

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOMALZEME ESASLI KOLESTEROL BİYOSENSÖRLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet AVCI

(112114101)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal Fiziği

Danışman: Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

TEMMUZ-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOMALZEME ESASLI KOLESTEROL BİYOSENSÖRLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet AVCI

(112114101)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal Fiziği

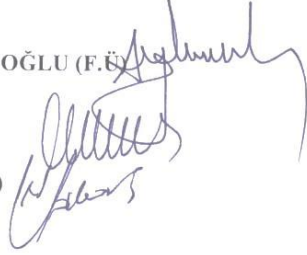
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15.07.2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 31.07.2014

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr.Niyazi ÖZDEMİR (F.Ü)

Yrd.Doç.Dr.Ş.Nevin BALO (F.Ü)



ÖNSÖZ

Bu seminer çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde destek ve ilgisini esirgemeyen, değerli bilgileri ile yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU' na sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm değerli hocalarım, Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÇAVAŞ' a, Arş. Gör. Cihat AYDIN ve eşi Dr. Handan AYDIN' a,

Çalışmalarım boyunca emekleri geçen, Mesut YALÇIN ve Yusuf ORMAN, Denizhan ÖZMEN' e, teşekkürlerimi sunarım.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi FF:13.10 No'lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

Mehmet AVCI
ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
TABLOLAR LİSTESİ.....	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
KISALTMALAR LİSTESİ	XI
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOSENSÖRLER.....	3
2.1. Biyosensörlerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri.....	4
2.2. Biyosensörlerin Kullanım Alanları	5
2.3. Biyosensör Çeşitleri	6
2.4. Elektrokimyasal Biyosensörler	6
2.5. Kondüktometrik Biyosensörler	7
2.6. Amperometrik Biyosensörler.....	7
2.7. Potansiyometrik Biyosensörler	7
2.8. Piezoelektrik Esaslı Sistemler	8
2.9. Kuartz Kristali.....	8
2.10. Kuartz Kristal Mikroterazi (QCM) Sistemleri	10
2.11. Piezoelektrik Etki	12
3. KOLESTEROL HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	15
3.1. Kolesterol.....	15
3.2. Kolesterolün Özellikleri	15
4. ÇİNKO OKSİT (ZnO) GENEL ÖZELLİKLERİ.....	16
4.1. Sol-Jel Metodu	20
4.2. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Yöntemi	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
5.1. Material ve Metod.....	25
5.2. Saf ZnO İnce Filmin Büyütülmesi	26
5.3. Kolesterol Biyosensör Filmlerin Hazırlanması.....	27

5.4.	Numunelerin QCM Sistemiyle Biyosensör Ölçümleri.....	28
5.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	29
5.5.1.	Saf ZnO Nanotoz Numunesinin SEM Sonuçları	29
5.5.2.	Kolesterol Katkılı ZnO İnce Filmin SEM Sonuçları.....	36
5.6.	Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrum Ölçümü	44
5.7.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	45
5.8.	Elektriksel İletkenlik Ölçümü	47
5.9.	Optik Ölçüm Sonuçları.....	49
5.9.1.	Saf ZnO İnce Filmin Optik Ölçüm Sonuçları.....	49
5.9.2.	Saf ZnO Nanotoz Numunesinin Optik Ölçüm Sonuçları	55
5.9.3.	Kolesterol Katkılı Numunelerin Optik Özellikleri.....	57
5.10.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizi Sonuçları.	60
5.10.1.	Saf ZnO İnce Filmin AFM Görüntüsü	60
5.10.2.	Saf ZnO Nanotoz Numunesinin AFM Görüntüsü	63
5.10.3.	Kolesterol Algılama Ölçüm Sonuçları	66
6.	GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	69
7.	KAYNAKLAR	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Biyosensörün şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. Biyosensörleri oluşturan bileşenler	4
Şekil 2.3. Doğal kuartz kristal ve sensör uygulamalarında kullanılan kuartz kistaller	8
Şekil 2.4. (a) Piezoelektrik kristalinin şematik görünümü, (b) QCM kristalinin üst yüzey görüntüsü, (c) QCM kristalinin alt yüzey görüntüsü	9
Şekil 2.5. Piezoelektrik kuvars kristal rezonatörün eşdeğer elektronik devresi	10
Şekil 2.6. (a) Piezoelektrik etkiyi açıklayan basit bir molekül modeli, (b) dış kuvvet uygulanan molekül, (c) polarizasyon etkisi	13
Şekil 2.7. (a) Dışarıdan bir etki uygulandığında kısa devre aracılığıyla nötralize akımı, (b) bir basınç uygulanmadığı durumda akım geçişi görülmeyecektir	14
Şekil 4.1. ZnO' nun kristal yapısı	18
Şekil 4.2. Katı ZnO' nun oda sıcaklığından 1000°C' ye kadar ısıtılmasıyla ısısal iletkenliği değişimi	19
Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi işlem aşamaları	22
Şekil 4.4. Döndürme ile kaplama yönteminin işlem aşamaları	24
Şekil 5.1. Saf ZnO nanotoz numunesinin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.	26
Şekil 5.2. (a) ZnO kaplı QCM, (b) ZnO-ChOx-PBS-Nafion kaplı QCM.	27
Şekil 5.3. QCM deney düzeneği.	28
Şekil 5.4. Saf ZnO nanotoz numunesine ait (a) 2000X ve (b) 5000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.	30
Şekil 5.5. Saf ZnO nanotoz numunesine ait (c) 10000X ve (d) 20000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.	31
Şekil 5.6. Saf ZnO nanotoz numunesine ait (e) 30000X ve (f) 40000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.	32
Şekil 5.7. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 3000X büyütme oranıyla EDX spektrumları. 33	
Şekil 5.8. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 30000X büyütme oranıyla EDX spektrumları.	34
Şekil 5.9. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 40000X büyütme oranıyla EDX spektrumlar. 35	
Şekil 5.10. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait (a) 30X ve (b) 400X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.	37

Şekil 5.11. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait (c) 500X ve (d) 10000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.....	38
Şekil 5.12. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait (e) 100X ve (f) 2500X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.....	39
Şekil 5.13. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 15000X büyütme oranıyla SEM görüntüsü.....	40
Şekil 5.14. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 100X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.....	41
Şekil 5.15. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 2500X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.....	42
Şekil 5.16. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 15000X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.....	43
Şekil 5.17. Saf ZnO nanotoz numunesinin FTIR spekturumu.....	44
Şekil 5.18. Saf ZnO nanotoz numunesinin X-ışınları kırınım deseni.....	45
Şekil 5.19. Saf ZnO nanotoz numunesi için $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği.....	48
Şekil 5.20. Bir yarı iletken de absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	50
Şekil 5.21. Saf ZnO ince filmin soğurma spektrum grafiği.....	52
Şekil 5.22. Saf ZnO ince filmin geçirgenlik spektrumu grafiği.....	53
Şekil 5.23. Saf ZnO ince filmin yansıma spektrumu grafiği.....	54
Şekil 5.24. Saf ZnO ince filmin numunesinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği.....	54
Şekil 5.25. Saf ZnO nanotoz numunesinin yansıma – dalgaboyu spektrum grafiği.....	56
Şekil 5.26. Saf ZnO nanotoz numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ 'ye göre grafiği.....	57
Şekil 5.27. Kolesterol katkılı numunelerin soğurma spektrum grafiği.....	58
Şekil 5.28. Kolesterol katkılı numunelerin geçirgenlik spektrumu grafiği.....	59
Şekil 5.29. Kolesterol katkılı numunelerinin yansıma spektrum grafiği.....	59
Şekil 5.30. Saf ZnO ince filmin 40x40 μm 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	60
Şekil 5.31. Saf ZnO ince filmin 40x40 μm 2 boyutlu AFM görüntüsü.....	61
Şekil 5.32. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	61
Şekil 5.33. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm 2 boyutlu AFM görüntüsü.....	62
Şekil 5.34. Saf ZnO ince filmin 1x1 μm 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	62
Şekil 5.35. Saf ZnO ince filmin 1x1 μm 2 boyutlu AFM görüntüsü.....	63

Şekil 5.36. Saf ZnO nanotoz numunesinin yüzeyinin (a) 5x5 µm ve (b) 40x40 µm büyütmeli AFM görüntüsü.	65
Şekil 5.37. Kolesterol katkılı numunelerin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği.	67
Şekil 5.38. Kolesterol katkılı numunelerin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.	68
Şekil 5.39. Konsantrasyonun $\Delta f'$ ' ye göre değişim grafiği.	68

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 5.1. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 3000X büyütme oranıyla EDX analizi.	33
Tablo 5.2 Saf ZnO nanotoz numunesine ait 30000X büyütme oranıyla EDX analizi.	34
Tablo 5.3. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 40000X büyütme oranıyla EDX analizi.	35
Tablo 5.4. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 100X büyütme oranıyla EDX analizi.	41
Tablo 5.5. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 2500X büyütme oranıyla EDX analizi.	42
Tablo 5.6. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 15000X büyütme oranıyla EDX analizi.	43
Tablo 5.7. Saf ZnO nanotoz numunesinin kristal özellikleri.	47
Tablo 5.8. Saf ZnO nanotoz numunesi için kristal büyüklüğü ve örgü sabitleri.	47
Tablo 5.9. Numunelerin I. ve II. bölgede aktivasyon enerji değerleri.	49

ÖZET

Bu çalışmada, hegzagonal ZnO nanoyapısı sol-jel metoduyla sentezlendi. Hazırlanan nanoyapıların kristal yapıları ve yüzey morfolojileri sırasıyla, X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrumu (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) teknikleri ile analiz edilmiştir. Hazırlanan ZnO nanoparçacıklarının optik özellikleri UV-VIS spektrofotometresi ile incelenmiştir. Hazırlanan nanoparçacıkların biyosensör aktivitesi Kuartz Kristal Mikroterazi (QCM)' den yararlanılarak test edilmiştir. Üretilen sensör, QCM probun üzerine kaplanan ZnO-ChOx-PBS-Nafion çözeltisi ile oluşmuştur. Hazırlanan numunelerin farklı konsantrasyonlarıyla frekans değişimi gözlemlendi.

Kolesterol konsantrasyonunun frekans ile lineer değişmesi, hazırlanan biyosensörün kolesterol tespiti için çok kullanışlı ve yeni bir biyosensör cihazı için umut verici olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Sensörler, Biyosensörler, Kuartz Kristal Mikrobals, Kolesterol, Çinko oksit, Sol-jel Metod

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOMATERIAL BASED ON CHOLESTROL BIOSENSORS

In this study, hexagonal ZnO nanostructures were synthesized by sol-gel approach. The crystalline structures and surface morphology of the as prepared nanostructures were analyzed by several techniques like X-Ray Diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrum (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), and Atomic Force Microscopy (AFM), respectively. The optical properties of the prepared ZnO nanoparticles were investigated by means of UV-VIS spectrophotometer. The biosensor activity of as prepared nanoparticles was tested utilized by Quartz Crystal Microbalance (QCM). The fabricated sensor was composed of ZnO-ChOx-PBS-Nafion solution coating onto QCM probe. We monitored the change of frequency with different concentration of the prepared specimens.

It is found that the change of frequency with cholesterol concentration is linearly, indicating that the prepared biosensor is a very useful to detecting the cholesterol and promising as a new biosensor devices.

Keywords: Sensors, Biosensors, Quartz Crystal Microbalance, QCM, Cholesterol, Zinc Oxide, Sol-gel Method

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrumu
QCM	: Kuartz Kristal Mikroterazi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
ZnO	: Çinko oksit
PBS	: Phosphate Buffered Saline

SEMBOLLER LİSTESİ

λ	: Dalga boyu
hkl	: Miller indisleri
θ_{hkl}	: Yansıma açısı
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
a, c	: Örgü parametreleri (sabitleri)
B	: Yarı pik genişliği
θ	: Bragg açısı
D	: Kristal büyüklüğü
σ	: Elektriksel iletkenlik
R	: Elektriksel direnç
T	: Mutlak sıcaklık
k	: Boltzmann sabiti
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
h	: Planck sabiti
ν	: Frekans
α	: Lineer soğurma katsayısı
A	: Absorbans
T	: Geçirgenlik katsayısı
R	: Yansıma katsayısı
$F(R)$	: Kubelka – Munk fonksiyonu
Δf	: Frekans değişimi
Δm	: Kütle değişimi
f_o	: Kuartz kristalin rezonans frekansı
A	: Kristal üzerindeki elektrotların alanı
ρ	: Kristalin yoğunluğu
μ	: Kuartzın makaslama gerilimi modülü

1. GİRİŞ

Sensörlerin geliştirilmesi ve üretimi konusunda araştırma ve çalışmaların yapıp yeni teknolojilerle birleştirilerek istenilen özelliklerde yeni sensörlerin üretimi hem ihtiyaçların karşılanması hem de ülkenin dışa bağımlılığının azaltılması konusunda çok önemlidir. Çevredeki bir uyarıcıdan gelen fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp elektriksel sinyallere çeviren elektronik devre elemanlarına “Sensör” adı verilir. Sensörler, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp gibi bilim dalları aracılığıyla, maddelerin seçicilik özellikleri ve elektronik tekniklerin birleştirilmesiyle geliştirilen aygıtlardır [1]. Kullanım amaçlarına göre sensörlerin, biyosensör, gaz sensörü, nem sensörü, basınç sensörü, titreşim sensörü, sıcaklık sensörü, hız sensörü, manyetik alan sensörü gibi çeşitleri vardır [2,3].

Farklı çeviricilerin kullanıldığı sensörler arasından, piezoelektrik özellik gösteren kuartz kristalinin kullanıldığı QCM (Kuars Kristal Mikroterazi) sensörler en önemli sensör çeşitleridir. QCM sensörler, kuartz kristalin yüzeyine algılanacak maddenin adsorbe veya desorbe olması sonucunda meydana gelen kütle değişimi ile kristalin rezonans frekansının değişmesi prensibine göre çalışan ve bu şekilde seçici olarak istenilen maddenin algılanmasında kullanılan sensörlerdir. QCM sensörler; düşük cevap verme süresi, yüksek hassasiyet, tekrarlanabilirlik, düşük maliyet, tasarım ve kullanım kolaylığı ve algılayıcı yüzey-çevirici bütünlüğünün sağlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı oldukça sık kullanılan bir sensör çeşitidir [4,5].

Sol-jel yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında; toz saflığı yüksektir ve başlangıç malzemeleri distilasyonla, kristallenmeyle ya da elektrolizle kolayca saflaştırılır. Proses sıcaklığı oldukça düşüktür ve kimyasal reaksiyonların kinetiği kolayca kontrol edilir. Ayrıca birincil kolloidal tanelerin çekirdekleşme ve tane büyümesi kontrol edilerek istenilen şekil, tane ve tane boyut dağılımı kontrol edilebilir. Bu nedenlerden dolayı sol-jel yöntemi bu tez çalışması için uygun bir yöntem olarak seçilmiştir [6].

Bilindiği gibi, insan serumundaki kolesterolün normal konsantrasyonu 1,3–2,6 mg ml⁻¹ aralığındadır. Bunun %30 sterol ve %70’ de şişmanlık asitleri ile esterleştirilmiştir. İnsan vücudundaki kolesterolün belirlenmesi hayati öneme sahiptir çünkü serum kolesterol seviyesi kalp hastalığı, koroner atar damar hastalığı, hipertansiyon gibi farklı hastalıklara kolaylıkla yol açabilir [7].

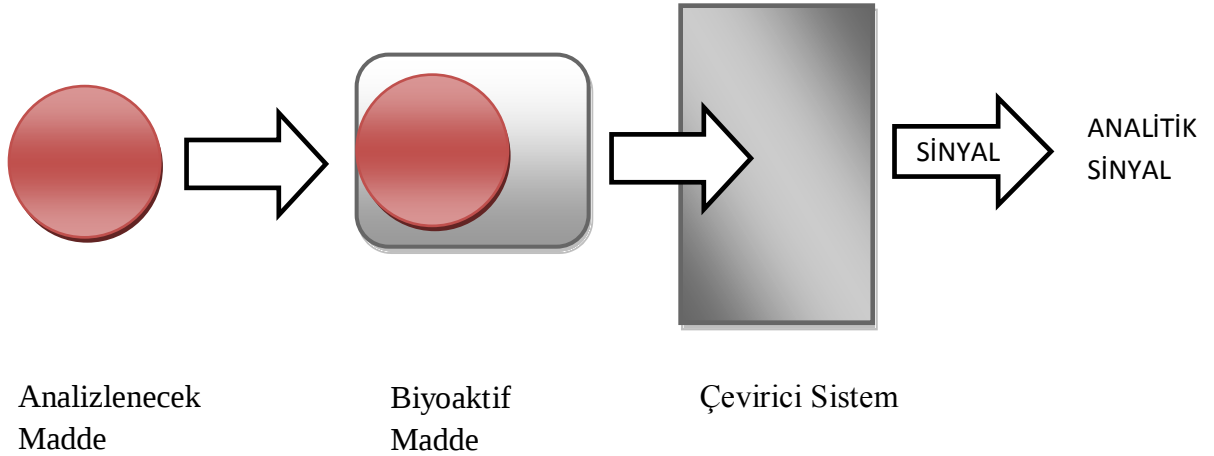
Kolesterol ölçme metotlar arasında, biyosensörler seçicilik, hızlı tepki, yeniden ölçülebilirlik ve kararlılık gibi özelliklerden dolayı büyük bir öneme sahiptirler. Biyosensörlerin çeşitleri arasında, elektrokimyasal metotlar yaygın olarak kullanılmaktadır [8,9].

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı; QCM sistemi kullanılarak nanomalzeme esaslı kolesterol biyosensörlerin üretilmesidir. Bu bağlamda sol-jel metodu kullanılarak saf ZnO nanotoz üretildi. Üretilen nanotozlar kuartz kristali üzerine ince film yapılarak başlangıç frekansı tespit edildi. Daha sonra ZnO-ChOx-PBS çözeltisi farklı oranlarda seyreltilerek kuartz filmin üzerine damlatılmış ve sonra nafion ile kaplanmıştır. Oluşan bu filmlerin frekans (Δf) ve kütle değişimi (Δm) karakterizasyonu yapılarak sensör özellikleri incelenmiştir.

2. BİYOSENSÖRLER

Biyosensörlerin tarihi, 1962' de L.C. Clark' ın Cincinnati Hastanesi' nde (Ohio, ABD) ameliyat sırasında kanın O_2 miktarını bir elektrot ile izlemesiyle başlar. Clark ve Lyons enzim içeren membranlar kullanarak, üre ve glikozu, pH veya O_2 elektrot ile tayin edilebilen bir ürüne dönüştürerek, glikoz oksidaz enzimini O_2 elektrodu ile kombine etmek suretiyle, kanın glikoz düzeyini ölçmeyi başarmışlardır. 1967' de Updike ve Hicks, O_2 elektrot üzerine glikoz oksidaz içeren polimerik bir jel kaplayarak enzim elektrot hazırlamıştır [10,11].

Biyosensörler biyolojik tepkimelerde hedef analitleri denetlemek için kullanılan küçük algılayıcı cihazlardır. Birbiri içine geçmiş biri biyokimyasal diğeri elektrokimyasal özellikteki iki çeviriciden oluşmaktadır. Biyokimyasal kısmın görevi analizlenecek maddeyle etkileşerek onu tanımadır. Bu tanıma olayının sonucunda bir biyokimyasal ürün de oluşabilmektedir. Biyosensörün ikinci kısmı olan elektrokimyasal kısım ise bu tanıma olayını ölçülebilir bir sayısal değere çevirmekle görevlidir [12,13]. Şekil 2.1' de biyosensörün şematik gösterimi verilmiştir.



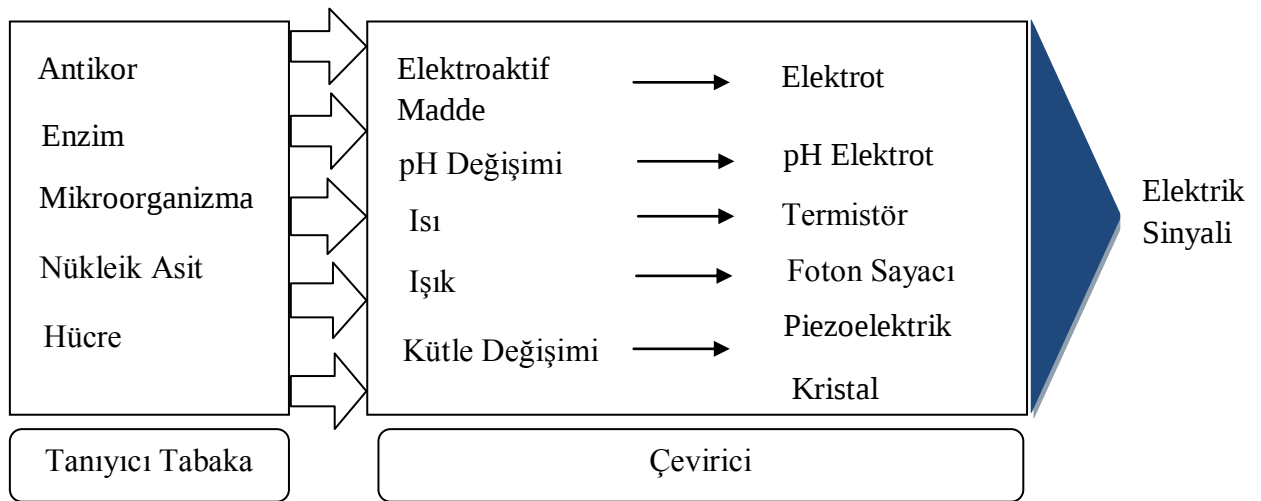
Şekil 2.1. Biyosensörün şematik gösterimi [14].

Biyosensörlerde biyobileşen olarak enzimler yanında doku kültürleri, mikroorganizmalar, organeller, antikorlar ve nükleik asitler de kullanılabilmekte ve ölçme tekniğine göre amperometrik, potansiyometrik, termal, piezoelektrik, akustik veya optik sensörler olarak adlandırılmaktadırlar.

Biyosensörlerin yüksek spesifikliğı yanında, renkli ve bulanık çözeltilerde geniş bir derişim aralığında doğrudan ölçüme olanak sağlaması gibi üstünlükleri vardır. Fakat reseptör (alıcı) olarak adlandırılan biyokomponentlerin pH, sıcaklık ve iyon şiddeti gibi ortam koşullarından etkilenecek biyosensörün kullanım ömrünü kısaltması ise bir dezavantajdır [15].

2.1. Biyosensörlerin Yapısı ve Çalışma Prensibi

Biyosensörlerin çalışma prensibi, biyolojik bir elementin analiz edilecek madde ile etkileşime girmesine dayanmaktadır. Bu etkileşim sonucu oluşan fiziksel, kimyasal vb. değişiklikler biyolojik elementin uygun bir çevirici sistemiyle doğrudan veya dolaylı olarak birleştirilmesiyle ölçülebilir elektronik sinyale çevrilmektedir. Bu kapsamda biyosensörler Şekil 2.2' de gösterildiğı gibi tanıyıcı tabaka, çevirici ve elektronik kısım olmak üzere üç bileşenden oluşur [16].



Şekil 2.2. Biyosensörleri oluşturan bileşenler [16].

En önemli bileşen tanıyıcı tabaka olup reseptör olarak da bilinmektedir. Antikor, enzim, mikroorganizma, nükleik asit, hücre gibi biyolojik elementlerden oluşan bu tabaka sayesinde biyosensör, kendi spesifik olduğu hedef analiti tanıyarak etkileşime girer. Biyolojik elementin tutuklanması kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon, jel veya membran içine fiziksel kapanlama, kovalent bağlama, glutaraldehit ile çapraz bağlama olmak üzere çeşitli yollarla yapılabilir. Birçok uygulamada bu dört yöntemin kombinasyonundan yararlanılır.

İkinci bileşen, etkileşim sırasında oluşan değişimleri algılayarak, bu sinyal ile orantılı olarak ölçülebilir bir enerjiye çeviren çeviricidir. Her reaksiyon için kullanılabilecek evrensel kavramda bir çevirici vardır. Örneğin, antikorun kullanıldığı bir elektrotta, antijen miktarının tespiti, enzimatik tepkimeden tamamen farklı bir durum içerir. Burada oluşan antikor-antijen kompleks yapısı herhangi bir sinyal üretmediğinden kütle hassas bir çevirici kullanımını ile takip edilebilir.

Son bileşen ise, analitik sistem, ön güçlendirici, empedans dönüştürücü, multiplexer, analog-digital dönüştürücü vb. elektronik kısımdan oluşmaktadır [16].

2.2. Biyosensörlerin Kullanım Alanları

Biyosensörler; gıda maddeleri, metabolitler, vitaminler, antibiyotikler, ilaçlar gibi organik maddeler ile bazı anorganik bileşikler yanında enzimler, virüsler ve mikroorganizmaların tayininde kullanılırlar. Ticari olarak üretilen ilk biyosensör ise şeker hastalığı teşhisi için kan ve idrarda glukoz tayinini mümkün kılan glukoz oksidaz elektrodudur [15].

- Biyosensörler için uygulama olanakları:
 - Klinik teşhis, biyomedikal sektör
 - Proses kontrolü
 - Biyoreaktör kontrolü
 - Gıda üretim ve analizi
 - Tarım ve veterinerlik
 - Bakteri ve virüs teşhisi
 - İlaç analizi
 - Endüstriyel atık su kontrolü

- Çevre koruma ve kirlilik kontrolü
- Maden işletmelerinde zehirli gaz analizleri
- Askeri uygulamalar [15].

Son yıllarda tıbbi analizörlere enzim elektrotları takılarak yoğun bakım ünitelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Biyoteknoloji ve gıda endüstrisinde başta glukoz olmak üzere birçok monosakkarit, aminoasitler, organik asitler (laktik asit) üre ve alkol tayinlerinde enzim sensörleri kullanılmaktadır. Ayrıca, gıdalardaki yabancı maddeler (pestisitler, toksinler ve hormonlar vb.) yanında aroma ve tazelik gibi kompleks değişkenlerin tayininde de biyosensörler kullanılabilir. Toprak, hava ve su kirliliğinin kontrolünde mikrobiyal sensörler ve enzim sensörleri kullanılmaktadır [15].

2.3. Biyosensör Çeşitleri

Biyosensörleri kullanılan biyolojik elemente veya kullanılan çevirici türüne göre farklı şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Kullanılan çevirici türüne göre ise biyosensörler genel olarak elektrokimyasal, optik, termal ve kütle hassas (piezoelektrik) olarak adlandırılırlar [17].

2.4. Elektrokimyasal Biyosensörler

Elektrokimyasal biyosensörler genel olarak hibrit DNA' lar, DNA bağlı ilaçlar, glukoz derişimi vb. saptamalar için kullanılır. Bu tür biyosensörlerin temelindeki ilke birçok kimyasal tepkimenin iyon ya da elektronları üretmesi ya da tüketmesidir. Bu durumda çözeltinin elektriksel özelliklerinde değişimler meydana gelir ve bu değişimler ölçülerek parametre olarak kullanılır. Elektrokimyasal biyosensörler ölçülen elektriksel parametreye göre kondüktometrik, amperometrik ve potansiyometrik olarak sınıflandırılabilir [18].

2.5. Kondüktometrik Biyosensörler

Ölçülen parametre çözeltinin elektriksel kondüktansı/direncidir. Elektrokimyasal tepkimeler iyonlar ve elektronlar ürettiği zaman çözeltinin toplam iletkenliği ve direnci değişir. Bu değişim ölçülür ve kalibre edilir. Kondüktans ölçümleri göreceli olarak düşük duyarlılığa sahiptir. Faraday süreçleri, çift tabakalı yükleme ve derişim polarizasyonu gibi istenmeyen etkileri önlemek için alternatif akım kullanılarak elektrik alan oluşturulur [19].

