

**HİDROTERMAL YÖNTEMLE  
(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>ZnO<sub>(1-x)</sub> SENTEZLENMESİ ve  
İNCE FİLM HEDEF MALZEMESİ ÜRETİMİ**

İkbal GÖZDE TUNCOLU

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Temmuz – 2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
(Proje No: 1303F056 ve 1306F131) ve TÜBİTAK (Proje No: 111M670)  
tarafından desteklenmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İkbal Gözde TUNCOLU'nun “**Hidrotermal Yöntemle (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> Sentezlenmesi ve İnce Film Hedef Malzemesi Üretimi**” başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 09.07.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. EMEL ÖZEL	.....
Üye (İkinci Danışman)	: Prof. Dr. ENDER SUVACI	.....
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN	.....
Üye	: Doç. Dr. MURAT ERDEM	.....
Üye	: Yrd. Doç. Dr. GÖKTUĞ GÜNKAYA	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Hidrotermal Yöntemle  $(\text{SnO}_2)_x\text{ZnO}_{(1-x)}$  Sentezlenmesi ve

İnce Film Hedef Malzemesi Üretimi

İkbal Gözde TUNCOLU

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL  
2014, 138 sayfa

Bu çalışmada, hidrotermal yöntemle sentezlenen, geniş uygulama alanına sahip  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozlarının faz gelişimleri farklı x değerlerinde ( $x=0-1$ ) incelenmiştir. Uygulanan sentez koşulları altında, x değerinin değişimine bağlı olarak ZnO ( $x=0$ ),  $\text{SnO}_2$  ( $x=1$ ) ve  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ( $x=0.29$ ) fazlarının oluştuğu,  $\text{ZnSnO}_3$  fazının ise oluşmadığı tespit edilmiştir. ZnO fazının oluşumu, pH, başlangıç maddesinin derişimi, sentez ortamı ve süresi gibi süreç parametreleri açılarından değerlendirilmiştir. %99.96 (kütlece) saflıkta, 4-10  $\mu\text{m}$  tane boyutunda  $100^\circ\text{C}$ 'de, çiçeksi ve çubuksu morfolojilerde ZnO tozu hidrotermal metot ile başarıyla sentezlenmiştir.  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ve  $\text{ZnSnO}_3$  fazlarının saf olarak sentezlenebilmesi için başlangıç maddesi derişimi, hidrotermal sentez sıcaklığı ve süresi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar %99.93 (kütlece) saflıkta  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozlarının molce  $\text{Zn}/\text{Sn} = 2.4:1$  olacak şekilde, pH' 9.0'da,  $220^\circ\text{C}$ 'de ve 24 saat süreyle hidrotermal süreç sonucunda üretilebileceğini göstermiştir. Elde edilen kararlı faza sahip tozların ince film uygulamalarında kullanılabilmesi için sinterleme davranışları incelenmiş ve seramik hedef malzeme haline getirilmişlerdir. Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO tozu için sinterleme sıcaklığı  $1100^\circ\text{C}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozu için ise  $1200^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hidrotermal yöntem,  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , ZnO,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ , hedef malzeme

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

İkbal Gözde TUNCOLU

Anadolu University

Synthesis of  $(\text{SnO}_2)_x\text{ZnO}_{(1-x)}$  via Hydrothermal Method and

Production of Target Materials

Graduate School of Sciences

Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel Özel

2014, 138 pages

In this study, phase development of hydrothermally synthesized  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  powder which has wide range of application areas, was examined with different x values ( $x=0-1$ ). Depending on the changing x value ZnO ( $x = 0$ ),  $\text{SnO}_2$  ( $x = 1$ ) and  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ( $x=0.29$ ) phases have been obtained, while  $\text{ZnSnO}_3$  has not been obtained under the conditions of synthesis. Formation of ZnO phase pH, concentration of starting material, synthesis environments and time were evaluated in terms of process parameters. ZnO powder which has 99.96% purity (by mass), 4-10  $\mu\text{m}$  particle size, flower and rod like morphology, was synthesized successfully at 100 ° C by the hydrothermal method. Concentration of starting material, hydrothermal synthesis temperature and time were studied in detail for obtaining of pure  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  and  $\text{ZnSnO}_3$  phases. The results showed that 99.93% (by mass) purity of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  powder can be produced Zn/Sn=2.4:1 by mole with 220°C, 24 hours by hydrothermal synthesis. Sintering behavior of obtained powders which have stable phases, have been examined and formed into the ceramic target materials for to be used in thin film applications. Sintering temperatures were determined 1100°C for ZnO and 1200°C for  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

**Keywords:** Hydrothermal method,  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , ZnO,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ , target material

## TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince desteğini esirgemeyen sayın danışman hocalarım Doç. Dr. Emel Özel ve Prof. Dr. Ender Suvacı'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince iki yıl boyunca birlikte yürütmüş olduğumuz projede görev alan sayın Prof.Dr. Stanislav Rembeza ve Prof.Dr. Ekaterina Rembeza'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Lisans dönemimde laboratuvar çalışmalarına birlikte başladığım arkadaşım Güneş Alp Yakaboylu'ya yardımları için teşekkür ederim.

Lisans tezim süresince deneysel çalışmalarımda yardımları ve keyifli sohbetleriyle her daim kendimi iyi hissettiren arkadaşım Uğurcan Özöğüt'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimde birlikte aynı projede çalıştığım, kendisinden çok şey öğrendiğim, türlü sıkıntıları dönemlerimde yanımda olan ve çok güzel anılarımda var olan arkadaşım Cem Açıkarsarı'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimde laboratuvarımıza çalışmaya başlayan, cana yakın ve yardımsever kişiliği ile kendini her zaman belli eden arkadaşım Şükrü Can'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Yasemin Çelik ve Ali Çelik'e teşekkür ederim.

Her türlü zorlukta ve mutlu anlarda yanımda olan, herkesin sahip olamayacağı kadar kıymetli bir dostluğu paylaştığımız sevgili arkadaşlarım Beyza Arvas'a, Ozan Ünal'a ve Tahsin Teventler'e çok teşekkür ederim.

Son olarak çalışmam boyunca beni sonsuz sabır ve anlayışla destekleyen, varlıklarıyla kendimi her daim şanslı hissettiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

İ.Gözde TUNCOLU

Temmuz 2014

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. YARI İLETKEN METAL OKSİTLER</b>	<b>2</b>
2.1. Çinko Oksit (ZnO).....	2
2.2. Kalay Oksit (SnO <sub>2</sub> ).....	4
2.3. Çinko-Kalay Oksit ((SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> ) Toz Sistemleri (ZnO).....	6
<b>3. HİDROTERMAL SENTEZLE (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> TOZLARININ ÜRETİMİ</b>	<b>9</b>
3.2. (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x=0): ZnO Üretimi .....	12
3.2. (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x=1): SnO <sub>2</sub> Üretimi .....	13
3.3. (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x=0.33): Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> Üretimi .....	13
<b>4. İNCE FİLM UYGULAMALARI İÇİN HEDEF MALZEME ELDESİ</b>	<b>15</b>
4.1. İnce Film Büyütme Yöntemleri ve Uygulamaları.....	15
4.2. Hedef Malzeme Eldesi .....	23
<b>5. AMAÇ</b>	<b>27</b>
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>28</b>
6.1. Hidrotermal Sentezle (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x=0-1) Toz Sentezi	28
6.1.1. (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x=0): ZnO toz sentezi.....	28
6.1.2. (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x=1): SnO <sub>2</sub> toz sentezi .....	29

6.1.3. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0.33$ ): $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ toz sentezi.....	30
6.2. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0-1$ ) Tozlarının Karakterizasyonu .....	33
6.3. Hedef Malzeme Üretimi.....	34

## **7. SONUÇLAR** **38**

7.1. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0$ ): ZnO üretimi.....	38
7.1.1. Hidrotermal sentez öncesi ara ürün (jel) sentezi .....	38
7.1.2. Reaktörde, karıştırmalı ortamda ZnO sentezi .....	39
7.1.3. Kestamid bombada, karıştırmasız ortamda ZnO sentezi.....	43
7.2. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=1$ ): $\text{SnO}_2$ üretimi .....	56
7.3. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0-1$ ) tozlarının üretimi.....	56
7.3.1. Hidrotermal sentez öncesi ara ürün (jel) sentezi .....	56
7.3.2. Hidrotermal sentez sıcaklığının etkisi .....	64
7.3.3. Farklı x değerleriyle $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ tozlarının üretimi.....	70
7.4. Süreç Parametrelerinin $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ Fazının Oluşumuna Etkisi.....	89
7.4.1. Hidrotermal sentez sıcaklığının etkisi .....	90
7.4.2. Hidrotermal sentez süresinin etkisi .....	91
7.4.3. Başlangıç maddesi derişiminin etkisi.....	90
7.5. Hidrotermal Sentezle $\text{ZnSnO}_3$ ( $\text{Zn}:\text{Sn}=1:1$ ) Tozlarının Üretilmesi .....	95
7.6. ZnO ve $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ Tozlarından Hedef Malzeme Eldesi .....	104
7.6.1. Ticari ZnO tozunun sinterleme davranışları.....	104
7.6.2. Hidrotermal metotla üretilen ZnO tozunun sinterleme davranışı..	111
7.6.3. Hidrotermal metotla üretilen $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ tozunun sinterleme davranışı .....	124
7.6.4. Hidrotermal metotla üretilen ZnO, $\text{SnO}_2$ ve $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ tozlarından elde edilen hedef malzemelerinin fiziksel özellikleri.....	129

## **8. GENEL DEĞERLENDİRME** **132**

## **KAYNAKLAR** **134**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. ZnO kristal yapıları (a) kaya tuzu, (b) çinko blend ve (c) hegzagonal würtzit .....	2
2.1. Kalay oksidin rutil kristal yapısı .....	4
2.3. Çinko stanat (ZTO) fazlarının kristal yapıları.....	7
4.1. İnce film büyütme modeli .....	15
4.2. İnce film büyütme yöntemlerinin şematik gösterimi .....	17
4.3. Magnetron sıçratma sistemi ile film büyütme.....	19
4.4. (a) Pres yöntemi ile hazırlanmış seramik hedef malzemeler ve (b) magnetron sıçratma yönteminde kullanılacak ekipmanlar bütünü.....	21
6.1. Hidrotermal sentezle ZnO toz üretimi akış şeması .....	29
6.2. Hidrotermal sentezle $Zn_2SnO_4$ toz üretimi akış şeması .....	32
6.3. (a) ZnO ve (b) $Zn_2SnO_4$ tozları için bağlayıcı giderme süreci.....	35
6.4. Hidrotermal sentezle $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ ( $x=0-1$ ) üretilen tozların şekillendirilmesi ve sinterleme süreci .....	37
7.1. Farklı pH değerlerinde direkt çöktürülen jelin XRD desenleri.....	38
7.2. Farklı pH ortamlarında çöktürülen jellerden hidrotermal reaktörde sentezlenen tozların XRD desenleri .....	39
7.3. Farklı başlangıç derişimlerine sahip jellerden reaktörde hidrotermal sentez sonrası oluşan tozların XRD deseni .....	40
7.4. Başlangıç maddesinin (a) 0.25M (b) 0.5M (c) 0.75M ve (d) 1M derişimleri için hidrotermal reaktörde sentez sonucu oluşan ZnO tozlarının SEM görüntüleri .....	42
7.5. Başlangıç madde derişimine bağlı olarak kestamidte, hidrotermal sentez sonucu oluşan tozların XRD desenleri.....	43
7.6. 1M başlangıç maddesinden kestamidte hidrotermal sentez sonucu elde edilen ZnO tozunun FT-IR analiz sonucu .....	45
7.7. 1M başlangıç madde derişiminde kestamidte hidrotermal sentez sonucu üretilen tozun TG-DTA sonucu .....	45

<b>7.8.</b> 1M çinko nitrat başlangıç tuzuyla kestamidte hidrotermal sentez sonucu üretilen tozun tane boyut dağılımı .....	46
<b>7.9.</b> 1M başlangıç madde derişimine sahip jelden etüvde kestamid bombada 100 °C’de 12 saatte gerçekleştirilen hidrotermal sentez sonucu oluşan çinko oksit tozunun (a) 5 kX (b) 10 kX (c) 20 kX ve (d) 30 kX, büyütmelede ikincil elektron SEM görüntüsü.....	48
<b>7.10.</b> Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO’nun (a) SEM görüntüsü, (b) STEM görüntüsü, (c) boyca tane boyut değişimi ve (d) ence tane boyut değişimi.....	51
<b>7.11.</b> 1M başlangıç madde derişiminde, pH 8.4 ve 100°C’de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri .....	52
<b>7.12.</b> 1M başlangıç madde derişimine sahip kestamidte hidrotermal sentez sonucu oluşan çinko oksit tozunun (a)1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat, (d) 4 saat, (e) 5 saat ve f) 6 saat sonrası ZnO tozunun SEM görüntüsü .....	55
<b>7.13.</b> x=0.33 değeri için (molce Zn:Sn =2:1) direk çöktürme yöntemiyle hazırlanan jellerin XRD desenleri.....	57
<b>7.14.</b> a) Sn(OH) <sub>4</sub> ve (b) ZnO’nun pH-çözünürlük diyagramları.....	58
<b>7.15.</b> x =0.33 için farklı pH’larda çöktürülen jellerden pH 10’da 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri.....	60
<b>7.16.</b> Jel çöktürme pH’ının sentez verimine etkisi.....	60
<b>7.17.</b> x=0.33 için pH=8’de çöktürülen jelin, pH=9 ve pH=10’da çözülerek reaktöre beslenmesiyle sentezlenen tozların XRD desenleri .....	61
<b>7.18.</b> Farklı yıkama süreçleri uygulanan jellerden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri .....	63
<b>7.19.</b> Farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri .....	65
<b>7.20.</b> 220°C’de 24 süreyle sentezlenen tozun 800°C’de 2 saat boyunca kalsine edildikten sonraki XRD desenleri.....	65

7.21. (a) 220°C’de 24 süreyle sentezlenen ve (b) 800°C’de 2 saat boyunca kalsine edilen tozların ikincil elektron mikroskobu görüntüleri .....	66
7.22. $x=0.33$ değerinde, 220°C’de 24 saat süreyle sentezlenen tozun STEM görüntüsü .....	67
7.23. $x=0.33$ değerinde, 220°C’de 24 saat süreyle sentezlenen tozun STEM görüntüsü üzerinden yapılan (a) 1 nolu bölge ve (b) 2 nolu bölgenin EDX analizi.....	68
7.24. Farklı $x$ değerlerinde sentezlenen $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ tozlarının XRD desenleri .....	71
7.25. 220°C’de 24 saat süreyle $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ sistemi için farklı $x$ değerlerinde sentezlenen tozların XRD desenleri .....	76
7.26. Farklı $x$ değerleri bağlı olarak pH 8.0’de çöktürülen jellerden ayrılan süpernatant sıvısı içerisinde çözünün $\text{Zn}^{2+}$ kationunun ICP ile belirlenen miktarları.....	77
7.27. Farklı $x$ değerleri ( $x = 0.29, 0.30, 0.31, 0.32$ ve $0.33$ ) için sentezlenen tozların 800°C’de 2 saat kalsinasyonu sonrası XRD desenleri .....	80
7.28. Farklı $x$ değerleri ( $x= 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$ ve $1.00$ ) için sentezlenen $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ tozlarının XRD desenleri.....	84
7.29. $x=0.29$ değerinde, 220°C’de 24 saat süreyle sentezlenen saf $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ STEM görüntüsü.....	86
7.30. $x=0.29$ değerinde, 220°C’de 24 saat süreyle sentezlenen saf $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ tozunu STEM görüntüsü üzerinden yapılan (a) 1 nolu bölge ve (b) 2 nolu bölgenin EDX analizi .....	87
7.31. Farklı hidrotermal sentez sıcaklıkları altında 24 saatte sentezlenen $x=0.29$ tozunun XRD desenleri .....	90
7.32. Farklı hidrotermal sentez sıcaklıkları altında 24 saatte sentezlenen $x=0.29$ tozunun faz gelişiminin şematik gösterimi .....	91
7.33. Farklı hidrotermal sentez süreleri altında 220°C’de sentezlenen $x=0.29$ tozunun XRD desenleri.....	92

<b>7.34.</b> Farklı hidrotermal sentez sürelerinde 220°C’de sentezlenen x=0.29 tozunun faz gelişiminin şematik gösterimi .....	93
<b>7.35.</b> Farklı başlangıç madde derişimlerinde, 220°C’de 24 saatte sentezlenen x=0.29 tozunun XRD desenleri .....	94
<b>7.36.</b> Farklı başlangıç madde derişimlerinde 220°C’de 24 saatte sentezlenen x=0.29 tozunun faz gelişiminin şematik gösterimi .....	95
<b>7.37.</b> x=0.5 için farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri.....	96
<b>7.38.</b> Farklı başlangıç madde derişimine sahip jellerden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri .....	97
<b>7.39.</b> 0.25M başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jelin farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri.....	98
<b>7.40.</b> 0.25M başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jellerin farklı sıcaklıklarda 10 saat süreyle sentezlenmesi sonucu üretilen tozların XRD desenleri.....	99
<b>7.41.</b> Farklı başlangıç madde derişimlerinde hazırlanan jellerin 140°C’de 10 saat süreyle sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri .....	100
<b>7.42.</b> 0.1M başlangıç madde derişimleri ile hazırlanan jellerin 140°C’de farklı sürelerde sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri.....	101
<b>7.43.</b> Farklı başlangıç madde derişimleri ile hazırlanan jellerden 140°C’de 5 saat süre ile sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri .....	102
<b>7.44.</b> 0.02M ZnAc <sub>2</sub> başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jelin 160°C’de 12 saat süre ile sentezlenmesiyle üretilen tozun XRD desenleri .....	103
<b>7.45.</b> Ticari ZnO tozunun XRD deseni .....	105
<b>7.46.</b> Ticari ZnO tozunun SEM görüntüsü.....	105
<b>7.47.</b> Ticari ZnO tozunun pres basıncına bağlı olarak % yağ yoğunluk değişimi.....	106

<b>7.48.</b> Bağlayıcı ve plastikleştirici içeren ticari ZnO tozunun TG-DTA eğrileri .....	107
<b>7.49.</b> 300 MPa basınç ile preslenmiş ticari ZnO TMA eğrisi .....	108
<b>7.50.</b> Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ticari ZnO'nun %relatif yoğunluğundaki değişim .....	109
<b>7.51.</b> (a)1100, (b) 1200 ve (c) 1300°C'de 2 saat süreyle sinterlenen ticari ZnO'nun SEM görüntüleri.....	110
<b>7.52</b> Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ticari ZnO'nun tane boyutunun değişimi.....	111
<b>7.53.</b> Hidrotermal metot ile sentezlenmiş ZnO tozunun pres basıncına bağlı olarak % yaş yoğunluk değerlerinin değişimi.....	112
<b>7.54.</b> Hidrotermal metot ile sentezlenmiş ZnO tozunun TG-DTA eğrileri .....	113
<b>7.55.</b> 300 MPa basınç ile preslenmiş hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO tozunun TMA eğrisi .....	113
<b>7.56.</b> Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak ZnO tozunun %relatif yoğunluklarındaki değişim.....	114
<b>7.57.</b> (a)1000, (b) 1100 ve (c) 1200°C'de 2 saat süreyle ısıl işleme tabii tutulan hidrotermal metotla üretilen ZnO'nun SEM görüntüleri.....	116
<b>7.58.</b> Hidrotermal yöntemle kestamidte üretilen 1M'lık başlangıç maddesinden elde edilen ZnO tozlarının (a) t=0 ve atritör değirmende süreye bağlı yaş öğütmesi sonrası (b)15 dk, (c) 30 dk, (d) 45 dk, (e) 60 dk, (f)75 dk tane boyut dağılımı ve SEM görüntüleri.....	122
<b>7.59.</b> Atritör değirmende yaş öğütme sonucu elde edilen süreye bağlı tane boyut değişimi (d50).....	123
<b>7.60.</b> Atritörde öğütülen ZnO tozlarının süreye bağlı olarak morfoloji değişimi.....	124
<b>7.61.</b> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> tozunun TG-DTA eğrisi .....	125
<b>7.62.</b> 200 MPa basınç ile preslenmiş Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> tozunun TMA eğrisi .....	126

- 7.63.** Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak  $Zn_2SnO_4$ 'ün %relatif yoğunluğundaki değişim .....127
- 7.64.** (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200 ve (d) 1300°C'de 2 saat süreyle ısıtılma işlemine tabii tutulan  $Zn_2SnO_4$ 'ün SEM görüntüleri .....129
- 7.65.** Hedef malzeme olarak hazırlanan (a) ZnO, (b) SnO<sub>2</sub> ve (c)  $Zn_2SnO_4$  seramiklerinin kırık yüzeyden çekilen SEM görüntüleri .....131

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Çinko oksidin temel fiziksel özellikleri .....	3
2.2. Kalay oksidin temel fiziksel özellikleri .....	5
3.1. İleri teknoloji seramikleri üretiminde aranan ideal toz karakteristikleri .....	9
3.2. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş yüksek performansa sahip malzemeler ve uygulamaları .....	11
4.1. İnce film büyütme tekniklerinden buharlaştırma ve sıçratma karşılaştırma tablosu.....	18
4.2. Yaygın kullanılan ince film büyütme teknikleri ve özellikleri .....	22
7.1. 1M'lık başlangıç maddesinden elde edilen jelden 100°C'de 3 saat hidrotermal sentez sonrası oluşan ZnO tozunun XRF sonucu.....	40
7.2. 1M'lık başlangıç maddesinden elde edilen, kestamidte 100 °C'de 12 saat etüvde hidrotermal yöntemle üretilen ZnO tozunun XRF sonucu .....	44
7.3. Farklı x değerlerine bağlı olarak pH 8'de çöktürülen jellerden ayrılan supernatantların ICP sonuçları .....	76
7.4. Farklı x değerleri için sentezlenen (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> tozlarının faz dağılımlarının (a) listelendirilmiş ve (b) haritalandırılmış sonuçları .....	88
7.5. x=0.29 Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> tozunun XRF analizi sonuçları.....	89
7.6. Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO tozlarının atritör değirmende yaş öğütme sonucu elde edilen süreye bağlı tane boyutları .....	123
7.7. Magnetron sıçratma metodu ile film üretiminde kullanılan SnO <sub>2</sub> , ZnO ve Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> hedef malzemelerin fiziksel özellikleri.....	130

## 1. GİRİŞ

Malzeme bilimi, çeşitli uygulama alanlarında artan endüstriyel ve ticari ihtiyaçları karşılayabilen ve yeni araştırmalara açık bir bilim dalıdır. Gelişen teknoloji ile birlikte özellikle elektronik malzemeler günlük hayatta yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik, metal ve polimer esaslı birçok üstün özellikli malzemenin bir arada kullanıldığı telefon, bilgisayar ve sensörler elektronik uygulamalarda ilk akla gelen örneklerdendir. Günümüzde, kullanılan malzemenin elektronik yapısı ve optik özellikleri sayesinde malzemeye saydamlık özelliği katan transparan (şeffaf) elektrotlar telefon ve bilgisayar ekranlarında kullanılırken, sensörlerde ise ince film teknolojileri kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda yaygın olarak kullanılan malzemeler ise metal oksit yarı iletkenlerdir. Örneğin, metal oksit ZnO-SnO<sub>2</sub> malzemeler yanıcı ve zararlı gazların algılanması konusunda yüksek bir potansiyele sahiptir ve bu nedenle hem yığinsal (bulk) hem de ince film şeklinde gaz sensörü uygulamaları için güçlü adaylar arasındadır. Gaz sensörü uygulamalarının yanı sıra ZnO-SnO<sub>2</sub> filmleri, OLED göstergelerinde ve saydam elektroniklerin diğer uygulamalar için saydam ince film transistörlerin hazırlanmasında kullanılabilme potansiyeline de sahiptir.

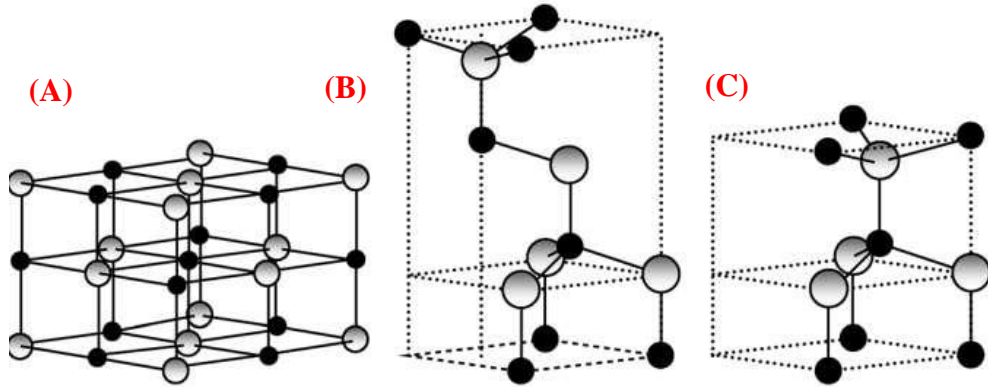
Bu tez kapsamında, (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> toz sisteminin sensörlerde ve şeffaf elektrotlarda kullanım potansiyelinin araştırılmış, hidrotermal sentez ile üretilen (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> tozlarının, farklı x değerlerine bağlı olarak faz gelişimleri incelenmiş, elde edilen tozlar şekillendirme ve ısı işlem süreçlerinin ardından hedef malzemesi haline getirilmiştir.

## 2. YARI İLETKEN METAL OKSİTLER

Bu bölümde, ince film uygulamalarında kullanılan hedef malzemeler için ZnO ve SnO<sub>2</sub> ve (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> toz sisteminin genel özellikleri ve kullanım alanlarını içeren bilgiler sunulmuştur.

### 2.1. Çinko Oksit (ZnO)

II A grubunda bulunan metalik çinkonun oksit formu olan çinko oksit, yarı iletkenlik ile iyonik malzeme sınırında yer almaktadır. Genelde n tipi yarı iletkenlik göstermesine rağmen belirli koşullar altında p tipi iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir (Özer, 2006). II-VI grubu çift bileşenli yarı iletkenlerin birçoğunda olduğu gibi çinko oksit würtzit, çinko blend veya sodyum klorür yapısında kristalleşmektedir. ZnO, çinko blend yapısında sadece kübik kristal yapıya sahip altlıklar üzerinde büyütüldüğünde kararlı kalabilmekte ve sodyum klorür yapısına ise ancak yüksek hidrostatik basınçlarda (10 GPa) dönüşebilmektedir (Özer, 2010). ZnO'nun kristal yapıları Şekil 2.1'de ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Steiner, 2004).



Şekil 2.1. ZnO kristal yapıları (a) kaya tuzu, (b) çinko blend ve (c) hegzagonal würtzit (Özer, 2006) (Siyah renkli küreler oksijen atomlarını, gri renkli küreler çinko atomlarını temsil etmektedir.)

**Çizelge 2.1.** Çinko oksidin temel fiziksel özellikleri (Steiner, 2004)

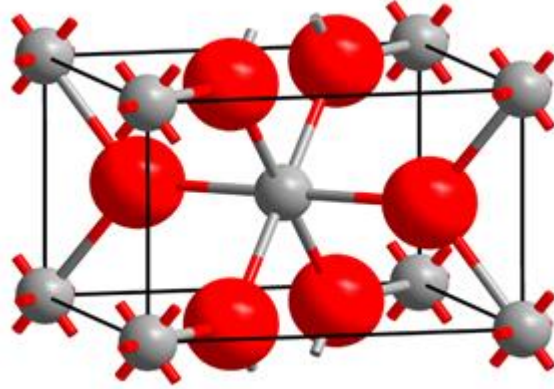
Özellikler	Parametreler
Kristal Yapı	Wurtzit
Uzay Grubu	P <sub>6</sub> 3mc
Latis sabitleri (T = 300 K)	ao: 0.32469 nm co: 0.52069 nm c/a : 1.602 nm. u: 0.3825 nm
Yoğunluk	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8.66
Bant enerji boşluğu	3.37 eV
Taşıyıcı derişimi	< 106 cm <sup>-3</sup>
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Elektron hareketliliği	(T = 300 K) 200 cm <sup>2</sup> /V.s
Boşluk hareketliliği	(T = 300 K) 5 - 50 cm <sup>2</sup> /V.s

Piezoelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biri olan çinko oksit, elektronik, optik, boya ve pigment sanayi, ilaç ve kozmetik endüstrisi başta olmak üzere akustik dalga cihazları, kimyasal sensörler, iletkenlik elektrotları, güneş pilleri ve fotoelektrik cihazlar, ısı aynaları, düz panelli diyotlar ve mikro cihazlarda sıklıkla kullanılır. Bunun yanı sıra ZnO

televizyon tüpleri, floresan lambaları için fosfor üretiminde yarıiletken olarak kullanılmaktadır. 1960'lı yıllardan bu yana da gaz sensörleri, transdüser uygulamaları için çinko oksit ince filmleri aktif olarak kullanılmaktadır (Wang, 2004).

## 2.2. Kalay Oksit ( $\text{SnO}_2$ )

Kalay oksit, yüksek kimyasal ve mekanik dayanıma sahip olan n tipi yarı iletken bir malzemedir. Tetragonal kristal düzenine sahip olan  $\text{SnO}_2$  rutil kristal yapısına sahiptir. Mineral ismi ise kasiterittir (Şekil 2.2) (Delgado, 1996). Kalay oksidin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir (Batzill ve Diebold, 2005).



**Şekil 2.2.** Kalay oksidin rutil kristal yapısı. Kırmızı küreler oksijeni gri küreler ise kalayı temsil etmektedir (Delgado, 1996).

**Çizelge 2.2.** Kalay oksidin temel fiziksel özellikleri (Batzill ve Diebold, 2005)

Özellikler	Parametreler
Kristal Yapı	Rutil
Uzay Grubu	P <sub>4</sub> 2mm
Latis sabitleri (T = 300 K)	a:0.474 nm b:0.319 nm
Yoğunluk	6.99 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	>1900* °C
Dielektrik sabiti	9.6
Bant enerji boşluğu	3.6 eV
Sertlik (Mohs'a göre)	6.5
Elektron hareketliliği	(T = 300 K) 160 cm <sup>2</sup> /V.s

\*T = 1500 °C de SnO<sub>2</sub>, SnO ve O<sub>2</sub> olarak dekompose olur.

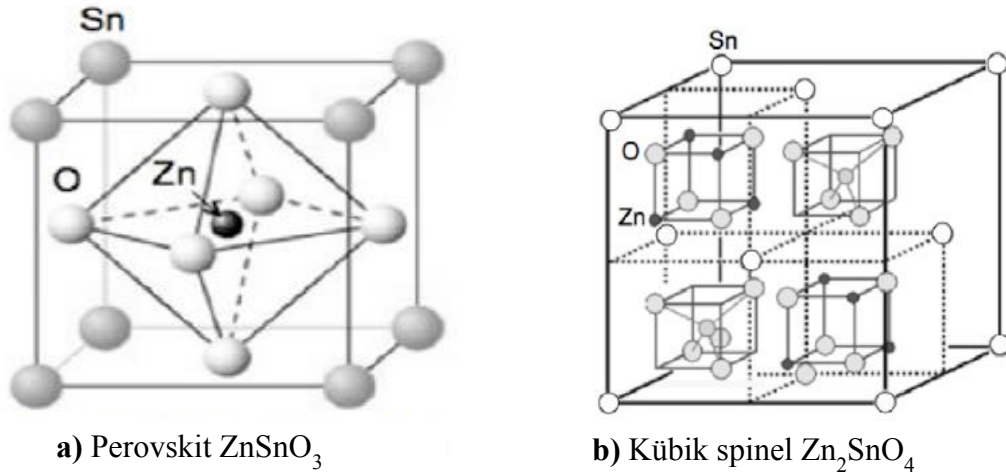
Geniş bant aralığına, sahip olan SnO<sub>2</sub> yüksek elektrik iletkenliği ve optik özellikleri sayesinde başta, transparan elektrotlar, varistörler, güneş hücreleri ve gaz sensörleri olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Batzill ve Diebold, 2005). Gaz sensörlerinde en çok kullanılan malzeme olan SnO<sub>2</sub> ekonomik ve düşük sıcaklıklarda yüksek hassasiyette çalışabilme özelliğine sahip olduğu için tercih edilmektedir. Ancak SnO<sub>2</sub> malzemesinin bazı dezavantajları vardır. Bunlardan en önemlisi neme karşı gösterdiği duyarlılıktır. Bu problemin çözülmesi ve daha düşük gaz derişimlerinde daha yüksek hassasiyet sağlanması amacı ile günümüzde üçlü faz sistemlerine geçilmektedir (Miller ve ark., 2006)

### 2.3. Çinko-Kalay Oksit ((SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>) Toz Sistemleri

Çinko oksit ve kalay oksit n tipi yarıiletkenleri ve bu oksitlerden oluşan SnO<sub>2</sub>-ZnO toz sistemlerinin geniş bant aralıkları ve üstün elektriksel, kimyasal özellikleri sayesinde sensör, varistör, şeffaf (transparan) elektrot, katalizör gibi elektronik parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu tür malzemelerde elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla SnO<sub>2</sub>-ZnO tozlarının üretimine olan ilgi giderek artmaktadır. SnO<sub>2</sub>-ZnO sisteminde yer alan ve üç bileşenli yarıiletken oksitlerden (II-IV-VI oksitleri - A<sup>II</sup><sub>2</sub>B<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>) biri olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> sahip olduğu yüksek elektron hareketliliği, elektriksel iletkenliği ve optik özellikleri ile geniş bir uygulama aralığında kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan başlıcaları, yanıcı gazları ve nemi algılayan sensörler, şeffaf (transparan) iletken elektrotlar (TCO), fonksiyonel kaplamalar, fotovoltaiik cihazlar vb. sistemlerdir (Nikolic ve ark., 2001). Örneğin şeffaf iletken elektrot uygulamalarında kalay ile katkılanmış indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn = ITO) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak indiyum oksit rezervlerin tükenmek üzere olması, dolayısıyla maliyetinin gittikçe artması alternatif malzeme arayışını gündeme getirmiş, ZnO-SnO<sub>2</sub> malzemesi de üstün özellikleri sayesinde bu uygulama için aday malzeme olmuştur. ZnO-SnO<sub>2</sub> malzemelerinin bir diğer uygulaması olan gaz sensörlerinde de, sensör özelliklerinin geliştirilmesi, karşılaşılan problemlerin minimize edilmesi için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Çinko stant ya da ZTO olarak adlandırılan ZnO-SnO<sub>2</sub> malzemesi, n tipi, üç bileşenli (II-IV-VI) bir yarıiletken oksittir. Yarı kararlı, peroksit yapıda olan ZnSnO<sub>3</sub> ve kararlı, ters kübik spinel yapıda olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazlarına sahiptir. Katı hal reaksiyonları ile kristalleşebilen çinko stannat 300-500°C sıcaklık aralığında yarı kararlı ZnSnO<sub>3</sub>'e dönüşürken, sıcaklık 600°C üzerine çıktığında termodinamik açıdan kararlı formu olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> yapısına dönüşmektedir (Baruah ve Dutta, 2011). Şekil 2.3'de ZTO fazlarının kristal yapıları şematize edilmiştir (Baruah ve Dutta, 2011). İkili sistemlerle karşılaştırıldığında Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> yapısı kimyasal yönden çok daha kararlı bir formdur. Uzay grubu olarak Fd3-m, a<sub>0</sub> kafes parametresi ise 8.65 Å dur. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> sahip olduğu yüksek elektron hareketliliği elektriksel iletkenliği ve optik özellikleri ile geniş bir uygulama

aralığında kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları, yanıcı gazları ve nemi algılayan sensörler, şeffaf elektrotlar, fonksiyonel kaplamalar, fotovoltaiik cihazlar vb. sistemlerdir (Baruah ve Dutta, 2011; Nikolic ve ark., 2001; Hongliang ve ark., 2006).



Şekil 2.3. Çinko stanat (ZTO) fazlarının kristal yapıları (Baruah ve Dutta, 2011)

Literatüre bakıldığında  $ZnSnO_3$  ve  $Zn_2SnO_4$  hakkında çok fazla detaylı çalışmanın yapılmamış olduğunu görülmektedir.  $ZnSnO_3$  yarı kararlı ara fazı, termodinamik olarak denge (kararlı) formu olan  $Zn_2SnO_4$ 'e dönüşme eğilimi göstermesinden dolayı üretimi oldukça zordur. Öte yandan  $Zn_2SnO_4$  fazının termal buharlaştırma, sol-jel, yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonları, birlikte çöktürme ve hidrotermal sentez gibi çeşitli yöntemlerle farklı uygulamalar için üretildiği literatürde ifade edilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları şöyledir. Mihaü ve ark.(2011) yapmış oldukları çalışmada tüm derişim aralıklarında farklı sıcaklıklarda  $ZnO-SnO_2$  sistemi için faz oluşumlarını yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonları ile incelemiştir. 1300°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda farklı derişimlerde çalışılan sistemde saf  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Zn_2SnO_4$  ( $ZnO:SnO_2=2:1$  molar oran) ve bu fazların bir arada olduğu sistemler gözlemlenirken  $ZnSnO_3$  oluşumu görülmemiştir. Wang ve ark.(2007) ise birlikte çöktürme yöntemiyle  $Zn_2SnO_4$  fazını elde etmiş ve fotoluminesans etkisi üzerine çeşitli incelemeler yapmıştır. Sol-jel yöntemiyle  $Zn_2SnO_4 - LiZnVO_4$  filmleri üzerine çalışan Fu ve ark. (2002) neme hassasiyeti olan sensörler hakkında çalışmalar yapmışlardır. Wu ve ark.

(2009) hidrotermal yöntemle tabakalı (sheet-like) ve kübik morfolojide  $Zn_2SnO_4$  sentezlemiş ve tabakalı morfolojide fotokatalitik aktivitenin daha iyi sonuç verdiğini ispatlamıştır.

