

**YENİ BİR KİMYASAL METOTLA α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃
NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI ve FAZ
DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

Güllüzar DEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN

OCAK-2012

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

**YENİ BİR KİMYASAL METOTLA α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃
NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI ve FAZ DEĞİŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Güllüzar DEMİR

(Enstitü Tez No:.....)

Danışman: Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

OCAK 2012

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN danışmanlığında Güllüzar DEMİR'in hazırladığı “Yeni bir kimyasal metotla α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin hazırlanması ve faz değişimlerinin incelenmesi” konulu bu çalışma 07.02.2012 tarihinde aşağıdaki Jüri tarafından Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat SOYLU

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığı ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini onaylarım.

Prof. Dr. Erkan BOYDAK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi (BÜBAP) Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: BAP-53-74-2011

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Merkezi Laboratuara ve çalışmaların yürütülebilmesi için maddi desteği sağlayan Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-53-74-2011) teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Doç. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Güllüzar DEMİR

Bingöl-2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
TABLolar LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyaller.....	20
3.2. Yöntemler.....	23
3.2.1. Dönüşümlü Voltametri.....	23
3.2.2. Morfoloji Analiz Yöntemi.....	25
3.2.3. Yapı Analiz Yöntemi.....	27
3.2.4. Elementel Analiz Yöntemi.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin Hazırlanması.....	31
4.2. Asidik pH'larda Sentezlenen γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin AFM ile Morfolojilerinin Belirlenmesi.....	34
4.3. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin Faz Dönüşümleri ve Kristal Yapılarının Belirlenmesi.....	35
4.4. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin Optik ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	38
4.5. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin Stokiyometrilerinin Belirlenmesi.....	42
4.6. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin Elektrokimyasal Özellikleri ve H ₂ O ₂ Duyarlılığı.....	43

	<u>Sayfa No</u>
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	52

ÖZET

Yeni Bir Kimyasal Metotla α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ Nanopartiküllerinin Hazırlanması ve Faz Değişimlerinin İncelenmesi

Yüksek Lisans Tezi
Güllüzar DEMİR

Danışman: Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Bingöl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri etkin bir kimyasal proses temeline dayanan pratik ve ekonomik bir yol kullanılarak hazırlandı. Nanopartiküller, X-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskopi (AFM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), fotoluminesans (PL) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak karakterize edildi. α -Fe₂O₃'ten γ -Fe₂O₃'e dönüşüm esnasında nanopartiküllerin faz ve kristal boyut değişimleri FTIR, XRD, AFM ve PL teknikleri kullanılarak incelendi. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ faz için kristal boyutları sırasıyla 9'dan 12 nm'ye değişir. Alfa ve gama faz Fe₂O₃ partiküllerinin XRD desenleri sırasıyla yüksek tercihli (104) ve (311) yönelimi gösterdi. Örneklerin EDS analizleri Fe ve O'nin yaklaşık 2:3 atomik oranla yapıda bulduklarını doğrular. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin kuantum sınırlama etkisi PL ölçümleri sonucu doğrulandı. Böylece sonuçlar, bant aralığı enerji mühendisliğinin Fe₂O₃ nanopartikülleri ile gerçekleştirilebileceğini gösterdi. Hacmine göre yüzey alanının yüksek olması sonucu α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri, ileri optiksel ve elektriksel nanocihazlarda bulunan kimyasal sensörlerdeki uygulamalar için ideal adaylardır. Sonuçlar, α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinden yapılan sensörlerin oda sıcaklığında fizyolojik çözeltilerdeki hidrojen peroksitin biyosensitivitesi için yüksek duyarlılık sergilediğini gösterir.

2012, 52 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fe₂O₃, Nanopartikül, Elektrokimya, Faz değişimi, Bant aralığı enerjisi, Kuantum sınırlama etkisi, Sensör uygulaması

ABSTRACT

Preparation of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ Nanoparticles via a New Chemical Method and Investigation of Phase Transitions

Master Thesis

Güllüzar DEMİR

Supervisor: Assoc. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Bingöl University

Institute of Science

Department of Chemistry

Nanoparticles of the α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ were prepared using a practical and economical route based on an efficient chemical process. Nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), photoluminescence (PL) spectroscopy, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and cyclic voltammetry (CV). Phase and crystallite size variations of nanoparticles during α -Fe₂O₃ to γ -Fe₂O₃ transformation were examined using FTIR, XRD, AFM, and PL techniques. The crystal sizes vary for the γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ phase from 9 nm to 12 nm, respectively. XRD patterns of alpha and gamma phase Fe₂O₃ particles obtained highly preferential (104) and (311) orientation, respectively. EDS analyses of samples confirm that Fe and O are present in approximately 2:3 atomic ratio. The quantum-confined effect of the α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles are confirmed by the PL measurements. Such, it have been indicated that the band-gap engineering can be realized in Fe₂O₃ particles. The α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles with the high surface-to-volume ratio are ideal candidates for applications in chemical sensors, as well as in advanced optical and electric nanodevices. The results demonstrate that the sensors made of the α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles exhibit high sensitivity for biosensing of hydrogen peroxide in a physiological solution at room temperature.

2012, 52 Pages

Keywords: Fe₂O₃, Nanoparticle, Electrochemistry, Phase transition, Band gap, Quantum confined effect, Sensor application

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. n-tipi Yarı iletken(As doplanmış Ge) ve p-tipi Yarı İletken (Ga doplanmış Ge) İçin Bant Yapısı.....	3
Şekil 1.2. (a) n-tipi Yarı İletken İçin Kafes Yapısı(As doplanmış Ge) , (b) p-tipi Yarı İletken İçin Kafes Yapısı(Ga doplanmış Ge)	4
Şekil 1.3. Boyutlarına Bağlı Olarak Malzemelerin Durum Yoğunluklarının ($\rho(E)$).. Enerjilerine (E) Karşı Grafikleri.....	7
Şekil 1.4. (a) Kübik Yapıya Ait Birim Hücre ve Koordinat Sistemi,..... (b) Hegzagonal Yapıya Ait Birim Hücre ve Eksen Takımı	9
Şekil 1.5. (a) Yüzey Merkezli Kübik Yapıdaki (111), (b) (400) Düzlemlerini Temsil Eden Şekiller.....	10
Şekil 3.1. Çalışma, Karşıt ve Referans Elektrot İçeren Bölünmemiş Hücre..... Gösterimi.....	20
Şekil 3.2. Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot.....	21
Şekil 3.3. Platin Tel Karşıt Elektrotlar.....	22
Şekil 3.4. AFM Ölçümlerinde Kullanılan Bir Kaldıracın Ucundaki Tip.....	23
Şekil 3.5. Dönüşümlü Voltametrde Potansiyel (E) Zaman (t) Grafiği.....	24
Şekil 3.6. Tipik Bir Voltamogram Gösterimi.....	25
Şekil 3.7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun (AFM) Şematik Görünüşü.....	26
Şekil 3.8. XRD' nin Temel Parçaları, Işın Kaynağı ve Dedektörün Numuneye..... Göre Pozisyonları.....	28
Şekil 3.9. Bir Kristal Düzleminde X-Işını Kırınımının Meydana Gelişi ve Kırınım Olayında X-ışınlarının Aldığı Yolların Uzunlukları Arasındaki... Farkların Ayrıntılı Bir Şekilde Gösterimi.....	29
Şekil 4.1. EDTA Ligantının Açık Formülü.....	33
Şekil 4.2. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin AFM Görüntüleri.....	35
Şekil 4.3. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin XRD Difraktogramları.....	36
Şekil 4.4. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin FT-IR Spektrumları.....	38
Şekil 4.5. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin PL Spektrumları.....	39

Şekil 4.6. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerinin ve Yığın(Bulk) Hallerinin.....	
Bant Aralığı Enerjileri.....	41
Şekil 4.7. γ -Fe ₂ O ₃ ve α -Fe ₂ O ₃ Nanopartiküllerine Ait EDS Spektrumları.....	42
Şekil 4.8. (a) 0,10 mM H ₂ O ₂ Çözeltisi İçinde Alınan Çıplak Altın Elektrodun.....	
Dönüşümlü Voltamogramı, (b) 0,10, 0,12, 0,14, 0,16 mM H ₂ O ₂ Çözeltisi	
İçinde Alınan Fe ₂ O ₃ Modifiye Altın Elektrodun Dönüşümlü.....	
Voltamogramı.....	44

KISALTMALAR ve SEMBOLLER LİSTESİ

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
PL	: Foto Lüminesans
SEM	: Taramalı Elektron Spektroskopu
XRD	: X-Işını Difraktometresi

SEMBOLLER LİSTESİ

E	: Potansiyel
I	: Akım
t	: Zaman
λ	: Dalga Boyu

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Şekil 1.4.a'daki kübik yapının EAG düzlemine ait miller	
indislerinin belirlenmesi.....	9

1. GİRİŞ

Fe_2O_3 , birçok endüstriyel uygulamada kullanılan çok önemli bir malzemedir. Fe_2O_3 farklı dört kristal yapısına sahiptir. Bununla birlikte uygulama alanı bulanlar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristal yapılarıdır. Diğer kristal yapıları ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kararsız olduklarından uygulama alanı bulamazlar. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematit olarak bilinen rombohedral faz demir oksit olup, bir n-tipi yarı iletkenidir (Bant aralığı enerjisi ($E_g = 2,1$ eV) ve çevre koşullarında termodinamik olarak en kararlı demir oksit fazıdır. Hematit, gaz sensörü, manyetik kayıt ortamları, lityum-iyon pilleri, korozyon önleyici, su arıtma ve pigmentleri kapsayan birçok alanda kapsamlı uygulamalara sahiptir (Cao, 2008; Chen, 2005; Wang, 2009; Zhan, 2007; Zhang, 2007). $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemit olarak bilinen kübik spinel faz demir oksit olup, bir n-tipi yarı iletkenidir ($E_g = 2,43$ eV) ve çevre koşullarında termodinamik olarak yarı kararlı ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ten sonra en kararlı) demir oksit fazıdır. Maghemit magnetik kayıt ve bilgi depolama sistemleri, katalizör, gaz sensörleri, biosensörler ve magnetoptik cihazlarda uygulamalara sahiptir (Bacri, 1997; Hayes, 2002; Ilievski, 2003; Jing, 2006; Perez, 2004; Theng, 2003).

Son yıllarda, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi metal oksit nanoyapılar, hem teorik yönleri hem de onların nanocihazlardaki potansiyel uygulamaları sebebiyle kayda değer bir ilgi uyandırmıştır (Mamedov, 2000; Pascal, 1999; Tadic, 2007). Birçok malzemenin, özellikle yarıiletken malzemelerin optik, yapısal, magnetik, elektronik ve katalitik özellikleri, nanometre ölçeğine inildiğinde boyutlara bağımlı hale gelir. Nanoteknoloji, malzemelerin yapısal, optik, elektronik, katalitik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini boyutları nano seviyelerde ayarlayarak kontrol edebilme işidir. Yani, nanoteknolojide belirli bir malzeme, boyutları nano skalada kısıtlanarak, değiştirilerek ve ayarlanarak birçok farklı maddenin özelliklerine sahip olabilir. Böylece tek bir madde, çok farklı maddelerin özelliklerini gösterebilir hale getirilmektedir.

Geleneksel bulk (yığın) materyallerle karşılaştırıldığında geniş yüzey alanlı ve kuantum sınırlama etkisine sahip düşük boyutlu nano skala materyaller, daha farklı ve gelişmiş elektronik, optik, magnetik ve katalitik özellikler sergiler. Buda birçok alanda çok sayıda gelişmelere, yeniliklere sebep olmaktadır (Erdogan, 2010; Jordan, 1999; Streffer, 1999).

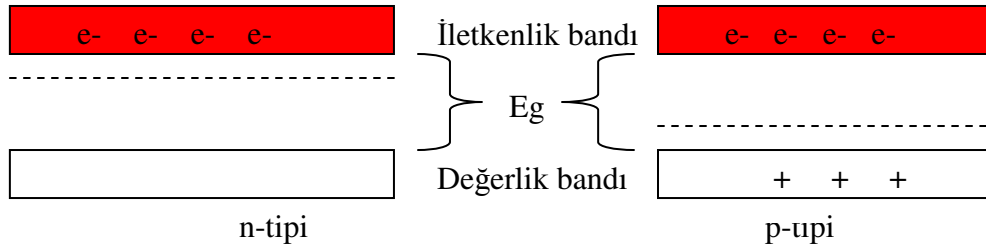
Farklı organik ve inorganik bileşiklerin nano boyutlarda hazırlanması için yapılan çalışmalar neticesinde, nanomalzemelerin bulk hallerine göre değiştirilebilen ve ayarlanabilen ilgi çekici çoklu özellikler kazanabildikleri görülmüştür. Bunun sonucu olarak malzemelerin nano boyutlarda hazırlanması üzerine araştırmalar her geçen gün daha da artmaktadır. Magnetik nanopartiküller klinik teşhisler için biyomedikal uygulamalarda ve tümörlerin magnetik rezonans görüntülenmesi, magnetik destekli ilaç tedavisi, kanser tedavileri gibi canlı dokulardaki uygulamalarda yeni bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle küresel olarak biçimlendirilmiş demir oksitlerin kullanımı onların üstün kimyasal ve termal kararlılığı, sertliği, toksik ve radyoaktif olmayışından dolayı biyomedikal alanda muazzam bir artış göstermektedir. (Brzeska, 2004; Duncan, 2003; Kang, 2002; Langer, 1998; Schotter, 2002).

Fe_2O_3 bir yarıiletkenidir. Yarıiletkenler, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bir bant aralığına sahiptir. Fakat bu bant aralığı yalıtkanlarla kıyaslandığında oldukça küçük iletkenlerle kıyaslandığında oldukça büyüktür. Bu bant aralığı, yaklaşık olarak 0–4 eV arasında değişebilen malzemeler yarıiletken kabul edilmektedir. İletkenliği bakımından, iletken ve yalıtkan arasında kalan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını iletkenlik bandına geçirerek iletken hale gelirler. Yarıiletkenler uygulanan bu dış etkiler ortadan kaldırıldığı zaman eski durumlarına geri dönerler. Birçok yarıiletken 0 K'de yalıtkan gibi davranırken, 298 K'de iletken olarak işlev görürler. Bunun sonucu olarak metallerin aksine yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artar. Yarıiletkenlerde uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı pozitif yüklü boşluklar (holler), değerlik bandında kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise elektrik akımının iletimini sağlar. Bu avantajlarından dolayı yarıiletkenler, elektronik ve benzeri alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadırlar.

Genellikle doğal (elementel) ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere yarıiletkenler iki ana grupta incelenirler. Silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleri doğal yarıiletkenlerdir. Elektronik cihazlarda en yaygın olarak kullanılan yarıiletkenler doğal yarıiletkenlerdir. Tüm yarıiletkenler son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize çıkararak daha kararlı hale geçme çabasındadırlar. Saf bir Ge ya da Si elementinde komşu atomlar, son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortaklaşa kullanırlar. Bu kovalent bağ, Ge ve Si elementlerine kristal özelliği kazandırır. Bileşik yarıiletkenler ise, yapay olarak elde edilen özelliklerine bağlı olarak birçok kullanım alanı

bulan Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , PbS gibi bileşiklerdir. Bileşik yarıiletkenler, içerdikleri elementlerin periyodik çizelgedeki grupları esas alınarak isimlendirilir.

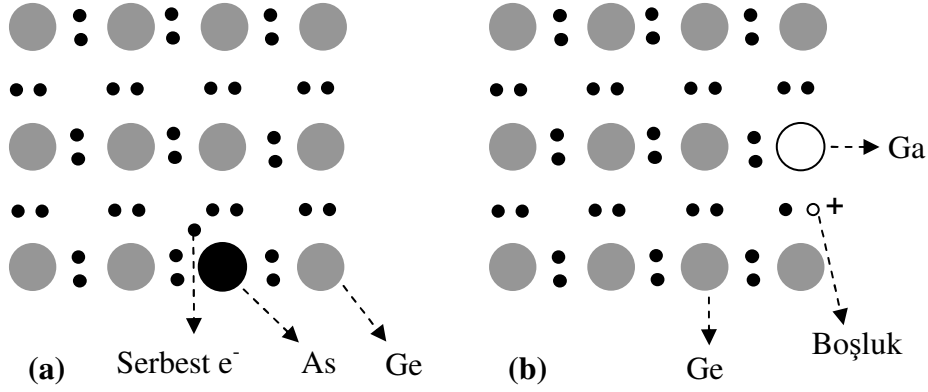
Ge ve Si, devre elemanı üretiminde saf halde kullanılamaz. Değerlik ve iletkenlik bantları, yarıiletkenlerde ayrılmış olduğu için Fermi seviyesi bant aralığında yer alır. Ge gibi doğal bir yarıiletkende iletkenlik bandı elektronları ile serbest değerlik bandı boşluklarının yoğunlukları eşit olduğu için Fermi seviyesi genellikle yasak enerji aralığı ortasındadır ve normal koşullarda iletkenlik çok düşüktür. Bunun sonucu olarak Fermi seviyesinin ya iletkenlik bandına ya da değerlik bandına doğru çekilmesi gerekir. Belirli bir safsızlık maddesi katkılanarak suretiyle bu maddelerin Fermi seviyesi değerlik bandına doğru aşağıya veya iletkenlik bandına doğru yukarıya çekilir (Şekil 1.1). İletkenliği n-tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi elektron fazlalığından dolayı iletkenlik bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise Fermi seviyesi elektron eksikliğinden dolayı değerlik bandına doğru kayar.



