

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PALLADYUM-ALTIN ALAŞIM NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayhan HUTAR

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Necmettin KILINÇ

OCAK 2026

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PALLADYUM-ALTIN ALAŞIM NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayhan HUTAR

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Necmettin KILINÇ

OCAK 2026

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

**Palladyum-Altın Alaşım Nanoyapıların Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz
Algılama Özelliklerinin İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan: Ayhan HUTAR
Yüksek Lisans Tezi

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Necmettin KILINÇ' a,

Tez çalışması boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Tekin İZGİ'ye ve Sayın Doç. Dr. Lütfi Bilal TAŞYÜREK'e,

Tez çalışması boyunca bilgi ve desteklerinden yararlandığım MEMS sensörler laboratuvarı üyeleri Hüseyin KARAKURT ve S. Seda İNALKUT BAĞLAMA'ya,

Tez çalışmasındaki analizler konusunda bilgi ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Murat ÖZABACI hocam' a,

Tez çalışmam sırasında göstermiş olduğu anlayış ve desteklerinden dolayı Darende ilçe Müftüsü Sayın Sinan ŞEN' e,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen abilerim Ali HUTAR, Mehmet HUTAR ve Şerif HUTAR ile ablam Hanım YABAN ve eniştem Bilal YABAN' a

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı,FYL-2025-3946 numaralı projesi ile İnönü Üniversitesi BAP birimine

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Palladyum-Altın Alaşım Nanoyapıların Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ayhan Hutar

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELER.....	2
2.1. Gaz Sensörleri.....	2
2.1.1. Elektrokimyasal gaz sensörleri.....	2
2.1.2. Termal iletkenlik gaz sensörü	3
2.1.3. Optik gaz sensörleri.....	4
2.1.4. Mekanik gaz sensörleri.....	4
2.1.5. Katalitik gaz sensörler	5
2.2. Nanoteknoloji	7
2.3. Pd Kristalografisi	7
2.4 Pd-Au Alaşım Hidrojen Algılama Mekanizması.....	11
2.5 Anodik Alüminum Oksit (AAO).....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1 AAO Üretimi	17
3.2. Pd-Au Alaşım Filmlerin Üretilmesi.....	20
3.3. Alaşım Filmlerin Gaz Sensör Testleri	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Yapısal Karakterizasyon	25
4.2 Elektriksel ve Gaz Sensör Ölçüm Bulguları	34
5. SONUÇLAR.....	38
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 : AAO nanoaltlıklar sentezlemek için 0.4M fosforik asit çözeltisi kullanılarak yapılan anodizasyon işlemlerinin koşulları	19
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Wheatstone köprüsü üzerinden termal iletkenlik sensörünün şematik diyagramı..	4
Şekil 2.2 : Optik sensörün şematik diyagramı.....	4
Şekil 2.3 : Mikro çubuk tabanlı hidrojen sensörlerinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4 : Katalitik sensörün genel şeması.....	6
Şekil 2.5 : Katalitik sensörde seramik küreciklerin Wheatstone köprüsü şeklinde bağlanması.....	6
Şekil 2.6 : Yüzey Merkezli Kübik (FCC) kristal kafes modeli.....	8
Şekil 2.7 : Pd-hidrojen faz diyagramı.....	9
Şekil 2.8 : Pd ve hidrojen gazı arasındaki etkileşim. (a) Hidrojen emilim durumu; (b) hidrojen desorpsiyon durumu.....	10
Şekil 2.9 : Numunenin yoğun hidrojene maruz bırakılmasıyla α fazından β fazına faz geçişi sırasında Pd-H sisteminin ardışık şemaları; (a) hidrojen girişinden önce, (b) numunenin düşük konsantrasyonda hidrojen'ye maruz bırakılması, (c) numunede yüksek konsantrasyonda hidrojen atomu ve (d) numunenin saf N ₂ ortamına konulması ve hidrojen'nin desorpsiyon işleminden sonrası.....	11
Şekil 2.10 : Pd bazlı alaşımlı ince filmin kafes genişlemesi ve difüzyon özellikleri.....	12
Şekil 2.11 : Pd alaşımlı ince filmin hidrojen algılama mekanizması.....	13
Şekil 2.12 : Anodizasyon düzeneği.....	14
Şekil 3.1 : Deneysel sürecin ve kurulumun şematik bir açıklaması. Anodizasyon yöntemiyle AAO altlıklarının oluşturulması, ince film kaplama sistemi ile AAO üzerinde Pd-Au kaplama, Pd-Au (nano gözenekli) üzerinde biriktirilmiş Ag elektrotları ve sensör cihazının fotoğrafı.....	18
Şekil 3.2 : Au-Pd kaplamada kullanılan DC saçtırma cihazının fotoğrafı.....	21
Şekil 3.3 : SEM-EDS analizlerinin yapıldığı cihazların fotoğrafı.....	22
Şekil 3.4 : XRD analizlerinin yapıldığı cihazın fotoğrafı.....	23
Şekil 3.5 : Nanoyapılı Pd-Au alaşımların elektriksel ve gaz sensör özelliklerinin incelendiği düzeneğin (a) fotoğrafı ve (b) şematik gösterimi.....	24
Şekil 4.1 : 20 °C sıcaklık ve 60 V potansiyel altında 1 saat anodizasyon yapılan AAO'nun farklı büyütme ölçeklerindeki (a:20 kX ,b:100 kX) SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.2 : 20 °C sıcaklık ve 60 V Potansiyel altında farklı sürelerde (a:4 saat, b:2 saat c:1 saat) anodizasyon yapılarak elde edilen AAO nanoyapıların SEM görüntüleri.....	26
Şekil 4.3 : 20 °C sıcaklıkta ve farklı potansiyellerde (a: 20 V, b: 40 V, c: 60 V, d: 80 V) 1 saat anodizasyon yapılarak elde edilen AAO nanoyapıların SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.4 : Anodizasyon yöntemiyle 60 V'da 1 saat süre ile sentezlenen (a) AAO'nun SEM görüntüsü ve görüntüdeki sarı çizilen kısımdan alınan (b) EDS spektrumu.	28
Şekil 4.5 : (a) 20 °C sıcaklıkta ve 60 V gerilim altında 1 saat süre ile sentezlenen kaplanmamış AAO'nun SEM görüntüsü (b) 60 V'da 1 saat süre ile sentezlenen ve 40 nm Pd Au alaşımı ile kaplanmış AAO'nun SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.6 : (a) 40 V'da 1 saat süre ile sentezlenen kaplanmamış AAO'nun SEM görüntüsü (b) 40 V'da 1 saat süre ile sentezlenen ve 40 nm Pd-Au alaşımı ile kaplanmış AAO'nun SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.7 : Cam üzerine kaplanan Pd-Au filminin XRD deseni.....	31
Şekil 4.8 : Anodizasyon yöntemiyle 60 V'da 1 saat süre ile sentezlenen AAO üzerine kaplanan 40 nm Pd-Au alaşım filminin (a) SEM görüntüsü ve görüntüdeki sarı çizilen kısımdan alınan (b) EDS spektrumu.....	32

Şekil 4.9 : Cam üzerine kaplı Pd-Au alaşım filminin (a) SEM görüntüsü ve (b, c, d) EDS haritalaması (Pd ile Au elementlerinin beraber ve ayrı ayrı gösterildiği haritalamalar).....	33
Şekil 4.10 : Oda sıcaklığında 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının %1 hidrojen konsantrasyonuna karşı tekrarlanabilirliği	34
Şekil 4.11 : Oda sıcaklığında farklı hidrojen konsantrasyonları için 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının direnç-zaman grafiği.....	35
Şekil 4.12 : Farklı sıcaklıklarda 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının sensör yanıtı – zaman grafiği.....	36
Şekil 4.13 : Farklı Pd-Au film kalınlıkları için Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının sensör tepki süresi grafiği.	37
Şekil 4.14 : Farklı kalınlıklardaki Pd-Au filmlerinde hidrojen difüzyonu ve tane sınırı özelliklerinin şematik gösterimleri. (a, c) Sırasıyla daha kalın ve daha ince filmlerin dikey kesit görünüşleri. (b, d) Sırasıyla daha kalın ve daha ince filmlerin yatay tane yapısı.....	37



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AAO	: Anodik alüminyum oksit
AC	: Alternatif akım
Ag	: Gümüş
AGS	: Amperometrik gaz sensörleri
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
Au	: Altın
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
EDS	: Enerji dağıtıcı X-ışını spektrometrisi
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
H₃PO₄	: Fosforik asit
N₂	: Azot
Pd	: Palladyum
PECVD	: Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
Pt	: Platin
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
QCM	: Kuvarz kristal mikro terazi
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
V	: Volt
XRD	: X-ışınları kırınımı spektroskopisi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Palladyum-Altın Alaşım Nanoyapıların Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

AYHAN HUTAR

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

42+ix sayfa

2026

Danışman: Prof.Dr.Necmettin KILINÇ

Pd tabanlı rezistif hidrojen sensörlerinde histerezis, Pd hidrojen absorpsiyon-desorpsiyon süreçlerindeki gecikme ve α - β faz dönüşümleri nedeniyle, hidrojen konsantrasyonu artırılırken ve azaltılırken sensör direncinin farklı değerler göstermesine yol açmaktadır. Bu durumdan kurtulmak için önerilen bir yöntem de Pd alaşımlarının kullanımıdır. Bu çalışma ile magnetron püskürtme tekniği ile farklı altlıklar üzerine Pd-Au alaşım ince filmleri üretildi. Ayrıca farklı bir nanoyapıda Pd-Au alaşımını üretmek için anodik alüminyum oksit (AAO) nanoaltlıklar üzerine filmleri kaplanarak nanoporoz yapılar elde edildi. AAO nanoaltlıklar anodizasyon yöntemiyle üretilmiştir. Ardından hazırlanan nanoyapılı Pd-Au alaşımların ve AAO nanoaltlıkların yapısal incelenmesi SEM, EDS ve XRD teknikleriyle incelenmiştir. Sonraki aşamada hazırlanan nanoyapılı Pd-Au alaşımların elektriksel özellikleri ve gaz sensör özellikleri incelendi. Anodizasyon sonucunda 60 volt gerilim altında, 0.4 M fosforik asit çözeltisi ile ve 60 dk sürede oluşturduğumuz AAO nanotüp gözeneklerinin çapı yaklaşık 75 nm'dir. Pd-Au alaşım kaplanılan AAO nanotüplerde çap küçülmektedir. Oluşturulan Pd-Au ince film sensörün %1 hidrojen gazına verdiği tepki sıcaklık arttıkça belirgin şekilde iyileşmiştir. Farklı Pd-Au film kalınlıkları incelendiğinde, film kalınlığı arttıkça sensör duyarlılığının azaldığı gözlenmiştir. 120 °C ve 10 nm film kalınlığı, Pd-Au nanogözenekli sensör için en yüksek sensör yanıtı ve en hızlı tepki süresini elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Palladyum, Altın, Alaşım, İnce Film, Nanoporoz, Nanoteknoloji, Gaz Sensör.

ABSTRACT

Master Thesis

Fabrication of Palladium-Gold Alloy Nanostructures, Characterization and Investigation of Their Gas Sensing Properties

Ayhan Hutar

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Physical.

42+ ix sayfa

2026

Supervisor: Prof. Dr. Necmettin Kılınç

In Pd-based resistive hydrogen sensors, hysteresis, due to delays in Pd hydrogen absorption-desorption processes and α - β phase transformations, leads to different sensor resistance values when hydrogen concentration is increased and decreased. A proposed method to overcome this is the use of Pd alloys. In this study, Pd-Au alloy thin films were produced on different substrates using magnetron sputtering techniques. Furthermore, to produce a Pd-Au alloy with a different nanostructure, nanoporous structures were obtained by coating the films onto anodic aluminum oxide (AAO) nanosubstrates. AAO nanosubstrates were produced by anodization. Subsequently, the structural analysis of the prepared nanostructured Pd-Au alloys and AAO nanosubstrates was investigated using SEM, EDS, and XRD techniques. In the next stage, the electrical properties and gas sensor properties of the prepared nanostructured Pd-Au alloys were investigated. The diameter of the AAO nanotube pores, formed by anodization at 60 volts with a 0.4 M phosphoric acid solution for 60 minutes, is approximately 75 nm. The diameter decreases in AAO nanotubes coated with Pd-Au alloy. The response of the formed Pd-Au thin-film sensor to 1% hydrogen gas improved significantly as the temperature increased. When different Pd-Au film thicknesses were examined, it was observed that the sensor sensitivity decreased as the film thickness increased. At 120°C and a film thickness of 10 nm, the highest sensor response and the fastest response time were obtained for the Pd-Au nanoporous sensor.

Keywords: Palladium, Gold, Alloy, Thin Film, Nanoporous, Nanotechnology, Gas Sensor.

1. GİRİŞ

Hidrojen çevreye faydalı ve temiz bir enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir. Hidrojenin yanması ile elde edilen ürün su buharıdır. Hızla büyüyen endüstriyel termik enerji üretim istasyonlarında hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımına ve hidrojenle çalışan araçların kullanımına yönelik büyük bir rağbet söz konusudur. Fakat hidrojenin patlayıcılığı ve yanıcılığı ile ilgili sorunlar akıllarda soru işareti bırakmıştır. Bundan dolayı güvenilir ve hızlı hidrojen sensörlerin geliştirilmesi hidrojenin üretimi, saklanması, kullanılması ve taşınması için oldukça önemlidir (Tang ve diğ, 2015).

Hidrojen enerjisi, yakıt hücreleri, hidrojenle çalışan araçlar, demiryolu taşımacılığı ve havacılıkta önemli uygulama potansiyeline sahiptir. Aynı zamanda düşük karbonlu, yeşil ve çok miktarda bulunan ikincil bir enerji kaynağıdır. Son yıllarda kalkınma için umut verici temiz enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir. Hidrojen son derece düşük yoğunluğa sahiptir. Aynı zamanda renksiz ve kokusuz bir gaz olduğundan sızıntıya eğilimlidir. Havadaki konsantrasyon hacimce %4'e ulaştığında ciddi bir güvenlik riski oluşturup patlamaya neden olabilir. Bu güvenlik endişesi hidrojen enerjisinin yaygın olarak kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Yaygınlığını arttırmak için çok düşük hidrojen derişimlerini güvenli biçimde tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır (Wang ve diğ, 2024).

Hidrojen sensörü, ortamda bulunan hidrojen gazının varlığını ve derişimini algılayan ölçüm cihazlarıdır. Hidrojen sensörleri fiziko-kimyasal algılama mekanizmasına göre elektrokimyasal, katalitik, termal iletkenlik, direnç, optik ve mekanik tiplere ayrılabilir. Hidrojen sensörleri için hidrojen gazına duyarlı malzemelerin seçilmesi önemlidir. Paladyum (Pd) alaşım sistemlerine dayalı hidrojen sensörleri yaygın olarak incelenmekte ve uygulanmaktadır. Pd bazlı filmler, yüksek termal kararlılık, yüksek hidrojen geçirgenliği, mekanik mukavemet ve hidrojene karşı tek seçicilik avantajlarına sahiptir. Saf Pd filmleri, hidrojen gevrekleşmesine karşı hassastır ve hidrojen sensörlerinin kararlılığını önemli bir şekilde etkiler. Bu nedenden dolayı bu durumu engellemek için saf Pd filmine gümüş, altın, nikel ve diğer metaller ile oluşturulan alaşımlar kullanılmaktadır. Pd ve alaşımları genellikle hidrojen algılama malzemeleri ve hidrojen sensörleri için modifiye malzemeler olarak da kullanılır (Gong ve diğ, 2023).

2. KURAMSAL TEMELER

2.1. Gaz Sensörleri

Gaz sensörü, bir ortamda bulunan gazların varlığını ve derişimini algılayıp ölçen elektronik algılayıcıdır. Gaz kaçaklarını erken tespit ederek can ve mal güvenliğini sağlar. Gaz sensörleri akıllı algılama sistemlerinin kritik bileşenlerindendir. Çevre bilimi, otomotiv endüstrisi, iç ve dış hava kalitesi izleme sistemleri, tıp alanı ve askeriye gibi alanlarda geniş uygulama yelpazesi nedeniyle ilgi çekmektedir. Gaz sensörleri genellikle kimyasal dedektörler olarak sınıflandırılır. Kimyasal sensörler bir dönüştürücü ve istenen kimyasal reaksiyonu direnç, akım, frekans veya voltajdaki değişim gibi ölçülebilir bir elektronik sinyale dönüştüren aktif bir katmandan oluşurlar. Kimyasal sensörler çeşitli parametrelerle değerlendirilebilir. Cihazın çeşitli uygulamalardaki performansını etkileyen faktörler seçicilik, algılama sınırı (LOD), hassasiyet, doğruluk, çözünürlük, geri dönüşümlülük, tepki süresi, toparlanma süresi, minyatürleşme seviyesi, güç tüketimi, uzun kullanım ömrü ve kablosuz ağ ile potansiyel entegrasyon olarak kabul edilir. Son senelerde gaz algılama teknolojisi üzerine farklı çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalardan üretim yöntemleri, benzersiz çalışma prensipleri ve olası uygulamaları sebebiyle birçok araştırmacı daha çok ilgi gören çeşitli algılama yöntemleri geliştirmiştir (Nazemi ve diğ, 2019).

2.1.1. Elektrokimyasal gaz sensörleri

Elektrokimyasal sensörler, elektrotlar ve elektrolit ortamı arasında gerçekleşen yüklerin alışveriş sistemine dayanır. Çalışma şekilleri ve ürettikleri sinyallere bağlı olarak genellikle üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar amperometrik, voltametrik ve potansiyometrik olarak grublandırılabilir.

