

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO YAPILI TİTANYUM DİOKSİT İNCE
FİLMLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE NEM
SENSÖRLERİNİN ÜRETİLMESİ

Yusuf ORMAN

Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

OCAK – 2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO YAPILI TİTANYUM DİOKSİT İNCE FİLMLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE NEM
SENSÖRLERİNİN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
YUSUF ORMAN
(092114101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 8 OCAK 2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 22 OCAK 2014

Tez Danışman : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU(F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr Niyazi BULUT(F.Ü)
Prof. Dr. Raşit ZENGİN(F.Ü)

OCAK-2014

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen bilgi ve görüşlerinden faydalandığım Yüksek Lisans tez danışmanım Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım. Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Fizik Bölümü'nden Arş. Gör. Dr. Ömer KAYĞILI'ya, Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÇAVAŞ'a,

Arş. Gör. Cihat AYDIN'a, Handan AYDIN'a, Uzman Selçuk KARATAŞ' a ve Furkan ÖZEN'e,

Ayrıca neşe ve enerji kaynağım biricik kızım Serranur ORMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi FF.10.05 No'lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

Yusuf ORMAN

ELAZIĞ - 2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY.....	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
RESİMLER LİSTESİ	XI
SİMGE LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. TiO₂ Genel Özellikleri.....	3
2.1. TiO ₂ Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.1.1. TiO ₂ Kristal Yapısı	3
2.1.1.1. Brukit TiO ₂ bileşiğinin özellikleri	4
2.1.1.2. Rutil TiO ₂ Bileşiğinin Özellikleri.....	5
2.1.1.3. Anataz TiO ₂ Bileşiğinin Özellikleri	6
2.1.2. TiO ₂ Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
2.1.3. TiO ₂ Elektriksel Özellikleri	8
2.1.4. Nano TiO ₂ ve Fotokatalitik Etkisi.....	9
2.1.4.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler.....	11
3. TiO₂ KULLANIM ALANLARI.....	12
3.1. Giriş	12
3.1.1. TiO ₂ katkılı Boya Uygulamaları	12
3.1.2. TiO ₂ Alaşım Uygulamaları	13
3.1.2.1. TiO ₂ Alaşımları ve Özellikleri.....	13
3.1.3. TiO ₂ Dış Cephe Kaplama Uygulamaları	14
3.1.4. TiO ₂ Katkılı Plastik Uygulamaları	16
3.1.5. TiO ₂ Tozlarının Su Arıtma İşlemi Uygulamaları	16
3.1.6. TiO ₂ Buğulanmayan Yüzey uygulamaları	16

3.1.7.	TiO ₂ Antibakteriyel Uygulamaları	17
3.1.8.	TiO ₂ Optoelektronik Devre Uygulamaları	18
3.1.9.	TiO ₂ Gaz Sensörü Uygulamaları	19
3.1.10.	TiO ₂ Nem Sensörü Uygulamaları	19
3.2	Hidrotermal.....	19
3.2.1.	Hidrotermal Tekniğin Tarihi.....	21
3.2.2.	Hidrotermal Çözücülerin Özellikleri	21
3.2.3.	Hidrotermal Sentezde Reaksiyon Ortamında Suyun Kullanımı	22
3.2.4.	Hidrotermal Sentezin Avantajları	23
4.	SENSÖRLER.....	25
4.1.	Nem Sensörleri	28
4.2.	Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörleri	29
4.2.1.	Piezoelektrik Sensörler	29
4.2.2.	Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörler ve Uygulamaları.....	32
5.	MATERYAL VE METOT.....	37
5.1.	Deneysel İşlemler	37
5.1.1.	Sentezlenen TiO ₂ nano tozların XRD ölçümleri	39
5.1.2.	Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	39
5.1.3.	Numunelerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizleri.....	39
5.1.4.	Numunelerin Optik Ölçümleri.....	40
5.1.5.	İletkenlik Ölçümleri.....	40
5.1.6.	Sentezlenen TiO ₂ nano tozların FT-IR Ölçümleri	40
5.1.7.	Numunelerin QCM Sistemiyle Nem Algılama Ölçümleri	40
5.2.	Ölçüm Sonuçları	42
5.2.1	Sentezlenen TiO ₂ nano tozların XRD ölçüm Sonuçları	42
5.2.2.	Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizler sonuçları	44
5.2.3.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizi Sonuçları .	48
5.2.4.	Optik Ölçüm Sonuçları	57
5.2.5.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	64
5.2.6.	FT-IR Analiz sonuçları	68

5.2.7.	Nem Algılama Ölçüm Sonuçları	69
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	77
6.1.	XRD Analiz Sonuçları	77
6.2.	Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizler sonuçları	77
6.3.	AFM Yüzey Analizi Sonuçları	77
6.4.	Optiksel Ölçüm Sonuçları	78
6.5.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm sonuçları	79
6.6.	FT-IR Ölçüm Sonuçları	79
6.7.	Nem Algılama Ölçüm Sonuçları	80
7.	ÖNERİLER.....	82
	KAYNAKLAR.....	83
	ÖZGEÇMİŞ	92

ÖZET

Bu çalışmada, nano yapılı TiO_2 numuneleri hidrotermal yöntem ile hazırlandı. Hazırlanan TiO_2 numuneleri taramalı elektron mikroskobu(SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. Numunelerin optik band aralıkları 3.12-3.15 eV aralığında bulundu. Numunelerin elektriksel iletkenliği sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldü. Kuartz kristal mikro terzi sensörleri hazırlandı ve sensörlerin duyarlılık özellikleri detaylı olarak analiz edildi.

Elde edilen sonuçlar TiO_2 nano parçacıklarının nem sensörü uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Sensörler, Nem Sensörleri, Kuartz Kristal Mikrobalans, QCM, Yarıiletkenler, Titanyumdioksit

SUMMARY

GROWTH OF NANOSTRUCTURED TiO₂ THIN FILMS AND FABRICATION OF HUMIDITY SENSORS

Growth of nanostructured TiO₂ Thin Films and Fabrication of Humidity Sensors

In this study nano structure TiO₂ samples doped were prepared by hydrothermal method.

The prepared TiO₂ samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques. The optical band gaps of the samples were found to be in the range of 3.12-3.15 eV. The electrical conductivity of the samples was measured as a function of temperature. The quartz crystal microbalance sensors were prepared and the sensing properties of the sensors were analyzed in detail. The obtained results indicate that TiO₂ nanoparticles can be used in humidity sensor applications.

Keywords: Sensors, Humidity Sensors, Quartz Crystal Microbalance, QCM, Semiconductors, Titanium Dioxide

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Saf Ticari Titanyumun Fiziksel Özellikleri	4
Tablo 2.2. Rutil ve anatazın karşılaştırması.....	8
Tablo 5.1. Sentezlenen TiO_2 numunelerinin kristal özellikleri.....	43
Tablo 5.2. AFM de ölçülen tanelerin ortalama değerleri	57
Tablo 5.3. Numunelerin hesaplanan Eg yasak enerji aralığı değerleri	64
Tablo5.4. Sentezlenen TiO_2 Numunelerin I. ve II. bölgede aktivasyon enerji değerleri	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Brukit TiO_2 'in birim hücresi	5
Şekil 2.2. Rutil TiO_2 'in birim hücresi	6
Şekil 2.3. Anataz TiO_2 'in birim hücresi	7
Şekil 2.4. TiO_2 in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi	9
Şekil 2.5. Fotokatalizlenme mekanizması	10
Şekil 3.1. Saf suyun sıcaklık-yoğunluk diyagramı	23
Şekil 5.1. TiO_2 numenelerinin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi	38
Şekil 5.2. Sentezlenen TiO_2 numunelerinin 3 boyutlu X- ışını kırınım desenleri	43
Şekil 5.3. TiO_2 tozunun a) x40000 büyütme SEM görüntüsü ve EDX analizi	44
Şekil 5.4. Mol oranı 1.92 olan TiO_2 tozunun a) x40000 büyütme SEM görüntüsü b) EDX analizi	45
Şekil 5.5. Mol oranı 1 olan TiO_2 tozunun a) x40000 büyütme SEM görüntüsü b) EDX analizi	46
Şekil 5.6. Mol oranı 0.482 olan TiO_2 tozunun a) x40000 büyütme SEM görüntüsü b) EDX analizi	47
Şekil 5.7. Nanotoz TiO_2 a) $40 \times 40 \mu\text{m}$ ve b) $5 \times 5 \mu\text{m}$ AFM görüntüleri	50
Şekil 5.8. Mol oranı 1.92 olan a) $40 \times 40 \mu\text{m}$ ve b) $5 \times 5 \mu\text{m}$ AFM görüntüleri	52
Şekil 5.9. Mol oranı 1 olan a) $40 \times 40 \mu\text{m}$ ve b) $5 \times 5 \mu\text{m}$ AFM görüntüleri	54
Şekil 5.10. Mol oranı 0.482 olan a) $40 \times 40 \mu\text{m}$ ve b) $5 \times 5 \mu\text{m}$ AFM görüntüleri	56
Şekil 5.11. TiO_2 numunesi için yansıma – dalga boyu spektrumu	58
Şekil 5.12. TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği	59
Şekil 5.13. Mol oranı 1.92 olan TiO_2 numunesi için yansıma – dalga boyu spektrumu	59
Şekil 5.14. Mol oranı 1.92 TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği	60
Şekil 5.15. Mol oranı 1 TiO_2 numunesi için yansıma – dalga boyu spektrumu	60
Şekil 5.16. Mol oranı 1 olan TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği	61

Şekil 5.17. Mol oranı 0.482 olan TiO ₂ numunesi için yansım – dalgaboyu spektrumu.....	61
Şekil 5.18. Mol oranı 0.482 TiO ₂ numunesi için çizilen $(F(R)hv)^2$,nin hv (foton enerjisi)’ye göre grafiği.....	62
Şekil 5.19. Sentezlenen TiO ₂ tüm numunelerin yansım – dalgaboyu spektrumları	62
Şekil 5.20. Sentezlenen TiO ₂ tüm numuneler için çizilen $(F(R)hv)^2$,nin hv (foton enerjisi)’ye göre grafiği.....	63
Şekil 5.21. TiO ₂ numunesi $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği.....	65
Şekil 5.22. Mol oranı 1.92 olan TiO ₂ $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği	66
Şekil 5.24. Mol oranı 0.482 olan TiO ₂ $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği	67
Şekil 5.25. TiO ₂ tozunun FT-IR spektrumları.....	69
Şekil 5.26. TiO ₂ numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	71
Şekil 5.27. TiO ₂ numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	72
Şekil 5.28. mol oranı 1,92 olan TiO ₂ numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	72
Şekil 4.29. mol oranı 1,92olan TiO ₂ numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre	73
değişim grafiği.....	73
Şekil 5.30. mol oranı 1 olan TiO ₂ numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği	73
Şekil 5.31. mol oranı 1 olan TiO ₂ numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre	74
Şekil 5.32. mol oranı 0.482 olan TiO ₂ numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim .	74
Şekil 5.33. mol oranı 0.482 olan TiO ₂ numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zaman göre.....	75
değişim grafiği.....	75

RESİMLER LİSTESİ

Resim 3.1. Toz TiO_2	13
Resim 3.2. TiO_2 kaplı dış cephelerin kendi kendini temizlemesi	15
Resim 3.3. a) normal yüzey b) TiO_2 kaplı yüzey	17
Resim 3.4. a) Normal yüzey b) TiO_2 kaplı yüzey	18
Resim 3.5. TiO_2 kullanılmış dezenfeksiyon cihazı	18
Resim 3.6. Paslanmaz Çelik Teflon Otoklav	20
Resim 3.7. Hidrotermal Reaksiyon Ortamı	24
Resim 4.1. QCM için kullanılan tipik kuartz kristal rezonatör	32

SİMGE LİSTESİ

μ	: Mikro
λ	: Dalga boyu
nm.	: Nanometre
$\text{\AA}$	: Angstrom
E_g	: Yasak enerji aralığı
α	: Lineer soğurma katsayısı
Δf	: Frekans değişimi
Δm	: Kütle değişimi
f_o	: Kuartz kristalin rezonans frekansı
ηl	: Sıvının viskozitesi
ρl	: Sıvının yoğunluğu
k	: Boltzmann sabiti
h	: Planck sabiti
σ	: Elektriksel iletkenlik
E_a	: Aktivasyon enerjisi
ρ	: Özdirenç
I	: Akım
V	: Voltaj
f(R1/R2)	: Düzeltme fonksiyonu
A	: Absorbans
R	: Yansıma katsayısı
v	: Frekans
n	: Kırılma indisi
R	: Elektriksel direnç
Hkl	: Miller indisleri
θ_{hkl}	: Yansıma açısı
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
F(R)	: Kubelka – Munk fonksiyonu
t	: Zaman

T	: Mutlak sıcaklık
ρ	: Kristalin yoğunluğu
M	: Kuartzın makaslama gerilimi modülü
D	: Kristal büyüklüğü
θ	: Bragg açısı

1.GİRİŞ

Titanyum dioksit (TiO_2) son yıllarda farklı elektriksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı çok sık kullanılmaya başlanmıştır [1,2]. TiO_2 ince filmler amorf ve üç farklı(brookite-anataz-rutil) kristal yapıda hazırlanabilmektedir [3]. Bir yarıiletken olan TiO_2 geniş bir yasak bant aralığına ve yüksek kırma indisine sahiptir. Ayrıca dalga boyu spektrumu geniş bir aralıkta ve yüksek bir geçirgenliğe sahiptir [4]. TiO_2 'in bu özelliklerinden dolayı elektrokromik [5] ve termokromik devre elemanı olarak devrelerde, güneş pillerinde [6] ve optik devrelerde yansıtımayıcı kaplamalar[7], koruyucu kaplamalar, gaz sensörleri [8,4] ve yine farklı optiksel özelliklere sahip filmler olarak uygulama ve araştırmalarda yer almaktadır [9]. Yüksek bir dielektrik sabite sahip olması ve iyi bir yalıtkan olmasından dolayı MIS (metal-insulator-semiconductor) ve alan etkili transistor (MISFET) uygulamaları için de iyi bir adaydır [10].

TiO_2 bir yarıiletken olarak diğer yarıiletkenler ile kıyaslandığında onu üstün kılan özellikleri vardır. Bu özelliklerden biride foto katalizör (photocatalysis) olarak benzersiz oluşudur [11]. 1969'da Honda-Fujishima tarafından aydınlatılan titanyum dioksit elektrotun suyu bileşenlerine ayırdığını ve 1977'de su içindeki siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceğini keşfetmiştir. Daha sonra organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin çözülmesinde büyük bir öneme sahip olduğu görülmektedir [12,13]. Bu yöntemle zararlı organik bileşikler karbon dioksit ve su gibi bileşiklere dönüştürülmektedir [14,15,16]. Aynı zamanda foto aktivite sırasında yüzey üzerinde korozyon meydana geldiğinden özellikle otomotiv ve inşaat sektöründe aynalarda, camlarda ve benzer yapılarda kendini temizleyen yapılar olarak kullanılmaktadır [15,17].

Geniş bir band materyali olan TiO_2 ($E_g \sim 3,2$ eV), fotokatalitik ayrışma ve süper hidrofilitik sergiler. Yüzeyin hidrofilitik özelliği suyun yüzeyde damlacık halinde değil de tamamen yayılımına izin verir. Böylece yüzey bulanık olmayan ve yıkaması kolay bir hal alır. Hidrofilitik TiO_2 filmleri pratik uygulamalar için örneğin; aynalar, pencere camları, otomobillerin ön camları ve benzer uygulamalar için yüksek potansiyele sahiptir.

TiO_2 ince filmler başlangıç malzemelerine göre püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve sol-jel yöntemi gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir [14,18,19]. Bununla birlikte, sol-jel yöntemi ile homojen filmler elde edilmesi, film kaplama sürecinin kolay kontrol edilmesi,

düşük çalışma sıcaklığı, geniş alanların kolayca kaplanması, düşük donanım giderleri gibi birçok üstün özelliği ile çok katlı oksit filmler hazırlamak için en uygun yöntemdir [20].

Bu çalışmada nano yapılı TiO_2 tozlar hidrotermal yöntem kullanılarak elde edildi. hidrotermal teknoloji inorganik materyaller için konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan sentez metotlarına göre birçok avantajlar sunar. İnorganik materyallerin tüm formları yani tek kristaller, tozlar, lifler, monolitik seramik cisimler, metalik kaplamalar, polimerler ve seramikler hidrotermal sentez ile hazırlanabilir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı; elektronik, optoelektronik, sensör uygulamaları ve özellikle nem sensörü gibi birçok önemli uygulama alanında kullanılabilecek yüksek kalite ve üstün TiO_2 nanoyapıların en iyi sentezleme şartlarında hidrotermal metot kullanılarak elde edilmesidir. Nem algılama performansını daha iyi bir seviyeye çıkarabilmek amacıyla; daha yüksek yüzey hacim oranına sahip olmasından ve böylece artan yüzey alanı ile daha iyi nem algılama özelliği sergileyeceğinden dolayı nanotoz yapısında malzemeler üretilecektir. QCM sistemi ile, üretilen nanotozların birleştirilmesiyle nem sensörleri elde edilecektir. Elde edilen nanotoz yapıdaki malzemelerin farklı uygulama alanları için kullanılabilirliklerinin belirlenebilmesini sağlayacak, mikroyapı ve morfolojik özellikleri, elektriksel ve optik özellikleri ve nem sensörü uygulamaları için nem algılama özellikleri araştırılacaktır.

2. TiO₂ GENEL ÖZELLİKLERİ

TiO₂ geniş bant aralığına ($E_g \sim 3,20$ eV) sahip olup, yüksek geçirgenlik özelliğini geniş dalga boyu aralığında göstermektedir. Bunun yanında, TiO₂ yüksek kırılma indisine ($n \sim 2,3$) ve yüksek erime sıcaklığına (1850 °C) sahip olması sebebiyle opto-elektronik uygulamalar için uygun bir malzemedir. Hidrojen bağları kurarak suya bağlanabilme özelliğinin düşük düzeyde olduğu için günlük yaşamda kendiliğinden temizlenen yüzeyler için de tercih edilmektedir.

TiO₂ güçlü oksidasyonu ve kimyasal kararlılığının yanı sıra, toksik olmaması gibi nedenlerden dolayı birçok yarıiletkenle göre daha kullanışlıdır.. TiO₂ ince filmler hava ve su arıtımı, gaz algılayıcı ve güneş pili, dielektrik materyal, dalga kılavuzu vb. uygulamalar için elverişlidir. Bu özellikleri nedeniyle TiO₂ ince filmler son zamanlarda önemli bir araştırma konusu olarak literatürde geniş yer tutmuştur [21].

2.1. TiO₂ Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.1.1. TiO₂ Kristal Yapısı

Titanyum, fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösterir. Periyodik cetvelde IV B grubu ve 4. periyotta bulunur. Atom numarası 22, atom ağırlığı ise 47,90'dır. Elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ şeklindedir. Kütle numaraları 43'ten 51'e kadar olan çeşitli izotopları vardır. Tabiatta bulunan ve kararlı olan izotoplarının kütle numaraları 46, 47, 48, 49 ve 50'dir. Diğer izotopları radyoaktiftir. Titanın oksidasyon basamakları +2, +3, +4'dir. Titanın oksijene, karbona ve azota ilgisi çok fazladır. Paslanmaz çelik(316) ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir (Tablo 1). Titanyum çok sert, parlak bir elementtir. Metalik halde kuvarı çizecek kadar serttir. Sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir.

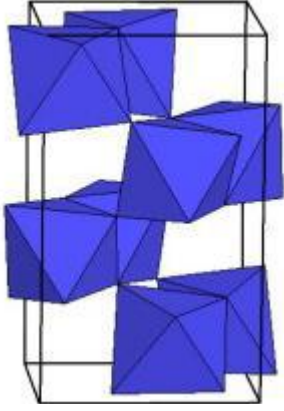
Tablo 2.1. Saf Ticari Titanyumun Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk	4.51 g/cm ³ (~60% of steel)
Minimum Akma Dayanımı	480 MPa
Gerilme Dayanımı	550 MPa
Elastisite Modülü	102.7 GPa
Poisson Oranı	0.34
Sertlik	265 (Brinell), 300 Knoop
Termal Genleşme Katsayısı	8.64 x 10 ⁻⁶ /°C
Katı/Sıvı	1725 °C
Ergime Noktası	1668±10°C
ÖZİSİ (25°C)	0.518 J/kg K

TiO₂, kristal ve amorf yapıda bulunmaktadır [22]. Ayrıca, anataz, rutil ve brukit olmak üzere başlıca üç polimerik kristal yapıdadır. Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brukit ortorombik yapıya sahiptir. Üç yapı da oktahedral TiO₆ yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir.

2.1.1.1. Brukit TiO₂ bileşiğinin özellikleri

Brukit, TiO₂ kristalinin en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan fazıdır. Daha çok güneş hücrelerinde kullanılan brukit TiO₂'in üretimi diğer fazlara göre daha zordur. Brukit fazdaki TiO₂ yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşeceğinden düşük sıcaklıklarda üretilir. Genelde, brukit TiO₂ doğada minerallerin yapısında bulunur. Birim hücresinde 24 atom ve 8 molekül bulunduran brukit TiO₂'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler ortorombik bir yapı gösterirler. Brukit TiO₂'in örgü sabitleri a=9,18 Å, b=5,45 Å ve c=5,15 Å olup yoğunluğu 3,99 g.cm⁻³ 'tür. Brukit TiO₂ kristaline ilişkin örnek Şekil 1.1 de gösterilmiştir.

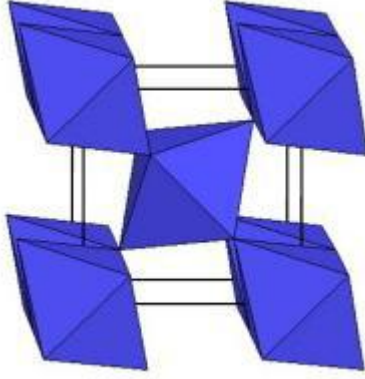


Şekil 2.1. Brukit TiO_2 'in birim hücresi

Brukit TiO_2 yaklaşık 3,4-3,55 eV yasak enerji aralığı ve 2-2,4 kırılma indisine sahip indirekt bant aralığı olan kristaldir. Ayrıca brukit TiO_2 kristali tavlama sıcaklıklarına göre değişen tane boyutlarına da sahiptir. Brukit TiO_2 kristali 400 – 800 °C derece arasında tavlama durumunda 6,1 - 12,9 nm arasında değişen tanecik boyutlarına sahip olur [23].

2.1.1.2 Rutil TiO_2 Bileşiğinin Özellikleri

TiO_2 'in fazları arasında, kimyasal ve termal dengesi en yüksek olan rutil fazıdır. Stabilité gerektiren sistemlerde rutil fazın kullanılması daha uygun olur. Birim hücresinde 6 atom ve 2 molekül bulunduran rutil TiO_2 'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler tetragonal bir yapıya sahiptir. Rutil TiO_2 'in örgü sabitleri $a=4,59 \text{ Å}$, $c=2,96 \text{ Å}$ dır. Yoğunluğu $4,13 \text{ g.cm}^{-3}$ tür.



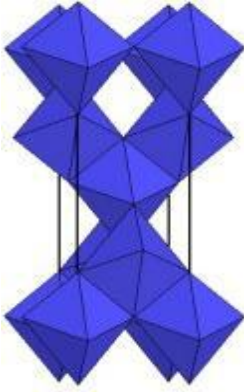
Şekil 2.2. Rutil TiO_2 'in birim hücresi

Rutil TiO_2 yaklaşık 3,0 eV yasak enerji aralığı ve 2,7 civarında kırılma indisine sahip direkt bant aralığı olan kristaldır [24]. Rutil TiO_2 kristali diğer fazlara göre daha yüksek sıcaklıklarda üretilir. Diğer fazlardaki TiO_2 kristallerinin ısı yolla rutil faza dönüşmesi, bu fazdaki TiO_2 kristalinin üretimini kolaylaştırır.

2.1.1.3. Anataz TiO_2 Bileşiğinin Özellikleri

TiO_2 kristalinin üstün yönleri incelendiğinde, fotoiletkenliği, elektron-hol çifti üretiminin kolaylığı ve homojen yük dağılımı sağlayabiliyor olması gibi özellikleri ön plana çıkmaktadır. TiO_2 'in üç fazı arasında, bu özellikleri en belirgin olarak gösteren anataz fazıdır [21]. Bu nedenle anataz fazı TiO_2 kristallerinin diğer fazlarına göre araştırmacıların dikkatini daha fazla çekmektedir.

Anataz birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül bulunduran TiO_2 'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler tetragonal bir yapı oluşturmaktadır. Örgü sabitleri ise $a=3,78 \text{ Å}$ ve $c=9,52 \text{ Å}$ dur. Yoğunluğu da $3,79 \text{ g.cm}^{-3}$ tür.



Şekil 2.3. Anataz TiO_2 'in birim hücresi

Anataz TiO_2 yaklaşık 3,2 eV yasak enerji aralığı ve 2 - 2,4 kırılma indisine sahip direkt bant aralıklı kristaldir (Karvinen ve ark., 2003). Anataz TiO_2 kristali tavlama sıcaklıklarına göre değişen tane boyutlarına sahiptir. TiO_2 kristali 400 - 800 °C dereceleri arasında tavlaniırsa, 6,2 - 21,1 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip olur [23]. Anataz TiO_2 'in 600 °C ve üstündeki tavlama sıcaklıklarında rutil faza dönüşeceği dikkate alındığında, tavlama sıcaklığının 400-600 °C olarak seçilmesi daha uygun olur[25].

2.1.2. TiO_2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Titanyumun en önemli kimyasal özelliği korozyona karşı dayanıklılığıdır. Asitler, gazlar ve yaygın tuz çözeltilerine karşıda dirençlidir. Saf titanyum su içerisinde çözünmez ancak yoğun asit içinde çözünebilir.

Tablo 2.2. Rutil ve anatazın karşılaştırması [23].

Özellikleri	Rutil	Anataz
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
a latis sabiti	4.58 Å	3.78 Å
c latis sabiti	2.95 Å	9.49 Å
Özgöl ağırlık	4.250 g/cm ³	3.894 g/cm ³
Kırılma indisi	2.71	2.52
Sertlik	6.0-7.0	5.5-6.0
Dielektrik Sabiti	114	31
Yasak Enerji Aralığı	3.0eV	3.2 eV

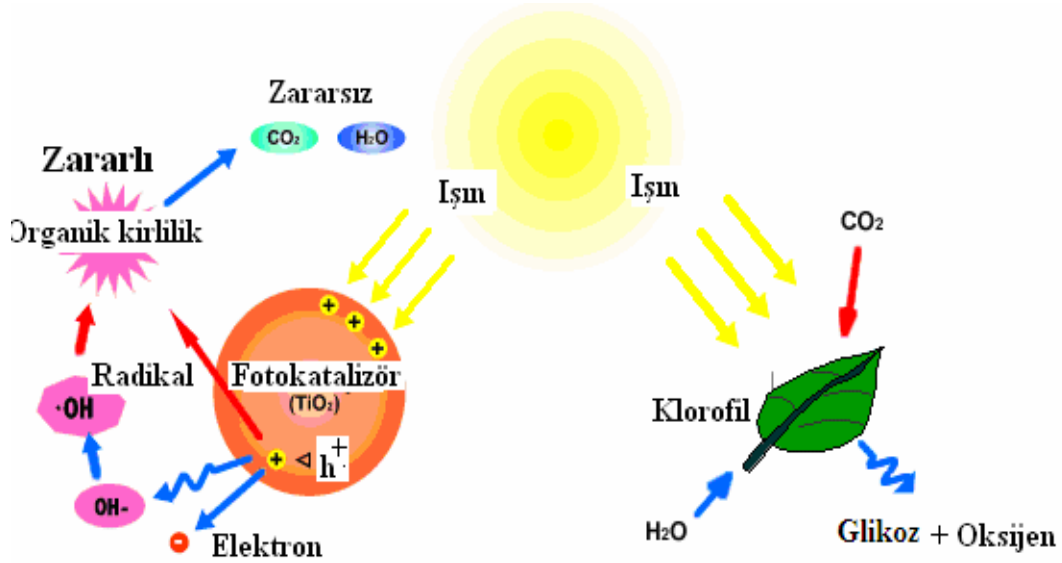
2.1.3. TiO₂ Elektriksel Özellikleri

Genellikle anataz formundaki TiO₂ diğer TiO₂ türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarında ki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO₂ yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini (OH) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler. Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anataz hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşluklar (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın daha yüksek indirgenme gücüne sahip olduğunu gösterir[26].

2.1.4. Nano TiO₂ ve Fotokatalitik Etkisi

Fotokatalizör, herhangi bir katının, ışık etkisi ile aktif hale geçerek reaksiyon sağlaması ve tüm reaksiyon süresince tükenmemesidir. İdeal bir fotokatalizör; Kararlı olmalı, görünür ışık veya UV ışığıyla aktivite gösterebilmeli, yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalı, düşük tane boyutu, yüksek yüzey alanına sahip olmalı ve toksik olmamalıdır.

TiO₂, bitkilerdeki klorofilin fotosentez özellik göstermesi gibi, fotokatalitik özellik gösterir. Şekil 1.4 de görüldüğü gibi bitkilerdeki klorofil, güneş ışığı ile etkileşerek su ile karbon dioksiti oksijene ve glukoza dönüştürürken, TiO₂ de, güneş ışığından absorpladığı UV ışıması veya evlerde kullanılan floresan lambasındaki ışıkla etkileşerek herhangi bir organik maddeyi karbon dioksit ve suya dönüştürür.



