



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI ADSORPSİYON KAPASİTELERİNE SAHİP
NANO YAPILI ÇİNKO OKSİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

LEVENT NERGİZ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

Danışman

Prof.Dr. İsmail BOZ

Eylül 2012

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI ADSORPSİYON KAPASİTELERİNE SAHİP
NANO YAPILI ÇİNKO OKSİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

LEVENT NERGİZ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. İsmail BOZ**

Eylül 2012

İSTANBUL

Bu çalışma 04/10/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses Ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

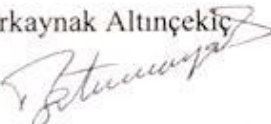
Tez Jürisi


Prof. Dr. İsmail Boz (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Cemal Özeroglu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Gülin Selda Pozan Soylu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Serkan Naci Koç
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Yrd. Doç. Dr. Tuba Gürkaynak Altınçekiç
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 5145 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması esnasında bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam *Prof.Dr.İsmail Boz*'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tezi yaptığım süre boyunca bana sürekli destek olan tezimin bitirilmesinde emeği geçen laboratuvar arkadaşlarım *Hasan Özdemir, Ayça Kambur* ve *Can Değer* 'e çok teşekkür ederim.

Ölçümler aşamasında bana çok yardımları dokunan *Gülşah Yaşar, Doç.Dr. Selva Çavuş* 'a teşekkürü borç bilirim.

Arkadaşlığımız boyunca ban hep yardımcı olan ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım *Murat Derala*'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2012
Avcılar-İstanbul

Levent Nergiz

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY	vii

1.GİRİŞ.....1

1.1 Nanoteknoloji.....	3
1.1.1Yarı iletkenler.....	6
1.2 Nano Yapılı Kristaller	8
1.3 Çinko Oksit	8
1.4 Çinko Oksit İnce Film Hazırlama Yöntemleri.....	10
1.4.1Vakum Buharlaştırma	10
1.4.2 Spray Pyrolysis Yöntemi	12
1.4.3 Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)	13
1.4.4 Sputtering	14
1.4.5 Kimyasal Çözelti Depozisyonu.....	16

2. KİMYASAL DEPOZİSYON VE ZnO SENTEZİ 17

2.1 Çözelti Kimyası.....	17
2.1.1 Metal İyonlarının Hidrolizi	17
2.1.2 Çözünürlük Çarpımı.....	18
2.1.3 Kompleksleşme	19
2.2 Kristal Çekirdekleşmesi Ve Büyümesi	19
2.2.1 Homojen Çekirdekleşme	19
2.2.2 Heterojen Çekirdekleşme	20
2.3 Kimyasal Çözelti Depozisyonu.....	21
2.3.1 Kimyasal Depozisyon Mekanizmaları	22
2.3.1.1 İyon Mekanizması.....	22
2.3.1.2 Hidroksit Mekanizması	24
2.3.2 Kinetik Açısından Depozisyon	27
2.3.3 Substrat.....	28
2.3.4 Tohumlama Metodları.....	29
2.3.5 Çinko Oksit Nano Kristal Sentezinin Mekanizması	30

3. MALZEME VE YÖNTEM..... 34

3.1 HMT- Zn(NO ₃) ₂ Sistemi.....	34
3.1.1 Başlangıç Materyalleri	34
3.1.2 Substrat.....	35
3.1.3 Tohumlama	35
3.1.4 Sentez	36
3.2 Üre-HMT-Zn(NO ₃) ₂ sistemi	37

4. BULGULAR	39
4.1 Morfoloji... ..	39
4.2 Tohumlamanin Etkisi.....	46
4.3 Substrat Kirligi Etkisi.....	47
4.4 Adsorpsiyon Kapasitesi.....	49
4.5 Dengeye Ulasma	51
4.6 XRD Karakterizasyonu	51
5.TARTISMA VE SONUC	53
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	: Nanoteknolojinin diğer bilim dalları ile ilişkisi	2
Şekil 1.2	: Bant aralığı	5
Şekil 1.3	: Çinko oksit	7
Şekil 1.4	: Vakum Buharlaştırma Düzenegi	9
Şekil 1.5	: Spray Pyrolysis işleminin şematik gösterimi	10
Şekil 1.6:	: Sputtering yöntemi	14
Şekil 2.1	: Metalin Hidratasyonu	15
Şekil 2.2	: İyon mekanizmasındaki adımlar	21
Şekil 2.3	: Hidroksit mekanizmasının adımları	23
Şekil 2.4	: Film kalınlığı-zaman ilişkisi.....	26
Şekil 2.5	: Hegzametilen tetramin'in yapısı	29
Şekil 2.6	: Çinko Hidroksit, Zn(OH) ₂	30
Şekil 3.1	: Depozisyonun şematik gösterimi	34
Şekil 3.2	: Eosin Y	35
Şekil 4.1	: 0,05 M Zn ⁺² ve 0,05 M HMT ile sentezlenen nanokristallerin SEM altındaki görüntüsü	37
Şekil 4.2	: Nanoçubuklar	38
Şekil 4.3	: 0,01 M Zn ⁺² - 0,01 M HMT - 0,5 M Üre ile sentezlenen nanotopakların SEM görüntüsü.....	38
Şekil 4.4	: Nanotopak	39
Şekil 4.5	: 0,01 M Zn ⁺² - 0,01 M HMT – 0,02 M etilendiamin ile sentezlenen nanoçubukların SEM altındaki görüntüsü	40
Şekil 4.6	: Etilendiamin katkısı ile elde edilen nanoçubuklar	
Şekil 4.7	: 0,025 M Benzimidazolyum etkisi.....	41
Şekil 4.8	: Artan iyonik sıvı miktarıyla boyu kısalan nanoçubuklar	42
Şekil 4.9	: Tohumlama yapılmış yüzeyin SEM altındaki görüntüsü	43
Şekil 4.10	: Tohumlama yapılmamış yüzeyin SEM altındaki görüntüsü	44
Şekil 4.11	: İyi temizlenmemiş substrat üzerinde büyüyen kristaller.....	45
Şekil 4.12	: Bir nano kristal	45
Şekil 4.13	: Üre çözeltisinde 18, 6, 3 ve 1 saat bekletilerek sentezlenen nanokristallerin eosin y adsorpsiyon kapasitesi	46
Şekil 4.14	: HMT çözeltisinde 18, 6, 3 ve 1 saat bekletilerek sentezlenen nanokristallerin eosin y adsorpsiyon kapasitesi	47
Şekil 4.15	: HMT ile sentezlenen ince filmlerin depozisyon süresi –adsorpsiyon ilişkisi	47
Şekil 4.16	: Çinko oksitin XRD deseni.....	48

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	: Mevcut Bazı bileşiklerin bohr yarıçapı ve bant aralığı enerjileri	3
Tablo 1.2	: Çinko oksit'in çeşitli özellikleri.....	8
Tablo 2.1	: Kimyasal Çözelti Depozisyonu ile elde edilen oksit ince filmler.....	24
Tablo 2.2	: Metal oksitlerin kimyasal çözelti depozisyonuna ilişkin gelişim kronolojisi.....	24

ÖZET

FARKLI ADSORPSİYON KAPASİTELERİNE SAHİP NANO YAPILI ÇİNKO OKSİT KRİSTALLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada kimyasal depozisyon metodu kullanılarak ITO kaplı camlar üzerine nano yapılı çinko oksit ince filmler üretilmiştir. Temel büyütme çözeltisi HMT ve çinko nitrat olmasının yanı sıra bir takım katkı maddeleri de çalışılarak morfoloji üzerindeki etkileri buna göre kıyaslanmıştır.

Hegzametilentatramin ile sentezlenen kristallerin çubuksu, üre ile sentezlenenlerin topak morfolojisinde olduğu görüldü. HMT den daha güçlü bir şekilde bağlanan etilendiamin kristalin apolar yan yüzeylerine tutunarak çapı incelmıştır. Kristal uçlarında görülen pürüzlülükler büyük olasılıkla HMT ve etilendiaminin yarışmalı şekilde büyütmeye neden olmasından kaynaklanmaktadır.

Çinko oksit kristallerin uçları çinko ve oksijenden dolayı polar, yanal yüzeyleri ise apolardır. Polar kısım daha fazla yüzey enerjisi taşımaktadır. İyonik sıvı katkısı ZnO tepe noktalarındaki yüzey enerjisi azaltmış ve sonuçta çapları çok daha kalın nanoçubuklar sentezlenmiştir.

Üretilen çinko oksit nanokristallerin eosin y adsorpsiyonları incelenmiş ve bekleme süresinin artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. Buna göre kristal oluşumunun yaklaşık 20 saatlik bir süre zarfında tamamlandığı belirlenmiştir.

Öte yandan kullanılan substrat üzerindeki safsızlıkların ve tohumlama yapıldıktan sonra kristallendirmenin etkisi incelenmiştir.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE NANO STRUCTURES WITH DISTINCT ADSORPTION CAPABILITIES

In this study nano structured zinc oxide thin films were synthesized on ITO covered glasses by chemical bath deposition method. The basic bath solution was HMT and zinc nitrate but additionally some additive effects were studied and compared to this.

Crystals made up with HMT had a morphology of rod-like while urea made nanoballs. By using ethylenediamine which binds much stronger than HMT, thinner nanorods were manufactured due to capping effect of ethylenediamine at the lateral faces. Roughness was seen at the peak of nanorods. Most probably they were because of competitive growth between Ethylenediamine and HMT.

Top of zinc oxide crystals are polar due to oxygen atom on the other hand lateral faces are apolar. Benzimidazolium chloride ionic liquid was added to bath in order to change morphology. It changes surface energy at the top of nanorods and consequently nanorods with larger diameters and shorter heights were obtained.

Eosin y dye adsorptions of zinc oxide nano crystals were studied and reported that adsorption capacities increased as waiting time increases. Crystal formation totally completed during 20 hours time period.

Also contaminations on substrate and seeding effects were investigated.

1.GİRİŞ

Bilimsel çalışmalar metal ve metaloksit nanopartiküllerinin boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşenlerine ve yüzeydeki atomik düzenlenmelerine bağlı olarak üstün elektronik, manyetik, optik, kimyasal ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Çinko oksit partikülleri son yıllarda yüksek geçirgenlik, piezoelektrik özellik, yarıiletkenlikte geniş bant aralığı, oda sıcaklığında ferromanyetizma, kimyasal duyarlılık özelliklerine ve özel yüzey, hacim ve kuantum boyut etkisine sahip olmasına bağlı olarak çok dikkate alınmaya başlanmıştır . Bu özelliklerden çinko oksitin yarıiletkenlikte 3,37 eV bant aralığına sahip olması ve diğer yüksek bant aralığına sahip malzemelerle karşılaştırıldığında 60 meV gibi büyük bir bağlanma enerjisine sahip olması birçok uygulamada iyi bir aday olmasını sağlamaktadır.

Boyayla duyarlılaştırılmış güneş pillerinde (Dye sentized solar cell -DSSC) kullanılan yarıiletkenler, geniş bant aralığına sahip olmalı ve iletim bandına elektron transferi çok hızlı olmalıdır. Bu özellikleri sağlayan nano yapıları çinko oksit, güneş ışığını daha fazla absorblayabilmesi için, boyayı geniş bir ince film yüzey üzerinde adsorplayabilmelidir. İşte bu adsorpsiyon nanokristalin yüzey morfolojisiyle doğrudan ilişkili olduğu için çalışmamızda ucuz bir yöntem olan kimyasal depozisyon ile farklı kristal morfolojilerini ve bunların adsorpsiyon kapasitelerini inceledik.

Çinko oksitlerin kimyasal depozisyon (Chemical Bath Deposition) yöntemi ile elde edilmesi konusunda literatür çalışmalarına göz atarsak;

Wang ve ark. (1999), çinko kaynağı olarak klorür ve kompleksan olarak amonyum karbamat kullanarak derişim/sıcaklık ilişkilerini incelemiştir.

Vayssieres (2001), Çinko nitrat ve HMT kullanarak çinko oksit hidrotermal metotla içi boş hegzagonal çubuklar sentezlemiştir.

Wander ve ark. (2001), Çinko oksit kristal yüzey enerjilerinin stabiliteleri üzerine çalışmalar yapmış ve polar yüzeylerin enerjisini 4 J/m^2 bulurken apolar yüzeylerin enerjisini $2,32 \text{ J/m}^2$ olarak bulmuştur.

Imai ve ark. (2002), ZnO nanokristal sentezinde çinko asetat tohumlama yaparak 100 nm çapında nano çubuklar sentezlemiştir. Ayrıca 9 un üzerinde ki pH ların bu morfolojideki büyütme için gerekli olacağını bildirmiştir.

Sugunan ve arkadaşları (2005), çinko oksit nano kristal sentezinde Hegzametilen tetramin in görevi üzerine bir çalışma yapmış ve kristalin apolar yüzeyini kapatıran ve böylelikle morfoloji direkt etkileyen yüzey aktif bir madde gibi davrandığını göstermiştir. Ayrıca çözelti konsantrasyonunun kristal oluşumun hızını etkilediğini bildirmiştir.

Greene ve ark., (2006), HMT ve çinko nitrat banyosunu polietilen imin ile katkılandırarak 25 mikrometre boyutunda çubuklar sentezlemiştir.

Huang ve ark. (2006), Polietilen glikol kullanarak çiçeksi yapılar elde etmiştir.

Yang ve ark. (2008) , CBD metoduyla tohumlama, pH, büyütme süresini incelemişler pH 6 da 2 saatlik büyüme süresiyle 50 nm çapında nano çubuklar elde etmişlerdir.

M. Wang ve ark. (2008), CBD banyosuna solvent (etanol) eklemiş ve solvent miktarı arttıkça kristallerin birbirlerine yapışarak bir film oluşturma eğilimi gösterdiğini bildirmiştir.

Yang ve ark. (2008) Tohumlamanın düzgün kristaller elde etmek için mutlaka gerekli olduğunu gösteren bir çalışma yapmıştır.

Usui (2009) HMT nin yanına çeşitli sürfaktan sistemleri ekleyerek bunların şekillenme mekanizmasını açıklamıştır.

1.1 NANOTEKNOLOJİ

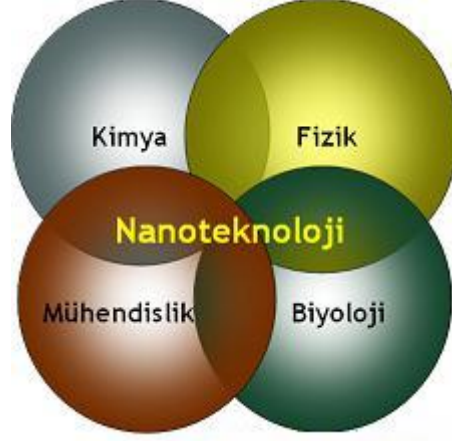
Nanoteknolojiyi metrenin milyarda biri ölçeğindeki malzemeler üretebilmek ve boyuttaki düşüşten dolayı kazanılan bazı teknik özellikleri kullanarak cihazlar yapma olarak tanımlayabiliriz. Fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi ve elektronik hep birlikte nanoteknolojinin alanına girerek multidisipliner bir alan oluştururlar. Nanometre seviyesindeki olaylar yepyeni teknolojilerin kapısını aralamaktadır. Bu boyutlardaki maddeler makro hacimlerde görülemeyen bazı ilginç özellikler sergilemektedir zira yeni özellikler keşfedildikçe potansiyel uygulama alanları da genişleyecektir.

Malzemenin boyutu küçüldükçe maddenin davranışındaki önemli değişimler meydana gelir. Örneğin;

- ❖ Yarı iletken nano yapılarda salınan ışığın rengi boyutla değişir [1].
- ❖ Altın nano parçacıklarının erime ısısı 20nm nin altında ciddi oranda düşer [2].
- ❖ Nano yapıları bazı maddelerin dayanıklılıkları çok çok artar [3].

Bu nedenle maddeyi atomik seviyelerde kontrol etmek, temel özelliklerin başladığı yerden itibaren kontrolü ele almak demektir. Nanoteknoloji ile arabalardan tutunda elektronik cihazlara, tekstile, yapı malzemelerine, mukavemet gerektiren ürünlere kadar insanoğlunun yaptığı birçok şeye yenilik getirebiliriz.

Nanoteknoloji ürünü cihazlar yapabilmek için atomlar veya moleküller arasındaki etkileşimleri iyice anlamalı, onları kontrol edebilmeli ve kararlı halde tutabilmeliyiz.



Şekil 1.1 Nanoteknolojinin diğer bilim dalları ile ilişkisi

Küçük ölçeklerde ürünler geliştirirken yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olmak üzere temel iki yaklaşım vardır. Yukarıdan aşağı yaklaşımıyla çalışırken istenilen ürün makro ölçekteki malzemelerden yola çıkılarak litografi yöntemiyle bir kalıp içinde etching ile oyularak işlenir. Mikroelektronik mühendisliğinin (MEMS) temelinde bu yöntemde dayanırken gereken yüksek hassasiyet tozsuz odalarda güçlü bilgisayarlar ve bu iş için özel tasarlanmış yazılımlarla sağlanır. Ancak bu yüksek hassasiyet 100nm nin altında yüksek maliyeti de beraberinde getirmektedir. Aşağıdan yukarı yaklaşımındaysa, moleküler seviyeden başlayarak belli bir büyüklüğe ulaşılır ve daha ucuzdur. Burada üzerinde çalıştığımız yöntem bu sınıflamaya girmektedir.

Nano boyutlardaki yarı iletkenler ileri teknolojilerde kullanılmak amacıyla son bir kaç on yıllık süre zarfından beri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Iijama'nın 1991 de karbon nanotüpü bulmasından bu yana karbondan ve III-V, II-IV grubu bileşiklerden yapılmış çeşitli morfolojilerdeki nano yapıları malzemeler kimyasal, fiziksel, optik ve elektriksel özellikler açısından sıradışı yetenekler göstermesi sebebiyle bilim dünyasının dikkatlerini üzerine çekmiştir. SiC, GaN, ZnO, TiO₂ gibi geniş bant enerjili yarı iletken nanokristaller üzerine sayısız araştırmalar yapılmıştır ve hala da yapılmaktadır.

Nano yapılar en az bir boyutunun 100 nm den küçük olduğu tabakamsı, çubuksu, tel ve topak gibi farklı şekillerde olabilmektedir. 2D kuantum kuyular, 1D nanoteller ve 0D kuantum noktalar buna örnektir. Mikron altı büyüklükten bir kaç nanometreye kadar değişen mertebelerde olan nano yapılar, yığın halindeki ile aynı kafes özellikleri

barındırırlar. Ancak yüzey/hacim oranının çok yüksek olması fiziksel, kimyasal, optik ve elektriksel özelliklerini yığın halindeki denklemlerden ciddi bir biçimde ayırır[4,5]. Ayrıca bu özelliklerin katkılama (doping) yapmak suretiyle var olandan çok daha iyi bir duruma getirilmesi mümkündür.

Elektronların ve boşlukların kritik bohr yarıçapının (~10 nm) altındaki hacimlere sıkıştığı sınırlanmış alanlarda kuantum ölçek etkisi (Quantum Confinement) gözlemlenmektedir. Kuantum ölçek etkisinin temelinde kuantum fiziği yatsa da kısaca boyuttaki aşırı küçülmeden kaynaklanan bant aralığı enerjisindeki artış şeklinde ifade edebiliriz[6].

