

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI NEMLİLİK SENSÖRÜNE**  
**NANOPARÇACIK ETKİSİ**

**MERVE TİRYAKIOL**

**KOCAELİ 2020**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI NEMLİLİK SENSÖRÜNE**  
**NANOPARÇACIK ETKİSİ**

**MERVE TİRYAKİOL**

**Prof.Dr. Ersin KAYAHAN**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Doç.Dr. Erhan AKMAN**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof.Dr. A.Yavuz ORAL**

**Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 11.11.2019**

## **ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR**

Gözenekli Silisyum tabanlı nemlilik sensörüne nanoparçacık etkisi konusunda bana çalışma fırsatı veren, emeğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ersin KAYAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Lazer ile nanoparçacık üretimi, gözenekli silisyuma katkılanması ve fotoluminesans ölçümleri Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (KOÜ-LATARUM) gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple bütün LATARUM ailesine sonsuz teşekkür ederim.

Bütün hayatımda olduğu gibi bu tez çalışmamda da maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme, annem, babam ve abime en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Haziran - 2020

Merve TIRYAKIOL

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	v
SİMGELEr VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
GİRİŞ .....	1
1. GÖZENEKLi SİLİSYUM .....	4
1.1. Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi .....	4
1.2. Avantajları ve Dezavantajları.....	5
1.3. Gözenekli Silisyumun Üretilmesi .....	6
1.3.1. Elektrolit.....	6
1.3.2. Potansiyel Fark.....	6
1.3.3. Hücreler .....	6
1.4. Oluşma Kimyası .....	9
1.5. Gözenek Yapısı .....	12
1.6. Anodizasyon Koşullarının Etkisi.....	13
2. SENSÖRLER .....	15
2.1. Sensör Çeşitleri.....	16
2.1.1. Nem sensörü .....	16
2.1.1.1. Nem sensörünün çalışma prensibi .....	16
3. LAZERLER VE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ .....	20
3.1. Lazerler Hakkında Genel Bilgiler .....	20
3.1.1. Katıhal lazerler .....	21
3.1.2. Nanosaniye lazerler .....	22
3.1.3. Nanoparçacık üretimi .....	23
3.1.3.1. Yukarıdan aşağıya üretim yöntemi.....	24
3.1.3.2. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemi .....	25
3.1.4. Altın nanoparçacıklar .....	26
3.1.5. Altın nanoparçacık kaplama yöntemleri .....	27
3.1.5.1. Daldırarak kaplama (Dip coating).....	28
3.1.5.2 . Püskürterek Kaplama (Spray pyrolysis).....	29
3.1.5.3. Spin kaplama (Spin coating) .....	29
3.1.6. SEM(Scanning electron microscope).....	31
3.1.7. FTIR(Fouirer transform infrared spektrofotometre) .....	32
3.1.8. Fotolüminesans.....	33
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	34
4.1. Gözenekli Silisyum Üretimi .....	34
4.1.1. Numune hazırlama .....	34
4.1.1.1. Anodizasyon işlemi .....	34

4.2. AuNPs Üretimi .....	36
4.3. AuNPs/GS Oluşturma İşlemi .....	37
4.4. Fotoluminesans Ölçümleri .....	37
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	39
5.1. FTIR Sonuçları .....	39
5.2. Nemlilik Ölçümleri.....	40
5.3. SEM Sonuçları .....	41
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	43
KAYNAKLAR .....	44
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	51
ÖZGEÇMİŞ .....	52



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	1, 2 ve 6 saat anodik aşındırma yapılmış p-tipi silisyumun oda sıcaklığında fotolüminesans spektrumu .....	5
Şekil 1.2.	1. Hücre Tipi .....	7
Şekil 1.3.	2. Hücre tipi .....	8
Şekil 1.4.	3. Hücre Tipi .....	9
Şekil 1.5.	Anodizasyon mekanizması .....	10
Şekil 1.6.	Gözenek oluşum mekanizması .....	11
Şekil 2.1.	Nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ışınının malzemeyle etkileşim süreci .....	18
Şekil 3.1.	Zımparalanmış p-tipi gözenekli silisyum (a) ve ultrasonik banyo (b).....	21
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal aşındırma işleminin gerçekleştirildiği deney ortamı .....	21
Şekil 3.3.	Yüzeyde oluşan GS tabakası (a) ve Saf sui le malzemenin durulanması (b).....	22
Şekil 3.4.	Nanosaniye lazer ve lazer ablasyon deney düzeneği .....	23
Şekil 3.5.	Spin Coater cihazı .....	23
Şekil 3.6.	Fotolüminesans ölçümü için kurulan düzneğin şematik gösterimi .....	23
Şekil 3.7.	Fotolüminesans ölçümü için kurulan deney ortamı .....	24
Şekil 4.1.	AuNPs katkılı ve katkısız GS'nin FTIR spektrumu .....	25
Şekil 4.2.	AuNP/GS'nin farklı nemliliklerdeki fotolüminesans değerleri .....	26
Şekil 4.3.	GS'nin farklı nemliliklerdeki fotolüminesans değerleri .....	27
Şekil 4.6.	AuNp/GS nin 750x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.7.	AuNp/GS nin 1000x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.8.	AuNp/GS nin 1500x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.....	29
Şekil 5.1.	AuNPs katkılı ve katkısız GS'nin FTIR spektrumu .....	39
Şekil 5.2.	AuNP/GS'nin farklı nemliliklerdeki fotolüminesans değerleri .....	40
Şekil 5.3.	GS'nin farklı nemliliklerdeki fotolüminesans değerleri .....	40
Şekil 5.4.	AuNp/GS nin 750x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.....	41
Şekil 5.5.	AuNp/GS nin 1000x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.....	41
Şekil 5.6.	AuNp/GS nin 1500x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.....	42

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Gözenek boyutunun IUPAC'a göre sınıflandırılması .....	12
Tablo 1.2.	Anodizasyon koşullarının etkisi .....	13
Tablo 3.1.	Lazerlerin aktif ortam özelliklerine göre sınıflandırılması .....	21
Tablo 4.1.	Anodizasyon işleminde kullanılan deneysel parametreler.....	35



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

R	: Çap
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
ns	: Nanosaniye
fs	: Femtosaniye
ps	: Pikosaniye

### Kısaltmalar

Au	: Altın
AuNP	: Altın Nanoparçacık
CW	: Continuous wave (Sürekli dalga)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
GS	: Gözenekli Silisyum
HAZ	: Heat affected zone (Isıdan etkilenen bölge)
IR	: Infrared (Kızılötesi)
MNP	: Metal Nanoparçacık
Nd: YAG	: Neodymium Doped Yttrium Aluminum Garnet (Neodimyum Katkılı İtiryum Aliminyum Garnet)
Pd	: Paladyum
PS	: Porous Silicon (Gözenekli Silisyum)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu)
SPR	: Surface Plasmon Resonance (Yüzey Plazmon Rezonansı)
Ti	: Titanyum
UV	: Ultraviyole



# GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI NEMLİLİK SENSÖRÜNE NANOPARÇACIK ETKİSİ

## ÖZET

Bu çalışmada, son yıllarda elektro-optik özellikleri ve düşük maliyetli olması nedeniyle sensör uygulamaları için ciddi bir araştırma konusu haline gelen gözenekli silisyumun (PS) üretimi, yaygın olarak kullanılan silisyumun elektrokimyasal aşınması ile gerçekleştirilmiştir. Yarı iletken endüstrisinde kullanılır. Gözenek boyutuna ve dış faktörlere bağlı olarak, fotoluminesans spektrumları, geliştirilebilen ve kontrol edilebilen özelliklerin önemli bir aşamasını oluşturur. Bu amaçla, nanoparçacık üretim yöntemlerinden biri olan lazer ablasyon yöntemiyle altın nanoparçacıkların (AuNP) üretimi ve elektrokimyasal dağlama yöntemiyle üretilen gözenekli silisyumla kaplama yapıldı. PS ve AuNP katkılı PS arasındaki farklar incelenmiş ve bu amaçla, farklı nemlerde Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve foto-lüminesans spektrumları farklı nemlerde ölçülmüştür. AuNP'lerin farklı nemlerde çekilen fotoğraflarda lüminesansının yoğunluğu arttırdığı görülmüştür. Sonuçlar AuNP-GS yapılarının nem sensörleri olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Altın Nanoparçacıklar, Foto-lüminesans, Gözenekli Silisyum, Lazer Ablasyon, Nemlilik Sensörü.

## **THE EFFECT OF NANOPARTICLES ON POROUS SILICON BASED HUMIDITY SENSOR**

### **ABSTRACT**

In this study, the production of porous silicon (PS), which has become a serious research subject for sensor applications in recent years due to its electro-optical properties and its cost-effective, has been performed by electrochemical etching of silicon which is widely used in semiconductor industry. Depending on the pore size and external factors, photoluminescence spectra constitute an important stage of the properties that can be developed and controlled. For this purpose, production of gold nanoparticles (AuNp) by laser ablation method which is one of the nanoparticle production methods, and coating with porous silicon which is produced by electrochemical etching method has been performed. Differences between PS and AuNP doped PS were investigated and for this purpose Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) and photo-luminescence spectra were measured at different humidities. It has been observed that AuNPs increase the intensity of photo-luminescence taken at different humidities. The results show that AuNP-GS structures can be used as humidity sensors.

**Keywords:** Gold Nanoparticles, Photoluminescence, Porous Silicon, Laser Ablation, Humidity Sensor.

## GİRİŞ

Gözenekli Silisyum (GS), sünger benzeri bir kristalli silisyum ağı olan sütunlar ve nanometre boyutlarındaki gözenekleri sayesinde son yıllarda disiplinlerarası temel ve uygulamalı araştırmalar için çok ilgi çekici hale gelmiştir. Artan bu ilgide diğer bir etken, gözenekli silisyumun aşırı büyük yüzey / hacim oranı, üretim kolaylığı ve silisyum teknolojisine uygunluğudur [1]. Optik özelliklerinin yanı sıra, gözenekli silisyum, fotonik ve sensör uygulamaları için potansiyel bir platform olarak geniş çapta araştırılmıştır. Bununla birlikte, gözenekli silisyumun cihaz uygulamaları için kullanımı, esasen malzeme dengesizliği ve güvenilirliği olmayışı nedeniyle sınırlıdır [2]. Ancak gözenekli silisyumun ticari uygulamalarını engelleyen ana engel, yarı kararlı Si-Hx ile doğal yüzeyin uyuşmazlığıdır. Yarı kararlı hidro-silisyum, ortam atmosferinde kendiliğinden oksidasyona uğrayabilir ve böylelikle yüzey yapısı bozulabilir. Bu ayrıca gözenekli silisyumun elektrik iletkenliğini de olumsuz etkileyen bir problemdir. Sözü geçen olumsuz durumları gidermek için gözenekli silisyumun yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve stabilize edilmesi bir gereksinim haline gelmiştir. Bu nedenle, yüzeyin pasifleştirilmesi, stabil gözenekli silisyum esaslı aygıtların imal edilmesi için gereklidir [3]. Yüzey hidrojenin bir başka kimyasal tür ile birleştirilmesi bu amaç için arzu edilir görünmektedir. Soy metal iyonlarıyla yüzeylerin pasifleştirilmesi potansiyel ve ekonomik bir alternatif yöntemdir. Stabil fotoluminesans özelliklerini geliştirmek amacıyla gözenekli silisyum yüzeyini değiştirmek için Cu, Ag, In vb. Gibi metaller de kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilebilir sitrat stabilize edilmiş altın nanoparçacıklar, benzersiz ve ayarlanabilir özelliklerine sahip çeşitli uygulamalar için çekici mühendislik malzemeleridir. Bununla birlikte, negatif yüzey yükü, nanoparçacıkların, hidrojen sonlandırılmış bir silisyum yüzeye kolayca yapışmasını önler [4,5]. Altın nanoparçacıkların (AuNP), koloit stabilize etmek ve nanoparçacıkların çökmesini kolaylaştırmak için kolloid çözeltisinin pH'ını düşürmek suretiyle bir bağlayıcı kullanılmadan bir silisyum substrat üzerine biriktirilebileceği gösterilmiştir. Çözeltinin pH'ını 3.1'in altına düşürmek için hidroklorik asit (HF) veya hidroklorik asit (HCl) ilavesiyle sitrat iyonları nötr sitrik aside dönüştürülür. Altın nanoparçacık

yüzey yükünün nötrleştirilmesi, silisyum substrat üzerine yapışma sağlar [6].

Lazer uygulamalarından biri, MNP (metal nanoparçacık) üretmek için sıvıdaki içerisindeki metal plakanın lazer ablasyonudur. Lazer ablasyonunu, sıvı içinde metal plaka üzerinde odaklanan kısa lazer enerjisi darbeleri kullanarak nanopartikül hazırlamak için fiziksel bir işlem (yukarıdan aşağıya) olarak tanımlayabiliriz. Metal plaka, enerjiyi emer ve buharlaştırılır, buharlaşan parçacıklar nanoparçacık olarak yoğunlaşır. Bu yöntemin özellikleri basit, düşük maliyetli, vakum odası gerektirmez ve kirlenici madde içermeyen, kirlenici madde içermeyen nanoparçacıkların üretilmesi için çok temizdir. Soy MNP'lerin özellikleri, çalışma koşullarından en son etkiledikleri boyut ve şekle, lazer atım süresi (nanosaniye, pikosaniye ve femtosaniye), lazer akıcılığı (alan başına enerji), lazer gücü, lazer dalga boyu, metal türü, hedef ve lazer lensi ile sıvının doğası arasındaki mesafe. Bir soy MNP, altın (Au), gümüş (Ag) gibi sıvılarda lazerle ablasyon ile üretilir, platin (Pt) ve nikel (Ni) vb. AuNP'ler, büyüklük ve morfolojiye bağlı fiziksel ve kimyasal özelliklerin benzersiz özelliklerine atfedilen dikkatleri üzerine çekmiştir. AuNP'ler hem kimyasal hem de fiziksel olarak stabilizeye sahiptir. AuNP'ler, gelen ışığın elektromanyetik radyasyonunun elektrik alanına yanıt olarak serbest elektronun toplu salınımı nedeniyle ortaya çıkan SPR nedeniyle görünür aralıkta güçlü emilim sergilerler. Bu sayede AuNP'ler tıp, elektronik ve sensor gibi birçok alanda kullanılabilir [7].

Gözenekli Silisyum (GS) ilk defa 1956 yılında Uhlir tarafından tek kristal silisyumun hidroflorik asit (HF) içinde elektrokimyasal asındırma işlemi esnasında keşfedilmiştir. Bu malzeme nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar değişen boyutlarda boşluklarla çevrelenmiş, silisyum iskeletten oluşmakta ve yüksek yüzey alanı (yaklaşık  $10^3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) ile karakterize edilmektedir [8].

Gözenekli Silisyum yüzeyler silisyum hidrit ve silisyum oksitle kaplıdır. Tsai ve ark., (1991) gözenekli silisyum yapının ve kompozisyonunun değişim sebebinin hidrojen ve oksijen difüzyonu olduğu savunmuştur [9]. Gözenekli Silisyumun içindeki geniş yüzeye yayılması nedeniyle, yüzey bağları, özellikle, Si-H ve Si-O bağlarının gözenekli silisyumun optik, elektrik ve gaz duyarlılığı özelliklerinin ayarlanmasında önemli rol oynadıkları bilinmektedir. Gözenekli Silisyumun bu özellikleri ortam nemliliğine çok duyarlıdır. Dikkate değer bu eğilim, gözenekli silisyum hakkındaki

araştırmaları arttırmıştır. Bu durum özellikle Metal-GS yapıların gaz sensörleri gibi kullanılmasına yeni bir bakış ağısı kazandırmıştır.

Taliercio ve ark., (1995) gözenekli silisyumun elektro-optik özelliklerini incelemiş ve oksijen sensörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir [10].

Kayahan E. (2015), Gözenekli silisyumun farklı nemliliklerde fotoluminesans spektrumunu incelemiş ve GS tabanlı nemlilik sensörü sensörünün yapılabileceğini göstermiştir [11].

Nayef U. ve ark., (2017) lazer ablasyon yöntemiyle üretilen AuNP'ların gözenekli silisyumun fotoluminesansı üzerindeki etkilerini iyileştirdiğini ve bu olumlu etkilerin organik buhar sensöründe kullanılabileceğini göstermişlerdir [12].

Bu tez çalışmasında, ve AuNP / GS'nin fotoluminesans (PL) spektrumları üzerindeki etkileri ve bu etkileri kullanarak nemlilik sensörü şeklinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Farklı nemlilik seviyelerinde PL spektrumundaki değişimler tespit edilmiştir.

## 1. GÖZENEKLİ SİLİSYUM

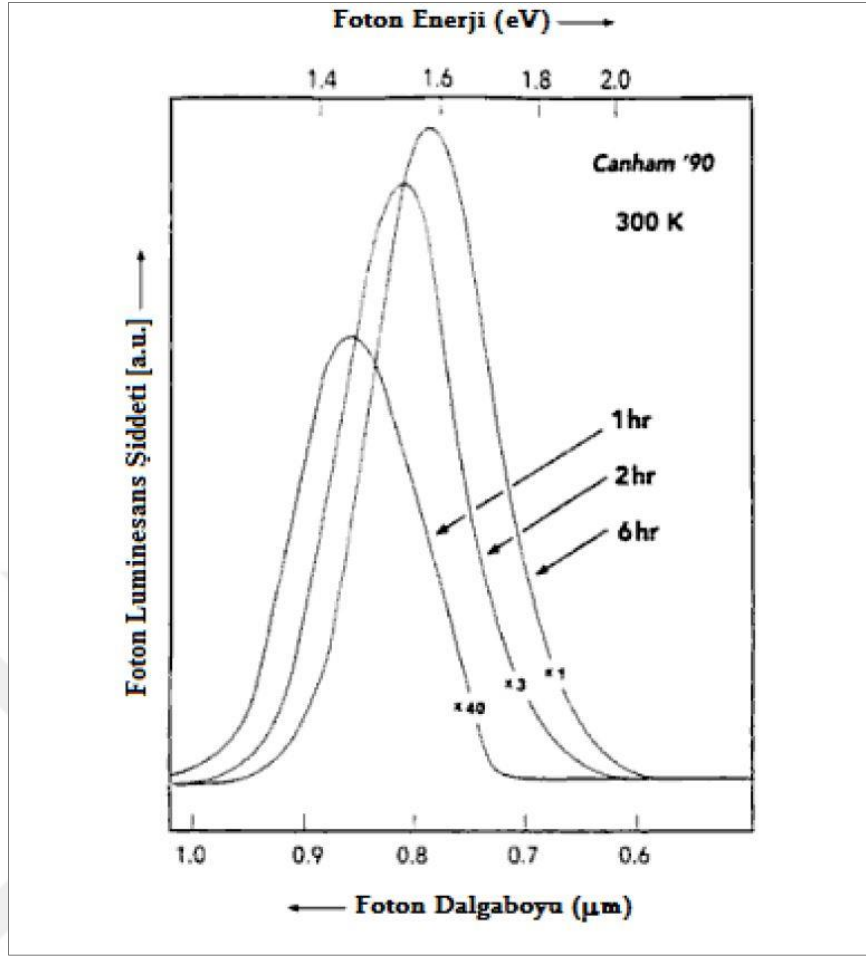
### 1.1. Gözenekli Silisyumun Tarihsel Gelişimi

Gözenekli Silisyum (GS), sünger benzeri ağısı bir kristal yapısı ve nanometre boyutlarında gözenekleri olan yarı iletken bir malzemedir. Si'nin mikro elektronikler için kilit materyallerden fotonik uygulamalar için ilginç bir maddeye dönüştürülmesi, boyutlarının ucuz ve kolay yöntemlerle küçültülmesinin bir sonucudur [13].

