kararlı olsa bile zehirlenmeden etkilenen bu sensörler, kurşun, fosfor, silikon içeren buharlardan ve yüksek güç yanma durumlarından etkilenir [4].



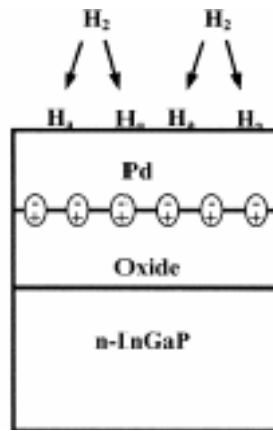
Şekil 1.1 Delphi's Katalitik Parçacık Sensörü [5]

1.4.2 Yarıiletken Sensörler

Uygulamalar: Sızıntı Algılama

Metal oksit yarıiletkenlerden imal edilirler ve ticari olarak temin edilebilirler. Geniş sıcaklık aralığında çalışırlar. Hidrojene çok seçici ve duyarlı değildirler. Yüksek güç tüketimi vardır. Nem ve sıcaklıktan etkilenirler.

Metal-Oksit-Yarıiletkenler (MOS), hidrojen algılayıcı olarak platin veya paladyum katalizörünü kullanan yapılardır. Bu yapının hidrojen konsantrasyonlarına olan geçici ve kararlı hal etkileri incelenmektedir [6]. Bu sensörleri kullanmak için öncelikle ısıtma bobinleri ile 300°C ' den 400°C ' ye kadar değişik sıcaklıklarda ısıtılır. Bu moleküller, hidrojene maruz bırakıldığında yüzey üzerine emilmiş hale gelir ve cihazın yarıiletkenliği değişir. MOS sensörlerin, havadaki % 1 H ' e kadar algılayabileceği bildirilmiştir [6]. Ticari olarak kullanıma uyan bir yapısı olmasına rağmen bu sensör tipini karakteristiği, yüksek uygulama sıcaklıklarını kapsar ve oksijenden zehirlenme gösterir.



Şekil 1.2 MOS Schottky Diyot Hidrojen Sensörünün Kesit Görüntüsü [6]

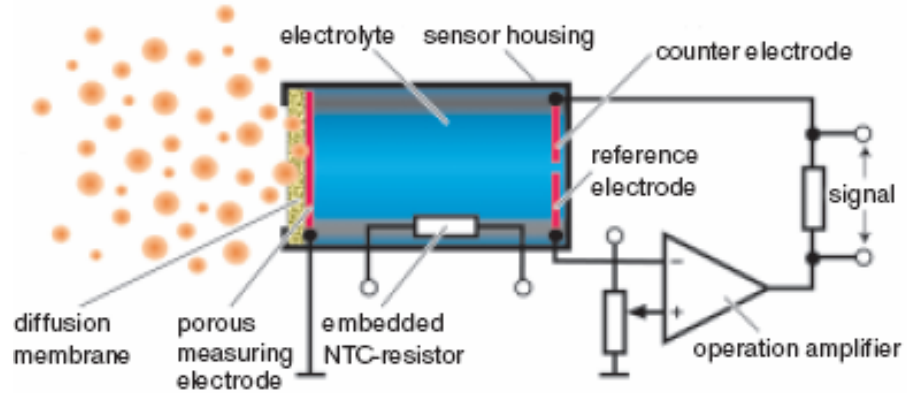
Bu sensör, havadaki % 1 H ' e kadar olan hidrojen konsantrasyonlarında çalışır. Sensörün 300K 'de % 0.05 hidrojen algılayabildiği gözlemlenmiş ve 600K 'e kadar sıcaklıklarda havadaki hidrojen konsantrasyonlarını algılayabildiği ortaya çıkmıştır. Daha düşük limiti, bu sensörün bir sızıntı sensörü olarak kullanılmasını sağlar, fakat yavaş algılama süresi (10 s ' ye kadar) ve yüksek uygulama sıcaklığı ile sınırlandırılmıştır[6].

1.4.3 Elektrokimyasal Sensörler

Uygulamalar: Sızıntı Algılama

Elektrokimyasal sensörler, biri çalışma elektrotu (working electrode) diğeri referans ve karşıt (counter) elektrotlar içeren iki kenar arasında elektrolitik bir madde içerir. Hidrojen gazı, gözenekli bir zar elektrot (working electrode) boyunca yayılır

ve yüzeydeki hidrojen moleküllerinin elektrokimyasal reaksiyonu sonucu iyonlar üretir [7]. Gaz konsantrasyonları ile orantılı olan akım, anoda akan negatif iyonlar ve katoda akan pozitif iyonlar olarak oluşur. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür [7]. Bu sensörlerin hidrojene yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe ve düşük güç tüketimine sahip olduğu bulunmuştur. Büyük bir dezavantajı ise yavaş algılama (tam bir algılama için birkaç saniyeden 20 s üzerindeki değerlere kadar değişerek) süresidir [7]. Aynı zamanda düzenli bir kalibrasyon da gerekir.



Şekil 1.3 Elektrokimyasal Sensör (DrägerSensor) [7].

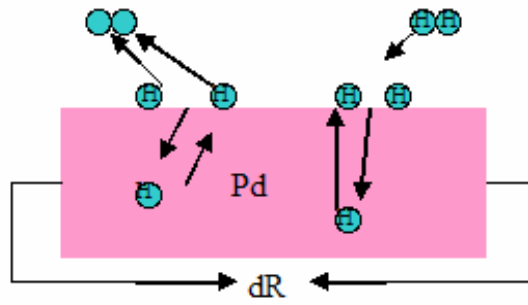
Şekil 1.3’ de gösterilen bu sensör, hidrojene maruz kaldığında oluşan elektrokimyasal reaksiyonu ölçerek hidrojeni algılar. Çalışma elektrotunda oluşabilen iki reaksiyon, indirgeme (elektron kazanma) ve yükseltgeme (elektron kaybetme) reaksiyonlarıdır; hidrojene maruz kalma durumunda sadece yükseltgeme oluşur. Üçlü bir elektrot sistemi kullanılır ve yükseltgeme reaksiyonu gözenekli bir zar elektrotta (working electrode) ölçülür. Bu tip sensörler, sıcaklık ve basınca bağlıdır ve havadaki % 1’lik hidrojenden aşağısını ölçebilir [7].

1.4.4 Direnç Bazlı Paladyum Alaşım Sensörleri

Uygulamalar: Sızıntı Algılama

Hidrojene maruz kalınca direnci değişen iki Pd/Ni sensör bacağı ile wheatstone köprüsü mimarisi kullanır. Çok geniş algılama aralığına sahiptir, hızlı cevap verir, çevreden bağımsız çalışır ancak toplam gaz basıncından etkilenir ve CO, SO₂, H₂S gibi gazlar tarafından zehirlenir.

Pd/Ni filmlerin kimyasal resistörde algılama maddesi olarak çalıştığı bilinir [8]. Kimyasal resistör, ince film içine hidrojen atomlarının yayılmasıyla meydana gelen dirençteki değişikliğin ölçülmesi esasına dayanır [8]. Hidrojen atomları, Pd/Ni yüzey ile temasa getirildiğinde çift atomlu hidrojen, katalitik olarak tepki gösterir ve tek atomlu hidrojen şekline gelir [8]. Tek atomlu hidrojen o zaman Pd örgüdeki ara bölgelere yerleşir ki bu, metaldeki elektronların saçılmalarının artmasına sebep olur. Böylece dirençte bir değişim meydana gelir. Dirençte meydana gelen değişim de zamanla artan hidrojen konsantrasyonunu gösterir. Bu tip sensörler, teorik olarak % 0.5' den % 100'e kadar algılayabilir, fakat CO, SO₂ ve H₂S gibi gazlardan zehirlenir. % 10 hidrojen üzeri, paladyum filmin örgü hacminin artması nedeniyle film, mekanik olarak kararsız hale gelir. Bu da doğru olmayan algılamalara sebep olabilir [8].



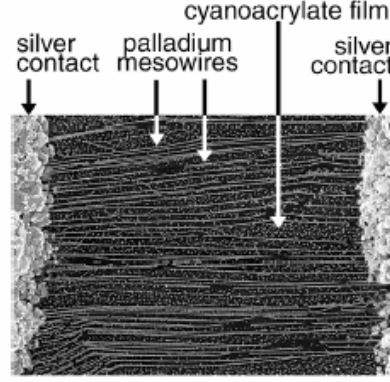
Şekil 1.4 Algılama Katmanı Paladyum Film Olan Kimyasal Resistör [8].

1.4.5 Paladyum Mezotel Serisi

Uygulamalar: Sızıntı Algılama

Pd mezoskopik teller serisinin, hidrojene karşılık tepki verdiği bildirilmiştir [9]. Bu tellerin HOPG üzerine elektrodpozisyonu sağlandıktan sonra bir cam üzerine aktarılmıştır. Bu yapı ile bir hidrojen sensörüne sahip olabilmek için biri diğerine paralel olan en az 10 tane tel olması gerekmektedir. Daha sonra kontak almak için gümüş iletken macun uygulanmış ve tellerin hidrojen konsantrasyonundaki değişimle oluşan iletkenlik değişimleri ölçülmüştür. Bu teller serisinin, % 2- 10 arası hidrojen konsantrasyonları için yaklaşık 75 ms olan çok küçük algılama süresine sahip olduğu bulunmuştur [9]. Bu tellerin çalışma

mekanizmasının diğer mekanizmalardan farklı olduğu anlaşılmıştır. Kimyasal resistörlerdeki gibi direnç değişimleri üzerine çalışan sensörlerin çoğunda direnç artmıştır. Bu yapıdaki farklılık ise ilk hava-hidrojen döngüsünde oluşan nanoskopik boşlukların kapanması ile açıklanmıştır [9].



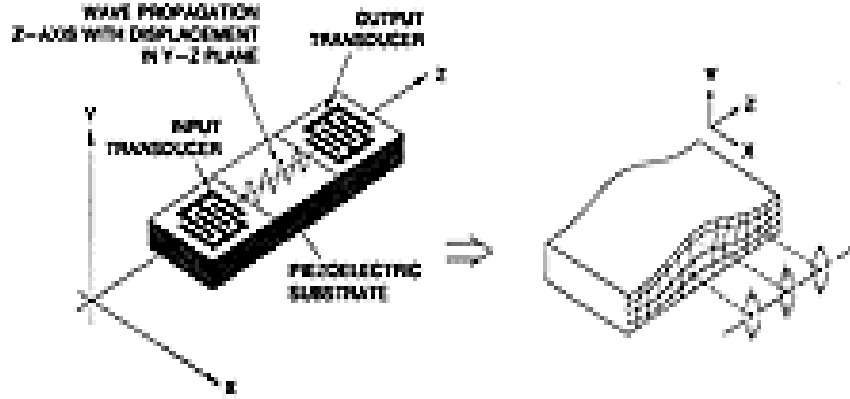
Şekil 1.5 Paladyum Mezotel Sensörünün SEM Görüntüsü [9]

Paladyum mezotel serisinin (PMA) çok uygun sonuçlara sahip olmasına rağmen bu tellerin transferi problemlidir. Daha önce anlatıldığı gibi teller, bir lama aktarılmıştır. Elektrodpozisyonun takibinde HOPG üzerine süper yapıştırıcı uygulanmış ve lam HOPG yüzeyi üzerinde yerleştirilmiştir. Sertleştikten hemen sonra cam lamin üzerine HOPG' den tellerin aktarıldığı gözlemlenmiştir [9]. Daha sonra paralel nanotellerin olduğu alan optik mikroskop altında incelenmiştir. Bununla birlikte optik mikroskop altında yer alan nanoteller, tellerin boyutları (40-200 nm) nedeniyle özenli bir görev niteliği taşımaktadır.

1.4.6 Yüzey Akustik Dalgası (SAW) Sensörler

SAW sensörlerde altlık olarak piezoelektrik madde (örneğin lityum niyobat) kullanılmaktadır. Çünkü bu durum, yüzey akustik dalgasının taraklı dönüştürücüler (IDTs) arasına yayılmasını sağlar[10]. Piezoelektrik madde, IDT' ler boyunca a.c. potansiyel uygulanması üzerine akustik dalga üretir (**Şekil 1.6**) [10]. Akustik dalga karakteristikleri, IDT' lerin şekli ile kontrol edilebilmektedir. Yayılma yolunun karakteristiğinde meydana gelecek değişiklikler, dalganın genliğini ve/veya hızını etkiler [10]. Yüzey dalga hızı, hidrojen gibi ya faz değişiklikleri ya da frekans

değişiklikleri algılabilen özel gaz türlerinin emilimi sonucu değişir [10]. Hidrojeni seçici bir tabaka, onun bu gaza duyarlılığını ölçmek için seçilebilir [11].



Şekil 1.6 Yüzey Akustik Dalga Cihazında Dalganın Yayılımı [10]

1.5 Hidrojeni Algılayan Maddeler

Hidrojen gazını algılayan malzemeler;

- Paladyum (Pd) ve Paladyum alaşımları (Pd-Ni, Pd-Cu, Pd-Ag)
- Platin (Pt) ve Platin nanoparçacıklı Paladyum alaşımları
- TiO_2 , ZnO , SnO_2 nanofilmler ve nanoyapılar
- Platin nanoparçacıklı ZnO
- Nb, Ta, V, Zr metallerinin birbirleriyle olan alaşımları
- Nb katkılı TiO_2 nanotüpler

olarak sıralanabilir. Son yıllarda sensör araştırmaları bir devrim yaşamaktadır ve güvenlikten çevreye, sağlıktan gıda sektörüne kadar pek çok alanda uygulama bulmaktadır. Özellikle nanoteknolojinin her geçen gün biraz daha önem kazandığı günümüzde nano boyutlarda sensör üretimi ile birlikte yukarıda değinilen hidrojen

sensörü örneklerinin özellikleri yeni bir boyut kazanmıştır. Nanoyapıdaki materyallerde, boyutları değiştirmeye gerek kalmadan yüzey alanının rahatlıkla büyütülebiliyor olması, özellikle sensör uygulamalarında hassasiyetin son derece artması gibi birçok avantajı beraberinde getirmektedir.

1.6 Hidrojen Sensörü için Standartlar

Hidrojen sensörleri için ulusal standartların eksikliği sonucu belirli kuruluşlar, kendi standartlarını ürettiler; bir tanesi A.B.D. Enerji Bakanlığı' dır. (Department of Energy (DOE)). Aşağıda DOE tarafından geliştirilen hidrojen sensörü için kriterler yer alır [12]:

- Algılama değişimi % 0.1 -10
- Cevap süresi 1 sn altında
- H_2 ' ye özel duyarlılık
- Uygulama sıcaklık değişimi -30'den 80°C' ye kadar
- Yaşam süresi 5- 10 yıldan daha fazla
- Güvenilir ve sağlam
- Ucuz maliyetli

Bu özelliklere göre hidrojen sensörü üretebilmek zordur. Bu nedenle hidrojen sensörü üretimi hala araştırma halindedir.

2 GENEL BİLGİLER

Bu tezde araştırılan nanoyapılar, HOPG yüzeyi üzerine elektrodpozisyon metodu ile üretilmiştir. HOPG, nanotellerin büyümesi için kalıp olarak işlev gören grafitin özel bir halidir. HOPG üzerine paladyumun elektrodpozisyonu, alüminyum oksit kalıp, buhar sıvı katı büyütme (Vapor Liquid Solid (VLS)) ve düşük maliyetli ve kolay olması nedeniyle lazer aşındırma gibi var olan çeşitli nanoyapı sentezleme metotları içinden seçilmiştir. Nanotel sentezleme metotları, bir sonraki bölümlerde anlatılacaktır.

2.1 Nanoteknoloji ve Önemi

“Nano” sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nano metreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2 -3 atom dizilebilir; yaklaşık 100 -1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Bildiğimiz birçok molekül de nano yapı tanımına giriyor. 20. yüzyılın başlarında maddeyi oluşturan parçacıklardan, örneğin elektronların hem parçacık hem de dalga gibi davrandığı, yine bu ölçeklerde belirsizlik kuramının geçerli olduğu saptandı. Bu temel öğelerden doğan kuantum mekaniği sayesinde atom ve moleküller doğru olarak algılanıp anlaşıldı. Temel bilimler ve ilgili teknolojiler hızla gelişti. Kuantum mekaniği sayesinde, atomun enerji durumlarının neden kesikli olduğu, katıların klasik parçacık kuramı kullanarak hesaplanan bazı temel elektronik ve manyetik özelliklerinin neden gözlemlerden büyük sapmalar gösterdiği, artık bir bilmece olarak kalmaktan kurtuldu.

Kuantum mekaniğine paralel olarak 20. yüzyılın ilk ve ikinci çeyreğinde makine imalat sanayinde de önemli gelişmeler yaşandı. Bu gelişmelerden daha sonra yeni bir sanayi devrimi ortaya çıktı. Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayinde kullanılan malzemelerin atomsal yapısı, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri ancak kuantum mekanik sayesinde anlaşıldı. Bu bilgiler ışığında yeni malzemeler de geliştirildi. En önemlisi, yarıiletken malzemeler, özellikle silisyum

teknolojisi önem kazanıp, mikro elektronik sanayi hızla gelişmeye başladı. Mikro elektronik, iletişim teknolojilerinden başlayıp her alanda uygulama buldu. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikro elektronik başta olmak üzere, opto elektronik, fotonik teknolojilerinin gelişmesinde itici kuvvet rolünü üstlendi. Bilgisayar kullanımının her alanda getirdiği hız, daha hızlı ve daha küçük bilgisayarlara olan talebi canlı tuttu. Bu sayede bilgisayarlar yaklaşık her 18 ayda işlemci hızlarını ikiye katlayarak gelişimlerini sürdürmekte. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nanometrenin altına inerken, mevcut teknolojilerin çözemeyeceği ısınma problemleri ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarı - klasik fizik kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır.

Bilgisayarın, daha sonra internetin yaygın kullanımı, yaşam tarzımızı da çeşitli yönlerden etkiledi ve zamanla kullanılan teknolojiler yetersiz kalmaya başladı. Yaşam tarzımızı ve sağlığımızı yakından ilgilendiren, fakat daha önce hayal bile edilemeyen birçok gelişmenin kişisel kullanıma sunulması gündeme geldi. Yeni teknolojilerin sağlık hizmetlerinde başarıyla uygulanması, DNA'yla ilgili teknolojilerin gelişmesi bilim insanları ve mühendisleri her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorladı.

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artıyor ve o malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkıyor. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne giriyor, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale geliyor. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken oluyor. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşiyor. 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. Örneğin, yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en

önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergiliyor [13]. Diğer ilginç bir malzeme de karbon elementidir. Yapıtaşını karbon atomunun oluşturduğu elmas kristali, bilinen en sert ve yalıtkan malzemedir. Kurşun kalemlerden tanıdığımız, 2 boyutlu, düzlemsel grafit tabakalarıysa karbon atomunun yumuşak ve iletken bir yapısıdır. Bir boyuttaysa, karbon atomları çelikten çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan kararlı sicimleri (atom zincirlerini) yapıyorlar [13]. Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini özendiriyor.

Nano yapıların olağanüstü özellikleri çok öncelerden tahmin edilmekteydi. Nitekim 1960'lı yıllarda, Feynman nano yapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba gösterdi. O sıralarda kimyacılar da mikro elektronik sanayine seçenek oluşturmak üzere moleküllerden transistor yapmayı önerdiler. Moleküler transistor yapımının başarılması, Bell Laboratuvarları'nda 1940'lı yıllarda Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından yapılan ve bir yumruk büyüklüğünde olan katı hal transistorun boyutunun, yaklaşık yüz milyonda bir küçülmesi anlamına gelmektedir [13]. Ancak, moleküler transistorların birbirlerine iletken tellerle bağlanmaları ve bu transistorlardan bütünleşik devre yapılması, çözümü zor problemleri de beraberinde getirdi. Bu nedenle silisyum mikro elektronik teknolojisi hâlâ egemenliğini sürdürebilmektedir.