Amperometrik gaz sensörleri (AGS) sabit bir çalışma voltajı içerir ve gaz türleri hassas katmanla etkileşime girdiğinde akım akışındaki değişiklikler hedef gaz konsantrasyonu ile değişmektedir. 20°C ile 80°C gibi geniş bir çalışma sıcaklığı arasında AGS'ler kullanılabilir. AGS'ler kolayca erimeyen seramik elektrolitler kullanılarak yüksek sıcaklıklarda çalışabilir. Bir AGS'nin seçilen bir analite yönelik seçiciliği, elektrot malzemesinin hidrojenle kataliz reaksiyonlarını kolaylaştırmak için optimize edilmesiyle elde edilebilir. Buna ek olarak, dışarıdan bir öngerilim uygulamak, belirli bir gaz türü için oksidasyon reaksiyonunu veya indirgenme reaksiyonunu termodinamik olarak destekleyebilir (Alenezy, 2024).

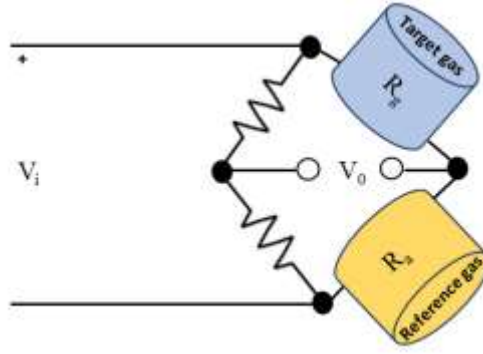
Yapı olarak potansiyometrik sensörler, farklı bir modda çalışan bir elektrolit ile temas halindeki iki elektrotlu AGS'lerle aynıdır. Amperometrik sensörler değişken voltajda, potansiyometrik sensörler ise ideal olarak sıfır akımda çalışmaktadır. Tipik olarak Pd, Pt, Au veya Ag gibi soy metaller potansiyometrik sensörlerde elektrot olarak kullanılır (Alenezy, 2024).

2.1.2. Termal iletkenlik gaz sensörü

Isıl iletkenliğe dayalı gaz algılama mekanizmaları, onlarca yıldır kullanılan köklü bir yöntemdir. Hidrojen gazının tespit edilmesinde, havanın ısı iletkenliğinden yararlanılır. Normal hava yaklaşık 300 K'de 0.026 W/m.K ısı iletkenliğine sahiptir. Bu tür gaz algılamanın temel prensibi, ısıtılmış bir sensör gövdesinden çevredeki gaza geçen ısı miktarının ölçülmesine dayanır. Ortama daha fazla hidrojen gazı verildikçe, gaz karışımının termal iletkenliği artar ve sensör üzerinden gerçekleşen ısı kaybı da buna bağlı olarak yükselir. Bu değişim hidrojen varlığının algılanmasını sağlar (Alenezy, 2024).

Bu teknikte, biri hedef gaz (hidrojen) diğeri referans gaz (hava) için olmak üzere iki adet direnç elemanı kullanılır. Bu dirençler, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi bir Wheatstone köprüsüne bağlanır. Her iki hücrede de yalnızca hava bulunduğunda ve hedef gaz ortamda olmadığında, her iki direnç aynı miktarda ısı kaybeder ve dolayısıyla köprüden aynı çıkış değeri elde edilir. Hedef gaz ortama girdiğinde ise hedef gaz hücresindeki ısı kaybı, referans (hava) hücresinden farklı olur. Bu fark, Wheatstone köprüsünün çıkışında bir dengesizlik oluşturarak hidrojen varlığının tespit edilmesini sağlar (Alenezy, 2024).

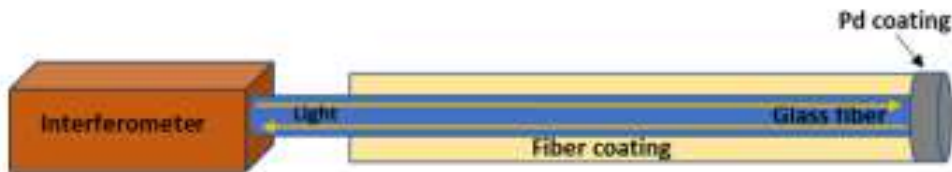
Hedef gazın ilgili hücreye girmesiyle birlikte hücrenin ısı kaybı gazın türüne bağlı olarak değişir. Örneğin, hidrojen gazı bulunduğunda ortamın ısı iletkenliği arttığı için ısı kaybı da yükselir. Wheatstone köprüsündeki dengesizlik ise elektrotlardan birinin analite maruz kalması sonucunda oluşan ısı kaybı farkından kaynaklanır. Bu fark hedef gazın varlığının algılanmasını sağlar. Simon ve Arndt yaptıkları bir çalışmada otomobil yakıt hücreleri tarafından üretilen hidrojen gazını tespit etmek amacıyla bir termal iletkenlik sensörü geliştirilmişlerdir (Simon ve Arndt, 2002). Sensördeki ısıtma elemanı dielektrik bir membran içerisine yerleştirmiş ve membranın boyutu algılama performansını optimize edecek şekilde ayarlamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda 1.5x1.5 mm membran boyutuna sahip sensörün daha iyi performans gösterdiği ve havada %0.2'ye kadar olan hidrojen seviyelerini tespit edebildiği belirlenmiştir.



Şekil 2.1 : Wheatstone köprüsü üzerinden termal iletkenlik sensörünün şematik diyagramı (Alenezzy, 2024).

2.1.3. Optik gaz sensörleri

Optik sensörlerde ışık ışınları elektrik sinyallerine dönüştürülür. Fototransistör, fotodiyot, fotovoltak ve fotoiletken elemanlar gibi çeşitli optik sensör türleri bulunmaktadır. Bir optik gaz sensörü ise patlayıcı analitlere duyarlı sensör yüzeyindeki değişimleri algılamak için bir ışık kaynağı kullanır. Sensörde meydana gelen optik özellik değişimleri; kemilüminesans, floresans, yansıma veya absorbans modlarında ölçülebilen bir sinyale dönüştürülebilir. Şekil 2.2’de tipik bir optik sensörün diyagramı gösterilmektedir. hidrojen gazı molekülleri sensör üzerindeki Pd kaplama yüzeyine tutunduğunda yüzeyin optik yansıtıcılığı değişir. Optik fiber kablo aracılığıyla iletim ışık demetindeki bu yansıtıcılık değişimi, interferometre tarafından algılanır ve ölçülen sinyal hidrojen gazının konsantasyonu ile orantılıdır (Alenezzy, 2024).

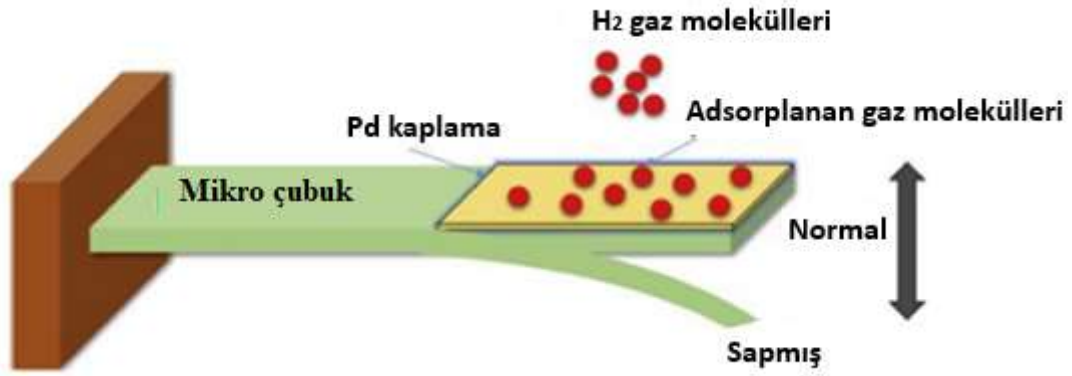


Şekil 2.2 : Optik sensörün şematik diyagramı (Alenezzy, 2024).

2.1.4. Mekanik gaz sensörleri

Mekanik sensörler, bir metalin hidrojen gazı varlığında fiziksel özelliklerinin değişmesine dayanan sensör gruplarından bir tanesidir. Genellikle bu sensörlerde hidrojen

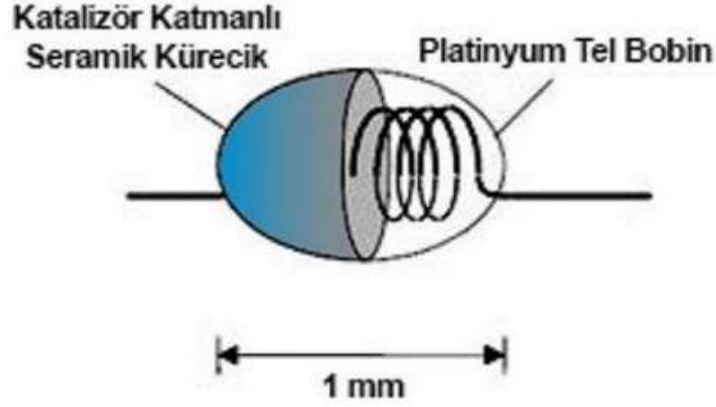
gazına duyarlı Pd kullanılır. hidrojen gazı, metal kafesinin ara bölgelerine adsorbe olduğunda metal hacminde genişleme meydana gelir. Bu metal bir mikro çubuk (cantilever) üzerine ince bir film olarak kaplandığında oluşan genişleme mikro çubuğun sapmasına veya bükülmesine sebep olur. Şekil 2.3'e bakıldığında bu bükülme görülmektedir. Bu olay sensör sinyali olarak değerlendirilir. Pd, gözenekli bir yapı oluşturacak şekilde daha yoğun biriktirildiğinde ve mikro işleme teknikleriyle işlendiğinde, metalin iç yapısındaki gaz difüzyonu artar. Bundan dolayı sensör hidrojen gazına karşı daha yüksek hassasiyet gösterir ve daha kısa sürede tepki verir (Chauhan ve Bhattacharya 2019).



Şekil 2.3 : Mikro çubuk tabanlı hidrojen sensörlerinin şematik gösterimi (Iannuzzi ve diğ, 2007).

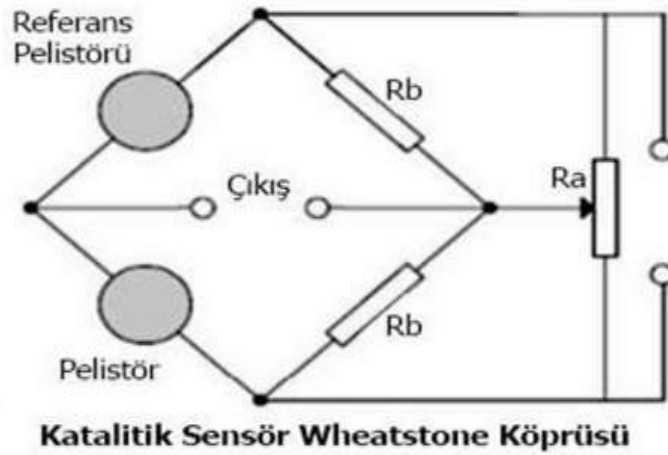
2.1.5. Katalitik gaz sensörler

Katalitik gaz sensörleri, bir katalizörün yüzeyinde yanıcı gazların oksidasyon reaksiyonu sırasında açığa çıkan ısıнын algılanması ile oluşur. Yanıcı bir gaz olan hidrojen ekzotermik olarak oksitlenir ve ısı yayar. Şekil 2.4'de katalitik gaz sensörünün şematik bir yapısı görülmektedir. hidrojen gazı için yanma ısısı 141,9 kJ/g'dır. Pelistor tipi sensörler bu prensip doğrultusunda çalışır ve yanıcı gazların algılanmasında yaygın olarak kullanılan sensör türlerinden bir tanesidir (Chauhan ve Bhattacharya, 2019).



Şekil 2.4 : Katalitik sensörün genel şeması (Brauns ve diğ, 2013).

Katalitik gaz sensörlerinde bulunan seramik küreciklerden yalnızca birinin yüzeyi katalizörle kaplanmıştır. Diğer seramik kürecik ise referans olarak görev yapar. Bu iki kürecik Wheatstone köprüsü şeklinde devreye bağlanır. Ortam sıcaklığı arttığında her iki kürecik de eşit bir biçimde ısındığından dolayı köprüde denge bozulmaz ve sensör bir sinyal oluşturmaz. Fakat ortamdaki hidrojen gibi yanıcı bir gaz katalizör kaplı küreciğe ulaşınca yalnızca bu kürecik oksidasyon nedeniyle ısınır. Bu şekilde iki kürecik arasındaki sıcaklık farkı Wheatstone köprüsünde dengesizliğe yol açar ve sensör çıkış sinyali oluşur. Katalitik sensörlerde seramik küreciklerin Şekil 2.5’de görüldüğü gibi Wheatstone köprüsü düzeniyle bağlanması tipik bir yapı olarak kullanılır (Boyras, 2023).



Şekil 2.5 : Katalitik sensörde seramik küreciklerin Wheatstone köprüsü şeklinde bağlanması (Hübert ve diğ, 2011).

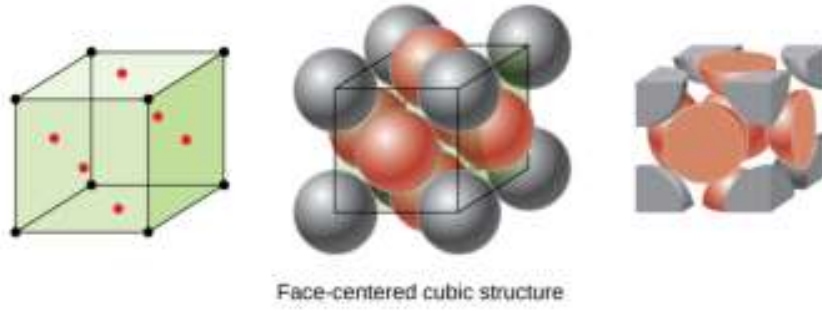
2.2. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji alanındaki araştırmalar büyük ölçüde işlevsel nanoölçekli yapıların ve cihazların kontrollü biçimde üretilmesine odaklanmaktadır. Bu bağlamda aşağıdan yukarıya kendi kendine montaj yaklaşımı, araştırmacıların ve mühendislerin karşılaştığı birçok teknik soruna çözüm sunabilen etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yaklaşımın temelinde, nanoölçekli malzemelerin küçük boyutlarının sürecin doğal olarak işlemesine olanak sağlaması yatmaktadır. Alüminyumun anodizasyonu ile elde edilen AAO membranlar, kendi kendine montaj mekanizmasının başarılı bir örneğini oluşturmaktadır. Anodizasyon sırasında uygulanan elektrokimyasal parametreler sayesinde, AAO membranlarının gözenek çapı, gözenek aralığı, porozitesi ve morfolojisi yüksek doğrulukla kontrol edilebilmektedir. Bu özellikler, AAO yapılarının düzenli ve yüksek yüzey alanına sahip nanoölçekli şablonlar olarak kullanılmasına olanak tanımaktadır. AAO destekli Pd-Au PVD kaplamalar sayesinde elde edilen nanoyapılı yüzeyler, yüksek hacim oranı ve artırılmış aktif alan sunmaktadır. Bu durum, özellikle gaz sensörü uygulamalarında, Pd-Au alaşımının gaz molekülleriyle etkileşimini artırarak duyarlılığın yükselmesine katkı sağlar (Eessaa ve El-Shamy, 2023).

2.3. Pd Kristalografisi

Pd hidrojen algılamada kullanılan önemli metallere birisidir ve kendi hacminin yaklaşık 900 katına kadar hidrojen absorbe edebilme özelliğine sahiptir. Bu özellikten dolayı Pd kristalografik yapısının ayrıntılı biçimde incelenmesi gerekmektedir. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi Pd yüzey merkezli kübik (FCC) bir kristal kafes yapısına sahiptir. Bu yapı sebebiyle Pd koordinasyon sayısı 12, paketleme faktörü ise 0.74 olarak hesaplanır (Wang, 2020).

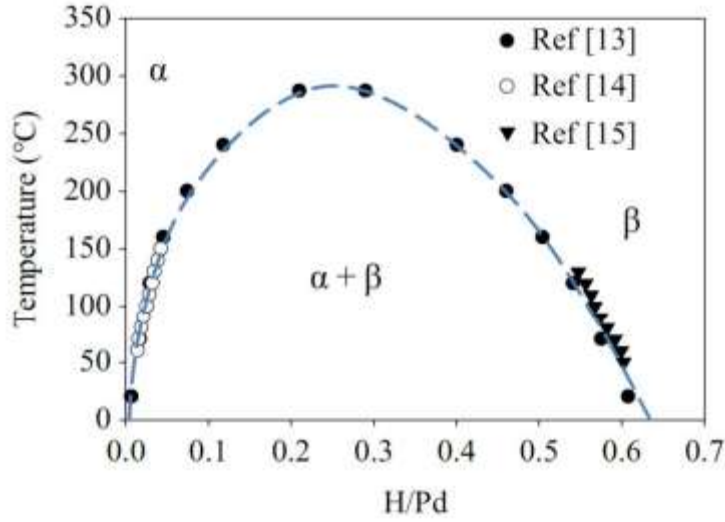
Başka bir söylemle fcc kristal yapısında atomlar kompakt bir şekilde dizilmiş kristal hacminin %74 ü atomlar tarafından doldurulmuştur. Geriye %26 lık boş hacim ise oktahedral ve tetrahedral ki tip ara-yüzey boşluğu şeklindedir. Pd kafesindeki bu boşluklar metal atomların veya metal olmayan (Hidrojen, Carbon) atomların bu hacimlere yerleşmesine imkan sağlar. Bundan dolayı hem Pd bazlı alaşımlar üretilebilir hem de Pd hidrojen depolama ve algılama kapasitesi artar.