Geçen yüzyılın sonunda yarı iletkenlerin boyutunda aşağı doğru ilerleyen bir hareket görüldü. Kuantum kuyuları, kuantum telleri ve kuantum noktaları, on yıl önce egzotik terimler iken, şimdi ise birçok cihazın temelini oluşturmaktadır. Aynı zamanda, Si için yeni uygulamalar, yüksek frekans uygulamaları için Ge içeren bir alaşım şeklinde veya fotonik uygulamalar için umut verici bir materyal olarak çalışılmaktadır [14].

Gözenekli Silisyum (GS), ilk kez 1956 yılında Uhlir tarafından hidroflorik asit içinde anodik gerilim altında tek kristal silisyum yüzeyinde oluşturulmuştur. Kontrollü koşullar altında Si'nin elektrokimyasal aşınması nanokristalin Si'nin oluşmasına yol açar, burada silisyumun elektriksel asındırılmasıyla ilgili olarak çalışırken uygulanan anodik akımın uygunluğu halinde silisyum yüzeyinde kahverengimsi bir tabaka oluştuğunu gözlemlemiş ancak bunu deneyler için bir sorun olarak görmüştür. Daha sonra Turner (1958) bu tabakayı daha detaylı olarak araştırmış ve elde edilen bu tabakaya Si'ye giren düzensiz bir gözenekler ağı tarafından oluşturulan morfolojisi nedeniyle gözenekli silisyum (GS) adını vermiştir.

1970-1980 yılları arasında, ilke kimyasal sensor uygulamaları için dikkat çekmeye başlayan gözenekli silisyumun, elektrokimyasal anodizasyondan sonra yüzeyinin hidrojenle kaplı olduğu oda koşullarında yüzeyinin çok hızlı oksitlendiği görülmüştür. Canham (1990) tarafından oda sıcaklığında gözenekli silisyumun güçlü görünür bölge fotoluminesansını ve dolayısıyla bu filmlerin yasak band genişliğinin silisyumun yasak band genişliğinden fazla olduğunu keşfetmiştir [15].



Şekil 1.1. 1, 2 ve 6 saat anodik aşındırma yapılmış p-tipi silisyumun oda sıcaklığında fotoluminesans spektrumu [15].

## 1.2. Avantajları ve Dezavantajları

GS'nin yapısı, kuantum efektlerinin temel bir rol oynadığı bir sünger gibidir, yani GS, kuantum süngeri olarak görülebilir ve bir sünger olarak, çeşitli kimyasalların etkisine girebilir ve muazzam iç yüzeyi özelliklerini yönetir. Bu özellikler (kuantum sistemi ve sünger) hem GS'nin başarısının hem de başarısızlığının anahtarıdır. Aslında, birçok muhtemel uygulamayı, (örneğin ışık yayan diyotlarda kuantum hapsini veya yüzeyinin yüksek reaktivitesinden dolayı sensör uygulamaları) mümkün kılar, ancak GS'nin sensör veya ticari cihazlarda kullanılması için kuantum sünger yapısı geliştirilmek zorundadır. Nanokristal büyüklüklerin, ara bağlantıların ve yüzey kompozisyonlarının düzensiz dağılımı, GS özelliklerinin gerçek bir mühendisliğini engellemektedir. Ayrıca Muazzam ve aktif iç yüzeyi zamana ve ortama bağlı özelliklere, yaşlanma etkilerine ve cihaz performanslarının kontrolsüz bozulmasına neden olur.

### **1.3. Gözenekli Silisyumun Üretilmesi**

GS, bir HF çözeltisinde Si'nin bir elektrokimyasal aşınması ile oluşturulur. Si yüzeyinde meydana gelen bir elektrokimyasal reaksiyonun ardından, Si'nin kısmi çözünmesi içeri girer. Bu süreci yöneten çeşitli faktörlere yoğunlaşalım.

#### **1.3.1. Elektrolit**

Elektrolit olarak genellikle, HF,% 50'ye kadar HF içeren sulu bir çözeltide temin edilir. Böylece, GS oluşturma ilk girişimleri sadece deiyonize ve ultra saf suda seyreltilmiş HF kullanılarak yapılır. Temiz Si yüzeyinin hidrofobik karakteri nedeniyle, GS yüzeyinin ıslanabilirliğini arttırmak için genellikle sulu çözeltiye mutlak etanol eklenir. Aslında, etanoik çözeltiler gözeneklere sızarken, tamamen sulu HF çözeltileri içermez. Yanal homojenlik ve GS katmanının tek tip derinliği için bu çok önemlidir. Ek olarak, reaksiyon sırasında hidrojen oluşumu vardır. Kabarcıklar Si yüzeyinde saf sulu çözeltilerde oluşur ve yapışır, oysa etanol (veya başka bir yüzey aktif cismi) varsa derhal çıkarılırlar. Aynı sebepten dolayı, hidrojen kabarcığı tahliyesini teşvik etmek için anotlama hücresinin dikkatli bir tasarımı gereklidir. Ayrıca, yanal homojen olmama ve yüzey pürüzlülüğünün azaltılması için elektrolit viskozitesinin arttırılması veya sıcaklığın düşürülmesi ya da HF çözeltisinin bileşimine gliserol verilmesi gibi alternatif çözümler literatürde mevcuttur.

#### **1.3.2. Potansiyel Fark**

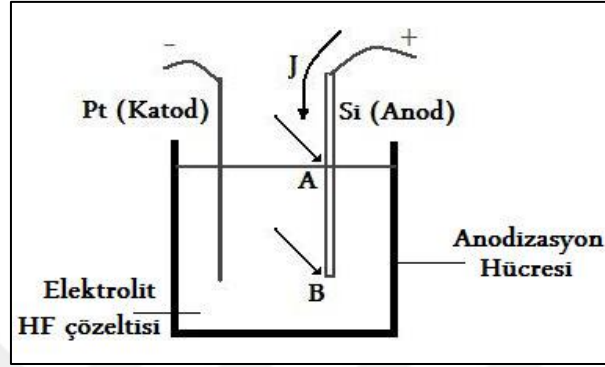
Elektrokimyasal aşındırma tekniğinin diğer bir bileşeni anodik akım veya potansiyeldir. İşlem, anodik akımı veya potansiyeli kontrol ederek elde yapılır. Genel olarak, sabit akımla çalışmak tercih edilir, çünkü GS katmanının gözenekliliği, kalınlığı ve tekrar üretilebilirliğinin daha iyi kontrol edilmesini sağlar.

#### **1.3.3. Hücreler**

En basit elektrokimyasal hücre bir teflon kabıdır (Şekil 1.2) [5]. Si anot görevi görür ve katot genellikle platin veya diğer HF'ye dirençli ve iletken malzemedir yapılır. Hücre gövdesi genellikle Teflon gibi aside dayanıklı bir polimerden yapılır. Bu hücrenin kullanılmasıyla GS, bölünmüş kenarlar da dahil olmak üzere HF'ye maruz kalan Si yüzeyinin her yerinde oluşturulur. Bu hücre geometrisinin avantajları,

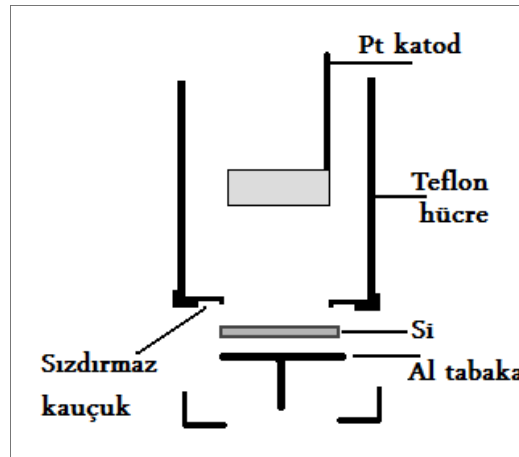


ekipmanın basitliği ve yalıtkan üzerindeki silisyum yapılarını anotlama kabiliyetidir. Dezavantajı, GS potansiyelindeki düşme nedeniyle gözeneklilik ve GS katmanlarının kalınlığındaki homojen olmamadır. Aslında, üst (Şekil 1.2'deki A noktası) ve alt (Şekil 1.2'deki B noktası) arasında potansiyel olarak bir fark vardır, bu da yerel akım yoğunluğunun farklı değerlerine yol açar.



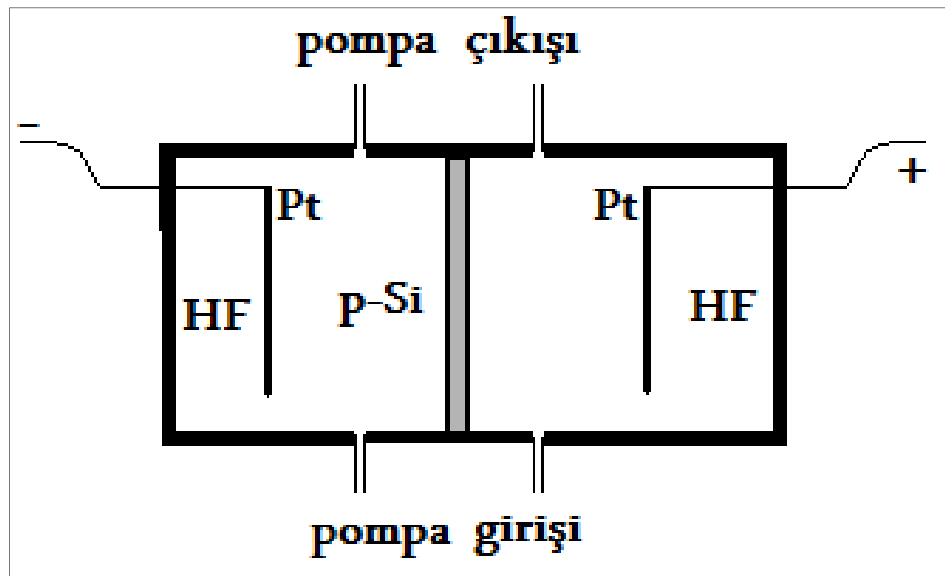
Şekil 1.2. 1. Hücre Tipi [16]

İkinci tipte bir anotlama hücresi Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Bu hücrede, Si, metal bir diskin üzerine yerleştirilir ve bir O-halka ile kapatılır, böylece numunenin sadece ön tarafı elektrolite maruz kalır. Yüksek dirençli bir Si kullanıldığında, Si ve metal disk arasındaki elektrik temasını geliştirmek için silisyumun arka yüzeyinde yüksek doz implantasyonu gerekir. Bu adım, GS katmanında daha sonra homojenlik elde etmek için çok önemlidir. Bu hücre yaygın şekilde kullanılır çünkü üniform GS katmanlarına yol açar, hem gözenekliliğin hem de kalınlığın kolay bir şekilde kontrol edilmesini sağlar ve ekleme sırasında numunenin ön tarafının aydınlatılması için uygundur.



Şekil 1.3. 2. Hücre tipi [16]

Üçüncü tip anotlama hücresi, elektrolitik arka taraf teması olan çift tanklı bir geometridir. Bu hücre (Şekil 1.4), Pt elektrotlarının daldırıldığı ve iki yarım hücreyi ayırmak için silisyum plağın kullanıldığı iki yarım hücreden oluşur. Gaz kabarcıklarını gidermek ve HF'nin yerel konsantrasyonundaki düşüşü önlemek için kimyasal pompalarla dolaştırılan HF çözeltisi hem ön tarafı oymak hem de geri temas olarak kullanılır. Katot ve anot olarak simetrik ve büyük Pt plakaları kullanılarak daha iyi bir homojenlik elde edilir. Akım bir elektrottan diğerine Silisyum plaka aracılığıyla akar. Solüsyonun karıştırılması, GS katmanının kalitesi üzerinde önemli bir etki göstermemesine rağmen, aşındırma sırasındaki HF dolaşımı, iyi bir derinlik homojenliği elde edilmesine yardımcı olur ve güvenlik nedenleriyle de tercih edilir. Elektrolitin sirküle edilmesi için kapalı devre pompaların kullanılması diğer geometriler için de mümkündür. Si plakanın arka tarafı, proton indirgemesinin gerçekleştiği ikincil bir katot görevi görür, plakanın ön tarafı ise GS'nin oluştuğu ikincil bir anot gibi davranır. Arka taraf teması elektrolitik olarak yapıldığından, metalizasyon gerekmez, ancak yüksek dirençli malzemeler için hala yüksek doz uygulaması gereklidir. Bu koşullar altında elde edilen katmanların homojenliği, tek tanklı bir hücreyle karşılaştırılabilir. Yüksek dirençli numunelerde katı sırt temasıyla karşılaşılan sorunların çoğu büyük ölçüde azaltılmıştır. Aydınlatma gerekirse, hücrede kullanılan malzeme şeffaf ve HF'ye dayanıklı (% 15'e kadar HF'ye kadar) olan Pleksiglas olmalıdır. Bu hücre ile hem ön hem de arka yan aydınlatma mümkündür [17-20].



Şekil 1.4. 3. Hücre Tipi [16]

#### 1.4. Oluşma Kimyası

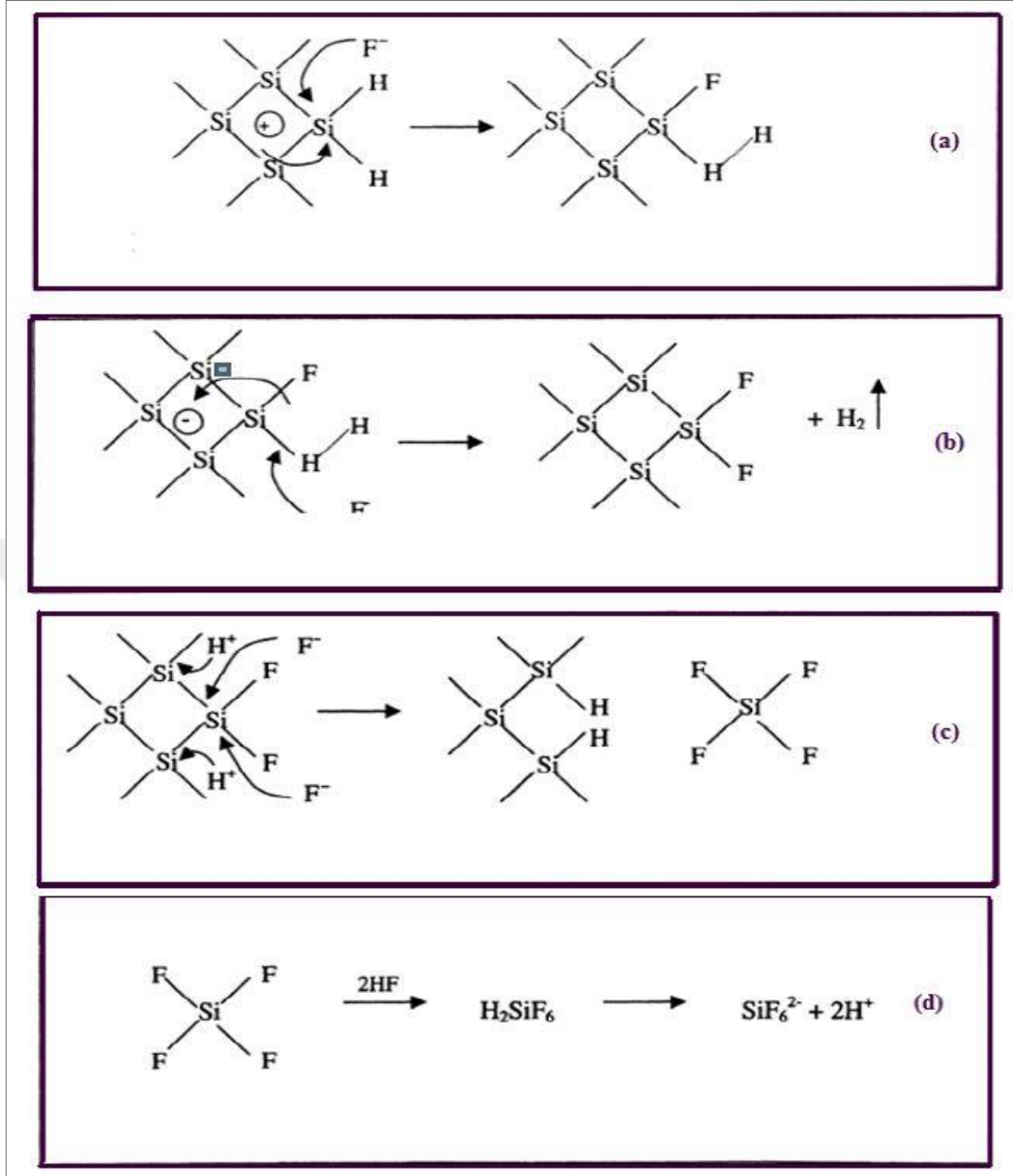
Si'nin tam çözünme kimyaları hala sorgulanmaktadır ve farklı mekanizmalar önerilmiştir. Ancak, hem elektro aşındırma hem de gözenek oluşumu için deliklerin gerekli olduğu genel olarak kabul edilir. Gözenek oluşumu sırasında, çözülmüş her Si atomu için iki hidrojen atomu gelişir. Hidrojen oluşumu, elektro aşındırma işleminde oluşmakta ve elektro aşındırma sırasında kaybolmaktadır. Akım verimleri, gözenek oluşumu sırasında çözülmüş Si atomu başına yaklaşık iki elektron ve elektro-aşındırma işleminde yaklaşık dört elektrondur. Gözenek oluşumu sırasında gerçekleşen anodik reaksiyon Denklem 1.1'deki gibi yazılabilir;



HF'deki Si için nihai ve stabil ürün, her durumda  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  veya bazı iyonize formlarıdır. Bu, gözenek oluşumu sırasında mevcut dört Si elektronundan sadece ikisinin bir arayüzey yük aktarımına katıldığı, geri kalan ikisinin de aşındırıcı bir hidrojen salgılamasına neden olduğu anlamına gelir. Buna karşılık, elektro-aşındırma sırasında, dört Si elektronunun tamamı elektrokimyasal olarak aktiftir.