Tablo 1.1 Bazı bileşiklerin bohr yarıçapı ve bant aralığı enerjileri

Yarı iletken	Bohr yarıçapı [Angström]	Bant aralığı enerjisi [eV]
CuCl	13	3,4
ZnSe	84	2,58
CdS	56	2,53
CdSe	106	1,74
CdTe	150	1,50
GaAs	280	1,43
Si	37	1,11
Ge	50	0,67
PbS	400	0,41
ZnO	10	3,37

Çoğu geniş bant aralıklı malzemeler 2eV dan daha büyük değere sahiptirler ve yarı iletkenler ile yalıtkanlar arasındaki geniş bir hat üzerinde yer alırlar. GaN ve ZnO in banttan banda geçişlerdeki yüksek enerjisi spektrumun yeşil, mavi ve UV bölgesinde ışımaya yapmasına olanak verir. Bu nedenle fotodedektörler ve lazer diyotlar gibi optoelektronik cihazlar geniş bant aralıklı ince film yarı iletkenlerden imal edilmektedir.

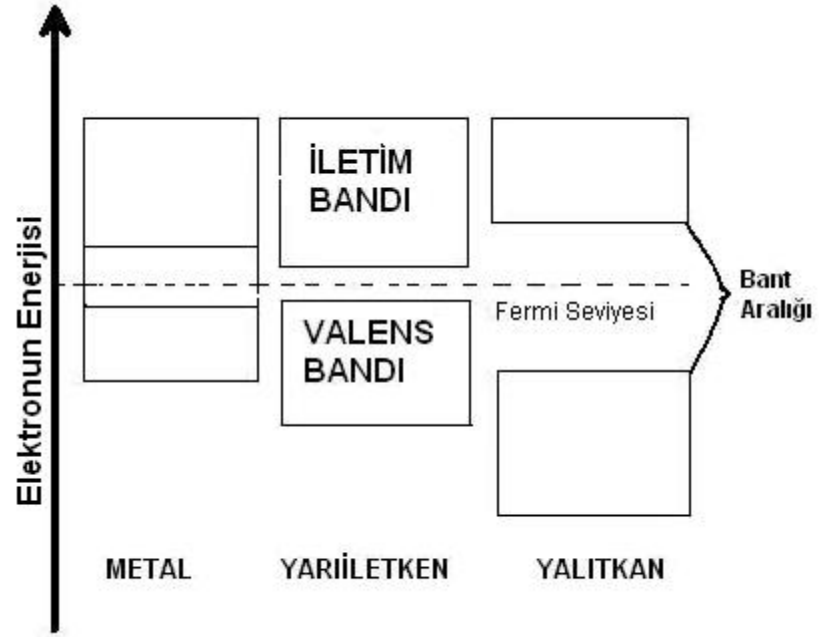
1.1.1 Yarı iletkenler

Bir atomda elektronlar ancak belirli enerji düzeylerinde bulunurlar. Atomlar kristal örgü içinde bir araya gelip maddeyi oluşturduklarında ise, elektronlar belli enerji bantları içinde herhangi bir enerjide olabilirler. Elektronların alabildiği bu izinli bantlar, iç içe geçmiş ya da birbirinden belli bir yasak bant aralığı ile ayrılmış olabilirler. Valens bandındaki elektronlar kristal yapıdaki atomlara bağlıdır, dolayısıyla kristale bir voltaj uygulandığında hareket edip iletkenliğe katkıda bulunmazlar. İletkenlik bandındaki elektronlar ise bağlı oldukları atomların artı yüklü çekirdeklerinden yeterince uzakta oldukları ve onların çekim kuvvetlerinden hemen kurtulabildikleri için uygulanan bir voltajın etkisiyle kristalin içinde serbestçe hareket ederler ve iletkenliği gerçekleştirirler. Şekilde gösterildiği gibi herhangi bir maddenin yalıtkan mı yoksa iletken mi olduğu bant yapısı ile tayin edilebilir. Yalıtkanlar ile iletkenler arasındaki temel fark yasak bant enerjilerinin büyüklüğünden kaynaklanmaktadır. Yasak bant aralığı ne kadar büyük olursa elektronların dış etkenlerle (termal, elektrik ya da optik) valens bandından koparılıp, iletkenlik bandına çıkarılması ve dolayısıyla iletkenliğe katkıda bulunması o kadar zor olacağı için yasak bant aralığı büyük olan katılar yalıtkan, küçük olanlar katılarda iletken olarak adlandırılır. Yalıtkanlarda yasak bant aralığı 3-4 eV mertebesinde (1eV=1,6x10⁻¹⁹ J). Dolayısıyla çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadıkça, çok yüksek voltaj uygulanmadıkça ya da çok yüksek enerjili fotonlarla uyarılmadıkça yalıtkanların iletkenlik bandında hemen hemen hiçbir elektron bulunmaz.

Yarı iletkenler ise yasak enerji bandı 1eV civarında olup oda sıcaklığında düşük voltajlarda ya da düşük enerjili fotonlarla uyarıldığında yeterli sayıda elektron valens bandından iletkenlik bandına kayar. Valens bandında bu elektronun yerinde artı yüklü tanecik gibi hareket eden bir boşluk kalır. Boşluklarda aynen elektron gibi iletkenliğe katkıda bulunur.

Yarı iletkenlerden yararlı aygıtlar yapabilmek için yarı iletkenin iletkenliğinin bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Bu kontrol işlemi katılama denilen yöntemle elektron ya da boşluk sayısını arttırmak suretiyle meydana getirilebilir. Eğer bir saf yarı iletken madde içine az miktarda donör atom katılırsa, yarı iletkendeki serbest elektronların

sayısı artar; iletkenlik elektronlar tarafından kontrol edilir çünkü yarı iletken içinde elektronlar çoğunluk, boşluklar azımlık taşıyıcılar haline gelir. Bu tip yarı iletkenlere n-tipi yarı iletken denir. Öte yandan katkı atomu akseptör atomu ise artı yüklü serbest boşluk sayısı artar ve p-tipi yarı iletken oluşur. İletken maddelerde ise valens ve iletkenlik bandı iç içe girmiş olduğundan her zaman iletkenliğe katkıda bulunmaya hazır elektron vardır.



Şekil 1.2 Bant aralığı

1.2 NANO YAPILI KRİSTALLER

Maddenin nano boyutlardaki (1-100 nm) haline nanopartikül, eğer bu partiküller kristal ise nanokristal denir[7]. Nano malzemelerin boyutları atom grupları ile makro yapılar arasında kaldığı için çeşitli açılardan her iki sistemden de farklı davranabilirler.

Nanokristaller kimyasal aktivite bakımından da konvansiyonel malzemelerden ayrılırlar. Boyut küçüldükçe yüzeydeki atomların oranı çok hızlı bir biçimde artar zaten kimyasal aktivite de yüzey alanına bağlı olduğu için nanokristallerin yığın halden çok daha aktif olmaları beklenir. Çapı 1 nm olan bir kristalde atomların hemen hemen tamamı yüzeydeyken çapı 10 nm olan bir kristalde ancak %15 i yüzeydedir[8]. Ayrıca bu durum morfolojiyle de ilintilidir zira boy/en oranı (aspect ratio) değiştikçe hem şekil hemde yüzey atomlarının sayısının değişeceği açıktır [9,10].

Nanokristallerin bir diğer özelliği ise bir nevi otomontaj diyebileceğimiz kendi kendine düzenli bir yapı haline gelebilmesidir. Atomların kristal kafes düzeninde birleşmesi gibi monodispers nanokristallerde bir şekle girip süper kafes (super lattice) oluşturabilirler. Nanokristallerin bu davranışı boşlu doldurma gereksinimleri ve kontak enerjilerinden kaynaklanır [11]. Farklı türlerdeki nanokristaller bir araya gelerek birlikte süper kafes yapısı oluşturabilirler ve bu yapı her tüdeki nanokristalin özelliklerini yansıtır [12]. Örneğin Manyetik ve yarı iletken nanokristaller bir araya gelerek her iki özelliği de gösteren çok daha büyük bir oluşumu meydana getirebilmektedir.

Nanoyapılardaki çeşitli morfolojilere değinirsek bunlar;

nano çubuk, nanotel, nanokemer, nanotüp, nanokafes, nanokağıt, nanoçiçek, nanoheliks şeklinde olabilirler. Şunu belirtmek gerekir ki tüm yarı iletkenler istenilen morfolojilerde sentezlenemezler. Bu noktada çinko oksit sentez metoduna bağlı olarak farklı şekillere imkan tanınmasıyla dikkat çeker.

1.3 ÇİNKO OKSİT

Geçiş metallerinin oksitleri teknolojik uygulamalar için malzemeler olması sebebiyle hep ilgi çekmiştir[13]. Burada tezimizin konusu olan çinko oksit pigmentlerde [14], kauçuk katkılarında [15], gaz sensörlerinde [16], varistörlerde [17], güneş pillerinde,

UV lazerlerde [18] ve bazı optoelektronik cihazlarda kullanılan ve literatürce çok çalışılan bir malzemedir.

Yakın zamana kadar yığın halinde sıklıkla kullanılırken son dönemlerde nanoboyutlu formu ile teknolojik cihazlarda kullanım alanı bulmaktadır. İleri teknolojide kullanılış amacı geniş bant aralığı, büyük eksiton bağlanma enerjisi, simetri merkezinin olmamasından kaynaklanan piezoelektrik özellik göstermesinden kaynaklanır. Çinko oksit tüm bunların yanı sıra biyolojik olarak zararsız bir madde olduğu için biyomedikal alanında da kullanılmaktadır.



Şekil 1. 3 Çinko Oksit

Fotoluminesans spektrumu UV bölge dahilindeki 386 nm de pik verir ve 510-580 nm arasındaki yeşil bölgede kristalografik kusurlardan kaynaklanan geniş bir pike sahiptir. Bundan dolayı UV lazerleri için önemlidir. Çeşitli katkılayıcılar için uygun olan ZnO bakır, alüminyum galyum ile katkılandırılarak elektriksel iletkenliği değiştirilebilir.

Oksit nanoyapılar arasında morfolojik çeşitlilik bakımından hemen hemen en geniş aileye sahiptir. ZnO, SnO₂, In₂O₃, Ga₂O₃, TiO₂, PbO₂ gibi oksitler fonksiyonel cihazların yapımında temel teşkil etmektedir. Katkılandırma ile çeşitli özelliklerinin değiştirilebilir olması sayesinde yeni teknolojilere uyarlanmaları teorik olarak mümkündür.

Tablo 1.2 Çinko oksitin çeşitli özellikleri

ÖZELLİK	DEĞER
KRİSTAL YAPI	Hegzagonal, Vurtzit
MOLEKÜL KÜTLESİ	Zn:65,38 O:16 ZnO=81,38
KAFES SABİTLERİ	a=3,246 , c=5,207 Angström
YOĞUNLUK	5,67 g/cm ³ ya da 4,21x10 ¹⁹ molekül/mm ³
KOHESİF ENERJİ	E _{coh} =1,89 eV
ERİME NOKTASI	Te= 2250K
ERİME ISISI	Hf=4,47 kcal/mol
TERMAL İLETKENLİK KATSAYISI	25 W/mK @20 °C
TERMAL GENİŞLEME KATSAYISI	4,3-7,7 x10 ⁻⁶ (20-600 °C için)
BANT ARALIĞI ENERJİSİ	3,37 eV
REFRAKTİF İNDEKS	2,008
DEBYE SICAKLIĞI	97 °C
ÖRGÜ ENERJİSİ	964 kcal/mol
EKSİTON BAĞLANMA ENERJİSİ	60 meV
PIEZOELEKTRİK KATSAYI	D ₃₃ = 12pC/N

1.4 ÇİNKO OKSİT İNCE FİLM HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

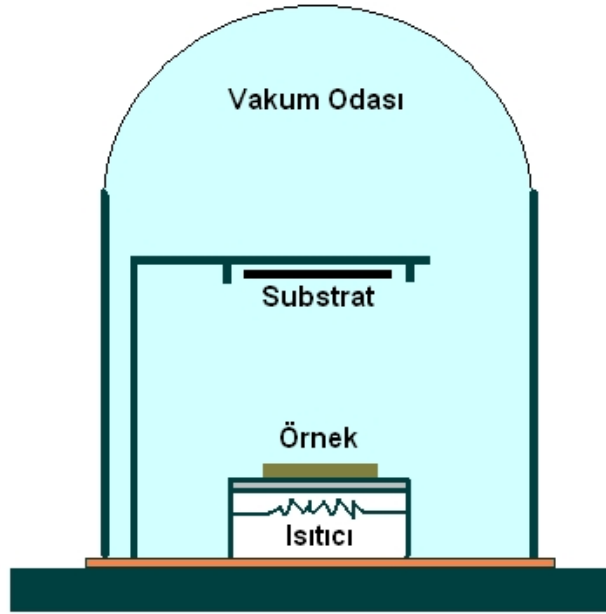
1.4.1 Vakum Buharlaştırma

Vakum buharlaştırma (Physical Vapor Deposition) yönteminde kaplanacak malzeme ısı ile buharlaştırılır ve buharlaşan atomlar substrat üzerinde birikerek ince film meydana getirirler. Buharlaştırılacak numuneler çoğu zaman katı ya da sıvı örnekten nötr atomlar halinde buharlaşır. Genellikle 10⁻⁶ Torr luk bir basın birçok ince filmin iyi bir şekilde elde edilmesinde yeterlidir.

Kaplanacak malzemeyi buharlaştırmak için kullanılan yöntem vakum buharlaştırmanın en önemli noktasıdır. Çeşitli şekillerde buharlaştırma yapılır:

- a) Maddenin, yerleştirildiği potaya direnç olarak bağlanması,
- b) İndüksiyon ocağı ile ısıtma,
- c) Bir elektron tabancası ile elektron ışını bombardımanı,
- d) Elektrik arkı oluşturulması,
- e) Lazer ışını uygulanarak ısıtma

Buharlaştırıcı potaları refrakter metallere (Mo, W, Ta), oksitlerden (Al_2O_3 , SiO_2 , ThO) veya grafitten yapılır. $1700^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, su soğutmalı bakır potalarda kullanılabilir [19]. Substratın kaynağa daha yakın olması bazen film kalınlığında farklılıklara yol açar bunun için üzerine kaplanacak olan substrat sürekli döndürülür. Isıya dayanıklı metallere buharlaştırılması biraz daha güç olduğundan elektron demetleri kullanılır zira bazı rezistanslı ısıtıcılarda buharlaştırılmazlar. Bir diğer ısıtıcı kaynağı ise lazerdir. Yüksek güçte atım (pulsed laser) yapılarak kuartz cama ışınlanır. Buhar atomları ortam içerisindeki istenmeyen gaz atomları ile birleşip film üzerinde kirliliğe yol açabilir



Şekil 1.4 Vakum Buharlaştırma Düzenegi

Vakum içerisinde birim alandan atomların serbest buharlaşma hızı Langmuir-Dushman denklemi ile verilir.

$$N_e = 3,513 \times 10^{22} \times P_e / \sqrt{MT} \text{ \{molekül/cm}^2\text{sn}\}}$$

$P_e = T$ sıcaklığındaki buharlaştırılacak maddenin Torr cinsinden buhar bacağı

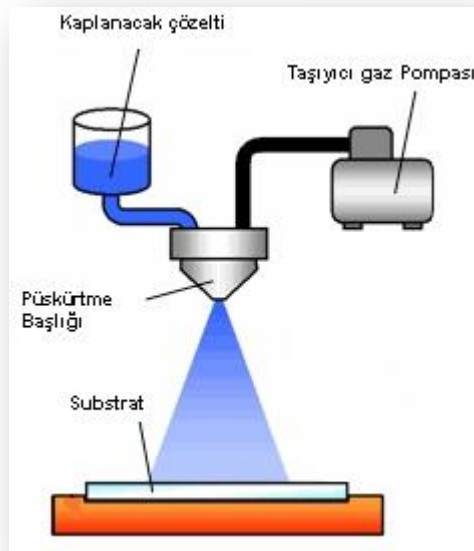
$N_e =$ yüzey alanı başına saniyede biriken molekül sayısı

1.4.2 Spray Pyrolysis Yöntemi

Sprey piroliz yöntemi basit olarak atomize edilmiş (sulu) çözeltinin uygun bir sıcaklıktaki bir tabaka üzerine hava ya da argon gazı yardımıyla püskürtülmesi işlemidir. Elde edilecek film püskürtme süresi, taban sıcaklığı, püskürtme hızı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtme sonrası gerçekleştirilen soğutma hızı gibi çeşitli etkenlere bağlıdır;

- Çözeltideki maddeler ısı yardımıyla kimyasal reaksiyona girerek film malzemesini oluşturabilecek numunelere sahip olmalıdır.
- Taşıyıcı sıvıyı içeren çözeltideki diğer bileşenler tabaka sıcaklığında kolayca buharlaşabilmelidir.

Spray damlacıklarının büyüklüğü filmin kalitesi üzerinde büyük etkiye sahiptir.



Şekil 1.5 Spray Pyrolysis işleminin şematik gösterimi

1.4.3 Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)

Genel olarak bir tabakanın bir veya birkaç buharlaştırılmış bileşik veya reaktif gaza maruz bırakılması ile film oluşumudur. Yüzey üzerinde veya yakınında kimyasal bir reaksiyon oluşturularak istenen malzeme katı fazda bir reaksiyon ürünü şeklinde sentezlenerek tabaka üzerinde yoğunlaştırılır. Kimyasal reaksiyon hızlandırmak için bir elektrik alanı veya elektrik arkının oluşturulması tabaka yüzeyinin kimi zaman elektronlarla kimi zaman X ışınlarıyla ile bombardımanı gibi değişik metotlar ile sağlanır. Filmin yapısı kimyasal reaksiyonun hızlandırılış şekline şiddetle bağlıdır. Her ne kadar fiziksel buharlaştırmaya benzesede kimyasal buhar depozisyonunda film oluşturma işleminin bir reaksiyondan yararlanılarak gerçekleştirilmesi ayırt edici faktördür. CVD duruma bağlı olarak düşük ve yüksek basınçlarda yapılabilir.

Avantajları:

- Yüksek film oluşum hızları elde edilebilir
- Katkılandırma yapmak daha kolaydır
- Çok bileşenli alaşımlarla çalışmaya elverişlidir
- Karmaşık geometrilere sahip cisimlerin kaplamaları yapılabilir

Bununla birlikte elbette bir takım eksiklikler bulunmaktadır;

- Depozisyon işlemindeki termodinamik mekanizmalar ve reaksiyonlar komplekstir.
- Vakum buharlaştırmadakinden daha yüksek sıcaklıklar ister
- Depozisyonda kullanılan reaktif gazlar ve reaksiyon ürünleri oldukça zehirli ve patlayıcı özellik gösterir
- Yüksek sıcaklıklar tabaka yüzeyi üzerinde istenmeyen reaksiyonlar oluşmasına ve aşınmalara neden olabilir

Genel bir CVD prosesinde;

Sıcaklık: 700-1300 °C

Basınç : 50-300 mbar

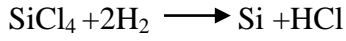
Depozisyon Hızı: 2 $\mu\text{m}/\text{dk}$ [20]

CVD de kullanılan reaksiyonlar şu şekilde sınıflandırılabilir[21]

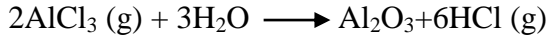
1-Ayrışma (Decomposition) Reaksiyonları



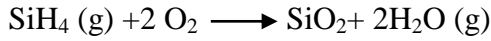
2- İndirgenme reaksiyonları



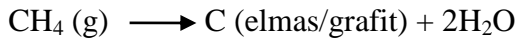
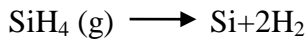
3-Hidroliz Reaksiyonları



4-Oksidasyon Reaksiyonları



5-Piroliz



İndirgeyici olarak metaller kullanıldığında filmde safsızlıklar oluşabilir bunun için metal stokiometrik oranda kullanılmalıdır.