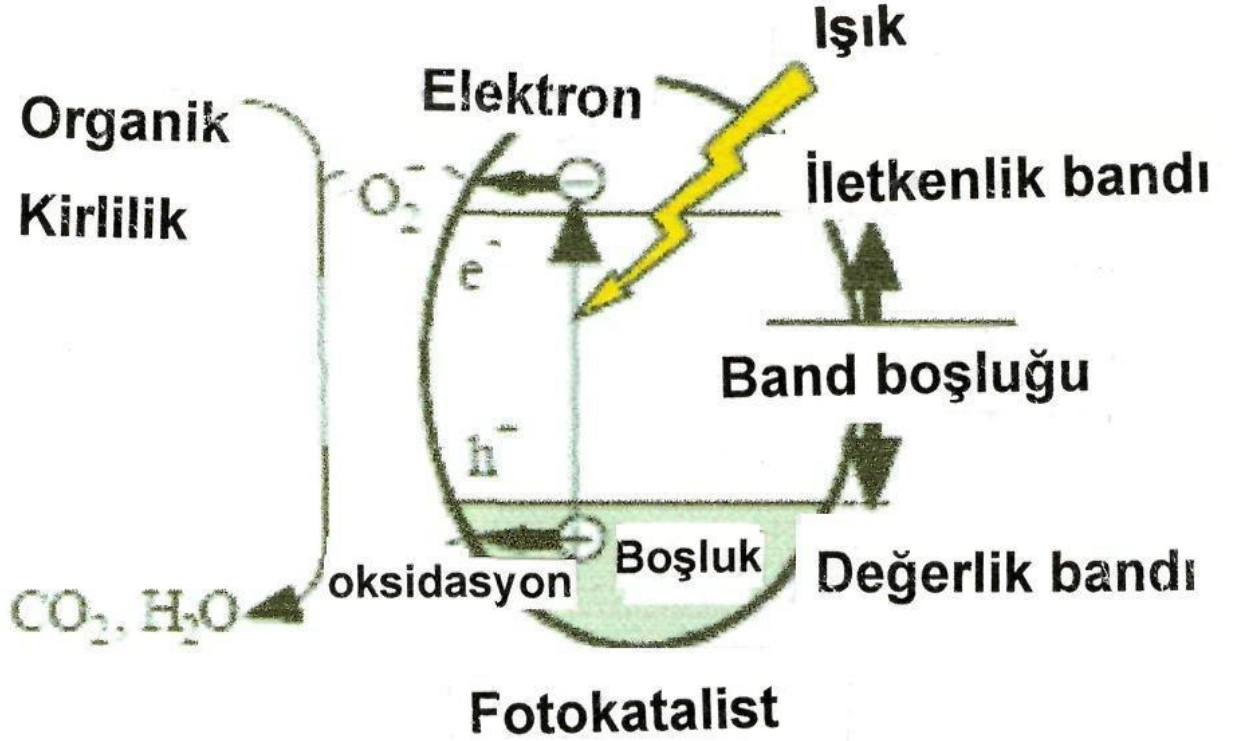
Şekil 2.4. TiO₂ in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi [27].

Işıklı bir ortamda, TiO₂ in değerlik bandındaki elektron uyarılır. Bu aşırı enerji yüklü elektron, TiO₂ in iletkenlik bandına geçerek negatif elektron (e-) ve pozitif boşluk (h+) çiftini oluşturur (Şekil 1.5).



Burada $e_{\text{IB}}^-/h_{\text{DB}}^+$ çiftlerinin oluşumu UV ışınlamasına bağlıdır.

Bu aşama, bir yarı iletken özelliğidir ve burada foto uyarılma gerçekleşir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı bant boşluğu olarak bilinir ve bir foto uyarılma için gerekli olan ışığın dalga boyu 388 nm.dir.



Şekil 2.5. Fotokatalizlenme mekanizması [27].

TiO_2 ' in pozitif boşluğu (h^+), su molekülü ile etkileşerek suyu hidrojen gazına ve hidroksil radikale parçalar.



Negatif elektron da (e^-) oksijen molekülü ile etkileşerek süper oksit anyonu oluşturur. Bu döngü, ortamda ışık olduğu sürece devam eder.



2.1.4.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun hızı olarak tanımlanmaktadır [28]. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; kristal boyutu ve kristal türü, yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, çözeltideki boya derişimi, ortam sıcaklığı, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” miktarı ile ilgilidir. Elektronların fotokatalizör-çözelti ara yüzeyine transferi ve e^-_{IB} ile h^+_{DB} ’nin yeniden birleşmesine ilişkin reaksiyon özellikle, katalizörün tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı ile ilgilidir. Fotokatalizörün etkinliğini artırmak için ara yüzeye transfer reaksiyonları zenginleştirilmelidir. Yük ayrımını artırmak ve yük taşıyıcıların tekrar birleşme olasılığını azaltmak quantum etkisi ile ilişkilidir [29]. Kristal yapıda meydana gelebilecek kusurların az olması veya hiç olmaması yük taşıyıcılarının birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların oluşmasına neden olur. Böylece ışın etkisi ile oluşmuş e^-_{IB} ile h^+_{DB} ’nin birbirinden ayrı kalma süresinin uzatılmasını sağlar ve yüzeyde adsorbe olan molekülün yükseltgenerek ve/veya indirgenerek parçalanmasını sağlayan e^- transfer olasılığını artırır.

3. TiO₂ KULLANIM ALANLARI

3.1. Giriş

TiO₂ yerkabuğunda en çok bulunan (O-Si-Al-Fe-Ca-Na-K-Mg-H-Ti) on elemetten biridir. Yaygın bulunmasından dolayı üretim alanını genişletmiştir. Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesine ait bir yarıiletkenidir. Titanyum dioksitin yıllık üretimi 4 milyon tondan fazladır [30].

TiO₂ kimyasal maddelere dayanıklılığı, zararsız ve yüksek kırma indisine sahip olması toksik özelliğinin olmaması sebebi ile boya(toplam üretimin %51'i), kağıt(%17), plastik(%19), mürekkep, seramikler, gıda maddeleri, elektronik parçalar, diş macunları, sentetik fiberler, kauçuk, ilaç ve kozmetik(UV korumalı güneş kremleri v.b.) ürünlerinde oldukça fazla bir kullanım alanına sahiptir.

Son yıllarda, TiO₂'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin askorbik asit, 5-sülfosalisilik asit veya bir polimer kullanılarak modifiye edilmesi, katalizöre bir geçiş metalinin katkılanması, katalizöre metal iyonu aşılınması gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

3.1.1. TiO₂ katkılı Boya Uygulamaları

Kullanım alanı olarak Titanyum Dioksit pigmentinin dünya üzerindeki toplam kullanımının yarısından fazlası boya ve vernik üretiminde kullanılmaktadır. Diğer beyaz renkli pigmentlere göre çok üstün beyazlatma ve kapaticılık özelliklerinden dolayı boya sektöründe kullanımı %50'nin üzerindedir.

Titanyumdioksit, boya, suni deri, plastik vb. sektörlerde kullanılan en önemli beyaz pigment olarak kabul edilir. Maddeye beyazlık, parlaklık ve opaklık gibi özellikler vermek amacıyla kullanılmaktadır.



Resim 3.1. Toz TiO_2

TiO_2 , yüksek kırılma indeksi değerine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesini sağlar. Bu özelliğinden dolayı boya endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır. Bu boyalar, korunması gereken birçok yüzeyin boyanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, otomobillerin dış yüzey boyalarında ve plastik aksamalarında TiO_2 bulunmaktadır. Kullanılan TiO_2 nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artmakta ve daha farklı özellikler kazanmaktadır. Örneğin boya içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir.

3.1.2. TiO_2 Alaşım Uygulamaları

Metalik titanyum üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Dayanaklığı ve asitlere karşı dirençli olması nedeniyle çeşitli alaşımlarda kullanılmaktadır. Örneğin; uzay aracı, uçak ve füze yapımında yeri doldurulamaz bir metaldir. Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu araç kısımlarında, motor türbin kanatlarında ve benzeri aşırı yüklenen diğer araç bölümlerinde çok kullanılır.

3.1.2.1. TiO_2 Alaşımları ve Özellikleri

* **Titanyum-Alüminyum Alaşımları:** Alüminyum miktarı arttıkça dayanıklılık artar. Ancak belirli bir miktardan (yaklaşık %7) sonraki artışlar dayanıklılığı değiştirmez.

* **Titanyum - Zirkonyum Alaşımları:** Titanyum ve zirkonyumun atom çapları birbirine çok yakındır. Zirkonyum poliformik dönüşüm sıcaklığını hafifçe etkiler ve titanyum

modifikasyonlarında iyi görünür. %8-12 zirkonyum içeren titanyum alaşımları, oda sıcaklıklarında iyi dövülebilme ve uzama özelliğine sahiptir.

Alaşımlar ısıl kararlılığa sahiptirler. 450-600°C’de 100 saat bekletilmelerine karşın özellikleri çok az değişmiştir.

* **Titanyum - Kalay Alaşımları:** Kalay, titanyumu zirkonyuma göre çok daha fazla sertleştirir. Alüminyuma göre ise daha düşük bir sertleştirme özelliği ne sahiptir. Alaşımların ısıl direnci, kalay yoğunluğu ile artar.

* **Titanyum - Alüminyum - Zirkonyum - Kalay Alaşımları:** Yüksek sıcaklıklarda zirkonyum, titanyumu sertleştirmede oda sıcaklığına göre daha verimlidir. Kırılma ve kısa süreli dayanımlarda zirkonyum, en yüksek dayanıma sahiptir. Alüminyum da bu şartlarda iyi sonuç verir. Zirkonyumun miktarı arttıkça kırılma da artar.

Uçak sanayisinde en yaygın olarak kullanılan titanyum alaşımları ve bunların özellikleri şöyledir;

* **%99.0 Ti:** İyi işlenebilirlik ve orta düzeyde mukavemet özelliklerine sahiptir. Uçaklarda yanma duvarları, kompresör kaplamaları, egzoz çıkış kaplamaları, gövde bölme duvarlarında geniş çapta kullanılır. 20 °C sıcaklıktaki yoğunluğu 4.54 gr/cm³’tür.

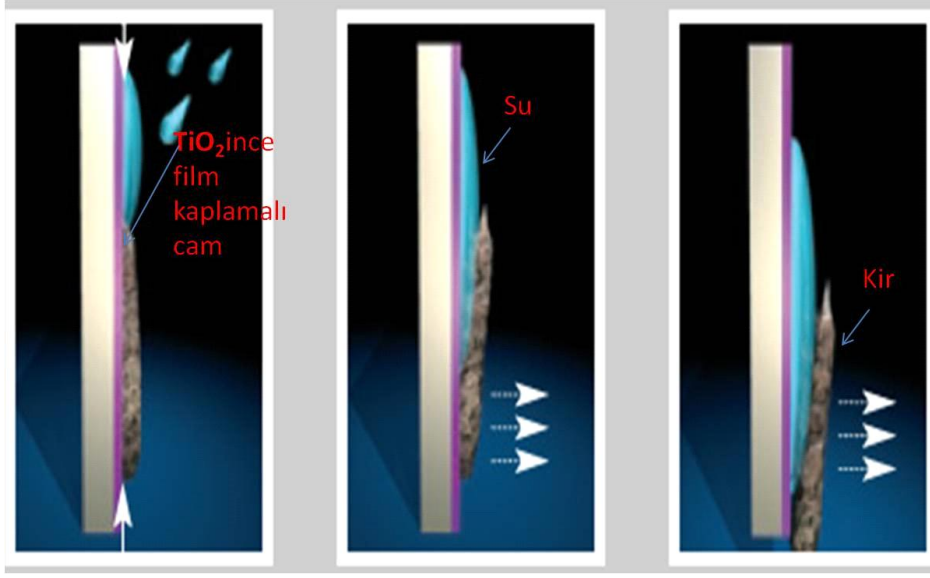
* **Ti-6Al-4V Alfa-Beta Tipi Alaşım:** 315 °C’ye veya daha yüksek sıcaklıklara kadar yüksek mukavemete sahiptir. Uçakların gaz türbin kompresör kapakçıklarında ve disklerinde, dövme uçak bağlantılarında, preslenmiş uçak çatısı yüzeylerinde, metal levha halindeki çatı parçalarında kullanılır. 20 °C’de 4.43 gr/cm³ yoğunluğa sahiptir.

Ayrıca uçak sanayisinde yaygın kullanılan diğer alaşımlar ise;

Ti - 5Al - 2.5Sn Alfa Tipi, Ti - 8Mn Alaşımı, Ti - 7Al - 4Mo Alaşımı, Ti - 4Al - 4Mn Alaşımı

3.1.3. TiO₂ Dış Cephe Kaplama Uygulamaları

Özellikle dış cephe uygulamalarında bir pigmentin hava şartlarına karşı dayanıklılığı onun en önemli özelliği sayılabilir. Titanyum Dioksit pigmentinin yüksek yansıtıcılık özelliği sayesinde direk olarak güneş ışınlarına tabi olan uygulamalarda renk atmayı en aza indirir, ve sararma gibi istenmeyen sonuçlara izin vermez.



Resim 3.2. TiO₂ kaplı dış cepheelerin kendi kendini temizlemesi

TiO₂, suyun yüzeyde ince bir film tabakası olarak yayılmasını sağlamakta böylece kirlerin arkasına girerek aşağı doğru kaymasını kolaylaştırmaktadır.

Nano boyutlu titanyum dioksit (TiO₂) kaplı seramikler, TiO₂'in fotokatalitik özellikleri sayesinde kendi kendini temizleyen karolar aynı zamanda havadaki kirlilikleri ve kötü kokuları yok ediyor. Işık ve havadaki nem ile aktive olduğu için, özellikle dış cephe kullanımında ideal olan seramikler, üstün teknoloji ile yüzeyine gelen kirlilikleri parçalayarak yok ediyor.

TiO₂'nin çok yönlü fonksiyonu, dış cephe inşaat malzemesi ve iç mekân mobilya malzemesi olarak, çimento harcı, dış cephe fayansları, kaldırım taşları, cam ya da PVC kumaşları gibi, uygulamalarını kolaylaştırmıştır. TiO₂ esaslı, kendi kendini temizleyen dış cephe ürünleri, fayanslar, cam, çadırlar dahil olmak üzere, Japonya'da yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Bu ürünler, TiO₂'nin fotokatalitik ve süperhidrofilik özelliklerine dayanarak, güneş ışığı ve yağmur suyunun etkisiyle temiz kalabilmektedirler.

3.1.4. TiO₂ Katkılı Plastik Uygulamaları

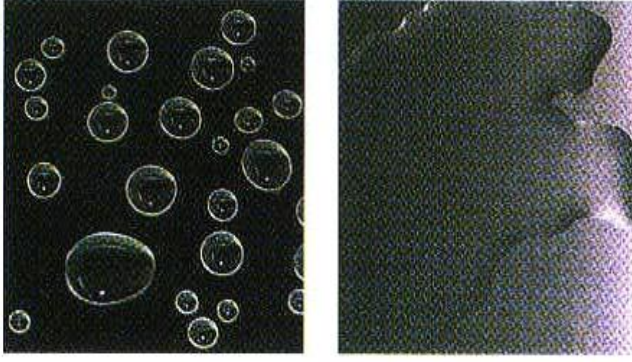
TiO₂, dayanıklı ve sert olması nedeniyle, plastik sektöründe % 20 gibi bir payla, öncelikle PVC kapı – pencere, plastik boru, PVC lambri olmak üzere çok geniş kullanım alanları vardır.

3.1.5. TiO₂ Tozlarının Su Arıtma İşlemi Uygulamaları

TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığında zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir. TiO₂'in bu özelliğinden faydalanan Frank ve Bard [31,32], TiO₂ tozları ile su içerisindeki siyanürü(cyanide) parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirlerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır [33-34]. TiO₂ ince filmlerini kullanarak yapılan başka bir çalışma ise Heller [35] tarafından yayınlanmıştır. Heller [36] sudaki organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonunu TiO₂ filmlerini kullanarak gerçekleştirmiştir.

3.1.6. TiO₂ Buğulanmayan Yüzey uygulamaları

TiO₂'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliği de ışık etkisi ile yüzeyinin süperhidrofilik (bir molekülün hidrojen bağları kurarak suya bağlanabilme özelliği) özellik kazanmasıdır. TiO₂'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır.

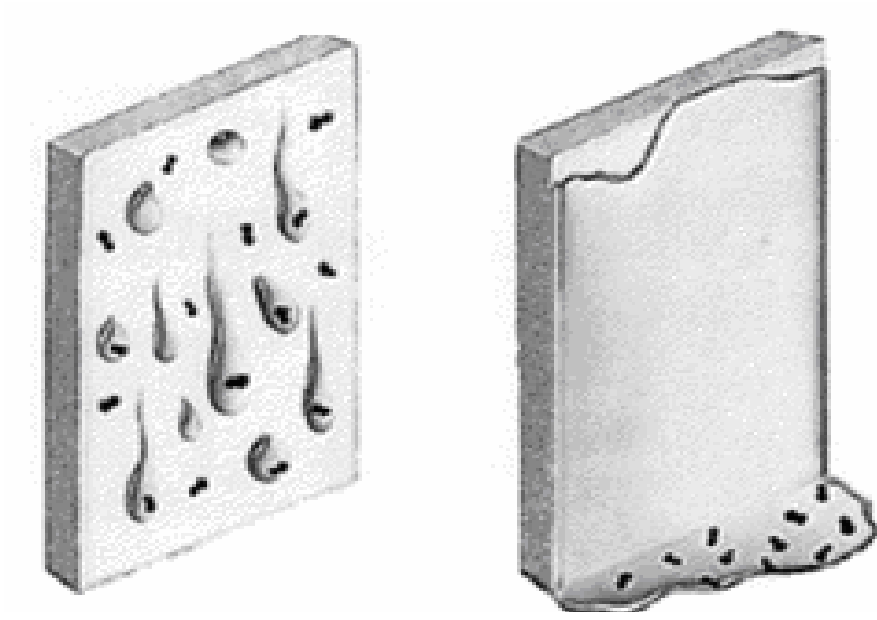


Resim 3.3. a) normal yüzey b) TiO_2 kaplı yüzey

TiO_2 içeren ince filmler, UV ışını ile ışınlendiğinde, yüzeye tutunan organik kirliliklerin parçalanmasını ve su moleküllerinin yüzeye ince film şeklinde dağılmasından dolayı yüzeyden kolayca akarak uzaklaşmalarını sağlar ve yüzeyin kendi kendini temizleyebilmesine olanak sağlamaktadır.

3.1.7. TiO_2 Antibakteriyel Uygulamaları

TiO_2 fotokatalizörler, bakterilerin yok edilmesinde kullanılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Bu tür ilk çalışmalar E. Coli süspansiyonu ile yapılmıştır [36-37]. Çalışmalarda TiO_2 kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlamasından sonra, bakterilerin sadece % 50' si yok olmuşken, TiO_2 kaplı yüzeyde bakterilerin tamamı yok olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalardan bir tanesi resim 4'te gösterilmiştir.



Resim 3.4. a) Normal yüzey

b) TiO_2 kaplı yüzey

3.1.8. TiO_2 Optoelektronik Devre Uygulamaları

TiO_2 , yüksek sıcaklıklara dayanma kapasitesi, görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğurma, dikkate değer termo-optik etkisi, yüksek ve belirli bir kırma indisine sahip (600nm dalga boyunda 72 nm kalınlığında bir film için $n=2$) özelliğinden dolayı optoelektronik devre elemanların üretiminde kullanılır.



Resim 3.5. TiO_2 kullanılmış dezenfeksiyon cihazı

NANO TiO₂ Dezenfeksiyon Teknolojisi %95 oranında kanıtlanmış olarak bakterileri ve kötü kokuları (sigara kokusu dahil) yok etmektedir. Uçucu organik bileşikleri yok etme etkinliği ile havada dolaşan bakterilerin tamamına yakını ortadan kaldırır, patolojen mikroorganizmaları, uçucu organik bileşikleri yok eder.

3.1.9. TiO₂ Gaz Sensörü Uygulamaları

TiO₂, özellikle gaz sensörleri uygulamalarında çok önemli bir yere sahiptir. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O₂ ve CO/CH₄ oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır.

TiO₂ ince filmlerin gaz algılama özelliği indirgeyici veya yükseltgen gaz molekülleri ile film yüzeyinin etkileşmesi ve sonuçta filmin elektriksel iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır. Gaz sensörlerinde algılayıcı maddenin kimyasal kararlılığı, yüzey alanının gözenekli dolayısıyla büyük olması önemli parametrelerdendir. [38].

3.1.10. TiO₂ Nem Sensörü Uygulamaları

Bir yarı iletken olan TiO₂, sahip olduğu özelliklerden dolayı birçok uygulama alanının yanında son zamanlarda nem sensörlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Yarıiletken teknolojisindeki son gelişmeler nem sensörlerini, nemi oldukça doğru bir şekilde ölçen, dayanıklı ve maliyet olarak da uygun duruma getirdi.

Nem sensörü uygulamaları detaylı bilgi sensörler başlığı altında verilmiştir.

3.2. Hidrotermal

Hidrotermal sentez; maddeleri, yüksek buhar basıncında, yüksek sıcaklık sulu çözeltilerinden kristallendirmeyi sağlayan çeşitli teknikleri içeren sentez yöntemidir. Hidrotermal sentez, çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilir. En çok kullanılan ortam; paslanmaz çelik teflon otoklav'dır.



Resim 3.6. Paslanmaz Çelik Teflon Otoklav

Hidrotermal yöntem son yıllarda büyük bir gelişme kaydetmiştir. Ancak tanımı hakkında bir görüş yoktur. Hidrotermal terimi genellikle normal şartlar altında nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Literatürde hidrotermal sentez için birçok tanım vardır. Örneğin; Rabenau hidrotermal sentezi 1 bar basınç ve 100 °C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır [39]. Laudise'e göre hidrotermal sentez çevre veya çevre koşullarına yakın şartlarda sulu çözeltilerden büyümenin gerçekleştiği reaksiyonlardır [40]. Lobachev yüksek basınçlarda süper ısıtılmış çözücülerden kristallendirmenin yapıldığı bir grup olarak tanımlamıştır [41].

Roy hidrotermal sentezi 1 atm'den daha büyük basınçta oda sıcaklığının üzerinde sulu bir ortamda gerçekleştirilen herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlamaktadır [42]. Yoshimura ise kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç ($>100^{\circ}\text{C}$, $>1\text{ atm}$) şartları altında meydana gelen reaksiyonlar olarak tanımlamaktadır [43].

Yapılan bu tanımlar metal komplekslerin sentezi için uygundur. Ancak sıcaklık ve basınç şartları için kesin bir alt limit bulunmamaktadır. Sonuç olarak, hidrotermal teknik adı altında; kristal büyümesi, elektrokimyasal reaksiyon, arıtma, değişim, çöktürme-kristallendirme, bozunma, dehidrasyon, ekstraksiyon, reaksiyon sinterleşmesi, mekanik kimyasal reaksiyon ve buna benzer çeşitli teknikler geliştirilmiştir [44]. Günümüz bilim insanları hidrotermal reaksiyonu kapalı bir sistemde, 1 atmosferden daha büyük bir basınçta ve

oda sıcaklığı üzerinde bir çözücü varlığında (sulu veya susuz) gerçekleşen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlamaktadırlar [45].

3.2.1. Hidrotermal Tekniğin Tarihi

Hidrotermal teknik özellikle son on beş yıldır ilgi çeken popüler bir teknik olmuştur. İlk olarak İngiliz Jeolog Roderick Murchison (1792-1871) tarafından çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumuna yol açan yer kabuğu değişikliklerini açıklamak üzere yüksek sıcaklık ve basınçta suyun etkisini incelemek için kullanılmıştır [46].

İlk kimyasal hidrotermal reaksiyon 1839 yılında Alman Kimyager Robert Wilhelm Bunsen tarafından, 100 bar basıncın ve 200 °C sıcaklığın üzerinde kalın duvarlı cam tüpler içerisinde sulu çözeltilerle gerçekleştirmiştir. Bu koşullar altında oluşturduğu baryum karbonat ve stronsiyum karbonat kristallerini kullanarak sulu veya diğer çözücü ortamlarında ilk kez elde etmiştir [47].

2. Dünya savaşından sonra hidrotermal metot ilginç fiziksel özellikleri ile son derece saf kristallerin elde edilmesi sonucu endüstri için önemli bir hale gelmiştir [48]. Bugün dünya çapında her yıl 500 ton'dan fazla ticari α -kuvars üreten fabrikalar bulunmaktadır. Elektronik endüstrisindeki gelişmeler özellikle tekli kristal olarak yeni materyallere gereksinimi arttırmıştır ve bu ihtiyaç hidrotermal yöntemi önemli hale getirmiştir.

Bugün son derece disiplinler arası bir konu ve teknik olan hidrotermal yöntemi jeologlar, fizikçiler, kimyacılar, biyologlar, seramikçiler ve mühendisler yaygın bir şekilde kullanmaktadır [45].

3.2.2. Hidrotermal Çözücülerin Özellikleri

İnorganik katıların çoğu genellikle yüksek sıcaklıklarda katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonu ile hazırlanır. Birçok katı-katı reaksiyonları aslında katı-sıvı reaksiyonlardır çünkü yüksek reaksiyon sıcaklığında katı bir sıvı faz oluşturmak için eriyebilir. Bu nedenle verilen bir tepkimede fiziksel fazın ne olduğunu belirlemek bazen zordur.

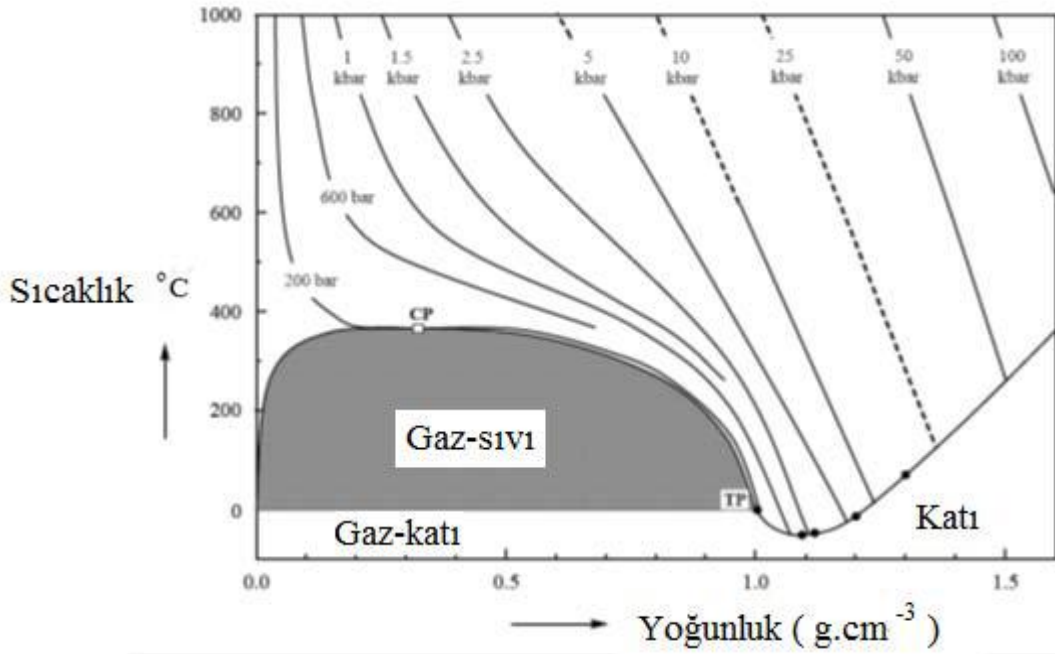
Katılar oda sıcaklığında birbirleriyle tepkime vermezler. Uygun reaksiyon hızları için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Yüksek sıcaklığa çıkılmasının temel nedeni ise; Başlangıç

maddesi ve ürün yapısı arasında büyük bir fark varsa, başlangıç maddelerinin tüm bağlarının kırılması ve yeni bağlar oluşmadan önce atomların yer değiştirmesi gerekir. Çok yüksek sıcaklıklar kullanılmadığı durumda bu difüzyon reaksiyonları çok yavaş ilerler [49]. Yüksek sıcaklıkta yapılan çoğu bileşik termodinamik yönden çok kararludur. Yüksek sıcaklıkta yeni madde sentezi zor olur çünkü termodinamik olarak kararlı olan fazlardan kaçınılamaz [50]. Ancak uygun reaksiyon koşullarında, kinetik olarak kararlı ya da yarı kararlı bileşiklerin sentezi mümkün olabilir.

3.2.3. Hidrotermal Sentezde Reaksiyon Ortamında Suyun Kullanımı

Su doğadaki en önemli çözücülerden biridir ve hidrotermal şartlar altındaki reaksiyon ortamında dikkat çekici özelliklere sahiptir. Su kullanımının en büyük avantajlarından biri çevreye yararlı olması ve diğer çözücülerden daha ucuz olmasıdır. Yanmaz, kanserojen ve zehirli değildir, termodinamik olarak kararludur. Suyun diğer bir avantajı uçucu olmasıdır, dolayısıyla üründen çok kolay bir şekilde uzaklaştırılabilir [51].

Yüksek sıcaklık ve basınçlarda suyun davranışı termodinamik özellikleriyle temsil edilir. Millero 1982 yılında saf suyun yoğunluk, viskozite, difüzyon ve termal iletkenlik gibi termo fiziksel özelliklerini incelemiş ve basınç ile suyun sıcaklık yoğunluk grafiği (Şekil 2.1) de rapor edilmiştir. Noktalı izobarlar sırasıyla kritik nokta ve üçlü nokta olarak CP ve TP şeklinde belirtilmiştir. Suyun 150-200 Kbar ve 1000 °C sıcaklıkta sahip olduğu 1,7-1,8 g/cm³ yoğunluğunda tamamıyla H₃O⁺ ve OH⁻ iyonlarına ayrıştığı kanıtlanmıştır [39].



Şekil 3.1. Saf suyun sıcaklık-yoğunluk diyagramı

Suyun yoğunluğu yeterince yüksek ise apolar bileşiklerle tamamiyle karışabilir çünkü su susuz bir akışkan gibi davranır. Su polar bir çözücüdür, sıcaklık ve basınç ile polaritesi kontrol edilebilir buda diğer çözücülere göre bir avantajdır.

3.2.4. Hidrotermal Sentezin Avantajları

Rabenau, hidrotermal tekniğin diğer konvansiyonel tekniklerin aksine birçok avantaja sahip olduğunu vurgulamıştır.

* Hidrotermal metot özellikle sentezlenmesi zor olan ferromanyetik krom (IV) oksit gibi yükseltgenme basamağı yüksek önemli geçiş metal bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılabilir [39]. Ferromanyetik krom (IV) oksit aşırı miktarda CrO_3 ve Cr_2O_3 'ün oksidasyonu ile elde edilebilir.



* Hidrotermal metot ayrıca α -kuvars ve α -berlinit gibi düşük sıcaklık fazları olarak adlandırılan bileşiklerin hazırlanmasında etkili bir yöntemdir.

* Hidrotermal metot tellürün subiyot (Te_2I ve $\beta\text{-TeI}$ gibi) yarı kararlı bileşiklerinin sentezinde faydalı bir yöntemdir ve bu sentezlerde benzersizdir.

Özellikle, hidrotermal teknoloji inorganik materyaller için konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan sentez metotlarına göre birçok avantajlar sunar. İnorganik materyallerin tüm formları yani tek kristaller, tozlar, lifler, monolitik seramik cisimler, metalik kaplamalar, polimerler ve seramikler hidrotermal sentez ile hazırlanabilir. Hidrotermal teknoloji düşük sıcaklıktaki işlemlerde enerji tasarrufu sağlaması, atıkların geri dönüşümlü olabilmesi, geri dönüşümü olmayan atıklarda uygun ve güvenilir tasfiyesi olması nedeniyle diğer birçok sentez metotlarından daha çevreci bir yöntemdir.

