

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

FARKLI NANOKRİSTAL YAPILARINDA

ÇİNKO OKSİT (ZnO)

SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Alişah Çağatay ÇAKIR

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şule ERTEN ELA

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 625.05.04

Sunuş Tarihi : 05.01.2011

Bornova-İZMİR

2011

ÖZET**FARKLI NANOKRİSTAL YAPILARINDA ÇİNKO OKSİT (ZnO)
SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

ÇAKIR, Alishah Çağatay

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şule ERTEN ELA

Ocak 2011, 54 sayfa

Bu tezde baz ilave etmeden çözelti fazı, mikrodalga ve hidrotermal yöntem kullanılarak nanoçubuk şeklinde ZnO kristalleri hazırlanması için katkısız, tekrarlanabilir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir proses incelenmiştir. İşlem sonucunda ZnO nanoçubukları elde edilmiştir. Elde edilen ZnO analizi düşük sıcaklıkta kalsinasyonun nanorod oluşumu ile sonuçlandığını göstermiştir.

Kalsinasyonun ZnO nanoçubuklar üzerindeki etkisi incelenmiştir. 200 °C kalsinasyon hegzagonal simetride ZnO nanoçubuk oluşumuna yol açmıştır. Reaksiyon parametreleri, morfoloji, boyut ve nanorodların yönelimi optimize edilmiştir. Boyutları 330-558 nm ve yarı çapları 14-36 nm olan hegzagonal yapıda katkısız, düzenli ZnO nanoçubukları elde edilmiştir.

Bunlara ek olarak sentezlenen ZnO, boya esaslı güneş pillerinde kullanıldı ve 2.35 mA/cm² arasında kısa devre akımı ve 0.81 değerinde verim elde edildi.

Sentezlenen yapıların karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-görünür bölge ve floresans spektrofotometreleri kullanıldı.

Anahtar sözcükler: ZnO nanoçubukları, mikrodalga yöntemi, hidrotermal yöntem, çözelti fazı reaksiyonu, güneş pili

ABSTRACT**SYNTHESIS AND APPLICATION OF ZINC OXIDE (ZnO) IN
DIFFERENT NANOCRYSTALLINE STRUCTURE**

ÇAKIR, Alişah Çağatay

MSc in Solar Energy Institute

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sule ERTEN ELA

JANUARY 2011, 55 pages

This thesis reports a novel additive-free, reproducible, low-temperature solution-based process for the preparation of crystalline ZnO nanorods by homogeneous precipitation from zinc acetate in water solution without basic medium using simple solution phase, microwave oven and autoclave. The formation and growth of zinc oxide nanorods are successfully achieved. Analysis of ZnO nanorods showed that calcination at lower temperature was resulted in a nanorod growth.

The influence of calcination on the morphology of the zinc oxides nanorods was also investigated. Calcination times at 200 °C lead to formation of well-defined nanorods with hexagonal symmetry. The reaction parameters, the morphology, size, and orientation of the nanorods have optimized. Additive-free, well-aligned ZnO nanorods have a hexagonal cross-section length of 330-558 nm and diameters of 14-36 nm.

Finally, the obtained ZnO was used in dye synthesized solar cells and short circuit current in the range of 2.35 mA/cm² and efficiency 0.81 were obtained.

The synthesized ZnO products were characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis and PL spektrophotometer.

Keywords: ZnO nanorods, microwave-assisted synthesis, hydrothermal synthesis, simple solution phase reactio, solar cell

TEŞEKKÜR

Bilim insanı olma yolundaki kapıyı aralayarak, bu yolda ilerlememe olanak veren, her türlü bilgiyi ve imkanı sağlayan, yurt dışı olanaklarını bana sonuna kadar açan ve madde manevi tüm desteğini her zaman hissettiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Şule ERTEN ELA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm yüksek lisans süresince benim arkamda duran ve beni maddi manevi destekleyen aileme teşekkür ederim.

Akademisyen olma kararımı sonuna kadar destekleyen ve beni bu konuda cesaretlendiren ağabeyim Ertuğrul ÇAKIR'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Katılarda bağlanma	1
1.2 Moleküler Orbital Bandları	2
1.3 Fermi düzeyi	4
1.4 Yalıtkanlar	5
1.5 Yarı iletkenler	6
1.5.1 Doğal (İntrinsik) yarı iletkenler	7
1.5.2 Katkılı() yarı iletkenler	9
1.6 Yarı iletkenlerin band aralığı	10
1.7 ZnO Nanoparçacıklarla İlgili Son Gelişmeler	12
1.8 Çalışmanın Amacı	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.YÖNTEM VE MATERYALLER	17
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
2.2 Hidrotermal Yöntem	17
2.3 Mikrodalgaya Dayalı Sentez.....	18
2.4 Çözelti Fazı Reaksiyonu	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
3.1 Mikrodalga 1 Boyutlu ZnO Nanoyapıların Sentezi	23
3.2 Otoklavada 1 Boyutlu ZnO Nanoyapıların Sentezi	23
3.3 Çözelti Fazında 1 boyutlu ZnO Nanoyapıların Sentezi	23
4. SONUÇLARIN YORUMLANMASI.....	25
4.1 Sentezlenen ZnO Kristallerin XRD Analizi.....	25
4.2. Sentezlenen ZnO Kristallerin SEM Analizi.....	28
4.2.1 Hidrotermal Yöntem ile Elde Edilen ZnO SEM Görüntüleri	29
4.2.2 Mikrodalga İle Sentezlenen ZnO SEM Görüntüleri	34
4.2.3.Çözelti Fazı Reaksiyonu ile Sentezlenen ZnO SEM Görüntüleri.....	36
5.ZnO NANOÇUBUKLARIN KARAKTERİZASYONU	39

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1 ZnO Optik Özellikleri.....	41
5.2 ZnO Oluşum Mekanizması	46
6. ORGANİK GÜNEŞ PİLİ UYGULAMASI	43
7. SONUÇLAR.....	46
KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metal, yarıiletken, süperiletken maddelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	1
1.2 Alkali metallerde s atomik orbitallerin oluşturduğu moleküler orbital	2
1.3 Moleküler orbital	3
1.4 a) s v p bandları arasındaki enerji boşluğu b) s ve p bandları örtüşmesi.....	3
1.5 $T=0\text{ K}$ 'de bandın en düşük $\frac{1}{2} N$ 'in dolması	4
1.6 Boltzman dağılımı	4
1.7 Tipik bir yalıtkanın yapısı.....	6
1.8 boltzman dağılımı ve band açıklığı	7
1.9 a) n-tipi yarı iletken b) p tipi yarı iletken.....	9
1.10 İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji bantları	11
1.11 Elektron boşluk çifti oluşumu.....	11
1.12 Nanopartikül ve nanoçubuk elektron transferi	13
1.13 P3HT ve PCBM ile yapılan ZnO güneş pili gösterimi.....	14
2.1 Otoklav	17
2.2 Mikrodalga fırın.....	20

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Sentez yönteminin şematik diyagramı	22
4.1 kalsinasyondan önce a) 60 dk mikrodalga b) 24 saat otoklav c) 36 saat reflux.....	25
4.2 a) 60 dk mik. ve 60 sa kalsinasyon, b) 18 saat otoklav ve 60 saat kalsinasyon, c) 36 reflux saat ve 24 saat kalsinasyondan elde edilen XRD görüntüsü	27
4.3 a) ZnO hegzagonal kristal yapısı b) ZnO nanorodların büyüme doğrultusu	28
4.4. Kalsinasyondan önce 12, 18, 24 ve 36 saat otoklavdan elde edilen numunelerin SEM sonucu.....	30
4.5 a) 12 ve b) 18 saat otoklav / 36 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü.....	31
4.6 a) 24 ve b) 36 saat otoklav / 36 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü.....	31
4.7 a) 12 ve b) 18 saat otoklav /48 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü.....	32
4.8 a) 24 ve b) 36 saat otoklav /48 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü.....	32
4.9 a) 12 ve b) 18 saat otklav / 60 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10 a) 24 ve b) 36 saat otoklav / 60 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü	33
4.11 a) 30 ve b) 60 dk mikrodalgada kalsinasyondan önce.....	34
4.12 a) 30 ve b) 60 dk mikrodalgada 36 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü.....	35
4.13 a) 30 ve b) 60 dk mikrodalga 48 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü	35
4.14 a) 30 ve b) 60 dk mikrodalga 60 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü	36
4.15 36 saat reflux a)12 ve b) 18 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü	36
4.16 36 saat reflux a) 24 ve b) 36 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO Nanoçubuların SEM görüntüsü	37
4.17 Tüm ürünlerin boyları ve çapları tablosu	38
5.1 ZnO nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumu	39
5.2 ZnO nanoçubukların floresans spektrumu.....	40
6.1 TPD (organik boya).....	43
6.2 Güneş pilinde denenen boyanın (TPD) elektriksel özellikleri.....	43
6.3 ZnO veTPD ile yapılmış güneş pili sonuçları	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.4 Boya ve ZnO elektrodun I-V grafiği.....	45
7.1 36 saat kalsinasyon sonucu elde edilen boyutlar ve aplar.....	46
7.2 XRD sonucu 36 saat kalsinasyon.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
λ	Dalga boyu
θ	Bragg kırılma açısı
τ	Kristallerin ortalama boyutu.
β	Full width half maximum
ρ	Maddenin öz direnci
G	İletkenlik
P	Elektron nüfusu
eV	Elektron volt
<u>Kısaltmalar</u>	
CB	İletkenlik bandı
E_f	Fermi düzeyi
E_g	Bant aralığı
FF	Dolum faktörü
I_{sc}	Kısa devre akımı
I_{mpp}	Maksimum güç noktasındaki akım
MPP	Maksimum güç noktası

PL	foto-lüminesans
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TPD	(Z)-2-cyano-3-{4-[[4-(diphenylamino)phenyl](phenyl)amino]phenyl} acrylic acid
V_{oc}	Açık devre gerilimi
VB	Değerlik bandı
V_{mmp}	Maksimum güç noktasındaki gerilim

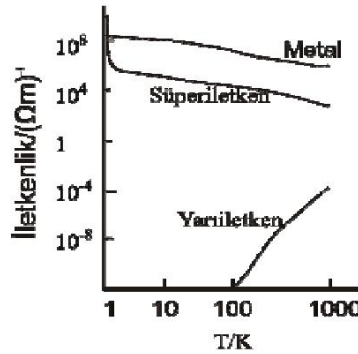
1. GİRİŞ

1.1 Katılarda Bağlanma

Katılar elektriksel iletkenliğine göre üçe ayrılırlar.

- İletken
- Yarı iletken
- Yalıtkan

Metaller iletken katılardır. Bir metal veya bir yarı iletken arasındaki fark, elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişme şeklidir: Metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalır, yarı iletkenlerinki artar (şekil 1.1). Oda sıcaklığında metallerin iletkenliği genellikle yarı iletkenlerinkinden büyüktür (ayrıt edici bir özellik değil). Yalıtkanlarda çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip katılardır. Yalıtkanların iletkenlikleri de yarı iletkenler gibi sıcaklıkla artar. Bu nedenle kimi zaman tüm katılar iletkenler (metaller) ve yarı iletkenler olarak ele alınır. Elektriksel direnci sıfır olan özel bir sınıfı oluşturan maddelere de **süper iletken** denir.



Şekil 1.1 Metal, yarı iletken, süper iletken maddelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.

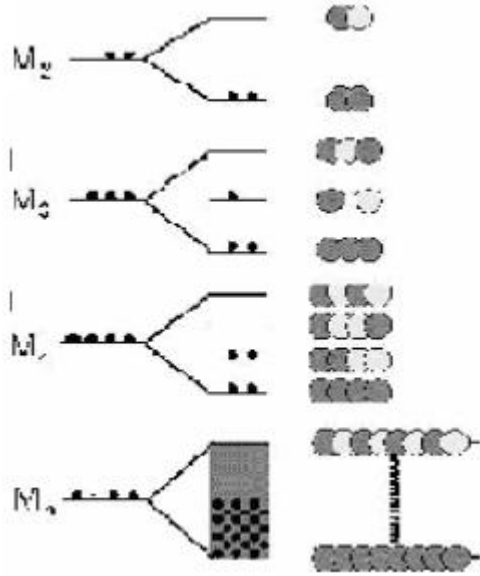
Bir maddenin direnci (R) ohm (Ω) olarak ölçülür. Direncin tersine iletkenlik (G) denir ve Siemens (S) olarak ölçülür. $1 S = 1 \Omega^{-1}$ dur. Maddenin direnci onun uzunluğu (L) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılıdır. Bunu şu eşitlikle formüle edebiliriz:

$$R = \frac{L \cdot \rho}{S} \quad (1.1)$$

Burada ρ maddenin öz direnci olup birimi Ω 'dur. $1/\rho$ ya öz iletkenlik denir. Birimi $S \text{ m}^{-1}$ veya $S \text{ cm}^{-1}$ dir.

1.2 Moleküler Orbital Bandları

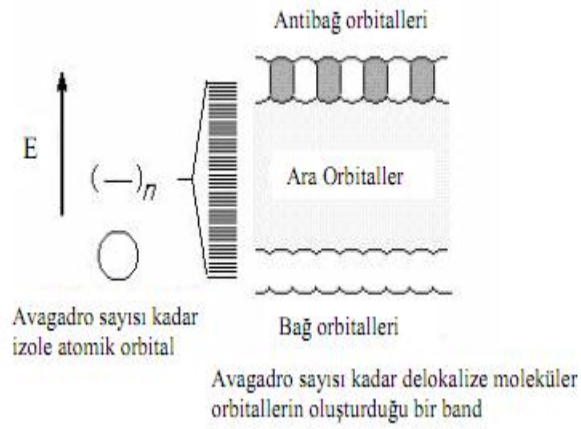
Molekülü oluşturan atomların atomik orbitalleri kadar moleküler orbitallerden meydana gelir. Şekil 1.2'de iki (M_2), üç (M_3), dört (M_4) ve n tane (M_n) alkali metal atomlarının s atomik orbitallerinin oluşturduğu moleküler orbital görülmektedir. Koyu kısımlar +, açık kısımlar - lobları göstermektedir.



Şekil 1.2 Alkali metallerde s atomik orbitallerin oluşturduğu moleküler orbital

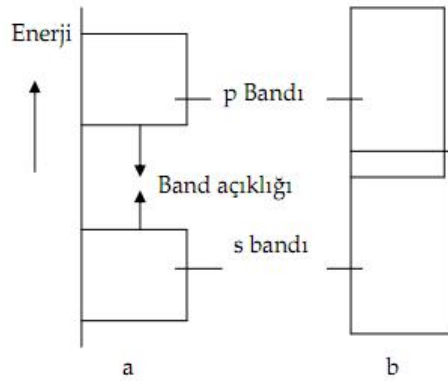
Bir mol metalik katıda N tane s atomik orbitalden N tane moleküler orbital (MO) meydana gelir. Bu moleküler orbitallerin her biri bir enerji seviyesi olarak düşünülebilir. Bu enerji seviyelerini tamamına **band** denir. Bandı oluşturan enerji

seviyeleri birbirine çok yakındır. Band bir kemer gibi metal atomlarını bir arada tutar. Buna **band teorisi** ya da metalik bağ denir.



Şekil 1.3 Moleküler orbital

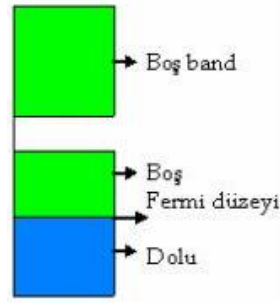
S orbitallerinden meydana gelen banda **s- bandı** denir, eğer metal atomlarında p atomik orbitalleri de mevcut ise (px, py ve pz) bunların etkileşiminden p bandı oluşur. Benzer şekilde d orbitallerinin örtüşmesinden de d-bandı meydana gelir. AO enerjilerine bağlı olarak bu bandlar örtüşebilir veya aralarında çok küçük enerji boşluğu (gap) meydana gelir (şekil 1.4).



Şekil 1.4 a) s ve p bandları arasındaki enerji boşluğu b) s ve p bandları örtüşmesi

1.3 Fermi Düzeyi

Elektronlar band içindeki moleküler orbitalleri (enerji düzeylerini) Pauli Exclusion prensibine göre doldururlar. Eğer sadece s bandı dikkate alınırsa ve her bir atom bir s elektronu verirse (1A grubu metallerinde olduğu gibi) $T=0$ K'de bandın en az $1/2 N$ 'i dolar. $T=0$ K dolu en yüksek orbitale **fermi düzeyi** denir (şekil1.5).