1.4.4 Sputtering

Sputtering yönteminde buhar, buharlaştırılmak istenen madde üzerinde (katod veya hedef) reaktif olmayan yüksek enerjili iyonlar ile bombardıman sonucu oluşturulur.

Sputtering denen bu fırlatma işlemi yüzeye çarpan iyonlar ile hedef malzeme yüzeyinin arasındaki momentum aktarımının bir sonucudur. Fırlatılan atomlar bir tabaka üzerinde yoğunlaştırılarak ince film elde edilir.

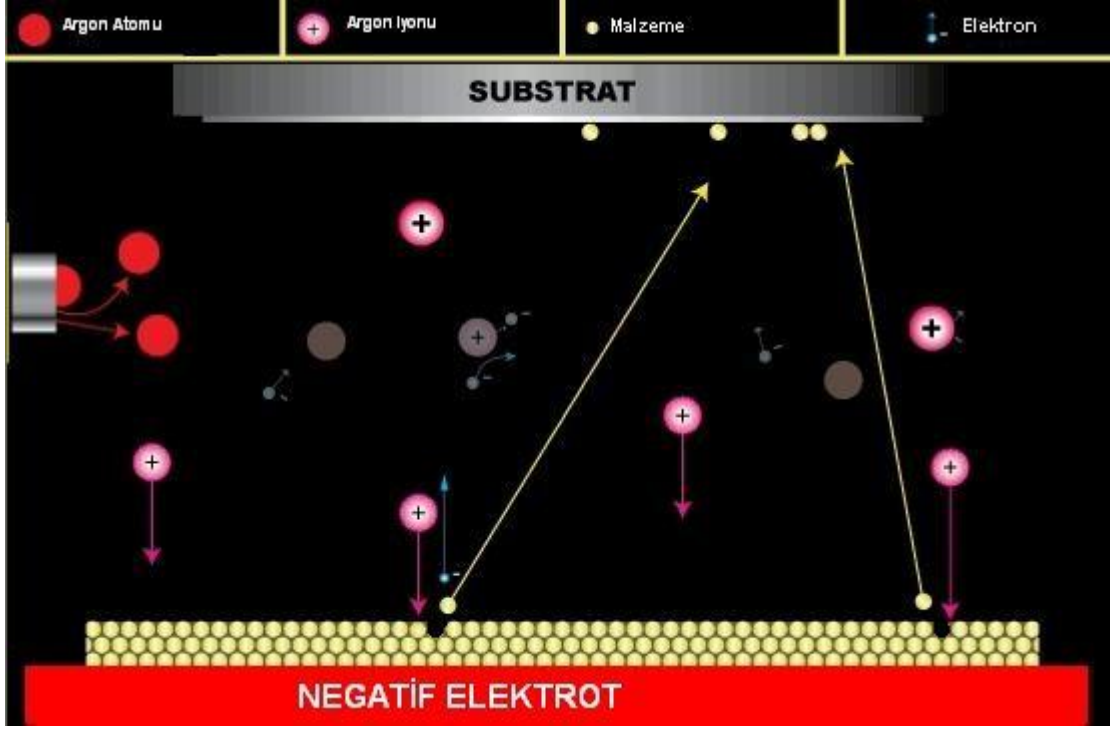
Fırlatılan örnekler genelde nötr ve atomiktir, çok az bir kesri (%1) yük taşır. Molekül veya çok atomlu grupların fırlatılma olasılığı küçüktür.

Gelen iyon başına fırlatılan atom sayısı şeklinde tanımladığımız sputtering verimi gelen iyonların enerji ve kütlesi ile artar. Birçok durumda bin eV un ilerisindeki iyon enerjilerinde verim çok yavaş şekilde artış gösterir

Fırlatılma verimi iyonların gelme açısına bağlıdır ve hedef yüzeyinin normali ile demet yönü arasındaki açı x olmak üzere $(\cos X)^{-1}$ ile artar

Fırlatılma verimi periyodik tablodaki element grupları ile uyuşan bir periyodiklik gösterir. Fırlatılan atom sayısı gelen iyon sayısı ile orantılı olduğundan sputtering yöntemi film oluşturma hızı üzerinde çok basit ve hassas bir kontrol mekanizması sağlar. Yüksek iyon akım yoğunlukları ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$) ve buna bağlı yüksek film hızları ($\sim 100 \text{ Angström/s}$) sadece magnetron sputtering gibi özel tekniklerde sağlanabilmektedir[22].

Bu yöntemin dezavantajı enerji verimsizliği olarak gösterilebilir zira enerjinin çoğu ısı ile kaybolmaktadır.



Şekil 1.6 Sputtering yöntemi

1.4.5 Kimyasal Çözelti Depozisyonu

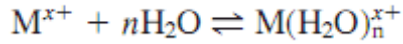
Filmi oluşturacak maddeleri içeren bir sulu çözelti içine daldırılan substrat yüzeyinde çeşitli reaksiyonlar sonucu meydana gelir. Çinko oksit nano yapıli ince filmler bu yöntemle sentezlecek ve ileride daha detayli olarak incelenecektir.

2. KİMYASAL DEPOZİSYON VE ZnO SENTEZİ

2.1 ÇÖZELTİ KİMYASI

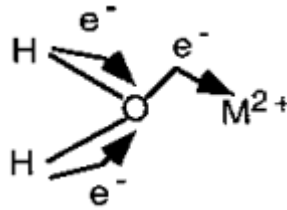
2.1.1 Metal İyonlarının Hidrolizi

Az ya da çok çoğu kation sulu çözeltilerde aşağıda gösterildiği gibi hidrate olabilmektedir.



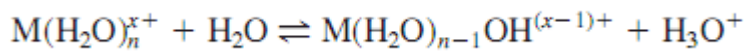
Su polarize olarak pozitif yüklü kation tarafından çekilir. Kationun yükü ne kadar fazlaysa ve suya ne kadar yakın bir konumdaysa bu çekim ve polarizasyon o kadar güçlü olur. Buna göre çapı küçük ve yükü büyük kationlar diğer kationlara kıyasla daha güçlü solvate olurlar.

Kationlardaki pozitif yük su molekülünün oksijenindeki elektronları çekerken O-H bağındaki elektron yoğunluğunu şekilde görüldüğü gibi oksijene doğru kaydırır.



Şekil 2.1 Metalin Hidratasyonu

Bu durum O-H bağı zayıflatarak hidrojen iyonu ve metal hidroksit oluşumuna sebebiyet verir. Hidrojen iyonu da daha sonra su molekülleri tarafından çevrilerek hidrate olur.



H_3O^+ , hidrate hidrojen iyonu asidik karakter gösterir, bu nedenle yukarıdaki denge reaksiyonu çözeltilerde asiditeye neden olur. Kation, sudan ne kadar elektron çekebilirse o

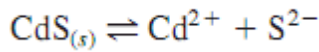
kadar asidik karakterdedir denebilir. Solvatasyondaki gibi burda da hacimsel olarak küçük ve yük yoğunluğu bakımından büyük katyonlar en asidik katyonlardır.

Katyonun hacimsel olarak küçük olması sterik engellerden kurtularak daha çok suyu ve dolayısıyla elektronu çekebilmesi anlamına gelir. Asiditenin tayininde yük sayısı da çok önem teşkil eder zira monovalent katyonlar genellikle bazikken trivalentler asidiktir. Öte yandan Ti^{+4} ve Sn^{+4} gibi tetravalent katyonlar aşırı asidik olmayan bir çözeltide tek başlarına duramayacak kadar asidiktirler.

Hidrate metal hidroksit kompleksi çözünebilir bir yapıdır ancak eğer pH yeterince yüksekse çöker. Çöken metal hidroksitin gözlemlendiği pH derecesi yaklaşık olarak katyonun pKa sına denk gelir.

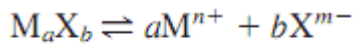
2.1.2 Çözünürlük Çarpımı

Kimyasal çözelti depozisyonunu anlamak için öncelikle çözünürlük çarpımı kavramına değinmemiz gerekir (K_{sp}). Çözünürlük çarpımı, bize az çözünen (neredeyse çözünmeyen) iyonik tuzlar hakkında bilgi verir. Örnek olarak CdS i ele alırsak:



Kadmiyum sülfür suda çok düşük derişimde Cd ve S iyonları verir. Bu derişim çözünürlük çarpımı ifadesiyle tanımlanır.

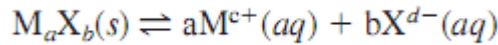
$K_{sp}=[Cd^{+}][S^{-2}]$ ya da daha da genelleştirirsek;



$$K_{sp} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b$$

Görüldüğü gibi K_{sp} nin büyük olması tuzun çözünürlüğünün büyük olması anlamına gelmektedir.

K_{sp} çözünürlük dengesindeki türlerin serbest oluşum enerjilerinden yola çıkarak da elde edilebilir. Buna göre:



$$\Delta G^0 = a\Delta G^0(aM^{c+}(aq)) + b\Delta G^0(X^{d-}(aq)) - \Delta G^0(M_aX_b(s))$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

K_{sp} termodinamik bir büyüklük olduğundan çözelti iyon çarpımı kinetik sebeplerden ötürü aşırı doymuş çözeltilerde çökelti görülmeyebilir.

Kimyasal çözelti depozisyonu (Chemical Solution/Bath Deposition) reaksiyonları bazen metal hidroksit ara ürünleriyle de ilerler. Bu gibi durumlarda OH^- konsantrasyonu önemli rol oynar zira hemen hemen bütün kimyasal çöktürme reaksiyonları sulu çözeltilerde gerçekleştiği için ortamdaki OH^- iyonu ve çözeltisi pH sı birbirine bağlıdır.

pH yı OH^- derişimine çevirirken kimi durumlarda suyun sıcaklıkla değişen iyonizasyon sabitini de dikkate almak gerekebilir. OH^- derişimi pH taki her bir birim yükselmeye karşı on kat artar. Serbest OH^- ve metal iyonları çarpımı, suyun iyonizasyon sabitine yakın olduğu zamanlarda sıcaklığa karşı çok hassastır.

2.1.3 Kompleksleşme

Kimyasal çöktürme reaksiyonları genellikle bazik çözeltilerde gerçekleştirilmektedir. Metal hidroksitlerin çökelti oluşumunu engellemek amacıyla kompleksleşme ajanı veya ligand olarak da adlandırılan elektron donörleri katılır. Kompleksan serbest metal iyonları derişimi düşürürerek yığın halinde ani çökmeleri engeller.

2.2 KRİSTAL ÇEKİRDEKLEŞMESİ VE BÜYÜMESİ

Gibbs yeni bir fazın oluşabilmesi için ortam içinde atom veya molekül öbeklerinin varolması gerektiğinin farkında olan ilk kişiydi[23]. Bu öbeklerin sıvı damlacıkları, buhar kabarcıkları veya küçük kristalitler ya da daha geniş anlamda söylersek bunların aynı özelliklere sahip çok küçük boyutlardaki atom yahut molekül kompleksleri olduğunu düşünüyordu. Kimyasal çözelti depozisyonu izlediği mekanizmaya göre homojen ya da bir substrat üzerinde heterojen olarak meydana gelebilir.

2.2.1 Homojen çekirdekleşme

Basit çözümlük kurallarına göre bir çökelti, anyon ve katyonların derişimleri çarpımının çözümlük çarpımını aştığı zaman gözlenir ya da diğer bir şekilde ifade edersek yeni fazın serbest enerjisi, başlangıç fazının enerjisinden daha küçük olduğunda

faz değişimi yani çökelme gerçekleşmeye başlar. Ancak ş u da unutulmamalıdır ki aşırı doygunluk söz konusu olduğunda kinetik sebeplerden ötürü çökelme her zaman gerçekleşmeyebilir. Homojen çekirdekleşme çözeltideki sıcaklık, derişim gibi değerlerin rasgele dalgalanmalardan ileri gelir. Büyümedeki ilk adım herbir iyonun veya molekülün birbiriyle çarpışarak embriyo (kararsız çekirdekler) oluşturmalarıdır. Embriyolar daha sonra birlerine çarparak ve özellikle civarındaki iyonları adsorbsiyon yoluyla toplayarak gittikçe büyürler.

Embriyolar yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından ötürü termodinamik açıdan kararsızdırlar ve her an bozunabilirler. Ancak düşük sıcaklıklar kullanarak kinetik yollarla yaşam sürelerini arttırıp termodinamik olarak kararlı olabileceği bir büyüklüğe getirilebilir. Çökme reaksiyonlarında düşük sıcaklıklarda küçük partiküllerin oluşum nedeninide bu şekilde açıklayabiliriz. Kritik altı embriyoların düşük sıcaklıklarda stabil partiküllere dönüşene kadar bozunmadan durabilmeleri kuvvetle muhtemeldir ancak yüksek sıcaklıklarda çözünme kaçınılmazdır. Çözeltide bazı embriyoların gelişmeden çözünmesi çekirdek başına daha fazla reaktan sağlayacağından kararlı embriyoların boyutunun daha da büyümesine neden olur.

Kritik yarıçap R_c , embriyonun çözünmek yada kararlı bir çekirdek oluşturma şansının yarı yarıya olduğu yarıçaptır ve embriyo oluşturmak için gerekli yüzey enerjisiyle

$$E_s = 4\pi\sigma R^2$$

küresel paritükül oluştuğunda salınan enerji arasındaki dengeyle bulunur.

$$E_v = 4\pi R^3 \rho L / 3$$

σ : Birim alan başına düşen yüzey enerjisi

ρ : Yoğunluk

L =Çözelti ısısı

R_c genellikle yaklaşık 100 molekül büyüklüğündedir. Solvent molekülleri embriyolar üzerine adsorbe olarak yüzey enerjilerini değiştirir buna dayanarak kritik yarıçapın sadece molekülün kendisine bağlı değil, çözelti fazına da bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

2.2.2 Heterojen Çekirdekleşme

Homojen çekirdekleşmede atom veya moleküller çözelti ortamında bir araya gelip sonra substrat üzerinde film oluştururken heterojen çekirdekleşmede direk substrat

üzerinde film oluştururlar. Kritik altı embriyolar (ve hatta herbir iyon) substrat üzerine adsorbe olabilir. Embriyo ve katı yüzey arasında bir arayüz oluşturmak için gerekli enerji böyle bir yüzeyin olmadığı homojen çekirdekleşmeden bile daha azdır. O halde homojen çekirdekleşme için gereken yüksek doygunlukla karşılaştırıldığında denge koşullarında bile gerçekleşebilen heterojen çekirdekleşme her zaman daha kolaydır diyebiliriz. Kritikaltı çekirdekler ya yüzey difüzyonuyla ya da çözültiden madde katılımıyla meydana gelir.

Daha önce de ifade ettiğimiz gibi iyonlar da yüzeye adsorbe olabilirler. Substrat yüzeyinin kimyasına göre serbest iyonlar ve moleküller büyüme için çekirdek oluşturarak kimyasal adsorbsiyon yaparlar.

Salt Homojen çekirdekleşme yukarıda anlattığımız sebeplerden ötürü daha az varlık gösterir. Çünkü heterojen bir yüzey üzerinde çekirdekleşmek o kadar kolaydır ki çözelti ortamındaki herhangi katı bir madde bunun için yeterince uygundur.

2.3 KİMYASAL ÇÖZELTİ DEPOZİSYONU

Kimyasal depozisyon sulu bir çözültide gerçekleşen bir reaksiyon sonucu substrat üzerinde film oluşturma olayıdır. Zn ile Cd; S ile O aynı gruptadır bu nedenle bir nevi denk sayılabilirler. CdS örneğinden yola çıkarsak, kadmiyum üzerine sülfür eklenirse CdS hızla yığın halinde çöker ve böylece kadmiyum sülfür biçimine dönüştürülmüş olur.

Kimyasal depozisyonda asıl önemli nokta gerçekleşen reaksiyonların substrat üzerinde yavaşça film oluşturacak şekilde kontrol edilebilmesidir. İstenmeyen durum ise reaksiyonun hızlıca ilerleyip yığın halinde çökmesidir.

Sülfür iyonlarının oluşum hızı yani bir anlamda reaksiyon hızı, reaksiyon sıcaklığı ve pH değerleriyle hesaplanabilir.

CdS olası birkaç çeşit yol izleyerek oluşmaktadır:

- 1.Kükürt ile Kadmiyumun basit reaksiyonu,
 - 2.Cd ile kükürt öncülü (precursor) arasındaki kompleksin bozunması
- Cd çözültide serbest ya da bileşik halinde bulunabilir.

Kimyasal Depozisyon asidik ve bazik ortamlarda gerçekleştirilebilse de kararsızlık sorunlarından dolayı çoğu bazik ortamdadır. Bu nedenle depozisyon çözeltisinde metal hidroksitlerin yığın halinde çökmelerini engellemek için metal iyonları kompleksleştirilmelidir. Kompleksleştiriciler çok çeşitli olmakla birlikte önemli olan uygun olanı seçebilmektir. Örneğin istenilen filmin oluşmasının önüne geçebilecek kadar metali çok sıkı tutmamalı ya da yığın çökelti verecek kadar zayıf olmamalıdır. Prensipite kimyasal depozisyon olayının gerçekleşebilmesi için aşağıda saydığımız durumların yerine gelebilmesi gerekmektedir.

- a. Bileşik kullanılan çözücüde hemen hemen çözünmez olmalıdır.
- b. Bileşik çözeltide kimyasal olarak kararlı olmalıdır.
- c. Eğer reaksiyon serbest anyonlar üzerinden yürüyecekse o zaman bu anyonun oluşumu görece yavaş seyretmelidir. Eğer reaksiyon kompleks bozunması şeklinde ilerliyorsa bu bozunmanında yavaş olması gerekmektedir.

Her ne kadar çeşitli diğer bazı etmenlerle karşılaşılsa da genel olarak bileşik substrat üzerinde film oluşturabilir oluşturamayabilir.

2.3.1 Kimyasal Depozisyon Mekanizmaları

Kimyasal depozisyon mekanizmaları iki proses şeklinde ele alınır. Bunlar, istenen maddenin serbest iyonlar vasıtasıyla iyonik reaksiyonu sonucu oluşumu ile metal kompleksin dekompozisyonudur.

İyon mekanizması anyon ve katyonların bir araya gelerek bileşiği oluşturduğu basit ve en çok karşılaşılan mekanizmadır.

Çekirdekleşmedeki olası birtakım kinetik engelleri göz ardı edersek iyon çarpımı K_{sp} yi geçtiğinde katı bir faz oluşur. Eğer reaksiyon bazik ortamda gerçekleştirilirse (ki bu genel bir durumdur) metal iyonunu çözeltide tutmak ve hidroksit çökmesine müsaade etmemek için bir kompleks oluşturulmalıdır.

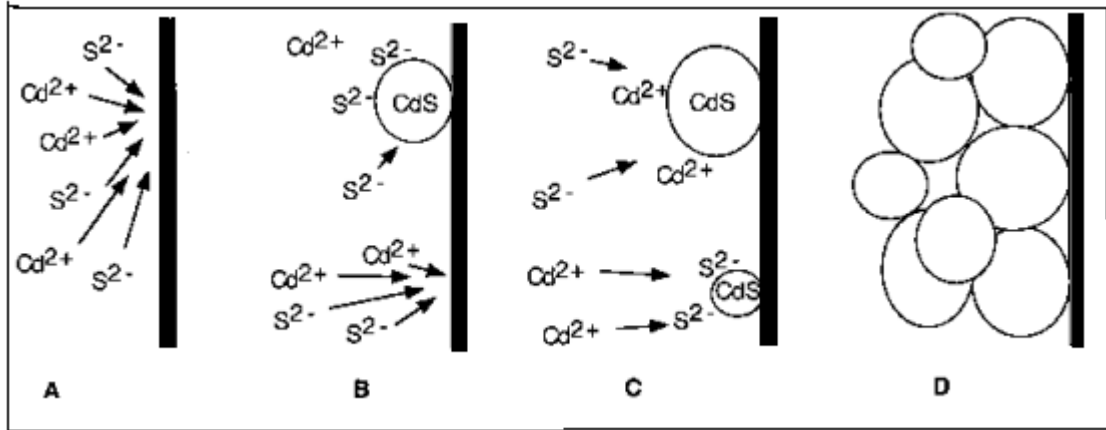
2.3.1.1 İyon Mekanizması

İyon mekanizmasında çekirdekleşmenin oluşabilmesi için çözeltide doygunluk olmalıdır. Substrat yüzeyi yada beherin duvarı gibi yerler sistemde heterojenite meydana

getirerek çekirdekleşmeyi kolaylaştırır. Bu nedenle iyon mekanizmasına göre ilerleyen depozisyon temel olarak substrat ya da diğer yüzeyler üzerinde gerçekleşmeye eğilim gösterir. Bu açıdan katı fazın bir nevi katalizör görevi yaptığı düşünülebilir.