Hidrotermal sentez yüksek sıcaklık tekniği olarak kabul edilse de aslında bu sıcaklıklar çoğu konvansiyonel tekniklere göre daha düşük sıcaklıktadır. Düşük sıcaklıkta kristal büyümesinin birçok önemli avantajları vardır. Örneğin, diğer sentetik metotlar ile hazırlaması oldukça zor ve imkânsız olan düşük sıcaklık polimorflarının büyümesine imkân sağlar. Bunun en iyi bilinen örneği α -kuvars'dır. Alfa kuvars elektronik cihazlardaki uygulamaları ve piezoelektrik özellikleri için endüstride hidrotermal olarak en yoğun çalışılan bir malzemedir. Piezoelektrik- α kuvars sadece 580 °C altında kararlıdır ve bu sıcaklığın altında elde edilmelidir.

Diğer bir önemli avantajı konvansiyonel metotlara göre reaksiyonların çok uzun süre gerektirmemesidir. Örneğin, bir katı hal reaksiyonu birkaç hafta içinde yapılırken hidrotermal reaksiyon birkaç gün içinde yapılabilir.



Resim 3.7. Hidrotermal Reaksiyon Ortamı

4. SENSÖRLER

Çevredeki bir uyarıcıdan gelen fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere ve genellikle 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 [52]. Sensörler kullanım amaçlarına göre, biyosensör, gaz sensörü, nem sensörü, basınç sensörü, titreşim sensörü, sıcaklık sensörü, hız sensörü, manyetik alan sensörü gibi birçok çeşitleri vardır [53-54]. Farklı dönüştürücülerin kullanıldığı sensörler arasında, piezoelektrik özellik gösteren kuartz kristalinin kullanıldığı QCM sensörler en önemli sensör çeşitlerinden biridir. QCM sensörler, kuartz kristalin yüzeyine algılanacak maddenin adsorbe veya desorbe olması sonucunda meydana gelen kütle değişimi ile kristalin rezonans frekansının değişmesi prensibine göre çalışır ve istenilen maddenin algılanmasında kullanılan sensörlerdir. QCM sensörler; yüksek hassasiyet, tekrarlanabilirlik, düşük cevap verme süresi, düşük maliyet, tasarım ve kullanım kolaylığı ve algılayıcı yüzey – çevirici bütünlüğünün sağlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı en çok kullanılan sensör çeşididir.

Ortam neminin kontrollü bir şekilde ölçülmesi, insan yaşamı, endüstriyel üretim, tarımsal faaliyetler, depolama, tıbbi uygulamalar, kütüphane ve müzeler gibi birçok alanda gerekli olduğu için, nem sensörü çalışmaları bu alanlar için ilgi odağı olmuştur. Bu nedenle ucuz, güvenilir, ortam sıcaklıklarında çalıştırılabilen, kararlı ve duyarlı nem sensörlerinin üretimi büyük bir öneme sahiptir [55,56].

Sensör sistemlerinde ideal özelliklerin sağlanabilmesini etkileyen en önemli etken sensörün algılayıcı maddesidir. Son zamanlarda sensörün algılayıcı maddesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Sensörler, algılayıcı malzemenin özelliklerine bağlı olarak verimleri değişmektedir [55]. Yarıiletken teknolojisinin gelişmesi ile bu alanda çalışmalar yoğunlaşmış ve özellikle yarıiletken malzemelerin algılayıcı sensör maddesi kullanımı artmış ve bu kullanım sensörlerin gelişimine katkı sağlamıştır [57,58]. Özellikle TiO_2 , ZnO , CdO , SnO_2 , CuO , W_3O gibi yarıiletken metal oksitler, sensör uygulamaları için yüksek verime sahip malzemelerdir[59-60]. Hassasiyetlerinin yüksek olması, kötü şartlar altında çalışabilmeleri, güvenilirlikleri ve uzun süre kullanılabilirlikleri yönüyle diğer sensör çeşitlerine üstünlük sağlarlar [61-62].

Son zamanlarda teknolojinin gelişmesi ile artan ihtiyaçların karşılanabilmesi için sensör bilimine olan ilgi sürekli artmaktadır. Sensörlerin üretilmesi ve geliştirilmesi yeni teknoloji ile birleştirilerek istenilen özelliklerdeki sensörlerin üretimi ihtiyaçların karşılanmasını önemli derecede azaltır.

Sensörler, algılayıcı madde ve çeviriciden oluşan bir sistemdir. Sensörlerin çalışma prensibi;

Ölçülmek istenilen fiziksel, kimyasal veya biyolojik nicelikler seçimli bir şekilde algılayıcı madde ile fiziksel veya kimyasal olarak etkileşime girerler. Genellikle ince bir film tabakası şeklinde olan algılayıcı maddenin fiziksel, kimyasal veya yapısal parametrelerinde bu etkileşim sonucu bir değişim meydana gelir. Algılayıcı maddede meydana gelen bu değişim çevirici aracılığıyla elektriksel sinyale dönüştürülür.

İdeal bir sensör de en iyi karakteristik özellik sensörün hassasiyeti, seçiciliği, algılanmak istenen maddenin derişimindeki değişikliğe hızlı cevap vermesi, çok düşük derişimdeki maddelerin algılanması, sensörün uzun süre kullanılabilmesi, tekrar kullanılabilirliğinin fazla olması, optimum mekanik özellikler, geniş ölçüm aralığı, geniş çalışma sıcaklığı, basit kalibrasyon, ısı, titreşim, asit gaz gibi ortam etkilerine dayanımı, düşük maliyetli ve küçük boyutlarda olması gibi özelliklerdir.

Sensörler genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyosensörler olarak üç gruba ayrılırlar.

Bu sensör grupları içerisinde, algılanmak istenen madde, algılayıcı madde veya çevirici çeşidine göre farklı isimler altında değişik sensör çeşit ve grupları vardır [52,63]. Bu sensör gruplarından bazıları; direnç değişimi esasına göre çalışan yarıiletken metal oksit ve iletken polimer sensörleri, kütle değişimi sonucu frekansın değişimi prensibine göre çalışan kuartz kristal mikrobals (QCM) ve yüzey akustik dalga (SAW) sensörleri, akım-gerilim değişimine göre çalışan elektrokimyasal sensörler, optiksel olayları kullanarak çalışan optik sensörler, manyetik dönüştürücünün kullanıldığı manyetik sensörler gibi sensörlerdir.

Kullanım amaçlarına göre sensörleri gruplayacak olursak; basınç sensörü, titreşim sensörü, sıcaklık sensörü, hız sensörü, manyetik alan sensörü, gaz sensörü, nem sensörü, biyosensör çeşitlerini söyleyebiliriz[64].

Elektrokimyasal dönüştürücülerin kullanıldığı bir diğer sensör grubu ise; sensörlerin yapısındaki elektrotların algılanacak madde ile etkileşimleri sonucu oluşan kimyasal reaksiyonların etkileri elektrokimyasal dönüştürücüler sayesinde elektrik sinyaline

dönüştürülür. Oluşan elektrik sinyallerin akım-gerilim değişiminin incelenmesiyle istenilen sonuca ulaşılır.

En çok kullanılan, referans elektrot ile algılayıcı elektrot arası oluşan potansiyel farka göre çalışan potansiyometrik ve amperometrik çeşitleridir.

Kimyasal madde ve niceliklerin analizi laboratuvarlarda hassas ve kesin sonuçların alınabildiği karmaşık sistemlerle yapılabilmektedir. Bu sistemler uzun zaman alan ve numunelerin hazırlanması ve ölçüm sonuçlarının pahalı olması, uygun bir laboratuvar ortam şartları dışında analizlerin yapılamaması, yapılan ölçümlerin ve alınan sonuçların yorumlanması uzmanlık gerektirmesi, sistemin karmaşık olması ve fazla alan kaplaması gibi nedenlerden dolayı analizler için daha uygun yöntemlerin bulunmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu nedenle analiz sonuçları laboratuvar ölçümleri kadar kesin ve hassas olmamasına rağmen, laboratuvar ortamı dışında analiz yapılmasına uygun, sistem kullanımının kolay olması, maliyetin düşük olması, kısa sürede ölçüm alınması ve geri dönüşüm sağlayabilmesi gibi olumlu özelliklere sahip kimyasal sensörlerin geliştirilmesi çalışmaları sürekli devam etmektedir [63,65].

Kimyasal sensörler, bir bileşenin analizi için kullanılan ve kimyasal bir bilgiyi frekans, iletkenlik ve kütle gibi fiziksel değişkenlere bağlı olarak bileşenin cinsini-miktarını ölçülebilir verilere çeviren cihazlardır. Kimyasal sensörler dedekte edilecek bileşeni algılayan algılayıcı madde, çevirici ve çeviricinin sağladığı sinyali elektriksel büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur [63,66,67]. Kimyasal sensörlerde kullanılan algılayıcı maddeler metaller, yarıiletkenler, metal oksitler, organik ve inorganik polimerler, inorganik tuzlar gibi birçok malzeme vardır. Çeviriciler ise algılayıcı malzemenin analizinde etkileşme sonucu meydana gelen elektriksel iletkenlik, dielektrik sabiti, optik soğurma, elektrik potansiyeli, iş fonksiyonu, kütle gibi birçok nicelikte meydana gelen değişimleri ölçerek istenilen verilere dönüştürür [63].

Kimyasal sensörün analiz yapacağı algılayıcı madde çeşitli bileşenlerden oluşmuşsa farklı algılama özellikleri gösteren farklı sensörler kullanılır. Her bir sensör farklı bilgiler elde edeceği için algılayıcı yapısı hakkında daha doğru sonuçlar elde edilebilecektir [65,66,67].

Son zamanlarda sensörler üzerinde yapılan çalışmaların çoğu biyosensörleri kapsamaktadır. Bu sensörler; hastalık teşhisi, çevre, ilaç, güvenlik ve savunma sanayi, gıda

gibi birçok çeşitli analitik problemlere uygulanmıştır. Biyosensörler elektrokimyasal, optik, termal, kütle (piezoelektrik) gibi çeşitli çeviricilerle birlikte kullanılır [64].

Güvenliğin öneminin artmasıyla, yanıcı ve patlayıcı gazların algılanmasına ve tehlikelerin önlenmesine ilgi artmış ve bu amaçla gaz sensörleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [68]. Gaz sensörü çalışmaları; karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), LPG, Oksijen, Ozon (O₃), Hidrojen, Azotoksitler (NO_x), Hidrokarbonlar (C_xH_y), H₂S gibi gazların tespit edilmesinde kullanılmaktadır [53-69]. Özellikle QCM gaz sensörleri HCl, CO, CO₂, Aseton, NO₂, Amonyak, Toluen gibi gazların tespiti, çevre ve fosfor kirliliği ölçümleri için kullanılmıştır [54, 67, 70].

4.1. Nem Sensörleri

Nem hava veya diğer gazlardaki su buharı olarak tanımlanır. Genellikle nem mutlak nem olarak ölçülür. Mutlak nem, su buharı kütlesinin hava veya gazın hacmine oranı olarak tanımlanır. Bağıl nem ve RH ise aynı sıcaklık ve basınçta havadaki nem oranının doymuş neme oranı olarak tanımlanır [71]. Nem insan yaşamında önemli bir role sahiptir. Endüstride yüksek kalitede ürün elde edebilmek için ideal nem koşulları sağlanmalıdır. Örneğin tekstil işletmeciliğinde imalat sırasında elektrostatik yüklerin oluşumu materyallerin birbirine yapışmasına neden olur. Ancak bu durum ortam nemi uygun seviyede olduğunda bu sorunlar önlenabilir. Tarım sektöründe uygun çevresel nem koşulları meyve ve sebzelerin yetişmesinde gereklidir. Benzer koşullar yiyecek, pamuk, tütün gibi ürünlerin korunmasında da gerekmektedir. Ayrıca, çevresel ölçümlerde de nem miktarının belirlenmesi önemlidir. Örneğin baca gazı, tozu, ortamda toz ölçümlerinde konsantrasyonların belirlenebilmesi için nem miktarının bilinmesi önemlidir. Uygun nemin kontrolü aynı zamanda bakterilerin, virüslerin, küf ve toz oluşumlarının çoğalmasını engellemek için de önemlidir. Böylece, birçok alanda farklı amaçlarla meteoroloji, günlük hayatın geçtiği çevre, tıbbi cihaz, endüstriyel ve tarımsal işlemlerin ve yiyecek üretimi gibi alanlarda, depolarda havadaki nemin ve diğer gazların ölçüm ve kontrolü oldukça büyük öneme sahiptir.

Bilim ve mühendislik gelişimi süresince nem ölçümünde farklı yöntemler uygulanmıştır. Nem ölçmede kullanılmak üzere farklı birçok cihaz 17.yy da geliştirilmiştir. Geliştirilen bu cihazlardan en önemli olanları “higroskopik higrometre”, “çiğlenme noktası higrometresi” ve

“psychrometer” dir. Bu cihazlar boyutları oldukça büyük ve modern cihazlara göre çok yavaş sonuç vermektedir. Bunun yanında, bu cihazların çalışma prensipleri yeni üretilen cihazlarda da kullanılmaktadır. Mikro makine üretim teknolojisindeki gelişmeler nem sensörlerin gelişmesine ve küçük boyutlarda üretilmesine olanak sağlamıştır. Nem sensörleri klasik ölçme yöntemleriyle karşılaştırıldıklarında; az enerji tüketimi, düşük maliyet, küçük boyutlu olmaları ve yüksek performans gibi pek çok avantajlara sahiptir. Birbirinden farklı pek çok küçük boyutlu nem sensörü tasarlanmıştır. Bu sensörlerde neme duyarlı farklı malzemeler kullanılmıştır. Nem sensörlerinde temel ölçüm yöntemleri; iletkenlik, kapasite, mekaniksel, direnç, dielektrik sabiti, yerçekimi ve optik olarak sıralanabilir. Üretilen nem sensörlerin bir kısmını sıralayacak olursak; kapasitif nem sensörleri, dirençli nem sensörleri, higrometrik nem sensörleri, ısı iletkenlik nem sensörleri, polimer film nem sensörleri, lityum klorid nem sensörleri, gözenekli seramik nem sensörleri, iyonik tip nem sensörleri, elektronik tip nem sensörleri, proton tipi seramik nem sensörleri gibidir [71].

Yarıiletken teknolojisindeki son gelişmeler nem sensörlerini, oldukça doğru bir şekilde ölçen, dayanıklı ve maliyet olarak da uygun duruma getirmiştir. Yaygın olarak kullanılan nem sensörleri kapasitif, direnç ve ısı iletkenliğe bağlı olarak çalışmaktadırlar [71]. Titanyum dioksit, alüminyum oksit, demir oksit, kalay oksit, çinko oksit gibi inorganik yarıiletken oksitler nem sensörü olarak incelenmişlerdir [72,73].

TiO₂ nanoyapıların nem algılama özelliği hakkında birçok çalışmanın olumlu sonuç verdiği görülmüştür.

Çalışmamızda; yüksek yüzey alanı ve düşük tane boyutu sensörün hassasiyetini olumlu yönde etkilediği için, hidrotermal yöntemi ile elde edilen sollar den nanotozların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Oluşturulan TiO₂ nanotozların sahip olduğu özelliklerden dolayı nem algılama özelliğinin daha olumlu sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

4.2. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörleri

4.2.1. Piezoelektrik Sensörler

Piezoelektrik sensör Gravimetrik bir aygıttır. Piezoelektrik bir kristalin yüzeyine algılanacak maddenin birikmesiyle, kristal rezonans frekansının değişmesinin sağlanması ve

örnek kütlenin ölçülmesi prensibi ile çalışır. Sensörün seçiciliği, kristal yüzeyine kaplanan algılayıcı madde ile etkileşime girebilen hedef analitin sensörün yüzeyinde birikmesi ile ilgilidir. Ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal etkileşimler kütledeki değişimleri takip ederek tespit edilebilir. Algılayıcı madde ile hedef analitin etkileşmesi sürecinde, sinyal dönüştürücü genellikle pH, ışık, kütle, direnç ve ısı gibi fiziksel bir niceliğin değişimini ölçerek elde ettiği veriyi ölçülebilecek elektriksel sinyale dönüştürür [74].

Piezoelektrik sensörler piezoelektrik etki prensibine göre çalışırlar.

Piezoelektrik etki Jaques ve Pierre Curie tarafından 1880 yılında Rochelle tuzunda keşfedilmiştir. Yüzeylerine mekanik etki uygulanan bazı kristallerin kristal yüzeyleri arasında, uygulanan gerilimle doğru orantılı olarak değişen elektriksel potansiyel farkın oluştuğunu söylemişlerdir. Meydana gelen bu değişim *piezoelektrik etki* olarak adlandırılmıştır. Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda oluşan elektriksel potansiyel farkın uygulanan gerilimin sonucu olmadığı, uygulanan gerilim sonucunda meydana gelen kristaldeki boyut değişiminin bu sonuca yol açtığı görülmüştür [64,75]. Curie kardeşler bu olayın ters yönde de işleyebileceğini düşünerek çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda yüzeyler arasına uyguladıkları elektriksel gerilimle kristallerde mekaniksel gerinim ve boyutlarda değişiminin meydana geldiğini görmüşlerdir.

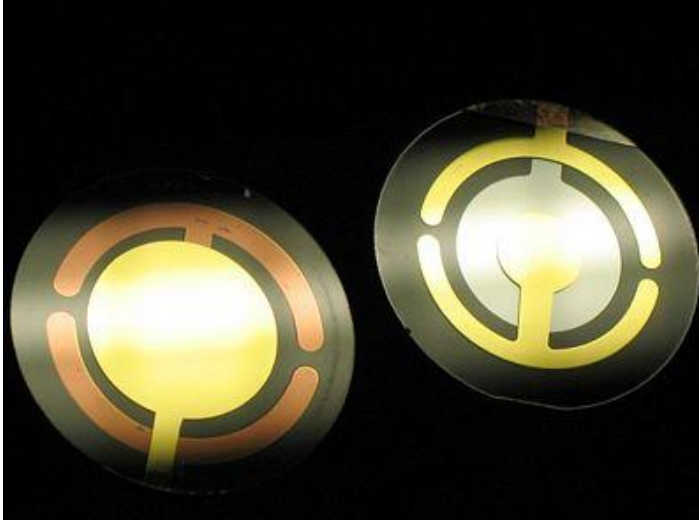
Piezoelektrik kristal içerisinde titreşim hareketi oluşur. Yani kristal içerisinde atomlar belirli bir sürede mevcut konumlarından ayrılarak deforme olmuş konumlarına giderler ve daha sonra tekrar eski konumlarına dönerler. Bu olay aynı döngünün sürekli olarak tekrarlanması şeklinde devam eder. Atomların yer değiştirmeleri kalıcı değil belirli periyotlarda tekrarlanan salınım hareketi şeklindedir. Bu döngülerin birim zamanda tekrarlanma sayısına kristalin rezonans frekansı denir. Pozitif ve negatif yüklü iyonlara sahip olan piezoelektrik kristallerde, titreşim sonucu yük dağılımı değişir, yani polarizasyon oluşur. Dolayısıyla bu salınım frekansına karşı elektrik alan oluşur ve oluşan elektrik alanın salınım frekansı rezonans frekansı ile aynıdır. Bu salınım frekansları kristalin kesme yönüne ve boyut, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır [64].

Piezoelektrik sistemlerde kullanılan kristaller, Rochelle tuzu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amonyum dihidrojen fosfat, lityum sülfat, kadmiyum sülfid, baryum titanat, turmalin, etilen diamin tartarat, kurşun-zirkonyum-titanat ve kuartz olabilir [74,76]. Fakat en yaygın kullanılan

piezoelektrik kristal, elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı kuartz kristalidir. Kuartz kristal en kararlı piezoelektrik ve ferroelektrik olmayan malzemelerden birisidir.

Kuartz malzeme x, y, z eksenlerinin her birinde titreşim yapabilir. Ancak QCM sisteminde ve birçok sistemde genellikle tek moda titreşmesi istenir. Sensör uygulamaları için seçilecek titreşim modu kuartzın kütle değişimine de duyarlı olmalıdır. Kuartzın kütle değişimine duyarlı olan titreşim modu kalınlık-kesim modudur. Bu nedenlerden dolayı kuartzın özel bir doğrultuda kesilmesi gerekir. AT- ve BT- kesilmiş kuartz kristaller vardır. Kalınlık kesim modunda titreşim hareketi kristal yüzeyine paraleldir. Kristalin titreşim frekansı kristalin boyutuna, yoğunluğuna, kesim türüne ve titreşim moduna bağlıdır.. 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 [65,74,77]. AT-kesim kuartz kristaller daha kararlı olması ve sıcaklık değişimlerinden daha az etkilendikleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.[76,78]. Ayrıca çalışmalarda kullanılan kuartz kristallerin rezonans frekansları 5, 9 veya 10 MHz'dir. Piezoelektrik sistemlerde kullanılan kristaller yaklaşık olarak 0,15mm kalınlığında ve 10-16 mm boyutlarında kare, dikdörtgen veya disk şeklindedir.

Piezoelektrik sistemlerde kullanılan kristal iki metal elektrot arasına yerleştirilir. Böylece salınan elektrik alanın kristal yüzeyine dik yönde olması sağlanmış olur. Oluşan elektrik alan kristal yapısında salınımaya yol açar ve bu salınım, elektrotlar tam olarak birbirleri karşısına geldiğinde maksimum seviyeye ulaşır. Kristal yüzeyinde bulunan elektrotlar metal buharının deposite edilmesiyle oluşturulur ve deposite edilen metalin miktarı kristalin çalışma frekansını belirler. Elektrotların çapı 3-8 mm ve kalınlıkları 0,3-1 nm aralığındadır. Metal elektrot olarak alüminyum, nikel, gümüş, platin, palladyum gibi metaller kullanılabileceği gibi çoğunlukla altın elektrotlar kullanılır.



Resim 4.1. QCM için kullanılan tipik kuartz kristal rezonatör

Altın elektrotun kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri tepkimeye girmeyen yapıda olmasıdır [76,79].

4.2.2. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Sensörler ve Uygulamaları

QCM sensörler, cevap verme süresi, yüksek hassasiyet, düşük maliyet, tasarım ve kullanım kolaylığı ve algılayıcı yüzey – çevirici bütünlüğünün sağlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda ilgi duyulan bir alan olmuşlar. QCM piezoelektrik sensörlerin kullanım amaçlarından biri kütle algılama cihazlarıdır.

Piezoelektrik kristalin yüzeyi üzerine yerleştirilen algılayıcı maddenin neden olduğu kütle değişimi ile kristalin rezonans frekansının değişmesi, piezoelektrik düzeneğinin çok yüksek bir hassasiyetle kütle ölçümünde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Kristal yüzeyine seçici bir malzeme kaplanırsa piezoelektrik kristal düzeneği algılanacak madde için seçici bir sensör haline gelir. Piezoelektrik kristal olarak kuartz kristal kullanıldığından bu sensör sistemi *Kuartz Kristal Mikrobalans Sistemi (QCM)* olarak adlandırılır.

QCM sisteminin algılayıcı kısmında referans kristali ve örnek kristali olarak iki kristal bulunur. İki kristalde eşit rezonans frekansına sahiptir ve bu iki kristal karakteristik rezonans frekanslarına göre karşılaştırılır. Örnek kristalin yüzeyi algılayıcı madde ile kaplanır ve hedef moleküllerin kristal yüzeyine tutunmasını sağlar. Algılayıcı yüzeyin sahip olduğu ve

kullanılan kaplama çeşidine göre değişen nanometrik boşluklar sayesinde kendi çapından daha küçük olan hedef molekülleri tutar. Kuartz kristal mikrobalsan sisteminde bu tutunma sonrası iki kristal arasındaki frekans değişimi incelenir. Üzerinde hedef moleküllerin biriktiği kristalde oluşan kütle artışı ile zamanla rezonans frekansı azalır ve referans kristal ile örnek kristal arasındaki frekans farkı artar. QCM sistemi ile sıvı gaz ortamlarında ve vakumlu ortamlarda ölçüm yapılabilir. Uygun şartlarda QCM 0,1 – 1 ng/cm² ‘lık bir kütle değişimini ölçebilecek kadar hassastır.

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

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot V_m \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\mu \rho}} \quad 4.1$$

Burada;

f_0 : kuartz kristalin rezonans frekansı,

A: kristal üzerindeki elektrotların alanı,

ρ : kristalin yoğunluğu,

μ : kuartzın makaslama gerilimi modülüdür.

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.

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_1 \rho_1}{\pi \mu \rho}} \quad 4.2$$

Burada;

η : sıvının viskozitesi

ρ : sıvının yoğunluğudur [74,80].

QCM sisteminin kullanım alanlarından bazılarına örnek verilebilir[74,81].

❖ Fonksiyonel yüzeyler

- İmmunosensörler
- Seçici yüzeylerin yaratılması
- Lipid membranlar
- Gaz sensörleri
- Polimer kılıflar
- Reaktif yüzeyler

❖ Biyoteknolojideki Uygulamalar;

- Yüzeylerin biyoyumluluğu
- DNA ve RNA' nın tamamlayıcı iplikleri arasındaki etkileşimler,
- Protein ligandlarının immobilize reseptörler tarafından özgül tanınması,
- Hücrelerin, liposomların ve proteinlerin adezyonu
- Biyofilmlerin oluşturulması ya da oluşumunun engellenmesi
- İmmunolojik reaksiyonlar,
- Virüs kapsitlerinin, bakterilerin, memeli hücrelerinin ortaya çıkartılması

❖ İnce film Oluşumu

- Langmuir ve Langmuir-Blodgett filmleri
- Polielektrolit adsorpsiyonu
- Spin kaplama
- İki tabaka oluşumu

❖ İlaç Araştırmaları

- Polimer kılıfların bozunumu
- İlaçların moleküler etkileşimi
- Farmakolojik maddelere karşı hücresel yanıt

❖ Yüzey Aktif Madde Araştırması

- Yüzeylerdeki yüzey aktif madde etkileşimleri
- Yüzey aktif maddelerin etkinlikleri
- ❖ Diğer Uygulama Alanları
- Nem analizörleri
- Korozyon çalışmaları
- Kontaminasyon monitörleri
- Akıllı biyomateryaller
- Elektrovalans ölçümleri
- Metal filmler üzerindeki hidrojen adsorbsiyonu
- Redoks ve iletken polimer araştırmaları
- Yüzey oksidasyonu
- DNA ve RNA hibridizasyon çalışmaları
- Protein-Protein etkileşimleri
- MEMs nanomateryalleri
- Kabarcık oluşumu

5. MATERYAL VE METOT

5.1 Deneysel İşlemler

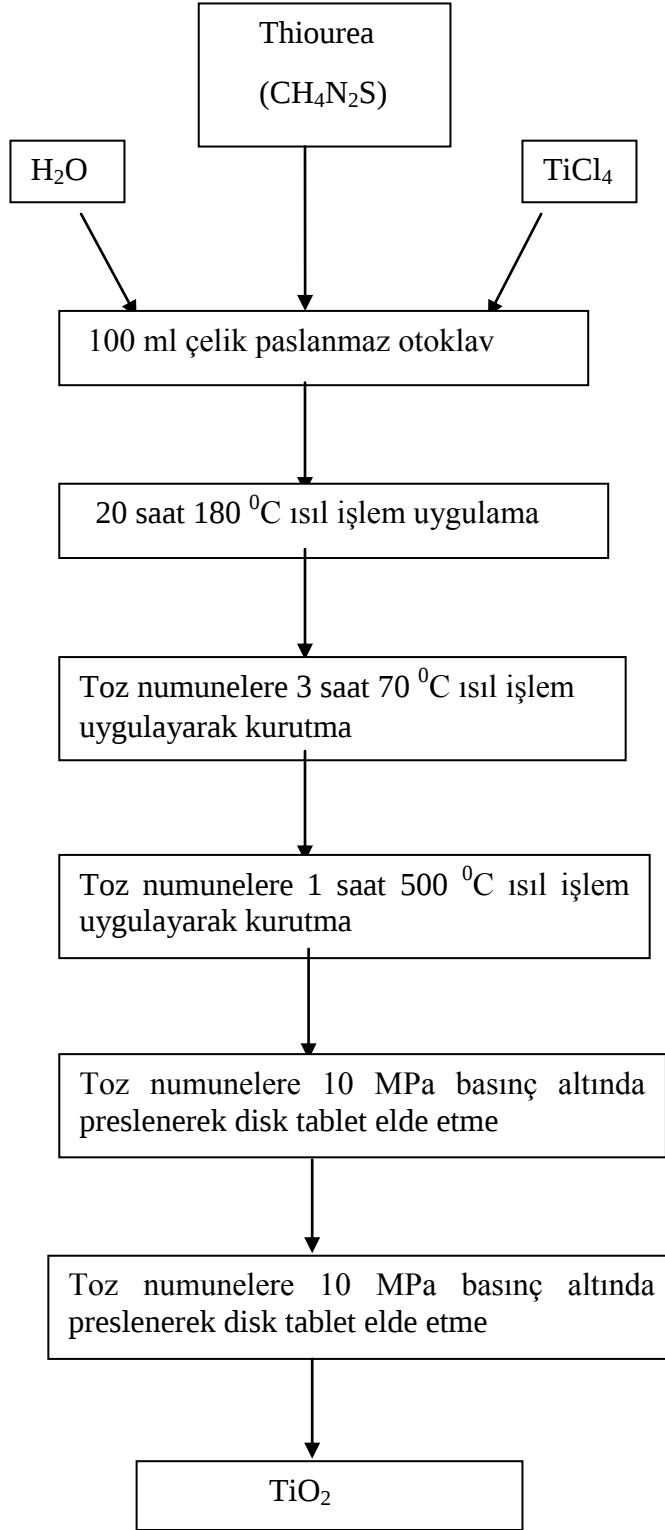
TiCl₄ ve tane boyutlarını kontrol etmek amacıyla TiCl₄:Thiourea:1,92:1:0,482 mol oranlarında Thiourea(CH₄N₂S) katkılı TiO₂ numunelerinin hazırlanmasında hidrotermal metodu kullanılmıştır. TiCl₄, Thiourea(CH₄N₂S) ve çözücü olarak H₂O kullanılmıştır [82]. Tüm işlemler H₂O:TiCl₄ mol oranı değiştirilmemiştir. Yaptığımız çalışmada TiCl₄ ve TiCl₄:Thiourea:1,92:1:0,482 olan mol oranlarında dört çözelti 100 ml çelik paslanmaz otoklav içerisinde hazırlanmıştır.

TiO₂ çözeltiler otoklav içerisinde Etüv de 180 °C de 20 saat bekletildi ve oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözeltiler süzgeç kağıdından süzülerek toz TiO₂ numuneler elde edildi. Elde edilen tozlar 3 saat etüv de 70 °C de kurutulduktan sonra 1 saat 500 °C de fırında ısıtıl işlem uygulandı. Soğuyana kadar fırında bekletildi.

Elde edilen TiO₂ toz haline getirildi. Toz numuneler 10 MPa basınç altında preslenerek disk şeklinde tablet haline getirildi. Analiz yapılacak numuneler hazır hale gelmiş oldu.