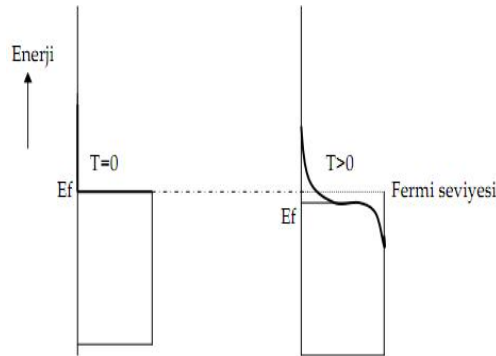


Şekil 1.5 $T=0$ K'da bandın en düşük $1/2 N$ 'in dolması

Mutlak sıfırın üstündeki sıcaklıklarda band içindeki enerji seviyelerinin (orbitallerin) doluluğu (elektron nüfusu= P) Boltzman dağılımı ile verilir.

$$P=e^{-(E-E_f)/kT}$$

E_f = fermi enerjisi olup $P=1/2$ 'ye karşılık gelir. Fermi enerjisi sıcaklığa bağlıdır ve $T=0$ K'de Fermi enerjisinin seviyesine eşittir. Boltzman dağılımının biçimi şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6 Boltzman dağılımı

Sadece s bandı düşünülduğünde alkali metallerde olduğu gibi bandın 1/2'si boş, yok s ve p bantlarının örtüştüğü düşünülürse 4N seviyeli band oluşur. Bu durumda alkali metallerde bandın 1/8N'i, toprak alkalilerde ¼ N'i doludur. Sonuç olarak metallerde band içinde elektronların hareket edebileceği yeteri kadar boşluk vardır. Bundan dolayı metaller iletkendir.

İletkenliği açıklamak için bir başka yaklaşımda şöyledir: Band içindeki her bir moleküler orbital aynı zamanda birer dalgadır. Bu dalgalar zıt yönde hareket ederler. Sistemde potansiyel farkı yoksa sağa ve sola doğru hareketler birbirlerine eşittir. Sisteme potansiyel farkı uygulandığında bir yöne hareket eden elektronlar, öteki yöne hareket edenlerden daha fazladır. Böylece metal içinde elektrik akımı bir uçtan öteki uca doğru akar.

Bu bilgilere ek olarak Moleküler Orbital teori, metalik parlaklığı ve metallerin mekanik olarak deformasyonunu da şöyle açıklar; band içindeki enerji seviyeleri birbirlerine o kadar yakın ki, elektronun seviyeler arasında geçişi güneş ışığı ile meydana gelebilir. Elektronların geri dönüşüne foton ışığı (enerjisi) eşlik eder. Bundan dolayı metaller, metalik parlaklıkta görünür. Metallerin mekanik olarak deforma olma kolaylığı, elektron hareketinin başka bir yönüdür. Katının deformasyonu ile birlikte çabucak yeniden düzenlenebilir ve atomları bir arada tutmaya (bağlamaya) devam eder.

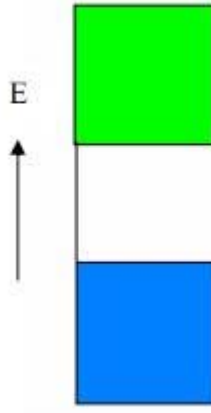
Metalik iletkenlerde iletkenlik sıcaklıkla neden azalır? Halbuki Boltzman dağılımına göre iletkenliğin sıcaklıkla artması gerekir. Bu fenomeni şöyle açıklayabiliriz:

Sıcaklığın yükselmesi metalik katılardaki örgü noktalarındaki atomların titreşimini artırır. Buda muhtemelen elektronların akışına karşı bir direnç oluşturur. Sonuçta sıcaklıkla direnç artar iletkenlik azalır.

1.4 Yalıtkanlar

Eğer değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında epeyce bir enerji boşluğu var ise ve değerlik bandı tamamen dolu ise bu madde bir yalıtkanlıdır (şekil 1.7).

Örneğin NaCl kristalinde N tane Cl^- iyonu hemen hemen birbiri ile temas halindedir. Bunların 3s ve 3p değerlik orbitalleri 4 N seviyeli bir bandı oluşturmak üzere örtüşürler. Na^+ iyonları küçük fakat sıfır olmayan örtüşmeye sahiptir ve bunlarda bir band oluşturur. Klorun elektronegatifliği sodyumunkinden o kadar büyüktür ki klor bandı sodyum bandından epeyce aşağıda bulunur. Band açıklığı yaklaşık 7 eV dur. Toplam 8 N elektron (her bir klor dan yedi her sodyumdan da bir elektron) yerleştirilecektir. Bunlar daha düşük klor bandına girer ve bandı tamamen doldurur. Sodyum bandı boş kalır. Oda sıcaklığında elektronlar kolaylıkla boş banda uyarılamaz.



Şekil 1.7 Tipik bir yalıtkanın yapısı

1.5 Yarı iletkenler

Tüm yarı iletkenlerde, yalıtkanlar gibi tamamen dolu değerlik bandına ve daha yüksek enerjili orbitallerin oluşturduğu yüksek enerjili boş bandlara sahiptir. Örneğin silisyum atomunda değerlik bandı 3s ve 3p orbitallerinden, boş bandlarda 3d, 4s, 4p ve daha yüksek enerjili orbitallerin kombinasyonundan oluşur. Yarı iletkenler ile yalıtkanlar arasındaki fark, bandlar arasındaki açıklığın ölçüsüne bağlıdır. Bugün elmas bile umut verici bir yarı iletken olarak düşünülüyor. İletkenlik için güvenilir bir kriter yoktur. Çünkü belli bir madde uygulanan sıcaklığa bağlı olarak düşük, orta veya yüksek iletkenliğe sahip olabilir. Yarı iletkenlerin iletkenliği, metallerle yalıtkanlar arasındadır.

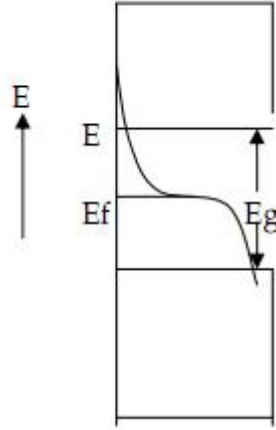
1.5.1 Doğal (İntrinsik) Yarı iletkenler

Doğal bir yarı iletkende bant açıklığı o kadar küçüktür ki $T > 0$ de Boltzman dağılımına göre elektronlar boş banda (iletkenlik bandı da denir) geçebilir. Böylece, iletkenlik bandında negatif taşıyıcılar ve daha düşük band da (değerlik bandı da denir) pozitif boşluklar meydana gelir. Sonuçta katı iletken olur. Bir yarı iletken oda sıcaklığında genellikle metalden daha az iletkendir. Çünkü boltzman dağılımına göre iletkenlik bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki boşlukların sayısı (bunlara aktif yük taşıyıcılar da denir) sınırlıdır.

Yarı iletkenlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla üstel olarak değişimi (boltzman dağılımı, $P=e^{(E-E_f)/kT}$) ile Arrhenius eşitliğine benzer,

$$k=Ae^{-E_a/kT}$$

Burada k tepkime hız sabiti, E_a , aktivasyon enerjisi, A bir sabiti gösterir. Şekil 1.8’de $T > 0$ ($E-E_f=1/2 E_g$)’ye eşit olduğu görülür (E_f = fermi enerji düzeyi).



Şekil 1.8 boltzman dağılımı ve band açıklığı

Boltzman sabiti yeniden düzenlenirse şu eşitlik elde edilir.

$$P = e^{-E_g/2kT}$$

İletkenliğin (G), P elektron nüfusu ile yaklaşık olarak orantılı olduğunu düşünebiliriz. Öyleyse aşağıdaki oranı yazabiliriz.

$$G = e^{-E_g/2kT}$$

Oranı, A orantı katsayısı kullanarak aşağıdaki eşitliğe dönüştürebiliriz.

$$G = A e^{-E_g/2kT}$$

Bu eşitliğin her iki tarafının ln cinsinden logaritması alınır: Daha sonra 2,303 le çarpılarak 10 tabanlı Logdönüştürürse

$$\ln G = \ln A - E_g / 2kT$$

$$\log G = \log A - E_g / 2,303 \cdot 2kT$$

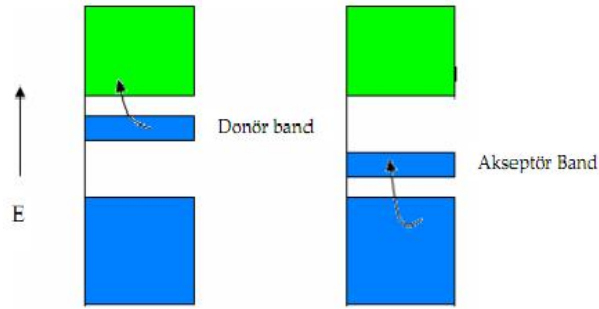
eşitliği elde edilir. logG ile 1/T arasında grafik çizilir. Eğim = $-E_g / 2,303 \cdot 2kT$ 'den E_g hesaplanır. $k =$ boltzman sabiti $= 8,614 \text{ eV/K}$ ($1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ j} = 96.487 \text{ kJ/mol}$, T Kelvin sıcaklığı ($273+t^\circ\text{C}$). E_g yarı iletkenlerde band açıklığına eşittir.

Bir yarı iletkende elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına ışık fotonu ile uyarılabiliriyorsa, bu tür yarı iletkenlere foto iletken denir. Fotosel ve benzer cihazlarda kullanılırlar. Silisyum veya germanyum gibi dört değerlik elektronlu ($4+4=8$ elektronlu dolu band oluşturur) elementel yarı iletkenler yanında bileşik şeklinde de yarı iletkenler yapılabilir. Örneğin Arsenik (beş değerlik elektronu var) ve galyum (üç değerlik elektronu var) dan değerlik bandı dolu GaAs bileşimini, benzer şekilde CdS bileşimini oluşturabiliriz. Genelde bunların band açıklığı elementel yarı iletkenlerinkinden farklıdır. Band açıklığı elektronların atom üzerinde lokalize olma eğilimi arttıkça artacaktır. Bu nedenle band açıklığı süstitüentin elektronegatifliğinin bir fonksiyonudur.

1.5.2 Katkılı (Extrinsik) Yarıiletkenler

Si ve Ge gibi doğal yarı iletkenlerin kristal örgüsündeki atomların biri ya da birkaçının başka atomlarla yer değişimi gerçekleştirilir: Örneğin $1/10^9$ Ge oranı. Bu işleme doping denir. Doping daha elektronegatif veya daha elektropozitif atomlarla yapılır. Böylece ana kristalde taşıyıcı elektronların sayısı (negatif yükler) ya da pozitif boşluklar yaratılır.

Eğer As atomları silisyum kristali içine doped edilirse (As atomunun beş değerlik elektronu var) her bir As atomundan ilave bir elektron gelecektir. Doping işleminde As atomunun Si atomunun yerine geçtiğine dikkat edin. As atomları (donör atomlar) iletkenlik bandına yakın çok dar bir band oluştururlar. Buna donör band denir.



Şekil 1.9 a) n-tipi yarı iletken b) p-tipi yarı iletken

$T > 0$ da elektronlar donör banddan iletkenlik bandına uyarılacaktır. Sonuçta termal yarı iletkenlik doğacaktır. Yük taşıyıcılar negatif elektronlar olduğundan bu tür yarı iletkenlere n - tipi denir.

Yukarıdakinin aksine, Ga gibi daha az elektronlu atomlarla da doping yapılabilir. Bu tür safsızlık (dopant) katıda etkili pozitif boşluklar yaratır. Çünkü Ga atomu üç değerlik elektronuna sahiptir. Bu atomlar çok dar boş akseptor bandını oluşturur. Bu band, silisyumun dolu değerlik bandının üstünde bulunur (şekil 3. 22 b .). $T > 0$ da termal uyarma bu kez değerlik bandından akseptör

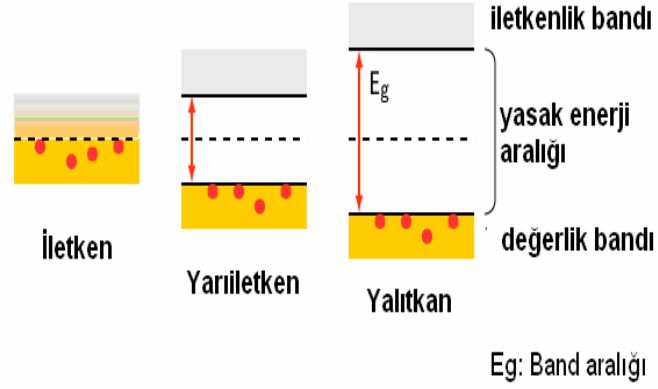
bandına doğrudur. Bu durumda yük taşıyıcılar pozitif boşluklar olduğundan bu tür yarı iletkenlere p- tipi denir.

ZnO ve Fe₂O₃ gibi çeşitli d – metal oksitleri n - tipi yarı iletkenlerdir. Çünkü oksijen atomu eksik olup bileşik stokiometrik değildir. Oksijen orbitalleri çok dar bir donör band yaparlar. Termal uyarılma donör bandan boş iletkenlik bandı doğrudur. Katı oksijen atmosferinde ısıtıldığında iletkenlik azalır. Çünkü oksijen atomu eksikliği tamamlanır. Oksijen atomları tamamlanırken elektronlarda iletkenlik bandından geri çekilir.

p - tipi iletkenlik bazı düşük değerli d -metal bileşiklerinde (Cu₂O, FeO, FeS, CuI gibi) gözlenir. Bu bileşiklerde metal atomlarının birkaçı daha yüksek değer almıştır. Bu yüzden bileşik stokiometrik değildir. Yüksek değerli metal iyonları pozitif boşluk–akseptör bandları oluştururlar. Bu bileşikler oksijen atmosferinde ısıtılsa iletkenlik daha da artar. Çünkü pozitif boşluk – yüksek değerlikli iyonların sayısı- artar (<http://kisi.deu.edu.tr/mehmet.kartal/>, erişim tarihi: 3.01.2011) .

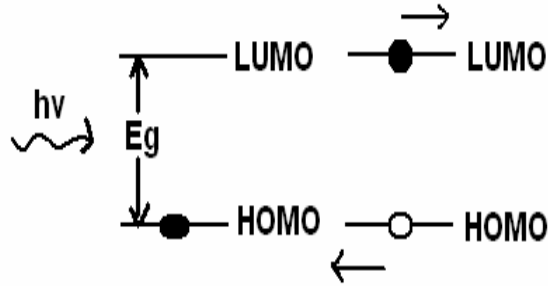
1.6 Yarı İletkenlerin Band Aralığı

Yarı iletkenler, gündelik hayatta kullanılan bilgisayar, ışık yayan diyotlar, sensorler vb. ana bileşenidir. Yarı iletkenler değerlik ve iletkenlik bandının elektronik doğasını belirleyen durumlara bağlı olarak değişen, hem metal hem de yarı iletkenlerin karakteristik özelliklerini yerine getirebilen eşsiz bir sınıftır. Şekil 1.1’de iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtıklar için enerji bantları ve onlar arasındaki enerji aralıkları şematik olarak gösterilmiştir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji aralığı bulunmayan kristallere genel olarak **iletken**, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı elektronların atlayabileceği ölçüde küçük olan kristallere **yarı iletken** ve elektronların atlayamayacağı ölçüde büyük olan kristallere **yalıtkan** denir (Sarıkaya, 2003).



Şekil 1.10 İletken, yariletken ve yalıtkan maddeler için enerji bantları.

Bir yarı iletkene yeterli miktarda enerji uygulandığında, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların uyarılması ile iletken hale gelmektedir. Bu uyarılma prosesi değerlik bandında boşluklar bırakmaktadır ve bu yüzden elektron-boşluk çiftleri (EHPs) yaratılmaktadır. Bu elektron-boşluk çiftleri sıkı bir etkileşim içinde olduğunda (elektron ve boşluk ayrılmamıştır) “exciton” olarak adlandırılmaktadır. Bu dış elektrik alanının varlığında, elektron ve boşluk sırasıyla iletkenlik ve değerlik bandına geçeceklerdir (zıt yönlerde) (Şekil 1.5) (Çoğal, S., Tez, 2008)



Şekil 1.11 Dış bir enerji kaynağından bir uyarılma ile gerçekleşen “elektron-boşluk çifti” nin oluşumu

Safsızlıklar ve kristal hataları yariletkenliği katalizlemektedir. Kendiliğinden ortaya çıkan yarı iletkenliğe *iç yarı iletkenlik*, safsızlıklar ve kristal hatalarından ortaya çıkana ise *dış yarı iletkenlik* denir. Yarı iletkenlerin çoğu ikinci türdür.