Şekil 1.1. n-tipi yarıiletken (As doplanmış Ge) ve p-tipi yarıiletken (Ga doplanmış Ge) için bant yapısı

Bu iki tip yarıiletkenden n-tipi yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu, p-tipi yarıiletkenlerde ise pozitif yüklü boşluk yoğunluğu daha yüksektir. Saf Ge içine, periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden birisi olan As ilave edilirse, her As atomu, bir Ge atomunun yerine geçer. Değerlik elektronu beş olan bu yabancı atom, dört elektronuyla kovalent bağ teşkil ederken, diğer değerlik elektronu serbest kalarak iletkenliği sağlar. Burada germanyumun kafes yapısında elektron fazlalığı vardır (Şekil 1.2.a). İletkenlik, negatif yüklü elektronlar tarafından sağlandığı için bu yarıiletken n-tipi yarıiletken ismini alır. Eğer Ge içine, 3. grup elementlerinden birisi olan Ga katılırsa, her Ga atomu, bir Ge atomu yerini alacaktır. Ga atomunda kovalent bağ oluşturan üç değerlik elektronu bulunduğu için ihtiyaç duyduğu dördüncü elektronu komşu atomdan koparır. Bu durumda ise, germanyumun kafes yapısında elektron eksikliği söz konusu olacaktır (Şekil 1.2.b). Böylece, komşu atomda elektron hareketine sebep olan pozitif yüklü bir boşluk

oluşacaktır. İletkenlik pozitif yüklü boşluklar tarafından sağlandığı için bu yarıiletken p-tipi yarıiletken ismini alır.



Şekil 1.2.(a) n-tipi yarıiletken için kafes yapısı (As doplanmış Ge) ve (b) p-tipi yarıiletken için kafes yapısı (Ga doplanmış Ge)

Farklı p ve n-tipi yarıiletkenler teknolojiye tek başlarına kullanılabilecekleri gibi bir arada da kullanılabilirler. Elektronikte, bilgisayarda yaygın olarak kullanılan diyotlar, bir p-tipi yarıiletken ile bir n-tipi yarıiletkenin birleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Işık yayan diyotlarda (LED) ışık, p-tipi yarıiletken içine enjekte edilen bir elektronun boşluk ile birleşmesi ya da n-tipi yarıiletken içine enjekte edilen bir boşluğun elektronla birleşmesi sonucunda, elektronların enerji kaybının ışımaya olarak ortaya çıkması ile elde edilir. Yeni bir enerji kaynağı olan güneş pillerinde LED'lerdeki mekanizmanın tersi işler. Bant aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman enerjisini değerlik bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Güneş pili, elektronları n bölgesine, boşlukları da p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır ve birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar ve sonuçta elektrik akımı elde edilir.

Günümüz teknolojisinde büyük öneme sahip transistörler, yarıiletkenlerin kullanıldığı diğer önemli bir alandır. Herhangi bir mikroişlemcide milyonlarca transistör vardır. Bir transistörün yapısında p ve n-tipi yarıiletkenler bulunur. p ve n-tipi yarıiletkenler pnp veya npn sırasıyla birleştirilerek bir transistör elde edilebilir. Transistörler genelde anahtar ya da akım yükseltici olarak hizmet verirler. Bir transistör çeşidi olan alan etkili transistörler (FET) osilatör devrelerinde, vericilerde ve televizyon yükselteçlerinde kullanılırlar.

Teknolojide boyut nanometreler seviyesine indiği için çalışmalar nano boyutlarda sürdürülmektedir. Bu nanoteknolojik çalışmalar başlıca; nanotüp transistörler, hibrit çipler, köprüleme mandalları, nano kablolar ve nano hafıza çipleri elde etme üzerinedir. Nanoteknoloji kapsamındaki bu çalışmaların üretime geçmesinin 2020–2025 yıllarını bulacağı tahmin edilmektedir. Nanoteknolojiyle elde edilecek bilgisayarlar, günümüzde kullandığımız bilgisayarlara göre çok daha yüksek işlem kapasitesine ve hızına (1000 kattan daha fazla) sahip olacaktır.

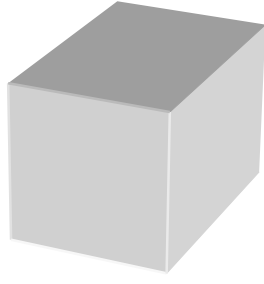
Yarıiletken malzemelerin boyutlarının küçültülmesiyle onların elektriksel, optiksel ve yapısal ve katalitik gibi özelliklerinin değiştirilebilmesi günümüzün en önemli bilimsel ilerlemelerinden birisidir. Boyutları yaklaşık olarak 100 nm'nin altına düşürüldüğünde, malzemelerin yukarıda sıralanan özelliklerinde değişimler meydana gelir. 1 ile 100 nm arasındaki boyutlara sahip inorganik nano materyaller üzerinde yapılan araştırmalar, en heyecan verici kimyasal araştırma alanlarıdır (Murphy 2002). AFM gibi analitik cihazların keşfiyle kolloid bilimine ve nanoboyutlara dolayısıyla da, nanoteknolojiye olan ilgi artmıştır. Nanoteknoloji maddeyi küçülterek atom boyutuna indirgeme işidir. Yani, nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması ve kontrolü ile bu boyutlarda fonksiyonel malzemelerin, araçların ve sistemlerin geliştirilmesi ve üretimidir. Yakın gelecekte bu teknoloji sayesinde kullandıklarımızdan binlerce kat hızlı bilgisayarlar, damarların içinde ilerleyerek hastalıkları tedavi edecek nano aygıtlar, organların içinde ameliyat yapabilecek robotlar, betondan daha dayanıklı plastik binalar, hareketleri şarj edilmiş elektrik ile sağlanan yapay kaslar, çok daha hafif ve gelişmiş silah sistemleri karşımıza çıkacaktır. Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, katalitik ve biyokatalitik olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı kusurları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi, kimya biliminin de nano teknolojiye yönelmesini sağlamıştır. ABD, Japonya ve Almanya gibi ülkeler bu teknolojinin ArGe çalışmalarına milyarlarca dolar ayırmaktadır.

Nanopartiküllerin geniş yüzeyleri, bu geniş yüzeylerdeki atomların tepkimeleri etkin biçimde denetlemelerinden dolayı bunları kimyasal tepkimeler için ideal katalizörler durumuna getirmektedir. Nanopartikülleri kullanarak geliştirilen cihazların moleküler seviyedeki boyutları, basit şekilleri ve oldukça yüksek performansları gibi avantajlarından dolayı çok büyük ölçekli entegrasyon sistemlerinde, entegre optik sistemlerde, otomatik

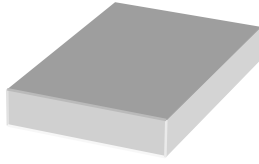
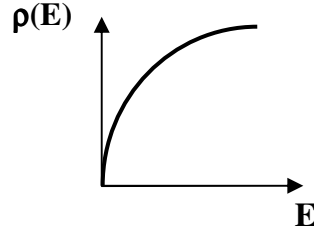
sistemlerde, robotlarda, mikro hava taşıtlarında ve komünikasyon sistemlerinde kullanılması beklenmektedir (Xiang *et al.* 2004).

Yarıiletkenlerin nano boyutlara düşürülmesiyle katalitik, elektrik, optik gibi özelliklerinde teknolojik mana ifade eden değişiklikler meydana getirilebilmesi kuantum sınırlama etkisinin bir sonucudur. Kuantum sınırlama etkisi ile yarıiletken materyallerin sahip oldukları elektronların hareket alanları, dolayısıyla da orbitallerinin bulunma ihtimallerinin olduğu bölgeler sınırlandırılabilir. Bir yarıiletkenin boyutunun değiştirilmesiyle elektronik yapısı, elektronik enerji seviyeleri ve bant aralığı değiştirilebilir. Boyutun küçültülmesinin sonucu olarak kuantum sınırlama derecesi her üç boyutta da (3B) etkili olabileceği gibi iki (2B) ya da tek boyutta da (1B) etkili olabilir. 3B'lu yığın haldeki bir yarıiletkendeki dalga hareketi yapan elektronların serbestlik dereceleri tek boyutta (z boyutu) sınırlandırılırsa, elektronlar diğer iki boyutta (x ve y) serbest hareket edebilir ve 2B'lu olan böyle yapılar kuantum kuyu olarak isimlendirilir. Şayet hareket iki boyutta da sınırlanırsa, sadece tek bir boyutta serbest hareket söz konusudur ve böyle 1B'lu yapılar kuantum çubuk ya da kuantum tel yapı olarak isimlendirilirler. Hareketin her üç boyutta da sınırlandırılması mümkündür ve hareketin tamamen sınırlandırıldığı böyle boyutsuz yapılar (0B) ise kuantum nokta yapılar olarak isimlendirilirler. Bu tez çalışmasıyla hazırladığımız yapılar kuantum nokta yapılarıdır ve elektronların hareketi her üç boyutta da sınırlandırılmıştır.

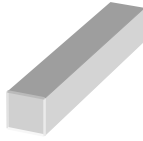
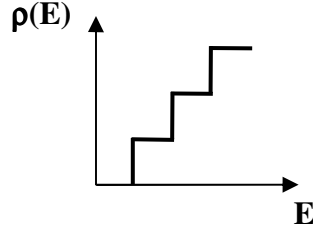
Yarıiletken malzemelerin durum yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine (E) karşı grafikleri çizildiğinde birbirinden oldukça farklı yapıda oldukları görülür (Şekil 1.3). Boyutun değiştirilmesiyle birlikte yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinde meydana gelen bu çok özel değişikliklerin nedenini anlamak önemlidir. Boyutun küçülmesiyle birlikte elektronların hareket alanı daraltılır, elektronik uyarılmaların enerjileri artar ve osilatör gücü çok küçük geçişlere kadar yoğunlaşır. Yani, enerji seviyelerinin yarılmasına bağlı olarak elektriksel ve optik özelliklerde farklılaşmalar gözlenir. Hareketin dolayısıyla da enerjinin sınırlandırılması sonucunda ortaya çıkan bu muazzam durum elektronik seviyelerin yoğunluğunda meydana gelen değişimden kaynaklanır (Alivisatos 1996).



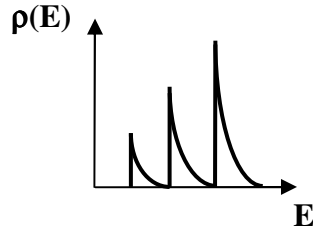
3B → Yığın (Bulk)



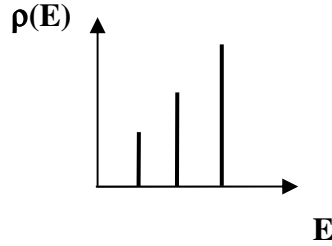
2B → Kuantum kuyu



1B → Kuantum tel



0B → Kuantum nokta



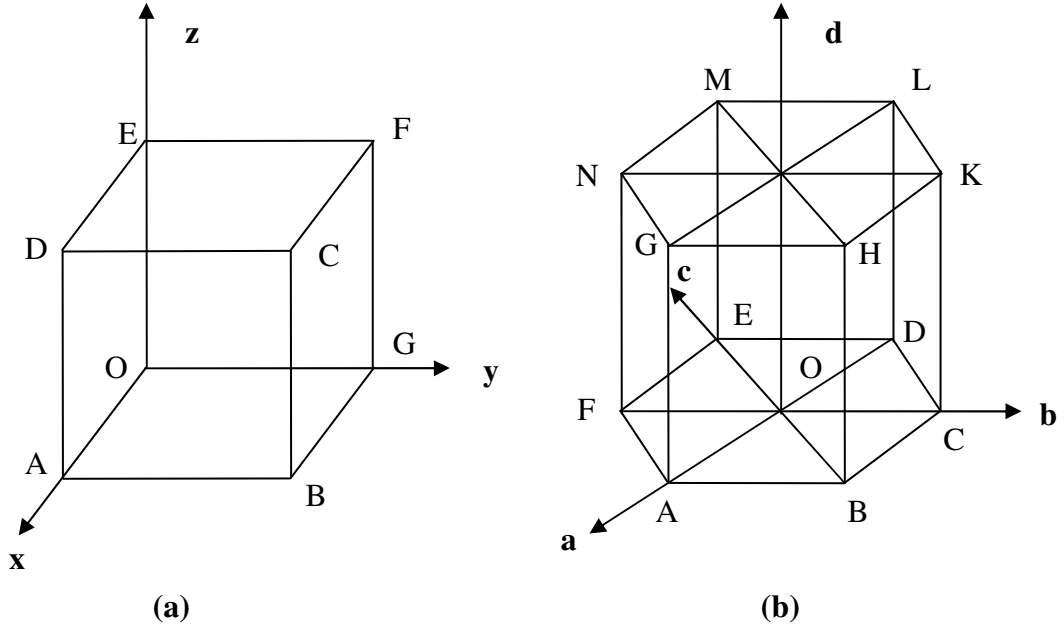
Şekil 1.3. Boyutlarına bağlı olarak malzemelerin durum yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine (E) karşı grafikleri

Kuantum sınırlama etkisinin sonuçları literatürde, tanecik boyutunun azalmasıyla elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının önemli derecede mavi bölgeye yani daha yüksek enerjili bölgeye kayma şeklinde gösterilmektedir. Bu absorpsiyon ve emisyon spektrumlardaki bariz farklılıklar, partikül boyutunun her bir yarıiletken için farklı olan Bohr yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda göze çarpmaktadır (Alivisatos *et al.* 1988).

Boyutun küçültülmesiyle elde edilen nanopartiküllerin erime noktalarının da, yığın hallerinden önemli ölçüde daha küçük değerlere sahip olduğu görülmüştür (Goldstein *et al.* 1992). Bu, fiziksel hal değişimlerinin meydana geldikleri sıcaklıkların da parçacık boyutuna bağımlı olduğunun bir göstergesidir.

Boyutları sınırlanan nano yapılar, yığın hallerinden farklı olarak, dalga fonksiyonlu elektronların çok yönlü hareket alanlarını kısıtlayarak onların tek yönlü hareket etmelerini sağlarlar (Jackson *et al.* 1996). Dalga fonksiyonuna sahip elektronların söndürücü girişim sayısının azaltılması sağlandığından, nano malzemelerle üretilen cihazlar kısa zaman ve yüksek frekans gibi avantajlara sahip olurlar. Bu da elektronik cihazlarda daha hızlı veri transferi ve daha fazla kayıt yapma imkanı sağlar.

Kristal yapılı materyallerde atomlar üç boyutlu olarak, belirli bir düzene göre dizilerek kristal örgüsünü oluştururlar. Maddelerin özelliğini gösteren en küçük birimleri atom, kristal yapılarda ise örgü yapısını oluşturan aynı özellikteki basit geometrik şekiller birim hücre olarak adlandırılmaktadır. Atom veya atom gruplarının bulunduğu yerlere de kafes noktası denir. Kristal yapıya sahip malzemelerde bütün örgü noktaları özdeştir. Bir birim hücrenin kenar uzunlukları kafes parametresi olarak adlandırılır. Doğada bulunan kristal kafes yapılarından en önemlileri kübik ve hegzagonal kristal kafes yapılarıdır. Kübik kristal kafes yapısının üç tip birim hücresi vardır. Bunlar, basit, yüzey merkezli ve hacim merkezli birim hücreleridir. Atomların dizildikleri tabaka veya düzlemlere atom düzlemleri ya da kristalografik düzlem adı verilir. Gerek kübik gerekse hegzagonal düzlemler çeşitli indisler sayesinde ifade edilebilir. Kübik yapıdaki düzlemler, Miller indisleri (*hkl*) yardımıyla, hegzagonal yapıdaki düzlemler ise Miller-Bravais indisleri (*hkil*) ile gösterilir. Miller-Bravais indislerinde Miller indislerinden farklı olarak bir “*i*” karakteri mevcuttur ve $i = -(h+k)$ değerine sahiptir. Burada indisler belirlenirken birim hücrenin bir köşesi orijin olarak alınır ve herhangi bir düzlem, bunların eksenlerle kesiştiği noktalara ait koordinatların tersi alınarak belirlenir. Bir koordinat sisteminin birim uzunluğu olarak kristal yapının kafes parametresi alınır. Bir eksene paralel olan bir düzlem, o eksenin sonsuzda keser. Kübik ve hegzagonal yapının birim hücreleri Şekil 1.4’de görülmektedir.



Şekil 1.4.(a) Kübik yapıya ait birim hücresi ve koordinat sistemi, (b) hegzagonal yapıya ait birim hücresi ve eksen takımı

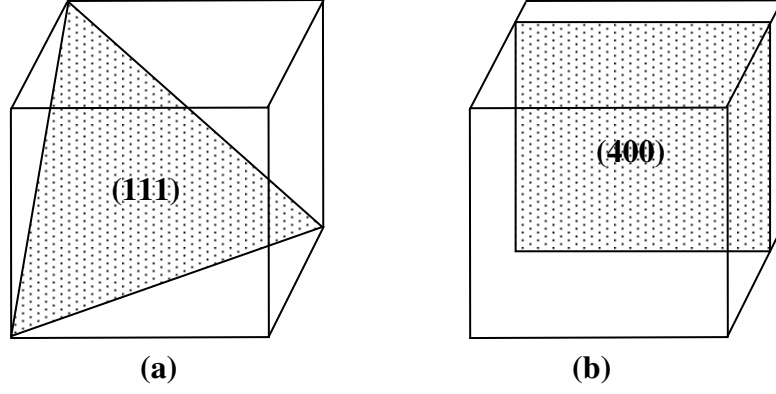
Kristal yapıdaki düzlemlere ait indislerin belirlenmesi aşağıda, bir örnekle açıklanmaktadır (Çizelge 1.1). Kübik sistemde (111) düzlemini indislerle belirlemeye çalışalım. Küpün herhangi bir köşesi veya istenilen bir atom orijin noktası olarak alınabilir. Kafes parametresi $a=1$ birim uzunluk olarak alınır. Bu düzlemin önce eksenlerle kesişme noktaları belirlenir. Daha sonra bu koordinatların tersi alınarak Miller indisleri tayin edilir. Hegzagonal sistemde de benzer şekilde bir yaklaşımla Miller-Bravais indisleri tayin edilmektedir.