### 3. HİDROTERMAL SENTEZLE $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ TOZLARININ ÜRETİMİ

Seramik malzemeler geçmişten günümüze hem geleneksel hem de ileri teknoloji seviyelerindeki uygulamalarda kullanılmaktadır. Uygulamanın istenilen özelliklere sahip olması için, malzeme seramik hale getirilmeden önce toz özellikleri, üretim yöntemleri gibi pek çok parametre kontrol edilmelidir. Örneğin; ince film uygulamasında kullanılacak olan seramik hedef malzemenin karakteristik ve fiziksel özellikleri ince filmlerin fiziksel ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. İleri teknoloji seramikleri üretiminde aranan ideal toz karakteristikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir (Rahaman, 2003).

**Çizelge 3.1.** İleri teknoloji seramikleri üretiminde aranan ideal toz karakteristikleri (Rahaman, 2003)

<b>Toz karakteristikleri</b>	<b>İstenilen Özellikler</b>
Tane boyutu	$< 1\ \mu\text{m}$
Tane boyut dağılımı	Dar
Tane şekli	Küresel ya da eş eksenli
Aglomerasyon durumu	Aglomerasyon olmaması
Kimyasal bileşim	Yüksek saflık
Faz bileşim	Tek fazlı yapı

Seramik toz üretim yöntemleri genel olarak 3 ana başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar katı, sıvı ve gaz fazı reaksiyonlarıdır. Hidrotermal sentez sıvı faz reaksiyonları grubundadır. Tez kapsamında, ince film uygulamalarında kullanılmak üzere ısı ile hedef malzeme haline getirilen  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) tozları hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem, sulu ya da susuz çözücü ortamında çözünmüş başlangıç malzemesinin yüksek sıcaklık ve basınç ( $T > 25^\circ\text{C}$  and  $P > 1\ \text{atm}$ ) yardımıyla kapalı otoklav sistemlerinde gerçekleşir. Hidrotermal sentezde belirli sıcaklıkta atmosferik basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç ile birlikte düşen serbest oluşum enerjisi ile

kararlı hale getirilirler. Hidrotermal yöntem ile metal oksit sentezinde yaygın olarak kabul edilen direkt (in-situ) dönüşüm ve çözünme-çökme (dissolution-precipitation) olarak adlandırılan iki farklı mekanizma bulunmaktadır. Direkt (in-situ) dönüşüm mekanizması çözelti içerisinde dağıtılan başlangıç bileşenlerinin doğrudan faz dönüşümüne uğramasını içermektedir. Çözünme-çökme mekanizması ise başlangıç bileşenlerinin öncelikle hazırlanan çözelti içerisinde çözünmesini, sonrasında aşırı doygunluğa ulaşmasını ve ardından çökmesini içermektedir (Riman ve Suchanek, 2002; Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Hidrotermal sentezle toz üretimi diğer toz üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, en karmaşık malzemelerin bile istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklerde sentezlenmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca hidrotermal yöntemde, ileri teknoloji seramik tozları tek basamakta herhangi bir kalsinasyon süresine ihtiyaç duyulmadan sentezlenmektedir. Geleneksel (ticari) toz üretim yöntemlerinden kabul edilen direkt ya da birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen tozlar, çöktürme sürecinden sonra istenilen fazın eldesi için ısı işleme maruz kalırlar. Bu kalsinasyon süreci, çöktürülen ince partiküllerin aglomera olmasına ve partiküllerin termal olarak büyümesine yol açar. Bu problemin ortadan kaldırılması için, alternatif toz sentez yöntemi hidrotermal yöntemdir. Hidrotermal yöntemle, homojen, ince tane boyutuna, dar tane boyut dağılımına ve yüksek saflığa sahip toz sentezi üretilmektedir. Ayrıca, hidrotermal yöntem süreç parametrelerinin kontrolüyle, kontrollü tane boyut ve dağılımına ve tane morfolojisine sahip tozlar sentezlenmektedir.

Teknolojik ve bilimsel olarak son yıllarda popülerliği gittikçe artan hidrotermal sentez yöntemi ile birçok malzemenin üretimi mümkün olmaktadır. Çizelge 3.2’de hidrotermal yöntemle sentezlenmiş yüksek performansa sahip malzemeler ve uygulamaları tablolandırılmıştır (Eral, 2006).

**Çizelge 3.2.** Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş yüksek performansa sahip malzemeler ve uygulamaları (Eral, 2006)

Fonksiyon	Malzeme	Uygulama
Elektriksel Yalıtkan	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IC devre altlıkları
Ferroelektrik	BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>	Seramik kapasitörler
Piezoelektrik	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	Sensörler, transdüserler
Optik	(Pb,La) (Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Elektro-optik video görüntüleme, depolama
Termal Yalıtkan	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Refrakterler
Metal Alaşımlar	Cr, Co, Ni	Yüksek performanslı metal alaşımları
Yarıiletkenler	BaTiO <sub>3</sub> , ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , geçiş metal oksitleri	Varistörler
Kimyasal	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , zeolit	Kimyasal sensörler, katalizörler, gaz adsorbsiyonu
Yapısal	ZrO <sub>2</sub> (TZP), Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Otomativ, metal filtreler, ısı dönüştürücüler
Biyolojik	Hidroksiapatit	Yapay kemik
Manyetik	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , BaFe <sub>12</sub> O <sub>18</sub>	Manyetik (data/ses/görsel) depolama
Renklendirici	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> - (Ni,Sb), ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Seramik boyalar, plastik renklendiriciler
Elektriksel İletken	Değerli metaller ve alaşımlar, indiyum kalay oksit	Transparan iletken filmler

### 3.1. (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=0): ZnO Üretimi

Literatür çalışmalarında en fazla karşımıza hidrotermal sentezle ZnO esaslı malzemelerin üretimi çıkmaktadır. 1960'lı yıllardan günümüze kadar hidrotermal sentezle ZnO üretimi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Lu ve Yeh (2000) yaptıkları çalışmada hidrotermal sentez sıcaklığı, süresi ve çözelti pH'ının sistemin verimine, faz gelişimine ve partikül özellikleri (tane boyutu ve morfolojisi) üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, 100-200°C aralığında yapılan hidrotermal sentez denemeleri sonucunda 100°C ve üzerinde kristalin ZnO üretilebileceğini, sentez sıcaklığı arttıkça tane boyutunun (1.3-0.7 µm) ve sentez veriminin (85-60%) azaldığını göstermişlerdir. Daha sonra, 100°C'de sabit tuttukları sentez sıcaklığında 0-2 saat aralığında yapılan çalışmalarda, ilk başlangıçta kristalin ZnO'nin oluştuğunu ve sentez süresine bağlı olarak ZnO tane boyutunun önemli oranda değişmediği gösterilmiştir. pH 9.0'dan 12.0'ye çıkarıldığında, yapının daha homojen olduğunu ve tane morfolojisinin elipsoit yapıdan çubuk yapısına geçtiğini raporlamışlardır. Ayrıca çözelti pH'ı arttığında partikül boyutunun arttığını ve sentez veriminin de azaldığını görmüşlerdir. Hatta pH 12.5'in üzerinde herhangi bir çökelek oluşum gözlenmemiştir. Benzer bir çalışmada Polsonkram ve ark. (2008) tarafından hidrotermal sentez sıcaklığının (65-90°C), başlangıç maddesi derişiminin (0.01-0.1 M) ve sentez süresinin (10-60 dakika) ZnO partikül oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sabit başlangıç maddesi derişimi (0.04 M) ve sentez süresinde (30 dakika) her sentez sıcaklığında kristalin ZnO üretiminin mümkün olduğu, sentez sıcaklığı arttıkça çiçek morfolojisinde partiküllerin tane boyutlarının azaldığını (hem boyca hem de ence) göstermişlerdir. Yine bu çalışmada 75°C'de 15 dakika süreyle yapılan sentezde başlangıç maddesi derişiminin partikül boyutu üzerine etkisi incelenmiş ve başlangıç maddesi derişimi ile birlikte tane kalınlığının (eninin) arttığı gözlenmiştir. Son olarak sentez süresine bağlı olarak yapılan denemelerde, sentez süresi arttıkça partikül boyutunun büyüdüğü görülmüş ve Ostwald irileşmesi tip büyümeyle partikül gelişimi kanıtlanmıştır. Baruah ve Dutta (2009) hidrotermal yöntemle ZnO sentezi üzerine ayrıntılı bir genel değerlendirme hazırlamışlardır. Bu çalışmada hidrotermal yöntemle ZnO sentezi üzerine yapılan birçok çalışma

derlenmiştir. Sentez parametrelerinin özellikle partikül morfolojisi üzerine etkileri tartışılmış, bunun yanında partikül boyut ve dağılımı ve sentez verimi üzerine de olan etkilerine değinilmiştir.

### 3.2. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=1$ ): $\text{SnO}_2$ Üretimi

Literatür çalışmaları incelendiğinde  $\text{SnO}_2$  partiküllerinin hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar, hidrotermal sentez süreç parametrelerinin (sentez sıcaklığı, çözelti pH'ı, başlangıç maddesi derişimi, sentez süresi v.b.) partikül fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkileri (Baik ve ark.,2000; Vuong ve ark.,2004; Ozer ve ark.,2011), solvent tipi (Xi ve ark.,2008) ve süreç ısıtma metodunun (Krishna ve Komarneni,2009) partikül özelliklerine etkileri üzerine olmuştur. Baik ve ark. (2000) 6 nm partikül boyutuna sahip küresel morfolojide  $\text{SnO}_2$  partiküllerini pH'ı 10.5 olan  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden  $200^\circ\text{C}$ 'de 3 saat süreyle sentezlemeyi başarmışlardır. Bu çalışmada başlangıç maddesi derişimi arttıkça (0.033 – 0.2 M) partikül boyutunun arttığını göstermişlerdir. Benzer sonuç Ozer ve arkadaşlarının (2011) yaptıkları çalışmalar sonucunda da gözlenmiştir. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyonu 0.0125 M'den 0.05 M'e çıkarıldığında  $\text{SnO}_2$  partikül boyutunun 3.0 nm'den 5.0 nm'ye arttığı ve partiküllerin Ostwald irileşmesiyle oluştuğu olduğu açıklanmaktadır. Özer ve ark. (2011) küresel morfolojiye sahip  $\text{SnO}_2$  partiküllerini pH'ı 12.0 olan  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden  $200^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlemeyi başarmışlardır. Vuong ve ark. (2004) 6-16 nm tane boyutu aralığındaki  $\text{SnO}_2$  partiküllerini  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden farklı pH'larda (10.5 ve 12.2), farklı sıcaklıklarda (200 ve  $250^\circ\text{C}$ ) ve farklı sürelerde (1-36 saat) hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmişler.

### 3.3. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0.33$ ): $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ Üretimi

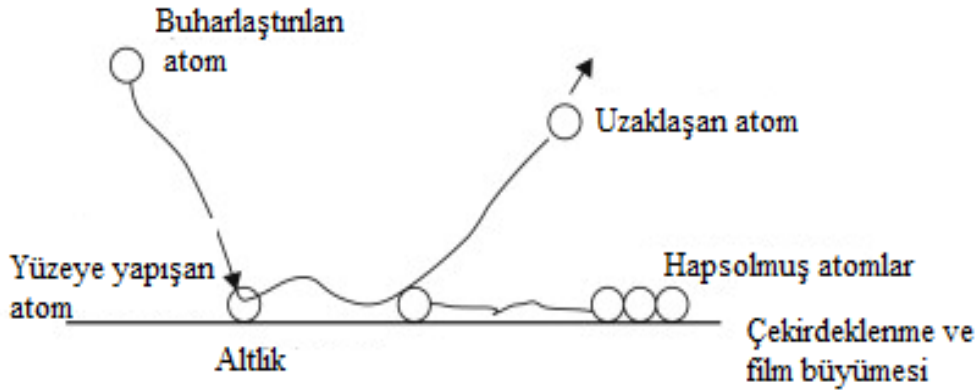
Literatür çalışmalarında  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  partiküllerinin hidrotermal yöntemle sentezlendiğine rastlanmaktadır. Fakat hidrotermal sentez süresince  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  partikül oluşumu hakkında ayrıntılı ve sistematik bir çalışma bulunmamaktadır.

Fang ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada saf  $Zn_2SnO_4$  fazının Zn:Sn katyon oranının 7:3 olduğu oranda minimum  $220^\circ C$  sentez sıcaklığında ve 24 saat sentez süresinde üretilebileceğini raporlamışlardır.  $220^\circ C$ 'de 72 saat süreyle yaptıkları denemelerde farklı oranlarda hazırladıkları karışımlarda (Zn:Sn = 8:2, 7:3, 5:5, 3:7, 2:8) sadece  $SnO_2$ ,  $ZnO$  ve  $Zn_2SnO_4$  fazlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Zhu ve ark. (2009) 2-4 nm çapında 20 nm boyunda çubuk morfolojide  $Zn_2SnO_4$  tozunu  $220^\circ C$ 'de 24 saat süreyle homojen çöktürme sağlayan bir ajan yardımıyla (hidrazin hidrat) üretmişlerdir. Bu çalışmada  $Zn_2SnO_4$  faz oluşumunun sadece direk ya da homojen çöktürmeyle elde edilen jel karakteristiklerine bağlı olarak gelişim incelenmiştir. Bir diğer çalışmada Zeng ve ark.(2008) sentez sıcaklığı ve süresinin  $Zn_2SnO_4$  faz oluşumuna etkilerini incelemişlerdir. Sentez sıcaklığı  $120-250^\circ C$  gibi geniş bir aralıkta incelenmiş ve  $200^\circ C$  ve üzeri sentez sıcaklıklarında  $Zn_2SnO_4$  fazının çöktüğünü göstermişlerdir. Ayrıca, sentez sıcaklığı arttıkça ( $200-250^\circ C$ ) partikül boyutunun azaldığını ve en az 20 saatlik sentez süresinde saf  $Zn_2SnO_4$  fazının elde edildiği vurgulanmıştır. Bu çalışmada, çinko sülfat ve kalay klorür başlangıç maddeleriyle hidrotermal yöntemle çöktürülen  $Zn_2SnO_4$  fazının Ostwald irileşmesiyle oluştuğu deneysel olarak gösterilmiştir.

## 4. İNCE FİLM UYGULAMALARI İÇİN HEDEF MALZEME ELDESİ

### 4.1. İnce Film Büyütme Yöntemleri ve Uygulamaları

Günümüzde hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler oldukça önemli bir yere sahiptir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır (Sönmezoğlu ve ark., 2012). İnce filmler, genel olarak atomların tek tek uygun bir altlık üzerinde büyütülmesi/biriktirilmesi prosesi ile üretilir. Film kalınlığı genellikle birkaç mikronun altındadır. Film kompozisyonu, yapı özellikleri, film kalınlığı gibi ince filmlerin temel özellikleri film biriktirme/büyütme şartlarına bağlıdır. Şekil 4.1’de tipik bir ince film büyütme mekanizması şematize edilmiştir.



Şekil 4.1. İnce film büyütme modeli (Wasa, 2012)

İnce filmler büyürken genel olarak aşağıdaki durumları sergilerler ve etkilenirler;

1. Hedef malzemedan ince film oluşumu rastgele çekirdeklenme ile başlar çekirdeklenme ve büyüme basamakları ile devam eder.
2. Çekirdeklenme ve büyüme basamaklarını sıcaklık, altlık yüzey kimyası gibi çeşitli parametrelere bağlıdır.
3. Çekirdeklenme basamağı dışsal etkilerle (elektron ya da iyon bombardımanı) modifiye edilebilir.
4. Hatalı yapılar, filmde oluşan stresler filmin mikroyapısını etkilemektedir.
5. İnce filmlerdeki faz dağılımları biriktirme şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Wasa, 2012).

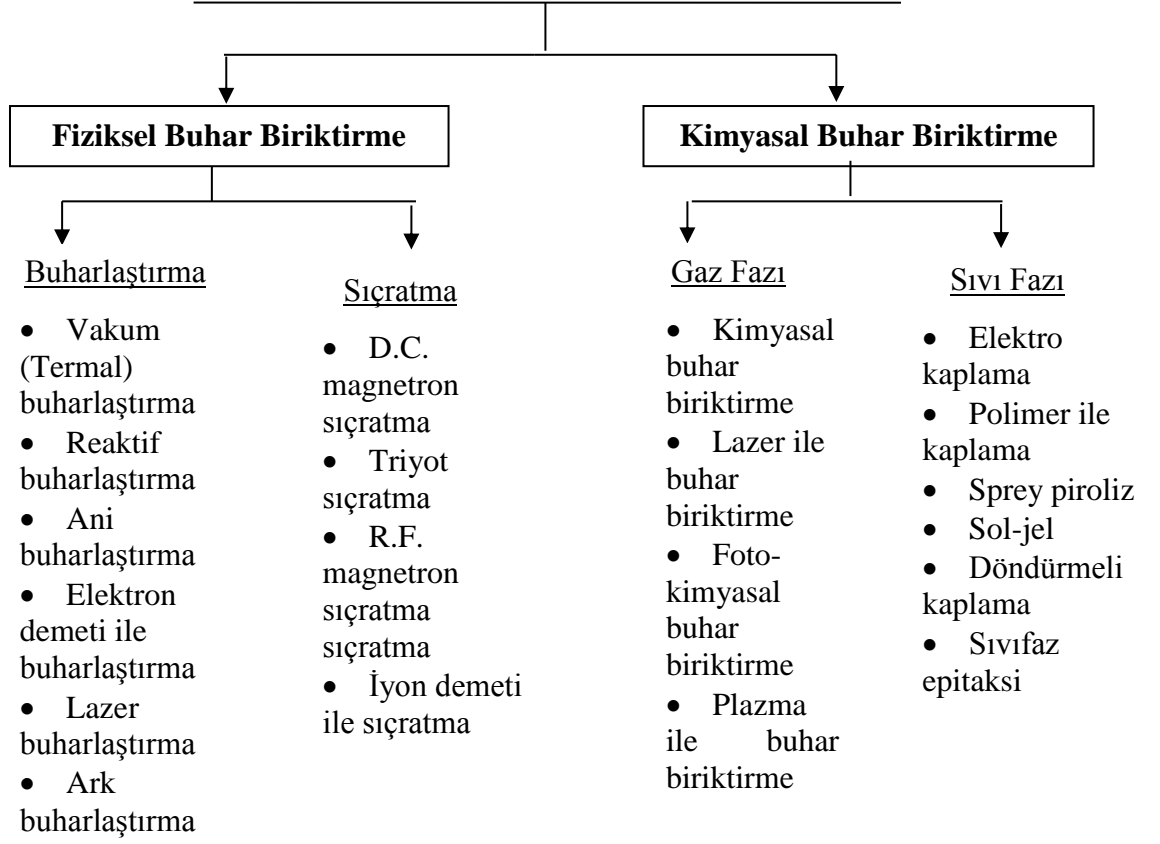
İnce film büyütme yöntemleri fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme olarak 2 ana başlık altında incelenebilir. Fiziksel buhar biriktirmede atomlar, kaynaktan altlığa doğrudan taşınarak film oluşur iken kimyasal buhar biriktirmede altlık yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile film oluşumu meydana gelir (Wasa ve ark., 2004). Fiziksel buhar biriktirme tekniğinin mekanizması,

i) Vakumlu ortamda, bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilmesi.

ii) Katı haldeki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi olarak özetlenebilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

İnce film büyütme yöntemleri Şekil 4.2’de ayrıntılı bir şekilde sınıflandırılmıştır (Mulla ve ark., 2004; Wasa ve ark., 2004).

## İnce Film Büyütme Yöntemleri



Şekil 4.2. İnce film büyütme yöntemlerinin şematik gösterimi (Mulla ve ark., 2004; Wasa ve ark., 2004)

Vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan fiziksel buhar biriktirme ile kaplama yöntemi buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Sıçratma tekniği ile üretilen filmlerin buharlaştırma tekniği ile üretilen filmlere nazaran daha yoğun, homojen ve sabit stokiyometriye sahip olduğu ancak vakum seviyesinin düşük olmasından dolayı sıçratma esnasında yönelmenin yaygın olduğu bilinmektedir (Chen, 2004). Çizelge 4.1’de ince film büyütme tekniklerinden buharlaştırma ve sıçratma karşılaştırılmıştır.

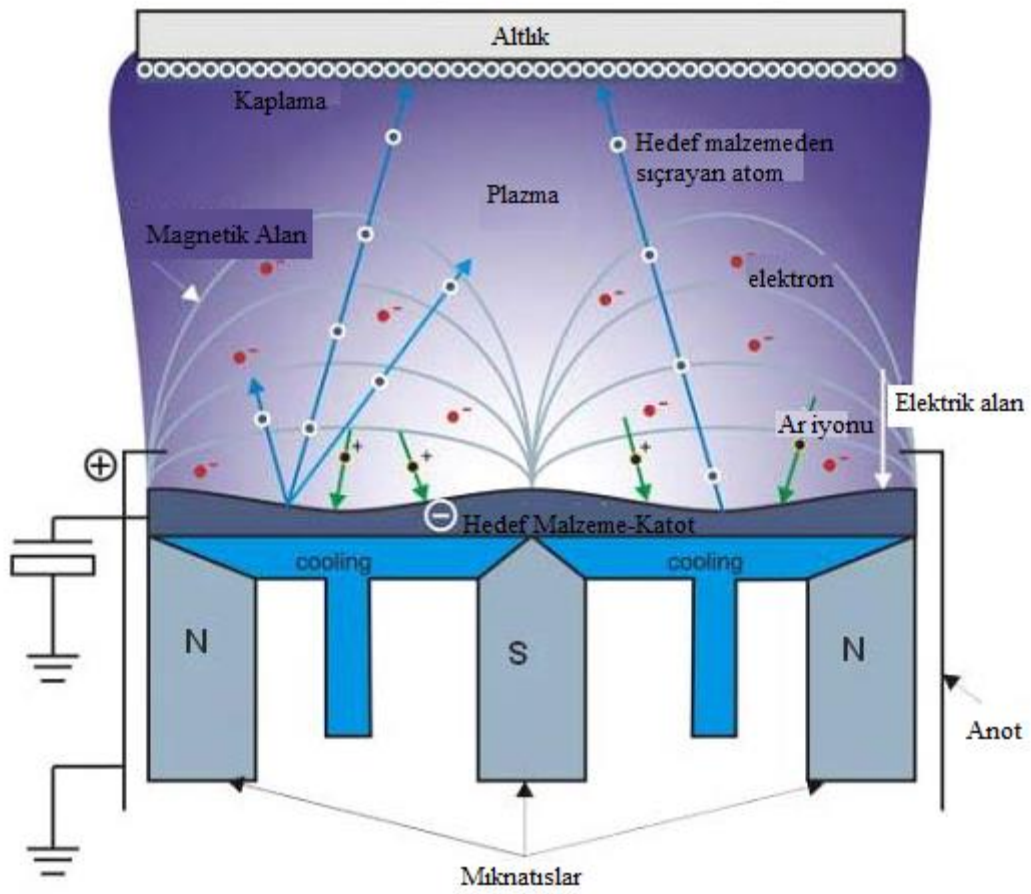
**Çizelge 4.1.** İnce film büyütme tekniklerinden buharlaştırma ve sıçratma karşılaştırma tablosu (Chen, 2004)

<b>Buharlaştırma</b>	<b>Sıçratma</b>
Düşük enerjili atomlar ( $\sim 0.1$ eV) kullanılır.	Yüksek enerjili atomlar/iyonlar (1-10 eV) kullanılarak, <ul style="list-style-type: none"><li>• Daha yoğun</li><li>• Daha küçük tane boyutuna sahip,</li><li>• Daha iyi yapışma/tutunma sağlayan filmler elde edilir.</li></ul>
Yüksek vakum ortamında gerçekleştiği için yönlenme başarılıdır	Düşük vakum ortamında gerçekleştiği için yönlenme zayıftır.
Kaynak noktasal olduğu için homojenlik zayıftır.	Paralel tabakalardan oluşan kaynaklar mevcut olduğu için homojenlik sağlanır.
Farklı hızlarda atom koparıldığı için stokiyometri zayıftır.	Benzer hızlarda atom koparıldığı için stokiyometri korunur

Fiziksel buhar büyütme yöntemlerinden oldukça yaygın olarak kullanılan sıçratma, diyot (DC) magnetron sıçratma ve radyo frekansı (RF) magnetron sıçratma olarak ikiye ayrılır. Sıçratma tekniği ilk olarak 1852 yılında Grove tarafından DC gaz deşarj tüpü içerisinde katot malzemesinin deşarj tüpünün iç duvarlarına deposit edildiği gözlenmiştir. Deşarj tüpü içerisindeki katot ve grid sıçratma tekniği ile zarar gördüğü için o yıllarda istenmeyen bir durum iken günümüzde sıçratma tekniği yaygın olarak yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, ince film biriktirmede ve yüzey analizinde kullanılmaktadır (Wasa 2012).

Sıçratma tekniği düşük vakum ortamında gerçekleştiği için koparılan atomların yönlenmesinde ve düzgün şekilde birikmesinde güçlükler yaşanmaktadır. Bu da verimi düşürmektedir. Burada verim koparılan atomların, gelen iyonlara oranı ile belirlenir (Wasa 2012). Verimi arttırmak amacıyla katot arkasına mıknatıs yerleştirilir. Yerleştirilen mıknatıslar sebebi ile sıçratma,

magnetron sıçratma tekniği olarak isimlendirilir. Sıçratma yöntemi çok çeşitli iletken, yarıiletken veya yalıtkan malzeme biriktirilmesi için uygundur. Eğer hedef malzeme olarak iletken bir malzeme kullanılıyor ise “DC Magnetron Sıçratma”, hem iletken hem yalıtkan olan malzemeler kullanılabilir ise “RF Magnetron Sıçratma” olarak adlandırılır (Durukan, 2013). Magnetron sıçratma tekniğinin mekanizması hedef malzemeden uzaklaşan/koparılan atomların altlık üzerinde büyümesine dayanmaktadır. Şekil 4.3’de magnetron sıçratma yöntemi ile film büyütme şematize edilmiştir.



Şekil 4.3. Magnetron sıçratma sistemi ile film büyütme (Durukan,2013)

Şekil 4.3’de şematik olarak gösterilen magnetron sıçratma sisteminde film oluşumu süreci şöyledir:

- Düşük basınçta argon atomları vakum çemberine beslenir,
- Argon atomları ve elektronların çarpışması sonucu argon atomları iyonize hale gelir,

- İyonlar elektrik ve magnetik alan ortamında negatif yüklü hedef malzemeye (katot) doğru ivme kazanır,
- İyonlar hedef malzemeye çarptığında hedef malzemenin atom koparırlar ve bunun sonucunda büyük  $Ar^+$  iyonlarından hedef malzemeye momentum transferi gerçekleşir,
- Uzaklaşan elektronlar pozitif iyonlarla birlikte tekrar bir araya gelerek tabana yerleşirler ve bu esnada serbest kalan enerji fotonları oluşturarak bir plazma meydana getirir,
- Koparılan atomlar yüksüz oldukları için elektrik ya da magnetik alandan etkilenmezler. Böylece altlık üzerinde istenilen özellikte film oluşumu başlamış olur.

Kaplama malzemesi iletken ise parlama deşarjı oluşturmak için doğru akım (DC, direkt current) uygulanmaktadır. DC diyot sıçratma denilen bu sistemde kaplama malzemesi yalıtkan olması durumunda parlama deşarjını oluşturabilmek için doğru akımdaki voltaj yerine radyo frekans (RF, radio frequency) voltaj kullanılmaktadır. Bu sistem ise RF diyot sıçratma olarak isimlendirilmektedir. Diyot sıçratma yöntemi kolaylığı nedeniyle yaygın şekilde kullanılmasına rağmen ikincil elektronların kullanılmaması, düşük biriktirme hızı, yüksek enerjili partiküllerin bombardımanına bağlı olarak alt malzemenin fazla ısınması ve oldukça sınırlı biriktirme yüzey alanı gibi birçok dezavantaja sahiptir (Ataç, Sönmezoğlu, Wasa)

Şekil 4.4a'da bu tez kapsamında presleme yöntemi ile üretilmiş hedef malzemeler ve Şekil 4.4b'de bu hedef malzemelerden RF magnetron sıçratma tekniği ile ince film büyötmek için kullanılan Rusya Voronezh Teknik Üniversitesi'nde bulunan ve kullanılan vakum ünitesi gösterilmektedir. İnce film üretiminde kullanılacak olan bu sistemde, hedef malzemesi dikdörtgenler prizması şeklinde,  $84 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$  boyutlarında üretilmiştir.



**Şekil 4.4.** (a) Pres yöntemi ile hazırlanmış seramik hedef malzemeler ve (b) magnetron sıçratma yönteminde kullanılacak ekipmanlar bütünü

İnce film büyütme tekniklerinden yaygın olarak kullanılan termal buharlaştırma, elektron demeti ile buharlaştırma, sıçratma ve plazma ile buhar biriktirme yöntemleri, süreç özelliklerine ve elde edilen filmin özelliklerine göre Çizelge 4.2’de karşılaştırmalı olarak tablolandırılmıştır. Her tekniğin bir diğer tekniğe göre avantajlarının ve dezavantajlarının olduğu açıkça görülmektedir. Çizelge 4.2 özetlenecek olursa, geniş malzeme aralığında, yüksek saflıkta, yoğun, homojen, maliyetli ancak kaliteli filmler elde edilen yöntemin sıçratma olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. Yaygın kullanılan ince film büyütme teknikleri ve özellikleri(Chen 2004)

Süreç	<i>Termal Buharlaştırma</i>	<i>Elektron Demeti ile Buharlaştırma</i>	<i>Sıçratma</i>	<i>Plazma ile Buhar Biriktirme</i>
<b>Malzeme</b>	Metal ya da düşük ergime noktasına sahip malzemeler	Metal ve dielektrik malzemeler	Metal ve dielektrik malzemeler	Genellikle dielektrik malzemeler
<b>Homojenlik</b>	Kötü	Kötü	Çok iyi	İyi
<b>Safsızlık</b>	Yüksek	Düşük	Düşük	Çok düşük
<b>Tane Boyutu</b>	10-100 nm	10-100 nm	~10 nm	10-100 nm
<b>Film Yoğunluğu</b>	Zayıf	Zayıf	İyi	İyi
<b>Büyütme Hızı</b>	1-20 A/s	10-100 A/s	Metallerde ~100A/s Dielektriklerde 1-10 A/s	10-100 A/s
<b>Altık Sıcaklığı</b>	50-100°C	50-100°C	~200 °C	200-300 °C
<b>Yönlendirme</b>	Var	Var	Belirli açılarda var	Belirli açılarda var
<b>Maliyet</b>	Çok düşük	Yüksek	Yüksek	Çok yüksek

İnce film güneş hücrelerinde şeffaf iletken elektrot olarak ZnO malzemesi yaygın olarak kullanılmaktadır. ZnO'nun bu uygulama için sağladığı üstün özellikler ise; görünür ve yakın kızılötesi spektral aralıklarda yüksek oranda şeffaflık sağlamak, temas edecek yarıiletken malzemeler ile iyi etkileşimde olmak, serbest elektron yoğunluğuna ( $>10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ve düşük özdirence ( $<10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ ) sahip yüksek oranda katkılandırılmış filmlerin üretiminde rol oynamaktır. Düşük altlık (substrat) sıcaklıklarında da ( $<200^\circ\text{C}$  Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> hücreler için) uygun özelliklere sahip ZnO filmlerin hazırlanabilmesi mümkündür. Ayrıca geniş alanlarda ( $>1\text{m}^2$ ) dahi magnetron sıçratma veya metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) gibi yöntemlerle şeffaf iletken katmanlar hazırlanabilmektedir. ZnO tüm bu özelliklerin yanı sıra düşük malzeme maliyetleri, toksik olmaması ve rezervlerinin bol miktarda olması ile şeffaf iletken elektrot olarak ince film güneş hücrelerinde tercih sebebidir (Ellmer ve ark., 2007). Bir diğer ince film uygulaması olan gaz sensörlerinde ise yaygın olarak SnO<sub>2</sub> malzemesi kullanılmaktadır. Gaz sensörü uygulamalarında en önemli özellik, düşük derişime sahip gazlarda dahi yüksek hassasiyette tepki verebilmesi yani gazı en etkin şekilde algılayabilmesidir. Gaz hassasiyeti malzemenin tane boyutu ile doğrudan ilişkilidir. 6 nm ve daha küçük tane boyutuna sahip malzemelerde gaz hassasiyeti maksimuma ulaşmaktadır (Cosandey ve ark., 2000). Bu tür uygulamalarda kullanılmak üzere üretilen tozlarda, ince tane boyutlu ( $<1\mu\text{m}$ ), dar tane boyut dağılımına sahip, kontrollü tane morfolojisinde, yüksek saflıkta ( $>99.5\%$ ) özellikleri aranmaktadır.

#### 4.2. Hedef Malzeme Eldesi

SnO<sub>2</sub>, ZnO, ITO vb. tozların sensörler, şeffaf elektrotlar gibi ince film uygulamalarında kullanılabilmesi için toz formundan şekillendirilip sinterlenerek hedef malzeme haline getirilmesi gerekmektedir. Literatürde ince film üretimi üzerinde çok sayıda çalışma var iken hedef malzeme eldesi üzerinde durulmamıştır. Hedef malzeme eldesi için sinterleme sürecinin gerekliliğinden bu bölümde ZnO, SnO<sub>2</sub> ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> malzemelerin literatürdeki sinterleme çalışmalarına değinilmiştir.

Seramiklerin üretiminde önemli bir role sahip olan sinterleme süreci yüksek sıcaklıklarda partiküllerin birbirine bağlanmasını sağlayan ısı bir işlemdir. Sinterlemenin temel amacı, malzemenin yüzey enerjisini azaltmaktır. Malzemenin yoğunlaşması ve tanelerin büyümesi olarak sonuçlanabilen ve genellikle difüzyon kontrollü olan bu ısı işlem sürecinin hızını ise tozun başlangıç yoğunluğu, tane boyutu ve dağılımı, sinterlemenin gerçekleştiği fırının atmosferi, uygulanan ısıtma rejimi, sıcaklık ve süre ile kontrol etmek mümkündür. Sinterleme sürecindeki itici güçler ise tane yüzeylerinin bükümlülüğü, uygulanan basınç ve malzemede gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardır (German).

Literatür incelendiğinde çeşitli uygulamalar ve amaçlar doğrultusunda farklı tekniklerle üretilen ZnO tozlarının sinterleme davranışlarının üzerine çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Örneğin, Cai ve ark. (2008) solvotermal yöntemle 180°C’de 48 saatte sentezledikleri 35 nm boyutundaki küresel ZnO tozunun sinterleme davranışını incelemiştir. Hava ortamında 950°C’de 2 saatte gerçekleştirilen çalışmada elde edilen seramik malzeme >%98 teorik yoğunlukta. Elektron mikroskobu görüntüsü incelendiğinde yapıda gözeneklerin neredeyse olmadığı, yoğunlaşmanın sağlandığı ve tane boyutunun yaklaşık 3µm olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada Kosanović ve ark. (2011), ZnO’nun mikroyapı gelişimini ve sinterleme kinetiklerini araştırmışlardır. Pres ile şekillendirilen çok köşeli (polygonal) bir morfolojiye sahip ZnO tozlarına 800-1200°C’de 15, 30, 60, 90, 120 dakika süreler ile ısı işlem uygulamışlardır. Maksimum relatif yoğunluklar 1100°C’de 90 ve 120 dakika süre ile sırasıyla 93.2 ve 93.6 gerçekleştirilen çalışmalarda görülmüştür. 90 dakika süre ile 800-1200°C ısı işlem görmüş numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde 800°C’de düzensiz halde olan yapıda açık ve büyük gözeneklerin olduğu, sıcaklık 1000°C’ye arttırıldığında tanelerin daha düzenli olarak bulunduğu ve gözeneklerin kapanmaya başladığı görülmüştür. Sıcaklık 1100°C’ye arttırıldığında gözeneklerin tamamen kapandığı tanelerin birbirine yaklaştığı ve büyüdüğü, 1200°C’de ise tane büyümesinin baskın olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışmada ZnO tozları 1100°C sinterleme için uygun sıcaklık olarak seçilmiş olup 90 dakikalık ısı işlem sonucunda relatif yoğunluk %93.2 değerine ulaşmış bulunmaktadır.

Leite ve ark. (2001) ise farklı tane boyut ve yüzey alanına sahip saf SnO<sub>2</sub> tozlarının sinterlenme davranışlarını incelemiştir. Yapmış oldukları deneysel çalışmalar neticesinde saf SnO<sub>2</sub> tozunun kütle taşınım mekanizmasının düşük sıcaklıklarda (500°C<T<1000°C) yüzey difüzyonu ile yüksek sıcaklıklarda ise (T>1300°C) buharlaşma-yoğunlaşma ile kontrol edildiğini bulmuşlardır. Bu mekanizmalar neticesinde de isostatik olarak preslenerek şekillendirilmiş %54 yaş yoğunluğa sahip SnO<sub>2</sub>'nin geniş sıcaklık aralıklarında ısıtılma maruz kaldığında dahi yoğunlaşmadığı dolayısıyla sinterlenmediği sonucuna varmışlardır. Yine aynı gruptan Varela ve ark. (2002) saf SnO<sub>2</sub> için sinterleme atmosferinin (argon, oksijen ve argon+su buharı) gözenek ve tane boyutu dolayısı ile yoğunlaşmaya etkisini incelemiştir. Kütlece %99.9 saflıktaki, 0.12 µm boyutundaki SnO<sub>2</sub> tozları kuru argon ve oksijen ortamında 1 saat süre ile 900°C-1200°C aralığında ısıtılma tabii tutulmuş ve sıcaklık arttıkça gözeneklerin büyüdüğü yoğunlaşmanın ise gerçekleşmediği görülmüştür. Elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça saf SnO<sub>2</sub> tanelerinin büyüdüğü görülmüştür. Ancak saf SnO<sub>2</sub> tozu MnO<sub>2</sub> veya CoO ilave malzemeler (dopant) ile katkılandırıldığında (molce %2'ye kadar), teorik yoğunluğun >%99 olduğu görülmüştür. İlave malzemeler oksijen boşlukları yaratarak yoğunlaşmaya olanak sağlamışlardır. Deneysel çalışmalar neticesinde saf SnO<sub>2</sub> tozunun sinterlenme davranışında tane büyümesinin baskın olduğu, yoğunlaşmanın gerçekleşmediği ancak ilave malzemeler ile katkılandırıldığında yoğunlaşmanın sağlandığı görülmüştür.