2.6. Amperometrik Biyosensörler

Genel anlamda amperometri, bir potansiyeldeki akım şiddetinin ölçümü esasına dayanır. Amperometrik biyosensörlerde akım şiddeti, çalışma elektrotunda yükseltgenen veya indirgenen elektroaktif türlerin derişiminin bir fonksiyonudur. Referans elektrot olarak görev yapan ikinci bir elektrot vasıtasıyla akım şiddetinden analiz edilecek türlerin derişimlerinin belirlenmesinde yararlanır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda çoğu analitlerin redoks eşi olarak hareket edememesinden dolayı direkt olarak analiz edilebilecek az miktarda uygulama vardır. Bu yüzden algılayıcı elektrot üzerinde analitin elektrokimyasal reaksiyonu için elektrokimyasal aktif etiketler (direkt veya enzimatik reaksiyon sonucu ürün olarak) gereklidir. Oksijen ve H_2O_2 elektrotlar en popüler olanlardır.

En büyük dezavantajı dolaylı ölçüm olan bu sistemlerin, yüksek hassasiyetleriyle bu dezavantajları telafi edilir. Bu özellik, potansiyometrik biyosensörlerdeki logaritmik ilişki ile karşılaştırıldığında doğrusal analit derişiminden kaynaklanmaktadır [16].

2.7. Potansiyometrik Biyosensörler

Potansiyometri, bir çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümünü esas almaktadır ve belirlenen elektrot potansiyeli doğrudan analit derişimini tanımlamaktadır. Potansiyometrik sensörlerin düşük hassasiyet, spesifik olmayan etkileşimlere ait ve aletsel sinyal alınması gibi büyük problemleri vardır. Özellikle sinyal/gürültü oranı analitik problemlere sebep olmaktadır. Bu yüzden de son birkaç yıldır bu teknikten uzaklaşma görülmüştür [16].

2.8. Piezoelektrik Esaslı Sistemler

Gravimetrik bir aygıt olan piezoelektrik sensör, piezoelektrik bir kristalin yüzeyine algılanacak maddenin birikmesi sonucu kristal rezonans frekansının değişmesinin sağlanması ile örnek kütlenin ölçülmesi prensibi ile çalışır. Sensör seçiciliği, kristal yüzeyine kaplanan algılayıcı madde ile etkileşime girebilen hedef analitin yüzeyde birikmesi ile ilgilidir. Meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkileşimleri kütledeki değişimleri takip ederek tespit edebiliriz. Algılayıcı madde ile hedef analitin etkileşmesi sürecinde, sinyal dönüştürücü genellikle direnç, ışık, ısı, pH ve kütle gibi fiziksel bir niceliğin değişimini ölçerek elde ettiği veriyi işlenebilecek elektriksel sinyale dönüştürür [20].

QCM bir piezoelektrik kütle-algılama cihazıdır. Bir QCM cihazı altın kaplı bir kuvars kristalin içerisinden bazı rezonans frekanslarında titreşime neden olan elektiksel bir sinyal yollayarak çalışmaktadır. QCM çalışmalarında en yaygın kullanılan elektrotlar altın elektrotlarıdır. Çünkü altın hava içerisinde okside olmaz. Bununla birlikte, Cu, Ni, Pt ve diğer metaller de kullanılmaktadır [20].



Şekil 2.3. Doğal kuartz kristal ve sensör uygulamalarında kullanılan kuartz kistaller [16].

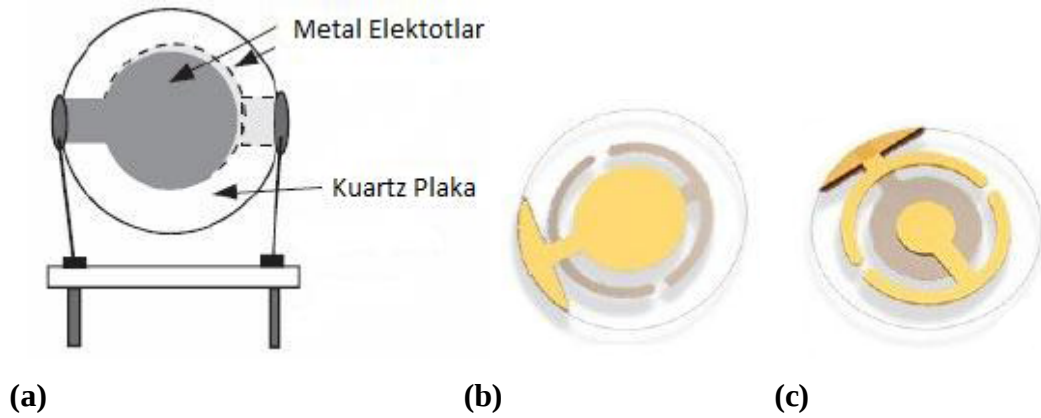
2.9. Kuartz Kristali

Kuartz silikanın ya da silikon dioksidin (SiO_2) en kararlı formudur. Saydam ve renksizdir ancak renk verici maddelerin bileşimine girmesi sonucunda çeşitli renklerde olabilirler. Mesela, mor renkli olanlarına ametist, siyah renkli olanlarına da dumanlı kuvars adı verilmektedir. Çoğu kimyasal çözücülerden etkilenmediği gibi, kristal yapısını yüzlerce

santigrad dereceye kadar koruyabilmektedir. Aynı zamanda piezoelektrik özelliğe sahiptir. Kuartz kristal kimyasal doğasına, şekline, boyutuna ve kütlesine bağlı olan doğal bir titreşim frekansına sahiptir. Kristalin kırılmasının rezonans frekansı üzerinde bir etkisi vardır [21]. Yüksek kaliteli mekaniksel ve piezoelektrik özelliğinden dolayı QCM uygulamalarında alfa-kuvars kristalleri kullanılmaktadır.

Ticari olarak kullanılan başlıca piezoelektrik maddesi kristalin kuartzdır (silikon oksit). Üç boyutlu simetrik bir eksene sahiptir ve merkezi bir simetriye sahip değildir. Gerilimden yoksun olması oksijen ve silikon atomlarının hareketine neden olur. Bu deformasyon, şarj merkezlerinin ve elektrik polarizasyonunun ayrılması ile sonuçlanır. Kuartz kristal elektriksel, mekanik ve kimyasal özellikleri nedeni ile ticari piezoelektrik malzemelerin en kullanışlısıdır [22].

Metal elektrotlar altın, gümüş, alüminyum veya nikel olabilir. Piezoelektrik uygulamalarında kullanılan kristaller genellikle 10-16 mm boyutlarında, yaklaşık 0,15 mm kalınlığında disk, kare veya dikdörtgen şeklindedir. Rezonans frekansları 5, 9 veya 10 MHz olan kuvars kristaller tercih edilir [23].



Şekil 2.4. (a) Piezoelektrik kristalinin şematik görünümü, (b) QCM kristalinin üst yüzey görüntüsü, (c) QCM kristalinin alt yüzey görüntüsü [24].

Kuartz malzeme x,y,z eksenlerinin her birinde boyuna, yanal ve burkulma olarak üç şekilde titreşim yapabilir. Fakat özellikle QCM sistemi olmak üzere, genellikle tek modda titreşimi istenir. Ayrıca sensör uygulamaları için seçilecek titreşim modu kalınlık kesim modudur. Bu nedenlerden dolayı kuartzın özel bir doğrultuda kesilmesi gerekir. AT- ve BT- kesilmiş kuartz kristaller vardır. Kristal yapının karakteristik düzlemi ile kesme

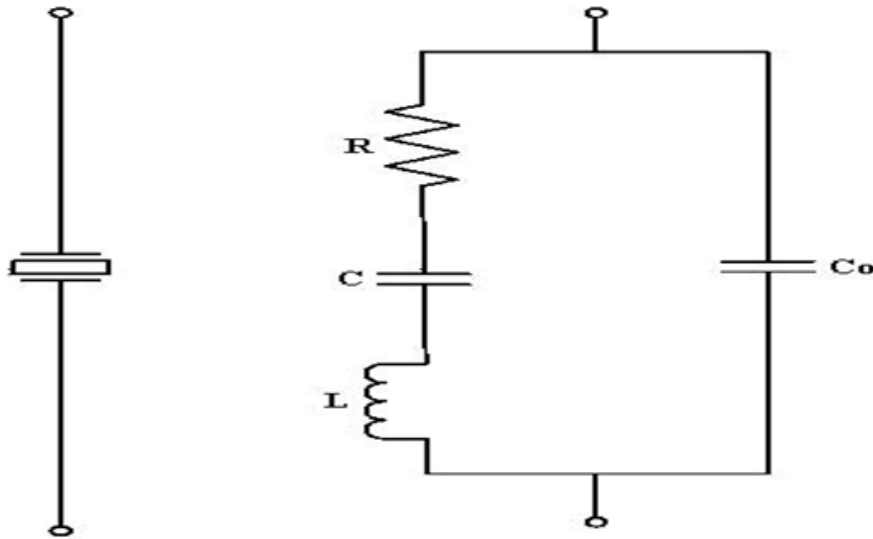
tabakasının arasındaki açı AT- kesim kuartz kristalde $35^{\circ}15'$ iken BT- kesim kuartz kristalde bu açı -49° şeklindedir [20,25,26].

Piezoelektrik uygulamalarında genellikle AT-kesme kristaller kullanılır. Standart AT-kesimli kuvars kristalinin avantajı oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda neredeyse sıfır frekans değişimine sahip olmasıdır. Bu oda sıcaklığında işlem yapılabilmesi için rezonatör gerektiren uygulamalar için oldukça fazla tercih edilen bir özelliktir [27].

2.10. Kuartz Kristal Mikroterazi (QCM) Sistemleri

Bir kuartz kristalinin salınım frekansı kristalin yüzeyindeki elektrotların kütlesi ile kristalin kütlesine bağlıdır. Kinetik çalışmalar gibi birçok dinamik kütle ölçümünde, kütle değişim oranı yüksek önem taşımaktadır. Böylece Δf in zamanla değişimi, kütle değişimi ve yer alan kinetiklerin birleştirilmesiyle izlenebilmektedir [28].

Piezoelektrik kuartz kristal rezonatörün eşdeğer elektronik devresi Şekil 2.5' de görülmektedir. Piezoelektrik kristalin, yüksek direnç karşılık kapasitif davranış gösteren bir kapasitör, bir motor ve bir jeneratöre eşdeğer olduğu bilinmektedir. Piezoelektrik kuartz kristal rezonatörün eşdeğer devresinde; C hareketli kısmın mekanik esnekliğini, L kristalin hareketli kısmının ölçüsünü, R sürtünmeler nedeniyle ortamda yok olan mekanik enerji kayıplarını simgelemektedir. C_0 hem kuartz yüzeylerindeki elektrotların hem de mekanik yapının kapasitesini simgelemektedir [28].



Şekil 2.5. Piezoelektrik kuvars kristal rezonatörün eşdeğer elektronik devresi [29].

QCM algılayıcı, kimyasal film tabakası ile kaplanmış elektrotların oluşturduğu kuartz bir rezonatördür. (Rezonatör, belli bir frekansta titreşen ya da rezonans yapan, dolayısıyla belirli bir frekanslardaki dalgaları iletmeye yada güçlendirmeye yarayan mekanik veya elektriksel aygıt. Diapazon, en basit rezonatördür.)

QCM, kullanılan kaplama çeşidine göre değişen nanometrik boşluklara sahiptir. Bu boşluklarla kendi çapından daha küçük olan molekülleri tutabilmektedir. Tutulan molekül miktarına göre QCM' in kütlesi artmaktadır. Değişen kütle ile beraber QCM' in oluşturduğu frekans da değişmektedir. Bu dönüştürücü' de 1Hz' lik bir frekans değişimi, cm^2 ' de 1 ng' lık soğurulan kütleyle karşılık gelmektedir. Genellikle moleküllerin boyutu, kaplama boşluklarının boyutuna ne kadar yakın olursa moleküllerin o boşluktan kaçması o kadar güç olacaktır [26,30,31].

Piezoelektrik kristallerin kimyasal sensörlerde kullanımı ilk kez 1959 yılında Sauerbrey tarafından gerçekleştirilmiştir. Sauerbrey kalınlık kesme modunda AT- kesimli kuartz kristallerin titreşimleri için deneysel bir eşitlik geliştirmiştir.

Kuartz kristal üzerine hedef moleküllerin adsorpsiyonu sonucu oluşan kütle artışının neden olduğu frekans azalması veya hedef moleküllerin desorpsiyonu sonucu oluşan kütle azalmasının neden olduğu frekans artışı, yani kütle değişimi ile frekans değişimi arasındaki ilişki aşağıdaki Sauerbrey eşitliği ile incelenebilir.

$$\Delta f = f_c - f_0 = - \frac{2 \Delta m \cdot f_0^2}{A \sqrt{\mu \cdot \rho}} \quad (2.1)$$

Burada;

f_c = kuartz kristal yüzeyde oluşan film tabakası ile birlikte osilasyon frekansı (Hz)

f_0 = kuartz kristal rezonans frekansı (Hz)

$\Delta f = f_c - f_0$ = frekans değişim (Hz)

Δm = kütle değişimi (g)

ρ = kuvars kristal yoğunluğu ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$)

μ = AT- kesim kristal için kuartzın kesim modu ($2,947 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-2}$)

A = kristal üzerindeki elektronların alanı (cm^2)' dır.

Sauerbrey eşitliği hava ortamında yapılan ve kristal üzerine katı moleküllerin bağlanması ile sonuçlanan algılama testlerinde kullanılır. QCM ölçümlerinin sıvılarda yapılması durumunda eşitlik aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_1 \cdot \rho_1}{\pi \cdot \mu \cdot \rho}} \quad (2.2)$$

Burada;

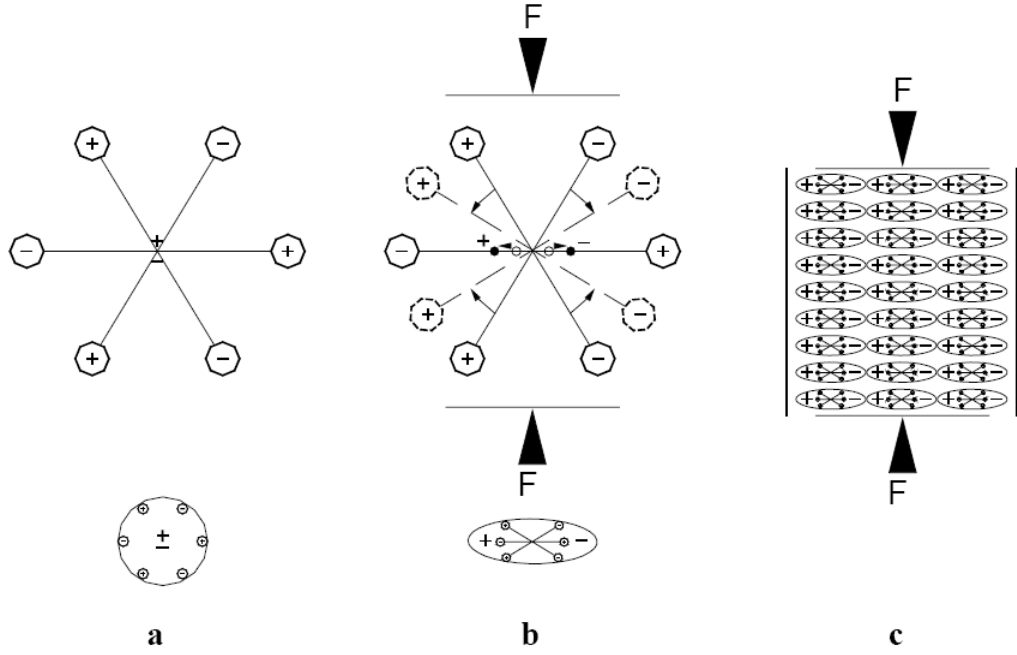
η_1 sıvının vizkositesini, ρ_1 sıvının yoğunluğudur [20,24].

2.11. Piezoelektrik Etki

Piezoelektrik etki Jaques ve Pierre Curie tarafından 1880 yılında Rochelle tuzunda keşfedilmiştir. Yüzeyine mekanik etki uygulanan bazı kristallerin kristal yüzeyleri arasında, uygulanan gerilimle doğru orantılı olarak değişen elektriksel potansiyel farkın oluştuğunu söylemişlerdir. Bu olay “piezoelektrik etki” olarak adlandırılmıştır. Fakat sonraki çalışmalarda oluşan elektriksel potansiyel farkın uygulanan gerilimin direkt sonucu olmadığı, uygulanan gerilim sonucu meydana gelen kristaldeki boyut değişiminin bu sonuca yol açtığı görülmüştür [16,32]. Yine Curie kardeşler bu olayın ters yönde de işleyebileceğini düşünerek yaptıkları çalışmalarda, yüzeyler arasına uyguladıkları elektriksel gerilimle kristallerde mekaniksel gerinim ve boyut değişiminin meydana geldiğini görmüşlerdir [16].

Şekil 2.6 (a)’ da malzeme üzerine uygulanan kuvvetin sonucu olarak bir elektriksel yük oluşumunun açıklandığı basit bir kristal molekül modeli görülmektedir. Kristale kuvvet uygulanmadan önce, her bir molekülün negatif ve pozitif yüklerinin merkezleri dengededir. Bu nedenle, negatif ve pozitif yüklerin dış kuvvetleri karşılıklı olarak iptal edilir. Sonuç olarak, bir elektriksel nötr molekül görünür.

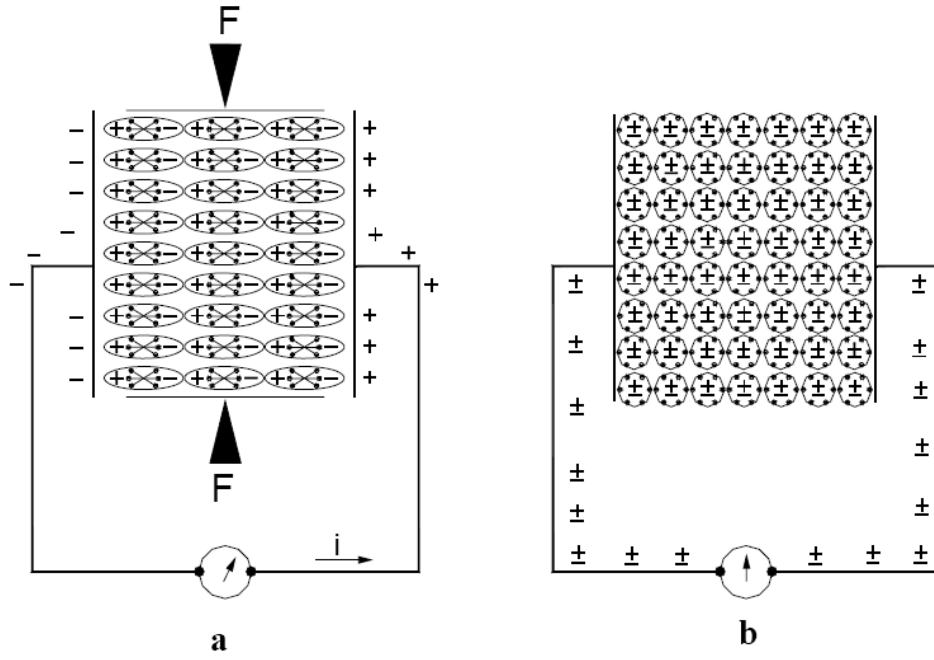
Malzemeye kuvvet uygulandığında, içyapısı deforme olur ve moleküllerin pozitif ve negatif ağırlık merkezleri ayrılarak küçük dipoller oluşur (Şekil 2.6.b). Malzeme içinde karşılıklı bakan kutuplar iptal edilerek malzemenin yüzeyinde bağlantılı bir yük dağılımı görünür (Şekil 2.6.c). Yani, malzeme polarize olmuştur. Bu polarizasyon bir elektrik alanı oluşturur. Mekanik enerji, malzemenin deformasyonuna bağlı olarak elektrik enerjisine dönüştürülür [33].



Şekil 2.6. (a) Piezoelektrik etkiyi açıklayan basit bir molekül modeli, (b) dış kuvvet uygulanan molekül, (c) polarizasyon etkisi [33].

Piezoelektrik malzeme Şekil 2.7’ de görülmektedir. Yüzey üzerinde iki metal plaka elektrot olarak, ters işaretli yüklerin bağlanması için kullanılır. Bu elektrotlara dışarıdan bir tel aracılığıyla kısa devre yapıldığı ve bir galvanometre bağlandığı kabul edilirse, piezoelektrik malzemeye kuvvet uygulandığında, elektrotlar ile temas eden kristal yüzeylerinde bağlantılı bir yük yoğunluğu oluştuğu görülür. Bu polarizasyon, iletkende elektrik akımına sebep olan bir elektrik alanı oluşturur. Bunların işaretine bağlı olarak serbest yükler kristalin kutuplaşması ile üretilen yükler, ters işarete doğru hareket ederler. Serbest yüklerin bu akışı, polarizasyon etkisi serbest yükler tarafından nötralize olana kadar devam eder (Şekil 2.7.a).

Kristal üzerindeki baskı durduğu zaman, polarizasyon kaybolur ve serbest yüklerin akışı ilk başlangıç durumuna dönene kadar ters yönde devam eder (Şekil 2.7.b). Bu süreç galvanometre ile takip edilebilir. Eğer kısa devre yerine bir direnç bağlanır ve değişen basınç uygulanırsa, akım direnç üzerinden geçtiğinde mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmüş olacaktır [33].



Şekil 2.7. (a) Dışarıdan bir etki uygulandığında kısa devre aracılığıyla nötralize akımı, (b) bir basınç uygulanmadığı durumda akım geçişi görülmeyecektir [33].

Yani, piezoelektrik etki elektrik yüklerin üretimine ve bunun sonucu olarak strese ve yasalara belirli malzemelerde bağlı kalarak bir elektrik alanının benzer şartlarda uygulanmasıyla bu malzeme üzerinde şekil değişikliğine sebep olacaktır. Bu anlamda, piezoelektrik malzeme elektrotları arasına gerilim uygulandığında mekanik bir deformasyon oluşacaktır [33].

3. KOLESTEROL HAKKINDA GENEL BİLGİ

3.1. Kolesterol

Kolesterol yaşam için gerekli olan mum kıvamında yağimsı bir maddedir. Beyin, sinirler, kalp, barsaklar, kaslar, karaciğer başta olmak üzere tüm vücutta yaygın olarak bulunur. Vücut kolesterolü kullanarak hormon, D vitamini ve yağları sindiren safra asitlerini üretir. Bu işlemler için kanda çok az miktarda kolesterol bulunması yeterlidir [34].

3.2. Kolesterolün Özellikleri

Kolesterol normal koşullarda kanda çözünmez. Kanda çözünmesi için karaciğerde bir proteinle birleşmesi gerekir. Bu kolesterol ve protein birleşimine lipoprotein adı verilir. Çok çeşitli lipoprotein türleri vardır bunların en önemlileri aşağıda verilmiştir.

- Düşük yoğunluklu lipoproteinler (LDL): Kan kolesterolünün yaklaşık %70' ini taşımaktadırlar. Kan damarları duvarlarına girebilmek için yeterince küçüktürler ve damarlara zarar verirler. Kötü tür kolesterol olarak adlandırılırlar.
- Yüksek yoğunluklu lipoproteinler (HDL): Vücudun kullanmadığı kolesterolü karaciğerden safraya boşaltmak üzere taşır. Kolesterolün bir cins ters naklini yaptığı için iyi tür kolesterol olarak adlandırılırlar.
- Şilomikronlar
- Çok düşük yoğunluklu lipoproteinler
- Ara yoğunluktaki lipoproteinler

Kanda toplam kolesterol ve LDL kolesterolün yüksek olması yüksek risk oluşturmaktadır. Ayrıca HDL kolesterolün düşük olması da bir risktir. Normal şartlarda insan kan plazmasında 130-260 mg/100 ml kolesterol bulunur. Bunun üzerindeki değerler yüksek kolesterol seviyesi olarak bilinir [34].

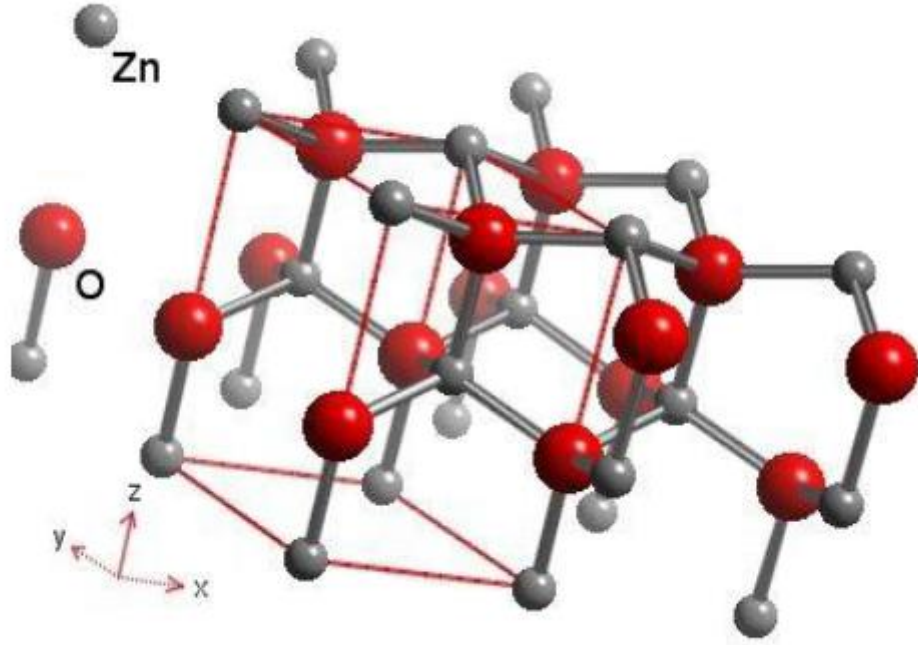
4. ÇİNKO OKSİT (ZnO) GENEL ÖZELLİKLERİ

Son zamanlarda ZnO bileşiği birçok değişik alanda çok fazla çalışılıyor olmasına rağmen aslında ZnO yakın bir zamanda keşfedilen bir malzeme değildir. Önceleri sadece boya malzemesi olarak kullanılan ZnO' in beyaz çinko, çin beyazı ya da çiçek beyazı olarak adlandırıldığı bilinmektedir. O zamanlar ZnO bakırın eritilmesinden elde edilen bir yan ürün olarak biliniyordu. Romalıların cadmia olarak adlandırdıkları ve altına dönüştürebileceklerini düşündükleri ZnO, pirinç elde etmek için ve melhem yapımında kullanılıyordu. 18.yy' ın ortalarında, Alman kimyacı Cramer, cadmia' nın metal çinkonun yanmasından (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edildiğini keşfetmiştir. 1781' de Courtois Fransa'da beyaz çinkoyu üretmiş fakat sanayide kullanımı 1840' larda başlamıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksit madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi gibi özellikleri nedeniyle kurşun oksidin yerine kullanılmıştır. Günümüzde çok kullanılmamasına rağmen 1850' li yıllarda bulunan ve uzun süre kullanılan üretim metodunda, çinko fırın içerisinde yüksek ısıda ısıtılarak kor haline getiriliyor ve kor halindeki çinko daha sonra fırın dışarısına çıkarılıp havadaki oksijenle teması sonucu çinko oksit elde ediliyordu. 19.yy' ın ikinci yarısında kauçuğun ebonitleştirme sürecini kısaltmak için kullanılmış ve 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik hızlandırıcılarının üretilmesi ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevinde kullanılmıştır [35,36].