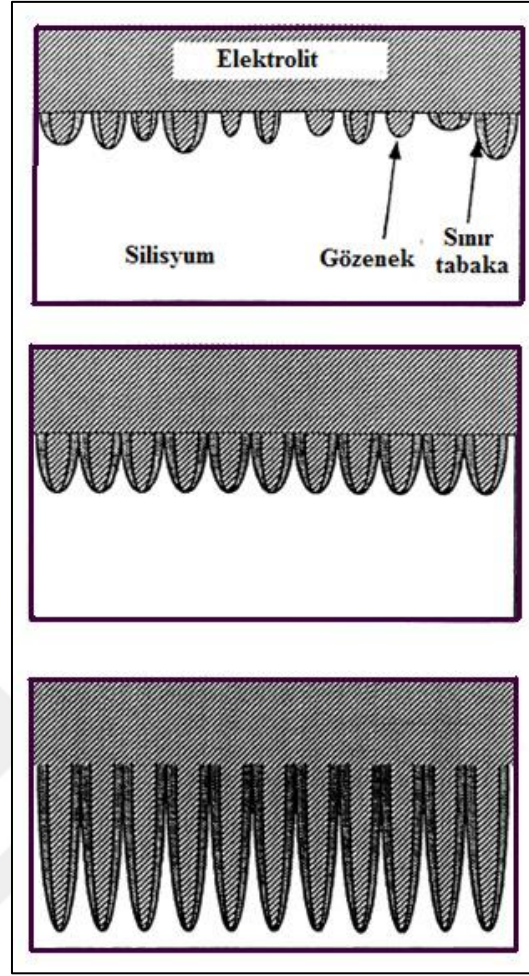
Lehmann ve Gösele şu ana kadar en çok kabul edilen bir anodizasyon mekanizması önermişlerdir (Şekil 1.5.). Bir bşslugun silisyum yüzeyine gelmesiyle F- iyonlarının silisyum yüzeyine gelme eğilimi artar ve Si-H bağlarını yıkararak Si-F bağı oluşturmurlar (a), Si-F bağındaki florun polarize etkisinden dolayı başka F- iyonları da silisyum yüzeyine gelir ve  $\text{H}_2$  açığa çıkar (b), Si-F bağlarının oluşturduğu indüklenmiş polarizasyondan dolayı Si-Si bağlarındaki elektron yoğunluğu azalır ve Si-F yoğunluğu artar ve  $\text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}^+$  tepkimesi oluşur (c)(d) [21].

Bu reaksiyon bazı endüstriyel alanlarda kullanılan bir kimyasal reaksiyondur. Normal cam tabakadan buzlu cam tabakası oluşturmada ve mikro elektronikte oksit tabakayı Silisyumdan ayırmak için kullanılmaktadır. Hidroflorik asit, reaksiyondan çıkan Silisyum-Flor iyonunun suda yüksek derecede çözünebilir olmasından dolayı en kullanışlı ek solüsyondur. HF'in başka avantajı da elektrokimyasal korozyon reaksiyonunu durdurmasıdır.



Şekil 1.5. Anodizasyon mekanizması [21]

Gözeneklerin ebadı hem tükenme tabakasının genişliği hem de yük aktarma mekanizması ile ilgilidir. Düşük akım yoğunluklu rejimde, gözenekli silisyum oluşumunu incelersek; Si/elektrolit ara yüzünde yüzeydeki hareketli yük taşıyıcılarının tüketilmesiyle bir bölge oluşur (Şekil 1.6.). Bu bölge katkısız silisyumla karşılaştırıldığında yüksek dirençlidir. Yüksek katkılı n ve p- tipi silisyum için incedir. Katkı seviyesinin belirli bir durumuna kadar düşük katkılı p-tipi silisyum için ise bu tabaka oluşmaz.



Şekil 1.6. Gözenek oluşum mekanizması [22]

Çok katlı alt tabakalarda yük aktarımı, taşıyıcıların tünellenmesi ile domine edilir ve gözenek ebadı, tipik olarak yaklaşık 10 nm olan tükenme bölgesinin genişliğini yansıtır. Kararıltta anodize edilmiş hafif n-tipi katkılı Si'de, kırılma sırasında taşıyıcıların oluşumu meydana gelir. Gözenek boyutları, katkı yoğunluğundan bağımsız olarak yaklaşık 10-100 nm'dir (mezoporlar). Aydınlatma altında gözenek ebadı katkı yoğunluğuna ve anodizasyon koşullarına bağılıdır, çapları 0,1–20  $\mu\text{m}$  (makroporlar) arasındadır (Tablo 1.1.). Nanokristallerin boyutları, substrat tipinden ve katkıdan bağımsız olarak yaklaşık birkaç nanometre ise, her durumda bir delik boşalması beklenir. Bu büyüklük bölgesinde, kuantum hapsi etkilidir ve Si bandı boşluğu artmıştır. Bir deliğın bu bölgeye girebilmek için bir enerji engelini aşması gerekir. Bu son derece zordur. Kuantum hapsi, mikropor olarak adlandırılan 2 nm'nin altındaki gözenek çaplarından sorumludur. Her tip GS numunesinde mikroporlar bulunur, ancak sadece orta ve hafif p tipi katkılı substratlarda saf mikro GS bulunur.

Her iki mekanizma da GS oluşumu sırasında bir arada bulunur ve ortalama büyüklüğü ve dağılımı substrat ve anodizasyon durumuna bağlı olan mikro ve mezo (veya makro) yapıların bir süperpozisyonuyla sonuçlanır.

Tablo 1.1. Gözenek boyutunun IUPAC'a göre sınıflandırılması [22].

Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Tipi
$\leq 2$	Mikro
2-50	Mezo
$> 50$	Makro

Si-H bağları, bir delik mevcut olmadığı sürece Si yüzeyini pasifleştirir. Bu hipotez, uygulanan potansiyelin önemli bir süre serbest bırakılmasından sonra hidrojen gazının gözenekli tabakadan gelişmeye devam ettiği deneysel gözlem ile de desteklenmektedir. Ek olarak, çeşitli spektroskopik teknikler GS oluşumu sırasında Si-H yüzey bağlarının varlığını doğrulamıştır [24-26].

### 1.5. Gözenek Yapısı

Genel olarak gözenek başlatılmasının yüzey kusurlarında veya düzensizliklerde meydana geldiği kabul edilmekle birlikte, GS 'de gözenek oluşumunu açıklamak için farklı modeller önerilmiştir. Elektrokimyasal gözenek oluşumunun gerçekleşmesi için bazı temel şartların yerine getirilmesi gerekir;

1. Delikler dökme Si tarafından tedarik edilmeli ve yüzeyde bulunmalıdır.
2. Gözenek duvarlarının pasifleştirilmesi gerekirken, gözenek uçlarının çözünme reaksiyonunda aktif olması gerekir. Sonuç olarak, deliklerden yoksun olan bir yüzey elektrokimyasal bağlantıya pasifleştirilir, yani (i) elektrokimyasal aşınmanın kendi kendini sınırladığı ve (ii) delik tükenmesinin sadece yüzeye ulaşan her delik hemen tepki verdiği zaman meydana gelir. Kimyasal reaksiyon, elektrolitte kütle transferi ile sınırlı değildir.

3. Akım yoğunluğu, elektro aşındırma kritik değerinden düşük olmalıdır.

Böyle bir değer üzerindeki mevcut yoğunluklar için reaksiyon, iyonik kütle transfer kontrolü altındadır, bu da deliklerden oluşan bir yüzeye ve Si yüzeyinin (elektropolishing) düzleştirilmesine yol açar. Yüksek akım yoğunluklarındaki davranış, GS serbest duran katmanları üretmek için faydalı olduğu ortaya çıktı.

Mevcut yoğunluğun anodizasyon işleminin sonunda kritik değerin üzerine çıkarılması, GS filminin Si substratlarından ayrılmasıyla sonuçlanır. GS'nin oluştuğu düşük akım yoğunluğu yönteminde bazı yaklaşımlar uygulanır:

Mobil taşıyıcılarda tüketilen bir yüzey bölgesi, Si / elektrolit arayüzünde oluşturulur. Bu bölge oldukça dirençlidir (içsel Si ile karşılaştırılabilir). Tüklenen bölgenin kalınlığı katkı yoğunluğuna bağlıdır. Hafif n-tipi katkılı Si için birkaç mm kalınlığındadır. Yüksek oranda n veya p tipi katkılı Si için incedir ve hafif ila orta dereceli p tipi katkılı Si için mevcut değildir [27].

### 1.6. Anodizasyon Koşullarının Etkisi

GS'nin gözeneklilik, kalınlık, gözenek çapı ve mikroyapı gibi tüm özellikleri, anodizasyon koşullarına bağlıdır. Bu koşullar arasında HF konsantrasyonu, akım yoğunluğu, malzeme tipi ve direnç, anodizasyon süresi, aydınlatma (esas olarak n tipi), sıcaklık, ortam nemi ve kurutma koşulları bulunur (Tablo 1.2).

Tablo 1.2. Anodizasyon koşullarının etkisi [1]

Arttırılan Değişken	Gözenek	Aşındırma Oranı	Kritik Akım
HF yoğunluğu	Azalır	Azalır	Artar
Akım yoğunluğu	Artar	Artar	-
Anodizasyon Süresi	Artar	Değişmez	-
Sıcaklık	-	-	Artar
Levha Miktarı (p-tipi)	Azalır	Artar	Artar
Levha Miktarı (n-tipi)	Artar	Artar	-

Gözeneklilik, GS katmanındaki boşluğun oranı olarak tanımlanır ve ağırlık ölçüleriyle kolayca belirlenebilir.

P-tipi katkılı substratlar ve verilen HF konsantrasyonu için porozite, artan akım yoğunluğu ile artar. Sabit akım yoğunluğu için gözeneklilik HF konsantrasyonu ile azalır. Sabit HF konsantrasyonu ve akım yoğunluğu ile, gözeneklilik kalınlık arttıkça artar ve gözenek gradyanları derinlikte meydana gelir. Bu, GS katmanının HF'deki ekstra kimyasal çözünmesi nedeniyle olur. Katman ne kadar kalınsa, anotlama süresi o kadar uzun ve Si'nin HF'ye eriştiği çözeltilerde kalış süresi uzadıkça, kimyasal olarak çözülmüş GS kütlesi de o kadar yüksek olur. Bu etki hafif katkılı Si için çok daha önemlidir, ancak düşük katkılı yüzey alanı nedeniyle ağır katkılı Si için

neredeysse ihmal edilebilir düzeydedir. Ağır n-tipi katkılı Si için, akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gözeneklilik, p-tipi katkılı substratlar için elde edilen karşılık gelen eğrilerden oldukça farklıdır. Gözeneklilik etrafında keskin bir minimum gösterir. Yüksek akım yoğunlukları için davranış, p-tipi katkılı sübstratlara benzer, fakat düşük akım yoğunlukları için gözeneklilik keskin bir şekilde artar. Gözeneklilikteki bu büyük artış basitçe kimyasal anodizasyonla açıklanamamaktadır (verilen kalınlıkta, akım yoğunluğu ne kadar düşükse, anodizasyon süresi o kadar uzundur), fakat bunun nedeni mikroyapıdaki farklılıklardır. N-tipi katkılı Si'de, düşük akım yoğunluğunda elde edilen katmanlar daha ince bir yapıya sahiptir ve bu nedenle, daha parlaktır [28].





## 2. SENSÖRLER

Sensör genellikle bir sinyale veya bir uyarıcıya tepki veren ve sinyali alan bir aygıt olarak tanımlanmaktadır. Sensörler doğal ve yapay olmak üzere iki çeşittir. Yaşayan organizmalarda bulunan doğal sensörler, elektrokimyasal karaktere sahip sinyaller ile tepki verirler. Yani fiziksel yapıları sinir liflerindeki gibi iyon iletimine dayanır. Yapay sensörler ise bir çeşit giriş fiziksel özelliğe tepki verip elektronik devreler ile uyumlu bir elektrik sinyaline dönüştürürler [56].

Sensörler ilk olarak savunma alanında kimyasal ve biyolojik harp maddelerinin tespiti ve mayın, patlayıcı gibi maddelerin bulunması için kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, endüstri, sağlık, tarım, çevre, savunma ve güvenlik gibi çok değişik sektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca güvenlik geçiş kontrolleri, havaalanı, tünel, metro vb. gibi topluma açık yerlerin güvenliği, toplu ulaşım araçlarının güvenliği, uyuşturucu maddelerinin bulunması, yangın, alev veya duman tespiti gibi güvenlik alanları dışında kazazedeler veya kayıp insanların bulunması gibi insani yardım alanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sensör Parametreleri 5 ana grup altında toplanmaktadır;

Duyarlılık; Duyarlılık/hassasiyet küçük değerleri ayırt edebilme özelliğidir.

Seçicilik; sensörün, diğer uyarıcıların varlığında dahi özellikle istenen bir uyarıcıya tepki verme özelliğidir.

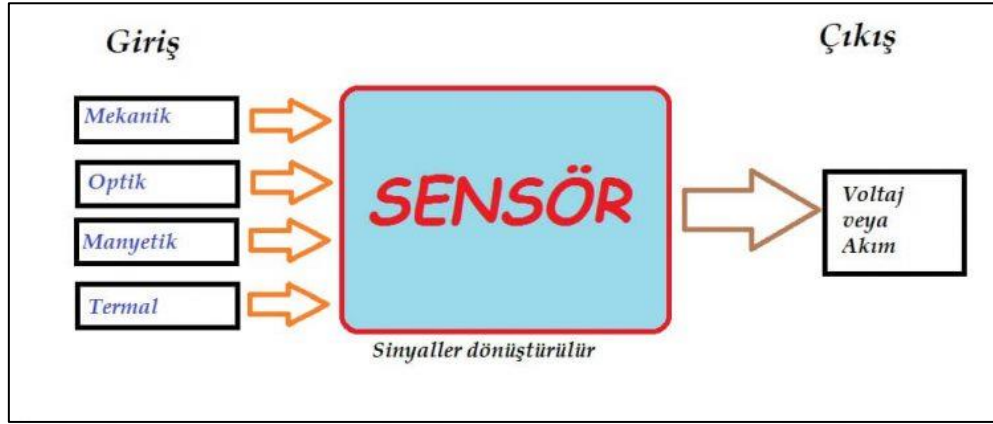
Kararlılık; sensörün farklı ortamlarda tepkilerinin tutarlı olması anlamına gelmektedir.

Geri dönüşlülük; sensörün, ortamın koşullarını algıladıktan sonra üzerinde oluşacak değişimlerin tekrar başlangıç haline gelmesidir.

Cevap süresi; sensörün ölçülen ortam koşullarında meydana gelebilecek bir değişimi mümkün olan en kısa sürede algılayıp anlamlandırmasıdır.

Geri dönüşüm süresi; sensörün, ortamın koşullarını algıladıktan sonra üzerinde oluşacak değişimlerin tekrar başlangıç haline gelmesi için gerekli süredir.

Güç; sensörlerin çalıştığı zaman harcadığı enerji miktarıdır. Sensörlerin minimum seviyede enerji harcaması tercih edilir.



Şekil 2.1. Sensör çalışma mantığı [90]

## 2.1. Sensör Çeşitleri

### 2.1.1. Nem sensörü

Nem ölçümü için kullanılan nem sensörleri su emme özelliğine bağlı olarak elektriksel parametrelerinde değişim meydana gelen malzemelerden üretilir. Bu özellik kullanılarak birçok alanda etkili şekilde kullanılan seramik ve polimerik sensörler üretilir. Seramik nem sensörleri fiziksel ve kimyasal olarak daha kararlı olduklarından diğer sensörlere göre daha caziptir. Nem sensörleri, su moleküllerinin adsorpsiyonu prensibine göre çalışırlar ve nemin fonksiyonu olarak suyun adsorbe edildiği tabakanın özelliklerinde değişimler meydana gelir. Düşük nem ortamında su molekülleri sensör yüzeyinde kimyasal olarak emilir ve hidronyum ( $H_3O^+$ ) grupları oluşur. Adsorbe edilen ilk su molekülleri yüzeyde yük taşıyıcı olarak görev yapar. Su moleküllerinin emilimi devam ettikçe kümelenme başlar. Bu kümelenme sıvı benzeri hidrojen bağlı su moleküllerin oluşturduğu çok katmanlı bir film şeklindedir. Bu filmler içindeki her bir su molekülü bir hidroksit grubuna bağlıdır.  $H_3O^+$ 'nın  $H_2O$  ve  $H^+$  ya ayrışması, yüksek nemli ortamlarda  $H^+$  nın yük taşıyıcı olarak kendine göstermesine sebep olur [57].

#### 2.1.1.1. Nem sensörünün çalışma prensibi

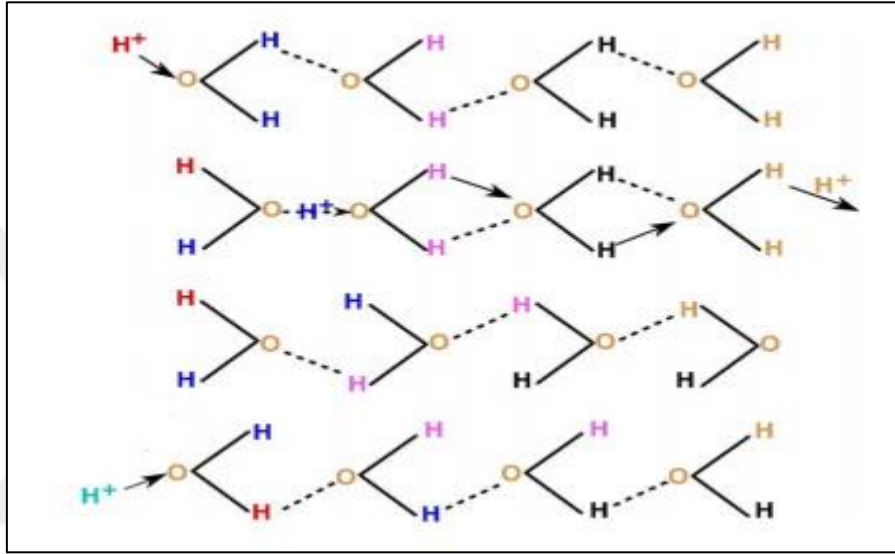
Nem sensörleri, algılama ilkelerine göre çeşitlilik gösterse de çalışma prensibi yüzeydeki su moleküllerinin soğurulması esasına dayanır. Soğurma işlemi gaz fazına

geçmiş su moleküllerinin yüzeye tutunarak emilmesi şeklinde gerçekleşir. 1804 yılında Theodor Von Grotthuss hidrojen bağlı suyun zincirlerinde proton (H<sup>+</sup>) iletimi için bir mekanizma önerdi [58-59]. 1806 yılında da sıvıların elektrik akımına etkisi ile ayrışması üzerinde çalışmalar yaparak suyun iletkenliği teorisini ortaya çıkardı. Yaptığı çalışmasına kendi adından yola çıkarak Grotthuss (proton transferi) mekanizması adını verdi. Grotthuss mekanizmasında iletim, protonların (H<sup>+</sup>) bir su molekülünden diğerine hidrojen bağı üzerinden sıçraması ile oluşur [60-61]. Proton (H<sup>+</sup>) iyonunun sahip olduğu iç enerji nem algılamada önemlidir. Proton ile çevresini saran elektron (e<sup>-</sup>) bulutu arasındaki kuvvetli etkileşim protonun kristal yapı içinde tek başına taşınımını engellemektedir. Katı içindeki taşınımı daha çok moleküler difüzyonla yapılmaktadır. Grotthuss mekanizması gerçekleştirilirken sadece proton hareketlidir, oksijen iyonu hareketsiz olup protonun kristalografik konumuna yakın konumda bulunur [62-64]. Nem sensöründe nemin algılanması protonun difüzyonu, moleküllerin yönelmesi ve protonların yer değiştirilmesi basamakları ile gerçekleşir. Su molekülünün sahip olduğu atom ve moleküllere katı yüzey tarafından çekim kuvveti uygulaması şeklinde nem algılama işlemi başlamış olur (Fiziksel soğurma). Metal oksitler kullanılarak hazırlanmış iyonik iletkenliğe sahip nem sensörlerinde serbest taşıyıcılar buhar fazında bulunan su moleküllerinin fiziksel soğurma sonucu oluşturduğu protonlardır. Fiziksel soğurma olayı kimyasal soğurma sonucu su moleküllerinin yüzeyde oluşturdukları hidroksil tabakasının üstünde oluşur. Fiziksel soğurmaya uğrayan ilk su tabakası yüzeyde bulunan iki hidroksile iki hidrojenle bağlanırken, ikinci tabakadaki su molekülleri alt tabakaya tek hidrojen bağı ile bağlanır ve bu olay Grotthuss mekanizmasının gerçekleşmesine zemin hazırlar [65-66].