Şekil 2.6 : Yüzey Merkezli Kübik (FCC) kristal kafes modeli (Wang, 2020)

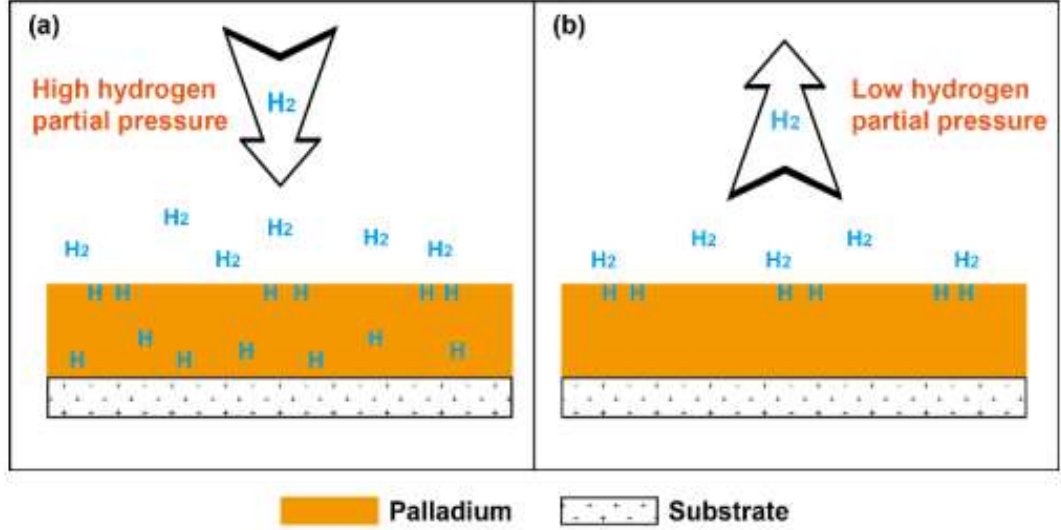
Belirtildiği gibi Pd büyük miktarda hidrojen absorbe edebilen duyarlı bir algılayıcı metaldir. hidrojen emilimi sırasında Pd–H sistemi yani PdH_x (burada x, H/Pd atomik oranını ifade eder) oluşur. Bu faz oluşumu ve hidrojen’in Pd içerisine nüfuz etme mekanizması, Pd bazlı hidrojen sensörlerinin çalışma prensibinin anlaşılması açısından temel bir öneme sahiptir.

Pd-H etkileşim sistemi, Şekil 2.7’de gösterildiği gibi, α fazı ve β fazı olmak üzere iki karışmayan PdH_x fazlarını gösterir. İki karışmayan α ve β fazının bir arada bulunması, karışabilirlik boşluğu ($\alpha + \beta$) olarak adlandırılır (Wang, 2020). Oda sıcaklığında, α fazı, yaklaşık 0,02 H/Pd değerinde α_{max} ’a kadar bir bileşim aralığında bulunur ve β_{min} ile birlikte 0,6 H/Pd değerine kadar oluşabilir. Pd, Pd-H etkileşim sisteminde iki farklı faza sahip olmasına rağmen, fcc kristal kafes yapısı, kafes parametresi dışında değişmez. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, saf Pd’un kafes parametresinin 3,89 Å (0,389 nm) olduğunu, α_{max} ve β_{min} parametrelerinin ise sırasıyla 3,895 Å (0,3895 nm) ve 4,025 Å (0,4025 nm) olduğunu göstermektedir (Wise ve diğ., 1975). α ve β fazlarının kafes parametreleri, kafes hacmi genişmesinin %10’un üzerinde olduğunu göstermektedir. Pd ince filmine sürekli olarak daha fazla hidrojen atomu emildiğinden, Pd kafesi içinde daha fazla hidrojen bölgesi oluşur ve bu da yüksek iç gerilimlere, yapı deformasyonuna ve sonunda film hasarına yol açabilir. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek hidrojen konsantrasyonuna maruz kalan Pd ince filmlerinin yüzey SEM görüntülerinde bozunmalar net olarak ortaya konulmuştur (Öztürk ve Kılınç 2016; Lee ve diğ. 2010). Bu nedenle, Pd’un malzeme özellikleri, film ve alt tabaka arayüzündeki basınç gerilimini ve kırılma olgusunu ele almak için iyileştirilmelidir.



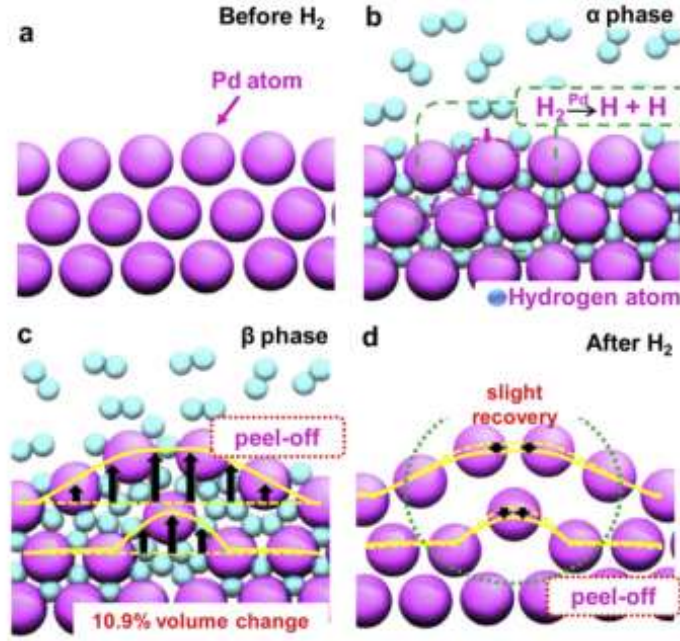
Şekil 2.7 : Pd-hidrojen faz diyagramı (Huang ve diğ., 2007).

Pd bazlı dirençli hidrojen sensörünün gaz algılama mekanizması, temel olarak Pd ile hidrojen gazı arasındaki etkileşime dayanır. Bu etkileşim Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilmiştir. hidrojen gazı taşıyıcı gazla birlikte test odasına verildiğinde ortamda yoğun miktarda hidrojen molekülü bulunur. Bu moleküller Pd ince filmiyle temas ettiğinde önce yüzeyde H atomlarına ayrışır. Ardından bu atomlar Pd atomlarının oktahedral boşluklarına doğru difüze olarak PdH_x oluşturur. Tüm bu süreçler Şekil 2.8’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Pd filminin iç ve dış yüzeyleri arasında farklı hidrojen kısmi basınçları oluştuğunda, bir konsantrasyon gradyanı meydana gelir. Bu gradyan doğrultusunda hidrojen gazı, Şekil 2.8’de belirtildiği üzere absorbe veya desorbe edilir. hidrojen absorpsiyonu, Pd filminin dış yüzeyindeki hidrojen kısmi basıncı iç kısımdakinden daha yüksek olduğunda gerçekleşir. hidrojen desorpsiyonu ise hazneye saf azot gazı gibi taşıyıcı gaz verildiğinde başlar. Bu durumda Pd içinde depolanmış H atomları yüzeye doğru geri difüze olur ve yüzeyde birleşerek hidrojen molekülleri halinde ortamdan uzaklaşır (Şekil 2.8). Buradaki en önemli nokta, Pd ile hidrojen arasındaki reaksiyonun tamamen geri dönüşümlü olmasıdır (Wang, 2020).



Şekil 2.8 : Pd ve hidrojen gazı arasındaki etkileşim. (a) Hidrojen emilim durumu; (b) hidrojen desorpsiyon durumu (Wang, 2020).

Daha önce de ifade edildiği gibi, Pd ince filminin hidrojen gazına maruz kalması sırasında gözlenen hacimsel genişleme, Pd-H sistemi içindeki α fazından β fazına gerçekleşen faz dönüşümünün bir sonucudur. Şekil 2.9'da bu olay şematik olarak açık bir şekilde gösterilmekte ve faz dönüşümüne bağlı hacim genişlemesi net biçimde tanımlanmaktadır. Pd filmi hidrojen'ye maruz bırakılmadan önce, Pd filminin kristal yapısı, Pd atomlarının kafes konumlarına iyi hizalandığını göstermektedir. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, hidrojen ortamında, hidrojenin Pd filmiyle etkileşimi meydana gelir ve Pd kristal örgü içerisine yerleşir, yoğun hidrojen konsantrasyonunda ise Pd kristal yapısında hacimce genişlemeden dolayı bozulmalar görülür (Wang, 2020). Yüksek konsantrasyonda hidrojen maruz kalan Pd kristalindeki bozulmalar kalıcı olur.

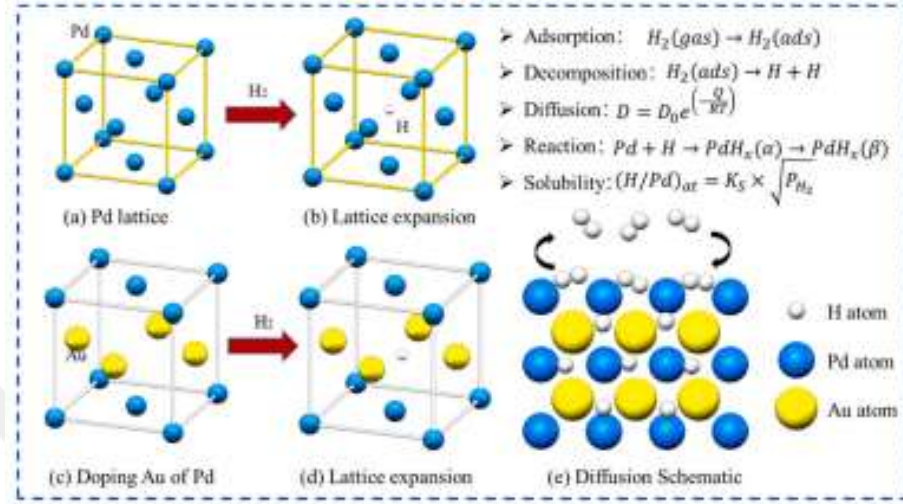


Şekil 2.9 : Numunenin yoğun hidrojene maruz bırakılmasıyla α fazından β fazına faz geçişi sırasında Pd-H sisteminin ardışık şemaları; (a) hidrojen girişinden önce, (b) numunenin düşük konsantrasyonda hidrojen'ye maruz bırakılması, (c) numunede yüksek konsantrasyonda hidrojen atomu ve (d) numunenin saf N_2 ortamına konulması ve hidrojen'nin desorpsiyon işleminden sonrası (Lee ve diğ., 2010).

2.4 Pd-Au Alaşım Hidrojen Algılama Mekanizması

hidrojen gazının Pd kafesine difüze olması, metalin hacminde genişlemeye yol açar. Şekil 2.10'da gösterdiği gibi bu hacim artışı filmin elektrik öz direncinde belirgin bir değişime neden olur ve bu değişim ortamdaki hidrojen konsantrasyonunun tespit edilmesini sağlar (Gong ve diğ., 2023). PdH_x bileşiği α - PdH_x ve β - PdH_x olmak üzere iki farklı fazda bulunur. Bunlardan α - PdH_x yapısı nispeten düşük hidrojen kısmi basıncı altında oluşur. α fazının oluşumu geri dönüşümlüdür. β - PdH_x fazı ise daha yüksek hidrojen kısmi basınçlarında oluşur ve geri dönüşümsüz karakterdedir. Saf Pd filmleri, ortamdaki hidrojen atomlarını emerek PdH_x adı verilen hidrit bileşiğini oluşturur. Saf Pd filmleri, hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüleri sırasında hacimsel olarak genişlemeye ve büzölmeye maruz kaldığından çatlama ve kopmaya karşı hassastır. Bu yapısal bozulma, sensörün hidrojen algılama hassasiyetini, kararlılığını ve uzun dönem güvenilirliğini önemli ölçüde azaltır. Saf Pd'nin Au ile alaşım yapması, hidrojen kaynaklı gevrekleşmeyi önemli ölçüde azaltabilir. Au atomlarının atomik yarıçapı Pd atomlarından daha büyük olduğu için, Pd kafesine Au eklendiğinde kristal yapı genişler ve daha gevşek bir kafes oluşur. Genişletilmiş Pd-Au alaşım kafesi, hidrojen atomları

için daha fazla boşluk imkanı sağlar. Aynı zamanda daha düşük difüzyon engeli de sağladığından, hidrojen difüzyon hızını artırarak sensörün tepki süresini ve genel tepkisini iyileştirir. Au katkısı, Pd kafesini genişlettiği için hidrojen Emilimi sırasında meydana gelen kafes bozulmalarına eşlik eden enerji kaybını azaltır (Gong ve diğ, 2023).

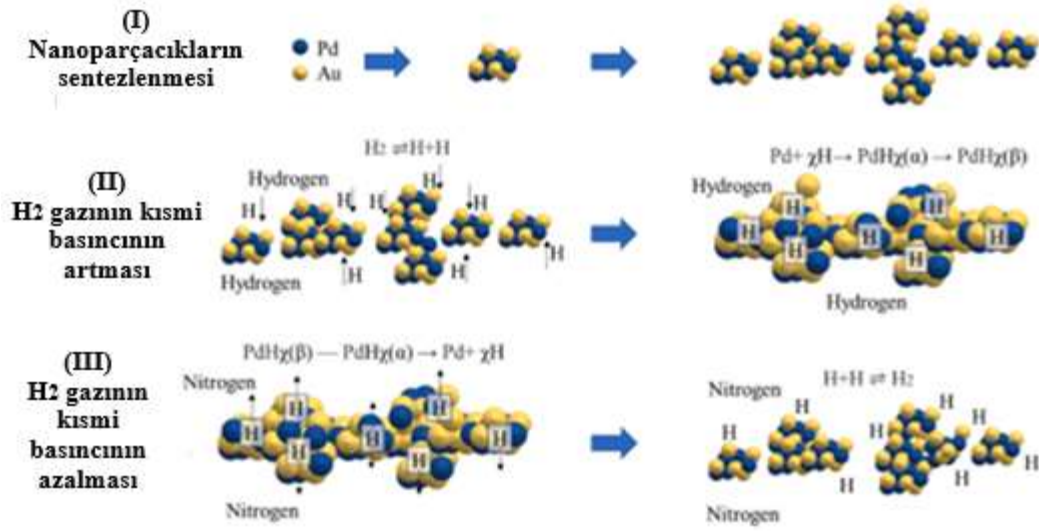


Şekil 2.10 : Pd bazlı alaşımlı ince filmin kafes genişlemesi ve difüzyon özellikleri (Gong ve diğ, 2023).

Ayrıca Au katkılmasının, Pd içinde hidrojen çözünürlüğünü artırdığı ve buna rağmen Pd'nin hidrojen algılama mekanizmasını temelde değiştirmedeği bilinmektedir. Bundan dolayı Pd–Au alaşımlardaki hidrojen algılama hala Sieverts yasasına uygun şekilde davranır. Yani sensörün algılaması hidrojen'in kısmi basıncının karekökü ile doğru orantılı olarak artmaya devam eder. Pd-Au alaşımlı ince film ile hidrojen arasındaki etkileşim şekil 2.10'da gösterilmiştir (Gong ve diğ, 2023). Ortamdaki hidrojen kısmi basıncı arttığında, hidrojen molekülleri fiziksel olarak filmin yüzeyine absorbe olur ve ardından hidrojen atomlarına ayrılarak filmin içine yayılır. Filmdeki hidrojen atomlarının difüzyonu, üst ve alt arayüzlerdeki konsantrasyon gradyanı tarafından yönlendirilir.

Ortamdaki hidrojen kısmi basıncı sabit olduğunda, Pd bazlı filmin fiziksel ve kimyasal özellikleri de sabit kalır ve ortamdaki hidrojen kısmi basıncı azaldığında, filmin yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyon zayıflar. Pd-Au alaşım filmi hidrojene maruz kaldığında, PdH_x yapısı H atomlarının Pd-Au alaşım filmine girmesiyle oluştuğu, bunun da Pd-Au alaşım parçacıklarının kafes hacmini genişlettiği ve PdH_x yapısını, şekil 2.11'de gösterildiği gibi, Pd-Au alaşım parçacıkları arasındaki boşluğu doldurduğu tahmin edilmektedir (Gong ve diğ, 2023). Bu

nedenle, Pd-Au alaşım filminin direnci hidrojen ortamında azalır. Pd-Au alaşım filminin bulunduğu ortamda hidrojen kısmı basıncı azaldığında, hidrojen atomları, hidrojenin dış kısmı basıncı sabitlenene kadar alttan üste doğru yayılır. Hidrojenin dış kısmı basıncı sıfır olduğunda, tüm hidrojen atomları Pd-Au alaşım filmi terk eder ve film orjinal haline döner (Gong ve diğ, 2023).

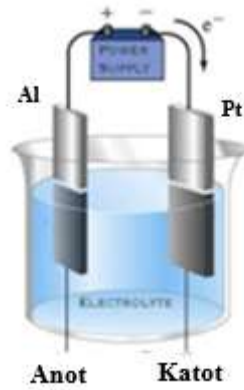


şekil 2.11 : Pd alaşımlı ince filmin hidrojen algılama mekanizması (Gong ve diğ, 2023).

