



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILARIN
SENTEZLENMESİ ve SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Nurdan AŞAR
Fizik Anabilim Dalı
Kathal Fiziği Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Ayşe EROL
Aralık, 2011**

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILARIN
SENTEZLENMESİ ve SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

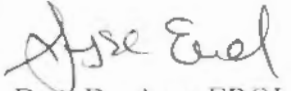
**Nurdan AŞAR
Fizik Anabilim Dalı
Kathal Fiziği Programı**

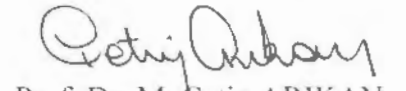
**Danışman
Doç. Dr. Ayşe EROL
Aralık, 2011**

İSTANBUL

Bu çalışma 13/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Katıhal programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

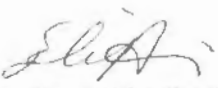
Tez Jürisi


Doç. Dr. Ayşe EROL
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi


Prof. Dr. M. Çetin ARIKAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi


Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Gönül BAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi


Doç. Dr. Elif AKALIN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4907 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam öncesinde ve devamında verdikleri emek, gösterdikleri sabır ve öğrettikleri herşey için değerli Hocalarım Doç. Dr. Ayşe EROL ve Prof. Dr. Çetin ARIKAN'a, deneylerimin büyük bir kısmını İYTE Fizik Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirebilmem için olanak tanıyan değerli Hocam Prof. Dr. Salih OKUR'a, deneysel ve teorik desteklerinden dolayı Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ, Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ ve Prof. Dr. Gülten ATUN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım ve dostlarım Leyla Başak BÜKLÜ, Ömer DÖNMEZ, E. Metin KENDİRLİK, Mesut BALABAN, Hatice BAŞAK, Ferhat NUTKU, Mustafa GÜNEŞ, Elif LEVENT, Nesli YAĞMURCUKARDEŞ, Mehlika BAYKAL, Çilem KAHRAMAN, M. Kenan DOĞAN, Özgür GÜLTEKİN ve Esra YAZICIOĞLU'na yardım ve destekleri için teşekkür ederim.

Varlıkları ve emekleri için aileme sonsuz teşekkürler.

Aralık, 2011

Nurdan AŞAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. NANOYAPILARIN SENSÖR ÖZELLİKLERİ	4
2.2. NANOYAPI SENTEZLEME TEKNİKLERİ	7
2.3. ADSORPSİYON-DESORPSİYON KİNETİĞİ	9
2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi	10
2.3.2. Bağıl Nem ve Su Buharı Moleküllerinin Konsantrasyonu	17
3. MALZEME VE YÖNTEM	20
3.1. ZnO YARIİLETKENİNİN YAPISI	20
3.2. ZnO NANOYAPILARIN SOL-GEL YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ	21
3.3. ZnO NANOYAPILARIN YAPISAL KARAKTERİZASYONU	27
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu	27
3.3.2. Enerji Dağılım Spektroskopisi	30
3.3.3. X-Işın Kırınımı	31
3.4. ZnO NANOYAPILARIN OPTİK KARAKTERİZASYONU	34

3.5. ZnO NANOYAPILARIN SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	37
3.5.1. QCM Tekniği.....	37
3.5.2. Elektriksel Ölçümler	40
4. BULGULAR	43
4.1. ZnO NANOYAPILARIN YAPISAL KARAKTERİZASYONU	43
4.1.1. SEM Analiz Sonuçları	43
4.1.2. XRD Analiz Sonuçları	46
4.2. ZnO NANOYAPILARIN OPTİK KARAKTERİZASYONU	47
4.2.1. Fotoışma Sonuçları	47
4.3. ZnO NANOYAPILARIN SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	48
4.3.1. Nem Ortamında Sensör Özelliklerin İncelenmesi.....	48
4.3.1.1. QCM Sonuçları	48
4.3.1.2. Elektriksel Ölçümler	54
4.3.2. O ₂ Ortamında Sensör Özelliklerin İncelenmesi	56
4.3.3. CO Ortamında Sensör Özelliklerin İncelenmesi.....	58
4.4. ZnO NANOYAPILARIN NEM ADSORPSİYONUNUN KİNETİK MODELLEMESİ	60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	63
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Parçacık boyutuna bağlı olarak yüzey/hacim oranı değişimi.....	4
Şekil 2.2	: (a) Langmuir adsorpsiyon izotermi ve (b) adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.3	: Freundlich adsorpsiyon izotermi	12
Şekil 2.4	: BET adsorpsiyon izotermi.....	13
Şekil 3.1	: ZnO'in kristal yapısı.....	20
Şekil 3.2	: Sol-Gel sentez şeması.....	23
Şekil 3.3	: Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.4	: Elektron demeti-örnek etkileşimiyle üretilen sinyaller ve etkileşim hacmi	29
Şekil 3.5	: (a) Karakteristik X-ışınları ve Frenleme radyasyonu, (b) X-ışını geçişleri	31
Şekil 3.6	: Kristal atomlarından X-ışınının kırınımı	32
Şekil 3.7	: Direkt bant aralıklı yarıiletkende iletkenlik bandından valans bandına ışımali geçiş	35
Şekil 3.8	: ZnO'in hesaplanmış kusur seviyeleri	35
Şekil 3.9	: Fotoşıma deney düzeneği	36
Şekil 3.10	: Kuartz kristal rezonatörün kesim geometrisi.....	37
Şekil 3.11	: QCM-Nem ölçümü deney düzeneği.....	39
Şekil 3.12	: Elektriksel karakterizasyon deney düzeneği	42
Şekil 4.1	: ZnO-NP1 Örneğinin SEM Görüntüsü ve EDS analizi.....	43
Şekil 4.2	: ZnO-NP2 Örneğinin SEM Görüntüsü ve EDS analizi.....	44
Şekil 4.3	: ZnO-NT Örneğinin SEM Görüntüsü ve EDS analizi.....	44
Şekil 4.4	: ZnO-NP1, ZnO-NP2, ZnO-NT Örneğlerinin XRD Analizi.....	46
Şekil 4.5	: ZnO-NP1, ZnO-NP2, ZnO-NT Örneğlerinin Fotoşıma Sinyalleri	47
Şekil 4.6	: (a) ZnO-NP1 örneğinin 11, 43, 53, 75, 84, 94, 97 %RH değerleri için cevap-geri dönüşüm eğrileri.....	48
	(b) ZnO-NP2 örneğinin 11, 43, 53, 75, 84, 94, 97 %RH değerleri için cevap-geri dönüşüm eğrileri	49
	(c) ZnO-NT örneğinin 11, 43, 53, 75, 84, 94, 97 %RH değerleri için cevap-geri dönüşüm eğrileri.....	49
Şekil 4.7	: Sensörlerin 11-97 %RH aralığında, 3 döngü için karşılaştırmalı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	50
Şekil 4.8	: (a) ZnO-NP1 sensörünün, bağıl nemin %11-97 aralığında artan ve azalan değişimine verdiği frekans cevabı	51
	(b) ZnO-NP2 sensörünün, bağıl nemin %11-97 aralığında artan ve azalan değişimine verdiği frekans cevabı.....	52
	(c) ZnO-NT sensörünün, bağıl nemin %11-97 aralığında artan ve azalan değişimine verdiği frekans cevabı	52
Şekil 4.9	: (a) ZnO-NP1, (b) ZnO-NP2, (c) ZnO-NT sensörlerinin %11-97 RH aralığında frekans sensitivitelere	53

Şekil 4.10	: (a) ZnO-NP1, (b) ZnO-NP2, (c) ZnO-NT sensörlerinin 11-97 %RH aralığında I-V karakteristikleri	54
Şekil 4.11	: (a) ZnO-NP1, (b) ZnO-NP2, (c) ZnO-NT sensörlerinin 11-97 %RH aralığında sensitiviteleleri	55
Şekil 4.12	: (a) ZnO-NP1 (b) ZnO-NP2 (c) ZnO-NT sensörlerinin 500/1000/1500 ml/dk akış hızlarında oksijene verdikleri frekans cevapları.....	56
Şekil 4.13	: Sensörlerin 1500 ml/d akış hızında oksijene verdikleri frekans cevapları	57
Şekil 4.14	: (a) ZnO-NP1 (b) ZnO-NP2 (c) ZnO-NT sensörlerinin 500, 1000 ve 1500 ml/d akış hızlarında CO ortamlarına verdikleri frekans cevapları	58
Şekil 4.15	: ZnO-NP1, ZnO-NP2, ZnO-NT Sensörlerinin 1500 ml/dk Akış Hızında Karbon Monoksit'e Verdikleri Karşılaştırmalı Frekans Cevapları	59
Şekil 4.16	: (a) ZnO-NP1 sensörü için 11-75 %RH aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermi	60
	(b) ZnO-NP2 sensörü için 11-75 %RH aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermi	61
	(c) ZnO-NT sensörü için 11-75 %RH aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermi	61

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) işaretlerine bağlı olarak reaksiyon karakteristiği	17
Tablo 2.2	: Doymuş Buhar-Sıcaklık Tablosu	19
Tablo 3.1	: ZnO'in Fiziksel Özellikleri	21
Tablo 3.2	: Kuartz Kristalin Kesim Açılı ve Titreşim Modları	38
Tablo 3.3	: Doymuş tuz Çözeltilerinin Oda Sıcaklığı (24°C) için Bağıl Nem Değerleri ve Molar Buhar Konsantrasyonları	39
Tablo 4.1	: Sol-Gel yöntemiyle sentezlenen örneklerin adlandırılması, molariteleri, pH değerleri ve morfolojileri.....	45
Tablo 4.2	: Sensörlerin 11-75 %RH Aralığında Cevap-Geri Dönüşüm Zamanları	50
Tablo 4.3	: Sensörlerin 11-97 %RH aralığında sensitiviteeleri.....	53
Tablo 4.4	: Sensörlerin 1500 ml/dk Oksijen-Argon Akışında Cevap-Geri Dönüşüm Zamanları	57
Tablo 4.5	: Sensörlerin 1500 ml/dk CO-Argon Akışında Cevap-Geri Dönüşüm Zamanları	59
Tablo 4.6	: Örneklerin Oda Sıcaklığı (24°C) ve 11-75 %RH Aralığında Langmuir Modeliyle Hesaplanmış İzoterm Parametreleri ve Serbest Enerji Değişimleri.....	62
Tablo 5.1	: Sol-Gel yöntemiyle sentezlenen örneklerin molarite ve pH değerleri.....	63
Tablo 5.2	: Sensörlerin 11-97 %RH aralığında sensitiviteeleri.....	65
Tablo 5.3	: Örneklerin oda sıcaklığı (24°C) ve 11-75 %RH aralığında Langmuir modeliyle hesaplanmış K_{equ} ve ΔG değerleri.....	66

SEMBOL LİSTESİ

C	: kapasitans
ϵ_0, ϵ_r	: boşluğun dielektrik sabiti, bağıl dielektrik sabiti
A	: alan
d	: kalınlık
θ	: kaplanma miktarı
x	: madde miktarı
m	: kütle
P	: basınç
k, n	: Freundlich sabitleri
C	: konsantrasyon
V	: hacim
S	: boş yüzey durumları
K_{equ}	: denge sabiti
K	: şekil sabiti
k_a, k_d	: Langmuir sabitleri
K'	: bağıntı sabiti
k_{obs}	: gözlenen hız sabiti
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
R	: evrensel gaz sabiti
T	: sıcaklık
Δf	: frekans değişimi
Δf_{maks}	: normalize edilmiş frekans değişimi
t	: zaman
Δm	: kütle değişimi
Δm_{∞}	: maksimum kütle değişimi
τ	: relaksasyon zamanı
ΔH	: entalpi
ΔS	: entropi
RH (%)	: bağıl nem (%)
n	: mol sayısı
c, a	: örgü sabitleri
m_e^*, m_h^*	: elektron ve boşluğun etkin kütleleri
M	: metal
μ_s, μ_L	: katı ve çözünmüş fazın kimyasal potansiyelleri
γ	: katı-sıvı arayüzeyinin serbest enerjisi
J_N	: çekirdeklenme hızı
c_1, c_s	: başlangıç maddesi konsantrasyonu ve katı fazın çözünübilirliği
K_{α}, K_{β}	: karakteristik X-ışınları
λ	: dalgaboyu
(hkl)	: Miller indisleri
D	: kristal boyutu

β	: pik yarı genişliği
$h\nu$: enerji
k	: dalga vektörü
E	: enerji
E_g	: yarıiletkenin bant aralığı
E_C, E_V	: iletkenlik ve valans bandı enerji seviyeleri
V_{Zn}	: çinko boşluğu
V_O	: oksijen boşluğu
Zn_i	: çinko arayer kusuru
O_i	: oksijen arayer kusuru
O_{Zn}	: oksijenin ters yerleşim kusuru
ρ	: yoğunluk
μ	: kayma modülü
f_0	: temel titreşim frekansı
qV_s	: bariyer yüksekliği
R_a, R_{RH}	: % 11, %97 bağıl nem ortamlarında örnek dirençleri
T_{90}, T_{10}	: maksimum sinyalin %90 ve %10 değerine ulaştığı zaman değerleri

ÖZET

ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILARIN SENTEZLENMESİ ve SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, sol-gel yöntemiyle başlangıç maddelerinin molariteleri değiştirilerek sentezlenen ZnO nanoyapıların kristal yapısı, morfolojisi ve kimyasal içeriği sırasıyla X-ışını kırınımı (*X-Ray Diffraction–XRD*), taramalı elektron mikroskobu (*Scanning Electron Microscopy–SEM*) ve enerji dağılım spektroskopisi (*Energy Dispersive Spectroscopy-EDS*) ile belirlenmiştir. Başlangıç maddelerinin molaritelerinin yapıların boyutları ve morfolojileri üzerindeki etkisi araştırılarak, boyut ve morfolojinin sensör özelliklerine etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

ZnO nanoyapıların nem ve gaz (O₂, CO) ortamlarında sensör özellikleri kuartz kristal mikrobalans (*Quartz Crystal Microbalance–QCM*) ve elektriksel direnç ölçümlerinden yararlanılarak çalışılmıştır. Yapıların bant aralıkları ise oda sıcaklığında yapılan fotoışınma (*PhotoLuminescence–PL*) ölçümlerinden elde edilmiştir. Sentezlenen ZnO nanoyapıların nem ortamındaki adsorpsiyon, desorpsiyon hızları ve Gibbs serbest enerjileri *Langmuir* adsorpsiyon izotermi aracılığıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen ZnO nanoyapıların nem ve gaz ortamlarındaki sensitiviteilerinin morfoloji ve boyuta bağlı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO nanoyapılar, QCM, Langmuir adsorpsiyon modeli, ZnO nem sensörü, ZnO gaz sensörü.

SUMMARY

SYNTHESIS and INVESTIGATION of SENSING PROPERTIES of ZINC OXIDE (ZnO) NANOSTRUCTURES

In this study, X-ray diffractometry (*XRD*) and scanning electron microscopy (*SEM*) equipped with energy dispersive spectroscopy (*EDS*) were used to characterize crystal structure, morphology and chemical content of ZnO nanostructures synthesized by sol-gel method in different precursor concentrations. The effects of precursor concentrations on sol-gel formation of ZnO nanostructures have been investigated. Size and morphology dependent sensing properties have been determined experimentally and theoretically.

Sensing properties of ZnO nanostructures in humidity and gas (O₂-CO) environments have been studied by using quartz crystal microbalance (QCM) and electrical resistance measurements. Photoluminescence (PL) measurements have been performed at room temperature to obtain bandgap of ZnO nanostructures. Adsorption parameters such as adsorption, desorption rates and Gibbs free energies of humidity adsorption on ZnO nanostructures have been determined using *Langmuir* adsorption isotherm. Our results showed that sensitivities of synthesized ZnO nanostructures to humidity and gas ambient conditions strongly depend on their morphology and sizes.

Keywords: ZnO nanostructures, QCM, Langmuir adsorption model, ZnO humidity sensor, ZnO gas sensor.

1. GİRİŞ

Son yıllarda bilim dünyasının ilgisi, disiplinlerarası bir konu olan nanoyapılar ve uygulamaları üzerine odaklanmıştır. Bir nanometre (nm) metrenin milyarda biridir ve nanoyapılar ya da nanoparçacıklar genellikle 1-100 nm aralığında boyutlara sahip yapılar olarak kabul edilir. Nanoyapıların fiziksel, kimyasal, elektriksel ve optik özellikleri boyut ve şekillerine bağlı olarak külçe yapıdaki benzerlerine göre farklılık gösterir. Eğer yapıların boyutu eksiton *Bohr yarıçapı* ya da *de Broglie dalgaboyu* mertebesindeyse elektronik ve optoelektronik uygulamalar için büyük önem taşıyan kuantum boyut etkileri ortaya çıkar. Yarıiletken nanoyapılarda kuantum boyut etkisi, optik ve elektronik özellikleri belirleyen durum yoğunluğu ve toplam enerjiyi etkilemektedir.

Lin ve diğerleri [1] 3.5 ve 12 nm aralığında sentezledikleri ZnO kuantum noktalarının boyutları 12-3.5 nm aralığında küçüldükçe fotoişma ölçümlerinde bant aralıklarının 3.30 eV'den 3.43 eV değerine kaydığını gözlemişlerdir. *Patra ve diğerlerinin* [2] 4-8 nm boyutlarında sentezledikleri ZnO kuantum noktalarının, fotoişma ölçümlerinde kuantum boyut etkisine bağlı olarak bant aralıklarının külçe ZnO'e göre arttığını tespit etmişlerdir. *Gu ve diğerleri* [3] 1.1 nm yarıçaplı kolloidal ZnO nanoçubukların absorpsiyon spektrumundan, taban seviye eksiton enerjisinin (~3.53 eV) bir boyutta sınırlanmaya bağlı olarak külçe yapıdaki ZnO'in serbest eksiton enerjisine (~3.30 eV) göre arttığını belirlemişlerdir.

Küçük boyutları nedeniyle nanoyapılar büyük yüzey/hacim oranına sahiptirler. Bu oran, nanoyapıların külçe yapılara göre büyük yüzey enerjisi, reaktivite, çözünebilirlik, düşük erime noktası gibi üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmasının bir nedenidir. Parçacıkların boyutları küçüldükçe artan yüzey atomu sayısı yapıların özelliklerinin belirlenmesinde baskın hale gelir [4]. Parçacık yüzeyindeki atomların bağları doymamıştır, doymamış bağ sayısı yüzey enerjisini artırır. Atomlar yüzey enerjilerini

azaltarak kararlı hale gelmek, üzerlerine uygulanan kuvveti dengelemek için adsorbat molekülleriyle bağ yapma eğilimindedir. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı yüzeydeki atom sayısının artmasıyla doğru orantılıdır. Bu özellikleri, nanoparçacıkların sensör malzemesi olarak kullanımında büyük önem taşır. *Park ve diğerleri* [5] 18-32 nm çaplı kalay oksit (SnO_2) nanotaneçiklerden oluşmuş fiberlerin nitrojen dioksit (NO_2) ve karbonmonoksit (CO) gazlarına verdikleri direnç cevaplarını ölçerek, 18 nm çaplı taneçiklerden oluşan fiberlerin CO 'e gösterdikleri sensitivitenin 32 nm çaplı fiberlerin sensitivitesine kıyasla 2 katı oranında, 40-70 ppm NO_2 'e gösterdikleri sensitivitenin ise 40-170 katı oranlarında fazla olduğunu tespit etmişlerdir. *Wu ve diğerleri* [6] 5-7 saat kalsinasyon süreleriyle elde ettikleri 120 nm ve 90 nm çaplı ZnO nanotelleri, 10-600 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda etanole ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) maruz bırakarak direnç ölçümleri yapmış ve 10 ppm etanol konsantrasyonunda 120 nm çaplı nanotellerin sensitivitesinin %32 oranında olmasına rağmen, 90 nm çaplı nanotellerin sensitivitesinin boyut küçülmesine bağlı olarak %89 olduğu belirlemişlerdir.

Nanoyapıların morfolojilerinin ve boyutlarının sentezleme aşamasında kontrollü olarak değiştirilebilmesi, performansları artırılmış ya da tamamen yeni karakteristik ve işlevselliğe sahip malzeme ve aygıtların geliştirilmesine olanak tanır. Bu aygıtlar arasında kimyasal sensörler yaşam kalitesini artırmak için meteoroloji, tarım, tekstil, sağlık, gıda işleme ve elektronik gibi alanlarda giderek önemli hale gelmiştir. Nem/gaz sensörlerinde duyarlı malzeme olarak nanoyapıların kullanılması, sensörün duyarlılık, seçicilik ve kararlılık gibi özelliklerini iyileştirdiği, yanıt zamanı, çalışma sıcaklığı ve maliyetini de azalttığını ortaya koymaktadır [7-9].

ZnO, amonyak (NH_3) [10], ozon (O_3) [11], NO_2 [12], CO [13], hidrojen (H_2) [12] gazlarına, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [6], aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) [14] ve neme [15] karşı duyarlılık gösterdiği gözlenmiş olan bir malzemedir. Son yıllarda duyarlılık ve seçiciliğinin artırılması, çalışma sıcaklığının düşmesi nedeniyle ZnO, gaz/nem sensörü uygulamalarında gelecek vaad eden bir yarıiletken olarak büyük ilgi görmektedir [10,14-15].

Bu tez çalışmasında ZnO nanoyapılar kimyasal bir yöntem olan *sol-gel* yöntemiyle sentezlenerek, bant aralıkları fotoişıma yöntemiyle belirlenmiştir. Yapıların boyutlarına bağlı olarak nem/gaz ortamlarına duyarlılıkları elektriksel ölçümler ve QCM yöntemiyle

incelenmiştir. Bağıl nem altında elde edilen QCM eğrilerinden, Langmuir adsorpsiyon modeli kullanılarak adsorpsiyon parametreleri (adsorpsiyon ve desorpsiyon katsayıları, Gibbs serbest enerjisi) belirlenmiştir.

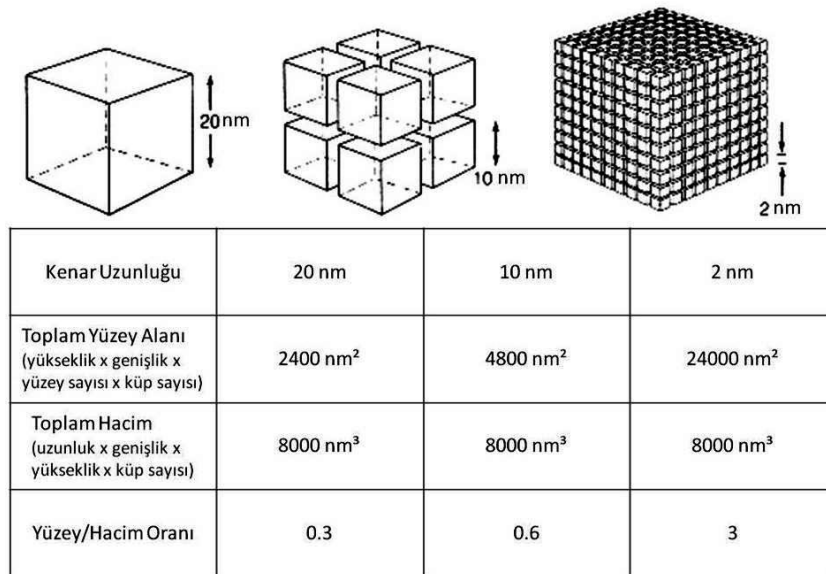
Tezin genel kısımlar bölümünde nanoyapıların sensör özellikleri, nanoyapıların sentezlenmesinde kullanılan yöntemlerle *sol-gel* tekniğinin kıyaslanması ve kimyasal sensörlerin analizinde önemli bir yeri olan adsorpsiyon-desorpsiyon teorisine yer verilmiştir. Malzeme ve yöntem başlığı altında ZnO'nun genel özellikleri, *sol-gel* yöntemi, optik karakterizasyon, elektriksel ölçümler ve QCM yöntemiyle ilgili teorik bilgiler kullanılan deney düzenekleri ile birlikte anlatılmıştır. Ayrıca örneklerin fiziksel ve kimyasal analizinde kullanılan SEM, EDS ve XRD yöntemlerinden söz edilmiştir. Bulgular bölümünde, yapılan analizler ve yapıların nem/O₂/CO ortamlarına gösterdiği duyarlılıkla ilişkili bulgular yorumlanarak, tartışma ve sonuç bölümünde sentezlenen ZnO nanoyapıların gösterdiği özelliklerin sensör uygulamaları için potansiyeli, boyut ve morfolojiye bağlı olarak sensör özelliklerin değişimi ve geleceğe yönelik çalışmalara değinilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOYAPILARIN SENSÖR ÖZELLİKLERİ

En az bir boyutu nanometre mertebesinde sınırlandırılmış nanoyapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri külçe malzemelerin ve tek atomların özelliklerinden farklıdır. Nano ölçekte optik, elektronik, manyetik ve termodinamik özellikler boyuta bağımlı hale gelir. Nanoyapıların külçe malzemelerden farklı özelliklere sahip olmasının başlıca iki nedeni; nano boyutta yüzey/hacim oranının artması ve sürekli enerji spektrumunun kesikli elektronik seviyelerle yer değiştirdiği kuantum boyut etkileridir. Kuantum boyut etkileri daha çok fiziksel özelliklerin değişimini kontrol ederken, yüzey/hacim oranı kimyasal süreçlerde önemli rol oynar.

Parçacık boyutunun küçülmesiyle termodinamik özellikleri belirleyen yüzey atomlarının davranışı içteki atomlara göre daha baskın hale gelir.



Şekil 2.1: Parçacık boyutuna bağlı olarak yüzey/hacim oranı değişimi [16].