Hazırlanan tablet numunelerin kalınlıkları TiO₂ 0,497 mm, mol oranı 1,92 olan TiO₂ 0,912 mm, mol oranı 1 olan TiO₂ 0,499 mm ve mol oranı 0.482 olan TiO₂ için 0,613 mm olarak ölçülmüştür.

Çalışma süresince TiO₂ numunelerin hazırlanması süreci şekil 5.1 de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. TiO₂ numunelerinin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi

5.1.1. Sentezlenen TiO₂ nano tozların XRD ölçümleri

TiO₂ disk tablet numunelerin kristal yapısının analizi için X-ışını analizleri, Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarı'nda Bruker D8 Advance marka X-ışını $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK α ışını kullanılarak $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir.

Numunelerin kırınım spektrumları incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri arasında farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan piklerde kristalleşme iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

Bu çalışmada elde edilen numunelerin X-Işını kırınım spektrumlarında piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin miller indisleri belirtilmiştir.

5.1.2. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu TiO₂ tozları ZEISS 50 taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak analizleri yapıldı.

5.1.3. Numunelerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizleri

Nano yapıdaki numunelerin yüzey analizleri için, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile farklı büyütme ölçeklerindeki yüzey görüntüleri elde edilerek, uygulanan katkılama işlemleri sonucu numunelerin değişen yüzey morfolojisi araştırılmıştır. Bu araştırma için Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda bulunan Park System XE-100E marka atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. AFM ile her bir numunenin yüzeyinin $5 \times 5 \text{ \mu m}$ ve $40 \times 40 \text{ \mu m}$ büyütme ölçekli görüntüleri alınmıştır. Alınan görüntüler kullanılarak Park System XEI paket programı yardımıyla her numunenin yüzey pürüzlülüğü ve ortalama tane boyutu bulunmuştur.

5.1.4. Numunelerin Optik Ölçümleri

Numunelerin optik ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Sentezlenen TiO_2 numunelerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon (A) ve yansımaya (R) değerleri, 200 nm ile 3600 nm dalga boyu aralığında tarama bölgesi olan UV-3600 PC UV-VIS Spektrofotometre cihazından, 200 nm ile 1000 nm dalgaboyu aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

5.1.5. İletkenlik Ölçümleri

Mol oranları 1.91:1:0.482 olan TiO_2 disk tablet numunelerin elektriksel iletkenlikleri, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter cihazıyla 1-100 V'luk DC gerilim aralığında oda sıcaklığı ile 150°C sıcaklık aralığında ısıtılıp direnç değerleri ölçülerek bulunmuştur.

5.1.6. Sentezlenen TiO_2 nano tozların FT-IR Ölçümleri

Sentezlenen tozların kimyasal bağlarını tespit etmek amacı ile Perkin Elmer marka Spectrum FT-IR Spectrometer cihazı kullanılmıştır. FT-IR Spektroskopi Cihazı (Perkin Elmer, Spectrum) ile IR spektrumları elde edilmiştir. IR spektrumları 4500-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında çekilmiştir.

5.1.7. Numunelerin QCM Sistemiyle Nem Algılama Ölçümleri

Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda yapılan çalışmada, numunelerin nem algılama özelliklerinin incelenmesinde kullanılan kuartz kristal mikrobals (QCM) deney düzeneğinde SRS QCM25 crystal controller probunun üzerindeki teflon yuvaya yerleştirilen, üzerine algılama özelliği incelenecek numunenin kaplama yapıldığı altın elektrotlu kuartz kristali kullanılmıştır. Ölçümlerin yapıp bilgisayar ortamında verilerin

alınması işlemleri Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter cihazı aracılığıyla yapıp bilgisayar ortamında zamana bağlı olarak frekans, kütle, bağıl nem değişim verileri elde edilmiştir.

Yapılan 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 kuartz kristallerinden oluşan QCM' ler kullanılmıştır. QCM kristallerin kalınlık makaslama modunda salınması yüzeyindeki kütle değişimine daha duyarlı olmasını sağlamaktadır.

Kristallerin AT kesim olması ise sıcaklık ve nem etkisine karşı daha kararlı olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu sistemde QCM titreşim frekansı 7.995MHz-7.950MHz aralığındadır. Kuartz kristalin yoğunluğu (ρ) 2.684 g/cm^3 , kuartzın makaslama gerilim modülü (μ) $2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$ ve altın elektrot alanı 0.196 cm^2 'dir [83].

TiO₂ nano yapıların nem ortamında sensör özelliklerinin incelenmesi için kullanılacak QCM deney düzeneği hazırlanarak, hidrotermal metod ile sentezlenen TiO₂ nano tozlarının, her iki yüzeyi altın elektrotlarla kaplanmış kuartz kristalin bir yüzü üzerine altın elektrotun üzerine gelecek şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden önce kuartz kristalin yüzeyi temizlenmiştir.

Kuartz kristal yüzeyi sırasıyla asetonda, metanolde ve deiyonize suda ultrasonik banyo kullanılarak 4'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 nanotoz numuneler yeterli miktarda metanol içerisinde iyice karıştırılarak her numune için solüsyonlar elde edildi. Bu solüsyonlar önceden temizleme işleminden geçirilen kuartz kristalin bir yüzeyindeki altın elektrot üzerine pipetle damlatma kaplama yöntemiyle kaplama yapıldı [75]. Kaplama yapılan kuartz kristal yüzeyindeki çözelti numune ısıtılarak kurutulup azot gazı ile yüzeyi temizlendi ve ölçümler için hazır hale getirildi.

Ölçümlerin yapılacağı nemli ortamın sağlanabilmesi için cam fanus içerisinde doymuş

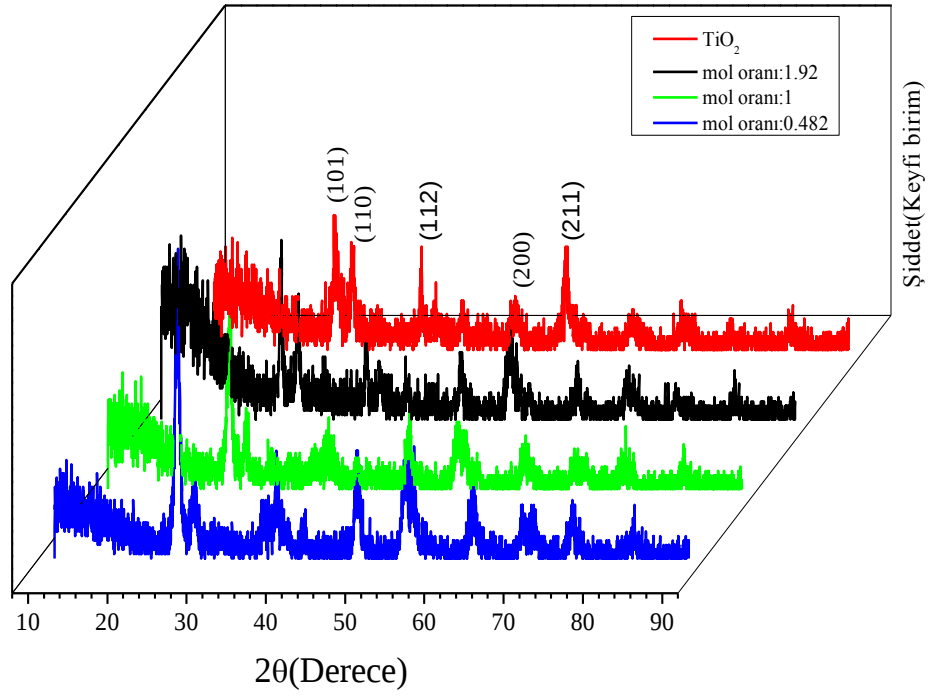
NaCl sulu çözeltisi elde edildi [76]. Kuartz kristalin yerleştirildiği QCM prob cam fanusun kapağı içerisinde geçirilerek ölçüm sırasında fanus ile dış ortamın bağlantısının kesilmesi sağlandı.

Daha sonra referans değerlerinin ölçümü amacıyla oda şartlarında, kuartz kristalin kaplama yapılmadan önce QCM sistemi ile ölçümü yapıldı ve referans değerleri program arıcılığıyla kaydedildi. Daha sonra kaplama yapılan kuartz kristal QCM prob içersine yerleştirilip önce dış ortamda ölçüm yapılp daha sonra cam fanus içersinde doymuş çözeltinin oluşturduğu nemli ortamda aynı ölçüm tekrarlanmıştır. Bu işlem belirli periyotlarla sürekli devam ettirilmiş ve fanus içersinde nemin adsorpsiyonu ve dış ortamda desorpsiyonu işlemlerinin tekrarlanmasıyla zamana bağlı frekans, kütle ve bağlı nem değişimlerinin dataları elde edilmiştir.

5.2. Ölçüm Sonuçları

5.2.1 Sentezlenen TiO₂ nano tozların XRD ölçüm Sonuçları

Sentezlenen TiO₂ yarı iletken numuneye ait X-Işını kırınım deseni şekil 5.2 de görölmektedir. Bu pikler (110), (100), (200), (101), (101)'dir. Bu numunedeki Kristal atomları (110), (100), (200), (101), (101) düzlemlerinde tercihli yönelime sahiptir. Ancak en yüksek pik şiddeti (101) dülemine ait olduğu için bu düzlemin tercihli yönelimi daha baskındır. Katkı ile yarı pik genişliklerinde bir değişimin söz konusu olduğu görölmüştür. Sentezlenen TiO₂ numunelerinin 3 boyutlu X- ışını kırınım desenleri şekil 5.2 de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Sentezlenen TiO₂ numunelerinin 3 boyutlu X- ışını kırınım desenleri

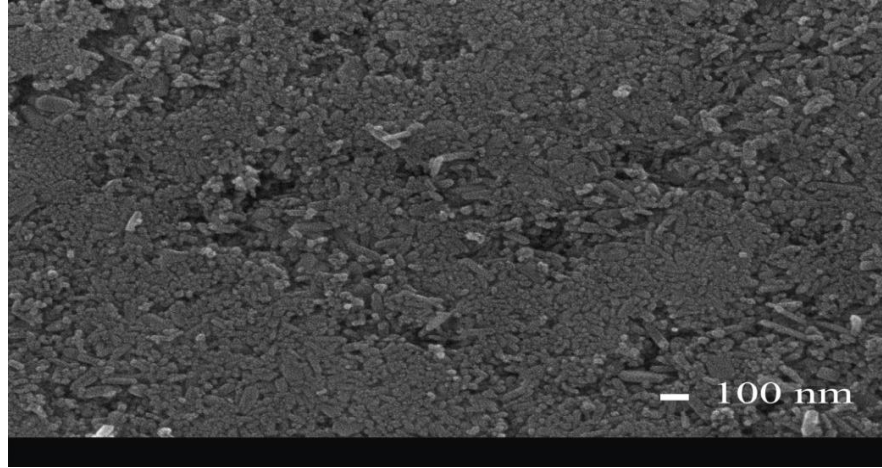
Yarı pik genişliğinin değişmesine bağlı olarak Kristal boyutuda değişmiştir. Thiourea katkısı ile genel olarak Kristal büyüklüğü arttığı tespit edilmiştir. Sentezlenen TiO₂ için hesaplanan Kristal özellikleri tablo 5.1 de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Sentezlenen TiO₂ numunelerinin kristal özellikleri

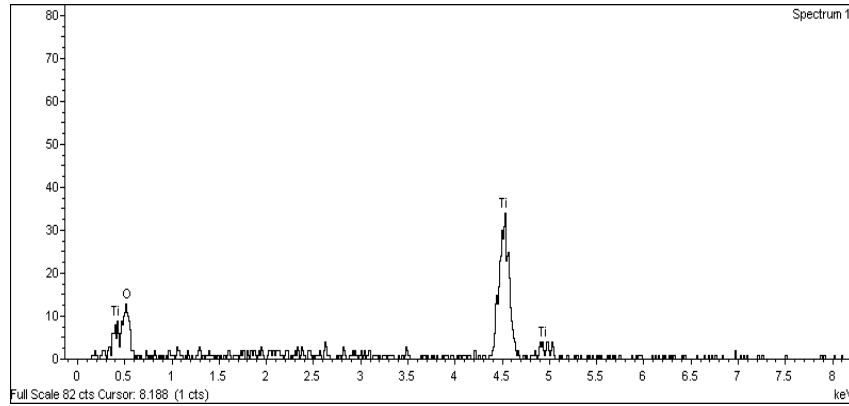
Numune	FWHM	2θ(°)	D (nm)	h	k	l	Kristal yapısı
TiO ₂	0,477	27,30	17,15	1	1	0	Tetragonal
Mol oranı: 1.92	0,167	25.18	50,93	1	0	0	Tetragonal
Mol oranı: 1	0,482	25,34	17,65	1	0	1	Tetragonal
Mol oranı: 0.482	0,413	25,58	20,61	1	0	1	Tetragonal

5.2.2. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizler sonuçları

SEM ve EDX analiz sonuçları şekil 5.28-5.31 de (a) şekillerinde SEM görüntüsü ve (b) şekillerinde EDX analiz sonuçları verilmiştir.



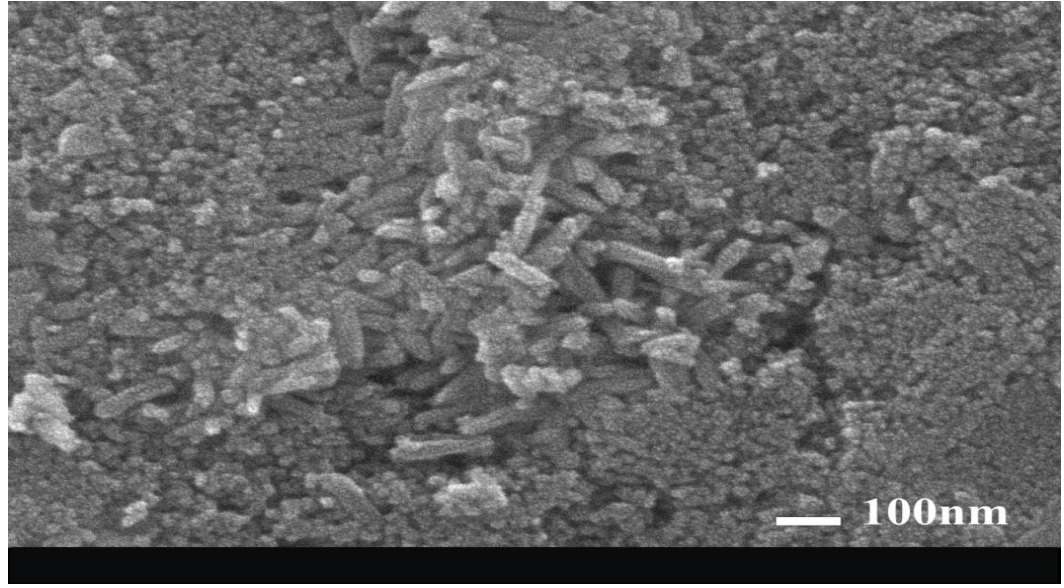
(a)



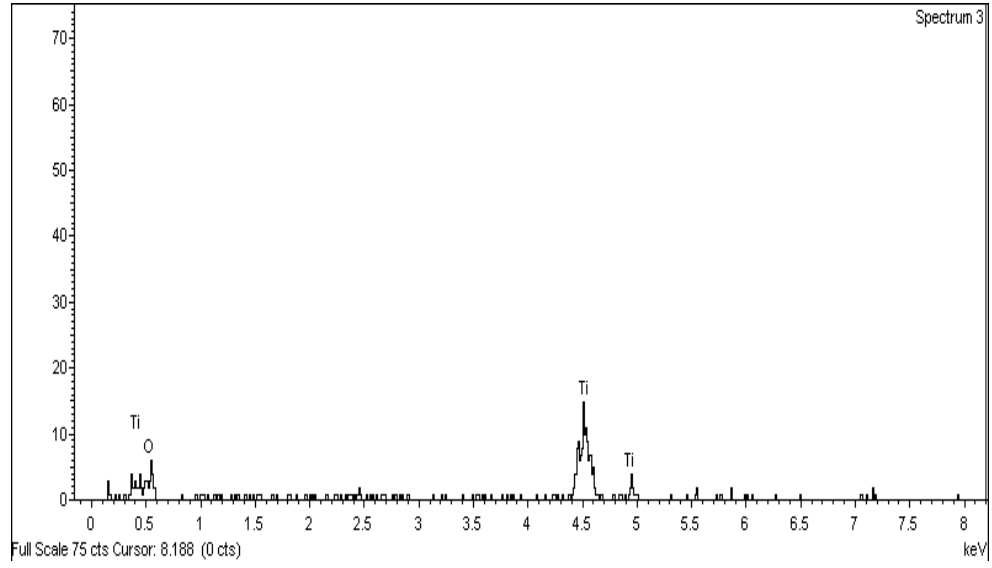
(b)

Element	App.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
O K	2.75	0.4438	43.51	7.46	69.75
Ti K	7.23	0.9006	56.49	7.46	30.25

Şekil 5.3. TiO₂ tozunun a) x40000 büyütmeli SEM görüntüsü ve EDX analizi



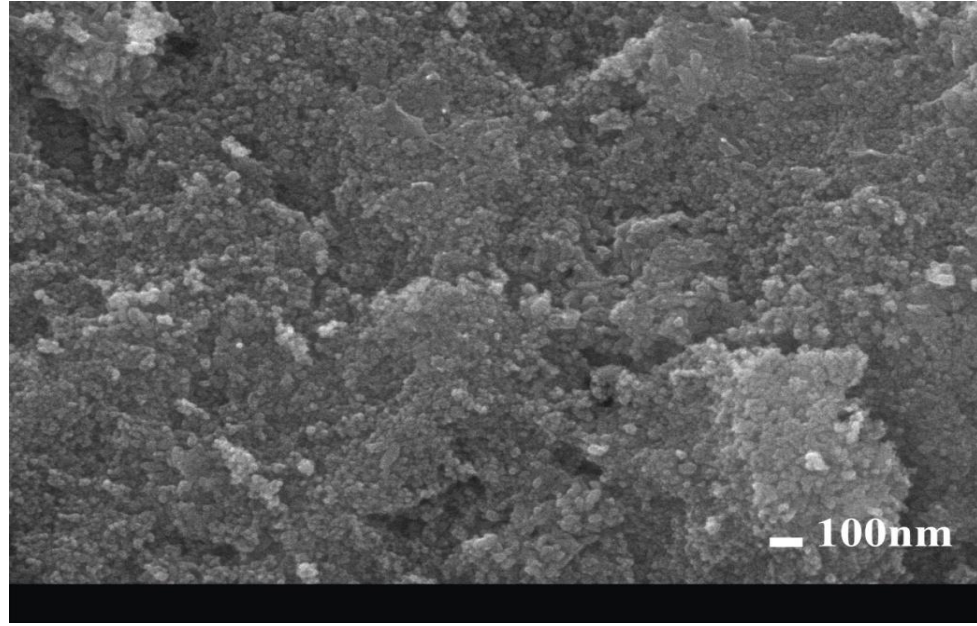
(a)



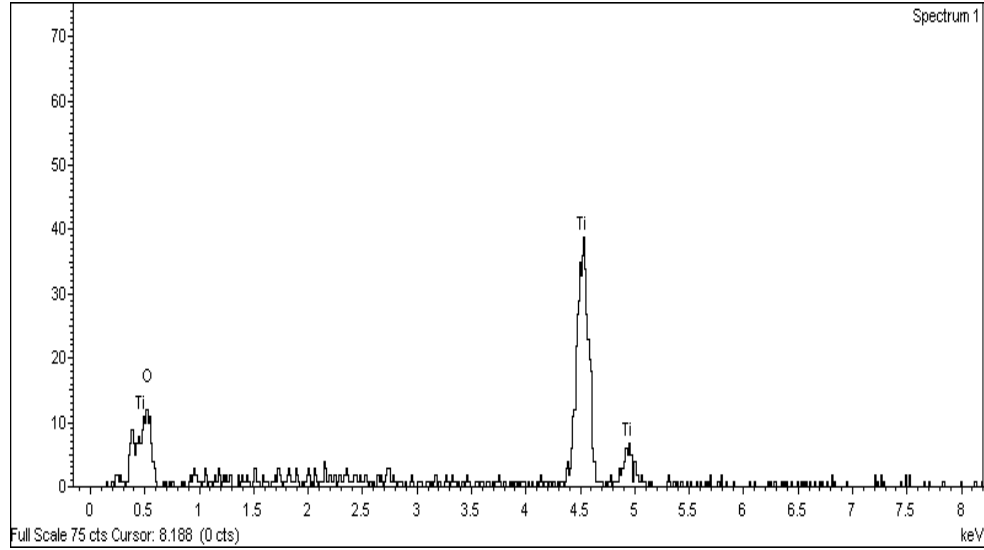
(b)

Element	App.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
O K	Conc.	Corrn.		Sigma	
	0.89	0.4303	41.57	13.34	68.05
Ti K	2.63	0.9046	58.43	13.34	31.95

Şekil 5.4. Mol oranı 1.92 olan TiO_2 tozunun a) x40000 büyütmeli SEM görüntüsü b) EDX analizi



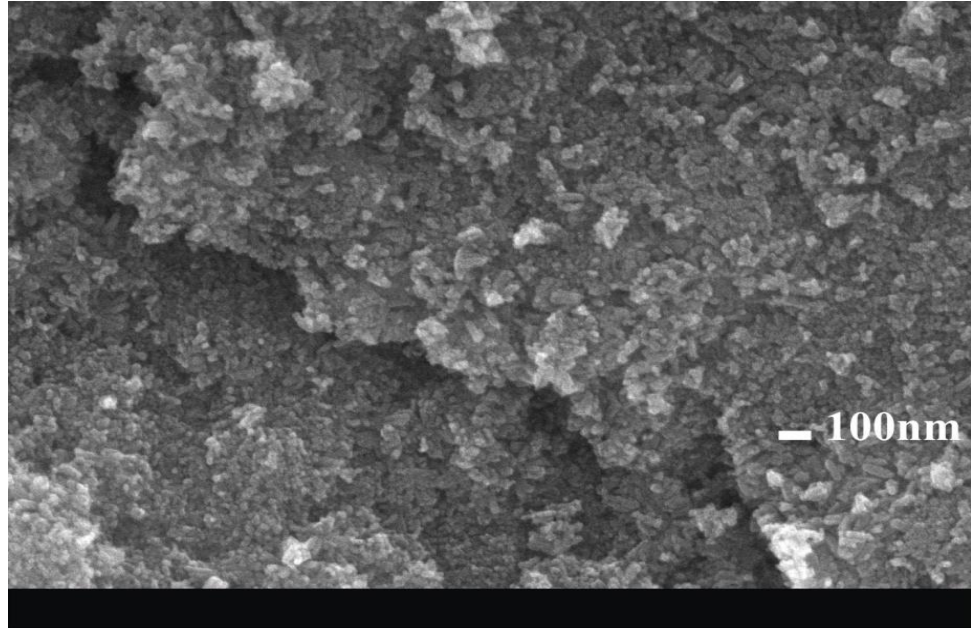
(a)



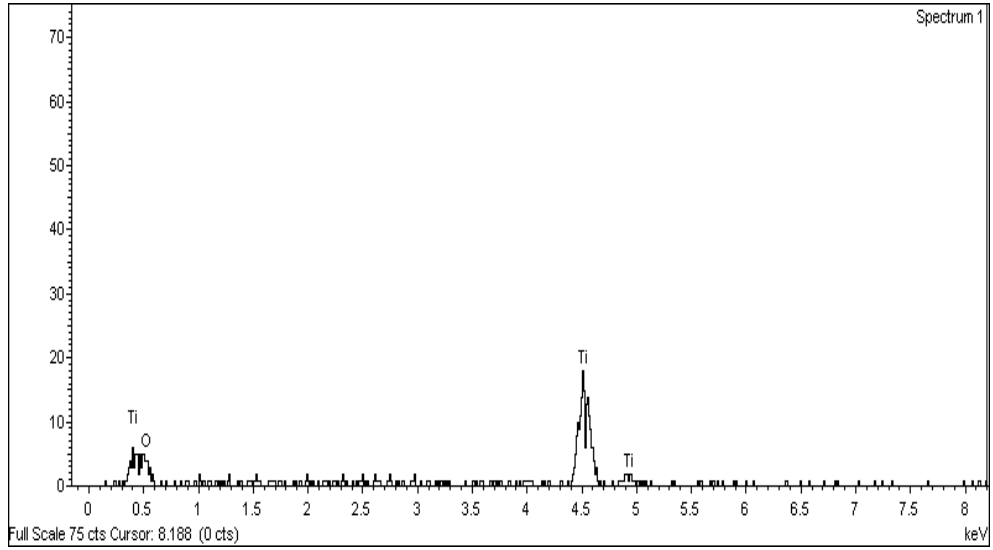
(b)

Element	App.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
O K	Conc.	Corn.		Sigma	
	2.70	0.4175	39.62	7.65	66.26
Ti K	8.94	0.9087	60.38	7.65	33.74

Şekil 5.5. Mol oranı 1 olan TiO_2 tozunun a) x40000 büyütme SEM görüntüsü b) EDX analizi



(a)



(b)

Element	App.	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
O K	Conc.	Corn.		Sigma	
	0.76	0.3876	34.04	15.00	60.71
Ti K	3.52	0.9196	65.96	15.00	39.29

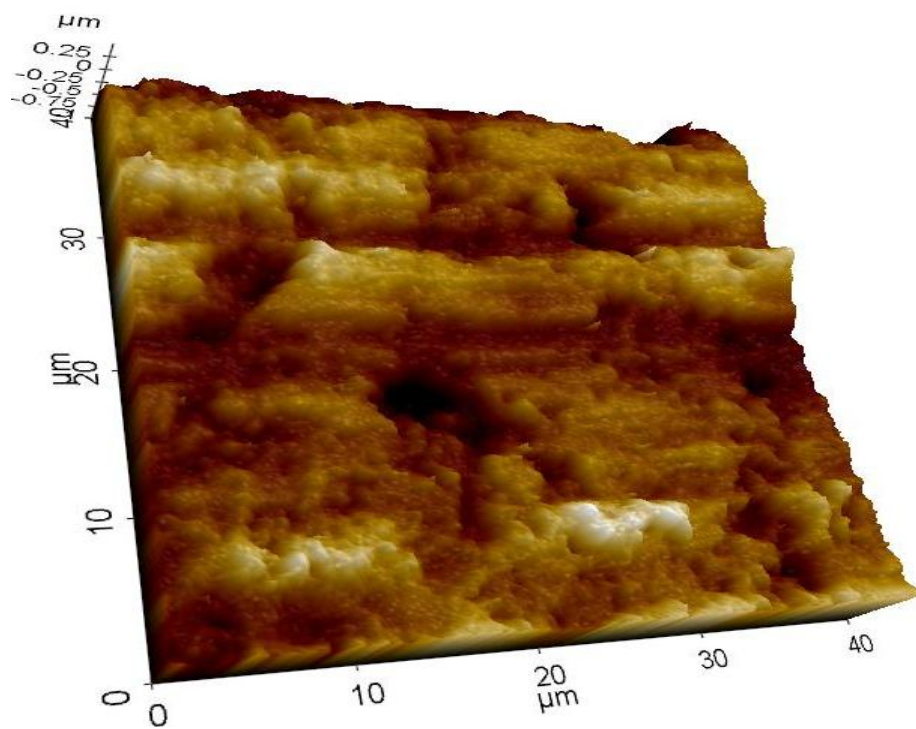
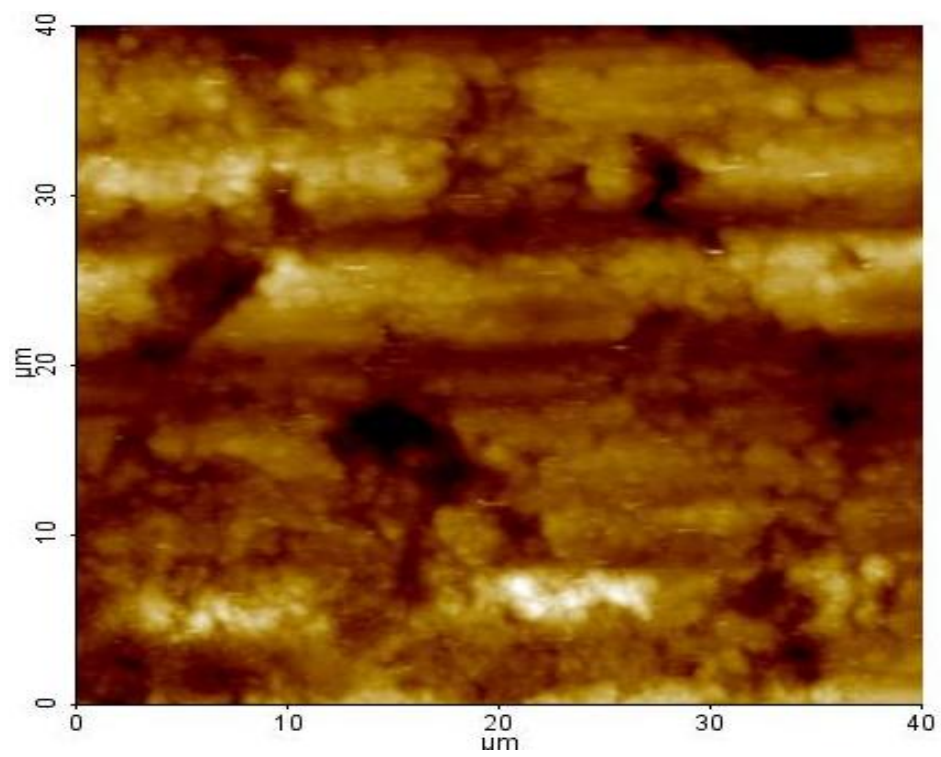
Şekil 5.6. Mol oranı 0.482 olan TiO_2 tozunun a) x40000 büyütme SEM görüntüsü b) EDX analizi

SEM görüntülerinden nano boyutta tanelerin olduğu görülmüştür.. Morfolojik olarak incelendiğinde partiküllerin homojen olarak dağıldığı fakat topaklaşmaların da olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin havadaki nem ve nano boyutlu taneler arası çekim kuvvetinin yüksek olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

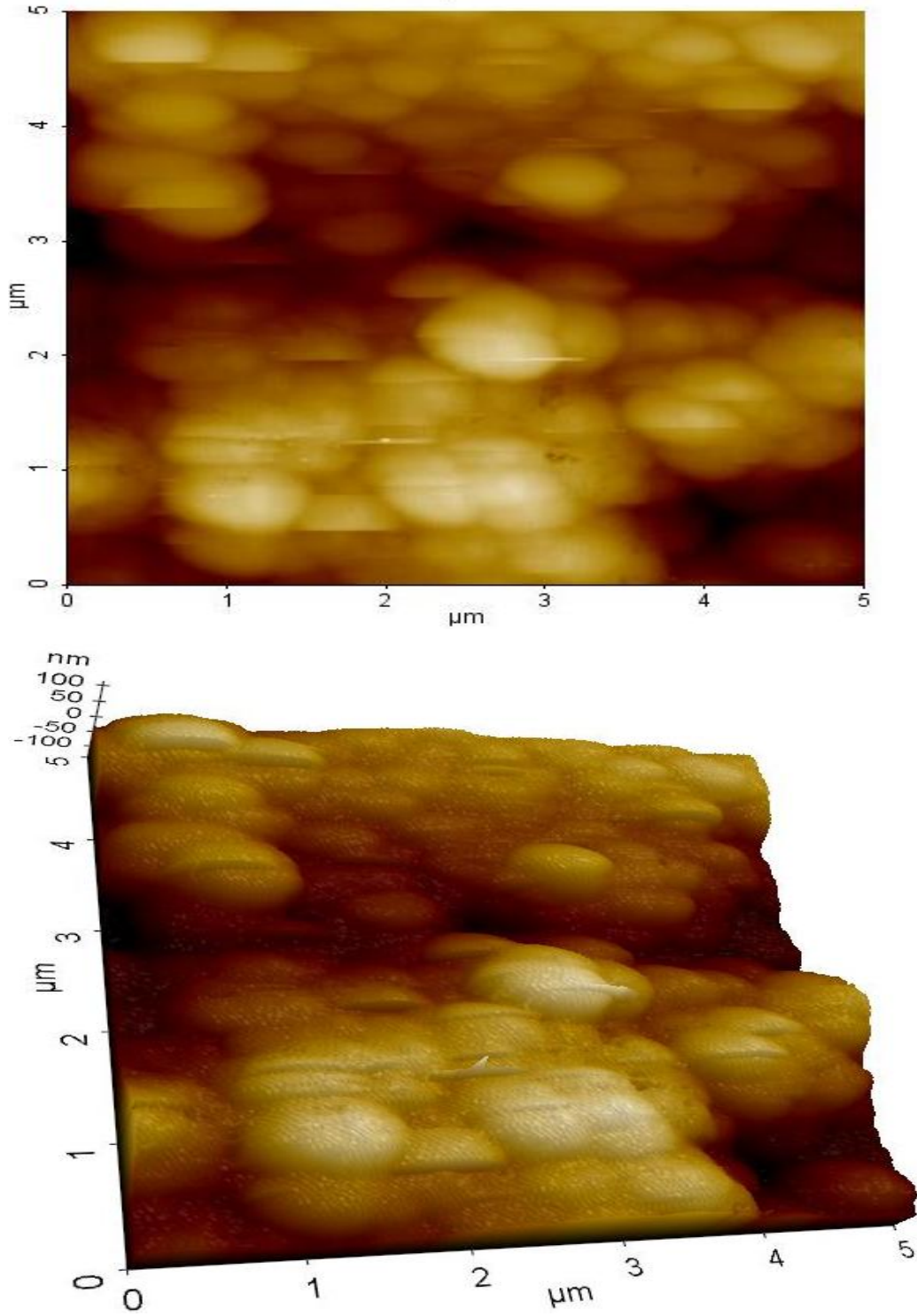
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 tozların EDX cihazında yapılan analizlerinde elementel olarak yüksek şiddette Ti ve O pikleri elde edilmiştir. Ayrıca EDX analizinde başka herhangi bir yapıya rastlanmadığı ve üretilen TiO_2 nanotozun atomik olarakta literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

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

Görüntü esaslı veriler elde etmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile numunelerin kristal yüzeylerinin uygulanan işlemler sonucu değişen yüzey morfolojisi araştırılmış ve yüzey analizleri yapılmıştır. Şekil 4.7 (a) sırasıyla $40 \times 40 \mu\text{m}$ ve üç boyutlu görüntüleri ile b şekillerinde $5 \times 5 \mu\text{m}$ ve üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8 de mol oranı 1,92 olan $40 \times 40 \mu\text{m}$, üç boyutlu görüntüleri ile b şekillerinde $5 \times 5 \mu\text{m}$ ve üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9 de mol oranı 1 olan TiO_2 nanotoz numunelerin $40 \times 40 \mu\text{m}$, üç boyutlu görüntüleri ile b şekillerinde $5 \times 5 \mu\text{m}$ ve üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.10 te mol oranı 0.482 olan TiO_2 nanotoz numunelerin $40 \times 40 \mu\text{m}$, üç boyutlu görüntüleri ile b şekillerinde $5 \times 5 \mu\text{m}$ ve üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. . Bu görüntüler Park System XEI paket programı kullanılarak her numunenin yüzey pürüzlülüğü, tane boyutu, tane alanı ve ortalama tane hacmi bulunmuştur.