Atom, molekül ve iyonların bir konumdan başka bir konuma hareket edebilmeleri için sahip olmaları gereken aktivasyon enerjisine bağlı kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşen emilim kimyasal soğurma olarak tanımlanır. Kimyasal soğurma, fiziksel soğurma sürecine göre daha hızlı gerçekleşir ve sıcaklıkla doğru orantılı olacak şekilde değişim gösterir. Adsorpsiyon miktarı, emilimin gerçekleştiği katı yüzey özelliğine ve soğrulan gaz molekülünün yapısına bağlı olarak değişir [67].

Soğurma miktarı, yüzeyi oluşturan katının ve soğrulan gaz moleküllerinin özgün özelliklerine bağlı olup sıcaklığın, derişimin ve basıncın bir fonksiyonudur. Soğurma

işleminin gerçekleştiği yüzey heterojen ise moleküllerin bağlanma enerjisinde azalma gözlenir [68-69]. Su buharının fiziksel adsorpsiyonu 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşirken, su moleküllerinin yüzeyde çarpışması ve kendiliğinden iyonlaşması ile proton (H<sup>+</sup>) ve hidroksil (OH<sup>-</sup>) birbirinden ayrılır. Nem içeriğinin düşük olduğu yüzeyde yük yoğunlaşır ve yüksek elektrostatik alan meydana gelir. Bu oluşum su moleküllerini kimyasal soğurmaya elverişli hale getirir ve suyun ayrışması ile yük taşıyıcı olarak görev yapan protonların oluşmasına zemin hazırlar [70].



Şekil 2.2. Grotthuss mekanizması proton transferi [91]

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi dört su molekülü birbirine hidrojen bağları ile bağlı olup, proton (H<sup>+</sup>) aktarımı soldan sağa doğru gerçekleşir. Birinci zincirde bağlı olan proton (H<sup>+</sup>), ilk H<sub>2</sub>O (su) molekülünün oksijenine tutunarak zincir sonunda OH kovalent bağın oluşmasını sağlar. Kovalent bağ oluşturan oksijene bağlı protonlar H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (Zundel katyon)'yi yani protonlanmış su dimeri oluşturur. Başlangıçta H<sup>+</sup> iyonu veren molekül 2'nci zinciri oluşturmak için tersine döner ve H<sup>+</sup> iyonu zincirin sonunda bulunan su molekülünün ucuna bırakılır. Böylece zincirin sahip olduğu toplam dipol moment tersine çevrilmiş olur. 4'üncü zincirde dışarıdan H<sup>+</sup> protonu transfer edilir ve başlangıçta olduğu gibi dört su molekülünün oluşumu sağlanır.

Gerçekleşen çevrim sırasında farklı sıcaklıklarda H<sup>+</sup> aktarımı gerçekleşir ve konum değişikliği için gerekli olan aktivasyon enerjisi arasında tutarsızlıklar oluşur. Sıcaklık azaldıkça iyonların sahip olduğu aktivasyon enerjisi ters orantılı olarak artış gösterir. Düşük sıcaklıkta su molekülünün yeniden oluşması için H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> molekülünün ilk

çözülme kabuğundaki dört hidrojen bağının eşzamanlı olarak kırılması gerekir. Bu aşamanın ardından sahip olunan aktivasyon enerjisi  $H^+$  iyonunun hareketliliğini aşar. Yüksek sıcaklıklarda suyun yeniden oluşumu için sahip olunan hidrojen bağları kaybedilerek aktivasyon enerjisinde azalma oluşması sağlanır. Proton yüzeyde difüze edilirken oluşan gaz, proton aktarımı için gerekli olan  $H_2O$  molekülünün doğal zincirini bozar ve  $H^+$  hareketini yavaşlatır [59]. İyonlar transfer sırasında hidrojene bağlı kümelere bağlanarak hareket eder ve bağlanma gücü arttıkça göç olayı hızlanır. Hidrojen bağlanma gücü arttıkça O-O arasındaki mesafe kısalır ve moleküller arası transfer kolaylaşır.  $H^+$  transferi sırasında alıcı su molekülleri arasında bulunan hidrojen bağları kısalırken, verici su molekülleri arasındaki hidrojen bağları uzar.

Sonuç olarak proton taşınımı,  $H_3O^+$  iyonunun kendisine en yakın su molekülüne  $H^+$  vermesi ve protonu alan  $H_2O$  molekülünün kendisinde var olan diğer bir  $H^+$  protonunu serbest bırakması şeklinde gerçekleşir [70]. Yüzeyde algılanan nem içeriği arttıkça, su gözenekler içinde yoğunlaşır ve adsorbe edilen tabakalarda  $H^+$  taşınımı gerçekleşir. Nem sensöründe yüzeyce soğurulan su, malzemenin yüzey/ hacim oranında yoğunlaşır ve iletkenlik yüzeyde oluşan protonlarca sağlanır. Neme maruz kalan protonlar elektrik iletkenliğinden sorumlu hale gelir.

### 3. LAZERLER VE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ

#### 3.1. Lazerler Hakkında Genel Bilgiler

Lazer kelimesi 1957 yılında Gordon Gould tarafından türetilip bilim dünyasına katılmıştır. Uyarılmış ışığa ile kuvvetlendirilmiş ışık anlamına gelir. İngilizcesi LASER olup "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" tanımının baş harflerinden oluşan bir sözcüktür [29].

1916 yılında Albert Einstein'ın önerdiği ışığın yayılma teorisi, lazerin temelini oluşturmuştur. Einstein'ın bu teorisine göre uyarılmış ışınım enerji seviyesindeki bir atom, düşük enerji seviyesine indiğinde foton yayması gerekir, yayılan fotonlar aynı yönlü, aynı kuvvetli, tek renkli, polarize bir ışık hüzmesi üretirler. Bunun sonucunda ise enerji ortaya çıkar. Einstein'ın önerisi ile temellenen lazerlerin tarihsel gelişimi, sırası ile 1928'de Rudolph W. Landenburg tarafından, uyarılmış ışımın varlığının kantlanması, 1940 da Valentin A. Fabrikant'ın sayı yoğunluğu tersiniminin olma olasılığını, 1947'de Willis E. Lamb ve Rutherford'un uyarılmış ışımın ilk gösterimini başarmaları ile ivme kazanmıştır. Lazerin özellikleri [30];

- Tek renkli (monokromatik) olması (tek dalga boyu içermesi)
- Uyumlu, lazer demeti kendi içerisinde mükemmel uyumlu olması (faz farkı olmaması)
- Yönelimlilik, rezonans kovut içerisinde gelmesi ve dalganın sadece optik eksen boyunca ilerleyip güçlenmesinin bir sonucu olarak lazer demeti yüksek derecede yönelimli olmasıdır.

Günümüzde, dalga boyları, güçleri, ışın kalitesi, çalışma şekilleri ve darbe uzunlukları açısından birbirinden farklı onlarca lazer türü vardır. Lazerler, genel olarak aktif ortama veya yayılan radyasyonun dalga boyuna göre sınıflandırılabilir. Üretildiği aktif ortamın özelliğine göre gaz lazerler, katıhal lazerleri ve sıvı lazerler olarak ayrılırken atım özelliklerine göre de sürekli, atımlı ve atım sürelerine göre milisaniye (ms), nanosaniye (ns), pikosaniye (ps) ve femtosaniye (fs) olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 3.1. Lazerlerin aktif ortam özelliklerine göre sınıflandırılması

Gaz Lazerler	Katıhal Lazerler	Sıvı Lazerler	Diğer Lazerler
Atom lazer (Helyum-neon lazer)	Yakut, Nd:YAG, Ti:Safir Lazerler	Boya lazerler	X ışını lazer
Moleküler lazer (nitrojen, excimer lazerler)	Yarı iletken lazer (Diyot, fiber lazer)		Serbest electron lazeri
İyon lazer (Argon-iyon, Kripton-İyon lazerler)			
Metal Bujarı lazer (Bakır Buharı, altın buharı lazer)			

### 3.1.1. Katıhal lazerler

Katı hal lazerleri, aktif ortamı, optik olarak aktif bir iyon tarafından katkılı ve uyarma için optik pompalamayı kullanarak saydam bir katı matristen (örneğin kristal, cam veya seramik) oluşan sistemlerdir [31].

Yakut lazerler, Nd: glass ve Nd: YAG gibi katı hal lazerler, yüksek güç üreten, genellikle çok farklı darbe süreleriyle ve farklı darbe yöntemleriyle çalışır. Lazer bir flaş lambası ile pompalanırsa, darbe genişlikleri 100 ila 1000 mikrosaniye aralığındadır. Birçok durumda, lazer emisyonu tekdüze değildir, ancak genliği ve aralığı tekdüze olmayan gevşeme salınımları adı verilen birçok mikrosaniye süresi artışından oluşur. Lazer darbesinde bu çivilerin varlığı, hedef yüzeyin ısıtılmasına ve soğutulmasına neden olur ve tek biçimli bir plazma tüyü üretmek için uygun değildir [32].

Lazer işleminin bastırıldığı ve katı çubuktaki popülasyon inversiyonunun normal eşik koşulu üzerinde büyük ölçüde arttığı Q-anahtarlama teknikleriyle 10 ila 1000 nanosaniye arasındaki lazer darbe süreleri üretilebilir [14]. Lazer boşluğundaki Q-anahtarlama bileşeni saydam bir duruma değiştirilirse, şimdi yüksek derecede ters bir durumda olan lazer çubuğu boşluğun iki aynasına birleştirilir ve depolanan enerji çok daha yüksek güçte bir atımda yayınlanır ve Q-anahtarlama çok daha kısa bir süre [33].

Mod kilitleme olgusu ile pikosaniye süreli lazer darbeleri üretmek mümkündür.

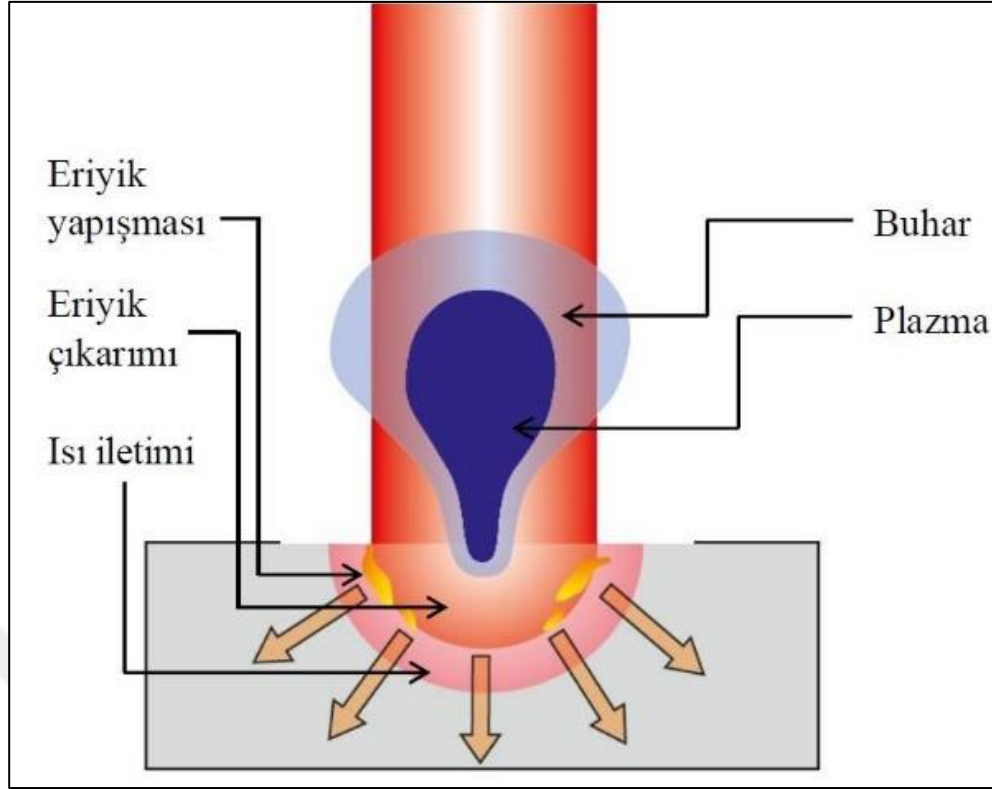
Süren geçişin çizgisi boyunca aynı anda bulunan boşluğun N rezonant eksenel modları varsa, bunlar doğrusal olmayan saydamlığa sahip bir Q-anahtarlama boyası kullanılarak birleştirilebilir [34]. Bu mod bağlantısı, farklı eksenel modların fazlarının kilitlemesine yol açar. Zaman alanında, tek bir ultrashort nabzı, kavşakta, gidiş dönüş geçiş zamanına ( $2L / c$ ) eşit bir zaman periyodu ile dolaşır. Lazer çıkışı, aralığı  $2L / c$ 'ye eşit olan aynı darbeler şeklindedir. Her darbenin genişliği  $\tau$ , lazer çıktısının frekans yayılımının tersidir.

Femtosaniye lazer darbeleri, ince bir doyurulabilir boya jetinde iki karşıt-yayılan atım dizisi çarpışmasını kullanan çarpışma darbesi modu kilitleme (CPM) tekniği ile üretilir. Karşı yayılan darbelerin etkileşimi, atımı senkronize eden, sabitleyen ve kısaltan boya molekülü popülasyonunun geçici bir ızgarasını oluşturur. Femtosaniye atımlarının çalışması ayna kaplamalara karşı çok hassastır [35]. Femtosaniye atımların yükseltilmesinde karşılaşılan kısa süre ve yüksek elektrik alan yoğunluğu, yükseltici tasarımında yeni sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Amplifikasyon tekniklerinde iyileşme gigawatt boyutlarında femtosaniye lazer atımlarının oluşturulmasına izin vermiştir [36,37].

### **3.1.2. Nanosaniye lazerler**

Nanosaniye (tipik olarak 5 ila 50 ns bant aralığında) katı hal darbeli lazerler yaygın, kompakt, düşük maliyetlidir ve yüksek darbe enerjisine sahiptir (0,1 ila 1 J). Nd: YAG nanosaniye lazerli ablasyon mekanizması üç farklı mekanizmanın bir kombinasyonudur: fototermal, fotokimyasal ve fotofiziksel. Bu bölümde belirtildiği gibi, ablasyon, sadece eşik fluatı olarak adlandırılan belirli bir lazer akıcılığının üzerinde gözlenir. Bu, lazer parametrelerine, özellikle lazer dalga boyuna ve darbe süresine bağlıdır. UV aralığında lazerle işleme, bu dalga boyunda tipik olarak yüksek emme katsayıları nedeniyle daha fazla lokalize ısınma ve buna bağlı olarak daha düşük bükülme, çatlama ve delaminasyona neden olabilecek birçok avantaj sunar. Nanosaniye lazerler, ultra hızlı lazerlere göre nispeten daha ucuzdur ve sürekli veya uzun atım süresine sahip lazerlere göre daha küçük Isı Etkilenen Bölge (HAZ) alanı verir [38-40].

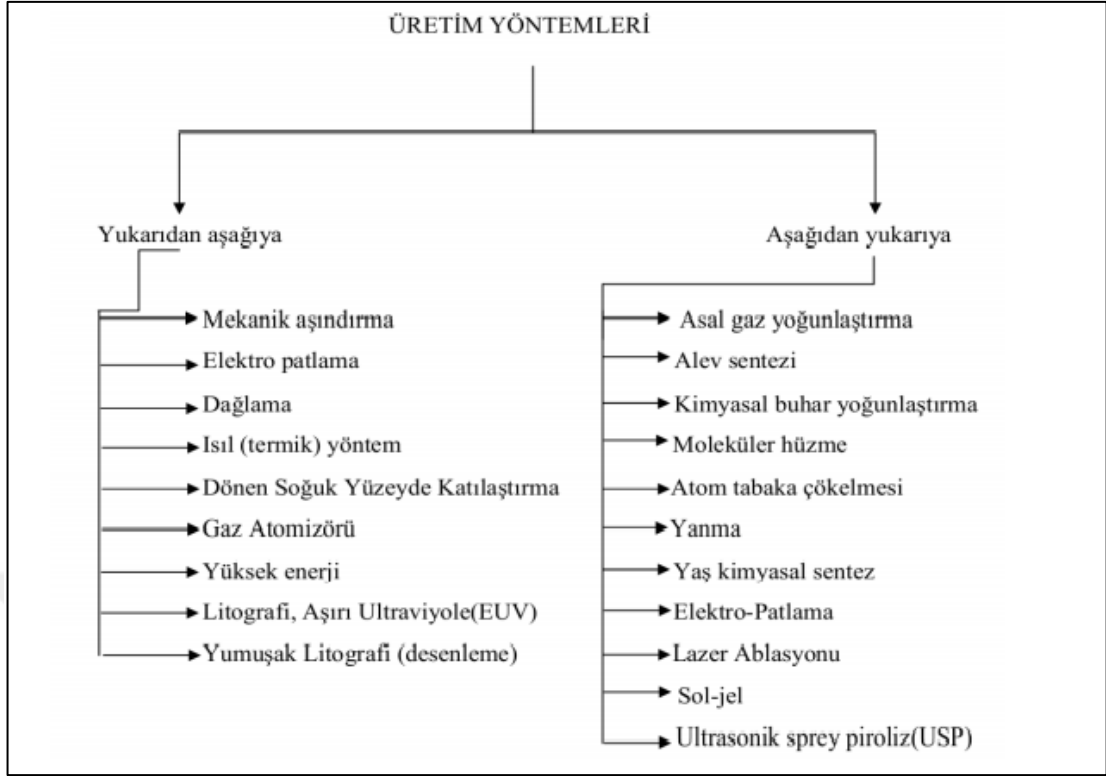




Şekil 3.1. Nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ışınının malzemeyle etkileşim süreci [29].

### 3.1.3. Nanoparçacık üretimi

Nano malzeme ve yapı üretilmesinde yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya üretim olarak iki genel yaklaşım vardır [71,72-78]. Yukardan aşağıya olarak isimlendirilen ilk yaklaşımda bütün halindeki malzeme ile işleme başlanır ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Bu ana yaklaşımda özel işleme ve kimyasal aşındırma teknikleriyle litografi, son derece kusursuz yüzey şekillendirmeye, mikroskobik elementlerin yapısal boyutları nanometre ölçeğine indirilir. Aşağıdanyukarıya üretim yaklaşımında ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenerek elde edilir. Atomik ve moleküler elemanlar daha büyük sistemler, kümeler, organik örgüler, çok moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro-moleküller oluşturacak şekilde kontrollü olarak bir arada toplanması sağlanır [71,72-74]. Şekil 3.2' de nanoparçacık üretim yöntemi verilmiştir.



Şekil 3.2. Nano boyutta parçacık üretiminde kullanılan başlıca yöntemler. [79].