2.5 Anodik Alüminum Oksit (AAO)

Alüminyumun anodizasyonu genellikle yüksek asidik ortamlarda gerçekleştirilir ve çoğu durumda süreci kontrol edebilmek için sıcaklığı ayarlanabilir bir banyo kullanılır. Fosforik, sülfürik ve oksalik asit gibi güçlü asitlerin yanı sıra diğeri yüksek asidik çözeltiler de gözenekli oksit film yapıları üretme potansiyeline sahiptir. Anodizasyon ile elde edilen film yapılarının genellikle gözeneklidir. Bu işlem sırasında kullanılan sıcaklık aralığı çoğunlukla donma noktasının hemen altında veya biraz üzerindedir. Borik asit ya da diğeri organik asit tuzları kullanılarak daha yüksek akım yoğunluklarını taşıyabilen bariyer tipi film yapıları üretmek mümkündür. Bir asit karışımı kullanarak ortam sıcaklığında ve -40 °C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda nanogözenekli alümina üretimi, günümüzde kullanılan daha yüksek sıcaklıklardaki anodizasyon süreçleriyle karşılaştırıldığında yeni ve dikkat çekici keşiflere kapı aralayabilmektedir. Bu yaklaşım ile nanogözenekli alümina sentezi için potansiyel bir yenilik sunarak literatürde yeni bir araştırma alanı ortaya konulmuştur. Ancak bu sıcaklıklarda gözenek

düzeninin ve yapısal oluşumun nasıl şekillendiğini belirleyen temel etkenlerin anlaşılabilmesi için kapsamlı ve ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir (Eessaa ve El-Shamy, 2023). Anodizasyon bir anot (alüminyum veya alüminyum alaşımı), bir katot (paslanmaz çelik veya platin), DC veya AC güç kaynağı ve elektrolitten oluşan iki elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede kullanılan basit bir oksidasyon işlemidir. Şekil 2.12 de gösterildiği gibi doğru akım uygulanarak, yüzeyin elektrolit ile temas halinde olduğu anot yüzeyinde kontrollü bir oksit tabakası oluşumu sağlanır. Elektrokaplamanın aksine, yüzeye bir film olarak anodik oksit yapısı uygulanmaz. Anodik oksit yapısı metali kendi oksitine (örneğin Al'den Al_2O_3 'e) dönüştürerek ana metalin kendisinden kaynaklanan bir yüzey kaplamasıdır (Kavas, 2011).



Şekil 2.12 : Anodizasyon düzeneği (Paşaoğlu, 2011).

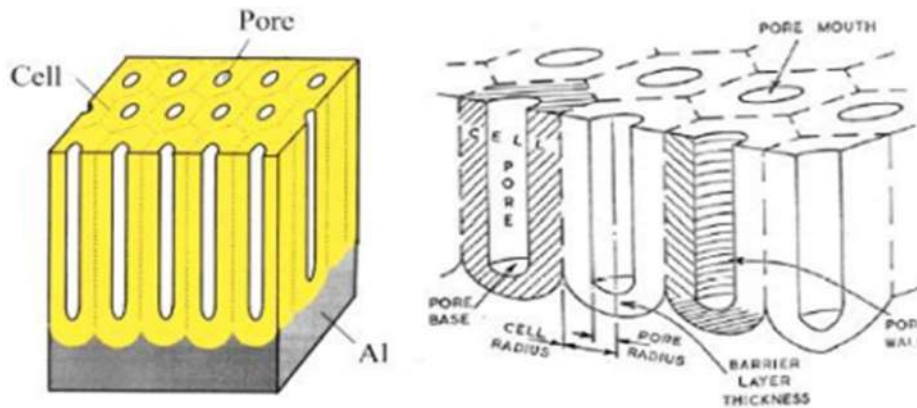
Anodik oksit yapısı (AAO), oksit tabakası altındaki alüminyumla tamamen bütünleşmiştir, bu da oksit tabakasının parçalanmasını veya soyulmasını önler. Anodizasyon sırasında anot bölgesinde oksijen salımı meydana gelir ve bunu takip eden reaksiyonlarla AAO yapısı oluşur. Elektrokaplama da kaplama dışı doğru büyürken anodizasyonda alüminyum ile alüminyum oksit arasındaki sınır metali içine doğru ilerleyerek büyür. Anodize edilebilen metaller (örneğin niyobyum, tantal, titanyum, tungsten) arasında alüminyum benzersiz bir metaldir. Bunun nedeni anodizasyon ile kalın, gözeneksiz bir oksit veya nano ölçekte gözeneklerden oluşan bir kaplama elde edilebilmesidir (Kavas, 2011).

Araştırmacılar, üretim sürecini iyileştirmek amacıyla tek adımlı, iki adımlı ve çok adımlı anodizasyon gibi çeşitli yöntemler geliştirmiştir. Gerçek ihtiyaçlara uygun sonuçlar elde edebilmek için anodizasyon parametreleri hassas bir şekilde ayarlanmış ve böylece farklı uygulamalara yönelik bir dizi üretim yaklaşımı ortaya konmuştur. Masuda ve Fukuda'nın geliştirdiği, iki aşamalı anodizasyon yöntemi, yüksek derecede düzenli gözenek yapısına sahip

AAO üretiminde önemli ilerlemelerin kaydedilmesini sağlamıştır (Masuda ve Fukuda, 1995). İlk anodizasyonla elde edilen gözenekli oksit tabakasının uzaklaştırılması, Al yüzeyinin topografyasını önceden yapılandırarak düzenli çukurcuklar oluşturur. Bu ön şablonlama etkisi, ikinci anodizasyon aşamasında yüzey boyunca uzun menzilli ve yüksek derecede düzenli gözenek oluşumunu teşvik eder. Tek aşamalı anodizasyon yöntemiyle hazırlanan gözenekli AAO'lerde gözeneklerin düzeni genellikle zayıftır. Buna karşılık çok aşamalı anodizasyon yöntemiyle elde edilen delik yapıları, iki aşamalı anodizasyonla üretilenlere benzer bir düzen sergiler. Ayrıca art arda uygulanan anodizasyon aşındırma döngülerinin gözenek çapının tekdüzeliğinde belirgin bir artışa yol açabileceği bulunmuştur (Liu ve diğ., 2021).

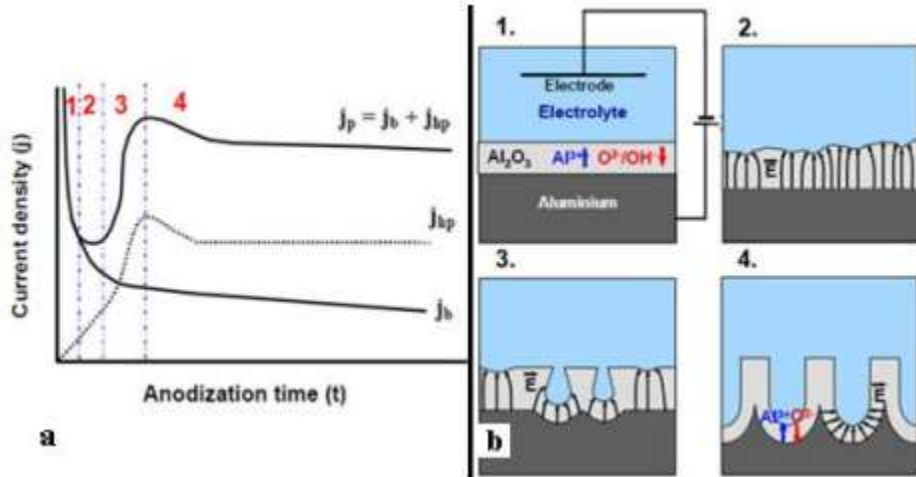
Anodizasyon, oksit üretmenin tek yolu değildir. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) veya buharlaştırma gibi diğer yöntemlerin de oksidasyon için kullanıldığı bilinmektedir. Fakat bunlar içerisinde, anodizasyonun avantajları onu daha önemli yapmaktadır. Maliyetinin düşük olması, daha hassas olması, kalınlık kontrolü ve prosesin daha kolay yürütülmesi bu avantajlara örnek olarak verilebilir.

Gözenekli alüminyum oksit, derinlere doğru uzanan tüp benzeri hücresel gözeneklerden oluşur. Her bir gözenek tüpünün tabanında bariyer tabakası olarak adlandırılan bir katman bulundurulur (Şekil 2.13). Bariyer tabakasının kalınlığı, kullanılan elektrolit türüne ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değişir. Elektrolitin bir diğer önemli özelliği ise, oluşan alüminanın büyük bir kısmının çözeltiye geçmesi nedeniyle, bu alümina parçacıklarını tutabilme kapasitesidir. Bariyer tipi oksitlerin aksine, gözenekli oksitler anodizasyon sırasında gerçekleşen çözünme reaksiyonları sonucu oluşur. Bu süreçte ortaya çıkan alümina parçacıkları da gözenek oluşumunun kaynağı olarak değerlendirilebilir (Kavas, 2011).



Şekil 2.13 : İyi düzenlenmiş nano gözenekli AAO'nun gösterimi (Hagelsieb, 2007).

Gözenek oluşum mekanizması incelendiğinde, akım yoğunluklarının kararlı bir duruma ulaşana kadar izlenmesi, gözeneklerin nasıl oluştuğunu anlaşılmasında yardımcı olur (Şekil 2.14 (a)). Anodizasyonun başlangıcında, yüzeyde ince bir doğal bariyer oksit tabakası bulunur (Şekil 2.14 (b1)). Daha önce belirtildiği gibi, bu bariyer tabakası iletken olmayan ince bir oksittir. Uygulanan potansiyel altında elektrik alanı yüzeyde yerel dalgalanmalara odaklanır ve bu durum, metal ile elektrolit arasındaki en kısa yollar boyunca oksidin sıcaklık ve/veya elektrik alanıyla hızlandırılmış çözünmesine neden olur. Çözünme devam ettikçe, tüplerin tabanları aynı seviyeye yaklaşır ve bu süreç boyunca akım yoğunluğu Şekil 2.14 (a) 1, 2 ve 3. bölgelerde gösterildiği gibi azalır. Bütün tüpler aynı yüksekliğe ulaştığında Şekil 2.14 (b4) akım yoğunluğu, Şekil 2.14 (a)'nın 4. bölgesinde gösterildiği gibi sabit hale gelir. Şekil 2.14 (a), elektrolit ve alüminyum arasındaki en kısa yolu gösterirken Şekil 2.14 (b)'in 4. bölgesi ise bu sürece ait yapının yüksek büyütme görünümünü sunar (Kavas, 2011).



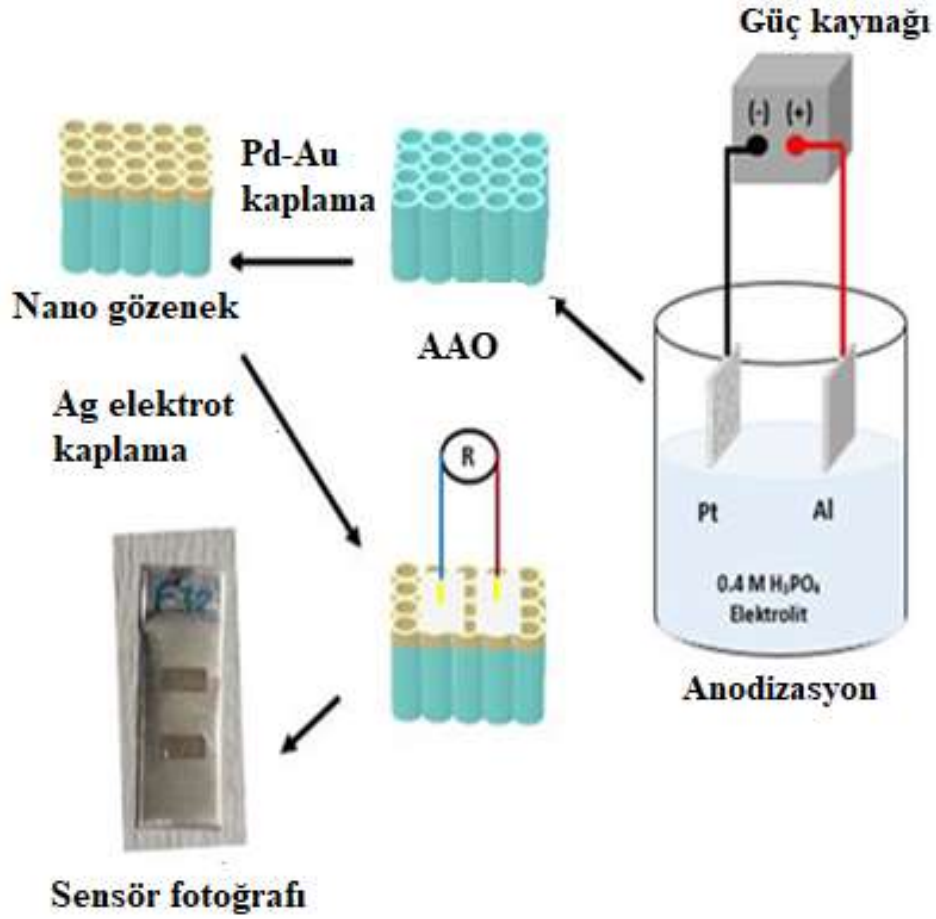
Şekil 2.14 : a) Akım yoğunluğu ve anodizasyon süresi, b) AAO büyüme adımlarının gösterimi (Choi, 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 AAO Üretimi

Bu çalışma ile magnetron püskürtme tekniği ile farklı altlıklar üzerine palladyum-altın (Pd-Au) alaşım ince filmleri üretildi. Ayrıca farklı bir nanoyapıda Pd-Au alaşımı üretmek için anodik alüminyum oksit (AAO) nanoaltlıklar üzerine filmleri kaplanarak nanoporoz yapılar elde edildi. AAO nanoaltlıklar anodizasyon yöntemiyle üretildi. Ardından hazırlanan nanoyapılı Pd-Au alaşımların yapısal incelenmesi SEM, EDS ve XRD teknikleriyle incelendi. Saflığı %99.9 olan ticari alüminyum (Al) folyolar 2.5 cm uzunluğunda ve 1 cm genişliğinde kesildi. Daha sonra bu Al folyolar şalenin içine yerleştirildi. Şalenin üzerine aseton dökülüp ultrasonik banyoda 15 dk boyunca yıkandı. Bu yıkama işleminin ardından Al folyoların üzerine ipa dökülüp 15 dk boyunca ultrasonik banyoda yıkandı. Ardından Al folyolar üzerine saf su eklenip 15 dk ultrasonik banyoda yıkandıktan sonra Al folyoların temizlenme işlemi tamamlanmış oldu. Bundan sonra temizlenen Al folyoların nemini ortadan kaldırmak için azot ortamında kurutuldu ve daha sonra anot görevinde Al folyo ile ayrı sürelerde anodizasyon gerçekleştirildi. Boş bir beherin içine önce % 85 olan 2.3 mL 0.4 M fosforik asit (H_3PO_4) koyuldu sonra 47.7 mL saf su eklendi ve toplamda 50 mL H_3PO_4 çözeltisi hazırlandı. Farklı sürelerde (1, 2, 4 saat), farklı voltajlarda (20, 40, 60, 80 V) ve 20 °C derecede anodizasyon işlemi gerçekleştirildi. AAO tüplerinin gözenek boyutu ve dağılımı gibi özelliklerin belirlenmesinde anodizasyon işlemi parametreleri çok önemlidir. AAO nanoaltlıklar sentezlemek için 0.4 M H_3PO_4 çözeltisi kullanılarak yapılan anodizasyon işlemlerinin koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Anodizasyon işlemi şekil 3.1’de görüldüğü gibi 0.4 M H_3PO_4 çözeltisi içerisinde anot olarak Al folyonun katot olarak da Pt folyonun kullanıldığı elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Deneyisel sürecin ve kurulumun şematik bir açıklaması. Anodizasyon yöntemiyle AAO altlıklarının oluşturulması, ince film kaplama sistemi ile AAO üzerinde Pd–Au kaplama, Pd-Au (nano gözenekli) üzerinde biriktirilmiş Ag elektrotları ve sensör cihazının fotoğrafı (Şener, 2024).

Çizelge 3.1 : AAO nanoaltlık numunelerinin kodları ve bu numuneleri sentezlemek için 0.4M H₃PO₄ çözeltisi kullanılarak yapılan anodizasyon işlemlerinin koşulları

Kod	Çözelti	Potansiyel	Sıcaklık	Süre
F1	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
F1	0,4 M	60 V	20 °C	1 saat
F2	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
F2	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
F3	0.4 M	20 V	20 °C	1 saat
F3	0.4 M	20 V	20 °C	1 saat
F4	0.4 M	60 V	20 °C	4 saat
F5	0.4 M	60 V	20 °C	2 saat
F6	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
F7	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
F8	0.4M	60 V	20 °C	1 saat
F9	0.4M	40 V	20 °C	1 saat
F10	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
F11	0.4M	40 V	20 °C	1 saat
F12	0.4 M	20 V	20 °C	1 saat
F13	0.4 M	20 V	20 °C	1 saat
F14	0.4 M	20 V	20 °C	1 saat
F15	0.4 M	80 V	20 °C	1 saat
F16	0.4 M	80 V	20 °C	2 saat
F17	0.4 M	20 V	20 °C	4 saat
F18	0.4 M	80 V	20 °C	1 saat
F19	0.4 M	80 V	20 °C	1 saat
F20	0.4 M	80 V	20 °C	1 saat
F21	0.4 M	80 V	20 °C	1 saat
A1	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
A2	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
A3	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
A4	0.4 M	60 V	20 °C	1 saat
A5	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
A6	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
A7	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
A8	0.4 M	40 V	20 °C	1 saat
A9	0.4 M	20 V	20 °C	1 saat
A10	0.4 M	20 V	20 °C	1saat
A11	0.4 M	20 V	20 °C	1saat
A12	0.4 M	20 V	20 °C	1saat
A13	0.4 M	80 V	20 °C	1saat
A14	0.4 M	80 V	20 °C	1 saat
A15	0.4 M	80 V	20 °C	1saat
A16	0.4 M	80 V	20 °C	1saat

3.2. Pd-Au Alaşım Filmlerin Üretilmesi

Başlıca ince film kaplama yöntemleri arasında kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) bulunmaktadır. İlkinde kaplama türlerinin kaynağı olarak gaz halindeki reaktifler kullanılırken, ikincisinde kaplama türlerinden en az biri kaplama haznesi içinde katıdan buharlaştırılır veya başka bir şekilde atomize edilir. PVD işlemleri, katı bir kaynaktan malzemenin atomizasyonunu veya buharlaşmasını ve bu malzemenin bir kaplama oluşturmak üzere alt tabaka üzerine biriktirilmesini içerir. Kaynak malzemenin atomizasyon yöntemine göre kategorize edilebilirler. Malzemeler, kaynaktan veya hedeften kinetik enerji transferi veya termal enerji girişi yoluyla uzaklaştırılabilir. PVD yöntemleri genellikle buharlaştırma ve püskürtme olarak ikiye ayrılır. Buharlaştırma, biriktirme malzemesi kaynağının termal buharlaşmasını içerir. Püskürtme, kaynak malzemenin veya hedefin katodik hale getirildiğı ve genellikle inert bir gaz olan iyonlarla bombardıman edildiğı kinetik olarak kontrollü bir işlemdir. Bu, hedefteki atomlara momentum aktarımıyla sonuçlanır ve kaplama atomlarının atılmasına yol açar. Hem püskürtme hem de buharlaştırma teknikleri yaklaşık aynı zamanlarda ortaya çıkmıştır. İlk püskürtme deneyleri Grove (1852) tarafından bildirilirken, buharlaştırma biriktirmeyle ilgili ilk raporlar Faraday (1857) tarafından yapılmıştır. Son zamanlarda, daha sonra tartışılacağı üzere, termal ve kinetik yöntemlerin melezleri olan bir dizi yeni PVD tekniğı geliştirilmiştir. PVD başlangıçta elementel metalik kaplamaların biriktirilmesi için bir yöntem olarak kullanılsa da, alaşım ve seramik biriktirme için giderek daha fazla kullanılmaktadır (Holmberg ve Matthews, 2009).