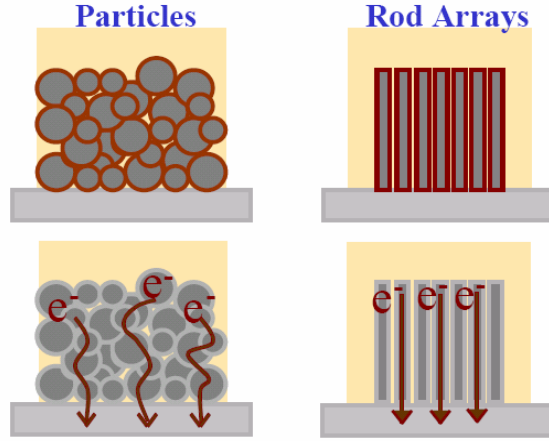
Safsızlıklar ve kristal hataları kolay elektron veren ve kolay elektron alan merkezlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu merkezler elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesini katalizleyerek yarı iletkenliği güçlendirmektedir. Elektronların birincil yük taşıyıcı olduğu kolay elektron veren merkezlere sahip olan kristallere *n-tipi yarı iletken*, artı yük taşıyıcı gibi davranan yani kolay elektron alan merkezlere sahip kristallere ise *p-tipi yarı iletken* denir (Sarıkaya, 2003)

1.7 ZnO Nanoparçacıklarla İlgili Son Gelişmeler

Organik güneş pillerinde görünür bölgede saydamlık sağlamak için geniş band aralıklı ($E_g > 3$) oksit yarı iletkenler kullanımı gereklidir. ZnO, oda sıcaklığında 3.37 eV'luk direk band aralığı ve 60 meV eksiton bağlama enerjisine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı ZnO, II-VII yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerine sahiptir. Dolayısıyla ZnO güneş pili uygulamalarında kullanılabilir bir yarıiletkenidir.

ZnO yarıiletkeninin özellikleri büyük ölçüde morfoloji, en/boy oranı, boyut, yönelim ve yoğunluk gibi kristal özelliklerine bağlıdır. Bu gibi ZnO'in yapısal özellikleri, özellikle optoelektronik uygulamalarda önemli bir role sahiptir. Bu nedenle ZnO'in yapı kontrolünü sağlayan sentezleme metodlarının geliştirilmesi daha fonksiyonel kristaller elde edebilmek için vazgeçilmezdir (Cho et al., 2008).

ZnO yapı özelliklerinin etkisini incelemek için günümüze kadar birçok yapıda ZnO sentezlenmiş ve bu kristallerin optoelektronik yada diğer uygulamaları incelenmiştir. Bu nedenle literatürde çeşitli yapılarda örneğin nanoçubuk (nanorod), nanoiğne (nanowire), çiçek gibi (flower-like), nanotüp (nanotube), yıldız şeklinde (stelliform), kümelenmiş nanoçubuk (bundle-like) şeklinde kristaller mevcuttur (Xu et al., 2009, L. Feng et al., 2009).



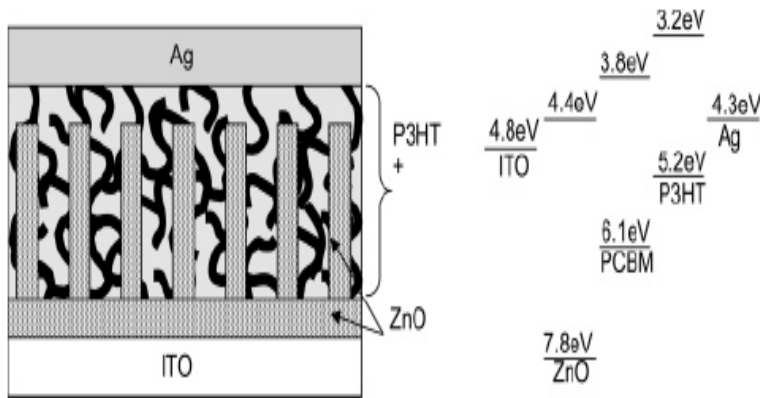
Şekil 1.12 Nanopartikül ve nanoçubuk elektron transferi

Bu tezde amaç ZnO nanoçubuk şeklinde farklı yarıçap ve boyutlarda ZnO sentezlemektir. Bunun sebebi ise nanoçubuk yapıların nanopartiküllere göre daha yüksek verim vermeleridir. Kim ve grubunu yaptığı çalışmalarda nanoçubuk ile yapılan güneş pilinin nanopartikül ile yapılan güneş pilinden yaklaşık 3 kat daha fazla verim verdiğini göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda nanorod üzerindeki elektron transferinin, nanopartikül üzerindeki elektron transferinden 100 kat daha fazla olduğu görülmüştür (Kim et al., 2006).

Rutenyum boyası ($\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2$) ve ZnO nanopartikül ile yapılan çalışmada, ZnO yüzeyine adsorplanan boya, yüzeydeki Zn atomlarının ayrışmasına neden olmaktadır. Sonuçta ZnO gözeneklerinde Zn^{2+} /boya kompleksi oluşmakta ve bu durum pilin verimini ve kısa devre akımı azalmaktadır (K. Keis et al., 2002). Oysaki geniş gözenekli ZnO nanoçubuklarından oluşan elektrotlarda nanoçubukların iyi kristallenmiş yüzey özellikleri Zn^{2+} / boya agregat oluşumunu engeller (Kim et al 2006).

Şekil 1.7’te ZnO nanoçubuk ile P3HT ve PCBM kullanılarak yapılmış bulk heterojunction güneş pilinin şematik gösterimi ve enerji diagramı vardır. Güneş pilinde P3HT donör ve PCBM akseptör olarak kullanılmıştır. Nanoçubukların boyutu arttıkça dolum faktöründe (FF) artmaktadır (Takanezawa et al., 2007).

Nanorodlar güneş pillerinde istenilen ve dizayn edilen bir yol gibi elektronların hareketini sağlar. Bu pilden anlaşılacağı gibi nanorod büyüdükçe daha fazla boya, ZnO üzerine adsorplanır ve elektron transfer hızı artar. Fakat ZnO nanoçubukların boyu büyüdükçe yarıçapıda büyür. Buna en/boy oranı denir. Burada dikkat edilmesi gereken husus şudur. Nanoçubukların boyutu büyütüldükçe yarıçapıda büyüyeceği için belli bir değerden sonra ZnO nanoçubuklar kompakt tabaka gibi davranır. Bu nedenle boya nanoçubukların arasına adsorblanmaz. Dolayısıyla planlanan verim artışı gözlenemeyebilir.



Şekil 1.13 P3HT ve PCBM ile yapılan ZnO bazlı güneş pili gösterimi

Su içindeki organik safsızlıkların uzaklaştırılması, çevre kirliliğini önlemek için çok önemlidir. Dericilikte, tekstilde ve daha birçok alanda kullanılan organik boyar maddeler çevre kirliliği için büyük tehlike oluşturmaktadır. Örneğin ticari deri boyaları UV ışık varlığında ZnO veya TiO_2 gibi fotokatalizör kullanılarak renksiz bir son ürüne dönüştürülebilirler. Işığa duyarlılık, kararlılık ve geniş band aralığından dolayı ZnO ve TiO_2 , çevre kirliliğine yol açan çeşitli maddeleri mineralize etmede kullanılan önemli fotokatalizördürler.

ZnO yeterli miktarda ışık ile aydınlatıldığında iletkenlik bandında serbest elektron ve valens bandında pozitif boşluk bırakarak elektron/boşluk çifti oluştururlar. Bu elektron/boşluk çifti, safsızlıkları mineralize edebilecek birtakım kimyasal reaksiyonları başlatabilir. Sonuç olarak çok sayıda zararlı madde degradasyon ile çevreye zararsız maddeye dönüştürülebilir.

Genel itibariyle TiO_2 , ZnO 'ten daha iyi bir fotokatalizör olarak bilinsede, bazı boyalar için ZnO daha iyi bir fotokatalizördür. Örneğin dericilikte kullanılan diazo boyası olan Acid Brown 14 boyası için ZnO diğer tüm fatokatalizörlere göre daha iyi bir katalizördür. Çünkü ZnO solar spektrumun daha geniş bir bölümünü absorblar. Ayrıca band aralığı ve partikül büyüklüğü, yüzey özellikleri gibi fizikokimyasal parametreleri fotodegradasyona uygundur (S. Sakthivel et al., 2003).

ZnO tam anlamıyla transpran olan, yüksek mobiliteye sahip, geniş band aralığı olan ve oda sıcaklığında lüminesans özellikleri gösteren bir yarıiletkenidir. Bu gibi özelliklerinden dolayı ZnO kristallerinin birçok kullanım alanı vardır. ZnO , sensorlerde, güneş pili uygulamalarında, ultraviyole fotodedektörlerde, alan etkili transistörlerde, optik anahtarlarda, biyolojik sensorlerde, kozmetik endistrüsünde ve ekranlarda kullanılır (S.N. Das et al., 2009, T. Thongtem et al., 2010, K.D. Bhatte et al., 2011).

ZnO n-tipi bir yarı iletkenidir. Fakat doplama ile p-tipi yarı iletken elde edilebilir. Yukarıda bahsedilen ZnO uygulamalarında kullanılacak ZnO filmin kalitesi aletin verimliliği için hayatidir. Bu nedenle hem n tip hem de p tip ZnO filimleri kaliteli olmalıdır. Direk olarak n-tipi ZnO sentezlenebilir. Kullanılan yöntem tekrarlanabilir olabilir ve yüksek kalitede n-tipi ZnO kristalleri sentezlenebilir. Oysaki p-tipi ZnO sadece doplama ile yapılabilir. Fakat kullanılacak dopand maddenin derin akseptor seviyesi ve suda az çözünebilmesi yüksek kalitede p-tipi ZnO kristalleri sentezlemeyi çok zor kılmaktadır ayrıca yöntem tekrarlanabilir olmayabilir (X.H. Wang et al., 2010).

Başlangıç maddesi, sıcaklık, pH ve sentez yöntemi değiştirilerek ZnO kristallerinin morfolojisi kontrol edilebilir. Kolay sentezlenebilmesi ve daha önce bahsedilen optik ve elektronik özelliklerinden dolayı ZnO son yıllarda çok popüler olmuştur. Bu amaçla değişik yöntemlerle ZnO nanoçubukları yada ZnO filimleri sentezlenmiştir.

Tek kristal yapıda ZnO sentezlemek için solvotermal yöntem, sol-gel metodu, katı hal reaksiyonu, Zn tozlarını kimyasal buhar fazı yükseltgenmesi

teknikleri kullanılabilir (K.D. Bhatte et al., 2010). Bunun yanında ZnO film kaplamak için kimyasal buhar kaplama, sol-gel tekniği, spray proliz (spray pyrolysis), kimyasal çözeltili kaplama (chemical solution deposition) , elektrokaplama, lazer biriktirme yöntemleri kullanılabilir (M. Wang, L. Zhang.,2009, A., Kajbafvala et al., 2009).

Gaz fazında ZnO nanowire sentezi için metal organik kimyasal buhar kaplama yöntemi kullanılabilir (Greene et al., 2006).

1.8 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, mikrodalga, otoklav ve çözeltili fazı methodları kullanılarak ZnO sentezlendi. Farklı kristal yapılarında sentezlenen ZnO kristallerin karakterizasyonu X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi, fotoluminesans spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Kullanılan yöntemlerde kalsinasyon etkisini incelemek için aynı sıcaklıkta (200 °C) farklı sürelerde kalsinasyon yapıldı. Elde edilen ZnO nanorodlarının optik ve kristal özellikleri incelendi.

Tezin amacı düşük maliyetli, düşük sıcaklıkta çevreyi kirletmeyen bir metod bulmaktır. Bunun için üç farklı yöntem (mikrodalga, hidrotermal ve basit çözeltili reaksiyonu) karşılaştırılmış ve her üç yöntemde farklı sürelerde kalsinasyon etkisi incelenmiştir. Her yöntemde baz, organik çözücü ve yüzey aktif madde kullanmadan sabit bir sıcaklıkta (200 °C) gerçekleştirilmiştir. Literatürde 200 °C ve aşağısı düşük sıcaklık (low temperature) sentez metodu olarak kabul edilmektedir (Cho et al., 2008).

Kristal yapının kalitesini belirlemek için Rikagu OPTIMA X-Ray Diffractometer (40 kV ve 40 mA, with Cu-K- α radiation (1.540 Armstrong)) marka X-ışınları difraksiyonu, kristal morfolojisi için Philips XL-30S FEG marka taramalı elektron mikroskobu, absorpsiyon ölçümleri için Analytic JENA S 600 marka UV-Vis spektrofotometre, floresans ölçümleri için PTI-QM1 marka floresans spektrofotometresi kullanıldı.

2 YÖNTEM VE MATERYALLER

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada Zn^{+2} kaynağı olarak çinko (II) asetat dihidrat $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ kullanılmıştır. Daha önceden belirtildiği gibi bu tezde amaç organik çözügen, yüzeyaktif madde ve baz kullanmadan tamamen çevreye duyarlı bir yöntem ile ZnO nanoçubuk sentezlemektir.

2.2 Hidrotermal Yöntem

Bu tezde otoklavda yapılan reaksiyon hidrotermal sentez (hidrotermal metot) olarak tanımlanır. Hidrotermal metot ile yüksek basınç altında sulu çözeltilerden kristal elde etmek amaçlanır.



Şekil 2.1 Otoklav

Hidrotermal metot, yüksek basınç altında su bazlı sıcak çözeltilerden, minerallerin çözünürlüğüne dayanarak, tek kristallerin sentezlendiği metod olarak tanımlanabilir. Reaksiyon işlemi otoklav denen çelik bir basınç kabı ve bunun içine eklenecek maddelerin çıkılacağı sıcaklığa göre seçilen bir ikinci kaptan oluşan aparat içinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.1).

Diğer kristal büyütme yöntemlerine göre hidrotermal yöntemin bir avantajı erime noktasında kararlı olmayan kristal fazları oluşturma yeteneğine sahip

olmasıdır. Diğer bir avantajı ise erime noktalarına yakın yüksek buhar basınca sahip materyallerin hidrotermal yöntem ile büyütülebilmesidir.

Otoklava dayalı hidrotermal yöntem etkili, ucuz, kontrol edilmesi kolay bir yöntemdir. Uygun sıcaklıkla ZnO kristalleri kolaylıkla elde edilir (L. Yu et al., 2010). Başlangıç maddeleri, sıcaklık, pH ve reaksiyon süresi değiştirilerek değişik kristal kalitesinde ve şeklinde ZnO sentezlenebilir.

Fotoaktif ZnO elde etmek için kullanılan fiziksel tekniklerin yerine hidrotermal yöntem kullanılabilir. ZnO'nun özellikleri onun morfolojisine, kristal yapısına, ZnO kristali içindeki kusur ve safsızlığa bağlıdır. Hidrotermal yöntem kontrol edilebilmesi kolay olduğu için düşük sıcaklıklarda fotoaktif ZnO sentezi için uygun bir yöntemdir (G. Colon et al., 2008).

Literatürde genel itibariyle güneş pili uygulamaları yada diğer optoelektronik alet uygulamaları için nanoçubuk yada nanoiğne şeklinde ZnO sentezlenmiştir. Anisotropik büyüme karakterinden dolayı ZnO c-ekseni doğrultusunda 1 boyutlu büyür. Bunun yanında hidrotermal yöntem kullanılarak nanoyaprak (nanosheet) şeklinde ZnO sentezlenebilir. D. Wang et al (2010) otoklava dayalı hidrotermal yöntem ile kolaylıkla nanoyaprak kümelerinden oluşan fotoaktif kübik yapılar sentezlemiştir.

2.3. Mikrodalgaya Dayalı Sentez

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları ile kızıl ötesi ışınlar arasındaki bölümde kalırlar. Frekansları 1 GHz ile 1000 GHz arasında, dalga boyları 0.1-100 cm olan elektromanyetik dalgalardır.