Çizelge 1.1. Şekil 1.4.a'daki kübik yapının EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi

	x	y	z
Eksenlerle kesişme noktaları	1	1	1
Kesişme noktalarına ait koordinatların tersi	1/1	1/1	1/1
Miller indisleri	1	1	1

Sonuçta; kübik yapının EAG düzlemi (111) indisleri ile gösterilir. Birbirine paralel olan bütün düzlemler aynı indislere sahiptir. Miller indisleri (hkl) bir düzlemi veya bu düzleme paralel düzlemleri gösterir. Şekil 1.5.a'da kübik sistemde (111) düzlemini, b'de

ise çalışmalarımızda elde ettiğimiz $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kübik spinel fazın (400) düzleminin geometrik modeli gösterilmiştir.



Şekil.1.5. (a) Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111), (b) (400) düzlemlerini temsil eden şekiller

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Lu-Pring Zhu ve çalışma grubu (2011) yaptıkları çalışmada, monodisperse hematit nanoçubukları etildiamin (EDA) destekli yöntem ile sentezledi. Yapısı ve morfolojisi, x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) teknikleriyle incelendi. XRD çalışmaları hazırlanan α -Fe₂O₃ nanoçubuklarının iyi kristalize olmuş, ortorombik yapıda olduğunu gösterdi. TEM ve SEM görüntüleri, α -Fe₂O₃ nanoparçacıklarının ortalama 400 nm uzunluğunda ve orta kısmında yaklaşık 80 nm çapında bir çubuk şekline sahip olduğunu gösterdi.

Esmael Darezereshki (2011) yaptığı çalışmada, α -Fe₂O₃ nanopartikülleri, γ -Fe₂O₃'ün doğrudan termal ayrıştırılması ile hazırladı. Öncü γ -Fe₂O₃ tozları oda sıcaklığında ıslak kimyasal yöntem ile sentezlemiş, daha sonra 500 °C'de 1 saatten az süreyle havada kalsine edildi. Numuneler sırasıyla termal gravimetrik analiz (TGA), XRD, EDS, kızılötesi spektroskopisi (IR), TEM ile karakterize edildi. XRD, EDS ve IR sonuçları sentezlenmiş α -Fe₂O₃ parçacıklarının saf faza sahip olduğunu gösterdi. TEM görüntüsü α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutunun 18±2 nm ve küresel olduğunu gösterdi. Manyetik özellikleri, oda sıcaklığında titreşimli bir örnek magnetometre (VSM) ile tespit edildi. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartikülleri sırasıyla, oda sıcaklığında super-paramagnetik ve zayıf ferromagnetik davranış sergiledi.

Prita P.Sarangi ve çalışma grubu (2009) yaptıkları çalışmada, tek fazlı α -Fe₂O₃ nanotozları partikül büyüklüğü 20-30 nm olacak şekilde hazırladı. Öncü tozlar, demir nitrat, PVA'nın yanısıra birinci yöntemde sakaroz, ikinci yöntemde EDTA sulu çözeltileri kullanılarak sentezlendi. Daha sonra 250 ile 450 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda 2, 3 saat havada kalsine edildi. Sentezlenmiş tozlar TD-DSC analizi, XRD, BET yüzey alan ölçümü, SEM ve TEM kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen malzemeler DC elektrik direnç iki prob yöntemiyle ölçüldü.

Elena Taboada ve çalışma grubu (2009) yaptıkları çalışmada, silika ile sarılmış bağımsız α -Fe₂O₃ tek kristallerini üretmek için bir yol sunmuşlardır. ϵ -Fe₂O₃/silika nanoküreciklerin oluşumu hava kalsinasyonu ile silika kabukları sınırlı maghemit parçacıkların kontrolü yeniden kristalleşme ile elde edildi. Faz geçişi XRD, magnetometri ve TEM ile izlendi. Çekirdek kabuğu nanokompozit parçacıklı malzemenin işlenebilirlik spektrumu genişletir ve birkaç polar sıvıda bir koloidal süspansiyon gibi dağılıbilir.

Böylece teknolojik uygulamalar ve entegre sistemlerde ϵ -Fe₂O₃ kullanımının kolaylaştırılması sağlanabilir.

Fang Bao ve çalışma grubu (2009) yaptıkları çalışmada, farklı Au oranları ile Fe₂O₃/Au çekirdek/kabuk nanopartikülleri γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin yüzeyinde HAuCl₄ indirgeyerek hazırlanmıştır. SEM ve yüzey gelişmiş Raman spektroskopisi (SERS) Fe₂O₃ nanopartiküllerinin yüzeylerinin Au kaplı olduğunu açıkça gösterdi. Fe₂O₃/Au nanopartiküllerden elde edilen piridine ait SERS sinyallerinin yoğunluğunun HAuCl₄ eklendikçe arttığı görülmüştür. Magnetik Fe₂O₃/Au çekirdek/kabuk nanopartiküllerinin ortamdaki antijenleri etkili bir şekilde ayırdıkları gözlemlendi. Bu etkili çalışma yöntemi ile potansiyel uygulamaya sahip olabilecek iyi bir biyoayırma sağlayabilen magnetik Fe₂O₃/Au çekirdek/kabuk nanopartiküller hazırlandı.

Xinghong Wang ve çalışma grubu (2009) yaptıkları çalışmada, fotokatalitik α -Fe₂O₃ nanopartiküllerini etanol ve etilenglikol (V/V=60/40) karışımı, demir klorür (FeCl₃), atmosferdeki O₂ kullanılarak hazırladı. Hazırlanmış ürünler, XRD, TEM, SEM ve EDS ile karakterize edildi. Ürünün magnetik özelliği incelendi. Elektrokimyasal çalışmalar α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin elektrokimyasal olarak H₂O₂ indirgenmesine olumlu katkı sağladığını gösterdi.

Zhenguo An ve çalışma grubu (2003) yaptıkları çalışmada, eliptik tek kristal α -Fe₂O₃ yapılarını bağımsız bir hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde hazırlandı. Elde edilen ürünler, XRD, x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), SEM, TEM, ve yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) ile karakterize edildi. Eliptik yapılar ortalama 40 nm çapına ve 200 nm uzunluğa sahiptir. α -Fe₂O₃ morfolojisi zamanla değişik şekillere sahiptir ve bu yapı için olası büyüme mekanizması önerilmiştir. Farklı morfolojileri ile elde edilen α -Fe₂O₃ yapılarının magnetik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Shailesh K.Dhoke ve A.S Khanna (2009) yaptıkları çalışmada, bir nano kompozit kaplama olarak nano-Fe₂O₃ polimer esaslı su bazlı kaplama sistemi geliştirildi. Polimer ile nano-parçacıkların etkileşimini FTIR ile incelendi. DSC ile kaplama davranışı tespit edildi. Kaplama ve nano parçacıkların tek düze polimer matris dağılımı SEM ve AFM ile incelendi. Kaplama performansı, korozyon direnci, UV-direnci, mekanik özellikleri ve optik özellikleri açısından incelendi. Kompozitin gelişmiş kaplama ve UV engelleme özelliğine sahip olduğu, korozyona, aşınma ve çizilmeye karşı dayanıklı olduğu gösterildi.

Jian Lu ve çalışma grubu (2009) yaptıkları çalışmada, basit bir proses ile hazırlanan γ -Fe₂O₃ nanoplakalarının ortamdaki hidrazin çözeltisi miktarı ile boyutlarının ve

morfolojilerinin değişmediği, bununla birlikte Fe₃O₄ nanoplakalarının oluştuğu görüldü. Nanoplakaların kristal yapısı ve yüzey organik gruplar ayrıntılı olarak karakterize edildi. Nanoplakalar, su gibi polar çözücülerde tek boyutlu zincir yapısının kurulması ve güçlü kutuplu etkileşiminin bir sonucu olarak iyi dispersiyon sergiledi. Bu sistemde poli (vinilprilodin) molekülleri nanoplakaların büyümesi için önemli bir rol oynadı. Nanoplakaların oluşumunun kinetik kontrollü bir süreç olduğu düşünülmektedir. Güçlü kutuplu etkileşimleri ile γ -Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ nanoplakalar oda sıcaklığında ferromagnetiktir.

Mohammed İbrahim Shukoor ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada, deniz süngerlerinde karşılaşılan bir hidrolitik protein olan silikatein, bir multifonksiyonel polimer ile yüzeyi kaplanmış maghemit (γ -Fe₂O₃) nanopartiküller ile immobilize edildi. Bu polimer γ -Fe₂O₃ ve çeşitli inorganik nanopartiküllerin yüzeyine çeşitli biyomoleküllerin bağlayıcılığını sağlayan bir reaktif fonksiyonel grup bağlama yeteneğine sahip dopamin iğerikli bir grup taşır. Bu fonksiyonel nitrilotriasetik asit (NTA) grubu γ -Fe₂O₃ nanopartiküller yüzeyine silikateinin immobilizasyonu sağlar. Yüzeyine bağlı protein alkoksilanes Si(OR)₄ kopolimerizasyonu yoluyla silika oluşumu katalizleyerek hidrolitik aktiviteyi korur. Magnetik nanopartiküller ve SiO₂ kaplı γ -Fe₂O₃ nanopartiküller morfolojisi ve yapısı FTIR, optik mikroskop ve TEM ile incelendi.

Soubir Basak ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada, demir oksit bir fırın aerosol reaktör kullanılarak hidrazin (FuAR) ile demir kaynağının tek bir adımda, düşük sıcaklıkta spreylendirilerek hidrazin (FuAR) ile demir kaynağının tek bir adımda, düşük sıcaklıkta spreylendirilerek hidrazin türlerinin kimyasal formülleri belirlemek ve demir asetat, demir nitrat ve demir oksalat öncüleri için reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak tek adımlı aerosol reaktörü kullanıldı. Bu demir öncüleri orta kararlı γ -Fe₂O₃'in tek adımda, düşük sıcaklıkta üretimi için hidrazin buharı ile aynı ortamda aerosolize edildi. Yapısal olarak kübik faz γ -Fe₂O₃ sentezi sırasında gözlenen önemli ayrışmalar benzerdir. Hidrazinli ortamda demir öncülerinin saf γ -Fe₂O₃ üretmek için ayrışmasının hidrazinsiz ortama göre daha düşük ısıda gerçekleştiği gösterilmiştir. Kontrollü bir enerji kaynağı ile oksijen ve hidrazin ekzotermik reaksiyon sonucunda γ -Fe₂O₃ üretimine yardımcı olur. Hidrazin, γ -Fe₂O₃ oluşumunu artırır ve yan ürün olarak nem ve azot oluşur.

Shao-Wen Cao ve Ying-Jie Zhu (2008) yaptıkları çalışmada, içi boş α -Fe₂O₃ nanolevhalarını bir mikrodalga destekli solvotermal yöntem ile hazırladı. Nanoyapılar etilen glikol, sodyum dodesil benzen sülfat, FeCl₃.6H₂O ve NaOH kullanılarak elde edilen bir çözücüyle termal bozunma yoluyla hazırlandı. Büyüme süreci ve oluşan ürünler XRD,

SEM ve TEM ile incelendi. Nanolevhlerden oluşan benzersiz içi boş yapıları nedeniyle, hazırlanan α -Fe₂O₃'in su arıtma potansiyeli ve fotokatalitik özellikleri de incelendi.

Shilin Liu ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada, lif benzeri Fe₂O₃ makrogözenekli nanomalzemeler, selüloz matrisi ile ıslak eğirme işlemi sırasında meydana gelen selüloz liflerinin kalsinasyonu ile aynı ortamda hazırlandı. Kabarık haldeki selüloz liflerinin gözenekli yapısı, inorganik nanopartiküllerin hazırlanması için kalıp olarak hizmet verebilir. Fe₂O₃ nanomalzemelerin yapısı ve özellikleri XRD, SEM, manyetometre ve elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Fe₂O₃ nanomalzemeler makrogözenekli yapısı ile tek boyutu (1B) lif (fiberlike) morfolojisi sergiledi. α -Fe₂O₃ yüksek sıcaklıkta iyi magnetik özelliklere, üstün elektrokimyasal aktiviteye ve 2750 mA.h/g deşarj kapasitesine sahip olduğunu gösterdi.

Liao ve çalışma grubu (2011) yaptıkları çalışmada, tek kristal α -Fe₂O₃ nanoparçacıklarını ve nanotellerini sadece farklı sıcaklıklarda kontrollü demir folyo ısıtma yoluyla sentezledi. Elektron mikroskobu sonuçlarına dayalı büyüme mekanizmaları önerildi. Elektriksel çalışmalar, α -Fe₂O₃ nanotellerinin n-tipi yarıiletken davranışı ortaya koyduğunu gösterdi. α -Fe₂O₃ gaz sensörü algılama ünitesi olarak tek bir α -Fe₂O₃ nanotele dayalı yeni bir tür geliştirildi. Nanotelin elektron taşınması gaz algılama sayesinde incelendi. CO algılama hassasiyeti geçit gerilimi tarafından modüle edilebilir. Sonuçlar, α -Fe₂O₃ nanotellerinin nano ölçekli sensör ilgili uygulamalar için iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

By Xianluo Hu ve Jimmy C.Yu (2008) yaptıkları çalışmada, hızlı ve ekonomik monodisperse α -Fe₂O₃ nanokristali sentezlemek için verimli bir mikrodalga hidrotermal sürece dayalı, mikrodalga radyasyon ve hidrotermal etkilerden yararlanan bir yöntem geliştirdi. Bu yöntem deneysel koşulları önemli ölçüde hızlandırır. Optimize edilmesi ve üretim için çeşitli tarifler oluşturulmasını sağlar. α -Fe₂O₃'ün morfolojisine reaksiyon sıcaklığı, reaktant konsantrasyonu da dahil olmak üzere deney koşullarının etkileri sistematik olarak incelendi. Fe³⁺ ve PO₄³⁻ molar oranlarının α -Fe₂O₃ ürünlerin son morfolojisinde bir rol oynadığını görüldü. 1,1'den 6,3 aralığında nanolevhalar, nanohalkalar ve küreler elde edilebilir. Şekil-bağımlı olarak oluşan α -Fe₂O₃ kızılötesi optik özellikler sergiler. Fosfat iyonlarının varlığında kolloidal α -Fe₂O₃ kristallerinin büyümesi söz konusudur. Ürünler, XRD, SEM, TEM ve IR ile karakterize edilmiştir.

Yun-Jo Lee ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada, maghemit (γ -Fe₂O₃) nano partiküller oluşturmak için demir-hidroksi oleat öncülüğünde bir termal bozunma

yoluyla dağınık organik çözücülerle basit bir kimyasal yol geliştirdi. Demir-hidroksi oleat öncülüğünde etanol ile demir nitrat ve oleik asit ile %30 NH₃ çözeltisi oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak kimyasal reaksiyon sonucu oluşturuldu. Bu şekilde elde edilen öncüler üzerine heksadekan ilave edilir ve sonra sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında gerekli miktarda oleik asit ile karıştırılır ve daha sonra γ -Fe₂O₃ nano-parçacıklara dönüştürmek için 220 °C'de 2 saat kadar ısıtılır. Karışım, oda sıcaklığında yavaş yavaş soğumaya bırakılır. γ -Fe₂O₃ nano-parçacıklar heksadekanda dağıldı. Demir-hidroksi oleat moleküllü öncüsü ve γ -Fe₂O₃ nanoparçacıklar DTA/TGA, IR, XRD, örnek titreşimli magnetometre (VSM), TEM, ve EDAX gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçları, 15 nm boyuta sahip γ -Fe₂O₃ nano-parçacıklarının küresel bir şekle sahip olduğunu gösterdi. Bu partiküller oleat moleküllerinin sınırlayıcı etkisi sebebiyle organik çözücü içinde dağınık kaldı. Sonuçlar, oldukça tekrarlanabilir. γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri 2-metil naftalin gibi başka organik çözücüler içerisinde de dağılabilir.

Shao-Wen Cao ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada, nanoyapılı magnetik içi boş Fe₃O₄ ve γ -Fe₂O₃ nanolevhalarının sentezi için bir yöntem geliştirdi. Bir demir öncüsü nanolevha ile etilen glikol (EG) mikrodalga destekli bir hidrotermal yöntem kullanılarak içi boş nanoyapılı kürelerin sentezinde kullanıldı. Bu çalışmada demir kaynağı olarak demir klorür (FeCl₃.6H₂O) ve EG (etilen glikol), sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) çözücü ve indirgeyici olarak kullanıldı. Öncü poli etilen glikol (PEG) ile yüzeyi modifiye Fe₃O₄ veya γ -Fe₂O₃ nanoyapılı magnetik içi boş küreler hazırlamak için ısıtıldı. İlaç taşıma amacıyla nanoyapılı magnetik içi boş kürelerin yüzeyleri modifiye edilerek incelenmiştir. Tipik bir anti-inflamatuar ilaç, ibuprofen, yapay vücut ısısında etkin olan bir maddedir ve bu çalışmada bu ilacı nanoyapıların yükleme özelliği incelendi. Sonuçlar, Fe₃O₄ veya γ -Fe₂O₃ nanoyapılı magnetik içi boş kürelerin, ibuprofen ilacı için yüksek ilaç yükleme kapasitesine ve uygun sürüm özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, bu nanoyapılar ilaç dağıtımıyla ilgili uygulamalar için umut vericidir. Nanoyapılar XRD, TEM, SEM, TG/DSC, BET, PPMS, FTIR ve UV-vis teknikleriyle karakterize edildi.