Literatür incelendiğinde Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> malzemesinin üretimi ve sinterleme çalışmaları alanlarında yeterli miktarda çalışma olmadığı görülmektedir. Yapılan çalışmalardan bazıları ise şöyledir: Hashemi ve ark. (1990) 2:1 mol oranında ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozlarını bilyalı değirmende öğütüp, presle şekillendirmişlerdir. 1°C/dk ve 5°C/dk ısıtma hızlarıyla farklı sıcaklıklarda (1000, 1150 ve 1280°C) katı hal sinterleme çalışmaları yapmışlardır. 1280°C'de 12 saat sinterleme süresince, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazını her iki ısıtma rejiminde de elde etmişlerdir. Mikroyapıları incelendiğinde yüksek ısıtma hızında taneler arasında porların daha baskın olduğu ve tane morfolojisinin küreselleştiği göze çarpmaktadır. Yapılan EDX ile por analizinde, porların çinko etrafında daha yoğun olduğu sonucuna varılmıştır. Bir

başka çalışmada ise Ivetic ve ark. (2007) nem sensörü uygulaması için 2:1 mol oranında hazırladıkları ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozlarını gezegen tipi değirmende 40, 80 ve 160 dakika süresince mekanik olarak öğütülerek karıştırılmış, tek yönlü preslendikten sonra 5°C/dk hızla katı hal reaksiyonları ile 1200°'de sinterleme davranışlarını incelemiştir. 40 dk öğütme süresinde Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnO ve SnO<sub>2</sub> fazları birlikte gözlemlenirken, öğütme süresi 80 dkya çıkarıldığında ZnO fazının yok olduğu, 160 dk olduğunda sistemde Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazı ve az miktarda SnO<sub>2</sub> fazı olduğu tespit edilmiştir. 5°C/dk hız ile 1200°C'de ısı işlem uygulandığında sadece 160 dk öğütme uygulanan malzeme Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazına sahiptir. Mikroyapı gelişimi incelendiğinde porlu yapıya sahip ve aglomeraların olduğu bir sistem görülmektedir. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> malzemesinin sinterleme çalışmalarıyla ilgili literatürde ciddi bir açık bulunmaktadır. Bundan dolayı, bu çalışma kapsamında Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> sinterleme davranışı araştırılmıştır.

Literatürde doğrudan hedef malzeme özellikleri ile çalışmalar olmadığı için, bu tez kapsamında ince film uygulamalarında kullanılmak üzere hidrotermal yöntemle üretilen ZnO, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ve SnO<sub>2</sub> tozlarının sinterleme davranışları incelenerek hedef malzeme haline getirilmiştir.

## 5. AMAÇ

Literatür incelendiğinde  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) tozlarının farklı  $x$  değerleri için (0.05, 0.1, 0.2, ..., 0.7, 0.8, 0.9, 0.95) faz gelişimlerinin sadece katı hal sentezi ile yapıldığı görülmüştür. Mihaiu ve arkadaşları (2011) farklı başlangıç oranlarındaki ticari  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  tozlarını karıştırarak farklı ısıl rejimlere tabii tutarak faz gelişimlerini incelemişlerdir.  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) tozları geniş bir spektrumda farklı  $x$  değerleri için hazırlanmış ve 500-1300°C aralığında ısıl işlem uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda, sadece  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazlarının olduğu görülmüştür.  $\text{ZnSnO}_3$  yarı kararlı fazı dahil herhangi bir ara faza rastlanmamıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, hidrotermal yöntemle saf  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SnO}_2$  sentezine yönelik çalışmalar olmasına rağmen  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozlarının üretimine yönelik kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır. Hidrotermal sentez yönteminin  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  sisteminde faz gelişimine nasıl etki ettiği ve hangi tip toz oluşum mekanizmalarıyla olduğu konusunda bilimsel açıklık bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı literatürde eksik olan hidrotermal sentez sürecinde  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  toz sistemi içinde farklı “ $x$ ” değerlerinde oluşan fazları, faz gelişimini ve partiküllerin oluşumunu anlamaktır. Ayrıca, elde edilen tozların hedef (target) malzeme haline getirilerek ince film uygulamalarında kullanılması amaçlanmaktadır. Literatürde seramik hedef malzeme özelliklerine dair doğrudan kaynak bulunmamaktadır. Bu doğrultuda elde edilen tozların hedef malzeme haline getirilmesi için sinterleme çalışmalarına ihtiyaç duyulmuş ve bu tez kapsamında çalışılmıştır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında yürütülen çalışmalar:

- i. Hidrotermal sentezle  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) toz sentezi ve karakterizasyonu
- ii. Sentezlenen tozların hedef malzeme haline getirilmesi başlıkları altında toplanmıştır.

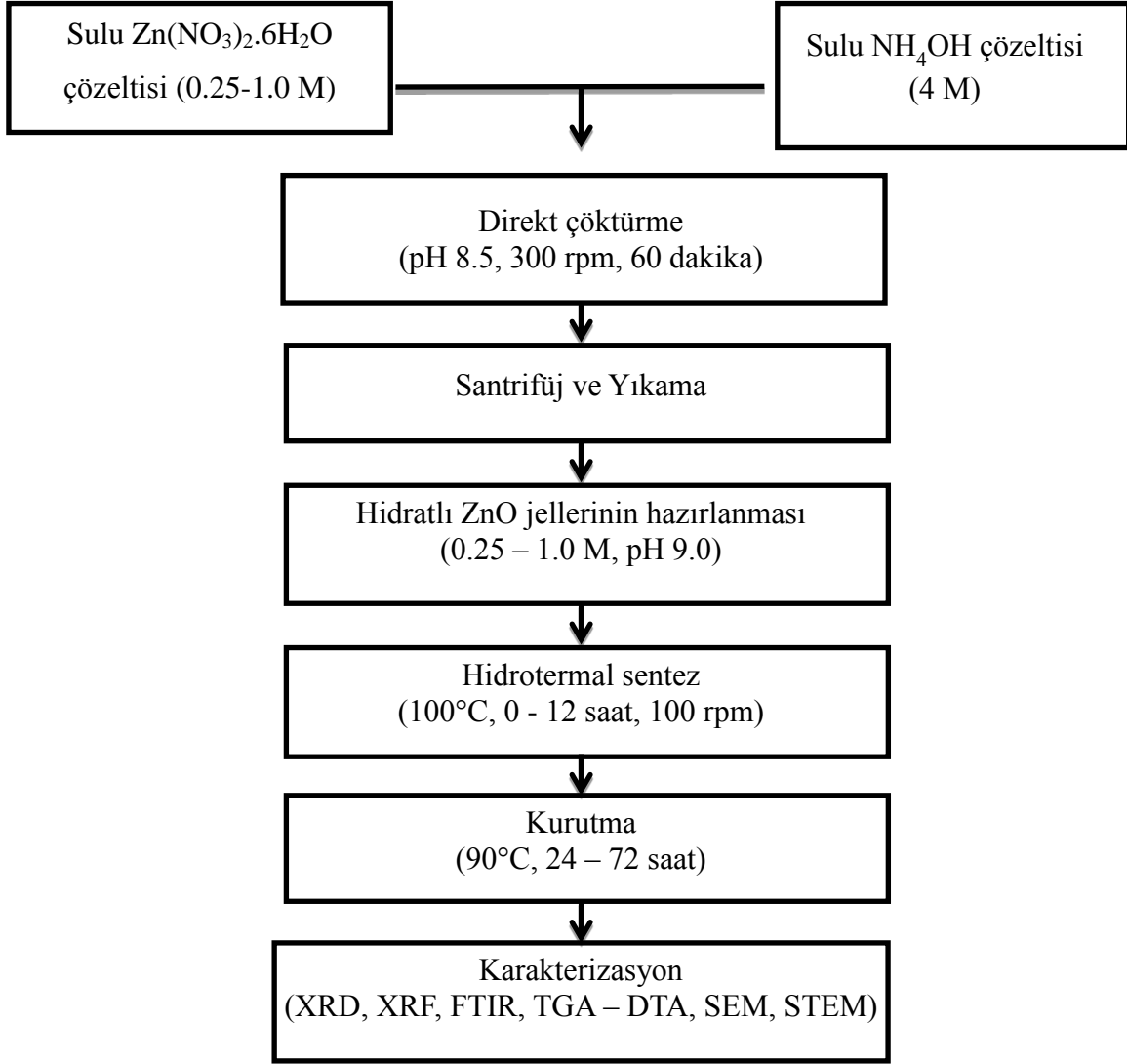
### 6.1. Hidrotermal Sentezle $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0-1$ ) Toz Sentezi

#### 6.1.1. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0$ ): ZnO toz sentezi

Bu çalışmada, yüksek saflıkta (kütlece  $> \%99.9$ ) ZnO partiküllerinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef kapsamında, öncelikle başlangıç maddesi Carlo Erba marka  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu farklı derişimlerde (0.25-1.0 M) hazırlanarak distile suda ( $< 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$  iletkenlik seviyesinde) içerisinde çözdürülmüştür. Farklı başlangıç maddesi derişimlerinden (0.25-1.0 M)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisine, 300-400 rpm karıştırma hızında 4 M derişimine sahip amonyum tuzu,  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi haline getirildikten sonra damla damla sisteme eklenerek farklı pH değerlerinde (6.0–9.0) direkt çöktürme metodu ile hidratlı çinko oksit jeli ( $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) çöktürülmüştür. Çöktürülen hidratlı çinko oksit jeli santrifüj yardımıyla sıvıdan ayrıştırılmış ve çöktürülen jel 2 defa saf su ile yıkanmıştır. Saf su ile yıkanan jel başlangıç madde derişimini (0.25-1.0 M) korumak koşulu ile yine saf su ile çözelti haline getirilmiştir. pH 9'da hidratlı çinko oksit jeli saf su içerisinde süspanse edildikten sonra Parr marka 600 mL'lik reaktöre ve 600 mL'lik kestamid bombalara, reaktör ve bomba hacminin %50 - 60'ı dolacak şekilde beslenmiştir. Hidrotermal sentez  $100^\circ\text{C}$ 'de 0 - 12 saat aralıklarında otojen basınç altında (10–20 psi aralığında) gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası ürün (ZnO) sıvıdan santrifüj yardımıyla ayrılmış ve 1 defa saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra katı  $90^\circ\text{C}$ ' de etüvde 24-72 saat süreyle kurutulmuştur.

ZnO tozu, 600 mL'lik kestamid bombalarda 1.0 M'lık  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  jelinden  $100^\circ\text{C}$ 'de 12 saat süreyle hidrotermal işlemi sonucunda sentezlenmiştir.

Sentezlenen tozun saflık değerinin kütlege > % 99.9 olduğundan ekstra bir saflaştırma süreci uygulanmamıştır. Şekil 6.1’de hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko oksit tozunun üretim akış Şeması gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Hidrotermal sentezle ZnO toz üretimi akış Şeması

### 6.1.2. (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=1): SnO<sub>2</sub> toz sentezi

Hidrotermal sentezle yüksek saflıkta (kütlege > % 99.9) nano boyutlu SnO<sub>2</sub> partiküllerinin gaz sensörleri uygulamalarında kullanılmak üzere üretimi ve süreç parametrelerinin faz gelişimine etkisi grubumuzda yüksek lisans öğrencisi Cem Açıksarı tarafından “Hidrotermal sentezle yüksek saflıkta SnO<sub>2</sub> üretimi” başlıklı

yüksek lisans tez çalışmasında detaylı olarak çalışılmıştır. Yapılan çalışmada Parr marka 3.8 L'lik reaktörde 0.5M hidratlı kalay oksit jelinden 200°C'de 4 saat süreyle SnO<sub>2</sub> tozu başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen tozun saflık değerinin kütlece > %99.9 ulaşması gerektiği için ilave saflaştırma süreci uygulanmıştır (Açıksarı 2014).

Bu tez kapsamında (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> sistemi farklı x değerlerine geniş bir aralıkta incelenmiş olup, x=1 değerinde oluşan SnO<sub>2</sub> için ise Cem Açıksarı'nın yüksek lisans tezinde elde ettiği toz özellikleri ve bu tozdan elde edilen hedef malzeme özellikleri sonuçları kullanılmıştır.

### 6.1.3. (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>: Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> toz sentezi

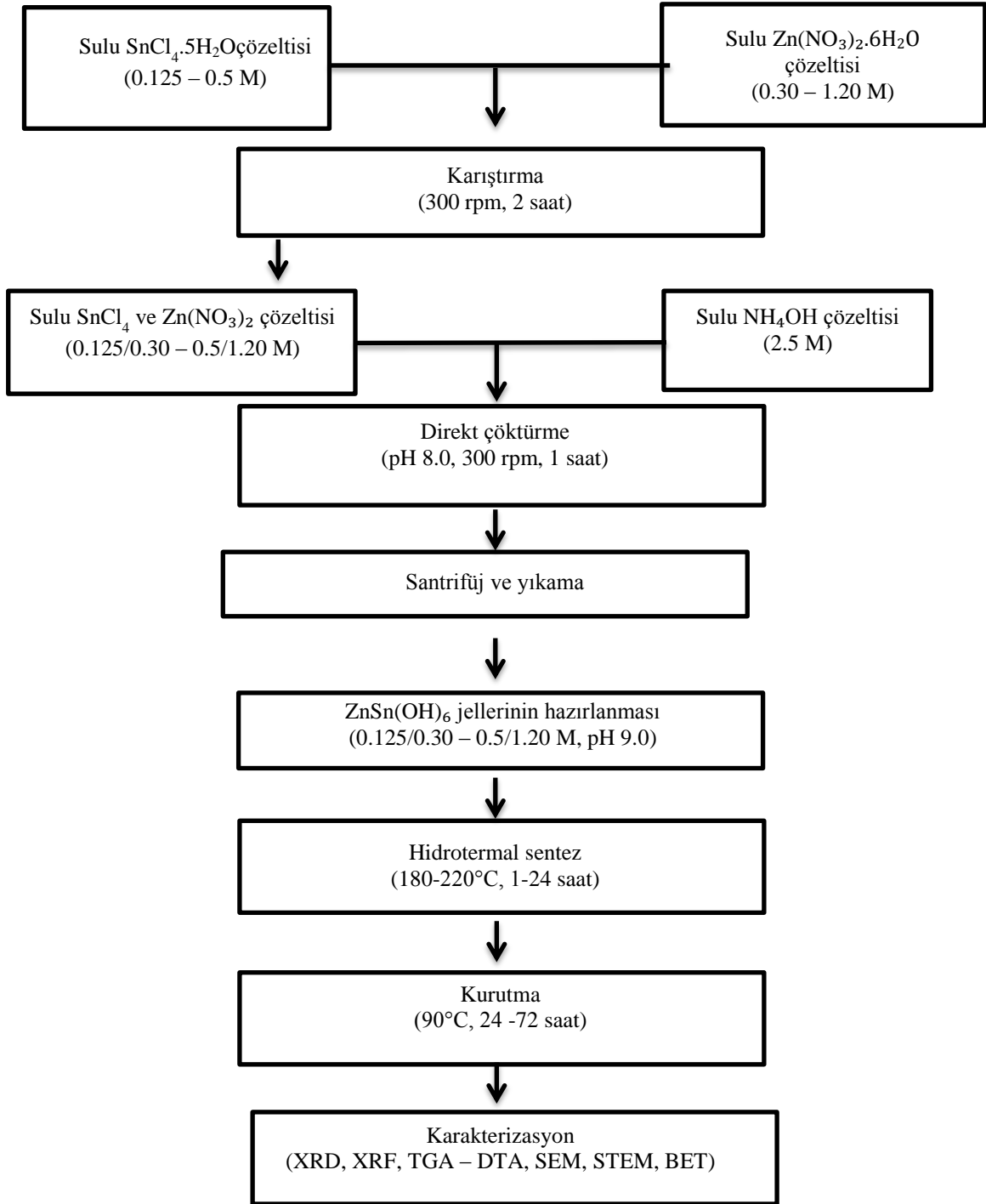
Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ile (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> toz üretiminde farklı x değerlerine (x= 0-1) bağlı olarak elde edilen tozların faz gelişimlerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (molce 2:1) fazı oluşum mekanizmasının belirlenmesi için sentez parametrelerinin (başlangıç maddesi derişimi, sentez sıcaklığı ve süresi v.b.) belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda başlangıç maddesi olarak Sigma Aldrich marka SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzları kullanılmıştır. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O derişimi 0.5 M olarak sabit tutularak bu çözeltiye x değerlerine (x= 0-1) bağlı olarak farklı derişimlerde SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O çözeltisi karıştırılmıştır. Örneğin x= 0.33 için 0.5 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisine 0.25 M SnCl<sub>4</sub> çözeltisi karıştırılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler yaklaşık 0.1 µS/cm iletkenlik seviyesinde saf su içerisinde hazırlanmıştır. Çözeltiler ayrı ayrı yaklaşık 2 saat 300-400 rpm karıştırma hızında manyetik olarak karıştırıldıktan sonra Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisinin içerisine SnCl<sub>4</sub> çözeltisi yavaşça eklenmiş ve yeni çözelti yaklaşık 2 saat boyunca 300-400 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından çözeltiye damla damla 2.5 M NH<sub>4</sub>OH çözeltisi eklenerek farklı pH değerlerinde (7.0-9.0) direkt çöktürme metodu ile ZnSn(OH)<sub>6</sub> ve ZnO fazlarından oluşan kompleks jeller çöktürülmüştür. Çöktürülen jel 1 saat karıştırıldıktan sonra santrifüj yardımıyla 3500 rpm'de sıvısından ayrıştırılmıştır. Ayrıştırılan jel başlangıç derişimini korumak koşulu ile saf su ile çözelti haline getirilmiştir. Elde edilen çözeltinin pH'ı (9.0-10.0) damla damla 2.5 M'lık

NH<sub>4</sub>OH eklenmesi ile istenilen seviyelere çekildikten sonra, jel 1 gece boyunca 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Süreç sonunda jel 23 mL'lik bombalara % 50 – 60 doluluk oranı sağlanacak şekilde beslenmiştir. Hidrotermal sentez 24 saat boyunca 220°C'de otojen basınç altında gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası elde edilen toz sıvısından ayrıldıktan sonra oda sıcaklığında saf su ile 1 saat yıkanmıştır. Karışım santrifüjlenmiş ve çöken katı 90°C'de 24 – 72 saat süre ile etüvde kurutulmuştur.

Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (molce 2:1) faz oluşumunun takibi için yukarıda anlatılan basamaklar uygulanmıştır. Direkt çöktürme basamağında pH 8.0 olarak seçilmiştir. Başlangıç maddeleri derişim oranları 0.125/0.30 – 0.50/1.20 aralığındadır ve sentez pH'ı 9.0 olarak belirlenmiştir. Hidrotermal sentez çalışmaları 180 - 220°C sıcaklık aralığında ve 1 – 24 saat süresince yapılmıştır.

Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozu, Parr marka 3.8 L'lik reaktörde Sn: Zn = 0.25/0.60 M olacak şekilde ZnSn(OH)<sub>6</sub> jelinden 220°C'de 24 saat süreyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen tozun saflık değeri kütlece >%99.9 olması gerektiği için çalışmalarda geliştirilen saflaştırma süreci doğrudan uygulanmıştır. Bu süreçte, 80-90°C'deki saf su ile 2 saat boyunca, 2 kere yıkanarak kütlece >%99.9 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozu elde edilmiştir.

Şekil 6.2'de hidrotermal yöntem ile (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> toz sisteminin ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının sentezlenmesi için geliştirilen üretim akış şeması sunulmuştur.



Şekil 6.2. Hidrotermal sentezle  $Zn_2SnO_4$  toz üretimi akış şeması

## 6.2. (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=0-1) Tozlarının Karakterizasyonu

Sentezlenen (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=0-1) tozlarının faz gelişimleri, X-ışınları kırınımı tekniği ile (XRD; Rigaku-Rint 2200 XRD) 10-80° aralığında 2°/dakika çekim ve 0.02° tarama hızıyla incelenmiştir. Sentezlenen partiküllerinin kristalit boyutları eşitlik 5.1'de verilen Scherrer formülü (Cullity,1978) ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

Burada D, ortalama kristal boyutu;  $\lambda$ , X-ışınları dalga boyu (CuK $\alpha$  için 1.5418 Å);  $\beta$ , cihazdan kaynaklı genişlik etkisi çıkarıldıktan sonra, kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin radyan cinsinden değeri (SnO<sub>2</sub> için (110) çizgisi),  $\theta_B$  (110) çizgisi için Bragg açısıdır. Cihazdan kaynaklı genişlik etkisi, standart, % 100 kristal olduğu bilinen Merck marka KCl tozunun XRD çekiminden sonra en şiddetli piki olan (200) çizgisinden hesaplanmıştır. Hesaplanan standart değeri ölçülen değerden çıkartılarak gerçek değeri Eşitlik 5.2 yardımı ile hesaplanmıştır (Gonçalves,2012).

$$\beta = \sqrt{\beta_{ölçülen}^2 - \beta_{standart}^2} \quad (5.2)$$

Sentezlenen tozlarının faz gelişimleri ve yüzey özellikleri FTIR spektrofotometrik yöntem ile (Bruker, Tensor 27 FTIR) incelenmiştir. Ölçümler için tablet halindeki numuneler 13 mm çapındaki kalıp yardımıyla 200 mg KBr içerisine 2 mg toz katılmasıyla basılarak hazırlanmıştır. Üretilen tozların yarı kantitatif kimyasal analizleri X-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku ZSX Primus XRF) ile belirlenmiştir. Sentezlenmiş tozların ısıl davranışları TG/DTA analizi (Netzsch TG-DTA STA 409) ile kuru hava ortamında 10°C/dakika ısıtma hızıyla alümina krozede yapılmıştır.

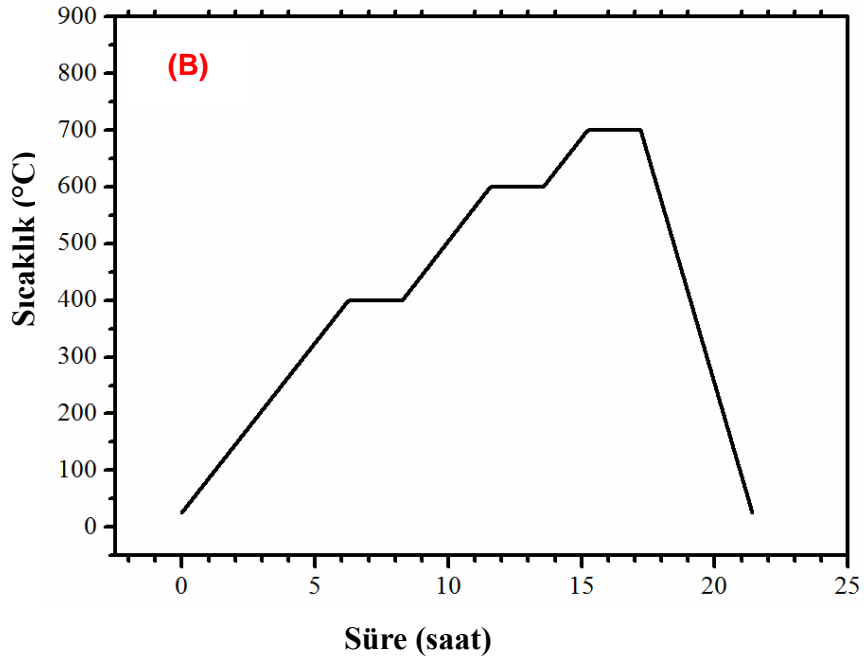
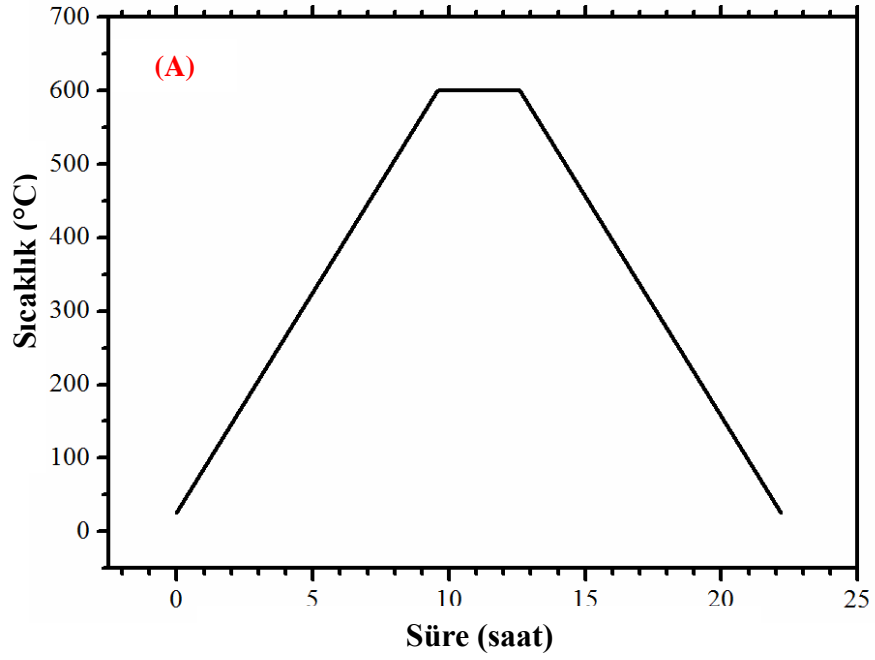
Hidrotermal yöntemle üretilen tozların tane morfolojileri, tane boyutları ve dağılımları taramalı elektron mikroskobu (SEM; ZEISS EVO 50 EP) ve lazer kırınımı tekniğiyle (Malvern Mastersizer 2000 Hydro S) ölçülmüştür. Sentezlenen tozların birincil partikül boyutları ve dağılımları ile birlikte partikül morfolojileri geçirimli elektron mikroskobu (TEM; JEOL JEM 2100F) ile analiz edilmiştir. TEM de incelenmek üzere (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=0-1) tozları seyreltilmiş şekilde

izopropil alkol ortamında dağıtılmış, bakır (Cu) grid üzerine damlatılmış ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur

### 6.3. Hedef Malzeme Üretimi

Bu çalışmada hidrotermal sentezle  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) toz sisteminden elde edilen ZnO,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ve  $\text{SnO}_2$  tozlarının ince film uygulamalarında kullanılabilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen tozların hedef (target) malzeme haline getirilmesi için şekillendirme ve sinterleme davranışlarının incelenmesi gerekmektedir.

$(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) toz sisteminden belirli x değerlerinde elde edilen tozlar hedef malzeme haline getirilmeden önce, toz üzerine püskürtme metodu ile katı karışım oranı % 4 olacak şekilde kütlece % 6'lık bağlayıcı ve plastikleştirici polimer karışımı (%40 polietilenglikol-PEG ve % 60 polivinilalkol - PVA içeren sulu çözeltisi uygulanmıştır. 80°C'de kısa bir süre kurutulan bu karışım, agat havanda öğütüldükten sonra, 13 mm kalıp yardımıyla tek eksenli presle şekillendirilmiştir. Preslenen malzemelerin yaş yoğunlukları  $d=m/V$  formülü yardımıyla hesaplanmıştır. Yaklaşık 300 MPa basınçla basılan tozlar her bir malzeme için farklı sıcaklıklarda bağlayıcı giderme işlemine tabii tutulmuştur. ZnO için uygulanan bağlayıcı giderme süreci 1°C/dakika ısıtma hızıyla 600°C'de 3 saat iken  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  için uygulanan bağlayıcı giderme süreci yine kademeli olarak 1°C/dakika ısıtma hızıyla 400, 600 ve 700°C'de 2'şer saat sürelerde uygulanmıştır.  $\text{SnO}_2$  için ise bağlayıcı giderme süreci kademeli olarak 1°C/dakika ısıtma hızıyla 400, 600 ve 800°C'de 2'şer saat sürelerle bekletilmesiyle uygulanmıştır (Açıksarı, 2014). Şekil 6.3'te ZnO ve  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozları için uygulanan bağlayıcı giderme süreçleri yer almaktadır.



Şekil 6.3. (a) ZnO ve (b) Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozları için bağlayıcı giderme süreci

Sentezlenmiş ve bağlayıcı eklenmiş tozların ısıl davranışları TG/DTA kullanılarak kuru hava ortamında 10°C/dakika ısıtma hızıyla alümina krozede yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda bağlayıcı giderme süreci uygulanmıştır.

Sinterleme sıcaklıklarının ve malzemelerdeki boyca çekme miktarlarının belirlenmesi için 5x5 mm hazırlanan yaş malzemelere termomekanik analiz Shimadzu marka TMA-60 cihazı ile yapılmıştır.

Isıl işlem sonrası malzemelerin mikroyapı analizleri ve tane boyutlarının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM; ZEISS EVO 50 EP) kullanılmıştır.

Isıl işlem uygulanmış malzemelerin yüzde teorik yoğunlukları Arşimet tekniği ile ölçülmüştür. İşlem görmüş malzemenin yüzde teorik yoğunluk değerleri Eşitlik 5.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

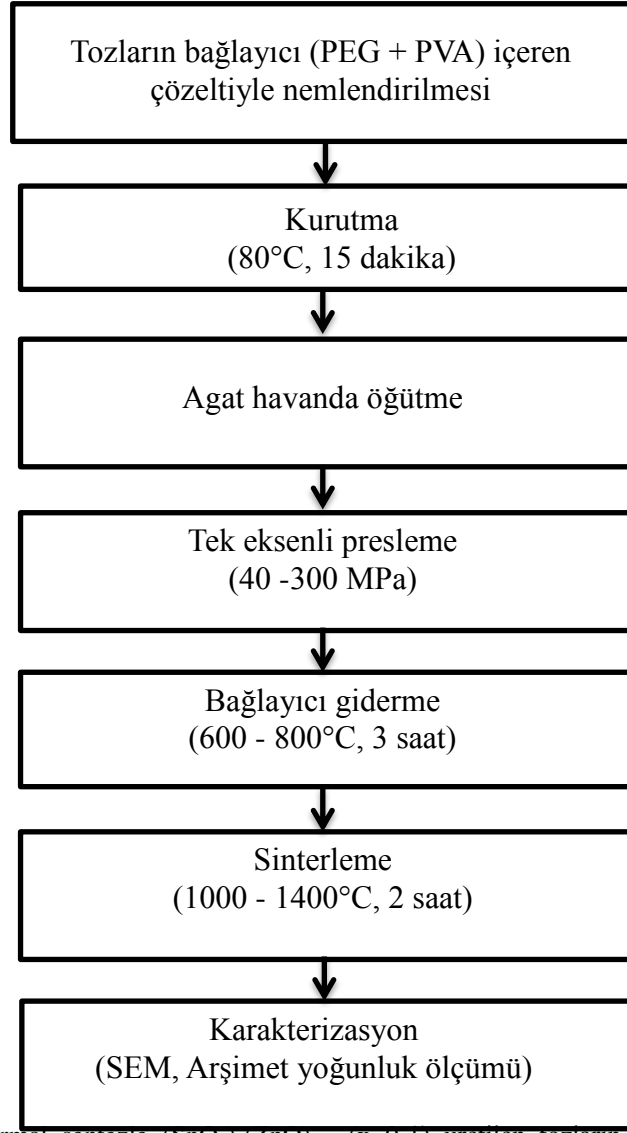
$$\rho = \frac{m_{kuru}}{m_{askıda} - m_{yaş}} \times \rho_{su} \quad (5.3)$$

Burada  $\rho$  malzeme yoğunluğu,  $\rho_{su}$  ise suyun ölçüm yapılan sıcaklıktaki yoğunluğudur.

Bağlayıcısı giderilen malzemeler, fırından çıkarıldıktan sonra, sinterleme işlemi için 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1000-1300°C'de aralığında fırına tekrar yerleştirilmiştir. Sinterleme süreci bütün malzemeler için 2 saat olarak belirlenmiştir. ZnO için 1000 - 1200°C, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> için 1000 - 1300°C olarak belirlenmiştir.

Hedef malzeme üretimi için hidrotermal sentezle (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=0-1) üretilen tozlar 12x100x4 mm boyutlarındaki kalıp içeresine doldurulduktan sonra, yaklaşık 40 MPa basınç ile şekillendirilmiştir. Hazırlanan malzemeler için ZnO 1100°C'de, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ve SnO<sub>2</sub> ise 1200°C'de (Açıksarı 2014), 5°C/dakika ısıtma hızıyla 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Isıl işlem sonrası malzemeler 10x84x3 mm boyutlarında olacak şekilde tel kesme yardımıyla kesilerek şekillendirilmiştir.

Şekil 6.4'te hidrotermal sentezle (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=0-1) üretilen tozların şekillendirilmesi ve sinterlenmesi süreci akış şeması gösterilmiştir.



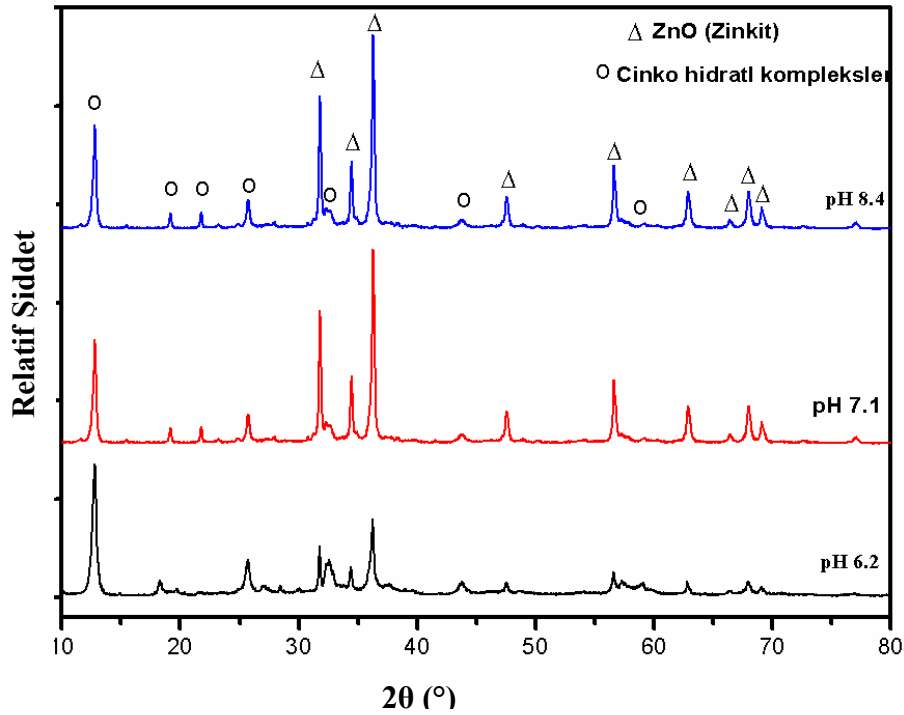
Şekil 6.4. Hidrotermal sentezle  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x=0-1$ ) üretilen tozların şekillendirilmesi ve sinterleme süreci

## 7. SONUÇLAR

### 7.1. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ (x=0): ZnO üretimi

#### 7.1.1. Hidrotermal sentez öncesi ara ürün (jel) sentezi

Hidrotermal yöntem ile ZnO sentezinde reaktöre ara ürün olarak jel beslenmektedir. Bu jel, başlangıç çinko nitrat tuzu ( $0.5\text{M Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisinden direk çöktürmeyle elde edilmiştir. pH'ın ara ürün olan jelin özelliklerine olan etkisini belirleyebilmek için pH 6.2, 7.1 ve 8.4'te çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş, elde edilen ara ürünlerin XRD desenleri Şekil 7.1'de sunulmuştur. pH 6.2, 7.1 ve 8.4 de çöktürülen jelin zinkit fazı içerdiği ancak çinko içeren hidratlı ikincil fazlarında mevcut olduğu tespit edilmiştir.



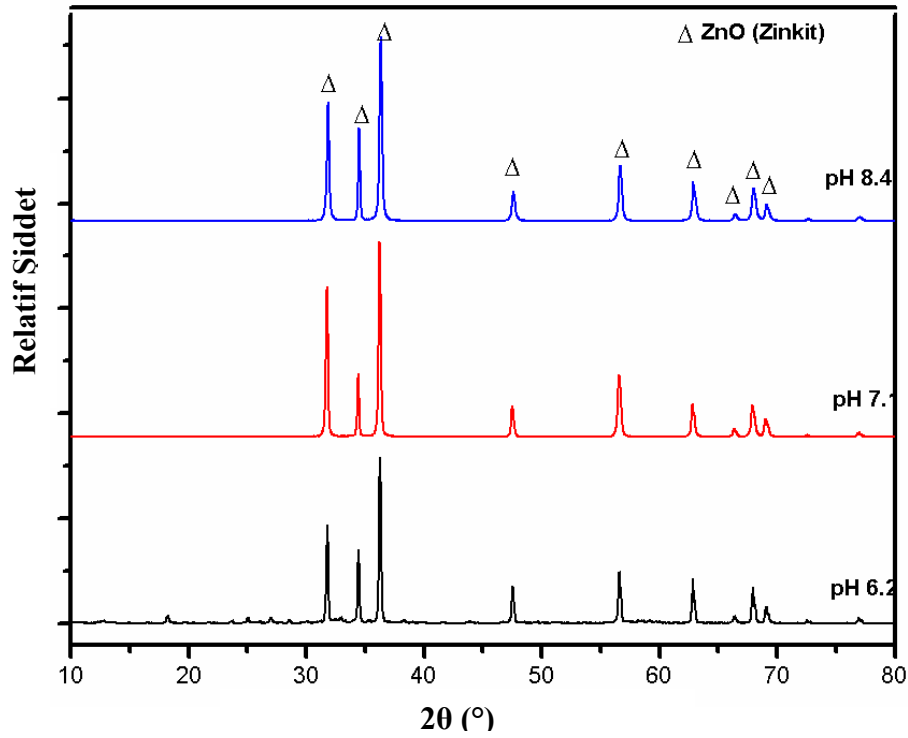
Şekil 7.1. Farklı pH değerlerinde direkt çöktürülen jelin XRD desenleri

Şekil 7.1 incelendiğinde, pH 6.2'den 8.4'e doğru arttırıldıkça ikincil fazların azaldığı tespit edilmiştir. pH 8.4 iken farklı başlangıç maddesinin derişiminin ( $0.25\text{-}1\text{M}$ ) sentez verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sentez veriminin, başlangıç maddesi derişiminden bağımsız ve yaklaşık

%80 olduğunu göstermiştir. Miktaral olarak derişim arttıkça sentezlenen toz, kütle bazında artacağından çalışmalar 1.0M'lık başlangıç maddesi derişiminde gerçekleştirilmiştir.