1980'li yıllarda peş peşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkardı, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemizi olanak verecek yeni gelişmelere yol açtı [13]. Kuantum Hall etkisi ve düşük boyutlu elektron sistemlerinde gözlenen yeni kuantumlaşmalar, yeni süper iletkenlik mekanizmaları, bilimsel araştırmaları kuantum kuyularına, kuantum telleri ve noktalarına yöneltti. Bu araştırmalar, büyüklükler nanometre düzeyine inince elektron enerjisinin kuantumlaşmasının elektrik ve ısı iletkenliği gibi fiziksel özelliklere yansıtacağını ve yeni kuantumlaşmalara neden olacağını gösterdi. Önce taramalı tünelleme mikroskopunun (STM) daha sonra atomik kuvvet mikroskopunun (AFM) keşfi, yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanıdı. Dr. Eigler yüzeyde bulunan bir atomun STM

ucuyla başka bir yere nasıl taşınabileceğini, yüzeyle uç arasında atomun isteğe bağlı olarak hareket ettirilerek nasıl akım şiddetini ayarlayan atom-anahtarı yapılacağını gösterdi [13]. Böylece 20. yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nano yapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başladı. İnsanlık, 60 yıl içinde metre-milimetre büyüklüğünde malzemeyi kesici takımlarla işleyen ya da yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojisinden, atomsal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçti ve nano teknolojiyle tanıştı. Nano teknoloji nano ölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt, alet üretmeyi amaçlar. Bu bağlamda nano teknolojiye kullanılan yöntemler, bilinen yöntemlerden çok farklı olabiliyor [13]. ABD’de mevcut teknolojiler doyum noktasına yaklaşırken ve uluslararası rekabet karşısında kâr payları düşerken, nano teknolojiye oluşabilecek pazar ve elde edilecek kârı çok iyi değerlendirebilen ekonomistler, Başkan Clinton’a baskı yapıp nano teknolojiyi öncelikli alan olarak ilan ettirdiler. O günden bu günlere gelirken ABD’de kurumlar yeniden yapılanmaya giderek yeni yatırımlar yapıldı, çok sayıda laboratuvar kuruldu. 2015 yılında ABD’de nano teknoloji ürünlerinin satışlarının 1 -3 trilyon dolar dolaylarında gerçekleşeceği tahmin edilmektedir [13]. ABD’de üniversite ve araştırma merkezleri kendi aralarında örgütlenerek kaynakları daha etkin kullanmak üzere “araştırma üçgenleri” oluşturmuş bulunuyorlar. Günümüzde ABD dışında Japonya, Avrupa Birliği ülkeleri, İsrail, Çin ve Kore’de de nano teknolojiye önem verilmekte. Çin’de nano teknoloji konusunda bir milyon uzman ve araştırmacı yetiştirmek üzere yeni bir program başlatılmış durumda. Avrupa Birliği 2010 yılında ABD ve Japonya’yı yakalamak için 6. Çerçeve Programında nano teknolojiyi öncelikli alan ilan etti. Son zamanlarda ABD ve Avrupa’da çok sayıda nano teknoloji araştırma merkezi, ayrıca üniversitelerde bu alanda yüksek lisans programları açıldı [13].

Nano teknolojiye Son Gelişmeler: Nano teknolojinin önümüzdeki 10- 15 yıl içinde yeni bir teknoloji devrimi olarak ortaya çıkacağına inanılıyor. Teknolojiye ilerlemiş ülkeler nano teknolojiye odaklanarak, bu devrimin içinde yer almalarını sağlayacak programlar üzerinde ciddi çalışmalar yapmaktalar. Bütün bu çabaların altında teknoloji yarışında geri kalma endişesi yatıyor. 20. yüzyılın başından beri gelişmekte olan ve her alanda, bilgi işlemde akıllı malzemelere ve mikro elektroniğe kadar çok gelişmiş teknolojileri kullanan otomotiv endüstrisinde rekabet

nedeniyle son yıllarda kâr payları çok düşmüş durumdadır. Gelişmiş ülkeler otomotiv sanayi ve benzer sanayileri daha az gelişmiş ülkelere bırakıp rekabetsiz bir ortamda yüksek kârlı teknolojilere yönelmektedirler. Nano teknoloji bu bağlamda (kozmetikte reflektan boyalardan tıp dalında kanser tedavisine kadar) geniş bir alanı kapsayan uygun bir konu olarak ortaya çıktı ve bu nedenle de bütün önceliklere sahip oluverdi. Günümüzde tekstil sanayi de benzer sıkıntıları yaşamaktadır. İşçiliklerin çok yüksek olduğu gelişmiş ülkelerin tekstil sanayi, gelişmekte olan ülkelerin, özellikle Çin'in ucuz iş gücüne dayalı rekabeti karşısında yok olmaya yüz tutmaktadır. Şimdi İngiltere ve ABD'de yüksek teknoloji kullanılarak tekstil sanayilerinin yeniden canlandırılması için ciddi adımlar atılıyor. Ancak, Çin'de de tekstil sanayinde uygulanacak nano teknoloji ürünleri hızla geliştiriliyor. Çin'de geliştirilen kirlenmeyen kumaşlar ve dokuma ürünleri nedeniyle, çamaşır makinesi üreten kuruluşların stoklarını eritip kapasite indirimine gideceklerinden bahsediliyor. Aslında nano teknolojinin tekstil sanayinde çok önemli işlevinin olacağı biliniyor. Dokumada kullanılacak elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan, güneş enerjisinden elektrik üreterek yazın soğutan, kışın ısıtabilen giysilerin yakın bir zamanda vitrinlere çıkması beklenmektedir. Özel polimerler sayesinde terin emilip vücudumuzun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysiler şimdiden geliştirildi [13].

Nano bilim ve nano teknolojide araştırma çalışmaları çok çeşitli alanlarda sürdürülüyor. Son zamanlarda nanometre boyutlarında ortaya çıkan çeşitli kuantum olaylar, ısı ve elektrik iletkenliğinin kuantumlaşması, spine bağlı elektron taşınması, faz tutarlılığı, kararlılık ve denge dışı fiziksel olaylar çok sayıda kuramsal ve deneysel çalışmalara konu oldu. Nano tellerde kuantum iletkenlikle tel kesiti arasında gözlemlenen ilginç ilişkiler, nano ölçeklerde tel çapının ve bir bakıma kesitte bulunan atom sayısının bile kesikli olarak değişeceğini gösteriyor. Böylece nesne büyüklüklerinin de kuantumlaşabileceği sorusu gündeme geliyor.

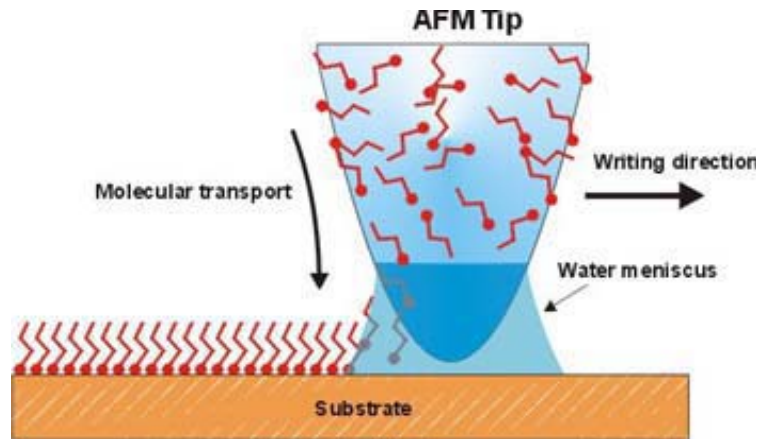
2.2 Nanoyapıların Sentezlenmesi

Nanoyapıların sentezlenmesi için en genel iki yaklaşım, yukarı – aşağı (top - down) ve aşağı - yukarı (bottom – up) yaklaşımlarıdır [14]. Yukarı - aşağı yaklaşımı,

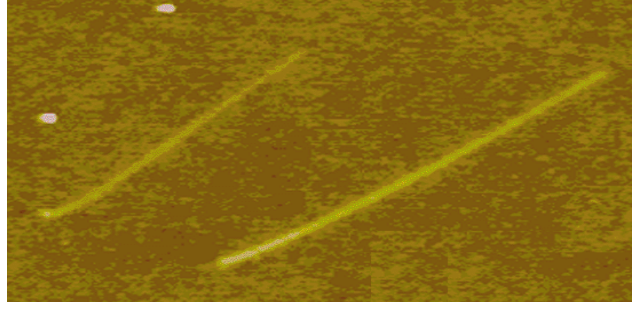
kuru dağlamaya yardımcı olan plazma ve dip-pen nanolitografi gibi metotları içerir. Aşağı - yukarı yaklaşımı ise doğrudan kimyasal sentezlemeyi içeren metotlar içerir [14]. Bu yaklaşım ile kullanılan nano üretim teknikleri; alümina oksit kalıplar, vapor liquid solid (VLS) büyütme ve HOPG üzerine adım – kenar (step - edge) dekorasyon olarak bilinir. Adım kenar dekorasyon için kalıp olarak grafitin bir formu kullanılır. Aşağı - yukarı yaklaşımı, yukarı – aşağı yaklaşımına göre basit ve ucuz olması nedeniyle daha yaygın metottur.

2.2.1 Dip - Pen Nanolitografi

Elektrokimyasal dip - pen litografide AFM ucundan yüzeye kadar maddenin aktarılması için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılır [15]. Bu metot ile 1 nm’ nin altında nanoteller oluşturabilir (Şekil 2.2) [16]. Nanotelleri imal etmek için AFM ucu, istenilen molekülü (monomer) içeren bir çözelti içerisinde daldırılır. Daha sonra bu uç kurutulur ve istenilen yüzey üzerinde yazmak için kullanılabilir[16]. Numunenin daldırılan yüzeyi, doğal bir oksit tabakasına sahiptir. Voltaj uygulanır ve uç, yüzey üzerini tarar. Uç, AFM uçtan yüzeye kadar moleküllerin aktarılması için yüzey ile direkt kontak haline gelmez, fakat aktarım doğal olarak oluşan bir “meniscus” aracılığı ile oluşur (Şekil 2.1) [16].



Şekil 2.1 Dip-Pen Nanolitografi, Mirkin Group, Northeastern University [16].



Şekil 2.2 Dip-Pen Litografi ile Oluşan 10 nm' lik Nanoteller [15].

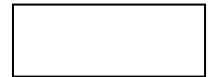
Bu metodun bir avantajı, altlık modellemek için bir litografi adımının gerekmemesidir, fakat yazılım ve modelleme bir adımda tamamen yapılır [16]. Aynı zamanda çeşitli maddeler yazmak için kullanılır: Metaller, yarıiletkenler, polimerler ve biyomoleküller gibi [16]. Bu metodun sonuçları, iyi tanımlanmış şekilleri ile nanoyapılardır. Bir dezavantajı ise, bu metodun oldukça yavaş olmasıdır [17].

2.2.2 Alüminyum Oksit Kalıp

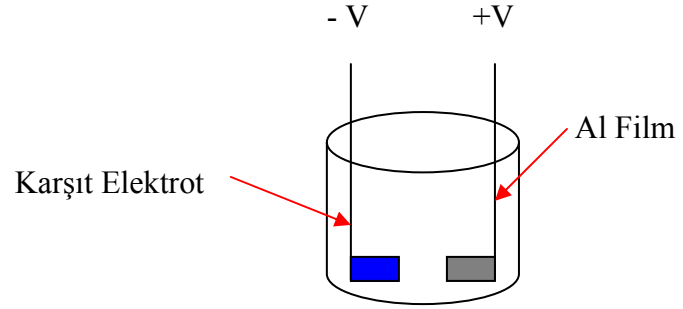
Alüminyum Oksit (AAO) kalıplar, nanoyapıları üretmek için doldurulabilen nano veya mikro boyutta gözeneklerden oluşan kendinden düzenli serilerdir [18]. Genel üretim işlemi, alüminyum filmin istenilen bir yüzeyinin alınması ve bir ısı banyosunda potansiyel uygulanmasıdır (anodizasyon). Anodizasyon, alüminyumdan (Al'dan) alüminaya (Al_2O_3 'e) kadar kimyasal bir reaksiyonun oluşması için voltaj uygulanmasını gerektirir. Bu reaksiyon, Al_2O_3 filmde gözenekler oluşturur. Daha sonra istenen madde (metal, yarıiletken, vs.), bu gözenekler içerisine depolanabilir (Şekil 2.3'e göre adım üç sonrası). Sonrasında Al_2O_3 , nanotellerin kalıptan serbest kalması için asitle dağlanır. Bu işlemin bir gösterimi aşağıdaki gibidir:

- Yüksek saflıkta Al film ile başlanır.

Al



- Anodizasyon (voltaj uygulanır).

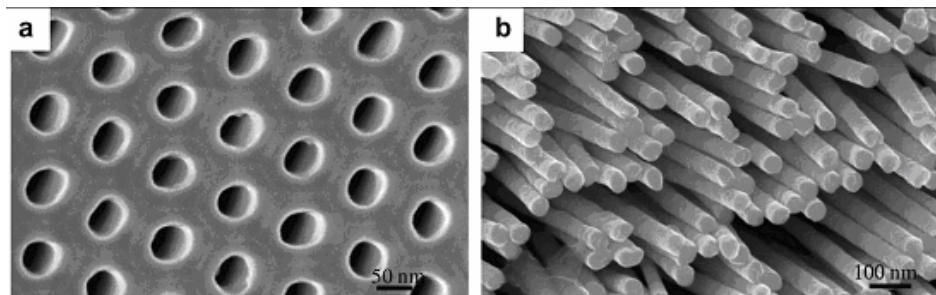


- Gözenekler, anodizasyon boyunca AAO' da oluşur.



Şekil 2.3 AAO Altlık ile Nanotel Sentezleme Metodu

Yüksek düzende gözeneklere ulaşmak için yukarıda verilen genel işlemlerden önce gelen ekstra adımlar yapılmak zorundadır. Al film, mekanik baskıyı kaldırmak ve tanecik boyutunu artırmak için tekrar tavlanmalıdır [19]. Peşinden film, mümkün olduğunca düzlemsel olması için parlatılmalıdır. Kalıp imal edilir edilmez nanoteller, kalıbın gözenekleri içerisine istenen madde depolanarak oluşturulur. Buna, çeşitli depolama teknikleri ile ulaşılır ki bu tekniklerden ikisi, elektrodpozisyon ve kimyasal buhar depolamadır. Nanotellerin çapı, gözenek boyutuna bağlıdır [19]. Bu tip kalıp kullanılarak yaklaşık 5 nm' den birkaç yüz nm' ye kadar değişen nanoteller imal edildi [19].

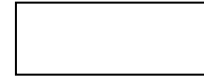


Şekil 2.4 Alüminyum Oksit Kalıp ile Sentezlenen Nanotellerin SEM Görüntüsü [18].

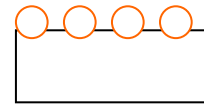
2.2.3 Vapor Liquid Solid (VLS)

Buhar – sıvı – katı büyütme, nanotel sentezlenmesi için kullanılan diğer bir küçükten – büyüğe (bottom - up) metodudur. Bu metot için kaynak olarak genellikle altın (Au) bir katalizör ile çalışılır [19]. Silisyum gibi bir altlık üzerine altın katalizörün depozisyonu gerçekleştirilir ve ısıtılır (900° C). Altın katalizörün bulunduğu hücre içine istenen metali veya yarıiletkeni içeren buhar gönderilir. Bu buhar, Au ile alaşım yapar ve belirli bir süre sonra bu alaşım, fazla doymuş hale gelir. Nanotel büyütme, çökelmenin sonucu olarak sıvı durumdaki katalizör altından başlar. Son olarak nanotel, sıvı bir hale gelir [19]. Nanotellerin çapı, demet çapına eşittir [20]. Demet boyutu, buhar basıncı tarafından kontrol altına alınabilir. Bu metot kullanılarak üretilen nanoteller 10 nm olarak ölçülmüştür [20]. Ana adımlar aşağıda belirtilmiştir:

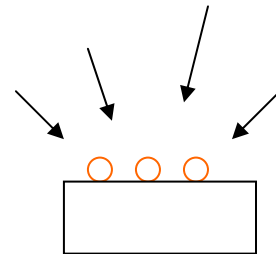
- Sade silisyum ile başlanır.



- Altın gruplar depolanır.

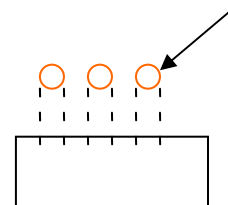


- Buhar oluşur (belirti).

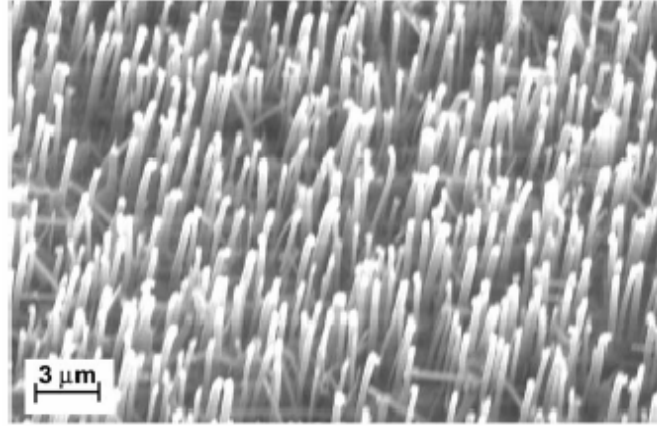


- Sıvı katı arayüzde epitaksiyal büyütme

Sıvı-Katı Arayüz



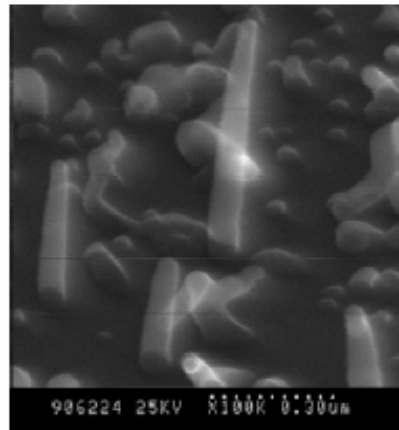
Şekil 2.5 VLS Büyütme ile Nanotel Sentezleme [20].



Şekil 2.6 VLS Büyütme ile Si Nanotellerin SEM Görüntüsü [20].

2.2.4 Moleküler Işın Epitaksi (MBE)

MBE, yüksek kalitede depozisyondan dolayı geniş bir şekilde incelenen bir büyükten – küçüğe (top - down) nanotel sentezleme metodudur. Bu metotta kristal bir altlık üzerine, moleküllerin veya atomların termal enerji ışınları kullanılarak madde depolanır [21]. Bu olay, aşırı yüksek vakum şartları (toplam basınç $<10^{-10}$ Torr) altında meydana gelir. Bu metodun bir yararı, tek tabaka içinde kontrol altına alınabilen depozitin kalınlığıdır [21]. Bu metot ile üretilen nanotellerin çapı 10 nm olarak ölçüldü. Titanyum adaları (islands) kullanılarak imal edilen silisyum nanoteller (Şekil 2.7), MBE yöntemi ile oluşturuldu [22]. Bir moleküler ışın Si_2H_6 , bunun oluşması için silisyum altlığı yönlendirildi..