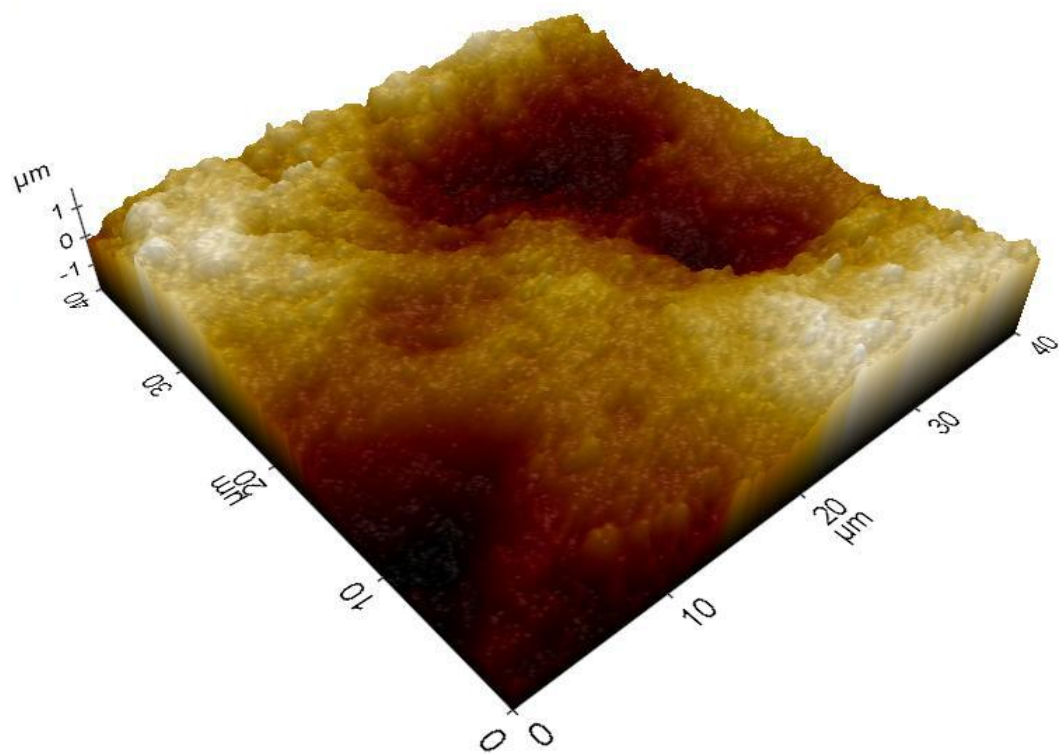
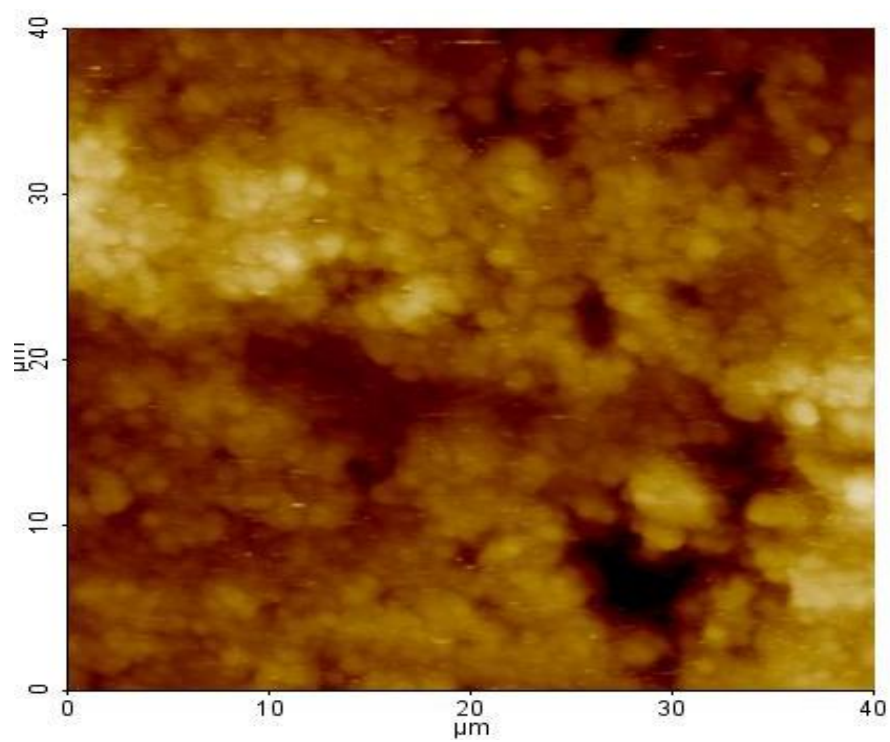


(a)

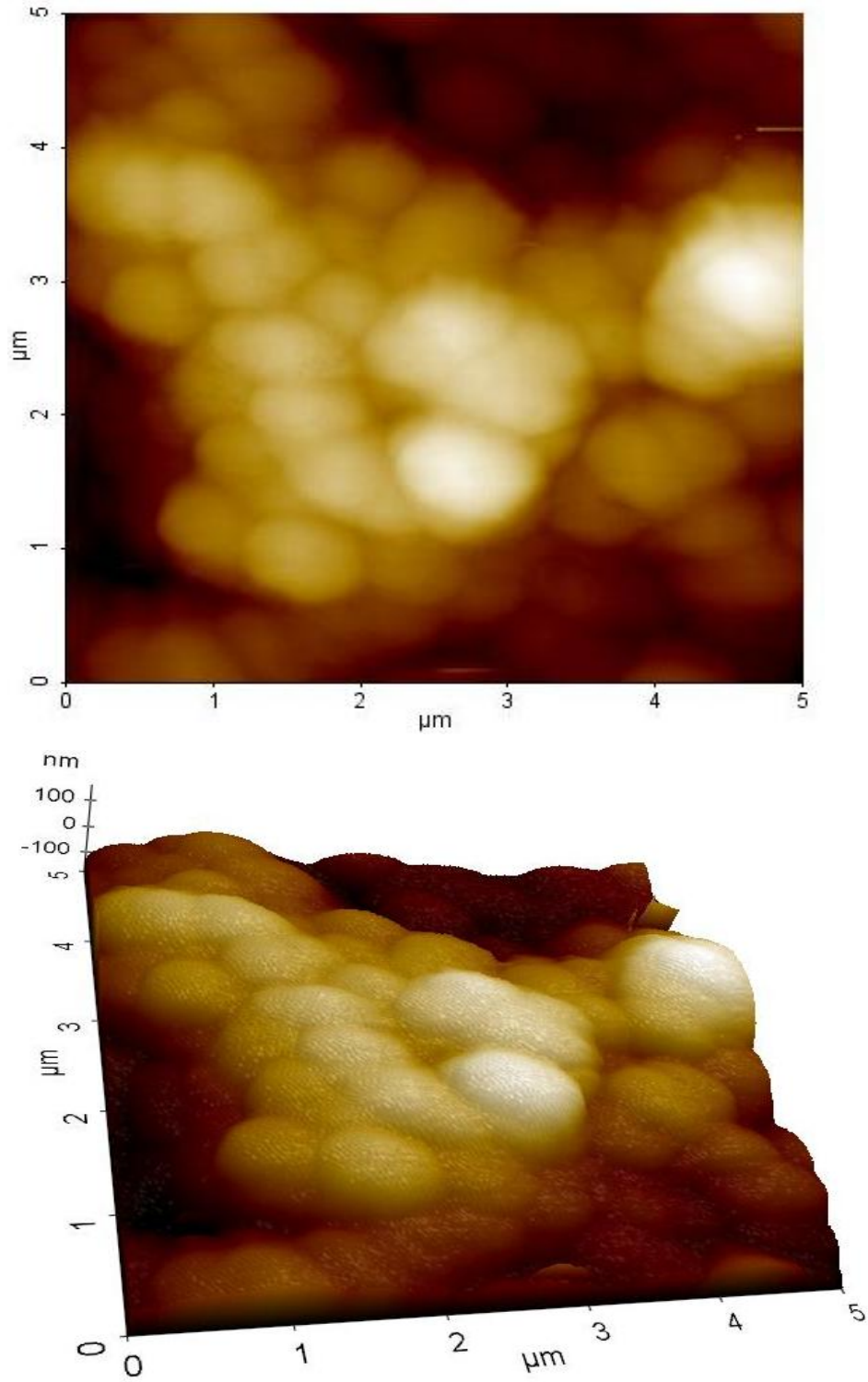


(b)

Şekil 5.7. Nanotoz TiO₂ a) 40x40 μm ve b) 5x5 μm AFM görüntüleri.

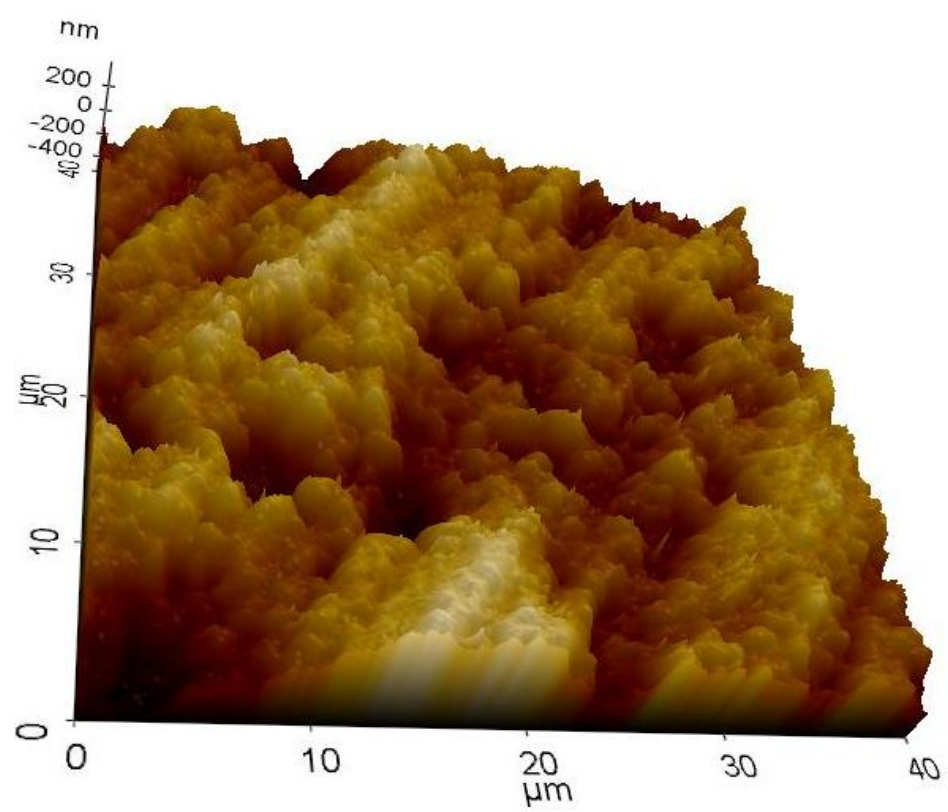
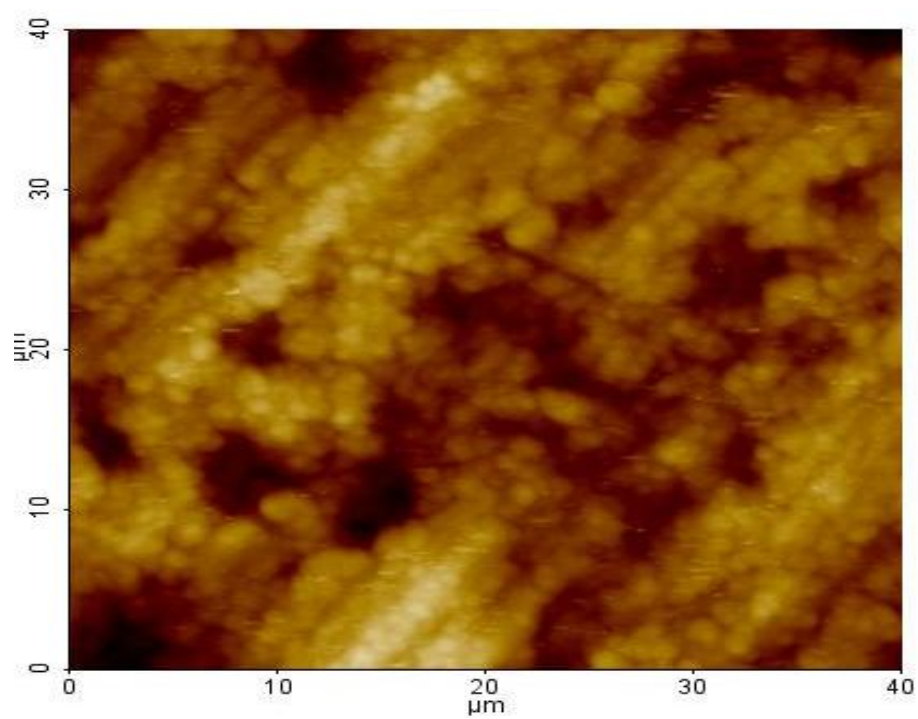


(a)

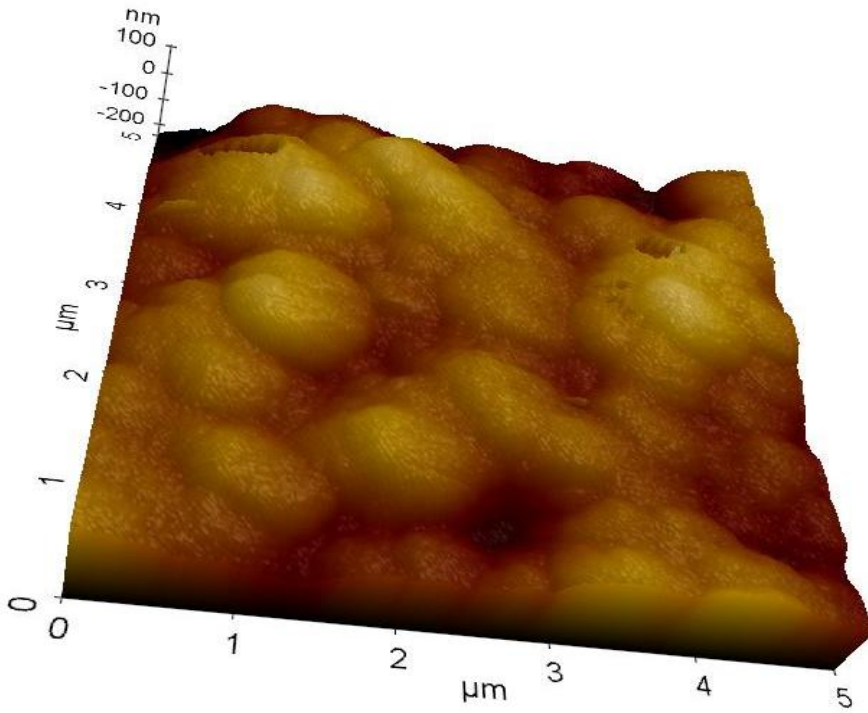
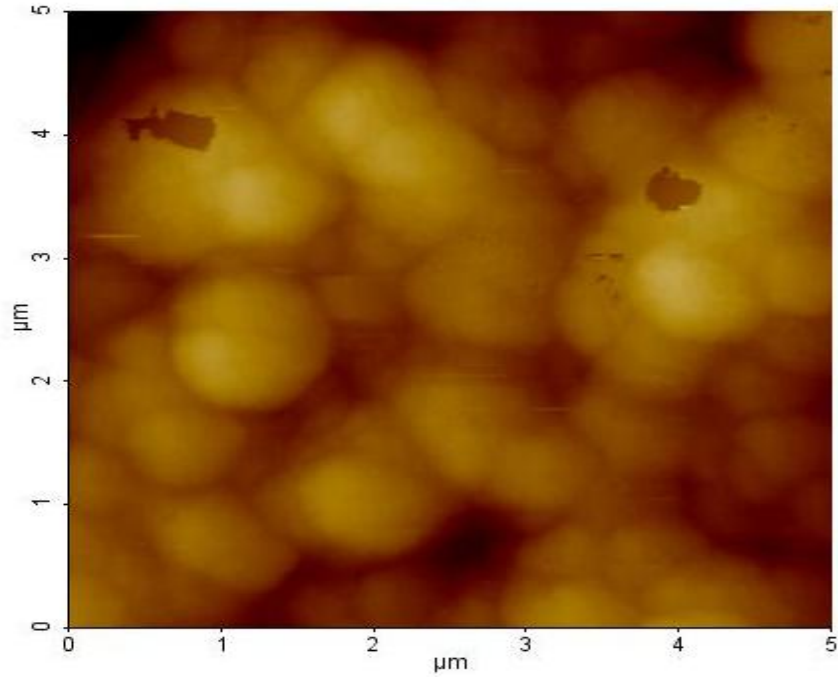


(b)

Şekil 5.8. Mol oranı 1.92 olan a) 40x40 μm ve b) 5x5 μm AFM görüntüleri

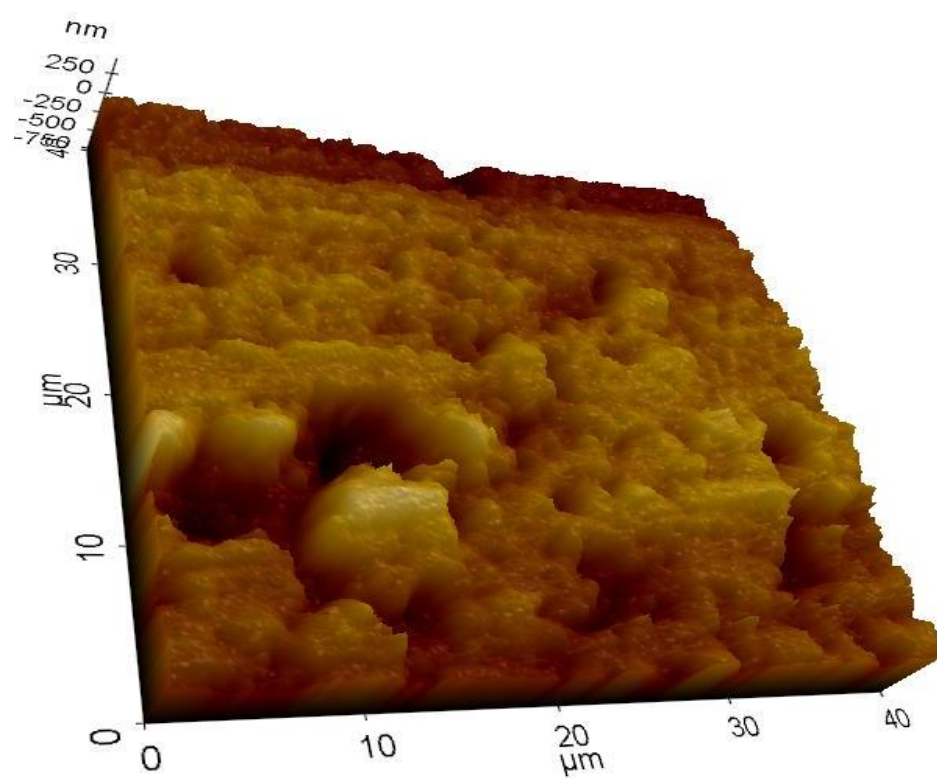
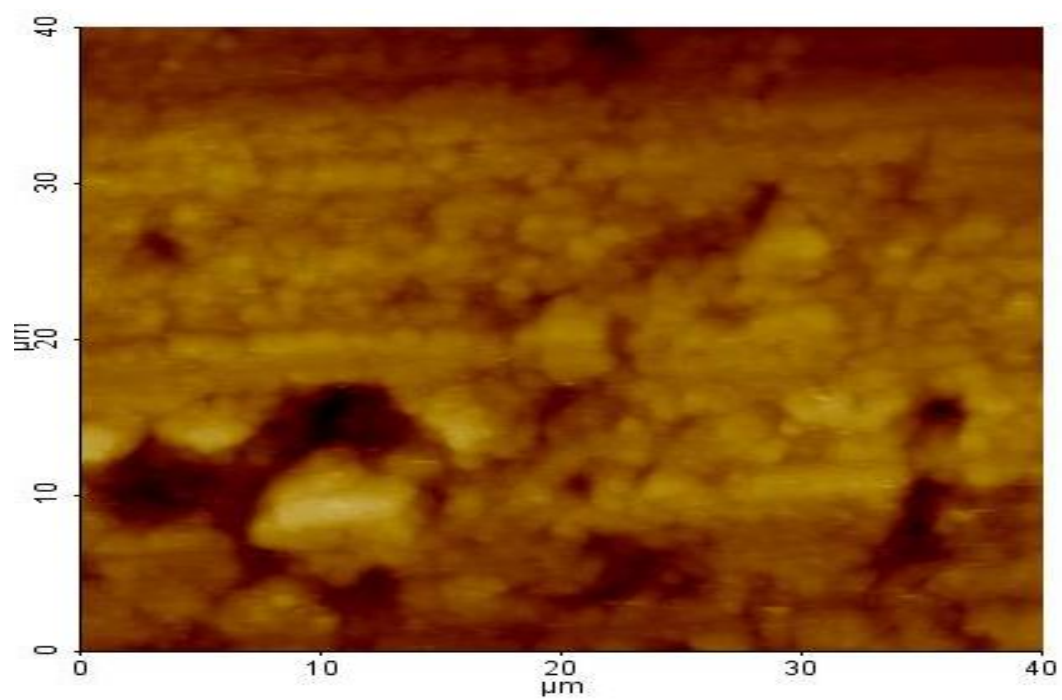


(a)

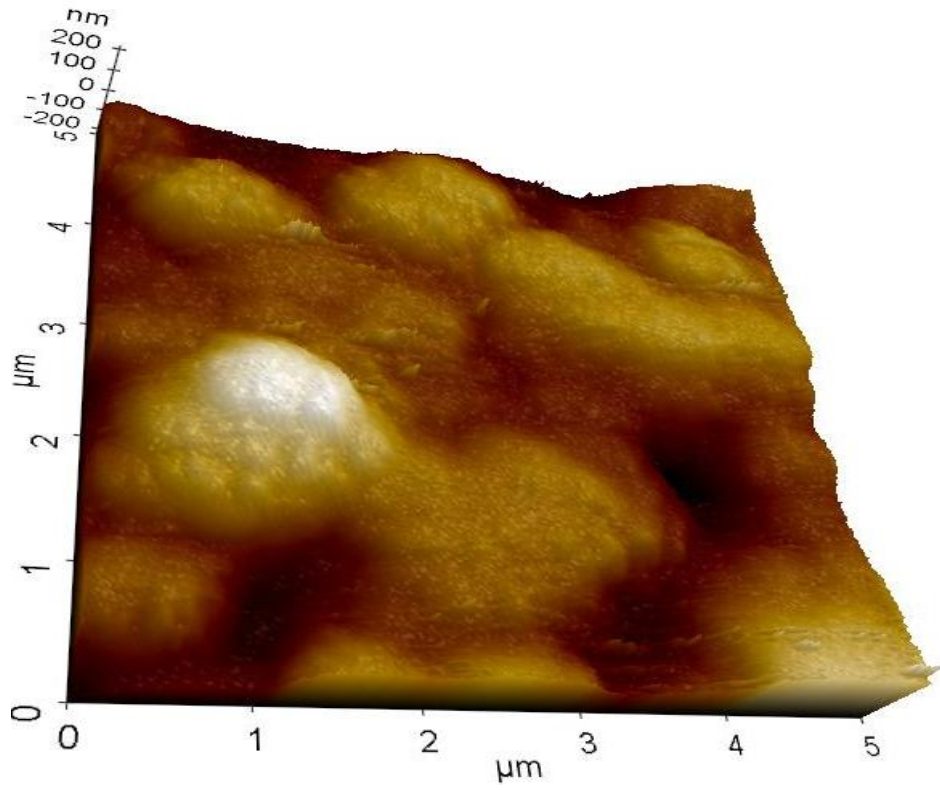
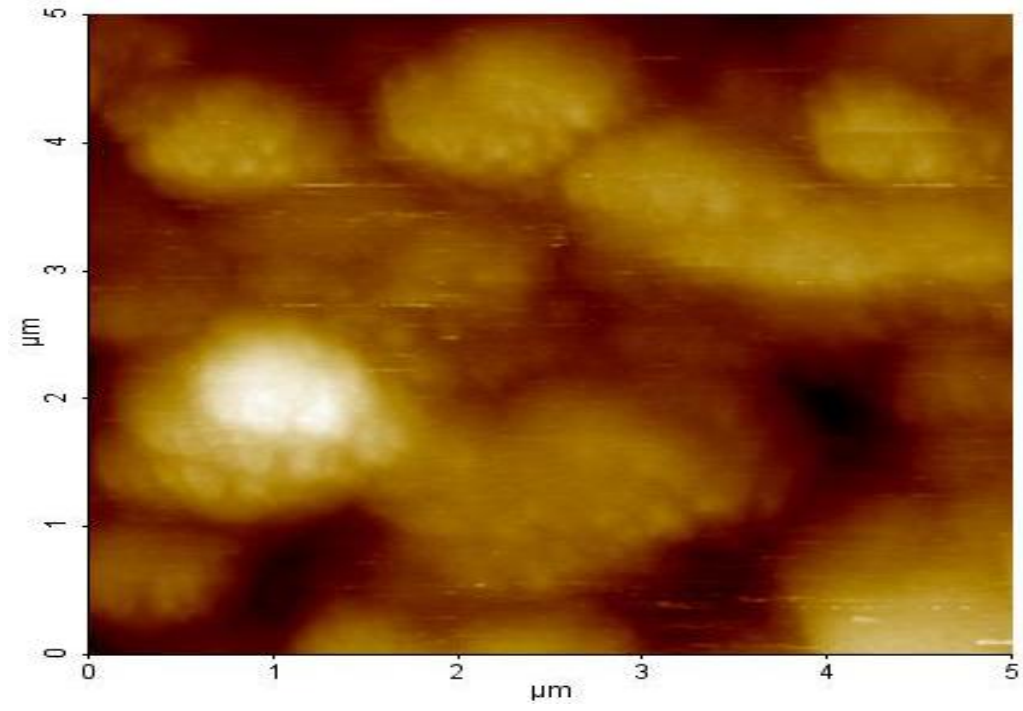


(b)

Şekil 5.9. Mol oranı 1 olan a) 40x40 μm ve b) 5x5 μm AFM görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 5.10. Mol oranı 0.482 olan a) 40x40 μm ve b) 5x5 μm AFM görüntüleri

Numune	Tanelerin ortalama alanı(μm^2)	Tanelerin ortalama hacmi(μm^3)	Tanelerin ortalama boyutu(nm)	Yüzey pürüzlülüğü(nm)
TiO ₂	$6,664 \times 10^{-2}$	$2,322 \times 10^{-3}$	383,642	43,241
Mol oranı: 1.92	$6,857 \times 10^{-2}$	$9,928 \times 10^{-3}$	395	68,491
Mol oranı: 1	$1,268 \times 10^{-1}$	$4,197 \times 10^{-3}$	544	45,560
Mol oranı: 0.482	$9,33 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-3}$	465	66,640

Tablo 5.2. AFM de ölçülen tanelerin ortalama değerleri

Tablo 5.2’de gösterildiği gibi TiO₂ nanotoz numunelerin AFM görüntülerinden elde edilen sonuçlarda tanelerin ortalama büyüklükleri ve yüzey pürüzlülüğü nano boyutta ölçülmüştür.