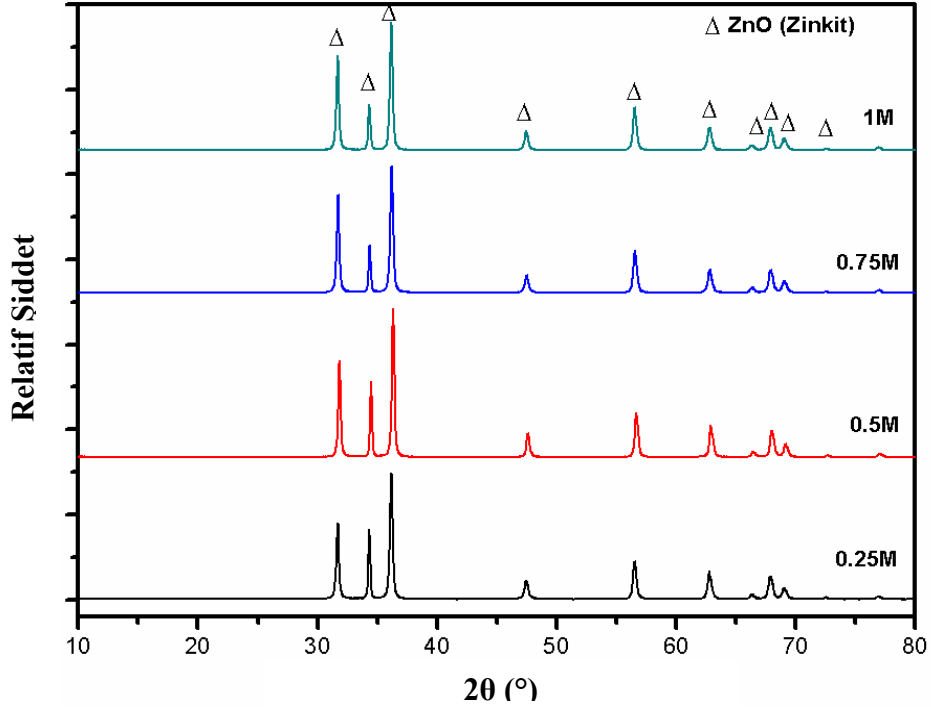
### 7.1. 2. Reaktörde, karıştırmalı ortamda ZnO sentezi

Farklı pH (6.2, 7.1, 8.4) değerlerinde çöktürülen jellerden hidrotermal sentez sonrası elde edilen tozların XRD desenleri Şekil 7.2'de sunulmuştur. XRD desenleri incelendiğinde, pH 7.1 ve 8.4'de elde edilen ürünün tamamen zinkit (Kart no 36-1451) fazında olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda çöktürme işlemlerinde pH 8.4 sabit tutulmuş, 100 °C'de 3 saat süre ile ZnO sentezlenmiştir.



Şekil 7.2. Farklı pH ortamlarında çöktürülen jellerden hidrotermal reaktörde sentezlenen tozların XRD desenleri

Şekil 7.3'te 0.25-1.0M başlangıç malzemesi derişimlerinden sentezlenen ürünlerin XRD desenleri sunulmuştur. pH 8.3-8.7 aralığında sentezlenen tüm ürünlerin zinkit fazında olduğu ve ikincil fazlar içermediği tespit edilmiştir.



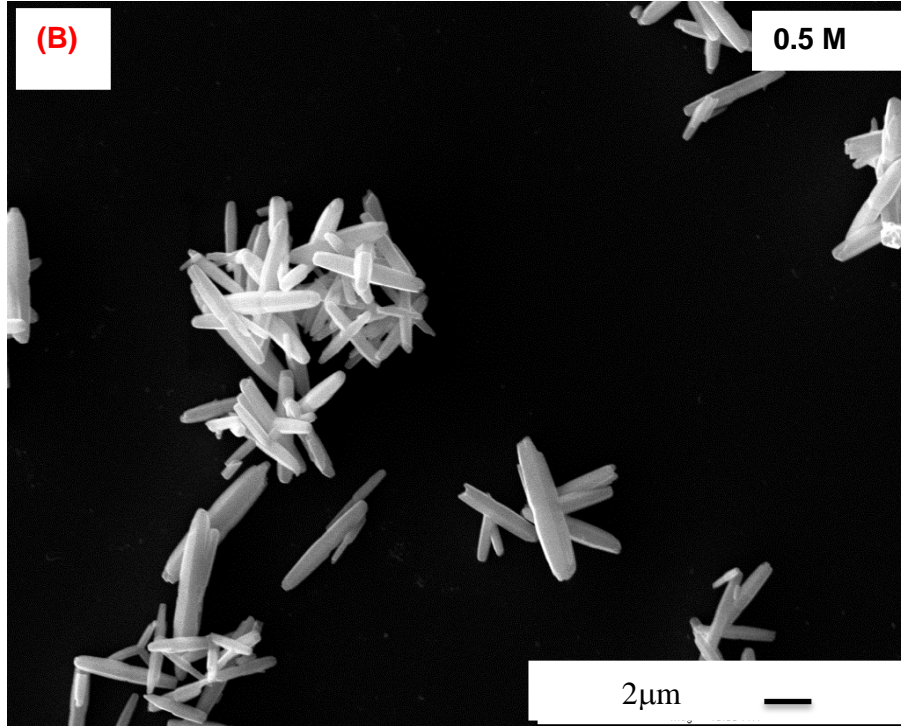
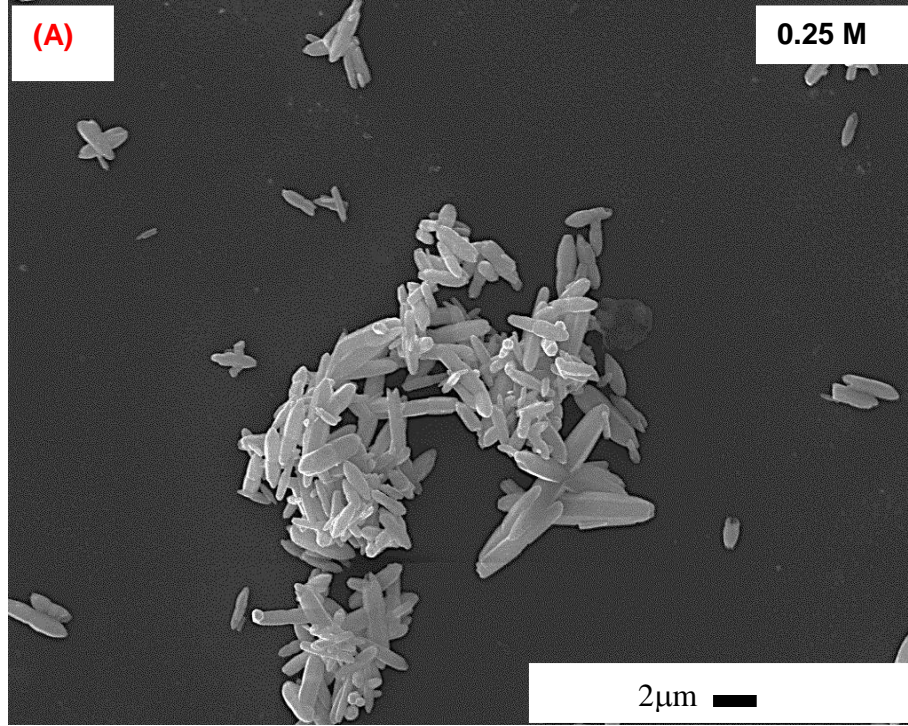
**Şekil 7.3.** Farklı başlangıç derişimlerine sahip jellerden reaktörde hidrotermal sentez sonrası oluşan tozların XRD deseni

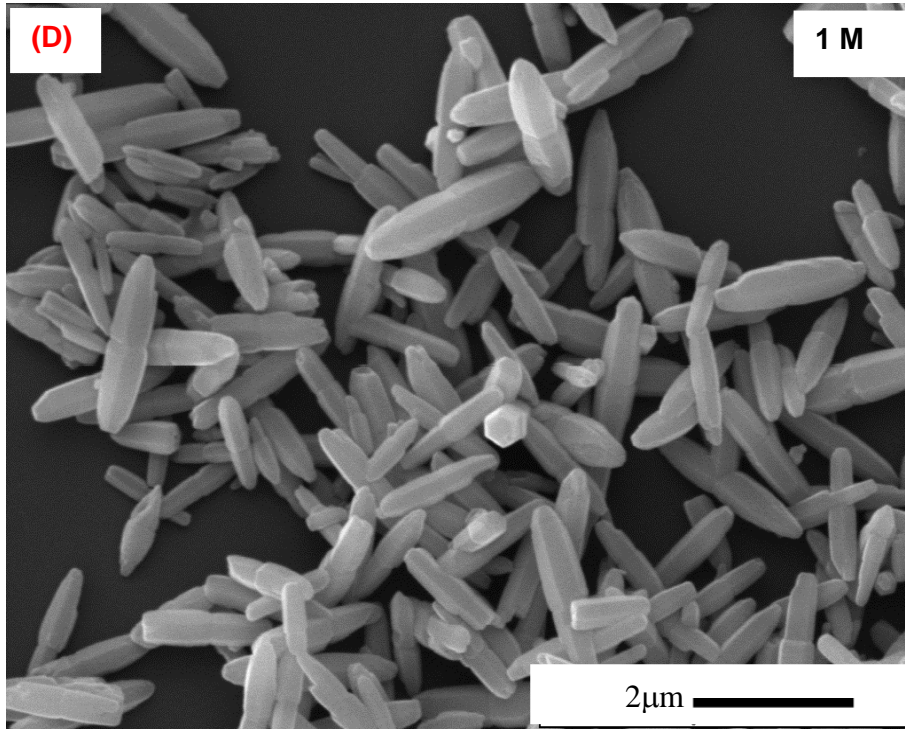
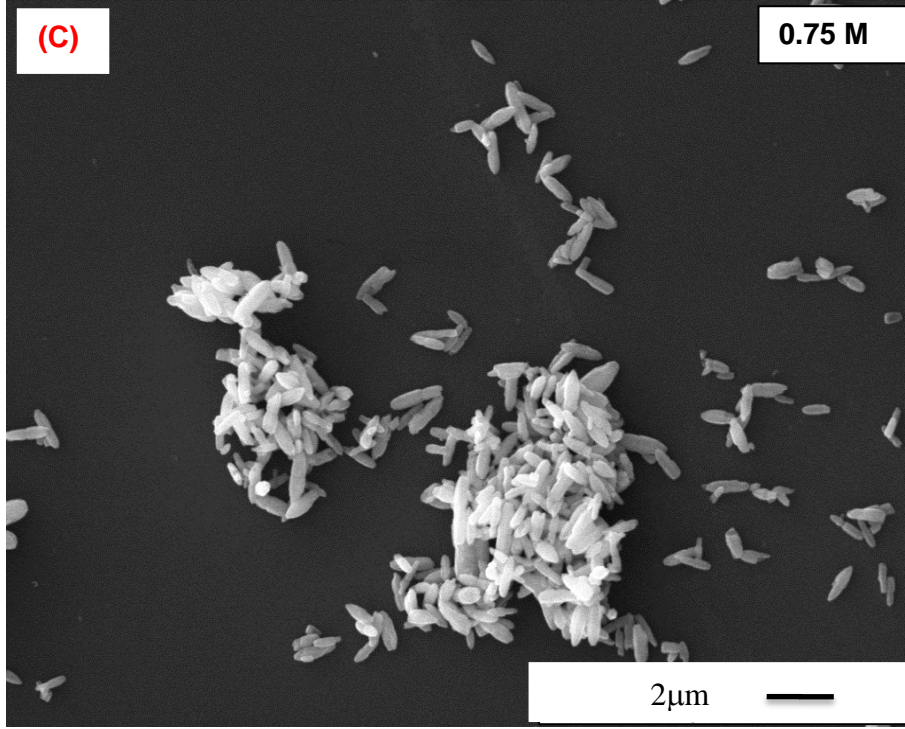
Tez kapsamında üretilmesi hedeflenen hedef malzemenin saflık değeri oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Bu nedenle hidrotermal sentez sonrasında üretilen tozun saflık tayini XRF analizi ile kontrol edilmiş ve sonuçlar Çizelge 7.1’de sunulmuştur. Reaktör sonrası çıkan tozun saflığının %99.96 olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle sentez sonrası elde edilen tozlara ilave bir saflaştırma süreci uygulanmamıştır.

**Çizelge 7.1.** 1M’lık başlangıç maddesinden elde edilen jelden 100°C’de 3 saat hidrotermal sentez sonrası oluşan ZnO tozunun XRF sonucu

Bileşenler	Kütlece (%)
SO <sub>3</sub>	0.0260
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0149
ZnO	99.9591

Başlangıç maddesi derişiminin sentez sonrası tozların morfolojik özelliklerine etkisinin olup olmadığını belirlemek üzere tozlarının morfolojik değişimi SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Şekil 7.4’de 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M için farklı büyütmelelerde çekilen SEM görüntüleri bulunmaktadır.



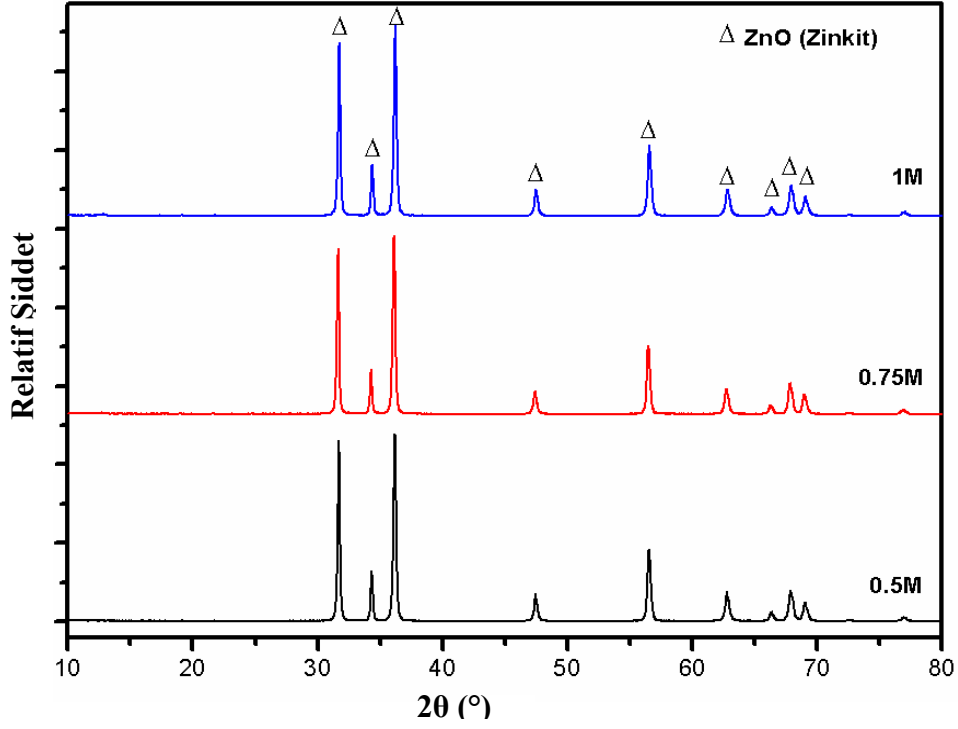


Şekil 7.4. Başlangıç maddesinin (a) 0.25M (b) 0.5M (c) 0.75M ve (d) 1M derişimleri için hidrotermal reaktörde sentez sonucu oluşan ZnO tozlarının SEM görüntüleri

Şekil 7.4'teki SEM görüntüleri incelendiğinde, tanelerin homojen olarak ortalama 4-10 µm boyutlarında çubuksu morfolojide olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç maddesi derişimi arttıkça tozların tane boyutu ve morfolojisinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

### 7.1. 3. Kestamid bombada, karıştırmaz ortamda ZnO sentezi

Kestamid bombalarda yapılan çalışmalarda, hidrotermal reaktör çalışmalarında olduğu üzere pH 8.4 olarak sabit tutulmuştur. Derişimleri 0.5, 0.75 ve 1M olarak hazırlanan jellerinden kestamid bombalarda etüde gerçekleştirilen hidrotermal sentez ürünlerinin XRD desenleri Şekil 7.5'de sunulmuştur. Etüde kestamid bombada gerçekleştirilen sentez sonucunda tozların tamamen zinkite dönüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 7.5. Başlangıç madde derişimine bağlı olarak kestamidte, hidrotermal sentez sonucu oluşan tozların XRD desenleri

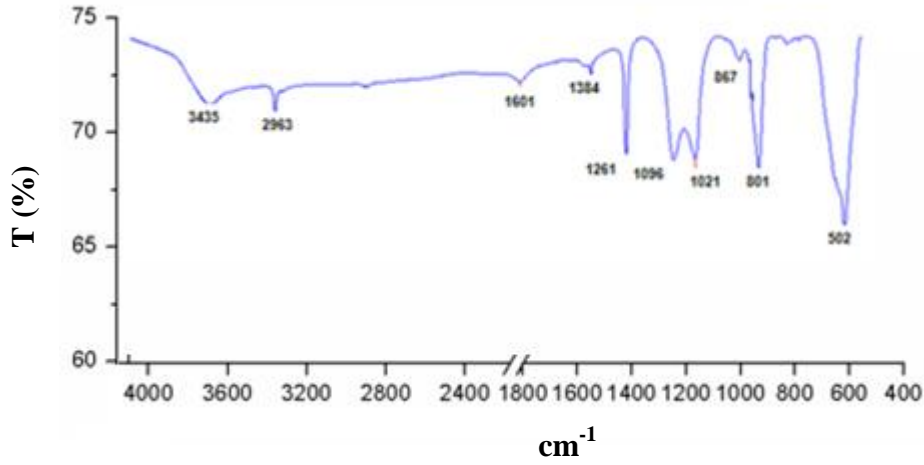
Farklı başlangıç çinko nitrat tuz derişimleriyle sentezlenen tozların en yüksek (101) piki referans alınarak Schererr formülasyonu ile hesaplanan kristal

boyutları 55-60 nm olarak hesaplanmıştır. Reaktörde gerçekleştirilen sentez sonuçlarına paralel olarak, etüv içerisinde kestamid bombada gerçekleştirilen sentez çalışmalarında da derişimin ve pH'nın verim üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle 1M başlangıç derişimi ile kütleli olarak daha fazla toz üretilebileceğinden dolayı tercih edilmiştir. 1M başlangıç derişimiyle üretilen ZnO tozunun kimyasal analizi Çizelge 7.2'de sunulmuştur.

**Çizelge 7.2.** 1 M'lık başlangıç maddesinden elde edilen, kestamidte 100 °C'de 12 saat etüvde hidrotermal yöntemle üretilen ZnO tozunun XRF sonucu

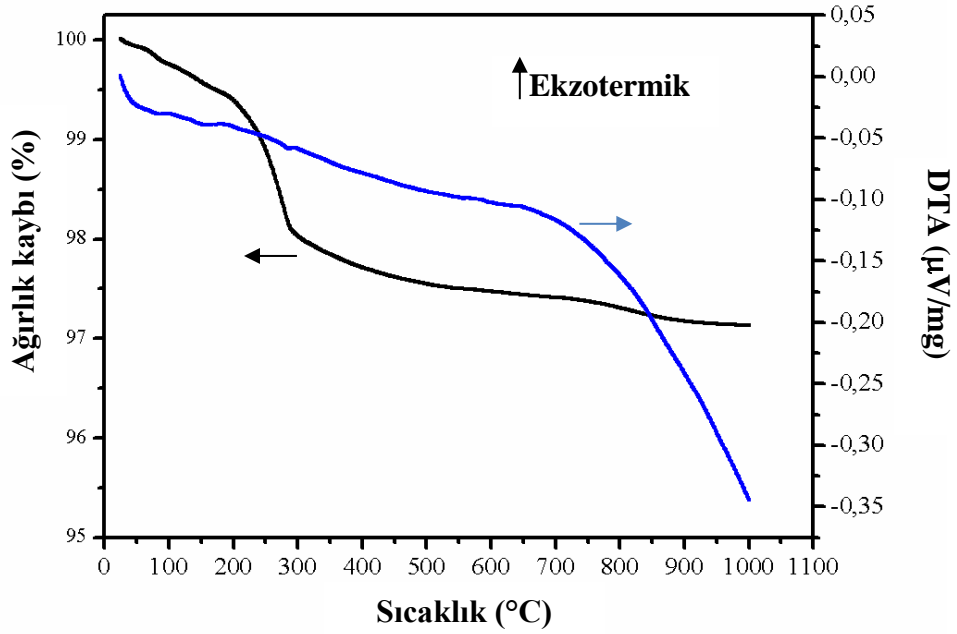
Bileşenler	Kütlece (%)
SO <sub>3</sub>	0.0133
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0153
ZnO	99.9714

XRF sonuçlarına bakıldığında ZnO miktarının kütlece % 99.97 olduğu ve dolayısıyla ilave saflaştırma sürecine ihtiyaç olmadığı görülmektedir. XRF yarı kantitatif bir kimyasal analiz tekniği olduğundan ve organik maddeler hakkında bilgi vermediğinden dolayı, kestamid ile üretilen sentez sonrası tozların FT-IR ile analizi yapılmıştır. FT-IR analizi KBr matrisi üzerinden yapılmıştır. Şekil 7.6'da görüldüğü üzere 3435 cm<sup>-1</sup> ve 1601 cm<sup>-1</sup> geniş aralıkta ancak düşük şiddette sahip dalga boylarında O-H bağı bulunmaktadır. Bu da yapıda bir miktar H<sub>2</sub>O olduğunu göstermektedir. 2000 ile 2400 cm<sup>-1</sup> arasında görülen düşük şiddetli pikin, N-H bağına ait olduğu tespit edilmiştir. 502 cm<sup>-1</sup> dalga boyuna sahip keskin pik ise Zn-O'ya aittir (Lepot ve Bael, 2007 ve Zhu ve ark., 2006).



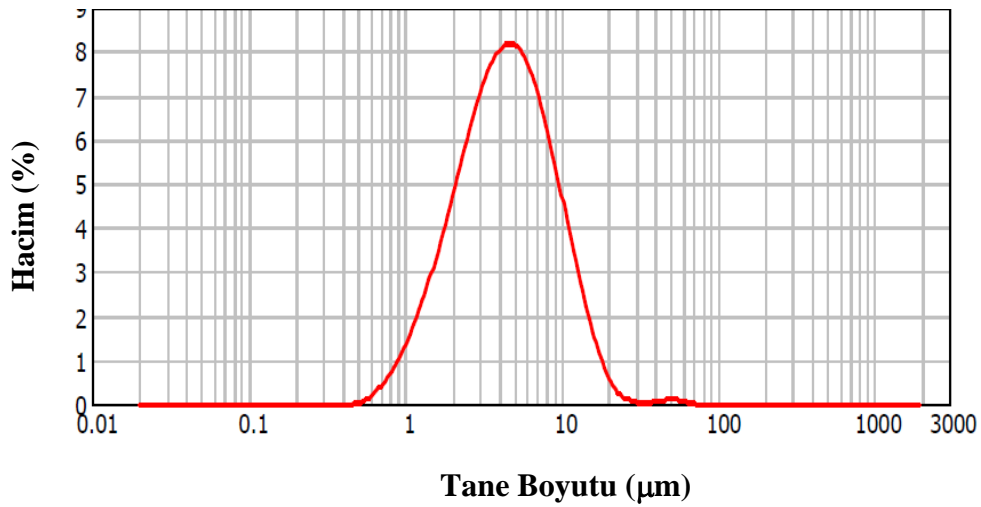
Şekil 7.6. 1M başlangıç maddesinden kestamidte hidrotermal sentez sonucu elde edilen ZnO tozunun FT-IR analiz sonucu

ZnO tozunun termal davranışı belirleyebilmek ve sinterleme çalışmalarına yön vermek amacı ile TG-DTA analizleri uygulanmıştır. Şekil 7.7’de TG-DTA eğrileri gösterilmektedir. Yaklaşık 250°C’de yapıdaki kimyasal suyun uzaklaştığı ve toplamda malzemede %2.5 oranında bir kütle kaybının meydana geldiği tespit edilmiştir. 200 ve 300°C’de gözlemlenen ekzotermik reaksiyonlar ise yapıdaki organik maddelerin yanmasıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 7.7. 1M başlangıç madde derişiminde kestamidte hidrotermal sentez sonucu üretilen tozun TG-DTA sonucu

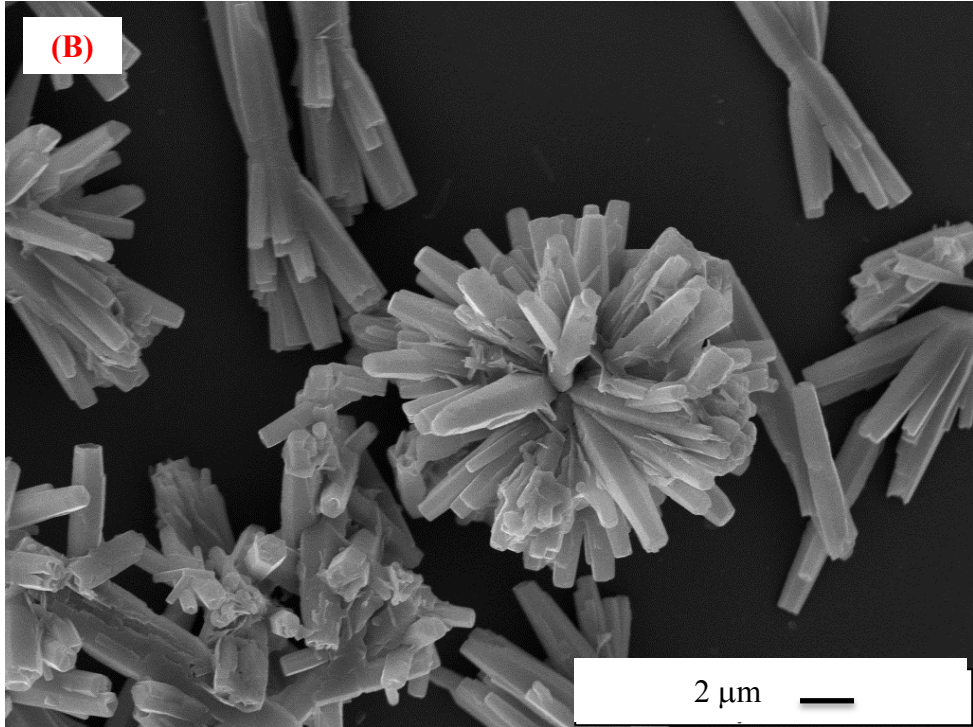
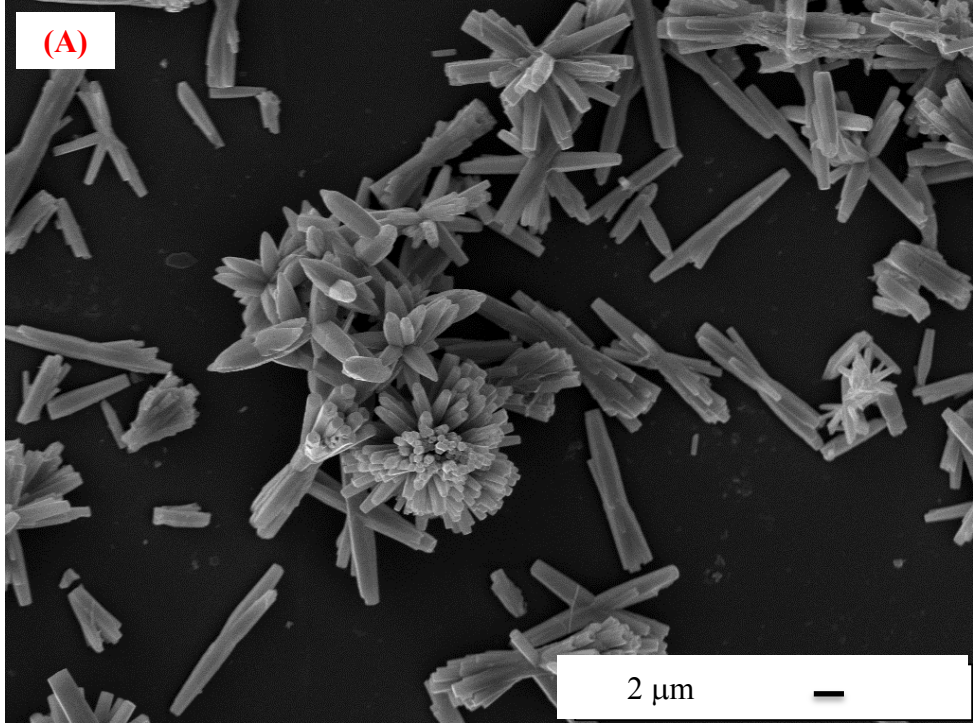
Şekil 7.8’de Malvern Mastersizer cihazı ile 1M jelden üretilen kestamid bombada sentezlenen ZnO tozlarının tane boyut dağılımı verilmiştir. Tane boyut dağılımı 1-10 µm aralığında homojen bir dağılım sergilerken, 10-100 µm aralığında da gözlemlenen küçük pik aglomera yapıdaki çiçeksi tozların varlığını ispatlamaktadır. Burada da tozların, morfolojisinde ve tane boyutunda farklılıkların olabileceği yargısına varılmıştır.

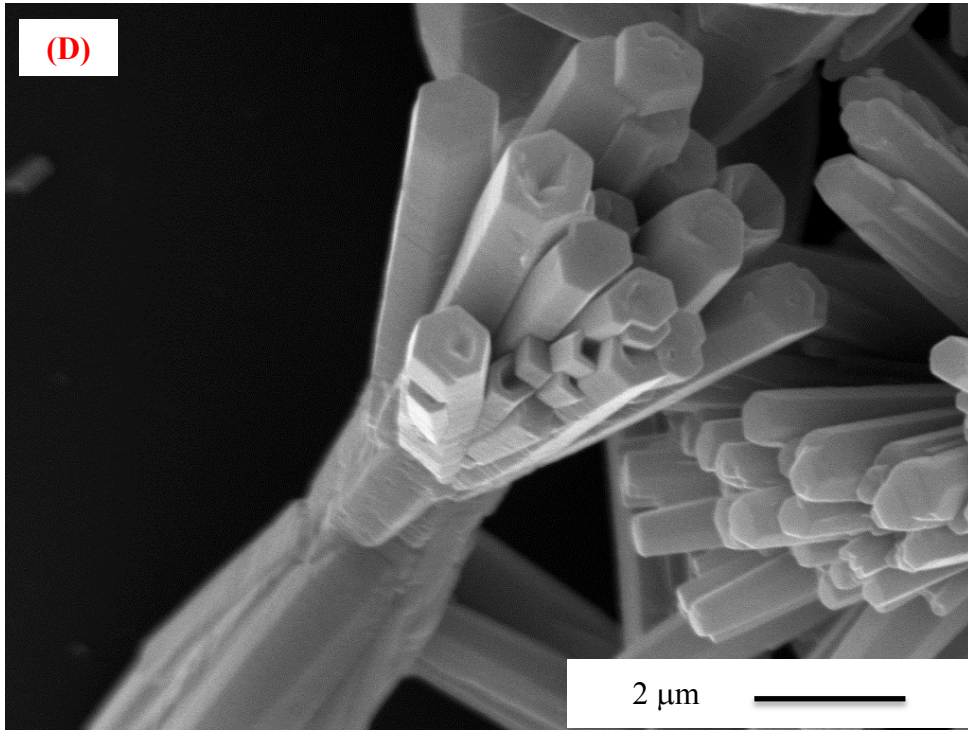
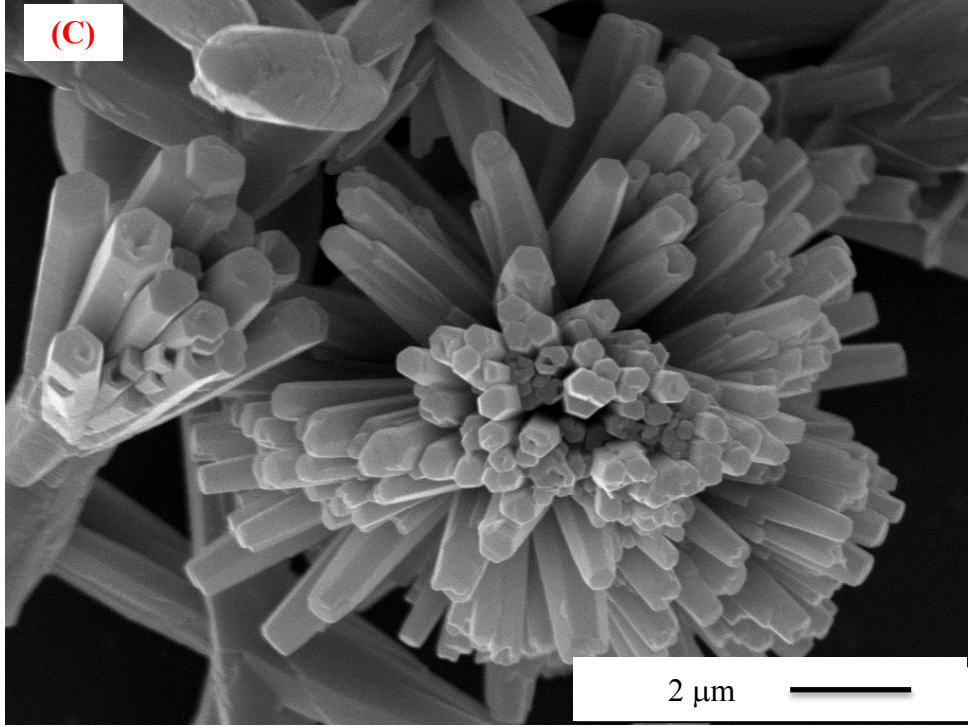


Şekil 7.8. 1M çinko nitrat başlangıç tuzuyla kestamidte hidrotermal sentez sonucu üretilen tozun tane boyut dağılımı

Parr model hidrotermal reaktörde karıştırma uygulanarak gerçekleştirilen sentezde partikül morfolojisine etkisi incelenmiş ve sonuçta başlangıç derişimi arttıkça, partikül yapısının çubuk şeklinde büyüdüğü tespit edilmiştir (Şekil 7.4). Karıştırmalı sistemlerde ise büyüme haznenin kenarlarındadır. Karıştırma ile hazne içi ortam sürekli sirküle edilir ve böylece taneler üst üste gelmeksizin büyür (Ring, 1996). Hidrotermal süreç boyunca karıştırma büyüme davranışına dolayısıyla da toz morfoloji üzerine etkili olduğu ortaya çıkarılmıştır. Karıştırma ortamında (Şekil 7.4) bireysel çubuksu taneler elde edilirken, karıştırma olmadığında (Şekil 7.9) çiçeksi aglomeralar oluşmaktadır. Karıştırmasız ortamda kestamid bombada 1M başlangıç çözeltisinden üretilen tozların morfolojisi ve tane boyutunun detaylı çalışması ise Şekil 7.9’da sunulmuştur. Mikroskop görüntüleri incelendiğinde, yapının çiçeksi bir morfolojide olduğu görülmektedir. Bu durum özellikle ortada güçlü bir gövde ve etrafından çıkan dallarla adeta bir

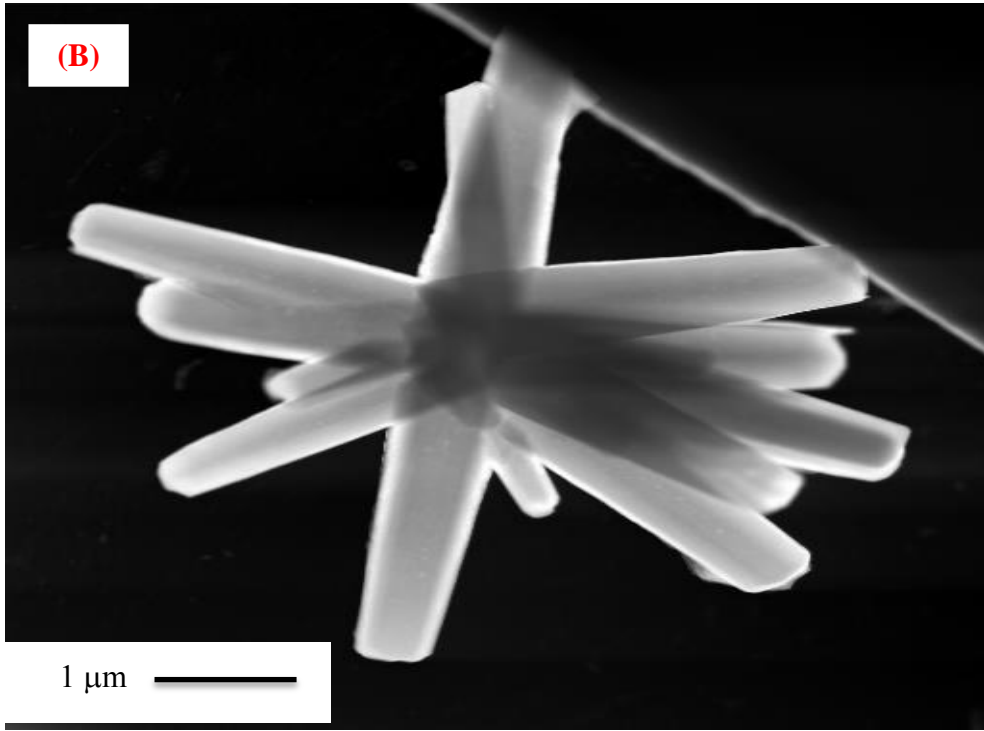
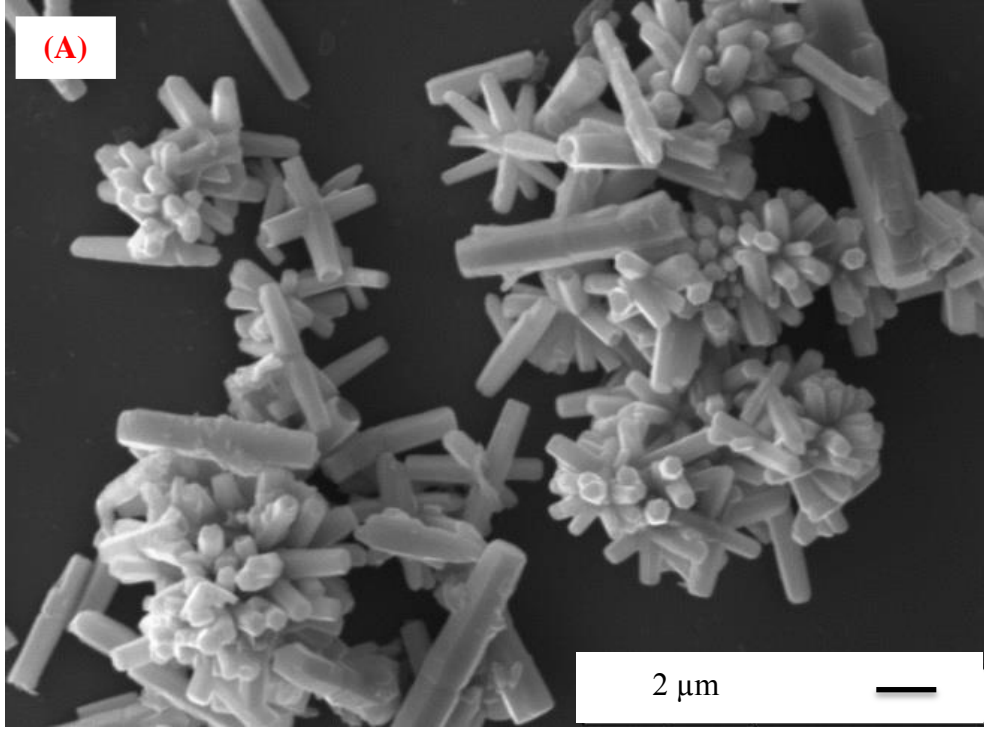
ağaç gibi resmedilebilir. Tane boyut dağılımında elde edilen veriler ve SEM görüntüleri karşılaştırıldığında çiçeksi yapının yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  olduğu görülmektedir. Burada hazne içerisinde karıştırma olmadığı için, büyüme haznenin altından üzerine doğru gerçekleşmektedir.