Mikrodalga fırınlarında 2,45'lik bir frekans kullanılır. Bu frekansın kullanılmasının önemli bir sebebi vardır. 2,45 GHz su moleküllerinin rezonans frekansıdır. Bunun sonucu olarak 2,54 GHz'lik mikrodalga ışıma en çok su tarafından emilecektir. Eğer materyaller su içeriyorsa ısınma daha kolay olacaktır. Hem evlerde kullanılan hem de laboratuvarında kullanılan mikrodalga fırınlarında 2.54 GHz'lik mikrodalga kullanılır. Laboratuvarında 2.54 GHz'lik mikrodalga

kullanılmasının sebebi mikrodalga fırında yapılan deneylerde kullanılan materyaller su içerebilir yada reaksiyonda saf su kullanılabilir. Özellikle su bu dalga boyunda hızlı ve az enerji harcayarak ısıtıldığı için reaksiyon kolaylıkla gerçekleşir.

Bu frekanstaki dalgalar, başlıca su olmak üzere bazı maddeler tarafından emilirler. Mikrodalga enerjisi uygulanacağı karışım içindeki herhangi bir bileşen tarafından absorbe edilerek moleküllerle etkileşim haline geçer. Moleküllerin hareketinden kaynaklanan çarpışmalar ve sürtünmeler sonucu absorplanan enerji ısıya dönüştürülür. Dalgalar, bu maddelerin moleküllerini atomik devinime uğratarak mikrodalga enerjiyi ısıya dönüştürürler.

ZnO sentezinde mikrodalga kullanılmasının başlıca sebepleri vardır bunlardan bazı şunlardır:

Mikrodalga ile sentez, geleneksel yöntemlerden hem daha hızlıdır hem de reaksiyon sürecinde yalnızca materyal ısınır, fırın ve ortam ısınmaz. Mikrodalgaların enerjileri, materyal içinde ısıya dönüştüğü için, materyal içinde bir radyasyon oluşması vb. bir durum genellikle söz konusu değildir. Mikrodalga ile reaksiyon hızlı olduğu için reaksiyon süresi kısa olur. Bu tezde otoklavda ortalama 36 saat kalsinasyon için hazırlanan materyal, mikrodalga ile 30 yada 60 dk ile hazırlanabilir. Mikrodalga fırınlar normal fırınlara oranla 4'te 3 daha az güç harcamaktadırlar. Örneğin elektrikli bir fırın 1000-1500 watt'lık elektrik enerjisi harcarken, mikrodalga fırınlar yalnızca 300-500 watt'lık bir enerjiyle çalışırlar. Yani çok daha verimlidir üstelik çevre dostudur.

Mikrodalga fırının çalışmasındaki en önemli özelliklerinden birinin, reaksiyonda kullanılan materyali normal fırınlar gibi "dıştan içe" değil, "içten dışa" doğru ısıtması olduğu söylene de bu bir mantık hatasıdır. Diğer ısıtma yöntemlerinde ısı dıştan içe doğru yayıldığı için, mikrodalgaların etkisi "içten dışa" olarak algılanmaktadır; aslında mikrodalga fırınlarda ısıtma, "heryere aynı anda etki etme şeklinde" dir.

Mikrodalgalarda kullanılan radyo dalgaları ise materyalin içine nüfuz eder, hatta bunu yaparken materyal dışında kalan hava moleküllerini de ısıtmaz böylece enerjisini verimli kullanmış olur. Ayrıca mikrodalga fırın içerisindeki materyalin katmanları arasında sıcaklık farkı yoktur. Çünkü ısı materyalin tüm moleküllerini aynı anda ısıtır ve enerjilerini artırır. Isının iletim yoluyla dıştan içe doğru gitme zorunluluğu yoktur. Bu tezde 2.54 GHz'lik mikrodalga ve 300 watt'lık güç kullanılarak reaksiyon yapılmıştır.

Başlangıç maddesi, yüzey aktif madde, sıcaklık ve zaman etkileri ZnO morfolojisi ve kristal yapısı üzerinde etkilidir. Bunun yanında mikrodalga parametrelerinin değişmesi ZnO kristalleri üzerinde etkilidir. Güç, ısıtma frekansı ve ısıtma süresi gibi mikrodalga fırın parametrelerinin değiştirilmesi ZnO özelliklerini etkiler. Homojen ısıtma, yüksek reaksiyon hızı, seçicilik ve enerji tasarrufu mikrodalga yöntemin avantajlarıdır (Zhu et al, 2008).



Şekil 2.2 Mikrodalga fırın

2.4. Çözelti Fazı Reaksiyonu

Çözelti fazı reaksiyonu ile ZnO sentezine literatürde pek rastlanmamıştır. En ayrıntılı inceleme P.-C. Kao et al (2009) tarafından yapılmıştır. Bu grubun çalışmasında ayrıca annealing etkisi incelenmiştir. Dolayısıyla kısmen bu tezdeki çalışmalarla benzerlik gösterebilir, bu tezdeki çalışmalarda asıl hedef kalsinasyon etkisini incelemektir. Gerçekte çözelti fazı metodu 'reflux'tır. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ suda reflux yapıp elde edilen beyaz toz kalsinasyon yapılarak ZnO elde

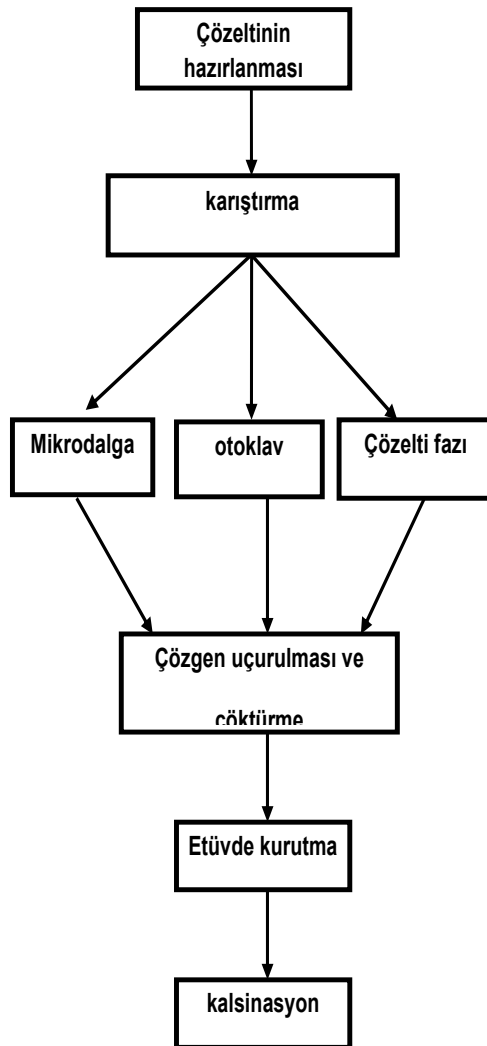
edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı sabit tutularak kalsinasyon süresinin ZnO nanoçubuk oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir.

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Şekil 3.1’de bu çalışmalarda kullanılan sentez yöntemlerinin genel basamakları görülmektedir.

Mikrodalga, otoklav ve çözelti fazı metodunda kullanılan çözeltiler aynıdır. Çözelti hazırlama prosesi aşağıda anlatıldığı gibidir.

12.5 g ZnO, 25 ml saf suda yaklaşık 100 °C’de 1 saat şeffaf çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır. Bundan sonra suda Zn tuzları elde edebilmek için üç farklı yöntem kullanılır. Her yöntemde hazırlanan çözelti sıcak iken bir sonraki aşamaya geçilir.



Şekil 3.1 Sentez yönteminin şematik diyagramı

3.1. Mikrodalgada 1 Boyutlu ZnO Nanoyapıların Sentezi

Reaksiyonlar CEM MARS-5 (frequency 2.45 GHz, maximum power 300 W) marka mikrodalga fırında gerçekleştirildi.

Yukarıda hazırlanışı anlatılan çözelti 100 ml'lik mikrodalga kabına ilave edilir. Daha sonra çözelti 200°C'de 60 dk (300 W) boyunca ısıtıldıktan sonra çözeltinin oda sıcaklığına kadar soğuması için bırakıldı. Ardından çözelti bir behere alındı ve 200°C'de su buharlaşana kadar ısıtıldı. Beherde kalan ıslak beyaz toz etüvde 90 °C'de 12 saat kurutuldu.

Mikrodalga yönteminde reaksiyon süresinin etkisini incelemek için tüm koşullar aynı tutularak reaksiyon süresi 30 ve 60 dk olarak yapıldı.

3.2. Otoklavda 1 Boyutlu ZnO Nanoyapıların Sentezi

Yukarıda yapılışı anlatılan çözelti 500 ml'lik Teflon otoklav kabına ilave edildi. Reaksiyon 200°C'de 12, 18, 24 ve 36 saat sürelerinde yapıldı. Ardından çözelti bir behere alındı ve 200°C'de su buharlaşana kadar ısıtıldı. Beherde kalan ıslak toz etüvde 90 °C'de 12 saat kurutuldu.

Otoklav yönteminde reaksiyon etkisini incelemek için çözelti otoklavda 12, 18, 24 ve 36 saat boyunca fırında tutuldu.

3.3. Çözelti Fazında 1 Boyutlu Nanoyapıların Sentezi

Yukarıda yapılışı anlatılan çözelti yuvarlak dipli balona alındı ve 200°C'de 36 saat boyunca reflux yapıldı. Daha sonra çözelti bir behere alındı ve 200°C'de su buharlaşana kadar ısıtıldı. Beherde kalan ıslak beyaz toz 90 °C'de 12 saat kurutuldu.

Yukarıda anlatılan üç metodun sonunda kalsinasyon etkisini incelemek için 200°C'de;

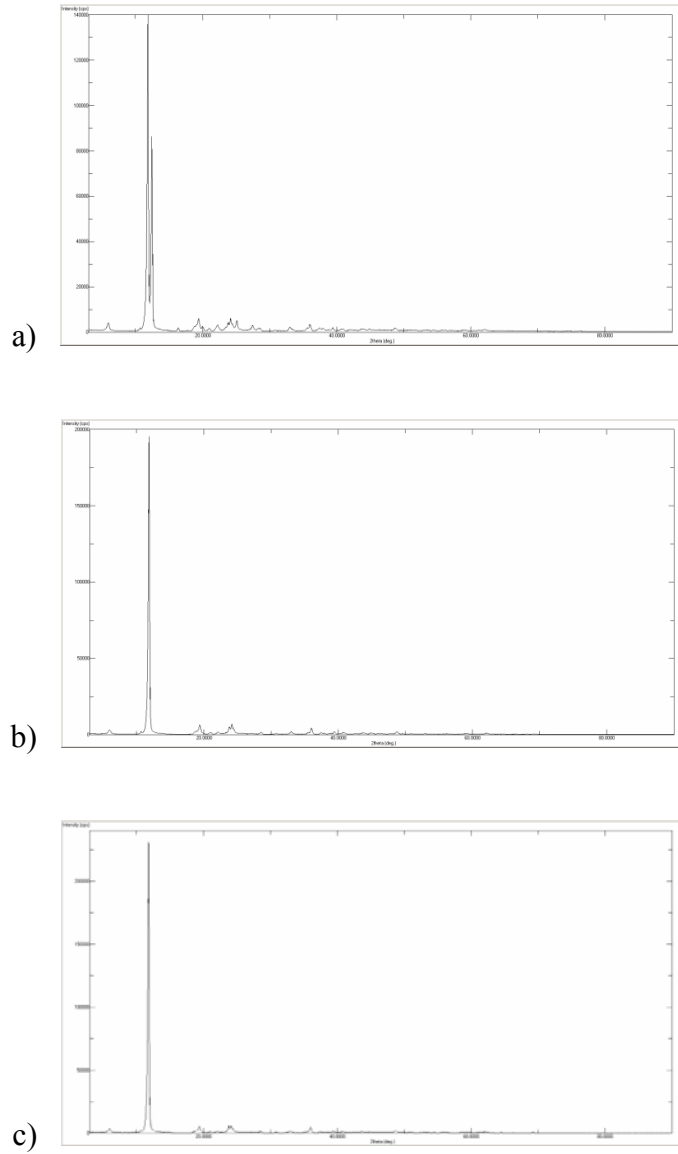
- Mikrodalga yönteminde 36, 48 ve 60 saat boyunca kalsinasyon yapıldı.
- Hidrotermal yöntemi için 36, 48 ve 60 saat boyunca kalsinasyon yapıldı.
- Çözelti fazı reaksiyonu için 12, 18, 24 ve 36 saat boyunca kalsinasyon yapıldı.

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, içerdiği suyu yaklaşık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaybeder. Ayrıca $Zn(CH_3COO)_2$, $237\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozulmaya başlar bu nedenle bu tezde kalsinasyon sıcaklığı $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Her üç proseste ZnO kalsinasyon basamağından sonra oluşur. Fakat temel amaç ZnO sentezlemek değil, ZnO nanoçubuk sentezlemektir. Bu nedenle kalsinasyon sıcaklığı $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. ZnO üzerine kalsinasyon etkisini incelemek için kalsinasyon süreleri değiştirilerek ZnO nanoçubuk oluşumu incelenmiştir.

4. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

4.1 Sentezlenen ZnO kristallerin XRD Analizi

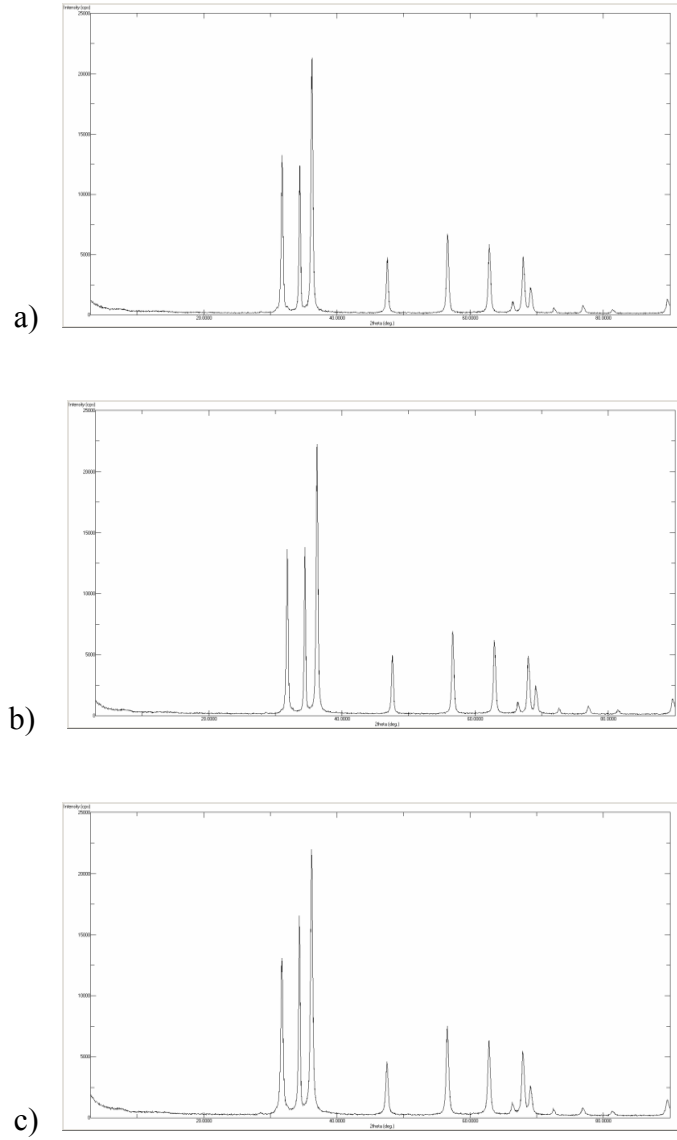
Mikrodalga, otoklav ve çözelti fazlı reaksiyonundan elde edilen beyaz toz ürünlerin ZnO olup olmadığını anlamak ayrıca ürünler ZnO ise krsital kalitesini incelemek için XRD ölçümleri alınır. Şekil 4.1'te görülen XRD sonucundan, üç farklı yöntem ile kalsinasyondan önce elde edilen beyaz tozların ZnO kristallerinden oluşmadığı anlaşılır.



Şekil 4.1 kalsinasyondan önce a) 60 dk mikrodalga b) 24 saat otoklav c) 36 saat reflux ile elde edilen numunelerin XRD sonucu.