### 3.1.3.1. Yukarıdan aşağıya üretim yöntemi

Yukarıdan-aşağıya yaklaşımı, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Hacimsel malzemelerden nano parçacık üretirken birçok yöntemden faydalanılır. Bu yaklaşımdaki yöntemler yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme, litografi (baskı) ve doğal yöntemleridir [80, 81]. Bu tekniklerde kütsel malzeme ele alınır, ardından şekillendirilerek, yapısı oluşturularak ve yeniden düzenlenerek istenilen ürüne dönüştürülür. Daha küçük yapılar üretilme talebi temel olarak, gelecek nesil bileşenlerde nano elektronik alanında cihazlar yapmak için çeşitli µm teknoloji işlemlerinin geliştirildiği mikro elektronik alanına uyabilmektir. Bir diğer önemli yukardan-aşağıya üretim yaklaşımı, özellikle de optik alanına yönelik, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleştirilen son derece hassas bileşenlerin yüzey şekillendirilmesidir [72, 73].

### 3.1.3.2. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemi

Nano teknoloji 'deki üretimlerde aşağıdan yukarıya imalat atomları ve molekülleri tek tek işleyip bir nano yapı meydana getirmektir. Kainattaki doğal nano boyutlardaki işleyişler de hep bu şekilde aşağıdan yukarıya imalat yöntemi ile meydana gelmiştir. Dolayısıyla aşağıdan-yukarıya üretim yöntemleri genellikle organik malzemelerde görülür. Kimya ve biyoloji dünyasına ait faaliyetlerdir. Doğal sistemlerdeki özelliklere bakıldığında kendi kendini yenileme, en iyi üretim ortamlarında meydana gelme gibi durumlar aşağıdan-yukarıya yöntemlerinde görülmektedir. İlk bakışta aşağıdan-yukarıya yöntemi daha çok biyonano'yu ilgilendiriyor gibi dursa da, genel olarak nano malzeme üretiminde de önemli bir yöntemdir. Bu üretim yönteminde maddenin içinde bulunduğu faz hali önem kazanmaktadır. Nano parçacıkların atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir ve başlangıç malzemesi olarak çözeltilerden faydalanılır [71, 80,82]. Büyük ölçüde nano kimyaya dayanır [83-85]. Nano yapıdaki katmanlar ya da kümeleri oluşturmak üzere gaz veya sıvı fazda ya da vakumda uygulanabilecek, kendiliğinden düzenlenmeye dayalı çok sayıda teknik geliştirilmiştir..Birçok üretim yöntemi olmasına karşı ben lazer ablasyon yöntemiyle nanoparçacık üretimimi gerçekleştirdim.

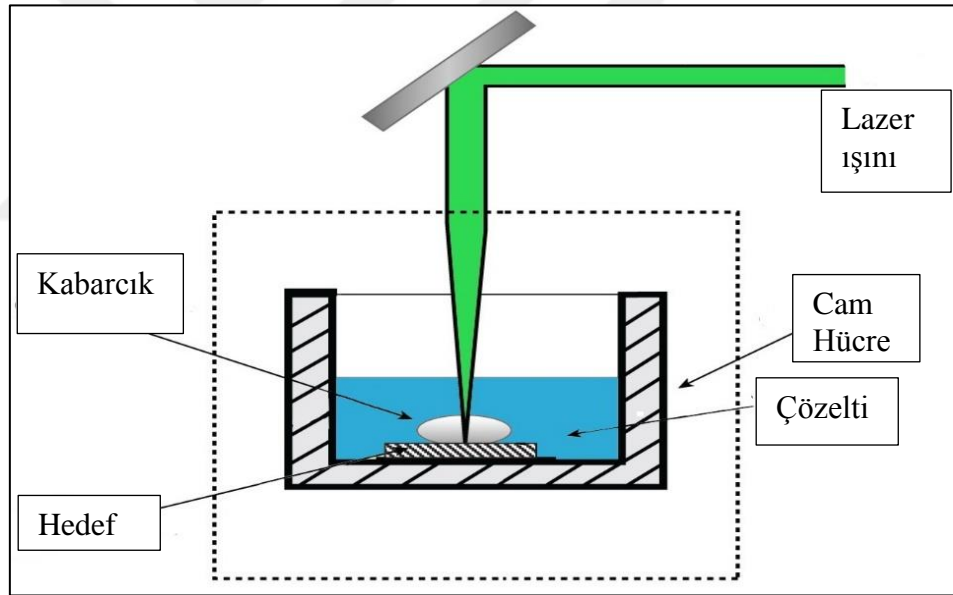
- Lazer ablasyon;

Lazer ablasyonu, yoğun bir sürekli dalga (CW) veya darbeli lazer ışını ile ışınlayarak bir katıdan atomları uzaklaştırmayı sağlayan fototermal bir işlemdir. Malzeme işleme için en önemli tekniklerden biri olarak, lazer ablasyon, metaller veya elmaslar gibi çok sert malzemelerden çok küçük, derin delikler açmak, ince filmler veya nanopartiküller üretmek, mikro ve nano kontrollü bir malzeme yüzeyi hazırlamak için kullanılabilir [42-44].

Nanoparçacık üretim yöntemlerinden biri, "aşağıdan yukarıya" üretim yöntemlerinden biri olan lazer ablasyon yöntemidir. Bu yöntemde sıvı içindeki metal bir plakanın yüzeyine kısa enerjili lazer darbeleri uygulanır. Lazer ablasyon, lazer ışını ile malzeme yüzeyinin fototermal etkileşimi sonucu malzeme yüzeyinden parça koparılması işlemidir [45,46]. Kopan parçalar lazer ışınının enerjisine göre mikro veya nano boyutlarda olabilir. Nanosaniye atım uzunluğuna sahip bir lazer ışını metal plaka üzerine düştüğünde yüzeyde bir sıcaklık alanının oluşmasına neden olur.

Metal plaka enerjiyi soğurur, ardından malzeme yüzeyinde buharlaşma meydana gelir. Oluşan buhar bulutu metalden kopan atomları ve elektronları içerir. Son olarak, yüzeyden dışarı doğru ilerleyen buhar bulutu soğur ve buharlaşan atomlar nanoparçacık olarak yoğunlaşır [47-50].

Bu yöntemin özellikleri, basit ve düşük maliyetli olması, vakum ortamı gerektirmemesi ve temiz olmasıdır. Burada temizden kasıt, üretilen nanoparçacık ile üretildiği ortam veya yardımcı madde arasında kontaminasyon oluşmamasıdır. Metal nanoparçacıkların şekil ve boyut gibi özellikleri, atım süresi (nanosaniye, femtosaniye, pikosaniye), alan başına düşen enerji ve dalga boyu gibi lazer parametrelerine, metalin türüne, içinde üretildiği sıvının cinsine, lazer merceği ile malzeme arasındaki mesafeye bağlıdır. Altın, gümüş, platin ve nikel gibi birçok soy metal bu yöntemle üretilir [51-54].



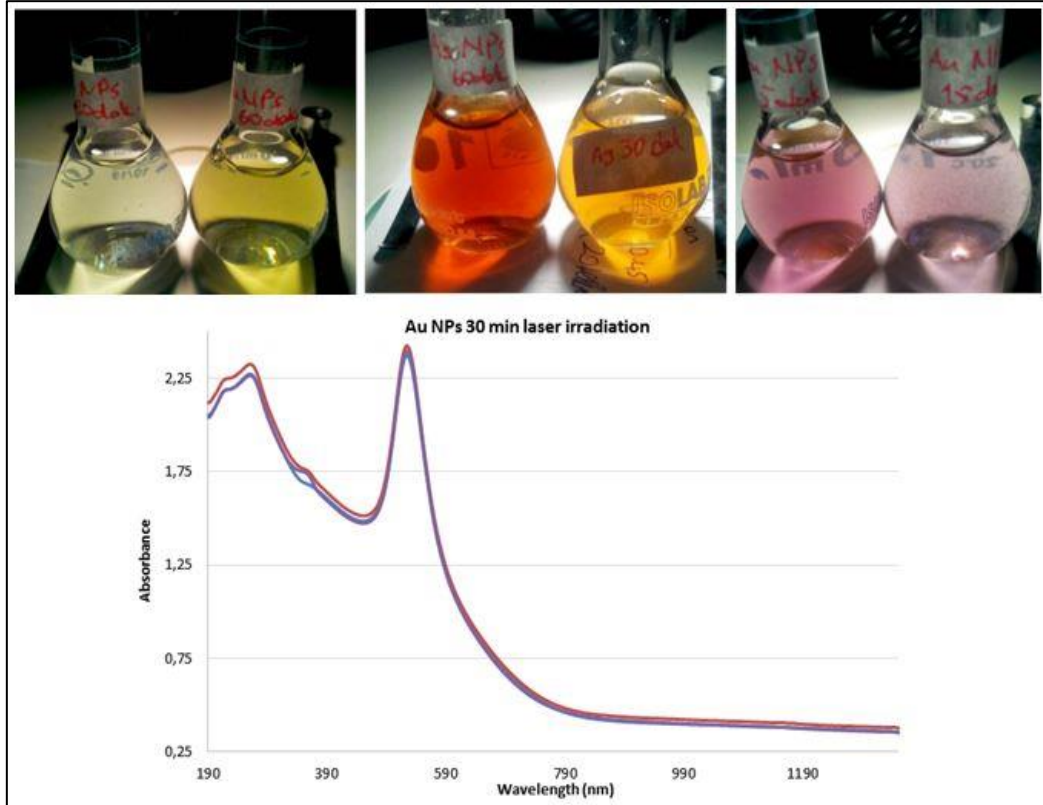
Şekil 3.3. Nano boyutta parçacık üretiminde lazer ablasyon yöntemi

#### 3.1.4. Altın nanoparçacıklar

Altın nanopartiküller (AuNP'ler), fiziksel ışınlama yöntemi, lazer ablasyonu, elektrokimyasal vb. Kimyasal yöntem, kimyasal indirgeme, sol-jel, vb. Ve biyolojik yöntem, mikroorganizmalar, bitkiler gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilir.

AuNP, şekle ve boyuta bağlı olarak çeşitli özelliklere sahiptir. Fiziksel ve kimyasal özellikler büyüklük, şekil, yerel çevre ve toplama durumundan büyük ölçüde

etkilenir [55]. Bu özellikler kütleden bağımsızdır, çünkü bu eşsiz özellikler bizi altın nanoparçacıktan biyolojik uygulamalarda AuNP'leri kullanmak gibi birçok alanda kullanmamızı sağlar çünkü kimyasal olarak stabildir ve bu sayede vücutta daha az yan etkiye neden olur (düşük toksisite). Ayrıca, AuNP'ler, GS'yi sensöre dönüştürmek için katkı maddelerinden biridir. Çünkü yüzey alanı/hacim oranı büyüktür, üretimi basit ve gözenek boyutu kontrol edilerek üretilebilir. İki nedenden ötürü AuNP'leri GS ile birlikte kullanabiliriz. Bunlardan birincisi, açık yapılar katkı yapılmasına izin verir ve geniş yüzey alanı GS'ye kolayca girilmesini sağlar. İkincisi ise katkılanan madde, GS'nin optik özelliklerini değiştirir fotoluminesans spektrumunu iyileştirir. AuNP'lerin gelişmiş PL'ye yol açan GS gözeneklerini dolduracakları literatürde mevcuttur.



Şekil 3.4. Altın nanoparçacıklar

### 3.1.5. Altın nanoparçacık kaplama yöntemleri

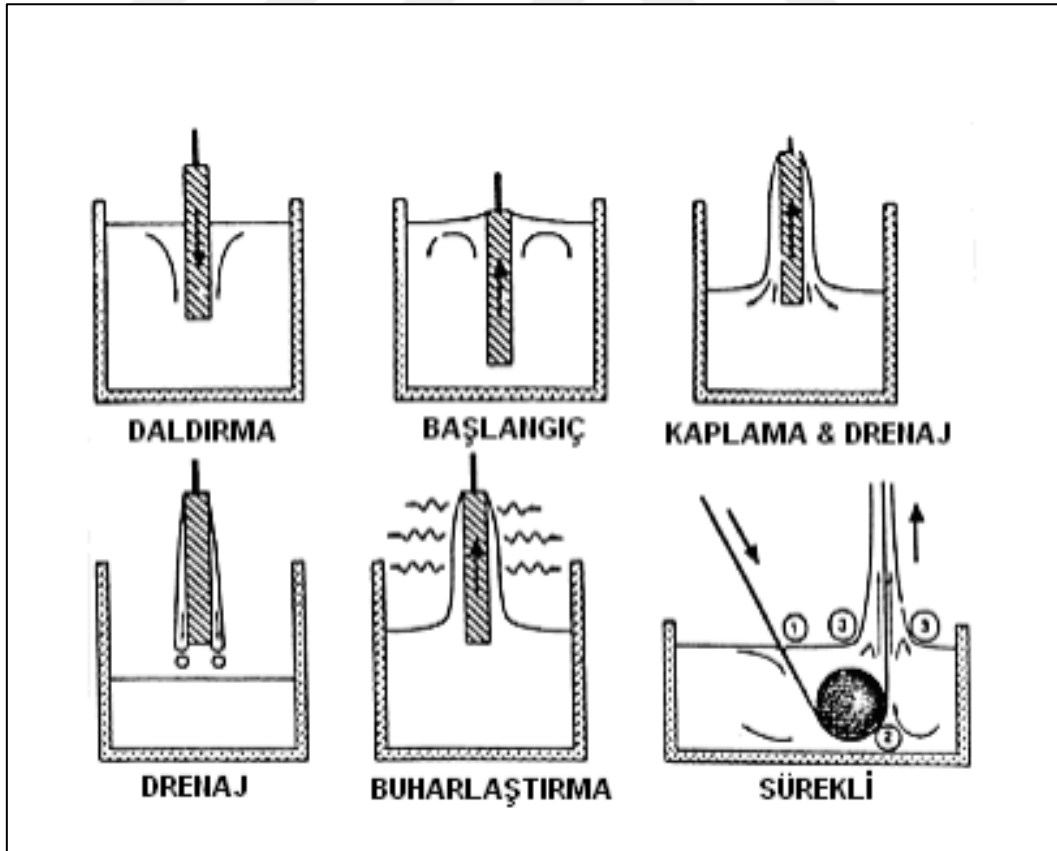
Nanoparçacık kaplama yöntemleri üç tanedir. Bunlar, daldırarak kaplama (dip coating), spin-kaplama (spin-coating) ve püskürterek kaplama (spray pyrolysis) yöntemleridir.

### 3.1.5.1. Daldırarak kaplama (Dip coating)

Daldırarak kaplama, temel olarak bir tabakayı, solüsyon içine daldırma ve daha sonra tabakayı yavaşça geri çekmekle gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Tabaka dışarı doğru çekilirken fazla solvent tabakadan ayrılır. Daha sonra solvent buharlaşarak ince film elde edilir. Genellikle daldırma birkaç kez tekrarlanarak daha kalın bir film elde edilir. Tek bir daldırma ile elde edilen ideal film kalınlığı 0,1 – 0,45 µm arasındadır. Film bundan daha kalın olursa çözelti kurutulduğunda filmdeki yapışma kuvveti filmin taban yüzeyine paralel yönde daralmaya zorlayarak filmin kırılmasına neden olabilir. Daldırarak kaplamada film kalınlığı Denklem 3.1 ile ifade edilir.

$$h=c_1\sqrt{\frac{\eta U}{\rho g}} \quad (3.1)$$

$h$ =kalınlık  $c_1$ =sabit  $U$ =geri çekme hızı  $\eta$ =viskozite  $\rho$ =yoğunluk  $g$ =yerçekimi ivmesidir.



Şekil 3.5. Daldırarak kaplama yönteminin şematik gösterimi.

### 3.1.5.2. Püskürterek Kaplama (Spray pyrolysis)

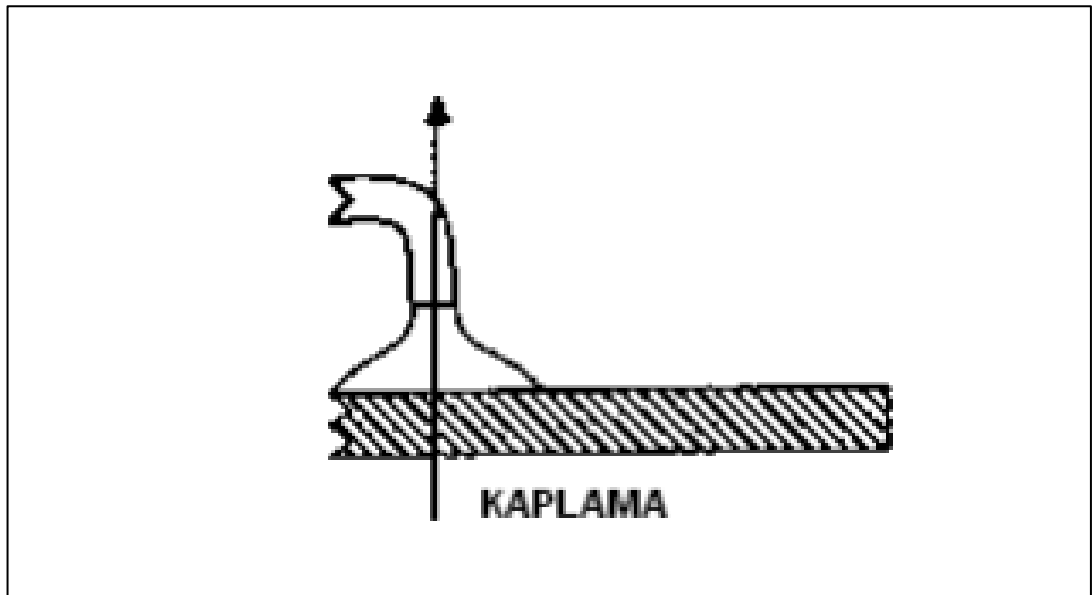
Bu yöntemde solüsyon ısıtılmış tabakaya püskürtülür. Sprey damlacıkları tabakaya çarptığında çözünen madde tabaka üzerinde yoğunlaşırken solvent buharlaşır. Bir süre sonra yüzeyde ince film oluşur.

### 3.1.5.3. Spin kaplama (Spin coating)

Spin-kaplamada birkaç damla solüsyon taban üzerine damlatılır. Taban 3000– 4000 rpm'e varan hızlarda döndürülür. Taban dönerken solüsyon tabakaya yayılır ve solvent buharlaşmaya başlar. Solventin büyük bir kısmı buharlaştıktan sonra ince film elde edilir. Tabanda kalan solventi buharlaştırmak için düşük sıcaklıklarda (~100–200 °C) ısıtılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Elde edilen film kalan organikleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda (~300–600°C) fırınlanır. Spin kaplama yöntemi aşağıdaki şekilde adım adım incelenebilir.

Birinci Adım;

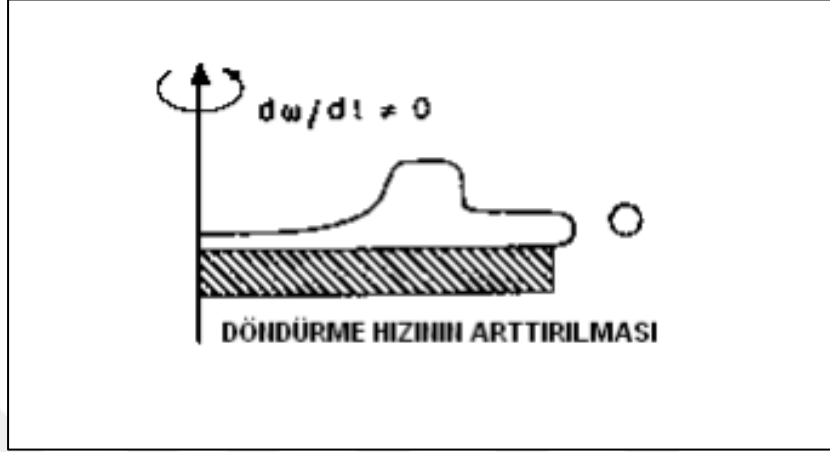
Solüsyonun bir taban üzerine damlatılmasıdır. Bu adımda önemli olan solüsyonun büyük partiküllerden arındırılmış olması ve yüzeye yapışabilir bir özellik göstermesidir.