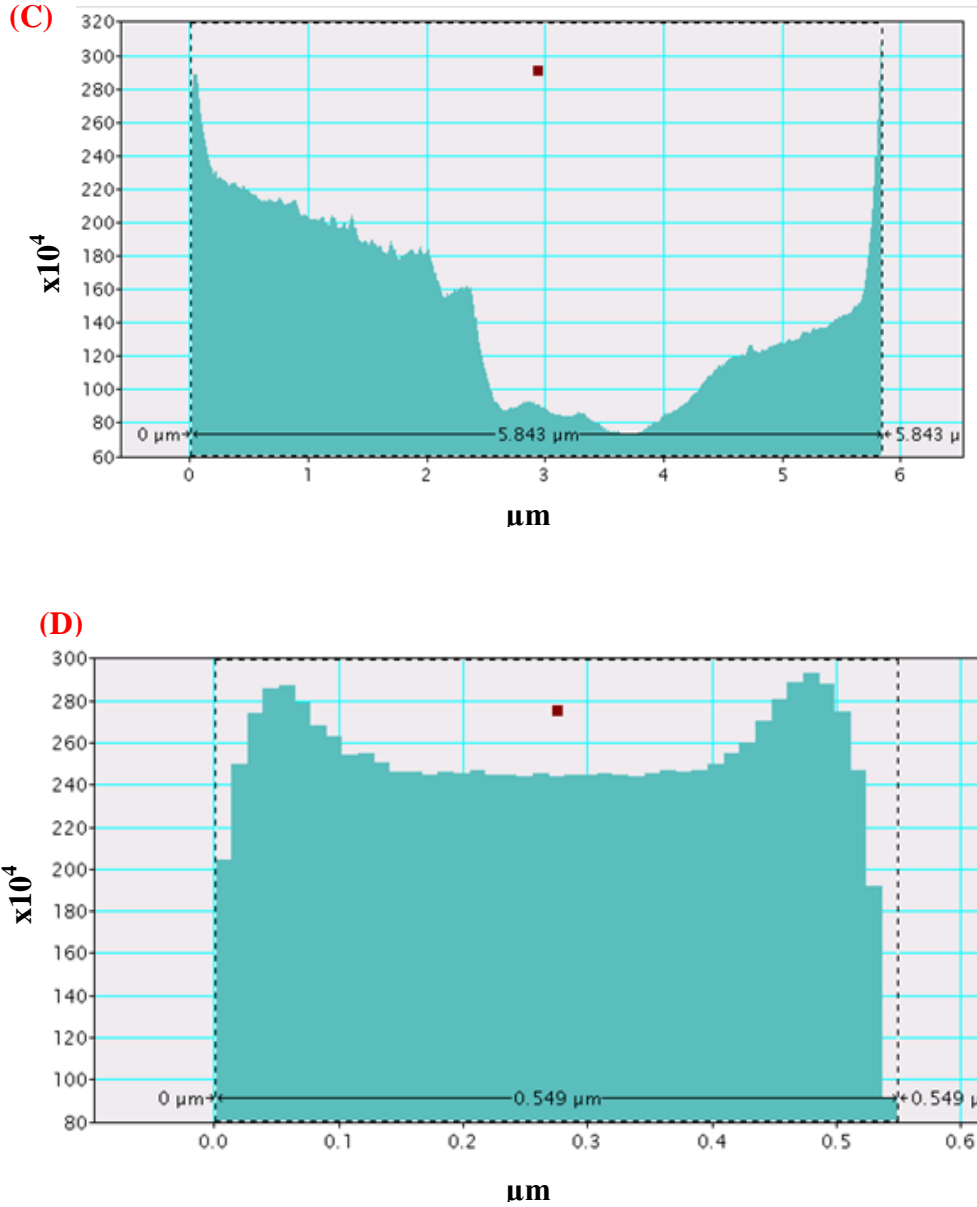




**Şekil 7.9.** 1M başlangıç madde derişimine sahip jelden etüvde kestamid bombada 100 °C’de 12 saatte gerçekleştirilen hidrotermal sentez sonucu oluşan çinko oksit tozunun (a) 5 kX (b) 10 kX (c) 20 kX ve (d) 30 kX, büyütmelede ikincil elektron SEM görüntüsü

Şekil 7.9’da ZnO tanelerinin mikroskop görüntülerinden yaklaşık 10µm boyutunda çiçeksi morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı tozların XRD deseninden Scherrer formülü ile hesaplanan kristalit boyutları ise 60 nm olarak hesaplanmıştır. Bu farklılığı açıklayabilmek için ZnO tanelerinin birincil nano partiküllerden oluşabileceği hipotezi öne sürülmüştür. Bu hipotezi doğrulamak için STEM çalışmaları yapılmıştır. 0.5M başlangıç derişiminde üretilen ZnO tozunun SEM (a) ve STEM (b) görüntüleri Şekil 7.10’da sunulmuştur. SEM görüntülerinde çubukların yaklaşık tane boyutu 4-6µm arasında, morfolojisi ise çubuk ve bu çubukların bir araya gelerek oluşturdukları çiçeklerden oluşmaktadır (Şekil 7.10a). STEM görüntüleri incelendiğinde de ZnO tanelerinin boyut ve morfolojisi (Şekil 7.10b), SEM görüntüleri ile tutarlılık göstermektedir. Çiçekler ve çubuklardan oluşan ZnO tozlarının tane boyutu ortalama 5-6µm’dir. STEM görüntüsünden çiçek üzerinden çubuğun boyu 5.843µm, eni de 0.549µm olarak bulunmuştur (Şekil 7.10c-d). Özellikle Şekil 7.10b’de sunulan STEM görüntüsünde ZnO çubuklarının bir bütün olarak büyüdüğü ve birincil tanelerden oluşmadığı açıkça tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, ZnO tanelerinin birincil nano partiküllerden oluştuğu hipotezinin doğru olmadığını kanıtlamıştır ve dolayısıyla da büyük çubuk ve çiçeksi morfolojiye sahip ZnO tozları için kristalit boyutunu belirlemede Scherrer formülünün kullanılamayacağını da göstermiştir.

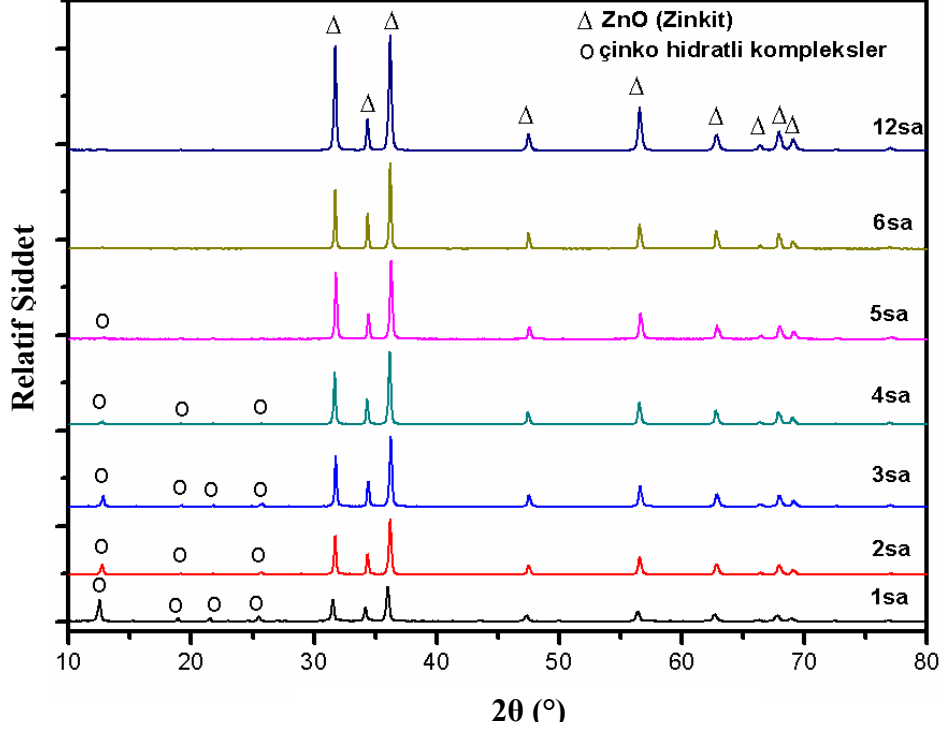




Şekil 7.10. Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO'nun (a) SEM görüntüsü, (b) STEM görüntüsü, (c) boyca tane boyut değişimi ve (d) ince tane boyut değişimi

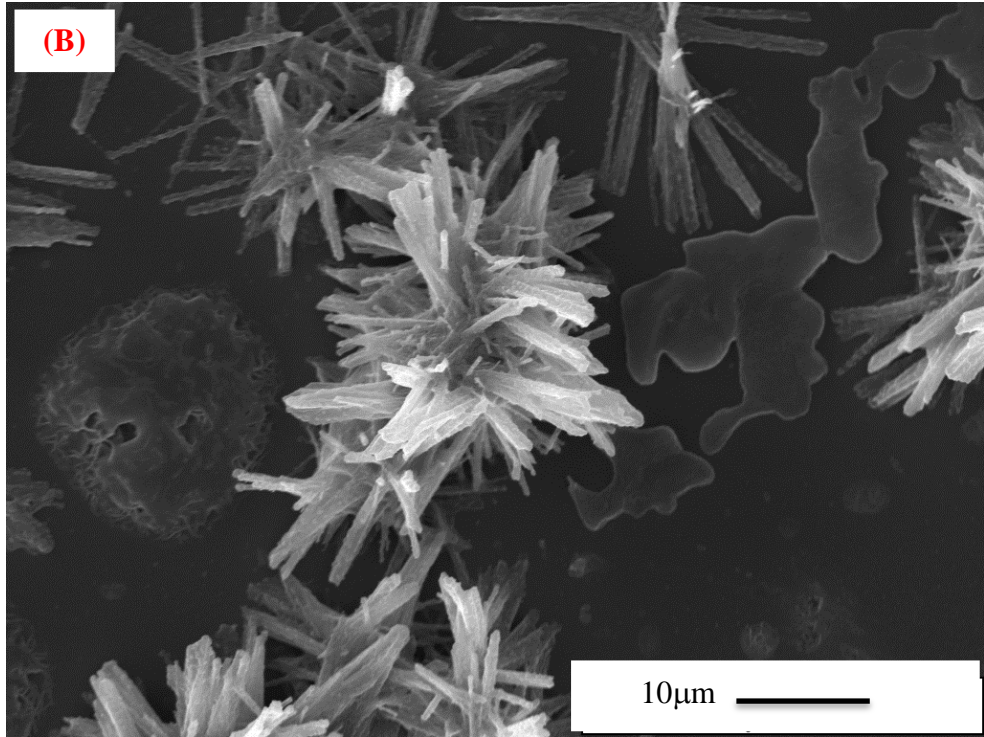
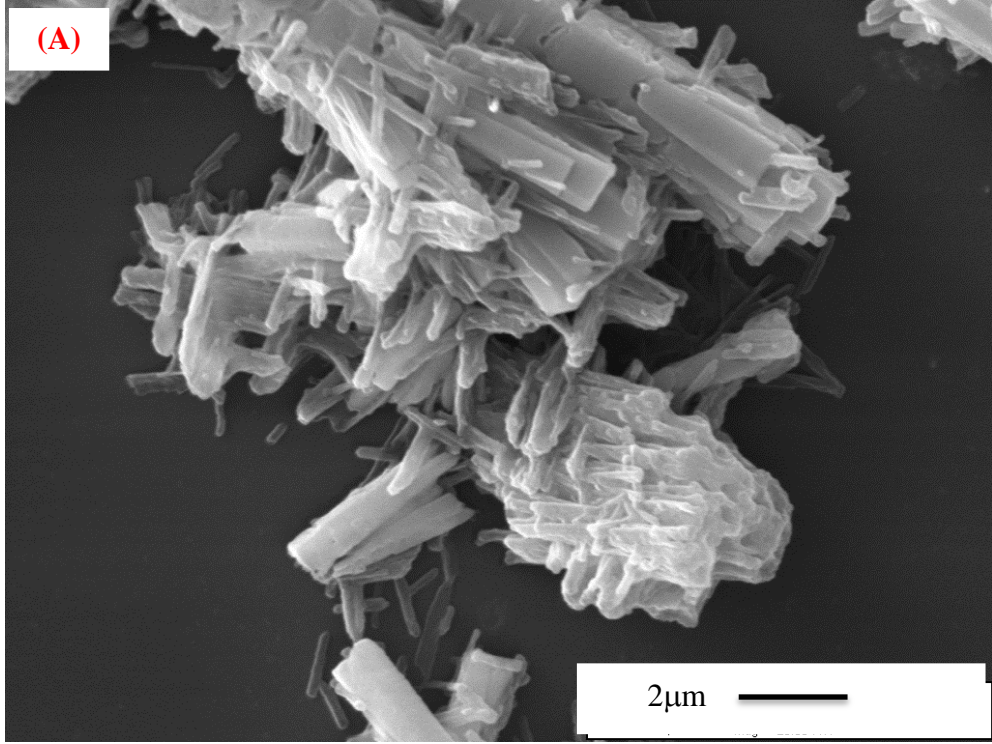
Şekil 7.9'daki çalışmada görülen çiçeklerin zamana bağlı olarak oluşumunu irdelemek için kesikli deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde derişim 1 M, pH 8.4, etüv sıcaklığı 100°C olarak sabit tutulmuş, buna karşın sentez süresi 1-6 saat aralığında değiştirilmiştir. Şekil 7.11'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri sunulmuştur. İlk 4 saat içerisindeki çalışmalarda zinkit fazının yanı sıra çok az miktarda çinko içeren hidratlı ikincil fazların olduğu tespit edilmiştir. Ancak, sentez süresi 5 saatten daha fazla olduğunda ikincil fazların kaybolduğu ve yapının tamamen zinkite dönüştüğü görülmüştür. Bu nedenle etüv

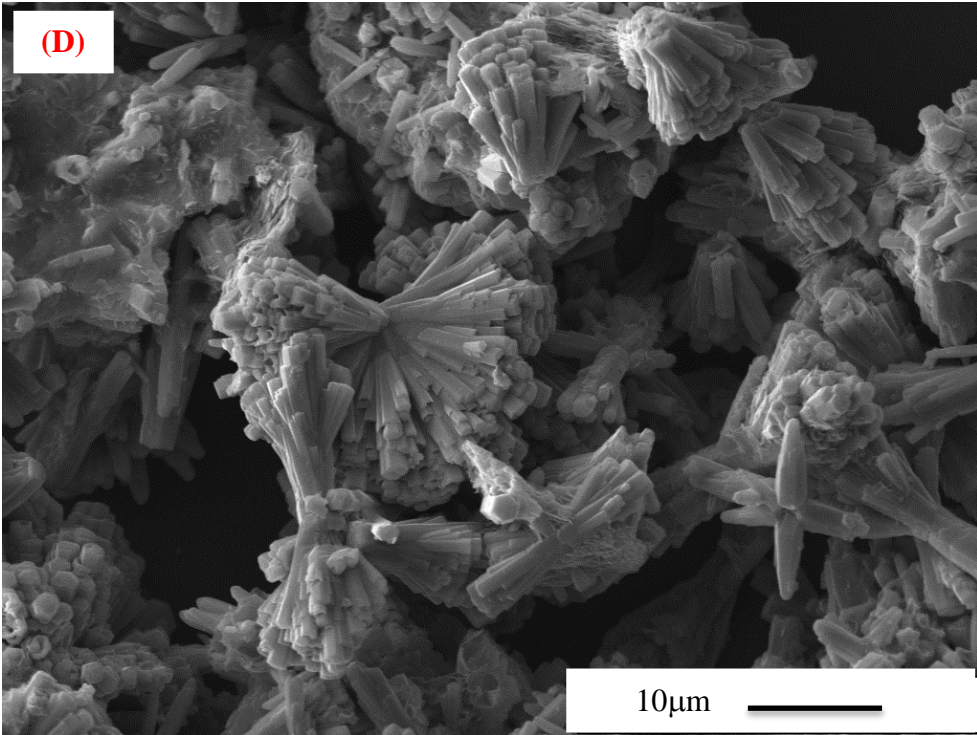
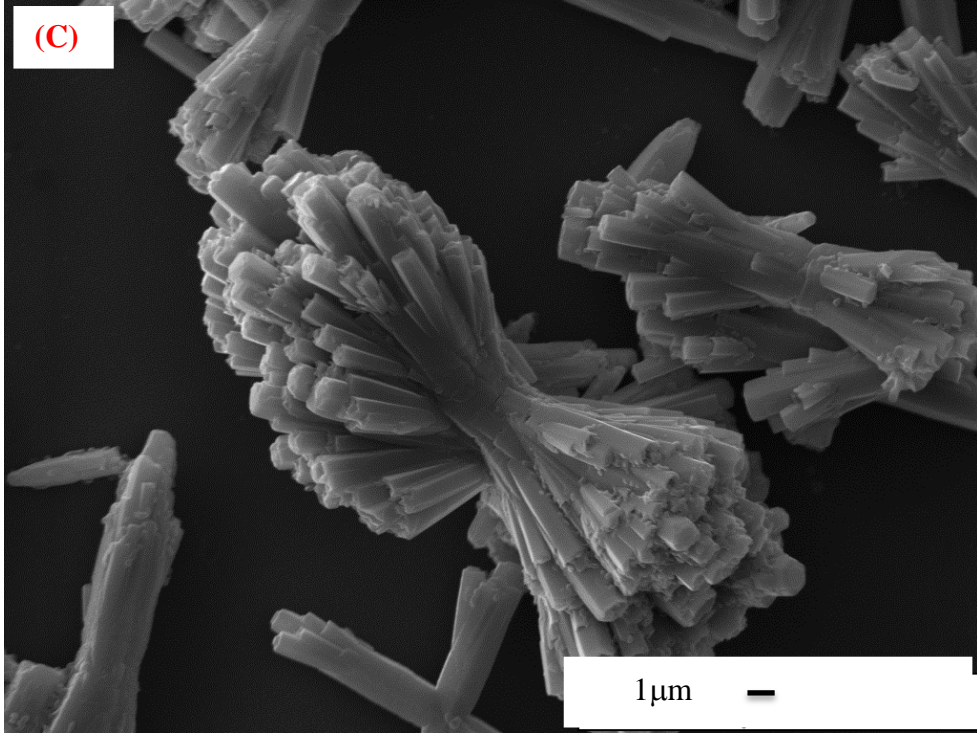
ortamında kestamid bombada yapılan ZnO deneylerinde tamamen zinkit fazı eldesi için minimum sentez süresinin 6 saat olduğuna karar verilmiştir.

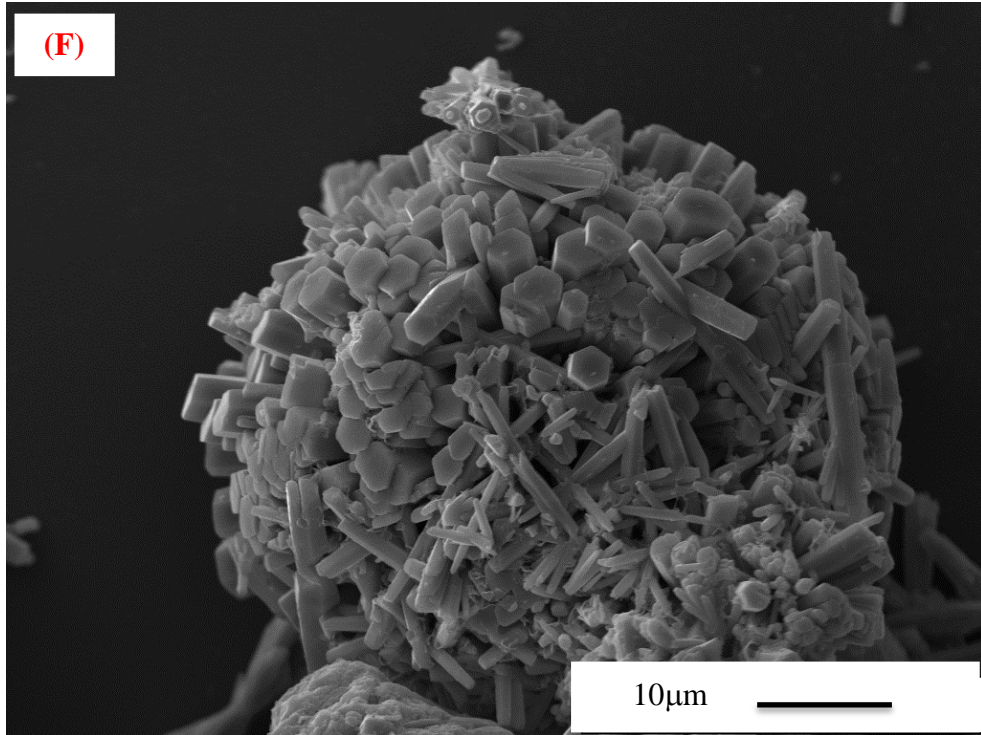
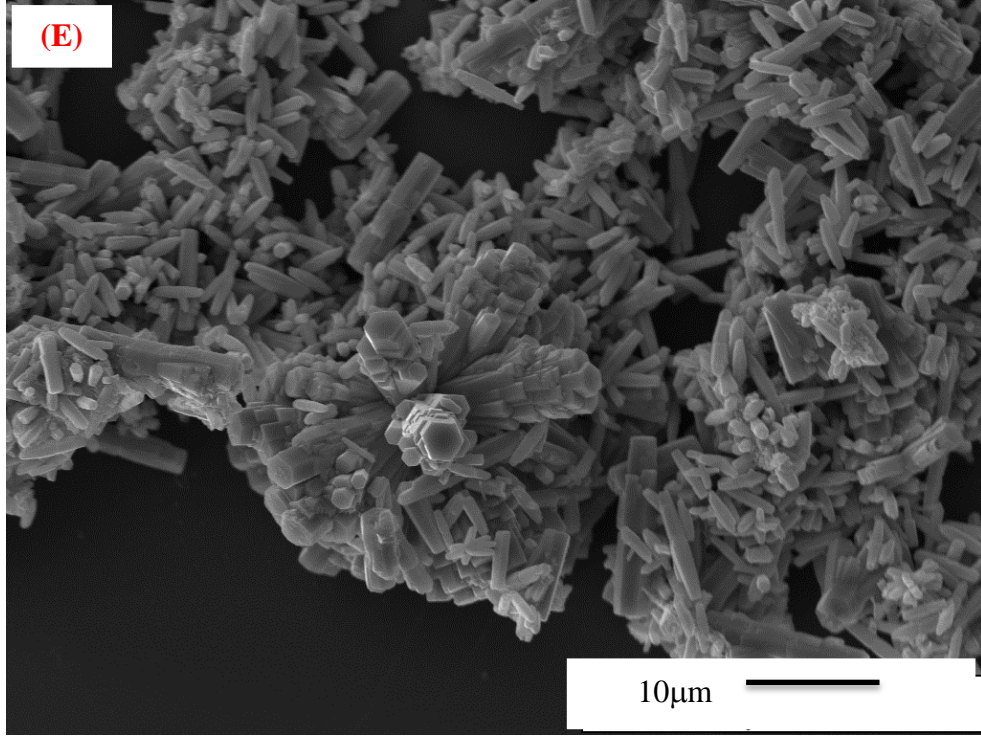


Şekil 7.11. 1M başlangıç madde derişiminde, pH 8.4 ve 100°C’de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri

Farklı sürelerde sentezlenen tozların morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 7.12’de sunulmuştur. İlk 2 saatte yapıda organiklerin kaldığı ve tane yapısının olgunlaşmadığı görülmektedir. 3.saat itibariyle yapıda organiklerin oldukça azaldığı, hekzagonal yapıdaki çubukların bir yönde uzadığı ve birbiri içine geçerek çiçeksi yapının oluşmaya başladığı, 4.saatten sonra ise iç içe geçen ve çiçeksi yapıya dönüşen tanelerin sayısının arttığı tespit edilmiştir. 5 ve 6. saatte tamamen tane gelişimi tamamlanmış ve çiçeksi morfolojide taneler oluşmuştur.







Şekil 7.12. 1M başlangıç madde derişimine sahip kestamidte hidrotermal sentez sonucu oluşan çinko oksit tozunun (a) 1 saat, (b) 2 saat, (c) 3 saat, (d) 4 saat, (e) 5 saat ve f) 6 saat sonrası ZnO tozunun SEM görüntüsü

## 7.2. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=1$ ): $\text{SnO}_2$ üretimi

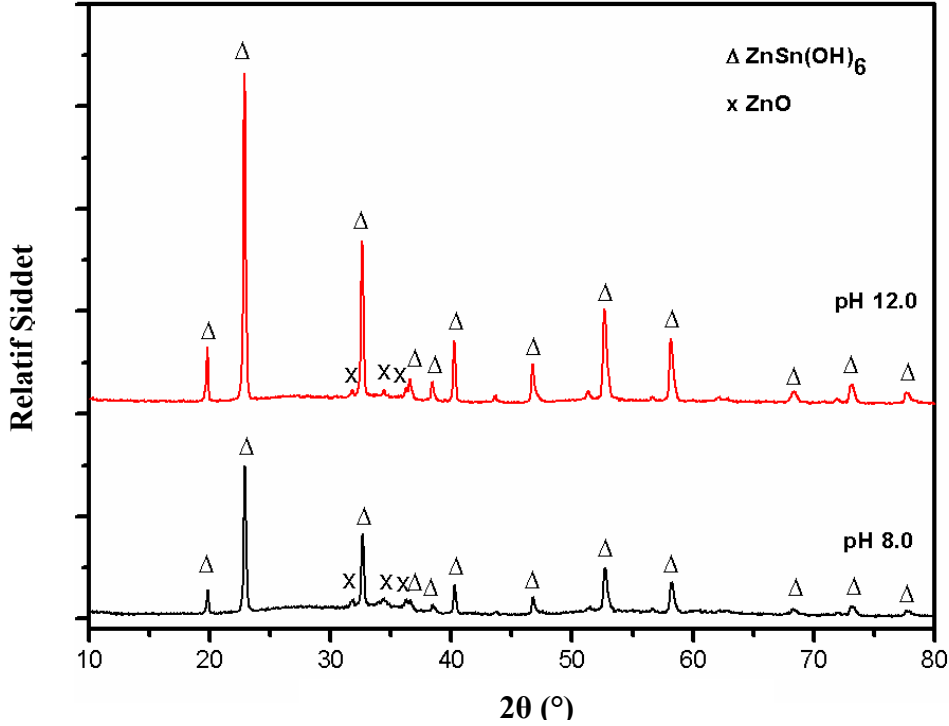
Grubumuzda yüksek lisans öğrencisi Cem Açıksarı tarafından hidrotermal sentezle, pH 9’da çöktürülen 0.5M hidratlı kalay oksit jeli 200°C’de 4 saat süreyle Parr model 3.8 L’lik reaktörde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kasiterit fazındaki  $\text{SnO}_2$  tozunun safsızlık değeri, ilave yıkama işlemlerinin ardından kütlece %99.97 olarak ölçülmüştür. Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $\text{SnO}_2$ ’nin birincil partikül boyutu 3 nm, yüzey alanı ise 160 m<sup>2</sup>/g’dir. Küçük tane boyutu ve geniş yüzey alanından dolayı SEM görüntülerinde aglomera halde bulunan  $\text{SnO}_2$  tozlarının morfolojisinin küresel olduğu TEM çalışmaları ile ispatlanmıştır (Açıksarı, 2014).

## 7.3. $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x=0-1$ ) tozlarının üretilmesi

### 7.3.1. Hidrotermal sentez öncesi ara ürün (jel) eldesi

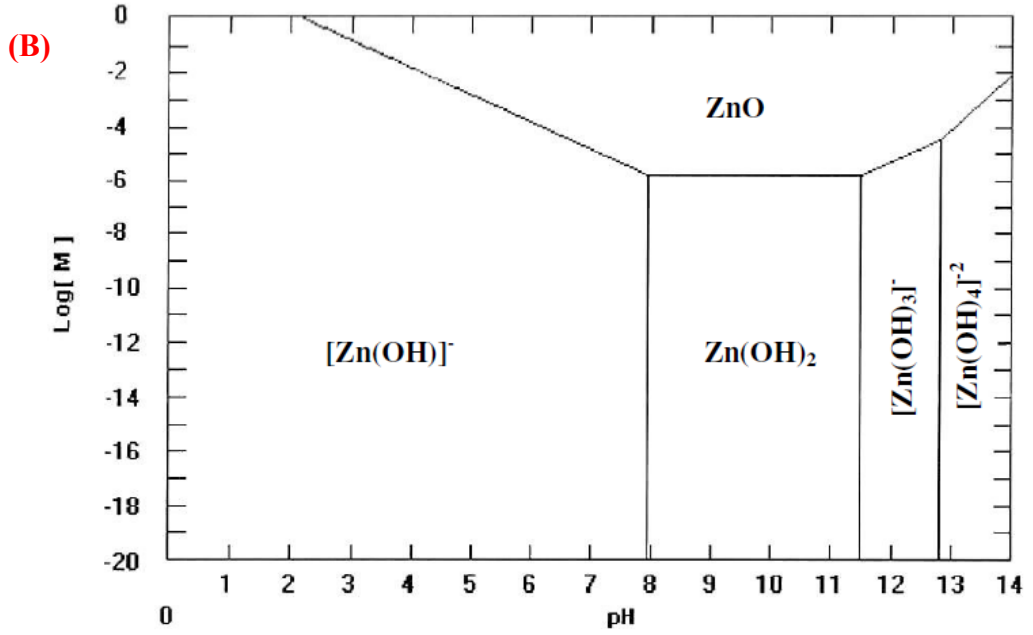
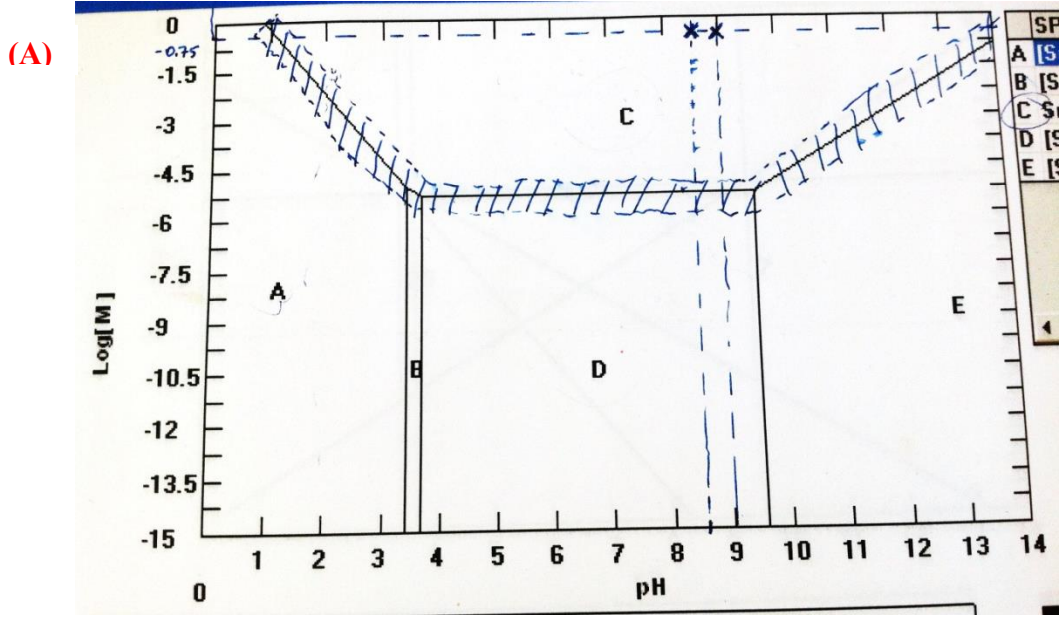
Hidrotermal süreç ile  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozlarının sentezlenmesinde, ilk aşamada  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  fazlarını içeren ara ürünün (jel) sentezlenmiştir. Şekil 7.13’te  $x=0.33$  değeri için (molce  $\text{Zn}:\text{Sn}=2:1$ ) direk çöktürme yöntemiyle hazırlanan jellerin XRD desenleri gösterilmektedir. 0.5 M  $\text{Zn}^{2+}$  ve 0.25 M  $\text{Sn}^{4+}$  çözeltilerinden pH 8’de çöktürülen jelde genel olarak  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  fazıyla birlikte az miktarda  $\text{ZnO}$  fazının da olduğu gözlenmektedir. Çöktürme pH’ı 12’ ye çıkarıldığında yapıda  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  faz miktarı artmakta,  $\text{ZnO}$  fazı ise azalmaktadır. Bu durumda Şekil 7.14’te gösterilen  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SnO}_2$ ’nin pH-çözünürlük diyagramlarına göre açıklanabilir. Şekil 7.14(a)’daki  $\text{SnO}_2$ -pH çözünürlük diyagramında C bölgesi  $\text{SnO}_2$ , D bölgesi  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , A, B ve E bölgeleri ise sırasıyla  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{3+}$  ve  $\text{Sn}(\text{OH})_4^+$  iyonlarının kararlı oldukları bölgelerdir. Direk çöktürme yöntemiyle oda sıcaklığında  $\text{SnO}_2$  fazı elde etmek mümkün değildir (Opal Software; Ring, 1996).  $\text{SnO}_2$  eldesi için oda sıcaklığında kararlı olan  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  fazının ısıl işlemle dönüşümüne ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat  $\text{ZnO}$  için bu durum farklıdır. Oda sıcaklığında direk çöktürme yöntemiyle  $\text{ZnO}$  eldesi

mümkündür. ZnO ile birlikte yapıda  $Zn(OH)_2$  ve diğer çinko komplekslerinin de çöktüğü bilinmektedir (Ring, 1996).



Şekil 7.13.  $x=0.33$  değeri için (molce Zn:Sn =2:1) direk çöktürme yöntemiyle hazırlanan jellerin XRD desenleri

Çöktürme pH'ı 8'den 12'ye artırıldığında ZnO'nun çözünürlüğü artmakta ve ZnO kararlı bölgeden uzaklaşmaktadır. pH-çözünürlük diyagramları incelendiğinde, ZnO'nun kararlı olduğu bölge pH 7.0-9.0 aralığında olduğu açıkça görülmektedir. Her iki sistem içinde pH artırıldığında çözünürlük artmakta ve buna bağlı olarak da sentez verimi azalmaktadır.  $x =0.33$  değeri için (molce Zn:Sn =2.1) farklı pH değerlerinde çöktürülen jellerin Şekil 7.13'ten anlaşıldığı üzere faz dağılımlarında büyük farklılık görülmemektedir. pH 8.0 ve 12.0'de jelde gözlenen ana faz  $ZnSn(OH)_6$  ve minör faz ZnO olduğundan pH'ın artması ile sentez verimi azaldığı için bundan sonraki çalışmalarda pH-çözünürlük diyagramlarından görülen kararlı bölgelerde (pH 7.0-9.0 aralığı) çalışılmasına karar verilmiştir (Şekil 7.14).