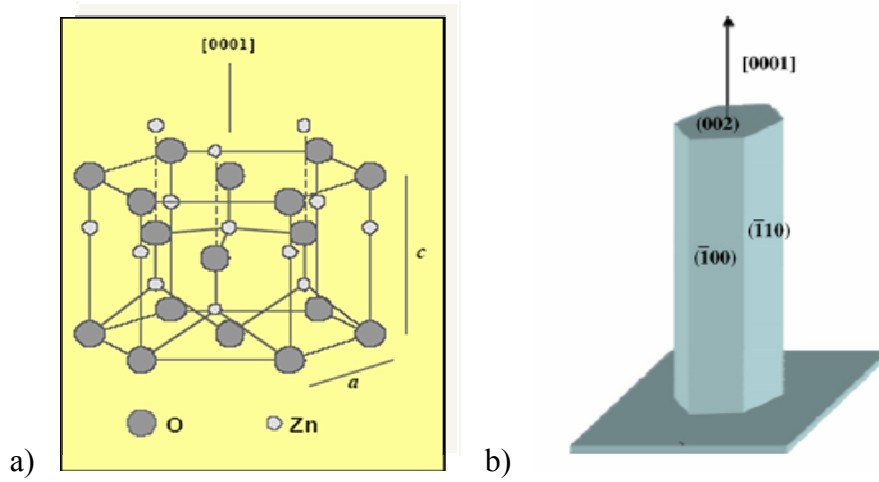
Şekil 4.2 ise açıkça ZnO kristalleri oluşumunu göstermektedir. Şekil 4.2 a'daki XRD sonucu 60 dakika mikrodalgada ışık tutulduktan sonra 200 °C'de ve 60 saat kalsinasyon yapılarak, b 18 saat otoklavda ısıtıldıktan sonra 60 saat kalsinasyon ve c ise 36 reflux yapıldıktan sonra 24 saat kalsinasyon yapılarak elde edilen ZnO kristallerinin hekzagonal wurtzite yapısında olduğunu kanıtlar (JCPDS file no. 36-1451). Özellikle şekil a'daki piklerin yüksek şiddeti ve dar genişliği ZnO nanorodların yüksek kristal kalitesinde olduğunu anlatır (ZHU Jian-yu et al., 2009). XRD sonucundaki tüm pikler ZnO kristaline aittir. Zn yada safsızlığa ait bir pik bulunmamaktadır. Bu durum ZnO içinde safsızlık olmadığı anlamına gelir ve şekil 4.2'de görülen XRD sonucu tamamen ZnO aittir.

Şekil 4.2'de 30 ile 40 teta açısı arasındaki üç kuvvetli pik ZnO kristallerini [0001] doğrultusunda büyüdüğünü anlatır. Fakat genel itibariyle şekil 4.2 a'da görüldüğü gibi 32 teta civarında olan (100) yüzeyini gösteren pik, 36 teta civarında olan (102) yüzeyini gösteren pikten büyük olur. 38 teta civarında olan ve (101) yönelmesini gösteren pik ise aralarında en şiddetli olanıdır. Bu kombinasyon genel itibariyle [0001] doğrultusunda büyüyen ZnO kristallerini belirtir. Bu tezde yapılan yöntemlerle elde edilen bazı ZnO kristallerinin 32 teta civarındaki pikin, 36 teta civarında gelen pikten küçük olması elde edilen ZnO kristallerinde oksijen boşluğu yada kristal diziliminde bir hata anlamına gelmez (şekil 4.2 b ve c). S.Sepulveda-Guzman et al bu durumu kolayca açıklamıştır. Reaksiyon sulu ortamda ve düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için Zn(OH)₂, ZnO kristallerinin sadece yüzeyine adsorplanmaktadır. Fakat bu çok küçük bir miktardadır. Bunun yanında Zn(OH)₂, XRD sonucunda bir pik olarak yada PL sonucunda safsızlık olarak gözükmemektedir. ZnO kristallerinin yüzeyindeki Zn(OH)₂ bir kristal düzensizlik yaratmamaktadır. Sonuç olarak XRD sonucu ZnO kristallerinin yüksek kalitede olduğunu kolayca açıklar.



Şekil 4.2 a) 30 dk mikrodalga ve 60 saat kalsinasyon b) 18 saat otoklav ve 60 saat kalsinasyon c) 36 saat reflux ve 24 saat kalsinasyon

Şekil 4.3 a ZnO hekzagonal kristal yapısını göstermektedir. Zn ve O atomları tetrahedral yapıda birleşerek kristali oluştururlar. Hekzagonal kristal yapısını wurtzite birim hücreleri oluşturur. Zn ve O atomları hekzagonal sık istiflenme (ABABABAB...) ile kristali oluştururlar. Genelde yarı iletkenler wurtzite kristal yapıdadır. Sonuç olarak XRD sonucundan ZnO kristallerini hekzagonal wurtzite yapısında olduğu anlaşılır.



Şekil 4.3 a) ZnO hegzagonal kristal yapısı b) ZnO nanorodların büyüme doğrultusunun şematik gösterimi

Şekil b ise bir ZnO nanoçubuğun şematik gösterimidir. Bilindiği üzere XRD ile ışınlar ZnO kristal yapısından kırılarak pik verir. Bu piklerin doğrultusu ZnO kristallerinin büyüme yönü hakkında bilgi verir. Genel itibariyle bir ZnO nanoçubuk Zn ve O atomlarının tetrahedral yapısında olmasından dolayı (002) yüzeyinden büyür. Buna $[0001]$ doğrultusunda büyüme denir. Dolayısıyla XRD sonucundaki 36 teta civerındaki (002) piki ZnO nanoçubuk olduğunu kanıtlar. Eğer sadece bu pik varsa ve çok keskin bir pik ise XRD sonucu ZnO kristallerinin nanoiğne (nanowire) olduğunu kanıtlar (Y.W. Heo et al 2004).

4.2. Sentezlenen ZnO kristallerin SEM Analizi

XRD sonucu ile kristallerin yapısı hakkında bilgi edinebiliriz. Fakat oluşan ZnO kristal şekli yada yarıçapı-boyu hakkında kesin bilgi edinmek güçtür. Aşağıda scherrer formülü ile nanoçubukların uzunluğu bulunabilir. Fakat bu formül genelde 100 nm altındaki boyutlar için doğru sonuç vermektedir (A.A. Aal et al. 2009).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

λ ; x ışınları dalga boyu, β ; FWHM, θ , bragg kırılma açısı, K; yapı faktörü, τ ; ZnO kristallerin ortalama boyutudur.

Bu nedenle kullanılan sentez yönteminden elde edilen ZnO nanoçubukların boyutunu ve çapını hesaplamak için en güvenilir yol taramalı electron mikroskopudur. Ayrıca taramalı electron mikroskopu ile nanoçubukların şekli açıkça görülür.

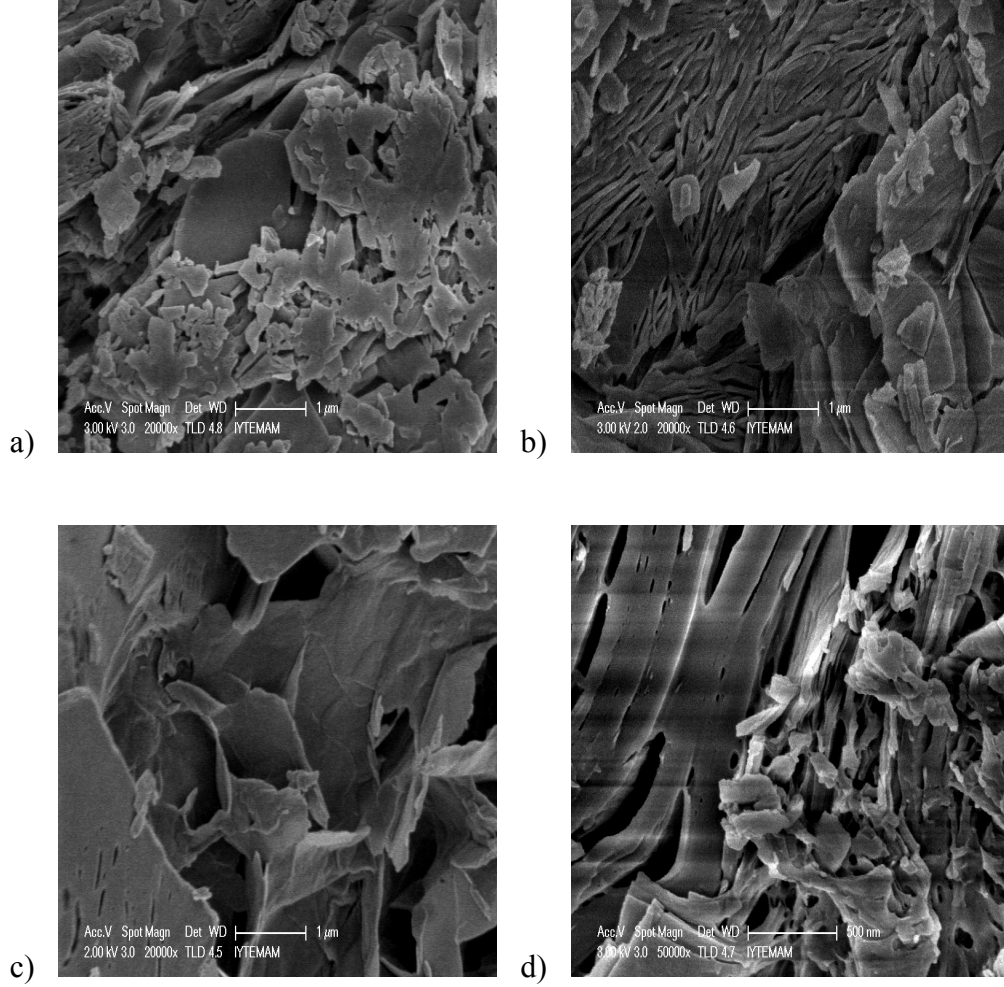
Örneğin nanoçubuk, nanotel, nanoyıldız, nano boyutta çiçek gibi ZnO kristalleri kolaylıkla gözlenir. Bundan sonraki bölümde farklı yollardan elde edilen taramalı elektron mikroskopu görüntüleri incelenecektir (Xu et al 2009).

4.2.1. Hidrotermal Yöntem İle Elde Edilen ZnO SEM Görüntüleri

Bölüm 3'te yapılışı anlatılan çözelti otoklava konur ve 200 °C'de sırası ile 12, 18, 24 ve 36 saat tutulur. Bu aşamadan sonra su uçurulur. Şekil 4.3 te elde edilen beyaz tozların taramalı elektron mikroskopu görüntüsü vardır. Bir önceki bölümde XRD analizinde anlatıldığı gibi bu numuneler ZnO değildir. Taramalı elektron mikroskopu görüntülerinden anlaşılacağı gibi ZnO ve dolayısıyla nanoçubuk oluşumu gözlenmemiştir. Bu numunelerden 200 °C kalsinasyon yapıldıktan sonra ZnO kristalleri elde edilir.

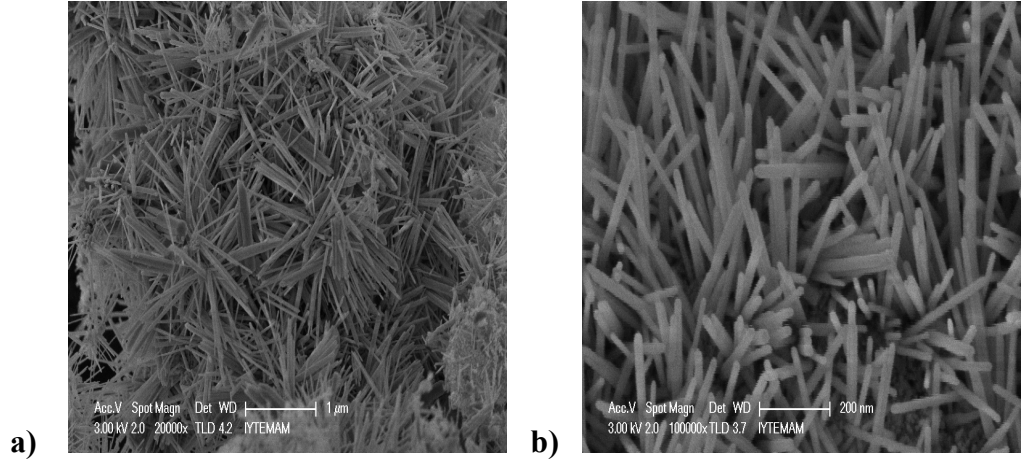
Güneş pilleri uygulamalarında verim artırmak için ZnO nanorod kullanılır. Bunun sebebi ZnO nanorod elektronlar düzgün hareketi için tasarlanmış bir yol gibidir. Bu nedenle ZnO nanoçubuk ile hazırlanmış güneş pili (gratzel type solar cells) ZnO nanopakül ile hazırlanmış pilden yaklaşık 100 kat daha fazla verim verir (Kim et al., 2006).

Bu tezde aynı sıcaklıkta ve farklı sürelerde kalsinasyon yapılarak kalsinasyon süresinin ZnO oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir.



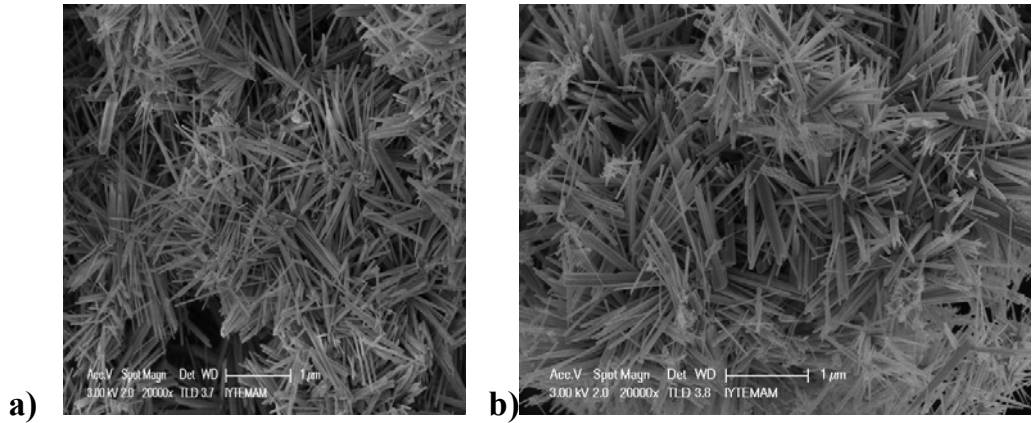
Şekil 4.4 a) 12 saat otoklav b) 18 saat otoklav c) 24 saat otoklav d) 36 otoklav (kalsinasyondan önce, ZnO oluşumundan önce)

Şekil 4.4'te kalsinasyon basamağından önce elde edilen numunelerin SEM görüntüleri vardır. Bu aşamadan sonra numuneler 36, 48 ve 60 saat kalsinasyon yapılarak ZnO elde edilmiştir. Her seferinde reaksiyon 200 °C gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi kalsinasyon süresinin nanoçubuk oluşumuna etkisini incelemektir.



Şekil 4.5 a) 12 saat otoklav ve 36 saat kalsinasyon, b) 18 saat otoklav ve 36 kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

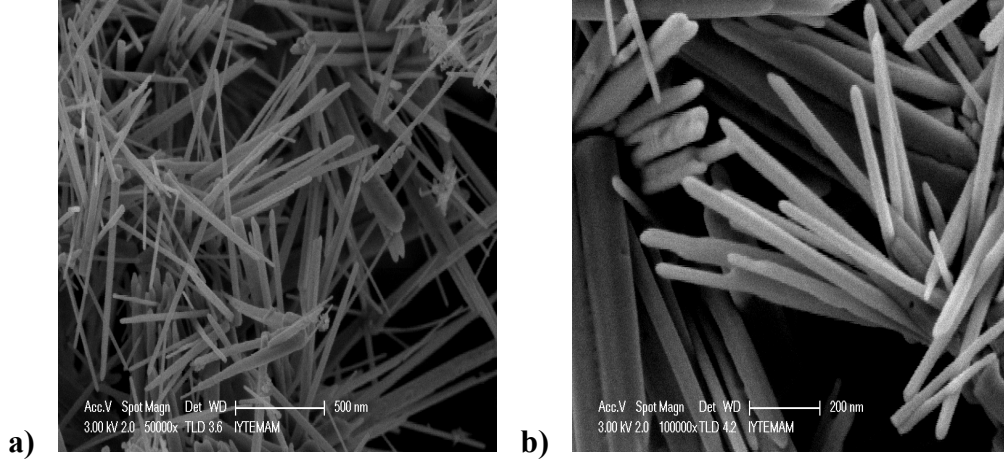
Şekil 4.5 a 12 saat otoklavda tutulan çözelti, su uçurulduktan sonra 36 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiş ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskobu görüntüsü vardır. Bu yöntemle elde edilen ZnO nanoçubukların boyutu 650 nm'den 1050 nm kadar değişmektedir. Yarı çaplar ise 21-27 nm arasındadır. b görüntüsünde ise 220 ile 290 nm boyutlarında ve 24-26 nm çapında ZnO nanoçubukları elde edilmiştir.