Şekil 2.1’de kenar uzunluğu 20 nm olan bir küpün daha küçük kenar uzunluklu küplere bölünmesiyle yüzey/hacim oranının nasıl değiştiği görülmektedir. Eşit hacim içerisinde bulunan küplerin kenar uzunluğu 2 nm ise toplam yüzey alanı ve yüzey/hacim oranı 10 kat artmaktadır.

Termodinamik olarak toplam Gibbs serbest enerjisi külçe yapının ve nanoparçacığın yüzey serbest enerjisinin toplamıdır. Yüzeydeki atom sayısının artması, eksik bağ sayısının ve yüzey enerjisinin artması anlamına gelir. Bu nedenle nanoyapılar külçe benzerlerine göre kimyasal olarak daha reaktiftir. Kimyasal sensörlerde duyarlı malzeme olarak nanoyapıların kullanılması, sensörlerin sensitivite ve seçicilik gibi parametrelerini iyileştirirken, cevap zamanı, maliyet ve boyutlarını azaltmıştır [7-9].

Bir gaz/nem sensörünün çalışması basit olarak gaz/nem molekülleri ve duyarlı malzeme arasında yük transferinin gerçekleşmesi sonucu elektriksel sinyal üretimine dayanır. Metal oksit yüzeylerdeki oksijen boşlukları elektriksel ve kimyasal olarak aktiftir. Algılama süreci, dedekte edilecek gazlar ve adsorbe yüzey oksijeni arasındaki reaksiyonlarla yakından ilgilidir. Yüzey/hacim oranının büyümesi yüzey durumlarının sensör yanıtındaki rolünü artırır.

Gaz/nem sensörleri ölçülen fiziksel değişkene göre rezistif ve kapasitif sensörler olarak sınıflandırılabilir. Rezistif sensörler indirgen ya da okside eden gazlara maruz kaldıklarında dirençleri (elektriksel iletkenlikleri) değişim gösterir. 1962 yılında *Seiyama ve diğerleri* [17] çalışmalarında ince film olarak kaplanmış n-tipi ZnO’ün üzerinde adsorbe olan karbon dioksit (CO₂), benzen (C₆H₆) ve C₂H₅OH’ün donör (verici) gibi davranarak iletkenliği artırdığını, oksijenin ise akseptör (alıcı) gibi davranarak iletkenliği düşürdüğünü gözlemişlerdir.

Bir malzemenin kapasitesi elektrot alanı, film kalınlığı ya da dielektrik sabitine göre değişim gösterir.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.1)$$

Denklemden ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti, ϵ_r bağıl dielektrik sabiti, A elektrot alanı, d ise dielektrik malzemenin kalınlığıdır. İki paralel elektrot arasında bulunan duyarlı malzeme kapasitör gibi davranır. Elektrot alanı ve film kalınlığı sabit kaldığında kapasitedeki değişim sadece malzeme üzerinde gaz adsorpsiyonuyla dielektrik sabitinin değişimine bağlıdır. Kapasitif bir nem sensörü için plakalar arasında adsorbe olmuş nem miktarı bağıl dielektrik sabitini artırır ve kapasite doğru orantılı olarak artar [18].

Qi ve diğerleri [15] 1.5-3 μm uzunluk ve 200-400 nm çaplı çiçeğe benzer ZnO nanoçubukların nem adsorpsiyonuyla kapasite değişimlerini 40 Hz-100 kHz frekans ve 11-95 %RH aralığında incelemişlerdir. Yüksek frekanslarda (10-100 kHz) nem oranı arttıkça kapasitedeki değişimin kayda değer olmadığını, ancak düşük frekanslarda (40-100 Hz) nem artışıyla birlikte adsorpsiyonun artması, daha büyük dielektrik sabiti ve daha fazla polarizasyona neden olduğundan 10^3 - 10^4 mertebesine kapasite değişimlerini gözlemişlerdir.

Bu iki sensör tipine ek olarak, nanoyapıların sensör özelliklerini belirlemede kütle sensörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kütle sensörleri, kuartz gibi piezoelektrik bir kristal üzerine kaplanan duyarlı malzemede gaz/nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonuyla frekans değişimini kütle değişimine göre algılar. Kuartz kristalin rezonans frekansı, üzerine yüklenen kütleyle azalır. Kütle ve frekans arasındaki bağıntı *Sauerbrey* [19] denklemiyle verilir. ZnO nanoyapıların sensör özelliklerinin incelenmesinde nanogram mertebesinde kütle değişimini algılayabilmesi, kolay ve ucuz bir yöntem olması nedeniyle QCM yöntemi, ayrıca rezistif yöntem tercih edilmiştir. QCM tekniğiyle ilgili ayrıntılar bölüm 3.5.1’de verilmiştir.

ZnO, gaz sensörü uygulamalarında kullanılmak üzere keşfedilen ilk malzemelerden biridir ve literatürde ZnO nanoyapılarla ilgili birçok sensör çalışması bulunmaktadır. *Yang ve diğerleri* [20] 300°C’de 50 nm çaplı, 0.5 μm uzunluğundaki ZnO nanoçubukların sensitivitesinin 1-100 ppm (*parts per million-ppm*) aralığında C₂H₅OH konsantrasyonu ile değişimini inceleyerek, konsantrasyon artışıyla iletkenliğin 10^2 mertebesinde arttığını göstermişlerdir. *Chang ve diğerleri* [20] ZnO:Ga/SiO₂/Si şablon üzerinde büyüttükleri ZnO nanotellerin 80°C’de değişen bağıl nem (*Relative Humidity - %RH*) oranları için akım-voltaj karakteristiğini inceleyerek, bağıl nem

konsantrasyonunun %25 ile %90 arasında artmasıyla sensör direncinin $5.9 \times 10^5 \Omega$ değerinden $3.2 \times 10^5 \Omega$ değerine düştüğünü belirlemiştir. *Quy ve diğerleri* [21] 100 nm çapında ve 3 μm uzunluğunda büyüttükleri ZnO nanoçubukların NH_3 gazına duyarlılığını QCM yöntemiyle incelemiştir. 50-200 ppm aralığında artan NH_3 konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ZnO nanoçubuklarla kaplanmış QCM sensörlerin frekans cevaplarının arttığını gözlemiştir. *Zhang ve diğerleri* [22] ZnO nanotel ve nanoçubuklarla kaplanmış QCM sensörlerin sensitivitesini 25 °C ortam sıcaklığında, 5-97 %RH aralığında incelemiş ve nem oranının yükselmesiyle iki yapı için de QCM frekansının lineer olarak düştüğünü, ancak nanotellerden oluşan sensörün sensitivitesinin nanoçubuklara kıyasla daha fazla olduğunu gözlemiştir. Sensitivite değerlerini nanotel ve nanoçubuk sensörler için 180 s zaman aralığında sırasıyla $\sim 80 \text{ Hz/s}$ ve $\sim 70 \text{ Hz/s}$ olarak hesaplamışlardır. *Xu ve diğerleri* [23] farklı boyutlardaki ZnO nanoyapıları kimyasal çöktürme, emülsiyon, mikroemülsiyon yöntemleriyle sentezleyerek, H_2 , Sülfür Hegzaflorit (SF_6), Bütan (C_4H_{10}), gazolin ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gazları için sensitivite ölçümleriyle sensitivitenin tanecik boyutu küçüldükçe arttığını tespit etmişlerdir. *Qi ve diğerleri* [24] potasyum klorür (KCl) katkılayarak 2s yanıt ve 1s geri dönüşüm zamanına, iyi seçicilik ve kararlılığa sahip, yüksek performanslı ZnO nem sensörlerini elde etmişlerdir.

Bu çalışmada ZnO nanoyapıların nem, O_2 , CO ortamlarında sensör potansiyelleri elektriksel iletkenlik ve QCM ölçümleriyle incelenmiştir. Ayrıca nem ortamındaki adsorpsiyon kinetiği Langmuir modeliyle çalışılarak, adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiğine ait parametreler belirlenmiştir.

2.2. NANOYAPI SENTEZLEME TEKNİKLERİ

Farklı boyut ve kalitedeki nanoyapıların elde edilebilmesi için farklı üretim hızı ve maliyete sahip birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler *yukarıdan-aşağıya* ve *aşağıdan-yukarıya* olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. *Yukarıdan-aşağıya* tekniklerinde nanoyapılar, külçe malzemenin fiziksel ya da kimyasal olarak işlenmesiyle istenilen boyutta elde edilir. *Aşağıdan-yukarıya* büyütme teknikleri, atom ya da moleküllerden başlayarak nanoyapıların sentezlenmesini sağlar. Fiziksel buhar

çöktürme (*Physical Vapor Deposition-PVD*), kimyasal buhar çöktürme (*Chemical Vapor Deposition-CVD*) ve sol-gel bu yöntemlerden en yaygın kullanılanlardır.

PVD yönteminde çöktürülmek istenen malzeme katı fazdan buhar fazına, termal buharlaştırma ya da sıçratma gibi metotlarla dönüştürülür. Buhar, kaynaktan altlık üzerine taşınır ve altlık üzerinde yoğunlaşır. Termal buharlaştırmada kaynak malzeme bir pota içerisine yerleştirilir ve vakum ortamında erime noktasına kadar ısıtılarak buhar haline getirilir. Sıçratma metodunda ise kaynak olarak bir hedef kullanılır. Vakum ortamında yüksek enerjili iyonlar üretilir ve hedefle çarpıştırılır. Uyarım sonucunda atom ya da moleküller hedeften çıkarak altlık üzerinde birikir [25].

CVD, nanoyapıların sentezlenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Tipik bir *CVD* sürecinde, taşıyıcı asal gazlarla seyreltilen reaktan gazlar ya da başlangıç maddeleri reaksiyon hücreğine girer. Süreç ve çalışma koşullarına bağlı olarak reaktan gazlar arasında yüzeye çarpmadan önce, buhar fazında homojen kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir ve daha düşük sıcaklık bölgesinde bulunan altlık üzerinde yoğunlaşma süreci ile bir film şekillenir. Reaksiyon kimyası ve çöktürme şartlarının kontrolüyle çok farklı morfolojilerde yapılar elde edilebilir. İstenen yapının büyütülebilmesi için sıcaklık, basınç, başlangıç konsantrasyonları, akış hızı ve reaktör geometrisi gibi parametrelerin kontrol edilmesi gerekmektedir [26,27]. Bu kategori içerisinde Buhar-Sıvı-Katı (*Vapor-Liquid-Solid-VLS*) ve Buhar-Katı (*Vapor-Solid-VS*) yöntemleri geniş bir yere sahiptir. *VLS* mekanizmasında buhar haldeki malzeme asal bir gazla daha düşük sıcaklıktaki altlık üzerine taşınarak çekirdeklenir, çöker ve büyür. Büyütme işlemi için altlık üzerine kaplanmış bir katalizör sayesinde çekirdeklenme damlacıklar halindeki katalizör üzerinde gerçekleşir. Katalizör yüzeyinde adsorbe olmuş malzeme doyuma ulaştığında çökme ve büyüme gerçekleşir. Yapıların boyutları kullanılan katalizörün boyutuna bağlıdır. *VS* yönteminde nanoyapılar katalizör kullanılmadan, direkt olarak buhar fazından daha düşük sıcaklıkta tutulan altlık üzerinde yoğunlaşırlar [27]. Literatürde *VLS* ve *VS* yöntemleriyle büyütülmüş tel, şerit, kemer, tüp gibi değişik morfolojilerde ZnO nanoyapılara sıklıkla rastlanmaktadır. *Wang ve grubu* [28] *VLS* yöntemiyle nanotel, nanoşerit, nanoplaket, nanotüp, nanotarak, nanohalka, nanotetrapod ve nanoheliks gibi morfolojileri içeren, ZnO nanoyapıların bilinen en geniş ailesini sentezlemişlerdir.

Bahsedilen bu yöntemler yüksek sıcaklık ve düşük basınçlarda çalışmayı gerektiren, kullanılan cihazlar nedeniyle maliyeti oldukça yüksek ve az miktarda malzemenin elde edilebildiği yöntemlerdir. Ayrıca *CVD* yönteminde başlangıç maddeleri çoğu zaman tehlikeli ve zehirlidir. Değişik morfolojilerde nanoyapılar elde etmek mümkündür, ancak yöntemin çok fazla parametre içermesi nedeniyle çok kontrollü çalışılmalıdır [26,27].

Bu çalışmada kullanılan sol-gel yöntemi ise alkoksit bazlı başlangıç maddelerinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarıyla, klasik yüksek sıcaklık yöntemlerine kıyasla daha saf ve homojen malzemelerin düşük sıcaklıklarda üretimini sağlar. *Bera ve diğerleri* [29] çinko asetat dihidrat ($(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{ZnAc})$) ve sodyum hidroksit (NaOH) başlangıç maddelerini, çözücü olarak $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kullanarak 3-8 nm boyutlu ZnO kuantum noktalarını sol-gel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Ayrıca sol-gel yöntemiyle elde edilmiş nanotel [30], nanokoni [31], nanoçubuk [32], nanotüp [33] morfolojilerine sahip ZnO nanoyapılar literatürde yer almaktadır.

2.3. ADSORPSİYON - DESORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon, bir fazdaki moleküllerin temas halinde olduğu başka bir faz yüzeyinde tutunması; desorpsiyon ise adsorbe olan moleküllerin yüzeyden ayrılması olarak tanımlanır. Adsorbe olan ve adsorplayan maddeler sırasıyla *adsorbat* ve *adsorban* olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki dengelenmemiş kuvvetler nedeniyle meydana gelir. Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim kuvvetleri adsorpsiyonun türünü belirler. Bu kuvvetler fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona neden olur.

Fiziksel adsorpsiyonda, dipol-dipol etkileşimi, London-van der Waals kuvvetleri ya da hidrojen bağları etkindir. Adsorban ve adsorbat arasında elektron alışverişi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon dışarıdan enerji transferine gerek duymaz, tersinirdir. Bu nedenle adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı anda gerçekleşebilir. Adsorpsiyon entalpisi 25 kJ/mol ya da altındadır. Adsorpsiyon çok tabakalı olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbanın aktif merkezleri arasında güçlü kimyasal bağlar oluşur. Bu nedenle açığa çıkan enerji fiziksel adsorpsiyondan çok daha fazladır (yaklaşık 40 kJ/mol). Adsorban yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir ve şartlar değişmedikçe tersinir değildir [34]. Adsorpsiyonun tersinir olması için ısı işlem gereklidir.

Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşmesi nedeniyle adsorbanın yüzey özelliklerine oldukça sıkı bir şekilde bağlıdır. Büyük yüzey enerjisine sahip parçacık termodinamik olarak kararsız ya da yarı kararlı durumdadır, yüzey enerjisini düşürmek ve kararlı hale gelmek için ortamdaki atom ya da moleküllerle bağ yapma eğiliminde olacaktır. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör adsorbanın yüzey alanıdır, yüzey alanı arttıkça yüzey enerjisi ve buna bağlı olarak adsorpsiyon miktarı artar [35].

2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

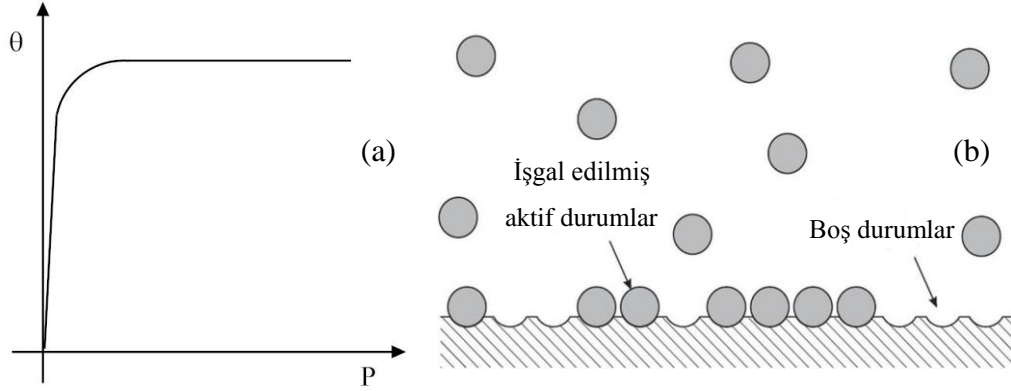
Adsorban yüzeyinde biriken ve adsorbe olmadan kalan madde konsantrasyonları dengeye ulaştığında adsorpsiyon sona erer. Denge durumu, sabit sıcaklıkta birim adsorban kütlesinde adsorbe olmuş madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntıyı veren adsorpsiyon izotermiyle ifade edilir [34]. Bir yüzeyin kaplanma miktarı (θ), etkileşimde olduğu gazın basıncına bağlıdır. Adsorpsiyon izoterminin şekli adsorpsiyon mekanizması hakkında ön bilgi verir.

Literatürde teorik ve deneysel çeşitli adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. En yaygın ve sıklıkla kullanılan izoterm *Langmuir*, *Freundlich* ve *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* izotermidir.

Langmuir izotermi en basit teorik modeldir. Üç varsayıma dayanır:

- Adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu kabul eder.
- Adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezler bulunur ve bu merkezler eşit enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller birbirleriyle etkileşmezler [35].

Basınca bağılı olarak, yüzeyde adsorpsiyon miktarının değişimi Langmuir izotermi ile Şekil 2.2 (a)'daki gibi verilir, Şekil 2.2 (b)'de ise adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyiyle etkileşimi şematik olarak görülmektedir.



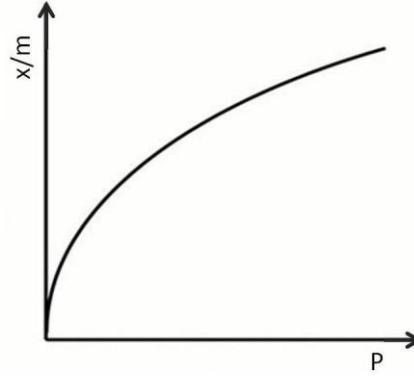
Şekil 2.2: (a) Langmuir adsorpsiyon izotermi ve (b) adsorpsiyonun şematik gösterimi.

Freundlich izotermi 1909'da Freundlich tarafından ortaya konulmuştur, matematiksel ifadesi Denklem 2.2 ya da 2.3 ile verilir:

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.2)$$

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad (2.3)$$

x adsorbe olmuş kütle miktarı, m adsorban kütlesi, P adsorbat basıncı, k ve n verilen bir sıcaklıkta adsorban-adsorbat çifti için deneysel sabitler ve C adsorbat konsantrasyonudur. Denklem 2.2 basıncın çok yüksek ve çok düşük olmadığı durumlarda adsorpsiyonun $P^{1/n}$ ile orantılı olduğunu ifade eder. Yüksek basınçlarda adsorpsiyon miktarının basınçtan bağımsız olduğu göz önüne alınır ($1/n=0$) [36]. Şekil 2.3'de Freundlich adsorpsiyon izotermi verilmiştir.



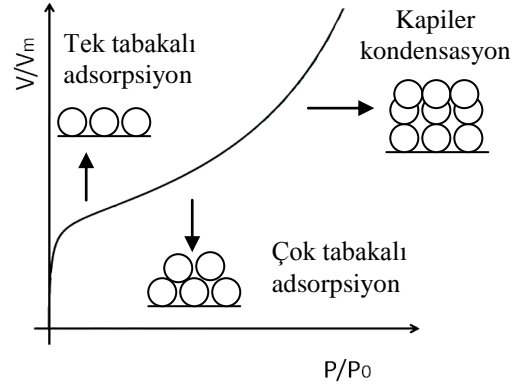
Şekil 2.3: Freundlich adsorpsiyon izotermi.

Langmuir izotermi baz alınarak çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon BET (*Brauner-Emmet-Teller*) [34] izotermi ile açıklanır. BET modeline göre bir tabakada adsorplanmış moleküller bir sonraki tabaka için adsorpsiyon konumları gibi davranır.

- Adsorbat molekülleri katı yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe olur ve adsorbe olmuş tabakalar için bir sınır yoktur.
- Adsorbat moleküller birbirleriyle düşey doğrultuda etkileşir.
- Her bir tabaka için Langmuir teorisi uygulanabilir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]} \quad (2.4)$$

Denklemden P ve P_0 adsorbat maddenin adsorpsiyon sıcaklığında denge ve doyum basınçları, V adsorbe olmuş gaz hacmi, V_m tek tabakada adsorbe olmuş gaz hacmi, C ise adsorpsiyon ısıyla ilişkili BET sabitidir. Şekil 2.4'te BET izotermi görülmektedir.



Şekil 2.4: BET adsorpsiyon izotermi.

BET izotermi başlangıçtaki içbükey kısmı ($P \ll P_0$) tek tabakalı adsorpsiyona dayanır. Yüksek basınçlarda adsorpsiyon süreci çok moleküllü tabakalardaki kuvvetler ve kapiler kondensasyonla kontrol edilir. Çok tabakalı adsorpsiyonun, polar katı yüzeyinde oluşan polarizasyonun ilk tabakada indüklediği ve diğer tabakalara aktarılan dipollerle gerçekleştiği düşünülmese de, *Brunauer ve diğerleri* [37] yaptıkları hesaplarla elektriksel polarizasyon kuvvetlerinin çok tabakalı adsorpsiyona neden olacak kadar güçlü olmadığını göstererek, polarizasyonun tek tabakayla sınırlı olduğunu ve sonraki tabakaların *van der Waals* kuvvetleriyle bir arada tutulduğu alternatif bir teoriyi önermişlerdir.

Bu çalışmada, bağıl nem değişimleri altında elde edilen QCM eğrilerinden yararlanarak adsorpsiyon-desorpsiyon sabitlerinin elde edilmesinde izotermilerin gösterdiği benzerlik nedeniyle Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır.

Gaz fazındaki adsorbat katı bir adsorbanla temas halindeyken katı yüzeyinde adsorbe olan ve adsorbe olmamış gaz molekülleri arasında bir süre sonra denge durumu oluşur. Denge durumu, adsorbe olmuş ve olmamış moleküllerin bağıl kararlılıkları, sistemin sıcaklığı ve yüzey üzerindeki gazın basıncına bağlıdır. Sıcaklık ve basıncın adsorbat konsantrasyonu üzerindeki etkileri birbirine zıttır. Yüzey kaplaması, artan gaz basıncıyla artarken, sıcaklığın artmasıyla azalır. Başlangıçta yüzey tamamen boşken yüzeye çarpan her gaz molekülü adsorban yüzeyine adsorbe olabilir. Yüzeyin kaplanma miktarının artmasıyla adsorpsiyon için uygun yüzey azalır ve adsorpsiyon hızı düşer.

Adsorbe olan moleküller ve serbest moleküller arasında denge durumu oluştuğunda adsorbe moleküller desorpsiyona da maruz kalabilir. Gaz molekülleri (A), boş yüzey durumları (S) ve işgal edilmiş yüzey durumları (SA) arasındaki adsorpsiyon süreci aşağıdaki gibi verilir:



Yüzeyde belli sayıda adsorpsiyon merkezi olduğu varsayılarak süreç için bir denge sabiti (K) yazılabilir.

$$K = \frac{[SA]}{[S][A]} \quad (2.6)$$

$[SA]$ yüzeyin adsorbe moleküller tarafından kaplanma miktarıyla, $[S]$ boş durumların sayısı, $[A]$ ise gaz basıncıyla (P) orantılıdır. θ kaplanmış yüzey fraksiyonu, $(1-\theta)$ kaplanmamış yüzey miktarı olmak üzere, adsorpsiyon ve desorpsiyon için hız ifadeleri sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$r_a = k_a(1-\theta)P \quad (2.7)$$

$$r_d = k_d\theta \quad (2.8)$$

k_a ve k_d adsorpsiyon ve desorpsiyon için Langmuir sabitleridir. Sistem dengeye ulaştığında, herhangi bir anda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı birbirine eşit olacaktır.

$$k_a(1-\theta)P = k_d(\theta) \quad (2.9)$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad (2.10)$$

Nem adsorpsiyonu için Langmuir modeliyle yapılan hesaplarda basınçla ilişkili olarak C , molar konsantrasyon kullanılmıştır.

Langmuir modeline göre yüzeyde tek tabaka adsorpsiyonun oluşması için reaksiyon hızı

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C - k_d\theta \quad (2.11)$$

olarak tanımlanır.

Denklem 2.11 integre edildiğinde,

$$\theta(t) = \frac{C}{C + (k_d/k_a)} [1 - e^{-(k_a C + k_d)t}] = K' (1 - e^{-k_{obs}t}) \quad (2.12)$$

elde edilir. K' , k_{obs} eşitlikleri 2.13 ve 2.14 ile verilmiştir.

$$K' = \frac{C}{C + (k_d/k_a)} \quad (2.13)$$

$$k_{obs} = k_a C + k_d \quad (2.14)$$

Gibbs serbest enerjisinin ifadesi denge sabitiyle ilişkili olarak aşağıdaki bağıntıyla verilir:

$$\Delta G = -RT \ln K_{equ} \quad (2.15)$$

Denklemde R gaz sabiti, T (K) sıcaklıktır. Denge sabiti (K_{equ}) ise

$$K_{equ} = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.16)$$

olarak ifade edilir.