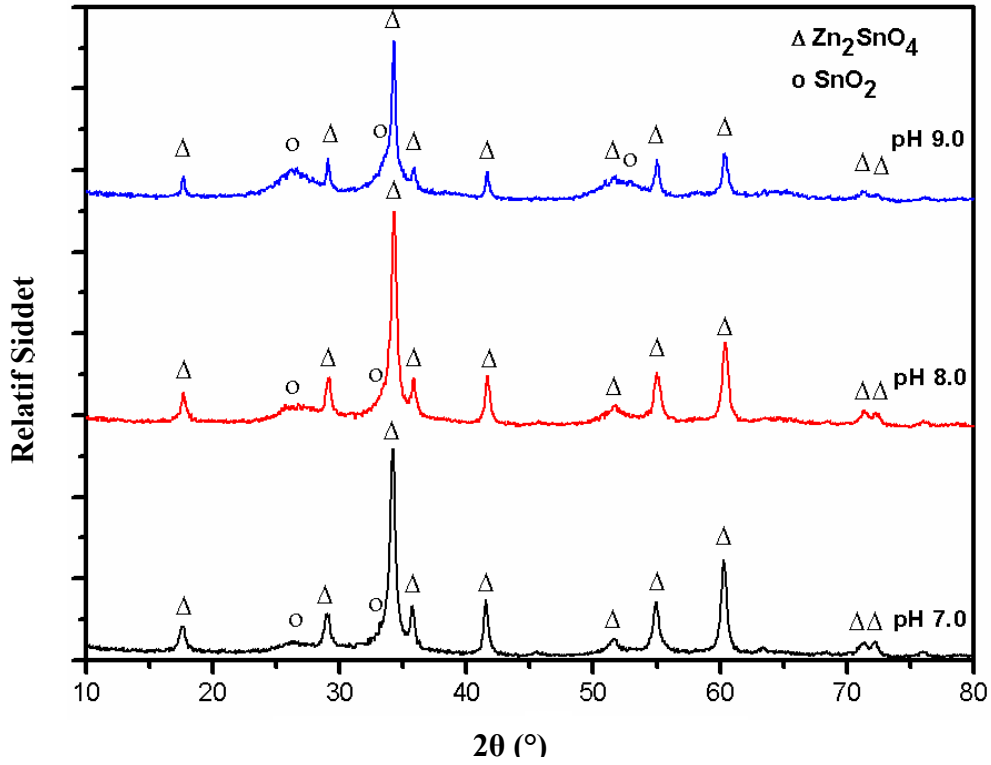
Şekil 7.14. (a)  $Sn(OH)_4$  ve (b)  $ZnO$ 'nun pH-çözünürlük diyagramları (Opal Software; Ring, 1996)

➤ **Çöktürme pH'ının etkisi:**

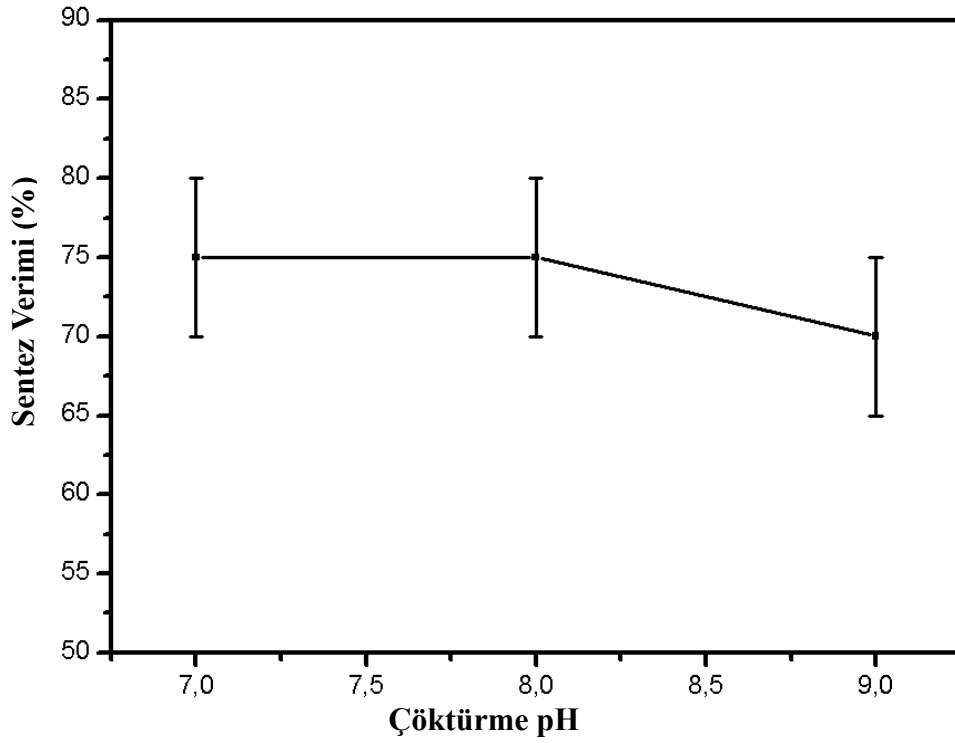
Bu çalışmada hidrotermal sentez öncesi jelin, çöktürme pH'ının sentez verimine ve oluşan tozun faz gelişimine etkisi araştırılmıştır.  $x=0.33$  için farklı pH'larda (pH 7.0-8.0-9.0) çöktürülen jeller 5 defa saf su ile yıkandıktan sonra tekrardan 2.5 M'lık  $\text{NH}_4\text{OH}$  ilavesi ile pH 10.0'a ayarlanarak  $200^\circ\text{C}$ 'de %55 doluluk oranında 24 saat süresiyle sentezlenmiştir. Şekil 7.15'de farklı pH değerlerinde çöktürülen jellerden pH 10.0'da  $200^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri gösterilmiştir. Farklı pH'larda çöktürülen jellerden elde edilen tozların, ana faz olan  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazının yanı sıra az miktarda ikincil faz olarak  $\text{SnO}_2$  fazı da içerdiği tespit edilmiştir.

Şekil 7.16'da çöktürme pH'ının sentez verimine etkisi görülmektedir. Sentez verimi Eşitlik 3.2'de verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır (Krishna ve Komarneni, 2009).

Çözelti pH'ı 7.0 ve 8.0'den çöktürülen jellerle yapılan hidrotermal sentezin verimi yaklaşık %75'tir. Çözelti pH'ı 9.0'a çıkarıldığında sentez verimi %70'ye düşmektedir. Bu durumda  $\text{pH} \geq 9.0$ 'da sistemin çözünürlüğünün de artmasıyla sentez veriminin azaldığı ispatlanmıştır. Sentez verimi daha yüksek olması nedeniyle daha sonraki çalışmalarda  $x=0.33$  değeri için  $(\text{ZnO})(\text{SnO}_2)$  tozlarının üretiminde reaktöre beslemek üzere jelin pH 8.0'de çöktürme yapılarak üretilmesine karar verilmiştir.



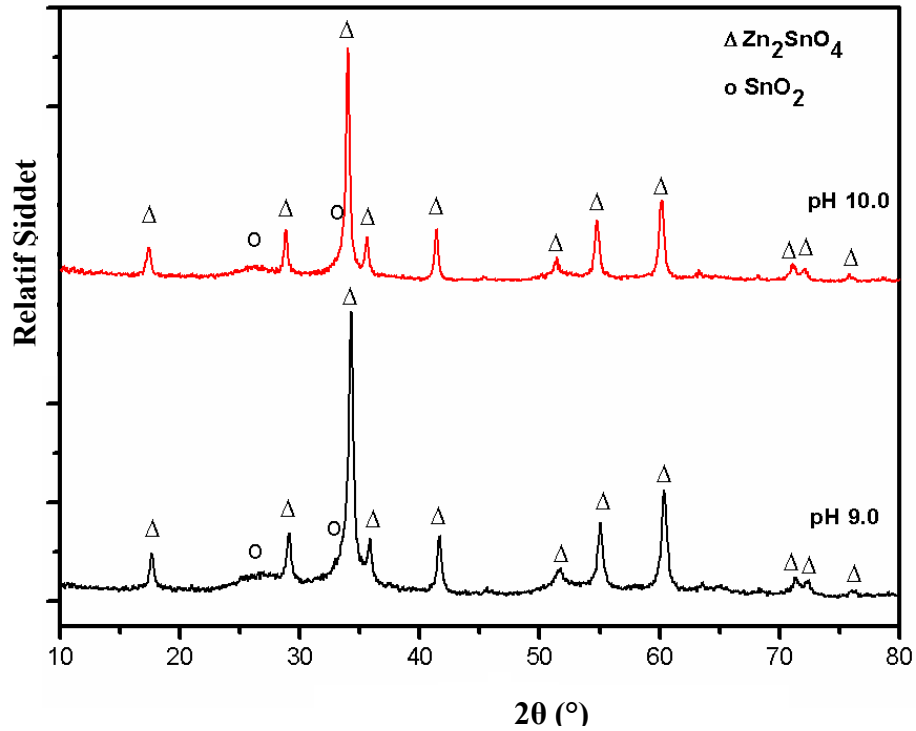
Şekil 7.15.  $x = 0.33$  için farklı pH'larda çöktürülen jellerden pH 10'da 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri



Şekil 7.16. Jel çöktürme pH'ının sentez verimine etkisi

➤ **Hidrotermal sentezde jelin reaktöre besleme pH'ının belirlenmesi:**

Hidrotermal reaktöre beslenen jelin besleme pH'ının etkisini belirlemek için molce Zn:Sn = 2:1 olarak hazırlanan çözeltilerin pH 8.0'de çöktürülmesiyle elde edilen jellerden farklı pH değerlerinde (pH 9.0 ve 10.0) çözeltiler hazırlanmış ve 200°C, 24 saat süreyle %55 doluluk oranında reaktöre beslenmiştir. Elde edilen tozların XRD desenleri Şekil 7.17'de gösterilmiştir. Farklı pH değerlerinde hazırlanan jellerden üretilen tozların XRD desenlerinde herhangi bir farklılık görülmektedir. Yapıda  $Zn_2SnO_4$  ana fazının yanı sıra bir miktar ikincil faz olarak  $SnO_2$  fazı da oluşmaktadır. Buna karşın pH 9.0 beslenen jelden elde edilen tozun sentez verimi %80 iken pH 10'da beslenen jelden elde edilen tozun verimi %75'dir. Sentez verimi jelin pH değerinin artması ile azalmaktadır. Bu durum, her 2 kationun ( $Zn^{2+}$  ve  $Sn^{4+}$ ) çözünürlüğünün artan pH ile (pH  $\geq 9.0$ ) artmasıyla açıklanmaktadır.



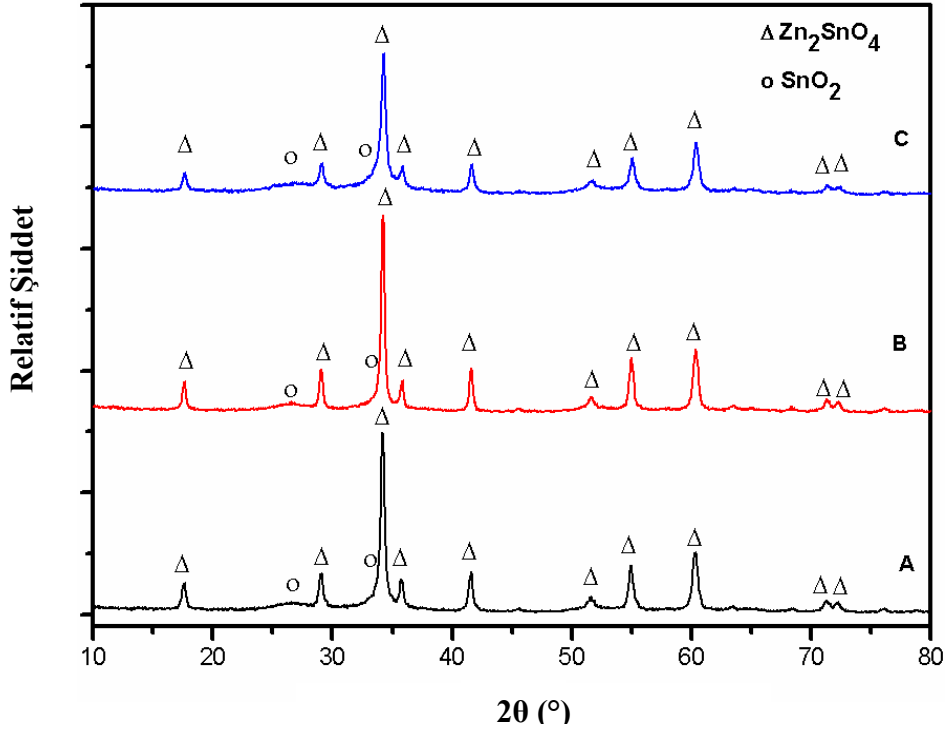
Şekil 7.17.  $x=0.33$  için pH=8'de çöktürülen jelin, pH=9 ve pH=10'da çözülerek reaktöre beslenmesiyle sentezlenen tozların XRD desenleri

➤ **Yıkama sürecinin etkisi:**

$x=0.33$  için yapılan çalışmalarda, jelin çöktürülmesi ve reaktöre beslenmesi aşamalarında pH değerleri arttırıldığında ( $7.0 \leq \text{pH} \leq 10.0$ ), yapıda her durumda  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazıyla birlikte bir miktar  $\text{SnO}_2$  fazının da oluştuğu görülmektedir. Bu durumu ayrıntılandırmak için jelin santrifüj edilmesi ve yıkanması süreçlerinin,  $\text{SnO}_2$  fazının oluşumuna etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bu kapsamda üç farklı yol izlenmiştir:

- i) A: jel pH 9.0 çöktürülerek hazırlanmış ve doğrudan reaktöre beslenmiştir.
- ii) B: jel pH 8.0'de çöktürülmüş ve 1 kez santrifüj yapılarak saf su yardımıyla süspanse edilerek pH 9.0'a ayarlanmış ve böylece reaktöre beslenmiştir.
- iii) C: jel pH 8.0'de çöktürülmüş ve 5 defa saf su yardımıyla yıkanmış ve yıkama sonrası alınan jel saf su ile süspanse edildikten sonra pH'ı 9.0 ayarlanarak reaktöre beslenmiştir.

Şekil 7.18'de farklı yıkama süreciyle hazırlanan ve pH 9.0'da  $200^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri gösterilmektedir. Sentez sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$  ve süresi 24 saat olarak sabit tutulmuştur. Her 3 deneme sonucu sentezlenen tozlarda ana faz olarak  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , az miktarda  $\text{SnO}_2$  fazının oluştuğu gözlenmektedir. Ancak, direk besleme (A) ve 1 santrifüj yapılarak supernatant çözeltisi atılan (B) jellerinden sentezlenen tozlarda  $\text{SnO}_2$  fazının daha az belirgin olduğu söylenebilir. Çöktürülen jelin yıkama sayısı arttırıldığında (C),  $\text{SnO}_2$  fazının bir miktar daha belirginleşmesi, yıkamayla birlikte daha fazla  $\text{ZnO}$ 'nun sistemden uzaklaştığı ön görüşünü doğrular niteliktedir.

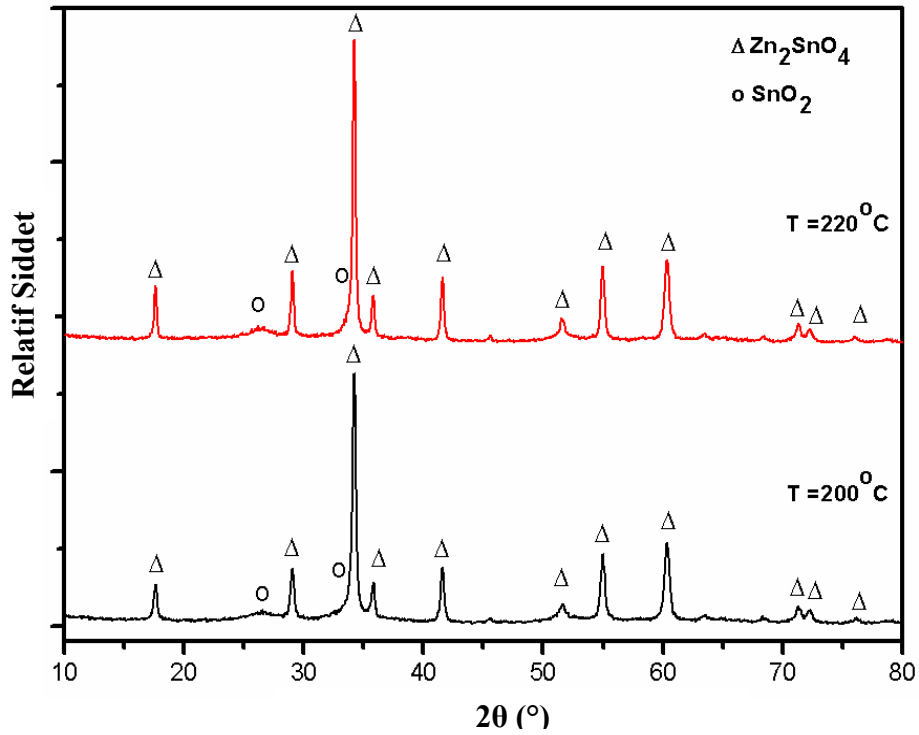


Şekil 7.18. Farklı yıkama süreçleri uygulanan jellerden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri

Tez kapsamında hidrotermal yöntemle üretilen tozların saflık seviyelerinin kütlece  $\geq 99.95\%$  olması beklenmektedir. Bu nedenle, çöktürme süresince safsızlıkların ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  v.b.) büyük miktarı 1 kez santrifüj yapılarak uzaklaştırılmaktadır. Jelin direk beslenmesiyle hammaddelerden ve çöktürme ajanı olarak kullanılan bazdan gelen safsızlıklar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  v.b.) sentezlenen tozun saflığını düşürmesinin yanısıra sentez sonrası toz özelliklerini de doğrudan etkileyecektir. Jel yüzeyinde kalan bu tür safsızlıklar, hidrotermal sentez sürecinde, çözünme-tekerrar kristallenme mekanizması gerçekleşirken kristallen toz yüzeyindeki elektriksel çift tabakanın daralmasına yol açarak aglomerasyona da neden olabilir. Elde edilen sonuçlar ışığında, hidrotermal reaktöre besleme öncesinde jele yıkama sürecinin uygulanmasına karar verilmiştir.

### 7.3.2. Hidrotermal sentez sıcaklığının etkisi

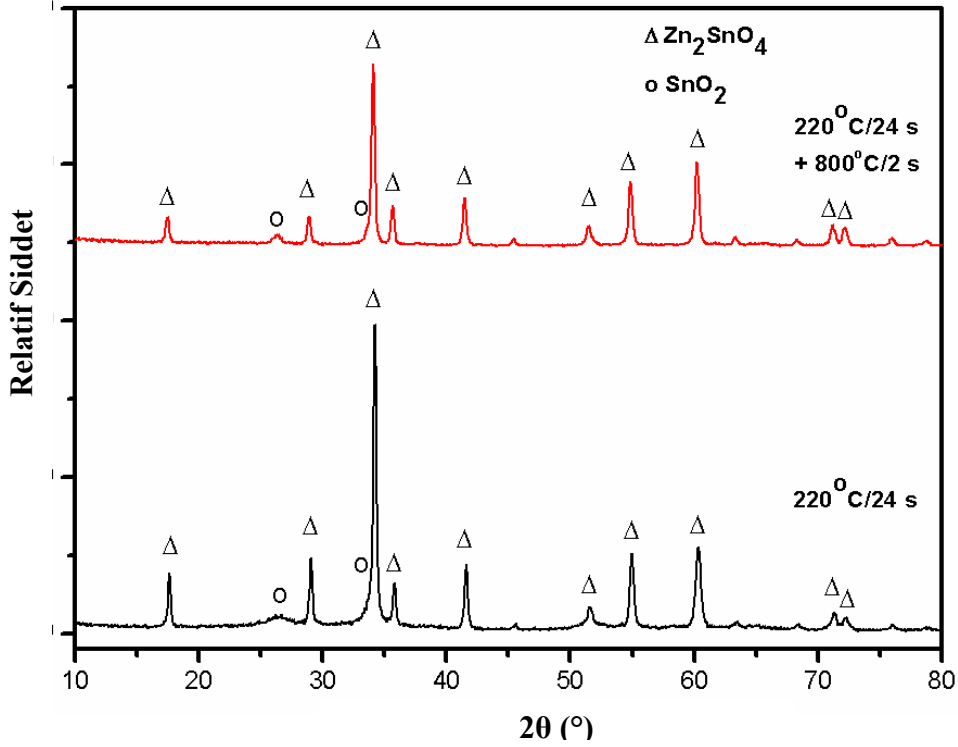
Hidrotermal sentez sonrası  $x=0.33$  kompozisyonunda  $Zn_2SnO_4$  fazının yanısıra görülen ikincil  $SnO_2$  fazının uzaklaştırılması için hidrotermal sentez sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.  $x=0.33$  için pH 8.0'de çöktürülen jel 1 kez santrifüj yardımıyla yıkandıktan sonra pH 9.0 da saf suyla süspansiyon edilmiş ve farklı sıcaklıklarda ( $200-220^\circ C$ ) 24 saat süreyle sentezlenmiştir. Şekil 7.19'da farklı sıcaklıklarda sentezlenen tozların XRD desenleri gösterilmiştir.



Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri

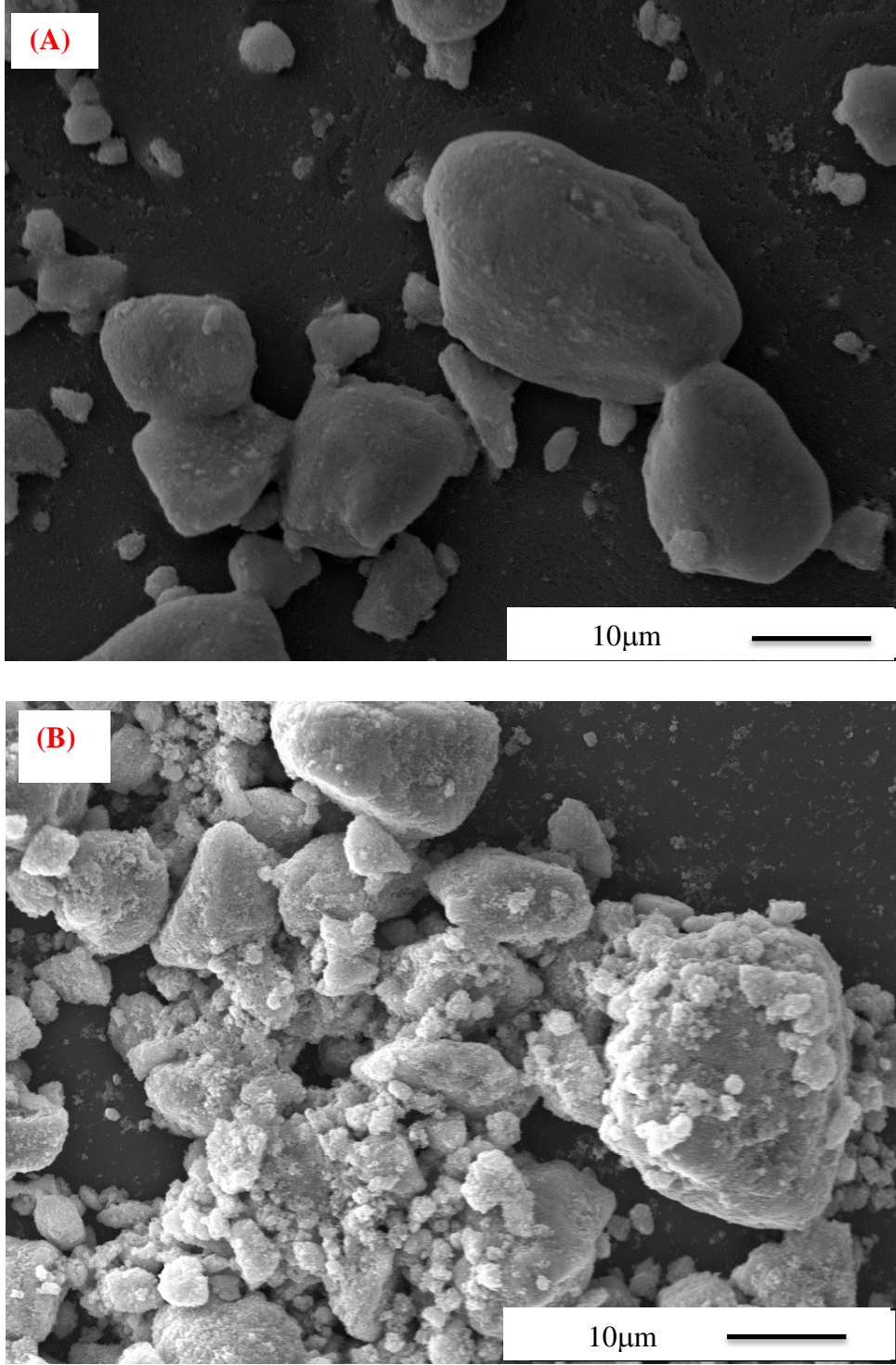
$220^\circ C$ 'de gerçekleştirilen sentezde,  $200^\circ C$ 'de olduğu üzere ana faz olarak  $Zn_2SnO_4$  in yanısıra az miktarda da  $SnO_2$  fazının olduğu gözlenmektedir.  $220^\circ C$ 'de ikincil faz olan  $SnO_2$  oluşumu tespit edilmiş olmasına rağmen, yapılan bazı çalışmalarda saf  $Zn_2SnO_4$  nano partiküllerin hidrotermal süreç ile sentezlenmesinde en uygun sıcaklığın  $220^\circ C$  olduğu belirtildiği için bundan sonraki yapılan çalışmalarda sentez sıcaklığı  $220^\circ C$  olarak seçilmiştir (Fang ve ark.,2001; Jaculine ve ark., 2013). Farklı  $x$  değerleriyle  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  tozlarının sentezlenmesi  $220^\circ C$ 'de gerçekleştirilmiştir.  $x=0.33$  için (molce Zn:Sn = 2:1) yapılan pH, sıcaklık ve yıkama süreci çalışmalarında  $Zn_2SnO_4$  fazı ile birlikte

ikincil faz olarak SnO<sub>2</sub> fazının oluşumu engellenememiştir. pH 8.0'de çöktürülen jelin 1 santrifüj ile ayrıldıktan sonra pH 9.0'da 220°C'de 24 saat süreyle sentezlenmesiyle üretilen tozlar, 800°C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında SnO<sub>2</sub> fazının belirginliği artmış (Şekil 7.20) ve bu fazın pik genişliği daralmıştır. Bu durum, sıcaklıkla etkisiyle nanoboyutlu SnO<sub>2</sub> partiküllerinin büyüdüğünü ve SnO<sub>2</sub>'in ikincil faz olduğunu açıkça göstermiştir.



Şekil 7.20. 220°C'de 24 süreyle sentezlenen tozun 800°C'de 2 saat boyunca kalsine edildikten sonraki XRD desenleri

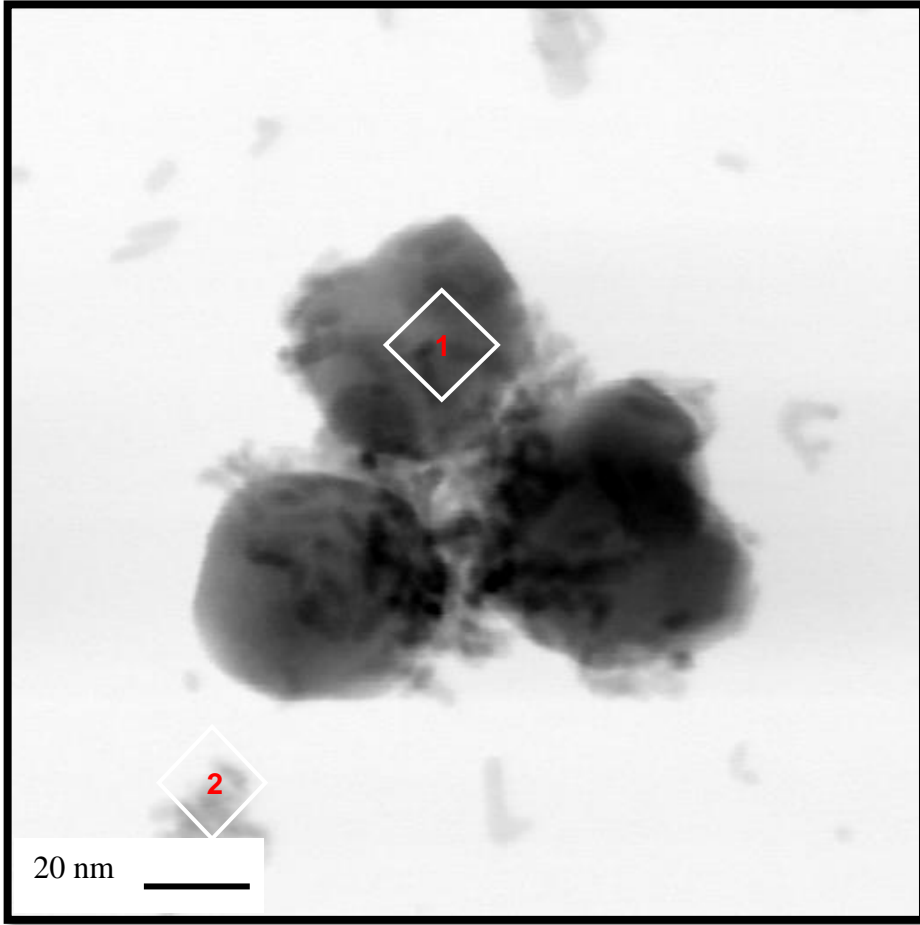
Şekil 7.21'de XRD desenleri ile açıklanan 220°C'de 24 saat süreyle hidrotermal sentez ile üretilen ve daha sonra 800°C'de 2 saat kalsine edilen tozun ikincil elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 7.21. (a) 220°C’de 24 süreyle sentezlenen ve (b) 800°C’de 2 saat boyunca kalsine edilen tozların ikincil elektron mikroskobu görüntüleri

Şekil 7.21’de elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde hidrotermal sentez sonrasında partiküllerin bir araya gelerek yaklaşık 10-20 µm boyutunda aglomeralar (topaklar) oluşturdukları anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 7.20’de

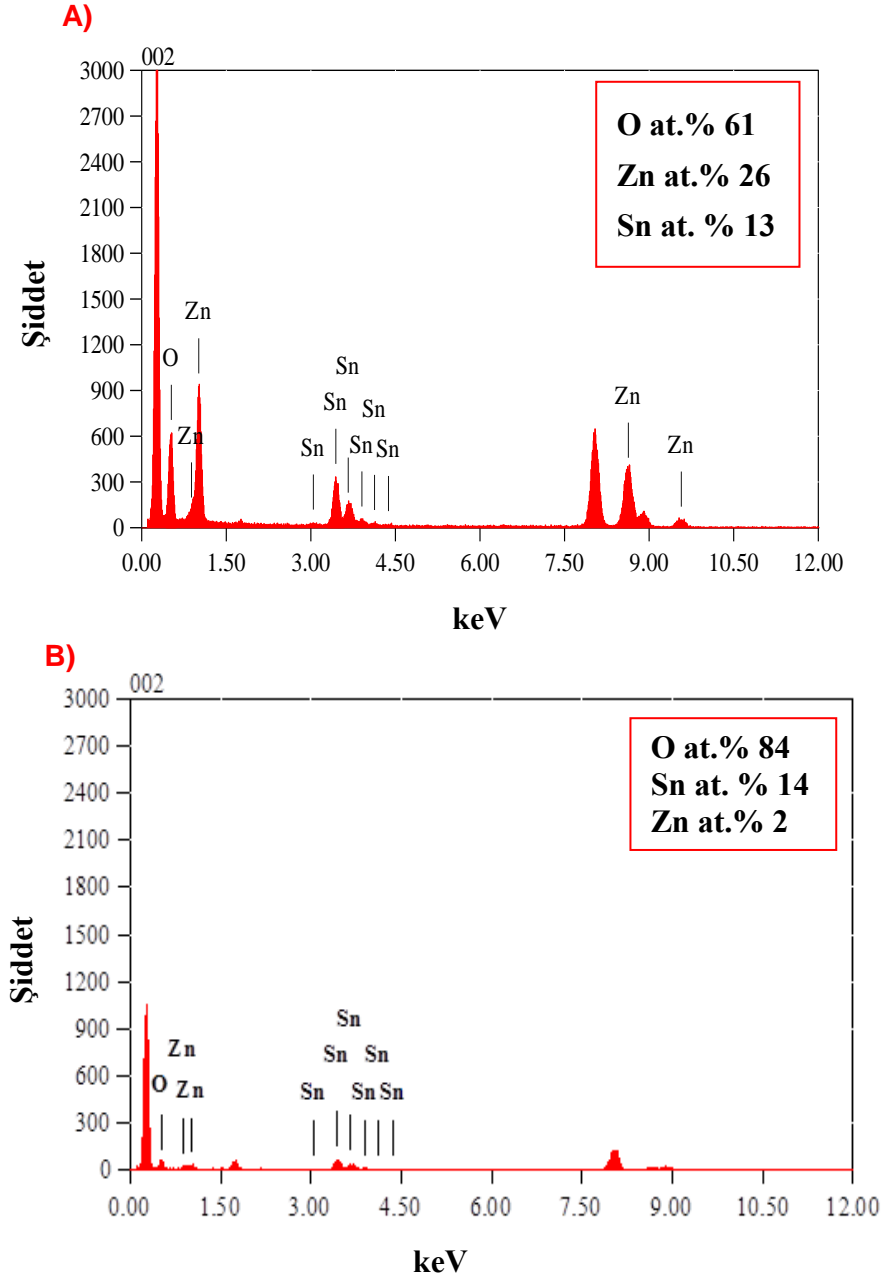
SnO<sub>2</sub>'in ikincil faz olduğu ispatlanmış Şekil 7.21'de de kalsinasyon sonrasında kaba aglomeraların yanı sıra bunların üzerine büyüyen ikincil aglomeraların SnO<sub>2</sub> olduğu düşünülmüştür. Ancak yapılan çalışmalar neticesinde aglomeralar sebebiyle tozun morfolojisi ve ortalama tane boyutu hakkında net bir sonuç alınamamıştır. Bu yüzden Şekil 7.22'de  $x=0.33$  (molce Zn:Sn = 2:1) elde edilen tozun morfolojisi ve ortalama tane boyutu hakkında net bir bilgiye ulaşmak için yapılan STEM çalışması sunulmuştur.



Şekil 7.22.  $x=0.33$  değerinde, 220°C'de 24 saat süreyle sentezlenen tozun STEM görüntüsü

Şekil 7.22'de STEM görüntüsünden tozun yaklaşık 25 nm tane boyutuna sahip, köşeli, kübik bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmektedir. STEM görüntüsü (Şekil 7.22) üzerinden yapılan enerji ayrımlı x-ışını analizi (EDX) sonucunda (Şekil 7.23) koyu renkle görülen tanelerin (1 nolu bölge) Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> olduğu ve taneler arasındaki açık renkle görülen kısımların (2 nolu bölge) SnO<sub>2</sub> olduğutespit edilmiştir. Şekil 7.23a'da verilen EDX sonucunda çinko %26, kalay

%13 ve kalanı da oksijen olarak belirlenmiştir. Molce Zn:Sn oranı olarak değerlendirildiğinde 2:1 fazının oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekil 7.23b’de ise sistemde kalayın ayrı çöktüğü, kalay miktarının fazlalığından ve belirli bir stokiometrinin olmadığından anlaşılmaktadır. Sistemde %26 kalay var iken %2 seviyelerinde çinko ve kalanı da oksijen olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7.23.  $x=0.33$  değerinde,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen tozun STEM görüntüsü üzerinden yapılan (a) 1 nolu bölge ve (b) 2 nolu bölgenin EDX analizi

Hidrotermal metot ile  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  toz sisteminin üretiminde yapılan tüm çalışmalar değerlendirildiğinde,  $x = 0.33$  değeri, molce  $\text{Zn}:\text{Sn} = 2:1$  tozunun üretimi için en uygun proses koşulları aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- ✓  $x = 0.33$  için  $0.5 \text{ M Zn}^{2+}$  ve  $0.25 \text{ M Sn}^{4+}$  çözeltileri
- ✓ Jel çöktürme pH'ı  $8.0$
- ✓ Jel oluşumu sonrası çözeltide kalan safsızlıklarının (supernatant sıvısı) uzaklaştırılması için  $1$  santrifüj ve jelin saf su ile süspanse edilmesi
- ✓ Sentez pH'ı  $9.0$
- ✓ Sentez süresi  $24$  saat
- ✓ Sentez sıcaklığı  $220^\circ\text{C}$ 'dir.
- ✓ Sentez sonrası, supernatant sıvısı ve sentezlenen toz ayrıldıktan sonra,  $1$  saat süre ile saf suyla yıkandıktan sonra  $90^\circ\text{C}$ 'de etüvde  $24-72$  saat aralığında kurutulması

Yapılan tüm çalışmalardan  $x=0.33$  için  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazının yanı sıra az miktarda  $\text{SnO}_2$  fazının da olduğu tespit edilmiştir.  $X=0.33$  için sıcaklık, pH değiştirilse de bu faz giderilememiştir.  $\text{SnO}_2$  fazının oluşması iki farklı yaklaşımla açıklanabilmektedir:

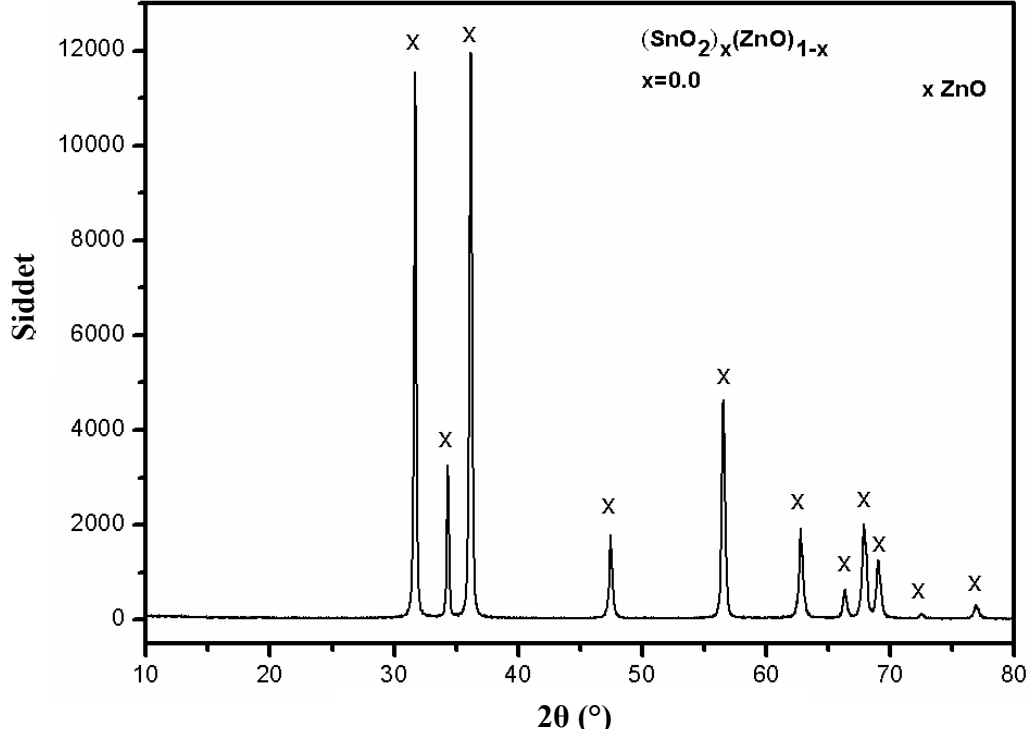
- i) Aynı çözelti pH'larında  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SnO}_2$  çözünürlük kinetikleri farklı olduğundan, az miktarlarda  $\text{ZnO}$ 'nun santrifüj ve/ve ya yıkama sırasında sistemden uzaklaştırılmasıyla sistemde kalan  $\text{ZnO}$ 'in miktarı azalmıştır.
- ii) Şekil 7.15'de gözlemlenen çöktürme pH'ı arttıkça  $\text{SnO}_2$  fazının belirginleşmesi, pH'ının  $\geq 9.0$  olduğu durumlarda  $\text{ZnO}$  çözünürlüğünün daha da artmasıyla ve molce  $\text{Zn}:\text{Sn} = 2:1$  dengesinin daha da bozularak serbest kalan  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  sıcaklık ve basınç ile birlikte  $\text{SnO}_2$ 'ye dönüşmektedir.