Şekil 4.6 a) 24 saat otoklav ve 36 saat kalsinasyon b) 36 saat otoklav ve 36 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

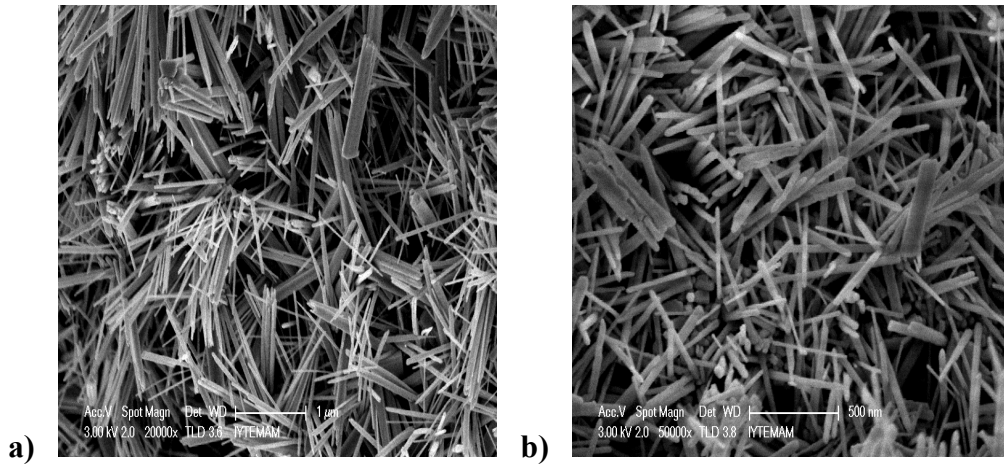
Şekil 4.6 a 24 saat otoklav ve 36 saat kalsinasyon yapılarak elde edilen ZnO nanoçubukların SEM görüntüsüdür. ZnO nanoçubukların boyutları 500-700

nm, çapları ise 14-26 nm arındadır. Şekil b ise boyutları 800-1100 nm ve çapları 20 ile 28 nm arasında olan ZnO nanoçubukların SEM görüntüsüdür.

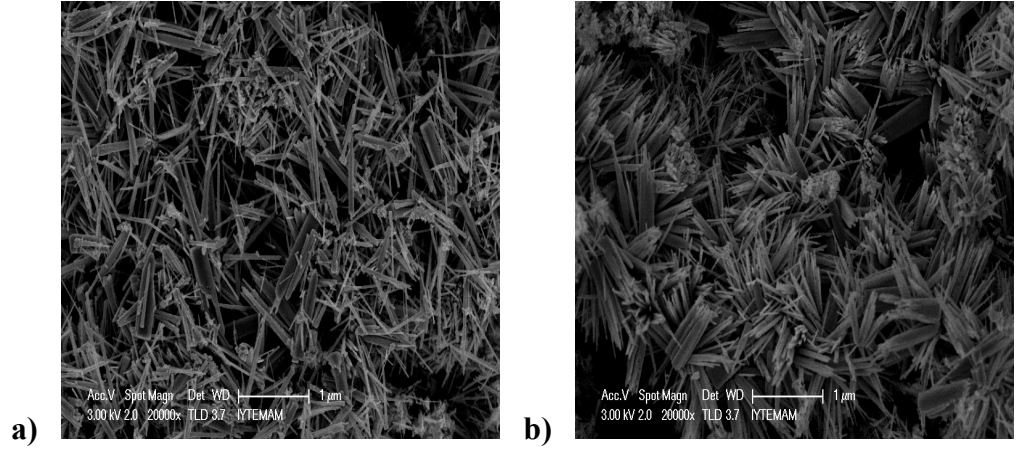


Şekil 4.7 a) 12 saat otoklav ve 48 saat kalsinasyon b) 18 saat otoklav ve 48 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

şekil 4.7 ve 4.8’de kalsinasyon süresi 48 saate çıkarılmıştır. Şekil 4.7 a boyutları 820 nm ile 980 nm arasında, çapları 15 nm ile 29 nm arasında değişen znO nanoçubuklar gösremektedir. Şekil 4.6 b ise 670-715 nm ve çapları 19-29 nm arasında değişen nanoçubukların taramalı elektron mikroskobu görüntüsüdür. Şekil 4.8 a ise 770-1000 nm ve çapları 27-34 nm arasında olan ZnO nanoçubuklarıdır. Şekil 4.8 b’de ZnO nanoçubukların boyutları 540 nm ile 590 nm arasında, çapları ise 20 nm ile 30 nm arasında değişmektedir.

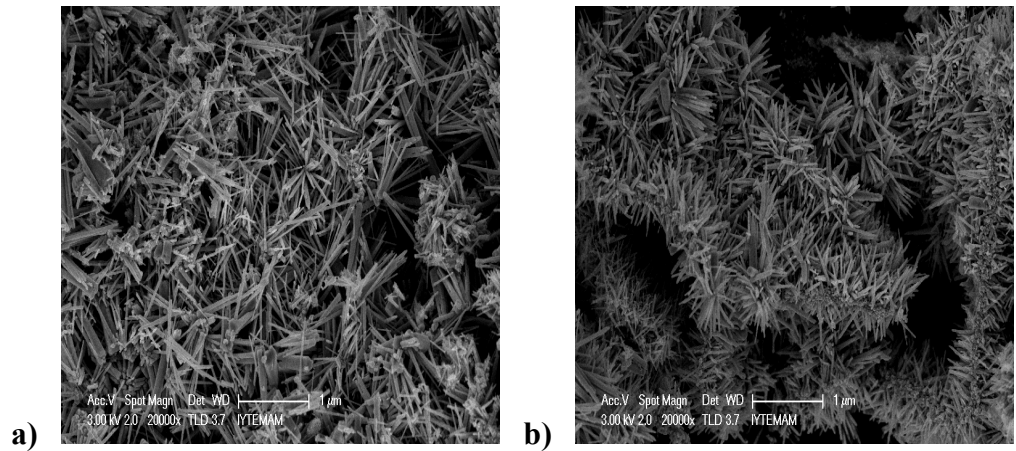


Şekil 4.8 24 saat otoklav ve 48 saat kalsinasyon b) 36 saat otoklav ve 48 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları



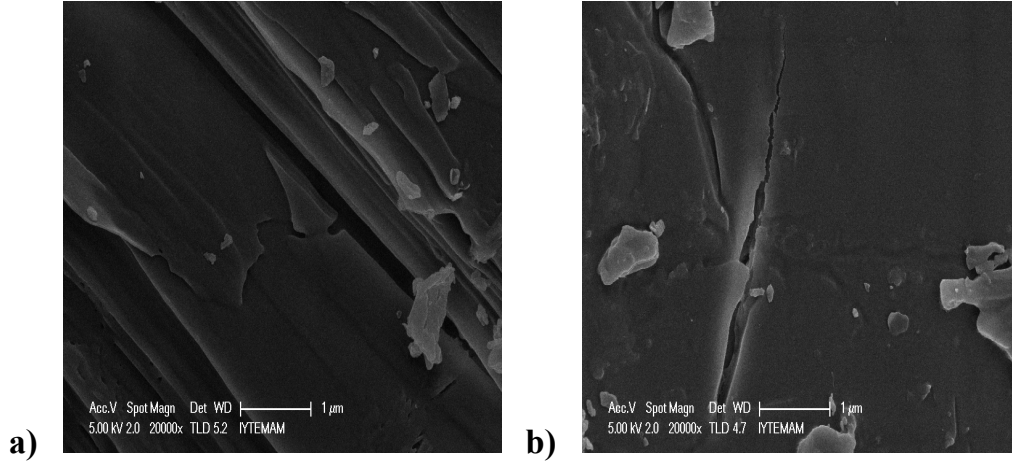
Şekil 4.9 12 saat otoklav ve 60 saat kalsinasyon a) 24 saat otoklav ve 60 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

Şekil 4.9 ve 4.10'da kalsinasyon süresi 60 saattir. Şekil 4.9 a'da 12 saat otoklav ve 60 saat kalsinasyon yapılarak boyutları 485 ile 820 nm arasında ve çapları 18 ile 22 nm arasında değişen ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsü vardır. Şekil b ise boyutları 575-725 nm ve çapları 14-23 nm arasında değişen ZnO nanoçubukların görüntüsüdür. Şekil 4.10 a 660 ve 960 nm boyutlarında ve 16-23 nm çaplarında olan ZnO nanoçubukların taramalı elektron görüntüdür. Şekil 4.10 b ise boyutları 660-960 nm ve çapları 13.5-23.5 nm arasında değişen ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür. Hidrotermal yöntem ve üç farklı kalsinasyon süresi ile ZnO nanorodlar elde edilmiştir.



Şekil 4.10 a) 24 saat otoklav ve 60 saat kalsinasyon b) 36 saat otoklav 60 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nano çubukları

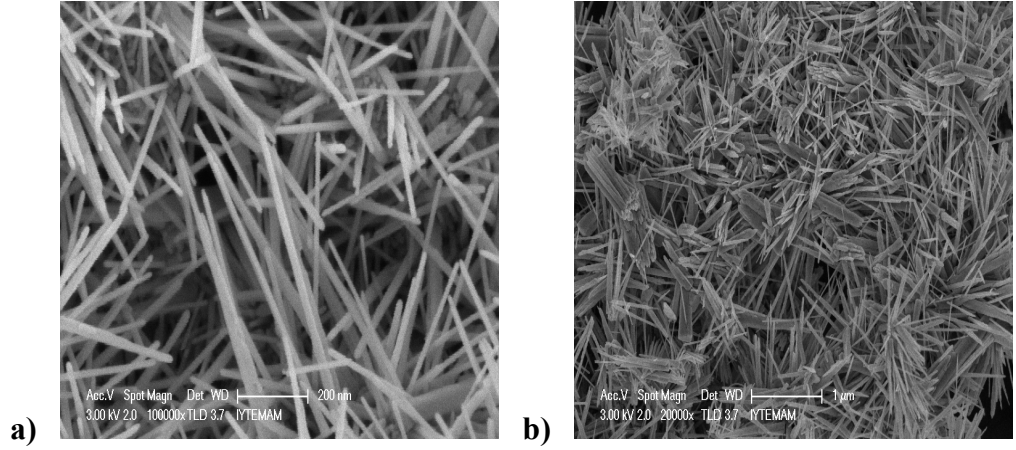
4.2.2. Mikrodalga İle Sentezlenen ZnO SEM Görüntüleri



Şekil 4.11 a) 30 ve b) 60 dk mikrodalga kalsinasyondan önce

Şekil 3.1 'de gösterildiği gibi ZnO sentezlemek için üç farklı yöntem kullanılmıştır. XRD sonucu kalsinasyondan önceki basamakta ZnO oluşmadığını kanıtlar. Dolayısıyla ileriki bölümlerde ayrıntılı değinildiği gibi ZnO kristali elde etmek için kalsinasyon yapılmalıdır. Şekil 4.11 mikrodalga yöntemi ile kalsinasyon yapılmadan önce elde edilen ıslak beyaz tozların taramalı elektron mikroskop görüntüleridir. a) şekli 30 dk ve b) şekli 60 dk ile elde edilen beyaz tozların görüntüsüdür. XRD sonucuna göre şekil 4.11'da elde edilen materyaller çinko asetat ve çinko hidroksittir.

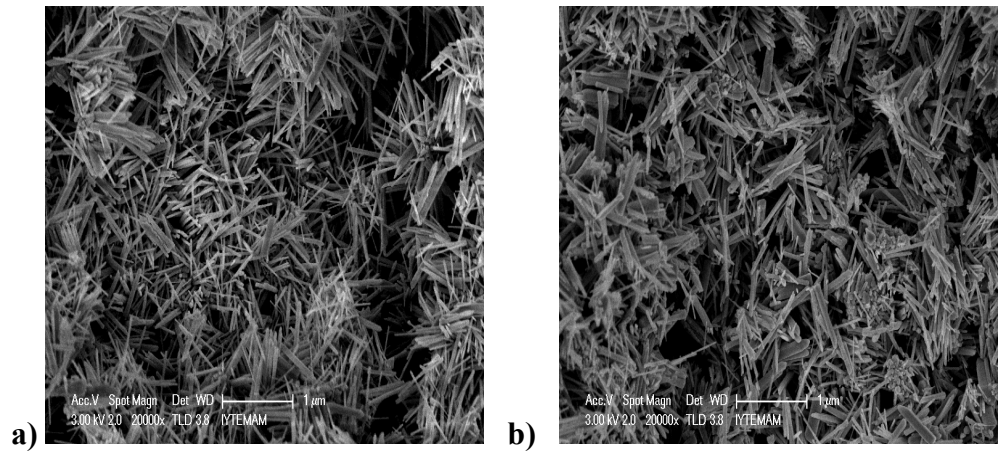
ZnO elde etmek için hidrotermal yöntemle olduğu gibi mikrodalga yönteminde de 36, 48 ve 60 saat kalsinasyon yapılmıştır. Şekil 4.12 a) da 30 dk'da 36 saat kalsinasyon ile boyutları 825-1000 nm ve çapları 15-20 nm arasında olan ZnO nanoçubuklarının taramalı elektron görüntüsüdür. Şekil b) ise boyutları 540-670 nm ve çapları 12-23 nm olan ZnO nanoçubuklarının görüntüsüdür.



Şekil 4.12 a) 30 dk mikrodalga ve 36 saat kalsinasyon b) 60 dk mikrodalga ve 36 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

Şekil 4.12 a boyutları 375-420 nm ve çapları 16.5-24.5 nm arasında değişen ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür. b ise 345-555 nm boyutlarında ve çapları 15.5-16.5 nm arasında değişen ZnO kristallerinin görüntüsüdür.

Şekil 4.13, 30 ve 60 dk mikrodalga ve 48 saat kalsinasyon ile elde edilmiş ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür.

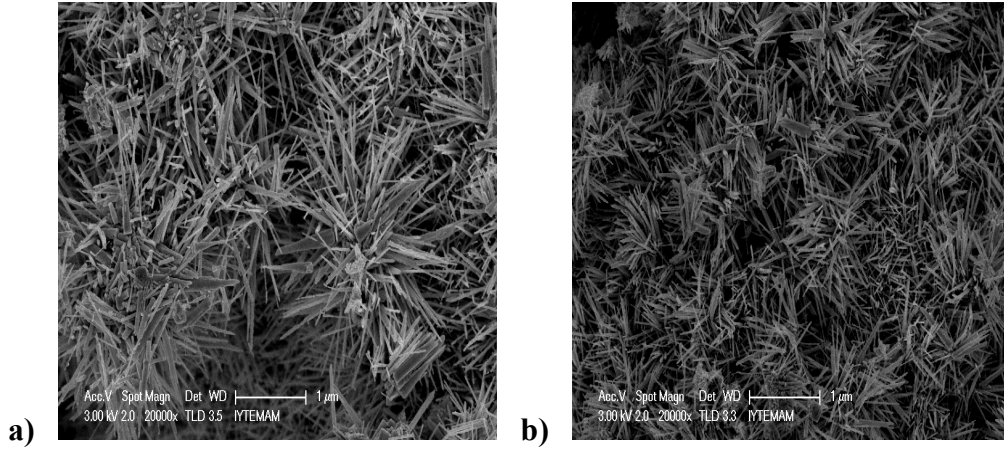


Şekil 4.13 a) 30 dk mikrodalga ve 48 saat kalsinasyon ve b) 60 dk mikrodalga ve 48 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

Şekil 4.14'te 30 ve 60 dk mikrodalga ile ve 60 saat kalsinasyon ile elde edilmiş ZnO kristallerinin görüntüsüdür. a boyutları 600-700 nm ve çapları 14-17.5

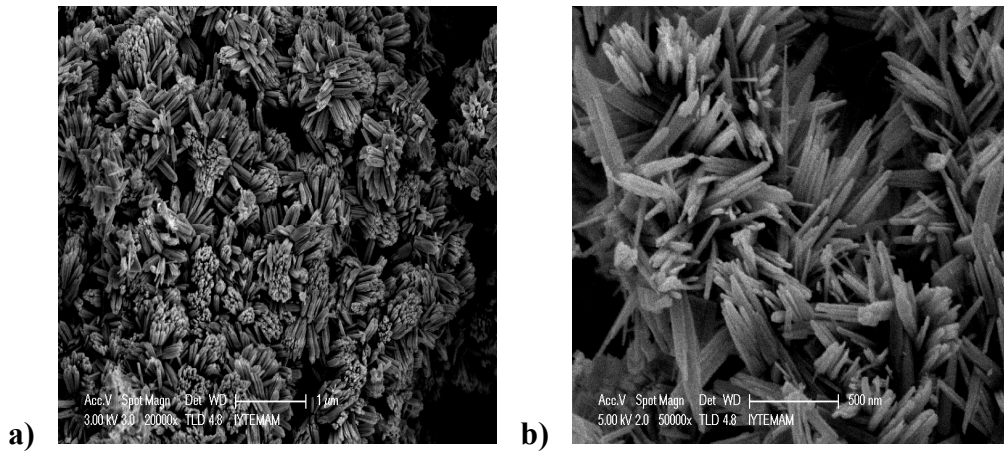
nm arasında arasında olan ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür. Şekil b ise boyutları 360-560 nm ve çapları 14 ile 19 nm arasında değişen ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür.