Şekil 2.7 MBE ile Üretilen Çapları 20 – 40 nm Si Nanoteller [22].

2.2.5 HOPG Üzerine Elektrodepozisyon

Küçükten – büyüğe (bottom – up) yaklaşımına bir diğer örnek, Yüksek Yönelimli Pirolitik Grafit (HOPG) olarak bilinen özel bir grafit yapısı üzerine elektrodepozisyonudur. Elektrokimyasal sentezleme metoduyla HOPG kalıp üzerine istenen metalin adım – kenar (step - edge) dekorasyonu yapılmaktadır. Bir sonraki bölümde daha detaylı bir şekilde anlatılacak olan bu sentezleme, üçlü elektrot sistemi ile yapılmaktadır. Bu sistemde HOPG yüzeyi, referans elektrotuna göre pozitif potansiyelde tutulan bir karşıt elektrota karşı negatif potansiyelde tutulur. Depozisyonu gerçekleştirilecek metal iyonlarını içeren bir çözelti (electroplating - aynı zamanda elektrolitik çözelti olarak bilinen) hazırlanır. Daha sonra iyonlar, grafit yüzeyde indirgenirler. Metal iyonlar, grafit yüzeyinin adımları (kusurları) üzerine depolanır [23]. Nanotellerin uzunluğu, HOPG' in adım uzunluğuna bağlı iken çap değişimi, kaplama değişkenleri ile kontrol altına alınır. Bu metodun yararları, basit ve ucuz maliyetli oluşudur. Örneğin; bir HOPG kalıp, katmanlı yapısı dolayısıyla yaklaşık 40 kez kullanılabilir. Bu işlem, MBE' nin gerektirdiği gibi aşırı yüksek vakum veya VLS' nin gerektirdiği gibi yüksek sıcaklıklar gerektirmez. Birçok avantajı dolayısıyla bu metod, paladyum nanoyapılar sentezlemek için seçilmiştir.

2.3 HOPG (Yüksek Yönelimli Pirolitik Grafit)

Bu çalışmada paladyum nanoyapılar, Yüksek Yönelimli Pirolitik Grafit (HOPG) adı verilen özel tip bir grafit üzerine elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Deney düzeneği, elektrodepozisyon denemeleri ve elde edilen yapıların sensör denemeleri bölüm 4' de ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

2.3.1 Grafitin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Grafit, karbon atomlarından oluşmuş bir maddedir. Hegzagonal sıkı paket bir kristal yapıya sahiptir.

Karbon, atom numarası 6, atom ağırlığı 12.01gr/mol, formülü C olan elementtir. Karbon tabiatta serbest (Elmas, Grafit) ve kimyasal bağlı olarak

minerallerde, bitkisel ve hayvansal organizmalarda bulunur. Karbon 4-A grubu elementlerinin ilk elementidir.

Dokunulan ya da görülen hemen her şey, karbon içerir. İnsan vücudunu, karbona dayanan kimyasal bileşikler oluşturur. Kızgın yıldızlarda hidrojenin termonükleer yanmasında temel rol oynar. Ayrıca bilinen elementlerin en çok yönlü olanıdır. Bileşiklerin % 94'ü (4 milyondan çoğu) karbon içerir. Yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği, yalnızca karbondadır. Belirli karbon bileşikleri, canlılardaki maddenin yaklaşık % 18'ini oluşturur (geri kalanı çoğunlukla sudur). Bu bileşikler, canlı hücrelerin planı olarak, hücre yapımında kullanılan yapıtaşları olarak işlev görürler. Yakıt işlevi gören başka karbon bileşikleri de, yeşil bitkilerde ısı bir rejimle sürekli olarak yenilenir. Organizma öldüğü zaman, (kaynak)çevreyle karbon alışverişi durur ve geriye kalan radyoaktif karbon - 14 izotopu miktarı, biyolojik kökenli maddelerin yaşını belirlemekte kullanılabilir.

Kimyasal Özellikleri:

Bütün elementlerin atom çekirdekleri, yörüngelerinde dönen elektronlarla çevrilidir. Karbon atomunda da ikisi çekirdeğe daha yakın, dördü daha uzak olan altı elektron bulunur. Karbonun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Dört valans elektronu bulunan karbonun asal gaz yapısına ulaşabilmesi için ya 4 ilave elektron kazanması veya 4 elektron kaybetmesi lazımdır. Fakat karbon, hiçbir zaman dört elektron kaybetmez. Dört elektron kaybetmesi için çok yüksek enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Metallerden ve ametallerin birçoğundan farklı olarak, karbondaki bağ oluşumu genellikle iyonik değil, kovalent (ortaklaşa) niteliktedir. Bunun nedenlerinden biri, karbonun atom sayısının küçük olması, bu nedenle de, atom çekirdeğine yakın olan değerlik elektronlarını çok sıkı tutmasıdır. Ayrıca, bir karbon atomunun kararlı bir iyon haline gelmesi için dört elektron alması ya da yitirmesi gerekir. Bu da oldukça büyük enerji isteyen bir olaydır. Ortaklaşa bağlanmada, her karbon atomu, değerlik elektronlarını karşılıklı olarak başka atomlarla paylaşır. Karbon bileşiklerinin çoğunda, bitişik bir atom, 1 – 3 arasında elektron verir; buna karşılık karbon da eşit sayıda elektron katkısı yapar ve tek, çift ya da üçlü bağ oluşur.

Organik bileşiklerin açık formülünü vermek için karbon atomu düzgün bir dört yüzlünün merkezi olarak kabul edilir. Karbon atomuyla birlikte bir organik molekül meydana getiren tek değerli dört atom veya dört kök dört yüzlünün köşelerine yerleştirilir. Bu dört atomun veya kökün hepsi birbirinden farklıysa, karbon asimetriktrir.

Fiziksel Özellikleri:

Bütün karbon çeşitleri katıdır. Atmosfer basıncı altında erimez, elektrik arkında 3500°C ' da uçucu hale gelir. Isı ve elektriğı oldukça iyi iletir. Arı karbon olarak doğada iki şekilde bulunur. Bunlardan birincisi grafitir. İkincisi elmastr.

Grafir:

Grafir, karbonun yaygın bir allotropudur. Allotrop olması; kristal yapısının karbondan oluşan diğerr maddelerden farklı olması anlamına gelmektedir. Grafir (yoğunluğu $2,2\text{ gr/cm}^3$); siyah, yağlı yumuşak ve yaprak tabakalıdır. Grafitte her bir karbon atomu aynı düzlemde bulunan diğerr üç atoma altıgen halkalar oluşturacak şekilde bağlanır. Oluşan ağ iki boyutludur ve bu şekilde meydana gelen tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanır. Bu yüzden, tabakalar birbirlerinin üzerinde kolayca kayar.

Doğal grafir yaklaşık olarak %90–98 oranında saf karbon içerir. Grafir, endüstrinin en önemli bir maddesi olup birçok yerde kullanılır. Bugün bu ihtiyaçlar için doğal grafir yeterli gelmemektedir. Bunun için grafir Achesan Metodu adı verilen bir metotla suni olarak imal edilmektedir. Bu metot karbonun adı sıcaklık ve basınçtaki dayanıklı bir allotropik çeşidine dayanır. Grafir petrolden de elde edilebilir. Bu yoldan yapılan grafitte %99'un üstünde karbon bulunabilir. Grafir ayrıca kökkömürünün çok yüksek sıcaklıklarda işlenmesiyle yapay olarak da üretilebilir.

Grafir, yağ haline getirilip makinelerde, çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılır. Ayrıca grafir kâğıtta iz bırakabilir ki bunun sebebi de ince atom levhalarının grafitten

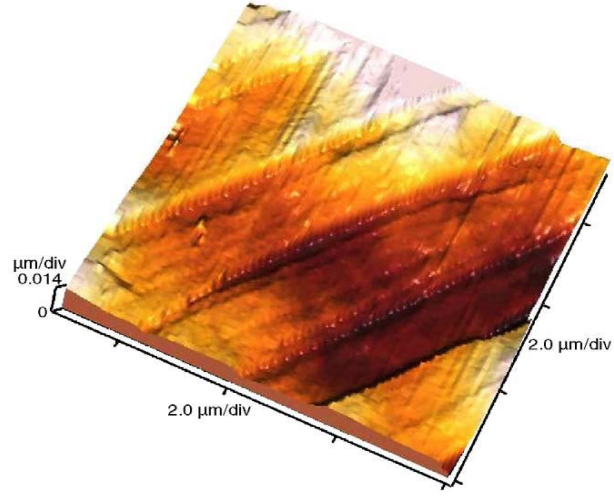
ayrılarak kâğıdın üzerinde birikmesidir. Kurşun kalemlerin içindeki uç da içine kil katılarak biraz sertleştirilmiş grafittir. Grafit çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Bu özelliği sayesinde yüksek ısı fırınları kaplamalarında kullanılabilir. Ayrıca çok iyi bir elektrik iletkenidir. Bu nedenle, çamaşır makinesi ve elektrikli süpürge gibi aygıtlardaki elektrik motorlarının fırçaları grafitten yapılır. Son dönemlerde, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafitten yararlanılmaya başlanmıştır. Arı grafit nükleer reaktörlerde, zincirleme etkiye hızını denetlemekte yararlanır.

Kimyasal olarak aktif olmayışı sebebiyle grafit, birçok elektroliz işlemlerinde elektrot olarak kullanılır. Mesela, sodyum klorürün elektrolizinde elektrotlar grafitten yapılır. Sodyum klorürün elektrolizinden meydana gelen klor gazına dayanıklı grafitten başka bir maddenin bulunması hemen hemen imkânsız gibidir. Aynı amaca paralel olarak kuru pillerde kullanılan elektrotlarda grafittendir.

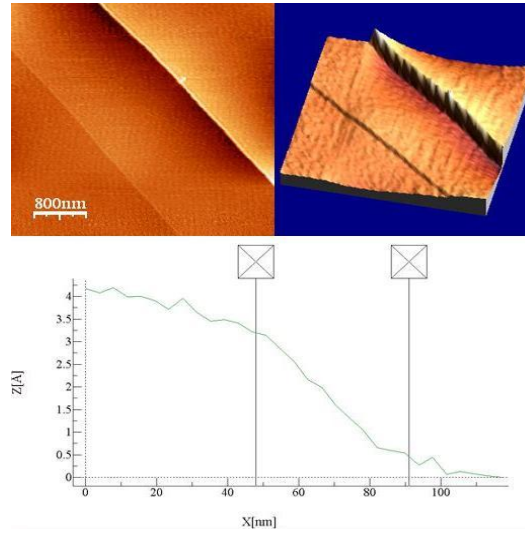
Mum, alçı vs. gibi iletken olmayan maddelerin üzerine grafit tozu püskürtüldüğünde, bu maddelerin iletkenliği sağlanır. Grafitin yegâne çözücüsü ergimiş demirdir. Potasyum kromat (K_2CrO_4) ile sülfürik asit karışımı grafiti çok ağır etkileyerek karbondioksit çevirirler. Grafit $700\text{ }^{\circ}C$ 'de havada yanar. Grafit 100.000 atmosfer basıncında $3000\text{ }^{\circ}C$ ye kadar ısıtılırsa elmasa dönüşür.

2.3.2 HOPG Yapısı ve Kullanım Alanları

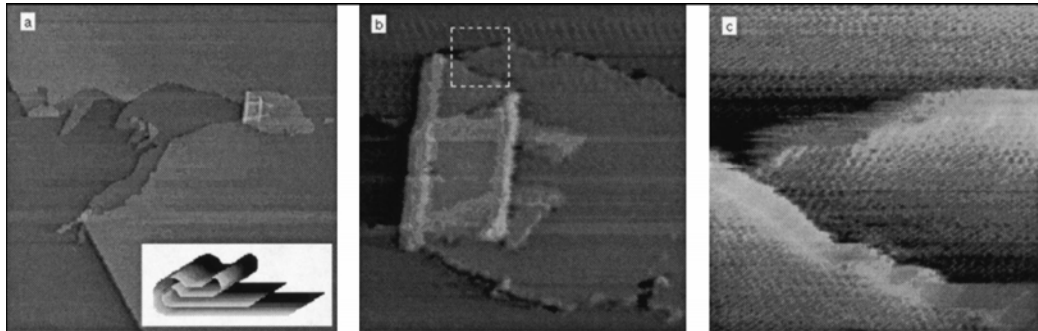
HOPG, yüksek saflıkta karbonun nispeten yeni bir hali olmakla beraber, yenilenebilir ve düz yüzeye sahiptir. Mika gibi değildir, tamamen apolardır. Fakat AFM görüntüleri sonucu yüzeyin basamaklı bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır (**Şekil 2.8a** ve **Şekil 2.8b**). HOPG üzerine gerçekleştirilen elektrodpozisyon işlemi de adını bu yapıdan almaktadır. Buna adım – kenar elektrodpozisyon adı verilir.



(a)



(b)



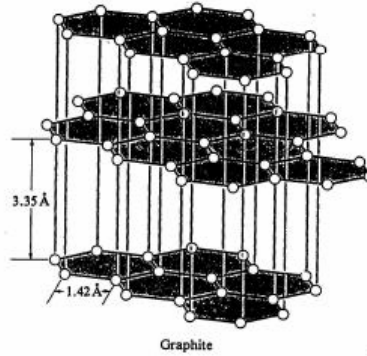
(c)

**Şekil 2.8 (a) ve (b) HOPG' in AFM görüntüleri,
(c) HOPG' in Katmanlı Yapısı AFM Resmi**

Genelde grafit ve özellikle HOPG; mika, molibdenyum disülfid ve yığın halinde yüzeylerden oluşmuş diğer katmanlı malzemeler gibi yapraklı bir yapıya

sahiptir (**Şekil 2.8c**). Yapraklı yapıya sahip olan bu örneklerin tümü, yan yüzeyleri içinde yüzeyler arasından daha fazla kuvvete sahiptir. Böylece tüm bu malzemelerin karakteristik yarıklılık (cleaving) özellikleri açıklanır. HOPG' in bazı özellikleri ve kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

- **Yarıklılık (cleaving) özelliği:** HOPG, katmanlı yapısı nedeniyle neredeyse mika gibi yarıklıdır. Her örnekte kaç tane yarık vardır bilmek zordur. Fakat her 2 mm' lik kalınlıktaki bir blokta en iyi kalite (ZYA HOPG) için bir yüzeyde 20 -40 tane yarık olduğu söylenir [24].
- **Taban yüzey resmi:** HOPG' in Atomik Çözünme STM mikroskopundaki grafitli yapısında, mümkün olan 2 resim vardır. Normal olarak elde edilen resim, sıkı paket serisi gibidir; bu dizide her atom, 6 yakın komşu ile sarılmıştır. Bu atomların herhangi iki atom arası mesafe, 0,246 nm' dir. İdeal şartlar altında, özellikle prop ucu tamamen tek atomlu ise, grafitin gerçek yapısı olan altıgen (hekzagonal) halka yapısı görülebilir. Bu resimde merkezden merkeze olan atomik uzaklık, 0,1415 nm' dir. Bu uzaklık, herhangi bir durum için karbonun atomik özelliğidir ve bu, grafitin kalitesine bağlıdır. Sıkı paket serisi, HOPG' in çoğu şartlar altında elde edilen taban yüzeyi formu resmidir [24].



Şekil 2.9 Grafitin Atomik Dizilişi

- **Grafitin monokromatör olarak kullanılması:** HOPG, özellikle ZYA kalite, X-Ray ve nötron kırınımı için diğer maddelerden daha büyük bir etkiye sahiptir. Örneğin X-Ray için yoğunluk, lityum florat kristali ile mümkün olanın 5 katı daha fazla artar [24].

- **Yüzey düzlüğü/pürüzlülüğü:** HOPG, çoklu kristal bir yapıya sahiptir. Çeşitli boylardadır. Yeni yarılmış (cleaved) yüzey, birçok atomik tabaka veya birçok atomik adım içerir. Bu atomik adımlar 0.2 – 0.3 nm civarındadır. Kalite ne kadar fazlaysa yüzeyin pürüzlülüğü o kadar az ve yeni yarılmış bir yüzey üzerindeki adım sayıları bir o kadar küçüktür [24].
- **Mozaik yayılım:** Mozaik yayılım, Cu-Ka pik genişliğinin maksimumunun yarısı yüksekliğidir. Bu ifade, HOPG' in nasıl yüksek yönelimli olduğunun bir ölçümüdür. Mozaik yayılım ne kadar düşük ise, HOPG bir o kadar yüksek yönetime sahiptir. Bu da, neredeyse adımların olmadığı yarıklı bir yüzeyin sonucudur. Daha düşük mozaik yayılım da daha yüksek değere sahiptir. Üstelik daha düşük mozaik yayılım maddesi, daha yarıklaşabilir (cleavable) olduğu için daha pahalı maddeden daha fazla yarıklar olacağı fark edilir. Üç tane farklı kalitede HOPG vardır: En kalitelisi, ayarlama kalitede (calibration grade), ikincisi çoğu deneylerde kullanılan araştırma kalitede (research grade) ve üçüncüsü de yarıklı yapısının görülmek istenmesi talebinden dolayı kullanılan teknik kalitede (technical grade). Mozaik yayılımı ölçmenin bir yolu, x-ray kırınımıdır. Ancak, literatürde farklı metotlarda mevcuttur [24].
- **Sütunlu Yapı:** HOPG yapısı tamamen sütunlu bir yapıdır. Yani sütunlar, maddenin düz olan dilimleri içinde uzanır. Başka bir deyişle, tanecik sınırları yanal yüzeyler üzerinde görülebilir. Mozaik yayılım, bu dikey eksenden (sütunlu yapının) tanecik sınırının sapma açısıdır. Lazer fiziğindeki araştırmacılar, önemli bilginin bu yönünü buldular [24].
- **Yüksek Sıcaklıklarda Kullanımı:** HOPG' in araştırma ve teknoloji alanındaki kullanım sahası genişledikçe, yüksek sıcaklık karakteristiği gerektiren daha fazla uygulama alanları ortaya çıktı. HOPG' in bulunduğu ortama göre dayanabileceği sıcaklık değerleri aşağıda verilmiştir:
 - ❖ Havada: $T > 500^{\circ}\text{C}/932^{\circ}\text{F}$ (yanmaya başlar)
 - ❖ 0.1 torr basınç vakum ortamında: $T > 2500^{\circ}\text{C}/4532^{\circ}\text{F}$
 - ❖ Sabit atmosferde (N, Ar, He): $T > 3500^{\circ}\text{C}/6332^{\circ}\text{F}$

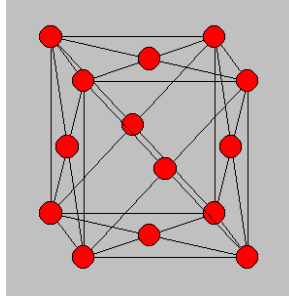
- **Z Yönündeki Kalibrasyon:** Yarıklı (cleaved) HOPG yüzeyi üzerindeki tepeler ve çukurlar ayarlanamaz. Ancak, kristalografik yüzeyler, belirli bir yüzeye sahiptir ve tek bir adımın yüksekliği, 0.34 nm' dir [25].Adımlar, yarıлма işleminin bir sonucu olarak rasgele bulunur. Alternatif bir metot, hava ortamında bir fırında yüzeyi oksitleyerek çukurlar oluşturmaktır [24].
- **Yüksek Saflık:** Tüm HOPG türleri, karşılaştırılabilir bir saflığa sahiptir ve safsızlık seviyeleri ise 10 ppm veya daha iyi seviyededir [24].
- **Kimyasal Durgunluk:** HOPG, osmiyum tetroksit içeren neredeyse her şeye yüksek kimyasal durgunluk gösterir [24].
- **Termal İletkenlik:** HOPG' in anizotropik yapısı nedeniyle, termal iletkenlik farklı yönlerde değişir. Bu, temel yüzey boyunca 1800Wt/C° ve temel yüzeye dik yönde 8-10Wt/C° değerindedir. Termal iletkenlik, HOPG' in herhangi bir türü için yüksektir. Termal iletkenlik, HOPG' in kalitesinden bağımsızdır [24].
- **HOPG' in Yoğunluğu:** Üç HOPG (ZYA, ZYB ve ZYH) için de yoğunluk 2.27 g/cm³ ' dür [24].
- **Ölçüm Tarafı:** HOPG yüzeyinin iki yüzeyine X-ray saçılımı uygulandı ve elde edilen sonuçlara göre iki yüzeyin kesinlikle aynı olmadığı anlaşıldı. Her yüzeyin kesiti boyunca hafif bir asimetri olabilir. HOPG üretildiğinde, bir tarafı düz, diğer tarafı ise biraz kabarcıklı gibi görünür. En küçük mozaik yayılım kabarcıklı olan taraftır. Diğer tarafı, hem aynı mozaik yayılımında hem de biraz az dar olacaktır [24].