AAO nanotüp dizinleri oluşturduktan sonra üzerine Pd-Au alaşım ince film magnetron saçtırma tekniğı kullanılarak kaplanmıştır. Şekil 3.2’de görülen ince film kaplama sistemi (NVTS 400 NANOVAK) kullanılarak mikroskobik cam altlıklar üzerine ve tek adım anodizasyon ile üretilen AAO altlıklar üzerine 10 nm, 20 nm ve 40 nm kalınlığında Pd-Au filmleri kaplandı. Filmlerin kalınlığı, Inficon thickness monitor cihazı bulunan Quartz kristal mikro terazi (QCM) kullanılarak kaplama sırasında ölçüldü. Ayrıca AAO üzerine iki uç yöntemiyle ölçüm almak için yine aynı yöntemle 100 nm Ag elektrot kaplandı.



Şekil 3.2 : Au-Pd kaplamada kullanılan DC saçtırma cihazının fotoğrafı

SEM analizi veya SEM tekniği olarak da bilinen taramalı elektron mikroskobu (SEM), dünya çapında birçok alanda kullanılmaktadır. Nanometre ile mikrometre ölçeğinde organik ve inorganik malzemelerin analizinde etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. SEM, 300.000x ve hatta 1.000.000x'e (bazı modern modellerde) varan yüksek büyütme oranlarıyla çalışarak çok çeşitli malzemelerin görüntülerini çok hassas bir şekilde üretir. Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS), nitel ve yarı nicel sonuçlar sağlamak için SEM ile birlikte çalışır. Her iki teknik de, taranan numunelerin malzeme bileşimi hakkında yaygın laboratuvar testleriyle sağlanamayan temel bilgileri sağlama potansiyeline sahiptir. EDS dedektörü, numunedeki çeşitli elementlerin X-ışını karakteristiklerini enerji spektrumuna ayırır. Daha sonra spektrum, belirli bir elementin genliğini belirlemek için EDS sistem yazılımı tarafından analiz edilir (foton enerjisi elektrik sinyallerine dönüştürülür). Son olarak, elementlerin kimyasal bileşim haritaları hem nitel hem de nicel olarak belirlenebilir. Bu çalışmada farklı sürelerde ve farklı gerilim altında oluşturulan AAO nanoaltlıkların ve Pd-Au kaplanan AAO altlıkların EDS analizi yapılmıştır.

Bununla beraber farklı gerilim altında yapılan anodizasyon sonucu oluşan AAO nanotüplerin ve Pd-Au kaplı AAO altlıkların SEM görüntülemesi Şekil 3.3'teki cihazlarda yapılmıştır.



Şekil 3.3 : SEM-EDS analizlerinin yapıldığı cihazların fotoğrafı

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, kristalin malzemelerin uzun menzilli düzenini (yani yapısını) ve kristal olmayan malzemelerinde kısa menzilli düzenini belirlemektedir. Bu bilgilerden kafes sabitlerini ve fazları, ortalama tane boyutu, kristallik derecesi ve kristal kusurları öğrenilebilir. Gelişmiş XRD, gerinim, doku, kristal simetrisi ve elektron yoğunluğu hakkında bilgi sağlamaktadır. Radyasyon bir katıya çarptığında, periyodik olarak aralıklı atomlar tarafından radyasyonun tutarlı sağılması, tek kristalin örneklerde nokta desenleri ve çok kristal örneklerde halka desenleri üreten sağılmış ışınlarla sonuçlanır. Desen, kırınım maksimumlarının yoğunlukları (pikler veya çizgiler) ve bunların konumları (Bragg açısı θ veya düzlemler (hkl) arası aralık d), belirli bir kristal yapı ile ilişkilidir (Khan ve diğ. 2020). Bu çalışmada farklı kalınlıklarda oluşturulan Pd-Au kaplı camların XRD analizleri Şekil 3.4'teki cihazda yapılmıştır.



Şekil 3.4 : XRD analizlerinin yapıldığı cihazın fotoğrafı

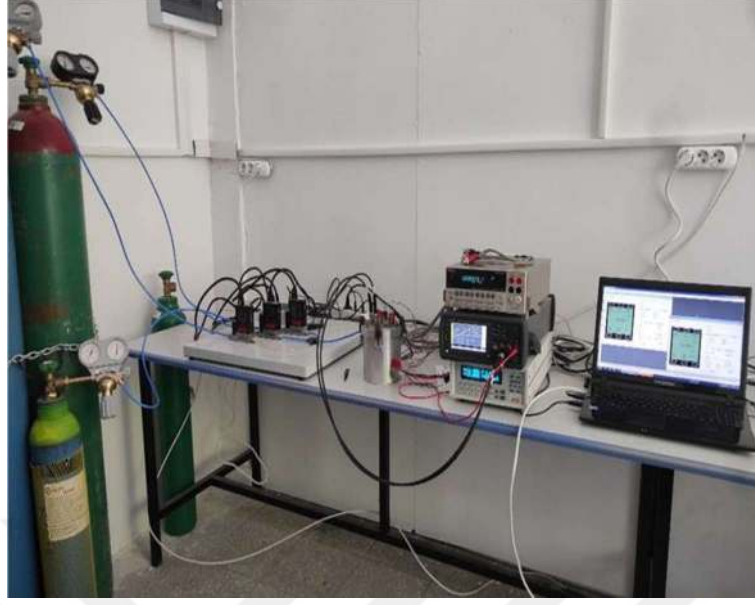
3.3. Alaşım Filmlerin Gaz Sensör Testleri

Gaz ölçümlerini test edebilmek için hazırlanılan tüm numuneler üzerine gümüş eletrot kaplandı. Hücre içerisindeki atmosferin değişimiyle oluşan direnç iki nokta direnç yöntemi ile Keithley 2700 multimetresi kullanılarak yapıldı. Hidrojen sensör ölçümleri Lakeshore 335 sıcaklık kontrol cihazıyla numune sıcaklığı oda sıcaklığı ile 150°C aralığında değiştirilerek yapıldı. Üç tane Alicat kütle akış kontrol cihazı, hücredeki hidrojenin 500 ppm-3000 (%3) ppm aralığındaki değişim için kullanıldı. Verileri kaydetmek için LabVIEW programı kullanılarak bilgisayara bağlı GPIB veri toplama sistemi kullanıldı. Şekil 3.5 (a)'da gaz ölçüm sisteminin fotoğrafı ve şekil 3.5 (b)'de gaz ölçüm sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.

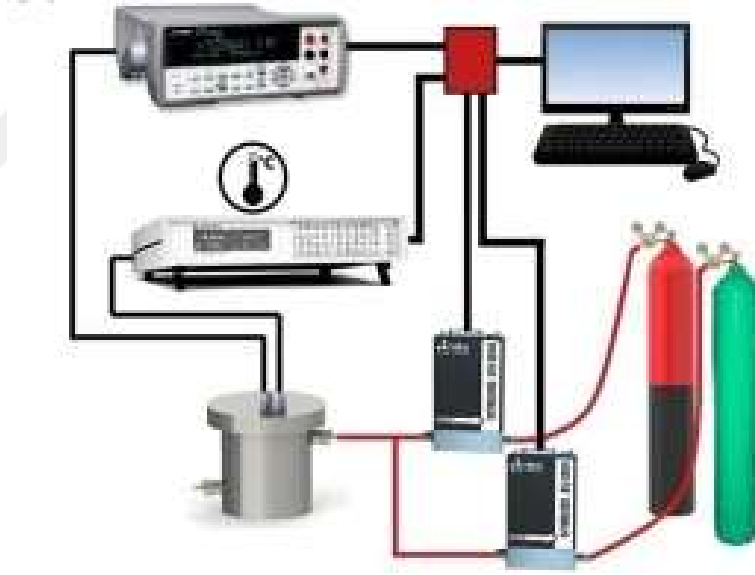
Sensör tepki parametresi aşağıdaki denklemle tanımlanabilir

$$\text{Sensör Tepkisi (\%)} = \frac{\Delta R}{R_H} \times 100 = \frac{R_0 - R_H}{R_H} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada R_0 , kuru hava akışı altında sensörün temel direnç değeri, R_H , sensör belirtilen hidrojen konsantrasyonuna maruz kaldığında sensörün direnci ve ΔR , sensörün direncindeki değişimdir; dolayısıyla, sensörün direnci hidrojen konsantrasyonundaki artışa tepki olarak azaldığında sensör tepkisi pozitif değerler üretir (Ali ve diğ, 2025).



(a)



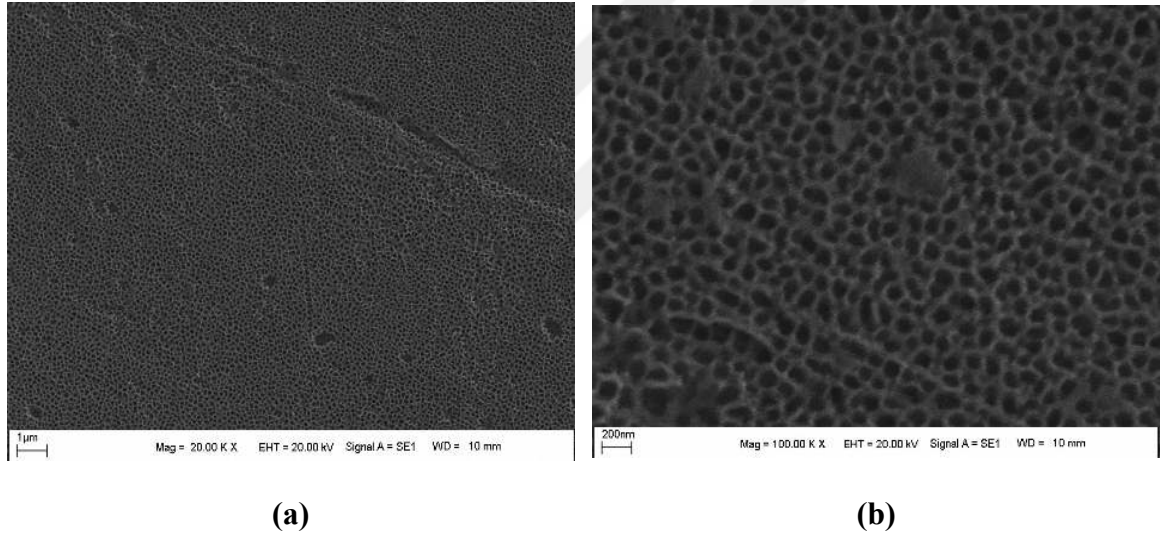
(b)

Şekil 3.5 : Nanoyapılı Pd-Au alaşımların elektriksel ve gaz sensör özelliklerinin incelendiği düzeneğin (a) fotoğrafı ve (b) şematik gösterimi (Kılınç ve diğ, 2022).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal Karakterizasyon

Bu çalışmada kullanılan AAO nanoyapılar anodik oksidasyon yöntemi ile üretilmiştir. Anodik oksidasyon sırasında kullanılan elektrolit çözeltisi 0.4 M H_3PO_4 sulu çözeltisidir. Elde edilen AAO filmlerin morfolojik yapısı SEM analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.1’de 20°C sıcaklık ve 60 V potansiyel altında 1 saat anodizasyon yapılan AAO’nun farklı büyütmelelerdeki (a:20 kX, b:100 kX) SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerden elde edilen AAO filmin nano boyutta gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.1 (a)’da yüzeyde bölgesel çukur ve çatlakların olduğu görünse de çoğunlukla düzgün bir yapının elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.1 (b)’de ise gözenek çaplarının ortalama 75 nm olduğu ve düzgün gözeneklerin oluştuğu daha net olarak anlaşılmaktadır.

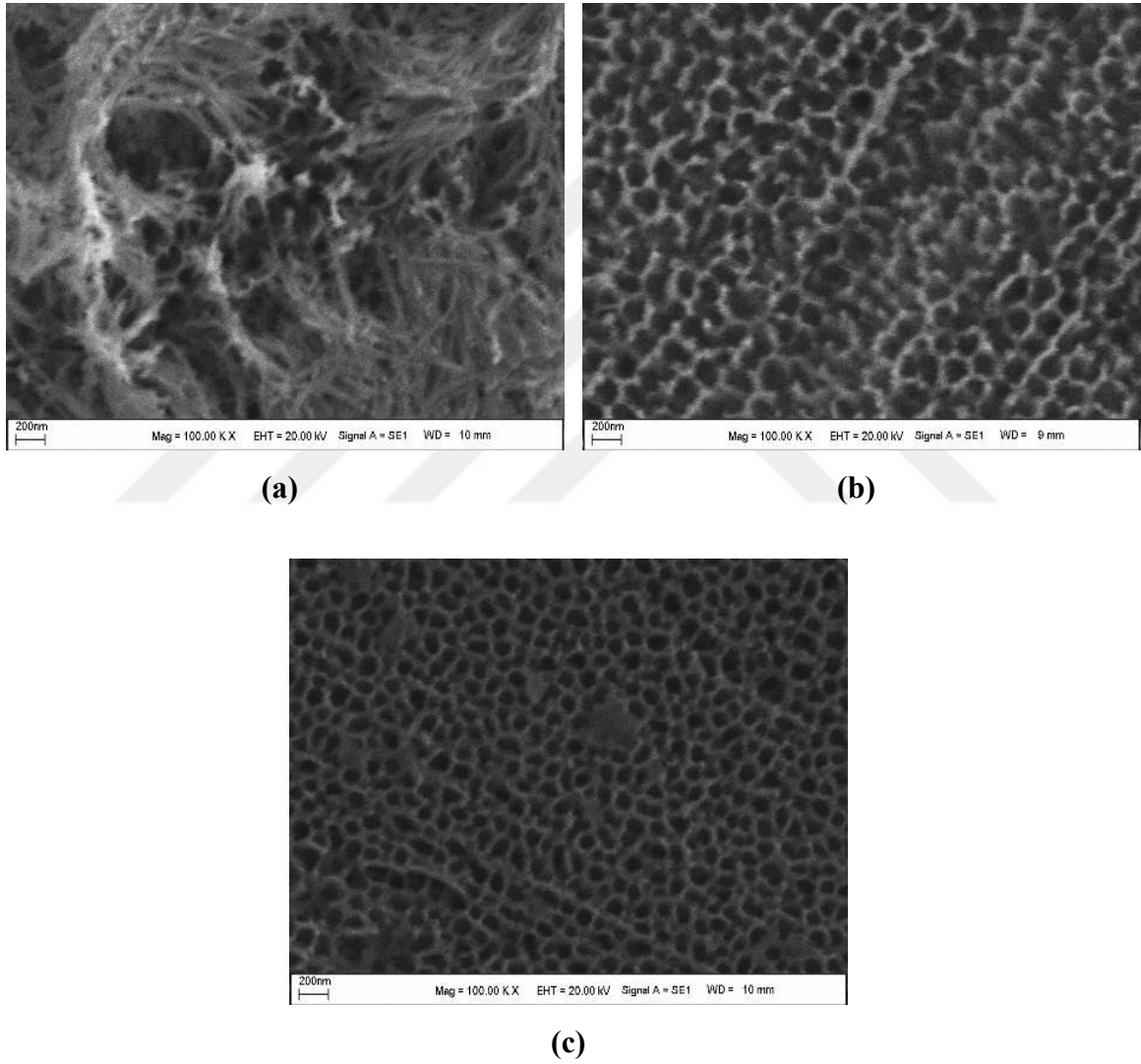


Şekil 4.1 : 20 °C sıcaklık ve 60 V potansiyel altında 1 saat anodizasyon yapılan AAO’nun farklı büyütmelelerdeki (a:20 kX ,b:100 kX) SEM görüntüleri

Şekil 4.1’de görülen düzgün gözenek yapısının nedeni diğer oluşturulan AAO nanoyapılarına göre daha yüksek gerilimin altında üretilmesidir.