5.2.4. Optik Ölçüm Sonuçları

Tüm numuneler için 200 nm ile 1000 nm aralığında dalga boyları için yapılan ölçümlerde yansımaya (R) değerleri kullanılarak ayrı ayrı yansımaya-dalga boyu spektrumları çizilmiştir. Karşılaştırma amacıyla tüm numuneler için yansımaya spektrumları Şekil 4.19’ de gösterilmektedir.

TiO₂ toz numunelerin yasak enerji aralığı E_g ’ yi hesaplamak için Diffuse Reflectance Spectroscopy yöntemi kullanıldı. Ölçülen reflektans değerleri kullanılarak bant aralığının hesaplaması yapıldı. Kubelka Munk formülü aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

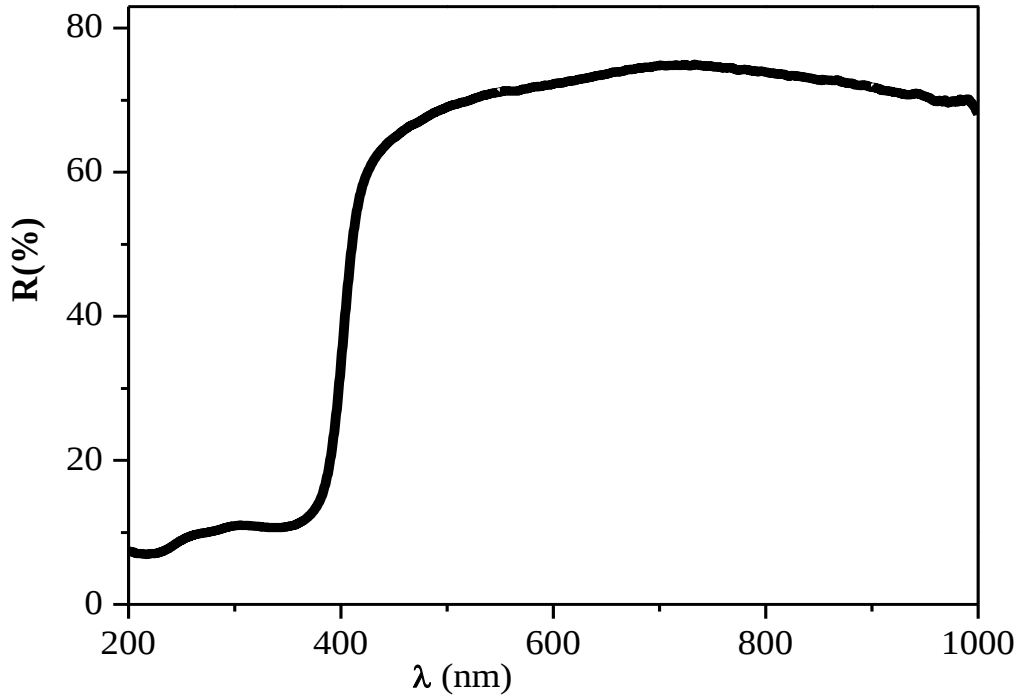
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad 5.1$$

F(R): absorbansa karşılık gelen Kubelka – Munk fonksiyonudur. F(R) değerleri lineer absorpsiyon katsayısına dönüştürülür. Yasak enerji aralığı değeri E_g , Absorpsiyon katsayısı α ve gelen foton enerjisi $h\nu$ arasındaki ilişki aşağıdaki denklem aracılığıyla belirlenir.

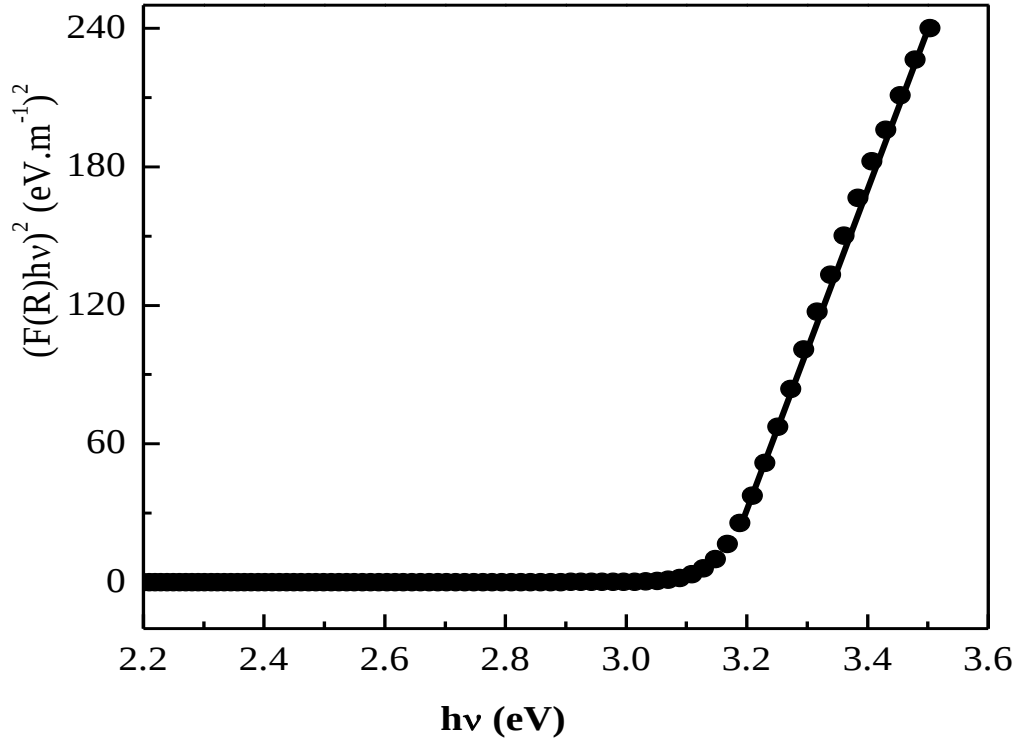
$$\alpha h\nu = \left(\frac{F(R)h\nu}{t}\right) = A(h\nu - E_g)^n \quad 5.2$$

Burada A geçiş olasılığına bağlı bir sabit ve n: optik absorpsiyon sürecini tanımlayan bir indistir [55]. 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 aralık değerleri bulunabilir.

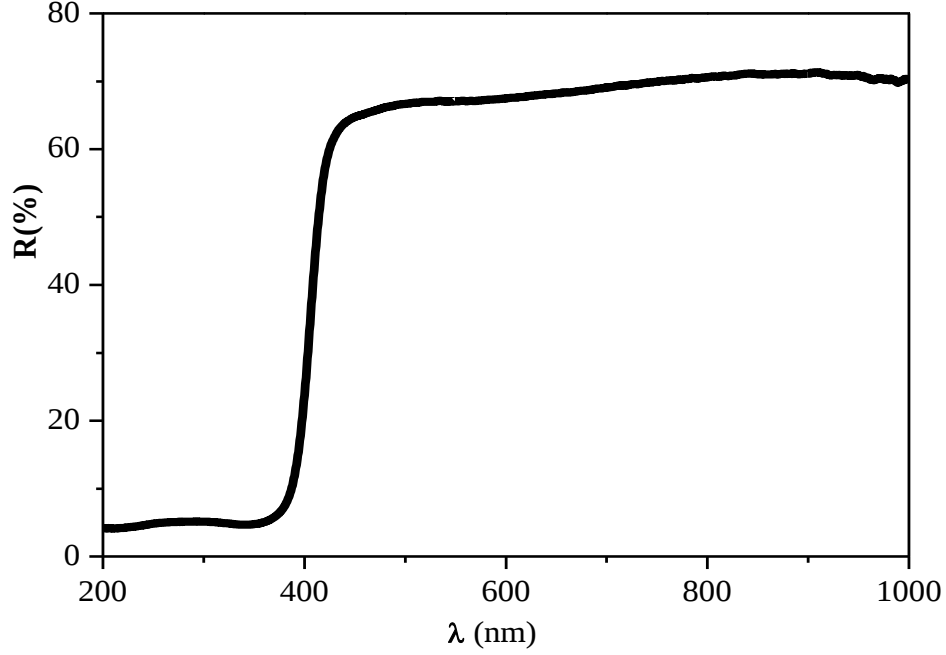
Doğrudan bant geçişlerine sahip malzemelerde n sayısı $\frac{1}{2}$ değerini alırken, dolaylı bant geçişlerine sahip malzemelerde ise $n=2$ değerini alır. $n= \frac{1}{2}$ ve $n=2$ değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in $h\nu$ 'ye karşı grafiklerinde $n= \frac{1}{2}$ için çizilen grafikte en iyi lineer doğru elde edildiğinden numunelerin doğrudan bant geçişi yapısına sahip olduğu, dolayısıyla tüm numuneler için çizilen grafiklerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği şeklinde olacağı görüldü. Yasak enerji aralık değerleri, anlatılan metod kullanılarak bulunmuştur [77,79,84].



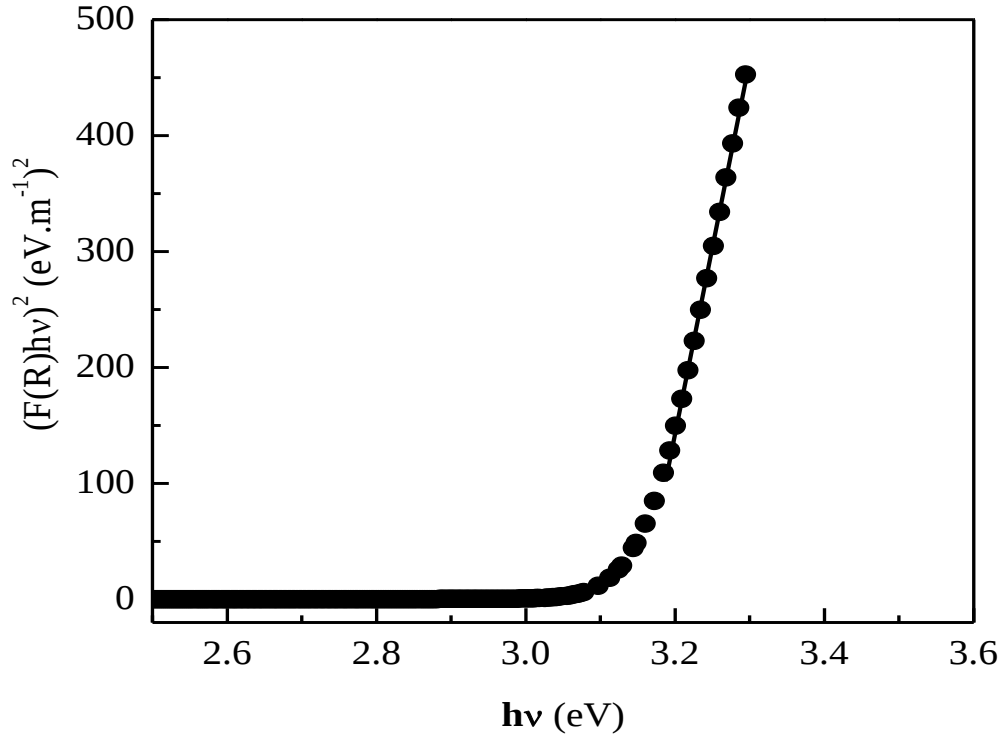
Şekil 5.11. TiO₂ numunesi için yansıma – dalgaboyu spektrumu



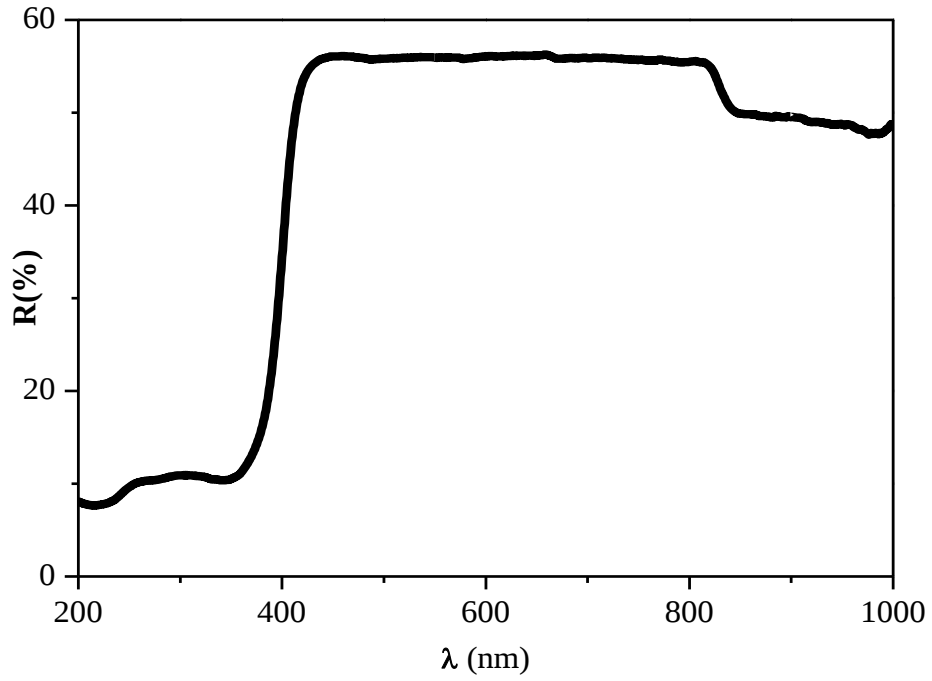
Şekil 5.12. TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)hv)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



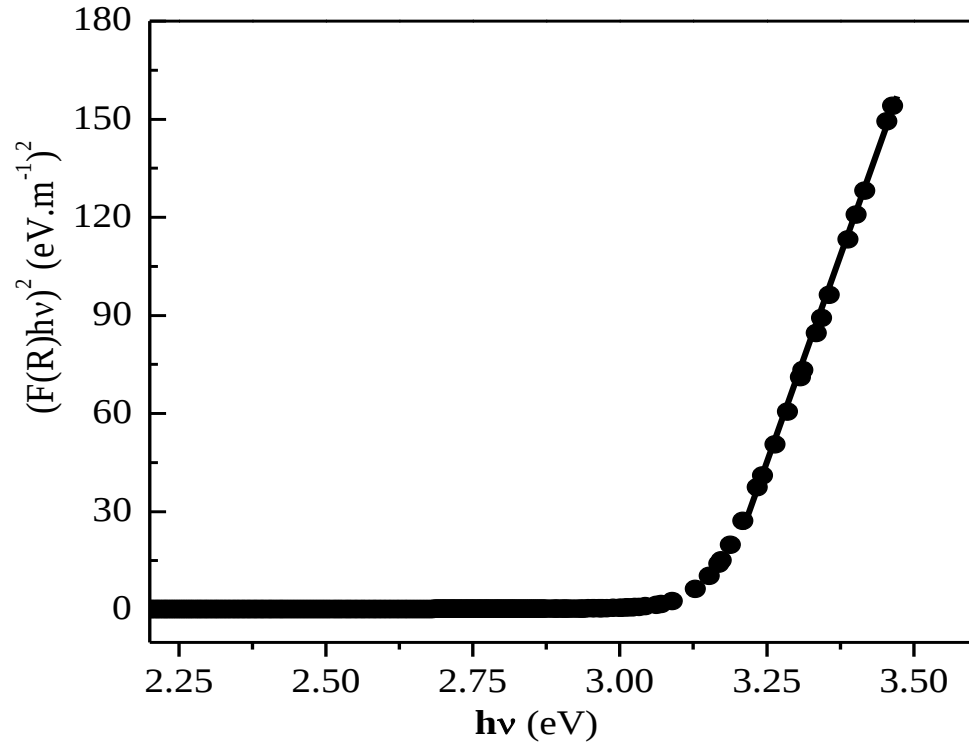
Şekil 5.13. Mol oranı 1.92 olan TiO_2 numunesi için yansım – dalgaboyu spektrumu



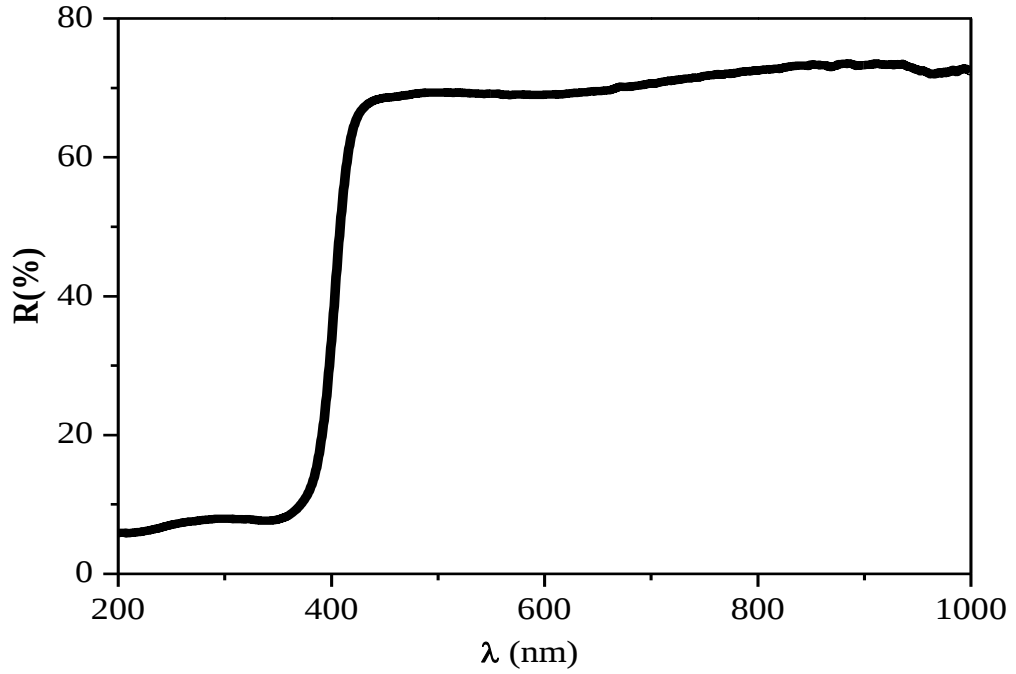
Şekil 5.14. Mol oranı 1.92 TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)hv)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



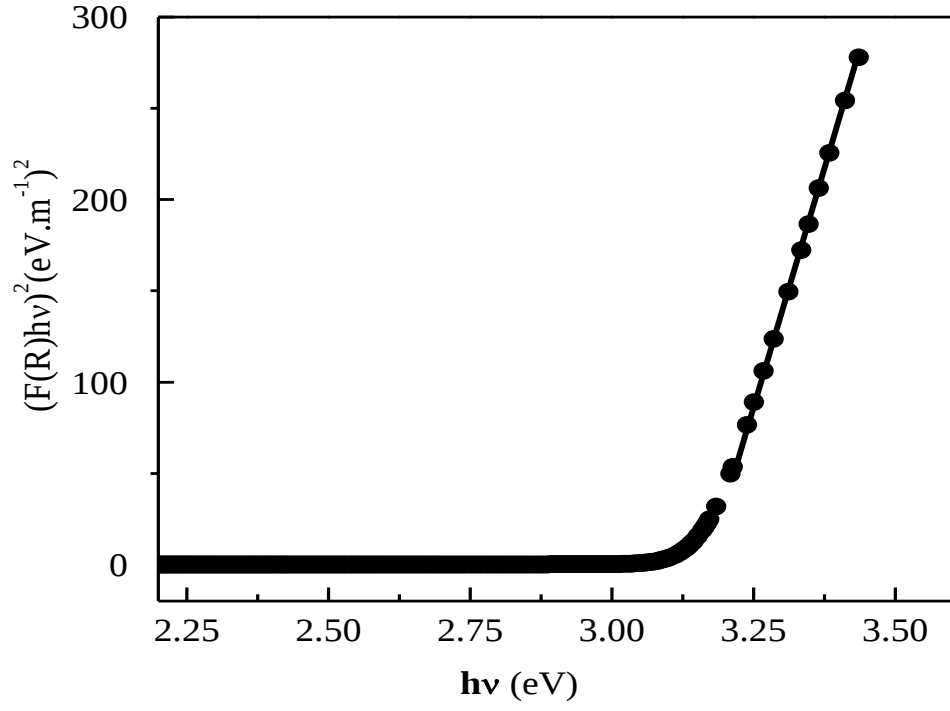
Şekil 5.15. Mol oranı 1 TiO_2 numunesi için yansım – dalgaboyu spektrumu



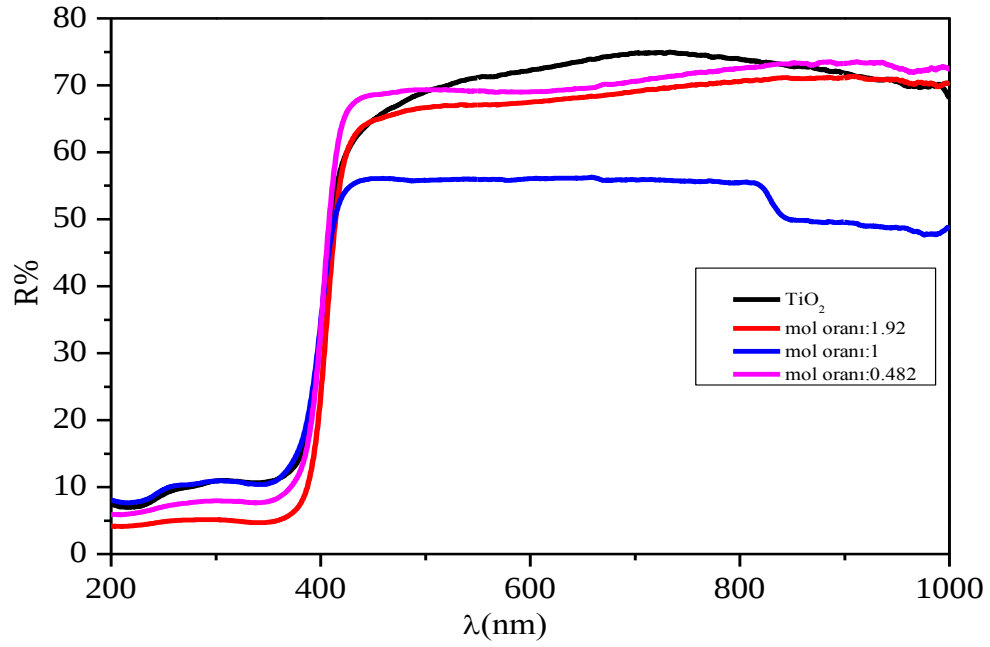
Şekil 5.16. Mol oranı 1 olan TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)hv)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



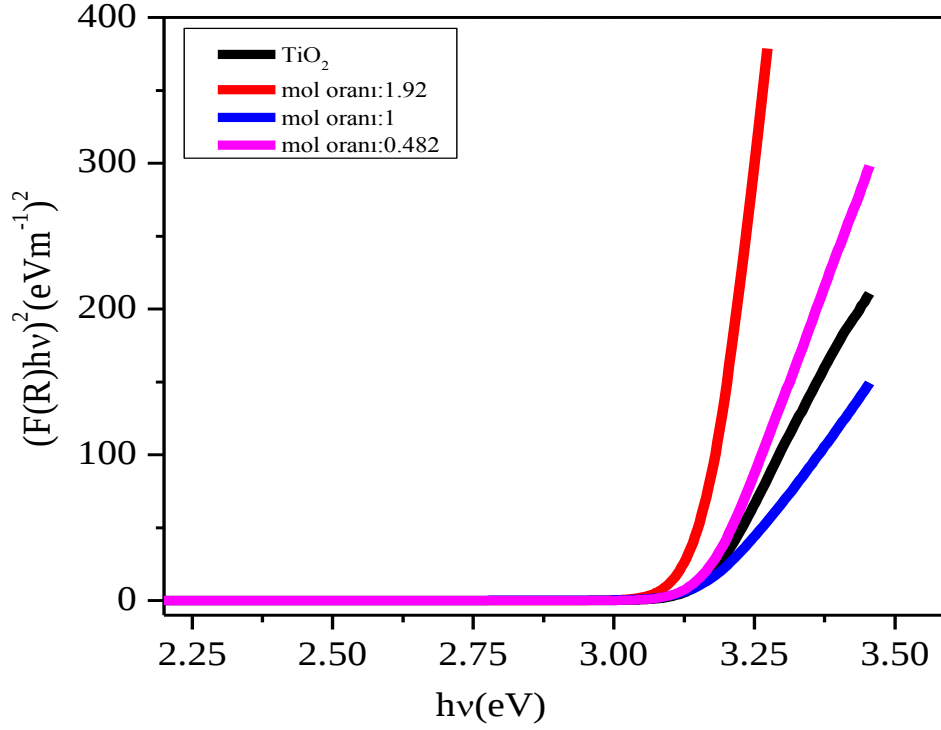
Şekil 5.17. Mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesi için yansım – dalgaboyu spektrumu



Şekil 5.18. Mol oranı 0.482 TiO_2 numunesi için çizilen $(F(R)hv)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



Şekil 5.19. Sentezlenen TiO_2 tüm numunelerin yansıma – dalgaboyu spektrumları



Şekil 5.20. Sentezlenen TiO₂ tüm numuneler için çizilen $(F(R)hv)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği

Şekil 5.11' de hidrotermal yöntemiyle üretilen TiO₂ numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu grafiği görülmektedir. Yansım, 376 nm dalgaboyu ile 461 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş, ortalama %70 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 5.12' de ise $(F(R)hv)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. TiO₂ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,13 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatür ile uyumludur [80].

Şekil 5.13' te ise Mol oranı 1.92 olan TiO₂ numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu görülmektedir. Yansım, 359 nm dalgaboyu ile 443 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş ve ortalama %65 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 5.14' te ise $(F(R)hv)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Mol oranı 1.92 olan TiO₂ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,12 eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.15' te ise Mol oranı 1 olan TiO₂ numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu görülmektedir. Yansım, 354 nm dalgaboyu ile 437 nm dalga boyu aralığında keskin bir artış göstermiş ve ortalama %58 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 5.16 da ise

$(F(R)hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimi görülmektedir. Mol oranı 1 olan TiO_2 numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,14 eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.17' de Mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesinin çizilen % yansıma – dalgaboyu spektrumu görülmektedir. Yansıma, 349 nm dalgaboyu ile 437 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş ve ortalama %69 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 5.18'de ise $(F(R)hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişimi görülmektedir. Mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,15 eV olarak bulunmuştur. Grafiklerden bulunan yasak enerji aralığı değerleri Tablo 5.3' te verilmiştir. Tabloda verilen yasak enerji aralığı değerlerine bakılırsa, yasak enerji aralığı değerlerinin 3,12 eV ile 3,15 eV aralığında olduğu ve TiO_2 yapısına Thiourea katkısının katılması, önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür. Bu durum literatür ile uyum içerisinde [79,85]. TiO_2 numuneleri içerisinde en büyük yasak enerji aralığı değerine sahip numunenin Mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesi olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3.Numunelerin hesaplanan E_g yasak enerji aralığı değerleri

Numune	E_g (eV)
TiO_2	3,13
mol oranı:1,92	3,12
mol oranı:1	3,14
mol oranı:0,482	3,15

5.2.5. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

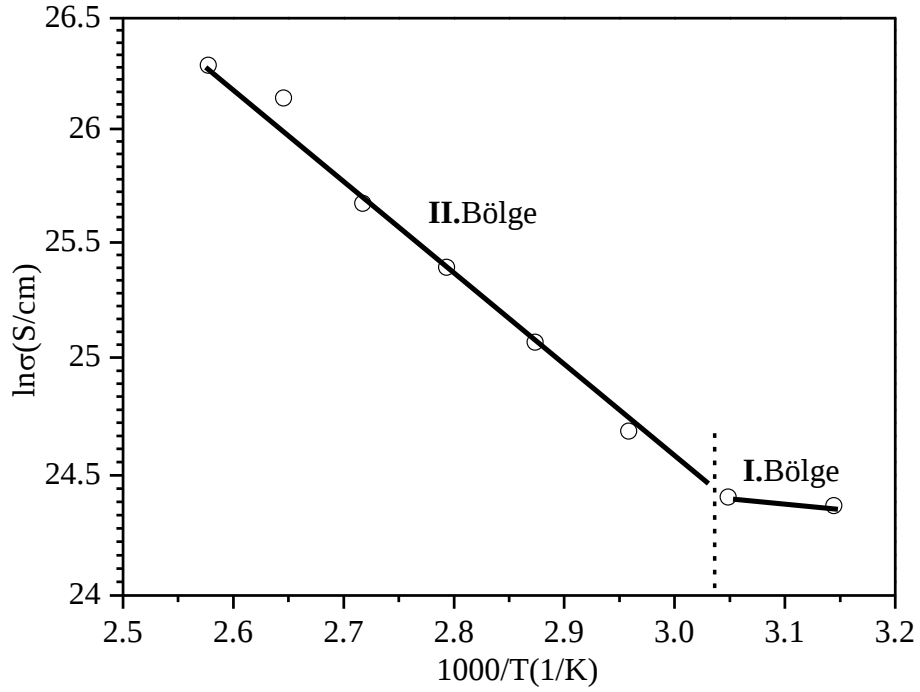
Sentezlenen TiO_2 numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri, düşük sıcaklıklarda en iyi sonuç veren 2-uç yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntemin temel prensibi sıcaklık değişimine bağlı olarak numuneden akım geçerken numunenin belirli bir bölgesinde elektriksel potansiyel farkının ölçülmesidir. Numuneden geçen akımın ölçülmesi işlemi $150^{\circ}C$ ' ye kadar sürekli olarak devam etmiştir. Ölçülen voltaj ve akım değerlerinin değişimi kullanılarak bilgisayar ortamında elektriksel direnç değerleri her sıcaklık kademesinde hesaplanıp veri olarak direnç

sıcaklıkla değişimi elde edilmiştir. Ölçüm sonucunda elde edilen sıcaklık ve direnç değerlerinden

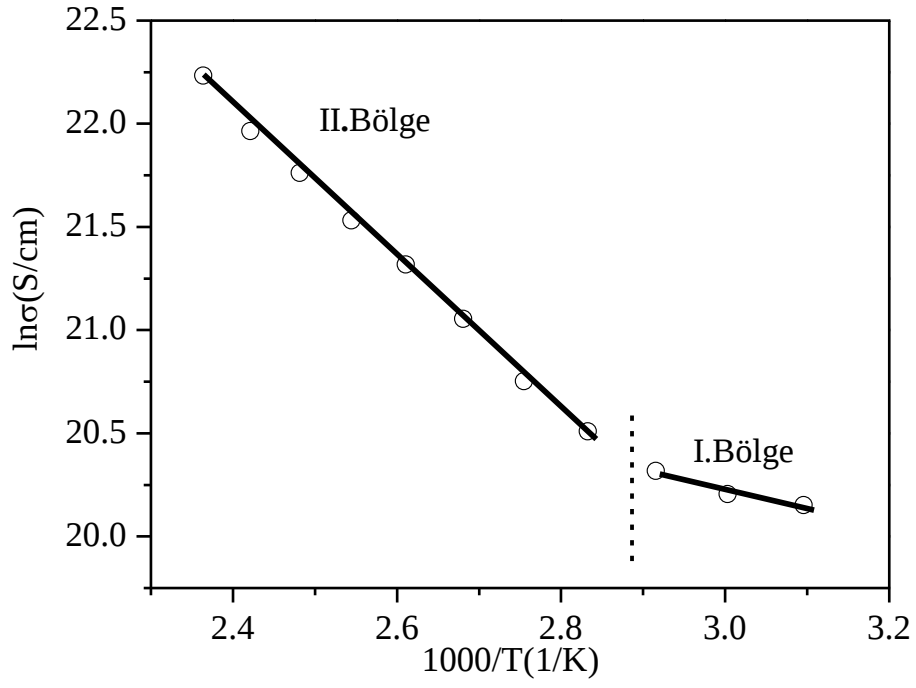
$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{A} \quad 5.3$$

denklemleri kullanılarak iletkenlik değerleri S/cm cinsinden hesaplanmıştır.