Bu çalışmada yüzey kaplanmasının ölçüsü, adsorpsiyon gerçekleştiğinde QCM üzerindeki kütle artışı nedeniyle ölçülen frekans değişimidir (Δf). Yüzeyin tamamının kaplanmış olması durumu 1'dir. Denklem 2.12'de θ yerine Δf , 1 yerine Δf_{maks} yerleştirildiğinde, adsorpsiyona bağlı olarak zamanla frekans değişimini veren eşitlik elde edilir [38].

$$\Delta f(t) = \Delta f_{maks} K' (1 - e^{-k_{obs}t}) \quad (2.17)$$

Ayrıca *Sauerbrey* [19] (Bölüm 3.5.1) denklemine göre frekansın 1 Hz'lik değişimi QCM üzerinde 1.36 ng madde miktarının yüklenmesine karşılık gelmektedir, buna bağlı olarak yüklenen madde miktarının zamanla değişimi Denklem 2.18 ile verilir.

$$\Delta m(t) = \Delta m_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.18)$$

Δm kütle değişimi, Δm_{∞} adsorbe olmuş maksimum madde miktarı ($t \rightarrow \infty$) ve τ , Denklem 2.19 ile verilen relaksasyon zamanıdır.

$$\tau = \frac{k_d}{k_a} \quad (2.19)$$

$\Delta f(t)$ 'ye karşılık t grafiği çizilerek denklem 2.12 formunda üstel bir eğri uydurulduğunda, bu eğrinin denkleminde K' ve k_{obs} değerleri bulunur. Ölçümün yapıldığı sıcaklık için buhar tablosundan kısmi basınç değeri tespit edilerek ideal gaz denkleminde molar konsantrasyon (C) hesaplanır (Bölüm 2.3.2). Bütün bu verilerin yardımıyla k_a , k_d Langmuir sabitlerine ve adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisine ulaşılır.

Adsorpsiyon sürecinin denge durumu Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleriyle karakterize edilir. *J.W. Gibbs*, reaksiyonların kendiliğindenliğini sistemin ölçülebilir parametreleriyle ilgili olarak ifade etmek için termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarını birleştirmiştir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.20)$$

Moleküller her zaman düşük enerji durumunda olmayı tercih ederler. Hareket halindeki bir gaz ya da sıvı molekülü yüksek enerji durumundadır ve bir yüzeyde adsorbe olduğunda enerjisi azalır. İki enerji durumu arasındaki fark *adsorpsiyon entalpi* olarak adlandırılır ve molekül adsorbe olduğunda açığa çıkan enerjinin büyüklüğüne eşittir. Süreç sonucunda enerji açığa çıktığından adsorpsiyon ısı veren bir tepkimedir, bu nedenle entalpi her zaman negatif işaretlidir. Gaz ya da sıvı tanecikler adsorpsiyon sürecinde daha düzenli bir duruma geçtiklerinden entropi azalır [39]. Entalpi ve entropinin işaretleri bilindiğinde reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin işareti belirlenir. Gibbs serbest enerjisindeki değişim sabit sıcaklık ve basınç altında bir reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesinin bir ölçüsüdür. Kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon için Gibbs serbest enerjisi negatif işaretlidir. Pozitif enerji değişimi reaksiyonun kendiliğinden olmadığını, enerji değişiminin olmaması sistemin dengede olduğunu gösterir. Ayrıca Gibbs serbest enerjisinin mutlak değeri reaksiyon oranı hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon için Gibbs serbest enerjisinin negatif artışı, adsorpsiyonun enerjik olarak daha uygun olduğu anlamına gelir [40].

Tablo 2.1: Entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) işaretlerine bağlı olarak reaksiyon karakteristiği [41].

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaksiyon Karakteristiği
-	+	-	-	Bütün sıcaklıklarda kendiliğinden
+	-	+	+	Kendiliğinden olmayan
-	-	+	+ veya -	Düşük sıcaklıklarda kendiliğinden Yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden olmayan
+	+	-	+ veya -	Yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden Düşük sıcaklıklarda kendiliğinden olmayan

2.3.2. Bağlı Nem ve Su Buharı Moleküllerinin Konsantrasyonu

Bu bölümde bağlı ve mutlak nem tanımları yapılarak, bağlı nem miktarı ile nem moleküllerinin konsantrasyonu arasındaki ilişkiden söz edilecektir. Sentezlenen ZnO nanoyapıların neme karşı duyarlılıklarının belirlenmesinde nem birimi olarak bağlı nem

kullanılmıştır ve Langmuir modelinin (Denklem 2.17) uygulanabilmesi için nem moleküllerinin konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir.

Belli bir sıcaklıkta havanın barındırabileceği nem miktarının bir üst limiti vardır. Nem miktarı bu limite ulaştığında satürasyon gerçekleşir. Bağlı nem, nemin bu maksimum değerinin hava içerisinde yüzde ne kadar bulunduğunu ifade eder. *Mutlak nem* birim hava hacmi başına su moleküllerinin toplam kütesidir. Nemin mümkün maksimum miktarı ve havadaki nemin gerçek miktarı, su buharı basınçlarıyla temsil edilir. *Dalton Yasası*'na göre toplam hava basıncı, havadaki bileşenlerin kısmi buhar basınçlarının toplamıdır. Nem de bu bileşenlerden biridir [42]:

$$P_{Toplam} = P_{Nem} + P_{Oksijen} + P_{Azot} + P_{Diğer} \quad (2.21)$$

Yüzde olarak ifade edilen bağlı nem, kısmi buhar basıncının satürasyon buhar basıncına oranıdır.

$$RH(\%) = \frac{P_{Kismi}}{P_{Satürasyon}} \times 100 \quad (2.22)$$

Satürasyon buhar basıncı sıcaklığın bir fonksiyonu olduğundan sıcaklık değiştikçe bağlı nem değeri değişir. Bu nedenle sıcaklık bağlı nem ölçümlerinin karşılaştırılabilmesi için önemli bir parametre olduğundan ölçümler boyunca sabit tutulmalıdır. Sıcaklık değerine karşılık satürasyon buhar basıncı buhar tablolarından belirlenir [43]. Buhar tablosu su buharı için sıcaklık, basınç, hacim ve enerjinin deneysel verilerinin bir derlemesidir (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: Doymuş buhar-sıcaklık tablosu [44].

T (°C)	Spesifik Hacim (m ³ =kg)			İç Enerji (kJ/kg)		Entalpi (kJ/kg)		Entropi (kJ)	
	P (bar)	Doymuş Sıvı V _f X1000	Doymuş Buhar V _g	Doymuş Sıvı U _f	Doymuş Buhar U _g	Doymuş Sıvı h _f	Doymuş Buhar h _g	Doymuş Sıvı S _f	Doymuş Buhar S _g
20	0.0234	1.002	57.79	83.94	2403	83.94	2538	0.2966	8.667
22	0.0264	1.002	51.45	92.32	2406	92.32	2542	0.3251	8.623
24	0.0298	1.0026	45.89	100.7	2409	100.7	2545	0.3533	8.579
25	0.0317	1.0032	43.36	104.9	2410	104.9	2547	0.3673	8.558
26	0.0336	1.0032	41.00	109.0	2411	109.0	2549	0.3814	8.537
28	0.0378	1.0038	36.69	117.4	2414	117.4	2553	0.4093	8.495
30	0.0425	1.0045	32.90	121.6	2416	121.6	2556	0.4369	8.453

Deneilerin gerçekleştirildiği 24°C için $P_{\text{Satürasyon}} = 0.0289 \text{ bar} = 2980 \text{ Pa}$ değeri tablodan okunmuştur (1 bar=10⁵ Pa). -50-150°C aralığında ve 1000 kPa'nın altındaki basınçlarda su buharı ideal gaz gibi davranır. Bu durumda ideal gaz denklemi su buharının kısmi basıncı için geçerlidir.

$$P_{\text{Kismi}}V = nRT \quad (2.23)$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{Kismi}}}{RT} \quad (2.24)$$

Bağıl nem ve tablodan okunan satürasyon buhar basıncı değerleri ile Denklem 2.22'den kısmi buhar basıncı elde edilerek, belli bir bağıl neme karşılık gelen su buharının molar konsantrasyonu (Denklem 2.24), ideal gaz (Denklem 2.23) denkleminde hesaplanır.

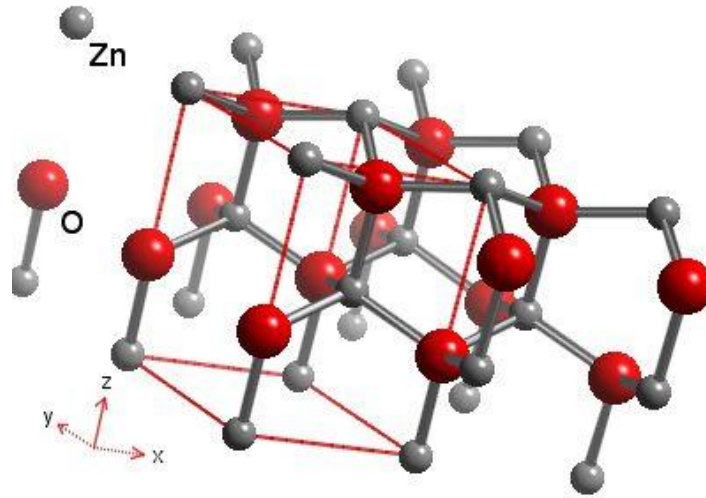
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ZnO YARIİLETKENİNİN YAPISI

ZnO, oda sıcaklığında 3.31 eV olan, direkt bant yapısına sahip II-VI grubu bir yarıiletkendir. Kristal yapısı *Wurtzite*'dir (Şekil 3.1).

Wurtzite yapı içiçe geçmiş iki hekzagonal birim hücreden oluşur ve birim hücreler dört atom içerir. Her atom tetrahedronun köşelerindeki diğer elementin dört atomu tarafından kuşatılmıştır. Yapı a ve c olmak üzere iki örgü parametresiyle temsil edilir.

İdeal bir hekzagonal yapıda $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$, tür. Gerçek bir ZnO kristalinde bu değerden sapmalar görülür. *Wurtzite* yapıda simetri merkezinin olmayışı yüksek elektromekanik çiftlenim verimiyle birleştiğinde, ZnO'in güçlü piezoelektrik ve pyroelektrik özelliklere sahip olmasını sağlar.



Şekil 3.1: ZnO'in krisyal yapısı.

Oda sıcaklığında 60 meV eksiton bağlanma enerjisinin, mavi-yeşil ışık yayan aygıtlarda yaygın olarak kullanılan ZnSe (22 meV) ve GaN (25 meV) gibi materyallerden kayda değer oranda büyük olması, tek kristal olarak nispeten daha kolay elde edilebilmesi ZnO'ü optoelektronik uygulamalarda bu materyallere alternatif hale getirmiştir [45].

ZnO doğal olarak n-tipi büyüyen bir yarıiletkenidir. Uzun yıllar boyunca n-tipi iletkenliğe yapıdaki oksijen boşlukları ya da ara yerlerde bulunan çinko atomlarının neden olduğu varsayılsa da hemen hemen her büyütme ortamında bulunabilecek hidrojen gibi istenmeyen kirliliklerin sıg donörler gibi davranarak n-tipi iletkenliği sağlayabileceği bazı çalışmalarda yer almaktadır [46]. Tablo 3.1’de ZnO’in bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1 : ZnO’in fiziksel özellikleri.

Kristal Yapı	Hekzagonal / <i>wurtzite</i>
Moleküler Kütle	81.408 g / mol
Örgü Sabitleri	a= 3.246 Å, c=5.207 Å
Yoğunluk	5.67 g / cm ³
Erime Noktası	1975 °C
Termal İletkenlik	25 W / mK (20 °C)
Bant Aralığı	3.31 eV – Direkt
Kırılma İndisi	2.008
Elektron ve Boşluk Etkin Kütleleri	$m_e^* = 0.28$, $m_h^* = 0.59$
Eksiton Bağlanma Enerjisi	60 meV (300 K)

3.2. ZnO NANOYAPILARIN SOL-GEL YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ

Sol-gel, seramik, cam ve metal oksitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasal çözelti çöktürme yöntemidir. Oda sıcaklığında gerçekleşen bir süreç olması, moleküler düzeyde karışım sayesinde kimyasal olarak homojen ve saf ürün eldesi, süreç için basit araç ve atmosferik şartların yeterliliği nedenleriyle sol-gel yöntemi geleneksel yüksek sıcaklık yöntemlerine göre iyi bir alternatiftir. Ancak sol-gel yönteminde başlangıç maddelerinin pahalı, süreç esnasında büzülme miktarının fazla olması, yapıda artık hidroksil iyonları ve karbon atomlarının bulunabilmesi, işlem süresinin uzunluğu ve bazı organik çözeltilerin sağlığa zararlı olması gibi dezavantajlar vardır.

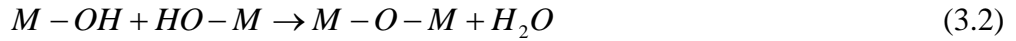
Sol-gel işleminde homojen bir çözelti içerisindeki moleküler başlangıç maddesi sırasıyla hidroliz, yoğunlaşma, çekirdeklenme ve büyüme süreçlerine maruz kalır.

Genel formülü $M(OR)_n$ ile verilen metal alkoksit (alkollerin hidroksil grubundaki hidrojeni vererek oluşturdukları anyonlara alkoksit denir. Metal alkoksit için metalin ismine alkoksidi eklenir: CH_3ONa -Sodyum metoksit) başlangıç maddelerinin hidrolizi, oksit materyallerin sol-gel yöntemiyle sentezinin temelidir. M metali, O oksijeni, R bir alkil grubunu ve n metalin valans durumunu temsil etmek üzere, *hidroliz* metal alkoksidin suyla reaksiyona girerek metal hidroksidi ($M-OH$), *yoğunlaşma* ise iki metal hidroksidin birleşerek metal oksit ($M-O-M$) türlerini oluşturduğu reaksiyonlardır.

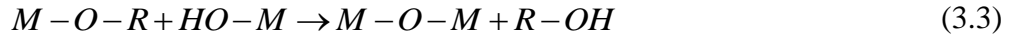
Hidroliz



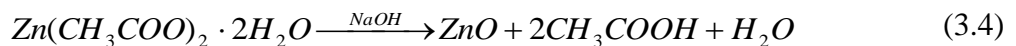
Su Yoğunlaşması



Alkol yoğunlaşması

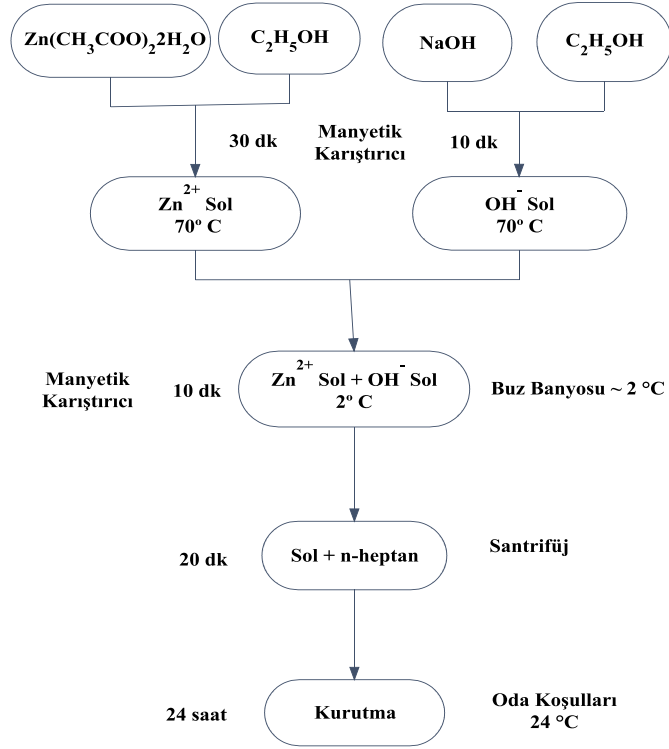


Bu çalışmada ZnO nanoyapıların sol-gel yöntemiyle sentezi *Bera ve diğerleri*'nin yaptıkları çalışmadan uyarlanmıştır [30]. Metal alkoksitler ortam nemine çok duyarlı olduğundan, sol-gel sentezi için başlangıç maddesi olarak kloritler, nitratlar ve asetatlar gibi metal tuzları tercih edilir. Farklı molaritelere sahip çözeltiler, %99,99 saflıktaki ZnAc başlangıç maddesi ve NaOH katalizörünün ayrı ayrı C_2H_5OH içerisinde, $70^\circ C$ sıcaklıkta çözülmesiyle hazırlanmıştır. Karıştırma süreleri homojen çözeltilerin elde edildiği optimum zaman aralıkları olarak ayarlanıp, çözeltilerin hazırlanma sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığının altında seçilmiştir. OH^- çözeltisi, reaksiyonu yavaşlatmak, hızlı parçacık büyümesini engellemek amacıyla buz banyosu içerisinde manyetik karıştırıcıyla karıştırılan Zn^{2+} çözeltisi üzerine damlatılarak eklenmiş ve pH metre ile çözeltilerin pH değerleri kaydedilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Elde edilen çözelti içerisinden sodyum ve asetat iyonlarını ayırmak için 3:2 hacim oranında n-heptan ilave edilmiş ve çözelti 3500 rpm ile santrifüjlenmiştir. Tüplerdeki çökelti etanolde dağıtılarak kurumaya bırakılmıştır. Örneklerin, havaya maruz

bırakılarak oda sıcaklığında 24 saatte kuruduğu gözlenmiştir. Sentez süreci şematik olarak Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2: Sol-Gel sentez şeması.

Sol-gel yönteminde reaksiyonların başlaması ve pH kontrolü için bir katalizör kullanılır. Sol-gel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar, başlangıç maddelerinin konsantrasyonu, su miktarı, kullanılan çözücünün tipi, ortamın pH değeri, sıcaklık gibi parametreler tarafından kontrol edilir. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının bağlı hızları elde edilen yapıların boyut ve morfolojilerini belirlemektedir. Hidroliz hızının yoğunlaşma hızından yüksek olması parçacık boyutunun küçülmesine neden olur. Sentez parametrelerinin reaksiyonlar üzerindeki etkisi literatürde çoğunlukla silika bazlı malzemeler için yer almaktadır. Bazı parametrelerin reaksiyonlar üzerindeki etkileri aşağıda sıralanmıştır.

i) Başlangıç maddelerinin konsantrasyonu:

Başlangıç maddelerinin konsantrasyonlarının artmasıyla çözeltinin viskozitesi artar. Çözücü, reaksiyona giren türleri birbirinden uzaklaştırılmaz, yoğunlaşma reaksiyonu hızlanır ve parçacık boyutu artar [47].

Dutta ve diğerleri [48], ZnAc başlangıç maddesinin konsantrasyonunun ZnO ince filmlerin oluşumu üzerindeki etkilerini XRD ve SEM analizleriyle incelemişlerdir. ZnAc konsantrasyonunun 0.03M ile 0.1M aralığında artışıyla tane boyutunun yaklaşık 24 nm'den 55 nm'ye lineer olarak arttığını SEM analizlerinde tespit etmişlerdir.

ii) Su miktarı:

Hidroliz boyunca metal alkoksit su molekülleri tarafından parçalanır ve alkoksit grupları hidroksit gruplarıyla yer değiştirir. Hidroliz ve yoğunlaşma hızları su ve alkoksitin başlangıç konsantrasyonlarından büyük ölçüde etkilenir. Su/alkoksit oranı arttıkça hidroliz reaksiyonu hızlanır. Hidroliz reaksiyonunun tamamlanması metal alkoksit molekülü başına su molekülünün sayısına bağlıdır. Su miktarının stokiometrik değerden çok düşük olması durumunda hidroliz yoğunlaşmaya kıyasla daha yavaştır [49].

Hu ve diğerleri [50] ZnO nanoparçacıkları, su konsantrasyonunu 100-250 mM arasında değiştirerek sentezlemiş, çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinde suyun etkisini absorpsiyon ölçümleriyle incelemişlerdir. Suyun varlığı, NaOH varlığında gerçekleşen reaksiyona kıyasla süreçlerin gecikmesine neden olmuştur. Yapılan hesaplardan, su konsantrasyonu 150 mM değerine ulaşıncaya kadar parçacıkların büyüme hızının arttığı ancak bu değerden sonra konsantrasyondan bağımsız olduğu tespit edilmiştir.

iii) Çözücü:

Çözücü, inorganik tuzların çözülmesi için yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. *Hosono ve diğerleri* [51] metanol (CH_4O), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve 2-metoksietanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) çözücüleriyle ZnAc başlangıç maddesinden ZnO elde etmek için yaptıkları karşılaştırmalı çalışmada, dielektrik sabitlerine bağlı olarak ZnAc'nin CH_4O

içerisinde C_2H_5OH ve $C_3H_8O_2$ içerisindekinden daha fazla çözüldüğünü tespit etmişlerdir. CH_4O , C_2H_5OH ve $C_3H_8O_2$ için dielektrik sabitleri $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sırasıyla 32.35, 25 ve 16.9'dur. Zincir uzunluğu arttıkça dielektrik sabiti azalmaktadır.

iv) pH:

Sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş metal oksitlerin morfolojisi, metal-oksijen bağlarının polimerizasyonunu etkin biçimde belirleyen H^+ ve OH^- iyonlarının miktarına büyük ölçüde bağlıdır. Asidik ortamda H^+ iyonunun fazla olması hidroliz reaksiyonunu desteklediğinden hidroliz, yoğunlaşma reaksiyonuna göre daha hızlıdır [52].

Rani ve diğerleri [53] çalışmalarında pH'nin sol-gel yöntemiyle sentezledikleri ZnO tozların kristal boyutları, morfolojileri ve yapıları üzerindeki etkilerini inceleyerek, düşük pH değerleri için solüsyon içerisinde çinko hidroksit oluşumunun eksik kaldığı ve nanoyapıların oluşabilmesi için eşik bir pH değerine ulaşılması gerektiği sonucuna varmışlardır.

Sagar ve diğerleri [54] hazırladıkları 6.4 ve 10.6 pH aralığındaki solüsyonlardan elde ettikleri ZnO filmlerin XRD sonuçlarını karşılaştırarak, pH artışının kristallenmeyi artırdığını belirlemişlerdir.

ZnO amfoterik bir metal oksittir, bu nedenle yüksek ve düşük pH değerlerinde çözünürlüğü artar [55,56]. ZnO yüzeyi net yükün sıfır olduğu izoelektrik noktanın üzerindeki pH değerlerinde pozitif, altındaki değerlerde negatif yüklüdür. ZnO için izoelektrik nokta pH 9.5'dir. Molekül yüzeyindeki net yük, ortam pH'sinden etkilenir ve proton kaybı ya da kazancıyla daha negatif ya da pozitif hale gelir. Bu durumda ZnO, asidik şartlarda H^+ iyonu ile, bazik şartlarda OH^- iyonu ile reaksiyona girer [57]:



Bazik ortamda gerçekleşen reaksiyon ürünü ZnO'ü oluşturmak üzere aşağıdaki reaksiyonla çöker [58]:



v) Sıcaklık:

Sıcaklığın artması hidroliz reaksiyonunu destekleyerek yüksek çekirdeklenme hızıyla süpersatürasyona neden olur. Çok sayıda küçük çekirdeğin oluşumu küçük parçacıkların elde edilmesini sağlar [59].

Bu çalışmada, örnek boyutlarını değiştirmek amacıyla Zn^{2+} ve OH^- başlangıç maddelerinin molariteleri değişen parametreler olarak kullanılmıştır.

Parçacıkların çözelti içerisinde sentezlenmesi, kararlı çekirdeklerin oluşması ve parçacık büyümesinin gerçekleştiği kimyasal reaksiyonları içerir. Başlangıç maddelerinin çözeltileri hazırlanarak biraraya getirildiğinde, reaksiyonlar başlar ve bir süre sonra çözelti ürünle aşırı doymuş hale gelir. Aşırı doymuşluk sistemi minimum serbest enerji durumundan uzaklaştırır ve sistem, reaksiyon ürünü çekirdeklerin yoğunlaşmasıyla termodinamik denge durumunu geri kazanmaya çalışır. Yüzey serbest enerjisinin (ΔG) çekirdeklenmeyle değişimi aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\Delta G = n(\mu_s - \mu_L) + A\gamma \quad (3.8)$$

Denklemde n çekirdekdeki mol sayısını, μ_s ve μ_L sırasıyla katı ve çözünmüş fazın kimyasal potansiyellerini, A yüzey alanını, γ katı-sıvı arayüzeyinin serbest enerjisini temsil eder. Mol sayısına karşılık serbest enerji değişiminin eğrisi kritik çap değerinde bir maksimum (ΔG^*) verir. Çekirdeklenme hızı J_N , ΔG^* ve bir çarpanla (J_0) ifade edilir:

$$J_N = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (3.9)$$

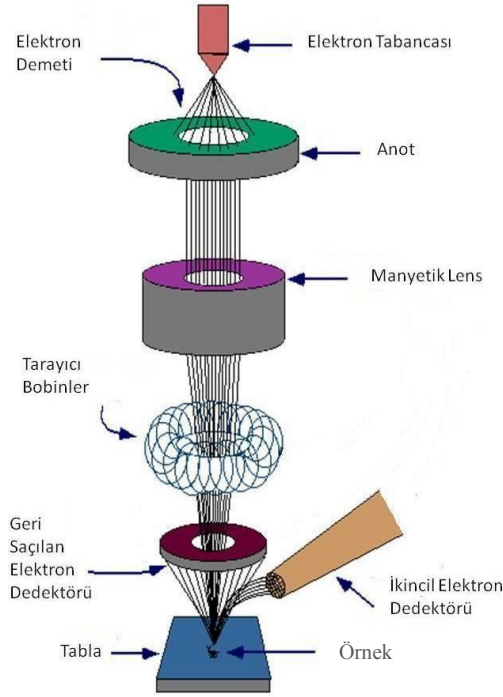
V_m katı malzemenin molar hacmi, S başlangıç maddesinin konsantrasyonu (c_l) ve katı fazın çözünebilirliğinin (c_s) oranıyla verilen süpersatürasyon terimidir. Çekirdeklenme hızı, yüzey enerjisinin azalması ve süpersatürasyonun artmasıyla yükselir. Malzemenin çözünebilirliğinin azalması, süpersatürasyonun artması anlamına gelir, bu nedenle malzemenin özellikleri çekirdeklenme süreci üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Çekirdeklenme ve büyüme sonrasında parçacık boyutunun artması, küçük parçacıkların çözünebilirliğinin kapiler etkiler nedeniyle daha büyük parçacıkların çözünebilirliğinden fazla olduğunu öngören kabalaşma (coarsening) ve yığılma (aggregation) süreçleriyle kontrol edilir.

Çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere iki çeşittir. Homojen çekirdeklenmede tanecikler herhangi bir arayüzeye ihtiyaç duymadan biraraya gelerek büyürler. Heterojen çekirdeklenme ise başka bir arayüzey üzerinde gerçekleşir ve yüzey enerjisini azaltır. Büyümenin gerçekleşmesi için çekirdek kritik bir çapa ulaşmalıdır. Heterojen çekirdeklenmede, kritik çapa ulaşmak için gereken serbest enerji değişimi daha azdır. Bu nedenle pratikte heterojen çekirdeklenme sürece hakimdir.

3.3. ZnO NANOYAPILARIN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nanoyapıların morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Görüntü, odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti örnek üzerine odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve diyaframlardan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımla ayarlanır ve örnekten yayılan elektronlar dedektörle toplanıp yükseltılarak görüntü oluşturulur. Şekil 3.3' te SEM'in yapısı görülmektedir.



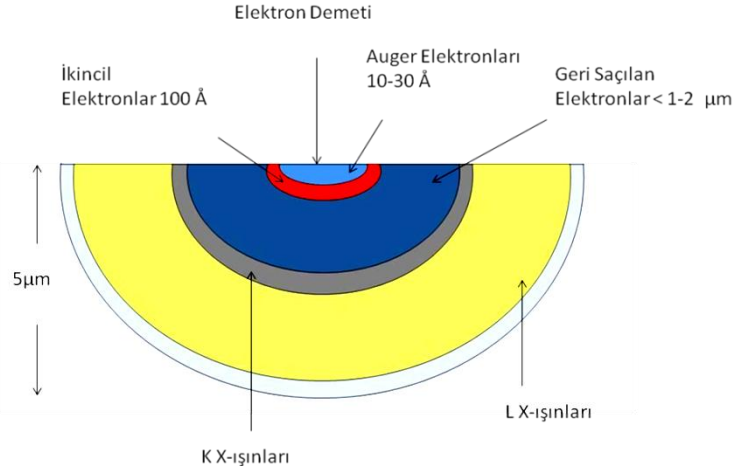
Şekil 3.3: Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi [60].

En üstte bulunan elektron tabancasından yüksek sıcaklıklarda çıkan elektronlar, anot-katot arasına uygulanan potansiyel farkla keV enerji mertebesinde hızlandırılır. Elektron demetinin yarıçapı büyüktür, bu nedenle elektromanyetik lensler ve diyaframlar örnek üzerinde 1-100 nm boyutunda bir spot oluşturmak için kullanılırlar. Elektronların aldıkları yol boyunca ortamdaki atomlardan saçılmasını engellemek ve elektron tabancası ile diğer bileşenlerin kirlenmesini önlemek için sistemin yüksek vakuma alınması gereklidir.

SEM görüntüsünün oluşması, yüksek enerjili elektron demeti ile örneğin elastik ve inelastik etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanmasına bağlıdır. Elektron demeti ve örneğin etkileşmesiyle birçok sinyal üretilir. Etkileşme hacmi, incelenen örneğin atom numarası, elektron demetinin hızlandırılması için uygulanan potansiyel fark ve elektron demetinin örnek üzerine geliş açısına bağlıdır. Bu parametrelerin etkileşim hacmi üzerindeki etkileri aşağıdaki gibidir:

- i. Yüksek atom numarasına sahip malzemeler daha fazla elektronu soğurur ya da durdurur, bu nedenle etkileşim hacmi daha küçüktür.
- ii. Elektron demetinin hızlandırıldığı potansiyel fark artırıldığında demet örnek içerisine daha fazla nüfuz eder ve etkileşim hacmi büyür.
- iii. Elektron demetinin geliş açısı arttığında etkileşim hacmi küçülür.

Atom numarası küçük örneklerde etkileşim hacmi damla şeklindeyken, atom numarası büyük örneklerde yarı küresel şekil alır. Şekil 3.4, 20 kV potansiyel fark ile hızlandırılmış, örnek üzerinde dik gelen elektron demeti ve atom numarası 28 olan örneğin etkileşmesi sonucu üretilen sinyaller ve etkileşme hacmini göstermektedir.



Şekil 3.4: Elektron demeti-örnek etkileşimiyle üretilen sinyaller ve etkileşim hacmi.

Elastik saçılmalar, örnek yüzeyinden enerji kaybına uğramadan geri saçılan elektronları oluştururken; inelastik saçılmalarda demetteki elektron kinetik enerjisini örnek atomunun elektronuna transfer eder ve yeterli kinetik enerjiye sahip ikincil elektron, saçılarak atomun iyonlaşmasına neden olur. Etkileşme boyunca, geri saçılan ve ikincil elektronlar dışında, her element için karakteristik olan *Auger* elektronları, X-ışınları ve katod ışıması görülür. İyonize olmuş bir atom ışıklı ya da ışımsız olarak kararlı duruma geri döner. Işımsız durumda iç kabuklardan bir elektronun boşluğu daha üst seviyedeki bir elektronla doldurulduğunda seviyeler arasındaki enerji farkı başka bir elektron tarafından soğurulur. Bu enerjiyi soğurarak atomdan yayınlanan elektron *Auger* elektronudur.

Görüntü oluşturmada kullanılan en yaygın yöntem ikincil elektronların dedekte edilmesidir. İkincil elektronlar, demetteki elektronlardan daha az enerjiyle örnek yüzeyinin birkaç nanometre içerisindeki bir alandan çıkıp *Everhart–Thornley* dedektörü ile toplanarak yüksek çözünürlükte topografik kontrast elde edilmesini sağlar. *Everhart–Thornley* dedektörü *Faraday Kafesi* içerisinde bir sintilatörden oluşur. Düşük enerjili ikincil elektronları çekmek için *Faraday Kafesi*'ne pozitif potansiyel fark uygulanır ve kV mertebesinde pozitif potansiyel fark uygulanan sintilatör elektronları kendisine çekerek elektronların enerjisini fotona dönüştürür. Sintilatörden çıkan fotonlar bir ışık kılavuzuyla fotoçoğaltıcıya ulaşır ve sinyal yükseltilerek topografik görüntü elde edilir. Kontrast oluşumu dedektöre ulaşan elektron sayısı ile ilgilidir. Görüntülenecek örnek, yüzeyinde elektrostatik yük birikmesini engellemek için iletken olmalıdır. Aksi takdirde görüntüde örnekten kaynaklanmayan bir parlaklık oluşur. Bu nedenle iletken olmayan örnek altın, platin gibi iletken malzemelerle kaplanır.

Everhart–Thornley dedektörü konumu itibariyle geri saçılan elektronları dedekte etmek için yeterli değildir. Geri saçılan elektronları en iyi şekilde dedekte edebilmek için genellikle numunenin üst tarafında yarıiletken dedektör bulunur. Geri saçılan elektronların üretimi direkt olarak numunenin atom numarasıyla ilgilidir. Atom numarası büyük element daha fazla geri saçılan elektron üreteceği için görüntüsü de daha parlaktır [61].

3.3.2. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

EDS analizi genellikle SEM analiziyle birlikte gerçekleştirilir. Örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektronlara maruz kalmasıyla örnekten koparılan elektronların boşluğu daha yüksek enerjili bir elektron tarafından doldurulduğunda aradaki enerji farkı X-ışını yayınımla dengelenir. Yayınlanan X-ışınları her element için karakteristiktir. Sinyaller nitel ve nicel olarak incelendiğinde yapının hangi elementleri hangi oranda içerdiği tespit edilir.

EDS sistemi üç bileşenden oluşur: X-ışını dedektörü, sinyal işleyici ve analizör. X-ışınları bir yarıiletken dedektörde elektriksel sinyale dönüştürüldükten sonra sinyal işleyici X-ışınlarının enerjisine göre üretilen her bir sinyale bir numara verir ve bu

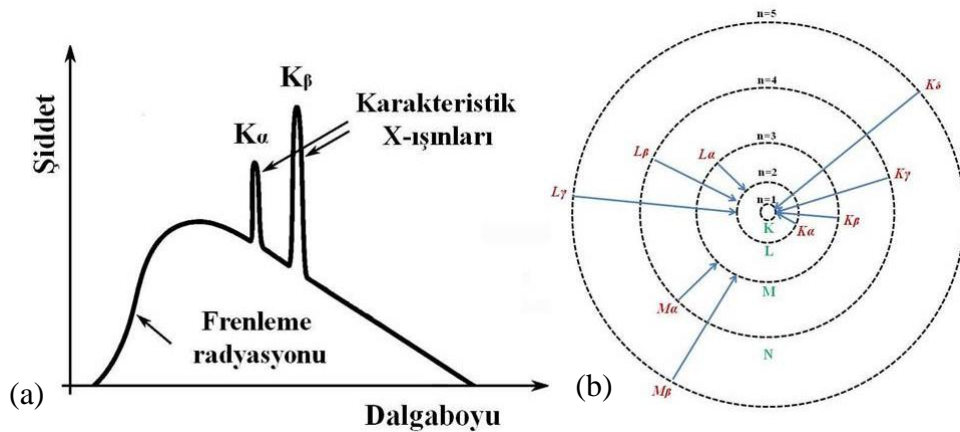
sinyaller analizörde sınıflandırılır. Veriler, gelen her X-ışını için elektriksel sinyal olarak belirlenen enerjiye karşılık sinyal sayısı spektrumunun oluşturulması için bilgisayara gönderilir [61].

3.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışınları kristallerdeki atomlar arası uzaklıkla kıyaslanabilecek dalgaboyuna (0.01–10 nm) sahip elektromanyetik dalgalardır. Birkaç farklı yolla elde edilebilirler, en çok kullanılan iki yöntem aşağıdaki gibidir [62]:

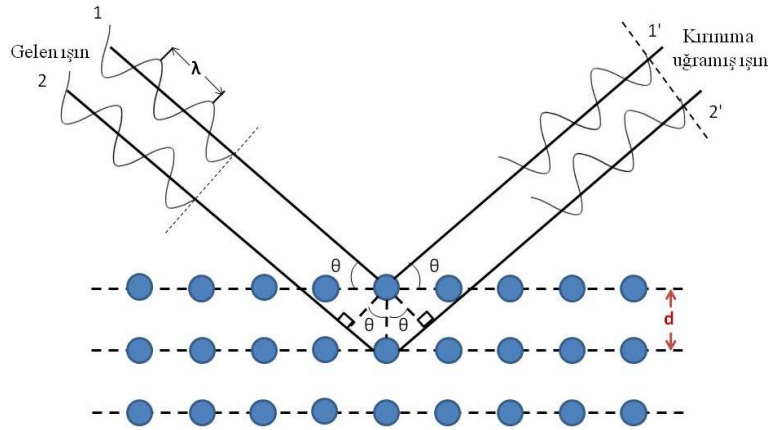
- Hızlandırılmış elektron, metal bir hedef üzerine gönderildiğinde, atom çekirdeğinin Coulomb alanına maruz kalarak yavaşlar ve kinetik enerjisinin bir kısmını X-ışını olarak yayınlar. *Frenleme radyasyonu* olarak adlandırılan bu elektromanyetik radyasyon sürekli spektruma sahiptir.
- Hedefe ulaşan elektron metalin iç yörüngelerinden bir elektronu uyaracak enerjiye sahipse, uyarılan elektronun boşluğu yüksek enerji seviyesindeki bir elektron tarafından doldurulur ve seviyeler arasındaki enerji farkı *karakteristik X-ışını* olarak yayınlanır.

Frenleme radyasyonu, *karakteristik X-ışınları* ve bazı olası geçişler Şekil 3.5 (a) ve (b) ile gösterilmiştir.



Şekil 3.5: (a) *Karakteristik X-ışınları* ve *Frenleme radyasyonu* [63], (b) X-ışını geçişleri.

Dalgaboylarının atomlar arası uzaklıkla kıyaslanabilecek boyutta olması nedeniyle kristal yapı X-ışınlarına karşı bir kırınım ağı gibi davranır. X-ışını kırınımı metodları kristalin farklı düzlemlerinden kırınımına uğramış ışınların girişimi olgusuna dayanır. Aynı fazda iki dalga, kristal atomlarından kırınımına uğrayarak yansındıklarında aralarındaki yol farkı dalgaboyunun tam katlarına eşitse (faz uyumluysa) yapıcı, buçuklu katlarına eşitse yıkıcı girişime uğrarlar.



Şekil 3.6: Kristal atomlarından X-ışınının kırınımı.

Şekil 3.6'daki iki dalga arasındaki yol farkının hesaplanmasıyla kristal katılar için *Bragg Yasası* elde edilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.10)$$

Denklemden n kırınım mertebesini, λ ışığın dalgaboyunu, d atomik düzlemler arası mesafeyi ve θ ışının geliş açısını temsil etmektedir. Yol farkı, θ ve d 'ye bağlıdır. Gelen ışının dalgaboyu ve geliş açısı biliniyorsa, yapıcı girişim gerçekleştiğinde düzlemler arasındaki mesafe *Bragg Yasası*'ndan elde edilir. Düzlemler arası mesafenin belirlenmesiyle atomların periyodik diziliminden oluşan kristal yapı hakkında bilgi edinilir. Kübik bir yapı için düzlemler arası uzaklık örgü parametresine bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.11)$$

(*hkl*) kristal içerisindeki paralel düzlemleri temsil eden *Miller İndisleri*'dir. Denklem 3.10 ve 3.11 birleştirildiğinde kübik kristallerde kırınımın gerçekleştiği açı ve kristal parametreleri arasındaki bağıntıya ulaşılır.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.12)$$

Kristalografik düzlemler (*hkl*) için *Bragg* şartları sağlandığında her bir düzlem bir ışık spotuyla temsil edilir.

1918'de Scherrer, küçük kristal boyutuna sahip yapıların XRD spektrumunun çizgi genişliğini artırdığını gözleyerek, genişlemeye bağlı olarak kristal boyutunu veren *Scherrer denklemini* elde etmiştir. Buna göre kristal boyutu:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.13)$$

olarak ifade edilir [64]. Denklemde *D* kristal boyutu, *K* genellikle küresel parçacıklar için 0.9 olarak alınan şekil faktörü, β pik yarı genişliğidir. Şekil faktörü, görüntü analizleri ve mikroskopide parçacık boyutundan bağımsız olarak parçacığın şeklini sayıca tarif eden ve ideal geometriden sapmanın ölçüsünü veren boyutsuz bir büyüklüktür. Şekil faktörü genellikle 0 ve 1 arasında normalize edilir ve 1'e eşitse, ideal durumu ya da daire, küre, kare ve küp gibi maksimum simetriyi temsil eder.

XRD ölçümleri Bragg şartını sağlamak için λ ve θ 'nın değişimine bağlı olarak üç yöntemle yapılabilir [65]:

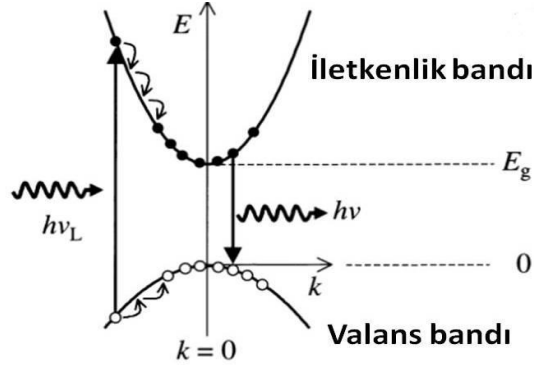
- i) *Laue Yöntemi*: Tek kristal üzerine düşürülen ışığın dalgaboyu değiştirilirken, gonyometre ile açı sabit tutulur. Kristal düzlemlerinin her bir seti için Bragg şartını sağlayan dalgaboylarında fotoğrafik film üzerinde ışık spotları gözlenir. Genellikle kristal yönelimini tayin etmek için kullanılır.

- ii) *Dönen Kristal Yöntemi:* Bu yöntemde seçilen eksen etrafında döndürülen tek kristal üzerine monokromatik ışık gönderilir. Bragg şartını sağlayan açılardaki kırınım demetleri silindirik fotoğraf filmi üzerinde elde edilir. Farklı düzlemlerin açısı ve şiddet değerlerinden birim hücre şekli ve boyutu belirlenir.
- iii) *Toz Kristal Yöntemi:* *Debye-Scherrer* yöntemi olarak da bilinir. Toz halindeki örnek içerisinde kristaller rastgele yönelmiştir ve Bragg yasasını sağlayacak yönelime sahip kristallerden kırınım gözlenir. Düzlemlerin her bir seti için kırınımına uğramış ışınlar gelen ışının ekseni boyunca uzanan bir koni oluştururlar. Kırınımına uğramış ışının gelen ışının ekseniyle yaptığı açı 2θ 'dir.

XRD ölçümleri toz örnekler üzerinde, bakırın K_{α} çizgisini ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) kullanan Shimadzu XRD-6000 cihazıyla yapılmıştır. Ölçümlerde toz kırınım yöntemi kullanılmıştır. Grafiklerden elde edilen β ve θ değerleriyle örneklerin kristal boyutları *Scherrer denkleminde* göre hesaplanmıştır.

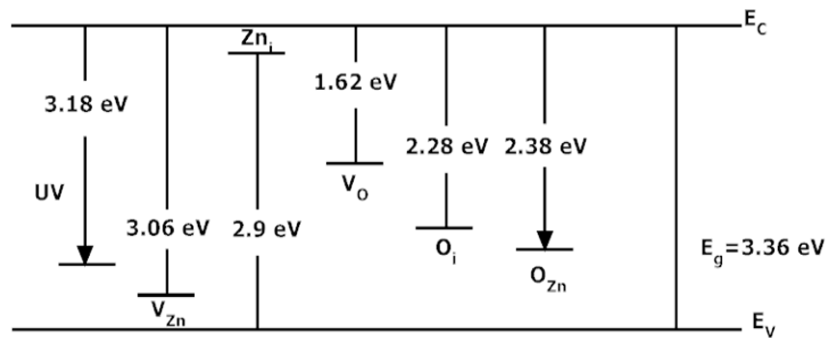
3.4. ZnO NANOYAPILARIN OPTİK KARAKTERİZASYONU

Fotoışıma en basit anlamıyla, optik uyarım altındaki bir malzemenin kendiliğinden ışınmasıdır. Direkt bant aralıklı bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğünde gelen fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığına eşit ya da bant aralığından büyükse valans bandındaki elektron, fotonun enerjisini soğurarak iletkenlik bandına geçer. İletkenlik ve valans bandında yaratılan fazlalık taşıyıcılar termodinamik dengede olmadığından yeniden birleşme eğilimindedirler. İdeal durumda foton enerjisi bant aralığından büyükse elektron iletkenlik bandında üst seviyelere çıkar, enerjisinin bir kısmını fononlarla etkileşerek iletkenlik bandı minimumuna inmek için harcar ve valans bandındaki boşlukla yeniden birleşmek üzere iletkenlik bandından valans bandına ışımaya geçiş yapar.



Şekil 3.7: Direkt bant aralıklı yarıiletkende iletkenlik bandından valans bandına ışımaya geçiş. $h\nu_L$ ve $h\nu$ sırasıyla gelen ve yayımlanan ışığın enerjilerini, k dalga vektörü, E_g ise yarıiletkenin bant aralığını temsil etmektedir [66].

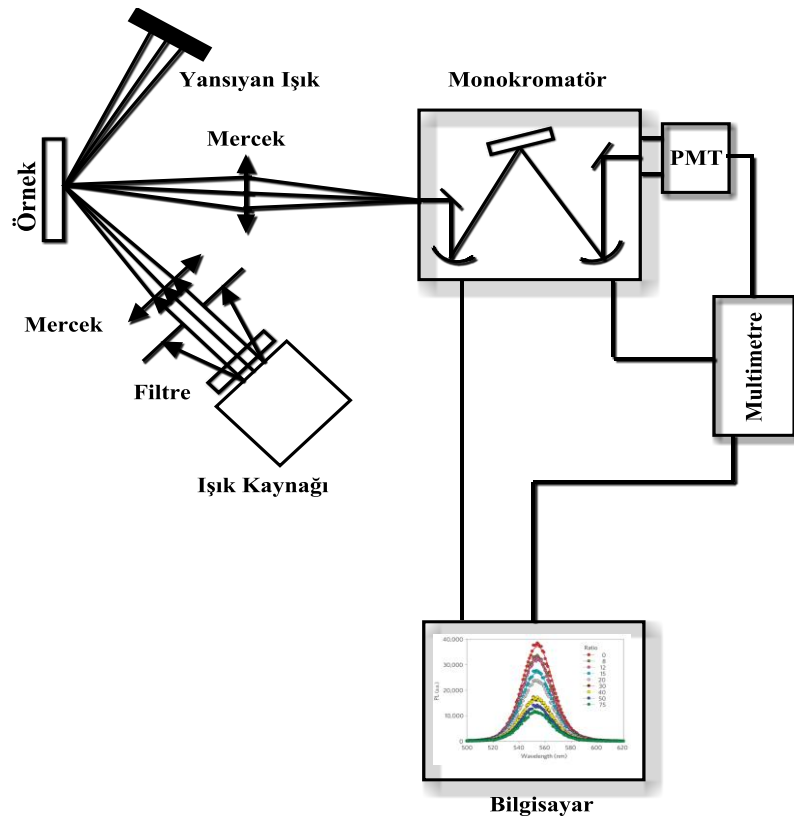
Eğer yarıiletken katkılıysa ya da bant aralığı içerisinde kusurlar varsa farklı ışımaya ışımaya ışımaya geçişler mümkündür. Bant aralığı içindeki kusurlar yeniden birleşme merkezi olarak davranabilir, elektron kusurlarda tuzaklandığında bant aralığından küçük enerjilerde de ışımaya gözlenebilir. ZnO, çinko boşluğu (V_{Zn}), oksijen boşluğu (V_O), çinko ve oksijenin arayer kusurları (Zn_i ve O_i), oksijenin ters yerleşim kusurları (O_{Zn}) olmak üzere kendiliğinden kusurlara sahiptir [67]. Bu kusurlar ve enerji seviyeleri Şekil 3.8 ile verilmiştir.



Şekil 3.8: ZnO'nin hesaplanmış kusur seviyeleri. E_V ve E_C valans ve iletkenlik bandı enerji seviyelerini temsil etmektedir [67].

Bu çalışmada ZnO nanoyapıların bant aralığı fotoışımaya yöntemi ile belirlenmiştir. Etanolde çözülüp silisyum altlıklar üzerine damlatılan örnekler, Carl Zeiss Jena HBO

100 W gücünde, yüksek basınçlı civa lambası ve 350 nm’de geçirgenliğe sahip filtre kullanılarak uyarıldı. Kaynaktan çıkan ışık, örnek üzerine kuartz merceklerle odaklandı. Işık kaynağı 45°’lik açıda tutularak örnekten yansıyan ışığın monokromatöre girmesi engellendi. Örnekten çıkan fotoışmanın monokromatör girişine odaklanması için 100 mm odak uzaklığına sahip Newport CAPX013 kalsiyum florür (CaF_2) mercek kullanıldı. Fotoışma sinyalleri Hamamatsu RCA 931A fotoçoğaltıcı (PMT) ile monokromatör çıkışında dedekte edilip, veriler Keithley 199 dijital multimetreyle bilgisayara aktarıldı. Şekil 3.9’da fotoışma deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.9: Fotoışma deney düzeneği.

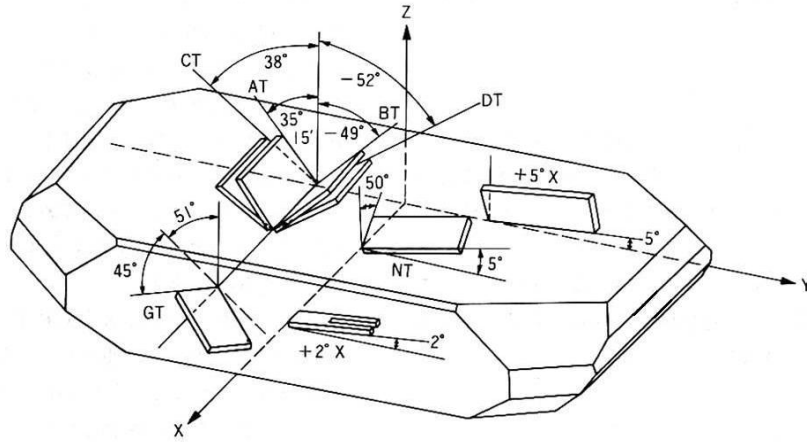
Dijital multimetre ve monokromatör arasında senkronizasyonu sağlamak amacıyla düzenekte bir tetikleyici bulunmaktadır, böylece 1 nm aralıklarla tetikleyici multimetreye veri alması için bir sinyal gönderir.

3.5. ZnO NANOYAPILARIN SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

3.5.1. QCM Tekniği

QCM tekniğiyle kuartz kristalin piezoelektrik özelliğinden yararlanarak nanogram mertebesinde kütle değişimleri ölçülebilir. QCM, yüksek hassasiyeti ve kuartz kristal üzerindeki kütle değişiminin gerçek zamanlı olarak görüntülenmesiyle farklı çöktürme yöntemlerinde film kalınlığı ölçümü, biyosensör ve gaz sensörleri gibi uygulamalarda oldukça kullanışlı bir yöntemdir [68].