2.4 Paladyum Metali

2.4.1 Genel Özellikleri ve Yapısı

Paladyum, Pd işaretiyle bilinen, platine benzer, 4d geçiş metalidir. Atom numarası 46, atom ağırlığı 106.42 ve elektronik düzeni [Kr] 4d¹⁰ olan kimyasal bir elementtir. Yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapısına sahiptir ve örgü parametresi 3.8927 Å⁰ (0 K' de). FCC, her yüzeyin merkezinde ve köşeler üzerinde örgü

noktaları olan kübik birim hücreden oluşur. Lineer genleşme katsayısı, $11.8 \times 10^{-10} \text{ K}^{-1}$ (oda sıcaklığında).



Şekil 2.10 Yüzey Merkezli Kübik Kristal Örgü Yapısı

Gayet ince dağılmış bir halde iken, periyotlar sisteminde kendisinin üstünde bulunan Nikelden daha fazla Hidrojen gazını çözer. Paladyumda çözülmüş bulunan Hidrojen, nikelde olduğu gibi çok aktif bir haldedir ve doymamış organik bileşikleri hidrojenlendirebilir. Hiçbir gazı geçirmeyen levha halindeki paladyum, hidrojen gazını geçirir. Paladyum, tuzlarında ekseriyetle +2 değerlidir.

2.4.2 Kullanım Alanları

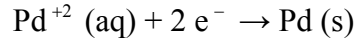
Paladyum çeşitli özellikleri sayesinde, alan etkili transistör; mikroelektronik sensör, optik sensör, nanotel tabanlı hidrojen sensör; nano kontak elemanı; fotoiletken aygıt; hafıza elemanlarında manyetik kaydedici olarak kullanılır.

2.5 Elektrokimyasal Depozisyon

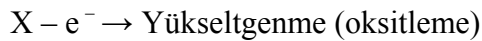
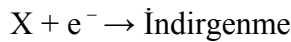
Elektrodepozisyon, akımla kaplama (electroplating) ifadesi ile birbirlerinin yerine geçebilir. Genellikle bir yüzeyi, metal bir madde ile kaplamak için kullanılan bir işlemdir. Bu işlem, çözeltideki bir metalin indirgenmesine (elektron kazanması) neden olan bir akım ile yürütülür. Bu metal, kaplanmış yüzeye çekilir ve indirgenmiş olur ki buna metal iyonlarının depozisyonu sebep olur. Bu kaplamanın kalınlığı, kullanılan karşıt elektrot, depozisyon zamanı ve potansiyeli gibi belirli deneysel şartlar değiştirilerek kontrol edilir. Bir sonraki bölümlerde daha iyi anlatılacaktır.

2.5.1 Paladyumun İndirgenmesi

Paladyum, elektrolitik (iyonlar içeren) bir çözeltide bulunur. Bu çözeltide paladyumun yükü, +2'dir. Bir akım, paladyumun elektron kazanmasına sebep olur ve +2, 0 hale indirgenir [2]. Bu işlemin reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

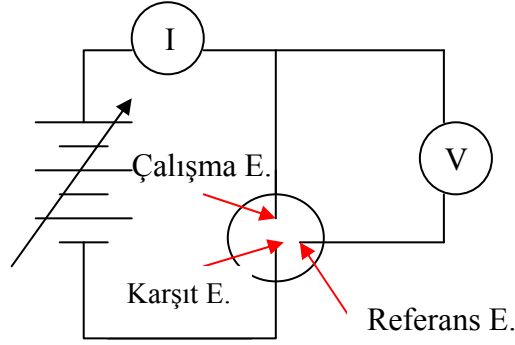


Yukarıdaki reaksiyon, iyonik paladyumun ilk olarak sulu bir çözelti içerdiğini belirtir. Paladyum iki elektron kazandığında paladyum sıvı bir hale gelir. Bu reaksiyon, çalışma elektrotunun yüzeyinde gerçekleşir. Paladyumun kaplanmış yüzeye çekilmesini sağlayan mekanizmaya, çalışma elektrotuna negatif bir gerilim uygulanmasıyla ulaşılır. Kaplanan yüzey, çalışma elektrotu (WE) olarak bilinir. Bu elektrot ile birlikte elektrodpozisyonun sağlanması için bir veya iki ek elektrot kullanılması gerekmektedir. Bu elektrotlar elektrokimyasal düzeneğin parçasıdır. Elektrodpozisyon hücresi elektrolitik çözelti içerir ve bu da sinyalin iletkenliği için gereklidir. Çözelti, metal elektrot ile çözeltideki metal (sulu) arasında iyonik bir iletken haldir [2]. Bu sinyal, bir gerilim denetleyiciden (potansiyostat) elektriksel bir sinyal olarak çıkar ve sonrasında kimyasal bir sinyale dönüştürülür. Bu kimyasal sinyal, kimyasal bir reaksiyon (aşağıda bahsedilen) tarafından oluşur ve çözeltideki iyonlar ile taşınır. Elektrodpozisyon için kullanılabilen iki farklı düzenek vardır. İkili elektrot ve üçlü elektrot sistemler arasındaki fark, deneylerin hassasiyetinden kaynaklanmaktadır. İkili elektrot sisteminde bir katot ve bir anot vardır. Negatif potansiyel, katoda (WE) uygulanır. Anot, sayıcı elektrot olarak betimlenir ve katotta oluşan reaksiyonu dengeler. Bunun nedeni yükün ve kütlenin korunum yasasıdır. Karşıt reaksiyon, oksitlemedir ve anotta oluşur.



Genel olarak X, bir parçacık veya bir maddedir [23]. Böylece redoks (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonu sadece ikili elektrot ile oluşabilir. Üçlü elektrot sisteminde ek bir referans elektrotu vardır (**Şekil 2.11**). Polarize (kutuplaşma, ayrışma) olmadığı için referans adını alır Böylece voltaj, küçük bir

akım değeri ile değişmez [23]. Bu elektrot ve çalışma elektrotu arasına uygulanan potansiyel, gerilim denetleyici (potansiyostat) olarak bilinen elektronik bir cihaz ile kontrol edilir. Bir potansiyostat, genelde kontrol edilen değişken olarak potansiyeli kullanılırken, ölçülen değişken akım olmaktadır. Bu akım, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında ölçülür.



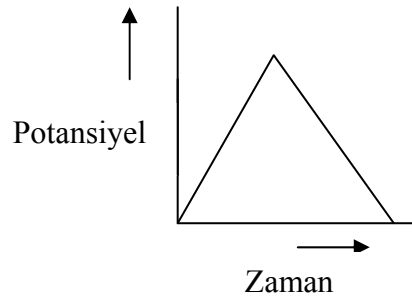
Şekil 2.11 Üçlü Elektrot Sistemi

2.5.2 Standart Elektrot Potansiyel

Standart hidrojen elektrotu (SHE), diğer elektrotlara kıyasla genel olarak kullanılan bir elektrottur [26]. Bu elektrot, en basit elementin (hidrojen) reaksiyonuna sahiptir. Bu tip referans elektrotu için standart elektrot potansiyeli (indirgenmenin oluşacak olduğu potansiyel), 0 V olarak seçildi [23]. Fakat onun çalışması, çeşitli maddelerle tepkimeye girdiği için çoğu durumda elverişsizdir. Ag/AgCl ve Saturated Calomel Electrode (SCE) gibi diğer tip elektrotlar, alternatif olarak kullanılır ve onların potansiyelleri, Standart Hydrogen Electrode'a (SHE) göre alınmaktadır. AgCl/Ag' ün SHE' na karşı standart elektrot potansiyeli, E^0 , + 0.2221 ve SCE' nin SHE' na karşı standart elektrot potansiyeli, + 0.242'dir [26]. Bu, ölçülen potansiyeli etkilediği için çalışılan referans elektrotunun standart elektrot potansiyelinin açıkça belirtilmesi önemlidir.

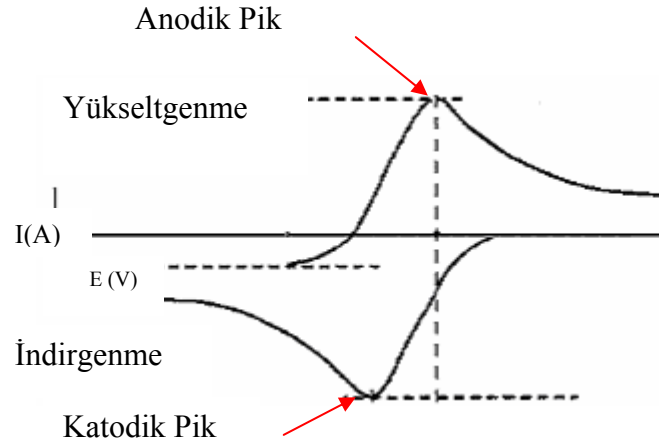
2.5.3 Cyclic Voltammetry (CV)

Elektrolitik bir çözeltide depozisyon potansiyeli, bir metalin indirgenmesine neden olabilir. Bunun oluşması için gerekli potansiyel, Cyclic Voltammograms (CVs) olarak bilinen deneylerden bir araya gelir. Cyclic voltammetry cihazı, elektrokimyasal deneyler için kullanılan bir cihazdır. Voltammetry ifadesi grafiği çizilen değişkenleri gösterir. Buradaki “volt” voltaj, “am” ise amper ifadelerine karşılık gelir [23]. Bir CV deneyinde, çalışma elektrotuna bir potansiyel uygulanır. Bu potansiyel, basamaklı hızlarda uygulanır ve ileri - geri taramalarda uygulanır. Zamana karşı uygulanan potansiyelin ana hali, aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.12 Cyclic Voltammetry Cihazı ile Potansiyel Zaman Değişimi

CVs grafikleri için iki standart mevcuttur: IUPAC ve American. IUPAC eğilimi, negatif akım indirmeye (katodik) ve pozitif akım yükseltgenmeye (anodik) sahiptir. American standardı ise, tersidir, katodik pozitif ve anodik negatiftir [27]. IUPAC eğilim CV’ nin bir örneği, aşağıda verilmiştir:



Şekil 2.13 Genel Cyclic Voltammogram

Şekil 2.13' e göre anodik ve katodik olmak üzere iki pik vardır. Pikler, reaksiyona karşı olan cevaplardır. Bu iki parametre, bu potansiyellerde indirgeme veya yükseltgenme reaksiyonlarının oluştuğunu belirtir. Bu parametrelerin önemi, istenen reaksiyonun cyclic voltammogram analizi ile elde edilebilecek olmasıdır. Örneğin; eğer indirgenme akım piki gözlemlenen potansiyel değeri, depolama potansiyeli olarak kullanılırsa, metalin indirgenmesi oluşacaktır.

2.5.4 Nernst Denklemi

Yeniden gözden geçirirsek her iki indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu elektro depolamada oluşur. Bir sistem, her iki yöndeki elektron transfer kinetiğinin hızlı olduğu durumlarda tersinir olarak varsayılır [23]. Tersinir bir sistem, Nernst denklemine göre indirgenme ve yükseltgenme türlerinin bir konsantrasyonunu içerir [23]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{+z})$$

Burada

E: Potansiyel,

E^0 : Bağlı standart elektrot potansiyeli (tersinir potansiyel),

R, T, z, F: Gaz sabiti, mutlak sıcaklık, reaksiyona giren elektron sayısı ve Faraday sabiti (96500 coulombs),

$a(M^{+z})$: Litre başına moldeki iyonun hareketliliği

Bu denklem, elektrokimyasal bir sisteme bir potansiyel (E) uygulanmasının çözültide oluşan indirgeme/yükseltgeme oranlarında bir değişikliğe sebep olacağını belirtir [23].

2.5.5 Faraday Kanunu

Faraday Kanunu, bir elektroliz ürününün ağırlığının (w), hücre boyunca geçen yük miktarı (Q) ile çarpılan bir elektrottaki (Z) elektrokimyasal reaksiyon miktarına eşit olduğunu belirtir[2]. Bu, Z elektrokimyasal eşdeğer olmak üzere aşağıdaki formülü sağlar:

$$w = Z * Q$$

Aynı zamanda Q yükü akıma ve zaman bağlıdır:

$$Q = I * t$$

$$w = Z * I * t$$

Faraday sabiti (F), elektronların bir molünü temsil eder ve e, bir elektronun yüküdür ($1.602 \times 10^{-19}C$).

$$F = N_A * e$$

Burada N_A , avagadro sayısıdır (6.0225×10^{23} molekül/ mol)

$$F = (6.0225 \times 10^{23} \text{ molekül/ mol}) * (1.602 \times 10^{-19} C) = 96487 C/mol$$

Eşdeğer ağırlık, bir elektronun transferine karşı gelen reaksiyonun bir molar biriminin kesrine tekabül eder [2]. Bu, indirgeme (bu numara, n , Pd^{+2} için 2'dir) için gereken elektron sayısı ve Faraday sabiti ile bölünen maddenin atom ağırlığına (A_{wt}) eşittir. Sonuç olarak elektrot yüzeyinde indirgenen madde miktarı (gram olarak), aşağıdaki denklemden hesaplanır:

$$w = (A_{wt} / n * F) * Q$$

3 DENEYSEL YÖNTEM

HOPG üzerindeki adımlara Pd metalinin elektrokimyasal depozisyonu yapıldı. HOPG üzerindeki adımlara (steps) yerleşen paladyumun oluşturduğu nanoteller serisi, hidrojen sensörü olarak kullanılmak istenildiğinden dolayı başka bir yüzeye aktarılacak zorundadır. Çünkü grafit de hidrojenden etkilenmektedir ve ölçüm sisteminde meydana gelen kimyasal olaya katkı sağlayarak elektrik sinyalini değiştirmektedir. Sonuç olarak hidrojeni algılayan maddenin ne olduğu ve hangi oranda algılandığı anlaşılmayacaktır. Bu nedenle paladyum nanoteller, hidrojen gazı ile etkileşmeyecek ve meydana gelecek kimyasal olayı etkilemeyecek bir yüzeye aktarılır. Bu sonuçlara göre nanotellerin transferi konusunu iki ana başlıkta toplamak mümkündür.

3.1 Paladyum Nanotellerin Transferi

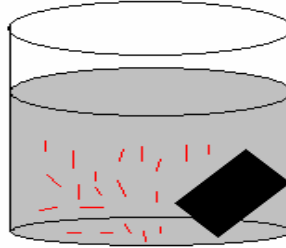
3.1.1 Yapıştırıcı bir Madde ile:

Paladyum nanoyapılar, hidrojeni algılamak için bir SAW cihazda algılama tabakası olarak kullanıldı. Bunu yapabilmek için depolanan paladyum nanoyapıların HOPG üzerinden uygun bir yere (IDT' lerin arasına) transfer edilmesi gerekir. İlk transfer girişimi için bir damla cyanoacrylate süper yapıştırıcı HOPG üzerine damlatılır. Daha sonra aseton ve metanol ile temizlenen cam parçası HOPG üzerine yerleştirilir. Yapışkan, 8 saat sertleşmeye bırakılır. Bu zamandan sonra HOPG, cam parçacıktan kaldırılır. Bu işlem, nano yapıların transferi için riskli bir yöntemdir. İlk olarak bu transfer metodunda gömülmüş nano yapısıyla cam parçası üzerinde nanotellerin bulunması gerekir.

3.1.2 Çözücü bir Madde ile:

Nano yapıların transferi için ikinci bir yöntem daha kullanılır. Bu metotta HOPG' den nano yapıların transferi için ultrasonik titreştirici kullanılır. Bunun için depozisyonun sonrasında HOPG, aseton içeren 50 mL' lik bir behere yerleştirilir. Aseton çabuk buharlaşabildiği için seçilmektedir. Daha sonra beher, su dolu

ultrasonik titreştiriciye yerleştirilir. Beher, banyo içerisine yerleştirildikten sonra süre 5 dk' ya ayarlanır. Bu andan sonra beherdeki çözelti kontrol edilir. Çözelti, grimsi bir renk almıştır. İkinci bir titreştirme yapılır ve bu andan itibaren HOPG blok üzerinde nano yapı bulunmamaktadır. Çözelti 5dk sonra temiz kalır. Daha sonra gri rengin yüzey üzerinden alınan paladyum nano yapılardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



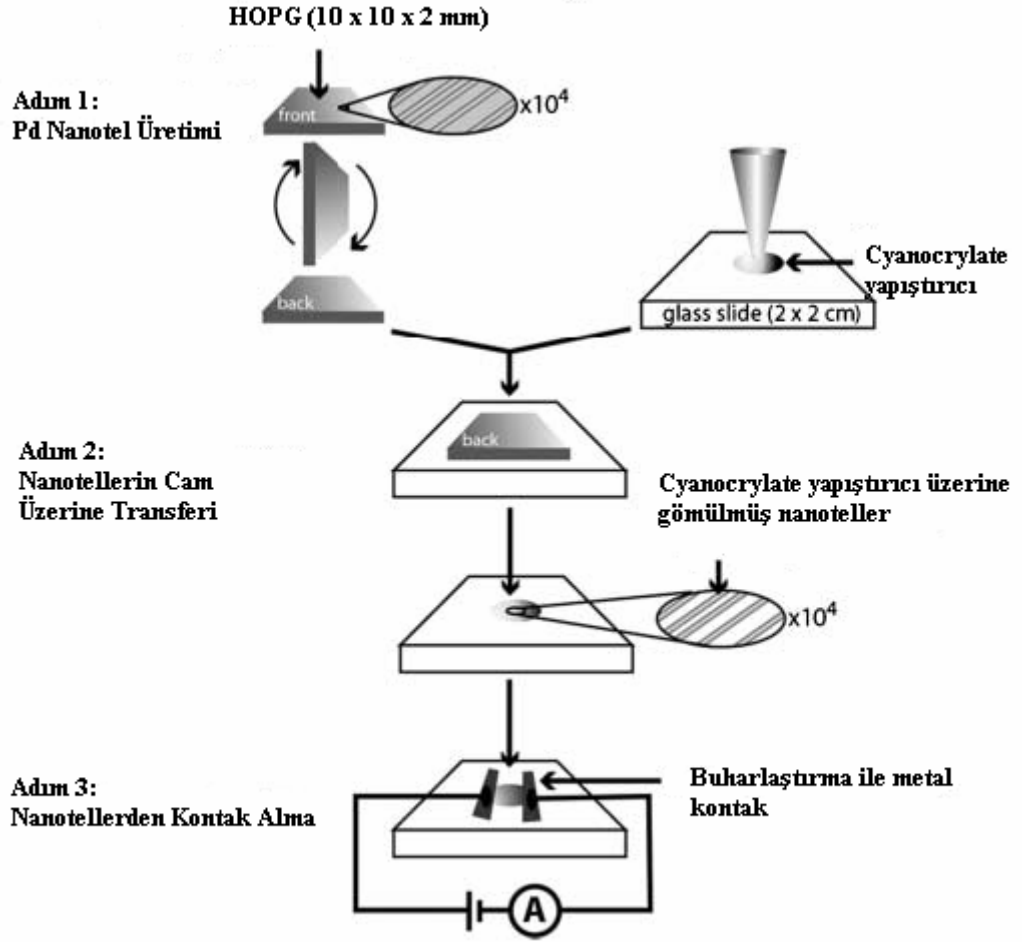
Şekil 3.1 Pd Nanotellerin Aseton İçinde Çözünmesi

3.2 Aygıt Tasarımı Tasarımı

Pd nanotellerin yukarıda bahsedilen yöntemlerle başka bir yüzeye aktarılmasının ardından, hidrojen sensörü maksatlı kullanılacak olan bu yapıların, gaz algılama esnasında meydana gelecek kimyasal olayların elektriksel bir sinyal halinde ölçebileceğimiz değerlere dönüştürülebilmesi için elektronik bir devre haline getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle yukarıda bahsedilen nanotellerin transfer edildiği yapılardan elektriksel ölçümler (akım, iletkenlik, kapasitans,vs.) alabilmek için kontak almak gerekmektedir. Aynı başlıklar altında incelersek:

3.2.1 Yapıştırıcı Madde ile Elde Edilen Nanotellerin Elektriksel Sistemi:

Bölüm 3.1.1'de de ayrıntılı bir şekilde anlatılan transfer işlemi, cyanoacrylate yapıştırıcı film ile cam üzerine transfer edilmesinden ibarettir. Transfer edilen nanoteller serisinin iki ucundan metal kontak (teller yönünde) alınır. Böylece elektriksel ölçüm yapılabilir hale gelir. Bu işlem sırasıyla aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.2 Cyanoacrylate Film Üzerindeki Nanotellerden Kontak Alma

3.2.2 Çözücü ile Elde Edilen Nanotellerin Elektriksel Sistemi

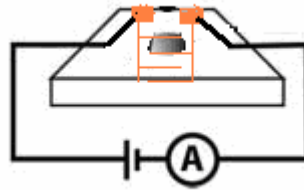
HOPG' de oluşan nanotellerin aseton gibi bir çözücünde belirli şartlar altında çözülmesinin ardından bu nanoteller, bir mikro pipet ile taraklı bir yapı olan IDT üzerine aktarılır ve kuruması sağlanır. Böylece bu nanotellerin, IDT taraklı yapısının direncini değiştirmesi söz konusudur. Bu işlem de tamamlandıktan sonra gaz ölçüm sistemine yerleştirilebilir.