Mikrodalga yöntemi ile 36, 48 ve 60 saat kalsinasyon ile yüksek kalitede ZnO kristalleri sentezlenmiştir. Kalsinasyon süresinin ZnO nanoçubuklarının boyutuna etkisi vardır.



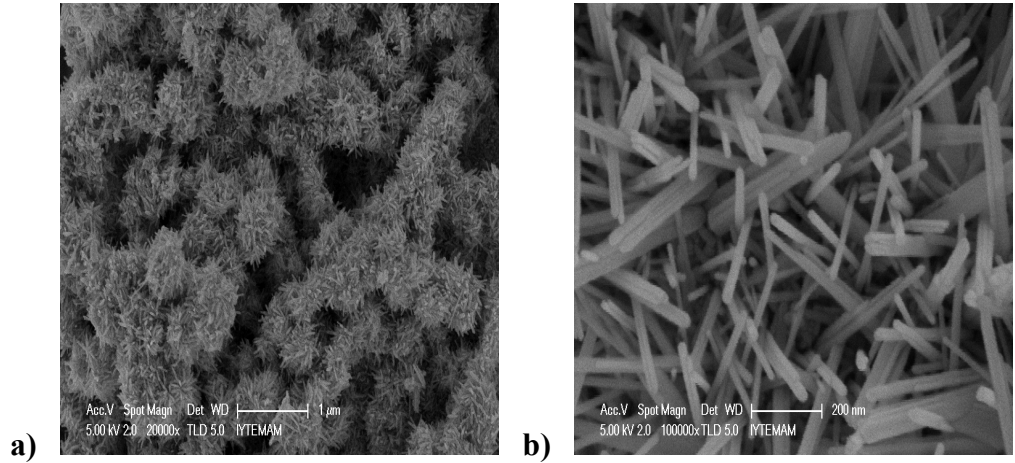
Şekil 4.14 a) 30 dk mikrodalga ve 60 saat kalsinasyon b) 60 dk mikrodalga ve 60 saat kalsinasyon ile ZnO nanoçubukları

4.2.3. Çözelti Fazı Reaksiyonu İle Sentezlenen ZnO Sem Görüntüleri



Şekil 4.15 a) 36 saat reflux ve 12 saat kalsinasyon b) 36 saat reflux ve 24 saat kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubukları

Çözelti fazı ile elde edilen beyaz tozlar 12, 28, 24 ve 36 saat boyunca kalsinasyon yapılarak ZnO kristalleri elde edilmiştir. Şekil 4.15 a 36 saat reflux yapılmış ve 12 saat kalsinasyon ile elde edilmiş boyutları 760-290 nm, çapları 13-27 nm olan ZnO nanoçubukların görüntüsüdür. b ise boyutları 300-330 nm ve çapları 12-30 nm arasında değişen ZnO kristallerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür.



Şekil 4.16 a) 36 saat reflux ve 24 saat kalsinasyon ve b) 36 saat reflux ve 36 kalsinasyon ile elde edilen ZnO nanoçubuklar

Şekil 4.16 36 saat reflux, 24 ve 36 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiş ZnO kristallerinin görüntüsüdür. Şekil a boyutları 525-625 nm ve çapları 19-30 nm arasında ZnO nanoçubukların taramalı elektronmikroskop görüntüsüdür. Şekil b 36 saat kalsinasyon yapılmış boyutları 330-400 nm ve çapları 21-24 nm arasında değişen ZnO nanoçubukların taramalı elektron mikroskop görüntüsüdür.

Otoklavda sentez + Kalsination etkisi		36 saat fırın	48 saat fırın	60 saat fırın
12saat otoklav	boy	652 ,916 ,1029 nm	824 ,897 ,982 nm	745 ,822 ,486 nm
	çap	21 ,27 ,21 nm	29 ,15 ,15 ,17 nm	22.2 ,20 ,18.3 nm
18 saat otoklav	boy	289 ,209 ,219 nm	716 ,737 ,673 nm	727 ,705 ,576 nm
	çap	24 ,26 ,26 nm	29,27.5,19,19 nm	22.8,22.5,14,17.8 nm
24 saat otoklav	boy	692 ,660 ,500 nm	1000,772,811 nm	685,966,660 nm
	çap	14 ,13 ,26 nm	34 ,33 ,27 nm	21.6 ,16.7,16,13.5 nm
36 saat otoklav	boy	800 ,1000 ,1100 nm	545 ,590 ,543 nm	459 ,536 ,500 nm
	çap	28 ,19 ,29 ,27 nm	30 ,32 ,20 nm	36.1 ,25 ,23.6 ,14 nm

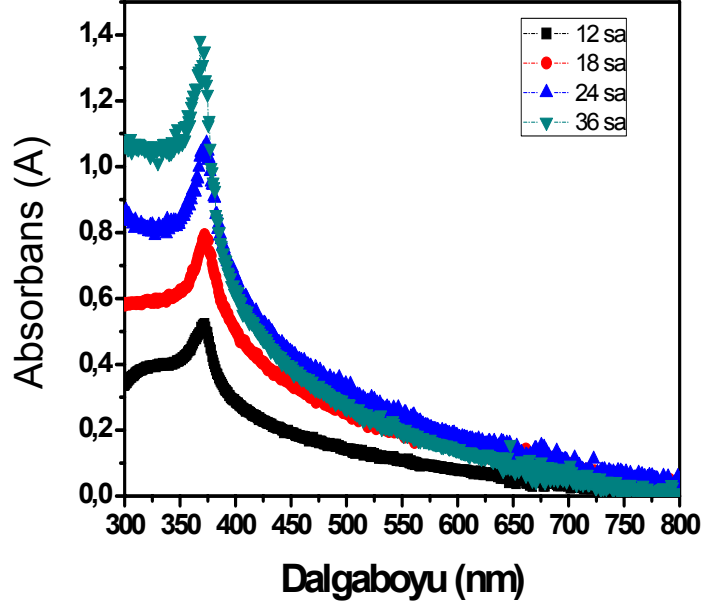
a) Mikrodalda sentez + Kalsination etkisi		36 saat fırın	48 saat fırın	60 saat fırın
30 dk mikrodalga	boy	826 ,1000 nm	381 ,421 ,378 nm	605 ,760 ,618 nm
	çap	15 ,20 ,16 nm	24.5 ,16.7 ,16.8 nm	14 ,25 ,17.5 ,17.5 nm
60dk mikrodalga	boy	647 ,540 ,672 nm	454 ,347 ,343 nm	360 ,558 ,513 nm
	çap	21 ,23 ,12 nm	15.6 ,15.4 ,18.2 nm	18.6 ,13.7 ,15.4 nm

a) Reaksiyon + Kalsination etkisi		12 saat fırın	18 saat fırın	24 saat fırın	36 saat fırın
Numune A	boy	176,260,286 nm	302,332 nm	651,665,523,634 nm	364,402,330 nm
	en	21,22,24,13,27 nm	19,18,12,25,30 nm	24,19,30,24 nm	21,22,24 nm

Şekil 4.17 a) Mikrodalga, b) otoklavda ve c) çözelti fazı ile sentezlenen ZnO nanoçubukların kalsinasyona göre değişen boyut ve çapları

5. ZnO NANOÇUBUKLARIN KARAKTERİZASYONU

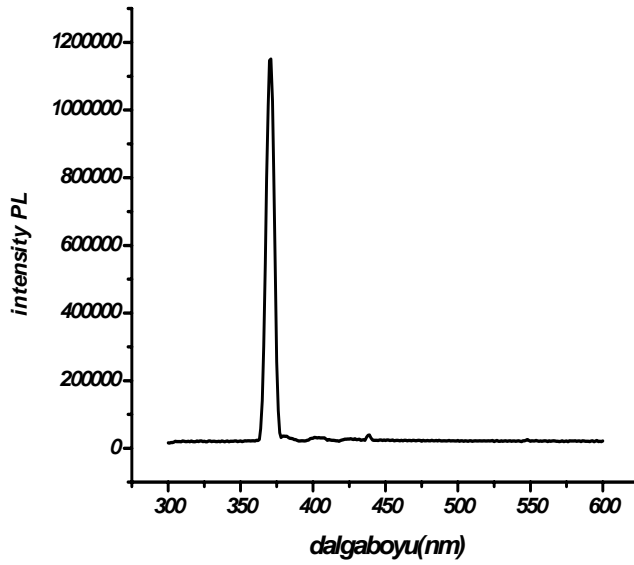
5.1. ZnO Optik Özellikleri



Şekil 5.1 ZnO nanoçubukların absorpsiyon spektrumu

Üç farklı metot kullanılarak ve farklı sürelerde kalsinasyon yapılarak sentezlenen ZnO nanoçubukların absorpsiyon ve floresans ölçümleri için ZnO, ultrasonik banyo kullanılarak etanolde çözüldü.

Şekil 5.1, 12, 18, 24 ve 36 saat otoklavda tutulduktan sonra 36 kalsinasyon yapılarak elde edilmiş ZnO nanoçubukların adsorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. 374 nm’de görülen maksimum pik tipik olarak ZnO absorpsiyon pikidir. Şekilden otoklavda kalma süresi arttıkça adsorbans değeri artmakta olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2 ZnO nanoçubukların floresans spektrumu

Şekil 5.2 36 saat otklavda tutulduktan sonra 36 saat kalsinasyon yapılarak elde edilen ZnO nanoçubukların fotoluminesans spectrumunu göstermektedir. Görüldüğü gibi ZnO nanoçubukların 364 nm’de UV bölgede.

Oda sıcaklığında ZnO büyük eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) olduğu için, 364 nm’de görülen pik ZnO nanorodların UV bölgedeki emisyonu (literatürdeki ismi near band edge) ekzitonik emisyonlardan kaynaklanır. Şekil 5.2’de UV emisyon bandı serbest elektronların tekrar birleşmesi ile oluşan exciton-exciton çarpışma (collision) prosesi ile olarak adlandırılan geniş band aralıklı ZnO nanorodların yakın band-edge geçişi ile açıklanabilmektedir.

ZnO yeterince saf sentezlenememiş ise bazı durumlarda görünür bölgede iki tane küçük pik verir. Bu iki pik ZnO kristallerinin kalitesiz olduğu anlamına gelmez. Bu durumda asıl parametre XRD’dir. Dolayısıyla görünür bölgedeki iki pik genel olarak oksijen boşluğundan yada Zn atomlarının diziliminden kaynaklanmaktadır (P.-C. Koa et al., 2009)

Sonuç olarak 364 nm’de bulunan pik tamamen ZnO emisyonudur. Görünür bölgede bulunan diğer iki pik ise oksijen boşluğu yada Zn çatlğından

kaynaklanmaktadır. Fakat bu piklerin şiddeti çok düşüktür. Literatürde incelenirse sentezlenen çinko oksit kristalleri için ciddi bir dizilim hatası olduğu söylenemez.

Sentezlenen tüm ZnO nanoçubukları için aynı adsorpsiyon ve fotoluminasans ölçümleri alınmıştır. Bunun sebebi ZnO oluşumuna kullanılan yöntem (mikrodalga, otoklav ve çözelti fazı) pek fazla etki etmemektedir. Asıl önemli basamak kalsinasyon basamağıdır. Dolayısıyla ZnO oluşumu kalsinasyon süresince olur. Fakat tüm kalsinasyon sürelerinde aynı sıcaklık kullanıldığı için büyük oranda aynı absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. Söz konusu bu değerleri en fazla etkileyen faktör kalsinasyon süresi değil kalsinasyon sıcaklığıdır.

5.2 ZnO Oluşum Mekanizması

XRD sonucundan anlaşılacağı gibi kalsinasyon basamağından önce ZnO nanoçubukları oluşmamaktadır. Fakat absorpsiyon spektrumundan otoklavda kaldığı süre arttıkça absorpsiyon değeri değişmektedir yani kullanılan üç yöntemde kalsinasyondan sonraki ZnO kristal kalitesi üzerinde etkilidir.

Sulu çözeltide Zn (II) atomaları su molekülleri tarafından sarılır. Çözelti içinde çeşitli $ZnOH^+$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)_{2(s)}$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ gibi Zn (II) ve hidroksil türevleri meydana gelir. Bu komplekslerin karalılığı pH ve sıcaklığa bağlıdır. Katı ZnO partikülleri bu hidroksil grupların dehidrasyonu ile meydana gelir. Sonuç olarak çinko tuzların hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu ile ZnO kristalleri elde edilir.

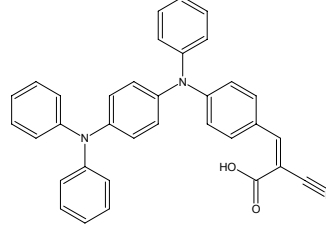
Genel itibarıyla, ortam asitten baza doğru geçtikçe ($5 < pH < 12$) ve sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ ile $200\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ise ZnO çubuk/iğne oluşumu mümkündür. ZnO nanoiğne yapıların $pH < 9$ oldu durumlarda gerçekleşir. ZnO nanoçubuk sentezlemek için çok önemlidir. Çünkü divalent metal iyonları asidik ortamda hidrolizlenemez (Greene, et al., 2006).

Alsinyasyon yaparak dehidrasyon olur ve ZnO kristalleri sentezlenir. Çinko oksit kristallerinde safsızlık yoktur. Görünür bölgede absorpsiyon yapmaz. Buna

karşın görünür bölgedeki ışık absorpsiyonu bazı uygulamalar için bir dezavantaj olsa da fotokataliz gibi uygulamalar için bir avantajdır (Wu and Wu, 2007).

6. ORGANİK GÜNEŞ PİLİ UYGULAMASI

Organik boya esaslı güneş pili uygulamasında aşağıda gösterilen boya kullanılmıştır.



Şekil 6.1 TPD

(Z)-2-cyano-3-{4-[[4-(diphenylamino)phenyl](phenyl)amino]phenyl}acrylic acid, TPD

TPD	$E_{\text{oxidation}}^a$ (Volt)	$E_{\text{reduction}}^b$ (Volt)	$E_{\text{ferrocene}}^c$	E_{HOMO}^d	E_{LUMO}^e	E_{Band}^f Gap
	0.79	-1.43	0.31	5.28	3.06	2.22

Şekil 6.2 Organik boya esaslı güneş pilinde denenen boyanın elektriksel özellikleri

Tabloda 6.2, güneş pili uygulamasında kullanılan boyanın elektriksel özellikleri verilmiştir.

^a TPD'nin birinci yükseltgenme potansiyel

^b TPD'nin indirgenme potansiyeli

^c ferrosen (internal reference electrode)

^d HOMO (TPD)

^e LUMO (LUMO)

^f TPD'nin eband aralığı

TPD	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
	2.35	600	0.57	0.81

Şekil 6.3 ZnO ve TPD ile yapılmış güneş pili verileri

Dolum faktörü pilin kalitesinin ölçüsüdür ve maksimum gücün, açıkdevre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır.