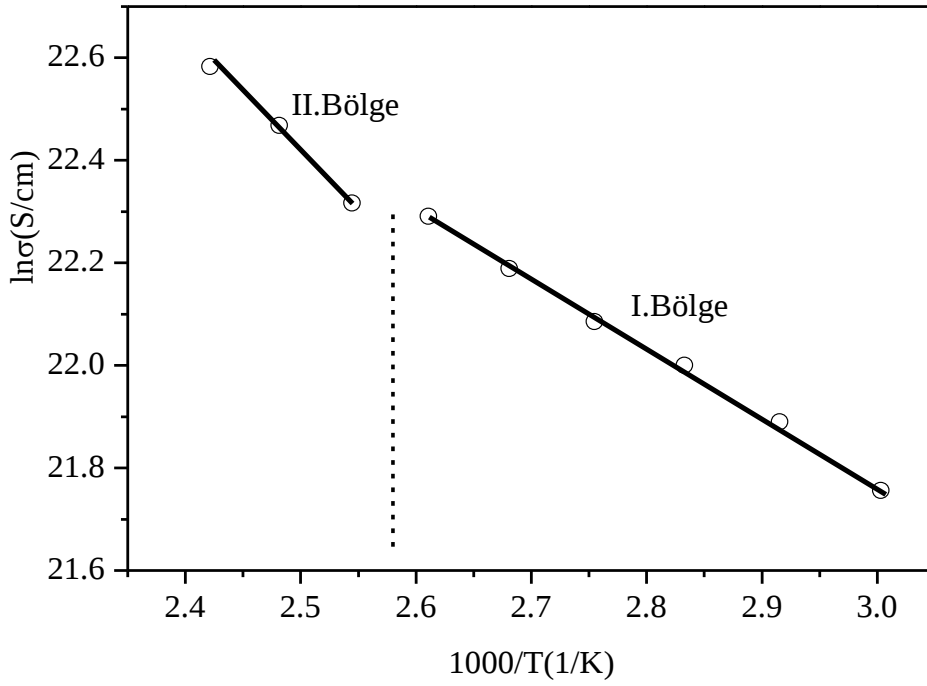
Burada d: cm cinsinden numune kalınlıklarını göstermektedir. Numunenin aktivasyon enerjisini hesaplamak için aşağıda verilen şekillerde görüldüğü gibi $\ln \sigma - 1000/T$ grafikleri çizilmiştir.



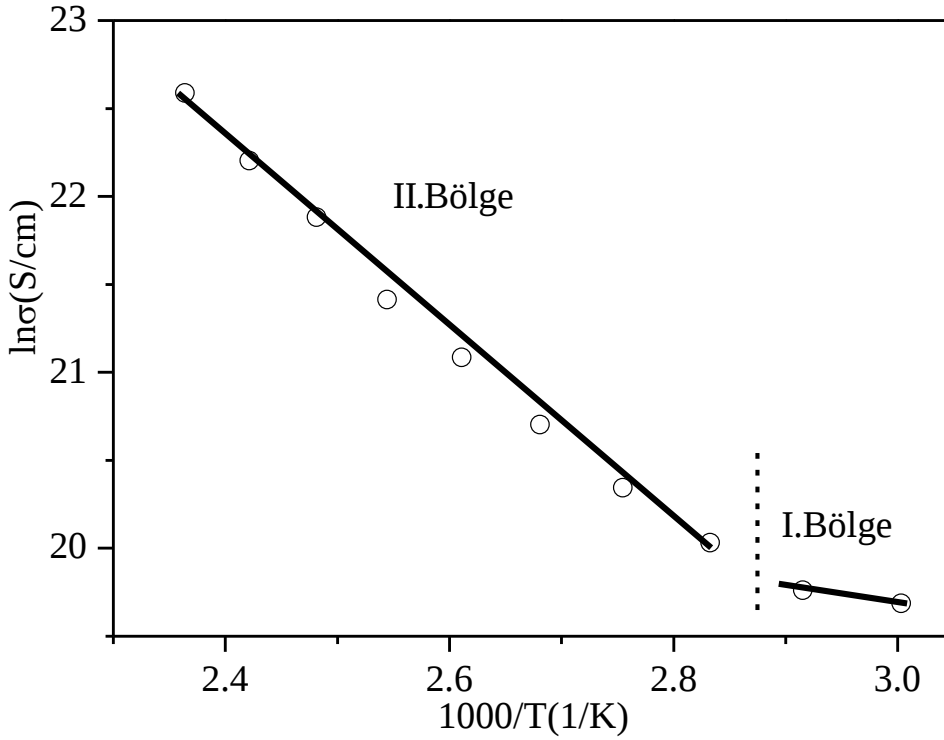
Şekil 5.21. TiO₂ numunesi $\ln \sigma - 1000/T$ grafiği



Şekil 5.22. Mol oranı 1.92 olan TiO_2 $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği



Şekil 5.23. Mol oranı 1 olan TiO_2 $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği



Şekil 5.24. Mol oranı 0.482 olan TiO₂ lnσ - 1000/T grafiği

Grafiklerden görüldüğü gibi iletkenlik, sıcaklığın tersiyle değişimi eğrisi belirli bir sıcaklık değerinden ayrılıp, 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 eğrilerin lineer kısımlarından ayrı ayrı hesaplanabilir. İletkenliğin farklı iki bölgeye ayrıldığı bu kritik sıcaklık değeri TiO₂ numunesi için 65°C, mol oranı 1.92 olan TiO₂ numunesi için 80°C, mol oranı 1 olan TiO₂ numunesi için 110°C ve mol oranı 0.482 olan TiO₂ numunesi için 60°C'dir. Numuneler için çizilen bu grafiklerde gösterilen I. ve II. bölgelerin eğimleri bulunmuş ve denklem 5.3 yeniden düzenlenerek

$$\ln \sigma = -\frac{E_a}{kT} \quad 5.4$$

$$E_a = -\tan \alpha \cdot k \cdot 1000 \quad 5.5$$

Elde edilen denklemlerde yerine yazılıp aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Burada;

k: Boltzmann sabiti

$\tan\alpha$: $\ln\sigma-1000/T$ grafiğinin eğimidir ve grafikten eğim negatif bulunacağından sonuç pozitif olacaktır. Tüm numunelerin aktivasyon enerjileri Tablo 5.4' de gösterilmiştir.

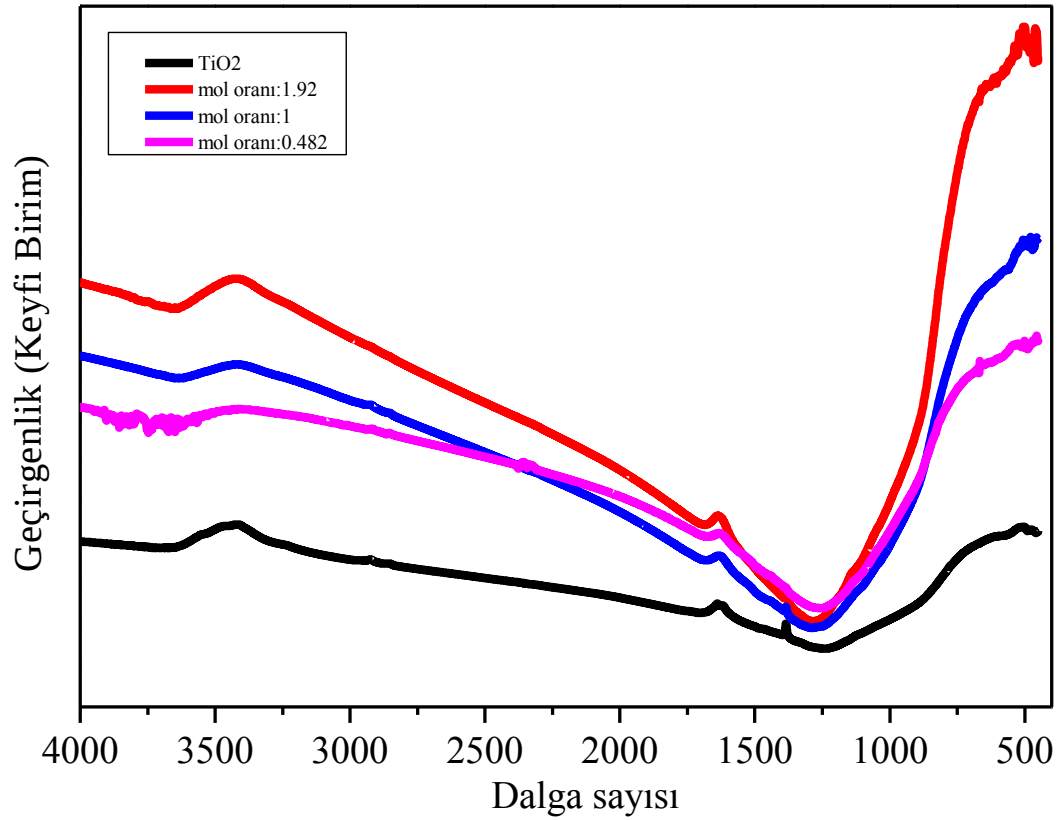
Tablo5.4. Sentezlenen TiO₂ Numunelerin I. ve II. bölgede aktivasyon enerji değerleri

Numune	E ₁ (eV)	E ₂ (eV)
TiO ₂	0.031	0.371
Mol oranı:1.92	0.078	0.314
Mol oranı:1	0.114	0.226
Mol oranı: 0.482	0.072	0.474

Tablodaki I. ve II. bölge için aktivasyon enerjisi değerleri incelenecek olursa; I. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin TiO₂ yapısına Thiourea katkısının katılmasıyla değiştiği ancak lineer olarak artma veya azalma göstermediği, II. bölge için numunelerin aktivasyon enerjisi değerlerinin değiştiği bu değişiminde lineerlik göstermediği görülmektedir. Tüm numuneler için 65°C ile 110°C aralığında ki sıcaklık bölgesinin içerisinde bir sıcaklık değerinde aktivasyon enerjisinin artış gösterdiği, başka bir ifadeyle bu sıcaklık değerinde numunenin iletkenliğindeki artışın belirginleştiği görülmektedir.

5.2.6. FT-IR Analiz sonuçları

Sentezlenen tozların kimyasal bağlarını tespit etmek için FT-IR Spektroskopi Cihazı ile IR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar 4000-450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında çekilmiştir.



Şekil 5.25. TiO₂ tozunun FT-IR spektrumları

Şekil 5.25 te gösterilen spektrumlar TiO₂ analizinde elde edilmiştir. Elde edilen bu spektrumlar TiO₂ için 1630 cm⁻¹ ve 1623 cm⁻¹ pikleri H-O-H titreşim piklerine karşılık gelmektedir. 3423 cm⁻¹ ve 3423 cm⁻¹ pikleri ise O-H titreşim piklerine karşılık gelmektedir. Ti-O titreşim pikleri ise 1258 cm⁻¹, 1266 cm⁻¹ ve 1274 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir.

5.2.7. Nem Algılama Ölçüm Sonuçları

Çalışmalarda hidrotermal metodu kullanılarak sentezlenen TiO₂ nano tozlar damlatma kaplama yöntemi kullanılarak kuartz kristal yüzey üzerlerinin kaplanması sağlanmıştır. Kaplama yapılan yüzeylerin ortamın nem oranının değişimlerine karşı kütle tutunmasının neden olduğu frekans değişimleri takip edilerek numunelerin nem sensörü olarak kullanımı test edilmiştir. QCM yöntemi altın elektrot kaplı kuartz kristali üzerine kaplanan malzeme tarafından adsorplanan ya da desorplanan moleküllerin kuartz kristalinin doğal titreşim

frekansında yarattığı frekans değişiminin incelenmesi esasına dayanır. Kuartz kristalinin frekans değişimi (Δf), yüzeyine kaplanan malzemenin adsorpsiyon sonucunda kütle değişiminden (Δm) kaynaklanan Sauerbrey denklemi kullanılarak hesaplanır [83]:

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\mu \rho}} \Delta m \quad 5.6$$

Burada;

f_0 : QCM kristalinin rezonans frekansı,

A : kuartz kristali üzerindeki altın diskin alanı,

ρ : kristalin yoğunluğunu,

μ : kuartzın makaslama gerilimi modülünü ifade etmektedir. Bu sistemde QCM titreşim frekansı 7,995MHz – 7,950MHz aralığındadır. Kuartz kristalin yoğunluğu (ρ) 2,684 g/cm³, kuartzın makaslama gerilim modülü (μ) 2,947x10¹¹ g/cm.s² ve altın elektrot alanı 0,196 cm²'dir [83].

Denklem 4.1 :

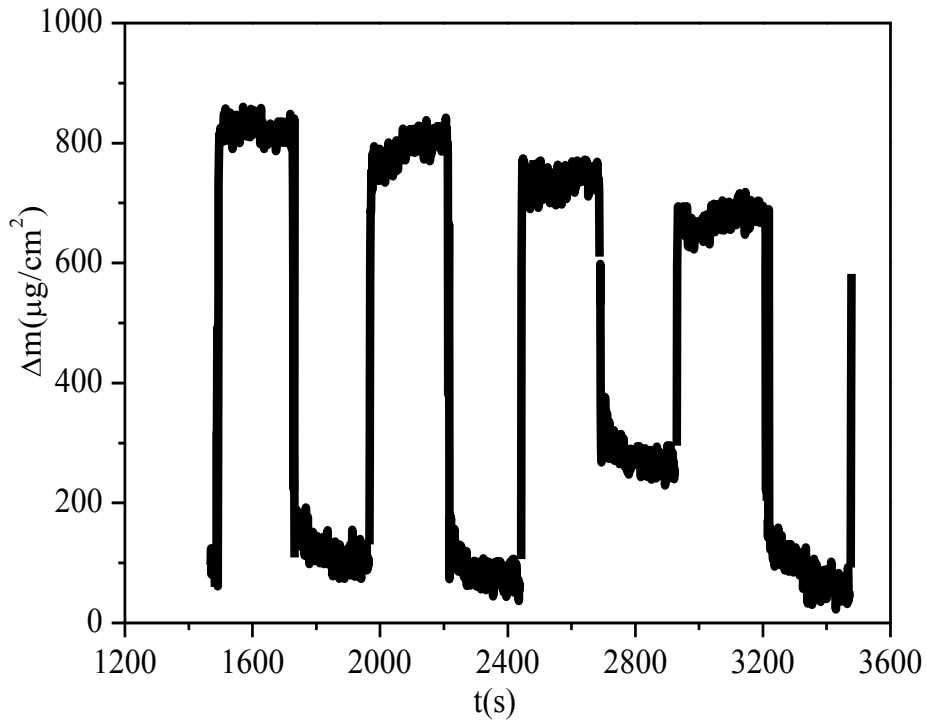
$$\Delta f = -2,26.10^{-6} \left(\frac{f_0^2 \Delta m}{A} \right) \quad 5.7$$

Şeklinde düzenlenerek yeniden yazılabilir.

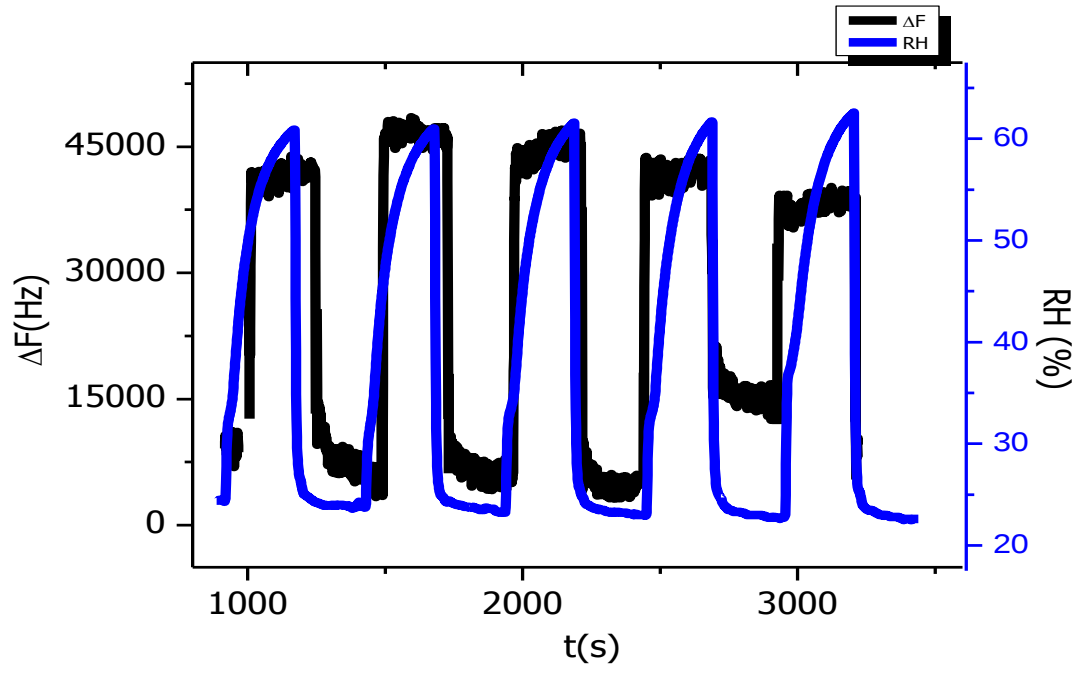
Kuartz kristalinin frekansında oluşan 1 Hz'lik frekans değişimi 1,36 ng miktarında malzemenin adsorplanması veya desorplanmasına karşılık gelmektedir [83,86,87]. TiO₂ nano parçacıklarla kaplanmış kuartz kristal oda sıcaklığında doymuş NaCl sulu çözeltisinin oluşturduğu nemli ortam kullanılarak dış ortamda ve cam fanus içinde ölçülmesiyle bağıl nem oranının değişimi sağlanmış ve TiO₂ nano yapıların neme cevabı tekrarlanan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreciyle ölçülmüştür. Ayrıca oda şartları ve nemli ortamda tekrarlanan ölçümlerde zamana bağlı olarak kuartz kristalinin frekansındaki ve kütleindeki değişim ölçülmüştür.

Yapılan ölçümler sonucunda; tekrarlanan süreçlerde, ortamın bağıl neminin zamana karşı değişimi, nano yapıdaki numunelerin neme karşı algılama yeteneği, kuartz kristalinin kütle ve frekansındaki değişimlerin zamana karşı ayrı ayrı grafikleri elde edilmiştir.

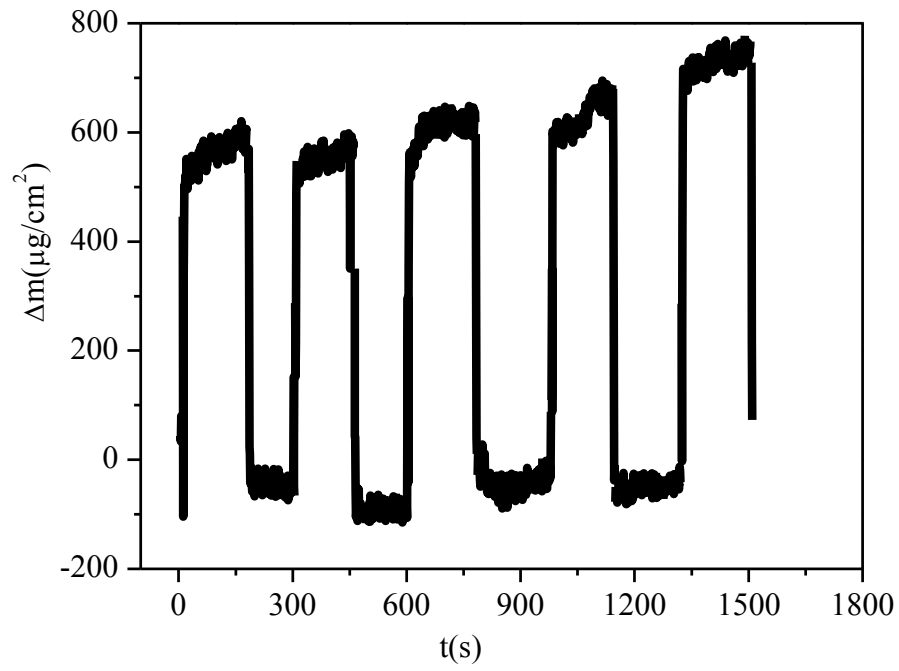
Şekil 5.27, Şekil 5.29, Şekil 5.31 ve Şekil 5.33 de elde ettiğimiz QCM sensörlerinin farklı nem koşullarında, nem moleküllerinin adsorbe ve desorbe edilmesi sonucunda, frekans değişikliği ile bağıl nem oranındaki değişimi zamana bağlı olarak aynı grafikte gösterilmiştir.



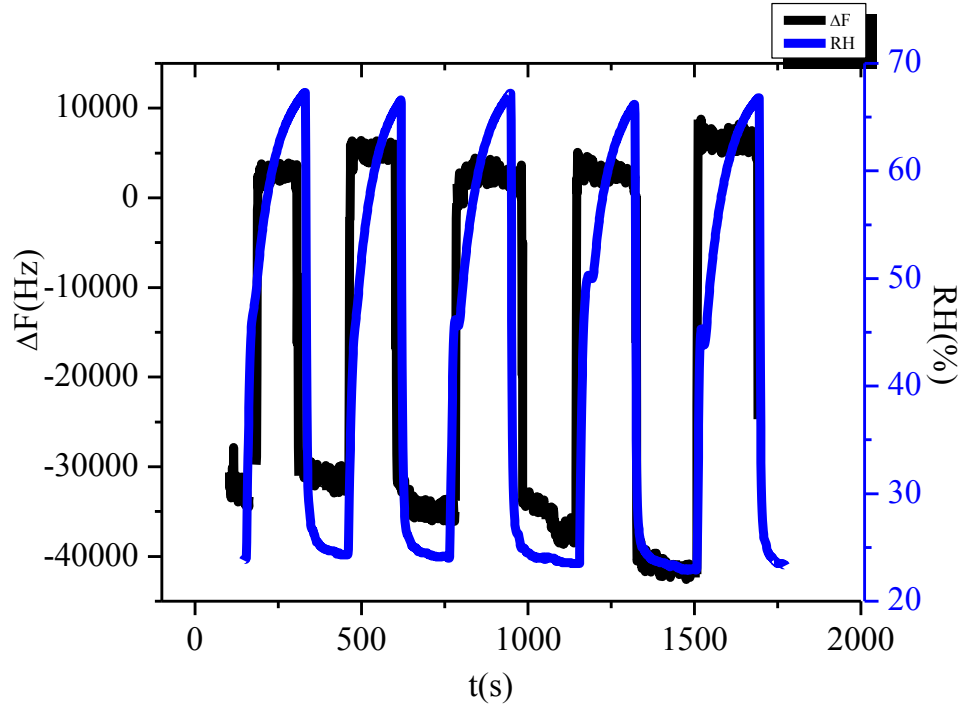
Şekil 5.26. TiO_2 numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



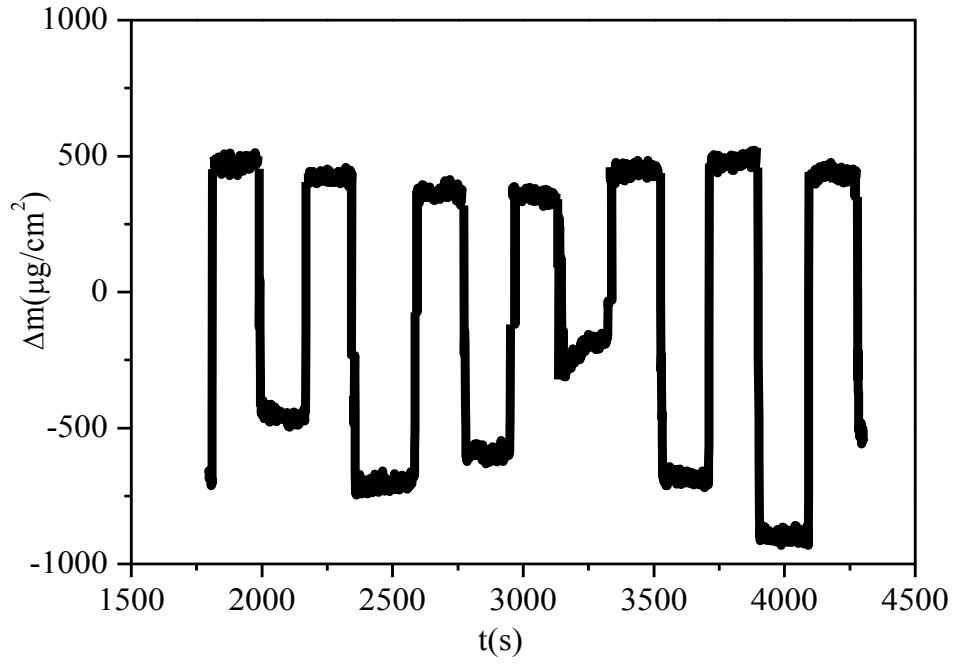
Şekil 5.27. TiO_2 numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği



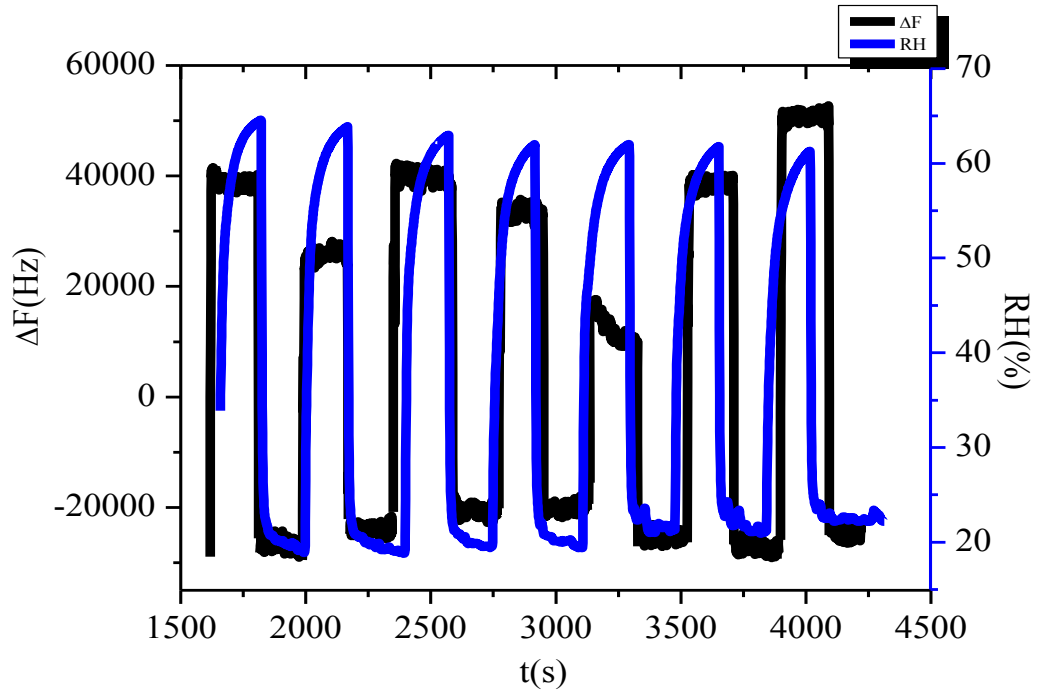
Şekil 5.28. mol oranı 1,92 olan TiO_2 numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



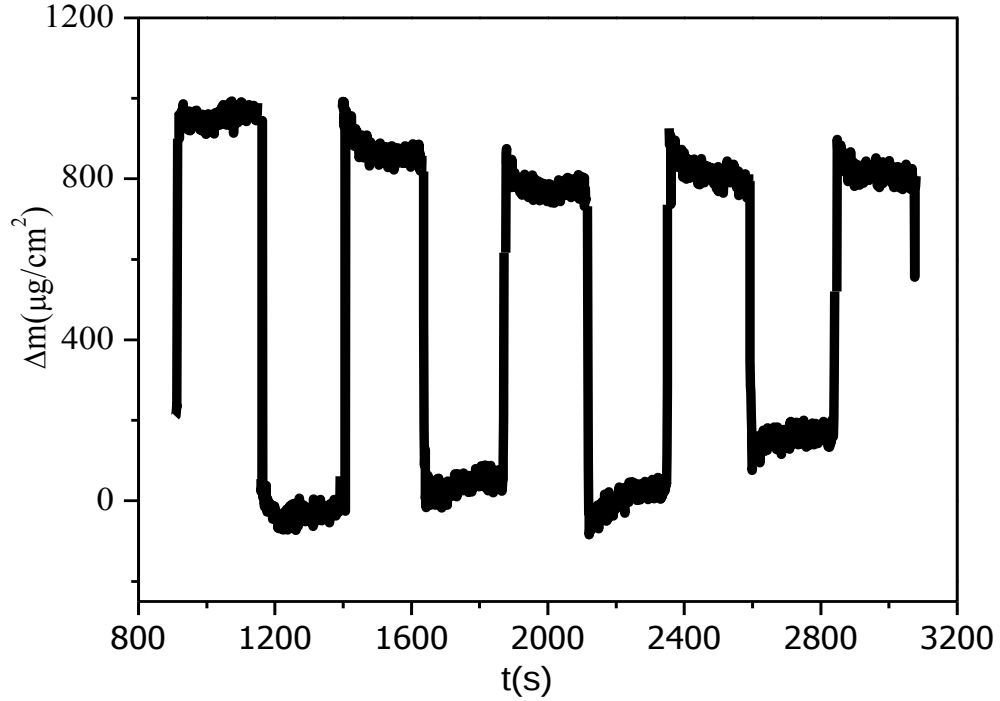
Şekil 4.29. mol oranı 1,92olan TiO_2 numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği



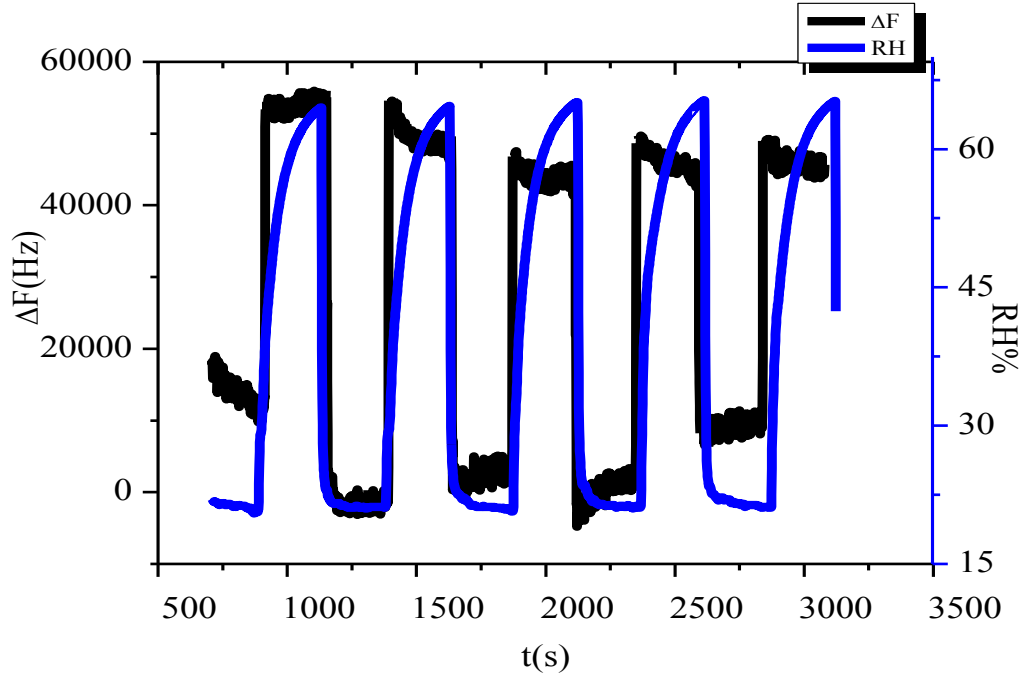
Şekil 5.30. mol oranı 1 olan TiO_2 numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



Şekil 5.31. mol oranı 1 olan TiO_2 numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği



Şekil 5.32. mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim



Şekil 5.33. mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zaman göre değişim grafiği

Şekil 5.27’ de TiO_2 numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten TiO_2 numunesi için ortamların ölçülen bağıl nem oranlarının %23 ile %63 aralığında olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 48000 Hz civarındadır. Tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon ikili sürecinden sonra frekans yaklaşık olarak tekrar eski seviyesine gelmiştir. Şekil 5.26’ da adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 ’ye ortalama 790 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 5.29’ da mol oranı 1.92 olan TiO_2 numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten TiO_2 numunesi için bağıl nem oranlarının %22 ile %67 aralığın da olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 5700 Hz civarındadır.