Şekil 3.3 (a) Boş IDT, (b) Mikro pipetle Pd nanotellerin aktarıldığı IDT

3.2.3 Yapıştırıcı Madde ile Elde Edilen Nanoteller Üzerine IDT Kaplanarak Oluşan Elektriksel Sistem:

Bu bölümde ise **Şekil 3.2'** de gösterilen aşamalar, üçüncü adım hariç tutulmak şartıyla aynen tekrar edilir. İkinci adımın ardından oluşan yapılar üzerine buharlaştırma (evaporation) yöntemiyle altın IDT (Interdigital Transducer) kaplanır. IDT' nin kontak alınacak noktalarına baskıdan dolayı zarar görmemesi için gümüş pasta sürülür. Sonuç itibariyle gaz ölçüm sistemine yerleştirilebilir hale gelir.



Şekil 3.4 Cyanocrylate Film Üzerindeki Nanotellerden IDT ile Kontak Alma

3.3 Gaz Ölçüm Sistemi

Gaz ile etkileştikten sonra nanotellerde meydana gelen kimyasal reaksiyonun, elektriksel sinyale dönüştürülmesi için bir gaz ölçüm sisteminin tasarlanması gerekir. Bu sistem; sadece gaz ile malzemenin etkileşmesini sağlayacak kapalı bir hücreden, bu hücreye gazın kontrollü bir şekilde akışını sağlayacak bir gaz akış ünitesinden

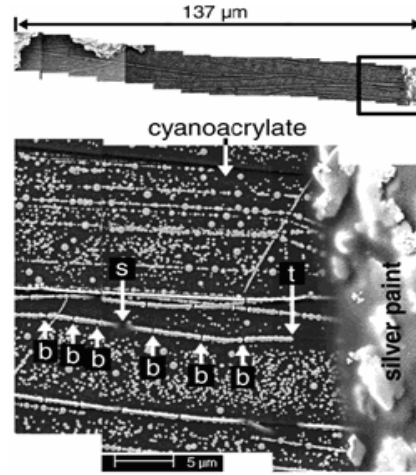
(MKS), gaz ölçümlerinin istenilen sıcaklık aralığında yapılmasını sağlayacak bir sıcaklık kontrol cihazından (Lakeshore), meydana gelen kimyasal olayın sonucunda elektriksel değişikliğin ölçülmesi için bir elektrometreden ve bu ölçümlerin sistemli bir şekilde yapılmasını sağlayacak olan bir bilgisayar programından ibarettir.

3.4 Paladyumun Hidrojeni Algılama Mekanizması

3.4.1 Yapıştırıcı ile Oluşan Sistem için Çalışma Mekanizması

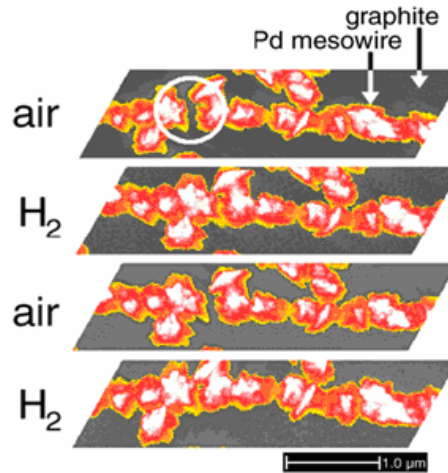
E. C. Walter ve grubunun bu konuda yaptıkları çalışmadan anlaşılan, yapıştırıcı (cyanocrylate) ile yalıtkan olması tercih edilen bir altık (cam) üzerine, oluşturulan nanotellerin aktarılması esasına dayanan bu tip sensörler, esas olarak diğer bütün direnç bazlı hidrojen sensörlerinden farklı bir mekanizmayla çalışır. Bu mekanizmanın daha rahat anlaşılması için aşağıda bir SEM ve bir AFM fotoğrafı gösterilmektedir. Açıkça gözükmemektedir ki sensördeki Pd nanoteller devamlı değildir. Genişliği 40 – 80 nm, 2 – 5 μ m aralarında boşluk bulunan çoklu kırıklar vardır. Diğer iki olay da SEM görüntüleri üzerinde işaretlenmiştir. Nanotellerin cyanoacrylate filme batırıldığı nanotel parçası (“s”), bir nanotelin gümüş akım toplayıcı ile temas haline getirilmeden önce sonlandığı yer de (“t”) ile gösterilir. Bu kırıklar, sensör çalışma mekanizmasında esas rolü üstlenirler [9].

Her nanotelde bulunan nano boyuttaki kırıklar, hidrojenin varlığında kapanan ve yokluğunda açılan kırılma eklemi (break - junction) olarak çalışır. Kırılma ekleminin tersinir döngüsü, **Şekil 3.5**’ de AFM görüntüsü ile gösterilmiştir. Üstteki görüntü, paladyum nano tellerin grafit üzerine elektrodepozisyonudur. Solda beyaz daire içine alınmış boşluk yaklaşık 50 nm’ dir. Bir sonraki AFM görüntüsü ise nanotelin ~ 1 atm basınçtaki hidrojen gazına maruz kaldığı durumda elde edilmiştir. Bu resimdeki nanotelin yüksekliği, % 2 – 12 olarak artmıştır ve hava ortamındaki boşluk kapanmıştır. Sonraki hava/H₂ döngüsü, bu kırılma ekleminin tekrar açılıp ve tekrar kapanmasını sağlamıştır. Bu olay sonucu, nano kırık eklemin tersinir açılıp kapanma özelliği gösterdiği anlaşılmıştır [9].



Şekil 3.5 Paladyum Mezotellerin SEM Görüntüsü.

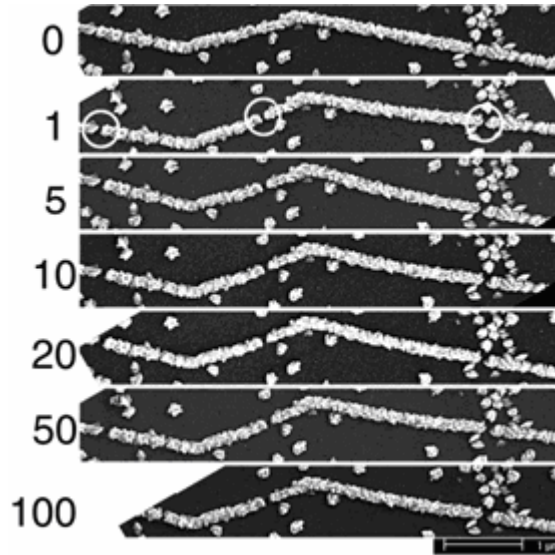
Üç tip kusur gösterilmiştir: kırılma eklemleri (break junctions) (b), yapışkan içerisinden yüzeye çıkan bir mezotel (s), mezotelin bitişi (t) [9].



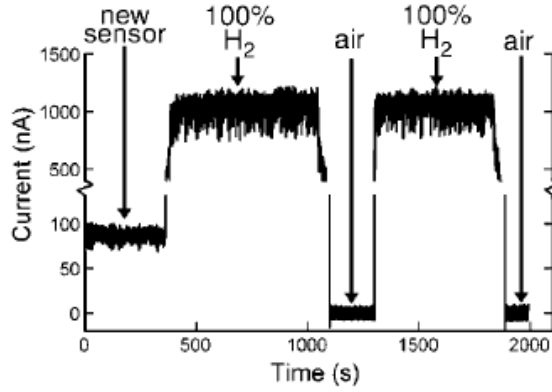
Şekil 3.6 Grafit Yüzeyi Üzerindeki Pd Mezotellerin AFM Görüntüsü. Hava/H₂ varlığıyla bu kırılma eklemlerinin açılıp, kapanması [9].

Depolanmış Pd mezoteller, kırıklar içermez. Daha sonra kırılma eklemleri oluşur. Bir ihtimal, kırılma eklemleri gömülme ve transfer esnasında oluşur. Buna karşılık kırıklar arasındaki boşluklar ve kırık genişliğinin kendisi asıl değerine yakın yayılır. İkinci ihtimal, H₂ uygulanması kırılma eklemleri oluşturur. Bu durum, gömülme ve transfer işlemleri öncesinde SEM ile grafit yüzeyi üzerine Pd mezotellerin depozisyonu ile oluşan yapı analizleri sonucu test edilir. Daha sonra bu

mezotelleri, 5, 10, 20, 50 ve 100 hava/H₂/hava uygulandıktan sonra grafit yüzeyi üzerinde yeniden resmetmişler. **Şekil 3.7'** de bu değişim gösterilmektedir. Bu resmin üstünde hiçbir kırığın olmadığı depolanmış Pd mezoteller gösterilmektedir. İlk H₂/hava döngüsü 3 tane kırık açmıştır (ikinci resim). Bu kırıklar, 25 – 35 nm genişliğe sahiptir. 20 – 50 H₂/hava döngüsünden sonra, bu kırıkların genişliği iki katı büyümüş, fakat hiç yeni kırık oluşmamıştır. 100 H₂/hava döngüsü azaldıktan sonra bu kırıkların genişliği artmıştır. İkinci önemli sonuç, Pd mezotellerin ve etrafını saran Pd parçacıklarının mikrotopografisinin değişmediğidir. Hatta kırılma eklemleri hariç 100 H₂/hava döngüsünden sonra bile değişmemiştir. Paladyumun çoklu H₂/hava döngüsüne maruz kaldığında büyük morfolojik değişiklikler gösterdiği yıllardır bilinmektedir. Böyle bir durumda Pd metal parçasının makroskopik yönü değişir. Mikro skalada bakıldığında paralel olarak kayan bantların yapısı anlatılmıştır. Bu topolojik değişiklikler, α' dan β fazına geçmesine neden olan etki ile metal örgüsünde meydana gelen plastik deformasyonun sonucudur. E. C. Walter ve grubunun yaptığı mezo yapıdaki paladyum taneciklerinin mikroskopik yönü, Pd ile bu etkinin elastik kolaylığındaki bir faktör olmak zorundadır.

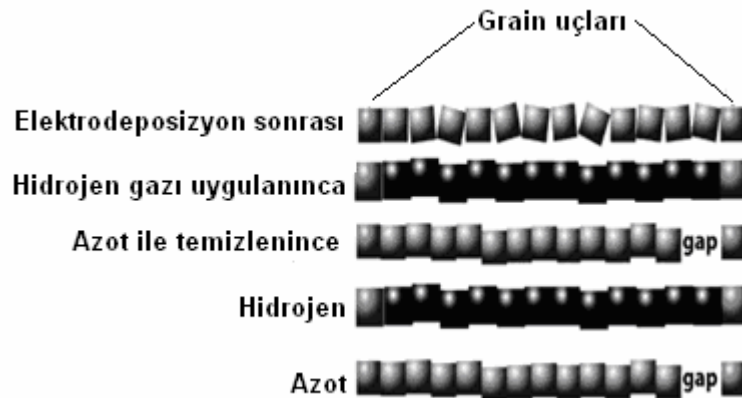


Şekil 3.7 Aynı Pd Mezotelin Uygulanan hava/H₂/hava Döngüsünden Sonraki Hallerini Gösteren SEM Görüntüsü [9].



Şekil 3.8 Yeni bir sensörün ilk H₂' e maruz kaldıktan ve sonrasında H₂/hava döngüsünün devamında meydana gelen değişimin grafiği. Bu sensör, mod 2 sensörü olarak gösterilir [9].

Şekil 3.8' deki temel sonuç, hava ortamında PMA sensörün direnci, sensördeki her bir mezotelde bulunan kırılma eklemleri nedeniyle bir H₂/hava döngüsü sonrasında etkili bir şekilde artmasıdır. Şekilde ilk kez %100 H₂' e maruz kaldığı ve daha sonra hava transferinin sonucu olarak sensör akımı gösterilmiştir. Bu özel durumda H₂' den havaya geçiş, sensör akımının sıfıra yakın bir değere düşmesine sebep olur. Bu da mod 2 sensörü olarak gösterilir. Depolanmış Pd mezoteller kırılma eklemleri içermemesine rağmen hazırlanan sensör, ilk kez H₂' e maruz kaldığında sensör akımında bir artış gözlenmiştir. Bu, her mezoteldeki Pd taneciklerin direncinin H₂ absorblanması esnasında 1.8' lik bir etkiye artmak zorunda olması nedeniyle. Bu beklenmeyen etki için bizim açıklamamız aşağıdadır:



Şekil 3.9 Nano Kırılma Eklemleri Formunda Aktarılan Mekanizma ve Sensör Davranışı

Bu mekanizma şöyle özetlenebilir: Yeni depolanmış polikristal Pd mezoteller elektriksel olarak sürekli ve tanecik sınırlarında toplanan bir direnci gösterir. Bu teller, 298 K' de %0.8 üzerinde bir konsantrasyonda H_2 ' e ilk kez maruz kaldığında α ' dan β fazına geçiş meydana gelir ve Pd' un FCC örgü yapısında %3.5' luk genişleme olur. Örgü genişlemesi, her mezotelin kendi eksen boyuncası %3.5' lik sıkışması ile meydana gelir ve bu sıkışma genelde tanecik sınırlarında gerçekleşir. Bu, tanecikler arası direncin düşmesiyle ve her mezotelin de iletkenliğinin artmasıyla sonuçlanır. Azalan tanecikler arası direnç, paladyum hidrit yapıda olan her taneciğin artan direncinden daha fazla olmalıdır. Çünkü böyle bir şey olmazsa tüm sensör akımı, ilk H_2 uygulandığında artmak yerine azalır. Mezotellere saf bir hava ortamı sağlamak, β ' dan α fazına geçişi, her taneciğin %3.5' luk konsantrasyonu ve nanoskopik kırıkların açılmasıyla hafifleyen her mezotelin yoğun bir basınç uygulaması ile sonuçlanır. Daha sonra tersinir H_2 absorpsiyonu ile oluşan sıkıştırıcı ve yoğun basınç bu kırılma eklemlerinin açılıp kapanmasına neden olur [9].

3.4.2 IDT ile Oluşan Sistem için Çalışma Mekanizması

Bölüm 3.4.1'de de detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi yeni depolanmış Pd nano teller elektriksel olarak sürekli ve tanecik sınırlarında toplanan bir direnci gösterir. Bu teller, 298 K' de %0.8 üzerinde bir konsantrasyonda H_2 ' e ilk kez maruz kaldığında α ' dan β fazına geçiş meydana gelir ve Pd' un FCC örgü yapısında %3.5' luk genişleme olur. Örgü genişlemesi, her mezotelin kendi eksen boyuncası %3.5' lik sıkışması ile meydana gelir ve bu sıkışma genelde tanecik sınırlarında gerçekleşir. Bu, tanecikler arası direncin düşmesiyle ve her mezotelin de iletkenliğinin artmasıyla sonuçlanır. Fakat azalan tanecikler arası direnç, paladyum hidrit yapıda olan her taneciğin artan direncinden daha fazla değildir. Bu nedenle tüm sensör akımı, ilk H_2 uygulandığında artmak yerine azalır [9].

3.4.3 Yapıştırıcı ile Oluşan ve Üzerine IDT Kaplanan Sistem için Çalışma Mekanizması

Bölüm 3.4.1'de meydana gelen mekanizmadan farklı olarak elde edilen bu elektriksel sistem, H_2 ' in absorblanmasının ardından paladyum örgüye hidrojen

atomlarının yerleşmesiyle PdH_x hibrit yapısının oluşması ve bu yapının da direncin artması ile sonuçlandığı bir mekanizmaya sahiptir [28]. Bölüm 3.4.2’ de bahsedilen mekanizmanın benzeridir. Fakat kontak alma şekli itibariyle gaz algılama hassasiyeti farklıdır.

Teorik olarak oluşumundan bahsedilmiş olan ve sensör maksatlı uygulamaların, özellikle de düşük konsantrasyonlu gazlara duyarlılığı açısından önem arz eden nano boyuttaki yapıların imali gerçekleştirilmiştir. Daha sonra üretilen bu yapıların gaz algılayıcı bir sistem haline getirilebilirliği hususunda çalışmalar yapılmıştır. Bir sonraki bölümde bu konulara geniş bir yer verilecektir.

Yapılan deneylerde nano yapı sentezlemenin gerçekleşmesi için gerekli işlemleri iki başlıkta toplayabiliriz. Bunlardan biri elektrokimyasal depozisyonun gerçekleşeceği çözeltinin derişimleri göz önünde bulundurularak hazırlanmasıdır. Diğer ise nanoyapıların sentezlenmesi için seçilmiş olan HOPG elektrotu, bu elektrotla birlikte ve deney düzeneğine göre seçilecek olan diğer elektrotların temizliği ve sisteme yerleştirilmesinden ibarettir. Bunlar deneyler bölümünde detaylandırılacaktır.

Bu yapıları üretmekteki asıl maksadımız, üretilen yapıların gaz algılama özelliklerinin incelenmesidir. Nanoyapıların sentezlenmesinin ardından uygun bir ölçüm sistemi tasarlanarak gaz sensörü özellikleri incelenmiştir. İlerleyen bölümlerde daha ayrıntılı bilgi verilecektir.