V_{max} : Pilden elde edilcek maksimum potansiyel

I_{max} : Pilden elde edilecek maksimum akım

V_{oc} : Açık devre potansiyeli

I_{sc} : Kısa dever akımı

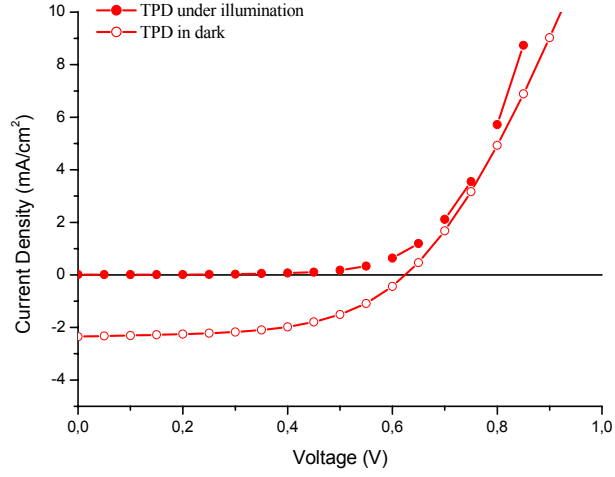
η : Pilin verimi

$$FF = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}}$$

Pilin verimi; η , güneş pilinin performansının ifadesidir. Ve elde edilen maksimum gücün (MMP), güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine ($P_{ışık}$) oranıdır.

$$\eta = V_{oc}I_{sc}FF/P_{light}$$

Şekil 6.4 boya ve ZnO elektrot ile hazırlanan güneş pilinin I-V grafiğidir. Daha önceden anlatıldığı gibi ZnO nanoçubuklardan oluşan elektrotlar boya esaslı güneş pili uygulamalarında daha yüksek verim vermektedir. Pil uygulamalarında nanorodlar elektronlar için düzgün bir yol oluşturular. Ayrıca ZnO kristallerini yüksek kalitede olması ve dolayısıyla mobilitesinin büyük olması, ZnO nanoçubukları güneş pili uygulamalarında avantajlı hale getirir.



Şekil 6.4 Boya ve ZnO elektrodun I-V grafiği

Yapılan güneş pilinde 18 saat oyoklav ve 36 saat kalsinasyon yapılmış ZnO nanoçubuklar kullanılmıştır. Bunun sebebi bu koşullarda sentezlenen ZnO'in XRD sonucu yüksek kalitede ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsüne göre düzgün ve birbirinden ayrı şekilde nanoçubuklardır. Dolayısıyla TPD boyasıyla bu koşullar altında sentezlenen ZnO nanoçubuklar tercih edilmiştir ve 0.57 FF değeri bulunmuştur.

Nanoçubukların aksine L. Lu., et al, ZnO nanopartikül kristalleri ile % 3.92 verimle pil yapmıştır. Bunun sebebi ise ZnO kristalleri üzerine annealing etkisini incelemişlerdir.

7. SONUÇLAR

Bu tez ZnO nanoçubuk oluşumu üzerine sentez yönteminin ve kalsinasyon süresinin etkisi incelendi. Özellikle kalsinasyon ZnO nanoçubuk oluşumunu sağlamaktadır. Üç farklı reaksiyondan farklı boyut ve çapta ZnO nanoçubuk elde edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu ve XRD sonuçlarına göre optimum kalsinasyon süresi 36 saattir. Düzgün ZnO nanoçubukları 60 dk mikrodalga ve 36 kalsinasyon ile elde edilmiştir.

Şekil 7.1’de görüleceği gibi farklı metottan farklı boy ve çapta nanoçubuk sentezlenmiştir. Asıl amaç organik çözen, baz ya da yüzey aktif madde kullanmadan tamamen çevre dostu, katkısız ve düşük sıcaklıklarda ZnO kristalleri sentezlemektir.

Tüm metodlarda 200 °C’de kalsinasyon yapılmış her deneyde kalsinasyon süresi değiştirilmiştir. 200 °C sıcaklıkta deneylerin gerçekleştirilme sebebi çinko asetat 230°C bozulmaktadır ve ZnO oluşumu gözlenmemektedir. Amaç düşük sıcaklıkta uygun kalsinasyon süresini bularak düzgün kristal yapıda ZnO nanoçubuk sentezlemektir.

Absorpsiyon spektrumundaki değişimden kullanılan yöntem ve süre kalsinasyondan sonra oluşacak ZnO kristallerin optik özelliklerini ve morfolojisini değiştirmektedir.

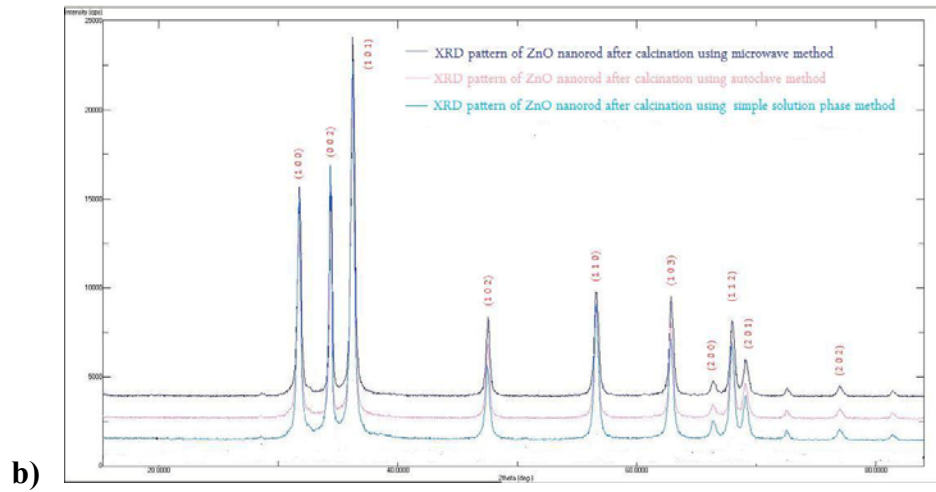
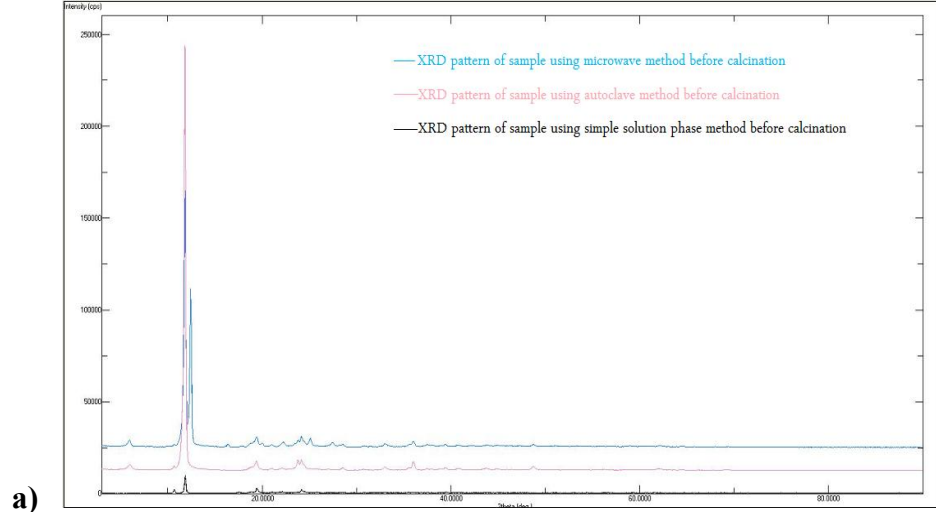
	<i>Çözelti fazı</i>	<i>otoklav</i>	<i>mikrodalga</i>
<i>Çap</i>	21-24 nm	14-36 nm	14-18 nm
<i>uzunluk</i>	330-400 nm	460-500 nm	360- 560 nm

Şekil 7.1 boyutlar ve çaplar

Yukarıdaki tablodan görüldüğü gibi çözelti fazından mikrodalga yöntemine doğru göreceli olarak ZnO nanoçubukların boyutları artmakta yarı çapları ise azalmaktadır. Buradaki veriler sırası ile 36 saat reflux ve 36

kalsinasyon, 36 saat otoklav ve 36 saat kalsinasyon, 60 dk otoklav ve 36 saat kalsinasyon ile elde edilmiş ZnO nanoçubuklarıdır.

Üç farklı metot ile değişik parametrelerin incelendiği sentez yöntemleri ile ZnO nanoçukları yapılmış ve kristaller güneş pilinde kullanılabilmiştir.



Şekil 7.2 60 dk Mikrodalga, 36 sa otoklav ve çözelti fazı metodu ile sentezlenen ZnO nanorodların XRD sonuçları; a) kalsinasyondan önce b) 36 saat kalsinasyondan sonra 2θ (degrees)

Şekildeki XRD sonucu bize açıkça bu üç yöntem ve kalsinasyon etkisi ile kaliteli, güneş pili uygulamaları için uygun ZnO sentezlenebildiğini kanıtlar.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aal, A.A., Mahmoud, S.A., Aboul-Gheit, A.K.**, 2009, Nanocrystalline ZnO Thin Film for Photocatalytic Purification of Water, *Materials Science and Engineering C*, 29:831-835pp
- Bhatte, K.D., Tambade, P., Fujita, S.-i., Arai, M., Bhanage, B.M.**, 2010, Microwave –assited Additive Free Synthesis of Nanocrystalline Zinc Oxide, *Powder Technology*, 203:415-418pp
- Bhatte, K.D., Fujita, S.-I., Arai, M., Pandit, A.B., Bhanage, B.M.**, 2011, Ultrasound Assisted Additive Free Synthesis of Nanocrystalline Zinc Oxide, *Ultrasonic Sonochemistry*, 18:54-58pp
- Cho, S., Jung, S.-H., Lee, K.-H.**, 2008, Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: From Basic to Complex Structures, *Journal of Physical Chemistry C*, 112:12769-12776pp
- Colon, G., Hidalgo, M.C., Navio J.A., Melian, E.P., Diaz, O.G., Dona Rodrigez J.M.**, 2008, Highly Photoactive ZnO by Amine Capping-Assisted Hydrothermal Treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 83:30-38pp
- Das. S.N., Choi, J.H., Kar, J.P., Myoung, J.M.**, 2009, Tunable and Reversible Wettability Transition of Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays, *Applied Surface Science*, 255:7319-7322pp
- Feng, L., Liu, A., Wei, J., Liu, M., Ma, Y., Man, B.**, 2009, Synthesis, Characterization and Optical Properties of Multipod ZnO Whiskers, *Applied Surface Sciece*, 255:8667-8671pp
- Greene, L.E., Yuhas, B.D., Law, M., Zitoun, D., Yang. P.**, 2006, Solution Growth ZnO Nanowires, *Inorganic Chemistry*, 45:7535-7543pp

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Heo, Y.W., Norton, D.P., Tien, L.C., Kwon, Y., Kang, B.S., Ren, F., Pearton, S.J., LaRoche J.R.**, 2004, ZnO Nanowire Growth Devices, Materials Science and Engineering: R, 47:1-47pp
- Jian-yu, Z., Jing-xai, Z., Hui-fen, Z., Wen-qing, Q., Li-yuan, C., Yue-hua, H.**, 2009, Microwave-assisted Synthesis and Characterization of ZnO-nanorod Arrays, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19:1578-1582pp
- Lu, L., Li, R., Fan. K., Peng, T.**, 2010, Effects of Annealing Condition on the Photoelectrochemical Properties of Dye Sensitized Solar Cells Made with ZnO Nanoparticles 84:844-853pp
- Kajbafvala, A., Shayegh, M.R., Mazloumi, M., Zanganeh, S., Lak, A., Mohajerani, M.S., Sadrnezhaad, S.K.**, 2009, Nanostructures Sword-like ZnO Wires; Rapid Synthesis and Characterization Through Microwave Assisted Route, Journal Alloys and Compounds 469:293-297pp
- Kao, P.-C., Chu, S.-Y., Li, B.-J., Chang, J.-W., Huang, H.-H., Fang, Y.-C., Chang, R.-C.**, 2009, Low-temperature Solution Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnO Nanowires, Journal Alloys and Compounds 467:342-346pp
- Keis, K., Bauer, C., Boschloo, G., Hagfeldt, A., Westermarck, K., Rensmo, H., Siegbahn. H.**, 2002, Nanostructured ZnO Electrode for Dye-Sensitized Solar Cell Applications, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148:57-64pp
- Kim, K.S., Kang, Y.S., Lee, J.H. Shin, Y.J., Park, N.-G., Ryu, K.S., Chang, S.H.**, 2006, Photovoltaic Properties of Nano-Particulate and Nanorod Array ZnO Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells, Bulletin Korean Chemical Society 27:295-297pp

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V.,** 2003, Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂, Solar Energy Materials and Solar Cells, 77:65-82pp
- Sepulveda-Guzman, S., Reeje-Jayan, B., de la Rosa, E., Torres-Castro, A., Gonzalez-Gonzalez, V., Jose-Yacaman, M.,** 2009, Synthesis of Assemble ZnO by Precipitation Method in Aqueous Media, Materials Chemistry and Physics 115:172-178pp
- Sarıkaya, Y.,** 2003, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Takanezawa, K., Hirota, K., Wei, Q.-S., Tajima, K., Hashimoto, K.,** 2007, Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices, Journal of Physical Chemistry C, 111:7218-7223pp
- Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S.,** 2010, Characterization of Nanostructures ZnO Produced by Microwave Irradiation, Ceramics International, 36:257-262pp
- Wang, D., Zhao, Y., Song C.,** 2010, Synthesis and Properties of Cuboid-Shaped ZnO Hierarchical Structures, Solid State Science, 12:776-782pp
- Wang, X.H., Yao, B., Cong, C.X., Wei, Z.P., Zhang, Z.Z., Li, B.H., Lu, L.M., Zhao, D.X., Zhang, J.Y., Fan, X.W.,** 2010, Hole Transport Properties of p-type Polycrystalline ZnO Film Using a Dual- Acceptor Doping Method with Lithium and Nitrogen, Thin Solid Films, 518:3428-3431pp
- Wang, M., Zhang, L.,** 2009, The Influence of Orientation on The Photoluminescence Behavior of ZnO Thin Films Obtained By Chemical Solution Deposition, Materials Letters, 63:301-303pp

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, L., Wu, Y., Pan, X., Kong, F.**, 2006, Synthesis of ZnO nanorod and the annealing effect on its photoluminescence property, *Optical Materials* 28:418-422.
- Xu, F., Lu, Y., Xie, Y., Liu, Y.**, 2009 Synthesis and Photoluminescence of Assembly-Controlled ZnO Architectures by Aqueous Chemical Growth, *Journal of Physical Chemistry C*, 113:1052-1059pp
- Yu, L., Qu, F., Wu, X.**, 2010, Facile Hydrothermal Synthesis of Novel ZnO Nanocubes, *Journal Alloys and Compounds*, 504:L1-L4
- Zhu, P., Zhang, J., Wu, Z., Zhang Z.**, 2008, Microwave-Assisted Synthesis of Various ZnO Hierarchical Nanostructures: Effect of Heating Parameters of Microwave Oven, *Crystal Growth and Design*, 8:3148-3153pp
- <http://kisi.deu.edu.tr/mehmet.kartal/>**, erişim tarihi: 3.01.2011.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Alishah Çağatay ÇAKIR

Akademik Ünvanı : Yüksek Lisans

Doğum Tarihi/Yeri : 11.01.1984/EDİRNE

Uyruğu : T.C.

Adres : E.Ü. Güneş Enerjisi Enstitüsü

35100 Bornova- İZMİR / TÜRKİYE

Telefon Numarası : 0(232) 311 12 34

Fax : 0(232) 388 60 27

E-mail : sahcakir_22@hotmail.com

EĞİTİM

Orta Öğretim Edirne Anadolu Öğretmen Lisesi (1998-2002)

Lisans Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Öğretmenliği (2003-2008)

Yüksek Lisans Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü (2008-2011)

EĞİTİM ve SEMİNERLER

Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-V)- Anadolu Üniversitesi-
Ankara (08-12 Haziran 2009)

Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-VI)- İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü- İzmir (15-18 Haziran 2010)

VI. Yenilenebilir Enerjiler Sempozyumu-E.Ü. Güneş Enerjisi Enst.-İzmir (09-11 Ekim 2008)

12. Ulusal Optik,elektro-optik ve Fotonik Toplantısı-İstanbul Teknik Üniversitesi-İstanbul (8 Ekim 2010)

BİLDİRİLER

The Synthesis and Characterization of Zinc Oxide (ZnO) in Different Crystalline Structures A. Çağatay ÇAKIR, Şule ERTEN ELA, Sıddık İÇLİ, Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-VI)- İZMİR

Nanoboyutlu ZnO Parçacıklarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, A. Çağatay ÇAKIR, Şule ERTEN ELA, FOTONİK2010-İSTANBUL

AKADEMİK PROJELER

Organik Fotoelektronik yeni bir sistemin üretimi: Alan etkili organik transistorler (OFET ve photoFET (Tübitak, 106T061, 2006-2009)

Foto-elektronik Teknolojiler: Organik LED Lambalar-OLED, Organik Alan Etkili transistorler (07-DPT-002)

Yabancı Dil: İngilizce

Bilgisayar: Microsoft Ofis; Excel, Word, PowerPoint, Internet

İlgi Alanları: Seyahat etmek, te yüzme, müzik