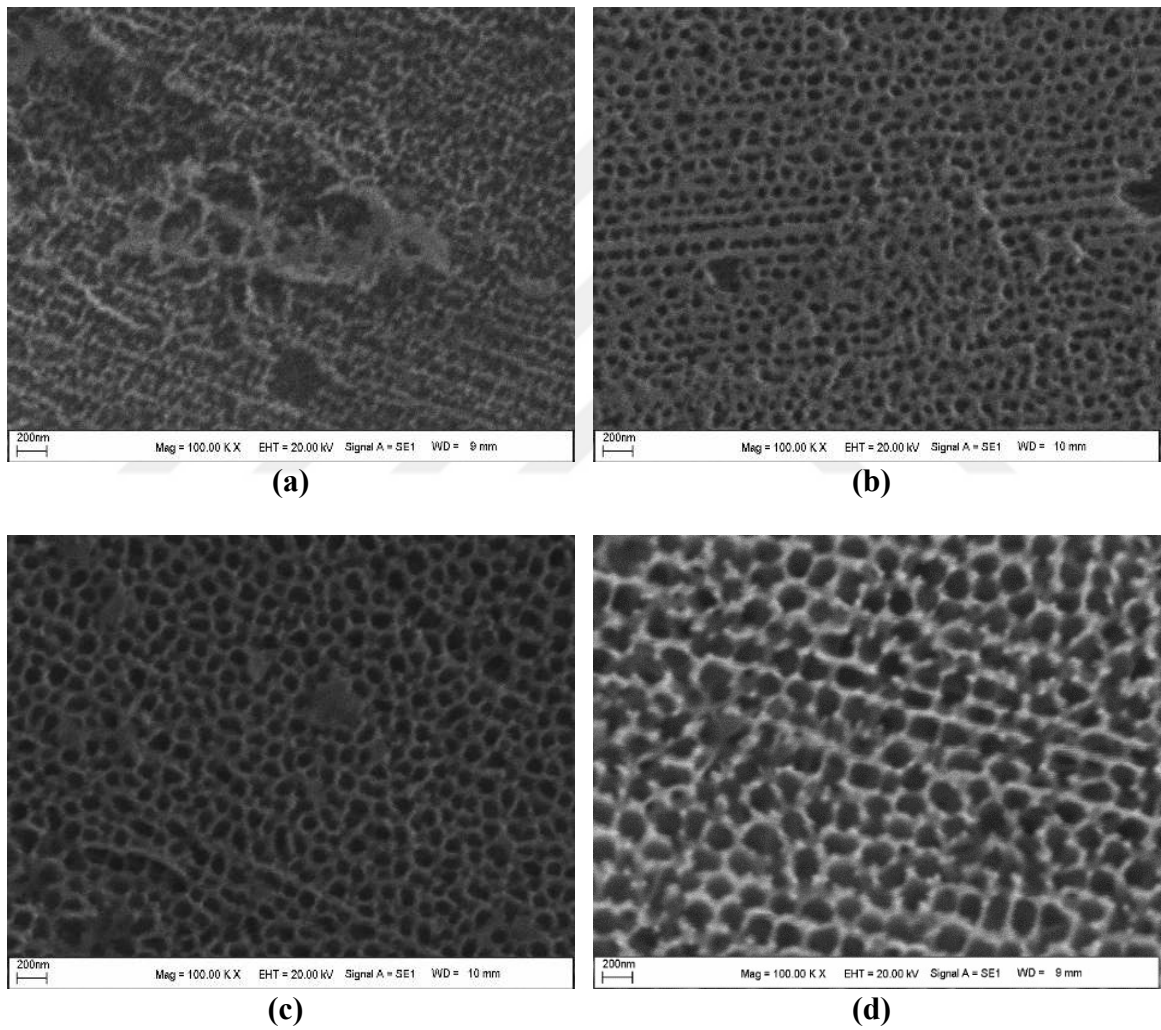
Anodizasyon sürenin AAO nanotüplerin yapısına etkisini görmek için 20°C sabit sıcaklık ve 60 V sabit gerilim altında farklı sürelerde (a:4 saat b:2 saat c:1 saat) yapılan anodizasyon işlemleri ile AAO nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 4.2’de görülmektedir. Bu görüntüler incelendiğinde 2 saat süre ile yapılan anodizasyon ile elde edilen nanoyapılı

gözeneklerin 1 saat süre ile yapılan anodizasyon ile elde edilen gözeneklerden daha büyük olduğu görülmektedir. 4 saat süre ile yapılan anodizasyon işleminde ise gözenek yapısı belirgin olarak gözlenememiştir. Anodizasyon işlemi sırasında süre arttıkça tüp duvarları uzamakta ve incelmektedir. Süre daha fazla uzadıkça incelen duvarlar nanoglass adı verilen nanoçim benzeri bir yapı oluşturmaktadır. Nanoçimler daha sonra oluşan gözeneklerin üstünü kapatmaktadır. Şekil 4.2 a’da görülen yapının bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2 : 20 °C sıcaklık ve 60 V Potansiyel altında farklı sürelerde (a:4 saat, b:2 saat c:1 saat) anodizasyon yapılarak elde edilen AAO nanoyapıların SEM görüntüleri.

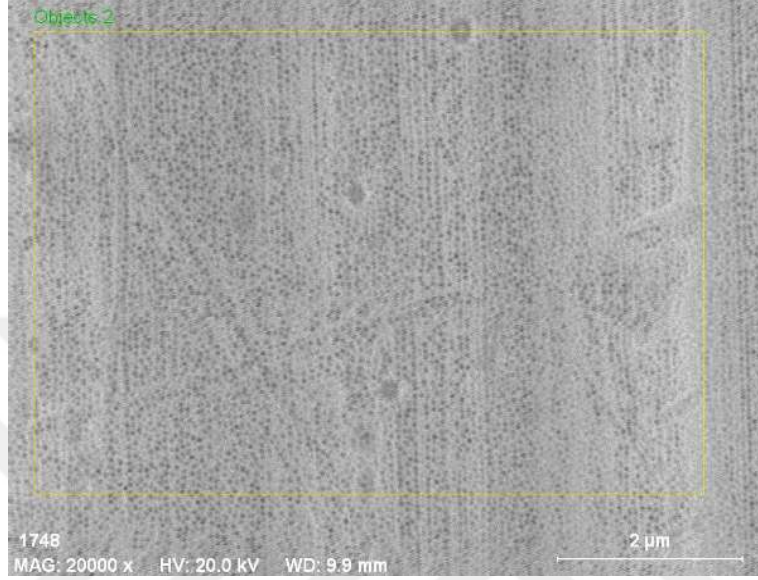
Anodizasyon potansiyelinin AAO nanotüp yapısına etkisini inceledik ve şekil 4.1’de 20 °C sabit sıcaklıkta ve 1 saat sabit sürede farklı gerilimler altında (a: 20 V, b: 40 V, c: 60 V, d: 80 V) elde edilen AAO filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde uygulanan gerilimin artışı ile gözenek yapısının büyüdüğü görülmektedir. Şekil 4.3 a’da ise düzensiz ve bozuk gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Uygulanan gerilimin artması ile elektrik alanı şiddeti artmaktadır. Elektrik alanının şiddetinin artması ile birlikte AAO’daki çözünme artar. Bu durumda nanotüp çapının voltaj ile birlikte artmasına neden olur (Surawathanawises ve Cheng, 2014).



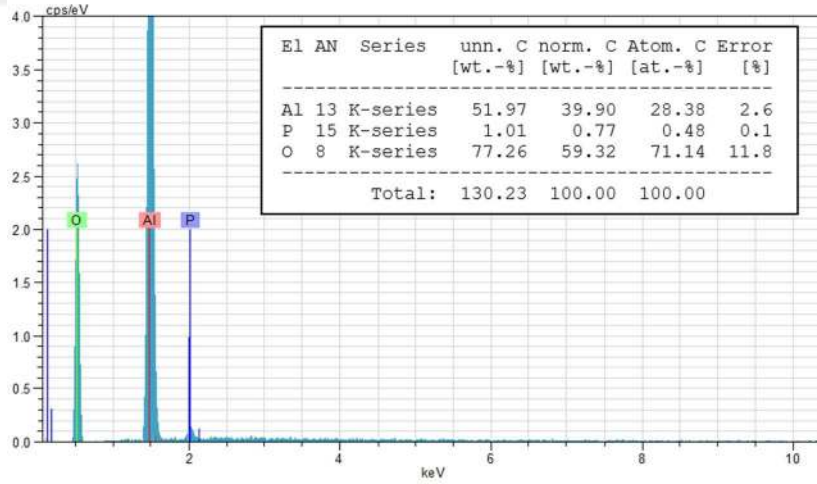
Şekil 4.3 : 20 °C sıcaklıkta ve farklı potansiyellerde (a: 20 V, b: 40 V, c: 60 V, d: 80 V) 1 saat anodizasyon yapılarak elde edilen AAO nanoyapıların SEM görüntüleri

Üretilen AAO nanoaltılıklardaki Al ve O elementlerinin atomik bileşimini ve dağılımını karakterize etmek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDS) analizi yapılmıştır. Şekil 4.4 (a) ve (b)’de sırasıyla 20 °C sıcaklıkta 60 V gerilim uygulanarak 1

saatte üretilen AAO'nun SEM görüntüsü ve bu SEM görüntüsündeki sarı çerçeve ile gösterilen bölgeden alınan EDS spektrumu verilmiştir. Spektrumda Al, O ve P gibi elementler içermektedir. Burada Al ve O elementlerinin pikleri alumina nanotüp altlıklardan ve P elementi ise anodizasyon çözeltisinde kullanılan olan fosforik asitten kaynaklanmaktadır.



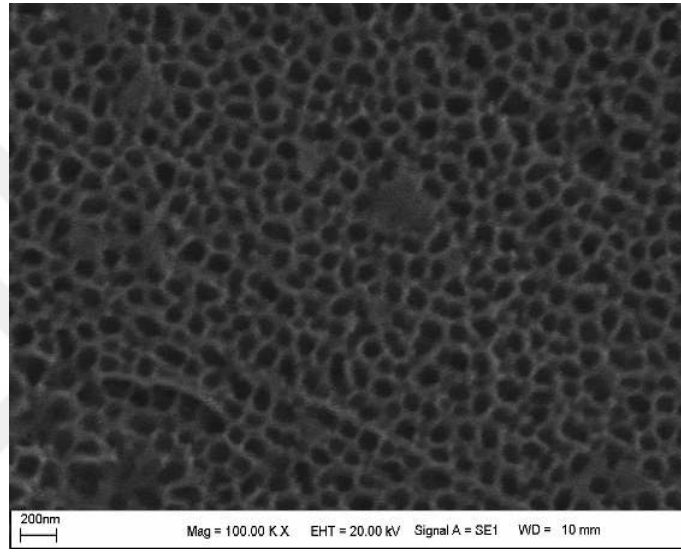
(a)



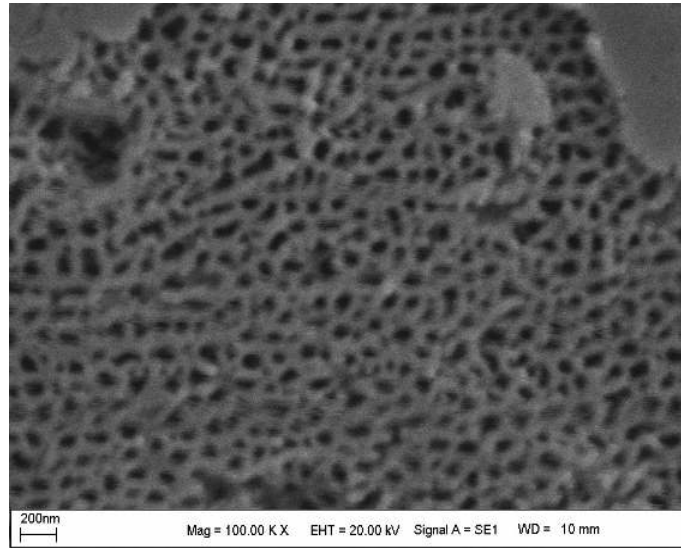
(b)

Şekil 4.4 : Anodizasyon yöntemiyle 60 V'da 1 saat süre ile sentezlenen (a) AAO'nun SEM görüntüsü ve görüntüdeki sarı çizilen kısımdan alınan (b) EDS spektrumu.

Farklı kalınlıklarda Pd-Au alaşım ince filmleri AAO nanoaltıklar zerine DC saçtırma yöntemiyle kaplandı. 20  C sıcaklıkta ve 60 V gerilim altında 1 saat süre ile sentezlenen kaplanmamış AAO'nun SEM görüntüsü şekil 4.5 (a)'da, 40 nm Pd-Au alaşımı kaplanan AAO'nun SEM görüntüsü ise şekil 4.5 (b)'de verilmiştir. Bu görüntülerden de görüldüğü gibi Pd-Au kaplama ile birlikte AAO nanoyapılarında görülen tp çapları azalmış ve duvar kalınlıkları artmıştır. Bu farklılık gözenek yüzeylerine kaplanan Pd-Au alaşımından kaynaklanmaktadır.



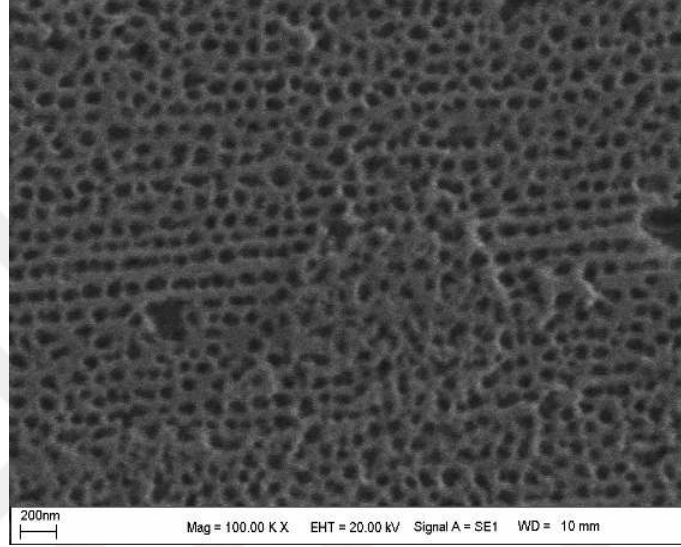
(a)



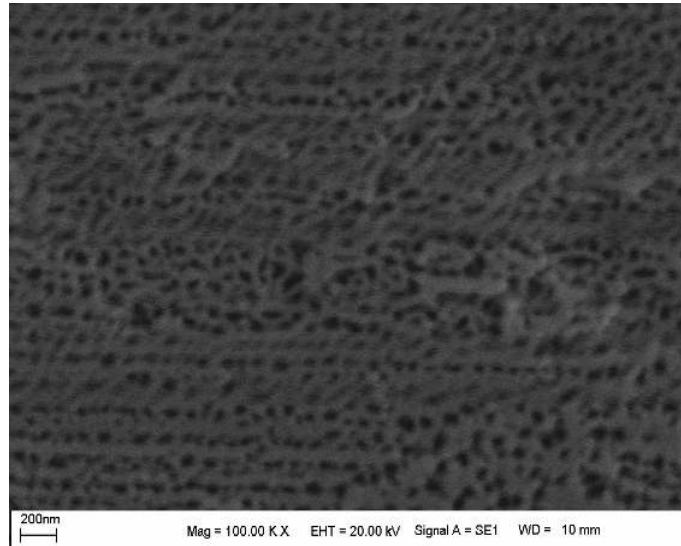
(b)

şekil 4.5 : (a) 20  C sıcaklıkta ve 60 V gerilim altında 1 saat süre ile sentezlenen kaplanmamış AAO'nun SEM görüntüsü (b) 60 V'da 1 saat süre ile sentezlenen ve 40 nm Pd Au alaşımı ile kaplanmış AAO'nun SEM görüntüsü

20 °C sıcaklıkta ve 40 V gerilim altında 1 saat süre ile sentezlenen kaplanmamış AAO'nun SEM görüntüsü Şekil 4.6 (a)'da 40 nm Pd Au alaşımı kaplanan AAO'nun SEM görüntüsü ise Şekil 4.6 (b)'de verilmiştir. Bu görüntülerden Pd-Au kaplama sonucu AAO nanoyapılarında görülen nanotüp çaplarının azaldığı ve duvar kalınlıklarının arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca Pd-Au kaplanan AAO nanoyapılarındaki gözeneklerin büyük bir kısmının kapandığı görülmektedir. 40 V gerilim uygulanarak elde edilen nanotüplerin çapları daha küçük olduğundan kaplama sırasında gözeneklerin büyük bir kısmı kapanmıştır.