3.5 Deneyler

3.5.1 Paladyum Nanotellerin Sentezlenmesi

Deneyin elektrokimyasal kısmının gerçekleşmesi için derişimleri bilinen çözeltiler hazırlandı. Tüm deneyler için kullanılan çözelti 2 mM $Pd(NO_3)_2$ (paladyum nitrat) ve 0.1 M $HClO_4$ (perklorik asit) karışımlarıdır. Yapılan çalışmalarda paladyum nitrat kullanıldığı gibi paladyum klorür çözeltisi de kullanılmıştır. Tek fark çözücü olarak kullanılan asitler farklıdır. Sonuçta elde edilen yapılarda da gözle

görülebilen bir fark söz konusudur. Paladyum nitrat ile hazırlanan çözeltide yapılan elektrodpozisyon sonucu meydana gelen nanoteller daha düzenlidir [9]. Bu karışımlar hazırlanırken deiyonize su ($R \sim 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözelti elektrodpozisyon öncesi argon veya azot gibi temizleyici gazlar yardımıyla temizlenir.



Şekil 3.10 Azot Gazı ile Çözeltinin Temizlenmesi

Elektrokimyasal depozisyonun gerçekleşmesi için güç kaynağı olarak Cyclic Voltammetry cihazının kullanılması uygun bulundu. Bu cihazın çoklu voltaj uygulanabilir özelliğinden yararlanılarak deneyler gerçekleştirildi. Bu nedenle kullanılması gereken 3 farklı işlevde elektrot mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, üzerinde adım – kenar (step - edge) yapıların bulunduğu ve nano yapıların bu bölgelerde oluşacağı özel bir grafit türü olan HOPG numunesinin bulunduğu çalışma elektrotudur. Diğer, çalışma elektrotu ile aralarında meydana gelecek potansiyel farkı sonucunda elektrik alanının oluşumuna yardımcı olacak, aynı zamanda çözeltiyi etkilemeyecek ve çözeltiden etkilenmeyecek olan sayıcı elektrottur. Üçüncü ve önemli olan ise uygulanacak gerilimler için gerekli olan referans elektrotudur. Yani tüm bu gerilimler referans elektrotuna karşı uygulanır. Bunun amacı gerilimde meydana gelebilecek olan ani değişikliklere karşı akım değerlerinin salınım yapmasını engelleyerek deneysel hataları en aza indirmektir.

Elektrokimyasal işlemlerin yapılması için elektrotları temizlemek gerekti. Elektrotlar, deiyonize (DI) su ile temizlendi ve azot veya kuru hava ile kurutuldu. Elektrotları çözelti içerisine yerleştirmeden önce referans elektrotunun (SCE) ucu, KCl parçacıklarının bir tabakasıyla dolduruldu. Çünkü KCl kristallerinin var olması

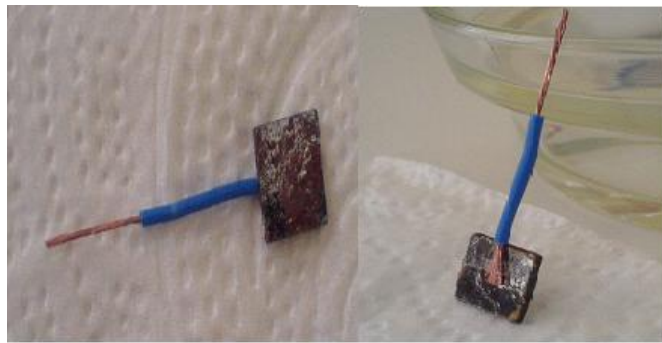
dolayısıyla elektrot polarizasyonu oluşur. Bunun sonucunda da potansiyostatik deneyler için engel teşkil eden gereksiz yük hareketleri engellenmiş olur. Bu durum, onun potansiyelinin bilinmeyebilir olmasından kaynaklanır[23]. Hazırlanan elektrotlar çözeltinin bulunduğu reaksiyon kabına yerleştirilerek deneyler için hazırlandı. Krokodil aracılığı ile bağlantılar sağlandı. Daha sonra bilgisayar ve gerekli programlar vasıtası ile deney başlatıldı.

İki değişken (potansiyel, zaman) göz önünde bulundurularak deneyler gerçekleştirildi. Elektrodpozisyon potansiyeli sabit tutularak elektrodpozisyon süresi değişikliği sonucu bulgular elde edildi. Bir diğer değişken olarak da elektrodpozisyon süresi sabitlendi ve elektrodpozisyon potansiyelinde yapılan değişiklikler sonucu bulgular elde edildi. Bu iki inceleme esnasında kullanılan sayıcı elektrot platin levha olarak seçildi ve deneyler boyunca değiştirilmedi.

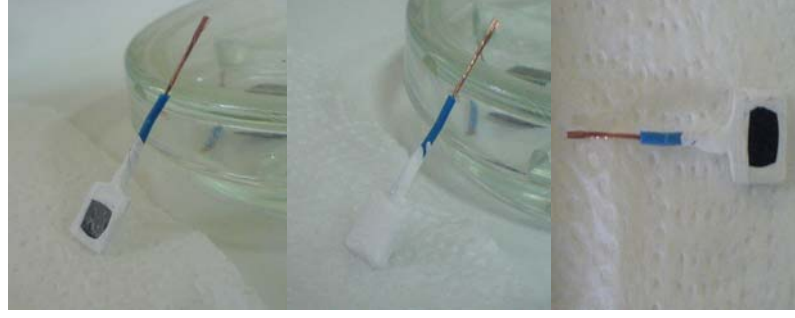
3.5.2 Deneyel Düzenek

Elektrodpozisyon deneyleri için üçlü elektrot sistemi kullanıldı. **Şekil 3.14'** de gösterilen elektrotlar:

- Referans elektrotu (RE): Doymuş Cıva Klorür Elektrotu (SCE),
- Karşıt elektrotu (CE): 20 mm x 20 mm ve 0.5 mm kalınlıkta platin levha,
- Çalışma elektrotu (WE): 10 mm x 10 mm x 2 mm HOPG, bakır tel ve teflon bant yardımı ile sarılarak hazırlandı (numune tutucu ayarlanamadığı için).



Şekil 3.11 Çalışma Elektrotu (Working Electrode)

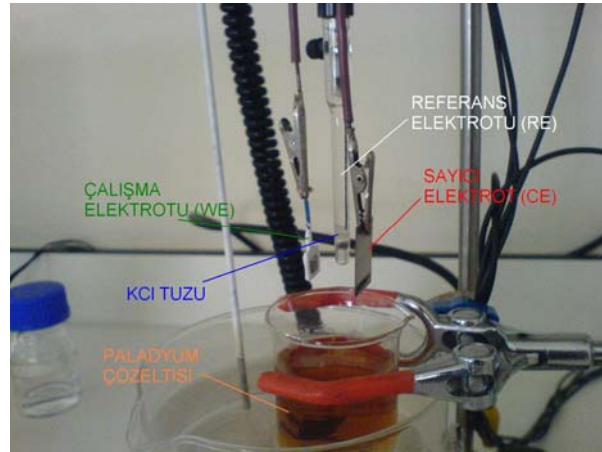


Şekil 3.12 Çalışma Elektrotunun Son Hali

Elektrotlar, elektrokimyasal çözeltinin bulunduğu bir hücre içine yerleştirildi. Aşağıda cyclic voltammetry cihazı ile birleştirilen elektrotlar ile hücrenin fotoğrafı vardır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Elektrokimyasal Düzenek



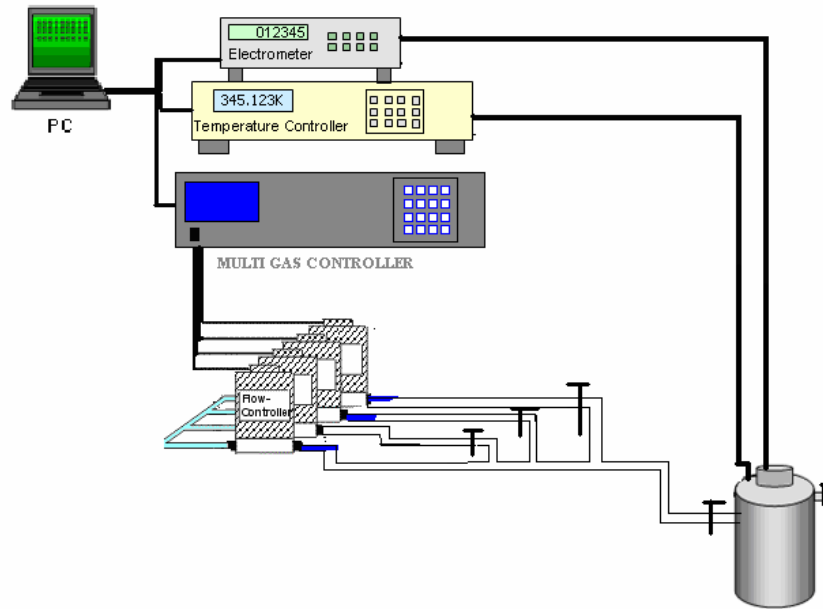
Şekil 3.14 Üçlü Elektrot Sisteminin Konumu

Şekil 3.14’ de gösterildiği gibi elektrotlar, hücreye yerleştirildi. Çalışma elektrotu ile sayıcı elektrot arası yaklaşık olarak 2cm olarak ayarlandı. Referans elektrotu şeklindeki gibi bu iki elektrot arasına elektrokimyasal reaksiyonu

engellemeyecek şekilde yerleştirildi. Elektrotların konumları, deneyler boyunca sabitti.

3.5.3 Sensör Testleri

Nanoyapıların sentezlenmesinin ardından, bu yapılar uygun bir ölçüm sistemi haline getirildi. Daha sonra tasarlanan gaz ölçüm hücresi içerisine yerleştirildi. Bu ölçüm sistemi **Şekil 3.15'** de gösterildiği gibi, sadece gaz ile malzemenin etkileşmesini sağlayacak kapalı bir hücreden, bu hücreye gazın kontrollü bir şekilde akışını sağlayacak bir gaz akış ünitesinden (MKS), gaz ölçümlerinin istenilen sıcaklık aralığında yapılmasını sağlayacak bir sıcaklık kontrol cihazından (Lake Shore 340 Temperature Controller), meydana gelen kimyasal olayın sonucunda elektriksel sinyal haline dönüşen değişikliğin ölçülmesi için bir elektrometreden veya bir multimetreden ve bu ölçümlerin sistemli bir şekilde yapılmasını sağlayacak olan bir bilgisayar programından ibarettir.



Şekil 3.15 Gaz Ölçüm Sistemi

Paladyum nanoyapıların, 50 ppm, 100 ppm, 250ppm, 500 ppm, 1000 ppm 2000 ppm, 2500 ppm ve 5000 ppm' lik H₂ gazına olan duyarlılıklarının sıcaklığa bağlı

değişimleri incelendi. 25 °C, 50 °C ve 100 °C’ de ölçümler alındı. Öncelikle numunenin yerleştirilmiş olduğu hücre ile tüm gerekli olan bağlantıların yapılmış olması gerekti. Ardından sıcaklık kontrol ünitesi ile istenilen sıcaklık değeri ayarlandı. Bu ısıtma esnasında hücreden azot gazı geçirilerek numunenin temiz kalması sağlandı Bir süre sonra sıcaklığın ve ölçülecek olan parametrenin (direnc, akım,vs.) sabitlenmesi gerçekleşti. Bu andan itibaren istenilen konsantrasyonda gaz gönderildi ve değişim gözlemlendi. Beklenen değişim sabitlendikten sonra hücreye yine azot gazı gönderilerek başlangıç durumuna düşmesi sağlandı. Bu işlemler sırasıyla H₂ gazı ve N₂ gazı şeklinde devam ettirildi. Bu işlemler tamamlandıktan sonra diğer sıcaklık değerlerinde de ölçümlerin alınabilmesi için sıcaklık kontrol ünitesinde Paladyum yapının H₂ gazına maruz kalmasının ardından meydana gelen değişikliğin doyuma ulaşması sonucu sistem temizleyici bir gaz olan azot (N₂) gazı ile temizlenerek başlangıç durumuna tekrar getirildi. Daha sonra H₂/N₂ döngüleri ile gerekli konsantrasyonlardaki ve gerekli sıcaklıklardaki ölçümler tamamlanmış oldu.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

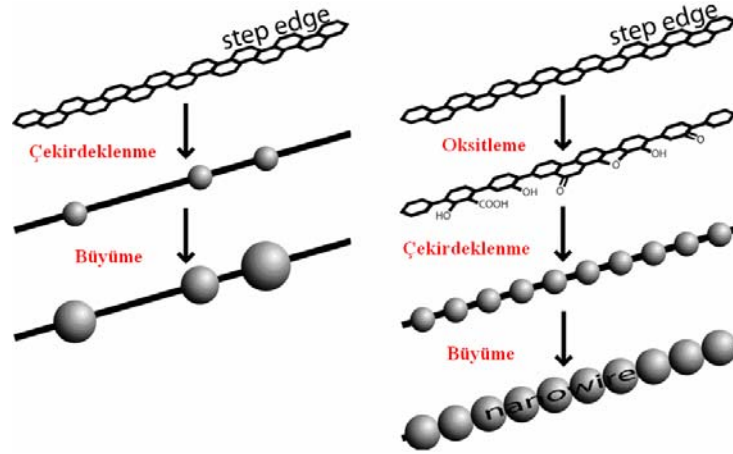
Bu bölümde, öncelikle elde edilen nanotellerin belirlenen değişkenlere göre nasıl davrandıkları anlatılacaktır. Daha sonra da ölçüm sistemi haline getirilmiş bu yapıların gaz algılama özellikleri incelenecektir.

4.1 Elektrokimyasal Bulgular

Direkt elektrodpozisyon yolu ile nanotel büyütme zordur. Metal oksit elektrodpozisyon durumunda, uygun pozitif bir depozisyon potansiyelinde metal oksit çekirdeklerin büyük çoğunluğu, adım kenarlar boyunca seçici bir şekilde oluşur.

Depozisyon potansiyelinin bu şekilde ayarlaması, muhteşem “noble” metallerle (özellikle platin, paladyum ve altın) mümkün değildir. Çünkü genellikle bu metaller için çekirdeklenme bariyeri, metal oksidinkinden çok daha azdır (noble metal için $|10 - 50|$ mV iken metal oksit için $|400 - 800|$ mV). Potansiyostatik nanotel büyütme deneylerinin sonucu, grafit yüzeyi üzerindeki adım kenarlar boyunca metal parçacıkların düşük lineer yoğunluğunun ($2 - 5 \mu\text{m}^{-1}$) depozisyonudur. Bu çekirdeklenme yoğunluğu, adım kenar boyunca devamlı metal nanotel üretmek için yeterince küçüktür [29].

Nanotel oluşumuna adım kenarlar boyunca daha fazla çekirdeklenme yoğunluğu elde etmek için HOPG üzerindeki adım kenarları (step edges) balkonlardan (terrace) ayırt etmek gerekir. Adım kenarlar arttıkça metal çekirdeklerdeki etkileşme de artar. Bunu başarmanın bir yolu grafit yüzeyi üzerindeki adım kenarları seçici bir şekilde oksitlemektir. Bu seçici adım kenar oksitlemesi, HOPG yüzeyinin SCE' ye karşı $+ 0.8 \text{ V}$ ' da kimyasal bir şekilde oksitlenmesi ile gerçekleşir. Yeniden oksitlenmiş bu grafit yüzeyinde metal nanoteller, uzun potansiyelin takibinde çok küçük bir çekirdeklenme potansiyeli uygulandıktan sonra elde edilir.



Şekil 4.1 HOPG yüzeyinin oksitlenmesinin adım kenarlar boyunca metal çekirdeklenme yoğunluğuna etkisi [29].

4.1.1 Nanoyapıların Değişkenlere Bağlı Oluşumu

Paladyum nanoyapılar üzerindeki morfolojik etkiler için araştırılan iki değişken, zaman ve potansiyeldir. Potansiyelin sabit tutulup elektrodpozisyon süresinin değişmesi sonucu nanotel çap yapısının daha belirgin olduğu açıktır. Bu nedenle deneylerimizde, elektrodpozisyon potansiyeli sabit tutularak, elektrodpozisyon süresinin değişmesi sonucu nanoyapıların nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Zamanın ile nanotel çaplarında meydana gelen değişiklikler üzerine yapılan çalışmalarda, belli bir süreden sonra değişimin gözlemlenmediği kanıtlanmıştır. Bu değer ise çözeltiden çözeltiliye değişmektedir [9]. Her deneyde sabit tutulan değişkenler: Elektrodpozisyon potansiyeli, deneyin gerçekleştirildiği sıcaklık, referans elektrotu (SCE), elektrotlar arasındaki mesafe ve çözeltilidir. Elektrodpozisyon takibinde SEM görüntüleri ile yapılan çalışmalar kontrol altına alınabildi. Aşağıdaki tablo, bu deneyler için gerekli parametreleri içerir:

Tablo 4.1 Nanoyapı Sentezleme Deneyleri için Kullanılan Değişkenler

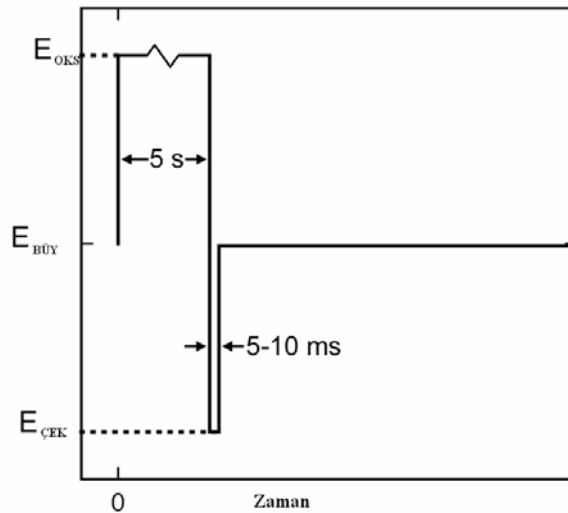
İncelenen Değişkenler	Sabit Tutulan Değişkenler
Depozisyon süresi 400 – 600 s, 100 s artışlar	Deney sıcaklığı: Oda sıcaklığı Oksitleme potansiyeli: 0.8 V, 5s Çekirdeklenme potansiyeli: - 0.8 V, 10ms Depozisyon potansiyeli: 0.3 V Sayıcı elektrot: Pt levha

Tablo 4.2 Depozisyon Süresine Göre Nanoyapılarda Meydana Gelen Değişimler

Değişkeler	Nano tel/parçacık genişliği (nm)
Depozisyon Süresi: 400s	45 -60
Depozisyon Süresi: 500s	75 -90
Depozisyon Süresi: 600s	90 -120

4.1.2 Zaman Artışının Etkisi

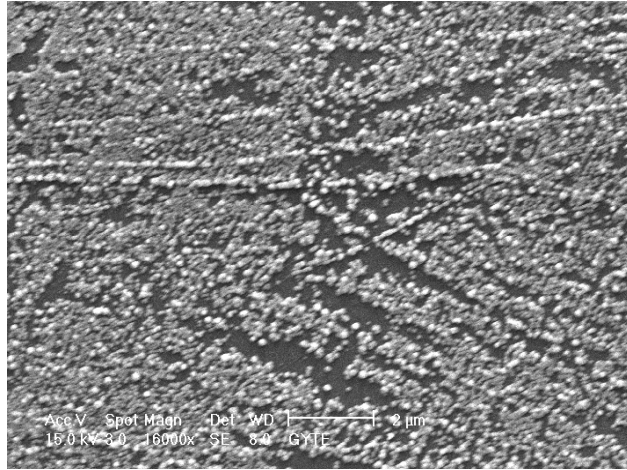
Elektrodepozisyon süresinin nanotel oluşumuna etkisi incelendi. Elektrodepozisyon süresi 400 s’ den 600 s’ ye kadar artırıldı. Metal nanotellerin üretilmesi için 3 - puls yöntemi kullanıldı. Bunlar: Oksitleme “harekete geçirme” sinyali, indirgeme “çekirdekleşme” sinyali ve depozisyon “büyütme” sinyalidir. Tüm bu depozisyon potansiyelleri, SCE’ ye karşı alınmıştır. Sayıcı elektrot (CE) olarak platin levha kullanıldı. Elektrodepozisyon hücresi ayarlandıktan sonra numune, nanotellerin oluşabilmesi için 0.8 V’ da 5 s’ liğine oksitlenir. Hemen arkasından çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için 10 ms boyunca -0.8 V uygulanır. Son olarak da 0.3 V depozisyon potansiyelinde farklı sürelerde sentezleme gerçekleştirilir.