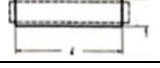
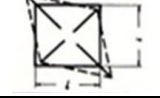
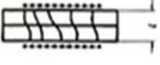
Piezoelektrik özelliğinden dolayı, alternatif elektrik alan uygulanan kuartz kristal temel bir frekansta titreşim yapar. Titreşim frekansı, kristalin kalınlığı, yoğunluğu ve kesim açısı gibi parametrelere bağlıdır. Kuartz kristalinin, optik eksenle (Z eksen) yaptığı değişik açılarla kesilmiş parçaları farklı fiziksel ve elektriksel özellikler gösterir [66]. Z eksen üç katlı simetri eksenidir. Fiziksel özellikler, kristal Z eksen etrafında döndürüldüğünde her 120° 'de tekrar eder.



Şekil 3.10: Kuartz kristal rezonatörün kesim geometrisi [69].

Kuartz kristal plakalarının kesim açıları ve adları Şekil 3.10'da, titreşim modları ise Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Adlandırma genellikle iki harflidir, 'T' kompanse edilmiş sıcaklığı (*compansated temperature*) temsil eder.

Tablo 3.2 : Kuartz kristalin kesim açıları ve titreşim modları.

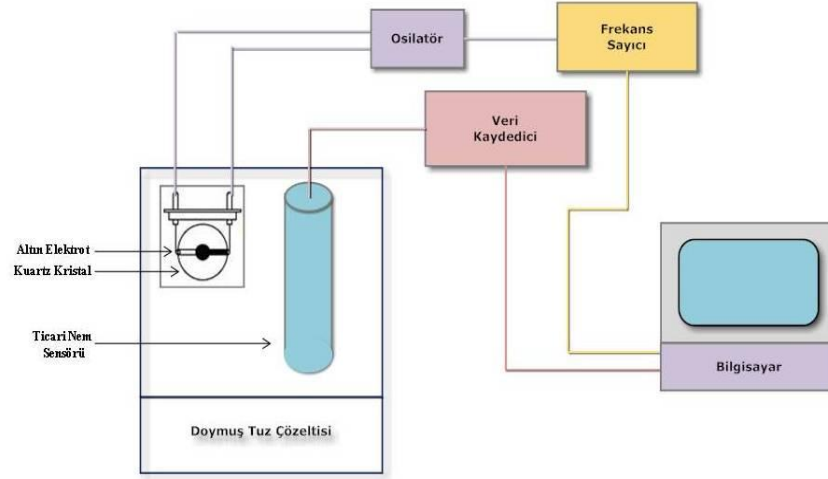
	Titreşim Modu	Kesim Açısı/Adlandırma
<i>Diyapazon</i>		+2° X
<i>Eğilme</i>		NT
<i>Uzama</i>		+5° X
<i>Yüzey Kayması</i>		DT -52° Z CT 38° Z
<i>Kalınlık Kayması</i>		AT 35° 15' Z BT -49° Z

AT kesim kristaller, oda sıcaklığında rezonans frekansının sıcaklığa bağlılığının nispeten az olması nedeniyle en çok tercih edilen kristallerdir [70]. ‘A’ harfi ile adlandırılmasının nedeni ilk keşfedilen kesim olmasıdır.

Rezonans frekansında titreşen kuartz kristal üzerine kütle yüklenmesiyle titreşim frekansı düşer. Kütle ve frekans değişimi arasındaki bağıntı *Sauerbrey denklemi* ile verilir [19].

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2}{A \sqrt{\mu \rho}} \Delta m \quad (3.14)$$

AT-kesim kristalin yoğunluğu $\rho = 2.684 \text{ gr/cm}^3$, kayma modülü $\mu = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$ dir. 7.995 – 7.950 MHz aralığında temel titreşim frekansı (f_0) ve 0.196 cm^2 aktif yüzey alanına (A) sahip bir kuartz kristal için 1 Hz frekans değişimi 1.36 ng kütle yüklenmesine karşılık gelir.



Şekil 3.11: QCM – Nem ölçümü deney düzeneği.

Deney düzeneği (Şekil 3.11), QCM ölçümleri ve elektriksel ölçümlerin aynı anda alınabileceği şekilde düzenlenmiştir. 7.995 MHz temel titreşim frekansına sahip altın elektrotlu, AT-kesim, dairesel kristaller üzerindeki kütle değişimini görüntülemek için CHI-400A serisi EQCM sistemi kullanılmıştır. Örneklerin maruz bırakıldıkları 11-97 %RH aralığında nem oranlarına sahip ortamlar, doymuş tuz çözeltileri ile sağlanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmış, ortamın nem oranı eş zamanlı olarak EI-1050 ticari nem sensörüyle kaydedilmiştir. Kullanılan doymuş tuz çözeltilerinin nem oranları buhar molar konsantrasyonları Tablo 3.4’ te verilmiştir.

Tablo 3.3 : Doymuş tuz çözeltilerinin oda sıcaklığı (24°C) için bağıl nem değerleri ve molar buhar konsantrasyonları [71].

Bağıl Nem (%RH)	Doymuş Çözeltiler	Konsantrasyon (M)
11	LiCl	1.33×10^{-04}
22	KAc	2.66×10^{-04}
43	K_2CO_3	5.2×10^{-04}
53	$Mg(NO_3)_2$	6.4×10^{-04}
75	NaCl	9.1×10^{-04}
84	KCl	1.01×10^{-03}
94	KNO_3	1.13×10^{-03}
97	K_2SO_4	1.17×10^{-03}

Toz halindeki 0.01 gr örnek 2 ml etanolle 1 saat ultrasonik temizleyicide çözülmüştür. Öncelikle boş kuartz kristal sisteme yerleştirilerek ölçüme başlandı. Kuartz kristalin titreşim frekansı dengeye ulaştığında mikropipetle 2 µl çözelti kuartz kristal üzerine damlatıldı ve etanol buharlaşana kadar (QCM'de sabit bir frekans değeri gözlenene kadar) ölçüme devam edildi. Damlatma işlemiyle üzerine yüklenen kütle kuartz kristalin titreşim frekansının azalmasına, etanolün buharlaşması ise artmasına neden olmaktadır. Etanolün buharlaşmasıyla frekans tekrar dengeye ulaşır. İki denge noktası arasındaki frekans farkından *Sauerbrey* denklemi (Denklem 3.14) yardımıyla kristal üzerine ne kadar kütle yüklendiği hesaplandı. Bu hesapla her örneğin kuartz kristal üzerine yüklenmiş kütle miktarları bulunup, aynı nem/gaz ortamlarına verdikleri tepkinin karşılaştırılabilmesi için kütlelerden biri sabit tutulup diğer örnek kütlelerini bu sabit değere eşitleyen katsayılar belirlendi. Kuartz kristal üzerinde daha fazla ya da daha az kütle yüklenmesi adsorplanan nem/gaz miktarını değiştireceğinden frekans değişimi-zaman ölçümlerinde kaydedilen frekans değerleri bu katsayılarla çarpılarak eşit kütledeki örneklerin aynı nem/gaz oranına sahip ortamlara verdikleri gerçek tepki elde edilmiş olur.

Gaz ölçümlerinde O₂ ve CO, farklı bir hücreye yerleştirilen ZnO nanoyapılarla kaplanmış kuartz kristal üzerine, debimetreyle kontrollü olarak 500, 1000 ve 1500 ml/d akış hızlarında gönderilmiştir. Desorpsiyonu sağlamak için argon (Ar) gazı kullanılmıştır.

3.5.2. Elektriksel Ölçüm

Bir sensör uyarıma maruz kaldığında elektriksel bir sinyalle bu uyarıma cevap verir. Metal oksit materyallerin yüzeyindeki oksijen boşlukları elektriksel ve kimyasal olarak aktiftir, yüzeyde adsorbe olan oksijen iletkenliği doğrudan etkiler.

Ortamdaki oksijen molekülleri sıcaklığa bağlı olarak n-tipi ZnO yüzeyinde O, O₂⁻, O²⁻ formlarında adsorbe olur (Denklem 3.15-3.18) [72,73]. Adsorbe olan oksijen akseptör gibi davranır, n-tipi metal oksit yarıiletkenin iletkenlik bandından elektron yakalar ve

tanecik sınırlarında arınmış bölgenin oluşumuna neden olur. Böylece tanecikler arasında potansiyel bariyeri artar ve iletkenlik azalır [74].



qV_s ile ifade edilen bariyer yüksekliği adsorbe O_2 konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Yüzeydeki oksijen adsorpsiyonu arttıkça potansiyel bariyeri yükselir, çok az sayıda elektronun enerjisi potansiyel bariyerini aşmaya yeteceğinden iletkenlik azalır.

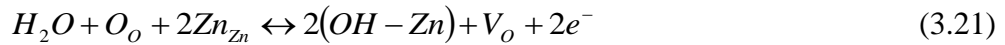
Sensör malzemesi, karbon monoksit (CO) gibi indirgen bir gaza maruz bırakıldığında CO yüzeyde adsorbe olmuş oksijenle etkileşir ve elektronlar yarıiletkenin iletkenlik bandına geri dönerek iletkenliği artırır [75].



Ortamda oksijen yoksa adsorbe olan indirgen gaz molekülleri n-tipi oksit yüzeyindeki oksijen boşluklarına bağlanma eğilimindedir. Adsorbe olan CO, oksit yüzeyiyle aşağıdaki denkleme göre etkileşir ve sensör iletkenliğini artırır.

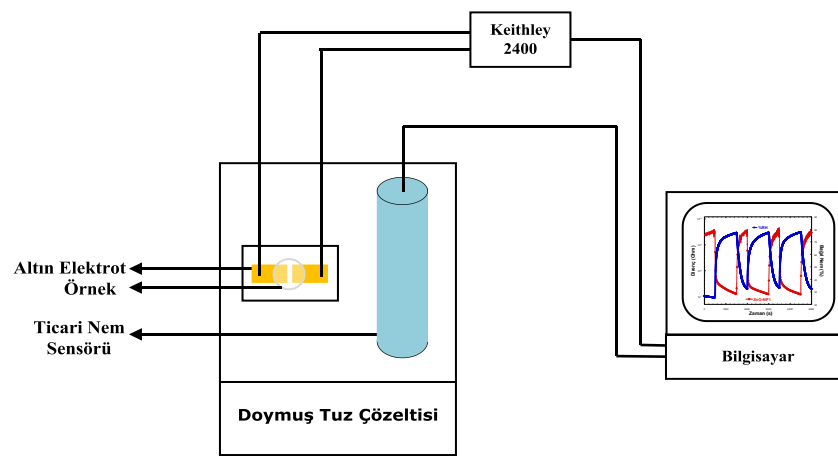


ZnO neme maruz bırakıldığında su buharının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu meydana gelir. Su buharı tane yüzeylerinde adsorbe olur ve örgüyle tersinir olarak reaksiyona girer [76].



O_o , kendi konumundaki oksijeni ve V_o , oksijen konumunda oluşan boşluğu temsil eder. Zn^{2+} iyonları yüksek yerel yük yoğunluğu ve güçlü elektrostatik alana sahiptir. Su molekülleri bu bölgelerde kimyasal olarak adsorbe olmuş bir tabaka oluşturur ve bu tabaka üzerinde fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorbe olmuş tabaka yüksek elektrostatik alan nedeniyle $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ şeklinde ayrışır. Hidronyum iyonu (H_3O^+) komşu su molekülüne bir proton transfer eder, süreç protonların su molekülleri arasında iletilmesiyle devam eder. Yüksek bağıl nem varlığında adsorbe olmuş su kapiler gözeneklerde yoğunlaşır [77]. Nem adsorpsiyonunda gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik kuvvetlerin *van der Waals* kuvvetlerinden güçlü olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyondan hızlıdır.

Doğru akım (dc) şartlarında ölçülebilecek en basit büyüklük sensör direncidir. Sensörlerin elektriksel ölçümleri, Tablo 3.4 ile verilen nem konsantrasyonlarına sahip ortamlarda, sabit potansiyel fark altında dc direnç ölçümleriyle yapılmıştır. Bütün ölçümler ortam sıcaklığında ($24^\circ C$) gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ölçümler için kullanılan altın elektrotlar arası mesafe yaklaşık $18 \mu m$ ve elektrot genişliği $300 \mu m$ 'dir. Temizlenmiş camlar üzerine buharlaştırılan elektrotlardan kontak almak için bakır teller gümüş pasta ile elektrot uçlarına yapıştırılmıştır. ZnO örnekler etanolde çözülerek, elektrotlar üzerine eşit miktarda ($2 \mu l$) damlatılmış ve argon gazı ile kurutulmuştur. Direnç değişimi ölçümleri Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.12'de elektriksel ölçüm deney düzeneği görülmektedir.



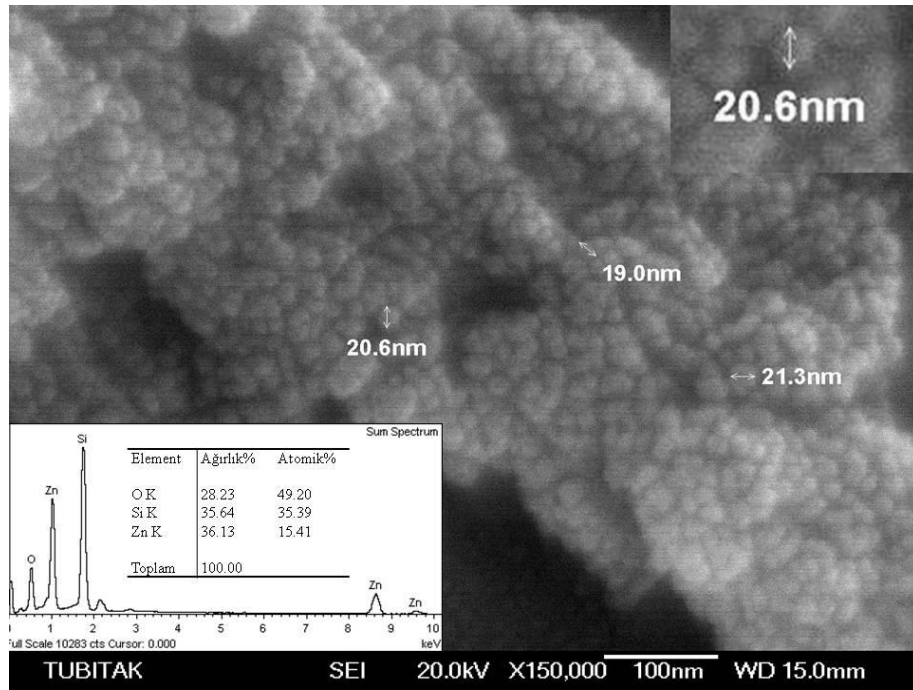
Şekil 3.12: Elektriksel ölçüm deney düzeneği.

4. BULGULAR

4.1. ZnO NANOYAPILARIN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

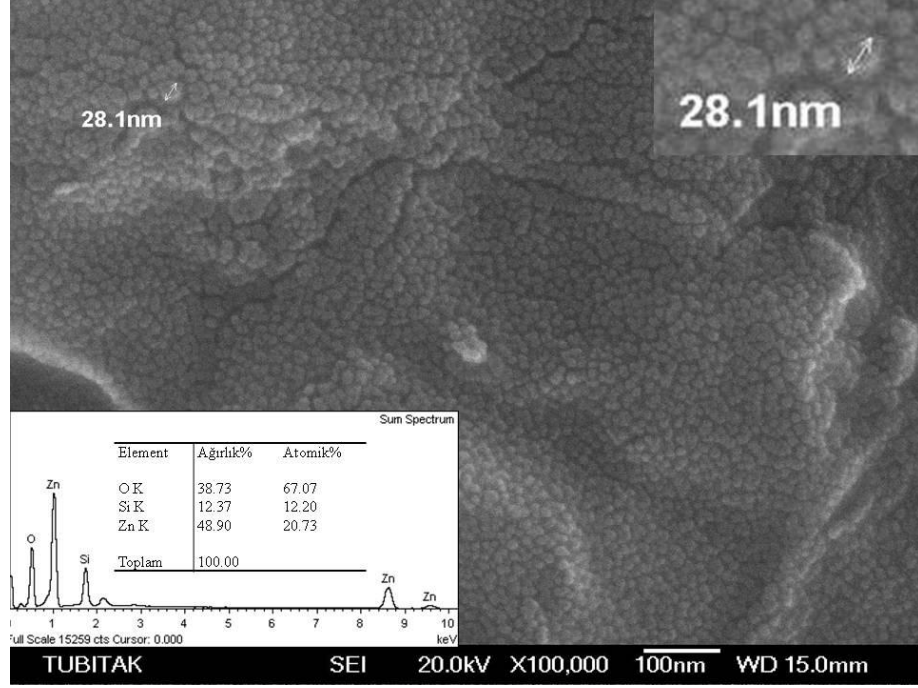
4.1.1. SEM Analiz Sonuçları

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te örneklerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri görülmektedir. Örnekler analiz için temizlenmiş silisyum altlıklar üzerine damlatılarak hazırlanmıştır.



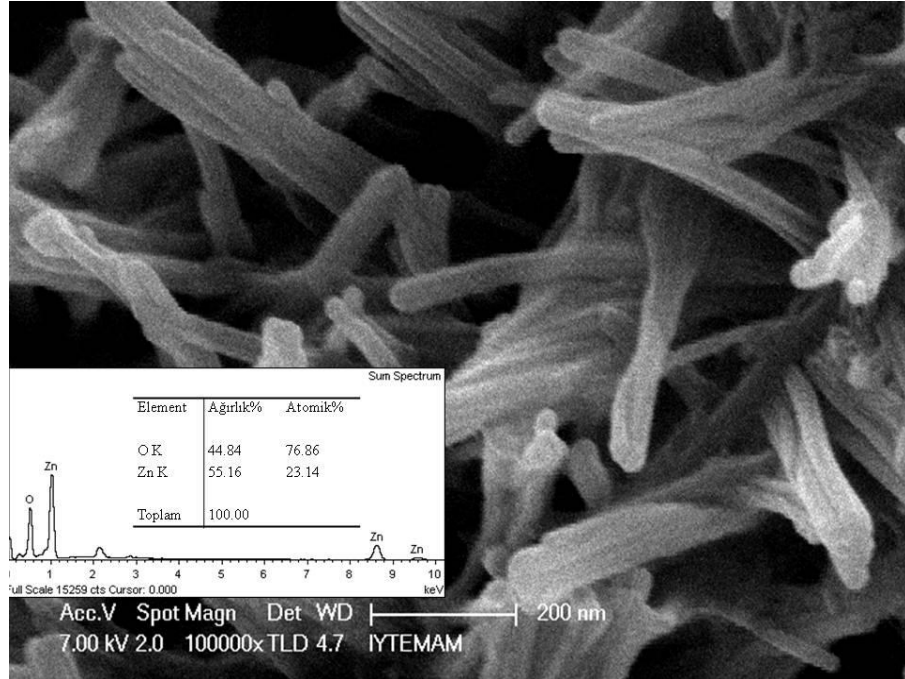
Şekil 4.1: ZnO-NP1 örneğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.

ZnO-NP1 örneği 0.08 M Zn^{2+} ve 0.5 M OH^- çözeltilerinden elde edilmiştir. Yapının yaklaşık 20 nm çaplı küreye benzer kümelenmiş nanoparçacıklardan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.2: ZnO-NP2 örneğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.

ZnO-NP2 örneği 0.08 M Zn^{2+} ve 0.7 M OH^- çözeltilerinden elde edilmiştir. Yapı yaklaşık 30 nm çaplı nanoparçacıklardan oluşmuştur.



Şekil 4.3: ZnO-NT örneğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.

ZnO-NT örneği 0.04 M Zn^{2+} ve 0.5 M OH^- çözeltilerinden elde edilmiştir. Yapı yaklaşık 20 nm çaplı, 0.2-0.5 μ m uzunluğunda tellerden oluşmuştur.

Sentezlenen örnekler için adlandırma, Zn^{2+} ve OH^- molariteleri, çözeltilerin pH değerleri ve morfolojileri Tablo 4.1 ile verilmiştir.

Tablo 4.1 : Sol-Gel yöntemiyle sentezlenen örneklerin adlandırılması, molariteleri, pH değerleri ve morfolojileri.

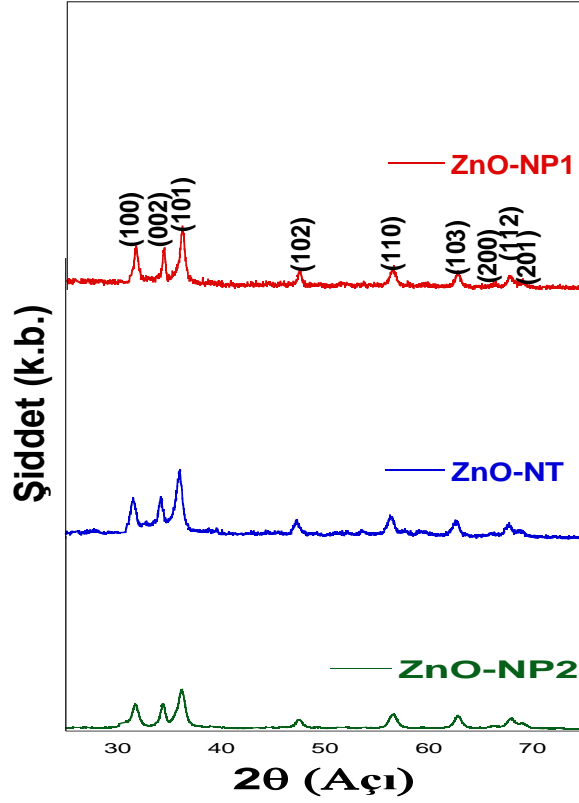
Örnek	Zn^{2+} Konsantrasyonu / M	OH^- Konsantrasyonu / M	pH	Morfoloji
ZnO-NP1	0.08	0.5	11	Parçacık
ZnO-NP2	0.08	0.7	12	Parçacık
ZnO-NT	0.04	0.5	14	Tel

Adlandırma örnek morfolojisine göre yapılmıştır. Parçacık morfolojisine sahip ZnO örneklerin adlarına NP, tel morfolojisindeki örnek adına ise NT eklenmiştir, 1 ve 2 küçükten büyüğe boyut sıralamasını temsil etmektedir.

EDS analizleri yapıların oksijen fazlalığı olduğunu göstermektedir. ZnO-NP1, ZnO-NP2 ve ZnO-NT örneklerinin Zn:O oranı yaklaşık olarak 1:3 olarak tespit edilmiştir. EDS analizinde çinko, oksijen ve silisyum dışında bir elemente rastlanmamıştır.

4.1.2. XRD Analizleri

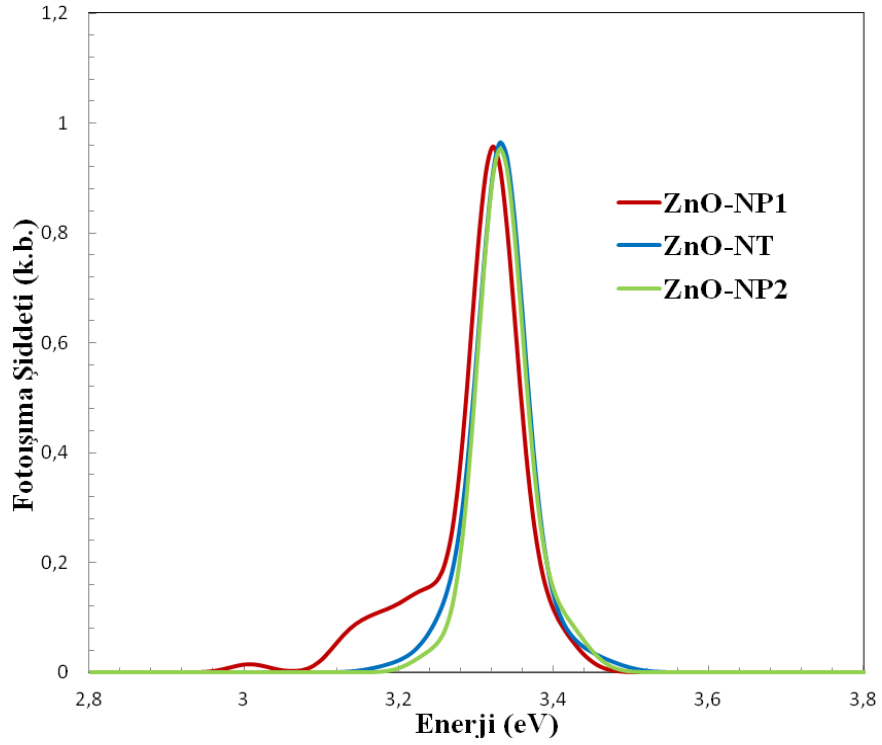
Toz halindeki örneklerden CuK_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınmasıyla elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.4 ile verilmiştir.



Şekil 4.4: ZnO-NP1, ZnO-NP2, ZnO-NT örneklerinin XRD analizi.

XRD sonuçları örneklerin hekzagonal *wurtzite* yapıda kristallendiğini göstermektedir. Yapılarda ZnO'e ait (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) pikleri gözlenmiştir (**PDF kart no: 4-8-8196**). Kristal yönelimleri (101) düzlemi doğrultusundadır. Denklem 3.13'den örneklerin kristal boyutları 13 nm (ZnO-NP1), 7.6 nm (ZnO-NP2) ve 10.1 nm (ZnO-NT) olarak hesaplanmıştır.

4.2. ZnO NANOYAPILARIN OPTİK KARAKTERİZASYONU



Şekil 4.5: ZnO-NP1, ZnO-NP2 ve ZnO-NT örneklerinin fotoışma sinyalleri.