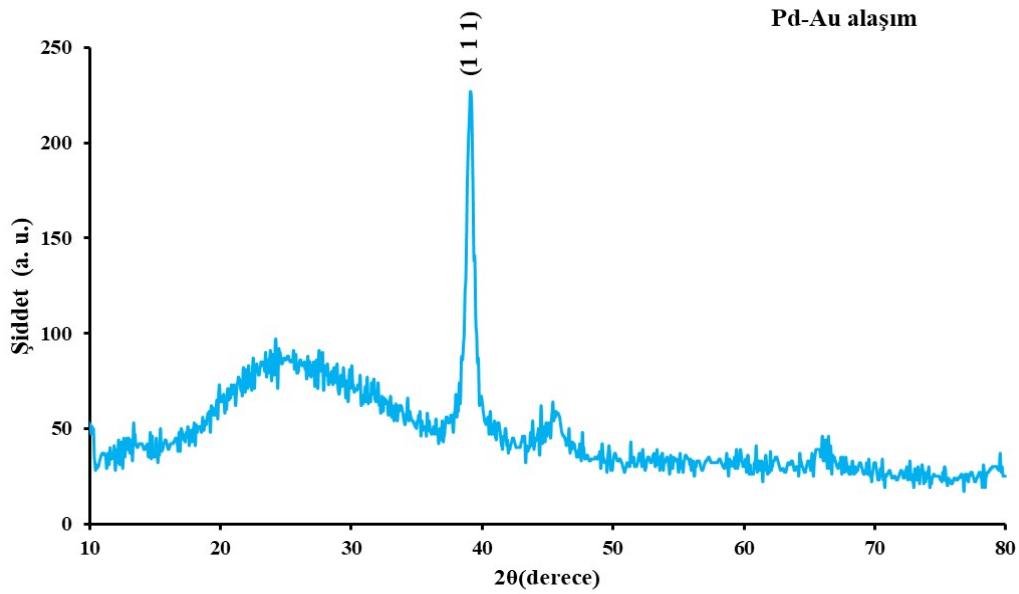
(a)



(b)

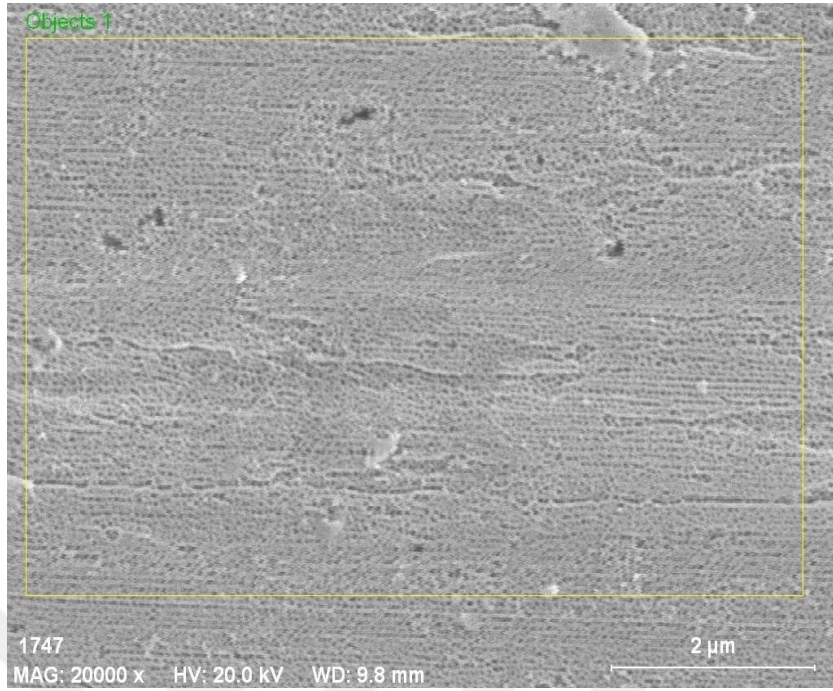
Şekil 4.6 : (a) 40 V'da 1 saat süre ile sentezlenen kaplanmamış AAO'nun SEM görüntüsü
(b) 40 V'da 1 saat süre ile sentezlenen ve 40 nm Pd-Au alaşımı ile kaplanmış AAO'nun SEM görüntüsü

Şekil 4.7’de cam üzerine kaplanmış Pd-Au filminin XRD deseni görülmektedir. Pd-Au filminin kristalin durumu ve kristalinitesi, Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ile 30-90° Bragg açısında (2θ) bir X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak analiz edildi. Grafiğe bakıldığında alaşımdaki en yüksek şiddetli piki 2θ yaklaşık 39 dereceye gelmektedir. Au için karakteristik(111) piki yaklaşık 38.2-38.4° civarındadır. Pd için (111) piki 40.1° civarındadır. Yapılan bu ölçüm Au(111) ve Pd (111) piki arasında bulunuyor. Bu durum Au-Pd alaşımı ince film olarak kaplanması sonucu oluşan alaşım yapıya işaret eder (Zhang ve diğ., 2014).

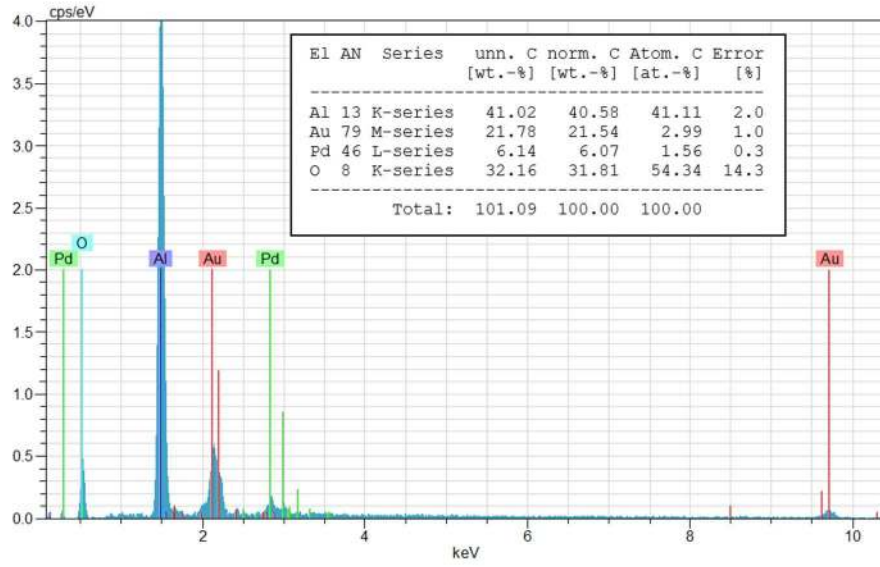


Şekil 4.7 : Cam üzerine kaplanan Pd-Au filminin XRD deseni.

Üretilen Pd-Au alaşım ince film kaplı AAO nanotüplerdeki Pd, Au, Al ve O elementlerinin atomik bileşimini ve dağılımını karakterize etmek için EDS analizi yapılmıştır. Şekil 4.8 (a) ve (b)’de sırasıyla 20 °C sıcaklıkta 60 V gerilim uygulanarak 1 saatte üretilen AAO altlıklar üzerine 40nm Pd-Au alaşım kaplı halinin SEM görüntüsü ve bu SEM görüntüsündeki sarı çerçeve ile gösterilen bölgeden alınan EDS spektrumu verilmiştir. Spektrumda Pd, Au, O ve Al gibi elementlerini içermektedir ve bu elementler AAO nanotüpler ile PdAu alaşım filminden gelmektedir. AAO kaplı Pd-Au alaşım filmlerin EDS sonuçlarındaki tabloya bakıldığında elementlerin birbiri ile atomik oranları görülmektedir. Sadece Pd ile Au mukayese ettiğimizde yaklaşık olarak %73.2 Au ve %26.8 Pd olduğundan, bu konsantrasyona sahip saçtırma kaynağıyla iyi bir şekilde örtüşmektedir.



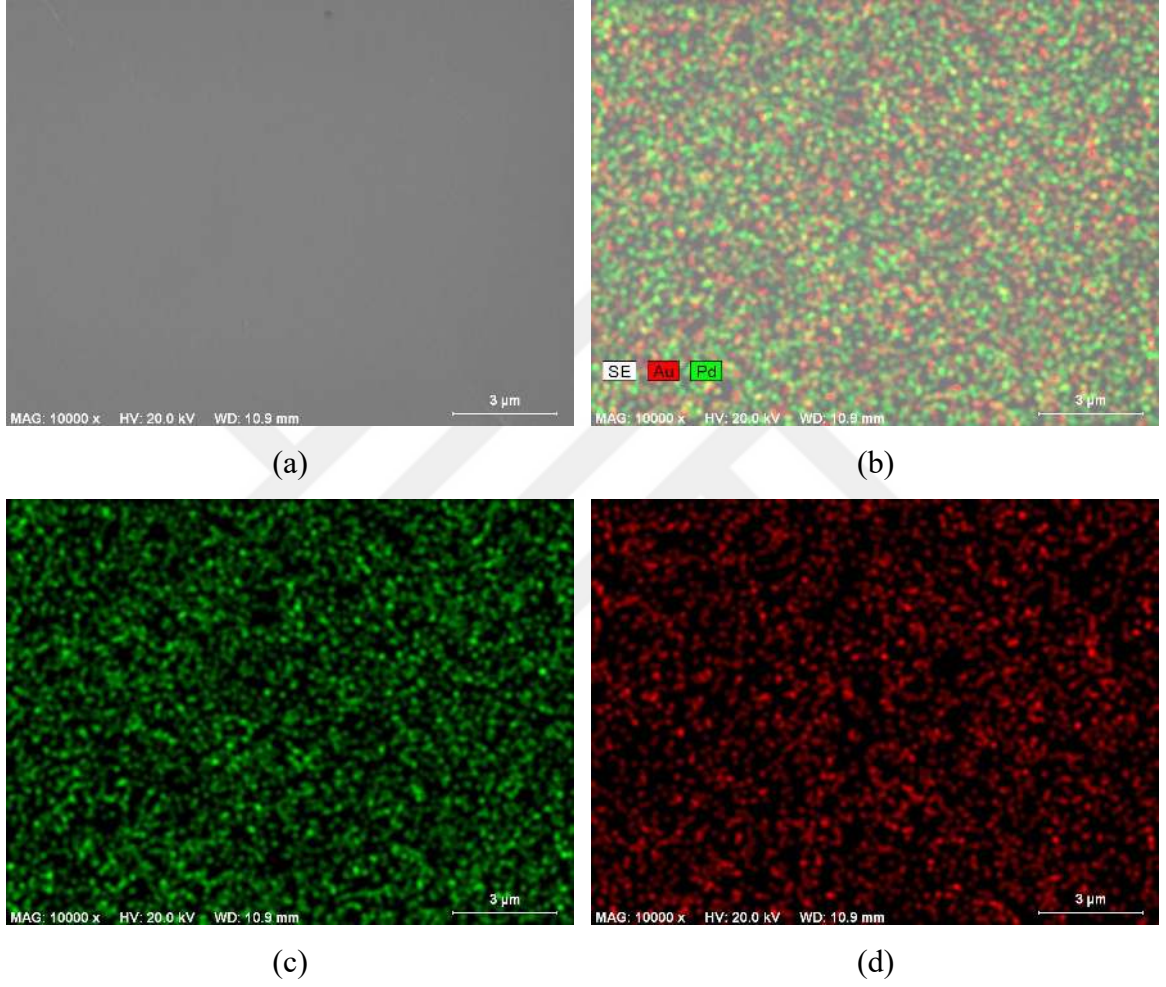
(a)



(b)

Şekil 4.8 : Anodizasyon yöntemiyle 60 V’da 1 saat süre ile sentezlenen AAO üzerine kaplanan 40 nm Pd-Au alaşım filminin (a) SEM görüntüsü ve görüntüdeki sarı çizilen kısımdan alınan (b) EDS spektrumu

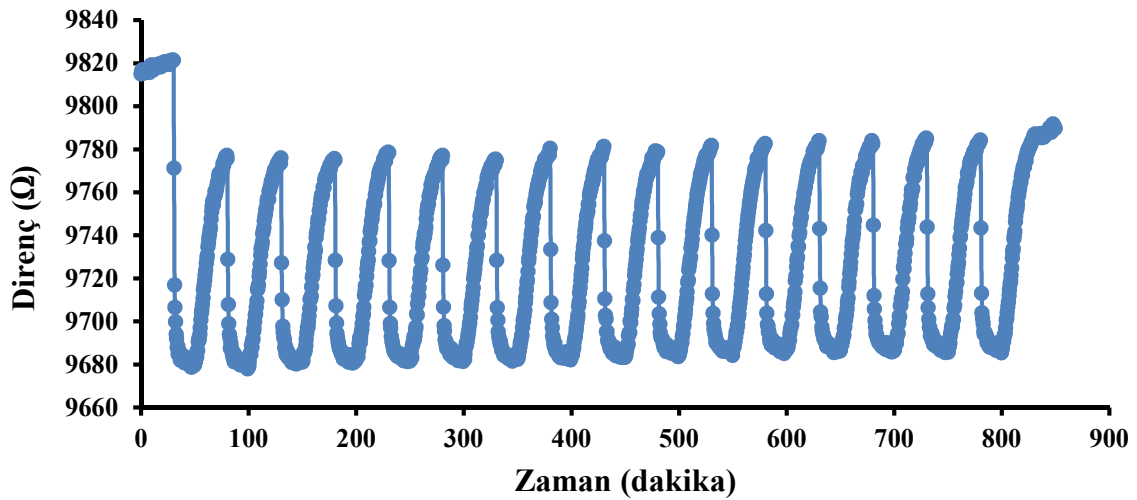
Şekil 4.9'daki Cam üzerine kaplı Pd-Au alaşım filminin SEM görüntüsü ve Pd ile Au elementlerinin beraber – ayrı ayrı gösterildiği EDS haritalamalar verilmiştir. SEM haritalamasında Pd ve Au elementlerinin film yüzeyinde iyi karıştığını ve düzgün bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Au elementi kırmızı renkte ve P elementi ise yeşil renkte gösterilmiştir. Her iki elementin yüzeyde düzgün dağıldığı söylenebilir.



Şekil 4.9 :Cam üzerine kaplı Pd-Au alaşım filminin (a) SEM görüntüsü ve (b, c, d) EDS haritalaması (Pd ile Au elementlerinin beraber ve ayrı ayrı gösterildiği haritalamalar).

4.2 Elektriksel ve Gaz Sensör Ölçüm Bulguları

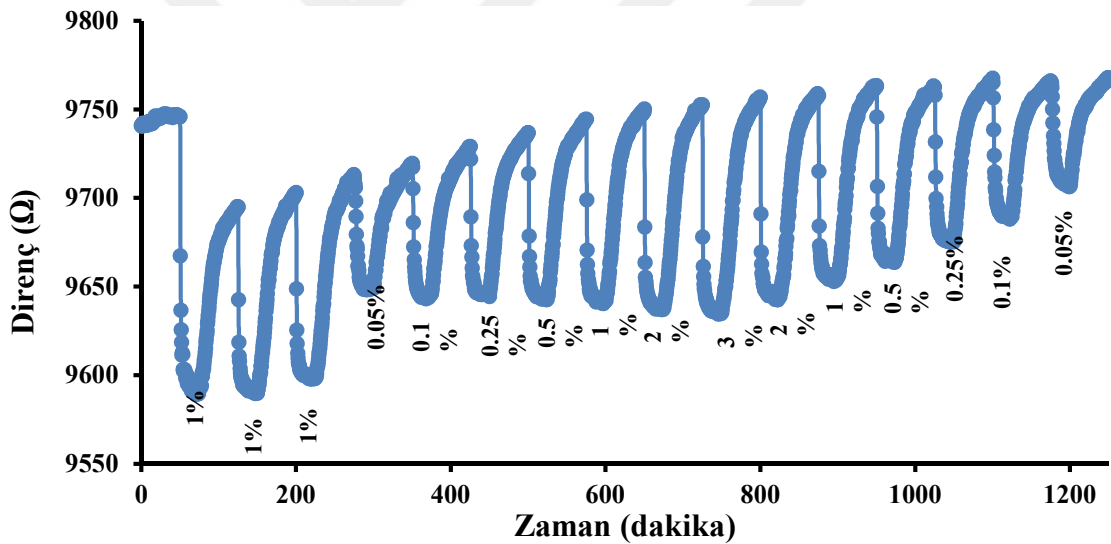
Nanogözenekli Pd-Au alaşım filmlerini elde etmek için AAO nanoaltlıklar üzerine farklı kalınlıklarda (10 nm, 20 nm ve 40 nm) Pd-Au alaşım filmleri kaplanarak elde edildi. Üretilen nanogözenekli Pd-Au alaşım filmlerin üzerine yaklaşık 100 nm Ag elektrotlar kaplanarak rezistif sensör aygıtı haline getirildi. Oda sıcaklığında 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının %1 HİDROJEN konsantrasyonuna karşı tekrarlanabilirliği için yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir. 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensörünün kuru hava ortamındaki direnci 9820 Ω civarında iken %1 hidrojene maruz kaldığında sensörün direnci hızlıca düşmüş ve 9680 Ω civarında dengelenmiştir. Kuru hava ile temizlendiğinde ise sensörün direnci hızlıca artmış ancak başlangıç direnç değerine ulaşmamıştır. Tekrarlı 15 kez daha verilen %1 hidrojen – kuru hava değişim sırasında sensör benzer şekilde davranmıştır. Literatürde PdAu alaşım hidrojen sensörleri ile ilgili yapılan çalışmalarda benzer şekilde hidrojen ortamında dirençte düşüş gözlenmiştir (Wang ve diğ., 2024 ve 2025; Kim ve diğ., 2024; Tang ve diğ., 2016). Sonuç olarak sabit gaz konsantrasyonunda, Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının yüksek tekrarlanabilirlik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.10 : Oda sıcaklığında 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının %1 hidrojen konsantrasyonuna karşı tekrarlanabilirliği

Nanogözenekli Pd-Au alaşım sensörünün farklı konsantrasyonda hidrojene karşı testleri yapıldı. Şekil 4.11'de oda sıcaklığında farklı hidrojen konsantrasyonları için Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının belirtilen farklı hidrojen konsantrasyonuna karşı