Şekil 4.2 Üçlü Puls Yöntemi ile Nanotellerin Sentezlenmesi.

4.1.2.1 400 s için Nanoyapıların Morfolojileri

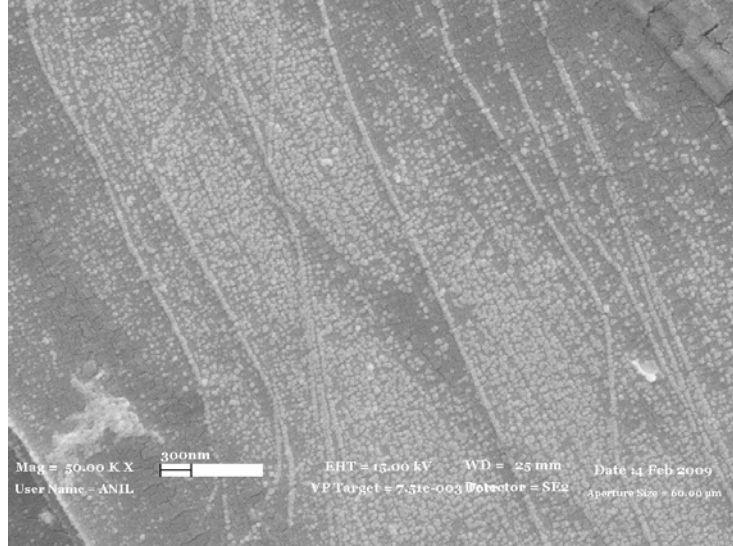
Elektrodepozisyon süresi 400 s seçildiğinde oluşan nano tellerin/parçacıkların çapları yaklaşık 50nm olarak ölçüldü. **Şekil 4.3'** de görüldüğü gibi daha çok taneciklerden oluşan ve tel oluşumunun çok az olduğu bir yapı mevcuttur. Bu oluşan tellerin de devamlı olmadıkları görülmektedir.



Şekil 4.3 Nano yapıların 400s Elektrodepozisyon SEM Görüntüsü (2 μ m).

4.1.2.2 500 s için Nanoyapı Morfolojisi

Elektrodepozisyon süresi 500 s seçildiğinde oluşan nano tellerin/parçacıkların çapları yaklaşık 80nm olarak ölçüldü. **Şekil 4.4'** de 500 s için elektrodepozisyonu yapılan örneğin SEM fotoğrafı gösterilmektedir. Adımlar arasındaki mesafenin farklı olmasına rağmen düzenleme çok benzerdir. SEM görüntüsüne göre devamlı olan tellerin yönelimleri aynı yönde hizalanmıştır. Bu olay, HOPG yüzeyinin karakteristiğinden ve paladyumun transfer mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Eğer depozisyon süresi artırılırsa daha çok devamlı tellerin oluşacağı düşünüldü.



Şekil 4.4 Nano yapıların 500s Elektrodpozisyon SEM Görüntüsü (300 nm).

Bu nano tellerin ortalama genişliği 75 -90nm arası değişir. Nano tellerin büyük bir çoğunluğu düzdür. 400 s boyunca meydana gelen elektrodpozisyon sonucu oluşan nano tellere nazaran daha yoğun ve devamlı nano tellerin bulunduğu bir durum söz konusudur.

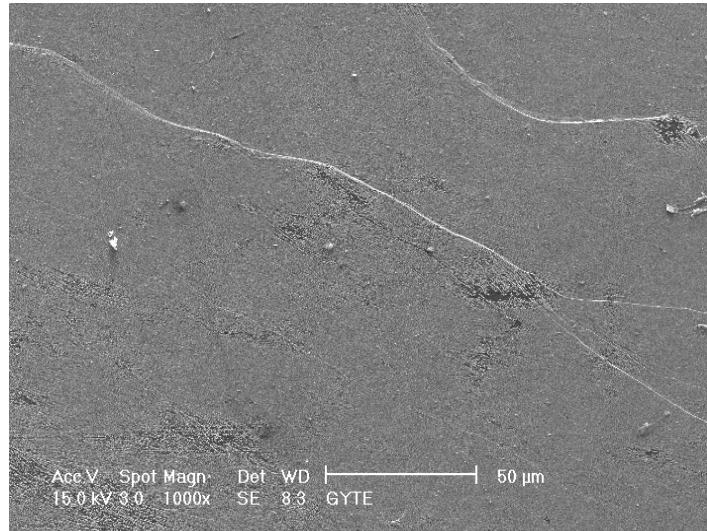
Nano teller devamlı olmasına rağmen, nano boyutta bir boşluğa sahiptir. Bu boşluk, hidrojene maruz kaldığı zaman iletkenliğin artmasına sebep olan ve diğer paladyum mekanizmalarından farklı bir yapıya sahiptir. Paladyum taneciklerin (grains), kendi hacimlerinin 900 defaya kadar genişleyebilme özelliği vardır. Dolayısıyla tellerdeki boşlukların, tellerin her iki tarafında da bir bağlantının oluşması için bu limitler içinde olması gerekmektedir. Eğer boşluk çok genişse tanecikler (grainler), bağlanamaz ve teller açık bir devre gibi davranır.

4.1.2.3 600 s için Nanoyapı Morfolojisi

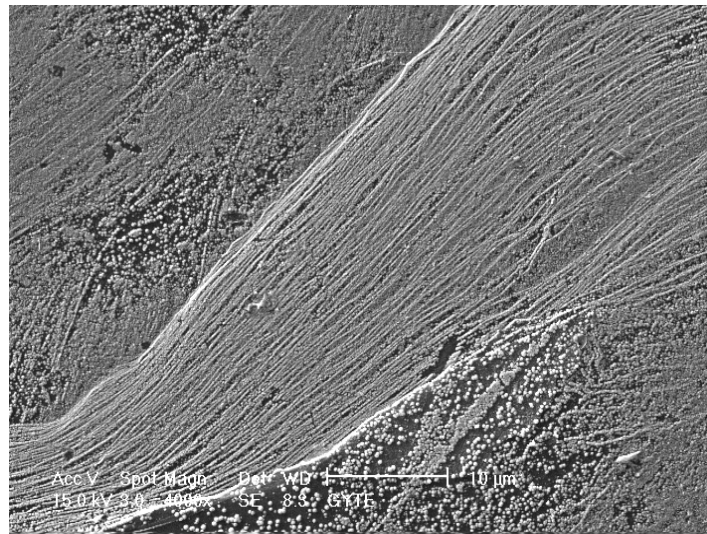
Elektrodpozisyon süresi 400 s seçildiğinde oluşan nanoteller devamlıdır ve daha düzenlidir. **Şekil 4.5c'** deki nano teller, 600 s boyunca depozisyonun sonucudur. Bu depozisyon süresi sonunda elde edilen, çapları 90 – 120nm arası değişen nano teller, HOPG yüzeyinin basamaklı bölgeleri boyunca bulundu. HOPG'

deki adımların şeklinin, tellerin morfolojisini belirlediği açıkça görülmektedir. İdeal olarak teller paraleldir, fakat adımlar arasındaki mesafe değişir.

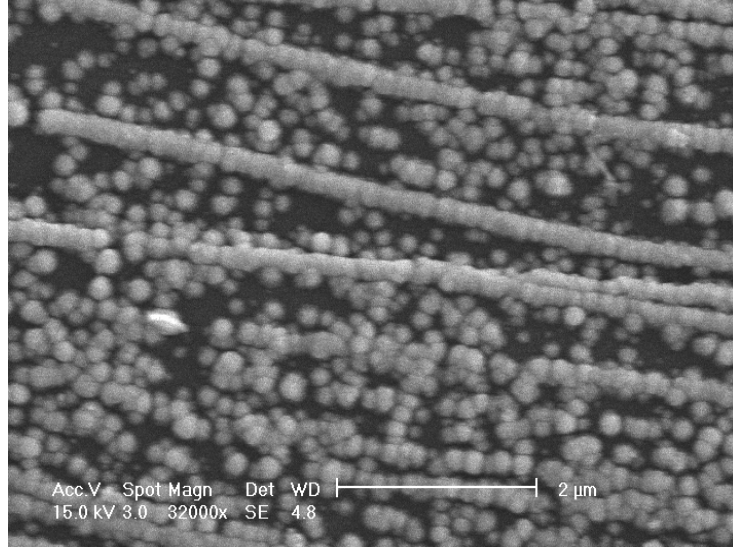
Nano yapı oluşumu, geniş bir skaladan da görülebilmektedir (**Şekil 4.5a**). Buradan anlaşıyor ki 600 s elektrodpozisyon sonucu oluşan nanoteller, birkaç yüz mikron mertebesinde. Nanotel olduğunu ve özellikle de devamlı bir yapıya sahip olduğunu gözlemlmek için daha yakından bakıldı. Nanotellerin netliği söz konusudur (**Şekil 4.5b**). Devamlı nanoteller olduğu **Şekil 4.5c**' de ispatlanmıştır. Bu görüntü, adım kenar yapıları boyunca paladyum elektrodpozisyonunun bir kanıtıdır. Görüntüdeki Pd nano tanecikler de örnek üzerinde bulunan nano tellerle kabaca aynı genişlikte ölçmüştür.



(a)



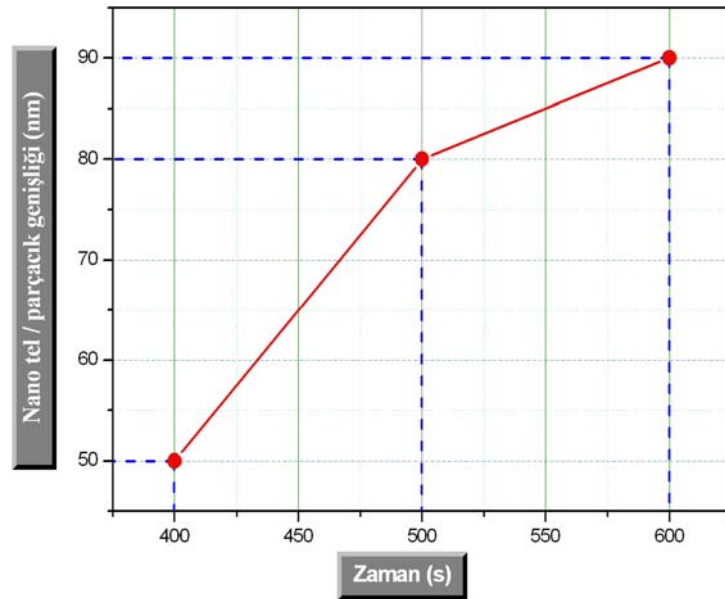
(b)



(c)

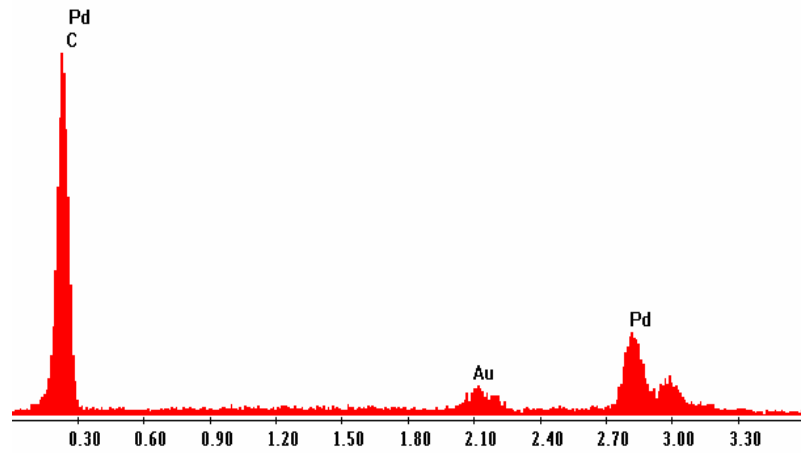
Şekil 4.5 Nanotellerin 600s Elektrodpozisyon Süresi SEM Görüntüsü (a) 50μm, (b)10μm, (c) 2μm.

Elektrodpozisyon süresinin üretilen yapıların çapları üzerinde etkisi, çeşitli sürelerde örneklerin elektrodpozisyonu sonucu kanıtlanmış oldu. Zamanın artmasıyla nanoyapı genişliğinde meydana gelen değişimi veren grafik **Şekil 4.6**' da gösterilmiştir. Nanoyapı genişliğinde bir artış söz konusu olmasına rağmen bu ilişki lineer değildir.



Şekil 4.6 Nano tellerin/parçacıkların Depozisyon Zamanına Bağlı Genişlik Değişimi

Üretilen tellerin SEM görüntüleri ile zamana bağlı değişimleri elde edildikten sonra, bu tellerin EDX fotoğraflarına da bakılarak Pd nanotel oldukları kanıtlanmıştır. Numune üzerinden, tellerinde bulunduğu geniş bir yüzeyden alınan EDX görüntüsü **Şekil 4.7**'de verilmiştir. Numune üzerindeki yapıların net bir şekilde görüntülenmesi ve görüntü alma esnasında yüklenme olayının engellenmesi için kaplanan yaklaşık 1 nm altın, EDX fotoğrafında görülmektedir. Altlık olarak kullanılan malzeme HOPG olduğu için karbonun varlığı da söz konusudur. Oluşan nanotellerin de paladyum metali ile yapılmasından dolayı paladyum piki de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 Nanotellerin bulunduğu bir yüzeyde yapılan EDX analizi

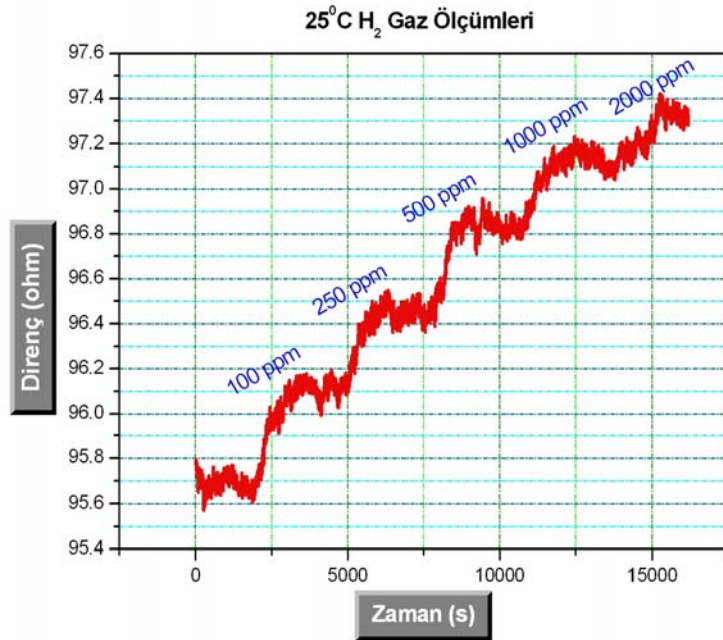
4.2 Sensör Testleri

Bu bölümde, tasarlanan ve çalışma mekanizması hakkında bölüm 4' de ayrıntılı açıklamaların yapıldığı sistemler ile yapılan gaz sensörü araştırmaları anlatılacaktır. HOPG üzerinde oluşturulan nanotellerin H_2 gaz sensörü olarak kullanılabilmesi için bölüm 4' de ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi başka bir yüzeye aktarılması daha ideal bir yöntemdir.

4.2.1 Çözücü ile Elde Edilen Sistemin Sensör Ölçümleri

HOPG üzerindeki adım – kenarlara paladyum iyonunun 600 s elektrodpozisyonu sonucu oluşan nano teller, ultrasonik bir banyoda aseton gibi çözücü bir madde yardımıyla çözülür. Çözülen nanoteller IDT üzerine mikropipetle

aktarıldıktan sonra ölçüm için gaz ölçüm sistemine yerleştirilir. **Şekil 4.8'** de farklı konsantrasyonlarda H_2 gazının IDT üzerine konulan Pd nano tellerin direncine etkisi görülmektedir. Oda sıcaklığında yapılan bu ölçümlerde 100 ppm H_2 verildiğinde Pd nano tellerin direnci 95.7 ohm' dan 96.1 ohm' a yaklaşık 10 dk' da yükseldi. 200 sccm azot ile temizlendiğinde dirençte az bir düşme oldu, ancak başlangıçtaki direnç değerine dönmedi. Direncin bu şekilde geri dönmemesi, Pd nano tellere tutunan H_2 atomlarının azot gazı ile temizleme sırasında yüzeyden ayrılmamasından kaynaklanmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi oda sıcaklığında verilen tüm konsantrasyondaki gazlar için geri dönüş mümkün olmamıştır. Meydan gelen direnç değişimi de azalmıştır.

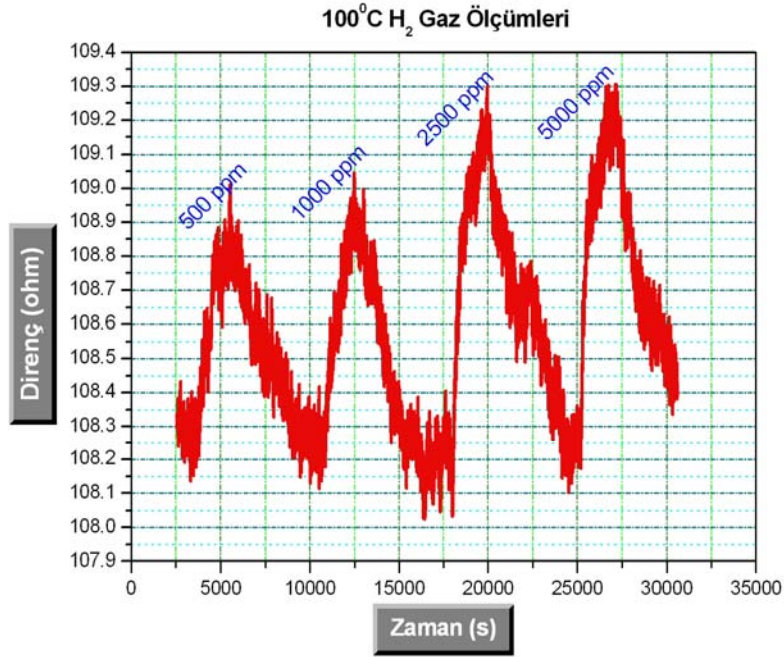


Şekil 4.8 Çözücü ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 25⁰C' deki H_2 Sensör Sonuçları

Oda sıcaklığında yapılan bu araştırmanın ardından aynı konsantrasyondaki H_2 gazı için 50⁰C ve 100⁰C' de ölçümler alınmıştır. Fakat 50⁰C' de alınan sonuçlar da oda sıcaklığında olduğu gibidir. H_2 gazının temizlenmesi esnasında geri dönüş mümkün olmamıştır.