Xianluo Hu ve çalışma grubu (2007) yaptıkları çalışmada, verimli bir mikrodalga destekli hidrotermal sürece dayalı hızlı ve ekonomik bir yöntemi, α -Fe₂O₃ nanoyapılarını sentezlemek için geliştirdi. Bu yeni yöntem sentez süresini kısaltır, tepkime koşullarını optimize etmek ve üretim kadar ölçeklendirme için de geniş bir destek sağlar. Sistemli

çalışmalar, reaksiyon süresinin, başlangıç reaktifinin konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının α -Fe₂O₃ morfolojileri üzerinde büyük bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. Nanoyapıların, farklı koşullarda, farklı boyutlara sahip kendi kendine organize olmuş nanopartiküller ve nanoçubuklar gibi çeşitli morfolojilere sahip olduğu görüldü. Bu çalışma ile herhangi bir kristal, kalıp veya organik katkı maddeleri kullanmadan, kristal kendi kendine organize olmuş α -Fe₂O₃ nanoyapıları yüksek verimle elde edilebilir. Ürünler XRD, SEM, TEM, Raman spektroskopisi ve XPS kullanılarak karakterize edilmiştir.

Apte ve çalışma grubu (2007) yaptıkları çalışmada, nanometre-ölçekli α -Fe₂O₃ (hematit) ve γ -Fe₂O₃ (maghemit) demir oksit parçacıklarını farklı bir yanma yoluyla sentezledi. Demir nitrat, demir kaynağı olarak kullanıldı. XRD çalışmada α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ saf fazları ayırt ve teşhis etmek için kullanıldı. Ürünlerin hem parçacık boyutunu hem de morfolojisini tayin etmek için taramalı elektron mikroskobu ve geçirmeli elektron mikroskobu kullanıldı. Sarmaşık benzeri morfolojili partikül yapısı her iki demir oksit için ilk kez gözlemlendi. Partikül boyutu 25-55 nm aralığında gözlemlendi. Hidrojen üretimi için H₂S'ün fotoayırması α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ kullanılarak gerçekleştirildi. İyi fotokatalitik aktivite, görünür ışık altında fotokatalizörler olarak α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ kullanılarak elde edildi.

Ya Zhou ve çalışma grubu (2005) yaptıkları çalışmada, 10⁻² torr vakum altında 1100 °C'de ferrosinin termal olarak ayrıştırılması ile su buharı varlığında γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerini sentezledi. Bu çalışmada düzlemsel substratlar üzerinde birkaç on nanometre uzunluğunda ve birkaç on nanometre genişliğinde düz hatlar içinde kendi kendine organize olmuş γ -Fe₂O₃ nanopartiküller sentezlenmiştir. Bu, birkaç yüz mikrometre çapındaki bölgelerde γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin nanometre çapındaki hatlarda sıralanmış düzenli dizilerini hazırlamaya imkan verir. Böylece, γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin basitçe deoksidasyonu yoluyla nanometre skalasında demir partiküllerinin desenlerini oluşturmaya bir farklı yol sağlar. Ayrıca bu çalışmada γ -Fe₂O₃ partiküllerinin yapı ve magnetik özellikleri de incelendi.

By Lionel Vayssieres ve çalışma grubu (2005) yaptıkları çalışmada, bir tek boyutlu (1B) kuantum sınırlama etkisinin doğrudan gözlemi, RIXS ile hematitin oldukça ince nanoçubuklarının düzenli yığınlarının dizaynını ortaya koydu. Bir akım ya da voltaj uygulamadan güneş ışınları yardımıyla suyun doğrudan fotooksidasyonu için bant aralığı enerjisinin kaydırılması nanomalzemeleri üretme amacı için tatmin edicidir. Böyle bir

sonucun neticesi, gelecek için çevre dostu bir enerji kaynağı olan hidrojenin güvenli ve ekonomik solar üretimi için büyük bir önem taşımaktadır.

Ngo ve çalışma grubu (2005) yaptıkları çalışmada, altıgen bir düzene sahip sağlam silindirik bir yapıda çizgili ve dalgalı desenler içinde maghemit nanokristallerini yavaş buharlaşma ile hegzanda disperse ederek bir yüzeye dik pozisyonda hazırladı. Nanoyapıların boyutları, toplam serbest enerji minimizasyonuna dayalı bir teori ile deneysel olarak açıklanmıştır. Teorik ve deneysel gözlemler arasındaki karşılaştırma da nanoyapılar buharlaşma işlemi sırasında koloidal bir sıvı-gaz faz geçişine uğradığı etkin bir deneysel prosedür ile açıklanmıştır. Teorik model ve deneysel veriler, burada incelenen koşullar altında maghemit faz oluşumu için toplam hacim ve alan değerlerinin küçük bir etkiye sahip olduğunu, silindirin yüksekliği ve yarıçapının büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Kyoungja Woo ve Ho Jin Lee (2004) yaptıkları çalışmada, uzunlukları 16 ve 17 nm ve 5 nm çapında çubuk şeklinde hematit ve maghemit nanopartiküllerini tasarladıkları bir sol-jel destekli reaksiyon ile sentezledi. Bu hazırlanan nanoyapıların magnetik özellikleri incelenmiştir. Bu malzemelerden maghemit nanoçubuğu, etrafında 130 K engelleyici bir sıcaklık olduğu durumda süperparamanyetik davranış sergilemiştir. Diğer malzeme olan hematit nanoçubuğu ise 5'ten 300 K'ne kadar değişen bir sıcaklık aralığında ferromanyetik davranış göstermiştir.

By Jun Chen ve çalışma grubu (2005) yaptıkları çalışmada, büyük bir kalıp hazırlayıp bu kalıbı kullanmak suretiyle düzgün bir dizilime sahip α -Fe₂O₃ nanotüplerini hazırladı. Bu hazırlanan nanotüpler alkol ve hidrojen için oldukça duyarlı olmakla birlikte lityum-iyon pilleri için gelişmiş elektrokimyasal aktivite sergilemektedir. Duyarlılığın daha fazla artırılması ve elektrot özelliklerinin daha da geliştirilmesi sonucunda akıllı sensörler ve yüksek enerji pilleri alanlarında bu yeni tekniğin uygulanabilir hale getirilmesi amaçlanmaktadır.

By Kyoungja Woo ve çalışma grubu (2003) yaptıkları çalışmada, çeşitli koşullara bağlı olarak kontrol edilebilen faz Fe₂O₃ nanoçubuklarını bir sol-jel destekli yöntem ile sentezledi. Sentez, sık rastlanan Fe³⁺ tuzlarını kullanarak misellerdeki sol-jel destekli reaksiyon ve kristalizasyonu kullanarak kolay ve ucuz bir yöntem ile gerçekleştirildi. Bu yöntemde nanoçubukların çapı ve uzunluğu jelleşme sürecinde H₂O/oleik asit oranı ile kontrol edilebilir ve nanoçubukların fazı, kristalizasyon esnasında jellerin sıcaklık,

atmosfer ve su miktarı vasıtasıyla kontrol edilebilir. Bu sentetik yaklaşım ile +3 veya daha yüksek oksidasyon durumunda metal oksitler büyütülebilir.

Fu Su Yen ve çalışma grubu (2002) yaptıkları çalışmada, nano boyuttaki maghemitin ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) faz dönüşümü sırasında demir oksit partiküllerinin kristal boyut değişimlerini DTA/TG, FTIR, XRD, TEM, ve BET-N₂ teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Öncüleri olarak hazırlanan sentetik $\gamma\text{-FeOOH}$ ve Fe_3O_4 , termal muamele altında faz dönüşümü tamamlandıktan sonra $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüştürüldü. $\gamma\text{-FeOOH}$ ile başlayarak elde edilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüştükten sonra 25 nm veya daha büyük bir boyuta ulaştı. γ - kristallerinden elde edilen α - kristalleri benzer boyutlar gösterdi. Sürekli ısıtma sonucunda hazırlanan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün boyutu yaklaşık 55 nm dir. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve Fe_3O_4 hazırlanırken benzer durumlarla karşılaşıldı. Çalışmada ayrıca, amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in kalsinasyonu ile elde edilen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristali diğer yöntemle elde edilene göre 5 nm daha küçüktür.

Schimanke ve Martin (2000) yaptıkları çalışmada, nanokristal demir oksitleri inert gaz yoğunlaşması yöntemiyle (IGC) hazırladı. Faz ve kristal boyutu XRD, x-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS), TEM yöntemleri ile belirlendi. Her üç yöntemde oksidin sadece maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) olduğunu göstermektedir. Farklı örneklerin kristal boyutları 9 nm'den 16 nm'ye değişir. Maghemitten hematite faz geçiş kinetiği XRD yerinde ölçümleriyle yaklaşık 300 °C sıcaklıklarda gözlemlendi. Artan kristal boyutu ile artan aktivasyon enerjisi ile birinci dereceden kinetik geçişi tarif etmek mümkündür. Üretilen hematit kristallerin boyutları 35 nm üzerinde olup bunların üzerinde büyüyen maghemit kristalleri gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Gibbs enerjilerinin farklı olması durumu ile açıklanabilir.

Liu ve çalışma grubu (1997) yaptıkları çalışmada, ultra ince Fe_2O_3 tozlarını, gaz sensörü uygulaması için plazma gelişmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Ferrosen PECVD toz hazırlama prosedürü başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu ultra ince Fe_2O_3 tozlarının yapısal özellikleri sistematik XRD, TEM, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir. DTA sonuçları, oksijence zengin bir atmosferin tozlardaki organik bileşik kalıntılarının yanması için azottan daha uygun olduğunu göstermektedir. Proses şartlarına bağlı olarak boyut etkisi nedeniyle β - ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazları $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faz ile bir arada bulunabilir olduğunu, TEM ve XRD sonuçları göstermiştir. Sıcaklık ve tane büyüklüğü bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisi belirlendi. Düşük sıcaklıkta, kristalizasyon için aktivasyon enerjisinin baskın olduğu halde daha yüksek sıcaklıklarda, daha büyük olan

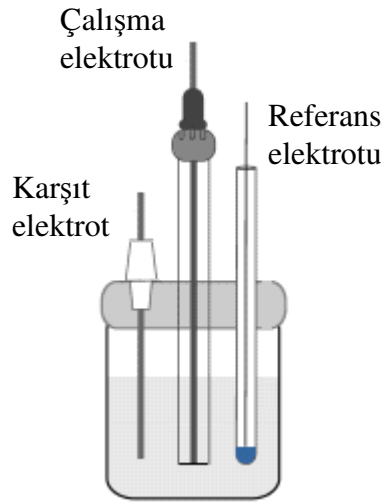
aktivasyon enerjisi tanecik büyütme prosesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Gaz sensörleri için bu ultra ince Fe_2O_3 'ün gaz duyarlılıkları ve dinamik iletkenlik ölçümleri incelendi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

Çalışmalarımızın tamamında çözücü olarak 18 Mohm cm'den daha yüksek kalitede deiyonize su ve saf etanol kullanıldı. Çözeltiler, Merck firmasının yüksek saflıktaki (%99,999) kimyasallarının deiyonize saf suda ve saf etanolde çözülmesi suretiyle hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ortama ilave edilen asit, baz ya da tampon çözelti ile istenilen değere ayarlandı ve bu değerler pH metre yardımıyla okundu. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$) kullanılan kimyasallardır.

Elektrokimyasal işlemlerde çalışma, karşıt ve referans elektrotun tek bölmeye yerleştirildiği bölünmemiş hücre ve üç elektrotun farklı bölmelere yerleştirildiği bölünmüş hücre kullanımı önemli faktörlerden birisidir. Çalışmalarımızda referans, çalışma ve karşıt elektrotun tek bölmeye yerleştirildiği bölünmemiş hücre kullandı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Çalışma, karşıt ve referans elektrot içeren bölünmemiş hücre gösterimi

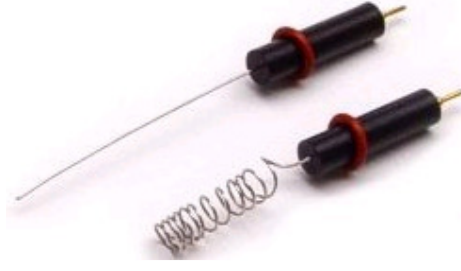
Üç elektrotlu hücrelerde çalışma, karşıt ve referans (Skoog *et al.* 1998) olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal işlemlerde, değeri bilinen, sabit bir potansiyele sahip ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olan bir elektrodun varlığı önemlidir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrotu, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma

elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans alındığı bir elektrottur. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotudur (Ag/AgCl). Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot, Ag/AgCl elektrotudur. Bu elektrot, bir Ag telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem AgCl hem de KCl yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Elektroliz sisteminin en önemli parçası olan çalışma elektrotunda (ÇE), elektrokimyasal türlerin üzerinde reaksiyona girmesiyle incelenecek reaksiyon gerçekleşir. Karşıt elektrotun (KE) ise ÇE’unda oluşan reaksiyona bir etkisi söz konusu değildir. KE, ÇE elektronlarla besler ve devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. ÇE’undaki elektriksel akım elektron transferi nedeniyle faradayik akım olarak tanımlanır. KE, ÇE’undaki Faraday prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. KE’ta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım ÇE’undaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla KE’taki prosesle ilgilenilmez. Elektrokimyasal çalışmalarda inert özelliğinden dolayı platin tel KE olarak yaygın bir şekilde kullanılır (Şekil 3.3).



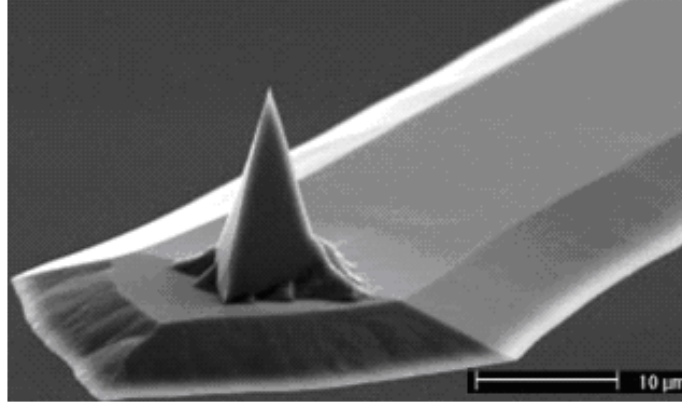
Şekil 3.3. Platin tel karşıt elektrotlar

Referans elektrotun aksine, ÇE'ü kolayca polarize edilebilmeli yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun olduğu anot materyali olarak görev yapmaktadır. Çalışmalarımızda; ÇE olarak altın disk elektrot, demir oksit modifiye altın disk elektrot, KE olarak da platin tel kullanıldı. Deiyonize su kullanılarak hazırlanan Fe_2O_3 nanopartiküllerinden oluşan süspansiyon (100 mg/mL) 30 dakika boyunca sonikatörde bekletildikten sonra altın elektrot yüzeyine düzgün ve homojen bir şekilde kaplandı ve kullanılmadan önce kurutuldu.

Elektrokimyasal analiz cihazı (potansiyostat), referans elektrota karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Çalışmalarımızda CHI tipi işlemsel yükselteçli potansiyostat kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir.

Çalışmalarımızda malzemelerin PL spektrumları, Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorofotometre ile IR bölge spektrumları ise Pelkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre ile incelendi. Optiksel özelliklerin incelenmesinde cam ve kuvarz küvetler, IR özelliklerinin incelenmesinde KBr diskler kullanıldı.

Morfolojisinin incelenmesinde Molecular İmaging Pico Scan AFM sisteminden yararlanıldı. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) hem iletken hem de iletken olmayan yüzeylere uygulanabilir. Yüzeydeki kuvvetlerin önem kazandığı bir teknik olan AFM'de, silikonoksit veya silikonitritden yapılmış keskin bir uç kaldıraç (kentilever) adı verilen ve belli bir güç sabitine yani çok hassas bir esnekliğe sahip materyale bağlanmıştır (Şekil 3.4). AFM tipleri fabrikasyon prosesleri sonucunda elde edilir ve farklı esneklik sabitine sahip AFM uçları mevcuttur.



Şekil 3.4. AFM ölçümlerinde kullanılan bir kaldırıcın ucundaki tip

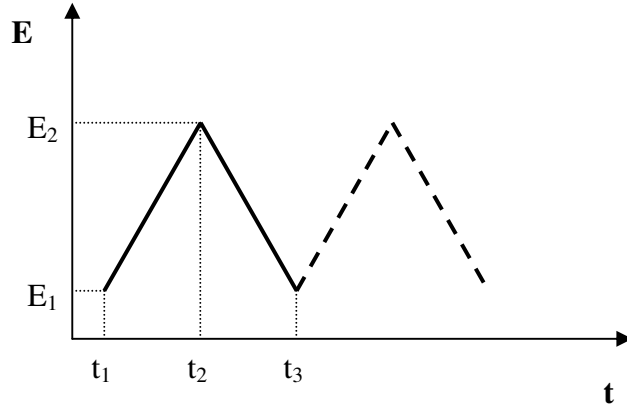
Malzemelerin kristal yapısı x-ışınları difraktometresi (XRD) yardımıyla belirlendi. Çalışmalarımızda, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku–2200 D/Max XRD ve Mini Flex cihazlarından yararlanıldı.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Dönüşümlü voltametri

Voltametri, analitik kimyada ve değişik endüstriyel proseslerde kullanılan bir elektroanalitik metot olup, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Polarizasyonu sağlamak için voltametride, çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olarak alınır. Voltametri, özellikle voltametrimin özel bir tipi olan polarografi, Nobel ödüllü araştırmacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrimin türlerinden biri olan dönüşümlü voltametride, potansiyel bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilir. Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin tekrar aynı doğrusal eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönlür. Voltametride, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali elektrokimyasal hücreye uygulanır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametride çok değişik uyarma sinyalleri kullanılır. Fakat biz burada kullandığımız metoda dayalı uyarma sinyali olan dönüşümlü taramadan bahsedeceğiz.