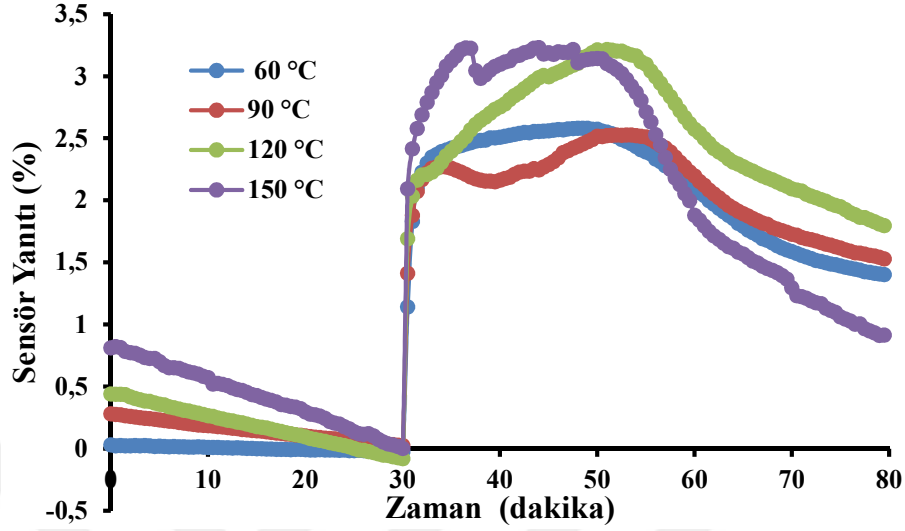
yapılan direnç zaman ölçümlerin sonuçları görülmektedir. Şekilde belirtilen hidrojen konsantrasyonu – kuru hava ortam değişimlerinde sensörün direncinin zamanla düzenli olarak azalıyor ve artmakta olduğu görülmektedir. Bu durum sensörün hidrojen gazıyla temas ettiğinde direncinin azaldığını, yani hidrojen gazını algıladığını ve hidrojen gazı ortamdaki alınıldığında sensörün direncinin yaklaşık eski haline geldiğini göstermektedir. Şekil 4.11'e bakıldığında direnç dalgalanmaları düzenli ve benzer şekillerde fakat direnç değişim miktarı farklı olabilmektedir. Bu da hidrojen konsantrasyonu yükseldikçe sensör tepkisinin değiştiğini göstermektedir. Aynı zamanda sensörün kararlı ve güvenilir olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.10 ve şekil 4.11 birlikte değerlendirildiğinde nanogözenekli Pd-Au film sensörü hidrojen gazına karşı yüksek duyarlılık ve iyi tekrarlanabilirlik sergilemektedir. Sensörün farklı konsantrasyonlarda da benzer davranışlar gösterdiği için tekrarlanabilir ve kararlı bir gaz sensörü olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.11 : Oda sıcaklığında farklı hidrojen konsantrasyonları için 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının direnç-zaman grafiği

Farklı sıcaklıklarda 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensörünün tepkileri ölçüldü. Bunun için %1 hidrojen için sensörün farklı sıcaklıklarda (60°C, 90°C, 120°C ve 150°C) ölçülen sensör yanıtı – zaman grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir. 30. dakikada % 1 hidrojen gazı ortama verildiğinde şekilde görüldüğü gibi sensör yanıtı % 2 – % 3.5 civarına gelmiştir. Sıcaklıkların değişmesi sensör yanıtında belirgin bir farka yol açmıştır ve sensör yanıtının sıcaklıkla arttığı görülmektedir. İlerleyen sürelerde sensör yanıtına bakıldığında sıcaklığın artışı ile beraber tepki süresinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık artışı, sensörün tepki

performansını artırır; ancak yüksek sıcaklık, tepkisini etkiler; bundan dolayı sensörün optimum çalışma sıcaklığını belirlemek gerekmektedir [Gong ve diğ. 2023].

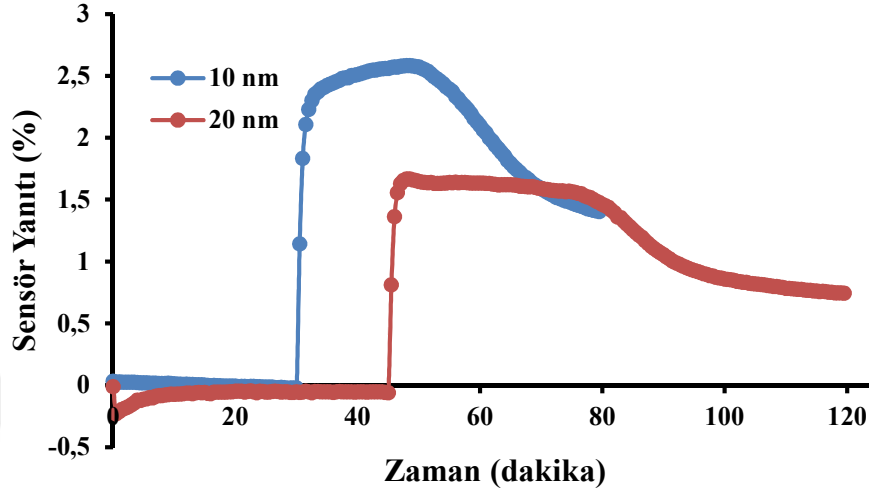


Şekil 4.12 : Farklı sıcaklıklarda 10 nm Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının sensör yanıtı – zaman grafiği

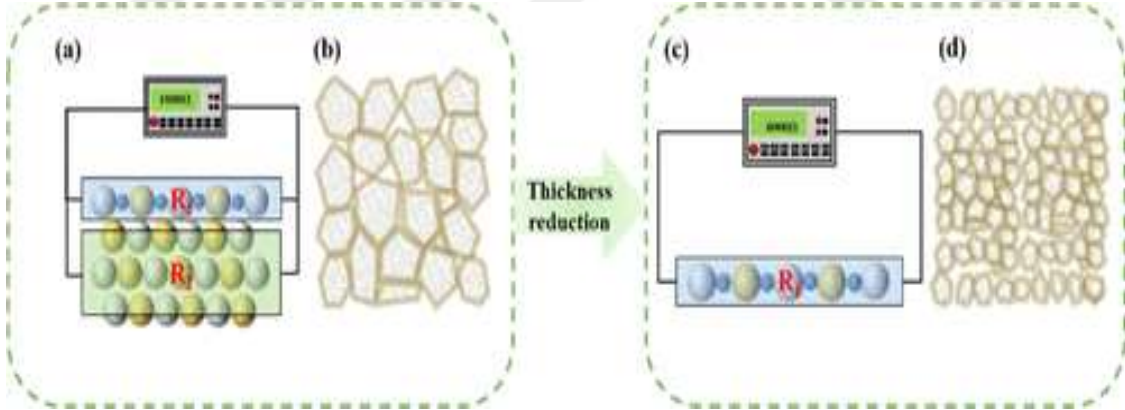
Kaplanan Pd-Au alaşım filminin kalınlığının sensör performansına etkisi incelendi. 10 nm ve 20 nm Pd-Au film kalınlıklarına sahip nanogözenekli aygıtlarının sensör yanıtı zaman grafiği Şekil 4.13’de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde film kalınlığının artışı ile beraber sensör yanıtının azaldığı görülmektedir. Nanogözenekli 10 nm ile 20 nm Pd-Au alaşım aygıtların sensör yanıtları sırası ile % 2,5 ve %1,7 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak Pd-Au film kalınlığının artışı ile sensör yanıtı azalmıştır.

Film kalınlığının algılama sınırına olan etkisi iki bakış açısıyla açıklanabilir: Pd–Au taneleri arasındaki hidrojen difüzyonu (Şekil 4.14 (a,c)) ve tane sınırı bozulma hacim kesri (Şekil 4.14 (b,d)) şeklindedir. Pd-Au ince filmlerde, hidrojen atomları tane sınırları yakınında yoğunlaşan dislokasyonlar boyunca hızla taşınır. Bu dislokasyonlar tane sınırları boyunca sürekli olmadığından, film yüzeyindeki çok sayıda hidrojen atomu doğrudan iç tanelere nüfuz edemez. Yalnızca potansiyel enerji farkı yeterince büyük olduğunda hidrojen atomları içeriye doğru yayılmaya devam edebilir. Daha kalın filmlerde ise hidrojen iç kısımlara nüfuz edemez ve bu da yalnızca yüzeydeki Pd-Au tanelerinin hidrojenle reaksiyona girmesine neden olur; bu da filmin hidrojenden daha az etkilenmesini sağlar (Wang ve diğ, 2024).

Sonuç olarak 150°C sıcaklıkta ve 10 nm film kalınlığına sahip Pd-Au nanogözenekli sensör için en yüksek sensör yanıtı ve en hızlı tepki süresini elde edildi. Kalın film ve çok yüksek sıcaklık koşulları gaz adsorpsiyon desorpsiyon dengesini bozarak tepkiyi düşürür.



Şekil 4.13 : Farklı Pd-Au film kalınlıkları için Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının sensör tepki süresi grafiği.



Şekil 4.14 : Farklı kalınlıklardaki Pd-Au filmlerinde hidrojen difüzyonu ve tane sınırı özelliklerinin şematik gösterimleri. (a, c) Sırasıyla daha kalın ve daha ince filmlerin dikey kesit görünüşleri. (b, d) Sırasıyla daha kalın ve daha ince filmlerin yatay tane yapısı (Wang ve diğ., 2024).

5. SONUÇLAR

- Anodizasyon yöntemiyle AAO nanokalıplar üretti. Sabit 0.4 M H_3PO_4 çözeltisi ile sabit sıcaklıkta (20 °C) farklı gerilim altında (20 V, 40 V, 60 V, 80 V) ve farklı sürelerde (1 saat, 2 saat, 4 saat) yapılan anodizasyon sonucunda elde edilen SEM görüntüntüleri incelendiğinde 60 V ve 1 saat süresince oluşan ortalama gözenek çapı 75 nm' dir. 1 saat süre sabit tutulup gerilimi değiştirildiğinde (20 V, 40 V, 60 V, 80 V) sırası ile ortalama çapların büyüklüğü (25, 50, 75, 100) nm şeklindedir. 60 V gerilimi sabit tutup süreyi (1 saat, 2 saat, 4 saat) değiştirildiğinde gözenek çaplarının büyüdüğü ve zamanla nanogözeneklerin bozulduğu görülmüştür.
- PVD yöntemiyle Pd-Au alaşımı farklı kalınlıklarda AAO ve cam altlıklar üzerine kaplandı. 40 nm Pd-Au alaşım kaplama sonucu AAO altlıkta görülen nanotüp çaplarının azaldığı ve duvar kalınlıklarının arttığı görülmüştür.
- PVD yöntemiyle kaplanan Pd-Au alaşımının EDS analizi yapılmıştır. Sadece Pd ile Au mukayese edildiğinde %73.2 Au ve %26.8 Pd olduğundan bu konsantrasyona sahip saçırma kaynağıyla iyi bir şekilde örtüştüğü görülmüştür.
- Konsantrasyon sıcaklık ve kalınlık parametrelerine bağlı olarak oluşturulan gaz ölçümlerinde %1 hidrojen konsantrasyonu için Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının tekrarlanabilirliği için yapılan ölçümlerde sabit gaz konsantrasyonunda, Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının yüksek tekrarlanabilirlik gösterdiği görülmüştür.
- Farklı hidrojen konsantrasyonları için Pd-Au nanogözenekli film sensör cihazının tekrarlanabilirliği yapılan ölçümler sonuçlarında görülmüştür.
- Sensörün farklı konsantrasyonlarda da benzer davranışlar gösterdiği için tekrarlanabilir ve kararlı bir gaz sensörü olduğunu söylenebilir.
- Farklı Pd-Au film kalınlıklarına sahip Pd-Au nanogözenekli film sensörlerinin tepkilerine bakıldı. Film kalınlığının artışı ile beraber sensör yanıtının azaldığı görülmüştür.
- Farklı sıcaklıklarda (60°C, 90°C, 120°C ve 150°C) Pd-Au nanogözenekli film sensörün tepkisi ölçülmüştür. Sıcaklık artışı, sensörün tepki performansını artırmıştır.

KAYNAKLAR

- Alenezy, E.** (2024). Light-assisted amperometric based hydrogen gas sensing at low concentrations (Doctoral dissertation, RMIT University).
- Ali, H., Sisman, O., Guler, A. C., Macko, M., Rana, S., Urbanek, P., Machovsky, M., Masar, M., Kılınç, N., Velazquez, J. J., & Kuritka, I.** (2025). Morphology-tuned ZnO and Ag/ZnO nanostructures for photoelectrochemical water splitting and hydrogen-sensing applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 126, 542-551.
- Boyraz, Z.** (2023). Platin Nanotüp Üretimi, Karakterizasyonu ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi (Master's thesis, İnönü University (Turkey)).
- Brauns, E, Morsbach, E., Bäumer, M., & Lang, W.** (2013, June). A fast and sensitive catalytic hydrogen sensor based on a stabilized nanoparticle catalyst. In *2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII)* (pp. 1178-1181). IEEE.
- Chauhan, P. S., & Bhattacharya, S.** (2019). Hydrogen gas sensing methods, materials, and approach to achieve parts per billion level detection: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 26076-26099.
- Choi, J.** (2004) Fabrication of Monodomain Porous Alumina Using Nanoimprint Lithography and Its Applications, PhD. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle, Wittenberg, Germany
- Eessaa, A. K., & El-Shamy, A. M.** (2023). Review on fabrication, characterization, and applications of porous anodic aluminum oxide films with tunable pore sizes for emerging technologies. *Microelectronic Engineering*, 279, 112061.
- Gong, J., Wang, Z., Tang, Y., Sun, J., Wei, X., Zhang, Q., Tian, G. & Wang, H.** (2023). MEMS-based resistive hydrogen sensor with high performance using a palladium-gold alloy thin film. *Journal of Alloys and Compounds*, 930, 167398.
- Hagelsieb, L. M.** (2007) Anodic Aluminum Oxide Processing, Characterization and Application to DNA Hybridization Electrical Detection, PhD. Thesis, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique
- Holmberg, K., & Matthews, A.** (2009). Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering (Vol. 56). Elsevier.
- Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G., & Banach, U.,** 2011. Hydrogen sensors A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2), 329-352.
- Iannuzzi, D., Slaman, M., Rector, J. H., Schreuders, H., Deladi, S., & Elwenspoek, M. C.** (2007). A fiber-top cantilever for hydrogen detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(2), 706-708
- Kavas, B., Tintaru, N., Urgan, M., & Celis, J. P.** (2011, January). Mechanical properties and frictional behaviour of nanoporous anodized aluminium. In *Proc. BALTRIB'2011, 6th International Scientific Conference* (pp. 250-256).
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S.** (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6), 1255-1266.

- Kilinc, N., Sanduvac, S., & Erkovan, M.** (2022). Platinum-Nickel alloy thin films for low concentration hydrogen sensor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 892, 162237.
- Kim, Y. J., Lee, S., Choi, S., Eom, T. H., Cho, S. H., Park, S., ... & Jang, H. W.** (2024). Highly durable chemoresistive micropatterned PdAu hydrogen sensors: Performance and mechanism. *ACS sensors*, 9(10), 5363-5373.
- Lee, E., Lee, J. M., Koo, J. H., Lee, W., & Lee, T.** (2010). Hysteresis behavior of electrical resistance in Pd thin films during the process of absorption and desorption of hydrogen gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6984-6991.
- Lee, W. & Park, S. J.** (2014). Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical Reviews*, 114 (15), 7487-7556
- Liu, S., Tian, J., & Zhang, W.** (2021). Fabrication and application of nanoporous anodic aluminum oxide: A review. *Nanotechnology*, 32(22), 222001
- Masuda, H., & Fukuda, K.** (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216), 1466-1468.
- Mohammed, A., & Abdullah, A.** (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (Vol. 2018, pp. 7-9).
- Nazemi, H., Joseph, A., Park, J., & Emadi, A.** (2019). Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review. *Sensors*, 19(6), 1285.
- Öztürk, S., & Kılınç, N.** (2016). Pd thin films on flexible substrate for hydrogen sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 674, 179-184.
- Paşaoğlu, I.** (2011). Electrodeposition and Characterization of Free Standing Ni-W Nanowires on Anodized Aluminum Oxide Templates, MSc. Thesis, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey
- Şener, M.** (2024), Nano gözenekli Pt ve Pt alaşımlarının üretimi, elektronik ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye.
- Simon, I., Arndt, M.** (2002). Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 97, 104-108.
- Surawathanawises, K., & Cheng, X.** (2014). Nanoporous anodic aluminum oxide with a long-range order and tunable cell sizes by phosphoric acid anodization on pre-patterned substrates. *Electrochimica Acta*, 117, 498-503.
- Tang, L., Yu, G., Li, X., Chang, F., & Zhong, C. J.** (2015). Palladium-Gold Alloy Nanowire-Structured Interface for Hydrogen Sensing. *Chempluschem*, 80(4), 722-730.
- Wang, B.** (2020). Design, Fabrication and Characterisation of Low-dimensional Palladium-Based Hydrogen Sensors. Doctoral dissertation, Griffith University, Australia
- Wang, R., Zhang, X., Feng, X., Jia, C., Zhao, F., & Wang, H.** (2025). Stabilizing PdAu hydrogen sensors: Mechanistic insights into metastable PdO and dual strategies of refresh and plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*, 514, 163420.

- Wang, R., Zhang, X., Feng, X., Zhao, F., & Wang, H.** (2024). Wheatstone Bridge MEMS Hydrogen Sensor with ppb-Level Detection Limit Based on the Palladium–Gold Alloy. *ACS sensors*, 9(11), 6082-6091
- Wise, M. L. H., Farr, J. P. G., & Harris, I. R.** (1975). X-ray studies of the α/β miscibility gaps of some palladium solid solution-hydrogen systems. *Journal of the Less Common Metals*, 41(1), 115-127.
- Yang, M., Wang, Z., Wang, W., & Liu, C. J.** (2014). Synthesis of AuPd alloyed nanoparticles via room-temperature electron reduction with argon glow discharge as electron source. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 405.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ayhan HUTAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Adıyaman Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

YÜKSEK LİSANS VEYA DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

Hutar, A., Özabacı, M., & Kılınç, N. (2025, August). Nanoporous Palladium-Gold Alloy Films for Hydrogen Detection, In 19th International Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-19). NANOTR, Ankara, Türkiye