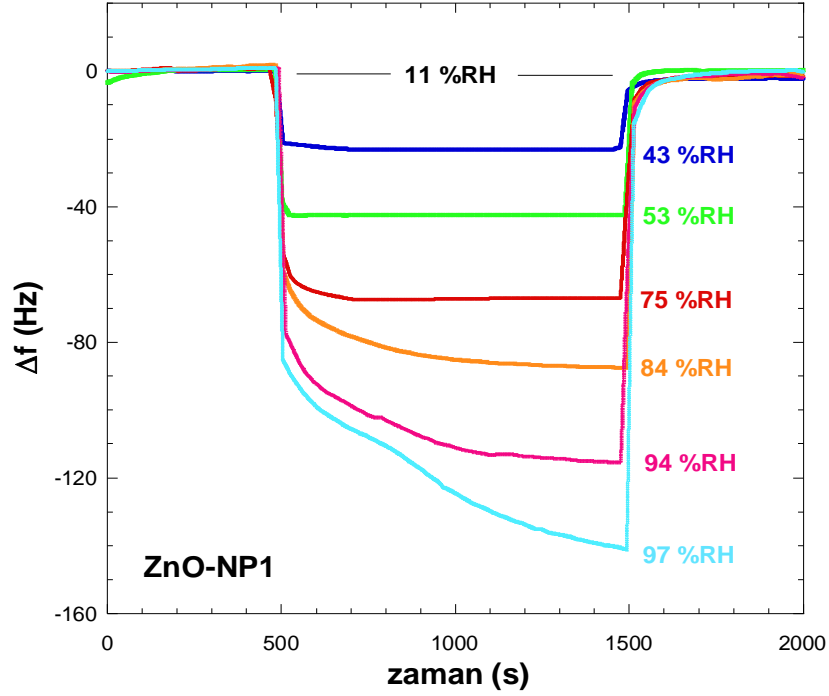
Örneklerin PL sinyalleri oda sıcaklığında belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Şekil 4.5' te örneklerin normalize edilmiş PL şiddetleri görülmektedir. Carl Zeiss Jena HBO 100 yüksek basınçlı cıva ışık kaynağıyla 350 nm dalgaboyunda filtre kullanılarak uyarılan iki farklı morfolojiye sahip ZnO-NP1, ZnO-NP2 ve ZnO-NT örneklerinin sırasıyla 373 nm (3.32 eV), 372 nm (3.33 eV) ve 372 nm (3.33 eV) dalgaboylarında ışımaya yaptıkları, piklerin FWHM değerlerinin ~7 nm olduğu belirlenmiştir.

4.3. ZnO NANOYAPILARIN SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

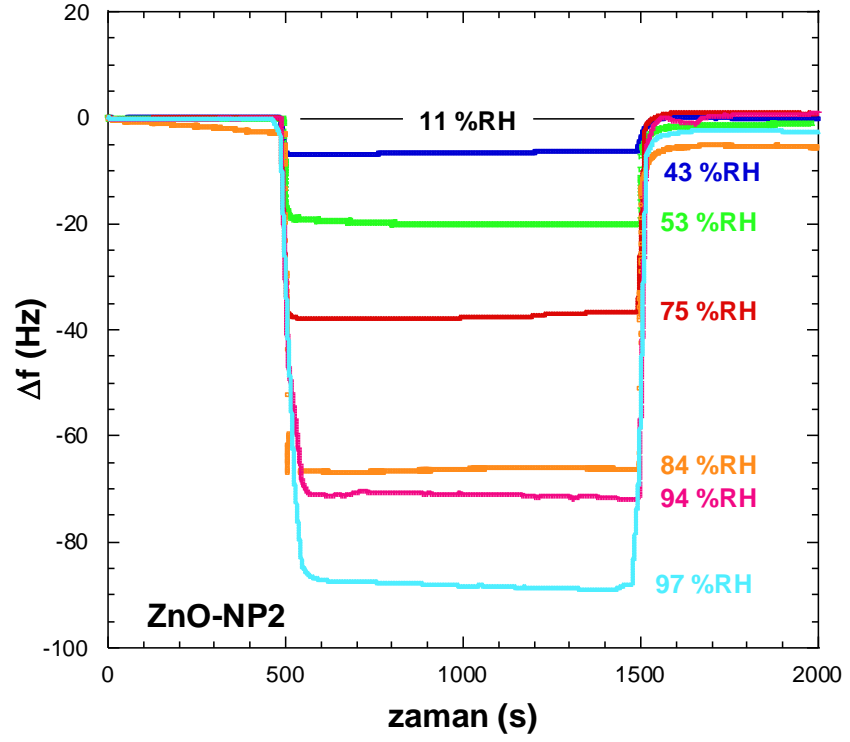
4.3.1. NEM ORTAMINDA SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.3.1.1. QCM Sonuçları

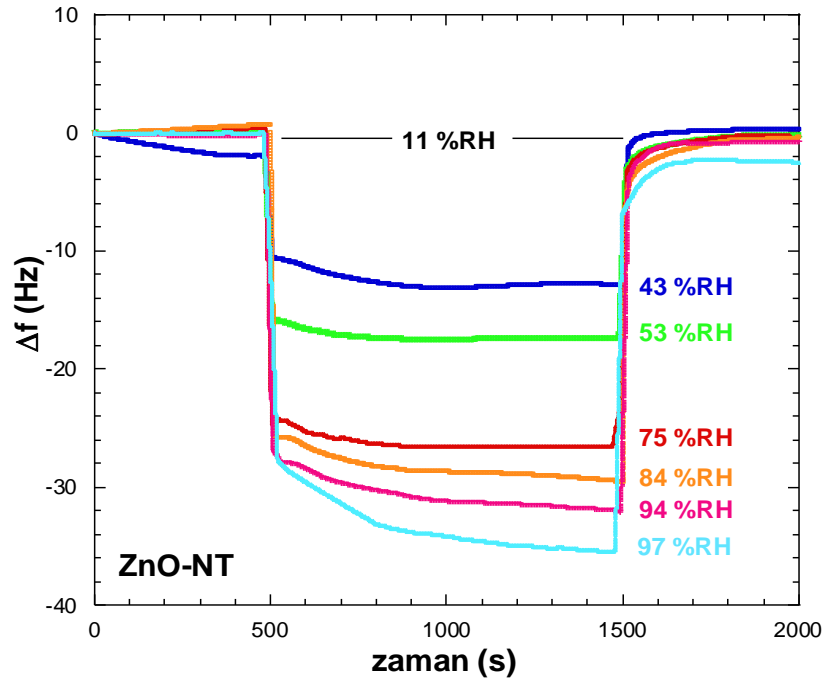
Şekil 4.6 a-c'de verilen grafiklerde sensörlerin 11, 43, 53, 75, 84, 94 ve 97 %RH değerlerine sahip ortamlara oda sıcaklığında verdikleri frekans cevapları incelenmiştir. Her örnek 1000s süre ile neme maruz bırakılmıştır.



Şekil 4.6 (a): ZnO-NP1 örneğinin 11, 43, 53, 75, 84, 94, 97 %RH değerleri için cevap-geri dönüşüm eğrileri.



Şekil 4.6 (b): ZnO-NP2 örneğinin 11, 43, 53, 75, 84, 94, 97 %RH değerleri için cevap-geri dönüşüm eğrileri.

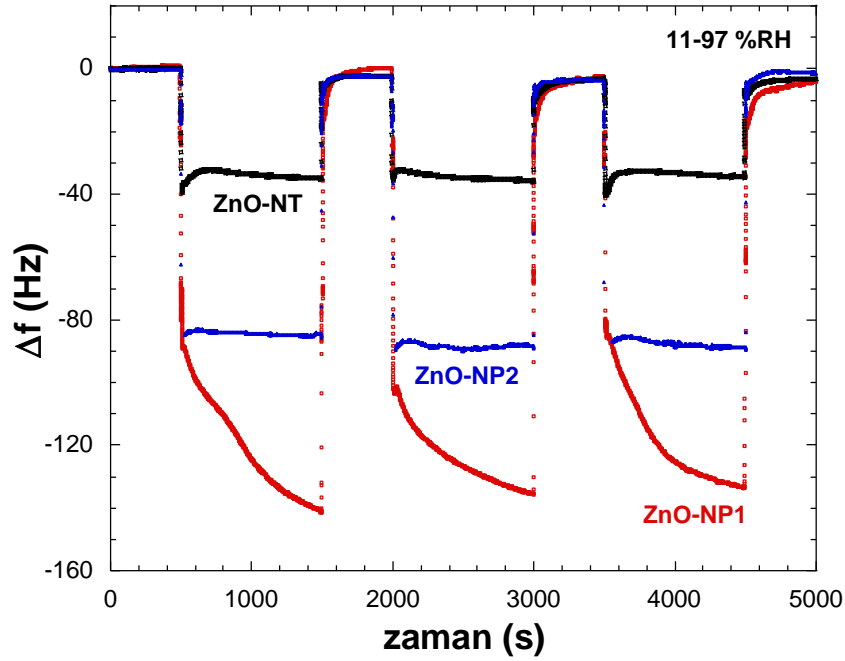


Şekil 4.6 (b): ZnO-NT örneğinin 11, 43, 53, 75, 84, 94, 97 %RH değerleri için cevap-geri dönüşüm eğrileri.

Bağıl nem oranı arttıkça sensörlerin frekans cevapları sistematik olarak artmıştır. En büyük frekans değişimi ZnO-NP1 sensöründe görülürken, en az frekans değişimi nanotel morfolojisine sahip ZnO-NT sensöründe gözlenmektedir. Frekans değişimi belli bir süre sonra sabitlenmesiyle sensörler doyuma ulaşmaktadır. %75 RH için sensörlerin cevap ve geri dönüşüm zamanları maksimum frekans cevabının %90-10 değerleri arasındaki farktan belirlenmiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 : Sensörlerin 11-75 %RH aralığında cevap-geri dönüşüm zamanları.

Sensör	Cevap Zamanı (s) [$T_{90}-T_{10}$]	Geri Dönüşüm Zamanı (s) [$T_{10}-T_{90}$]
ZnO-NP1	30	25
ZnO-NT	10	29
ZnO-NP2	3	6

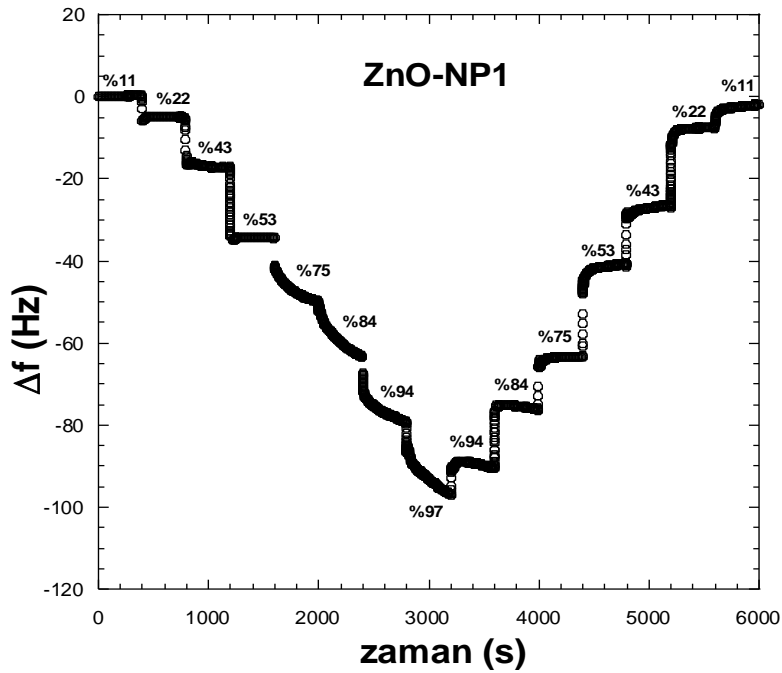


Şekil 4.7: Sensörlerin 11-97 %RH aralığında, 3 döngü için karşılaştırmalı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.

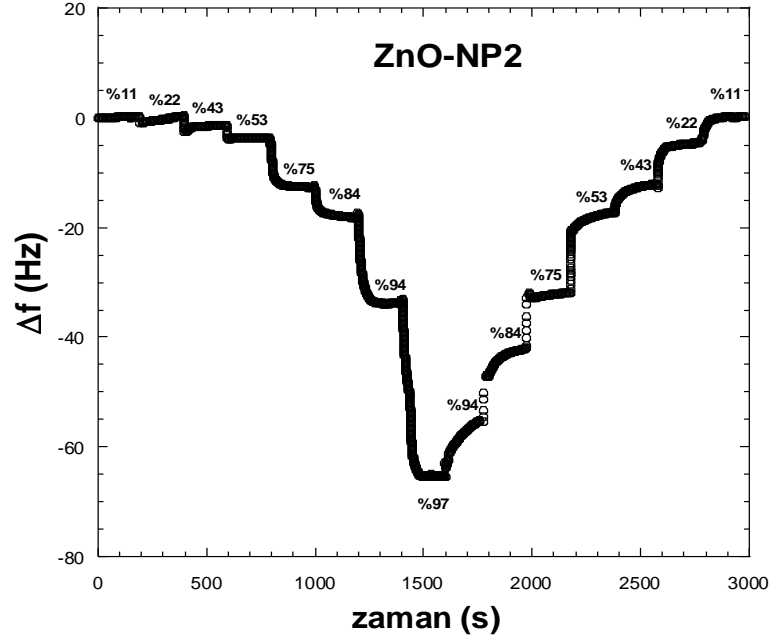
Şekil 4.7’de sensörlerin 11-97 %RH aralığındaki adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. 20 nm çaplı tellerden oluşan ZnO-NT örneği ile karşılaştırıldığında sırasıyla ~20-30 nm boyutlara sahip parçacıklardan oluşan ZnO-NP1

ve ZnO-NP2 örnekleri daha fazla duyarlılık göstermiştir. Bağıl nem %97'den %11'e düştüğünde ZnO-NT ve ZnO-NP2 sensörleri başlangıçtaki frekans değerlerine geri dönmekte, ancak ZnO-NP1 ilk adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra daha az frekans değişimi göstermektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları tekrarlanabilir. Yüksek nem periyotlarında ZnO-NT ve ZnO-NP2 sensörleri yaklaşık aynı zaman aralığında doyuma ulaşmıştır ancak, 1500s zaman aralığında ZnO-NP1 sensörünün adsorpsiyon süreci devam etmektedir. Şekil 4.8 a'da $\%RH \leq \%94$ durumlarında ZnO-NP1 sensörünün doyuma ulaştığı gözlenmiştir.

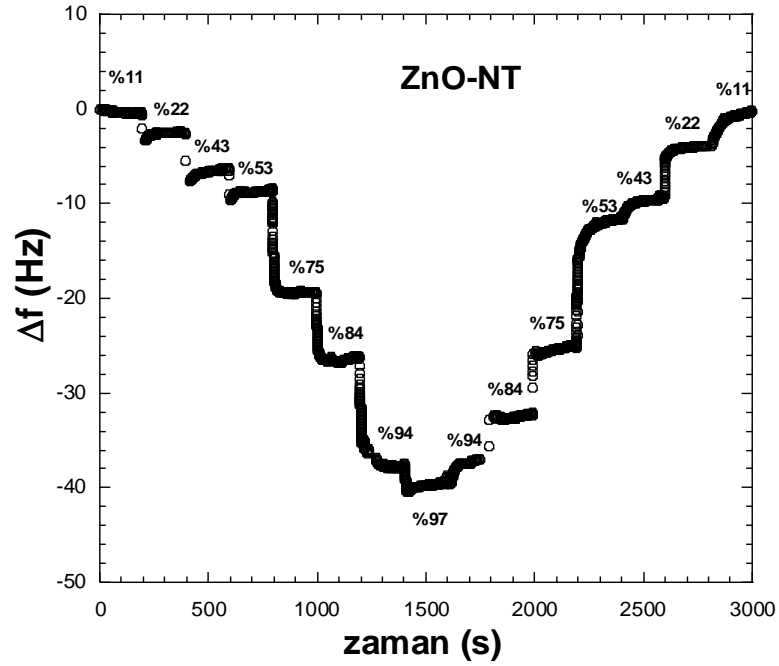
Şekil 4.8 a-c'de ZnO-NP1, ZnO-NT ve ZnO-NP2 için artan (%11-%97) ve azalan (%97-%11) bağıl nem miktarlarında frekans değişimi 200 s'lik periyotlarla verilmiştir.



Şekil 4.8 (a): ZnO-NP1 sensörünün, bağıl nemin %11-97 aralığında artan ve azalan değişimine verdiği frekans cevabı.



Şekil 4.8 (b): ZnO-NP2 sensörünün, bağıl nemin %11-97 aralığında artan ve azalan değişimine verdiği frekans cevabı.

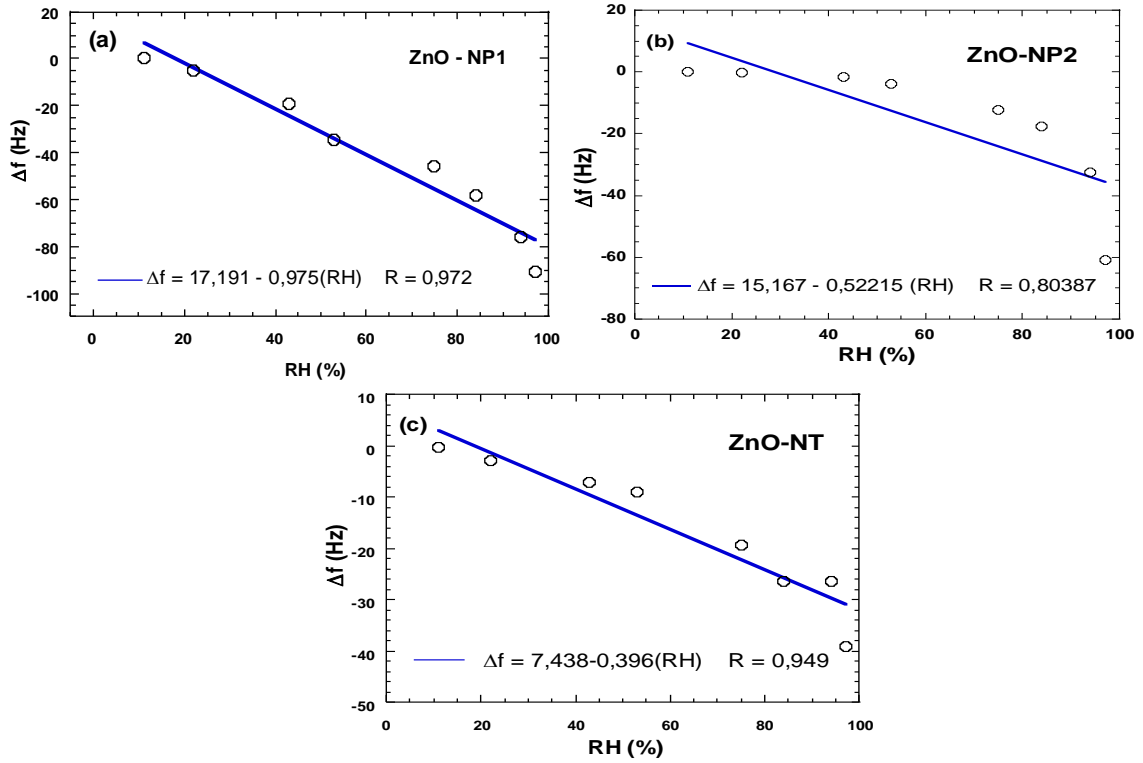


Şekil 4.8 (c): ZnO-NT sensörünün, bağıl nemin %11-97 aralığında artan ve azalan değişimine verdiği frekans cevabı.

Aynı frekans değeri için frekans değişimleri birbirine yakındır, ancak $RH \geq \%94$ değerlerinde özellikle ZnO-NP1 sensöründe 200s içinde elde edilememektedir. Bu

durum adsorpsiyonun sürmesini sağlayacak aktif konumların bulunduğu göstergesidir.

Şekil 4.9'da verilen, nem miktarının 11-97 %RH aralığında basamak şeklinde değişimiyle elde edilen sensör sensitivite, lineer fit denklemlerinden tespit edilmiştir (Tablo 4.3).



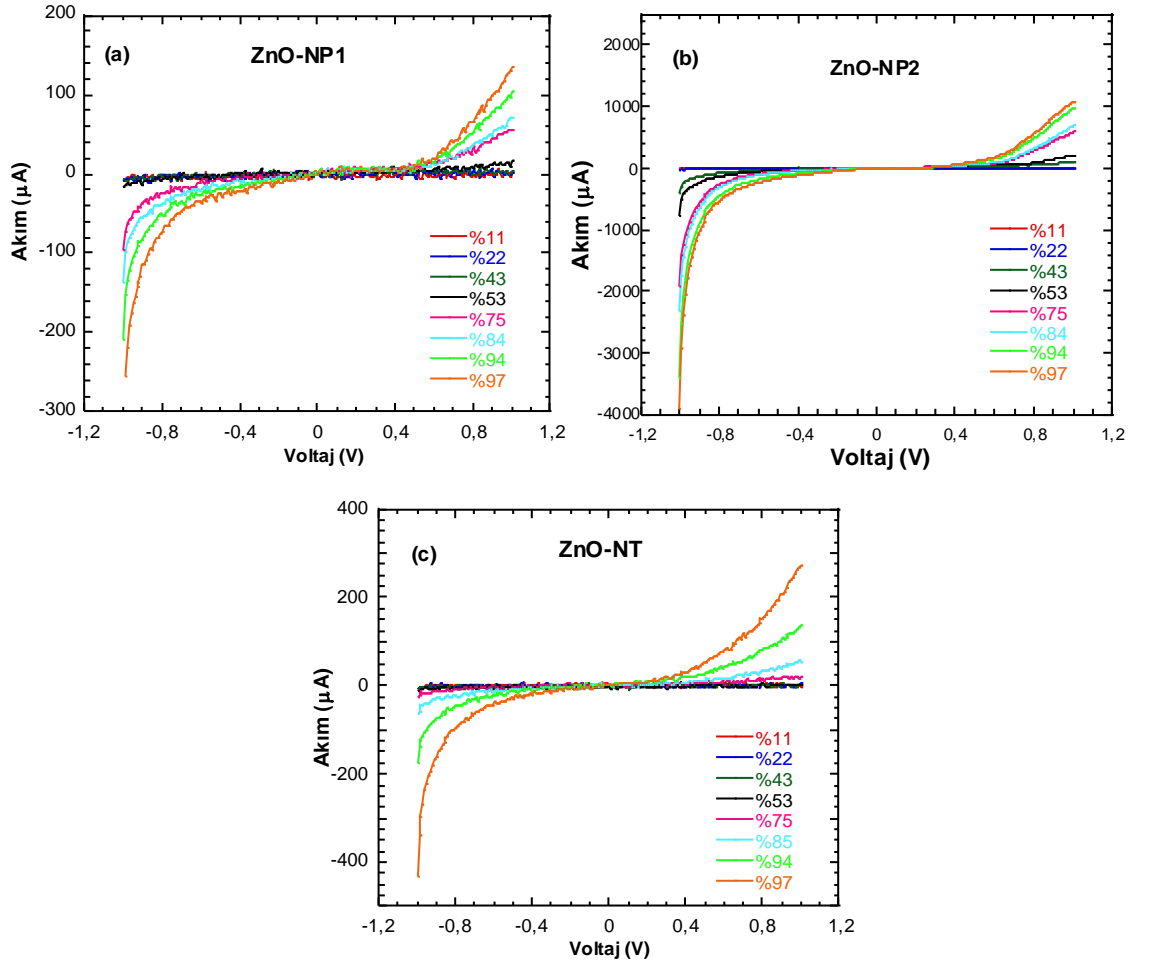
Şekil 4.9: (a) ZnO-NP1, (b) ZnO-NP2, (c) ZnO-NT sensörlerinin 11-97 RH aralığında frekans sensitivite.

Belli bir %RH değeri için mevcut dataların ortalaması alınarak, bu %RH değerine karşılık frekans değişimleri belirlenmiştir. %RH başına en büyük değişim küreye benzer morfolojiye ve küçük yarıçapa sahip ZnO-NP1 için gözlenmiştir.

Tablo 4.3 : Sensörlerin 11-97 %RH aralığında sensitivitelemi.