ZnO; üstün elektriksel ve optik özellikleri (yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek geçirgenlik, görünür bölgedeki yansımalar, yeterli potansiyelde kısa dalga boylu ışık yayması v.b.), yüksek ısısal, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, mükemmel piezoelektrik özellikleri, doğada çokça bulunmasının sonucu olarak çok düşük maliyetli bir malzeme olması tercih edilme sebeplerinden bazılarıdır [37-38]. Ayrıca birçok uygulama alanında ticari anlamda oldukça fazla ilgi görüp geliştirilmiş bir yarıiletken olarak GaN' a göre, yüksek kalitede ki ZnO' nun düşük kusur konsantrasyonlu büyütülebilir olması ve homoepitaxial ZnO film büyütme için değerli olması, ZnO' nun oda sıcaklığında bağlı eksitondan dolayı çok güçlü mor ışık yayınlatabilmesi ve mor ışık gibi çok net tek renkli ışık yayabilmesi gibi üstün özellikleri yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [39]. Bu üstün özelliklerin yeterli olmadığı durumlarda, ısıtılma işlemi veya Al, In, Ga, Li, Cu, Sn, F... gibi katkı atomlarından uygun olanının seçilip yapıya katkılanmasıyla ZnO' nun yapısal, elektriksel, optiksel gibi özelliklerinin daha da iyileştirildiği yine yapılan çalışmalardan görülmektedir [40,41-42].

Sahip oldukları bu üstün özelliklerinden dolayı diğer metal oksitlere göre ZnO malzemeler değişik teknolojik alanlarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, yarıiletken multilayer cihazları, fototermal dönüşüm sistemleri, saydam elektrotlar, piezoelektrik cihazlar, fotovoltaiik uygulamalar, TFT' ler (ince film şeffaf transistorlar), spin elektronığı, yüzey akustik devreleri, fotoelektronik cihazlar, sensörler, uzay araştırmaları gibi birçok uygulama alanı sayılabilir [37,43,41-44].

Çinko oksit hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahip n-tipi yarıiletken bir bileşiktir. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta ise on iki Zn atomu ile çevrilmiştir [35,45,46]. Yapıda oksijen atomları hekzagonal kıyıda çinko atomları ise tetrahedral konumdadır [47,48]. ZnO yapısında tetrahedral kısımların yarısında çinko atomları yerleşmiş gerisi boş ve oktohedral kısımların ise tamamı boştur. Bundan dolayı tuzaklar açısından oldukça açık bir yapıya sahiptir [49]. ZnO bileşiğinde iyonik ve sp^3 kovalent bağlanmalar karışık olarak bulunur [50,51]. ZnO hekzagonal wurtzite yapı a ve c olarak iki örgü parametresine sahiptir. ZnO yapısı için yapılan çeşitli deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar oldukça uyum içerisindedir ve örgü sabitleri $a=3,2475-3,2501\text{\AA}$, $c=5,2042-5,2075\text{\AA}$ aralığında değişmektedir. c/a oranı ise $1,593-1,6035$ aralığında yer alıp ideal olan $c/a=\sqrt{8/3}=1,633'$ den çok az bir miktar küçüktür [35,36,45,46,52]. Ayrıca ZnO tanecikleri c ekseninde tercihli yönelim yapabilirler [53].

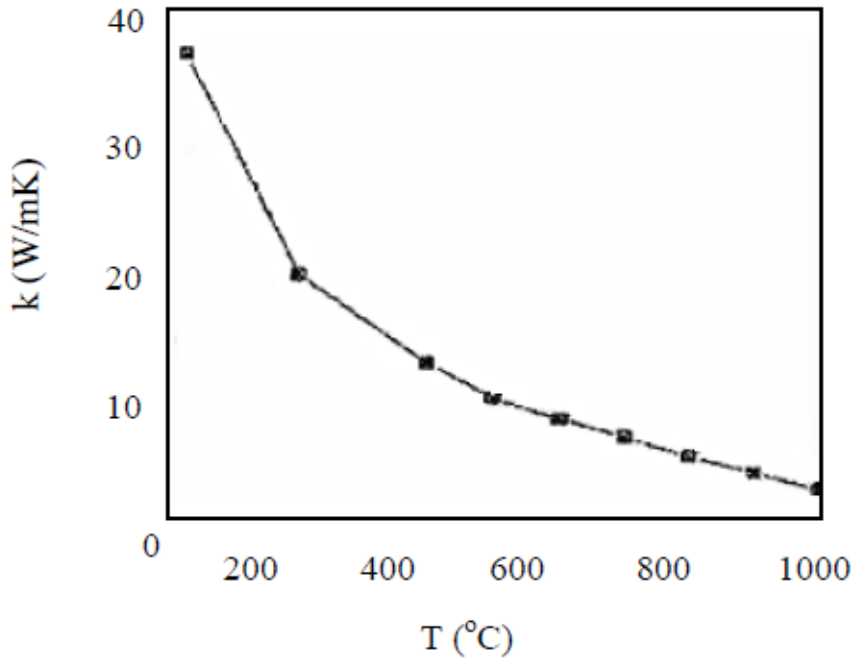


Şekil 4.1. ZnO' nun kristal yapısı [54].

ZnO, Zn ve O boşlukları gibi doğal kusurlar nedeniyle n-tipi yarıiletken özellik gösterir. Elektrik iletimini hareketli elektronlar sağlarlar ve yapıya değişik oksit yapıların farklı miktarlarda katkılanmasıyla elektriksel iletim değişiklik gösterir. ZnO' in elektronik yapısında, tamamen dolu bir 2p (O^{-2}) bandı ve boş bir 4S (Zn^{-2}) bandı vardır [55]. ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe ve farklı çalışmalarda bulunan oda sıcaklığında yaklaşık 3,2- 3,5 eV aralığında geniş bir direkt bant geçişli yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzemedir [42,56,57,58,59]. Bu geniş bant aralığı ZnO' e, yüksek bozunma voltajı, elektriksel iletimde daha düşük gürültü ve yüksek sıcaklıkta çalışabilme gibi üstünlükler verir [51]. ZnO bileşiği $10^{-3} - 10^{+2} \Omega\text{cm}$ aralığında bir elektriksel dirence ve görünür bölgede yaklaşık %80 - %90 optik geçirgenliğe sahip yani oldukça saydam olduğundan saydam iletken malzeme olarak oldukça ilgi görmektedir [56,60,61-62]. ZnO' nun en önemli avantajlarından biri geniş bant aralıklı diğer malzemelere nazaran 60 eV kadarlık büyük eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasıdır. Bu sayede oda sıcaklığı ve hatta üstündeki sıcaklıklarda optik uygulamalar için eksitonik davranışı verimli yapar ve eksitonik yayılım yapmasına olanak verir [51,55,59]. Kırılma indisi 1,95-2,1 arasında değişmekte ve serbest taşıyıcı yoğunluğu $5 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, mobilitesi ise $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ civarındadır [35,46,61,63]. Katkısız ZnO yapılar uzun vadede kararsız elektriksel

özelliklere sahiptirler. Bu kararsızlığın nedeni, oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonrada desorbsiyon olmasıyla ZnO yapının yüzey iletkenliğinde değişimin meydana gelmesidir [56]. Parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzemelerden olması da önemli bir özelliğidir [55]. ZnO nano yapıları malzemeler tek kristal, ince filmleri ise polikristal özelliğindedir ve tek kristal nano yapıların ince filmlere göre üstün elektriksel özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir. İnce film ZnO yapıların elektrik alan etkili mobiliteleri $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ iken nano yapıları ZnO malzemelerin ise $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olduğu gözlenmiştir [64].

Yüksek saflıktaki yarıiletken malzemelerde, ideal olarak fonon-fonon saçılması Debye sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda T^{-1} ile orantılıdır. ZnO’ da bulunan nokta kusurlar ısısal iletkenliği etkiler. Tamamen katılaştırılmış (sinterlenmiş) ZnO malzemenin ısısal iletkenliği oda sıcaklığından 1000°C ’ ye kadar Şekil 4.2’ de görülmektedir. Baskın saçılma mekanizmasının dirençli fonon-fonon saçılması olduğu görülmüştür [65].



Şekil 4.2. Katı ZnO’ nun oda sıcaklığından 1000°C ’ ye kadar ısıtılmasıyla ısısal iletkenliği değişimi [65].

ZnO yapılarında önemli bir özellik de piezoelektrikliklerdir. Bu özellik ZnO yapıda O ve Zn atomlarının birbirleriyle dörtlü bağlarla tetrahedral yapıda bağlandığı kristal yapısından kaynaklanır. Basınç yokken negatif yüklerin çekim merkezine pozitif yüklerin çekim merkezi karşılık gelirken, kristal üzerine dışarıdan uygulanan herhangi bir kuvvet ya da

örgü bozuklukları nedeniyle pozitif ve negatif yüklerin çekim merkezlerinde yer değiştirme olur. Bu yer değiştirme bölgesel bir dipol moment oluşturur ve sonuçta kristalde makroskobik bir dipol moment meydana gelir. Piezoelektriklik tüm ZnO malzemelerde bulunan doğal bir özelliktir ve diğer tetrahedral yapıda bağlanmış yarıiletkenlere göre daha yüksek piezoelektrik özelliğe sahiptir [66].

Elektriksel ve kimyasal olarak aktif olan metal oksit malzeme yüzeyindeki oksijen boşlukları n-tipi (donör) durumundadır ve iletkenliğe oldukça katkıda bulunurlar. Yük alma eğiliminde ki NO_2 ve O_2 gibi moleküller bu oksijen boşluklarını doldurmaya başlayınca iletim bandındaki elektronlar azalır ve iletkenlik düşmeye başlar. CO_2 ve H_2 gibi moleküllerin yüzeyde bulunan oksijenle reaksiyonu sonucu oksijeni yüzeyden koparırlar ve dolayısıyla bu etkileşim iletkenliği artırır. Metal oksit gaz sensörleri çoğunlukla bu prensiple çalışır. ZnO gaz sensörlerinin H_2 , NH_3 , CO alkol algılamada kullanılabilirliği çalışmalarla ispatlanmıştır. Ayrıca ZnO nano yapıların, ince film olanlara göre daha yüksek yüzey hacim oranına sahip olduğundan kimyasal algılama özelliği daha yüksektir [67]. ZnO yapılar sadece gazların algılanması için değil, nem ve biyolojik yapıların algılanmasında da kullanılabilir [68]. ZnO, aynı zamanda amfoterik bir bileşiktir. Hem organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girer, hem de alkaliler ve amonyak çözeltisi içerisinde çözünmesi ile çinko asetat oluşur. Fakat suda çözünmez.

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Fakat kristal yapısındaki boşluklardan dolayı, ısıtıldığında farklı sıcaklıklarda sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı renkleri alabilir [56]. Yoğunluğu $5,61\text{-}5,68 \text{ g/cm}^3$ civarında olan ZnO' nun erime sıcaklığı $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır [56,69]. Isıl iletkenliği $25,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve ısı kapasitesi (sığası) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de $40,26 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ' den $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de $54,95 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'e kadar sıcaklık arttıkça artar [56].

4.1. Sol-Jel Metodu

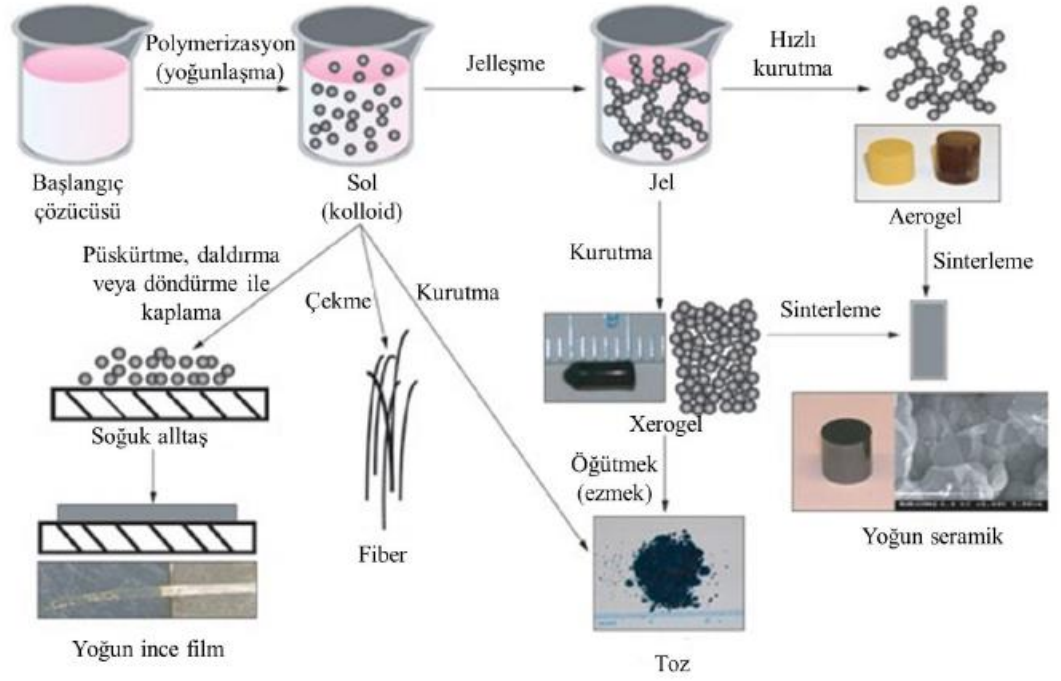
Sol-jel kaplama teknolojisi 1800' lü yılların sonunda ortaya çıkmıştır ve çözeltinin hazırlanması, jelleşmesi ve çözücünün sistemden uzaklaştırılması esasına dayalıdır. Bu işlem seramik, cam veya kompozit malzemelerin hazırlanması işlemidir. Bu yöntemde çözeltiler yani "sol" kolloidal parçacıkların dispersiyonu, "jel" ise sol' ün birleşmesiyle oluşan birbirine bağlı polimerik ağ yapılarıdır [70]. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir.

Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde sıkça çalışılan bir seramik üretim yöntemidir. Kelime anlamı olarak ise solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltılmasıyla kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Bu yöntem, seramik ve cam üretiminde kullanılan kimyasal bir işlemdir. Özellikle toz, kaplama ve fiber üretiminde önemli bir uygulama potansiyeline sahiptir [71].

Sol-jel uygulaması oksit jellere dayanmaktadır. Bu teknikte bir veya birkaç bileşenin “sol” yapıcı özelliğe sahip olması gerekir. Genellikle sol-jel yönteminde metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Metal alkoksitlerin genel gösterimi $M(OR)_x$ formülüdür. Burada M metal malzemeyi, R alkil grubunu (CH_3 , C_2H_5 gibi), x ise metalin değerliğini temsil etmektedir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu nedeniyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları oldukça yüksektir. Alkoller metal alkoksiti çözmek için kullanılırlar. Kullanılacak olan alkol, alkoksitin özelliğine göre seçilir. Çözücü olarak kullanılan alkol, bir alkil (R) ya da başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllerdir. Sol-jel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitler ile tepkimeye girerler. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin erken gözlenen jelleşme ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak için çok az bir miktar asit veya baz katalizörü kullanılmaktadır. Oluşan çözeltilerdeki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması ve var olan uzaklıkların korunması için sol-jel işlemi çok iyi bir yöntemdir [71].

Sol-jel tekniğinde; homojen bir sol oluşturmak için başlangıç malzemelerinin hidrolizi, jel ağı oluşturmak için sol’ ün yoğunlaşması ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılması tekniğin temel aşamalarıdır [72]. Genellikle sol-jel işleminde sistem sıvı fazdan katı faza geçiş yapar.

Sol-jel işlemi, inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesidir. Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılıp içerisinde bir dizi kimyasal reaksiyon oluşturulduktan sonra, taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşmeleri ile bir bağ meydana getirmesidir (jelleşme). Bu bağ sistemin bütün noktalarına ulaşır ve gitgide büyüyerek komple bir yapı meydana gelir. Bu yapı da jeli oluşturur.



Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi işlem aşamaları [73].

İnce film oluşum aşamalarında izlenen yollardan birisi de, hazırlanan sol' ün bir alt tabaka üzerine döndürme, daldırma ve püskürtme yöntemleri ile kaplanmasıdır. Bu yöntemdeki hedeflerden biri de solüsyonu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüştürmektir. Daha sonra, ısı işlemler ile birlikte solüsyonu yoğun jel haline dönüştürüp çözücülerin jelden buharlaştırılarak ayrılması ve böylece homojen ince film meydana getirilmesi amaç edinilmektedir [73].

Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar arasında; ince film kaplamalar, oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar sayılabilir. Bu yöntem yarı yansımali güneş pilleri, ultraviyole ışın filtreleri, süperiletken film yapımı, güçlendirilmiş normal camlar ve nemden korunmak için optik camlar üretmede kullanılırlar. Ayrıca sol-jel tekniği, fiber optiklerde, aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapımında, optik amaçlı kaplamalarda, elektronik ve manyetik malzemelerin üretimi gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Sol-jel yönteminin pek çok avantajının yanında dezavantajları da vardır.

Yöntemin avantajları;

- ✓ Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir.
- ✓ Tüp, boru, çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir.
- ✓ Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlar.

- ✓ Düzgün kalınlık elde edilir.
- ✓ Kalınlık kontrol edilebilir.
- ✓ Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
- ✓ Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- ✓ Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- ✓ Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.
- ✓ Enerji tasarrufu sağlar.

Yöntemin dezavantajları ise;

- ✓ Özellikle büyük taşıyıcılar için çok miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise ve ya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
- ✓ Malzeme maliyeti fazladır.
- ✓ Filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- ✓ Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir.
- ✓ İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.

Sol-jel yönteminin amacı, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir [71]. Sol-jel kaplama tekniği 3'e ayrılır. Bunlar;

1. Daldırarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)
2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (Spray Pyrolysis)
3. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Bu çalışmada ince film, sol-jel yöntemlerinden biri olan döndürerek kaplama metodu ile hazırlanmıştır.

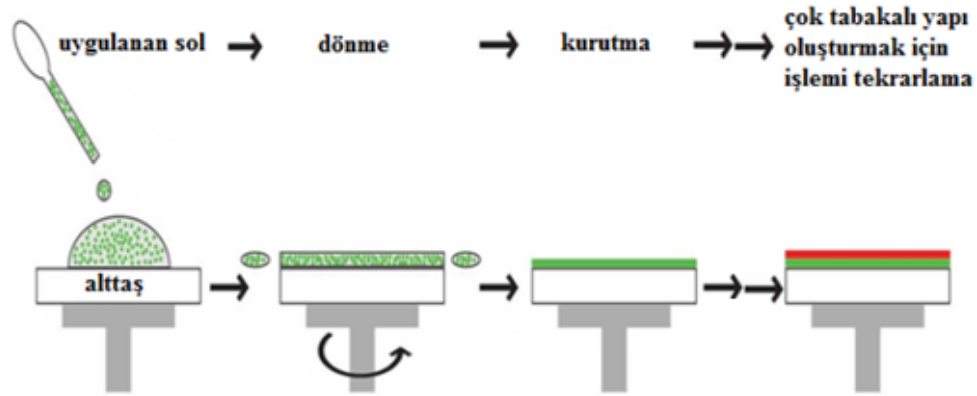
4.2. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Yöntemi

Döndürme ile kaplama tekniği ince film üretiminde uzun yıllardan beri kullanılan bir yöntemdir. Kaplama işlemi, bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve daha sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesine dayanan bir kaplama tekniğidir. Kullanılan cam altlığın tek yüzüne kaplama yapılır. Kaplanan filmin kalınlığı döndürme hızına bağlıdır ve bu hızlandırma,

fazla çözeltinin altlık yüzeyinden uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur.

Kaplama işlemi sonucunda oluşan filmin kalınlığı hıza bağlılığının yanında viskozite, kuruma hızı, katı oranı ve yüzey gerilimi gibi çözelti özelliklerine de bağlıdır. Döndürerek kaplama işlemi üç adımdan oluşur. (Şekil 4.4.)

İlk adım; hazırlanan çözeltinin cam altlık üzerine damlatılması, ikinci adım; yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün kaplanan altlık yüzeyinden uzaklaştırılması ve çözeltinin altlık yüzeye yayılması, üçüncü adım ise; kurutma ile altlık yüzeyde kalan çözeltinin buharlaştırılmasıdır. Bu adımlar yapıldığında kaplama işlemi tamamlanmış olur.



Şekil 4.4. Döndürme ile kaplama yönteminin işlem aşamaları [71].

Kaplama aşamasında, cam altlık yüzeyi üzerine bir miktar sıvı damlatılır. İkinci adım olan döndürme aşamasında, damlatılan sıvı merkezci kuvvetin etkisiyle radyal bir şekilde altlık yüzeyinin dışına doğru akar. Dönme sonunda, fazla gelen sıvı altlık yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalmasıyla yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın sebebi olarak da filmin kalınlığının incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi yani viskozitenin artması olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına neden olur. Buharlaşma (kurutma) aşaması ise, cam altlık üzerinde buharlaşmanın etkisiyle fazla çözeltinin yüzeyden uzaklaştırılması ve böylece oluşan filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır. Bu aşamalar bittiğinde tek tabaka olarak oluşan ince filmi çoklu tabaka halinde oluşması isteniyorsa bu aşamaları tekrar etmek gerekmektedir [74].

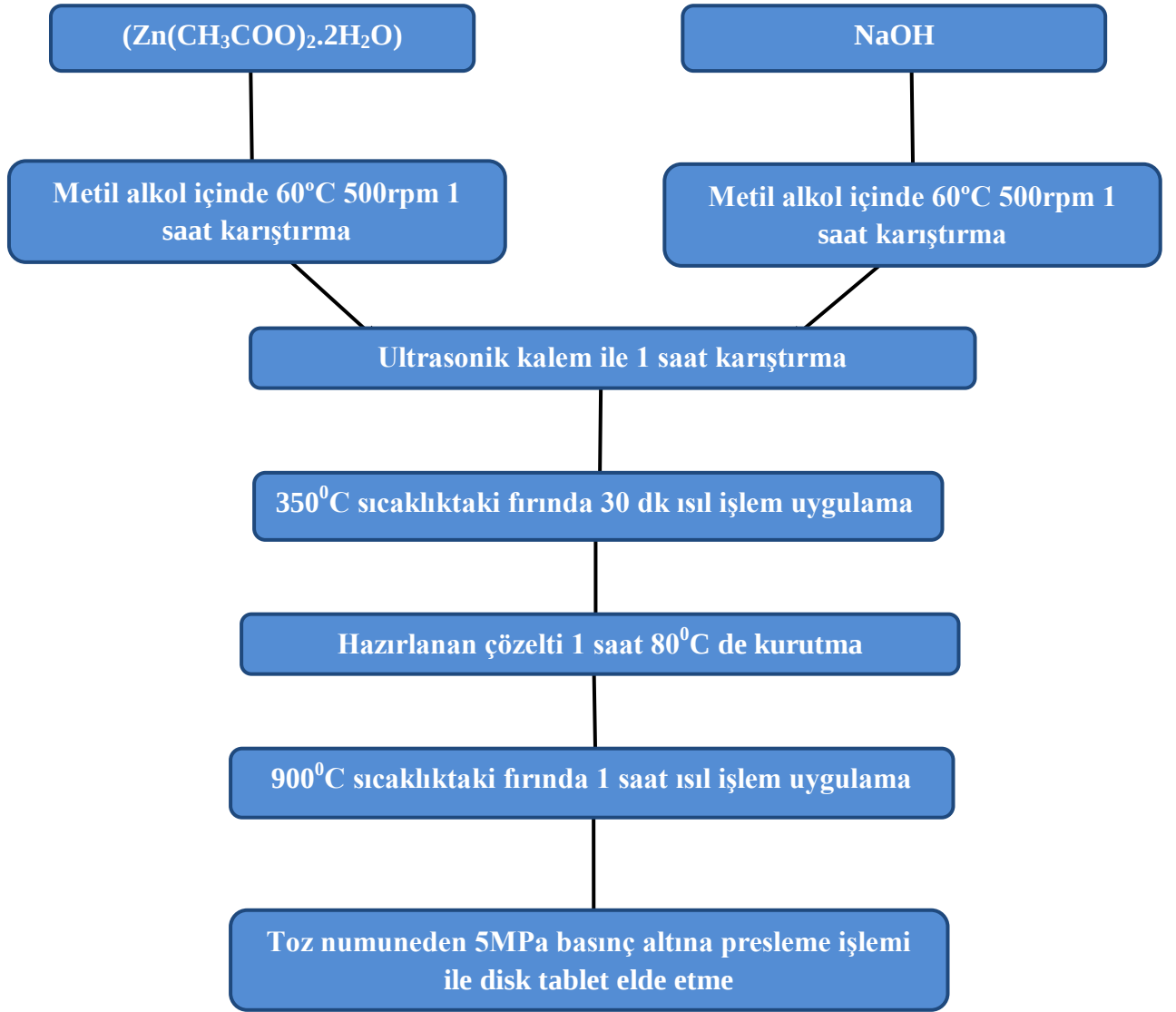
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Material ve Metod

Öncelikle ince film hazırlamak için; 4 M çinko asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve 2 M Sodyum hidroksit (NaOH) 10 ml methanol içerisinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 500 rpm' de manyetik karıştırıcıda ayrı ayrı 1 saat karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan bu iki çözelti bir behere dökülerek ultrasonik kalem ile 1 saat karıştırıldı. Elde edilen çözelti ile 2000 rpm 30 saniyede 1 kat ince film hazırlandı. Filmler $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1saat kurutuldu. Son olarak 30 dakika $350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yaşlandırıldı.

Saf ZnO nanotoz hazırlamak için daha önce üretilen çözelti 1 saat $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutuldu. Bu ısı işleminden sonra $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1saat fırınladı. Elde edilen numune havan içerisinde dövülüp saf ZnO nanotoz elde edildi. Saf ZnO nanotoz daha sonra 5 MPa basınç altında preslenerek disk şeklinde tablet haline getirildi.

Hazırlanan disk şeklindeki saf ZnO nanotozun kalınlığı 1,865 mm olarak ölçüldü. Çalışma süresince saf ZnO nanotoz hazırlama süreci Şekil 5.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Saf ZnO nanotoz numunesinin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.

5.2. Saf ZnO İnce Filmin Büyütülmesi

Saf ZnO kullanılarak sol-jel metodu ile elde edilen jelin mikroskop camı üzerine kaplanması döndürme metoduyla yapıldı.

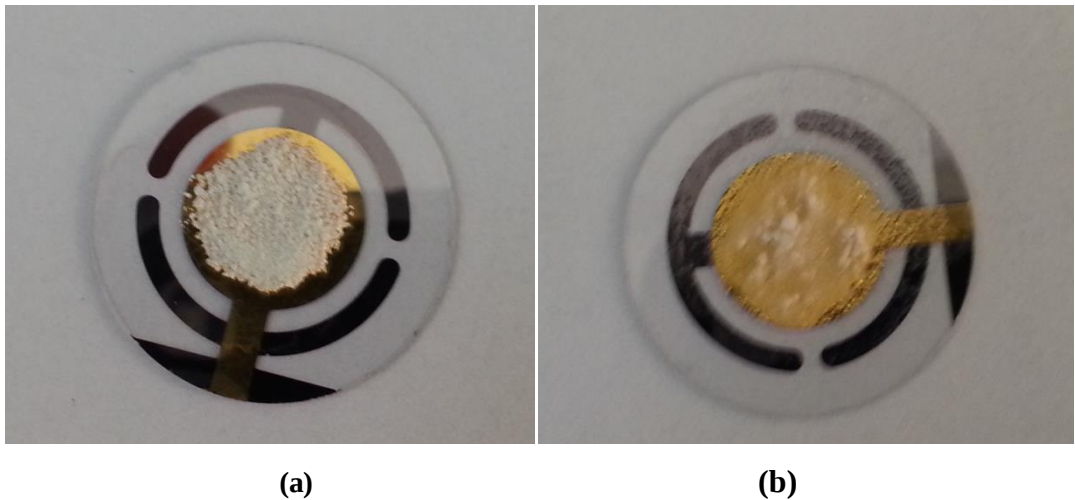
Öncelikle altlık olarak kullanılacak camlar kimyasal yöntemle temizlendi. $2,5 \times 2,5$ cm boyutunda kesilen camlar beher içerisine alındı ve beherin içerisine yaklaşık 25 ml öncelikli olarak 5 dakika ultrasonik karıştırıcıda temizlenmesi sağlandı. Daha sonra yine aynı miktar etil alkol koyularak 5 dakika ultrasonik karıştırıcıda ikinci temizleme işlemi

yapıldı. Son olarak eşit miktarda de-iyonize su ile 5 dakika ultrasonik karıştırıcıda yıkama işlemi yapılarak mikroskop camları temizlendi. Bu kimyasal temizleme işlemleri tamamlandıktan sonra altlık azot gazı ile kurutuldu.