Film oluşumundaki en önemli güç nedir diye sorarsak kuşkusuz bu Van der Waals kuvvetleridir. Büyümenin ilk safhalarında film içindeki bazı atomlar ya da moleküller substrat ile Van der Waals bağları kurarak adhezyonu güçlendirirler. Örneğin substrat olarak altını ele alırsak filmdeki S veya Se atomları bu işlevi görür.

Kimyasal etkileşimlerin yanı sıra elektrostatik etkileşimlerle de karşılaşılabilir. Mesela kristal yüzeyinin polarlığına ve yüküne bağlı olarak harici bir atom buraya adsorbe olmak isteyebilir.

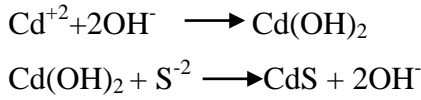


Şekil 2.2 İyon mekanizmasındaki adımlar. **A:** Kadmiyum ve Sülür iyonlarının substrata doğru difüzyonu **B:** Çekirdekleşmenin meydana gelmesi **C:** CdS çekirdeğinin büyümesi **D:** birbirlerine fiziksel bağlarla tutunmuş CdS kristalleri

2.2.1.2 Hidroksit mekanizması

Depozisyon katı faz üzerinde süstitüsyon reaksiyonu ile ilerler. İlk adım hidroksit substrata adhezyonudur, bu daha sonra CdS e dönüştürerek film oluşumunu başlatır. Reaksiyon ilerledikçe daha çok kadmiyum hidroksit substrat üzerine difüze olur.

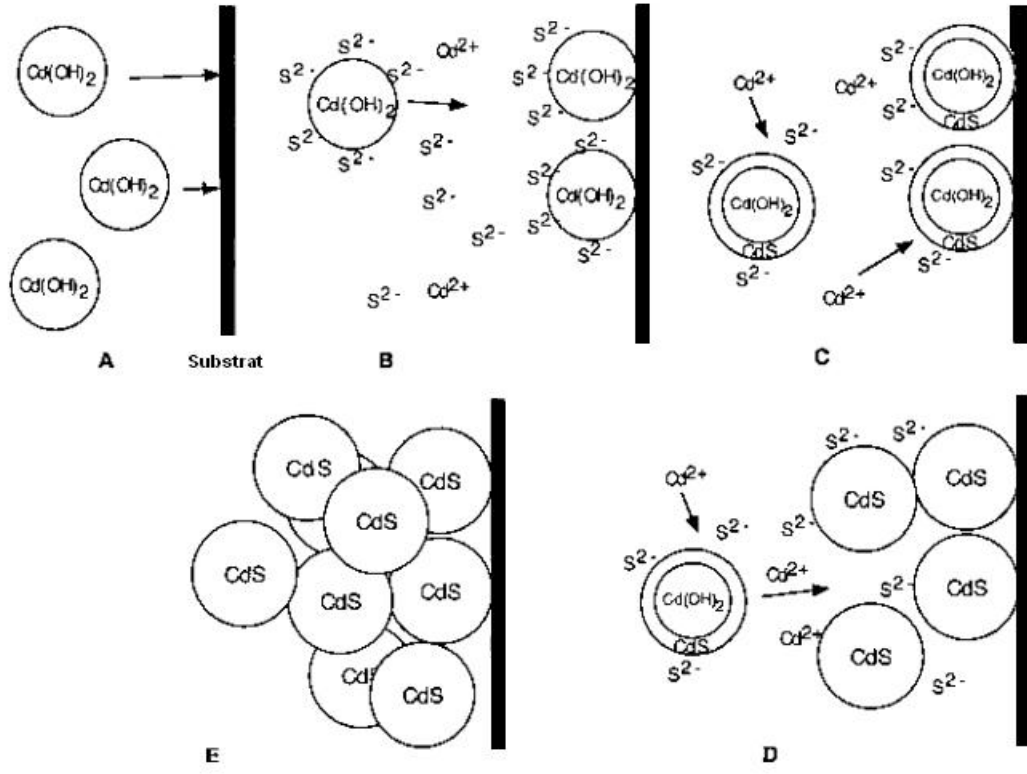
Daha öncede değindiğimiz gibi metal hidroksitin çökmesini engellemek için metalin bir kompleks aracılığıyla tutulması gereklidir. Ancak Metal hidroksitler (örneğin Zn(OH)₂) hidroksit mekanizmasında çok önemli reaksiyon araürünlerdir. Çözeltideki türlerin ve kompleksin derişimi ne olursa olsun her zaman kolloid halinde ve gözle görülemeyen çok küçük miktarlarda metal hidroksit vardır. CdS ortamdaki S⁻² ile reaksiyona girer.



Kadmiyum sülfürün K_{sp}si Cd(OH)₂ daha küçük olduğu için ya da diğer bir ifadeyle CdS nun serbest oluşum enerjisi Cd(OH)₂ ninkinden daha negatif olduğu için ikinci reaksiyon gerçekleşir.

Hidroksitin başlangıçtaki çekirdekleşmesi homojen olduğu için CdS de homojen olarak meydana gelir. İzole kristaller yeterli ölçüde oluştuğunda öbekler meydana getirerek çökme başlar. Film oluşumu yüksek yüzey enerjisine sahip partiküllerin (nanokristaller ve küçük agregatlar) daha da büyüüp çökmeden, substrata ulaştığı anda başlar ve ilerler.

İyon mekanizmasıyla hidroksit mekanizması arasındaki fark ikincisinde çözeltideki kolloidler substrat yüzeyine yapışır ve kristal boyutu film kalınlığıyla çok fazla değişmez oysa iyon mekanizmasında kristalin substrat üzerinde bulunan çekiredekler üzerinde büyümesi ve bundan dolayı boyutunun ilerleyen depozisyonla büyümesi söz konusudur.



Şekil 2.3 Hidroksit mekanizmasının adımları **A:** Askıdaki küçük hidroksit parçacıklarının difüze olarak substrata tutunması **B:** Ortamdaki S^{2-} iyonları ile reaksiyonu CdS oluşumu. **C:** Sülfür ve hidroksil değiş tokuşu hem substrat üzerinde hemde çözelti ilerler **D:**Ortamdaki Kadmiyum

Tablo 2.1 Kimyasal Çözelti Depozisyonu ile elde edilen oksit ince filmler

Oksit	Substrat	Kompleksan	Sıcaklık	Kalsinasyon	pH	Kalınlık (nm)
Y ₂ O ₃	SiO ₂ /Si	Üre	80	600	4-6.5	35
CoOOH, Co ₃ O ₄	Cam	NH ₃	65-70	≥300 Co ₃ O ₄	12	100
CoO	Cam	NH ₃	25-60	300-400 CoO	11-12	120-680 (1x)
NiO	Cam	NH ₃	25		bazik	275
NiO, NiOOH	Cam	NH ₃	57-77	280 (NiOOH)	bazik	120
AgO, Ag ₂ O	Cam	Trietanolamin	25	≥150 (Ag ₂ O)	>11.5	100
ZnO	Cam	KCN	80-90	350	bazik	400 (1x)
ZnO, ZnO:Al	Cam, SiO ₂ Cam	NH ₃	25	180-450	7.5-8.5	1,500 (2x)
ZnO	Cam	entilendiamin	65	250	bazik	870
ZnO	Cam, SnO ₂	enb	50		10.5-11	40
ZnO	Cam,	NH ₃	65	≥200	7.5-13.7	
CdO	CuInS ₂	KCN	80	250-300	bazik	
CdO	Cam	NH ₃	20-25	195	10	200 (1x) , 1,000 (>2x)
CdO	Cam, SiO ₂	NH ₃	50	≥300	bazik	800
In ₂ O ₃	Cam, SiO ₂ Cam,	NH ₃	25	200	7.5-8.5	
SnO ₂	SiO ₂ /Si		80	Yok	1.3-1.5	360

Tablo 2.2 Metal oksitlerin kimyasal çözelti depozisyonuna ilişkin gelişim kronolojisi
(Hodes G., Lincot D., 2008)

1990 NiO (persülfat çözeltisinden)
1993 Co(O,OH) filmleri (amonyak çözeltisinden)
1994 Cu ₂ O filmleri (Tiosülfat çözeltisinden)
1995 ZnO Kimyasal çözelti depozisyonu (etilen diamin çözeltisinden)
1996 Fe(O,OH) (ferrik nitrat çözeltisinden)
1997 ZnO (çinko nitrat ve dimetilboran ile)
2000 CaCO ₃ biyomimetik büyütme
2001 Fe ₂ O ₃ nano çubuklar
2003 (Zn,Fe)O ferromanyetik ince filmler

2.3.2 Kinetik Açısından Depozisyon:

Kinetik birinden bir diğerine geniş bir aralıkta değişim gösterebilir. Depozisyonun gerçekleşmesi için gerekli zaman bazen birkaç dakika ya da bazen günler olabilmektedir.

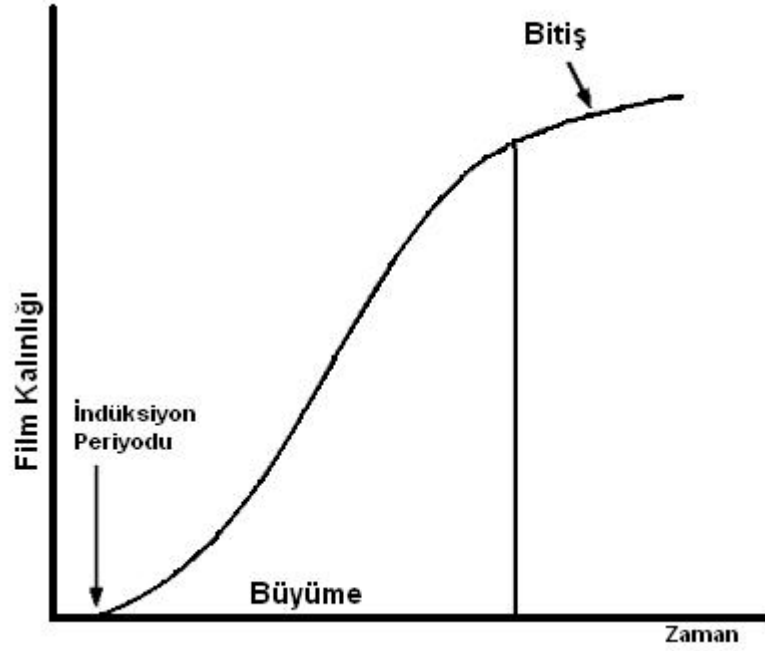
Depozisyon kinetiğini üç adımda incelenir;

- ✓ İndüksiyon periyodu
- ✓ Lineer büyüme periyodu
- ✓ Tamamlanma periyodu

İndüksiyon periyodu herhangi bir kristal büyümesinin henüz gözlemlenmediği zamandır. İyon mekanizmasında yalnızca derişimin çekirdekleşmenin gerçekleşebileceği miktarda olduğu zaman depozisyon başlar. İndüksiyon zamanı buradaki konsantrasyonla ilişkilidir.

Hidroksit mekanizmasında büyüme ve sonlanma aynı şekilde gerçekleşirken indüksiyon periyodu pek görülmez. Hidroksit öbeklerisubstratın çözeltiliye daldırıldıktan hemen sonra substrata adsorbe olur fakat film bir müddet meydana gelmez. Bunun sebebi tam olarak bilinmese de hidroksit partikülerinin genelde film oluşturmaya karakteri ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Bazı çalışmalarda depozisyonun hızı belirleyen basamağının difüzyondan ziyade kimyasal olduğu görülmüştür. Buda hidroksit öbeklerinin adsorpsiyonun değilde metal oksit oluşumunun yavaş adım olduğunu gösterir.

Reaksiyon sonlanma periyoduna kadar yürütüldüğünde elde edilen filmin son kalınlığı genellikle bir kaç yüz nanometre mertebelerindedir. İyon mekanizmasında aynı derişimlerden başlayarak oluşturulan son film kalınlığı hidroksit mekanizmasındakine göre daha fazladır. Film kalınlığını ortamdaki metal iyonlarını çekerek azaltıp buna paralel olarak ard arda depozisyonlar gerçekleştirerek film kalınlığını arttırabiliriz. Ne var ki bu durumda dahi azami bir film kalınlığı ile karşılaşırız. Zira üstüste binen filmler bir noktadan sonra sökülmeğe başlar.



Şekil 2.4 Film kalınlığı-zaman ilişkisi

2.3.3 Substrat

Teorik olarak bütün yüzeyler kimyasal depozisyonla film kaplanabilir. Fakat substratın ilgili çözeltide kararsız olduğu yada yüzeyin çok kirli olduğu bazı istisnai durumlar da vardır. Kimyasal depozisyonla yüzeyin düzensizliğine bakılmaksızın film oluşurabilir. Hatta pürüzlü yüzeyler geometrik yüzey başına daha büyük olan gerçek yüzey alanından dolayı film oluşumuna daha elverişlidir. Oksitler (cam, indiyum kalay oksit, kuartz) inert görünmelerine rağmen adsorpsiyon özellikleri açısından çok reaktiftir. Çünkü yüzeyinde güçlü hidrojen bağları yapan hidroksil grupları taşımaktadırlar. Öte yandan değişik camlar üzerindeki adhezyon miktarında önemli farklılıklar olabilir.

Cam substratlar SnCl_2 çözeltisi ile hidroliz olarak yüzeyde kalay hidroksit çekirdekleri vermek suretiyle aktifleştirilebilir. Aslında çoğu depozisyonla film oluşturma reaksiyonlarında yüzey aktifleştirilmesine gerek duyulmaz fakat bu yöntemle çok daha iyi gelişen, sağlam ve homojen tabakalar elde edildiği gözlemlenmiştir. Selenosülfattan PbSe depozisyonu çalışmasına SnCl_2 ile duyarlılaştırılmış cam üzerindeki film oluşumu düz camdaki indüksiyon periyodunu beklemeden hemen başladığı görülmüştür. İşlem görmemiş camda çekirdekleşmenin meydana gelebilmesi için

yüksek doygunluğa ihtiyaç duyulur oysaki aktifleştirilmiş camda bu çekirdekler var olduğundan aşırı doygunluğa ihtiyaç duyulmaz.

Soy metaller ya da soy metal olmayıpta üzeri oksit ile kaplı yüzeyler(ör., altın) kalkojenürlerin yüksek adsorbsiyon ilgisinden dolayı iyi birer substrattırlar.

2.3.4 Tohumlama Metotları

Nanokristal büyütmesinden önce substrat üzerine tohumlama yapmak iyi bir çinko oksit nanokristal sentezi için çok önemlidir. Heterojen çekirdekleşme için gerekli enerji homojen çekirdekleşmeden daha az olduğu için tohumlanmış tabaka tohumlama için gerekli enerjiyi düşürür ve çinko oksit atomlarının bu tabaka üzerinde düzgün nanokristaller oluşturmasını sağlar.

Sık istiflenmiş ince nanoçubuklar ancak tohumlanmış yüzeylerde büyüyebilirler oysa tohumlanmamış yüzeylerde kalın ve rasgele dağılmış nanoçubuklar büyürler.

Tohumlanmış yüzey bu denli gerekli ve önemli olduğundan dolayı iyi bir çinko oksit nanoçubuklar sentezlemek için bu yüzeyin bazı kriterlere sahip olması gereklidir.

- ❖ Tohumlama metodu tekrar edilebilir olmalıdır
- ❖ Uniform şekilde kaplanmalıdır
- ❖ Oluşan tohumların çap ve sayısında değişikliğe açık olmalıdır.

Mevcut tohumlama metotları ile elde edilen tohumların sayısı ve hizalanması kontrol edilebilmektedir ancak çap ve çap dağılımı konusunda sınırlı kontrol yeteneğine sahibiz. Aslında bu kontrolü sağlayamamamızın nedeni çinko oksit nanoçubukların tohumlar üzerinde nasıl çekirdekleşme sağladığını bilmememizden kaynaklanmaktadır. Bazı araştırmacılar herbir çekirdekleşme sitesinde birden fazla nanoçubuğun çekirdekleştiğini öne sürmektedir ancak çekirdekleşme sitesinin yapısının tam olarak nasıl birşey olduğu hala bilgimiz dışındadır.

Sulu çözeltilerden çinko oksit nanokristal elde etmek için bir çok tohumlama metodu geliştirilmiştir.10-250 nm gibi tohumlama amaçlı çok ince filmler pulsed laser deposition , RF magnetron sputtering , atomic laser deposition thermal evaporation

yöntemleriyle elde edilebilmektedir ve çok düzenli nanoçubukların oluşturabilirler fakat çok yüksek sıcaklık ve vakum gerektirdiğinden maliyeti arttıırırlar.

Maliyeti düşük tohumlama için genel olarak kullanılan yöntem Greene ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir ve çinko asetat tuzunun termal bozunması şeklinde gerçekleştirilir ve nanoçubuklar dikey bir yönelim gösterir.

Öncelikle substrat ultrasonik banyo içindeki hacimce 1:1:1 aseton, isopropanol, deiyonize su karışımının içinde temizlenir. Yaklaşık 2X2 cm boyutlarındaki cam 0.005 M etanol deki çinko asetat çözeltisi içerisine yavaşça batırıp çekmek suretiyle kaplanır. Yüzeyin uniform bir şekilde de kaplandığından emin olunmalıdır. Camın hidrofobikliğinden dolayı solvent cam üzerinde topaklar oluşturabilir. Bu nedenle mevcut çözeltiyi spin coating ile cam üzerine kaplanmak daha düzgün sonuçlar vermektedir. Bunun için cam dönen bir diskin üzerine yapıştırılıp üzerine tohumlama çözeltisi damlatılır ve argon atmosferi altında kurutulur. Bu işlem takriben 3-5 defa tekrarlandıktan sonra substratlar 350 derecede 20 dakika bekletilir. Greene ve arkadaşlarına göre bu kalsinasyon süreci substrat yüzeyine adsorbe olmuş çinko asetat moleküllerini dekompoze ederek yaklaşık 10 nm kalınlığındaki nanokristal adacıklarından oluşan tohumlanmış bir tabaka meydana getirir.

Derişik çinko oksit çözeltisi kullanıldıkça homojenlikten uzaklaşırlar. Ayrıca substratın kritik RMS pürüzlülüğünün 2nm den büyük olmaması da dikey yönelimli nanoubukların elde edilmesi bakımından çok önem taşır[24].

Buna ek olarak araştırmalar bağıl nemin kristal büyümesi sırasında yönelimi, yoğunluğu ve de boyutu etkilediğini göstermiştir[25]. Optimum bağıl nemin %35 civarlarında olduğu bulunmuştur. Bağıl nem çok yüksek olduğu zaman nanoçubuk çağlarının çok daha geniş bir dağılım gösterdiği ve çok düşük olduğu zamanda nanoçubuk sayısal yoğunluğuyla yönelimin düşük olduğu görülür.