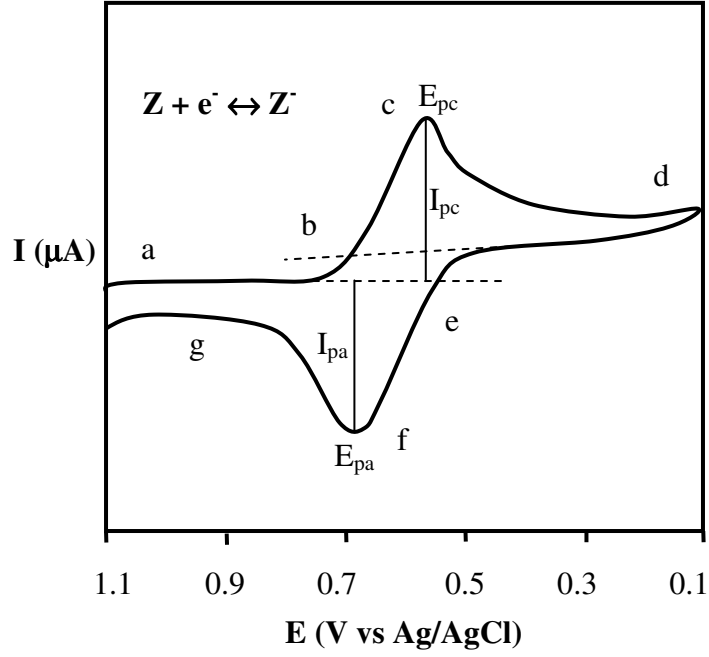
Dönüşümlü voltametri de, potansiyel zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde belirli bir potansiyel değerine kadar artırılıp tekrar başlangıç potansiyeline geri dönülür (Şekil 3.5). Bu esnada hücrede oluşan akım, zamanın ve uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametri de potansiyel (E) zaman (t) grafiği

Genellikle elektrokimyasal bilgiler, dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak elde edilen voltamogram adı verilen potansiyele karşı akım değerlerinin alındığı grafikler şeklinde verilir. Bir elektrokimyasal hücrede reaksiyon gerçekleşirken oluşan akım ve potansiyel değerleri aynı anda ölçülebilir.

Dönüşümlü voltametriyi bir örnek üzerinde açıklamaya çalışalım. Şekil 3.6'da bir türün indirgenip yükseltgenmesini ifade eden tipik bir voltamogram gösterilmiştir.



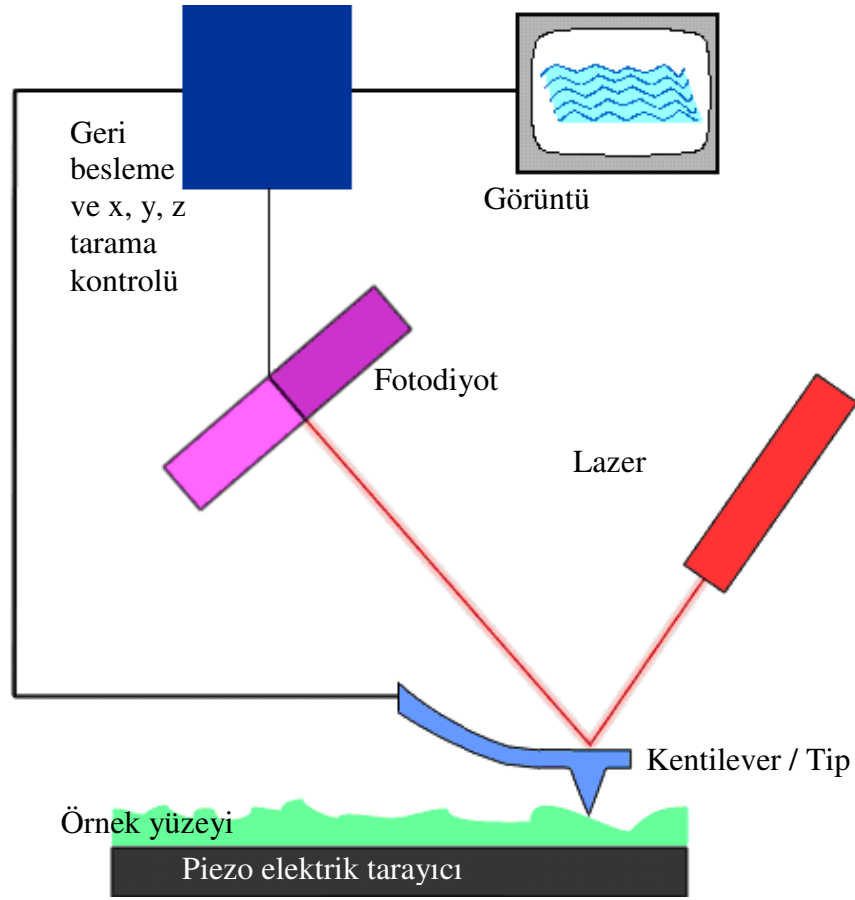
Şekil 3.6. Tipik bir voltamogram gösterimi

Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV/s tarama hızında alınan bu voltamogram 1100 mV ile 100 mV arasında elde edilen dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel 1100 mV'tan başlanıp 750 mV'a gelinceye yani b noktasına ulaşınca kadar tarandığında, potansiyel Z türünün indirgenmesi için yeterince negatif olmadığından dolayı herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel 750 mV'a yani b noktasına gelince Z türünün Z' türüne indirgenmesi nedeniyle bir katodik akım gözlenir. Akımın en yüksek olduğu c noktasına kadar Z türünün yüzey derişimi giderek azalırken akımda ani bir artış meydana gelir. Daha sonra akım, difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesi sonucu hızla azalır. 100 mV'ta yani d noktasında tarama yönü çevrilir. Bu defa reaksiyon tersine döner. Yani Z' türü Z türüne yükseltgenir. Dolayısıyla f noktasında bir anodik akım gözlenir. Yine aynı şekilde difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesine paralel olarak g noktasına kadar akım azalır.

3.2.2. Morfoloji analiz yöntemi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) oldukça yüksek çözünürlükle malzemelerin morfolojileri hakkında bilgi elde edinilen önemli bir yöntemdir. AFM sayesinde hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında morfolojik bilgi almak mümkündür. AFM tipi ile örnek arasında elektrostatik, Van der Waals, kapiler, kimyasal bağlar, sürtünme ve

magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. AFM’de silikonoksit veya silikonitritden yapılmış keskin bir tip kaldırıcı adı verilen ve belli bir güç sabitine yani çok hassas bir esnekliğe sahip materyale bağlanmıştır. Kaldırıcı yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında kuvvet etkileşimleri nedeniyle kaldırıcıta eğilmeler olur ve bu sapma hareketlerinin ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Şekil 3.7, ucu tutan kaldırıcının sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir.



Şekil 3.7. Atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) şematik görünüşü

Farklı fotodiyot bölmelerinin sinyali arasındaki fark lazer demetinin pozisyonunu belirler. Bu kaldırıcının yükseklik bilgisi bilgisayara gönderilip x, y ve z pozisyonuna karşı kaydedilir. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskobunda tünel akımını kontrol eden sistemle benzerlik gösterir. Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı kaldırıcının ve ucunun fiziksel niteliklerine bağlıdır. Kaldırıcılar oldukça küçük ve hassas parçalardır. Kaldırıcılar yaklaşık olarak on, yirmi mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya

konik şekilli uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir. AFM üç farklı moda sahip olup bu modlar için farklı frekansa sahip tipler kullanılır.

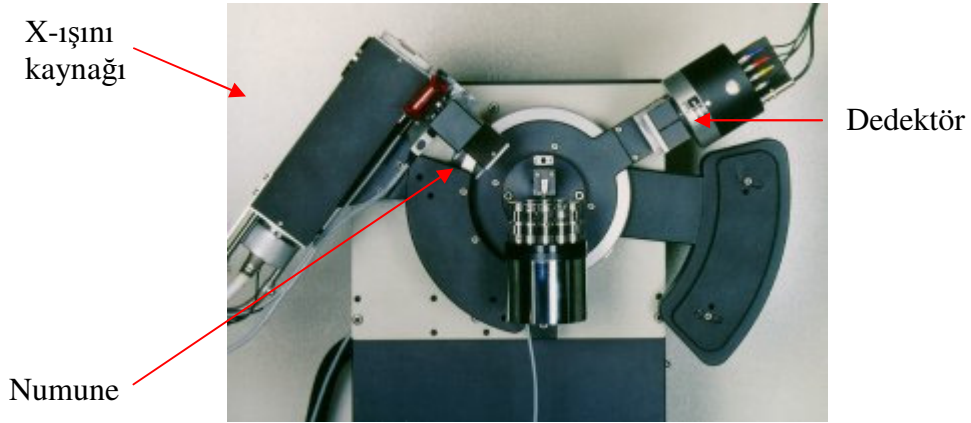
3.2.3. Yapı analiz yöntemi

Nanopartiküller, nanoteller, nanofilmler ve daha pek çok malzemenin kristal yapısı günümüz literatüründe x-ışınları kırınımı (XRD) tekniğinden yararlanılarak belirlenmektedir. Çalışmalarımızda nanopartiküllerin kristal yapısı XRD tekniğinden yararlanılarak belirlendi. XRD, kristal yapılarının tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. XRD'yi çok kullanışlı yapan, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir.

XRD'nin çalışma prensibi, incelenecek örneğe x-ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerinin toplamasıdır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir. Diğer bir deyişle x-ışını kırınımı, bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansıması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmeyecektir.

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. Bu türde x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir filamandan (tungsten gibi) ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır, molibden gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler (Skoog *et al.* 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybindan dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron

tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra Şekil 3.8’de gösterilen değişik açılarda tarama yapılabilen sisteme yerleştirilen numune üzerine gönderilir. Şekil 3.8’de bir XRD’ye ait x-ışını üreten sol üstteki kaynak ile sağ üstteki dedektör birbirine V şeklinde bir açıyla bağlanmıştır. Bu açı değişebilmekte olup orta hazne örnek yüklemesi için kullanılmaktadır. Daha sonra bu örnekten yansıyan ışınlar dedektöre gelir.

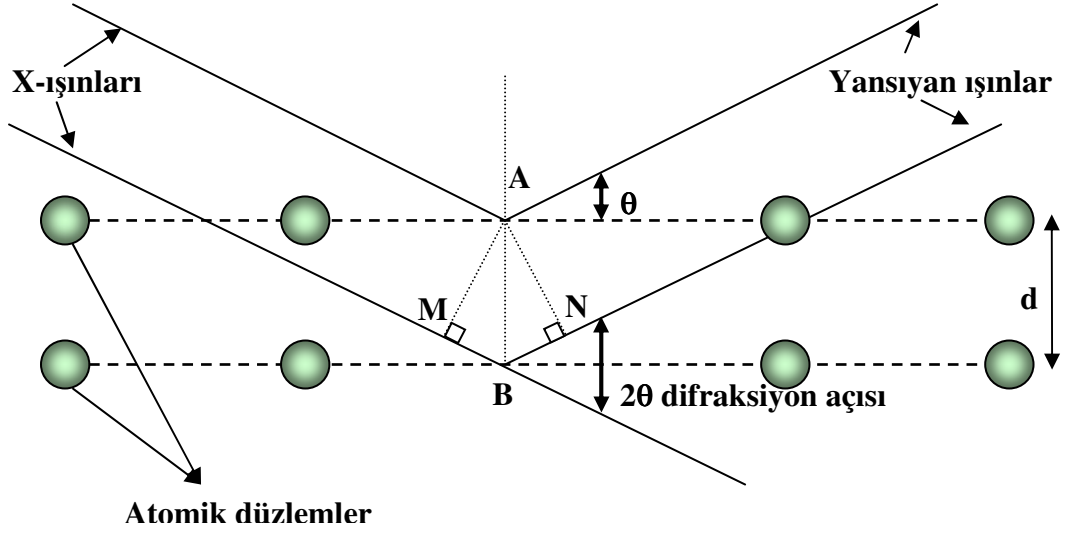


Şekil 3.8. XRD'nin temel parçaları, ışın kaynağı ve dedektörün numuneye göre pozisyonları

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınım uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni (paterni) oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.9’da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.9’daki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ' ’nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların

uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.9’da ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark, Eşitlik 3.1 şeklinde yazılabilir.

$$MBN = MB + BN \quad (3.1)$$



Şekil 3.9. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

AMB ve ANB dik üçgenlerinden; Eşitlik 3.2 ve 3.3 yazılır.

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.2)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.3)$$

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark, Eşitlik 3.4’de gösterildiği gibi bulunur.

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (3.4)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle, Eşitlik 3.5 yazılabilir.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.5)$$

Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.

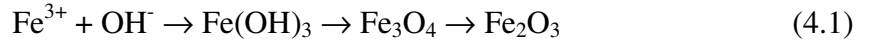
3.2.4. Elementel analiz yöntemi

İncelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numune içinde istenilenden başka elementlerin olup olmadığı EDS tekniği ile belirlenebilir. Çalışmalarımızda malzemelerin stokiyometrik özellikleri EDS tekniğinden yararlanılarak belirlendi. EDS genelde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. SEM’de numune yüzeyi tarama düzeninde yüksek enerjili elektron demeti ile taranır. Yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış e^- ’lar, Auger e^- ’ları, ikincil e^- ’lar, x-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bunlardan geri saçılmış ve ikincil e^- ’lar SEM’in temelini oluşturur. EDS’in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedeki elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan x-ışınının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ Nanopartiküllerinin Hazırlanması

Hem γ -Fe₂O₃ hem de α -Fe₂O₃ yarıiletken nanopartikülleri, yeni geliştirdiğimiz basit, hızlı ve ekonomik bir kimyasal yöntem kullanılarak hazırlandı. Bu yöntem demir oksit partiküllerinin sanayide üretilmesinde kullanılan yöntemlere göre oldukça basit ve ekonomik olmakla birlikte karmaşık cihaz ve sistemlere de ihtiyaç duymaz. Bu sayede demir oksit nanopartikülleri basit bir laboratuvar ortamında kolaylıkla hazırlanabilir. Literatürde Fe₂O₃ partiküllerinin kimyasal yöntemlerle hazırlanmasında genellikle birçok basamak üzerinden işlem gerçekleştirilmektedir. Öncelikle demir iyonu sağlayacak bir demir tuzu, NaOH, NH₃ gibi bir baz kullanılmak suretiyle Fe(OH)₃ halinde çöktürüldükten sonra çeşitli işlemlerle Fe₃O₄ üzerinden Fe₂O₃ partiküllerinin sentezi gerçekleştirilmektedir (Eşitlik 4.1).



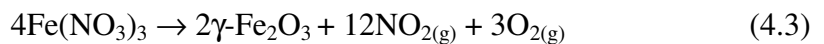
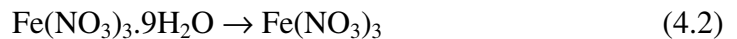
Bu çalışmalar sonucu elde edilen Fe₂O₃ partikülleri hem γ -Fe₂O₃ hem de α -Fe₂O₃ fazlarını içermekle birlikte bünyesinde çeşitli demir hidroksit türlerini de barındırmaktadır. Bu duruma bazik ortamda çalışmanın sebep olduğu bilinmektedir. Biz çalışmalarımızda asidik ortamda çalışarak bu dezavantajı ortadan kaldırdık. Bazik ortamda demir iyonlarını oksitlemek için baz ilavesi ve farklı süreçler gereklidir. Geliştirdiğimiz bu yeni teknik sayesinde hem asidik ortamda demir iyonlarının direk oksidasyonu sağlanmış hem de bazik ortamda elde edilen demir oksitlere göre çok daha saf demir oksit nanopartikülleri hazırlanmıştır.

Burada amaç, tek faza sahip, homojen γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerini hazırlamak ve istenildiği zaman bir fazdan ötekine geçişi sağlayacak basit bir yol geliştirmektir. Ayrıca elde edilen nano yapıların kristal yapıda olması önemlidir. Çalışmalarımızda kristal yapıların bazik ortama göre asidik ortamda çok daha yüksek verimle hazırlanabildiğini gördük. Bazik ortamda hazırlanan malzemeler, kristal yapıdan

çok amorf yapıya geçme eğilimi gösterdi. Bunun sonucu olarak çalışmalarımızı büyük çoğunlukla asidik ortamlarda gerçekleştirdik.

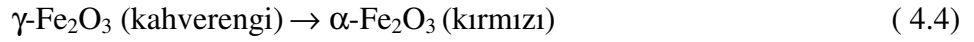
Yaptığımız çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartikülleri literatürde elde edilenlere göre daha küçük boyutlara sahiptir. Geleneksel bulk (yığın) demir oksitlerle karşılaştırıldığında geniş yüzey alanlı ve kuantum sınırlama etkisine sahip düşük boyutlu demir oksit nanopartikülleri, daha farklı ve gelişmiş elektronik, optik, magnetik ve katalitik özellikler sergiler. Bunun sonucu olarak bu malzemeler birçok alanda heyecan verici gelişmelere, yeniliklere sebep olmaktadır.