Şekil 5.28’ de görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 ’ye ortalama 650 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 5.31' de mol oranı 1 olan TiO_2 numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten TiO_2 numunesi için bağıl nem oranlarının %20 ile %64 aralığının da olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 36200 Hz civarındadır.

Şekil 5.30' da görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunması ile meydana gelen kütle artışının cm^2 'ye ortalama 507 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 5.33' de mol oranı 0.482 olan TiO_2 numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten TiO_2 numunesi için bağıl nem oranlarının %21 ile %65 aralığında olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 52000 Hz civarındadır.

Şekil 5.32' de görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 'ye ortalama 870 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. XRD Analiz Sonuçları

Sentezlenen TiO_2 numunelerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde farklı yönelime sahip düzlemlerin oluşturduğu pikler görülmüş ve bu numuneler için (110), (100), (200), (101), (101) olmak üzere 5 farklı karakteristik pike karşılık gelen düzlemlerin literatür ile örtüştüğü saptanmıştır[88].

TiO_2 numunelerinin x-ışını kırınım spektrumu ölçümlere göre numunelerin kristal boyutları Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin XRD sonuçları sentezlenen TiO_2 'nin nano yapıya sahip olduğu göstermektedir. Alınan ölçümlerde nano yapı SEM ve AFM ile uyum içerisinde olduğu gösterilmektedir.

6.2. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizler sonuçları

Sentezlenen TiO_2 tozların yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek amacıyla TiO_2 numuneleri ZEISS 50 SEM cihazı ile görüntüleri çekilmiştir. Şekil 5.3- 6 da TiO_2 'in SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi nano yapıda tanelerin olduğu ve katkılanan Thiourea'nın tane boyutlarını değiştirdiği gözlenmiştir.

SEM'de elde edilen görüntülerin EDX analizi sonucunda yapıda herhangi farklı bir elementin olmadığı incelenmiştir. EDX analizinde TiO_2 atomik oranların literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 tozların EDX cihazında yapılan analizlerinde elementel olarak yüksek şiddette Ti ve O pikleri elde edilmiştir.

6.3. AFM Yüzey Analizi Sonuçları

TiO_2 numunelerinin $40 \times 40 \mu\text{m}$ büyütmeli AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değerinin $139,710 \text{ nm}$ ile $275,705 \text{ nm}$ aralığında değiştiği görülmektedir. $5 \times 5 \mu\text{m}$ büyütmeli AFM görüntülerinde pürüzlülük $43,241 \text{ nm}$ ile $68,491 \text{ nm}$ arasında aralığında değişmektedir. AFM görüntülerinden elde edilen veriler incelendiğinde TiO_2 yapısına Thiourea yardımı ile ortalama tane boyutunun değiştiği görülmüştür.

TiO₂ için tane boyutları 299 nm ile 677 nm aralığında, farklı mollerde ise TiO₂ yapısında tane boyutlarının 156 nm ile 924 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda tane boyutları katkısız TiO₂ yapısında daha homojen olduğu gözlenmiştir.

Cheng ve diğerleri [88] hidro termal ile ürettikleri TiO₂ tozlarının AFM görüntüsünde rms yüzey pürüzlülüğünü 10,2 nm olarak ölçmüşlerdir. Bu çalışmalarda ki sonuçlarla kıyaslandığında, çalışmamızda ürettiğimiz numunelerin çok daha yüksek pürüzlülüğe sahip olduğunu ve buna bağlı olarak da algılama özelliğine olumlu bir katkı sağlanacağı söylenebilir. Diğer çalışmalardaki sonuçlarla kıyaslandığında elde ettiğimiz büyük rms pürüzlülük değerleri, yapıdaki tanelerin büyük olmasından ve tane dağılımından kaynaklanır.

6.4. Optiksel Ölçüm Sonuçları

Yansımaya (R), numune yüzeyine gelen ışın şiddetinin yansıyan ışın şiddetine oranıdır. Çizilen % yansımaya – dalgaboyu spektrumlarında genel olarak yansımaya uzun dalga boylarında yani düşük foton enerjilerinde artmıştır. Ortalama 430 nm dalga boyundan sonra malzemenin kuvvetli bir yansıtıcı özellik gösterdiği söylenebilir. Bu durumu, elektronlar veya atomlarla etkileşime girebilecek yeterli enerjiye sahip olmayan fotonların yansımaya uğrama ihtimallerinin yüksek olacağı şeklinde yorumlayabiliriz. Yüksek sıcaklıkta ısıtma işlem uygulandığından numunelerin yüzey etkilerinin daha baskın olduğu düşünülmektedir [89]. Isıtma işlem uygulanan numunelerdeki yüksek taşıyıcı yoğunluğunun da uzun dalgaboylarındaki yüksek yansımaya etki ettiği söylenebilir. %yansımaya – dalgaboyu grafiklerindeki keskin artışın bant kenarlarında fazla bozulmanın olmamasından dolayı olduğu düşünülmektedir [89]. Yüksek yansıtıcılığın diğer bir nedeni de iyi bir kristalleşme seviyesinin olması olabilir.

Hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri Tablo 5.3’ te verilmiştir. Tabloda verilen yasak enerji aralığı değerlerine bakılacak olursa, numunelerin yasak enerji aralığı değerlerinin 3,12 eV ile 3,15 eV aralığında yani geniş bant aralığı yapısına sahip olduğu ve TiO₂ yapısına Thiourea katkısının katılmasının, önemli bir değişime neden olmamakla beraber, yasak enerji aralığı değerini az miktarda değiştirdiği görülmektedir.

Literatür taramasında sol-jel metodu ile üretilen toz TiO_2 'in yasak enerji aralığı 3.17 eV olarak hesaplamıştır [90]. Hidrotermal ile üretilen toz TiO_2 yasak enerji aralığının bu değere yakın olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu incelenmiştir.

6.5. Elektriksel İletkenlik Ölçüm sonuçları

İletkenliğin ölçümü için 2-uç yöntemi kullanılarak, TiO_2 numuneleri için yapılan ölçümler sonucunda numunelerin elektriksel direncinin yarıiletken malzemelerin karakteristik özelliği olarak sıcaklığın artması ile azaldığı görülmüştür. Yarıiletken numunelerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığın artması ile artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla yasak enerji aralığını aşabilecek enerjiye ulaşan elektronlar iletim bandına geçerler ve iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcıların sayısı sıcaklık arttıkça artacağından numunenin elektriksel iletkenliği artacaktır. Numunelerin aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla çizilen $\ln \sigma - 1000/T$ grafiklerinde görüldüğü gibi iletkenlik sıcaklık değişimi eğrisi, belirli bir sıcaklık değerinde düşük sıcaklıkları temsil eden I. bölge ve yüksek sıcaklık bölgesi olan II. bölge olmak üzere iki iletkenlik bölgesine ayrılmıştır. Farklı sıcaklık bölgelerini gösteren I. ve II. bölge için grafiklerin eğrileri lineer kısımlarından ayrı ayrı hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, donör seviyesinin varlığını gösterir. Bu seviyeler TiO_2 yarıiletkeninin bant aralığındaki sığ ve derin donör seviyeleridir. I. bölgedeki aktivasyon enerjisi sığ donör seviyesine karşılık gelirken II. bölgedeki aktivasyon enerjisi derin donör seviyesine karşılık gelir [91].

İletkenlik şekillerinde II. bölge iletkenliğin sıcaklıkla artışı göstermektedir. Sıcaklık belirli bir kritik değeri aştıktan sonra derin donör seviyelerinden iletim bandına taşıyıcı geçişi için gerekli olan enerjinin sağlandığı ve sıcaklık arttıkça taşıyıcı yoğunluğunun hızlı bir şekilde artması sonucu iletkenlikte de belirgin bir artış meydana geleceği söylenebilir.

Tüm numunelerin aktivasyon enerjileri Tablo 5.4' te gösterilmiştir.

6.6. FT-IR Ölçüm Sonuçları

Şekil 5.25 te gösterilen spektrumlar TiO_2 analizinden elde edilmiştir. Elde edilen bu spektrumlar TiO_2 için 1630 cm^{-1} ve 1623 cm^{-1} pikleri H-O-H titreşim piklerine karşılık

gelmektedir. 3423 cm^{-1} ve 3423 cm^{-1} pikleri ise O-H titreşim piklerine karşılık gelmektedir. Ti-O titreşim pikleri ise 1258 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} ve 1274 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir.

Hidrotermal metod ile üretilen TiO_2 'in FT-IR analizinde T-O titreşim pikleri 1106 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} bölgesinde ölçülmüştür [92-93]. Sentezlenen TiO_2 tozların titreşim piklerinde ise kayma görülmektedir. TiO_2 ve yüzeyi genişletmek için kullanılan potasyum bromürün nem tutucu özelliğinden dolayı FT-IR analizinde H-O-H ve O-H grupları da gözlenmiştir.

6.7. Nem Algılama Ölçüm Sonuçları

Nem algılama ölçüm sonuçlarında bağıl nem oranının ortalama %22 ile %65 aralığında değişimi sonucu, QCM sensörünün algılayıcı yüzeyi üzerindeki kütlenin zamana karşı değişimi ve kuartz kristalinin frekansının zamana karşı değişimi incelenmiştir. Sensör algılayıcı yüzeyi neme maruz bırakıldığında nanoyapılı TiO_2 malzemesinin yüzeyi ile nem molekülleri arasında meydana gelen fiziksel bir etkileşim sonucu sensör yüzeyi üzerine nem molekülleri adsorbe edilir. Bu adsorpsiyon sürecinde grafiklerden kütlenin zamanla arttığı ve frekans değişiminin zamanla hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Daha sonraki süreçte sensör nemli ortamdan dış ortama alındığında tersi bir süreç başlamıştır. Nem moleküllerinin yüzey üzerinden ayrılmasıyla (desorpsiyon) kütle değişimi zamanla azalır ve frekans değişimi de zamanla hızlı bir şekilde artarak tekrar başlangıç seviyesine geri dönmüştür. Bu sonuca teorik olarak Sauerbrey denkleminde de ulaşılabilir. Bu denklemde ki eksi işareti, artan kütle ile frekansın azalacağını ve azalan kütle ile de frekansın artacağını söylemektedir.

Numunelerin tamamının, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde nem değişimlerine karşı cevapları oldukça hızlı şekilde gerçekleşmektedir. Numunelerin yüzeyinden nemi kısa sürede adsorbe ve desorbe ettikleri görülmüştür. Grafiklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin başlangıçlarında, bağıl nem miktarının ve frekans değişiminin keskin inişler ve çıkışlar şeklinde olması ve bağıl nemin değişimi ile frekansın değişimi grafiklerinin her süreç için uyumlu bir şekilde üst üste binmiş olması ile bu sonuca ulaşılmaktadır.

Sonuç olarak, yapılan çalışmadan elde edilen ölçüm sonuçları incelendiğinde çok az bir fark görülmesine rağmen genel olarak hazırlanan numunelerin, cevap süresinin kısa olduğu, iyi bir geri dönüşüme sahip olduğu, kararlı yapıda olduğu ve duyarlılığın iyi bir seviyede olduğu, ayrıca ucuz ve kolay kaplanabilir özelliklerde olduğu söylenebilir. TiO_2 nanotoz

yapıları ideal bir sensörün sahip olması gereken özellikleri sergilediğinden nem sensörü uygulamalarında kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. TiO_2 yapısına katkılanırılan Thiourea miktarının değıştirilmesi ile tane boyutu değışeceğı için nem algılama özelliğinin değıştirilebileceğı görölmüşür. Özellikle nano yapıda malzemelerin kullanılmasının algılama özelliklerine olumlu yönde etki ettiğı doğrulanmıştır.

6. ÖNERİLER

- Yapılan ölçümlere ek olarak, numunelerin karakteristikleri, mekanik özelliklerinin katkı katılması ve farklı katkı miktarlarına bağlı olarak değişimi araştırılabilir.
- Numunelere Thiourea dışında farklı katkıları uygulanarak üretilen malzemelerde ne tür değişiklikler meydana gelebileceği konusu irdelenebilir.
- Üretilen malzemelerin gaz sensörü olarak kullanımının araştırılması amacıyla farklı gazlar için algılama özellikleri incelenebilir.
- QCM ölçümünde vakum ortamında deneysel süreç tekrarlanabilir.
- Tüm numunelerin ayrıntılı mikro yapı incelemeleri, geçirmeli elektron mikroskobu
- (TEM) ile daha detaylı olarak yapılabilir.
- Üretim metodu değiştirilerek veya toz numune yerine ince film numuneler hazırlanarak çalışmamızda uygulanan deneysel süreç tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Liu, X., Yin, J., Liu, G.Z., Yin, Z.B., Chen, G.X., Whang, M.,** 2001, Structural characterization of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates. *App.Surf. Sci.* **174**, 35-39
- [2] **Kajitvichyanukul, P., Ananpattarachai, J., Pongpom, S.,** 2005, Sol-Gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photo catalytic reduction of chromium (VI) in photo catalysis process. *Science Tech. of Adv. Mater.* **6**, 352-358
- [3] **Leprince-Whang, Y., Yu-Zhang, K.,** 2001, Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM. *Surf. and Coat. Tech.*, **140**, 155-160
- [4] **Karunagaran, B., Chung, S.J., Suh, E.K., Mangalara, J.,** 2005, Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Physica B*, **369**, 129-134
- [5] **Walid, A.D., John, H.X., Yi-He, Z., Kaihong, Q.,** 2005, Surface characterization of titania films prepared at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline solids* **351**, 1486 -1490
- [6] **Karuppuchamy, S., Jeong, J.M.,** 2005, Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electro deposition. *Mater. Chem. and Phys.*, **93**, 251-254
- [7] **Visente, G. S., Morales, A., Gutierrez M. T.,** 2001, Preparation and characterization of sol gel TiO₂ antireflective coating for silicon. *Thin Solid Films* **391**, 133-137
- [8] **Rothschild A., Levakov A., Shapira Y., Ashkenasy N., Komem Y.,** 2003, Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films, *Surf. Sci.* **532**, 456-460
- [9] **Türhan, İ.,** 2000, TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İstanbul Teknik Üniv., İstanbul
- [10] **Kaya Ö.,** 2002, Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans*, Orta Dogu Teknik Üniv., Ankara
- [11] **Wauthoz P., Ruwet M., Machej T., Grange P.,** 1999, Influence of the preparation method on the V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal.*; **69**, 149-167

- [12] **Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Kouzimi, S., Fujishima, A., Hashimoto, K.,** 1999, Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*; **351**, 260-263,
- [13] **Ikezawa, S., Homyara, H., Kubota, T., Suzuki, R., Koh, S., Mutuga, F., Yoshioka, T., Nishiwaki, A., Ninomiya, Y., Takahashi, M., Baba, K., Hara, T., Famakinwa, T.,** 2001, Application of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. *Thin Solid Films*; **386**, 173
- [14] **Ding Z., Hu X., Yue P.L., Lu G.Q., Greenfield P.F.,** 2001, Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catal. Today* **68**, 173-182
- [15] **Bahnmann, D.,** 2004, Photocatalytic water; solar energy applications. *Solar Energy* **77**, 445-459
- [16] **Lindner, M., Bahnmann, D.W., Hirthe, B., Griebler, W.,** 1995, Solar water detoxification: novel TiO₂ powders a highly active photocatalysis. *Solar Energy*; **1**, 399-408,
- [17] **Katsumata, K., Nakajima, A., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y., Okada, K.,** 2005, Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO₂ thin films. *J. Photochem. Photobiology A: Chem*; **180(2)**, 75-79
- [18] **Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., Causa, M.,** 1993, Structure of titanium dioxide. *Physical Review B*; **47**, 717
- [19] **Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K.,** 2002, Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 744-750
- [20] **Kajitvichyanukul, P., Amornchat, P.,** 2005, Effects of diethylene glycol on TiO₂ thin film properties prepared by sol-gel process. *Sci. and Tech. of Mater.*, **6**, 344-347
- [21] **Hu, Y. ve Yuan, C.,** 2005, "Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols," *Journal of Crystal Growth*, **274**, 563-568.
- [22] **U. Diebold,** 2003, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, **48**, 53-229.

- [23] **Akkaya Arier, Ü.Ö. ve Tepehan, F.Z.**, 2011, “Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO_2 thin films produced by sol–gel method,” *Surface & Coatings Technology*, **206**, 37–42.
- [24] **Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T.**, 1999, *TiO_2 photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.
- [25] **El-Maghraby, E.M., Nakamura, Y. ve Rengakuji, S.**, 2008, “Composite TiO_2 – SnO_2 nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance,” *Catalysis Communications*, **9**, 2357–2360.
- [26] **Gökgöz, E. E.**, 2000, Renklendirilmiş Organik- TiO_2 ile Kaplanmış Camların Yapısal, optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans, ISPARTA
- [27] **Sayılkan, F.**, 2007, Nano- TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, **31**, 28
- [28] **M. Kaneko, I. Okura**, Photocatalysis, Science and Technology, Springer, 2002, 29-33.
- [29] **Z.Jin, X. Zhang, Y. Li, S. Li, G. Lu**, 2007, 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO_2 photocatalyst under Visible light irradiation, *Catalysis Communications*, **8(8)**, 1267-1273.
- [30] **Natura NC., Funaga N., No MG.**, 1998, Thin Solid Films, **322**, 6
- [31] **Frank, S.N. and Bard, A.J.**, 1977, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO_2 powder. *J. Amer. Chem. Soc.*, **99(1)**, 303-304
- [32] **Frank, S.N. and Bard, A.J.**, 1977, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.*, **81 (15)**, 1484-1488.
- [33] **Taraba, K., Haraba, K. and Murata, S.**, 1986, Photocatalytic deposition of metal ions onto TiO_2 powder, *Sol. Energy*, **36(29)**, 159-161
- [34] **Matthews, R.W.**, 1987, Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, **91 (12)**, 3328-3333.
- [35] **Heller, A.**, 1995, Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films, *Acc. Chem. Res.*, **28 (12)**, 503-508.
- [36] **C. C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner**, 2003, *$\text{TiO}_2(\text{Fe}^{3+})$ nanostructured thin films with antibacterial properties*, Thin Solid Films, **43**, 186-190.

- [37] **C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez**, 2007, *Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **74**, 152-160.
- [38] **G. S berveglieri; E. Comini; G. Faglia; M.Z. Atashbar; W. W lodarski**, 2000, "Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications", *Sensors and Actuators B*, **66**, 139-141
- [39] **Rabenau, A.**, 1985. *The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry* *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, **24**, 1026-1040.
- [40] **Laudise, R.A.**, 1970, *The Growth of Single Crystals*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ) **6**, 261-265.
- [41] **Lobachev, A.N.**, 1973. *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York, 255s.
- [42] **Roy, R.**, 1994. *Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses*, *J. State Chem.*, **111**, 11-17.
- [43] **Yoshi mura, M., Suda, H.**, 1994. *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future*, in: *Hydroxyapatite and Related Materials*, P. W. Brown and B. Constanz, eds., CRC Press, 45-72.
- [44] **Somiya, S., Roy, R.**, 2000, *Hydrothermal synthesis of fine oxide powders*, *Bull. Mate Sci.* **23(6)**, 453-460.
- [45] **Byrappa, K., Yoshimura, M.**, 2001. *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Material Processing*, Noyes, New Jersey, 502s.
- [46] **Murchison, R.**, 1989. *Hydrothermal Reactions for Material Science and Engineering: An Overview of Research in Japan* (cited by S. Somiya), Elsevier Applied Science, UK, 1840s.
- [47] **Bunsen, R.**, 1948. *Ann.*, **65**, 1848, 70.
- [48] **Laudise, R.A., Ballman, A.A.**, 1969. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York, **18**, 105.
- [49] **Schubert, U., Husing, N.**, 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*, **5**, 181-184.
- [50] **Kanatzidis, M.G.**, 1990. *Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials*, *Chem. Mater.*, **2**, 353.

- [51] **Haman, S.D.**, 1981. Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures, *Physics and Chemistry of the Earth*, **13/14**, 89.
- [52] **Gürdal, O.**, 2000, Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara
- [53] **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.
- [54] **Ma, S.-L., Lu, Z.-W., Wu, Y.-T., Zhang, Z.-B.**, 2010, Partitioning of drug model compounds between poly(lactic acid)s and supercritical CO₂ using quartz crystal microbalance as an in situ detector, *J. of Supercritical Fluids*, **54**, 129–136.
- [55] **Yakuphanoglu, F.**, 2012, Semiconducting and quartz microbalance (QCM) humidity sensor properties of TiO₂ by sol gel calcination method, *Solid State Sciences*, **14**, 673–676.
- [56] **Horzum, N., Tascioglu, D., Okur, S., Demir, M.M.**, 2011, Humidity sensing properties of ZnO-based fibers by electrospinning, *Talanta*, **85**, 1105–1111.
- [57] **Supothina, S.**, 2003, Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by liquid flow deposition, *Sensors and Actuators B*, **9**, 526-530.
- [58] **Dunbar, A., Richardson, T.H., McNaughton, A.J., Barford, W., Hutchinson, J., Hunter, C.A.**, 2006, Understanding the interactions of porphyrin LB films with NO₂, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **284-285**, 339-344.
- [59] **Pitchera, S., Thielea, A.J., Ren, H., Vetelino, J.F.**, 2003, Current/voltage characteristics of a semiconductor metal oxide gas sensor, *Sensors and Actuators B*, **93**, 454 462.
- [60] **Benouis, C.E., Benhaliliba, M., Sanchez Juarez, A., Aida, M.S., Chami, F., Yakuphanoglu, F.**, 2010, The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films, *Journal of Alloys and Compounds*, **490**, 62–67.
- [61] **Zhiyong, F., Jia, G.L.**, 2005., Gate-refreshable nanowire chemical sensors, *Applied Physics Letters*, **86**,123510.

- [62] **Kolmakov, A., Mokovits, M.**, 2004, Chemical Sensing And Catalysis By One Dimensional Metal-Oxide Nanostructures, Annual Review of Materials Research, **34**, 151-180.
- [63] **Şen, Z.**, 2010, Petrol Kaynaklı Hidrokarbonlardan Btex Kompleks Gaz Karışımlarının Sınıflandırılması İçin Qcm Gaz Sensör Dizisi Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [64] **Ozansoy, B.**, 2007, Biyosensör Olarak Kullanılacak Kuartz Kristal Yüzeylerin Plazma Polimerizasyonu İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [65] **Tekbıyık, P.**, 2007, Nefes Kokusundan Diyabet Tanısı İçin QCM Tabanlı Sistem Tasarımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [66] **Paollesse, R., Natale, C.D., Macagnano, A., Davide, F., Boschi, T., D'Amico, A.**, 1998, Self-assembled monolayers of mercaptoporphyrins as sensing material for quartz crystal microbalance chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, **47**, 70-76.
- [67] **Temurtaş, F.**, 2000, Kimyasal Sensör Dizilerinde Yapay Sinir Ağları ve Bulanık Mantık Uygulamaları: Gazların Sınıflandırılması ve Gaz Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [68] **Günkaya, G.**, 2008, Nanokristalin SnO₂ Sentezlenmesi ve Elektroforez Kaplama Yöntemiyle Sensör Üretimi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [69] **Ivanov, P., Llobet, E., Vilanova, X., Brezmes, J., Hubalek, J. and Correig, X.**, 2004, Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Ptdoped SnO₂ surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99**, 201-206
- [70] **Wiesinger, R., Schreiner, M., Kleber, C.**, 2010, Investigations of the interactions of CO₂, O₃ and UV light with silver surfaces by in situ IRRAS/QCM and ex situ TOF-SIMS, *Applied Surface Science*, **256**, 2735–2741.
- [71] **Ateş, T.**, 2012, Metal Mksit Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Kuartz Kristal Mikroterazi Nem Sensörlerinin Hazırlanması

- [72] **Tai, W.P. and Oh, J.H.**, 2002, Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured TiO₂-SnO₂ thin films, *Sens. Actuators B*, **85**, 154-157.
- [73] **Wan, Q., Li, Q.H., Chen, Y.J., Wang, T.H., He, X.L., Gao, X.G. and Li, J.P.**, 2004, Positive temperature coefficient resistance and humidity sensing properties of Cd-doped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3085.
- [74] **Maraba, Y.**, 2008, Kuartz Kristal Mikrobalsans ile DNA Hibridizasyon Tayini ve Bazı Maddelerin DNA ile Etkileşiminin Biyosensörlerle Algılanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [75] **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.
- [76] **Sözmen, N.N.**, 2008, Biyomedikal Uygulamalarında Akıllı Polimer Kullanılması ve Karakterizasyon Yönteminin Kuartz Kristal Mikro Dengeleyici Sistemler ile Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [77] **O’Sullivan, C.K., Guilbault, G.G.**, 1999, Commercial quartz crystals microbalances theory and applications, *Biosensors&Bioelectronics*, **14**, 663- 670.
- [78] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kuvars> 10.08.2011
- [79] **Han S., Lin J., Satjapipat M., Baca A.J., Zhou F.**, 2001, A three-dimensional heterogeneous DNA sensing surface formed by attaching oligodeoxynucleotide-capped gold nanoparticles onto a gold coated quartz crystal, *Chem. Commun.*, **7**, 609–610.
- [80] **Skladal P.**, 2003, Piezoelectric quartz crystal sensors applied for bioanalytical assays and characterization of affinity interactions, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 491-502.
- [81] <http://www.pharmaceutical-int.com/article/quartz-crystal-microbalance-qcm.html>
- [82] **Tian, H., Ma, J., Li, K., Li, J.**, 2009, Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. **35**, 1289-1292

- [83] **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.
- [84] **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.
- [85] **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.
- [86] **Zhou, X., Zhang, J., Jiang, T., Wang, X., Zhu, Z.,** 2007, Humidity detection by nanostructured ZnO: a wireless quartz crystal microbalance investigation, *Sensor.Actuator A*, **135**, 209–214.
- [87] **Zhang, Y., Yu, K., Ouyang, S., Luo, L., Hu, H., Zhang, Q., Zhu, Z.,** 2005, Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films, *Phys. B*, **368**, 94–99.
- [88] **Cheng, F.T., Shi, P., Man, H.C.,** 2004, A preliminary study of TiO₂ deposition on NiTi by a hydrothermal method, **187**, 26– 32
- [89] **Akyüz, İ.,** 2005, CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [90] **Yakuphanoglu, F.,** 2012, Semiconducting and quartz microbalance (QCM) humidity sensor properties of TiO₂ by sol gel calcination method *Solid State Sciences*, **14**, 673-676
- [91] **Caglar, M., Ilıcan, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F.,** 2009, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Applied Surface Science*, **255**, 4491–4496.
- [92] **Ju, J., Chen, X., Shi, Y., Miao, J., Wu, D.,** 2013, Hydrothermal preparation and photocatalytic performance of N, S-doped nanometer TiO₂ under sunshine irradiation, **237**, 616-622

- [93] **Kang, M., Choung, S.J., Yul Park, J.**, 2003, Photocatalytic performance of nanometer- sized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ particle synthesized by hydrothermal method, 87, 87–97

ÖZGEÇMİŞ

Yusuf ORMAN, 10.05.1981 tarihinde Kaleköy de(SOLHAN) doğdu. İlköğrenimini Kaleköy ilkokulunda, Orta okulu Solhan-Yatılı İlköğretim bölge Okulunda ve lise öğrenimini Narman Lisesi'nde (ERZURUM) tamamladı. 2003'de kazandığı Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu ve Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğrenenliği Tezsiz Yüksek lisansa başlayarak 2009'da mezun oldu.