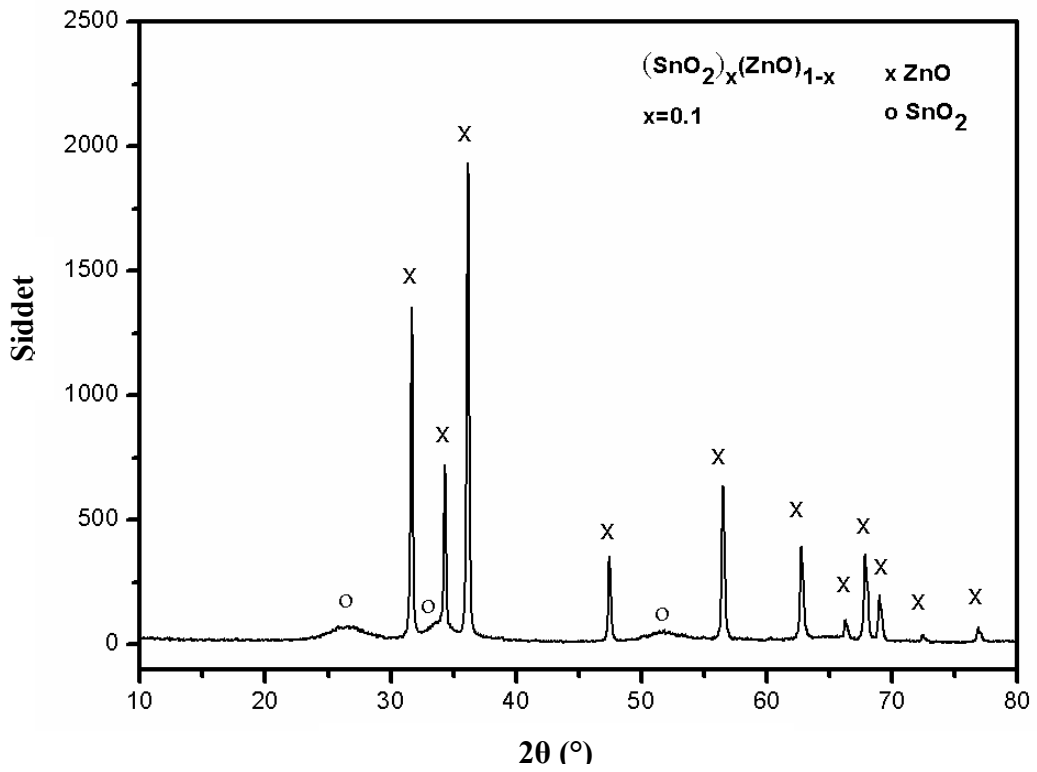
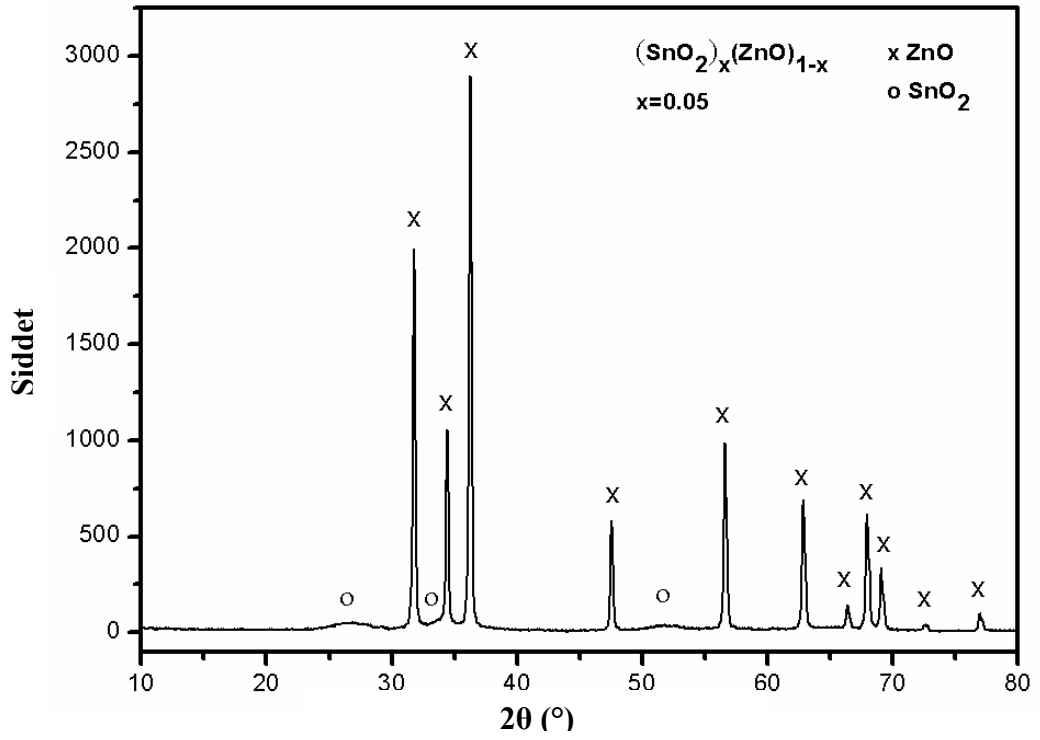
Bu nedenle saf  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazı üretebilmek için  $x$  değerinin faz gelişimine etkisi araştırılmıştır.

### 7.3.3. Farklı $x$ değerleriyle $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ tozlarının üretimi

$(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  toz sentezinde  $x$  değerinin faz gelişimine etkisini belirlemek üzere yapılan çalışmalarda, hazırlanan tüm kompozisyonlar için başlangıç çözeltileri pH  $8.0$ 'de çöktürülmüş ve jel elde edilmiştir. Jeller  $1$  santrifüj

ile sıvısından ayrılarak pH 9.0 da süspansede edilmiş ve 220°C’de 24 saat süreyle hidrotermal reaktörde sentezlenmiştir.  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozları için farklı x değerlerinde (x= 0.00, 0.05 ve 0.10 için) sentezlenen tozların XRD desenleri Şekil 7.24’te gösterilmektedir.





Şekil 7.24. Farklı x değerlerinde sentezlenen (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> tozlarının XRD desenleri

Şekil 7.24'teki XRD desenlerinde görüldüğü gibi, x=0.00 için sistemde sadece Zn<sup>2+</sup> kanyonları bulunduğu için saf ZnO başarıyla sentezlenmiştir. x= 0.05 için yapıda ZnO'nun yanında az miktarda SnO<sub>2</sub> fazı da oluşmaktadır. x değeri

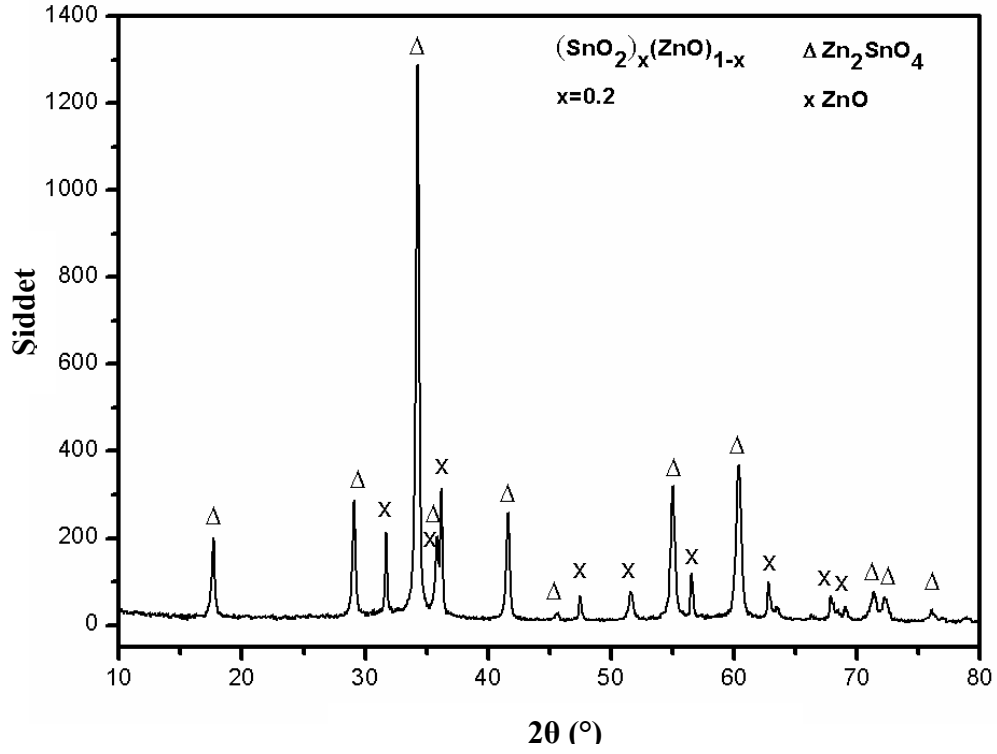
0.10'a arttırıldığında ana faz olan ZnO yanı sıra SnO<sub>2</sub> fazının belirginleşmeye başladığı görülmektedir. ZnO ve SnO<sub>2</sub> fazları sistemde ayrı ayrı çökmektedir. X=0.00-0.1 aralığında ZnO ve SnO<sub>2</sub> fazları sistemde ayrı ayrı çökmektedir.

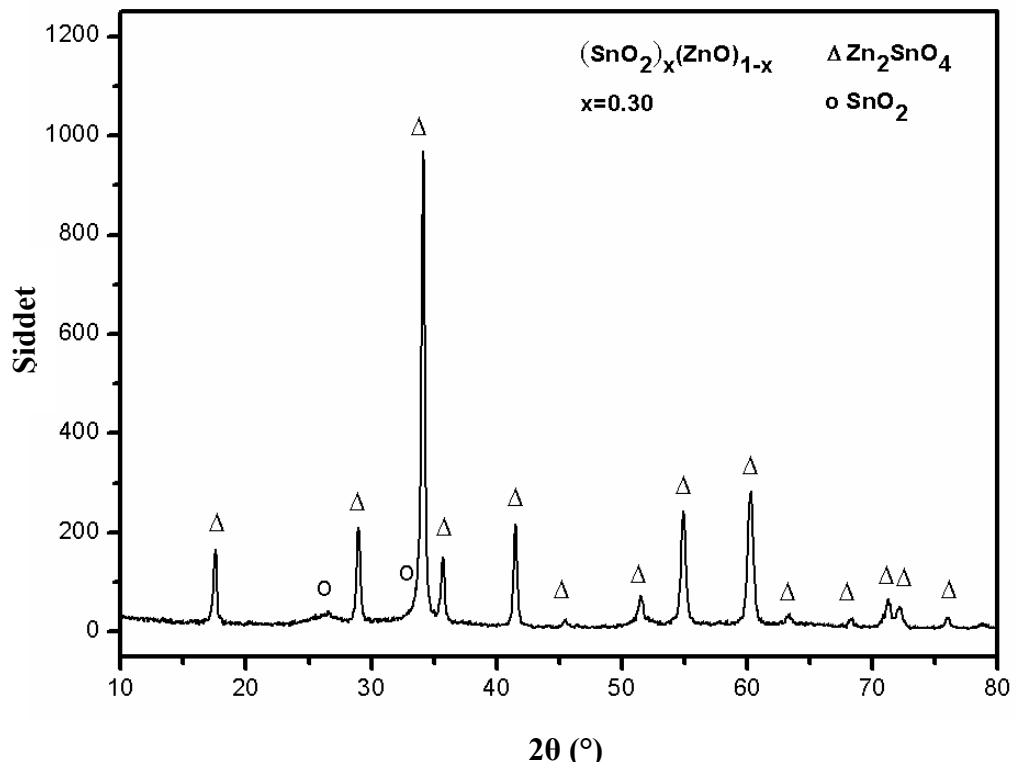
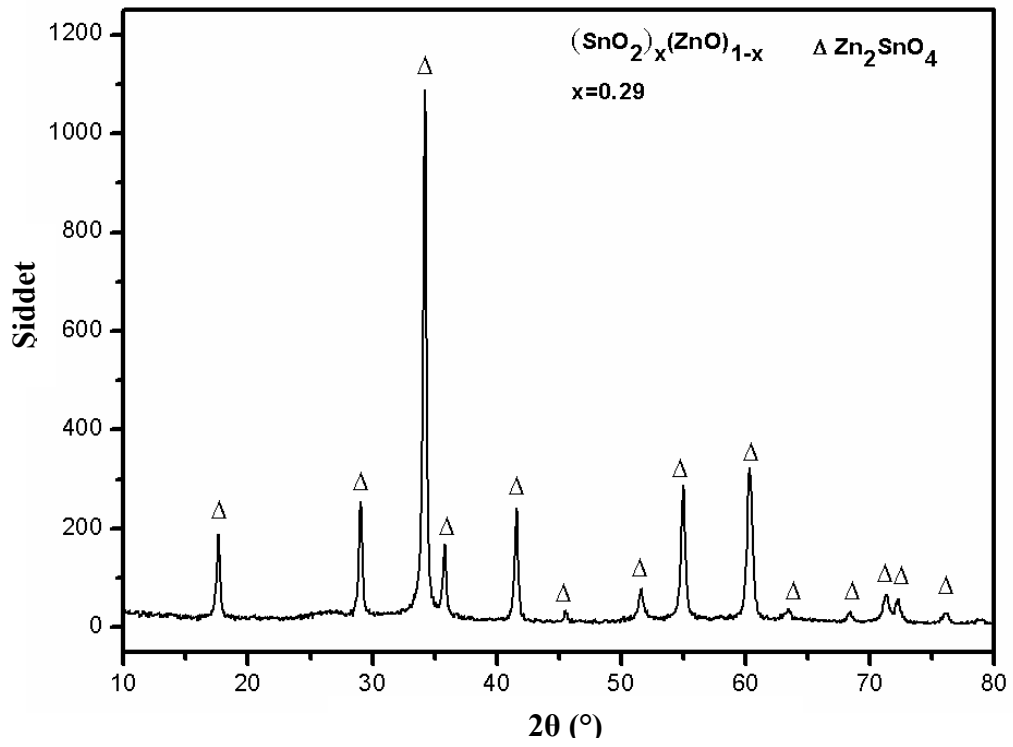
x değeri sistematik olarak arttırılarak (x= 0.20, 0.29, 0.30, 0.31, 0.32 ve 0.33 için) (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> tozlarının üretimi için pH 8.0'de jel çöktürülmüş, santrifüj yardımıyla sıvısından ayrılmış ve tekrar pH 9.0'da süspanse edilmiştir. Jeller 220°C'de 24 saat süreyle sentezlenmiştir. Bu tozlara ait XRD desenleri Şekil 7.25'te sunulmuştur. x= 0.20 (molce Zn:Sn=4:1) için, yapıda ana faz olarak Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ikincil faz olarak da ZnO olduğu görülmektedir. Burada, kararlı faz olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazı, Zn<sup>2+</sup> ve Sn<sup>4+</sup> katyonlarının stokiometrik oranda bir araya gelmesiyle oluşmuş, stokiometrik oran dışında kalan Zn<sup>2+</sup> katyonları ise su içerisindeki O<sup>2-</sup> anyonlarıyla birleşerek ZnO olarak çökmüştür.

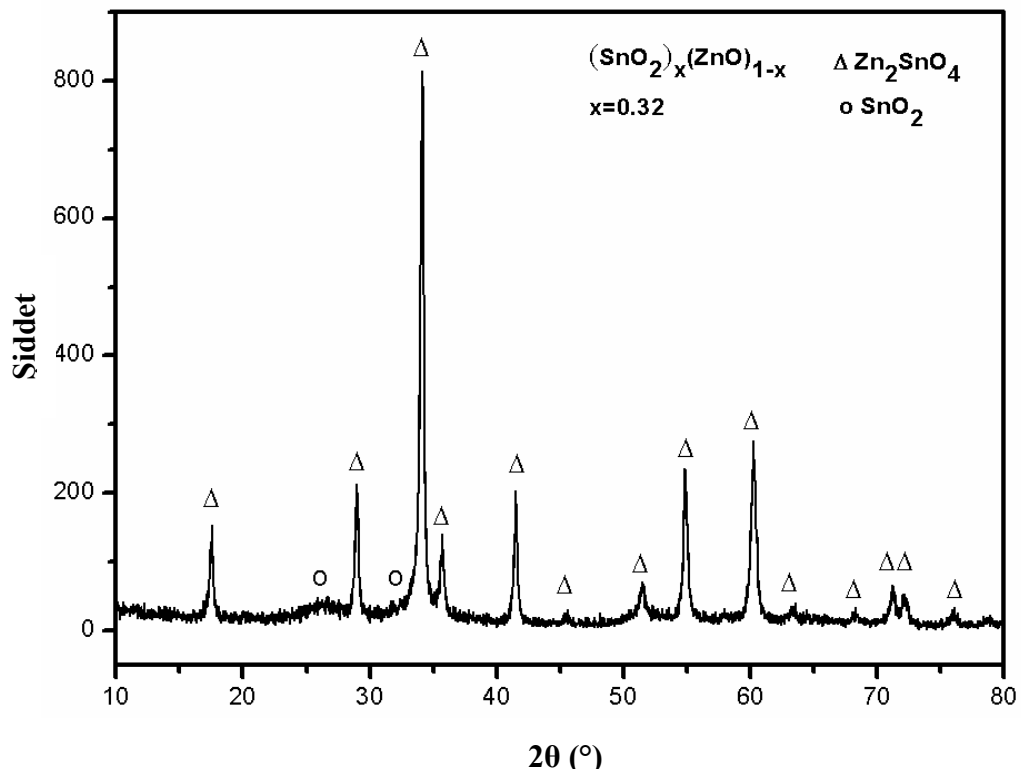
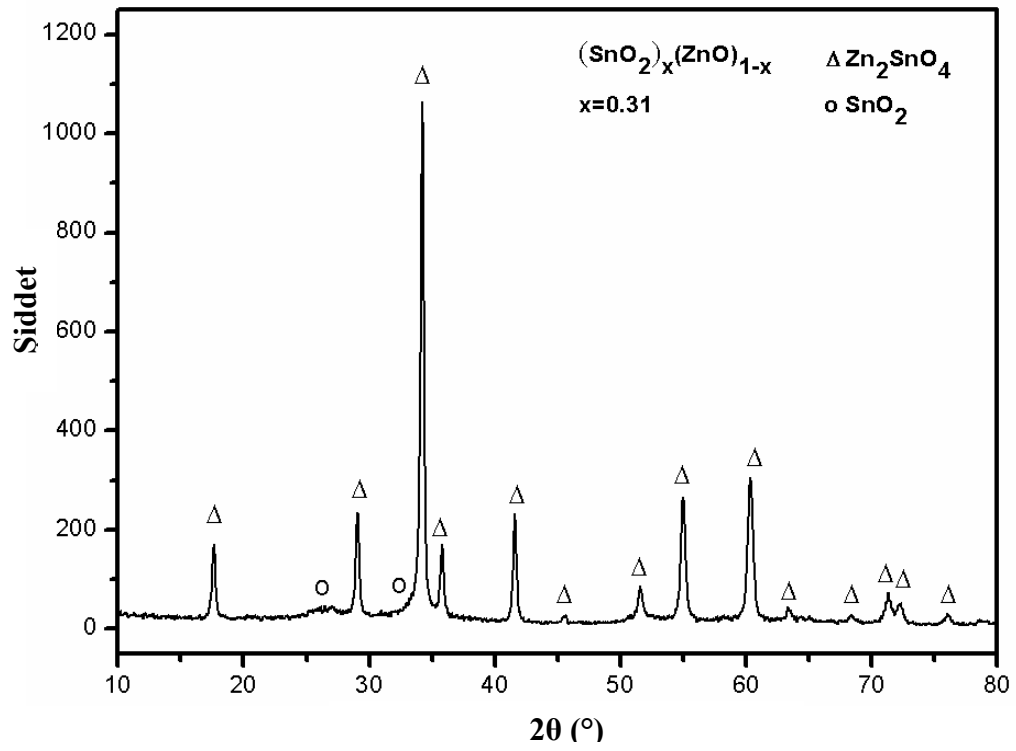
x= 0.33 değeri için yapılan hidrotermal sentezde, yapıda ana faz olarak Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ikincil faz olarak da az miktarda SnO<sub>2</sub> olduğu daha önceki bölümde sunulmuştur. Burada molce Zn:Sn = 2:1 oranında beslenen sistemde bir miktar ZnO çözüldüğü ve santrifüj esnasında sistemden uzaklaştığı varsayılmış ve bu varsayımı doğrulamak için pH 8.0'de çöktürülen jelin santrifüj ile sıvısından ayrılmasından sonra alınan supernatant sıvısı ICP-OES analizine tabii tutulmuştur. ICP-OES'de supernatant içerisinde bulunan Zn<sup>2+</sup> ve Sn<sup>4+</sup> katyonlarının derişimi belirlenmiştir (Çizelge 7.3). Elde edilen sonuçlarda, supernatant sıvısında Sn<sup>4+</sup> katyonunu derişiminin 5.29 ppb'den daha düşük olduğu buna karşın Zn<sup>2+</sup> katyonunun derişiminin yaklaşık olarak 3000 ppm seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.26'da farklı x değerleriyle hazırlanan çözeltilerden pH 8.0'de çöktürülen jellerin supernatant sıvısında ihtiva eden Zn<sup>2+</sup> katyonunun değışimi gösterilmiştir. X değeri 0.29'dan 0.33'e arttırıldığında supernatant sıvısı içerisinde çözünen Zn<sup>2+</sup> katyonu miktarından hidrotermal süreçle saf Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> sentezi için çözelti hazırlama süresince en az kütlece %0.03 Zn<sup>2+</sup> katyonun fazladan eklenmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar sentez sürecinde santrifüj/yıkama işlemi sırasında ZnO' in uzaklaştığı ön görüşünü kanıtlamıştır. Bu nedenle (molce Zn:Sn=2:1) içeren saf Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının elde edilebilmesi için başlangıçtaki stokiometrik orandan daha fazla ZnO eklenmesi gerektiği sonucuna

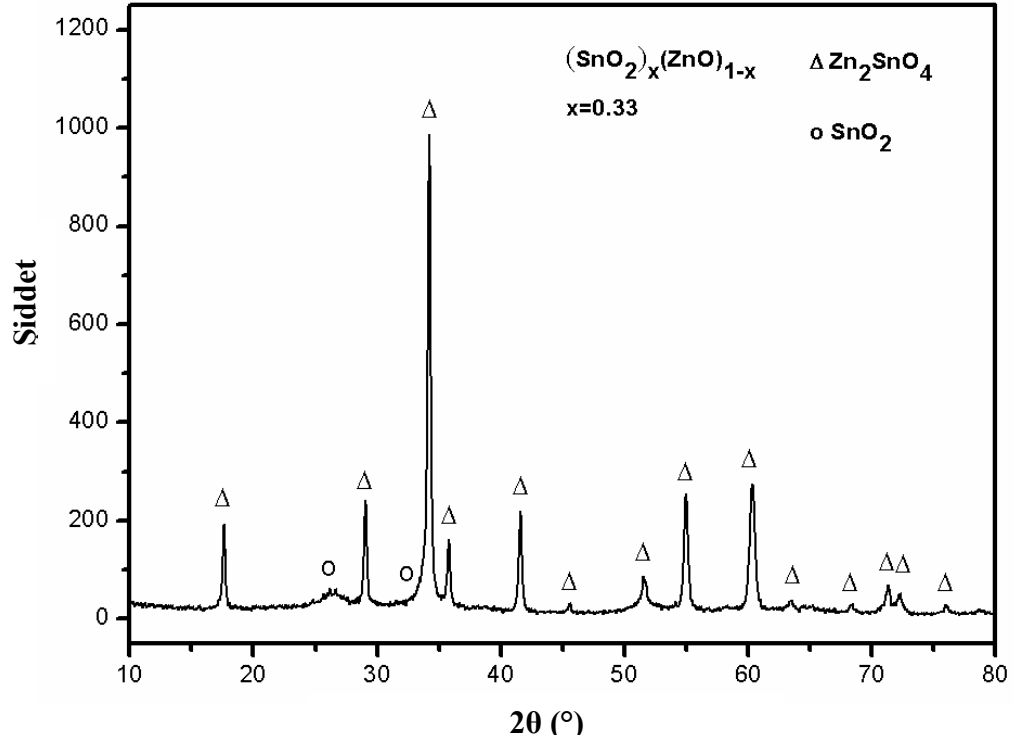
varılmıştır. Bu nedenle x değerleri belirlenirken x=0.29- 0.33 aralığında daha detaylı çalışma gerçekleştirilmiştir.

x = 0.29, 0.30, 0.31 ve 0.32 için sentezlenen tozların XRD desenlerinde, x= 0.30, 0.31 ve 0.32 değerleri için yapıda hala SnO<sub>2</sub> fazı mevcutken, x= 0.29 değerinde yapıda sadece Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının oluştuğu tespit edilmiştir.





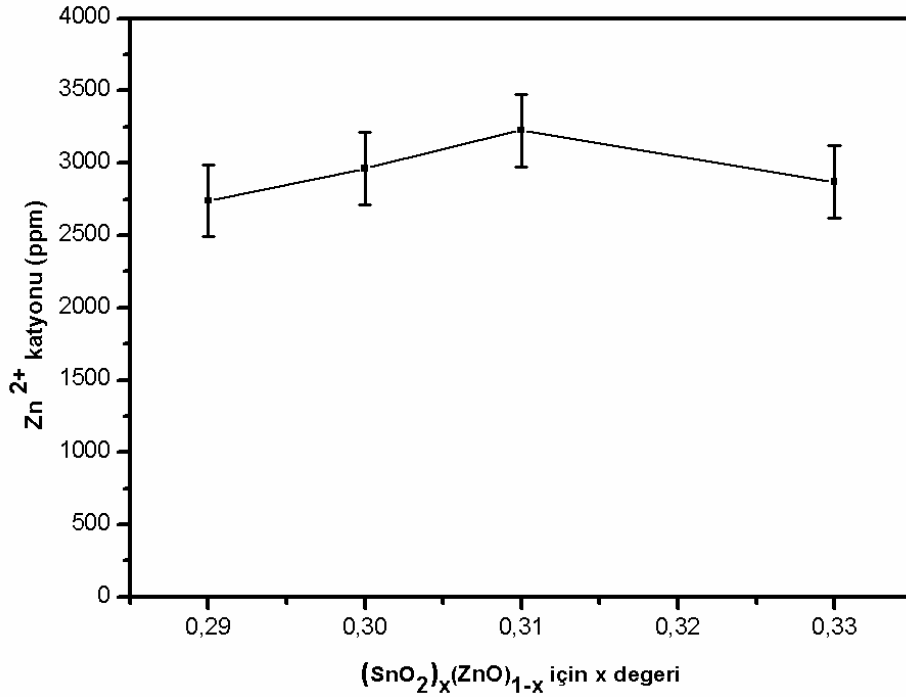




Şekil 7.25. 220°C’de 24 saat süreyle  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  sistemi için farklı x değerlerinde sentezlenen tozların XRD desenleri

Çizelge 7.3. Farklı x değerlerine bağlı olarak pH 8’de çöktürülen jellerden ayrılan supernatantların ICP sonuçları

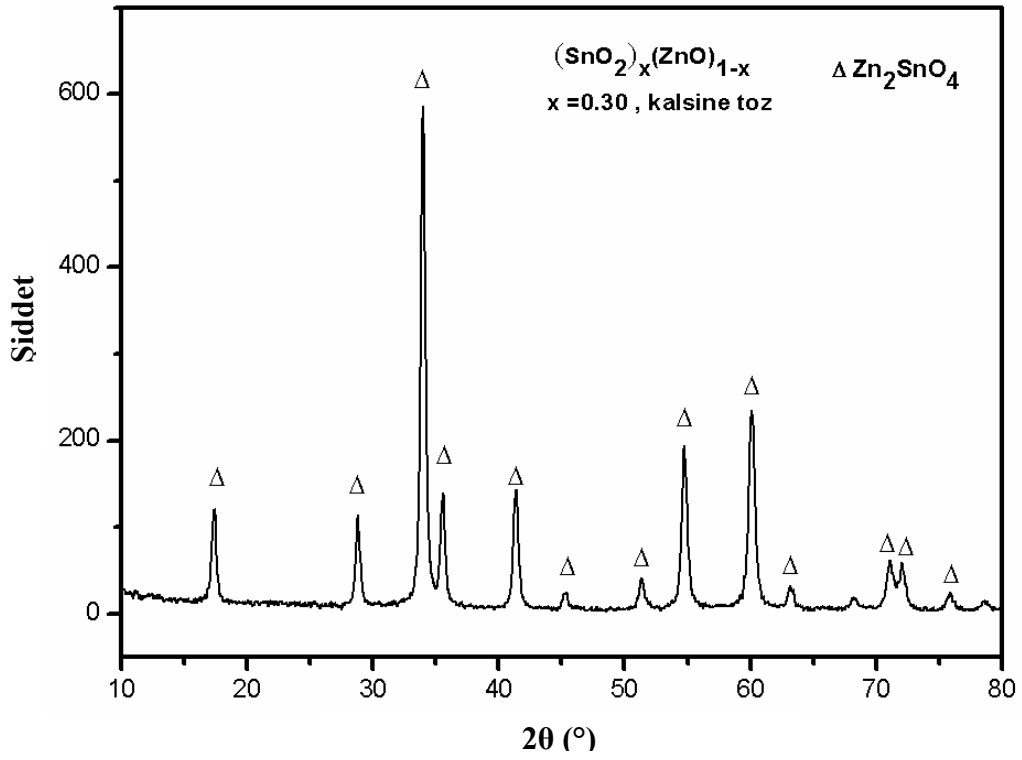
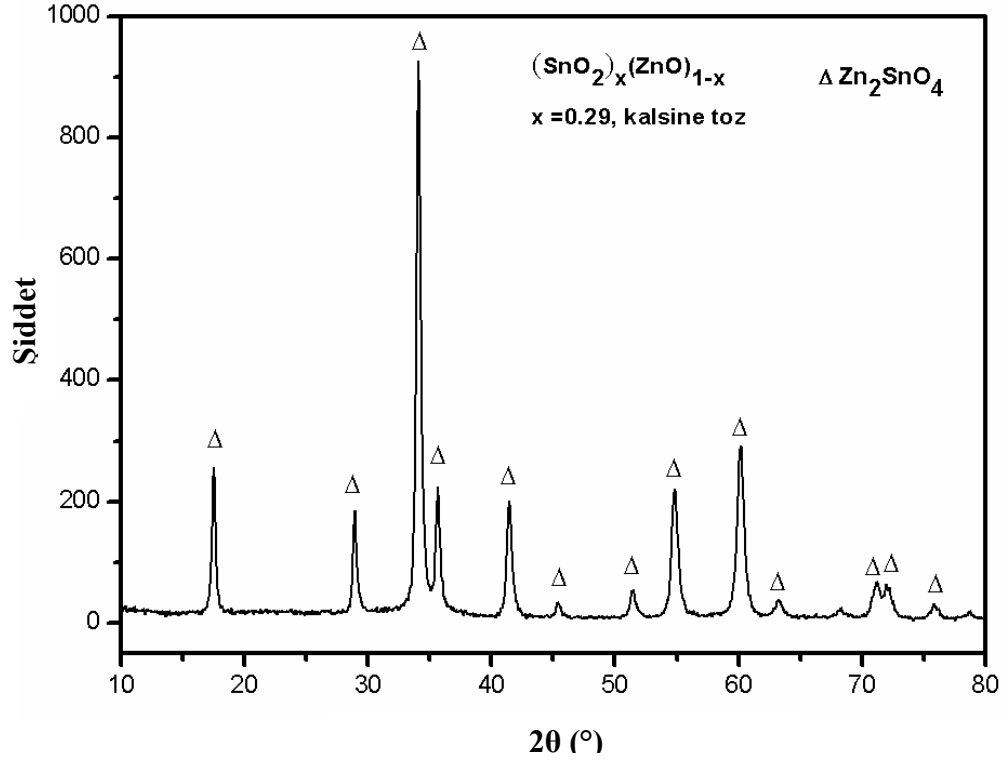
x değerleri	Zn(ppm)	Sn(ppb)
0.29	2740	<5.29
0.30	2962	<5.29
0.31	3226	<5.29
0.32	2869	<5.29
0.33	3222	<5.29

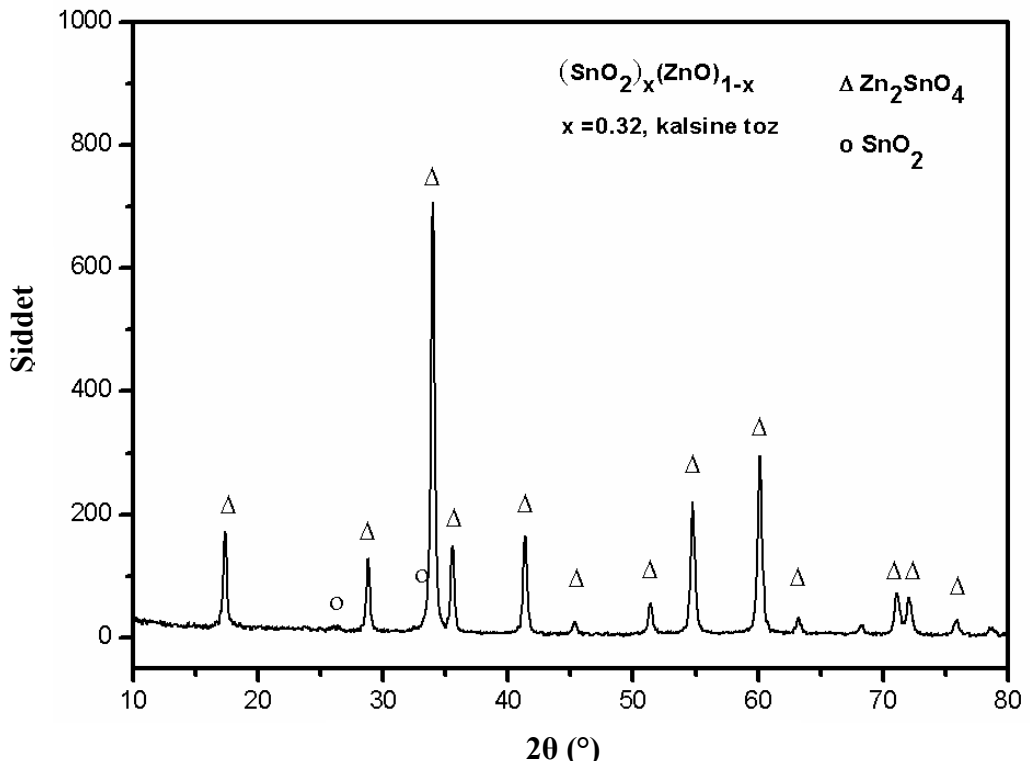
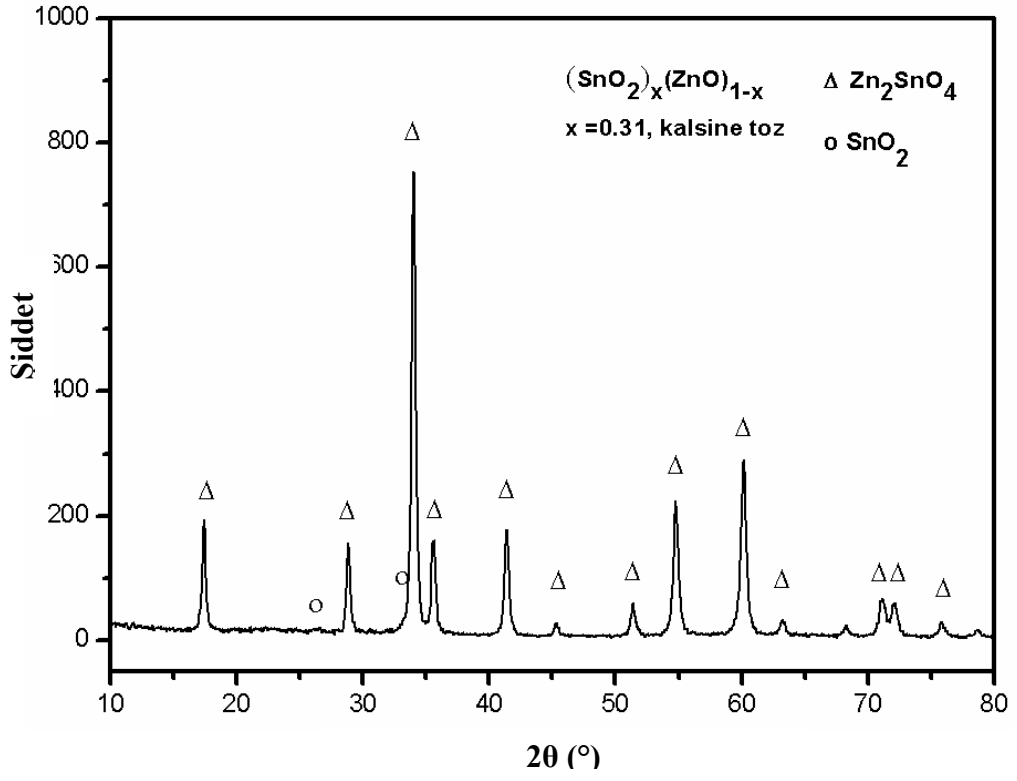


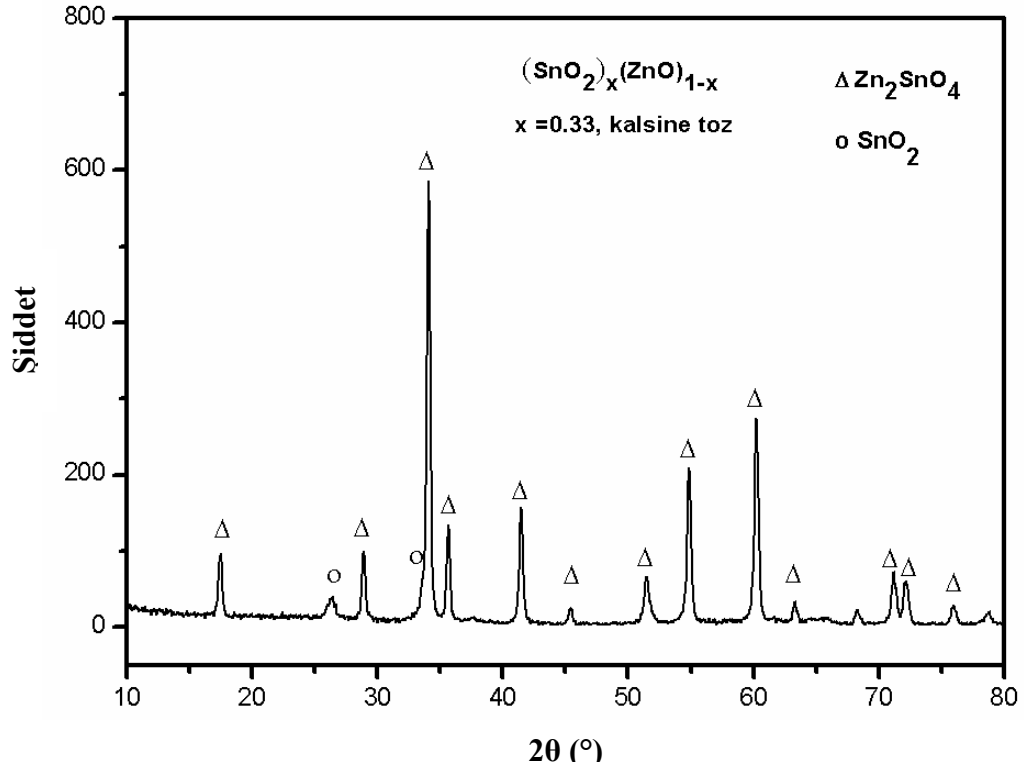
Şekil 7.26. Farklı x değerleri bağlı olarak pH 8.0'de çöktürülen jellerden ayrılan süpernatant sıvısı içerisinde çözünmüş Zn<sup>2+</sup> kationunun ICP ile belirlenen miktarları

Farklı x değerleri ( $x = 0.29, 0.30, 0.31, 0.32$  ve  $0.33$ ) için  $220^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen tozlar, daha sonra  $\text{SnO}_2$  tozunun var olup olmadığını netleştirmek için  $800^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozların tozların XRD desenleri Şekil 7.27'de sunulmuştur.  $x = 0.29$  değeri için sentezlenen tozların  $800^{\circ}\text{C}$ 'de kalsinasyonu ile elde edilen tozun saf  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  olduğu ve serbest  $\text{SnO}_2$ 'in olmadığı açıkça görülmektedir. Başlangıç çözeltisine kütlece % 0.04 ekstra  $\text{Zn}^{2+}$  kasyonu eklendiğinde, bu miktarın minimum kütlece % 0.03'ü santrifüj sırasında sistemden uzaklaştırılacağından reaktöre beslenmeden önceki jel stokiometrik (molce  $\text{Zn}:\text{Sn} = 2:1$ ) olmaktadır. Bu nedenle,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen tozda sadece  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazı tespit edilmiştir.  $x = 0.30$  değeri için de benzer sonuç elde edilmiştir.  $x$  değeri  $x = 0.30$ 'dan  $0.33$ 'e arttırıldığında  $800^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen hidrotermal sentez tozlarında  $\text{SnO}_2$  fazının artarak belirginleştiği gözlenmektedir.  $x$  değerine bağlı olarak yapıda serbest  $\text{SnO}_2$  fazı oluşmakta ve  $x$  değeri arttıkça  $\text{SnO}_2$  fazının miktarı da artmaktadır ve stokiometrik (molce  $\text{Zn}:\text{Sn} = 2:1$  için) dengeden uzaklaşmaktadır. Böylece molce 2:1 denge dışarısında kalan  $\text{Sn}^{4+}$  kationları sentez sırasında serbest kalarak

SnO<sub>2</sub> fazı olarak çökmektedir. ICP-OES ile elde edilen sonuçlar, XRD analizleriyle elde edilen sonuçları birebir desteklemektedir.