Tez kapsamındaki bu çalışmada, γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartikülleri aşağıda ayrıntısı verilen çok basit ve avantajlı bir prosedür izlenerek hazırlandı. Demir kaynağı olarak Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu kullanıldı. Bu çözelti üzerine ayrı bir kapta hazırlanan 25 mL 0,1 M EDTA çözeltisi ilave edildi. Derişimi 0,1 M olacak şekilde tartılan Fe(NO₃)₃.9H₂O, 25 mL deiyonize suda çözüldü (pH≈5). Daha sonra bu karışım üzerine saf etanol çözeltisinden 150 mL (suyun yaklaşık 3 katı) ilave edildi. Bu karışım bir magnetik karıştırıcı ısıtıcıda çok hızlı (300 rpm'de) karıştırmak suretiyle 30 dakika 80 °C'de ısıtıldı (Eşitlik 4.2). Daha sonra çözelti soğutulmadan dekantasyon yöntemiyle ısıya dayanıklı porselen bir kap içine alındı ve dipte kalan çökelti atıldı. Böylece sadece çözeltiliye dağılmış daha küçük boyutlara sahip partiküller alınırken dibeye çökmüş daha büyük partiküller ayrılmış oldu. Porselen kaba alınan çözelti karışımı hemen bir fırına yerleştirilerek 250 °C'de 2 saat tutuldu. Fırından çıkarılan kap oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutularak partiküller ayrıldı. Sonra santrifüj kullanılarak çökelti 1 defa destile su ile 3 defa da saf etanol ile yıkandı. Son olarak laboratuvar ortamında, oda sıcaklığında kendi haline bırakılarak kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan (Eşitlik 4.3) toz halindeki çökelti kahverengidir ve saf γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinden oluşur.

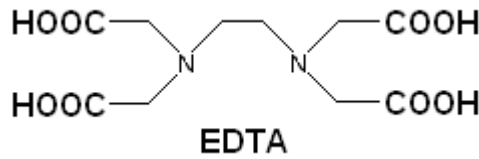


Yukarıda anlatılan yöntemle hazırlanan γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri sadece ısı bir işlem kullanılarak α -Fe₂O₃ nanopartiküllerine dönüştürüldü. Bunun için fırına alınan γ -

Fe₂O₃ nanopartikülleri, fırının sıcaklığı dakikada 5 °C arttırılmak suretiyle (5 °C/dak) 700 °C'ye çıkarıldı ve 1 saat bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra fırından çıkarılan partiküller kendi haline bırakılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Böylece hazırlanan toz kırmızı renge sahiptir ve saf α-Fe₂O₃ nanopartiküllerinden oluşur.



Yarıiletken Fe₂O₃, oldukça yön bağımlı bir yapıya sahiptir ve büyüme yönü istenildiği şekilde sınırlandırılabilir. Bunun sonucu olarak kolaylıkla Fe₂O₃ partiküllerinin boyutu küçültülebilir ve Fe₂O₃ nanopartikülleri hazırlanabilir. Burada, kullanılan EDTA (etilendiamintetraasetikasit)'nin etkisiyle kalıp kullanılmadan yarıiletken nanopartiküllerin üretimi söz konusudur. EDTA'nın açık formülü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. EDTA ligantının açık formülü

Burada EDTA hem yüzey aktif madde hem dağıtıcı (disperse edici) hem de bir oksidan (yükseltgeyici) olarak görev alır. Böylece partiküllerin bir araya gelmesi (agglomerasyonu) önlenerek oldukça yüksek yüzey alanına sahip Fe₂O₃ nanopartikülleri meydana gelir.

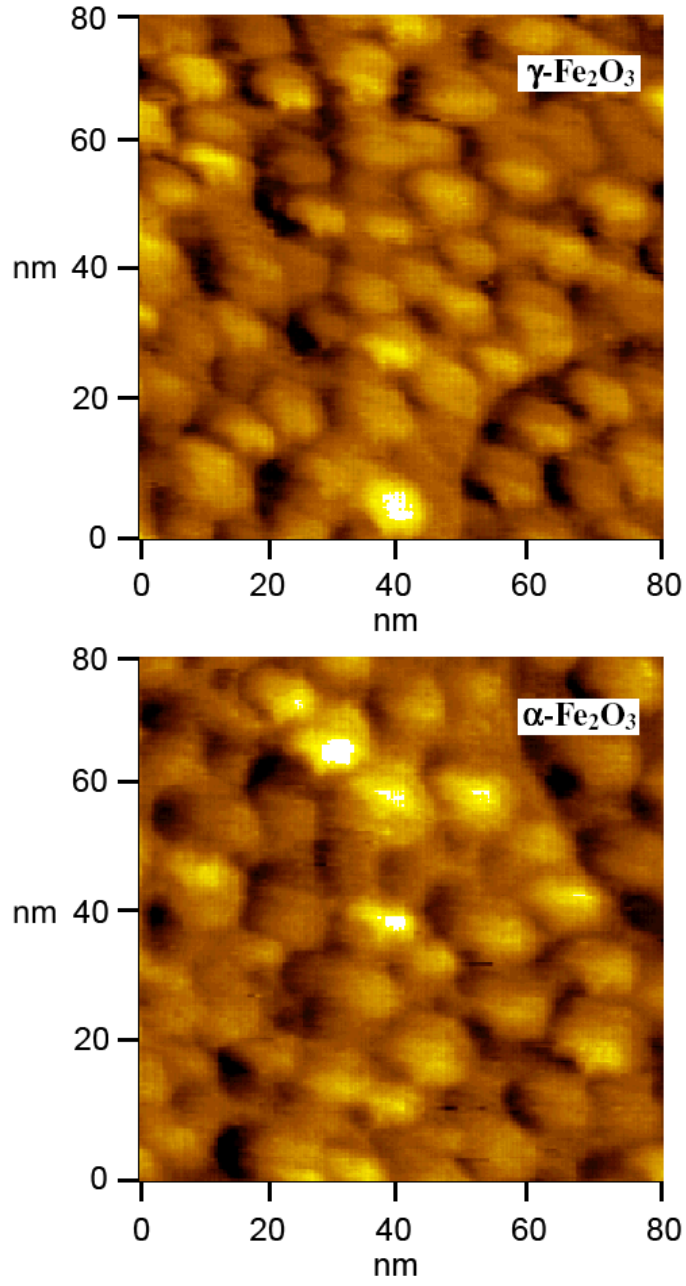
Kahverengi γ-Fe₂O₃ nanopartiküllerinden kırmızı α-Fe₂O₃ nanopartiküllerinin ısıl işlemle eldesi esnasında sıcaklık dereceli olarak 700 °C'ye çıkarılmalıdır. Yaptığımız çalışmalarda en uygun ısıl prosedürün fırının sıcaklığını dakikada 5 °C arttırmak olduğu bulunmuştur. Isıtma işlemi aşama aşama yapıldığı takdirde faz geçişleri için kristal düzlemlerinin dönüşümlerinin tamamlanması mümkün olmaktadır. Böylece saf faz demir oksit eldesi mümkün olmaktadır. Fırının sıcaklığının direk olarak 700 °C'ye çıkarılması durumunda elde edilen yapının γ-Fe₂O₃ ve α-Fe₂O₃'in bir karışımı olduğu görülmüştür.

Demirin oksidasyonu bazik ortamda baz ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Geliştirdiğimiz bu yöntemde ise demirin oksidasyonundan birinci derecede atmosferde

bulunan oksijen, ikinci derecede ise EDTA sorumludur. Isının yardımıyla atmosferdeki O₂ demiri oksitlerken, EDTA'nın karboksil gruplarındaki oksijenlerde oksidasyona katkıda bulunur.

4.2. Asidik pH'larda sentezlenen γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin AFM ile morfolojisinin belirlenmesi

Yarıiletken Fe₂O₃ nanopartiküllerinin morfolojileri AFM tekniğinden yararlanılarak belirlendi. Şekil 4.2, pH'sı yaklaşık 5 olan asidik ortamda hazırlanan demir oksit nanopartiküllerinin boyutlarını ve şekillerini gösteren AFM görüntüleridir. Bu AFM görüntüleri hem γ -Fe₂O₃ hem de α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin taneciklerinin küresel yapıda ve oldukça homojen (tek tip) boyutlara sahip olduğunu göstermektedir. Kimyasal olarak hazırlanan γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri ortalama 10 nm boyutlara sahip iken, γ -Fe₂O₃'ün aşamalı bir prosedürle ısıtılmasına tabi tutulması sonucunda hazırlanan α -Fe₂O₃ nanopartikülleri ortalama 14 nm boyutlara sahiptir. Bu durum, γ -Fe₂O₃'den α -Fe₂O₃'e faz değişimi neticesinde tanecik boyutunun arttığını göstermektedir. Böylece, faz değişimi ile nanopartiküllerin şekillerinde herhangi bir değişiklik olmaz. Bununla birlikte faz değişimi nanopartiküllerin boyutlarının değişmesine sebep olur. Bu sonuç literatürle uyumlu olup, γ -Fe₂O₃'ün α -Fe₂O₃'den daha küçük partikül boyutuyla elde edilebildiği tezini doğrulamaktadır.

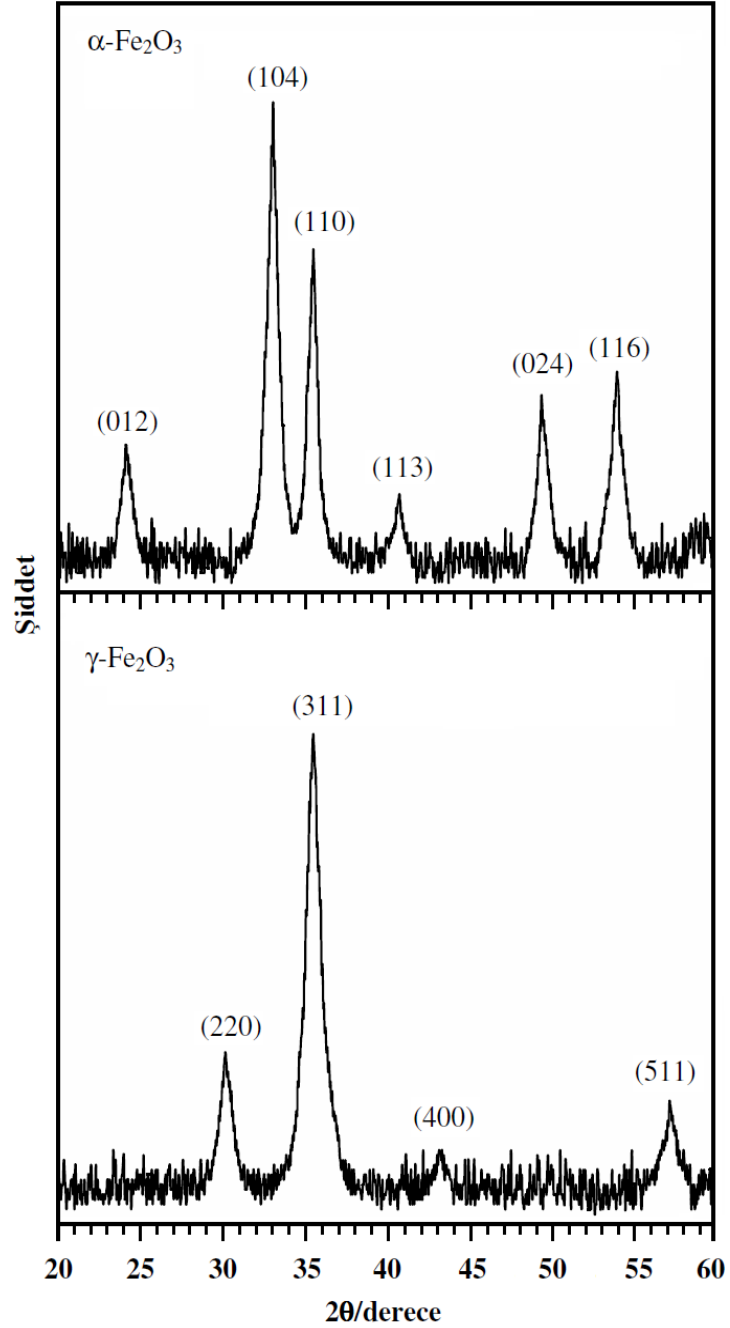


Şekil 4.2. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin AFM görüntüleri

4.3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin faz dönüşümleri ve kristal yapılarının belirlenmesi

Demir oksit nanopartiküllerinin faz dönüşümleri ve kristal yapıları XRD tekniğinden yararlanılarak incelendi. Kafes sabitleri $a = 0,5036$ ve $c = 1,3749$ nm olan, hematit olarak bilinen rombohedral faz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve kafes sabitleri $a = 0,5036$ nm olan,

maghemit olarak bilinen kübik spinel faz $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin toz (powder) XRD difraktogramları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin XRD difraktogramları

Kimyasal olarak hazırlanan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin XRD difraktogramlarında 2θ ölçeğinde $24,1^\circ$, $33,2^\circ$, $35,6^\circ$, $40,9^\circ$, $49,5^\circ$ ve $54,1^\circ$ 'de difraksiyon pikleri gözlemlendi. Bu pikler sırasıyla, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün (012), (104), (110), (113), (024) ve (116) yönelimlerine

karşılık gelir. γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin XRD difraktogramlarında 2 θ ölçeğinde 30,2°, 35,6°, 43,3° ve 57,3°'de difraksiyon pikleri gözlemlendi. Bu difraksiyon pikleri sırasıyla, γ -Fe₂O₃'ün (220), (311), (400) ve (511) yönelimlerine karşılık gelir.

XRD sonuçlarından görüldüğü üzere her iki difraktogramda, birbirinden tamamen farklı piklere yani, birbirinden tamamen farklı difraksiyon desenlerine sahiptir. Hem α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin hem de γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin difraksiyon desenleri saf faza sahiptir yani, difraktogramlarda başka herhangi bir türe ait pik yoktur. Bunun sonucu olarak geliştirdiğimiz bu yöntemle α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ partikülleri tamamen saf ve homojen faz ile elde edilebilirler.

XRD sonuçları, α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin düzlemler arası mesafesi, $d = 0,270$ nm olan (104) yönelimini, γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin ise düzlemler arası mesafesi, $d = 0,252$ nm olan (311) yönelimini tercih ettiğini gösterdi. Yani, α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin kristal düzlemleri arasındaki mesafe γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerininkinden büyüktür. Bu durum α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutunun γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutundan daha büyük olduğunu gösterir. Bu XRD sonuçları ile AFM sonuçları oldukça iyi bir uyum içindedir. Karşılaştırma amacıyla α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin XRD sonuçları α faz demir okside ait 33-0664 numaralı JCPDS-ICDD kartı ile γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin XRD sonuçları ise γ faz demir okside ait 39-1346 numaralı JCPDS-ICDD kartı ile karşılaştırılmış olup sonuçta elde edilen veriler bu kartlarla mükemmel bir uyum içindedir.

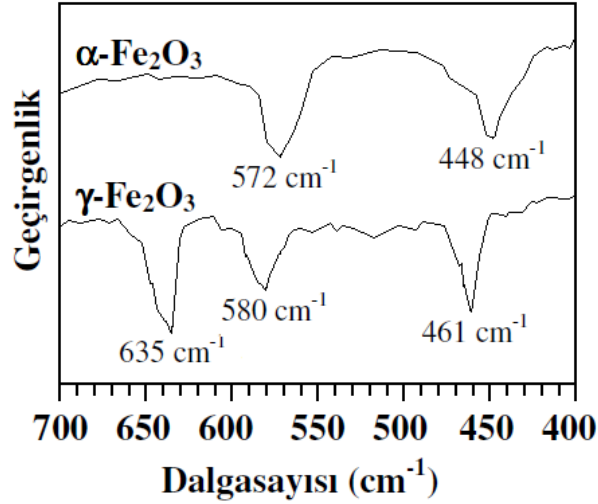
XRD sonuçlarından yararlanılarak, Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.5) kullanılarak partikül boyutu (D) belirlenebilir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.5)$$

Burada D partikül boyutu (nm), K Scherrer sabiti (0,9), λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu (0,154 nm), β pik yarı yüksekliğinin tam genişliği (full width at half maximum=FWHM), θ pikin difraksiyon açısıdır. XRD verilerinde elde edilen piklerden ve Scherrer eşitliğinden yararlanılarak γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutunun 9 nm, α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutunun ise 12 nm olduğu belirlenmiştir. Bu veriler AFM verileriyle iyi bir uyum içindedir. Hem XRD hem de AFM sonuçları faz dönüşümü

gerçekleştğinde partikül boyunun değiştiğini göstermektedir. Partikül boyutu, γ 'dan α 'ya faz değişimi gerçekleştiğinde artmaktadır.

Demir oksit nanopartikülleri için α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ faz dönüşümleri ve yapı tayinleri XRD'nin yanı sıra FT-IR yöntemiyle de incelendi. Şekil 4.4, demir oksit nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumlarıdır.