Temizlenen cam döndürme ile kaplama cihazı üzerine yerleştirildi. Homojen bir film oluşturmak için cam yüzeyine eşit şekilde çözelti dağıtıldı. Kaplama işlemi 1000 rpm hızda ve 30 saniye sürede yapıldı. Ayarlanan süredeki dönme işlemi bittikten sonra önceden 150 °C ayarlanmış ısıtıcı üzerine kurutulmak üzere film konuldu 1 saat bekletildi. Katı halde elde edilen film 350 °C' de 30 dakika ısıtılma tabi tutuldu. Altlık üzerine büyütülen ince filmin karakterizasyonu yapıldı.

5.3. Kolesterol Biyosensör Filmlerin Hazırlanması

1 ml damıtılmış su içerisine 1 mg ZnO, 1 ml PBS katılarak karıştırıldı. Bu karışımın içerisine ChOx eklenerek 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra elde edilen bu çözelti altın elektrot (QCM) üzerine damlatılarak bir gece 4 °C' de kurutuldu. Daha sonra 5 ml PBS içinde ağırlıkça %0,5 Nafion çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan ağırlıkça %0,5 Nafion çözeltisinin 1 µl si, altın elektrot (QCM) üzerine döküldü ve 1 gece 4 °C' de bekletilerek film hazırlandı. ZnO-ChOx-PBS çözeltisi 0,1 ml PBS ile seyreltilerek aynı işlemler tekrarlandı. Üretilen filmlerin fotoğrafları Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2. (a) ZnO kaplı QCM, (b) ZnO-ChOx-PBS-Nafion kaplı QCM.

5.4. Numunelerin QCM Sistemiyle Biyosensör Ölçümleri

Yapılan çalışmada, numunelerin biyosensör özelliklerinin incelenmesinde Şekil 5.3’ de görülen kuartz kristal mikrobals (QCM) deney düzeneğine bağlı SRS QCM 25 crystal controller probu kullanılmıştır. Altın elektrot üzerine kaplanan filmler prop üzerindeki teflon yuvaya yerleştirilerek ölçümleri yapıldı. Alınan ölçümlerin bilgisayar ortamında zamana bağlı olarak frekans, kütle, değişim verileri elde edildi.



Şekil 5.3. QCM deney düzeneği.

Tez çalışmasında algılayıcı eleman olarak Maxtek firmasına (U.S.A) ait olan 5 MHz’ lik Au elektrotlara sahip Kalınlık Makaslama Modunda çalışan her iki yüzeyinde eşit, simetrik dairesel altın elektrotlar bulunan AT kesim ($35^{\circ} 15'$) ince piezoelektrik quartz kristallerinden oluşan QCM’ ler kullanılmıştır. QCM kristallerin kalınlık makaslama modunda salınması yüzeyindeki kütle değişimine daha duyarlı olmasını sağlamaktadır. Bu sistemde QCM titreşim frekansı 7,995-7,950 MHz aralığındadır. Kuartz kristalin yoğunluğu (ρ) $2,684 \text{ g/cm}^3$, kuartzın makaslama gerilim modülü (μ) $2,947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$ ve altın elektrot alanı $0,196 \text{ cm}^2$ ’ dir [75].

Kuartz kristal yüzeyi sırasıyla asetonda, metanolde ve deiyonize suda ultrasonik banyo kullanılarak 5’er dakika süre ile temizlendi. Temizleme işlemi kuartz kristalin yüzeyinin azot gazı ile kurutulmasıyla tamamlanmış oldu. Daha sonra temizlenen kuartz kristal yüzeyine kaplama yapılabilmesi için saf ZnO nanotoz numunesi yeterli miktarda

ethanol içerisinde iyice karıştırılarak solüsyon elde edildi. Bu solüsyon önceden temizleme işleminden geçirilen kuartz kristalin bir yüzeyindeki altın elektrot üzerine pipetle damlatma kaplama yöntemiyle kaplama yapıldı [76]. Hazırlanan çözelti 0,5 ml' ye kadar seyreltilmiştir. QCM ' de frekans değişimi sabit olana kadar ölçüm devam ettirilmiştir.

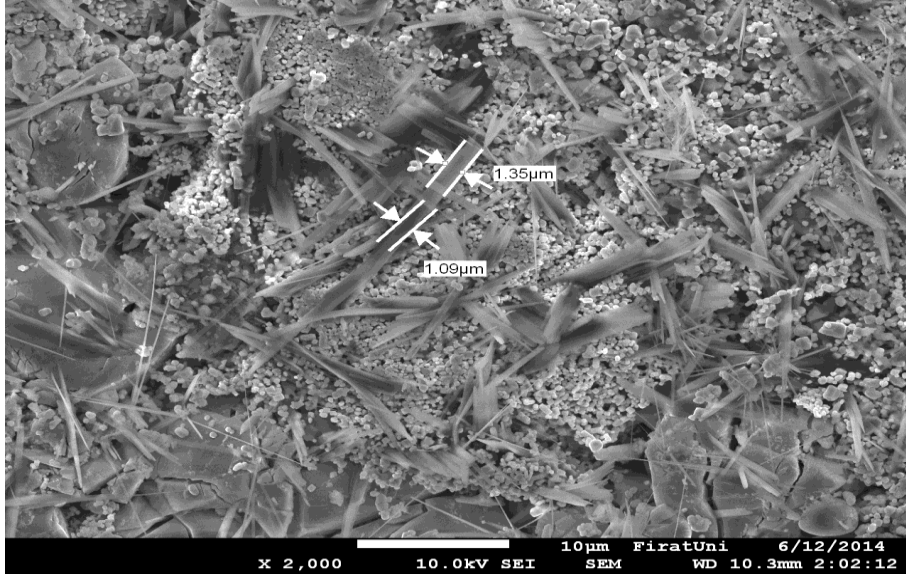
Daha sonra kaplama yapılan kuartz kristal QCM prob içerisine yerleştirilip ölçüm tekrarlanmıştır. Bu işlem kolesterol çözeltisi seyreltilerek devam ettirilmiş ve işlemlerinin tekrarlanmasıyla zamana bağlı frekans, kütle değişimlerinin verileri elde edilmiştir.

5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

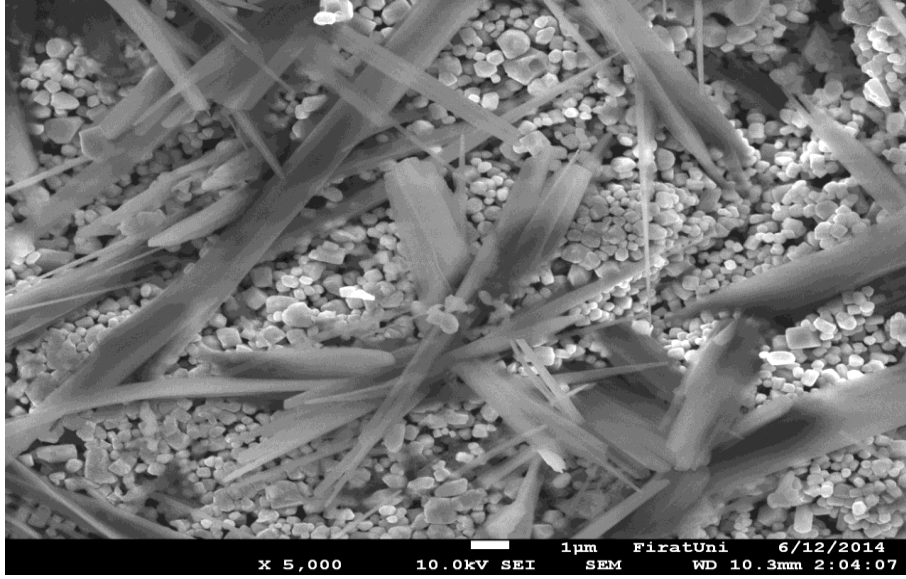
Saf ZnO nanotoz numunenin ve ZnO-ChOx-PBS-Nafion ince filmin yüzey morfolojisini incelemek için JEOL JSM 7001F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları alınmış ve alınan SEM görüntüleri, EDX spektrumları ve analizleri aşağıda verilmiştir.

5.5.1. Saf ZnO Nanotoz Numunesinin SEM Sonuçları

Saf ZnO nanotoz numunenin SEM görüntüleri, EDX spektrumları ve analizleri Şekil 5.4 - 5.9' da verilmiştir.

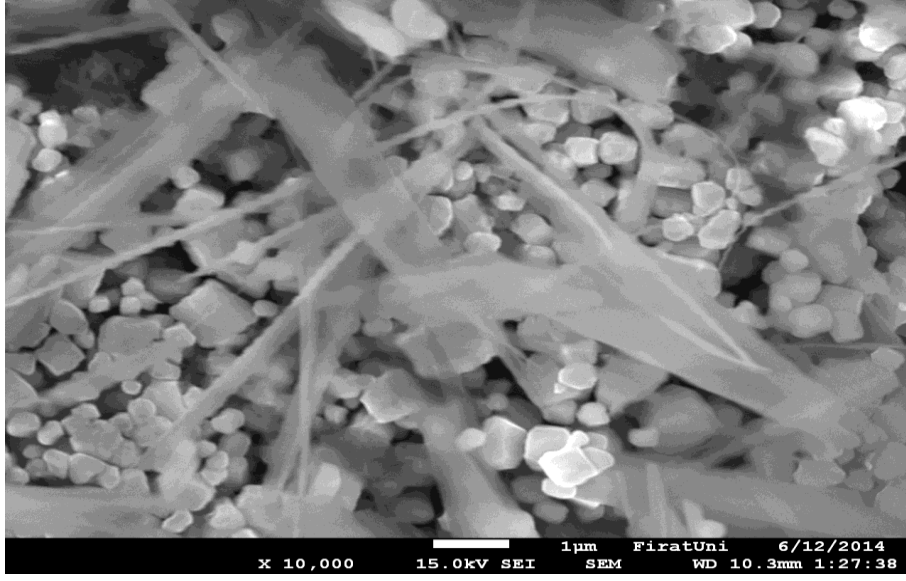


(a)



(b)

Şekil 5.4. Saf ZnO nanotoz numunesine ait (a) 2000X ve (b) 5000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.

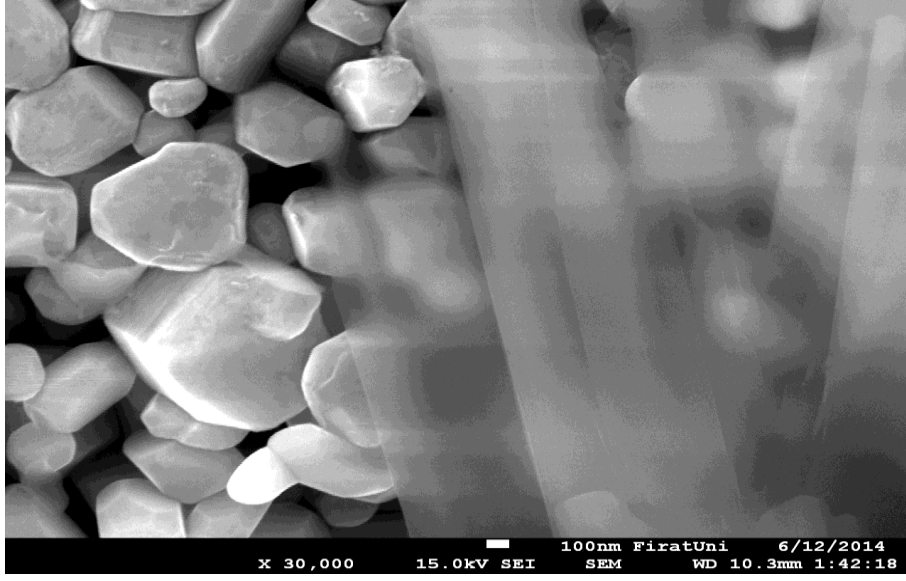


(c)

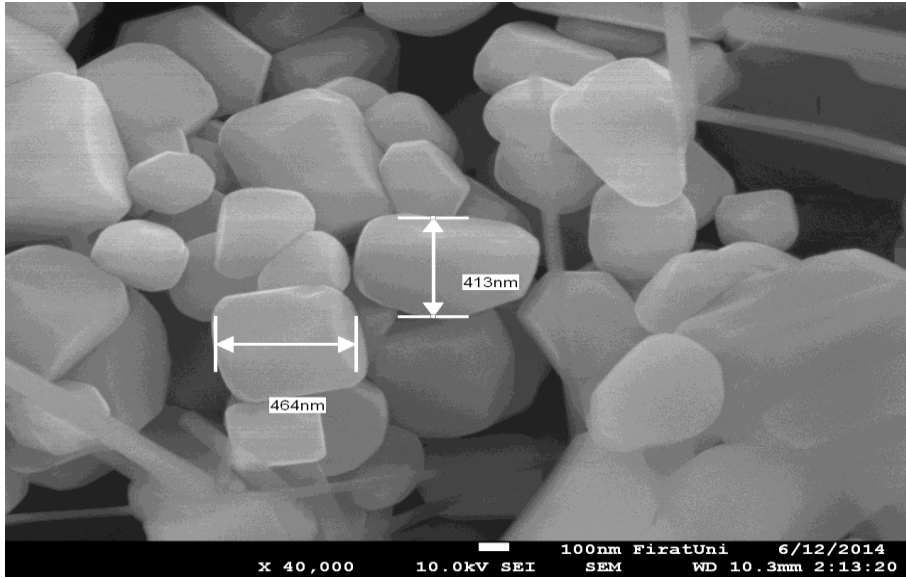


(d)

Şekil 5.5. Saf ZnO nanotoz numunesine ait (c) 10000X ve (d) 20000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.

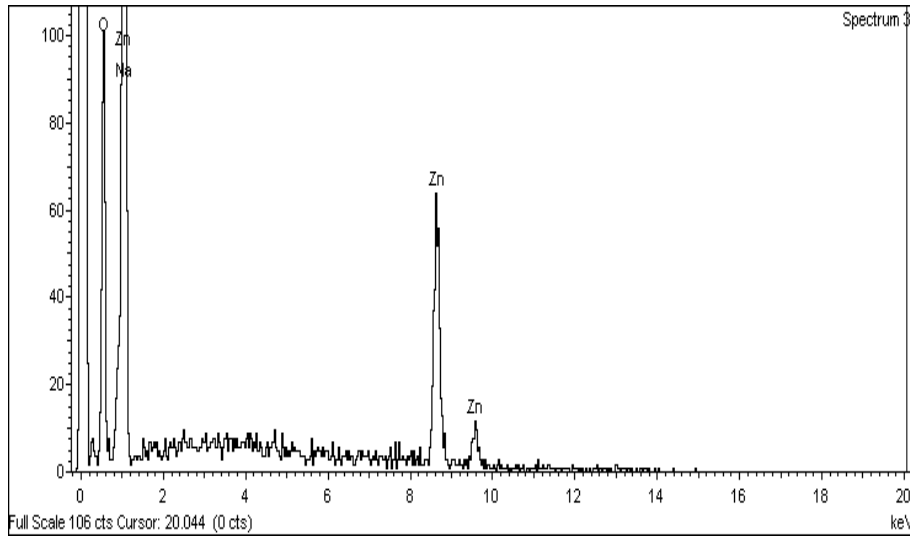
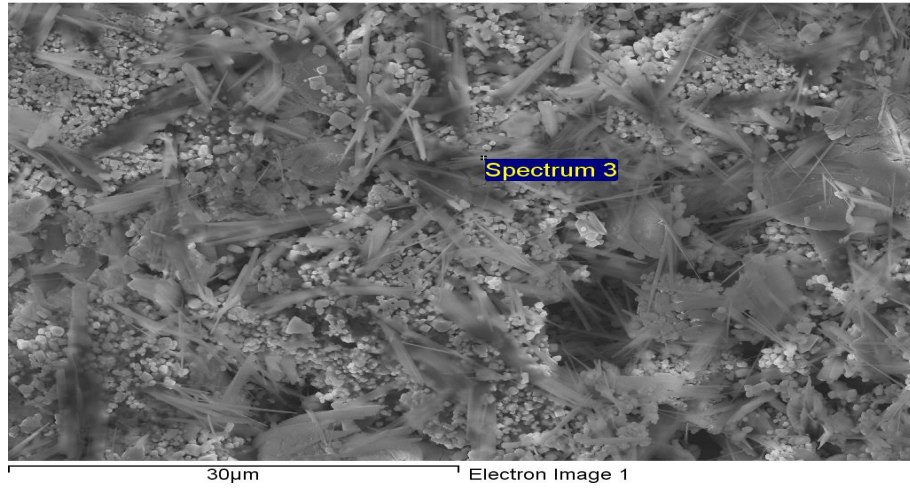


(e)



(f)

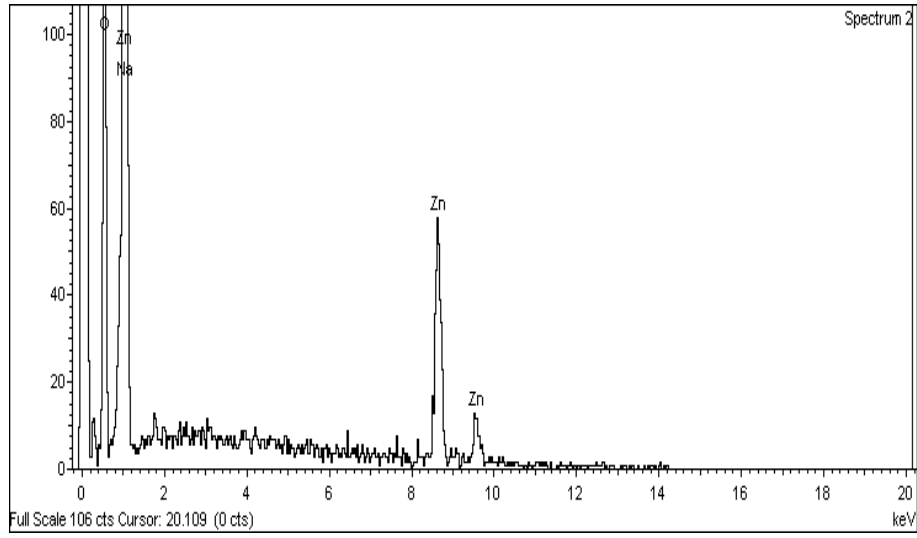
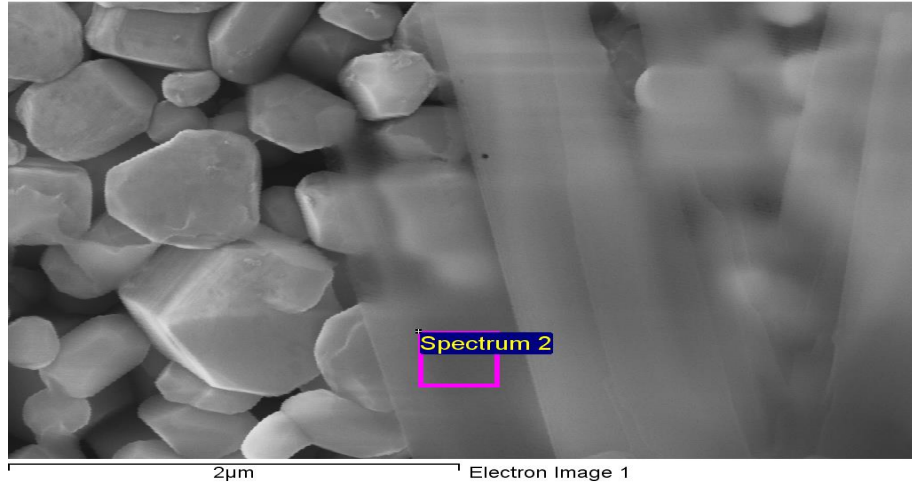
Şekil 5.6. Saf ZnO nanotoz numunesine ait (e) 30000X ve (f) 40000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.



Şekil 5.7. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 3000X büyütme oranıyla EDX spektrumları.

Tablo 5.1. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 3000X büyütme oranıyla EDX analizi.

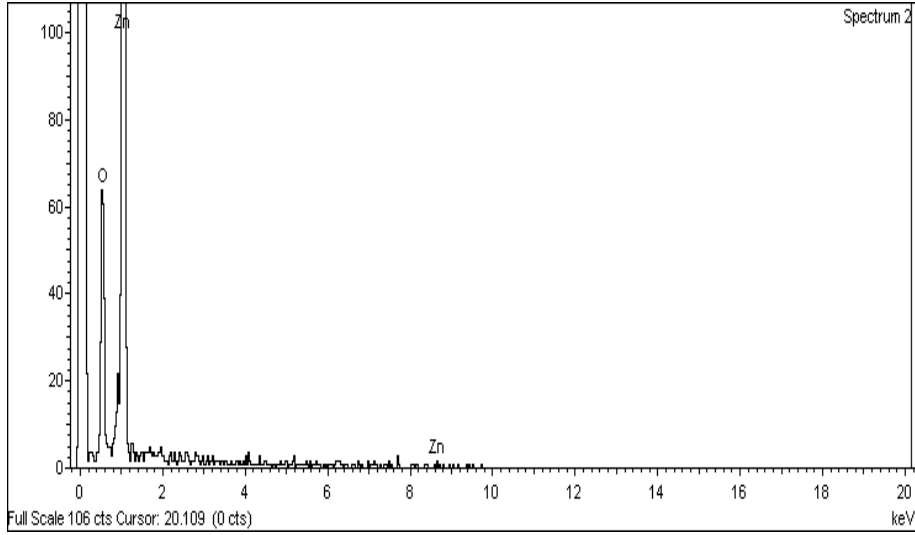
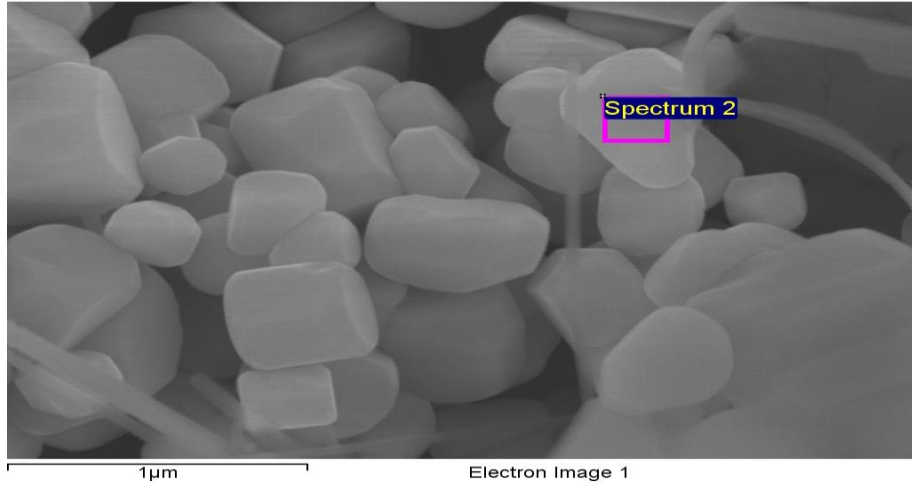
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
O	23.13	48.19
Na	13.40	19.43
Zn	63.47	32.37



Şekil 5.8. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 30000X büyütme oranıyla EDX spektrumları.

Tablo 5.2 Saf ZnO nanotoz numunesine ait 30000X büyütme oranıyla EDX analizi.

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
O	22.11	45.67
Na	16.05	23.07
Zn	61.85	31.27



Şekil 5.9. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 40000X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.

Tablo 5.3. Saf ZnO nanotoz numunesine ait 40000X büyütme oranıyla EDX analizi.

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
O	24.64	57.19
Zn	75.36	42.81

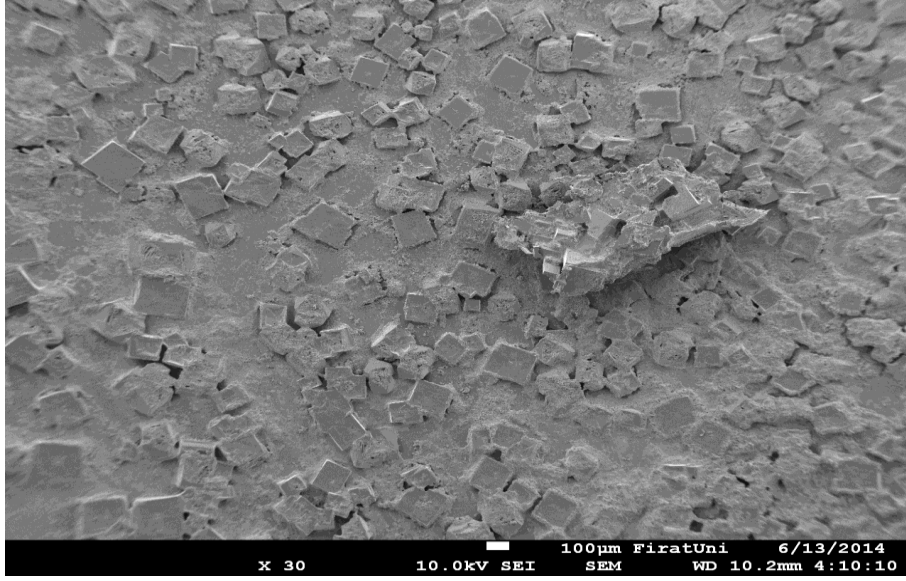
Saf ZnO nanotoz numunesinin yüzey yapısı farklı boyut ve morfolojiye sahip çubuk ve tanelerden oluşmaktadır. Numunenin ortalama tane büyüklüğü hesaplanmış ve farklı büyütme oranlarında EDX analizleri yapılmıştır.

Saf ZnO nanotoz numunesine ait Şekil 5.4 (a)' da 2000X büyütme oranında SEM görüntülerinde çubukların boyutları 1,35 μm ve 1,09 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.6 (f)' de 40000X büyütme oranında SEM görüntüsünde tanelerin boyutları 413 nm ve 464 nm olarak ölçülmüştür.

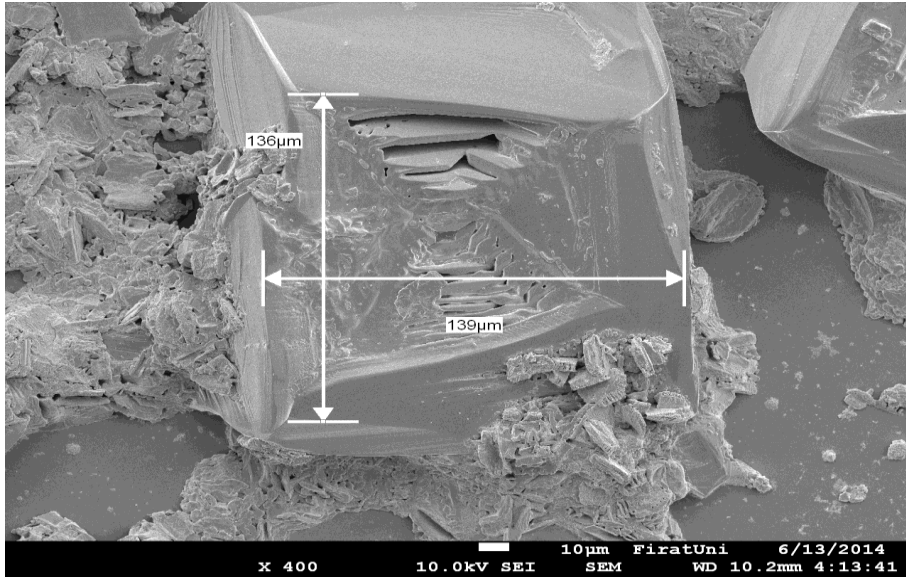
Toz numunenin görüntüleri incelendiğinde taneli ve çubuklu yapıda olduğu görülmektedir. Bazı taneli yapıların hegzagonal yapıda olduğu görülmektedir. Çubuklu yapıyı incelediğimizde (30000X) bu yapının şeffaf olduğu görülmektedir. Taneli ve çubuklu görüntülerinin ZnO yapısında olduğu anlaşılmıştır. Farklı büyütme oranlarındaki EDX analizlerinde Zn ve O elementleri yüksek çıktığı görülmektedir. EDX analizlerinde Na elementinin çıkmasının nedeni çözeltiden ya da kurutma sıcaklığının (80 °C) düşük olması nedeniyle kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.5.2. Kolesterol Katkılı ZnO İnce Filmin SEM Sonuçları

ZnO-ChOx-PBS-Nafion ince filmin yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları alınmış ve alınan SEM görüntüleri, EDX spektrumları ve analizleri Şekil 5.10 - 5.16' da verilmiştir.