Şekil 3.6. Solüsyonun spin-coater üzerine damlatılması

İkinci Adım;

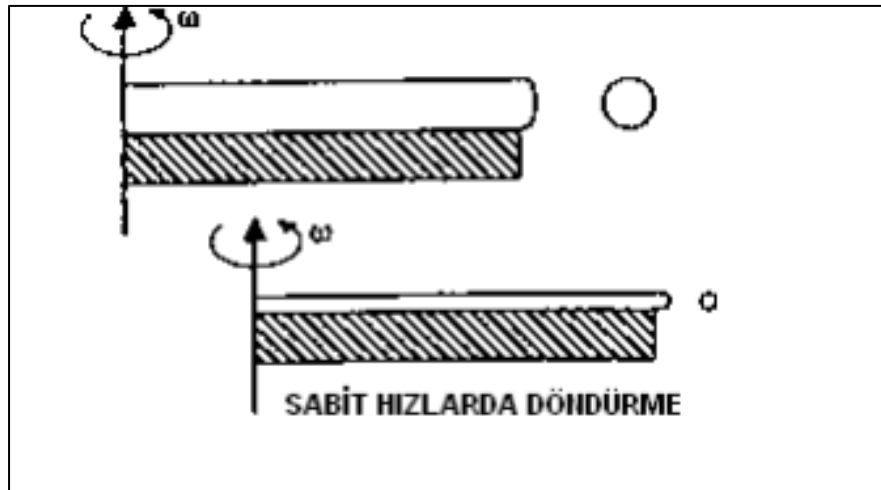
Solüsyonun tabana yayılması ve fazla solüsyonun atılarak ince filmin oluşması için tabanı ivmelendirilmesidir. Bu aşamada hız  $< 500$  rpm'dir.



Şekil 3.7. Spin kaplamada çözeltinin düşük hızlarda döndürülmesi.

Üçüncü Adım;

Bu adımda taban sabit bir hızla döner ve solüsyondaki viskoz kuvvetleri akışkanın daha çok incelmeye engel olur. Hız  $\sim 2000-4000$  rpm'dir.

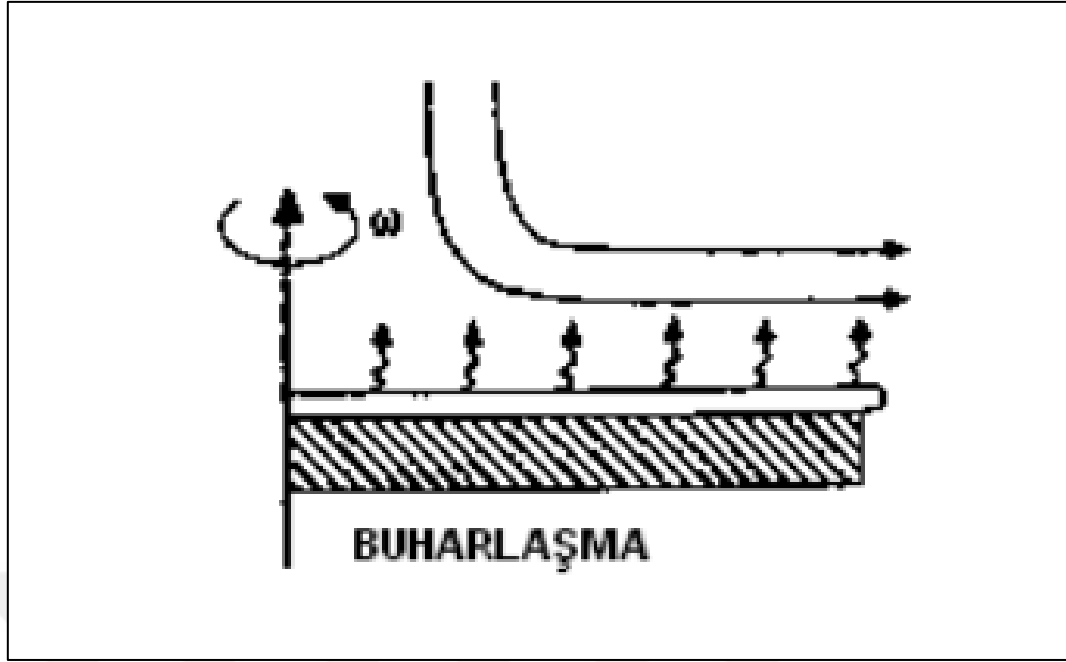


Şekil 3.8. Spin kaplamada çözeltinin yüksek hızlarda döndürülmesi.

Dördüncü Adım;

Bu adımda film incelendiğinden viskoz kuvvetlerinin etkisinin yerini buharlaşma alır ve jel oluşumu gerçekleşir. Hız  $\sim 500$  rpm'dir.





Şekil 3.9. Spin kaplamada çözeltilerin düşük hızlarda döndürülerek jelleşmenin sağlanması

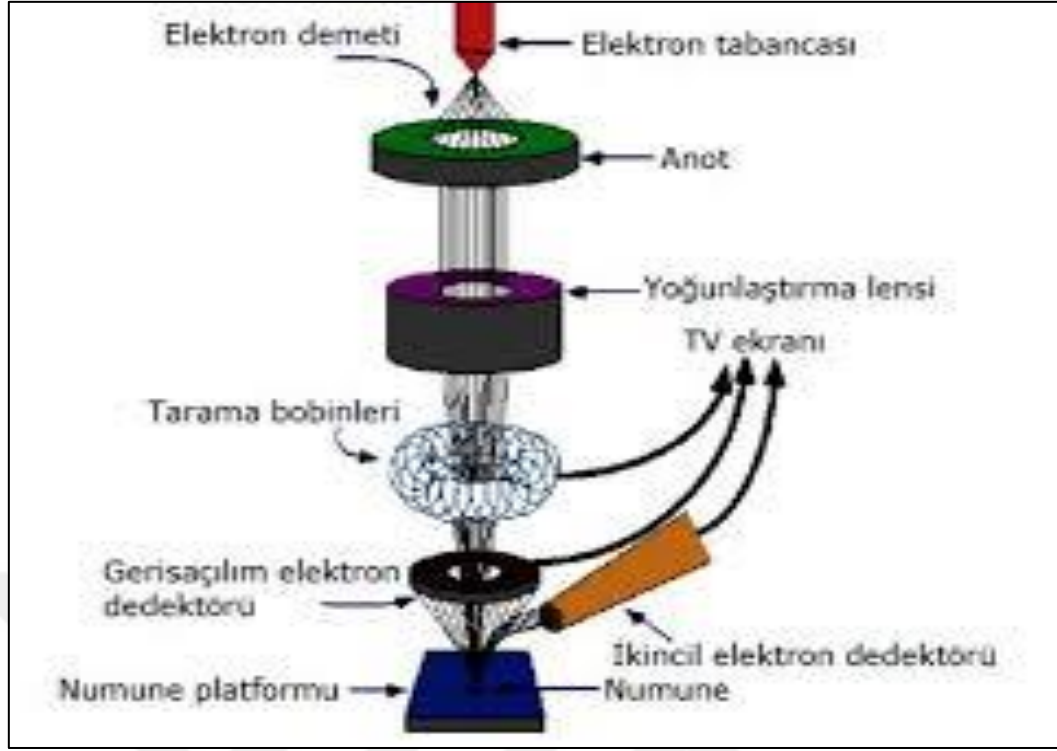
Spin kaplamada genelde spin hızının yükseltilmesi filmin homojen kaplanmasını artırır. ~2000 rpm'den düşük hızlarda homojen film oluşmamaktadır. Oluşan filmin kalınlığı Denklem 3.2 ile ifade edilebilir.

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (3.2)$$

Burada h filmin kalınlığı,  $h_0$  filmin başlangıç kalınlığı,  $\rho$  yoğunluk,  $\omega$  açısal hız, t zaman,  $\eta$  denge durumundaki viskozite'yi göstermektedir.

### 3.1.6. SEM (Scanning electron microscope)

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) materyalleri görüntülemek için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskoptur. SEM yüksek çözünürlükte resimler elde etmemizi sağlar. Bu şekilde materyallerin birçok özelliği yüksek büyütme oranı ile analiz edilebilir. İncelenecek örneklerin SEM ile görüntülenmesi görece kolaydır. Çünkü SEM'de incelenecek örneğin iletken olmasını gerektirir. Yüksek büyütme oranı, derinlemesine odaklanma, yüksek çözünürlük ve örneğin kolay gözlemlenebilir olması SEM'i birçok araştırma dalında sıkça kullanılan bir araç yapar.



Şekil 3.10. SEM çalışma prensibi

### 3.1.7. FTIR (Fourier transform infrared spektrofotometre)

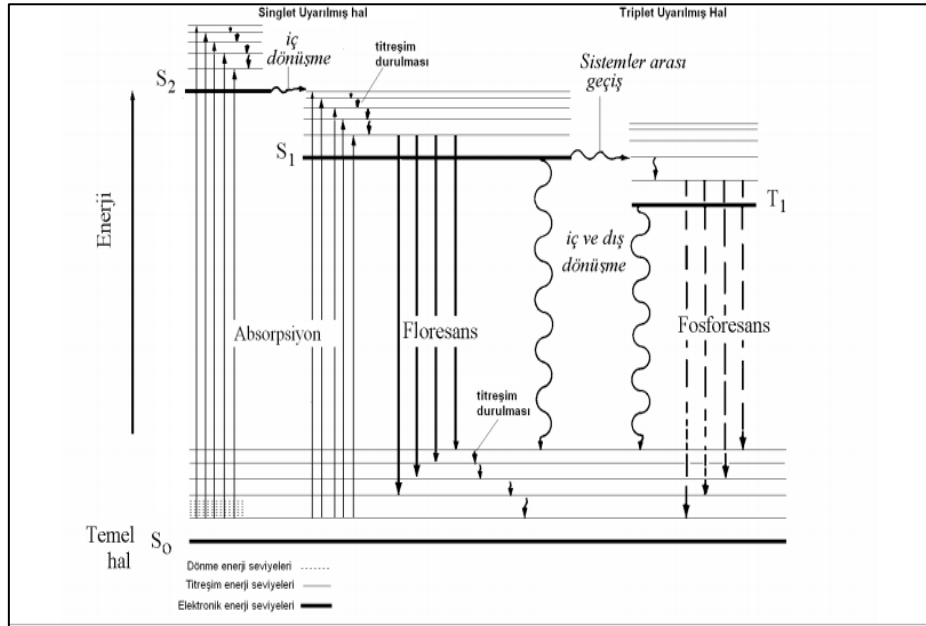
Katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir. FTIR özellikle polimer testi, ilaç ve adli analiz için kullanılırken, malzeme bilimleri, kimya ve seramik sektöründe de tekniğin uygulanması neredeyse sınırsızdır ve çok çeşitli organik ve inorganik numunelerin niteliksel ve niceliksel analizlerini sunar. Araştırmacı ihtiyaçlarını hızlandırmak için, yüksek kaliteli spektral veriler elde edebilebilir. FTIR spektroskopisi, gaz veya sıvı kromatografisi, kütle spektroskopisi gibi diğer analitik yöntemlere kıyasla daha başarılı olduğu ve endüstride çok iyi bir tanımlama aracı olarak kullanılabilir. Aynı zamanda teknik, "yeşil" bir test yöntemi ve sarf malzemelerinin maliyetinde tasarruf sağlama avantajı ile hızlı, doğru sonuçlar sunmaktadır [86].



Şekil 3.11. FTIR cihazı

### 3.1.8. Fotolüminesans

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilir. Fotolüminesans, bir molekülün görünür bölgedeki bir fotonu emdiği, elektronlarından birini daha yüksek bir elektronik uyarılmış duruma getirdiği ve ardından elektron daha düşük bir enerji durumuna dönerken bir fotonu yayan bir işlemdir.



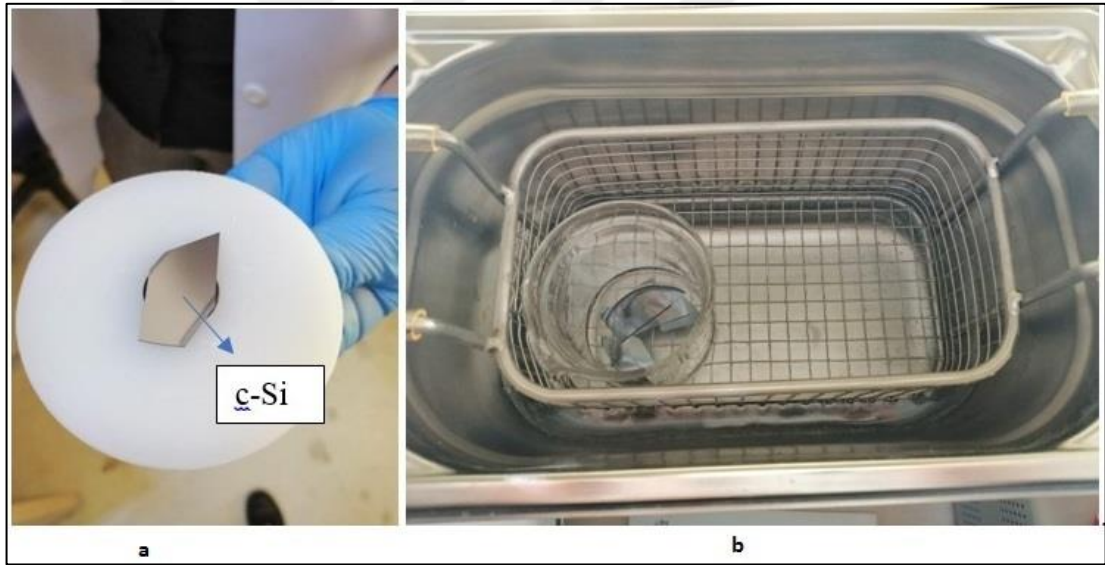
Şekil 3.12. Bir fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramıdır

## 4. MALZEME VE YÖNTEM

### 4.1. Gözenekli Silisyum Üretimi

#### 4.1.1. Numune hazırlama

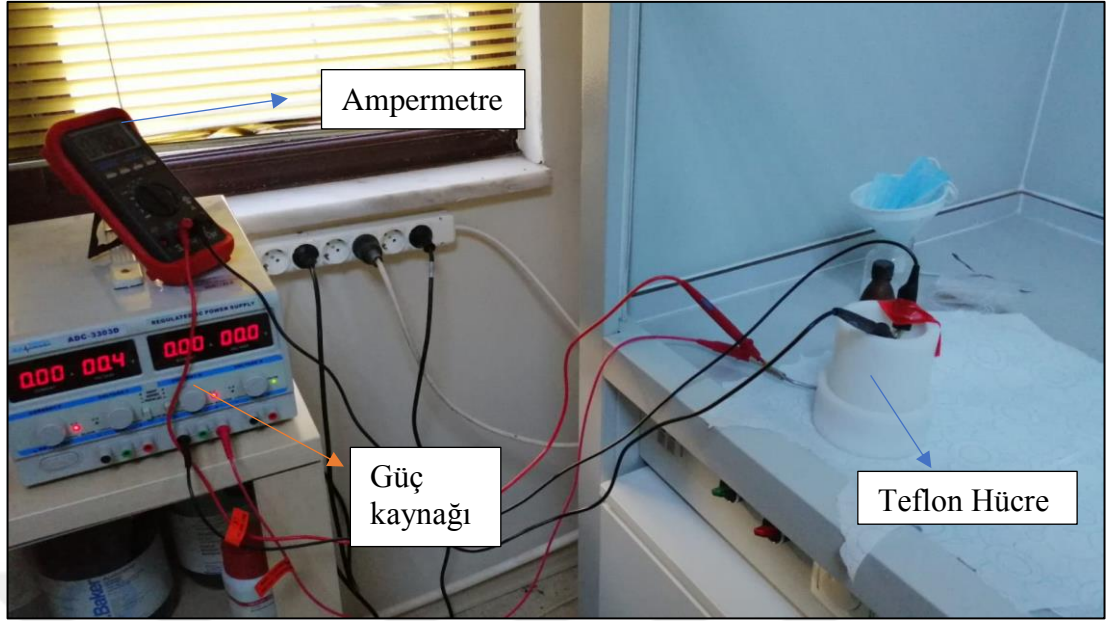
Gözenekli Silisyum elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretildi. Bu işlem için p tipi, (100) yönelime, 0,5 mm kalınlığa sahip ve (2,3-3,2)  $\Omega$ .cm özdirençli kristal silisyum (c-Si) kullanıldı. Numuneler etanol içerisinde oda sıcaklığında 10 dk süreyle ultrasonik banyoda bekletilerek yüzeyleri temizlendi (Şekil 4.1). Daha sonra (c-Si) yüzeyleri etil alkol ile yıkandı ve su ile durulandı.



Şekil 4.1. P-tipi kristal silisyum (a) ve ultrasonik banyo (b).

#### 4.1.1.1. Anodizasyon işlemi

Aşındırma işlemi gerçekleştirmek için, Silisyum numunesinin anot olarak işlev gördüğü HF asidine dayanıklı teflon hücre kullanıldı. Katot olarak ise Platin tel kullanıldı. Burada c-Si anot olarak, Pt tel ise katot olarak seçildi. GS üretimi için kurulan deneysel düzenek Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekil 4.2’de ki deki güç kaynağı ampermetre de 10 mA okunacak şekilde ayarlandı. Deneysel parametreler Tablo 4.1’de verilmiştir.



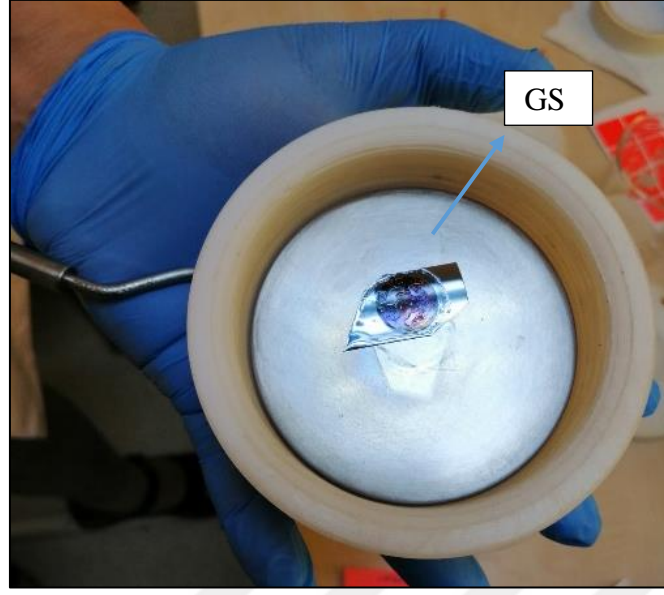
Şekil 4.2. Elektrokimyasal aşındırma işleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği.