Sensör	Sensitivite (Hz/%RH)
ZnO-NP1	1
ZnO-NP2	0.5
ZnO-NT	0.4

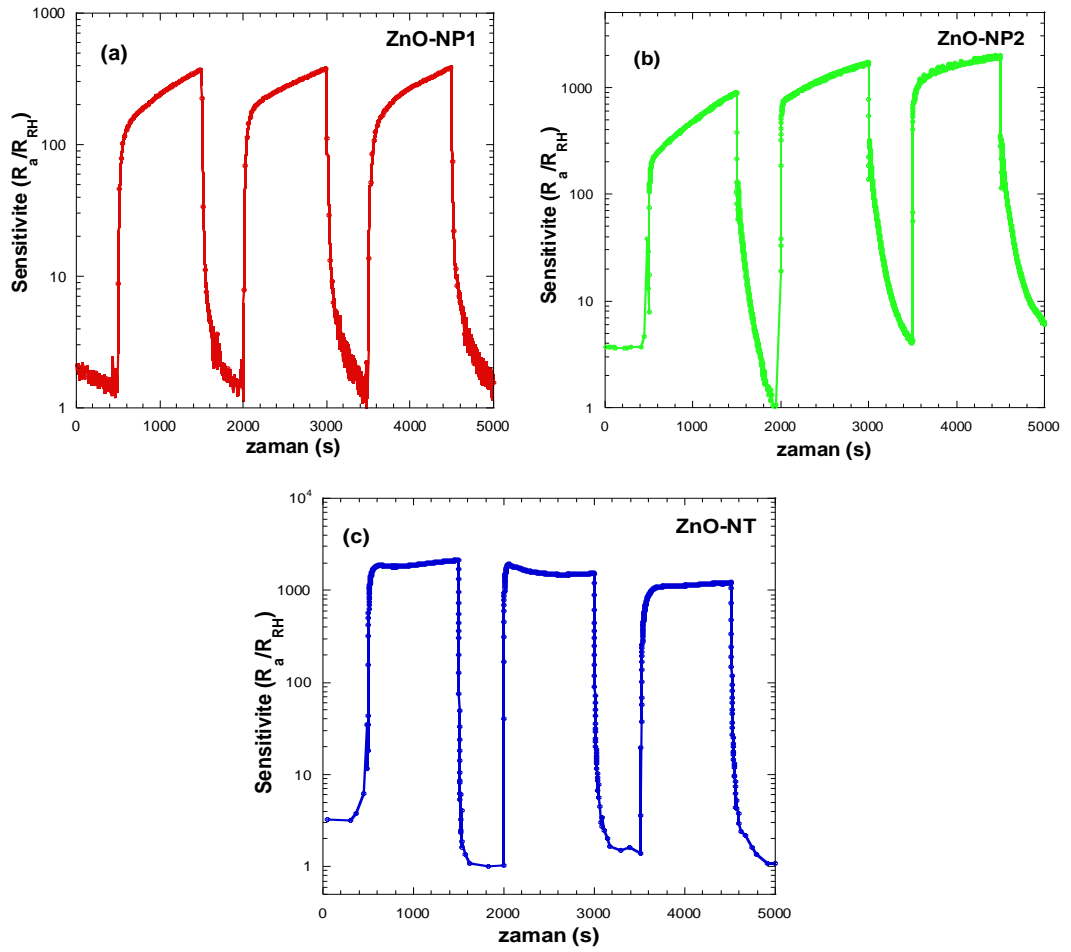
4.3.1.2. Elektriksel Ölçümler



Şekil 4.10: (a) ZnO-NP1, (b) ZnO-NP2, (c) ZnO-NT sensörlerinin 11-97 %RH aralığında I-V karakteristikleri.

Şekil 4.10 (a), (b) ve (c)'deki I-V eğrilerinden görüldüğü gibi bütün örnekler nem ortamında diyot karakteristiği göstermiştir. Bağlı nemin 11-97 %RH aralığında artmasıyla örnekler üzerinde adsorbe olmuş nem miktarı arttığından akım değerleri artmaktadır.

Grafiklerde (Şekil 4.11 a-c) üç döngü için sensörlerin 11-97 %RH aralığında sensitivite verileri verilmiştir.

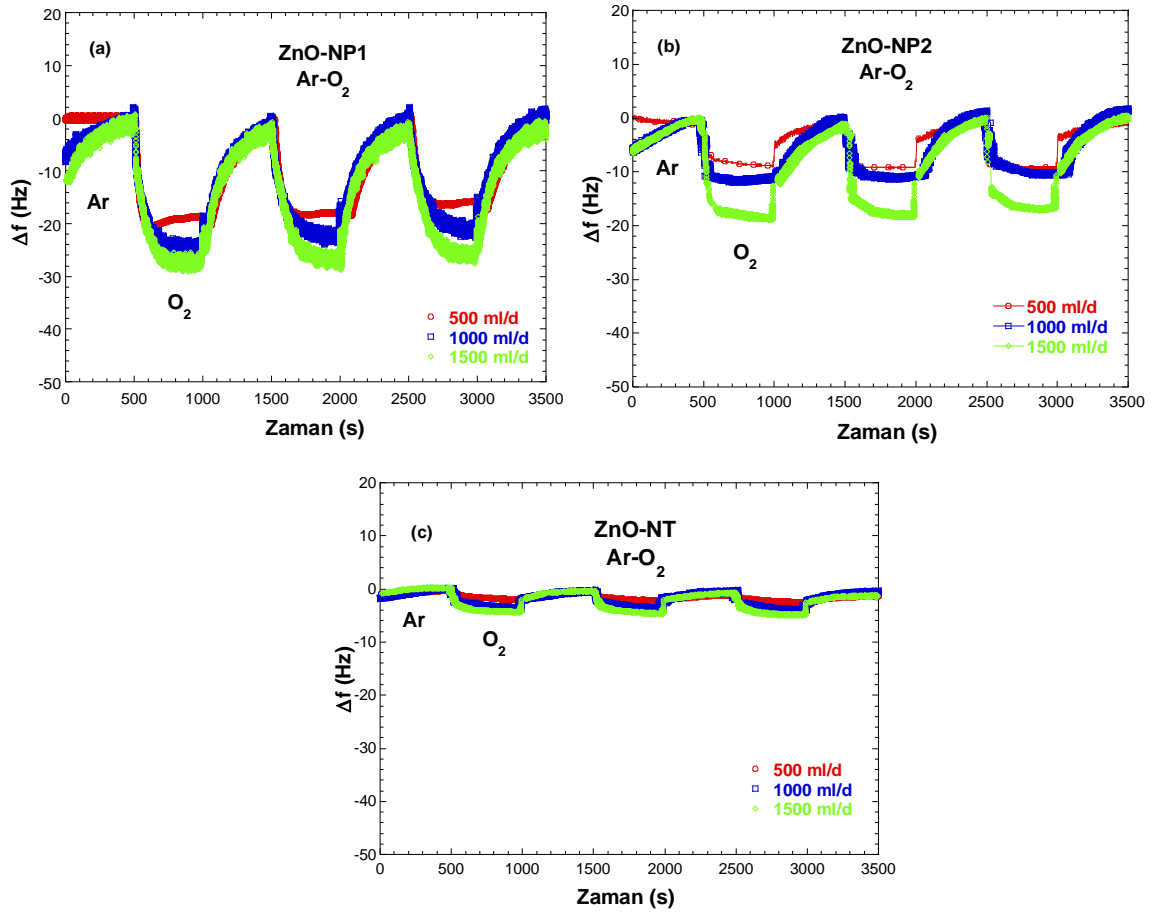


Şekil 4.11: (a) ZnO-NP1, (b) ZnO-NP2, (c) ZnO-NT sensörlerinin 11-97 %RH aralığında sensitivite değerleri.

Bağıl nem değeri arttıkça sensitivite arttığı görülmektedir. Sensitivite, en düşük ve en yüksek bağıl nem ortamlarındaki örnek dirençlerinin oranından elde edilmiştir (R_a/R_{RH}). Sensörlerin direnç değişimleri 10^2 - 10^3 mertebesindedir. Altın elektrotlar üzerine etanolde dağıtılan ZnO'nin damlatılmasıyla elde edilen filmlerin kalınlıklarının AFM ve profilometre ile ölçülmesinde yaşanan zorluklar nedeniyle film kalınlıkları belirlenemediğinden iletkenlik değerine geçilememiştir. Bu nedenle sensörlerin direnç değerlerinden elde edilen sensitivite değerlerini aralarında karşılaştırmak mümkün olmamıştır.

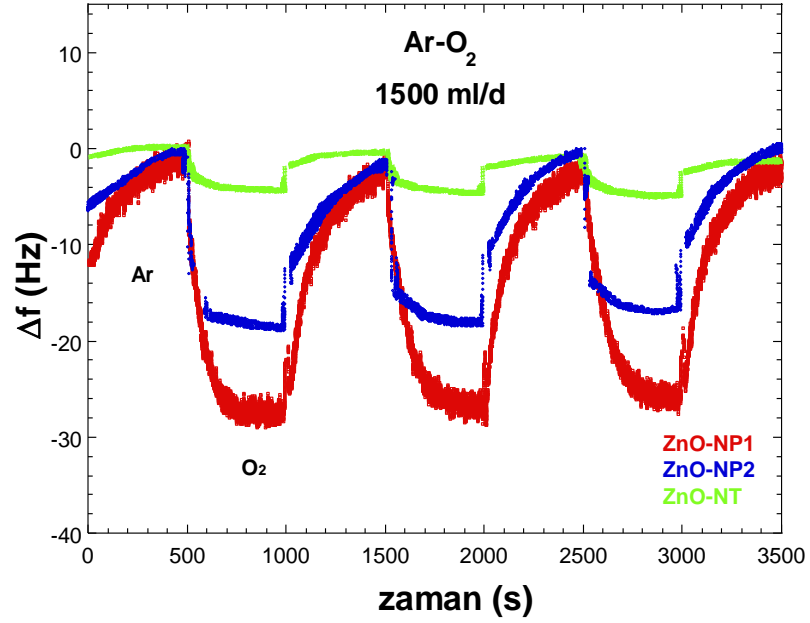
4.3.2. O₂ ORTAMINDA SENSÖR ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Şekil 4.12 a-c'de sensörlerin 500, 1000, 1500 ml/d akış oranlarında O₂'e verdikleri frekans cevapları görülmektedir. Desorpsiyonu sağlamak için aynı akış oranlarında argon gazı kullanılmıştır. Başlangıçta sensör yüzeyinin temizlenmesi için ortama argon gazı gönderilmiştir.



Şekil 4.12: (a) ZnO-NP1 (b) ZnO-NP2 (c) ZnO-NT sensörlerinin 500/1000/1500 ml/d akış hızlarında oksijene verdikleri frekans cevapları.

Sensörlerin frekans cevapları artan O₂ konsantrasyonuyla artmaktadır. Şekil 4.13'te bu üç sensörün 1500 ml/d'daki frekans cevapları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi en fazla değişimi ZnO-NP1 sensörü göstermektedir.



Şekil 4.13: Sensörlerin 1500 ml/d akış hızında oksijene verdikleri frekans cevapları.

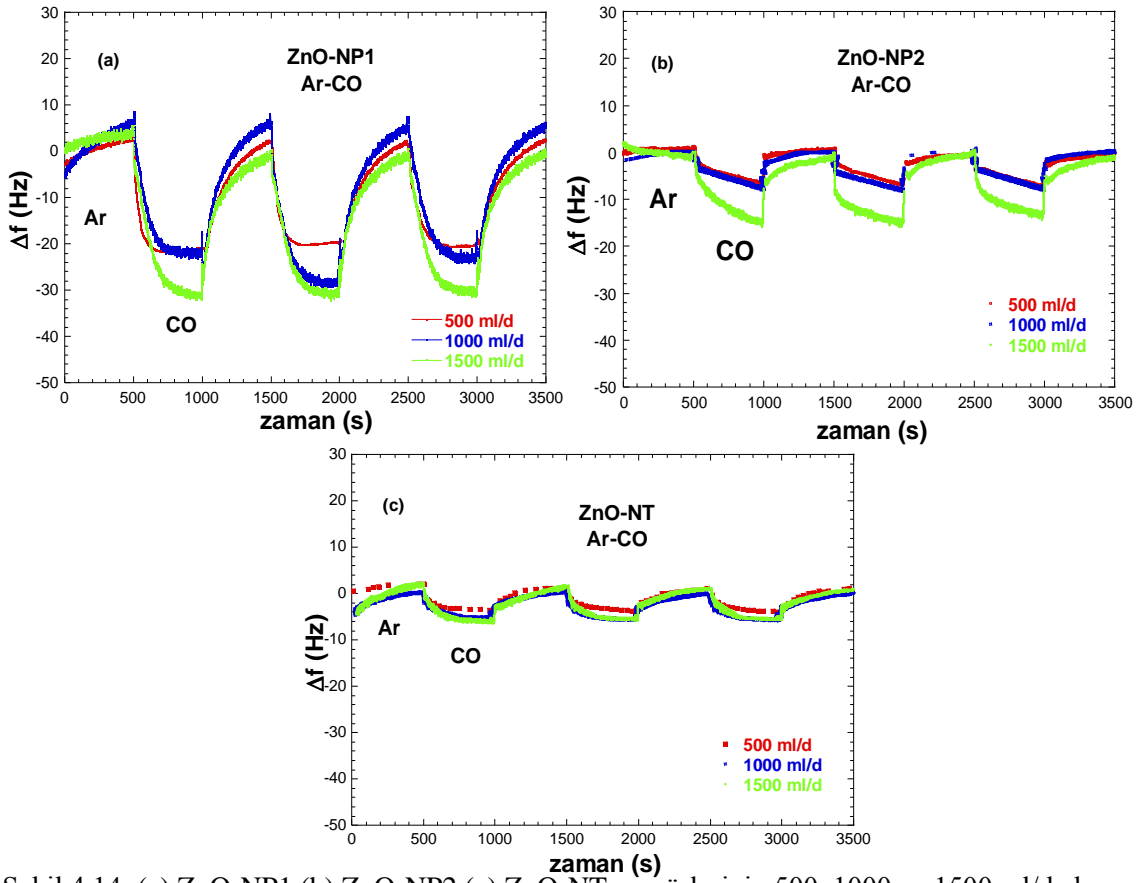
Sensörler oksijene maruz kaldıktan sonra aynı konsantrasyonda argon gazı varlığında başlangıçtaki frekans değerlerine geri dönmektedir. Tablo 4.3’de sensörlerin cevap-geri dönüşüm zamanları ve sensitivite verilmektedir.

Tablo 4.4 : Sensörlerin 1500 ml/d oksijen-argon akışında cevap ve geri dönüşüm zamanları.

Sensör	Cevap Zamanı (s) [T₉₀-T₁₀]	Geri Dönüşüm Zamanı (s) [T₁₀-T₉₀]	Sensitivite Δf (Hz)/1500 (ml/d)
ZnO-NP1	160	415	0.019
ZnO-NP2	100	489	0.012
ZnO-NT	309	460	0.003

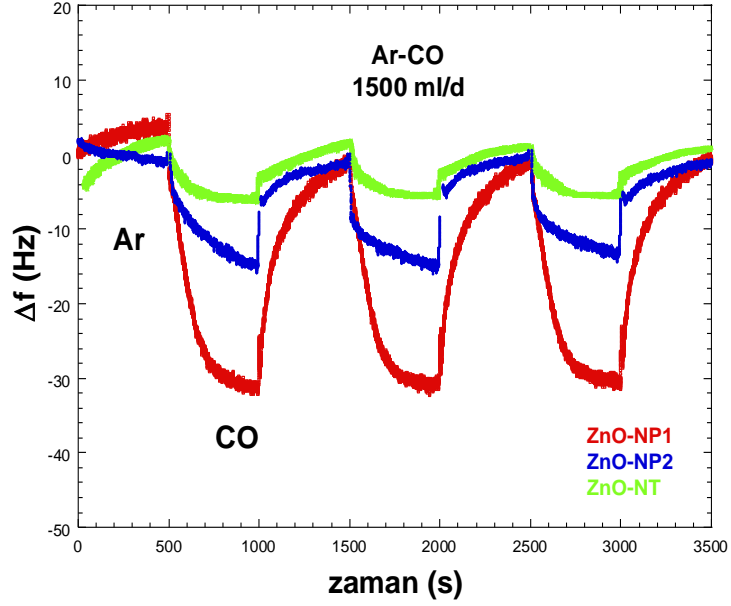
4.3.3. CO ORTAMINDA SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kuartz kristal üzerine damlatılarak hazırlanan sensörler, oda sıcaklığında 500, 1000 ve 1500 ml/d akış hızlarında CO ortamlarına maruz bırakılmışlardır. Şekil 4.14 a-c'de sensörlerin farklı CO miktarlarına verdikleri frekans cevapları gösterilmiştir.



Şekil 4.14: (a) ZnO-NP1 (b) ZnO-NP2 (c) ZnO-NT sensörlerinin 500, 1000 ve 1500 ml/d akış hızlarında CO ortamlarına verdikleri frekans cevapları.

Adsorpsiyon sırasında kuartz kristal üzerine yüklenen madde miktarının artışıyla frekans düşmektedir. Ortamdaki CO konsantrasyonu arttıkça sensörlerin frekans yanıtları artmış, desorpsiyon sürecinde ise başlangıç değerlerine geri dönmüştür. Sensörlerin adsorpsiyon davranışları tekrarlanabilir.



Şekil 4.15: ZnO-NP1, ZnO-NP2 ve ZnO-NT sensörlerinin 1500 ml/d akış hızında karbon monoksit verdikleri karşılaştırmalı frekans cevapları.

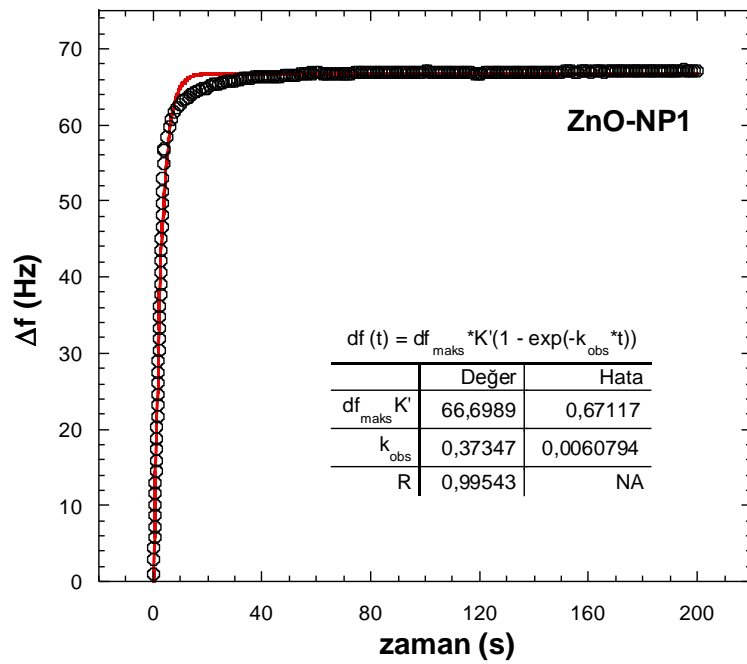
Sensörlerin 1500 ml/d akış hızına verdikleri frekans cevapları Şekil 4.15’de karşılaştırmalı olarak görülmektedir. ZnO-NP1, ZnO-NP2 ve ZnO-NT sensörlerinin CO ortamındaki frekans değişimleri sırasıyla 31, 15, 6 Hz olarak grafikten tespit edilmiştir. Tablo 4.5’de sensörlerin cevap-geri dönüşüm zamanları ve sensitiviteyi sıralanmıştır.

Tablo 4.5 : Sensörlerin 1500 ml/d CO-argon akışında cevap ve geri dönüşüm zamanları.

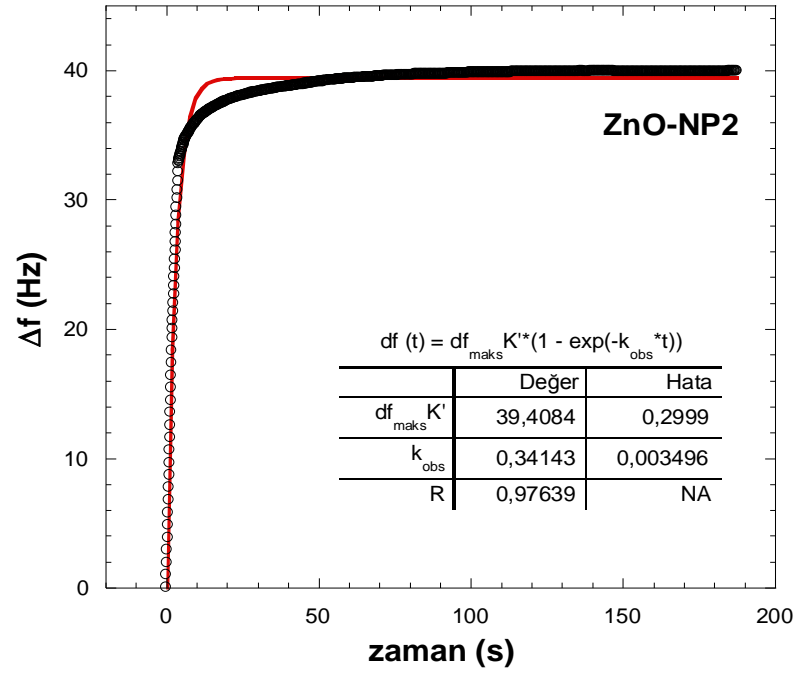
Sensör	Cevap Zamanı (s) [T₉₀-T₁₀]	Geri Dönüşüm Zamanı (s) [T₁₀-T₉₀]	Sensitivite Δf (Hz)/1500(ml/d)
ZnO-NP1	277	556	0.021
ZnO-NP2	367	479	0.010
ZnO-NT	333	506	0.003

4.4. ZnO NANOYAPILARDA NEM ADSORPSİYONUNUN KİNETİK MODELLENMESİ

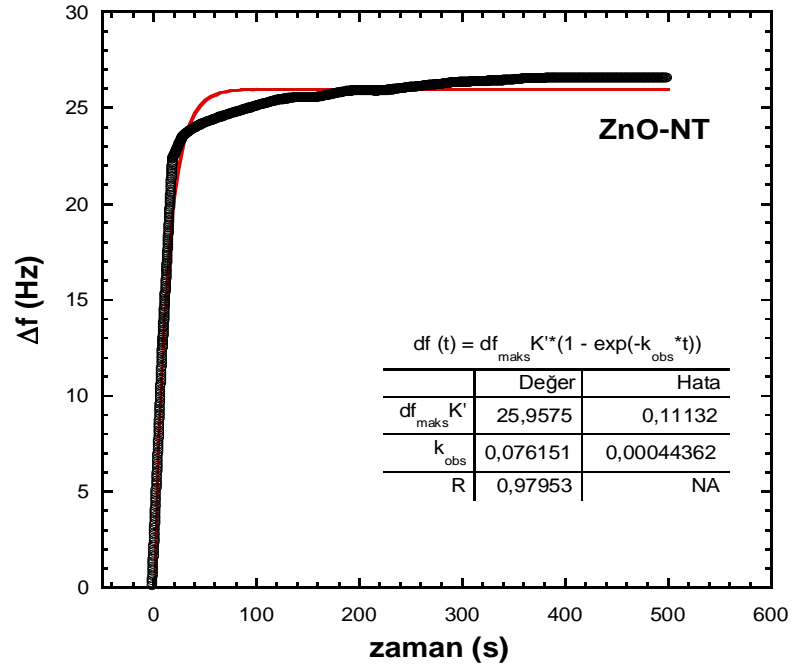
Adsorpsiyon verileri QCM sonuçlarından elde edilmiştir. Sonuçlara Denklem 2.17’de verilen Langmuir modeli uygulanarak, izoterm eğrilerinin denklemlerinden Langmuir sabitleri ve Gibbs serbest enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 4.16 a,b ve c’de, Şekil 4.6 a,b ve c ile verilen %75 bağıl nem miktarı için elde edilmiş eğriye yapılan fit sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.16 (a): ZnO-NP1 sensörü için 11-75 %RH aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.16 (b): ZnO-NP2 sensörü için 11-75 %RH aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.16 (c): ZnO-NT sensörü için 11-75 %RH aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Kullanılan QCM'de 1 Hz'lik frekans değişimi, 1.36 ng madde miktarının adsorpsiyonuna karşılık gelmektedir. Buna bağlı olarak her bir sensörün %75 bağlı nem miktarında gösterdiği frekans değişiminden, yüklenen madde miktarları da hesaplanmıştır. İzoterm eğrilerinden elde edilen parametrelerin 2.13-2.16 denklemlerinde yerlerine konulmasıyla hesaplanmış Langmuir sabitleri ve Gibbs serbest enerjileri Tablo 4.6 ile verilmiştir.

Tablo 4.6 : Örneklerin oda sıcaklığı (24 °C) ve 11-75 %RH aralığında Langmuir modeliyle hesaplanmış izoterm parametreleri ve serbest enerji değişimleri.

Örnek	Δf_{maks} (Hz)	Δm_{maks} (ng)	C (M)·10 ⁻⁴	k_a (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_d (s ⁻¹)x10 ⁻³	K_{equ} (M ⁻¹)	Gibbs Serbest Enerjisi ΔG (kJ/M)
ZnO-NP1	67.181	90.71	9.05	409.713	2.680	1.529x10 ⁵	-11.937
ZnO-NP2	39.920	53.60		372.436	4.376	8.512x10 ⁴	-11.352
ZnO-NT	26.511	35.30		82.388	1.590	5.182x10 ⁴	-10.856

Hesaplanan değerlerden görüldüğü gibi, en yüksek Gibbs serbest enerji değeri ZnO-NP1 için elde edilmiş ve en fazla madde birikimi bu sensör üzerinde gerçekleşmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ZnO nanoyapıların boyut ve morfolojilerine bağlı olarak sensör özellikleri incelenmiştir. ZnO nanoyapıları, sol-gel yöntemiyle farklı boyut ve morfolojilerde elde edebilmek için parametre olarak başlangıç maddelerinin konsantrasyonları seçilmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalarda Zn^{2+} konsantrasyonu arttıkça parçacık boyutunun büyüdüğü gözlenmiştir, bu verilere dayanarak hazırlanan çözeltilerin molariteleri ve pH değerleri Tablo 5.1 ile verilmiştir.

Tablo 5.1 : Sol-Gel yöntemiyle sentezlenen örneklerin molarite ve pH değerleri.

Örnek	Zn^{2+} Konsantrasyonu / M	OH^- Konsantrasyonu / M	pH
ZnO-NP1	0.08	0.5	11
ZnO-NP2	0.08	0.7	12
ZnO-NT	0.04	0.5	14

SEM görüntülerinden ZnO-NP1 ve ZnO-NP2 örneklerinin 20-30 nm çaplı nanoparçacık, ZnO-NT örneğinin 20 nm çaplı, yaklaşık 0.2-0.5 μm uzunluğunda nanotel morfolojisine sahip olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri ve konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında Zn^{2+} konsantrasyonunun azalmasıyla parçacık boyutunun büyüdüğü ve morfolojinin değiştiği görülmektedir.