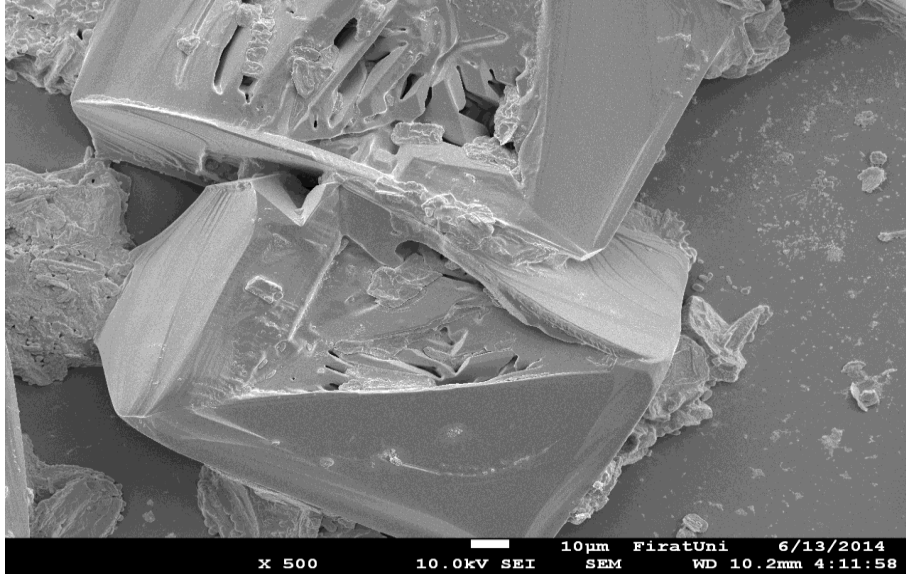


(a)

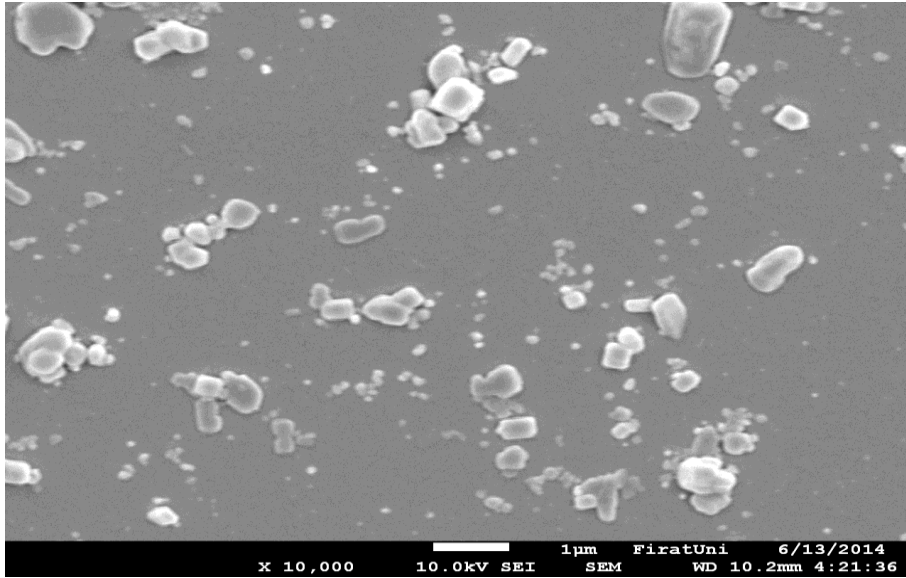


(b)

Şekil 5.10. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait (a) 30X ve (b) 400X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.

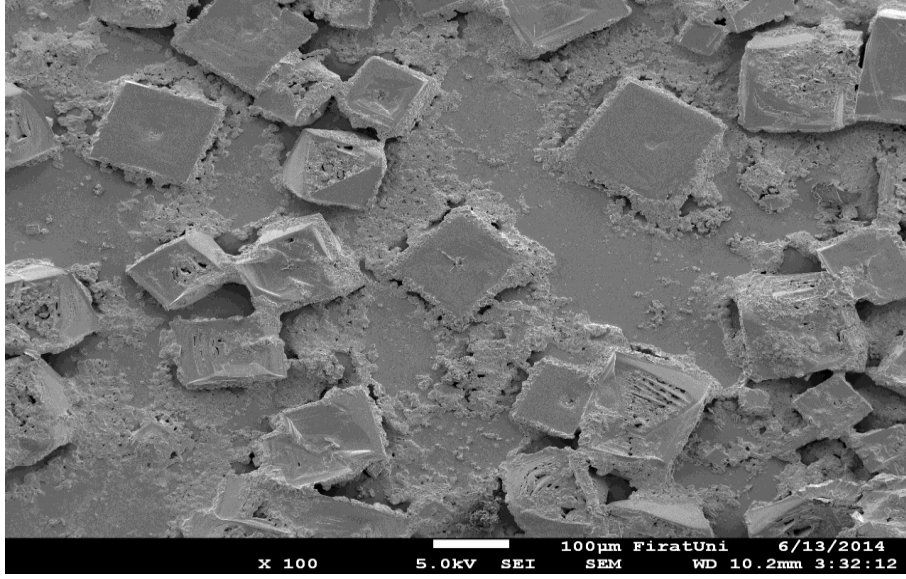


(c)

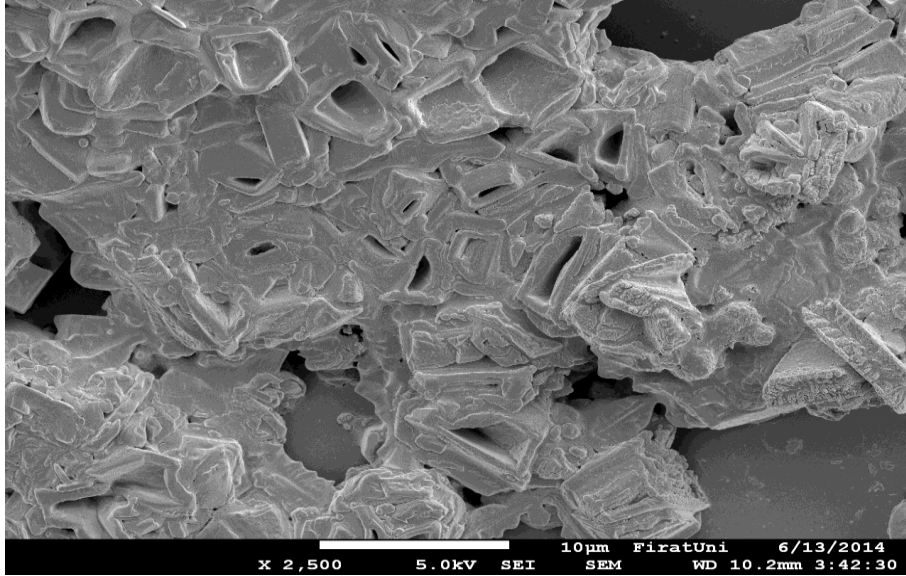


(d)

Şekil 5.11. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait (c) 500X ve (d) 10000X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.

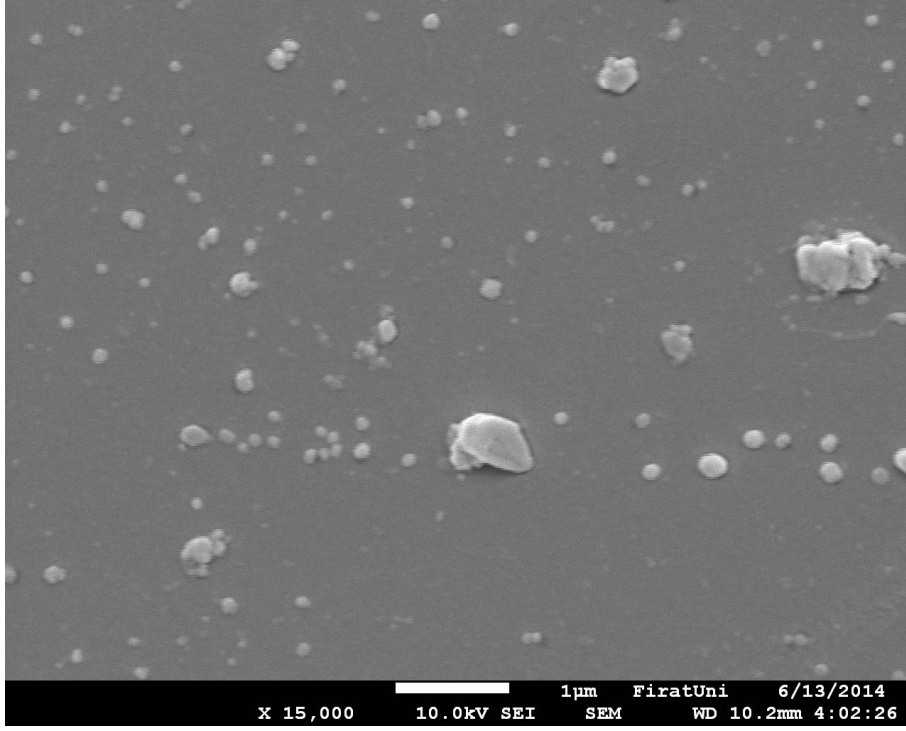


(e)

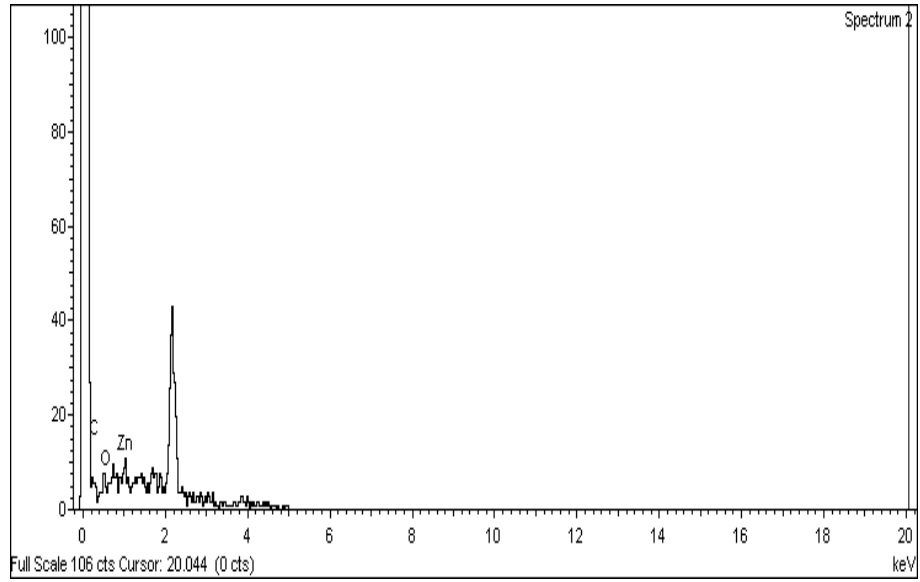
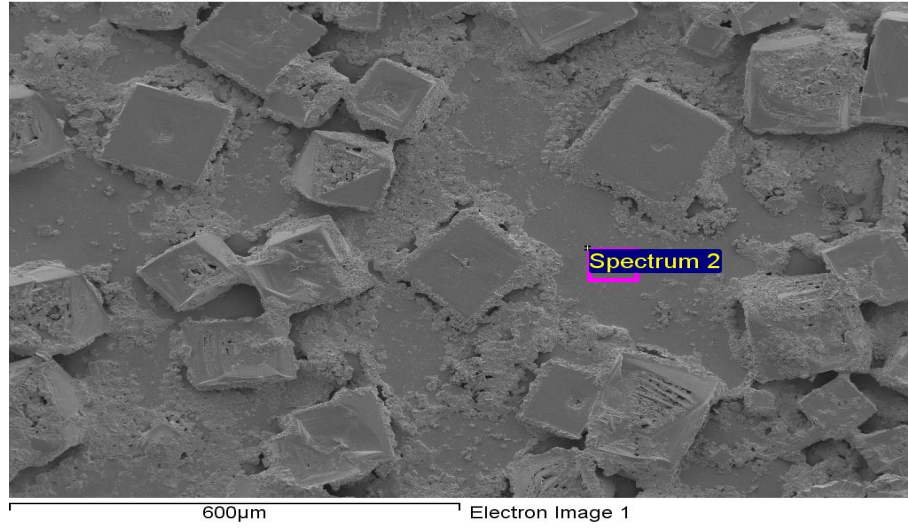


(f)

Şekil 5.12. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait (e) 100X ve (f) 2500X büyütme oranıyla SEM görüntüleri.



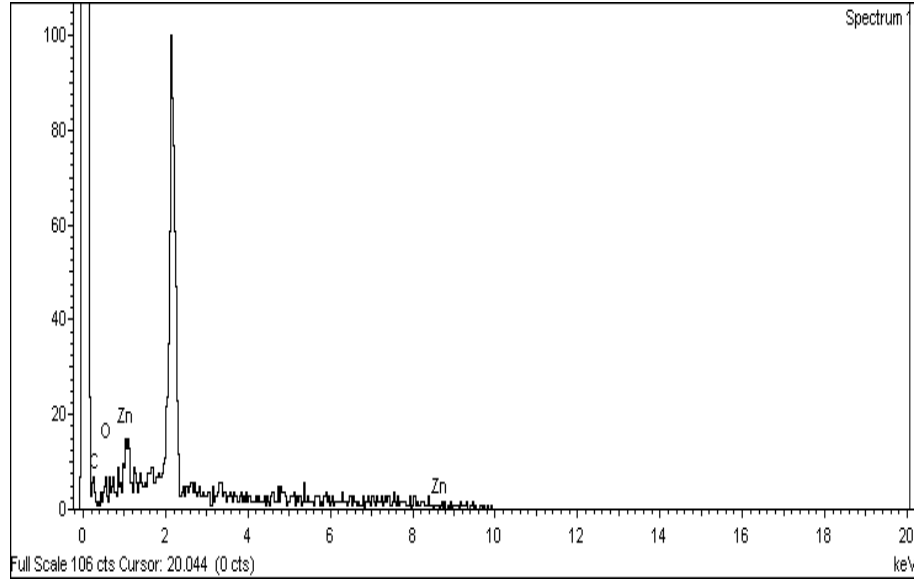
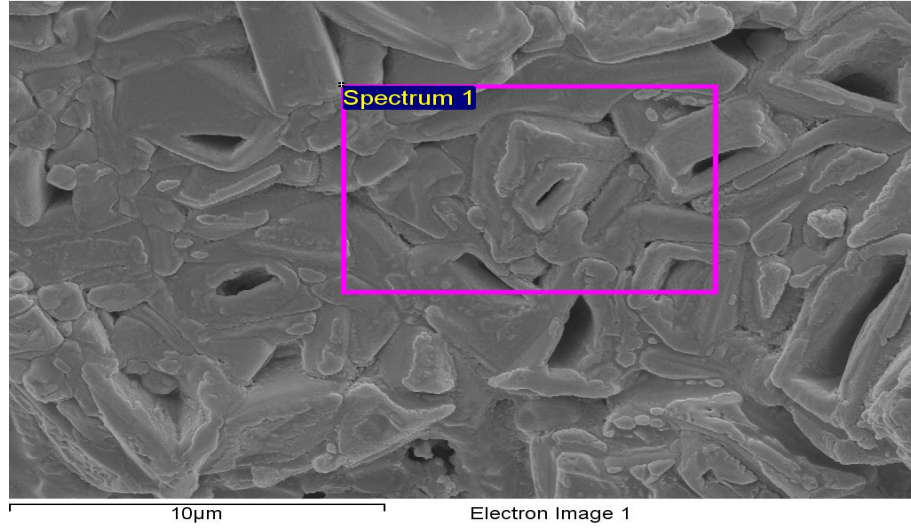
Şekil 5.13. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 15000X büyütme oranıyla SEM görüntüsü.



Şekil 5.14. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 100X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.

Tablo 5.4. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait100X büyütme oranıyla EDX analizi.

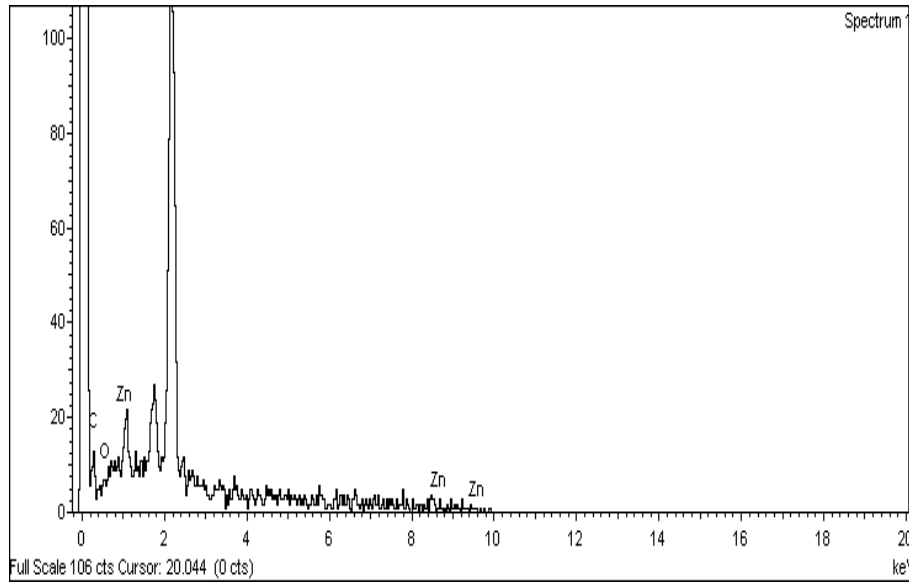
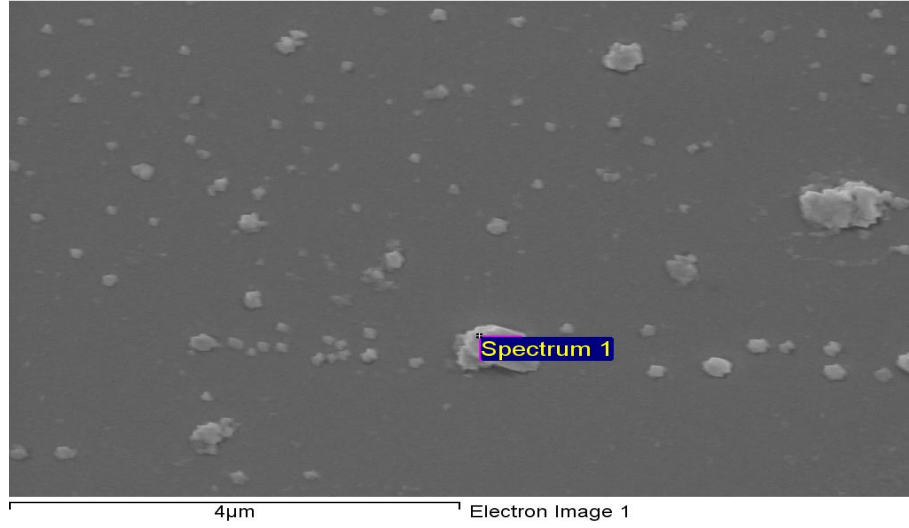
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	83.00	92.18
O	6.91	5.76
Zn	10.09	2.06



Şekil 5.15. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 2500X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.

Tablo 5.5. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 2500X büyütme oranıyla EDX analizi.

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	75.71	83.75
O	18.04	14.98
Zn	6.25	1.27



Şekil 5.16. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 15000X büyütme oranıyla EDX spektrumlar.

Tablo 5.6. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait 15000X büyütme oranıyla EDX analizi.

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	69.41	84.51
O	12.52	11.44
Zn	18.07	4.04

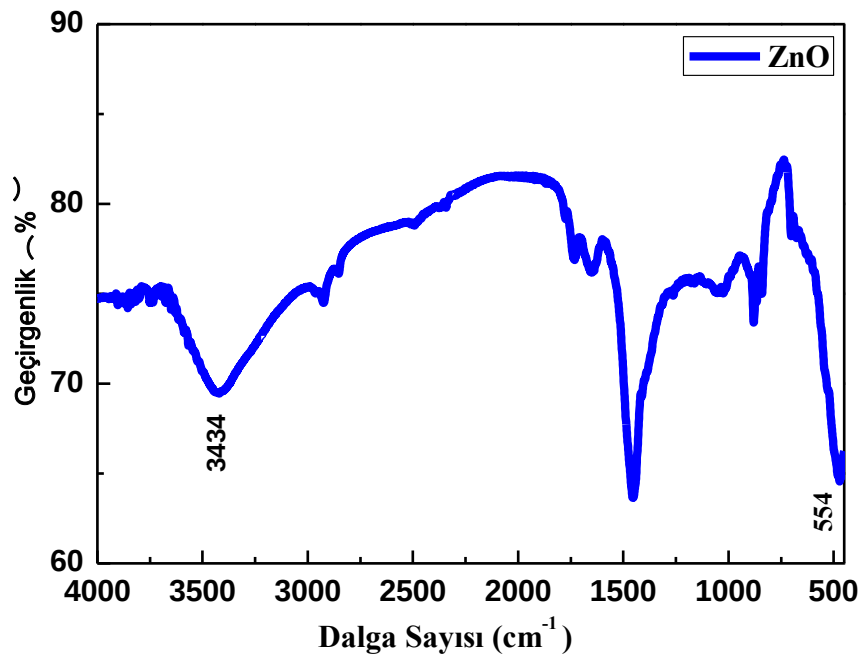
QCM üzerine kaplanan ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine yüzey yapısı farklı boyut ve morfolojiye sahip tanelerden oluşmaktadır. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine

ait Şekil 5.10 (b)' de 400X büyütme oranında SEM görüntüsünde küplerin boyutları 136 μm ve 139 μm olarak ölçülmüştür.

Toz numunenin görüntüleri incelendiğinde küp yapıda olduğu görülmektedir. Farklı büyütme oranlarındaki EDX analizlerinde C ve O elementleri oranının yüksek çıktığı görülmektedir. Küplerin EDX analizi incelendiğinde C elementinin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri yüksek çıkmıştır. Küpler ZnO yapısında olduğu görülmüştür.

5.6. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrum Ölçümü

Saf ZnO nanotoz numunesinin Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektrum ölçümü 450-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.



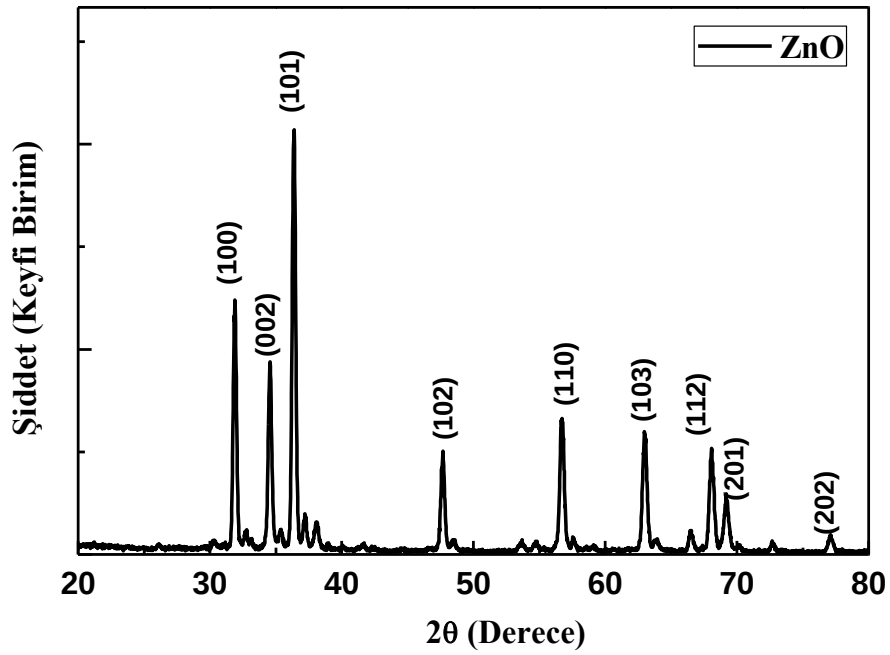
Şekil 5.17. Saf ZnO nanotoz numunesinin FTIR spekturumu.

FTIR bir malzemenin kimyasal bağ yapısı hakkında bilgi elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik malzemenin temel bileşenlerini tanımlamak için kullanılır. FTIR tarafından sergilenen karakteristik tepe noktaları grafikte gösterildiği gibi saf ZnO nanopartiküllerinin spekturumlarıdır. Numunenin FTIR spekturumu oda sıcaklığında alınmıştır grafik üzerinde piklere karşılık gelen dalga boyu değerleri yazılmıştır.

Şekil 5.17' de 554 cm^{-1} de bulunan pik saf ZnO hegzagonal fazın tipik karakteristik pikidir. 3434 cm^{-1} deki pik O-H titreşim moduyla ilişkilidir. C=O bağının titreşim gerilme modu $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. 2854 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1} soğurma pikleri metilen gruplarının gerilme moduna karşılık gelir. Genel olarak ZnO' nun yapısı, boyutu ve geometrik şekli IR spektrumunun etkiler [77].

5.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Saf ZnO nanotoz yapıdaki disk tablet numunenin kristal yapısının analizi için X-ışını analizleri Bruker D8 Advance marka X-ışını kırınım ölçer ile $0,02^\circ$ tarama hızında $\lambda=1,5405\text{ Å}$ dalga boylu CuK α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ sınır değerlerinde tarama yapılmıştır.



Şekil 5.18. Saf ZnO nanotoz numunesinin X-ışınları kırınım deseni.

Birim hücrede düzlemler arası mesafe, bragg kırınım şartı olarak bilinen

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (5.1)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada λ gönderilen ışının dalga boyu, d_{hkl} (hkl) Miller indislerindeki komşu düzlemler arası mesafe ve θ_{hkl} yansıma açısıdır. Hegzagonal yapıdaki çinko oksite ait örgü sabitleri olan a ve c değerleri yardımıyla h,k,l indisleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

Tablo 5.7’ de numunelere ait düzlemler arası mesafeler (d), kırınım açıları (2θ) ve düzlemlere ait Miller indisleri verilmiştir. Hesaplanan örgü sabiti değerleri Kırınım desenlerindeki piklere ait kristal düzlemleri hesaplanıp şekiller üzerinde belirtilmiştir. Hesaplanan düzlemlerin, hekzagonal wurtzite yapıya sahip olan ZnO’ ya ait referans değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [78].

Birim hücrede düzlemler arası mesafe, bragg kırınım şartı olarak bilinen

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (5.3)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada λ gönderilen ışının dalgaboyu, d_{hkl} (hkl) Miller indislerindeki komşu düzlemler arası mesafe ve θ_{hkl} yansıma açısıdır. Hegzagonal yapıdaki çinko oksite ait örgü sabitleri olan a ve c değerleri yardımıyla h,k,l indisleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

Tablo 5.7’ de numuneye ait düzlemler arası mesafeler (d), kırınım açıları (2θ) ve düzlemlere ait Miller indisleri verilmiştir. Hesaplanan örgü sabiti değerleri bulk ZnO filminin örgü sabiti değerlerine yakın çıkmıştır. ZnO filminin örgü sabiti değerlerine yakın çıkmıştır.