Tablo 4.1. Anodizasyon işleminde kullanılan deneysel parametreler.

Malzeme	Kristal Silisyum (c-Si)
Tipi	P-tipi
Yönelim	100
Kalınlık	0,5 mm
Özdirenç	(2,3-3,2) $\Omega$ .cm
Çözelti	HF (40 ml) - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (40 ml)
Katot	Pt
Uygulanan Akım	10 mA
Anodizasyon Süresi	30 dk

40 ml HF ve 40 ml mutlak etanol içerisinde yarım saat süreyle bekletilerek anodizasyon işlemi gerçekleştirildi. Ardından numuneler cımbızla alınarak deiyonize su ile durulandı ve hava ortamında kurutuldu (Şekil 4.3.).





Şekil 4.3. Yüzeyde oluşan GS tabakası

#### 4.2. AuNPs Üretimi

Altın nanoparçacıklar 3 ml distile su içeren cam kap içine yerleştirilen altın hedefin lazer ablasyonu ile üretilmiştir. Hedefe, nanosaniye mertebesinde atımlı, 1064nm dalga boyuna sahip Q-Anahtarlamalı Nd: YAG lazer tarafından 500 atım uygulandı. Hedef ile lens arasındaki mesafe 12 cm olarak ayarlandı (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Nanosaniye lazer ve lazer ablasyon deney düzeneği

### 4.3. AuNPs/GS Oluşturma İşlemi

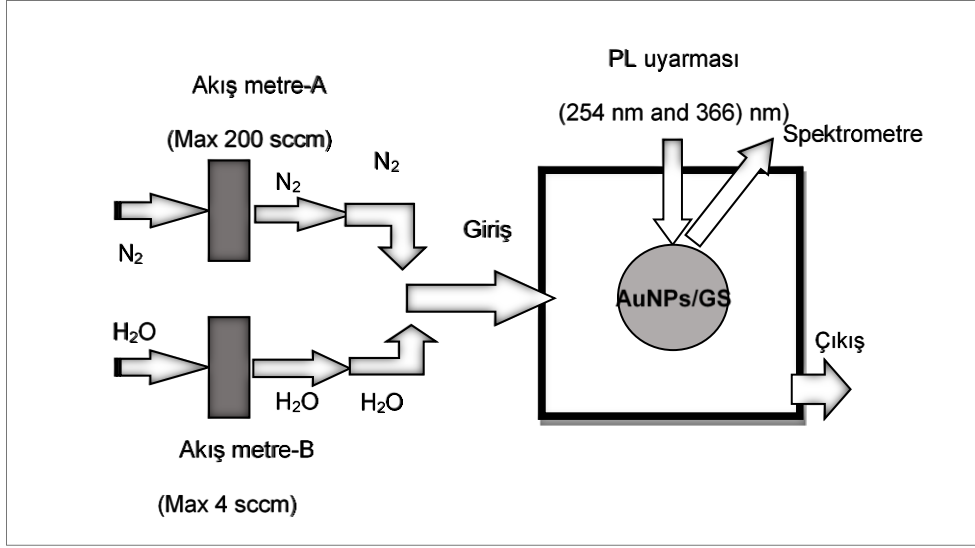
Lazer ablasyon yöntemiyle elde edilen AuNP'ların GS yüzeyine kaplanması için spin coater cihazı kullanıldı. Bunun için GS yüzeyine elde edilen NP'ların 10 kat olacak şekilde damlatma işlemleri yapıldı. Her damlatma işleminden sonra Etüvde 100 °C de kurutuldu.



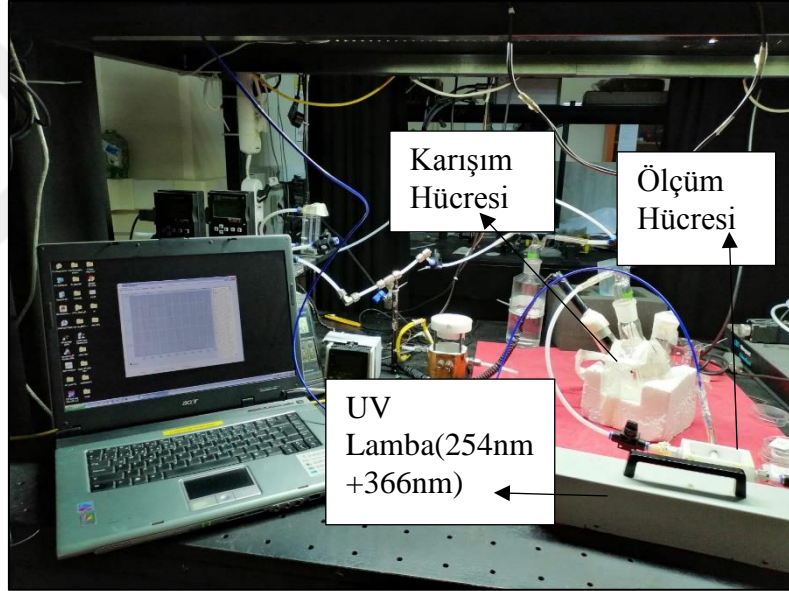
Şekil 4.5. Spin coater cihazı

### 4.4. Fotoluminesans Ölçümleri

GS ve AuNPs/GS'lerin farklı nemlilik oranlarında lüminesans ölçümleri yapıldı. Lüminesans ölçümleri su buharını algılamak için teflondan yapılan test ortamında Newport marka UV-Vis spektrometre ile gerçekleştirildi. Test ortamı Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Burada azot gazı su buharı için bir taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Sierra Instruments marka 200 ve 4 sccm'lik akışmetrelerle azot gazı kontrol edildi. Azot gazı için biri 200 biri 4 sccm'lik akışmetrelere gidecek şekilde iki adet 5 mm çapında teflon boru kullanıldı.



Şekil 4.6. Fotolüminans ölçümü için kurulan düzneğin şematik gösterimi.



Şekil 4.7. Fotolüminans ölçümü için kurulan deney ortamı

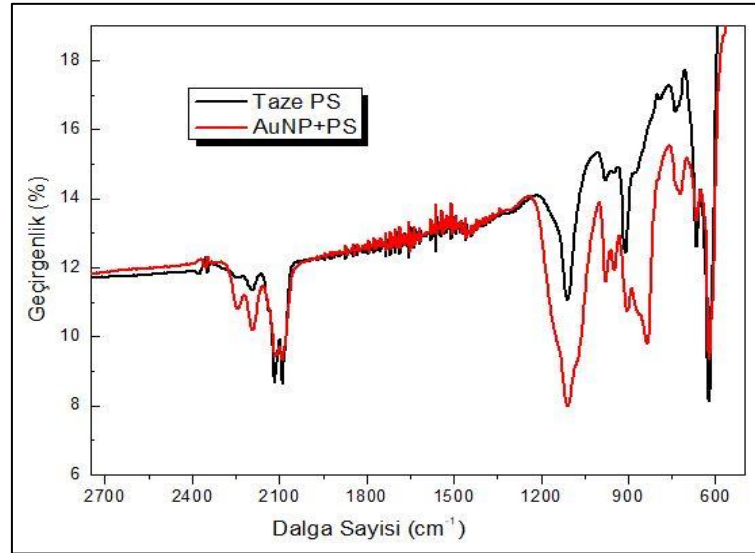


## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. FTIR Sonuçları

Malzemelerin yüzey kimyasal bileşimi FTIR ile incelenmiştir. Burada 2050 - 2150  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler Si-H<sub>x</sub> bağlarına ait soğurma pikleridir. Benzer şekilde 2190 ve 2245  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bulunan O<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>SiH molekülüne ait soğurma piklerin Au kaplanmış numunede arttığı görülmektedir. GS'nin kaplamaya bağlı etkisi en belirgin şekilde 1100  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan Si-O-Si molekülüne ait asimetric gerilme pikinde gözlenmektedir. Kaplama ile bu pikin şiddetinde bir artma oluşmaktadır.

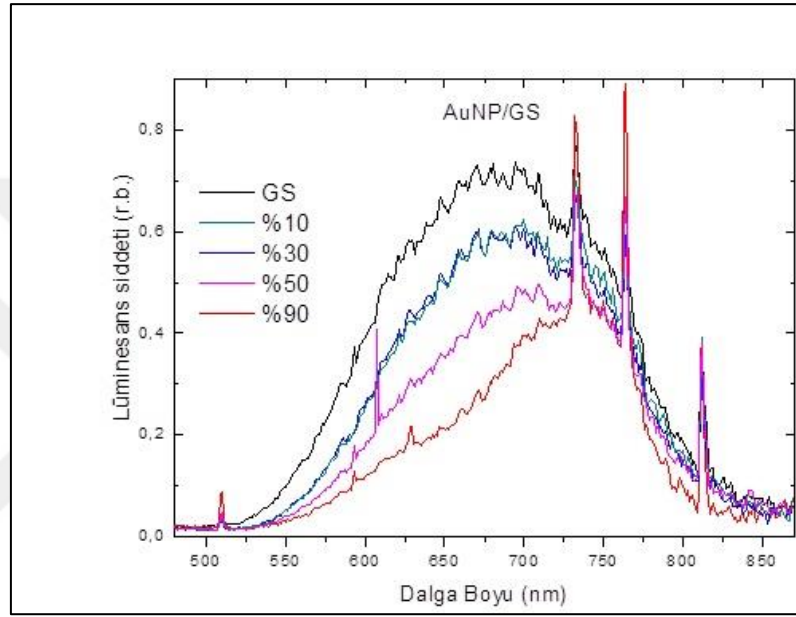
880  $\text{cm}^{-1}$ 'deki oksitlenmiş Si-H<sub>x</sub> deformasyon pikinin kaplama ile arttığı gözlenmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, AuNPs kaplamanın yüzeydeki zayıf Si-H bağlarındaki hidrojenin ayrılmasına ve daha kuvvetli olan oksijen ilişkili bağların (Si-O-Si veya Si-O<sub>x</sub> şeklinde) artmasına neden olduğu açık olarak görülmektedir.



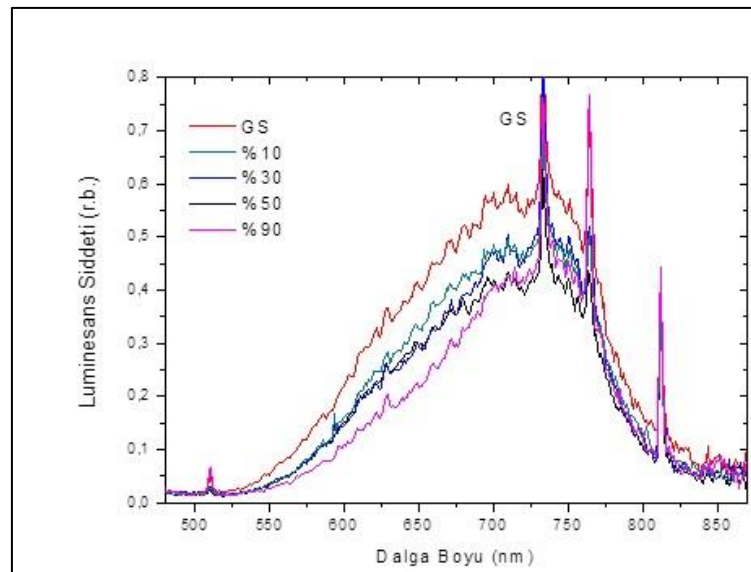
Şekil 5.1. AuNPs katkılı ve katkısız GS'nin FTIR spektrumu

## 5.2. Nemlilik Ölçümleri

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3, Au nanoparçacık katkılı ve katkısız Gözenekli Silisyumun, farklı nemlilik değerlerinde fotolüminesans spektrumunda meydana gelen değişimi göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi artan nemlilik değerleri ile lüminesans şiddeti azalmıştır. Bu durum su moleküllerinin GS yüzeyinde yoğunlaşmasına bağlı olarak optik özelliklerindeki değişimle açıklanabilir.



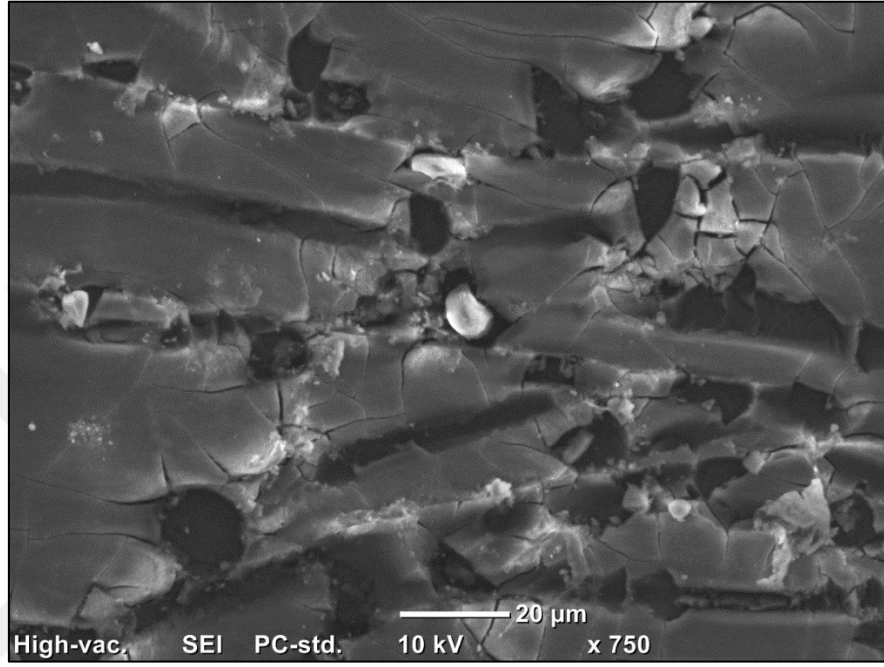
Şekil 5.2. AuNP/GS'nin farklı nemliliklerdeki fotolüminesans değerleri



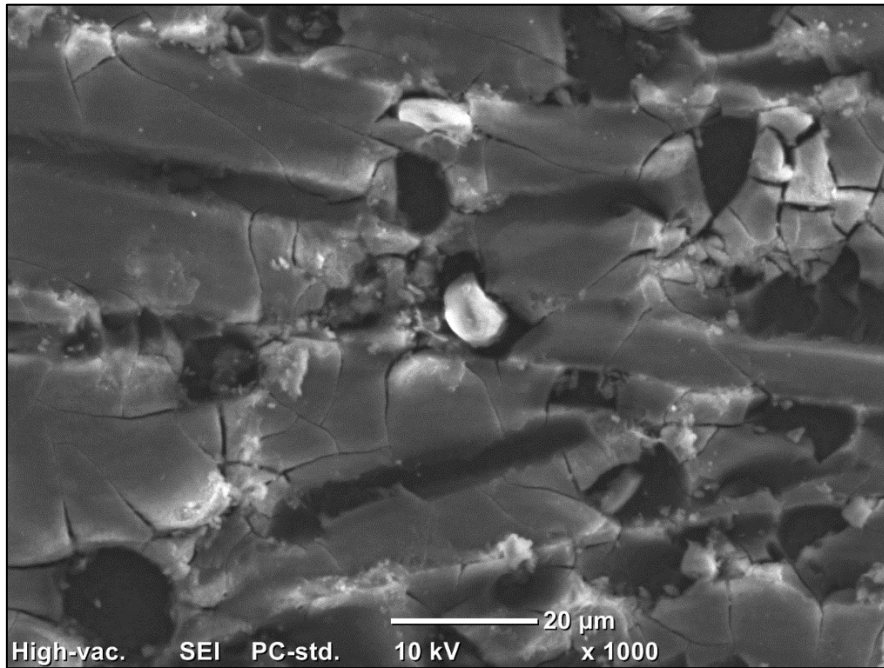
Şekil 5.3. GS'nin farklı nemliliklerdeki fotolüminesans değerleri

### 5.3. SEM Sonuçları

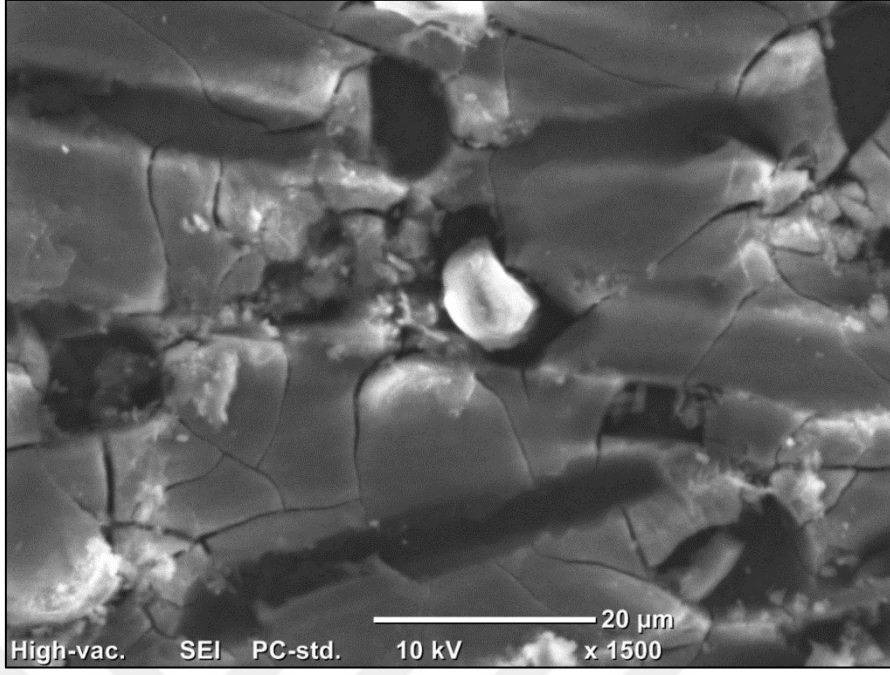
Şekil 5.4 ve 5.5 de AuNP katkılı GS'nin 750x ve 1000x büyütmelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi GS yüzeyi mikro boşlukların ve mikro kırıkların olduğu kompleks bir yapıdadır.



Şekil 5.4. AuNP/GS nin 750x büyütmede alınmış SEM görüntüsü



Şekil 5.5. AuNP/GS nin 1000x büyütmede alınmış SEM görüntüsü



Şekil 5.6. AuNp/GS nin 1500x büyütmede alınmış SEM görüntüsü

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada altın nanoparçacık katkılı gözenekli silisyumun farklı nemlilik değerlerindeki lüminesans spektrumunun değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda liste halinde verilmiştir:

1. GS yüzeyinin AuNP ile kaplanması yüzey bağ yapısında bir takım değişikliğe neden olur. FTIR spektrumu incelendiğinde Oksijen ilişkili bağların arttığı ve Si-H<sub>x</sub> ilişkili bağların ise azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni Altın nanoparçacıkların bulunduğu su ortamı ile PS yüzeyinin etkileşmesi olarak düşünülmüştür.

2. Artan nemlilik değerlerinde fotolüminesans şiddet değerinin azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla GS yüzeyi su buharına karşı duyarlıdır ve gözenekli silisyum yüzeyine AuNPs ile kaplanması bu duyarlılığı artırır.