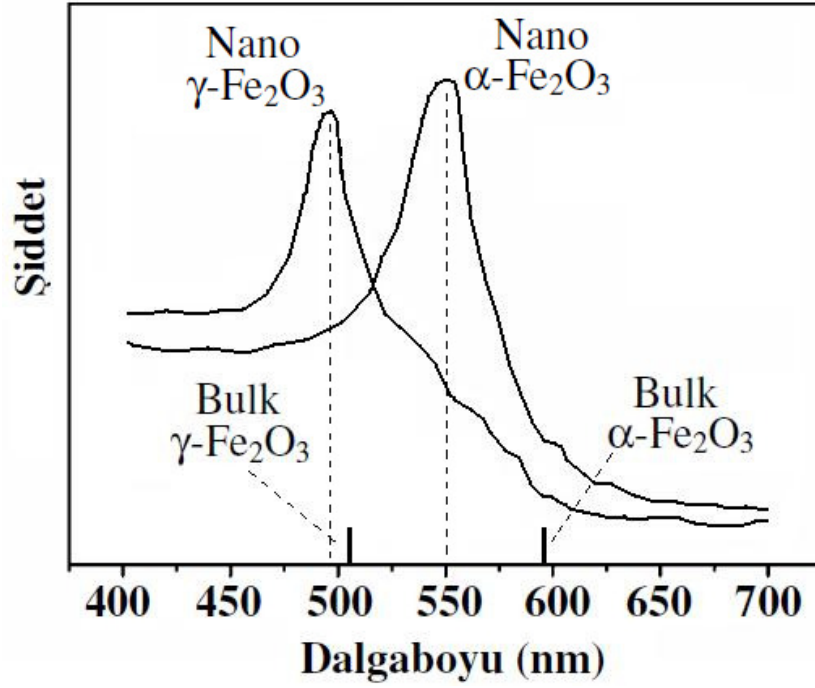


Şekil 4.4. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları

Bu spektrumlar, α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ faz oluşumlarını doğrular. α -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait IR spektrumu, 448 ve 572 cm⁻¹'de iki adet pike sahiptir. Bu pikler, α faz Fe₂O₃'deki karakteristik Fe-O bağ gerilme titreşimine aittir. γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait IR spektrumu ise, 461, 580 ve 635 cm⁻¹'de üç adet pike sahiptir. Bu pikler, γ faz Fe₂O₃'deki karakteristik Fe-O bağ gerilme titreşimine aittir. γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃'e göre daha fazla titreşim bölgesine sahip olup bu durum literatürle uyumludur. γ -Fe₂O₃ faza ait pikler, α -Fe₂O₃ faza ait piklere göre daha yüksek dalgasayısına ve daha yüksek enerjiye sahip bölgededirler. Bu durum, daha küçük partikül boyutuna sahip olan γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin titreşmesi için daha yüksek enerjili IR ışınına ihtiyaç duymasından ileri gelir. Bu sonuç, XRD verileriyle uyumludur.

4.4. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi

Kimyasal olarak hazırlanan γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin optiksel özellikleri PL ölçümleri ile belirlendi. Şekil 4.5, 400–700 nm aralığında alınan γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait PL spektrumlarıdır.



Şekil 4.5. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin PL spektrumları

Örnekler için lüminesans spektrumları 390 nm’de uyarma yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Yığın (bulk) γ -Fe₂O₃ için literatürde belirtilen maksimum emisyon dalgaboyu değeri 510 nm ve α -Fe₂O₃ için literatürde belirtilen maksimum emisyon dalgaboyu değeri 590 nm’dir. Bizim hazırladığımız demir oksit nanopartiküllerinin maksimum emisyon dalgaboyları ise hem γ -Fe₂O₃ için hem de α -Fe₂O₃ için daha düşük emisyon dalga boylarına diğer bir deyişle, daha yüksek enerjili (daha yüksek frekanslı) bölgeye kayma göstermiştir.

Yaptığımız çalışmalarda, γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri için 495 nm’de, α -Fe₂O₃ nanopartikülleri için ise 550 nm’de pik maksimumuna sahip PL spektrumları elde edilmiştir. Gerek γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri için gerekse α -Fe₂O₃ nanopartikülleri için alınan PL spektrumlarına ait pikler, yığın materyallerin karakteristik değerlerine göre maviye

kayma gösterdi. Bu durum, partikül boyutunun 10 nm'ler civarına çekilmesiyle, elektronların hareket alanının her üç boyutta da sınırlandırılmasının dolayısıyla da kuantum sınırlama etkisinin bir sonucudur. Ayrıca, Şekil 4.5.'de gözlenen güçlü emisyon pikleri, γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin yüksek optiksel kaliteye sahip olduğunu gösterir.

Böylece demir oksit materyalini değiştirmeden sadece faz değişimi gerçekleştirilerek hem yapısal hem de optiksel özellikler değiştirilebilir. Yani, aynı materyalden nano boyutlarda faz değişimi gerçekleştirmek suretiyle farklı yapısal ve optiksel özelliklere sahip nanopartiküller hazırlanabilir.

Optiksel spektrumlarından yararlanarak bir materyalin optiksel bant aralığı enerjisini hesaplamak için genelde Tauc eşitliği (Eşitlik 4.6) kullanılmaktadır (Tauc, 1974).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (4.6)$$

Burada $h\nu$ foton enerjisini, α absorpsiyon katsayısını, E_g bant aralığı enerjisini, h Planck sabitini, ν kullanılan ışığın frekansını ve A etkin kütleyle ilişkili bir sabiti ifade etmektedir. Spektrumdan yararlanılarak $[(\alpha - \alpha_1)hv]^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilip bant aralığı enerjisi belirlenebilmektedir. Spektrumundaki lineer kısmın $[(\alpha - \alpha_1)hv]^2$ 'nin sıfıra eşit olduğu yani, absorpsiyonun sıfır olduğu doğrunun ekstrapolasyonu ile bulunan değer doğrudan bant aralığı enerjisini verir. Burada α_1 , absorpsiyonun minimum olduğu değer olan sıfıra eşit kabul edilirse $(\alpha hv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiğinden de bant aralığı enerjisi hesaplanabilir. α absorpsiyon katsayısı yerine A optiksel absorpsiyon kullanılabilir. Burada, α ile A arasında $A = 0,434\alpha d$ ilişkisi vardır (Gurney and Mott, 1940). $(\alpha hv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye ya da $(Ahv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği düz çizgi olmalıdır ve mevcut eğrinin enerji eksenini ($h\nu$) kestiği nokta materyalin bant aralığı enerjisine (E_g) karşılık gelir (Guillen and Herrero, 1991).

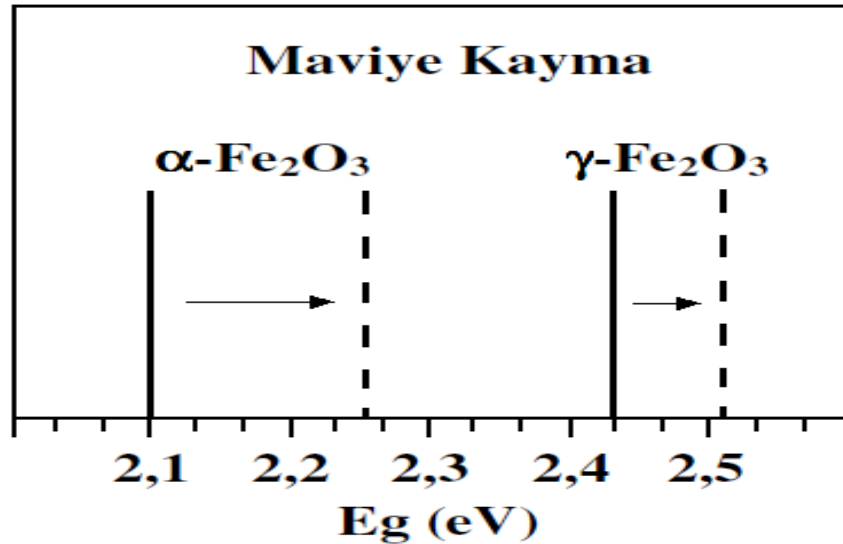
PL spektrumlarında elde edilen piklerin maksimum noktalarının dalga boyu dolayısıyla da frekansı bant aralığı enerjisinin belirlenmesinde kullanılır. PL spektrumundaki pik maksimumuna ait frekans (ν), Eşitlik 4.7'den belirlendikten sonra Plank sabiti ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s = $4,14 \times 10^{-15}$ eV.s) ile çarpıldığında, o materyale ait bant aralığı enerjisi (E_g) belirlenmiş olur.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4.7)$$

Burada c ışık hızı (2.998×10^{17} nm.s⁻¹), λ pik maksimumuna ait dalga boyu (nm), ν ise ilgili pikin frekansdır.

Hem α -Fe₂O₃ hem de γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait PL spektrumlarından yola çıkarak yukarıdaki şekilde bant aralığı enerjileri hesaplandığında yığın değerlerine göre nanopartiküllerin bant aralığı enerjisinin arttığı görüldü. Bu durum Şekil 4.6'da açık olarak görülmektedir.

Demir oksit nanopartiküllerinin bant aralığı enerjisinin artmasıyla meydana gelen maviye kayma, dalga hareketi yapan elektronların hareket alanının sınırlanmasının yani, kuantum sınırlama etkisinin bir sonucudur. α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin bant aralığı enerjisi 2,26 eV olup, bulk α -Fe₂O₃'in bant aralığı enerjisine (2,1 eV) göre yaklaşık 0,16 eV daha yüksek enerjili bölgeye doğru kayma göstermiştir. Aynı şekilde, γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin bant aralığı enerjisi 2,51 eV olup, bulk γ -Fe₂O₃'in bant aralığı enerjisine (2,43 eV) göre yaklaşık 0,08 eV daha yüksek enerjili bölgeye doğru kayma göstermiştir. Sonuç olarak her iki demir oksitin bant aralığı enerjisi boyutu küçültmek suretiyle mavi bölgeye doğru kayma göstermiştir.

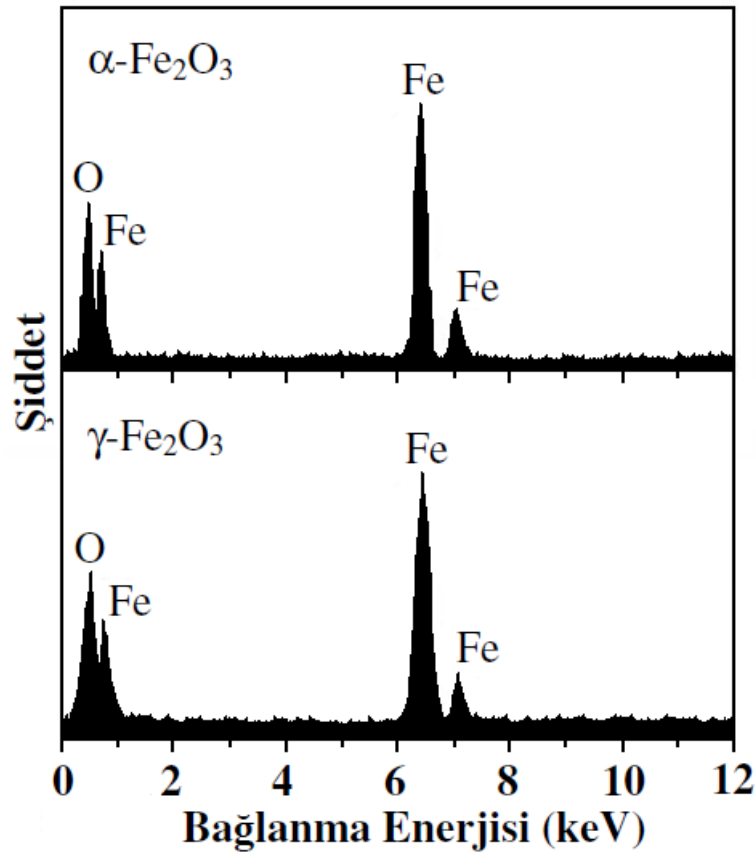


Şekil 4.6. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerin ve yığın (bulk) hallerinin bant aralığı enerjisi

α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin bant aralığı enerjisi, γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerine göre iki kat daha fazla kayma göstermiştir. Bu durum, α -Fe₂O₃ fazı için kuantum sınırlama etkisinin, γ -Fe₂O₃ fazına göre daha etkin ve verimli olduğunu ifade eder. Böylece farklı fazlara sahip demir oksit nanopartikülleri hem farklı kristal yönelimine, hem farklı partikül boyutuna hem de farklı optik özelliklere sahiptir. Bu sonuçlar materyallerin bant aralığı enerjisinin direk olarak partikül boyutu ve kristal yönelimi gibi sınırlayıcı etkide bulunan özelliklerle ilişkili olduğunu açık bir şekilde gösterir.

4.5. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin stokiyometrilerinin belirlenmesi

Demir oksit nanopartiküllerinin elementel bileşimi (Fe/O) EDS tekniğinden yararlanılarak belirlendi. EDS sonuçları, γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerini hazırladığımız yöntem ile oldukça stokiyometrik partiküller hazırlanabildiğini gösterir. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin EDS spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait EDS spektrumları

EDS analizleri sonucu yapı içerisinde demir ve oksijenden başka herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Yani hazırlanan partiküller saf demir oksit fazına sahiptir. Sonuç olarak, α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait EDS spektrumlarının kalitatif ve kantitatif analizleri, yapıda sadece Fe ve O bulunduğunu ve stokiyometrinin 2/3 (Fe/O) oranına sahip olduğunu gösterir.

4.6. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin elektrokimyasal özellikleri ve H₂O₂ duyarlılığı

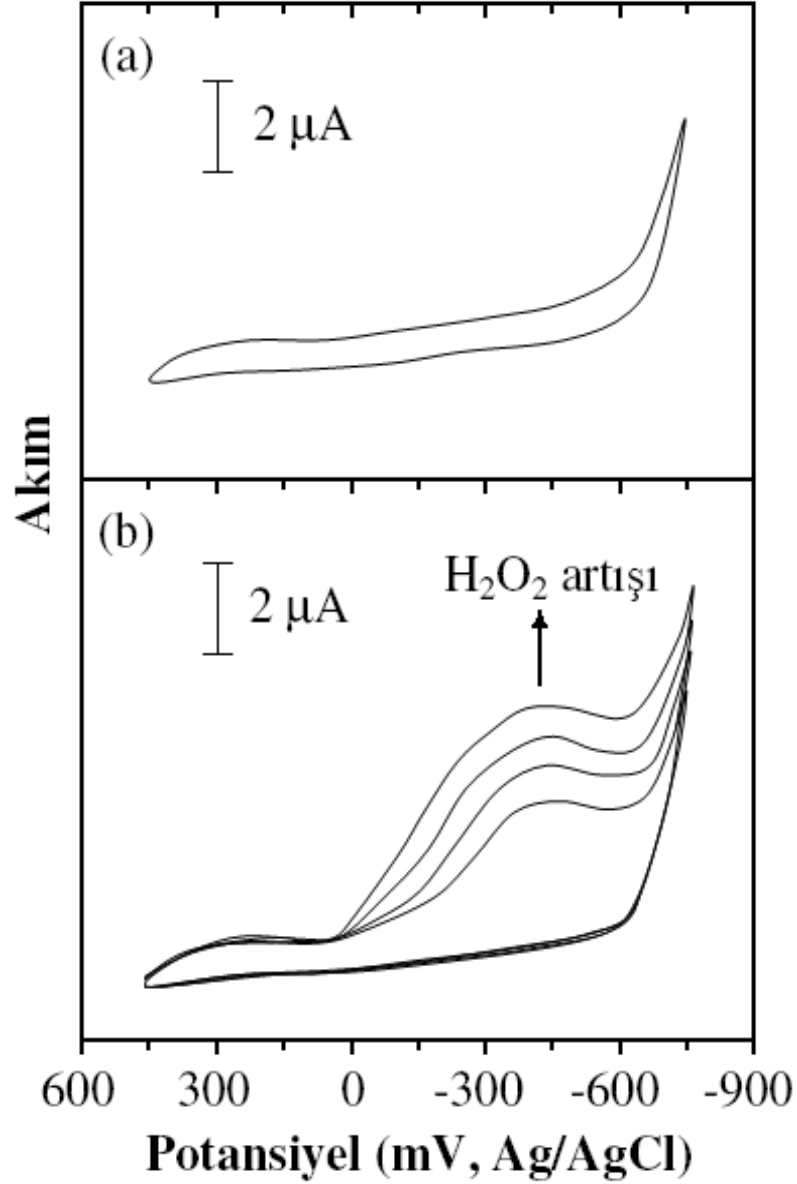
Bu çalışmada, demir oksit nanopartiküllerinin hidrojen peroksit hassasiyeti elektrokimyasal olarak incelendi. γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle belirlendi. Yapılan çalışmalarda, γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃'in sergiledikleri elektrokimyasal özelliklerin aynı olduğu tespit edildi. Yani, faz değişiminin türlerin elektrokimyasal davranışları üzerinde bir fark oluşturmadığı görüldü.

Genellikle nanopartiküller, kimyasal ve biyolojik sensör olarak kullanılmak amacıyla elektrot üzerine modifiye edilebilir (Lucarelli, 2008, Palecek, 1998). Biyolojik ve kimyasal sistemlerde H₂O₂ mevcudiyeti önemli olup bu zararlı kimyasalın indirgenerek canlıların en önemli ihtiyaçlarından olan suya dönüştürülmesi oldukça popüler bir araştırma sahasıdır. Bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmakla birlikte özellikle elektrokimyasal çalışmalar ön plandadır. H₂O₂'in analizi ve indirgenmesi için çeşitli elektrot malzemeleri geliştirilmekle birlikte en çok enzim modifiye elektrotlar üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Fakat enzim modifiye elektrotlar, enzimlerin aktivite kaybından dolayı belirli bir süre sonra kararsızlaşırlar ve verimli bir şekilde kullanılamaz hale gelirler. Buda bu alandaki ana problemdir.