Tablo 5.7.Saf ZnO nanotoz numunesinin kristal özellikleri.

2θ (°)	Pik Şiddeti (Sayım)	Kristal Yapısı	h	k	l	d (Å)
31.761	852	Hegzagonal	1	0	0	2.81512
34.414	662	Hegzagonal	0	0	2	2.81513
36.245	1356	Hegzagonal	1	0	1	2.81514

X-ışını kırınımı sonuçları kullanılarak numunenin kristal büyüklüğü, Debye Scherrer denklemi olarak bilinen

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (5.5)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplandı. Burada D: kristal büyüklüğü, B maksimum şiddetli pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği, θ : Bragg açısı ve λ : kırınımında kullanılan ışının dalga boyudur [79]. Saf ZnO nanotoz numunesi için bulunan kristal büyüklükleri Tablo 5.8’ de verilmiştir. Tablo 5.8’ de ki sonuçlara bakılırsa, üretilen numunenin kristal büyüklükleri nanometre mertebesinde olduğundan dolayı malzemelerin nano yapıya sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 5.8. Saf ZnO nanotoz numunesi için kristal büyüklüğü ve örgü sabitleri.

Numune	FWHM	D (nm)	a (Å)	c (Å)
ZnO	0.292	35.54	3.24982	5.20661

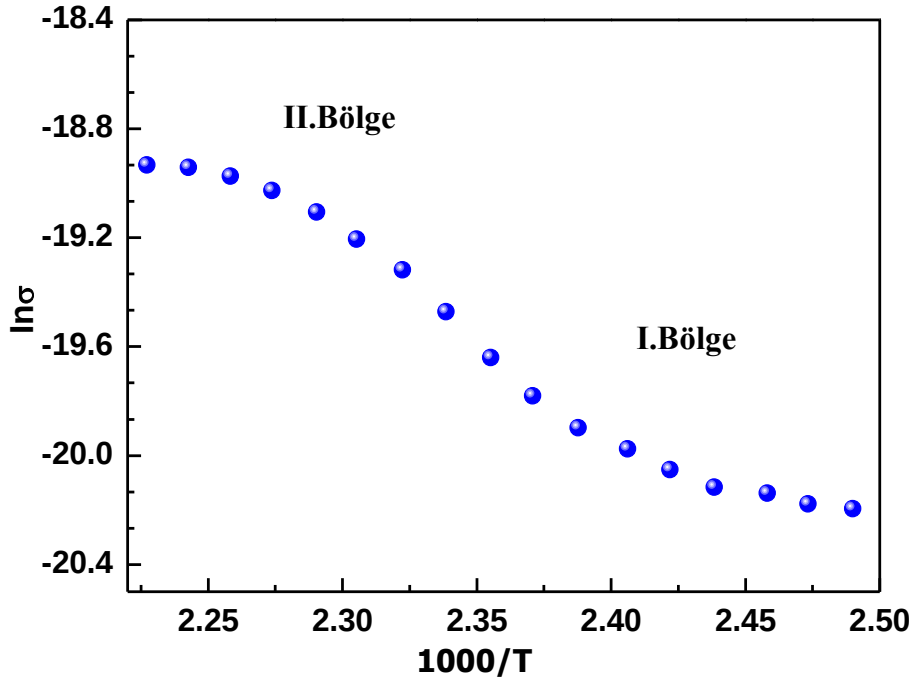
5.8. Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Saf ZnO nanotoz numunesi için elektriksel iletkenlik ölçümleri, düşük sıcaklıklarda en iyi sonuç veren iki uç yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntemin temel prensibi sıcaklık değişimine bağlı olarak numuneden akım geçerken numunenin belirli bir bölgesinde elektriksel potansiyel farkının ölçülmesidir. Numuneden geçen akımın ölçülmesi işlemi 200°C’ ye kadar devam etmiştir. Ölçülen voltaj ve akım değerlerinin değişimi kullanılarak, bilgisayar ortamında elektriksel direnç değerleri hesaplanmıştır.

Ölçüm sonucunda elde edilen sıcaklık ve direnç değerlerinden

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{A} \quad (5.6)$$

denklemleri kullanılarak iletkenlik değerleri S/cm cinsinden hesaplanmıştır. Burada d: numune kalınlıklarını (cm) göstermektedir. Daha sonra numunenin aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla şekil 5.19’da verilen $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.19. Saf ZnO nanotoz numunesi için $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği.

Şekil 5.19’ da görüldüğü gibi, grafik düşük sıcaklıkları temsil eden I. bölge ve yüksek sıcaklık bölgesi olan II. bölge olmak üzere iki iletkenlik bölgesine ayrılmıştır. I. ve II. bölge için aktivasyon enerji değerleri şekillerdeki eğrilerin lineer kısımlarından ayrı ayrı hesaplanmıştır. İletkenliğin farklı iki bölgeye ayrıldığı bu kritik sıcaklık değeri saf ZnO nanotoz numunesi için 150 °C’ dir.

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (5.7)$$

Numune için çizilen bu grafikte gösterilen I. ve II. bölgelerin eğimleri bulunarak Denklem 5.7’ nin düzenlenmesi ile elde edilen

$$\ln = - \frac{E_a}{kT} \quad (5.8)$$

$$E_a = -\tan\alpha \cdot k \cdot 1000 \quad (5.9)$$

denkleminde yerine yazılıp aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Burada k: Boltzmann sabiti, $\tan\alpha$: $\ln \sigma - 1000/T$ grafiğinin eğimidir. Tüm numunelerin aktivasyon enerjileri Tablo 5.9’ da gösterilmiştir.

Tablo 5.9. Numunelerin I. ve II. bölgede aktivasyon enerji değerleri.

Numune	E1 (eV)	E2 (eV)
ZnO	0.044	0.048

Tablodaki I. bölge ve II. bölge için aktivasyon enerjisi değerleri incelenecek olursa; I. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin arttığı, II. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı görülmektedir.

5.9. Optik Ölçüm Sonuçları

5.9.1. Saf ZnO İnce Filmin Optik Ölçüm Sonuçları

Optik yöntemde, yarıiletkenlerin temel absorpsiyon spektrumundan yararlanarak yasak enerji aralığı belirlenir. Bunun için absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki bağıntı,

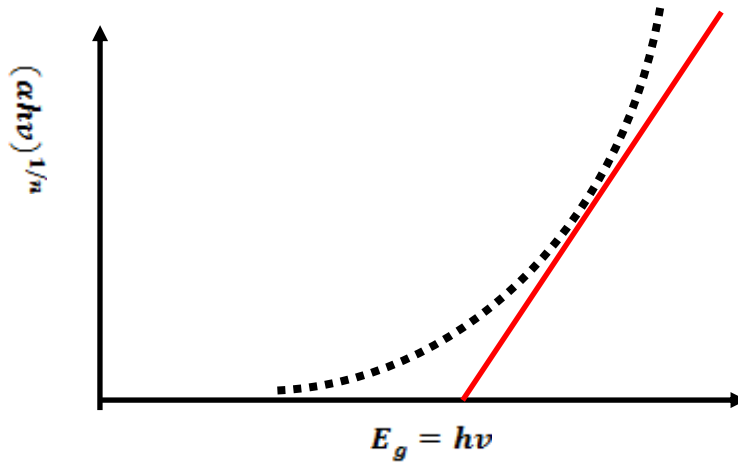
$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.10)$$

denkleminde belirlenir [80,81].

Eğer bu denklemin her iki tarafının $1/n$ ’ ninci üssü alınırsa,

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (5.11)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı gerek yarıiletkenin bant türünün belirlenmesinde gerekse yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır. Yarıiletkenin bant türü belirlenirken $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in grafikleri çizilir. Burada doğrudan izinli geçiş için n değeri 1/2 dolaylı izinli geçiş için 2 alınır. Grafiklerde doğrusal bölgelere bakılır. En doğrusal bölge hangisinde elde ediliyorsa n 'in değerine bakılıp bant türünün direkt veya indirekt olduğu belirlenir. Bant aralığı belirlenirken Şekil 5.20' deki gibi $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin lineer kısmının $h\nu$ 'yü, $(\alpha h\nu)^{1/n}=0$ 'da kestiği nokta yasak enerji aralığını verir [80,81,82,83].



Şekil 5.20. Bir yarı iletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi [82].

Üzerine ışın gönderilen madde bir yalıtkan ise fotonlar malzeme ile etkileşerek absorpsiyon, kırılma, yansıma ve geçirme gibi birçok optik olay meydana gelir.

Yarıiletken üzerine gönderilen fotonun enerjisi yasak enerji aralığına denk veya daha büyük ise elektron fotonun enerjisini alarak ya direkt ya da indirekt olarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu olay yarıiletkenlerde absorpsiyon olarak adlandırılır. Malzemenin absorpsiyon katsayısı

$$\alpha = 2,303 \frac{\log(1/T)}{t} \quad (5.12)$$

eşitliği ile verilir. Burada T , geçirgenliği; t , yarıiletken malzemenin kalınlığını ifade etmektedir.

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar az ise malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam

davranır. Bu olaya ışını geçirme denir. Geçirgenlik T ile gösterilir. Bir fotonun soğrulması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların veya molekül gruplarının dizilişine bağlıdır [84].

Geçirgenlik, numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve

$$T = I/I_0 \quad (5.13)$$

eşitliği ile verilir. Geçirgenlik ve absorpsiyon (A) arasındaki ilişki ise,

$$A = -\log T \quad (5.14)$$

eşitliği ile verilir. Numunenin absorpsiyon spektrumundan

$$T = 10^{-A} \quad (5.15)$$

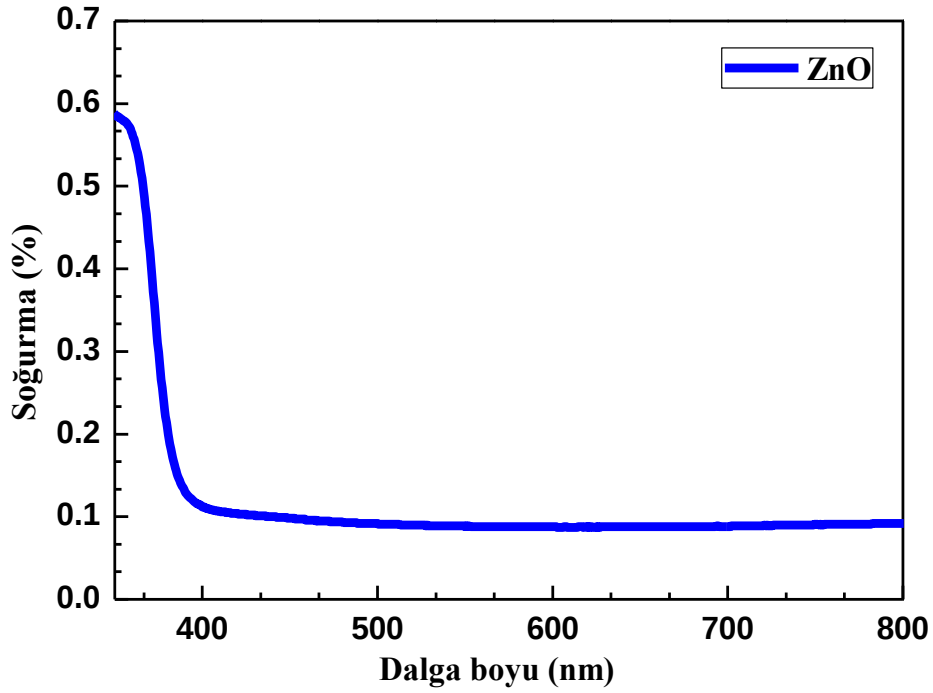
eşitliği ile geçirgenlik bulunabilir ve dalga boyuna karşı grafiği çizilebilir [84].

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansımadır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır.

Yukarıda anlatılan bilgiler doğrultusunda sol-jel yöntemi ile hazırlanan ince filmin optik ölçümleri UV 3600 SHIMADZU UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı ile yapıldı.

Hazırlanan ince filmlerin soğurma A (absorbans), geçirgenlik (T) ve yansıma (R) spektrumları oda sıcaklığında 200-1300 nm dalga boyu aralığında alındı ve ince film için çizilen A,T ve R grafikleri aşağıda gösterildi.

Şekil 5.21’ de görüldüğü gibi saf ZnO ince filmin soğurma spektrumunda 400 nm dalga boyu civarında, soğurmada sürekli bir artış gözlenmiştir. 400 nm dalga boyundan sonra, soğurma bir denge değerine ulaşmaktadır. Bu nedenle yarı iletken malzeme, 400 nm dalga boyundan büyük dalga boylarında soğurma yapmadığından hemen hemen geçirgen özellik göstermektedir. 400 nm dalga boylarından küçük dalga boylarında ise kuvvetli soğurma özelliği göstermektedir.

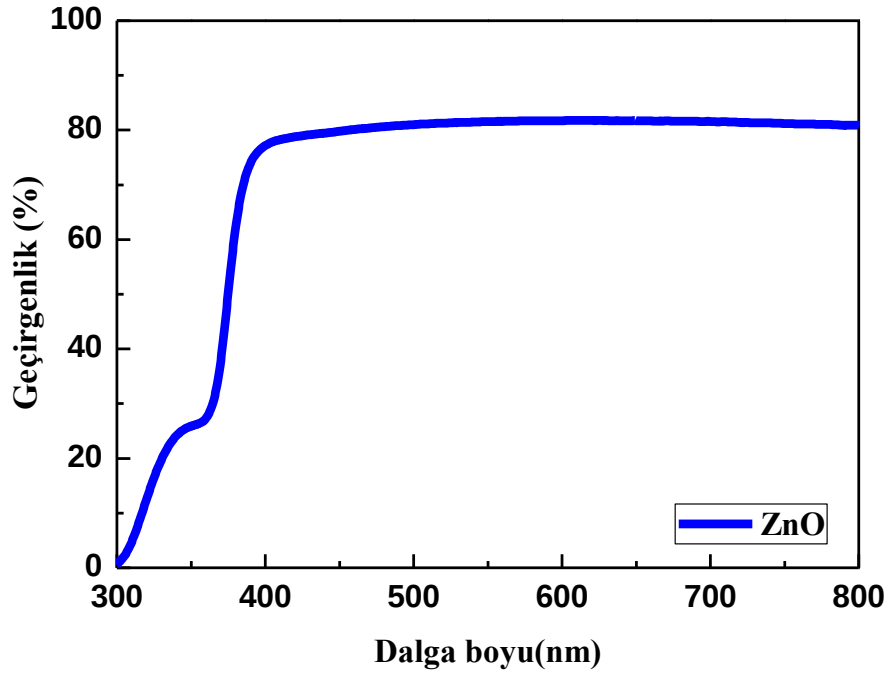


Şekil 5.21. Saf ZnO ince filmin soğurma spektrum grafiği.

Şekil 5.22’ de saf ZnO ince filmin geçirgenlik spektrumunda 400-450 nm arasındaki dalga boylarında keskin bir soğurma kıyısı görülmektedir. Filmin büyük bir çoğunluğu görünür bölgede %80’ nin üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Literatürde yapılan birçok çalışmada saf ZnO ince filmi için benzer sonuçlara ulaşılmıştır [85,86]. Bu bakımdan ZnO iyi saydam bir yarı iletkenidir [74].

Saf ZnO ince film için geçirgenlik oranı 800 nm’ye kadar sabit 300 nm’den itibaren azalmaya başlamıştır. Bu da fotonların enerjilerinin yarıiletken materyalin enerji bant aralığına denk veya daha fazla olduğu durumlarda materyalin daha fazla absorplama yaptığını göstermektedir. Geçirgenliğin kısa dalga boylarında ani bir düşüş göstermesinin sebebinin bundan kaynaklandığı düşünülmektedir [84].

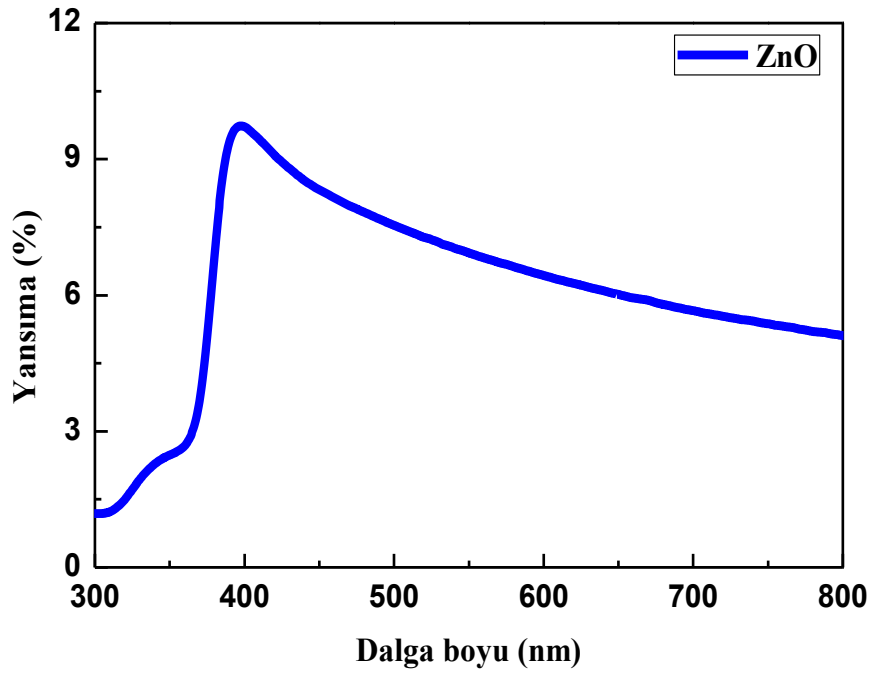
Filmelerin optik geçirgenlik ölçümlerinde dalgalanmalar ise hava ile saf ZnO ince film ve saf ZnO ince film ile altlık ara yüzlerinde oluşan yansımaların girişimi sonucudur [76]. Şekilde görüldüğü gibi saf ZnO ince filmin optik geçirgenliği büyük değerlerde başlayıp hızlı bir düşüş göstermiştir



Şekil 5.22. Saf ZnO ince filmin geçirgenlik spektrumu grafiği.

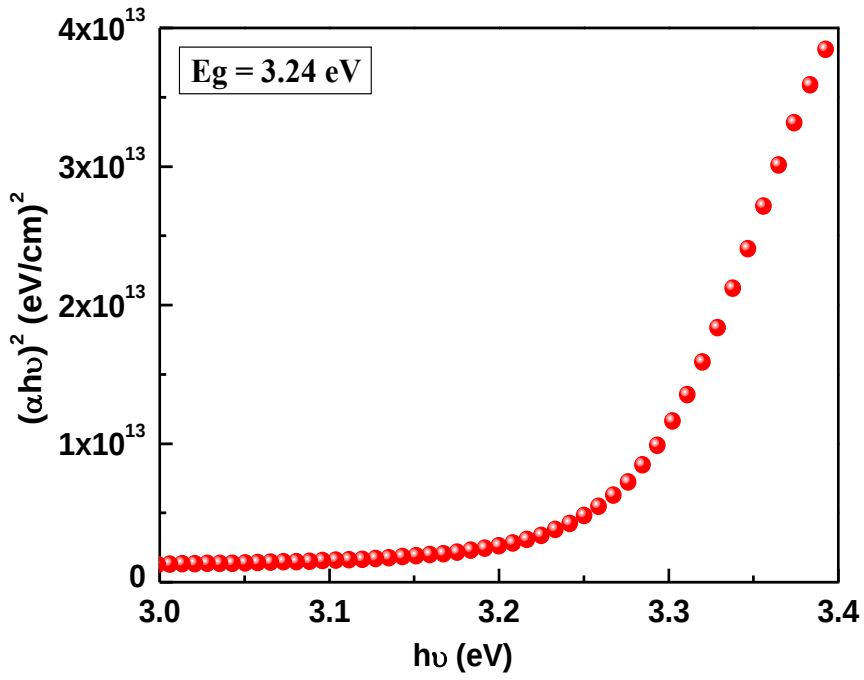
Şekil 5.23’ de saf ZnO ince film numunesinin yansımaya spektrumu verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi numunenin yansımaya eğrisi yaklaşık 400 nm dalga boyu civarında bir pik göstermektedir.

Yansımaya kısa dalga boylarına kaydıkça artmıştır. Bunun sebebinin fotonların enerjisinin artışından dolayı, fotonların elektronlar, atomlar veya kristal molekülleriyle daha fazla etkileştikleri ve geri yansıdıkları düşünülmektedir [84].



Şekil 5.23. Saf ZnO ince filmin yansımaya spektrumu grafiği.

Şekil 5.24’ de görüldüğü gibi $(\alpha h\nu)^2 - E(h\nu)$ grafiğinden hesaplanan E_g değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.24. Saf ZnO ince filmin numunesinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği.

Şekil 5.24 'de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. Saf ZnO numunesi için yasak enerji aralığı 3,24 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatürle uyumludur [87].

5.9.2. Saf ZnO Nanotoz Numunesinin Optik Ölçüm Sonuçları

Saf ZnO nanotoz numunesi için 200-1300 nm aralığında dalga boyları için yapılan ölçümde elde edilen yansıma (R) değeri kullanılarak yansıma-dalga boyu spektrumu çizilmiştir.

Saf ZnO nanotoz numunesinin yasak enerji aralığı E_g 'yi hesaplamak için Diffuse Reflectance Spectroscopy yöntemi kullanılmıştır. Ölçülen reflektans değerleri kullanılarak bant aralığının hesaplanması literatür de çok fazla karşılaşılan bir yöntem değildir. Bu yöntemde kullanılan Kubelka Munk formülü aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5.16)$$

$F(R)$: absorbansa karşılık gelen Kubelka – Munk fonksiyonudur. $F(R)$ değerleri lineer absorpsiyon katsayısına dönüştürülür.

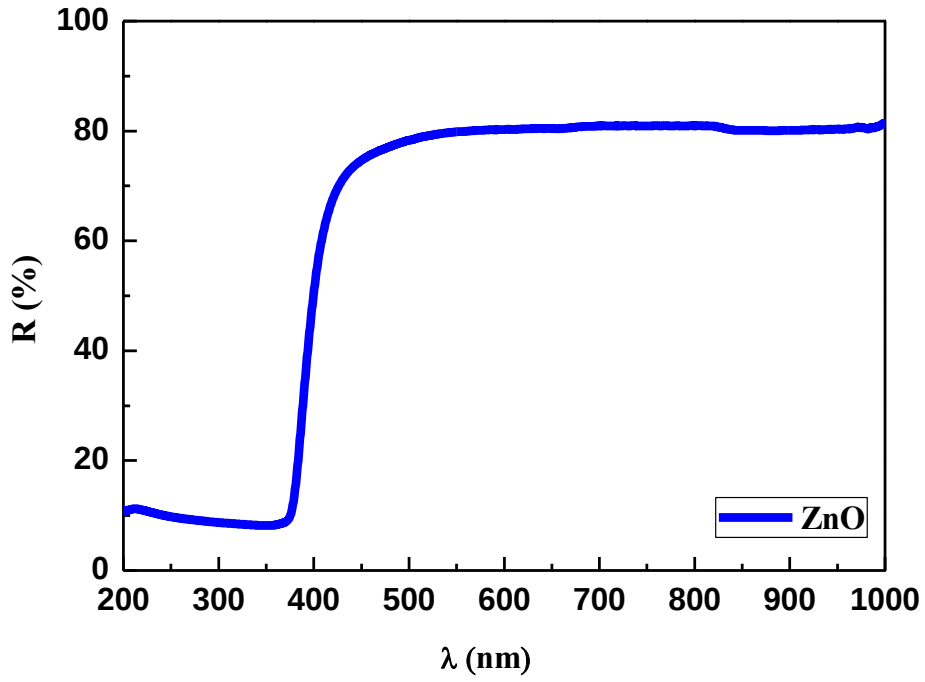
$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (5.17)$$

Yasak enerji aralığı değeri E_g , Denklem 5.17' nin kullanılmasıyla elde edilebilir. Absorpsiyon katsayısı α ve gelen foton enerjisi $h\nu$ arasındaki ilişki aşağıdaki denklem aracılığıyla belirlenir.

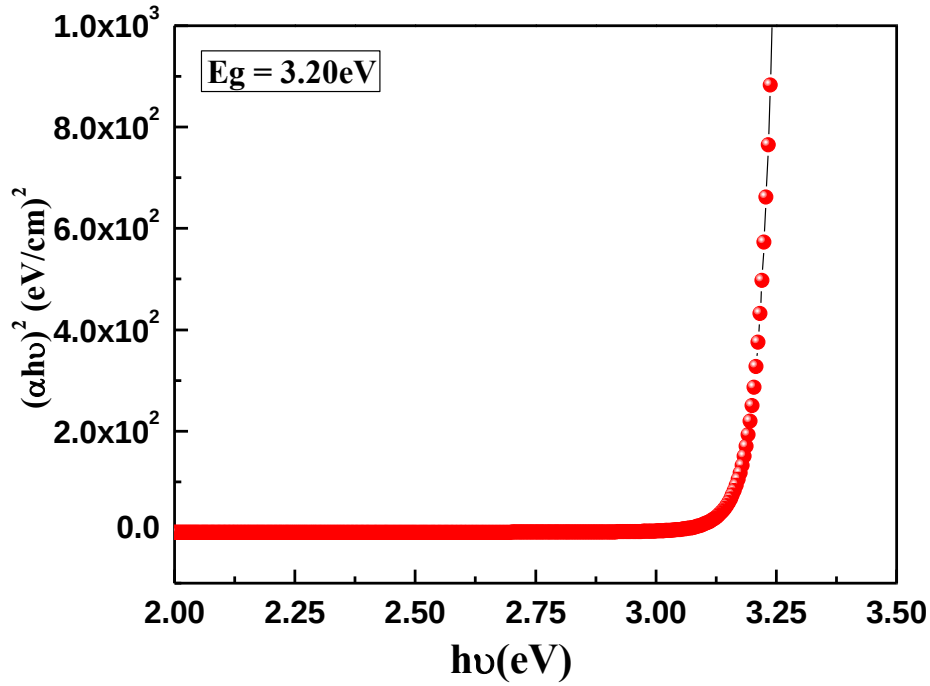
$$\alpha h\nu = \left(\frac{F(R)h\nu}{t} \right) = B(h\nu - E_g)^n \quad (5.18)$$

Burada B geçiş olasılığına bağlı bir sabit ve n ise optik absorpsiyon sürecini tanımlayan bir indistir [4]. Böylece $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye karşı grafiği çizilir. Grafiğin lineer olduğu kısımdan çizilen doğrunun $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da $h\nu$ eksenini kestiği nokta $(h\nu = E_g)$ 'dan numunelerin yasak enerji aralıkları bulunabilir. Doğrudan bant geçişlerine

sahip malzemelerde n sayısı $\frac{1}{2}$ değerini alırken, dolaylı bant geçişlerine sahip malzemelerde ise $n=2$ değerini alır. $n= \frac{1}{2}$ ve $n=2$ değerleri için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in $h\nu$ 'ye karşı grafiklerinde $n= \frac{1}{2}$ için çizilen grafikte en iyi lineer doğru elde edildiğinden, numunelerin doğrudan bant geçişi yapısına sahip olduğu belirlendi. Tüm numuneler için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizildi. Yasak enerji aralık değeri çizilen bu grafikten, hesaplandı [88,89,90].



Şekil 5.25. Saf ZnO nanotoz numunesinin yansıma – dalgaboyu spektrum grafiği.



Şekil 5.26. Saf ZnO nanotoz numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafiği.