3. GS yüzeyinin AuNP ile kaplanması lüminesans şiddetini artırır ve spektrum bir miktar yüksek enerji bölgesine (blue shift) kaymasına neden olur. Bunun sebebi anodizasyondan gelen kırık bağların (dangling bond ) AuNP kaplama işleminden gelen oksijen atomları ile doyurulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

GS yüzeyinde metalizasyon çalışmaları oldukça yeni çalışmalar olmakla beraber bu yapıların farklı buharların tespit edilmesine yönelik yeni çalışmalar yapılmalıdır. Elektronik olarak mükemmel olan c-Si' un yüzey alanı artırılarak gözenekli hale getirilmesi bunların sensör uygulamalarında kullanımını umut vaat edicidir.

## KAYNAKLAR

- [1] Bisi O., Ossicini S., Pavese L., Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics, *Surface Science Reports*, 1999, **38**(2000), 1-126.
- [2] Polishchuk V., Souteyrand E., Marin J. R., Strikha V. I., Skryshevsky V. A., A Study of Hydrogen Detection with Palladium Modified Porous Silicon, *Anal Chim. Acta*, 1998, **375**, 205–210.
- [3] Ali N. K., Hashim M. R., Abdulaziz A., Effects of Surface Passivation in Porous Silicon as H<sub>2</sub> Gas Sensor, *Solid-State Electron.*, 2008, **52**, 1071-1074.
- [4] Amran T., Hashim R., Al-Obaidi N., Yazid H., Adnan R., 2013, Optical Absorption and Photoluminescence Studies of Gold Nanoparticles Deposited on Porous Silicon, *Nanoscale Research Letters*, **8**.
- [5] Tan Y., Li Y., Daoben Z., *Noble Metal Nanoparticles*, 1st ed., American Scientific Publishers, Beijing, China, 2014.
- [6] Hosny M., Wissem D., Ikbil H., Hatem E., 2014, Influence of Gold Nanoparticle Deposition on Porous Silicon Properties Sensors&Transducers, **27**, 202-208.
- [7] Nedyalkov N. N., Imamova S., Atanasov P. A., Tanaka Y., Obara M., Interaction Between Ultrashort Laser Pulses and Gold Nanoparticles: Nanoheater and Nanolens Effect, *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13**, 2181-2193.
- [8] Uhlir A., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Labs. Tech. J.*, 1956, **35**, 333.
- [9] Li K. H., Tsai C., Sarathy J., Campbell J. C., Chemically Induced Shifts in the Photoluminescence Spectra of Porous Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**, 3192.
- [10] Taliercio T., Dilhan M., Massone E., Acoustic Microscopy Investigation of Porous Silicon, *Thin Solid Films*, 1995, **255**, 310.
- [11] Kayahan E., Porous Silicon Based Humidity Sensor, *Acta Physica Polonica A*, 2015, **127** (4), 1397-1399.
- [12] Nayef U.M., Khudhair I.M., Kayahan E., 2017, Organic Vapor Sensor Using Photoluminescence of Laser Ablated Gold Nanoparticles on Porous Silicon, *Optik*, **144**, 546-552.

- [13] Seals L., Gole J. L., Tse L. A., Hesketh P. J., Rapid, Reversible, Sensitive Porous Silicon Gas Sensor, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 2519–2523.
- [14] Woodruff J.H., Ratchford J.B., Goldthorpe I.A., McIntyre P.C., Chidsey C., Vertically Oriented Germanium Nanowires Grown from Gold Colloids on Silicon Substrates and Subsequent Gold Removal, 2007, *Nano Letters*, **7**, 1637-1642.
- [15] Canham L., *Properties of Porous Silicon*, 1st edition, INSPEC The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1997.
- [16] Yüksel S., Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerin Hazırlanması ve İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 259808.
- [17] Francia D. G., Ferrara L. V., Manzo S., Chiavarini S., Towards a Label Free Optical Porous Silicon DNA Sensor, *Biosens. Bioelectron*, 2005, **21**, 661–665.
- [18] Rendina I., Rea I., Rotiroti L., Stefano D. L., Porous Silicon-based Optical Biosensors and Biochips, *Physica E*, 2007, **38**, 188–192.
- [19] Turner D. R., Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, **105**, 402.
- [20] Archer R. J., Stain Films on Silicon, *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **14**, 104.
- [21] Gösele U., Lehmann V., Porous Silicon Quantum Sponge Structures: Formation Mechanism, Preparation Methods And Some Properties, *Porous Silicon*, Editors: Zhe Chuan Feng, Raphael Tsu, World Scientific Publishing Co., Singapore, ISBN: 981-02-1634-3, 17, 1994.
- [22] Lin T. L., Chen S. C., Kao Y. C., Wang K. L., Iyer S., 100-  $\mu\text{m}$ - wide Silicon-on- Insulator Structures by Si Molecular Beam Epitaxy Growth on Porous Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 1793.
- [23] Bomchil G., Halimaoui A., Herino R., Porous Silicon: The Material and its Applications in Silicon-on-insulator Technologies, *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **41/42**, 604.
- [24] Anderson R. C., Muller R. S., Tobias C. W., Investigations of Porous Si for Vapor Sensing, *Sensors and Actuat. A-Phys.*, 1990, **21-23**, 835.
- [25] Benilov A., Cabrera M., Skryshevsky V., Martin J. R., Porous Silicon Localization for Implementation in Matrix Biosensors, *Mat. Sci. Eng. B-Adv.*, 2007, **139**, 221–225.
- [26] Pagonis D. N., Petropoulos A., Kaltsas G., Nassiopoulou A. G., Tserepi A., Novel Microfluidic Flow Sensor Based on a Microchannel Capped by Porous Silicon, *Phys. Status Solidi A*, 2007, **204**, 1474–1479.

- [27] Kayahan E., Ceylan N., Esmer K., 2008, Ag-metallization Effects on Optical and Electrical Properties of Porous Silicon, *Applied Surface Science*, **255**, 2808-2812.
- [28] Kanungo J., 2010, Surface Treatment of Nanoporous Silicon with Noble Metal Ion and Characterization, *Applied Surface Science*, **256**, 4231-4240.
- [29] Akman E., Femtosaniye Lazerle Metalik Nanoyapıların Oluşturulması ve Biyolojik Uygulamaları, 2012, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 323163.
- [30] Asquini C.P., 2013, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Editors: Denker B., Shklovsky E., Handbook of Solid-State Lasers, 1st ed., Woodhead Publishing, Sawston, England.
- [31] Xu X., Ryu J.W., Willis D.A., (1999), Pulsed Laser Machining of Thin Films for Microsensor Development, Laser Institute of America Conference Proceedings, **88**, 160-166.
- [32] Demir P., 2014, Numerical and Experimental Investigation of Interaction of Nanosecond Laser Beam with Metal Materials, Doctoral Thesis, Kocaeli: Kocaeli University Institute of Natural Sciences.
- [33] Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar E.A., Laser-induced Modification of Metal Nanoparticles Formed by Laser Ablation Technique in Liquids, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**, 418-422.
- [34] Naqavi I.Z., 2001, Conduction and Non-conduction Limited Laser Heating Process-Mathematical Simulation, Master of Science Thesis, King Fahd University of Petroleum and Minerals, College of Graduate Studies, Dhahran, Saudi Arabia.
- [35] Miroschnikova N., Sjö Dahl M., Gren P., Sarady I., 2005, Percussion Hole Drilling of Metals with a Fourth-harmonic Nd:Yag Laser Studied by Defocused Laser Speckle Correlation, *Appl. Opt.*, **44**, 3403-3408.
- [36] Ameer-Beg S., Perrie W., Rathbone S., Wright J., Weaver W., Champoux H., Femtosecond Laser Microstructuring of Materials, *Appl. Surf. Sci.*, 127-129, pp:875-880, (1998).
- [37] Marcinkevicius A., Juodkazis S., Watanabe M., Miwa M., Matsuo S., Misawa H., Nishii J., 2001, Femtosecond Laser-assisted Three-dimensional Microfabrication in Silica, *Opt. Lett.*, **26**, pp:277-279.
- [38] Kudryashov S., Samokhavlov A. Nastulyavichus A., Nanosecond Laser Generation of Nanoparticles in Liquids: From Ablation through Bubble Dynamics to Nanoparticle Yield, *Materials*, 2019, **12**(4), 562-568.
- [39] Takami A., Kurita H., Koda S., Laser-induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1226-1232.



- [40] O. Cenk Aktaş, “Vapor Phase Co-Deposited Polymer-Metal Nanocomposites: Optical Functional Applications & Generation of Nanoparticle Superstructures Upon MeV Ion Beam Impact”, Yüksek Lisans Tezi, Kiel Üniversitesi, Almanya, 2003.
- [41] Feldheim D. L., Foss C. A., Metal Nanoparticles Synthesis, Characterizaion and Applications, *Marcel Dekker*, Newyork, 2002.
- [42] Amoruso S., Bruzzese R., Wang X., Nedialkov N. N., Atanasov P.A., Femtosecond Laser Ablation of Nickel in Vacuum, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**, 331-340.
- [43] Balamurugana B., Maruyama T., Evidence of an Enhanced Interband Absorption in Au Nanoparticles: Sizedependent Electronic Structure and Optical Properties, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 143105-3.
- [44] Fei B., Zheng Z. X., Hua W. Z., Qiang W., Hao H., Jun X. J., Preparation and Size Characterization of Silver Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Ablation in Water, *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**, 4463-4465.
- [45] Petersen S., Barcikowski S., 2009, Conjugation Efficiency of Laser-based Bioconjugation of Gold Nanoparticles with Nucleic Acid, *J. of Phys Chem*, **113**, 19830-19835.
- [46] Louis C., Pluchery O., Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology, 1st ed., *Imperial College Press*, London, 2012.
- [47] Zhang Y., Yang M., Portney N.G., Cui D., Budak G., Ozbay E., Ozkan M., Ozkan C.S., Zeta Potential: a Surface Electrical Characteristic to Probe the Interaction of Nanoparticles with Normal and Cancer Human Breast Epithelial Cells, *Biomed. Microdevices*, 2008, **10**, 321-328.
- [48] Huang Xi., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A., Gold Nanoparticles: Interesting Optical Properties and Recent Applications in Cancer Diagnostics and Therapy, *Nanomedicine*, 2007, **2**, 681-693.
- [49] Xu X., Ryu J.W., Willis D.A., (1999), Pulsed Laser Machining of Thin Films for Microsensor Development, *Laser Institute Of America Conference Proceedings*, **88**, 160-166.
- [50] Patel R.S., Redmond T.F., Tessler C., Tudryn D., Pulaski D., 1995, Laser via Ablation Technology for Mcm-d Fabrication at Ibm Microelectronics, *Int. J. Microcirc. Electron. Packaging*, **18**, 266-273.
- [51] György E., Pérez del Pino A., Serra P., Morenza J.L., 2002, Surface Nitridation of Titanium by Pulsed and:Yag Laser Irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 130-134.
- [52] Vijayalakshmi S. George M.A., Sturmman J., Grebel H., 1998, Pulsed Laser Deposition of Si Nanoclusters, *Appl. Surf. Sci.*, 378-382,.

- [53] Yalukova O., Miroshnikova N., Gren P., Sarady I., Sjö Dahl M., 2005, Investigation of Laser Percussion Hole Drilling by Use of Speckle Correlation, *Appl. Opt.*, **44**, 6338-6344.
- [54] Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Pappas D., Matveev O.I., Smith B.W., (2000), Novel Uses of Lasers in Atomic Spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1161-1189.
- [55] Becker M.F., Brock J.R., Cai H., Henneke D.E., Keto J.W., Lee J., Nichols W.T., Glicksman H.D., (1998), Metal Nanoparticles Generated By Laser Ablation, *Nanostructured Mater.*, **10**, 853-863.
- [56] Gürdal O., Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, 2nd ed., Nobel, Ankara, 23-26, 2000.
- [57] Yuk J., Troczynski T., (2003), Sol-gel BaTiO<sub>3</sub> Thin Film for Humidity Sensors, Department of Electrical Engineering, Yuhan College, 185-34 Gweng-dong, Sosa-gu, Bucheon 422-749, South Korea, Department of Materials, University of British Columbia, 309-6350 Stores RD., Vancouver, BC, Canada, V6T 1Z4.
- [58] Miyake T., Rolandi M., (2016), Grotthuss Mechanisms: from Proton Transport in Proton Wires to Bioprotonic Devices, *J. Phys., Condens. Matter*, **28** 023001, 12.
- [59] Cukierman S., (2005), Et-tu, Grotthuss! and Other Unfinished Stories, Department of Physiology, Stritch School of Medicine, Loyola University, Chicago, 2160 South First Avenue, Maywood, IL 60153, USA, 876-885, 10.
- [60] Kavasoglu N., Kavasoglu A. S., Bayhan M., (2005), Comparative Study of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> Ceramic Humidity Sensor Using Computer Controlled Humidity Measurement Set-Up, Department of Physics, Muğla University, Kötekli, 48000 Muğla, 355-361, 7.
- [61] Nenov T. G., Yordanov S. T., (1996), Ceramic Sensors: Technology and Applications, ISBN: 1-56676-309-6, USA.
- [62] Khromushin I.V., Aksenova T.I., Zhotabaev Zh. R., (2002), Mechanism of Gas-solid Exchange Processes for Some Perovskites, Institute of Nuclear Physics, National Nuclear Center of RK, Almaty, 480082 Kazakhstan, 37-40, 4.
- [63] Alberti G., Casciole M., (2001), Solid State Protonic Conductors, Present Main Applications and Future Prospects, Laboratory of Chemical Inorganics, Chemical Department, Perugia University, via Elce Stto, 10, 06123 Perugia, Italy, 14.
- [64] Sata N., Yugami H., Akiyama Y., Sone H., Kitamura N., Hattori T., Ishigame M., (1999), Proton Conduction in Mixed Perovskite-type Oxides, Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-857, Japan, 383-387, 5.

- [65] McCafferty E., Zettlemyer A. C. (1971) Adsorption of Water Vapor on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Disc. Faraday Soc.*, 230-255.
- [66] Kavasoğlu N., (2001), Fonksiyonel Seramik Nem Dedektörleri, Yüksek Lisans, Muğla Üniv. Fen Fak. Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 94.
- [67] Qu W., Meyer J. U. (1997) Thick-film Humidity Sensor Based on Porous MnWO<sub>4</sub> Material, *Meas. Sci. Technol.* 593-600, 9.
- [68] Alberty R. A., (1987), Physical Chemistry, *John Wiley and Sons*, New York.
- [69] Decoursey T. E., (2002), Voltage-gated Proton Channels and Other Proton Transfer Pathways, Department of Molecular Biophysics and Physiology Rush Presbyterian St. Luke's Medical Center, Chicago, Illinois, **83**: 475-579, 105.
- [70] Yamaguchi S., Nakamura K., Higuchi T., Shin S. ve Iguchi Y., (2000), Basicity and Hydroxyl Capacity of Proton-conducting Perovskites, Department of Materials Science and Engineering, *Nagoya Institute of Technology*, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan, 191-195, 5.
- [71] Yazıcı E., Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Parçacıklarının Üretimi, İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [72] Menciloğlu Y. Z., Kırca M. B., Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD, Yayın No -T/2008-11/474, Kasım 2008.
- [73] Luther W., International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, March 2004.
- [74] Jon J. K., 2006: Functional Fillers and Nanoscale Minerals, ISBN 0873352475, 9780873352475, 33.
- [75] Ahmed W., Jackson M.J., Hassan I. U., Chapter 1 – Nanotechnology to Nanomanufacturing Carbon Nanotube Reinforced Composites, *CNR Polymer Science and Technology*, Pages 1–36, 2015.
- [76] Ganji D. D., Kachapi S. H. H., Chapter 1 – Introduction to Nanotechnology, Nanomechanics, Micromechanics, and Nanofluid, Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids, *Analytical Methods and Applications A volume in Micro and Nano Technologies*, Pages 1–11, 2015.
- [77] Sanchez F, Sobolev K., Nanotechnology in Concrete – A review *Florence Construction and Building Materials* 24, 2060–2071, 15 May 2010.
- [78] NSTC, The National Nanotechnology Initiative – Strategic Plan, Executive Office of the President of the United States; December 2007.
- [79] Bushan B., Handbook of Nanotechnology, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2, 2010.

- [80] Nanoteknolojinedir.com, <http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloj-ve-uygulamaları.pdf>, Erişim 2 Mayıs 2015.
- [81] Koch C. C., Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **5**, 91-99, 2003
- [82] Vandana S. P., Nanometre Scale Surface Modification in a Needle-Plate Exploding System, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** 5327-5334, 2005.
- [83] Sarıtaş S., Türker M., Durlu N., Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, *Toz Metalurjisi Derneği*, ISBN: 978-975-92463-2-7, Temmuz 2007.
- [84] G. Timp (Ed.): *Nanotechnology* (Springer, New York 1999),
- [85] Rietman E.A., *Molecular Engineering of Nanosystems*, Springer, New York, 2001.
- [86] <https://potkam.arel.edu.tr/cihazlar/fouirer-transform-infrared-spektrofotometre-ftir>, (Ziyaret Tarihi: 2 Mayıs 2019).
- [87] Gordijn A., *Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells*, Doktora Tezi, Utrecht Üniversitesi, Hollanda, 2005.
- [88] Kroely L., *Process and Material Challenges in the High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Thin Films and Solar Cells by Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance Plasma*, Doktora Tezi, *Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces*, 2010.
- [89] Ma Z., Liao X., Zheng W., Yu J., Chu J., Raman Scattering and Infrared Absorption of Silicon Nanocrystals in Silicon Oxide Matrix, *Proc. SPIE 4086, Fourth International Conference on Thin Film Physics and Applications*, **258**, 2000.
- [90] [https://www.google.com/search?q=sens%C3%B6r+%C3%A7al%C4%B1%C5%9Fma+mant%C4%B1%C4%9F%C4%B1&rlz=1C1XBRQ\\_enTR856TR856&sxsrf=ACYBGNQdmTSZ9TnuM67GoluSAbS6H7gOSw:1575284520483&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwipyI2S6JbmAhWcQ0EAHWBcAE8Q\\_AUoAnoECA0BA&biw=1366&bih=625#imgrc=wPRwCPUPSRwN7M](https://www.google.com/search?q=sens%C3%B6r+%C3%A7al%C4%B1%C5%9Fma+mant%C4%B1%C4%9F%C4%B1&rlz=1C1XBRQ_enTR856TR856&sxsrf=ACYBGNQdmTSZ9TnuM67GoluSAbS6H7gOSw:1575284520483&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwipyI2S6JbmAhWcQ0EAHWBcAE8Q_AUoAnoECA0BA&biw=1366&bih=625#imgrc=wPRwCPUPSRwN7M), (Ziyaret Tarihi: 1 Mayıs 2019).
- [91] Cukierman S., E Grotthuss! And Other Unfinished Stories, *Biochimica ve Biophysica Acta (BBA) - Biyoenerjetik*, 2006, **1757** (8), 876–885.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Tiryakiol M.**, Kayahan E., Altın Nanoparçacıkların Gözenekli Silisyum Optik Özellikleri Üzerine Etkileri, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2019, **2** (2), 94-97.



## ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Bolu'nun Gerede ilçesinde doğdu. İlkokulu Esentepe İlköğretim Okulu'nda, Ortaokulu 50.yıl Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini İzmit Gazi Lisesi'nde tamamladı. 2010-2015 yılları arasında Düzce Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Bölümü'nden başarı ile mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektro Optik Sistem Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans programına eğitim hakkı kazanmış ve bunu devam ettirmektedir.