ZnO-NT örneği, pH 14 değerinde ZnO'nin çözünürlüğünün artmasıyla çözünme-çökme mekanizmasına uygun olarak nanotel morfolojisinde büyümüştür. EDS analizlerinde çinko, oksijen ve altlıktan kaynaklanan silisyum elementlerine rastlanmıştır, sol-gel reaksiyonu sonucunda oluşan artık maddeler gözlenmemiştir. EDS analizlerinde yapılarda oksijen fazlalığı olduğu görülmektedir. Altlık olarak kullandığımız silisyumun havaya maruz kalmasıyla oluşan oksitlenmiş tabaka oksijen fazlalığına katkıda bulunmuş olabilir. Örneklerin kırınım desenleri hegzagonal *wurtzite* yapı olarak indekslenmiştir. Kristal yönelimleri (101) doğrultusundadır. Kırınım desenindeki veriler denklem 3.13'te kullanılarak kristal boyutları ZnO-NP1, ZnO-NP2 ve ZnO-NT için 11.6 nm, 7.3 nm ve 10.5 nm olarak hesaplanmıştır. Ancak SEM analizinden elde edilen boyutlarla uyum göstermemektedir. *Scherrer* formülü küresel geometriye yakın

parçacıklar için geçerlidir. Bu nedenle, sentezlenen yapılarda doğru sonuç vermeyebilir. Ayrıca sentezlenen yapıların parçacık çapı üniform değildir.

Oda sıcaklığında yapılan fotoişıma deneyi ile örneklerin ışıma yaptıkları dalgaboylarının sırasıyla 373 nm (3.32 eV), 372 nm (3.33 eV) ve 372 nm (3.33 eV) olduğu belirlenmiştir. Külçe ZnO için oda sıcaklığında bant aralığı 3.31 eV'dir. Elde edilen değerler ZnO'in serbest eksitonlardan kaynaklı UV ışımından kaynaklanmaktadır. Sentezlediğimiz nanoyapıların boyutları ZnO'in eksiton Bohr yarıçapıyla (2.34 nm) kıyaslandığında çok büyük olduğundan, yapılarda kuantum boyut etkileri (bant aralığı genişlemesi) gözlenmemiştir. Örneklerde parçacık boyutları üniform değildir ve fotoişıma 3 mm çaptaki ışığın odaklandığı yerden toplanmıştır. Bu nedenle boyut olarak aralarındaki farkın çok belirgin olmadığı bu yapılarda fotoişıma enerjisinin çok farklı olması beklenemez.

I-V eğrilerinde örneklerin diyot karakteristiği gösterdiği gözlenmiştir. Au'ın iş fonksiyonu ZnO'in iş fonksiyonundan büyük olduğu için aralarında *Schottky* kontağı oluşmuştur. Direnç boyuta bağlı bir büyüklük olduğundan sensörlerin sensitiviteyi karşılaştırılamamıştır, ancak değişim 10^2 - 10^3 mertebesindedir.

Örneklerin sensör performansları değişen konsantrasyonlarda nem/O₂/CO ortamları için QCM yöntemi ile test edilmiştir. Ayrıca nem ortamında elektriksel ölçümler yapılmıştır. Sonuçlar sensörlerin oda sıcaklığında nem/O₂/CO ortamlarına duyarlı olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan birçok gaza ve neme duyarlı olması ZnO'in seçici olmadığını göstermektedir. Ancak ortam nemden arındırılırsa sensörlerin gaz ortamlarındaki sensitivitesi artabilir. Yükseltgen ve indirgen gaz akışlarına göre direnç ölçümleri yapılırsa seçicilik gözlenebilir. Küçülen parçacık boyutu (büyük yüzey/hacim oranı) yapıların sahip olduğu adsorpsiyon merkezlerini ve buna bağlı olarak sensör performansını artırmaktadır. Yapılan QCM ölçümlerinde parçacık boyutunun değişimiyle sensörlerin maruz kaldığı nem/O₂/CO ortamlarına verdikleri frekans cevapları, oda sıcaklığında artan gaz/nem konsantrasyonuyla artmaktadır. Ortamdaki nem/gaz konsantrasyonunun artması daha fazla molekülün sensör yüzeyinde adsorbe olmasına neden olmaktadır. Sensitivite yüzey/hacim oranının yanı sıra ortamdaki nem/gaz konsantrasyonuna da bağlıdır. Parçacık morfolojisindeki, 20 nm çaplı ZnO-

NP1 örneği nem ve gaz ortamlarının artan konsantrasyonlarına sistematik bir şekilde en büyük frekans cevabını vermiştir. Şekil 4.7 ile verilen periyodik ölçümde, sensörlerin her desorpsiyon sürecinde başlangıç frekanslarına geri döndüğü görülmektedir. Aynı zaman aralığında ZnO-NP2 ve ZnO-NT sensörleri doyuma ulaşırken, ZnO-NP1 örneğinin adsorpsiyon süreci adsorpsiyon merkezlerinin fazla olması nedeniyle devam etmektedir. Adsorpsiyon süreci nem moleküllerinin gözeneklerde ilerlemesiyle de devam edebilir, ancak bu durum desorpsiyon sürecinin gecikmesine neden olur. QCM ölçümlerinde desorpsiyonun da oldukça hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bu değişimin, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyona dayalı Langmuir modeline değil, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyona dayanan BET modeline uygun olduğu düşünülmektedir. BET modeline göre adsorbe olmuş moleküler yeni adsorpsiyon merkezleri olarak davranır. Bu durum ZnO-NP1 için %RH>%94 nem değerlerinde gözlenmiştir. Bağıl nem değerinin %94'ün üzerine çıkmasıyla basınç artarak nem moleküllerinin yüzeyde kondensasyonunun gerçekleştiği söylenebilir. Fiziksel adsorbe tabakalar *van der Waals* kuvvetleriyle birbirlerine tutunmaktadır. Tablo 5.2'de sensörlerin 11-97 %RH aralığında sensitivite verileri verilmiştir. Sensitivite boyut küçüldükçe artmış, morfolojinin nanoparçacıktan nanotele değişimiyle azalmıştır. 200 s zaman aralığında ölçülen basamak grafiklerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon için ZnO-NP1 ve ZnO-NP2 sensörlerinde doyum gözlenmezken, ZnO-NT sensörünün doyuma ulaştığı görülmektedir.

Tablo 5.2 : Sensörlerin 11-97 %RH aralığında sensitivite verileri.

Sensör	Sensitivite (Hz/%RH)
ZnO-NP1	1
ZnO-NP2	0.5
ZnO-NT	0.4

ZnO-NT örneği aktif yüzeyin azalması nedeniyle en düşük sensör performansını göstermiştir. Sensörlerin 11-75 %RH aralığındaki cevap zamanları sırasıyla 30, 10, 3 s olarak belirlenmiştir. *Zhang ve diğerleri* [22], 30-40 nm çaplı, 2-5 µm uzunluğundaki ZnO nanotellerin 5-97 %RH aralığında cevap zamanlarını 1.5 d olarak tespit etmişlerdir. *Zhou ve diğerlerinin* [84] çalışmalarında 30 nm çaplı küresel ZnO nanoyapıların cevap zamanının, 11-97 %RH aralığında 70 s olduğu yer almaktadır. Gaz

ortamlarında adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri nem ortamına göre daha yavaştır. Nem adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyonun sürece katkısı fazla olduğundan güçlü elektrostatik çekim nedeniyle hızlı gerçekleşmektedir. Adsorpsiyonun yavaşlamaya başlamasıyla fiziksel etkileşimin katkısı artmaktadır. Gaz ortamlarında fiziksel adsorpsiyonun baskın olarak gerçekleşmesiyle adsorpsiyon sürecinin yavaş gerçekleştiği söylenebilir. 11-75 %RH aralığındaki QCM sonuçları Langmuir modeliyle analiz edilmiştir.

Tablo 5.3 : Örneklerin oda sıcaklığı (24 °C) ve 11-75 %RH aralığında Langmuir modeliyle hesaplanmış K_{equ} ve ΔG değerleri.

Örnek	K_{equ} (M^{-1})	Gibbs Serbest Enerjisi ΔG (kJ/M)
ZnO-NP1	1.529×10^5	-11.937
ZnO-NP2	8.512×10^4	-11.352
ZnO-NT	5.182×10^4	-10.856

Elde edilen Gibbs serbest enerjilerinin negatif işaretli olması reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir, ayrıca Gibbs serbest enerjisinin mutlak değerinin büyüklüğü reaksiyonun enerjik olarak daha uygun ve nem moleküllerinin yüzeyine ilgisinin daha fazla olduğunu gösterir. Sonuçlar, bütün örnekler için reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiğini ve nem moleküllerinin örnek yüzeylerine gösterdikleri ilginin, boyut küçülmesine ve morfoloji değişimine bağlı olarak ZnO-NP1’de en fazla, ZnO-NT örneğinde en az olduğunu göstermiştir.

Gaz sensörü uygulamaları için gelecek vaad eden ZnO nanoyapıların istenilen boyut ve morfolojilerde sentezlenebilmesi büyük önem taşımaktadır. Gaz sensörlerinde boyut küçülmesi sensitivitenin artmasının yanısıra düşük maliyet ve güç tasarrufunu da beraberinde getirir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda sentez parametrelerinin, kontrollü bir şekilde değişimiyle nanoyapıların boyutlarını kuantum etkilerinin gözlenebileceği boyutlarda sentezleyerek, daha yüksek performanslı sensörler elde etmek amaçlanmaktadır.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde baskın mekanizmanın açıklanması için örneklerin BET yüzey alanı ve gözenek çapı analizlerinin yapılması gelecek çalışmalarda faydalı olacaktır.

Gaz ortamında yapılan ölçümlerde, ortama bir gaz karışımı gönderilmediğinden molar konsantrasyon hesaplanamamıştır. Bu nedenle gaz adsorpsiyonunun kinetikleri modellenememiştir. Aynı ölçümler için direnç değişimleri kullanılan cihazdan kaynaklı olarak gözlenememiştir. Örnek dirençlerinin çok yüksek ($M\Omega$ mertebesinde) olması ve O_2 ortamına maruz kaldıklarında direncin artması daha hassas ölçüm cihazlarının kullanılmasını gerektirmektedir. Kullandığımız cihazın ölçüm limitleri 2Ω - $200M\Omega$ aralığındadır, O_2 ölçümlerinde ZnO 'ın direnci yükseldiğinden daha büyük dirençlerin ölçülebileceği yüksek dirençli elektrometreler kullanılmalı ya da elektrotlar arası mesafe azaltılmalıdır. Ayrıca iki Au elektrot ve aradaki yüksek dirençli malzeme bir kapasitör gibi davranır, bu nedenle direnç değişimini gözleyebilmek için ölçümler çok yavaş adımlarla alınmalıdır. Gelecek çalışmalarda bu konular üzerinde de yoğunlaşılması gerekmektedir. Sensörlerin nem ortamında rezistif özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için elektrotlar üzerine kaplanmış film kalınlığı AFM ve profilometre ile ölçülmeye çalışılmıştır, ancak kaplamanın yoğun olması ve homojen olmaması nedeniyle örnek uçlara takılarak ölçümün yapılmasına engel olmuştur. Film kalınlığının değişimine bağlı olarak iletkenlik değişiminin incelenmesi için elektrotlar üzerine homojen ve kontrollü kaplama yapılması, film kalınlıklarının belirlenmesi ve ölçülen direnç değerinden iletkenlik değerlerinin hesaplanarak morfoloji ve boyuta bağlı sensitivitenin belirlenmesi gelecekteki çalışmalar arasındadır.

KAYNAKLAR

- [1] LIN K. F., CHENG H. M., LIN L. J., HSIEH W. F., 2005, Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesis by sol-gel method, *Chemical Physics Letters*, 409, 208-211
- [2] PATRA M. K., MANOTH V. K., SIDDARAMANA G. G., CHOUDHURY V. S., VADERA S. R., KUMAR M. 2009, Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow, *Journal of Luminescence*, 129, 320-324
- [3] GU Y., KUSKOVSKY I. L., YIN M., O'BRIEN S., NEUMARK G. F., 2004, Quantum confinement in ZnO nanorods, *Applied Physics Letters*, 85/17, 3833-3835
- [4] PALZER S., MORETTON E., RAMIREZ F. H., RODRIGUEZ A. R., WOLLENSTEIN J., 2008, Nano- and microsized metal oxide thin film gas sensors, *Microsyst Technol*, 14, 645-651
- [5] PARK J. Y., ASOKAN K., CHOI S. W., KIN S. S., 2011, Growth kinetics of nanograins in SnO₂ fibers and size dependent sensing properties, *Sensors and Actuators B*, 152/2, 254-260
- [6] WU W. Y., TING J. M., HUANG P. J., 2009, Electrospun ZnO Nanowires as Gas Sensors for Ethanol Detection, *Nanoscale Res. Lett*, 4, 513-517
- [7] JOANNI E., SAVU R., VALADARES L., CILENSE M., ZAGHETE M. A., 2011, Thermal evaporation furnace with improved configuration for growing nanostructured inorganic materials, *Review of Scientific Instruments*, 82, 065101
- [8] CHEN Y., ZHU C., WANG T., 2006, The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO₂ core/shell nanostructures, *Nanotechnology*, 17, 3012-3017
- [9] RAMIREZ F. H., PRADES J.D., HACKNER A., FISCHER T., MUELLER G., MATHUR S., MORANTE J. R., 2011, Miniaturized ionization gas sensors from single metal oxide nanowires, *Nanoscale*, 3, 630-634
- [10] WANG X., ZHANG J., ZHU Z., 2006, Ammonia sensing characteristics of ZnO nanowires studied by quartz crystal microbalance, *Applied Surface Science*, 252, 2404-2411

- [11] KENANAKIS G., VERNARDOU D., KOUDOUMAS E., KIRIAKIDIS G., KATSARAKIS N., 2007, Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique, *Sensors and Actuators B*, 124, 187-191
- [12] SADEK A. Z., CHOOPUN S., WLODARSKI W., IPPOLITO S. J., ZADEH K. K., 2007, Characterization of ZnO Nanobelt-based Gas Sensor for H₂, NO₂, and Hydrocarbon Sensing, *IEEE Sensors Journal*, 7, 919-924
- [13] KRISHNAKUMAR T., JAYAPRAKASH R., PINNA N., DONATO N., BONAVITA A., MICALI G., NERI G., 2009, CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized an assisted microwave wet chemical route, *Sensors and Actuators B*, 143, 198-204
- [14] QI Q., ZHANG T., LIU L., ZHENG X., YU Q., ZENG Y., YANG H., 2008, Selective acetone sensor based on dumbel-like ZnO with rapid response and recovery, *Sensors and Actuators B*, 134, 166-170
- [15] QI Q., ZHANG T., YU Q., WANG R., ZENG Y., LIU L., YANG H., 2008, Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing, *Sensors and Actuators B*, 133, 638-643
- [16] Winona State University, *Steven Berg Lecture notes*,
<http://course1.winona.edu/sberg/ILLUST/fig4-1.gif>, [Ziyaret Tarihi: 07.08.2011]
- [17] SEIYAMA T., KATO A., FUJIISHI K., NAGATANI N., 1962, A New Detector for Gaseous Component Using Semiconductive Thin Films, *Analytical Chemistry*, 34, 1502-1503
- [18] ISHIHARA T., MATSUBARA S., 1998, Capacitive type gas sensors, *Journal of Electroceramics*, 2, 215-228
- [19] SAUERBREY G., 1959, Verwendung von Schwing Quarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Microwagung, *Zeitschrift für Physik*, 155, 206-222
- [20] YANG Z., LI L. M., WANG Q., LIU Q. H., WANG T. H., 2008, High-performance ethanol sensing based on an aligned assembly of ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B*, 135, 57-60
- [21] CHANG S. P., CHANG S. J., LU C. Y., HSU C. L., CHIOU Y. Z., HSUEH T. J., CHEN I. C., 2010, A ZnO nanowire-based humidity sensor, *Superlattices and Microstructures*, 47, 772-778
- [22] QUY N. V., MINH V. A., LUAN N. V., HUNG V. N., HIEU N.V., 2010, Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B*, 153, 188-193

- [23] ZHANG Y., YU K., OUYANG S., LUO L., HU H., ZHANG Q., ZHU Z., 2005, Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films, *Physica B*, 368, 94-99
- [24] XU J., PAN Q., SHUN Y., TIAN Z., 2000, Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 66, 277-279
- [25] QI Q., ZHANG T., WANG S., ZHENG X., 2009, Humidity sensing properties of KCl-doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery, *Sensors and Actuators B*, 137, 649-655
- [26] MATTOX D. M., 2010, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier
- [27] PIERSON H. O., 1999, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, 25-27
- [28] XU Y., YAN X. T., 2010, *Chemical Vapour Deposition An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*, Springer
- [29] WANG Z. L., 2004, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications *J. Phys. Condens. Matter*, 16, R829-R858
- [30] BERA D., QIAN L., SABUI S., SANTRA S., HOLLOWAY P. H., 2008, Photoluminescence of ZnO quantum dots produced by a sol-gel process, *Optical Materials*, 30, 1233-1239
- [31] AHN S. E., JI H. J., KIM K., KIM G. T., BAE C. H., PARK S. M., KIM Y. K., HA J. S., 2007, Origin of the slow photoresponse in an individual sol-gel synthesized ZnO nanowire, *Applied Physics Letters*, 90, 153106
- [32] JOO J., KWON S. G., YU J. H., HYEON T. 2005, Synthesis of ZnO Nanocrystals with Cone, Hexagonal Cone, and Rod Shapes via Non-Hydrolytic Ester Elimination Sol-Gel Reaction, *Adv. Mater.*, 17, 1873-1877
- [33] CHEN Y. W., LIU Y. C., LU S. X., XU C. S., SHAO C. L., WANG C., ZHANG J. Y., LU Y. M., SHEN D. Z., FAN X.W., 2005, Optical properties of ZnO and ZnO:In nanorods assembled by sol-gel method, *The Journal of Chemical Physics*, 123, 134-701
- [34] WU G. S., XIE T., YUAN X. Y., LI Y., YANG L., XIAO Y. H., ZHANG L. D., 2005, Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process, *Solid State Communications*, 134, 485-489
- [35] BOKSTEIN, B. S., MENDELEV, M. I., SROLOVITZ D. J., 2005, *Thermodynamics & Kinetics in Materials Science-A short course*, Oxford University Press, 98-113

- [36] ZHANG C.R., PENN R. L., HAMERS R. J., BANFIELD J. F., 1999, Enhanced Adsorption of Molecules on Surfaces Nanocrystalline Particles, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4656-4662
- [37] BRUNAUER, S., EMMETT P. H., TELLER E., 1938, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309–319
- [38] DEMİR R., OKUR S., ŞEKER M., ZOR M., 2011, Humidity Sensing Properties of CdS Nanoparticles Synthesized by Chemical Bath Deposition Method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 5606-5610
- [39] ETH Surface Science & Technology, *Chapter:3 Adsorbates on surfaces*
http://www.surface.mat.ethz.ch/education/courses/surfaces_and_interfaces/chapter3
[Ziyaret Tarihi: 21.06.2011]
- [40] HANNACHI Y., SHAPOVALOV N. A., HANNACHI A., 2010, Adsorption of Nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents, *Korean J. Chem. Eng.*, 27(1), 152-158
- [41] Chemical Oceanography Course Outline, *Gibbs Free Energy and Chemical Equilibrium*,
<http://www.soest.hawaii.edu/oceanography/courses/OCN623/syllabus-Spring11.html>
[Ziyaret Tarihi: 01.09.2011]
- [42] STROM B. D., ZHANG S., LEE S. C., KHURSHUDOV A., TYNDALL G. W., 2007, Effects of Humid Air on Air-Bearing Flying Height, *IEEE Transactions on Magnetics* , 43, 3301-3304
- [43] ÇENGEL Y. A., BOLES M. A., 2006, *Thermodynamics an Engineering Approach*, McGraw-Hill Science Engineering
- [44] ECE 340 Thermodynamics Spring 1998 Lynn Bellamy & Barry McNeill, *Steam Tables*, <http://enpub.fulton.asu.edu/ece340/> , [Ziyaret Tarihi: 01.09.2011]
- [45] MORKOÇ H., ÖZGÜR Ü., 2009, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH
- [46] VAN de WALLE C. G., 2000, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide, *Physical Letters* 85, 1012-1015
- [47] AKBAR S., HASANAIN S. K., AZMAT N., NADEEM M., 2004, Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations, *arXiv:cond-mat.*, 0408480
- [48] DUTTA M., MRIDHA S., BASAK D., 2008, Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique *Applied Surface Science*, 254, 2743-2747

- [49] BRINKER C.J., SCHERRER G. W., 1990, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc.,
- [50] HU Z., RAMIREZ D. J. E., CERVERA B. E. H., OSKAM G., SEARSON P. C., 2005, Synthesis of ZnO Nanoparticles in 2-Propanol by Reaction with Water, *J. Phys. Chem. B*, 109, 11209-11214
- [51] HOSONO E., HUJIHARA S., KIMURA T., IMAI H., 2004, Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29, 71-79
- [52] GOPAL M., CHAN W. J. M., JONGHE L. C. D., 1997, Room temperature synthesis of crystalline metal oxides, *Journal of Materials Science*, 32, 6001-6008
- [53] RANI S., SURI P., SHISHODIA P. K., MEHRA R. M., 2008, Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 1639-1645
- [54] SAGAR P., SHISHODIA P. K., MEHRA R. M., 2007, Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films, *Applied Surface Science*, 253, 5419-5424
- [55] TANG F., UCHIKOSHI T., SAKKA Y., 2002, Electrophoretic Deposition Behavior of Aqueous Nanosized Zinc Oxide Suspension, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2161-65
- [56] AL-HILLI S. M., AL-MOFARJI R. T., WILLANDER M., 2006, Zinc oxide nanorod for intracellular pH sensing, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 173119
- [57] ZHANG X. G., 1996, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press
- [58] KRIEGSMANN J. J., CHEH H. Y., 1999, The importance of the equilibrium zincate ion concentration in modelling a cylindrical alkaline cell, *Journal of Power Sources*, 84, 52-62
- [59] TOKUMOTO M. S., PULCINELLI S. H., SANTILLI C. V., BRIOIS V., 2003, Catalysis Temperature Dependence on the Formation of ZnO Nanoparticles and of Zinc Acetate Derivatives Prepared by the Sol-Gel Route, *J. Phys. Chem. B*, 107, 568-574
- [60] Purdue University Radiological & Environmental Management, *Scanning Electron Microscope*, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>, [Ziyaret Tarihi: 03.02.2011]
- [61] LENG Y., 2008, *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd
- [62] WASEDA Y., MATSUBARA E., SHIDNODA K., 2011, *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction Examples Solved Problems*, Springer
- [63] CATTIN P. C., University of Basel, *Imaging Modalities: X-Ray, CT, Fluoroscope*,

- http://miac.unibas.ch/BIA/06-Xray-media/figs/Characteristic_Spectrum.png,
[Ziyaret Tarihi: 25.07.2011]
- [64] JONES F. W., 1938, The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 166, 14-43
- [65] Diffraction Methods,
<https://www.itescam.edu.mx/principal/syllabus/fpdb/recursos/r57529.PDF>,
[Ziyaret Tarihi: 19.10.2011]
- [66] PONCE F. A., *Luminescence Imaging and Spectroscopy with High Spatial Resolution*,
<http://www.ciasem.com/PSD/PASI%20PPT/Ponce%20-%20Luminescence%20imaging%20and%20spectroscopy%20with%20high%20spatial%20resolution.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 21.06.2011]
- [67] ZHAO L., LIAN J. S., LIU Y. H., JIANG G., 2007, Influence of preparation methods on photoluminescence properties of ZnO films on quartz glass, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 145-149
- [68] MARX K. A., 2003, Quartz Crystal Microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface, *American Chemical Society*, 4, 1109-1120
- [69] Quartz Crystal Industry Association of Japan, *Quartz Crystal Device*,
<http://www.qiaj.jp/page/frame20/page01-e.html> , [Ziyaret Tarihi: 12.09.2010]
- [70] O'SULLIVAN C. K., GUILBAULT G. G., 1999, Commercial quartz crystal microbalances-theory and application, *Biosensors & Bioelectronics*, 14, 663-670
- [71] OKUR S., KUŞ M., ÖZEL F., AYBEK V., YILMAZ M. 2010, Humidity adsorption kinetics of calix[4]arene derivatives measured using QCM technique, *Talanta*, 81, 248-251
- [72] CHAABOUNI F., ABAAB M., REZIG B., 2004, Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 100, 200-204
- [73] BIE L. J., YAN X. N., YIN J., DUAN Y. Q., YUAN Z. H., 2007, Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol, *Sensors and Actuators B*, 126, 604-608
- [74] FINE G. F., CAVANAGH L. M., AFONJA A., BINIONS R., 2010, Metal Oxide Semi-conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, *Sensors*, 10, 5469-5502
- [75] CANEDA G. J., RIU J., RIUS F. X., 2007, Gas sensors based on nanostructured materials, *Analyst*, 2007, 132, 1083-1099

- [76] CHANG S. P., CHANG S. J., LU C. Y., LI M. J., HSU C. L., CHIOU Y. Z., HSUEH T. J., CHEN I. C., 2010, A ZnO nanowired-based humidity sensor, *Superlattices and Microstructures*, 47, 772-778
- [77] DIXIT S., SRIVASTAVA A., SRIVASTAVA A., SHUKLA R. K., 2007, Effect of toxic gases on humidity sensing property of nanocrystalline ZnO film, *Journal of Applied Physics*, 102, 11311

ÖZGEÇMİŞ

Nurdan AŞAR, 1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. İ. Ü. Fizik Bölümünden 2008 yılında mezun oldu, aynı yıl içerisinde İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Katıhal Programında yüksek lisans öğrenimine başladı.