Şekil 5.25' de sol-jel yöntemiyle üretilen saf ZnO nanotoz numunesi için çizilen yansıma - dalga boyu spektrumu grafiği görülmektedir. Yansıma, 370 nm dalgaboyu ile 434 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş olup, ortalama % 90 seviyesine kadar yükselmiştir.

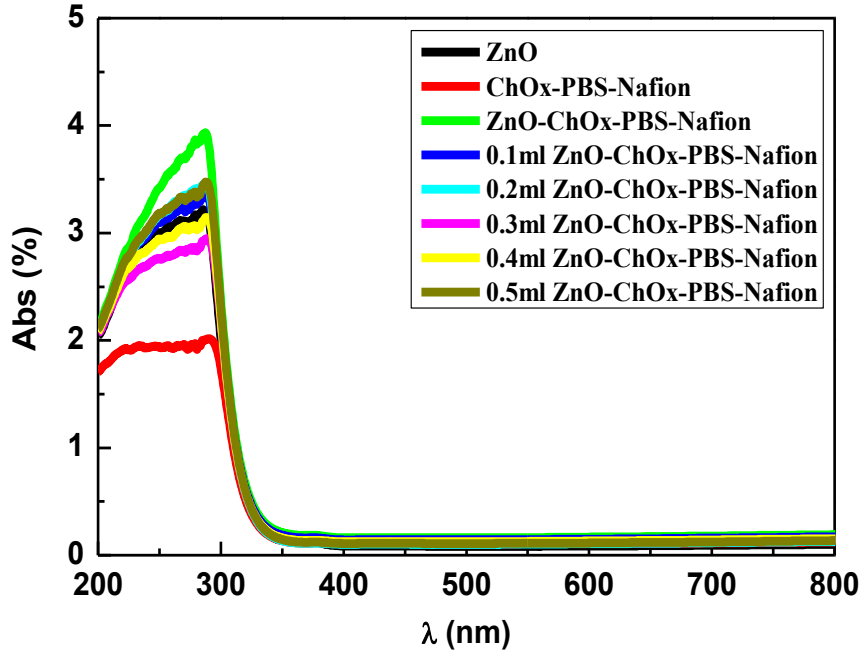
Şekil 5.26' da ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. Saf ZnO nanotoz numunesi için yasak enerji aralığı 3,20 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatürle uyumludur [87].

5.9.3. Kolesterol Katkılı Numunelerin Optik Özellikleri

QCM üzerine hazırlanan numuneler aynı şartlarda mikroskop camı üzerine hazırlandı. Hazırlanan ince filmlerin soğurma A(absorbans), geçirgenlik (T) ve yansıma (R) spektrumları oda sıcaklığında 1000-200 nm dalga boyu aralığında alındı ve ince filmler için çizilen A,T ve R grafikleri aşağıda gösterildi.

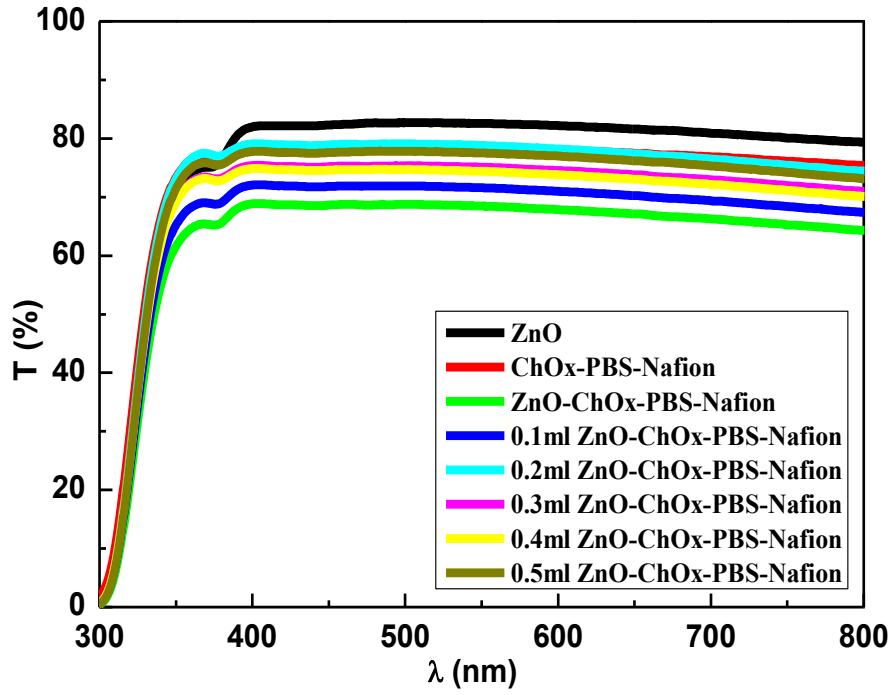
Şekil 5.27' de görüldüğü gibi kolesterol ince filmlerin soğurma spektrumunda 350 nm dalga boyuna yakın dalga boylarında, absorpsiyonunda sürekli bir artış gözlenmektedir.

350 nm dalga boyundan sonra, absorpsiyon bir denge değerine ulaşmaktadırdır. Çözeltiyi seyreltme işlemi absorpsiyonda belirgin bir değişime yol açmamıştır.



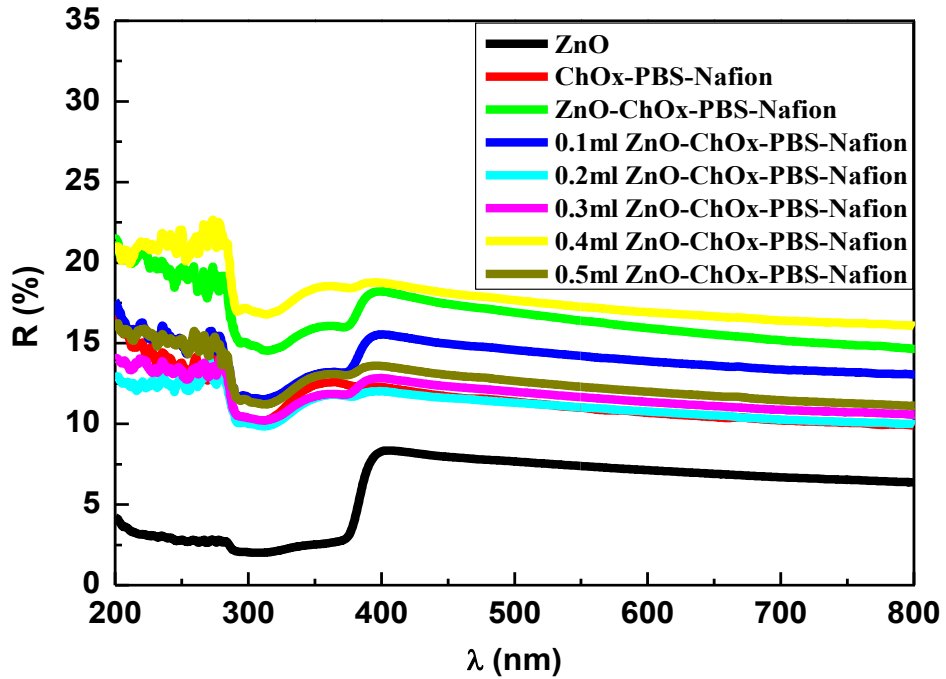
Şekil 5.27. Kolesterol katkılı numunelerin soğurma spektrum grafiği.

Şekil 5.28’ de kolesterol katkılı ince filminlerin geçirgenlik spektrumunda 400-450 nm arasındaki dalga boylarında keskin bir soğurma kıyısı görölmektedir. Saf ZnO ince film görünür bölgede % 80’ nin üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Hazırlanan kolesterol katkılı çözeltilerin geğirgenliğinde önemli fark gözlenmemiştir.



Şekil 5.28. Kolesterol katkılı numunelerin geçirgenlik spektrumu grafiği.

Şekil 5.29’ da kolesterol katkılı ince filminin yansımaya spektrumu verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi numunelerin yansımaya eğrisi yaklaşık 400 nm dalga boyu civarında bir pik göstermektedir.

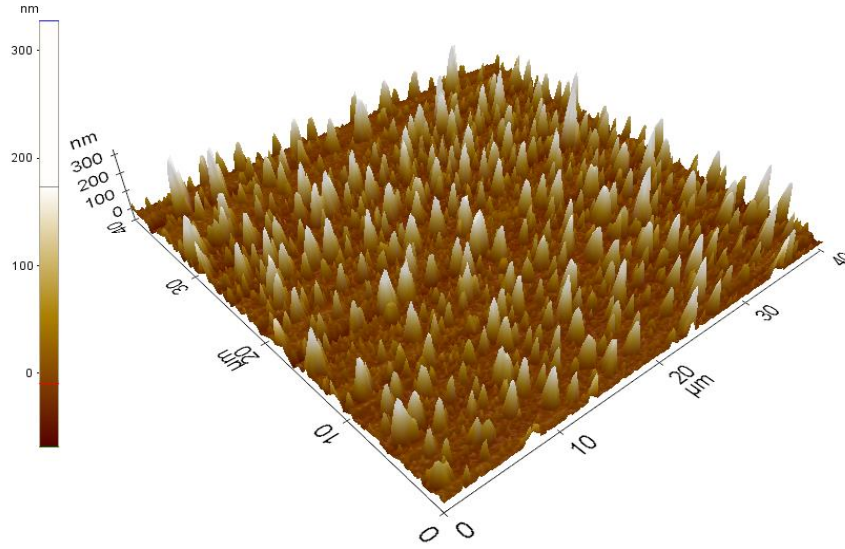


Şekil 5.29. Kolesterol katkılı numunelerinin yansımaya spektrum grafiği.

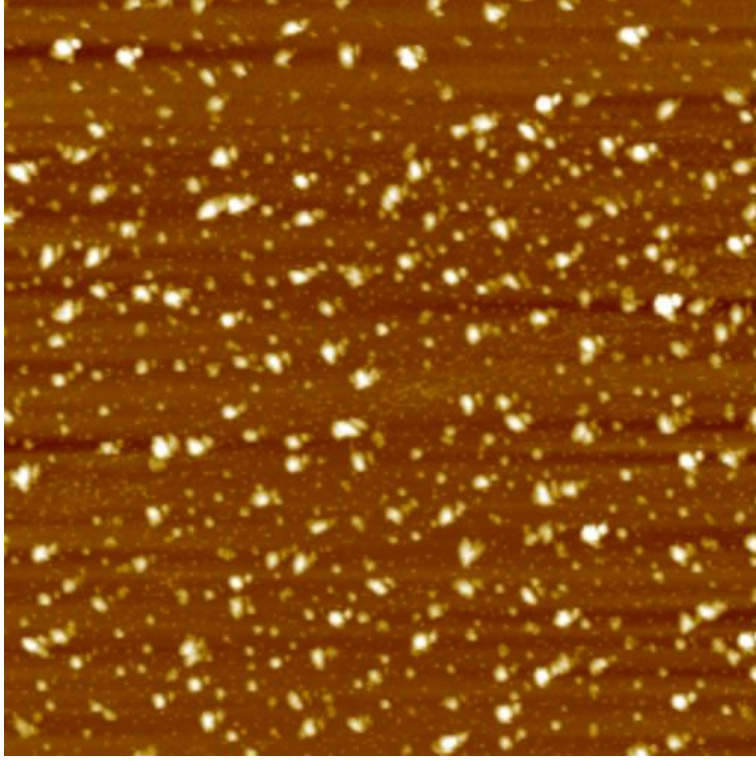
5.10. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizi Sonuçları

5.10.1. Saf ZnO İnce Filmin AFM Görüntüsü

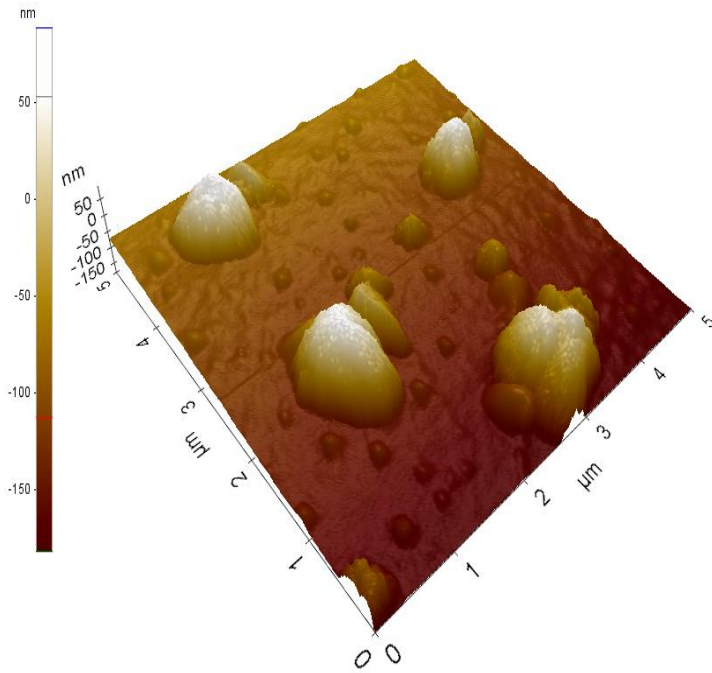
Üretilen numunenin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla yüzeyin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri PARK SYSTEM XE-100E marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile çekilmiştir. Hazırlanan ince film numunelerin 40x40 μm , 5x5 μm ve 1x1 μm boyutlarında görüntüleri alınmıştır. AFM yardımıyla ölçülen numunenin yapısal özelliklerine ait yüzey görüntülerini gösteren 2 ve 3 boyutlu resimleri verilmiştir.



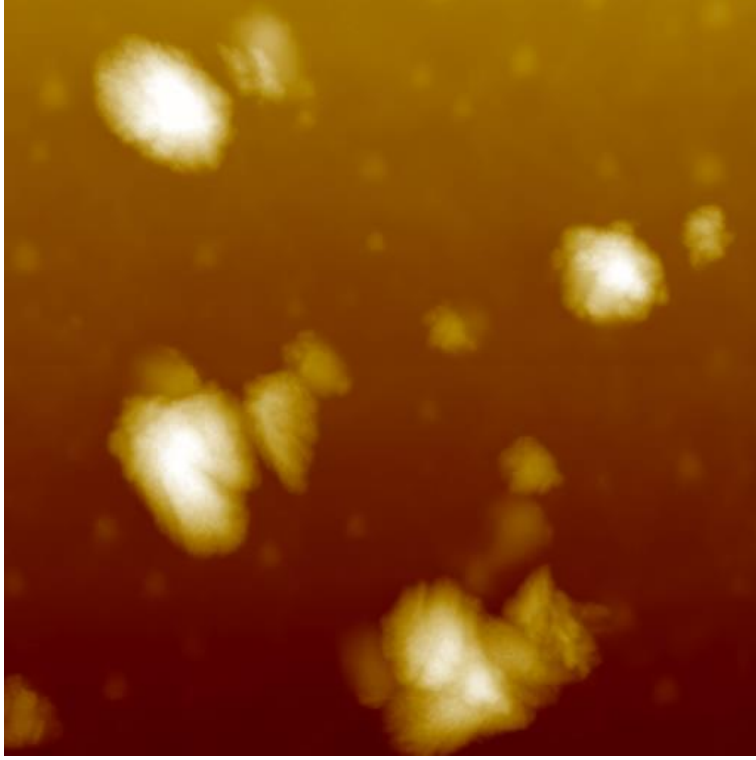
Şekil 5.30. Saf ZnO ince filmin 40x40 μm 3 boyutlu AFM görüntüsü.



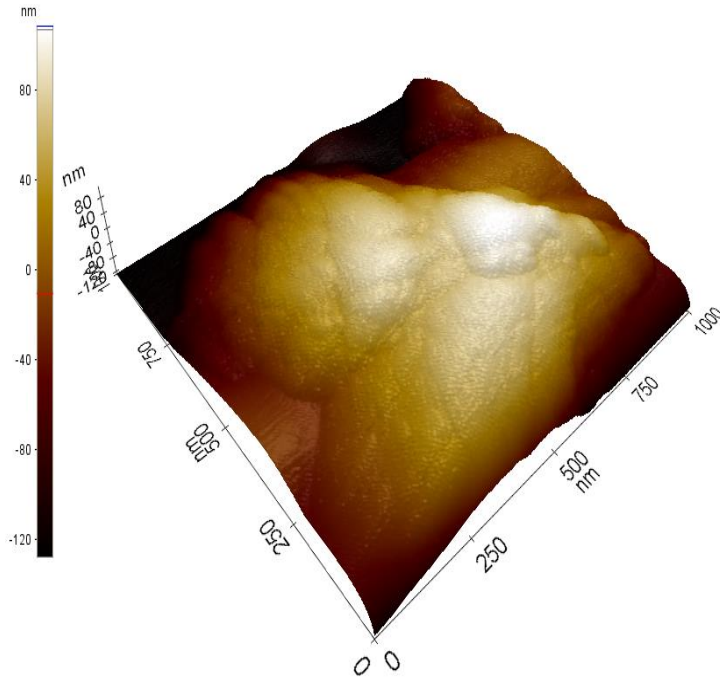
Şekil 5.31. Saf ZnO ince filmin 40x40 μm 2 boyutlu AFM görüntüsü.



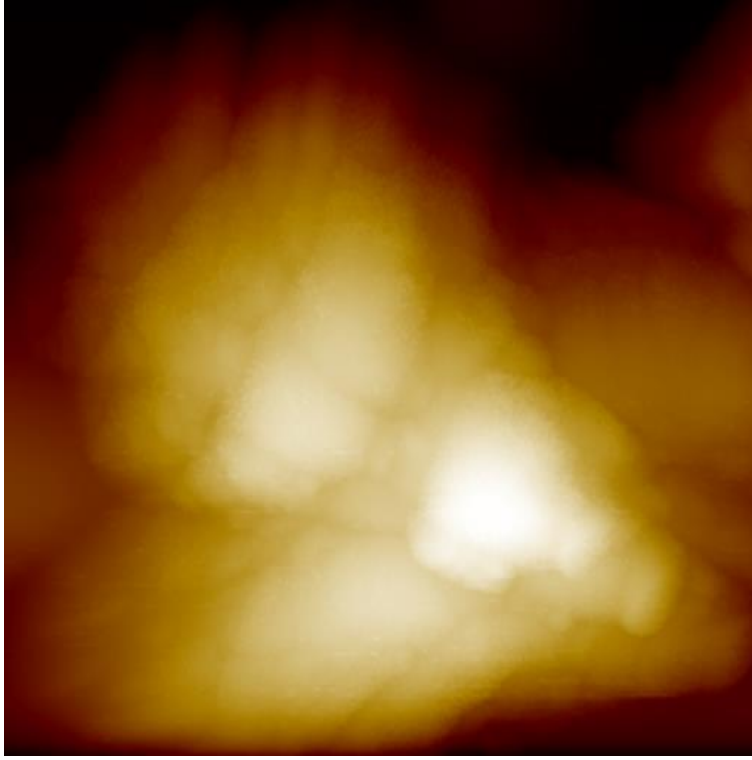
Şekil 5.32. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm 3 boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 5.33. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm 2 boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 5.34. Saf ZnO ince filmin 1x1 μm 3 boyutlu AFM görüntüsü.

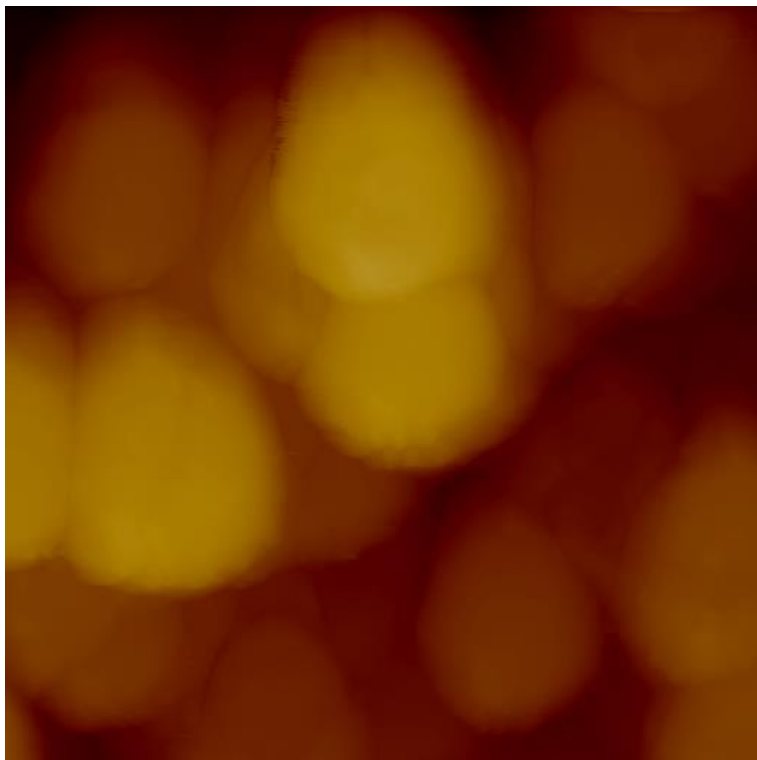
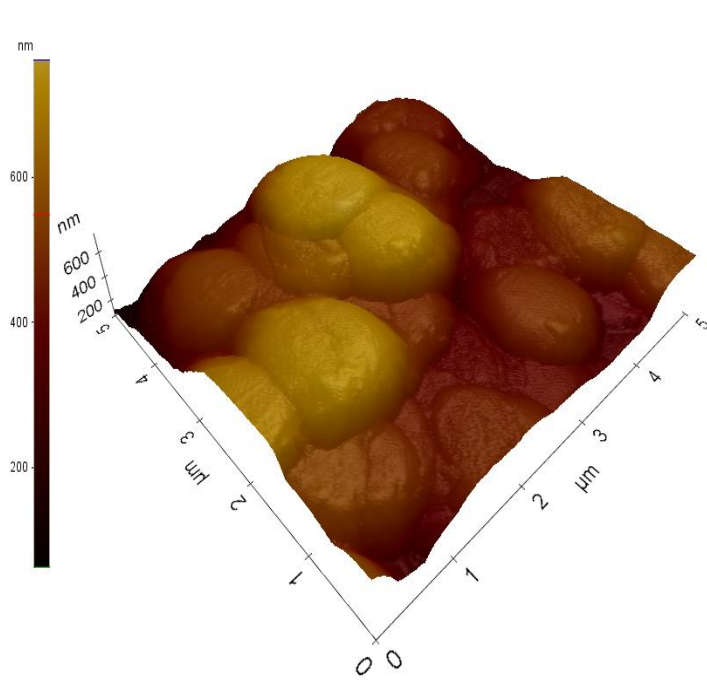


Şekil 5.35. Saf ZnO ince filmin 1x1 μm 2 boyutlu AFM görüntüsü.

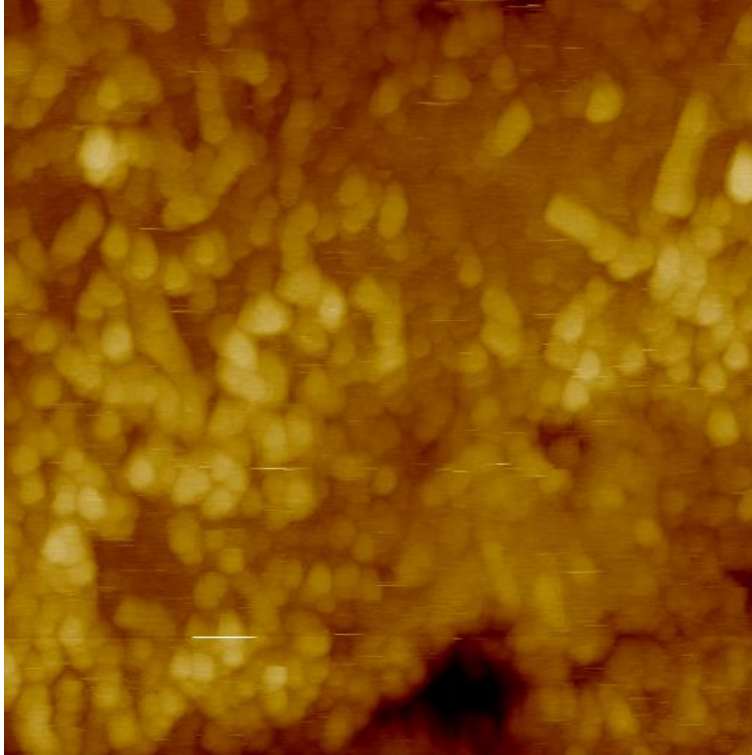
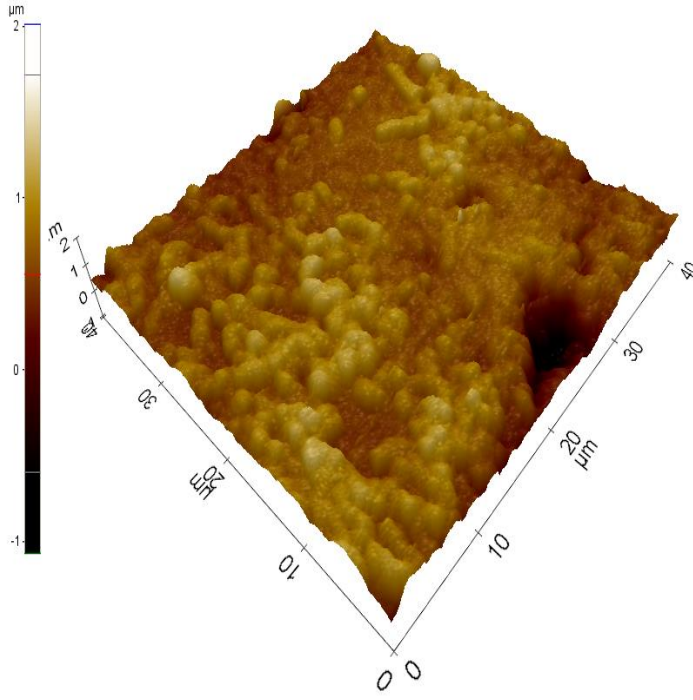
Saf ZnO ince filmin 5x5 μm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değeri 48,058 nm ve ortalama tane boyutu ise 389 nm olarak ölçülmüştür. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm 3 boyutlu AFM görüntüsünde taneli yapıda olduğu görülmüştür.

5.10.2. Saf ZnO Nanotoz Numunesinin AFM Görüntüsü

Şekil 5.36 (a)'da şeklinde saf ZnO nanotoz numunesinin 5x5 μm büyütme iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.36 (b)'de ise aynı numunelerin 40x40 μm büyütme iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Verilen bu görüntülerden Park System XEI yazılım programı kullanılarak her numunenin yüzey pürüzlülüğü ve ortalama tane boyutu bulunmuştur.



(a)



(b)

Şekil 5.36. Saf ZnO nanotoz numunesinin yüzeyinin (a) 5x5 μm ve (b) 40x40 μm büyütmeli AFM görüntüsü.

Şekil 5.36 (a)' da saf ZnO nanotoz numunesinin 5x5 µm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değerinin 80,530 nm, ortalama tane boyutu ise 1125 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.36 (b)' de saf ZnO nanotoz numunesinin 40x40 µm büyütme AFM görüntüsünden ise yüzey pürüzlülük değerinin 730,26 nm olduğu bulunmuştur. Saf ZnO nanotoz numunesinin AFM görüntülerinden taneli yapıda olduğu görülmüştür.

5.10.3. Kolesterol Algılama Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada sol-jel metodu kullanılarak üretilen saf ZnO nanotozlar damlatma yöntemi kullanılarak kuartz kristal yüzeyi üzerine kaplanmıştır. Kaplama yapılan yüzeylerin konsantrasyon değişimlerine karşı kütle farkının neden olduğu frekans değişimleri ölçülerek numunelerin kolesterol algılama özellikleri tespit edilmiştir.