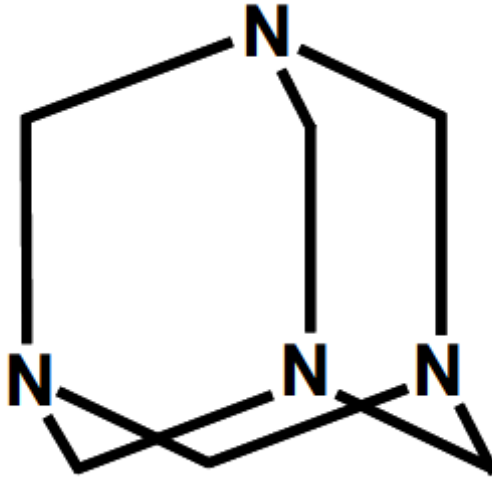
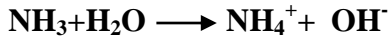
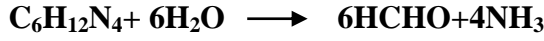
Polietilen imin gibi bir surfaktanın kullanılmasıyla uzun zincirlerin nanoçubukların kenarlarına adsorbe olarak çapın büyüme hızını yavaşlattığı ve böylece uzunluğun dahada artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir[26].

2.3.5 Çinko Oksit Nano Kristal Sentezinin Mekanizması

Çinko oksit nanokçubukların kimyasal çözelti depozisyonuyla sentezlenmesinde literatürce kabul görmüş en yaygın yöntem hegzametilen tetramin (HMT) ve bir çinko

tuzu kullanılmalıdır. Her ne kadar HMT yerine başka kompleksler kullanılagelse de şimdiye kadarki en iyi sonuçlar HMT ile elde edilmiştir.

HMT ve çinko nitrat sulu çözeltisinden çinko oksit nanoçubuk sentezinin bulunmasından bu yana yıllar geçse de henüz HMT nin rolü ve de nanoçubuk büyüme mekanizması hala tartışmalıdır. En kabul görmüş mekanizma önerisi HMT nin amonyak oluşumuna yol açan hidroliz reaksiyonu üzerine temellendirilir. Yavaşça hidroliz olan HMT nin pH tamponu olduğu ve ortama OH⁻ kazandırarak bunların çinko tuzlarıyla reaksiyona girip çinko oksit ürettiği düşünülür.



Şekil 2.5 Hegzametilen tetramin'in yapısı

Zn⁺² sulu çözeltilerde su tarafından solvate olur ve eğer çözelti seyreltik ise çinko iyonu ZnOH⁺, Zn(OH)₂(aq), Zn(OH)₂(s), Zn(OH)₃⁻ (aq), and Zn(OH)₄⁻(aq) gibi birkaç monomerik hidroksil türü şeklinde bulunabilir. Bu komplekslerin stabilitesi çözelti sıcaklığına ve pH a bağlıdır ve çinko oksit çekirdekleri bu hidroksil türlerinin dehidrasyonu ile meydana gelir.



Şekil 2.6 Çinko Hidroksit, Zn(OH)₂

Genel olarak çubuksu morfolojideki büyüme, hafif asidikten bazıge doğru olan koşullarda $5 < \text{pH} < 12$ ve $50-200 \text{ C}$ derece civarında olur. Baziklik önemlidir çünkü divalent metal iyonları asidik ortamda kolaylıkla hidroliz olmazlar. 9 dan daha düşük pH larda HMT veya başka bir uygun kompleksan 1 boyutlu çinko oksit oluşumunu sağlamak için zorunludur[27, 28]. Bu kimyasalların reaksiyon sırasında dekompoze olarak kristale yüzeyinde pH 9 civarına çektiği düşünülmektedir[29].

Kristal morfolojisi çözeltiliye eklenecek ve inhibitör veya promotör olarak görev yapacak bazı katkı maddeleriyle değiştirilebilir. Bu katkı maddeleri çinko tuzu karşıt iyonları, aminler, asitler , bazlar ve polimerik yapılar olabilmektedir. Örneğin sodyum sitrat ile nanopullar[30] yapılırken trietanolamin, etilendiamin gibi aminlerle nanoçubuklar[31,32] sentezlenmektedir. Karşıt iyon etkisi Govender ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve asetat, format veya klorür içerenler çoğunlukla çubuk şeklinde, nitrat, perklorat içerenler nanotel şeklinde, sülfat ise platelet şeklinde yapılar ortaya çıkardığı gösterilmiştir[33].

Vayssieres'e göre reaktan derişimini azaltmakla daha nanoçubukların çapları küçülmektedir fakat çaptaki bu düşün aynı zamanda boydaki düşüşü de beraberinde getirmektedir[34]. Daha uzun nanoteller üretebilmek için substrat her bir kaç saatte bir taze çözelti içerisine koyulmalıdır. Bu şekilde gittikçe uzayan nanoteller bir zamandan sonra eriyerek film oluşturacaklardır. Halkalı noniyonik tersiyer amin olan HMT, lewis bazı olarak görev yapan ve çözeltideki iki Zn^{+2} iyonu köprüleyen bidentat bir liganttır[35]. HMT hidroliz olarak ortama amonyak ve formaldehit verir. Dekompoze olarak yavaş yavaş ve kontrollü amonyak salıp, pH tamponu görevi görür. Çinko

hidroksit intermediatlarının dehidrasyonu ZnO oluşumu gerçekleştirdiği için hidroksitin yavaş salınımı reaksiyon kinetiği üzerinde çok önemlidir. Ayrıca HMT ve amonyak çinko iyonlarına kendine bağlayarak ortamdaki derişimlerini düşük miktarda tutar böylelikle kinetiği etkilemiş olur.

HMT ve çinko nitrat kullanmak yüksek kalitede çinko oksit nanoteller sentezlemek için çok etkili bir yoldur. Fakat boy/en oranı çok büyük olan nanotellerin üretiminde yetersiz kalabilir. Bunun önüne geçebilmek için radyal büyümeyi inhibe eden aminler ve diblok kopolimerler ortama eklenebilir[36,37]. Çözeltiye düşük molekül ağırlıklı polietilenimin konulduğunda 125 ten büyük boy/en oranına (aspect ratio)sahip nanoçubuklar üretilebilmiştir. Burada PEI ve sitrat tercihen farklı kristal yüzlerine adsorbe olarak büyüme hızını ve yüzey enerjisini modife eder.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Nanoyapılı çinko oksit kristallerin eldesinde iki ayrı sistemle çalışılmıştır. Senztezlenen nanokristallerin adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

1. HMT-Zn(NO₃)₂
2. Üre-HMT-Zn(NO₃)₂

Morfoloji üzerine ise HMT-Zn(NO₃)₂ üzerine aşağıdaki

- etilendiamin
- benzimidazolium klorür

katkıları ayrı ayrı çalışılmış ve SEM görüntüleri çekilmiştir.

3.1 HMT- Zn(NO₃)₂ SİSTEMİ

3.1.1 Başlangıç Materyalleri

Kimyasal depozisyon yöntemiyle çinko oksit nano yapılı kristal sentezinde 2 temel bileşen vardır. Bunlar kompleksan ve bir çinko oksit tuzudur. Prekürsör olarak kullanılan çinko tuzları Zn(CH₃COOH)₂, Zn(NO₃)₂ ve ZnCl₂ dir. Kompleksan maddeler daha çok çeşitlilik gösterir. Hekzametilentetramin literatürde en olumlu sonuç elde edilen kompleksan olmakla birlikte üre, amonyak, trietanolamin, vs. de yer yer denenmiştir.

Hegzametilen tetramin (=Methenamine=hexamin) suda çok iyi çözünen, non-iyonik, tetradentat bir tersiyer siklik amindir.

3.1.2 Substrat

İnce filmlerde başarıyı yakalayabilmek için elde edilen filmin homojen ve düzgün bir yapıda olması gerekmektedir. Bu sebeple substrat dediğimiz üzerinde film gelişen yapı en az tekniğin kendisi kadar önem taşır. Burada substrat olarak kullandığımız cam yüzeyinin pürüzsüz olması gerekir ve yüksek çalışma sıcaklığına dayanabilmelidir. Substrat hiçbir zaman elle tutulmamalıdır çünkü üzerine organik yağlar bulaşabilir. Bu tür kirlerin çıkarılması güç olmanın yanı sıra morfolojiyi ve homojenliği çok etkiler.

Camın temiz olup olmadığını anlamak için suya daldırılıp çıkarılır. Eğer su cam üzerinde damlalar halinde topaklanıyorsa kirli, ince bir katman halinde yayılıyorsa kısmen temiz denebilir. Öte yandan çıplak gözle veya optik bir mikroskopla bakılarak yapı üzerindeki çatlaklar görülebilir. Üzerinde çatlak olan camlar kullanılmamalıdır. Substrat önce deterjanla her iki yüzeyi de ovularak temizlenir. Ovma aşamasında cam yüzeyinde hasara sebebiyet verilmemeli üzeri köpüklü yumuşak bir sünger kullanılmalıdır. Daha sonra tazyikli suyla üzerinde kalıntı kalmayacak şekilde yıkanır. Kaba temizliği biten camlar bu sefer destile su ve alkol ile yıkanarak içinde etanol, deiyonize su ve aseton bulunan ultrasonik banyoda yarım saat bekletilir. Ultrasonik banyo çok yüksek genliğe sahip ses dalgaları meydana getirir. Bu ses dalgaları sıvı içerisinde diğer dalgalara sebep olur. Girişim sonucu oluşan düğümler, çukurlar ve tümsekler sıvıyı sıkıştırıp bırakır. Bu sırada sıvıda birçok küçük baloncuk oluşur. Sıkıştırma sırasında bu balonlar sönerler. Balonların sönmesi esnasında da substrat üzerindeki çatlaklarda birikmiş kirler sökülür. Substrat ultrasonik banyodan çıkarıldıktan sonra üzerine deiyonize su püskürtülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Temizlenen camlar nem, toz, kir gibi dış etkenlerden korunması için kapalı bir ortamda tutulmalıdır. Burada bizim kullandığımız cam ITO (indium Tin Oxide) kaplı camlar olup boyutu 2 X 1,8 cm dir. Karakterizasyonda kullanılabilmesi için uygun ölçülerde olması gerekir.

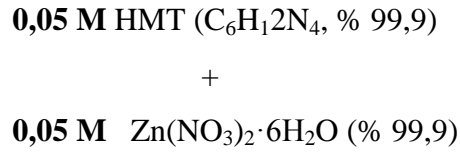
3.1.3 Tohumlama

Tohumlama için 20 mL lik saf etanol içerisinde 0,050 M'lık çinko asetat çözeltisi hazırlanmıştır. Çinko asetat zerreciklerinin alkolde iyice çözünbilmeleri için manyetik karıştırıcıda yaklaşık 15 dk karıştırılmıştır. Berraklık gözlemlendiğinde bu çözeltiden şırınga ile bir miktar alınıp spin coating üstünde dönen temiz cam üzerine üç damla

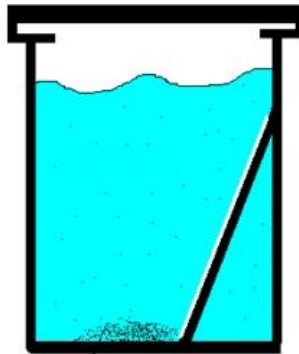
damlatılmış ve damlatılan çözelti yaklaşık 3000 rpm de döndürülen yüzeye olabildiğince homojen şekilde dağıtılmıştır. Bu aşamadan sonra cihazdan alınan camlar 20 dk boyunca 400 C de kalsine edilmiştir.

3.1.4 Sentez

Sulu çözeltilerden çinko oksit nanoyapılı kristallerin sentezi, çinko iyonları ve bir kompleksanın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. 20 mL lik deiyonize su içerisinde,



olacak şekilde çözelti hazırlanarak manyetik karıştırıcı yardımıyla iyice karıştırılmıştır. Tohumlanmış substratlar bu çözelti içine konulmuştur. Camlar vial duvarlarına yatık şekilde konarak askıda kalan parçacıkların zaman içerisinde film yüzeyinde birikmesi engellenmiştir. 90⁰C lik etüv ortamında 1-3-6-18 saat bekletildikten sonra üzerinden hafifçe deiyonize su geçirilerek oda sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 3.1 Depozisyonun şematik gösterimi

XRD ölçümleri Rigaku marka D/Max-2200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Absorbans ölçümleri için Ocean Optics USB-4000 marka spektrofotometre kullanılmıştır. SEM görüntüleri Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.

3.2 ÜRE- HMT- Zn(NO₃)₂ SiSTEMi

Burada temel kompleksan olan HMT nin yanı sıra diğer bir kompleksan olan üre de kullanılarak ürenin morfolojiye ve adsorpsiyon yeteneğine katkısını görmek amaçlanmıştır.

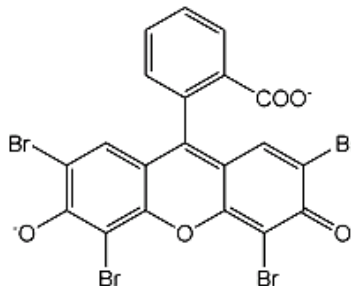
Zn(NO₃)₂*6H₂O ve üre deiyonize suda çözülerek aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır.

0,01 M Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Fluka %99
0,01 M HMT	Merck %99
0,50 M ÜRE	Merck %99

Temizlenen camlar bu çözeltilerde 80⁰C sıcaklıkta muhafaza edilerek etüvde 1-3-6-18 saat bekletildi. Her iki yöntemle de sentezlenen çinko oksit filmler içerisinde 10 ppm lik EosinY boyası içeren etil alkol çözeltilisinde bir gün bekletilerek adsorpsiyon miktarları incelenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitelerinin ölçülmesi için öncelikle bilinen farklı derişimlerde eosin y çözeltileri hazırlanıp Uv-Vis grafiği alındı. Bu grafiklerdeki piklerden yola çıkılarak sağlıklı bir ölçümün gerçekleştirilebileceği lineer derişim aralığı belirlendi.

Daha sonra her bir numune için 10 ppm lik eosin y çözeltilisi hazırlanarak içerisinde sentezlenen çinko oksit ince filmler ayrı ayrı konuldu ve bir gün süreyle beklemeye bırakıldı.



Şekil 3.2 Eosin Y

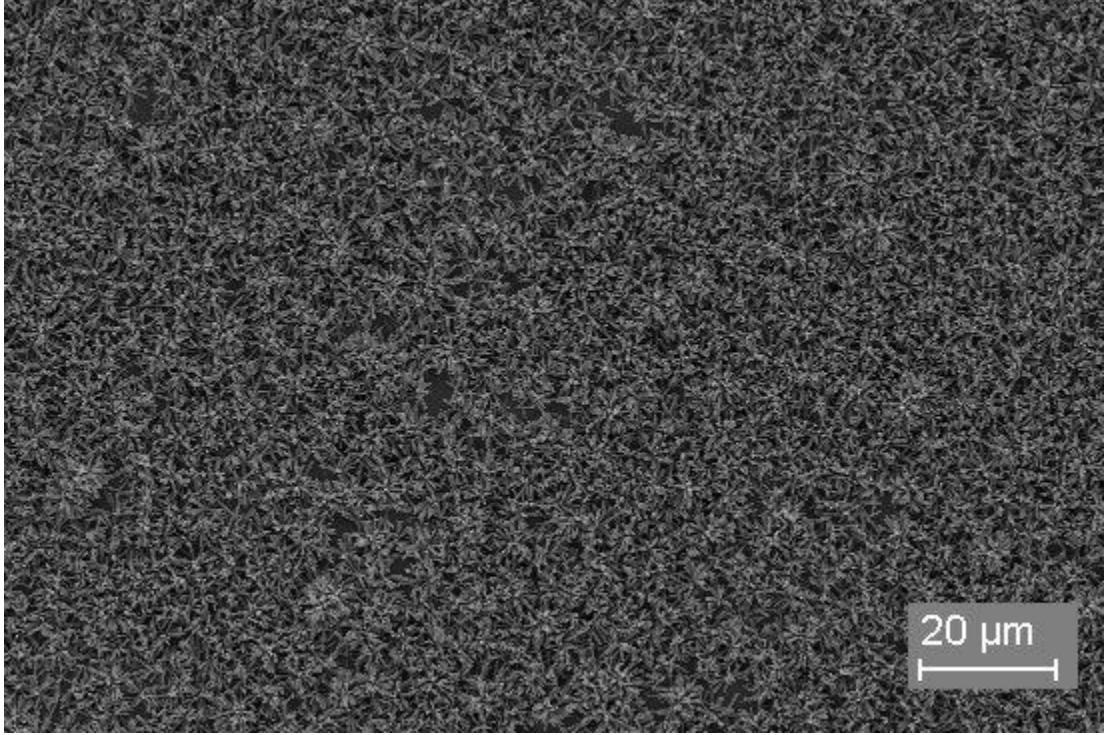
Eosin Y moleküllerinin bir kısmı çinko oksit ince film üzerinde adsorbe olduğu için çözeltideki miktarı azalacak ve bu da eosin y nin karakteristik dalga boyundaki absorbansı azaltacaktır. Numuneler eosin y çözeltilerinden çıkarıldıktan sonra kalan çözeltilerin UV Vis grafikleri alınarak absorbanslardaki değişiklikler gözlemlendi.

4. BULGULAR

4.1 MORFOLOJİ

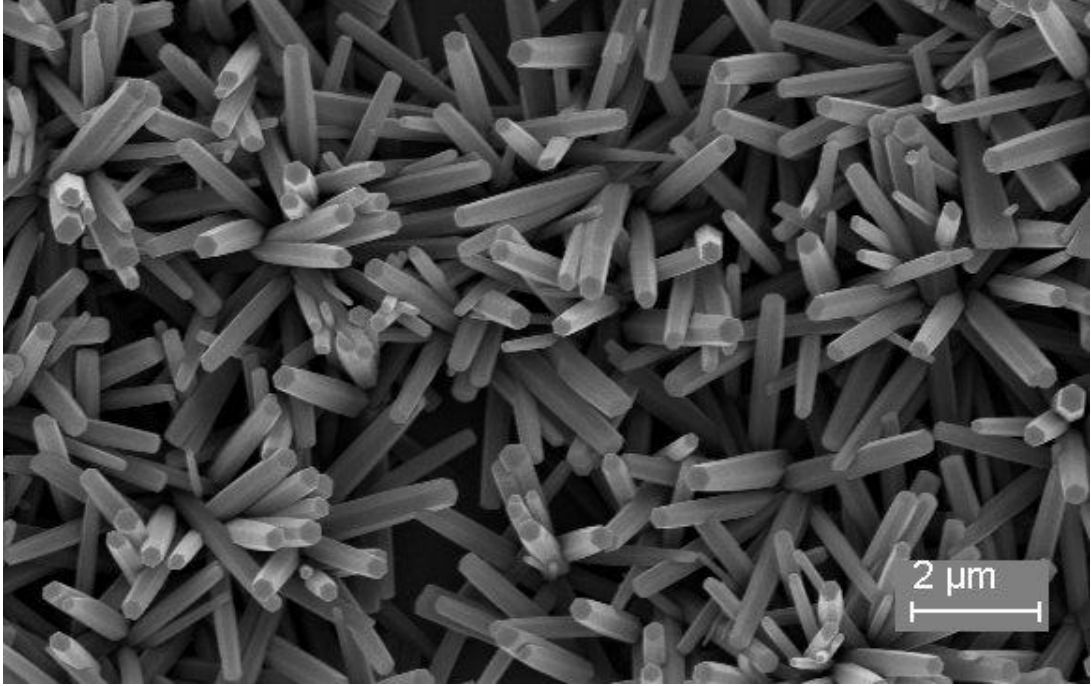
Yalnız HMT kompleksini kullanarak sentezlenen kristallerde nanoiğne ve nanoçubuklar oluşurken, üreli depozisyon çözeltileri nanotopaklar meydana getirmiştir. Nanoçubukların boyu ~2000 nm çapı 200-250 nm civarlarındadır. Nanotopakların çapı 2µm olup yaprak kalınlığı ~90 nm olarak ölçülmüştür. Çinko oksit polar bir kristal olduğu için yüzeyi ya pozitifdir ya da negatiftir. Meyer çinko oksitinin polar yüzeyinin polar olmayanlar göre %60 daha fazla yüzey enerjisine sahip olduğu bildirmiştir. [38] Kristalin bu fazla enerjiyi atmak için yeni bir düzenlenmeye gireceği ve c ekseninde hızlı bir büyüme göstererek çubuksu morfolojiler oluşturduğu düşünülmektedir.