Bu çalışmada, biz biyolojik nötral ortamlarda yarıiletken Fe₂O₃ nanopartiküllerinin hidrojen peroksitin saptanarak analizini gerçekleştirmek için uygun bir potansiyele sahip olduğunu belirledik. Şekil 4.8.a, çıplak altın elektrotun, Şekil 4.8.b ise demir oksit modifiye altın elektrotun H₂O₂ çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramlarıdır. Modifiye elektrotta, yaklaşık -450 mV'ta H₂O₂'in indirgenmesine karşılık gelen bir pik gözlenirken, çıplak altın elektrot bu ortamda herhangi bir pik (cevap) vermedi.

Şekil 4.8.b, farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında modifiye elektrotun dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte

pik akımının da arttığı görülmektedir. Bu durum, Fe_2O_3 nanopartiküllerinin H_2O_2 indirgenmesini katalizlediğini gösterir. Sonuç olarak, elektrot yüzeyine kaplandığında Fe_2O_3 nanopartikülleri, yüksek yüzey-hacim oranı ve yüksek katalitik özelliklerinden dolayı H_2O_2 'in saptanarak analizi için oldukça yüksek duyarlılığa sahip bir elektrokatalizör işlevi görebilir.



Şekil 4.8.(a) 0,10 mM H_2O_2 çözeltisi içinde alınan çıplak altın elektrodun dönüşümlü voltamogramı, (b) 0,10, 0,12, 0,14, 0,16, mM H_2O_2 çözeltisi içinde alınan Fe_2O_3 modifiye altın elektrodun dönüşümlü voltamogramı

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ yarı iletken nanopartikülleri, geliştirdiğimiz basit, hızlı ve ekonomik bir kimyasal yöntem kullanılarak hazırlandı. Fe₂O₃ nanopartikülleri bu yöntem sayesinde basit bir laboratuvar ortamında hazırlanabilir. Bu yöntem sayesinde hem asidik ortamda demir iyonlarının direk oksidasyonu sağlanmış hem de bazik ortamda elde edilen demir oksitlere göre çok daha saf demir oksit nanopartikülleri hazırlanmıştır. Hazırladığımız γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartikülleri literatürde elde edilenlere göre daha küçük boyutlara sahiptir. Bulk demir oksitlerle karşılaştırıldığında geniş yüzey alanlı ve kuantum sınırlama etkisine sahip düşük boyutlu demir oksit nanopartikülleri, daha farklı ve gelişmiş elektronik, optik, magnetik ve katalitik özellikler sergiler.

Fe₂O₃, yön bağımlı bir yapıya sahiptir ve büyüme yönü istenildiği şekilde sınırlandırılabilir. Burada, EDTA'nın etkisiyle kalıp kullanılmadan yarıiletken nanopartiküllerin üretimi gerçekleştirildi. EDTA hem yüzey aktif madde hem dağıtıcı (disperse edici) hem de bir oksidan (yükseltgeyici) olarak görev alır ve partiküllerin bir araya gelmesini (agglomerasyonu) önleyerek yüksek yüzey alanına sahip Fe₂O₃ nanopartiküllerinin oluşmasını sağlar.

γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinden α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin ısı ile işleme eldesi esnasında sıcaklık dereceli olarak (5 °C/dak) 700 °C'ye çıkarılmalıdır. Böyle bir ısıtma işlemiyle faz geçişleri için kristal düzlemlerinin dönüşümlerinin tamamlanması mümkün olmaktadır. Demirin oksidasyonu bazik ortamda gerçekleştirilir. Bu yöntemde ise demirin oksidasyonundan birinci derecede atmosferde bulunan oksijen, ikinci derecede ise EDTA sorumludur.

Yapılan çalışmalarda, hem γ -Fe₂O₃ hem de α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin küresel yapıda ve oldukça homojen (tek tip) boyutlara sahip olduğunu görülmüştür. γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri ortalama 10 nm boyutlara sahip iken, α -Fe₂O₃ nanopartikülleri ortalama 14 nm boyutlara sahiptir. Böylece, γ -Fe₂O₃'den α -Fe₂O₃'e faz değişimi neticesinde tanecik boyutu artmıştır.

γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃, birbirinden tamamen farklı kristal yapılarına yani, birbirinden tamamen farklı difraksiyon desenlerine sahiptir. Hem α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin hem de

γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin difraksiyon desenleri saf faza sahiptir. Bu yöntem α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ partiküllerinin tamamen saf ve homojen faz ile elde edilebilmesini sağlar. α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin kristal düzlemleri arasındaki mesafe γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerininkinden büyüktür. Bu durum α -Fe₂O₃ partiküllerinin boyutunun γ -Fe₂O₃ partiküllerinin boyutundan daha büyük olduğunu gösterir. XRD sonuçlarından ve Scherrer eşitliğinden yararlanılarak γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutunun 9 nm, α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin boyutunun ise 12 nm olduğu belirlenmiştir. XRD verileri AFM verileriyle iyi bir uyum içerisindedir. Hem XRD hem de AFM verileri faz dönüşümü gerçekleştiğinde partikül boyunun değiştiğini göstermektedir.

FT-IR spektrumları, α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ faz oluşumlarını doğrular. IR spektrumlarında gözlenen piklerin hepsi Fe₂O₃'deki karakteristik Fe-O bağ gerilme titreşimine aittir. γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃'e göre daha fazla titreşim bölgesine sahiptir. γ -Fe₂O₃ faza ait pikler, α -Fe₂O₃ faza ait piklere göre daha yüksek enerjiye sahip bölgededirler. Bu durum, daha küçük partikül boyutuna sahip olan γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin titreşmesi için daha yüksek enerjili IR ışınına ihtiyaç duymasından kaynaklanır.

γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri için 495 nm'de, α -Fe₂O₃ nanopartikülleri için ise 550 nm'de pik maksimumuna sahip PL spektrumları elde edilmiştir. Her iki demir oksit içinde PL spektrumlarına ait pikler, yığın materyallerin karakteristik değerlerine göre maviye kayma gösterdi. Bu durum, elektronların hareket alanının her üç boyutta da sınırlandırılmasının dolayısıyla da kuantum sınırlama etkisinin bir sonucudur. Ayrıca, gözlenen güçlü emisyon pikleri, γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin yüksek optiksel kaliteye sahip olduğunu gösterir.

α -Fe₂O₃ partiküllerinin bant aralığı enerjisi 2,26 eV olup, bulk α -Fe₂O₃'in bant aralığı enerjisine (2,1 eV) göre yaklaşık 0,16 eV daha yüksek enerjili bölgeye doğru kayma göstermiştir. Aynı şekilde, γ -Fe₂O₃ partiküllerinin bant aralığı enerjisi 2,51 eV olup, bulk γ -Fe₂O₃'in bant aralığı enerjisine (2,43 eV) göre yaklaşık 0,08 eV daha yüksek enerjili bölgeye doğru kayma göstermiştir.

Fe₂O₃ materyalini değiştirmeden sadece faz değişimi gerçekleştirilerek hem yapısal hem de optiksel özellikler değiştirilebilir. Böylece, aynı materyalden nano boyutlarda faz değişimi gerçekleştirmek suretiyle farklı yapısal ve optiksel özelliklere sahip malzemeler hazırlanabilir. Bu sonuçlar malzemelerin bant aralığı enerjisinin direk olarak partikül

boyutu ve kristal yönelimi gibi sınırlayıcı etkide bulunan özelliklerle ilişkili olduğunu açık bir şekilde gösterir.

γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃ nanopartiküllerini hazırladığımız yöntem ile oldukça stokiyometrik malzemeler hazırlanabilir. α -Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerine ait EDS spektrumlarının kalitatif ve kantitatif analizleri, yapıda Fe ve O'den başka bir safsızlık bulunmadığını ve stokiyometrinin 2/3 (Fe/O) oranına sahip olduğunu gösterir.

Çeşitli biyolojik ve kimyasal sistemlerde H₂O₂ varlığı önemli olup bu zararlı kimyasalın indirgenerek canlıların en önemli ihtiyaçlarından olan suya dönüştürülmesi oldukça popüler bir araştırma sahasıdır. Bu çalışmada, biz yarıiletken Fe₂O₃ nanopartiküllerinin hidrojen peroksitin saptanarak analizini gerçekleştirmek için uygun bir potansiyele sahip olduğunu belirledik. Fe₂O₃ nanopartiküllerinin H₂O₂ indirgenmesini katalizlediği görüldü. Sonuç olarak, Fe₂O₃ nanopartikülleri, yüksek yüzey-hacim oranı ve yüksek katalitik özelliklerinden dolayı, H₂O₂'in saptanarak analizi için oldukça yüksek duyarlılığa sahip bir elektrokatalizör olarak önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Ahn, J.P., Lee, H.J., Park, S.Y., Woo, K.,** 2003. *Adv. Mater*, 1761
- Alivisatos, A.P.,** 1996. *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. Science*, 271, 933
- Alivisatos, A.P., Echer, C.M., Goldstein, A.N.,** 1992. *Melting in Semiconductor Nanocrystals Science*, 256, 1425
- Alivisatos, A.P., Brus, L.E., Haris, A.L., Levinos, N.J., Steigerwald, M.L.,** 1988. *Electronic States of Semiconductor Clusters: Homogeneous and Inhomogeneous Broadening of the Optical Spectrum. J. Chem. Phys.* 89, 4001
- An, Z., Pan, S., Yu, F., Jingji, Z.,** 2009. *J. Phys. Chem. C*, 113, 8092
- Apte, S.K., B, B., Naik, S.D., Sonawane, R.S.,** 2007. *The American Ceramic Society*, 90, 412
- Bacri, J.C., Halbreich, A., Perzynski, R., Pons, J.N., Rpgger, J., Sabolovic, D., Silva, M.D.F.D.,** 1997. *Use of Magnetic Nanoparticles for Thermolysis of Cells in a Ferrofluid. Plenum Pres: New York*
- Bao, F., Gu, R.A., Vao, J.L.,** 2009. *Langmiur*, 25, 10782
- Basak, S., Biswas, P., Rane, S.K.,** 2008. *Chem. Mater*, 20, 4906
- Becker, A., Bruckl, J.H., Brzeska, M., Kamp, B.P., Panhorst, M., Puhler, A., Reis, G., Schotter, J.,** 2004. *Biotechnol*, 112, 25
- Becker, A., Brinkmann, D., Bruckl, H., Kamp, P.B., Puhler, A., Reis, G., Schepper, W., Schotter, J.,** 2002. *IEEE Trans. Magn*, 38, 3365
- Berlouis, A.E.L., Jackson A., Rocabois, P.,** 1996. *J. of Crystal Growth*, 159, 200
- Black, D., Gao, Y.L., Teng, X.W., Yang, H., Watkins, N.J.,** 2003. *Nano Lett*, 3, 261
- Bogdanov, A., Josephson L., Kang, H.W., Petrovsky, A., Weissleder, R.,** 2002. *Jr. Bioconjugate Chem*, 13, 122
- Bruce, P.G., Harrison, A., Hill A.H., Jiao, F., Kockelmann W., Ritter, C.,** 2008. *Chem. Mater*, 20, 4891

- Butorin, M., Guo, Jinghua., Nordgren, Joseph., Sahte, Conny., Shuh, David K., Vayyieres, By Liorel.,** 2005. *Adv. Mater*, 17, 2320
- Ca, X., Hong, J., Ni, Y., Wang, X., Zhang, L.,** 2009. *J. Phys. Chem. C*, 113, 7003
- Cao, S.W., Li, L., Ma, M.Y., Zhang, L., Zhu, Y.J.,** 2008. *J. Phys. Chem. C*, 112, 1851
- Cao, S.W., Zhu, Y.J.,** 2008. *J. Phys. Chem. C*, 112, 6253
- Cao, X., Hong, J., Ni, Y., Wang, X., Zhang, L.,** 2009. *J. Phys. Chem. C*, 113, 7003
- Chen, J., Gou, X., Li, W., Xu, L.,** 2005. *Adv. Mater*, 17, 582
- Chen, D.R., Jiao, X.L., Liu, S.S., Zhan, S.H.,** 2007. *J. Colloids Interface Science*, 308, 265
- Chen, J., Gu, X., Li, W., Xu, L.,** 2005. *Adv. Mater*, 17
- Chen, W.C., Hong, C.T., Yang, J.M., Yen, F.S.,** 2002. *American Chemical Society*, 2, 245
- Chikate, R.C., Jun, K.W., Lee, Y.J., Park, J.Y., Potdor, H.S.,** 2008. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 28
- Darezereshki, E.,** 2011. *Material Letters*, 65, 642
- Durcan, R.,** 2003. *Nat. ReV. Drug Disco V*, 2, 347
- Demourgues, A., Gau, Don M., Gravereau, P., Majimel, J., Pailhe, N., Pechev, S.,** 2008. *J. Phys. Chem. C*, 112, 19217
- Dhoke, K. Shailesh., Khonna, A.S.,** 2009. *Corrosion Science*, 51, 6
- Dong, X., Guo L., Li, J., Qin, F., Shi, J., Yan, D., Yu, C.,** 2008. *J. Phys. Chem. C*, 112, 13378
- Eberhardt, M., Ksenofantov, V., Natalio, F., Panthöfer, M., Schröder, C., Shukoor, Í.M., Tahir, N.M., Theato, P., Therese, A.H., Tremel, W.,** 2008. *Chem. Mater*, 20, 3567
- Erdogan, İ.Y., Güllü, Ö.,** 2010. *Journal of Alloys and Compounds*, 492, 378
- Fahling, H., Felix, R., Jordan, A., Wust, P.,** 1999. *J. Magn. Magn. Mater*, 201, 413
- Favier, F., Pascal, C., Pascal, J.L., Payen, C.,** 1999. *M.L.E. Moubtassim. Chem. Mater*, 11, 141
- Fojta, M., Palecek, E., Tomschik, M., Wang, J.,** 1998. *Biosens Bioelectron*, 13, 621

- Gich, M., Roig, A., Tabovada, E.,** 2009. American Chemical Society, 3335
- Ghosh, N.N., Naik, B., Sarangi, P.P.,** 2009. Powder Technolgt, 192, 245
- Gong, H., Liao, L., Li, J.C., Liu, C., Shen, X.Z., Yu, T., Zhang, J.X., Zheng, Z.,** 2008. J. Phys. Chem. C, 112, 10784
- Gong, J., Hu, X., Li, G., Li, Q., Yu, J.C.,** 2007. Adv. Mater, 19, 2324
- Gong, J., Qu, L.Y., Su, Z.M., Sui, C.H., Zhang, X.,** 2007. J.Phys. Chem. C, 111, 9049
- Guan, J., Liu, S., Sun, J., Xiang, J., Zhang, L., Zhou, J.,** 2008. Chem. Mater, 20, 3623
- Gullien, C., Herrero, J.,** 1991. J. Appl. Phys, 69, 429
- Gurney, R.W., Mott, N.F.,** 1940. Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Pres, London
- Hanh, G.M., Streffer, C., Vaupel, P.,** 1990. Biological Basis of Oncologic Thermo-Therapy; Springer: Berlin
- Hayes, B.,** 2002, Am. Sci, 90, 212
- Heyrovsky, J.,** 1922. Electrolysa so Rtufovou Kapkovou Katko Dou. Chem. Listy, 16, 256
- Holler, F.J., Skoog D.A., Nieman, T.A.,** 1998. Pnciples of Insrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida
- Hu, X., Yu, J.C.,** 2008. Adv. Funct. Mater, 18, 880
- İlievski, F., Ross, C.A., Teper, T.,** 2003. IEEE Trans. Magn, 39, 3172
- Jaclivic, Z., Kusigerski, V., Markovic, D., Pirant, J., Remskar, M., Spasojevic, V.,** 2007. J. Alloys Compd, 441, 291
- Jing, Z., Wang, Y., Wu, S.,** 2006. Sens Actuators, B113, 177
- Josephson, L., Perez, M.J., Weissleder, R.,** 2004. Chembiochem, 5, 261
- Koumoto, K., Masuda, Y., Xiang, J., Zhu, P.,** 2004. Langmuir, 20, 3278
- Langer, R.,** 1998. Nature, 392, 5
- Lee, J.H., Woo, K.,** 2004. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272
- Liu, Y., Shen, Y., Tan, O.K., Zhu, W.,** 1997. Materials Science and Engineering, B47, 171
- Lu, J., Jiao, X., Chen, D., Li, W.,** 2009. J. Phys. Chem. C, 113, 4012

- Lucarelli, F., Macsini, M., Marrazza, G., Minunni, M., Tombelli, S.,** 2008. *Anal. Chim. Acta*, 609, 139
- Martin, M., Schimanke, G.,** 2000. *Solid State Ionics*, 1235
- Murin, I.V., Pavarov, V.G., Semenov, V.G., Sinelnikov B.M., Smirnov, V.M., Voronkov, G.P.,** 2000. *Solid State Ionics*, 133, 203
- Murphy, C.J.,** 2002. *Optical Sensing With Quantum Dots. Anal. Chem*, 74, 520
- Ngo, A.T., Pileni, M.P., Richardi, J.,** 2005. *Langmiur*, 21, 10234
- Tauc, J.,** 1922. *Amrphous and Liquid Seminconductor*, Plenum, New York, p. 159
- Yue, Y., Zhang, Z., Zhov, Y.,** 2005. *Materials Letters*, 59, 3375

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Bingöl merkeze bağılı Kuruca Köyünde doğdu. İlköğrenimini Kuruca Köyü İlköğretim Okulunda, ortaöğrenimini Elazığ Karşıyaka Lisesinde başlayıp Bingöl Lisesinde tamamladı.1999 yılında başladığı Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu.2004-2011 yılları arasında özel dershanelerde Kimya Öğretmeni olarak çalıştı.