QCM yöntemi, altın elektrot kaplı kuartz kristali üzerine kaplanan malzeme tarafından adsorplanan ya da desorplanan moleküllerin oluşturduğu kütle farkı nedeniyle kuartz kristalinin doğal titreşim frekansında yarattığı değişimin incelenmesi esasına dayanır.

Kuartz kristalinin frekans değişimi (Δf), yüzeye kaplanan malzemenin adsorpsiyon sonucunda kütle değişiminden (Δm) kaynaklanan Sauerbrey denklemi kullanılarak hesaplanır [75].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}}\Delta m \quad (5.19)$$

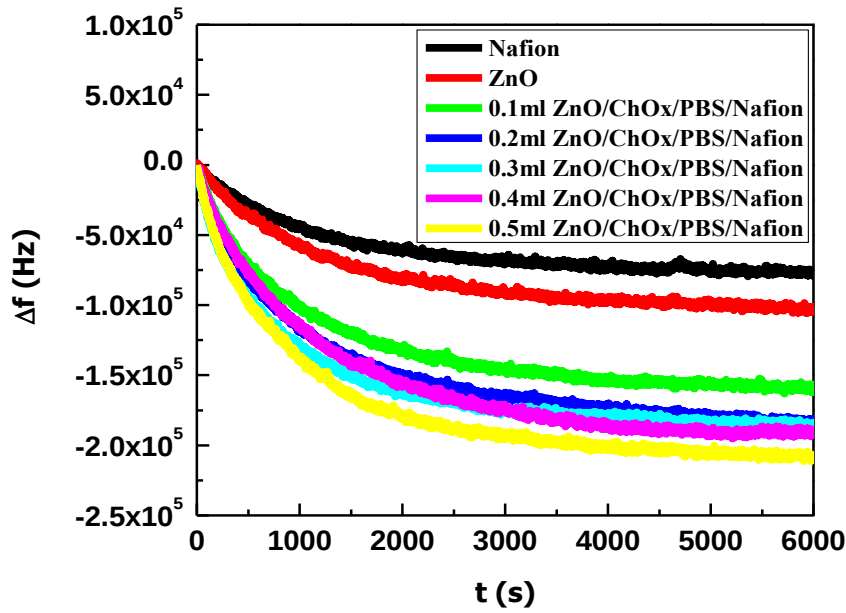
Burada f_0 QCM kristalinin rezonans frekansı, A kuartz kristali üzerindeki altın diskin alanı, ρ kristalin yoğunluğu, μ kuartzın makaslama gerilimi modülünü ifade eder. Ölçümler için kullandığımız QCM' in titreşim frekansı 7,995-7,950MHz aralığındadır. Kuartz kristalin yoğunluğu (ρ) 2,684 g/cm³, kuartzın makaslama gerilim modülü (μ) 2,947x10¹¹g/cm.s² ve altın elektrotun alanı 0,196 cm²' dir [75]. Buna göre, Denklem 5.19

$$\Delta f = -2,26.10^{-6} \left(\frac{f_0^2 \Delta m}{A} \right) \quad (5.20)$$

olarak yeniden yazılabilir [90,91].

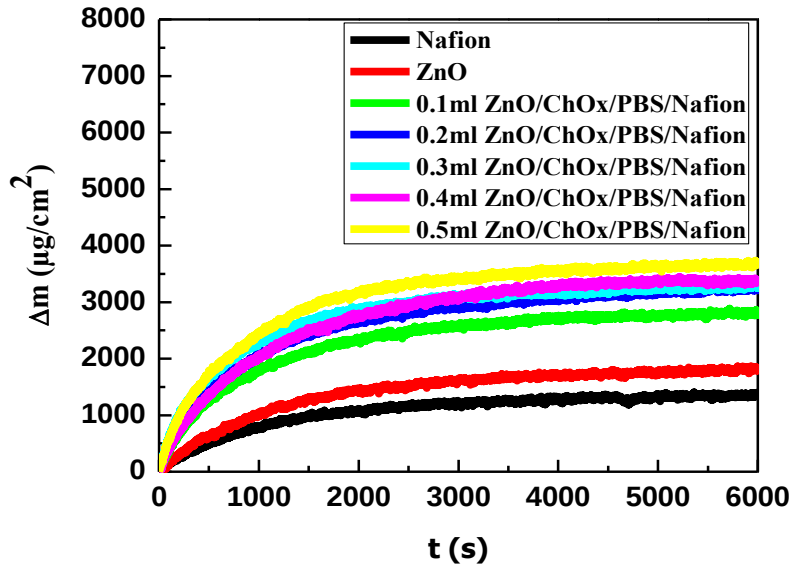
Kuartz kristalinin frekansında gözlenen 1 Hz' lik frekans değişimi 1,36 ng' lık malzemenin adsorplanması veya desorplanmasına karşılık gelmektedir [68,75,90].

Yapılan ölçümler sonucu; konsantrasyonun değişimine bağlı olarak sensör algılama yeteneği, kuartz kristalinin kütle ve frekansındaki değişimlerin zamana karşı grafikleri elde edilmiştir. QCM sensörünün algılayıcı yüzeyi üzerindeki kütlenin zamana karşı değişimi ve kuartz kristalinin frekansının zamana karşı değişimi incelenmiştir.



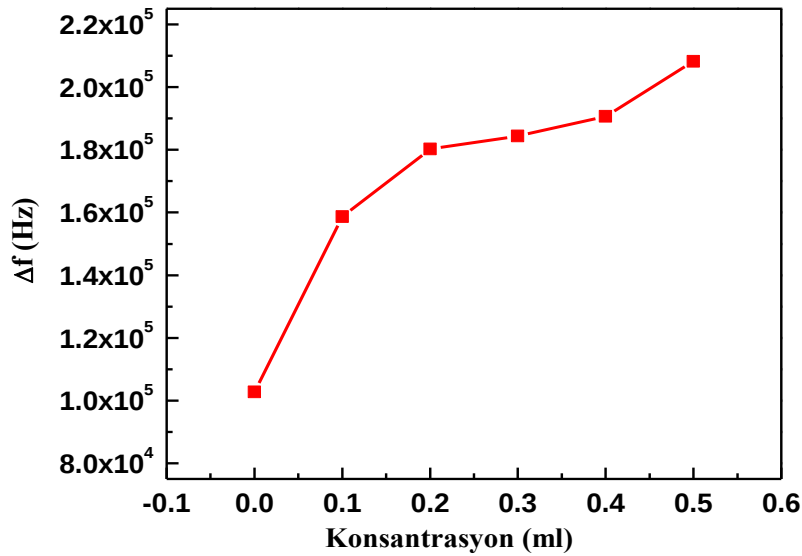
Şekil 5.37. Kolesterol katkılı numunelerin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği.

Şekil 5.37' de QCM üzerine kaplanan kolesterol çözeltisinin seyreltilmesiyle frekans değişimi zamanla azalmakta ve sonra sabit kalmaktadır. Referans değeri olarak kullandığımız saf ZnO' nun frekans değeri ile kolesterol katkılı ZnO' nun frekans değerleri arasında belirgin bir fark görülmektedir. Kolesterol katkılı ZnO numunelerin frekans değişimi 2000 s' ye kadar düşmekte daha sonra sabit değerini korumaktadır.



Şekil 5.38. Kolesterol katkılı numunelerin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.

Şekil 5.38’ de QCM üzerine kaplanan kolesterol çözeltisinin seyreltilmesiyle alınan ölçümlerde kütle değişimi zamanla artmakta ve sonra sabit kalmaktadır. Sauerbrey denkleminde kütle değişimi ile frekans değişimi arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Kütle değeri arttıkça frekans değeri azalmaktadır. Kolesterol katkılı ZnO numunelerin kütle değişim 2000 s’ ye kadar artmakta daha sonra sabit değerini korumaktadır.



Şekil 5.39. Konsantrasyonun Δf ‘ ye göre değişim grafiği.

6. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile üretilen saf ZnO nanotoz numunesinin yapısal, optiksel, elektriksel ve sensöre duyarlılık özellikleri incelenmiştir.

Saf ZnO nanotoz numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde taneli ve çubuklu yapıda olduğu görülmüştür. Numunenin yüzey yapısı farklı boyut ve morfolojiye sahip taneler ve çubuklardan oluşmaktadır. Tanelerin hegzagonal yapıda, çubukların ise şeffaf yapıda olduğu görülmektedir. EDX analizlerinde Zn' nin ağırlıkça oranı ortalama %66,89 atomik oranı ortalama %35,48' dir. Oksijenin ağırlıkça oranı ortalama %23,29 atomik oranı ortalama %50,35' dir. ZnO-ChOx-PBS-Nafion numunesine ait SEM görüntülerinden küp yapısında olduğu tespit edilmiştir. EDX analizinde C elementinin ağırlıkça oranı ortalama %76,04 atomik oranı ortalama %87,14' dir.

FTIR analizinde 554 cm^{-1} de bulunan pik saf ZnO hegzagonal fazın tipik karakteristik pikidir. 3434 cm^{-1} de ki pik ise, O-H titreşim moduyla ilişkilidir. C=O bağının titreşim gerilme modu $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. 2854 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1} soğurma pikleri metilen gruplarının gerilme moduna karşılık gelir. Genel olarak ZnO' nun yapısı, boyutu ve geometrik şekli IR spektrumunu etkiler [77].

Saf ZnO nanotoz numunesinin X-ışını kırınım deseni incelendiğinde farklı yönelime sahip düzlemlerin oluşturduğu pikler görülmüş ve bu numune için (100), (002) ve (101) üç farklı karakteristik pike karşılık gelen düzlemlerin literatürle örtüştüğü görülmüştür [76,90,91,92,93]. Saf ZnO nanotoz numunesinin X-ışını kırınım spektrumum ölçümlerine göre kristal parametreleri $D=35,54\text{nm}$, $a=3,24982\text{\AA}$, $c=5,20661\text{\AA}$ hesaplanmıştır. Numunenin XRD sonuçları saf ZnO' nun nano yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Saf ZnO nanotozun elektriksel iletkenlik ölçümü iki uç yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Saf ZnO nanotoz numunesi için yapılan ölçüm sonucunda numunelerin elektriksel direncinin yarıiletken malzemelerin karakteristik özelliği olarak sıcaklığın artması ile azaldığı görülmüştür. Başka bir deyişle, yarıiletken numunelerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığın artması ile artmaktadır. Yapılan ölçümlerde saf ZnO nanotozun direnci ve elektriksel iletkenliği sırasıyla $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de $7,3\times 10^9\text{ }\Omega$, $3,2\times 10^9\text{ S/cm}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de $5,8\times 10^9\text{ }\Omega$, $4,03\times 10^9\text{ S/cm}$ ve $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de $2,6\times 10^9\text{ }\Omega$, $8,9\times 10^9\text{ S/cm}$ ' dir. Numunenin aktivasyon enerjileri $\ln\sigma - 1000/T$ grafiğinden hesaplanmıştır. Bu değerler I. bölge için $E_1=0,044\text{ eV}$, II. bölge için $E_2= 0,084\text{ eV}$ ' dir. I. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin

arttığı fakat bu artışın, II. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı, görülmektedir.

Saf ZnO ince filmin geçirgenlik - dalga boyu spektrumu grafiğinde görünür bölgede % 80' nin üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Literatürde yapılan birçok çalışmada saf ZnO ince filmi için benzer sonuçlara ulaşılmıştır [85,86]. Bu bakımdan ZnO iyi bir saydam iletkenidir [74]. Saf ZnO ince filmin yasak enerji aralığı 3,24 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan yasak enerji aralığı literatürle uyum içerisinde [91]. Saf ZnO nanotoz numunesinin yansıma - dalga boyu spektrumu grafiğinde yansıma, 370 nm ile 434 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş olup, ortalama % 90 seviyesine kadar yükselmiştir. Toz numunenin yasak enerji aralığı Diffuse Reflectance Spectroscopy yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve E_g değeri 3,20 eV olarak bulunmuştur [82]. Mikroskop camları üzerine hazırlanan kolesterol katkılı numunelerin optik özellikleri çözelti seyreltikçe önemli bir değişikliğe yol açmamıştır.

AFM görüntülerinden, saf ZnO nanotoz numunenin tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. 5x5 μm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değerinin 80,530 nm, 40x40 μm büyütme AFM görüntüsünden ise yüzey pürüzlülük değerinin 730,26 nm olduğu bulunmuştur. Saf ZnO nanotoz numunesinin AFM görüntülerinden taneli yapıda olduğu görülmüştür. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değeri 48,058 nm ve ortalama tane boyutu ise 389 nm olarak ölçülmüştür. Saf ZnO ince filmin 5x5 μm 3 boyutlu AFM görüntüsünde taneli yapıda olduğu görülmüştür. Yüzey yapısının pürüzlü olması ve taneli yapının maddenin adsorbe miktarını artırarak biyosensör algılama performansını geliştireceği düşünülmektedir. Çalışmamızda nanotoz yapının kullanılmasının nedeni artan yüzey/hacim oranı ile daha iyi algılama yeteneğinin elde edilmesini sağlamaktır.

QCM sensörünün algılayıcı yüzeyi üzerindeki kütlenin zamana karşı değişimi ve kuartz kristalinin frekansının zamana karşı değişimi incelenmiştir. Grafiklerden, kütlenin zamanla arttığı ve frekans değişiminin zamanla hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir [98]. Yaptığımız ölçümlerde, frekans ve kütle değerlerinin 2000 s' den süreden sonra sabit kaldığı görülmektedir. Kolesterol çözeltisini seyreltikçe frekans değerleri değişmektedir. Kolesterolün konsantrasyonunun Δf değerine göre değişim grafiği lineer olarak değişmektedir. Δf -t ve Δm -t grafikleri birlikte incelendiğinde kütle değişimi ile frekansın değiştiği tespit edilmiş dolayısıyla ZnO nanotoz tabanlı malzemenin kolesterol biyosensörü olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

7. KAYNAKLAR

- [1] **Gürdal, O.**, 2000, Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [2] **Ansari, Z. A., Ansari, S. G., Ko, T. And Oh, J.-H.**, 2002, Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing, *Sensors and Actuators B*, **87**, 105-114.
- [3] **Ma, S.-L., Lu, Z.-W., Wu, Y.-T., Zhang, Z.-B.**, 2010, Partitioning of drug model compounds between poly(lacticacid)s and supercritical CO₂ using quartz crystal microbalance as an in situ deceptor, *J. of Supercritical Fluids*, **54**, 129-136.
- [4] **Yakuphanoglu, F.**, 2012, Semiconducting and quartz microbalance (QCM) humidity sensor properties of TiO₂ by sol gel calcination method, *Solid state sciences*, **14**, 673-676.
- [5] **Horzum, N., Tascioglu, D., Okur, S., Demir, M.M.**, 2011, Humidity sensing properties of ZnO- based fibers by electrospinning, *Talanta*, **85**, 1105-1111.
- [6] **Gürbüz, M.**, 2007, Elektrosprey Yöntemiyle Nano Boyutlu Yarı İletken Metal Oksitlerin Sensör Amaçlı Kaplanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [7] **J. MacLachlan, A.T.L. Wotherspoon, R.O. Ansell, C.J.W. Brooks, J.**, 2000, *Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **72**, 169.
- [8] **A. Umar, M.M. Rahman, S.H. Kim, Y.B. Hahn**, 2008, *Chem. Commun* 166.
- [9] **A. Umar, M.M. Rahman, Y.B. Hahn**, 2009, *Talanta*, **77**, 1376.
- [10] **M. Masciniand G. G. Guilbault**, 1986, *Clinical Uses of Enzyme Electrode Probes, Biosensors* 2, 147-172.
- [11] **İ. Becerikli**, 1997, Biyosensörler, 1-44, İstanbul.
- [12] **Coulet, P. R.**, 1991, "What is a Biosensor?" Chapter 1; "Biosensor principles and applications", Blum, L. J., Coulet, P. R., Marcel Dekker Inc., New York, 1-6.
- [13] **Telefoncu, A.**, 1999, Biyosensörler, (Telefoncu, A.,ed.), Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Baskı Atölyesi, İzmir, 1.
- [14] **Çubukcu M.**, 2008, Nanokompozitler ve Elektrokimyasal Biyosensör Uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [15] **Telefoncu A.**, 1999, "Biyosensörlere genel bakış", Biyosensörler, *Biyokimya Lisans Üstü Yazokulu*, Kuşadası, 1-9.

- [16] **Ozansoy, B.**, 2007, Biyosensör Olarak Kullanılacak Kuartz Kristal Yüzeylerin Plazma Polimerizasyonu İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [17] **Mohanty Saraju P., Kougiannos Elias**, Biosensors: A Tutorial Review, Potentials, IEEE, 25, 35 40.
- [18] **Malhotra Bansi D., Turner Anthony P.F.**, 2003, Advances in Biosensors 5, 67.
- [19] **Tayfun V.**, 2009, Karbon Nanotüp Esaslı Biyosensörlerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [20] **Maraba Y.**, 2008, Kuartz Kristal Mikrobals ile DNA Hibridizasyon Tayini ve Bazı Maddelerin DNA İle Etkileşiminin Biyosensörlerle, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [21] **Heising, R.A.**, 1946, Quartz Crystals for Electrical Circuits Their Design and Manufacture, Van Nostrand, New York.
- [22] **Luc. and Czanderna A.W.**, 1984, Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances, Elsevier.
- [23] **Richard F. Taylor, Jerome S. Schultz**, 1996, Handbook of Chemical and Biological Sensors, Introduction to chemical and biological sensors, chapter1.
- [24] **Skladal P.**, 2003, Piezoelectric quartz crystal sensors applied for bioanalytical assays and characterization of affinity interactions, *J.Braz. Chem. Soc.*, **14**, 491-502.
- [25] **Tekbıyık, P.**, 2007, Nefes kokusundan Diyabet Tanısı İçin QCM Tabanlı sistem Tasarımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [26] **O’Sullivan, C.K.,Guilbault, G. G.**, 1999, “Review Commercial Quartz Crystal Microbalances-theoryand Applications,” *Biosens and Bioelectronics*, **14**, 663-670.
- [27] **Sönmezler M.**, 2011, Kuartz Kristal Mikroterazi(QCM) Temelli Histidin Sensörler, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [28] **Winefordner, J. D.**, “Chemical Analysis”, V 125, Willey-Interscience Publication, 179-214.
- [29] **Çakmak N.**, 2007, QCM-SSC Gaz Sensör Dizisi Kullanılarak İnsan Nefesinden Diyabet Tanısı, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

- [30] Özmen, A., Ebeoğlu, M.A., Tekce F., Taşaltın, C., Öztürk, Z.Z., “Finding the Composition of Gas Mixtures by a Phthalocyanine Coated QCM Sensor Array and an Artificial Neural sNetwork”, *Sensors and Actuators B*, Vol:115, Issue:1 pp: 450-454.
- [31] Saraoğlu, H. M.,Ebeoğlu, M., A., Özmen, A., Edin, B., 25-27 Mayıs 2005, “Sevoflurane Anestesi Gazının Phthalocyanine-QCM Duyarga ile Algılanması”, *Biyomut’05 Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı*, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- [32] He, H., Xie, Q., Zhang, Y., Yao, S., 2005, A Simultaneous Electrochemical Impedance and Quartz Crystal Microbalance Study On Antihuman Immunoglobulin G Adsorption and Human Immunoglobulin G Reaction, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **62**, 191–205.
- [33] Ermek E., 2010, QCM Heparin Biyosensör Tasarımı ve Üretimi, *Yüksek Lisans tezi*, Başkent Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [34] Wang, H., Mu, S., “Bioelectrochemical characteristics of cholesterol immobilized in a polyaniline film”, *Sensor and Actuators B*, 56:22-30.
- [35] Aksoy, S., 2006, Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [36] Demirci, B., 2006, İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [37] Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z. ve Ibrahim A.A., 2006 , Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, **252**, 7844-7848.
- [38] Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., Yang, P., 2001, Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, *Science*, **292**, 1897.
- [39] Ryu, Y.R., Zhu, S., Look, D.C., Wrobel, J.M., Jeong, H.M., White, H.W., 2000. Synthesis of p-type ZnO films, *J.Crys. Growth*, **216**, 330-334.
- [40] Holmelund, E., Schou, J., Tougaard, S. ve Larsen, N.B., 2002, Pure and Sndoped ZnO films produced by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, **197-198**, 467-471.
- [41] Bougrine A., El Hichou A., Addou M., Ebothe J., Kachouane A., Troyon M., 2003, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped

- and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 438-445.
- [42] Yakuphanoglu, F., Caglar, Y., Ilıcan, S., Caglar, M., 2007, The effects of fluorine on the structural, surface morphology and optical properties of ZnO thin films, *Physica B*, **394**, 86–92.
- [43] Brett, M.J., Parsons, R.R., Baltes, H.P., 1986, Zinc oxide multilayers for solar collector coatings, *Applied Optics*, **25**, 2712-2714.
- [44] Polyakov, A.Y., Smirnov, N.B., Govorkov, A.V., Kozhukhova, E.A., Vdovin, V.I., Ip, K., Overberg, M.E., Heo, Y.W., Norton, D.P., Pearton, S.J., Zavada, J.M., and Dravin, V.A., 2003, Proton implantation effects on electrical and recombination properties of undoped ZnO, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2895.
- [45] Gökçe Polat, E., 2009, Sol-jel Yöntemi ile Bakır ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Optik ve Mikroyapısal Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [46] Eren, O., 2006, Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [47] Kim, Y., Tai, W., Shu, S., 2005, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process, *Thin Solid Films*, **491**, 153 – 160.
- [48] Wang, L. Z., 2004, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R829–R858.
- [49] Schmidt, L., Macmanus, J. L., 2007, ZnO – nanostructures, defects, and devices, *Materials today*, **10**, 40-48.
- [50] Ding, Y. and Wang, Z.L., 2007, Profile imaging of reconstructed polar and nonpolar surfaces of ZnO, *Surface Science*, **601**, 425 – 433.
- [51] Özgür, U., Alivov, Y., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H., 2005, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, **98**, 1-103.
- [52] Şenadım Tüzemen, E., 2007, ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- [53] **Murali, K.R.**, 2007, Properties of sol–gel dip-coated zinc oxide thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 2293–2296.
- [54] **Ateş, T.**, 2012, Metal oksit yarıiletken malzemelerin üretilmesi ve kuartz kristal mikroterazi nem sensörlerinin hazırlanması, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [55] **Look, D.C.**, 2001, Recent advances in ZnO materials and devices, *Materials Science and Engineering B*, **80**, 383–387.
- [56] **Kazmerski, L.L.**, 1980, Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic press, New York.
- [57] **Li, Z.W., Gao, W., Reeves, R.J.**, 2005, Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films, *Surface and Coating Technology*, **198**, 319-323.
- [58] **Auret, F.D., Nel, J.M., Hayes, M., Wu, L., Wesch, W., Wendler, E.**, 2006, Electrical karakterizasyon of growth-induced defects in bulk grown ZnO, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 17–23.
- [59] **Tüzemen, S., Gür E.**, 2007, Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide, *Optical Materials*, **30**, 292–310.
- [60] **Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. ve Vaidyan, V.K.**, 1999, Study on the Chemical Spray Deposition of Zinc Oxide Thin Films and Their Structural and Electrical Properties, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 71-77.
- [61] **Major, S., Banerjee, A., Chopra, K.L.**, 1983, Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, **108**, 333-340.
- [62] **Park, W.I., Jun, Y.H., Jung, S.W. and Yi, G.C.**, 2003, Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 964.
- [63] **Gould, R.D., Rahman, M.S.**, 1981, Power-Law Currents in Some ZnO-Sn Composite Materials, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **14**, 79-89.
- [64] **Park, W.I., Kim, J.S., Yi, G.-C., Bae, M.H., Lee, H.-J.**, 2004, Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5052.

- [65] Florescu, D. I., Mourokh, L. G., Pollak, F. H., Look, D. C., Cantwell, G., Li, X., 2002, High spatial resolution thermal conductivity investigation of bulk ZnO, *J. Appl. Phys.*, **91**, 890.
- [66] Gao, P.X. and Wang, Z. L., 2005, Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, **97**, 044304-1
- [67] Xiangfeng, C., Dongli, J., Djurisić, A. B. and Leung, Y. H., 2005, Gas sensing properties of thick film based on ZnO nano-tetrapods, *Chemical Physics Letters*, **401**, 426-429.
- [68] Zhang, Y., Yu, K., Jiang, D., Zhu, Z., Geng, H. and Luo, L., 2005, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 212–217.
- [69] Aslan, M.H., Oral, A.Y., Mensur, E., Gül, A. and Basaran, E., 2004, Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82**, 543–552.
- [70] Bayramoğlu G., 2005, Pleksiglas Türü Malzemelerin UV Işınları ile Sertleşebilen Sol-Jel Tekniği Kullanılarak Yüzey Özelliklerinin Modifiye Edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya.
- [71] Babür, G., 2012, Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [72] Şam, E.D., 2006, Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [73] Şener, D., 2006, Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- [74] Bilgen, Y., 2008, Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Müh. ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [75] Erol, A., Okur, S., Comba, B., Mermer, O., Arıkan, M.C., 2010, Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process, *Sensors and Actuators B*, **145**, 174–180.

- [76] Erol, A., Okur, S., Yağmurcukardeş, N., Arıkan, M.C., 2011, Humidity-sensing properties of a ZnO nanowire film as measured with a QCM, *Sensors and Actuators B*, **152**, 115–120.
- [77] D. Jesuvathy., Sornalatha a,b, P.Murugakoothan., 2014, Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method. **220**,219–222.
- [78] International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2002, JCPDS Dosya Numarası: 36–1451.
- [79] Yawale, S.P., Yawale, S.S., Lamdhade, G.T., 2007, Tin oxide and zinc oxide based doped humidity sensors, *Sensors and Actuators A*, **135**, 388–393.
- [80] İlcan S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., 2008, Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process, *Applied Surface science*, **255**, 2353-2359.
- [81] Caglar,M., İlcan, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F., 2009, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Applied Surface science*, **255**, 4491-4496.
- [82] Dinek T., 2006, CdO Yarıiletken Bileşiminin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [83] Zhong, W.W, Liu F.M., Cai, L.G., Zhou, C.C., Ding, P., Zhang, H., 2010, Annealing effects of co-doping with Al and Sb on structure and optical-electrical properties of the ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, **499**, 256-268.
- [84] Aksoy, S., 2006, Kalay katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [85] Caglar, M., Yakuphanoglu, F., 2012, Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol-gel, *Applied Surface science*, **258**,3039-3044.
- [86] Wang, Y., Chu, B., 2008, Structural and optical properties of ZnO thin films on (111) CaF₂ substrates grown by magnetron sputtering, *Superlattices and Microstructures*,**44**, 54-61.
- [87] Yakuphanoglu, F., İlcan, S., Caglar, M., Caglar, Y., 2010, Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films, *Superlattices and Microstructures*, **47**, 732-743.

- [88] Gökçe Polat, E., 2009, Sol-jel Yöntemi ile Bakır ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Optik ve Mikroyapısal Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [89] Maiti, U.N., Ghosh, P.K., Nandy, S., Chattopadhyay, K.K., 2007, Effect of Mn doping on the optical and structural properties of ZnO nano/micro-fibrous thin film synthesized by sol–gel technique, *Physica B*, **387**, 103–108.
- [90] Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., 2007, Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 1113–1119.
- [91] Wang, X., Zhang, J., Zhu Z., Zhu, J., 2007, Humidity sensing properties of Pd²⁺-doped ZnO nanotetrapods, *Applied Surface Science*, **253**, 3168–3173.
- [92] Tsay, C.Y., Cheng, H.-C., Tung, Y.-T., Tuan, W.-H., Lin, C.-K., 2008, Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method, *Thin Solid Films*, **517**, 1032–1036.
- [93] Fauteux, C., Smirani, R., Pegna, J., El Khakani, M.A., Therriault, D., 2009, Fast synthesis of ZnO nanostructures by laser-induced chemical liquid deposition, *Applied Surface Science*, **255**, 5359–5362.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet AVCI, 20.10.1985 tarihinde Samsun’da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Samsun’da tamamladı. Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.