{001} yüzeyi Zn^{+} ile bittiği için Zn^{+} ile biten uçlar OH^{-} çekecektir. Zn^{+} ile biten kısım artık O^{-} ile bittiği için çinko iyonu çekecek ve bu şekilde gelişim sürdürülecektir.

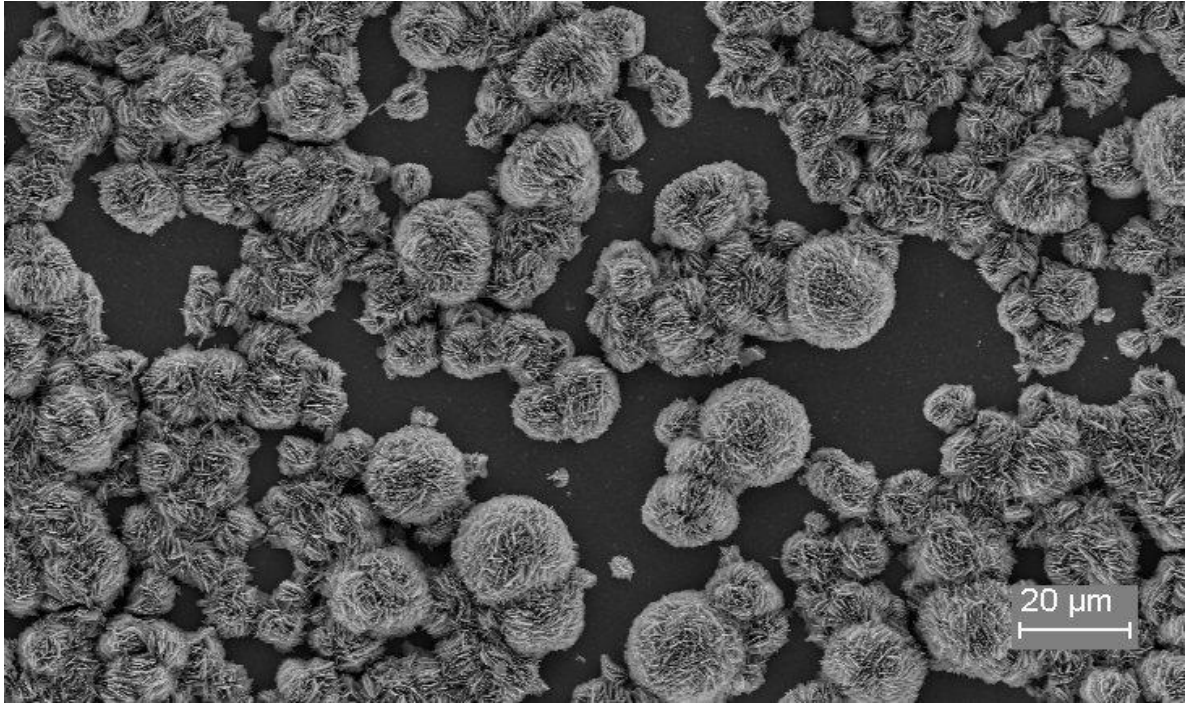


Şekil 4.1 0,05 M Zn⁺² ve 0,05 M HMT ile sentezlenen nanokristallerin SEM altındaki görüntüsü

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 deki görüntüler 0,05M Zn⁺⁺ ve 0,05 M HMT ile sentezlenmiştir. Oluşan nanokristaller çubuksu/prizmatik yapıdadır. Boyları 1-2 μm arasında değişirken çapı 200 nm ye kadar çıkmaktadır. Oryantasyon tam olarak -c eksenini yönünde olmasa da yüzey dağılımı dar bir aralıkta düzgündür.



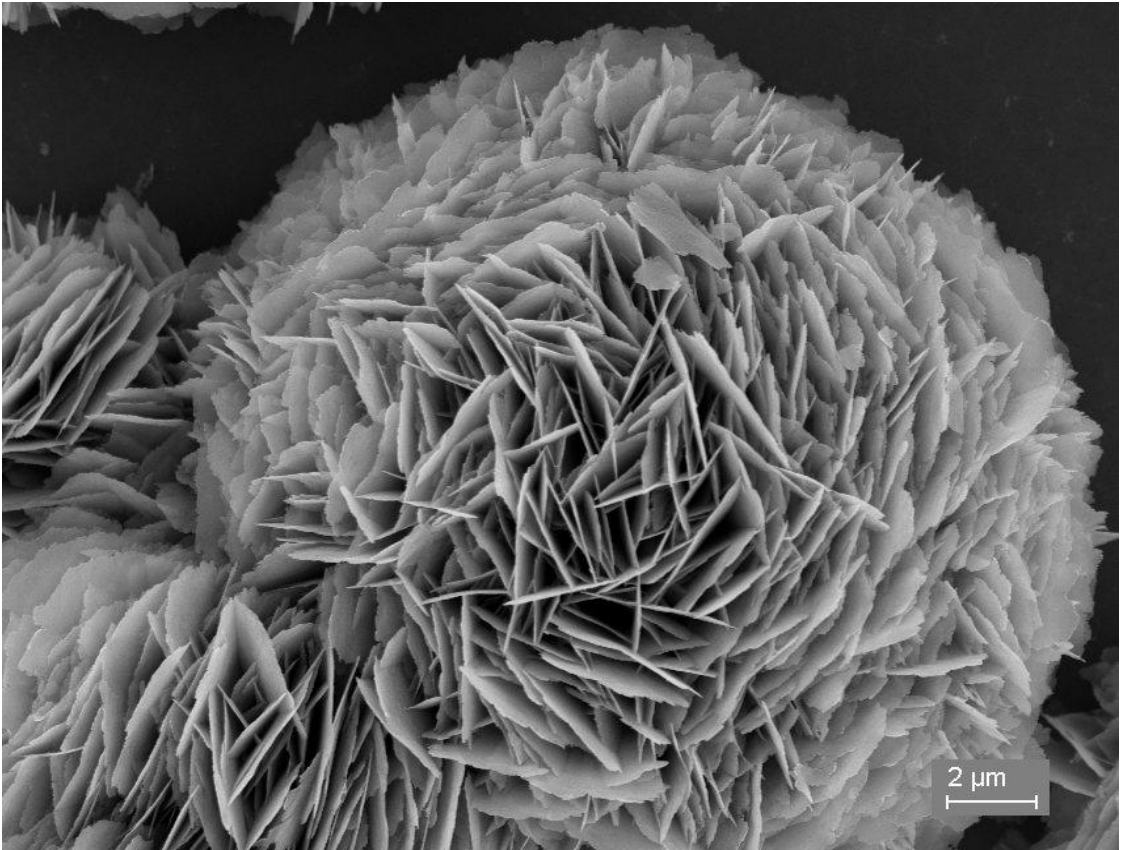
Şekil 4.2 Nanoçubuklar (0,05 M Zn^{+2} ve 0,05 M HMT)



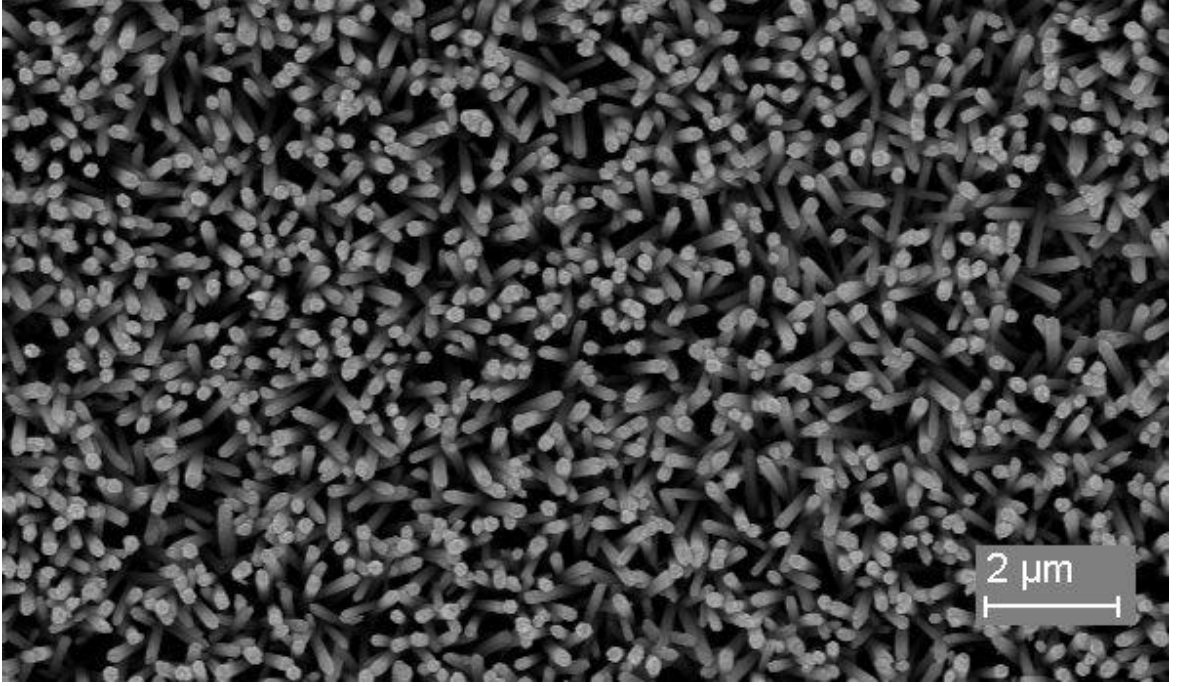
Şekil 4.3 0,01 M Zn^{+2} - 0,01 M HMT - 0,5 M Üre ile sentezlenen nanotopakların SEM görüntüsü

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 te 0,01 M Zn^{++} , 0,01 M HMT ve 0,5 M üre içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Nanotopakların çapı 4-20 μm olup yaprak kalınlığı ~90 nm civarındadır.

Kakuichi ve ark. üre ile çinko oksit sentezlemişse de burada morfolojide bir değişim yapabileceği umularak üreye ilave HMT eklendiğinde elde edilen yapılar yapraklaşma ve topaklaşma açısından birbirine çok benzer olduğu için ürenin şekillenme mekanizmasında HMT ye baskın olduğu sonucuna ulaşılabilir.

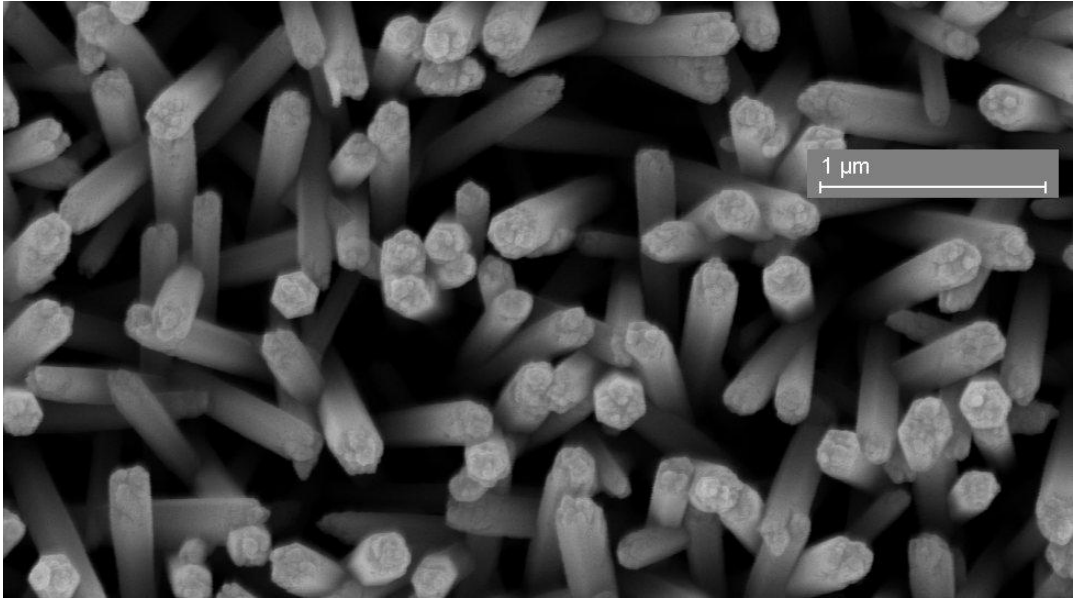


Şekil 4.4 Nanotopak



Şekil 4.5 0,01M Zn²⁺ - 0,01 M HMT – 0,02 M etilendiamin ile sentezlenen nanoçubukların SEM görüntüsü

Zn²⁺ gibi kolaylıkla hidroliz olamayan metal iyonları bazik bir bileşenle ortam pH sı yükseltilecek şekilde hidrolizlenebilir. Etilendiamin veya trietanol amin gibi bazı Lewis bazları metalle kompleks oluşturur ve metali bünyesinden tutarak yavaş salınımı sağlar.

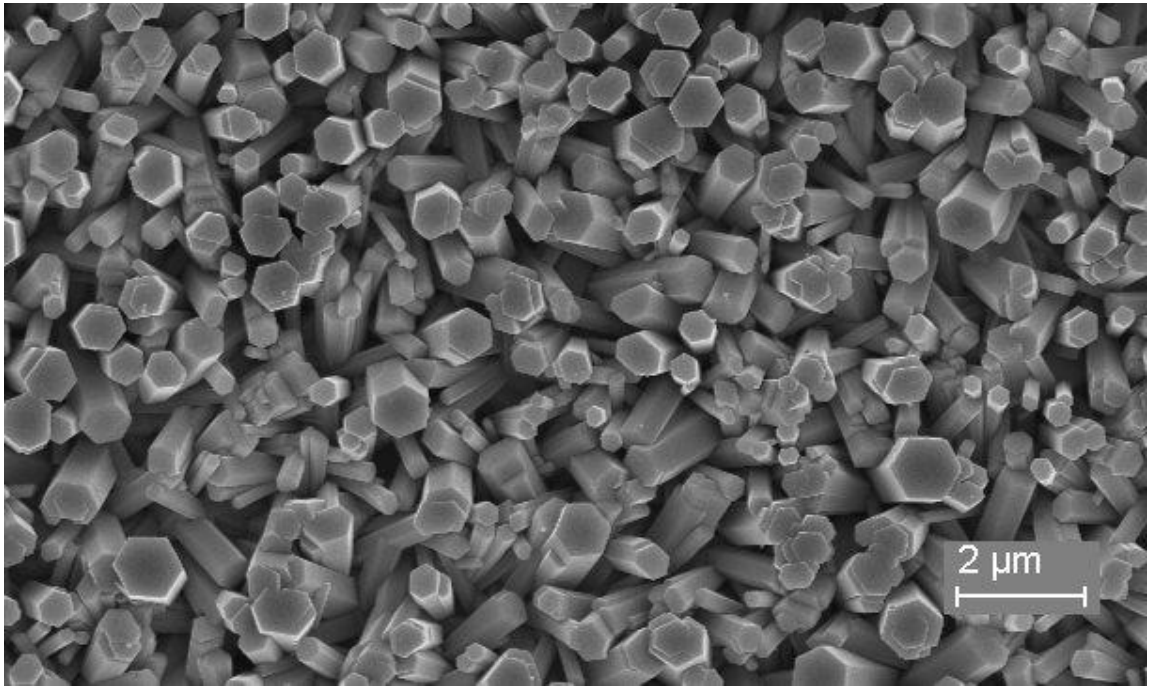


Şekil 4.6 Etilendiamin katkısı ile elde edilen nanoçubuklar

Etilendiamin HMT ve üreye kıyasla çinko iyonlarına daha güçlü bir şekilde bağlanan bidentat bir kompleksleme ajanıdır.

HMT ve etilendiamin bir arada kullanıldığı 0,01 M Zn^{+2} - 0,01 M HMT – 0,02 M etilendiamin formülasyonunda HMT nin artan sıcaklıkla birlikte dekompoze olarak serbest hidroksil iyonları oluşturması ve etilendiaminin de hem kompleks yapıp hemde çinko oksit kristalinin yan yüzlerini güçlü bir şekilde kapatması umulmaktadır.

Etilendiamin hidroliz olarak +2 yüklü pozitif bir kompleks meydana getirir. Elektrostatik etkileşimler sonucu çinko oksit kristalinin pozitif yüzeylerine tutunarak bu yöndeki gelişmeyi yavaşlatır. Eğer derişim yeterince yüksekse bütün kristallerin yüzeylerini kaplayarak boy/en oranı çok daha yüksek ve daha üniform çubuklar oluşturmaktadır ki bu da zaten Şekil 4.3 te açıkça görülmektedir



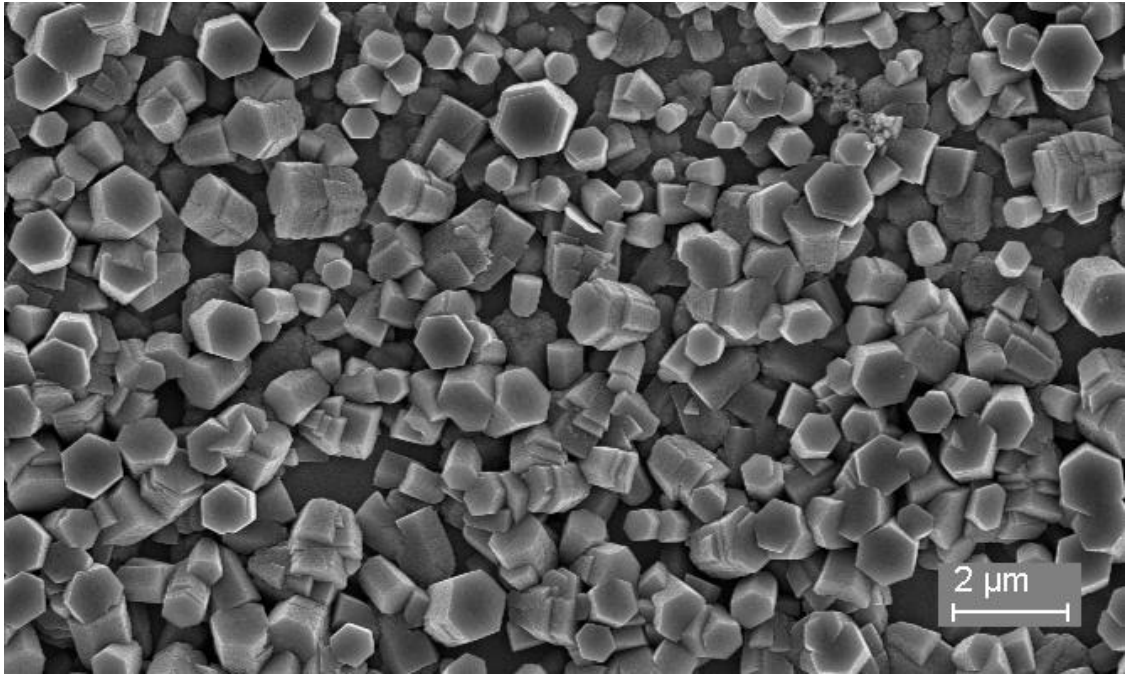
Şekil 4.7 0,025 M Benzimidazolyum Klorür etkisi

Kristal büyümesi boyunca polar yüzeyler yüksek yüzey enerjilerinden ötürü daha etkin bir biçimde gelişir ve kimi zaman daha küçük yüzey kesitleri oluştururken kimi zaman da kaybolmaktadır. Örneğin vurtzit çinko oksit yapısında olan, oksijen ve çinko ile biten yüzey enerjisi yüksek polar düzlemler, apolar yan yüzeylere kıyasla daha hızlı

büyüdüğü için c yönünde bir uzama gerçekleşir. Yüzey enerjisinin kristal morfolojisinin oluşumunda etkili olabileceği düşüncesiyle *ortama iyonik* sıvı katılmıştır.