100⁰C' de alınan ölçümlerde meydana gelen değişikliklerde **Şekil 4.9'** da gösterilmiştir. Hücreye 1000 ppm H_2 gazı verildiğinde yaklaşık olarak 25 dk sonra doyuma ulaşmıştır. Bu andan itibaren 200 sccm N_2 gazı ile temizlenmek istendiğinde

ise geri dönüş mümkün olmuştur. Çünkü paladyum ile birleşen H_2 gazı, N_2 gazı ile temizlenirken sıcaklığın etkisiyle bu yapıyı terk eder.



Şekil 4.9 Çözücü ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 100°C’ deki H_2 Sensör Sonuçları

4.2.2 Yapıştırıcı Madde ile Elde Edilen Sistemin Sensör Ölçümleri

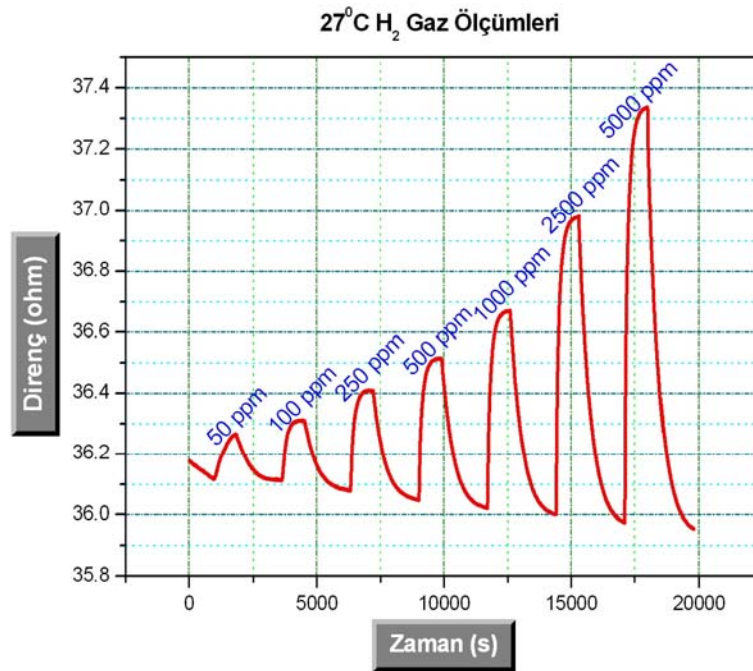
Bölüm 3.2.1’ de, elde edilen nano tellerin yapıştırıcı bir madde (cyanoacrylate) ile HOPG üzerinden başka bir altlık (cam) üzerine alınmasından ve bu yapı üzerinden kontak alınmasından bahsedilmiştir. Oluşan bu yapı, H_2 gazına olan duyarlılığının ölçülmesi için gaz ölçüm sistemine yerleştirilmiştir. Fakat iki kontak arasında iletimi sağlayan bir maddenin olmadığı anlaşılmıştır. Çünkü herhangi bir elektriksel sinyal alınamamıştır. Bunun sebebi de alınan kontaklar arasında iletimi sağlayacak bir yapının olmayışındır. Bu nedenle bu işleme devam edilmemiştir

4.2.3 Yapıştırıcı ile Oluşan ve Üzerine IDT Kaplanan Sistem için Sensör Ölçümleri

Bölüm 4.2.1’ de, bölüm 3.2.1’ de tasarımından bahsedilen sistem için sonuç alınamadığından bahsedilmiştir. Bu nedenle yeni bir yapı tasarlanmıştır. **Şekil 3.4’** de

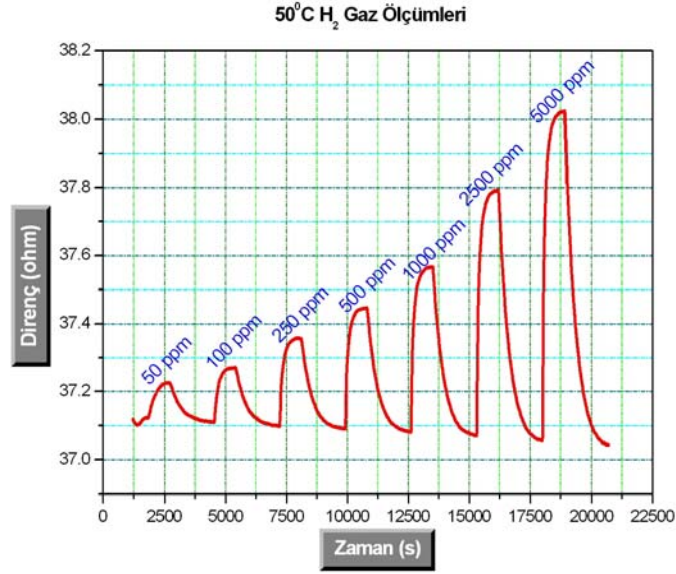
gösterildiği gibi yapıştırıcı madde ile cam üzerine alınan nano yapılar üzerine buharlaştırma (evaporation) yöntemi ile altın IDT kaplanmıştır. IDT' nin ölçüm alınacak bacaklarına baskı kontak alınırken meydana gelebilecek hasarları engellemek için gümüş pasta sürülmüştür. Bu ölçümler, bilgisayar programı ile istenilen sürelerde istenilen konsantrasyondaki gazın verilmesi esasına dayanır. H_2/N_2 gazlarının hücreye verilme süreleri her konsantrasyondaki gaz için sabittir.

Oda sıcaklığında ölçüm sistemine yerleştirilen bu yapı, 200 sccm N_2 gazı ile uzun bir süre temizlenmiştir. Bu işlem sonunda direnci yaklaşık olarak 36 Ω okunmuştur. 1000 ppm H_2 gazına maruz bırakılan bu sistem, yaklaşık 10dk içerisinde doyuma ulaşmıştır ve bu süre boyunca % 1.5' lik bir değişim olmuştur. Sistem doyuma ulaştıktan sonra 200 sccm N_2 ile hücre yaklaşık olarak 30 dk' da temizlenmiştir.



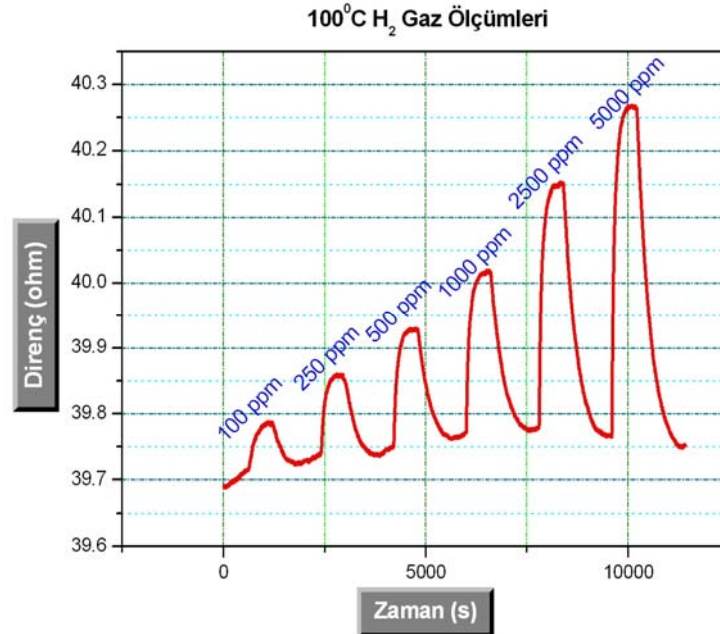
Şekil 4.10 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 27⁰C' deki H_2 Sensör Sonuçları.

Sıcaklığın 50⁰C' ye artırılmasının ardından sistemin direnci yaklaşık olarak 37.1 Ω olarak değişti. Bu da beklenen bir durumdur. Metal yapıda olan nano tellerin sıcaklıkla direnci artmaktadır. Bu sıcaklıkta yaklaşık olarak % 1.3' lük bir değişim olmuştur.

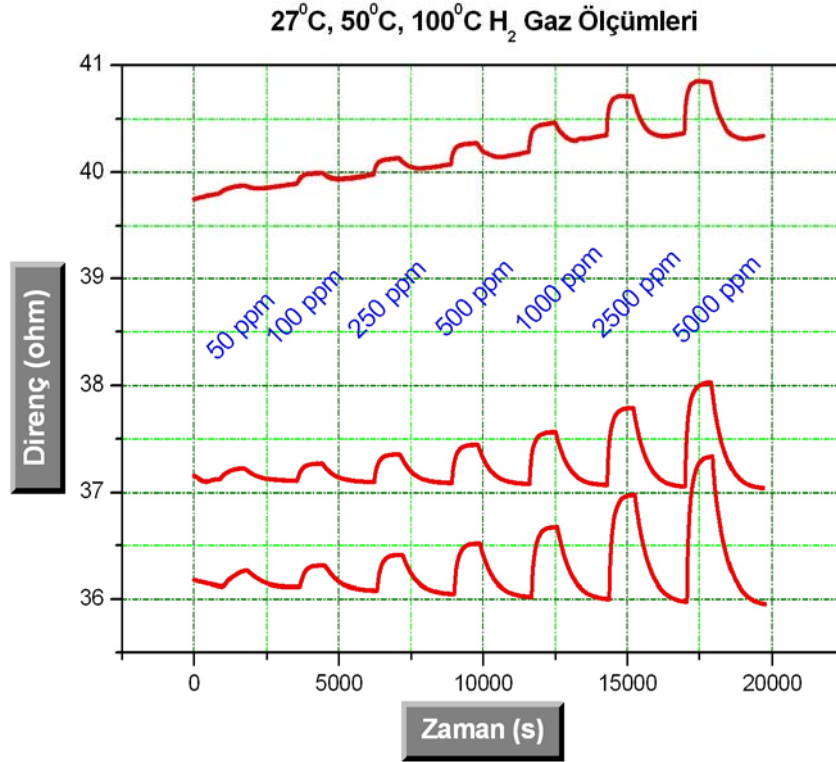


Şekil 4.11 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 50°C’ deki H₂ Sensör Sonuçları

100°C’ de sıcaklığın etkisiyle sistem daha çabuk doyuma ulaşmıştır. Burada meydana gelen değişim 1000 ppm H₂ gazı için % 0.75 değerinde olmuştur. Bu konsantrasyonda sensör, yaklaşık olarak 40 Ω’ da doyuma ulaşmıştır.



Şekil 4.12 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın 100°C’ deki H₂ Sensör Sonuçları.



Şekil 4.13 Yapıştırıcı ile Elde Edilen Nanotellerle Oluşan Aygıtın Tüm Sıcaklıklarda H₂ Sensör Sonuçları

Şekil 4.13, tüm sıcaklıkların aynı grafik üzerinde gösterildiği ve değişimin daha net anlaşıldığı bir SEM fotoğrafıdır.

5 SONUÇ VE YORUM

5.1 Nano tellerin Sentezlenmesi

- Nanotel oluşumunun sağlanması için gerekli olan çekirdeklenmenin, adım kenarlar boyunca daha fazla olması için HOPG üzerindeki adım kenarlar (step edges) belirgin hale getirildi. HOPG yüzeyinin SCE' ye karşı + 0.8 V' da kimyasal bir şekilde oksitlenmesi ile grafit yüzeyi üzerindeki adım kenarları seçici bir şekilde oksitlenmiş oldu.
- Oksitlenen HOPG, çok küçük bir potansiyel ($- 0.8V$) altında 10 ms boyunca çekirdeklenmeye başladı. Nanotellerin büyümesi işlemi için de çeşitli süreler denendi.
- Nanotel sentezlenme aşaması için en ideal sürenin 600 s olduğu anlaşıldı. Bu süre boyunca elde edilen nanoteller, yaklaşık olarak 100 nm genişliğindedir. Elektrodpozisyon süresi daha kısa tutulduğunda, HOPG üzerinde meydana gelen nanotel yoğunluğunun yok denebilecek kadar çok az olduğu ortaya çıkmıştır.
- Süreye bağlı olarak yapılan elektrodpozisyon sonucu meydana gelen yapıların genişlikleri, elektrodpozisyon süresine göre lineer olmayan bir artış göstermiştir.

5.2 Sensör Testleri

1. Çözücü ile Elde Edilen Sistemin Sensör Testleri

- HOPG üzerinde oluşan nano yapılar, ultrasonik titreştirici ile asetona aktarıldıktan sonra, IDT üzerine aktarıldı ve kontaklar alındı.

- Bu şekilde tasarlanmış olan sensörün, H_2 gazına karşı duyarlı olduğu anlaşıldı. Oda sıcaklığında, 100 ppm H_2 gazına karşı dirençte yaklaşık $0.5 \Omega'$ luk bir değişim meydana gelmiştir.

- N_2 gazı ile sistem temizlenmeye çalışılmış, fakat Pd nano tellere tutunan H_2 atomlarının yüzeyden ayrılmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle yapılan $100^0C'$ deki ölçümler, kanıyı doğrulamıştır. Sensörün azot gazı ile temizlenmesi esnasında tekrar aynı konuma geldiği ve H_2' in paladyum örgüsünden kurtulması sağlanmıştır.

2. Yapıştırıcı ile Oluşan ve Üzerine IDT Kaplanan Sistem için Sensör Testleri

- Cyanoacrylate ile HOPG üzerinden, cam üzerine aktarılan Pd nano tellerden daha kolay kontak alabilmek için IDT maske yardımıyla cam üzerinde altın IDT' ler oluşturuldu.

- Farklı sıcaklıklarda bu yapının H_2 gazına olan duyarlılıkları test edildi ve 50 ppm gaza da tepki verdiği gözlemlendi.

- Bu sensör, 27^0C , 50^0C ve $100^0C'$ de yapılan ölçümler sonucu, 1000 ppm H_2 gazına sırasıyla % 1.5, % 1.3 ve % 0.75' lik değişimler göstermiştir. Bu sensör, $27^0C'$ de H_2 gazına karşı yeterince duyarlıdır.

- Artan sıcaklığın etkisiyle değişimin az olmasının sebebi de hidrojenin, paladyum örgüde etkisini gösterememesinden kaynaklanmaktadır.

- Sensörün doyuma ulaşması için yani H_2 gazına maruz kalmasının ardından meydana gelen değişimin sabitlenmeye başlaması için geçen süre yaklaşık olarak 5 dk' dır. Bu da çok uygun bir sonuçtur.

- Sensörün, H_2 gazının kesilmesinin ardından yaklaşık olarak 15 dk sonra tamamen temizlenmesi de bu sensör için çok iyi bir sonuçtur.

- Bu şekilde üretilmiş olan sensörün geri dönüşümü (recovery) esnasında problem oluşturacak bir durum gözlemlenmemiştir. Paladyum nanoyapılar ile yapılan bu sensörün, H_2 gazına olan duyarlılığının yanı sıra hidrojeni çabuk yüzeyinden atabilme özelliği de vardır.

KAYNAKLAR

- [1]. http://www.llnl.gov/es_and_h/hsm/doc_18.04/doc18-04.html
- [2]. Modern Electroplating Fourth Edition, Electrochemical Society Series, (2000).
- [3]. F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner, Science 293, (2001) 2227- 2231.
- [4]. <http://www.chem.utoronto.ca/coursenotes/CHM414/notes/Section2c.pdf>.
- [5]. <http://www.delphian.com/>.
- [6]. K. Lin, H. Chen, H. Chuang, IEEE Sensors Journal, vol.4 (1), (2004) 72- 79.
- [7]. H. Kieselev, M. H. Wittich, Dräger Review 85, (2000) 10-13.
- [8]. http://www.personal.psu.edu/faculty/r/x/rxj10/research/h2_sensor/.
- [9]. E.C. Walter, F. Favier, R.M. Penner, Analytical Chemistry 74, (2002) 1546-1553.
- [10] B. Drafts Acoustic Wave Technology Sensors, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol. 49 (4), (2001).
- [11] <http://www.fsec.ucf.edu/hydrogen/pdf-slides-01-2003/usf.pdf>.
- [12] http://www.jrc.cec.eu.int/more_information/download/hydrogen%20safety%20sensors%20and%20their%20applications%20.pdf.
- [13] Bilim ve Teknik, 2005
- [14] <http://www.tcd.ie/Physics/Schools/Posters/SF2003-4/Nanowires.pdf>.72

- [15] <http://pubs.acs.org/cgi-bin/jcen?jacsat/124/4/html/ja017365j.html>.
- [16] <http://www.chem.northwestern.edu/~mkngrp/dpn.htm>.
- [17] Faliang Cheng, Hong Wang, Zhihong Sun, Manxia Ning, Zhiquan Cai and Min Zhang, *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, Issue 5 (2008) 798- 801
- [18] Rabin, O., et al., Arrays of Nanowires on Silicon Wafers, *IEEE 21st International Conference on Thermoelectronics*, (2002).
- [19] Huixin He, Nongjian J. Tao, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. X, (2003) 1–18.
- [20] Alexis R. Abramson, Woo Chul Kim, Scott T. Huxtable, Haoquan Yan, Yiying Wu, Arun Majumdar, Chang-Lin Tien and Peidong Yang, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol 13 (3), (2004) 505- 513.
- [21] Yong, T.-Y., *Molecular Beam Epitaxy*, *IEEE Potentials*, (1989) 18-22.
- [22] <http://snf.stanford.edu/About/Research/2002/P11.pdf>.
- [23] Paul M. S. Monk, *Fundamentals of Electro-Analytical Chemistry* by Wiley, (2001).
- [24] www.2spi.com.
- [25] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell Univ (3rd Edition ed.), Press (1960), p. 235.
- [26] *Power Suite Help Manual* (Princeton Applied Research).
- [27] Bera D., *Chem. Phys. Letts.* 386 (2004) 364-368.

[28] Yushi Hu, David Perello, Usman Mushtaq, and Minhee Yun, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 7, No. 6 (2008) 693- 699.

[29] E.C. Walter, M.P. Zach, F. Favier, B. Murray, K. Inazu, J.C. Hemminger, and R.M. Penner, Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials, (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Erdem ŞENNİK 01.08.1984 tarihinde İstanbul’da doğdu. İlköğretimini Bağlarbaşı İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Maltepe Lisesi’nde tamamladı. 2000 -2001 yılında liseden mezun olduktan sonra 2001 -2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne kaydoldu. 2002 -2003 eğitim yılında yatay geçiş ile Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne kaydoldu. Mezun olduktan sonra 2006- 2007 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’nde yüksek lisansa başladı. Mart 2006 itibariyle “Nanoteknolojik Hidrojen Sensörlerinin İmal edilmesi” konulu TÜBİTAK projesinde çalışmaya başlayıp halen proje asistanı olarak görevine devam etmektedir.

Bu tez çalışması boyunca aşağıdaki bilimsel faaliyetler gerçekleştirilmiştir:

YAZAR(LAR)	MAKALE/BİLDİRİ BAŞLIĞI	DERGİ/TOPLANTI ADI	TARİH
Z. Çolak, E. Şennik, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk	Synthesis and hydrogen sensing properties of highly ordered TiO ₂ nanotubes	The Sixth International Workshop on Semiconductor Gas Sensors - SGS 2008	14-19 September 2008
Z. Çolak, E. Şennik, Z. Z. Öztürk	Fabrication of Vertically Oriented TiO ₂ Nanotube Arrays on Titanium Foil	Nano-tr IV Nanoscience ve Nanotechnology, Istanbul	9-13 June 2008
Erdem ŞENNİK, Z. Z. ÖZTÜRK	The growth of Pd nanolotus on HOPG	Nano-tr V and Nanoscience Nanotechnology, Eskişehir	08-12 June 2009