Deneyde 0,05 M $Zn(NO_3)_2$ + 0,05 M HMT lık ana prekürsör çözeltisine ilave edilmek üzere 0,025M ve 0,100 M Benzimidazolyum klorür iyonik sıvısı kullanılmıştır.

Şekil 4.6 deki 0,025 M lık iyonik sıvı ile elde edilen SEM görünütüsünde çap 300 nm ile 1000 nm arasında değişmekle birlikte ortalama 500 nm civarındadır. Öte yandan benzimidazolyum klorür miktarı 4 kat artırılıp 0,100 M yapıldığında çapın ortalama olarak 800-1000 nm civarlarında olduğunu şekil 4.7 de görmekteyiz.

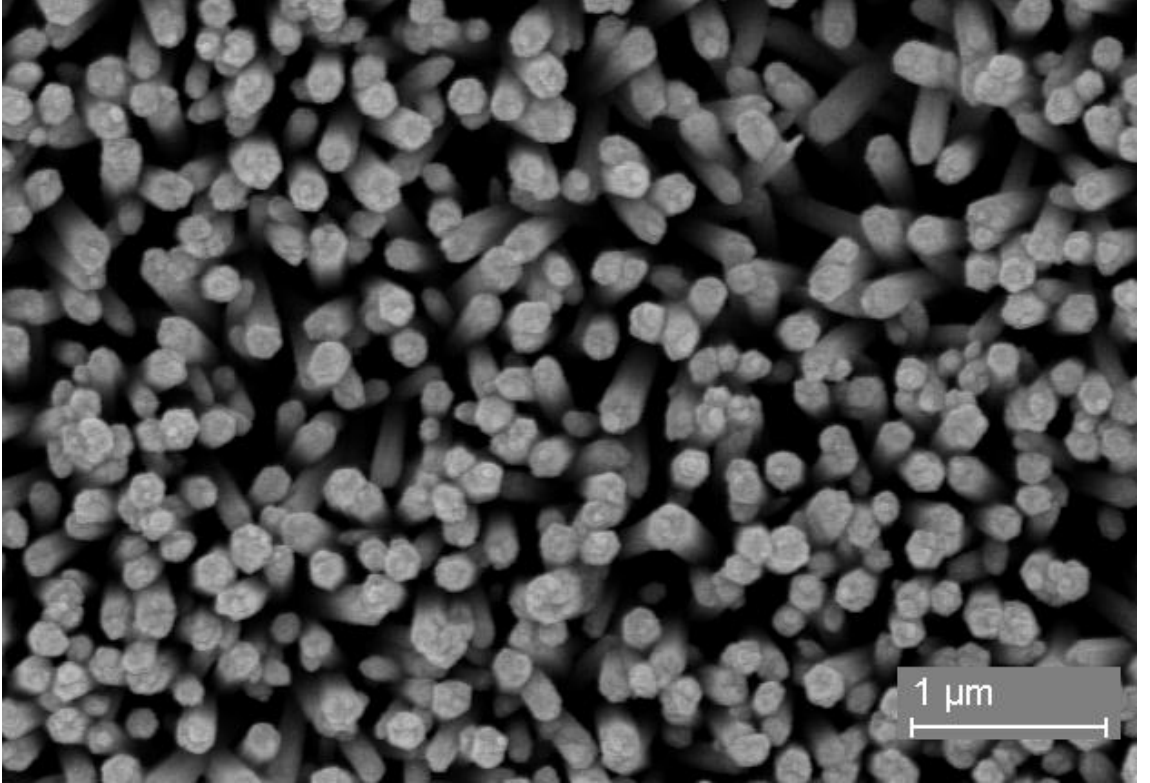


Şekil 4.8 0,1 M Benzimidazolyum etkisi; artan iyonik sıvı miktarıyla çapı artıp boyu kısalan nanoçubuklar

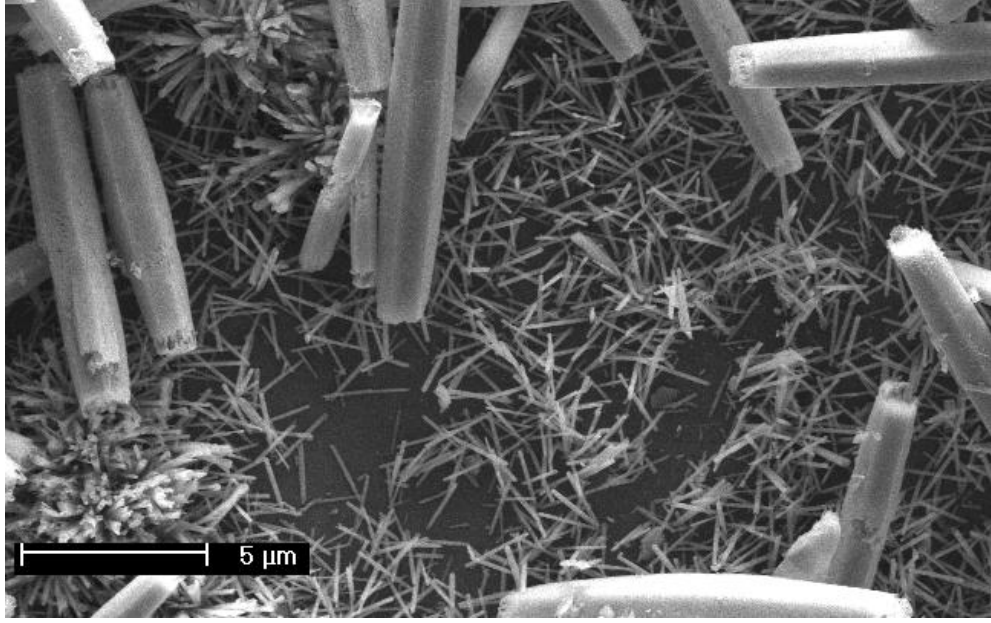
İyonik sıvının iyonları ile polar düzlemler arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimler dolayısıyla oksijen ve çinko bitimli düzlemlerin yüzey enerjisi diğer düzlemlere göre daha çok azalmış ve bu da c yönünde ilerlemeyi kısıtlayarak çapı arttırmıştır.

4.2 TOHURLAMANIN ETKİSİ

Çekirdekleşmenin, ZnO tohumları üzerinde daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahip olduğu Cui ve ark. tarafından bildirilmiştir. Buna göre tohumlama yapılan cam üzerindeki kristallerin daha düzgün ve yoğun bir şekilde sıralandığı görülmektedir. Buralardan gelişen nanoçubuklar substrat üzerinde daha üniform bir şekilde yayılarak homojenite sağlamaktadır.



Şekil 4.9 Tohumlama yapılmış yüzeyin SEM altındaki görüntüsü



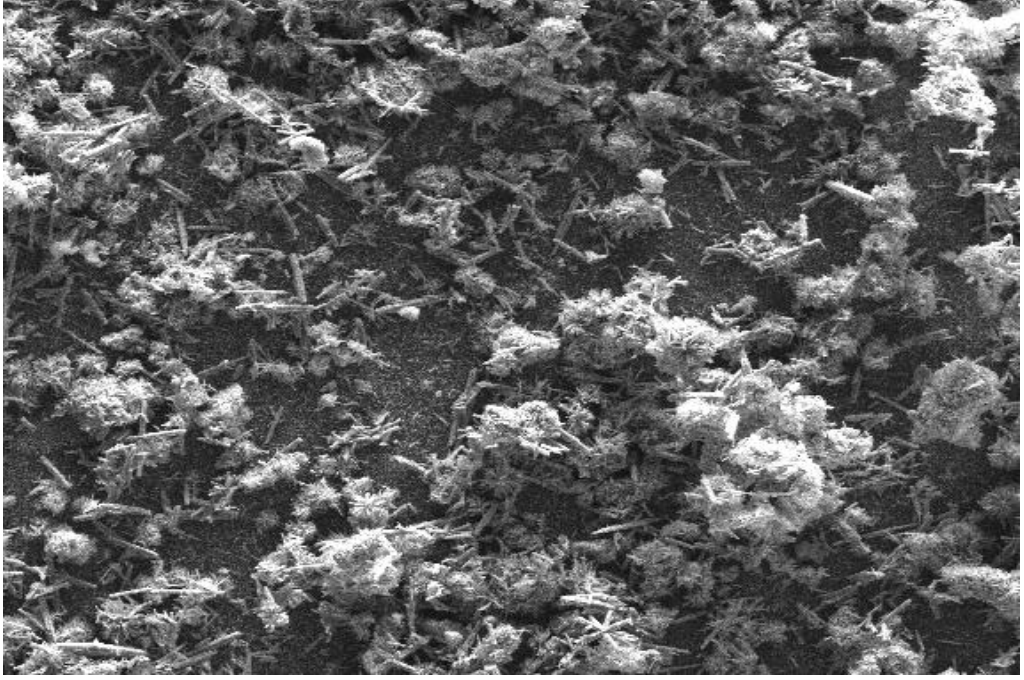
Şekil 4.10 Tohumlama yapılmamış yüzeyin SEM altındaki görüntüsü

Tohumlanmamış yüzeylerde irili ufaklı mikrometre mertebesinde büyük parçacıklar oluşmuştur. Bunun yanı sıra nanoçubuklar bir kibrit kutusundan rasgele atılmış çöpler gibi dağınıktır. Oysa tohumlanmış yüzeyde makro parçacıklar olabildiğince azdır ve çubuklar c ekseni boyunca uzama kaydetmiştir.

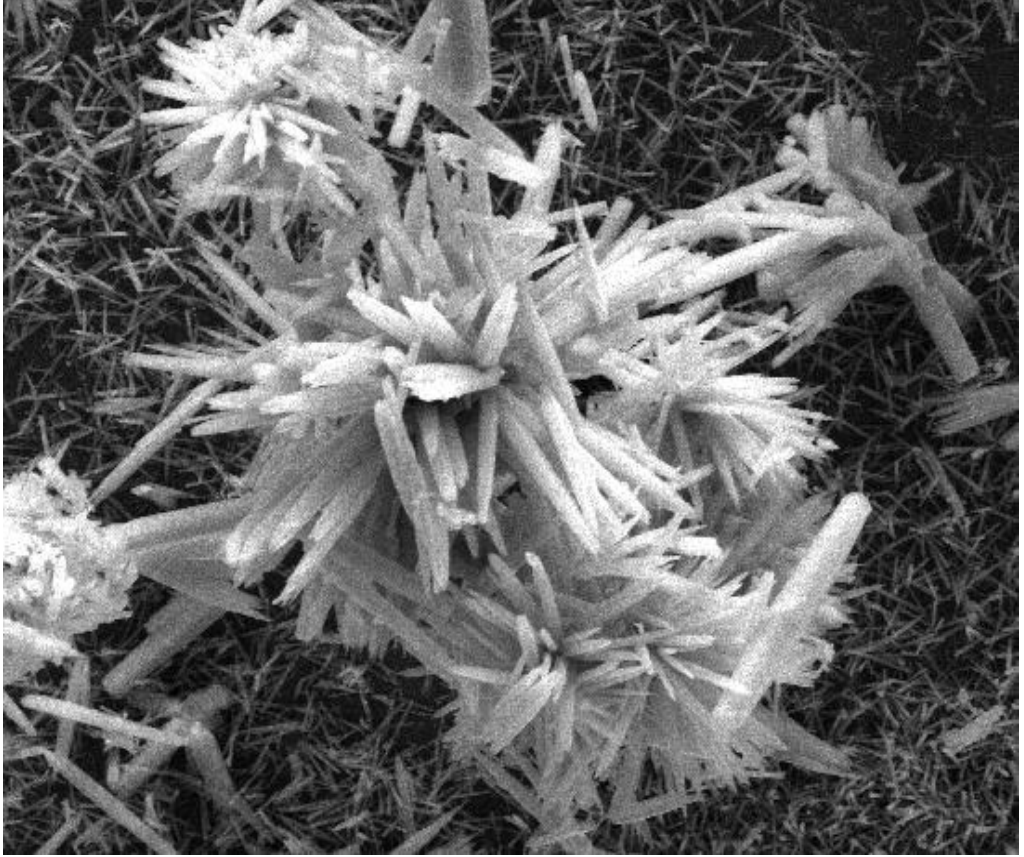
Temel mekanizma bilinmese de tohumlama yaptıktan sonra yüksek sıcaklıklarda kalsine etmek c ekseni boyunca büyüyen düzenli nanokristaller oluşturmaktadır[39]

4.3 SUBSTRAT KİRLİĞİ ETKİSİ

Uniform bir ince film elde edebilmek için depozisyon parametreleri kadar önemli olan bir diğer hususta substratın temizliğidir. Safsızlık substrat üzerinde bağımsız heterojenite merkezleri oluşturarak çekirdekleşme meydana getirmekte ve burada büyüyen kristallerin düzensiz ve anormal büyüklüklerde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11 İyi temizlenmemiş substrat üzerinde büyüyen kristaller

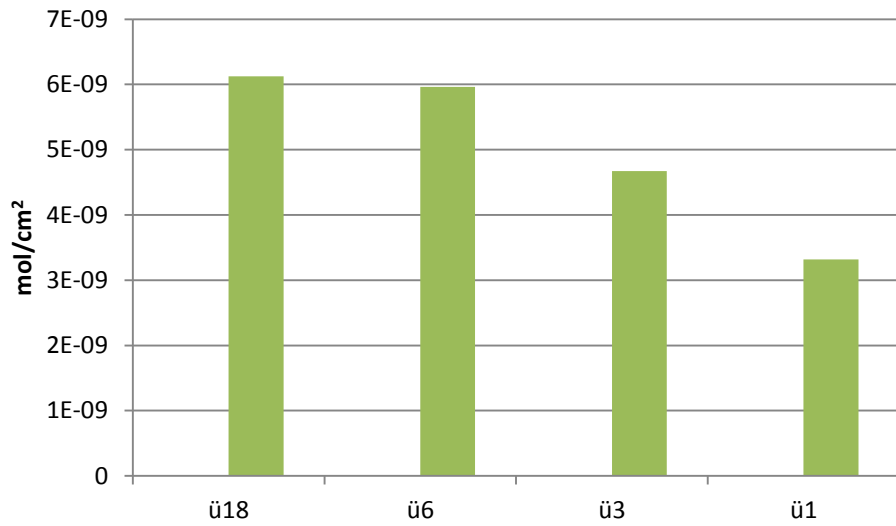


Şekil 4.12 Bir nano kristal

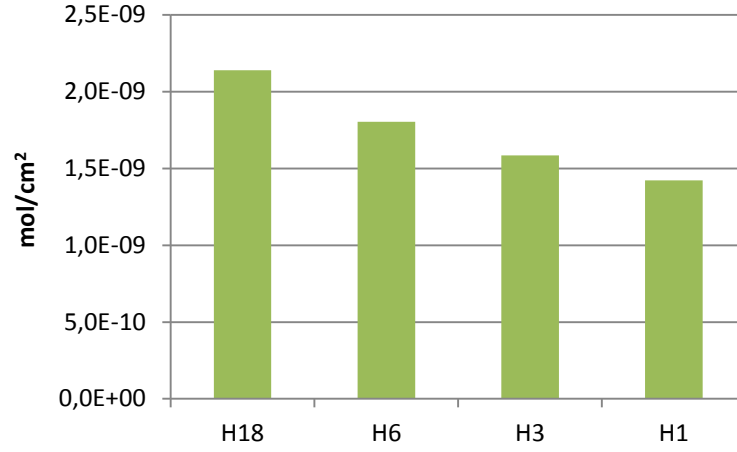
Şekil 4.12 da görülen multipod yapının polar bir kirlilik üzerinde geliştiği düşünülmektedir. Aslında kimi durumlarda multipod yapılar sentezlendiği birçok kez bildirilmiştir. Ancak bunlar gayet uniform ve boyut olarak tek tiptir ve uzantılar burdaki gibi rasgele değil düzenlidir. Yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığı zaman büyümekte olan nanoçubuk yüzeyleride çok fazla çekirdek meydana gelir ve buralardan ayrı ayrı kollar çıktığı için düzenli multipod morfolojiler oluşur.

4.4 ADSORPSİYON KAPASİTESİ

Adsorpsiyon kapasitelerinin ölçümü sırasında her bir bekleme saati için 3 defa ölçüm alınarak grafiğe geçirilmiştir. Eosin Y karakteristik pikini 520 nm de vermektedir ve 20 ppm e kadar absorbans derişimle lineer bir biçimde değişim göstermektedir. Adsorpsiyon miktarı her iki fomülasyonla elde edilen ince filmler için 10^{-9} M lar mertebesindedir.

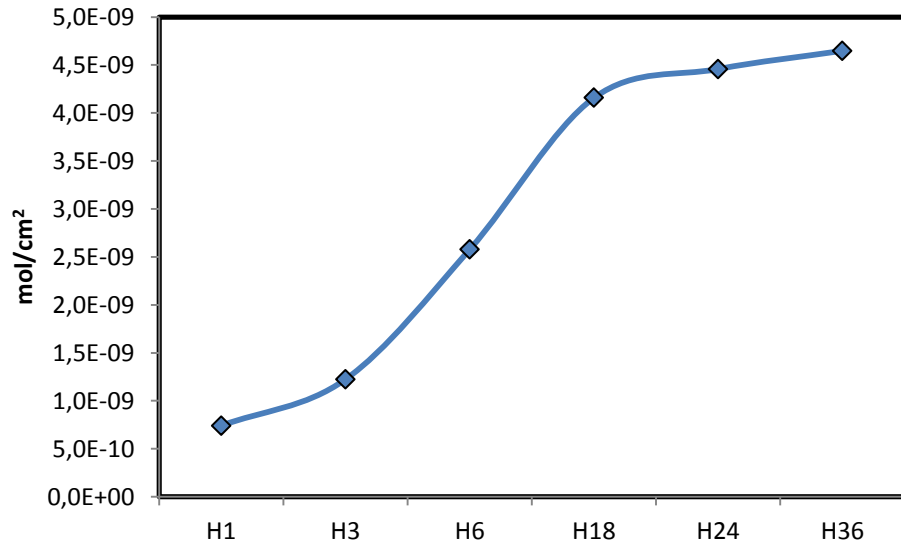


Şekil 4.13 Üre-HMT çözeltisinde 18, 6, 3 ve 1 saat bekletilerek sentezlenen nanokristallerin eosin y adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 4.14 HMT çözeltisinde 18, 6, 3 ve 1 saat bekletilerek sentezlenen nanokristallerin eosin y adsorpsiyon kapasitesi

Görüldüğü gibi genelde 10^{-9} mertebesinde seyreden nanoçubuklar ve nanotopaklar adsorpsiyon kapasitesi açısından ciddi bir farklılık göstermemektedir. Ancak her bir deney serisinde, artan çözelti bekleme süresiyle doğru orantılı bir kapasite artışı vardır. Bu artış reaksiyon süresinin uzamasıyla nanokristallerin büyümesine ve dolayısıyla daha çok adsorpsiyon yapmalarına bağlanmaktadır.

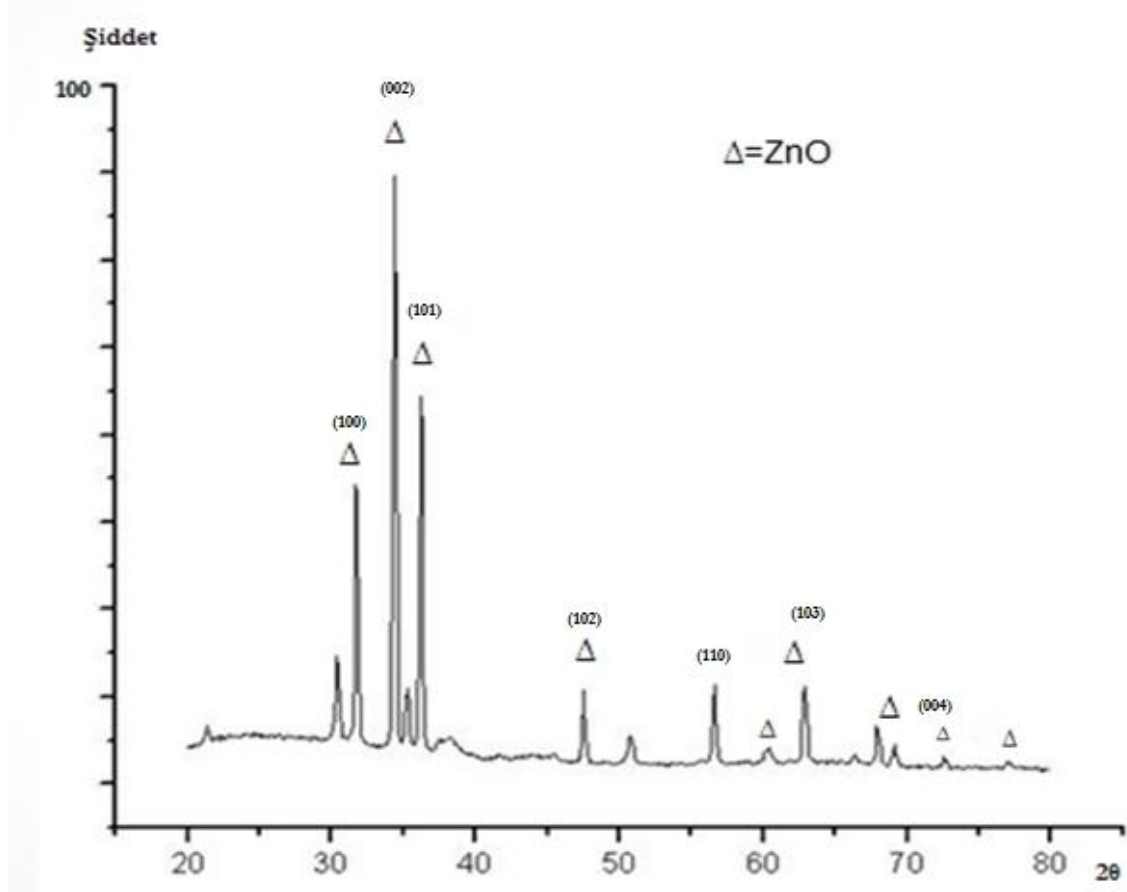


Şekil 4.15 HMT ile sentezlenen ince filmlerin depozisyon süresi -adsorpsiyon ilişkisi

4.5 DENGEEYE ULAŞMA

Reaksiyon boyunca aynı anda hem heterojen çekirdekleşme hem de homojen çekirdekleşme gerçekleşmektedir. Heterojen çekirdekleşme sadece substrat üzerinde sınırlı bir alanda olurken homojen çekirdekleşme çözeltinin her yerinde olur. Bu nedenle önceleri substrat üzerinde hızlı bir şekilde film oluşsa da ortamdaki çinko oksit in çoğu zaman içinde homojen çekirdekleşmeyle harcandığı görülmektedir. Böylece büyüme hızı azaldığı için film oluşumu belli bir süreden sonra çok fazla artış kaydedemez. Çalışmalarımız bu sürenin yaklaşık 20 saat olduğunu göstermektedir.

4.6 XRD KARAKTERİZASYONU



Şekil 4.16 Wurtzit çinko oksitin XRD deseni

0,05 M HMT ve 0,05M Zn^{++} formülasyonu ile sentezlen numuneye ait XRD sonucu

Şekil 4.16 te verilmiştir. Elde edilen sonuca göre sentezlenen ZnO nun wurtzite (JCDPS 36-1451) yapısında olduğu ve bu yapıya ait olmayan pikleri cam üzerinde kaplı indiyum kalay oksitten (ITO, JCDPS 89-1287) kaynaklandığı görülmüştür. ZnO yapısına ait piklerin şiddetlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca herhangi bir safsızlık gözlemlenmemiştir.

Çinko oksite ait ortalama kristalit boyutu aşağıda verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır ve yaklaşık olarak **45 nm** olduğu bulunmuştur.

$$d = \frac{\lambda A}{B \cos \theta}$$

d= nm cinsinden kristalit boyutu (002)

$\lambda=0,154056$ nm (X ışını dalgaboyu)

A=0,8-1 arasında sabit (0,9 alındı)

B=(002) ye ait FWHM değeri (radyan)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Nano yapılı çinko oksitler şimdiye kadar çeşitli metotlarla sentezlenmiştir ancak bu yöntemlerle maliyetlerinin yüksek olması araştırmacıları bu yapıların daha ucuz bir şekilde üretilmesine yönlendirmiştir. Bu sebeple tezimizde kimyasal çözeltiden kristallendirme (chemical bath/solution deposition) metodu kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında Nano boyutlu çinko oksit kristaller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Çözeltide farklı kompleksanlar kullanılarak nanotopak ve nanoçubuk gibi farklı morfolojide kristaller oluşturulmuştur ve adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Bunun yanı sıra ilave katkı maddeleri çözelti ortamına eklenerek şekillenme mekanizmaları açıklanmıştır.

Çinko oksit nanokristallerin sentezinde iki farklı kompleksan sistemi kullanılmıştır. Burada temel ZnO sentez metodumuz Vayssieres'in 2001 te kullandığı başlangıç çözeltisi (HMT+Zn(NO₃)₂) ile gerçekleştirilmiş olup literatürde en sık karşılaşılan ve üzerinde modifikasyonlar yapılan yöntemdir.

HMT li yöntem direk çalışıldığında kristaller irili ufaklı, belli bir doğrultuda yönlenmemiş uniform olmayan bir biçimde gelişmiştir. Bu problemi ortadan kaldırmak için tohumlama yapılmıştır. Literatürde, düzgün yönelmiş kristaller sentezlemek için tohumlamanın şart olduğu söylenmişse de bu durum tarafımızca da kanıtlanmıştır.

Hegzametilen tetramin kullanılan çözeltilerde elde edilen nanoçubukların boyu 2000 nm civarında olup çapı 180 nm civarındadır ve yüzey dağılımı düzgündür. Birçok araştırmacı bu mertebelerde nanoçubuklar sentezlemiştir dolayısıyla literatürle tam bir uygunluk söz konusudur. Daha ince çubuklar sentezlenebilmiş ancak daha uzun çubuklara rastlanmamıştır.

Üre/HMT kompleksanı ile sentezlenen nanokristaller çubuk değil topak yapısında olmadığı için yapılan çalışmalarda tohumlamanın görünür bir etkisi gözlenmemiştir.

Bu da bize tohumlamanın dikey yönde yönelimi arttırmak amacını taşıdığını gösterir. HMT ve Ürenin bir arada bulunduğu çözeltide geliştirilen çinko oksitlerde Nanotopakların çapı 4-20 μm olup yaprak kalınlığı ~90 nm civarındadır.

Wang ve ark. 1999 da çinko karbonat ve üre ile çinko oksit kristaller sentezlenmiş ancak bizim bulduğumu nanotopak morfolojisini elde edememişlerdir. Üre, ZnO nanokristal sentezinde pek sık kullanılan bir kompleksan değildir. Üre ve HMT in bir arada çift kompleksan olarak kullanımı orijinal bir yaklaşımdır.

Substratlardaki yüzeyin kirlilik durumu geliştirilen kristallerin dağılımı ve görünüşünü çok yakından etkilemiştir. İyi bir temizleme işlemi görmemiş substratlardaki kristaller anormal, şekiller tamamen düzensizdirler. Safsızlıklar polar ve heterojen bir yüzey görevi görerek yapıyı bozmaktadırlar.

Çinko gibi kolaylıkla hidroliz olamayan metal iyonları bazik bir bileşenle ortam pH sı yükselttilerek hidrolizlenebilir. Etilendiamin veya trietanol amin gibi bazı Lewis bazları metalle kompleks oluşturur ve metali bünyesinden tutarak yavaş salınımı sağlar.

Etilendiamin ile katkılandırılarak sentezlenen çinko oksit nanokristallerde boy/en oranı iyi olmakla birlikte ancak uçlarda pürüzlülük gözlemlenmiştir. Burada etilendiaminin bir şekilde yanal yüzeylere tutunarak buraları baskı altına alıp dikey yönde büyüme teşvik ettiği sanılmaktadır. Öte yandan uçlardaki pürüzlülük HMT ve Etilendiaminin çinko oksiti tepede birbiriyle yarışmalı şekilde büyüdüğünü düşündürür. Nitekim etilendiamin de bir kompleksandır ve çinkoyu HMT den daha sıkı tutar.

Gao ve arkadaşları 2005 te HMT ve En ile çalışmışlar ancak metal iyonu kaynağı olarak çinko nitrat yerine çinko sülfat kullanmışlardır. Bu çalışmada bizim bulduğumu uzun ince yapıların tersine çiçeğe benzer şekildeki kristaller sentezlemişlerdir. Dolayısıyla ortamdaki katyon kaynağı türünde buna katkısının olduğu açıktır.

Kristal büyümesi boyunca polar yüzeyler yüksek yüzey enerjilerinden ötürü daha etkin bir biçimde gelişir ve kimi zaman daha küçük yüzey kesitleri oluştururken kimi zaman da kaybolmaktadır.

Yüzey enerjisinin kristal morfolojisinde nasıl bir rol oynayacağı düşüncesiyle ortama Benzimidazolyum klorür iyonik sıvısı katılmıştır.

Şekil 4.7 deki 0.025 M lık iyonik sıvı ile elde edilen SEM görüntüsünde çap 300 nm ile 1000 nm arasında değişmekle birlikte ortalama 500 nm civarındadır. Öte yandan benzimidazolium klorür miktarı 4 kat artırılıp 0.100 M yapıldığında çapın ortalama olarak 800-1000 nm civarlarında olduğunu şekil 4.8 de görmekteyiz.

Meyer tepedeki yüzey enerjisinin diğerlerine oranla %60 daha fazla enerjili olduğunu ifade etmişti. Buna dayanarak iyonik sıvının yüzey enerjisini azalttığını söyleyebiliriz.

Çözelti ortamına iyonik sıvı eklenmesi ve morfolojiyi etkileme mekanizmasının izahı literatüre orijinal bir katkı sağlamıştır.

Sentezlenen nanokristallerin adsorpsiyon kapasiteleri için eosin y çözeltisinde bekletilen nano kristaller çözeltiden çıkarıldıktan sonra eosin y çözeltisinin absorbansı ölçülmüştür. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de gösterildiği gibi artan bekleme süresi ile adsorpsiyon kapasiteleri artış trendindedir fakat yaklaşık 20 saat sonra kristal gelişimi durmuştur.

Nanotopakların yapraklaşmadan kaynaklanan yüksek yüzey alanına rağmen nanoçubuklarla benzer değerlerde adsorpsiyon yapması şaşırtıcıdır ancak bu durumun yapraklar arasındaki yüzey gerilimden de kaynaklanabileceği göz ardı edilmemelidir. Literatürde varolan buna benzer tek çalışmada adsorpsiyon 10 kat fazla çıkmıştır.

Şekil 4.16 teki XRD pikinde sentezlenen nanokristallerin vurtzite (JCPDS 36-1451) formunda olduğu görülmektedir. Aradaki diğer pikler ITO kaplı camdan kaynaklanır.

Sonuç olarak farklı morfolojilerdeki ve adsorpsiyon kapasitelerindeki nanokristaller oluşum mekanizmalarıyla birlikte açıklanarak üretilmiş ve tez amacına ulaşmıştır.

Bu tezdeki çalışmamız DSSC güneş pillerinde boyayı geniş alana yayacak uygun elektriksel özellikteki ZnO nano yapıları sentezlemeye bilimsel katkıda bulunmak amacı taşıdığı için çalışmada elde edilen ince filmler teknik donanımı uygun araştırma merkezlerinde mutlaka gerçek bir DSSC güneş pili içinde denenip güneş ışığının enerjiye çevrilme verimi ölçülmelidir. Üre ile elde edilen ince filmlerin adsorpsiyon kapasitelerini olması gerektiği seviyeye getirebilmek için boya çözeltisine yüzey gerilimini azaltıcı maddeler eklenmeli ve böylece eosin y nanotopakların daha iç kısımlarını girebilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Alivisatos, A. P., Harris, A. L., Steigerwald, N. J., Brus, L. E., 1988, Electronic states of semiconductor clusters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum, *J. Chem. Phys.* 89, 4001-4010
- [2] Buffat, P. and Borel, J. P., 1976, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Physica. Reviews A*, 13, 2287-2299
- [3] Zhong L. Wang, 2004, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 1773-1786
- [4] Comb. P.; Pellegrino, T.; Man, I. , 2006, Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures, *Chemical Society Review*, 35, 1195-1201.
- [5] Kruis, F.; Fissan. H.; Poled. A., 1998, Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications, *Journal of Aerosol Sci.*, 29, 511-523
- [6] HAUG, H., KOCH, W., S., 1994, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* , World Scientific Publishing Company, New York, 9810218648
- [7] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G., 2000, Synthesis And Characterization Of Monodisperse Nanocrystals And Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Annual Review of Materials* 30, 545-554.
- [8] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas and P. P. Edward, 2002, Size-Dependent Chemistry: Properties Of Nanocrystals, *Chem. Euro. Journals*, 8, 30 – 35
- [9] Burda, C., Chen. X., Narayana. R., El-Sayed, M. A, 2005, Chemistry And Properties Of Nanocrystals Of Different Shapes, *Chem. Rev.*, 115-121
- [10] Sau, T., Pal, A., Pal, T., 2001, Size regime dependent catalysis by gold nanoparticles for the reduction of eosin, *J Phys Chem B*, 4, 1343-1356
- [11] Cozzoli, P., Pellegrino. I., Manna, L. , 2006, Synthesis, Properties And Perspectives Of Hybrid Nanocrystal Structures *Chem Society Reviews*, 16(35), 1119-1124
- [12] Redl, F.X.; Cho, S.; Murray, C., B.; O'Brien, S., 2003, Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and quantum dots, *Nature*, 423, 968-975
- [13] Wang, L.; Muhammed, M., 1999, Synthesis Of Zinc Oxide Nanoparticles With Controlled Morphology, *J. Mater. Chem.*, 9, 2871-2876.
- [14] P. Verslot, M. van Duin *et al*, 1992, *Rubber Chemistry and Technology* , 65, 343

- [15] Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Pan, Z., Stable And Highly Sensitive Gas Sensors Based On Semiconducting Oxide Belts , *Applied Phys. Lett.* 2002, 81, 1869-1876
- [16] Aranoviteh J, Ortiz A,1979,Optical And Electrical Properties Of ZnO Films Prepared By Spray Pyrolysis For Solar Cell Applications,Journal of Vacuum Science & Technology, 16, 994-999
- [17] Arnold, M.; Avouris, P.; Pan, Z.; Wang, Z.,2003, Field-Effect Transistors Based On Single Semiconducting Oxide Nanobelts, *J. Phys. Chem.*, 107, 659-667.
- [18] Wang, Z., 2004, Nanostructures of Zinc Oxide, *Materials Today* ,7, 26-33.
- [20] Bach, H., Glas, S., 2003, Thin Films on Glass, Springer, New York, 3540585974
- [21] Smith, D., L., 1995, Thin Film Deposition Principles and Practise, McGraw Hill, NewYork, 0071139133
- [23]MARKOV, I.,1995, Crystal Growth For Beginners Fundamentals of Nucleation and Epitaxy, WorldScientific, Londra, 9810215312
- [24] Chang, C. H., Lee, Y.L.,2007,Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum-dot-sensitized solar cells,*Applied Physics Letters* 2007, 91, 53503-53508.
- [25] Brown, P., Takechi, K., Kamat, P. V.,2008, Single-walled carbon nanotube scaffolds for dye-sensitized solar cells*Journal of Physical Chemistry C* , 112, 4776-4782.
- [26] Baxter, J. B.,Walker, A. M., van Ommering K., Aydil, E. S.,2006, Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells,*Nanotechnology*, 17, S304-S312
- [27] McBride, R. A.; Kelly, J. M.; McCormack, D. E.,2003, Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts,*J. Mater. Chem.*2003, 13, 1196-1201.
- [28] Peterson, R. B.; Fields, C. L.; Gregg, B. A.,2004, Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions, *Langmuir ACS*, 20, 5114-5118
- [29] Yamabi, S.; Imai, H.,2002, Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3773-3778
- [30] Cao, B. Q.; Cai, W. P.; Duan, G. T.; Li, Y.; Zhao, Q.; Yu, D. P.,2005,A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties, *Nanotechnology*, 16, 2567-2574.
- [31] Greene, L. E.; Law, M.; Goldberger, J.; Kim, F.; Johnson, J. C.; Zhang, Y. F.; Saykally, R. J.; Yang, P. D. ,2003, Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays, *Angewandte Chemie*, Int. Ed. 2003, 42,3031-3034.

[32] Obrien, P.; Saeed, T.; Knowles, 1996, Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition, *Journal of Mater. Chem.*, 6, 1135-1139.

[33] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway and P.O. Brien, 2004, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 14, 2575

[34] Vayssieres, L., 2003, Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions, *Adv. Mater.*, 15, 464-466.

[35] Chou, K. S.; Chen, W. H.; Huang, C. S. J. Chin., 1990, Precipitation studies of hydrous zinc oxide colloids, *Inst. Chem. Eng.*, 21, 327-334

[36] Öner, M.; Norwig, J.; Meyer, W. H.; Wegner, G., 1998, Control of ZnO Crystallization by a PEO-b-PMAA Diblock Copolymer, *Chem. Mater.*, 10, 460-463.

[37] Taubert, A.; Kubel, C.; Martin, D. C., 2003, Polymer-Induced Microstructure Variation In Zinc Oxide Crystals Precipitated From Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 2660-2666

[38] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 035403

[39] T. Sounart, J. Liu, J. Voigt, J. Hsu, E. Spörke, Z. Tan and Y. Jiang, 2006, Sequential Nucleation and Growth of Complex Nanostructured Films, *Adv. Funct. Mater.* 16, 335-344

ÖZGEÇMİŞ



1984 yılında Adana'da doğdum.
Orta okul eğitimimi Adana Anadolu İmam Hatip Lisesinde aldım.
Liseyi Mersin Fen Lisesi ve Adana Kolejinde okudum.
2003'te İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdim.
2008 yılında mezun olup aynı bölümde yüksek lisansa başladım.
2010'da deneysel çalışmalarımı bitirdikten sonra TSK'ya katılıp
Uludere'de askerlik görevimi yerine getirdim. 2011-2012 yılları
arasında kimyasal maddeler üreten Real Kimyasal Değerler'de çalıştım.