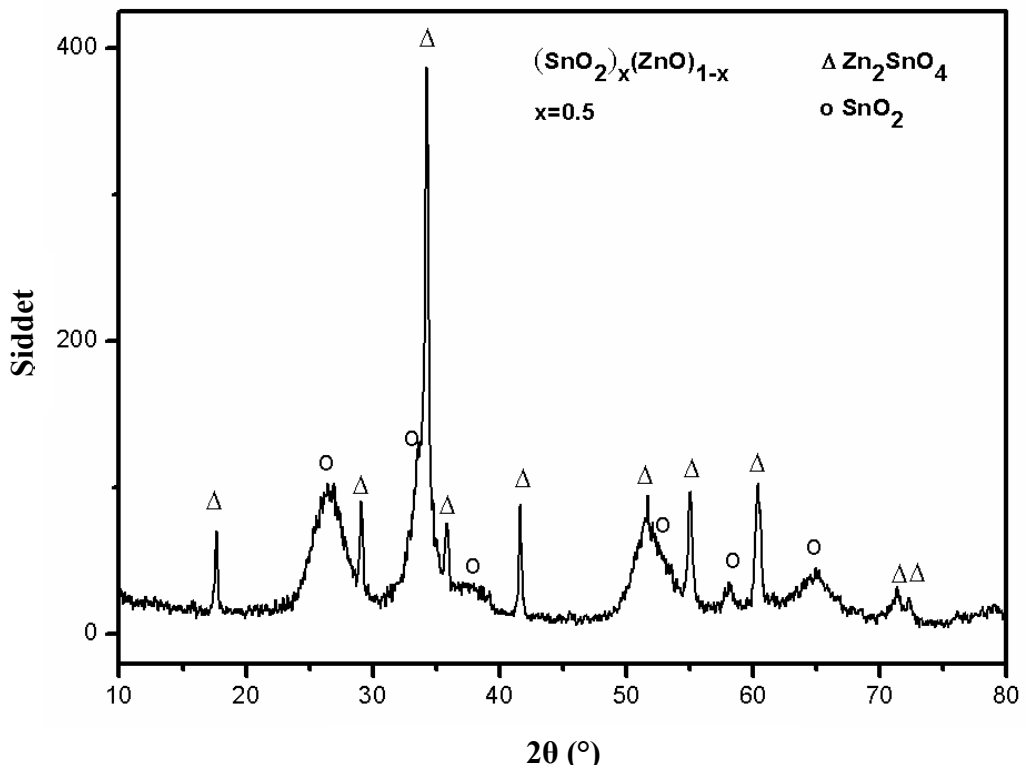
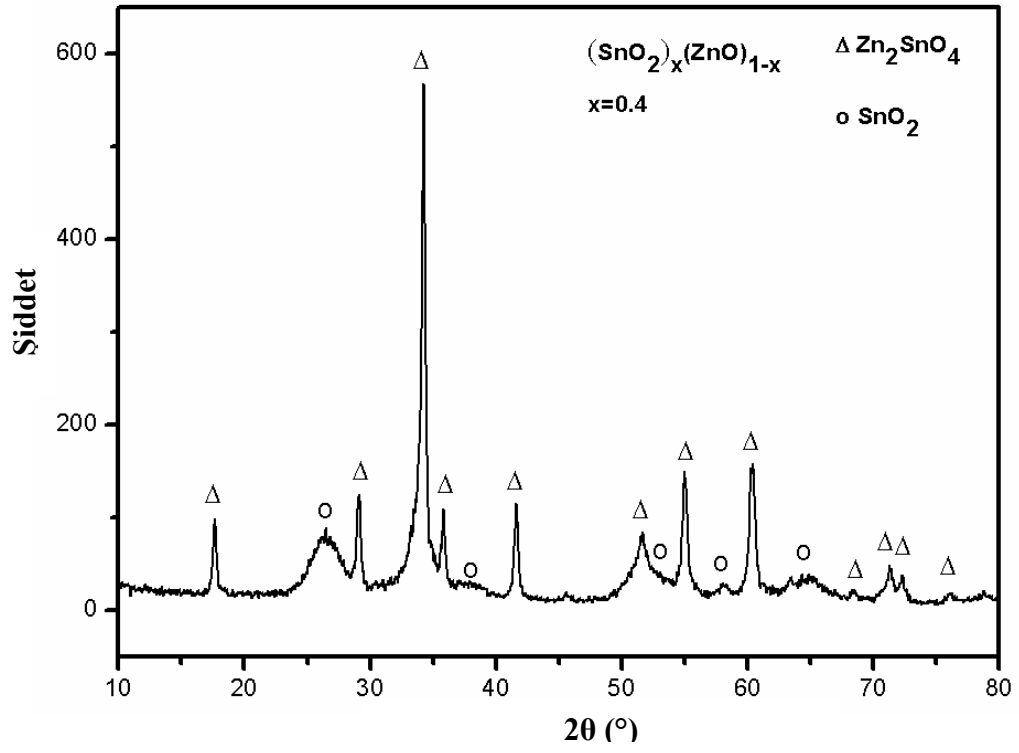


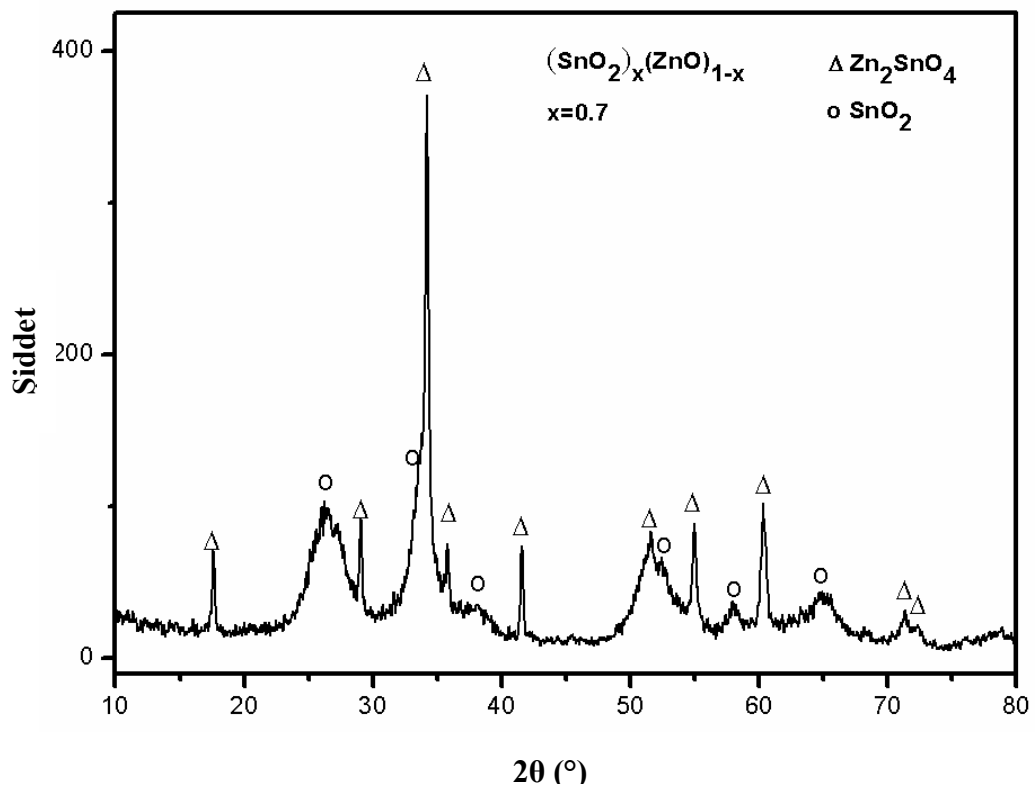
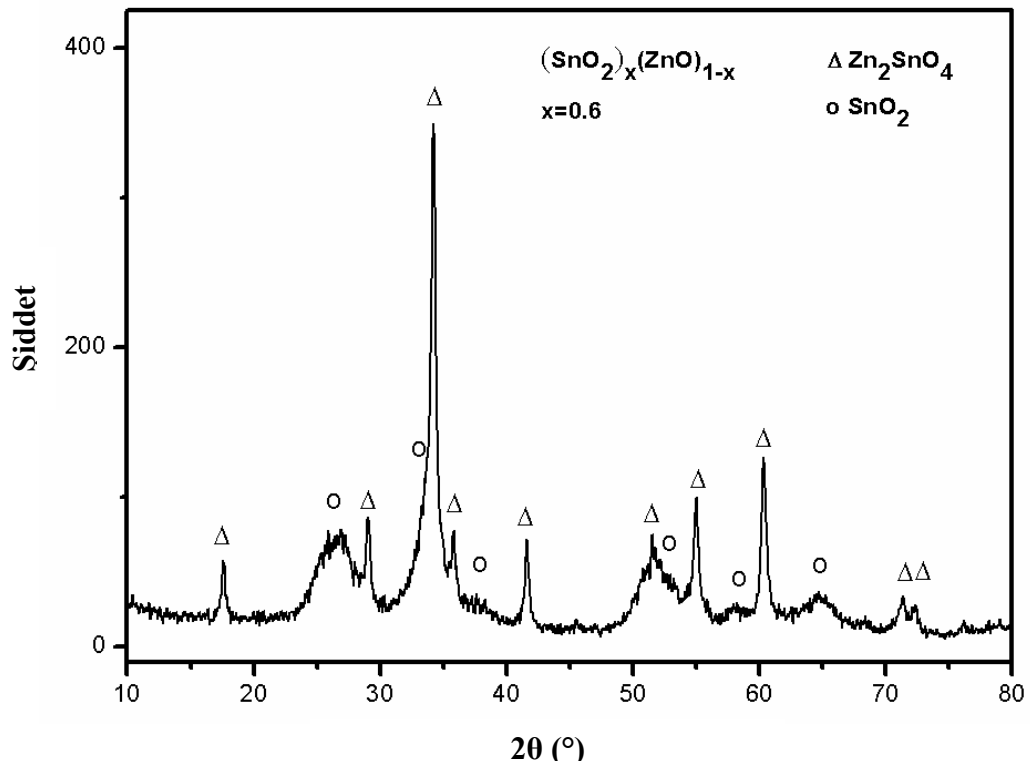


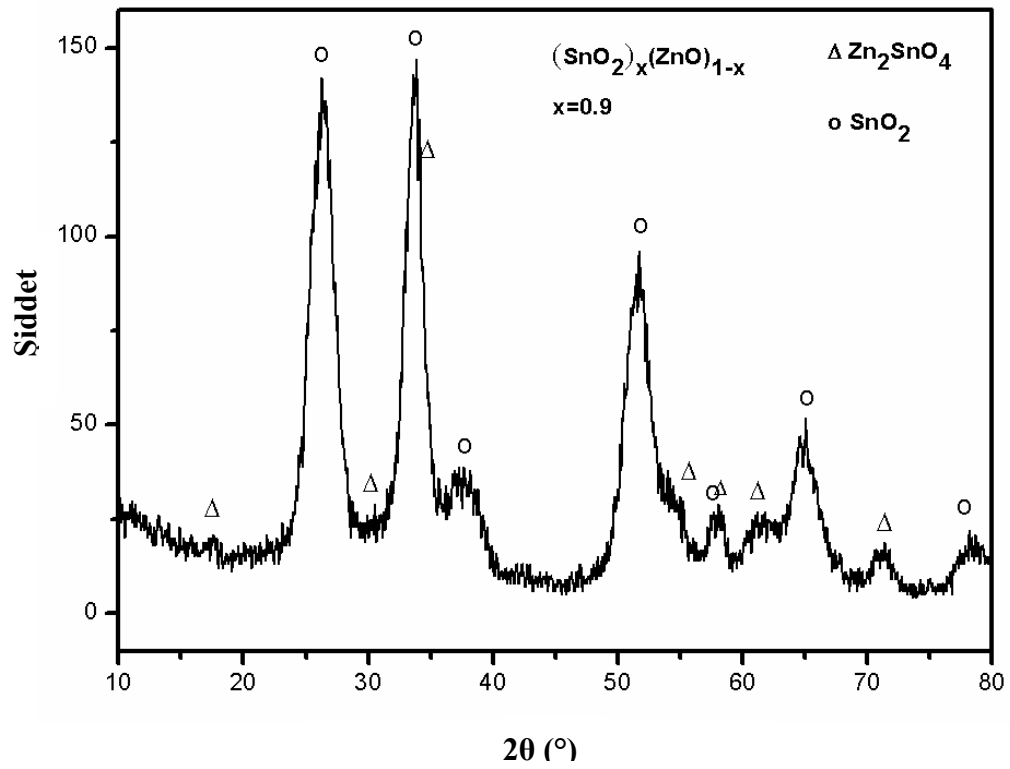
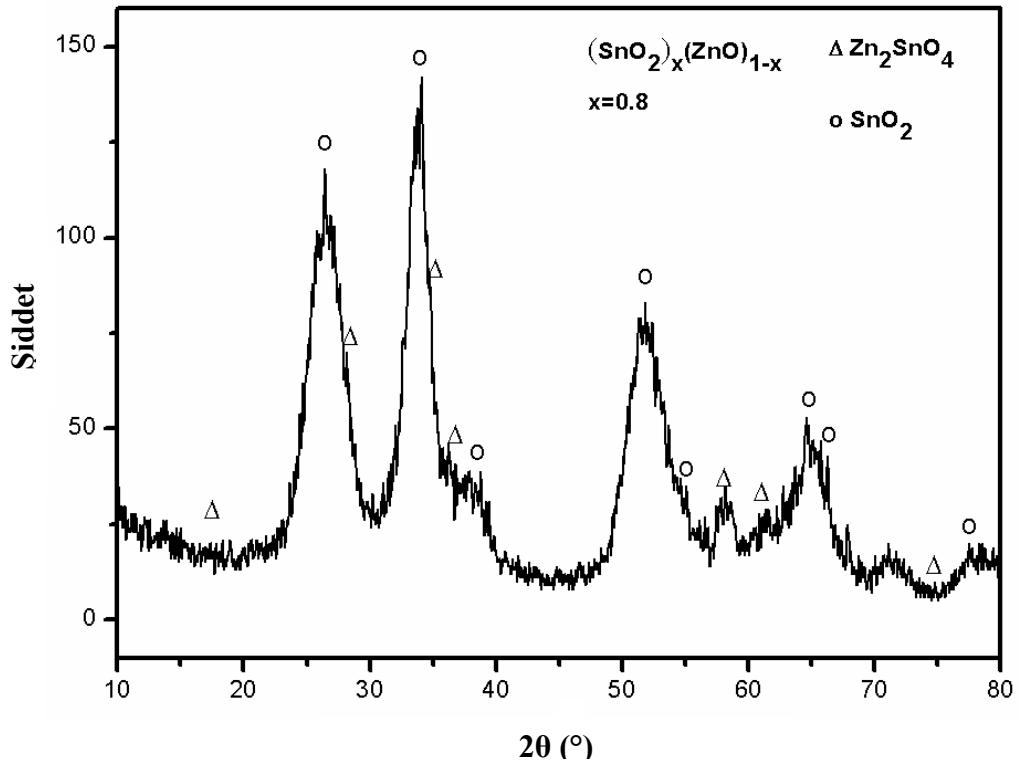
**Şekil 7.27.** Farklı x değerleri ( $x = 0.29, 0.30, 0.31, 0.32$  ve  $0.33$ ) için sentezlenen tozların  $800^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kalsinasyonu sonrası XRD desenleri

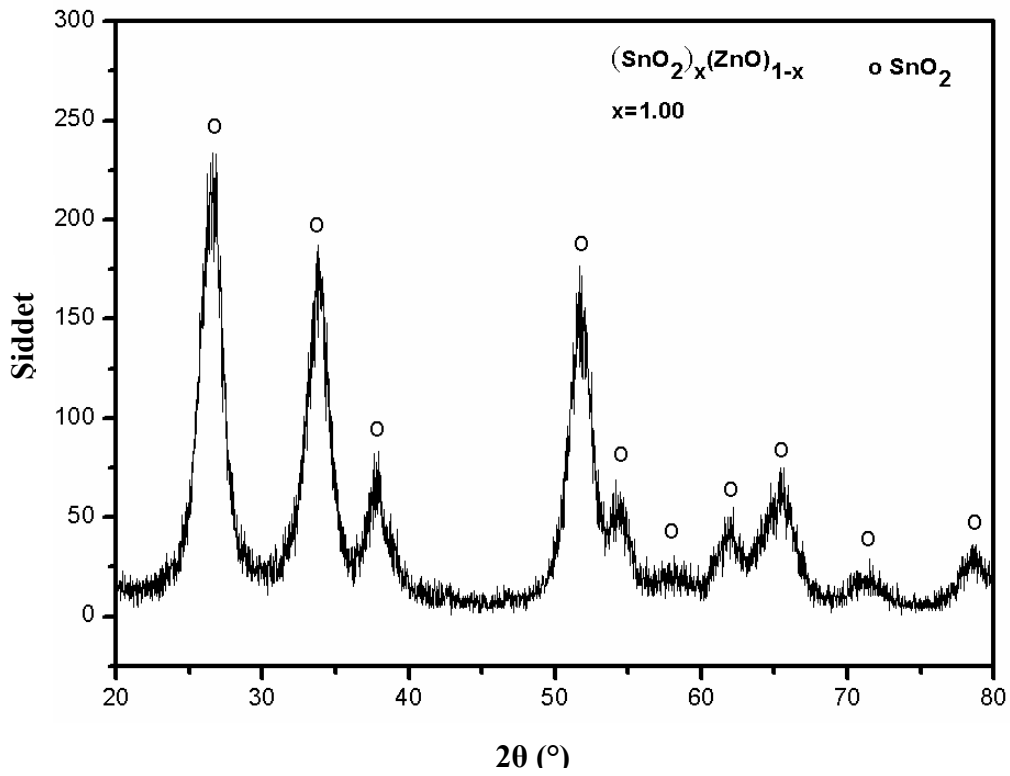
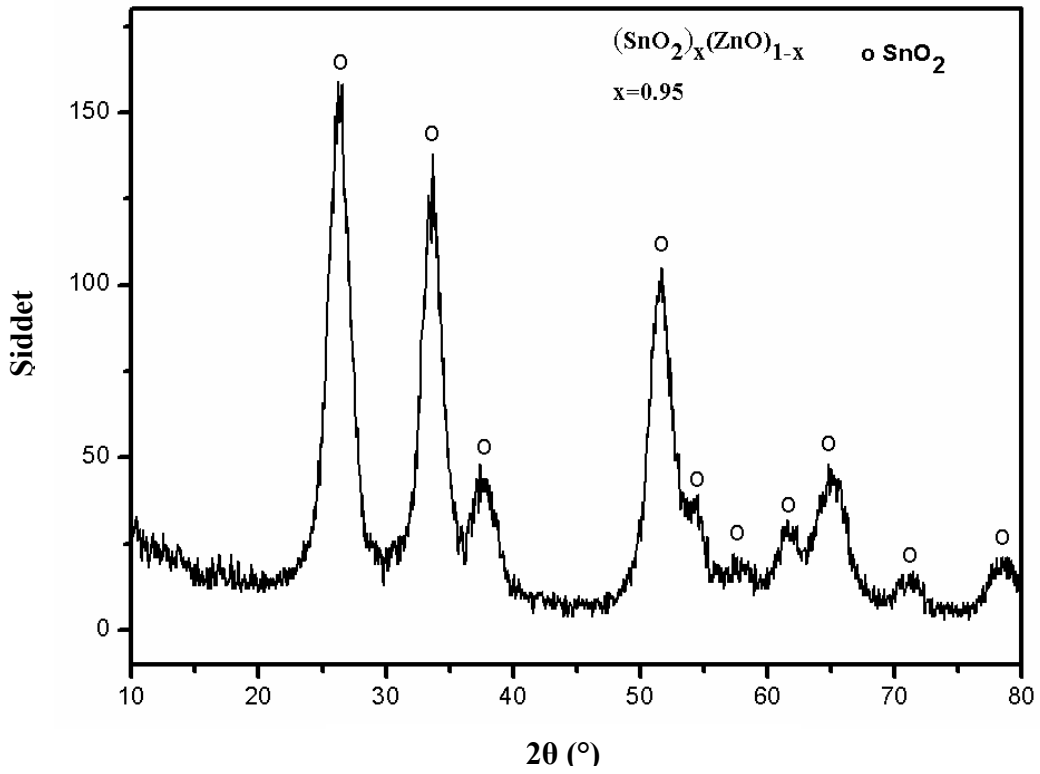
Farklı x değerlerinde  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozlarının, hidrotermal yöntemle sentezlenmesi çalışmalarında  $x = 0.29$ 'dan  $x = 0.33$  aralığı ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenmesi sürecinde saf  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazı elde etmek için en uygun x değerinin  $x = 0.29$  olduğuna yapılan ayrıntılı ve destekleyici çalışmaların sonucunda karar verilmiştir.

Ayrıca  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  toz sisteminde  $\text{SnO}_2$ 'ce zengin olan x değerleri için de hidrotermal süreç ile faz gelişimleri incelenmiştir. Bu kapsamda  $x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$  ve  $1.00$  için diğer çalışmalarda olduğu gibi pH 8.0 de jel çöktürüldükten sonra pH 9.0'da süspanse edilerek  $220^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenmiştir. Şekil 7.28'de farklı x değerleri ( $x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$  ve  $1.00$ ) için sentezlenen tozların XRD desenleri gösterilmiştir.







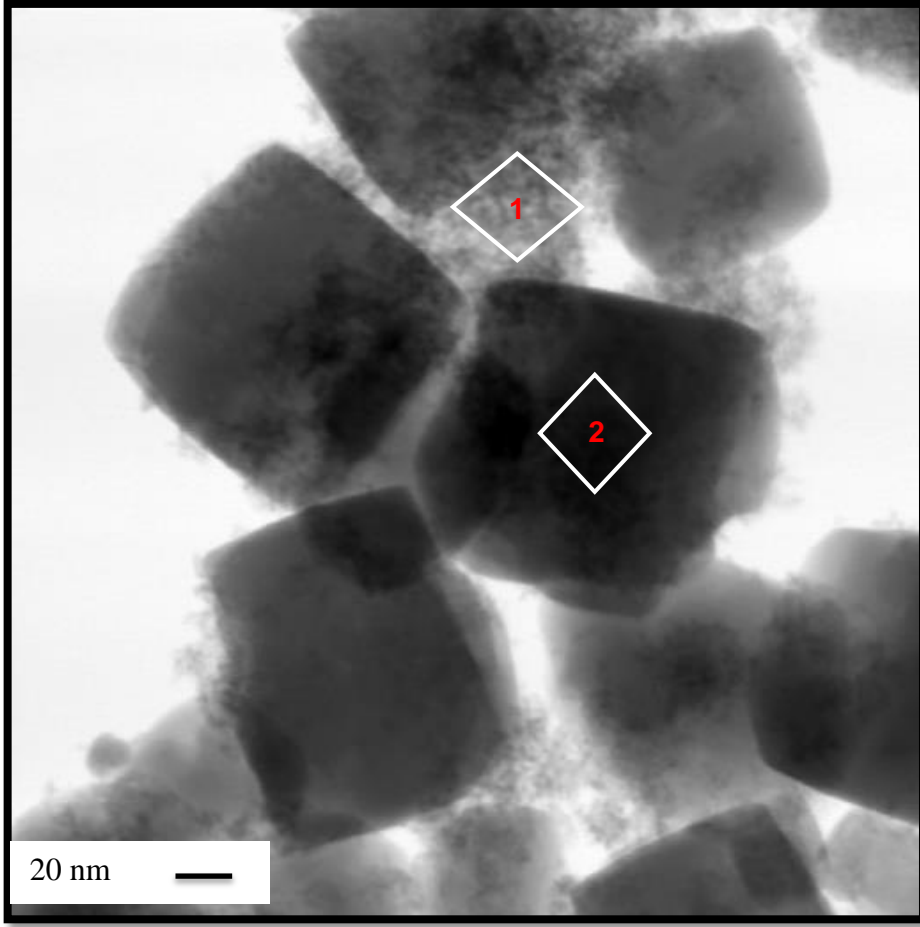


Şekil 7.28. Farklı x değerleri ( $x= 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$  ve  $1.00$ ) için sentezlenen  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozlarının XRD desenleri

$x = 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$  değerleri için yapılan sentezlerde, yapıda ana faz olarak  $Zn_2SnO_4$ , ikincil faz olarak da  $SnO_2$  oluştuğu gözlenmiştir.  $Zn_2SnO_4$  kararlı fazı molce  $Zn:Sn = 2:1$  oranlarında  $Zn^{2+}$  ve  $Sn^{4+}$  katyonlarının birleşmesiyle oluşmuş, serbest kalan  $Sn^{4+}$  katyonları  $SnO_2$  olarak çökmüştür.  $x = 0.50$  için molce  $Zn:Sn = 1:1$  olan  $ZnSnO_3$  fazının oluşması beklenmiş ancak,  $220^\circ C$ 'de 24 saat süreyle yapılan sentezde yarı kararlı olan  $ZnSnO_3$  fazının oluşmadığı görülmüştür. Sentez denge koşullarında yapıldığı için termodinamiksel olarak sistemin en kararlı fazı olan  $Zn_2SnO_4$  oluşumu gözlenmiştir. Serbest kalan  $Sn^{4+}$  katyonları da  $SnO_2$  olarak çökmüştür.  $x = 0.80$  ve  $x = 0.90$  değerleri için yapılan sentezlerde ise, yapıda ana faz olarak  $SnO_2$ 'nin oluştuğu, az miktarda da  $Zn_2SnO_4$  fazının oluştuğu tespit edilmiştir.  $x$  değeri arttıkça  $Zn_2SnO_4$  fazı oluşumu için gerekli olan  $Zn^{2+}$  katyonu miktarı azalacağından sistem  $SnO_2$  fazı olarak çökme eğilimi göstermektedir.

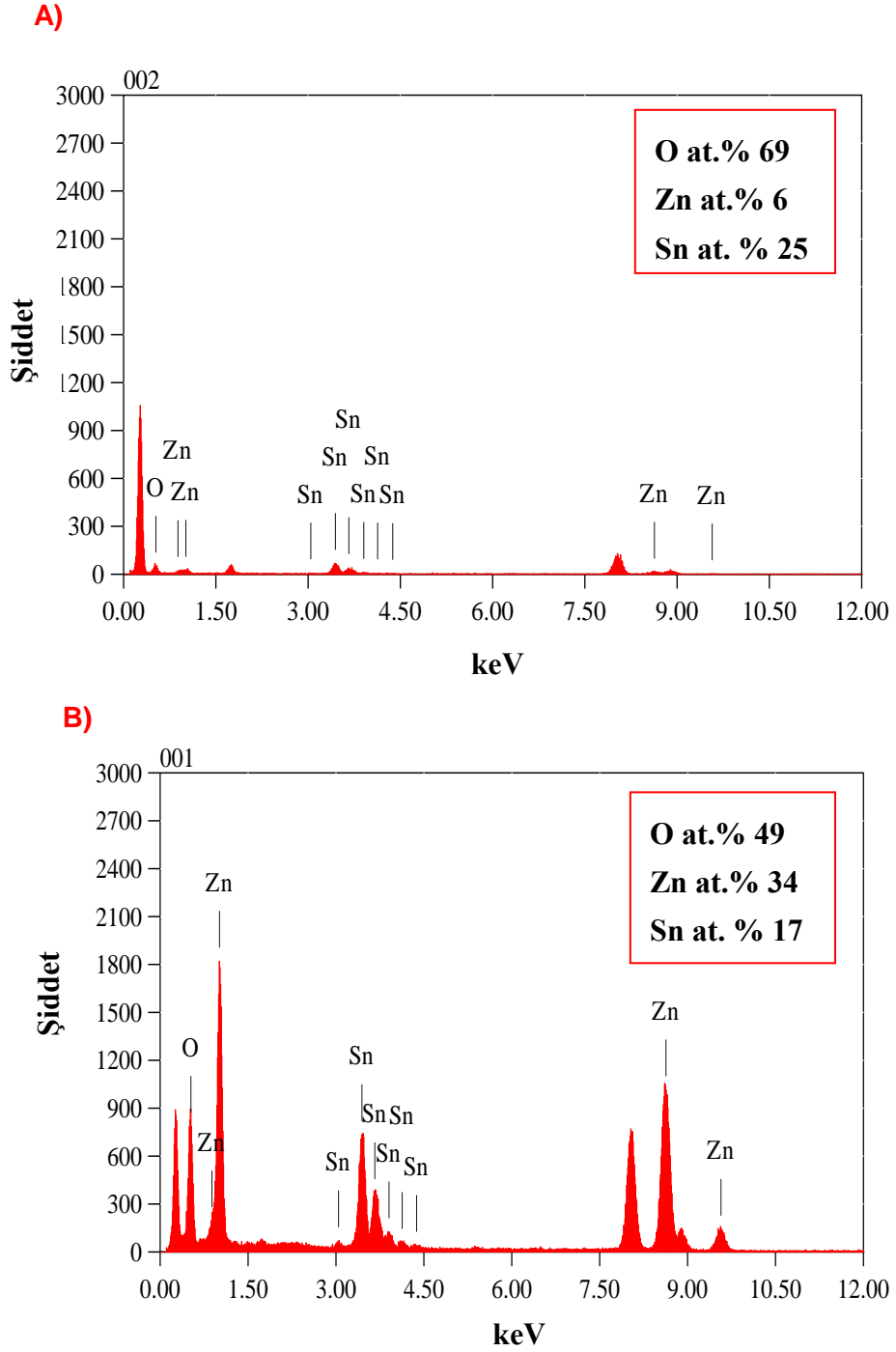
$x = 0.95$  değeri için yapılan sentezde saf  $SnO_2$  fazının oluştuğu buna karşın  $Zn_2SnO_4$  fazının oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durum, sentez öncesi yapılan santrifüj/yıkama işlemi sırasında sistemden az miktarda bulunan  $ZnO$ 'nun tamamen uzaklaştığını göstermektedir.  $x=1.0$  değerinde de saf  $SnO_2$  oluşmuştur.

$x=0-1$  aralığında sentezlenen  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  tozlarının faz dağılımları Çizelge 7.4a'da listelendirilmiş ve Çizelge 7.4b'de haritalandırılmıştır. Elde edilen sonuçlar  $ZnO-SnO_2$  ikili faz sisteminde  $ZnO$  ve  $SnO_2$ 'nin birbirleri içerisinde çözünürlüklerinin sınırlı olduğunu göstermiştir.  $X= 0.20-0.90$  arasında  $Zn_2SnO_4$  fazıyla birlikte  $SnO_2$  fazı da oluşmaktadır. Tüm spektrum içerisinde sadece  $x=0.29$  değerinde sistemde stokiyometrik oran tam olarak sağlanmış ve saf  $Zn_2SnO_4$  fazı oluşmuştur. Şekil 7.29'da  $x=0.29$  (molce  $Zn:Sn = 2.4:1$ ) elde edilen  $Zn_2SnO_4$  fazını morfolojisi ve ortalama tane boyutu hakkında bilgiye ulaşmak için yapılan STEM çalışması sunulmuştur. Şekil 7.22'de  $x=0.33$  (molce  $Zn:Sn = 2:1$ ) değeri için yapılan STEM çalışmasına paralel olarak  $x=0.29$  değerinde de kübik, köşeli bir morfoloji gözlemlenmiş, tane boyutu da yaklaşık 40 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.29.  $x=0.29$  değerinde,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen saf  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  STEM görüntüsü

Her bir tanenin üzerinden yapılan EDX (Şekil 7.30) çalışmaları sonucu açık renkle görülen (1 nolu bölge) tanelerin  $\text{SnO}_2$  olduğu ve koyu renkle görülen küplerin (2 nolu bölge)  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 7.22'de belirtilen durumdan farklıdır.  $x=0.29$  olduğunda taneler arasında bulunan  $\text{SnO}_2$  yüzeindedir ve sisteme difüze olacaktır ancak  $x=0.33$  değerinde sistemde Zn çözünüp yetersiz kalmasından dolayı stokiometri sağlanamamış ve  $\text{SnO}_2$  ikincil faz olarak çökmüştür. Şekil 7.30a'da verilen EDX sonucunda 1 nolu bölgede çinko %6, kalay %25 ve kalanı da oksijen olarak belirlenmiştir. Sistemde kalayın tanelerin yüzeyinde ve belirli bir stokiometrinin olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 7.30b'de 2 nolu bölgede ise sistemde %17 kalay, %34 çinko ve kalanı da oksijen olarak tespit edilmiştir. Molce Zn:Sn oranı olarak değerlendirildiğinde kübik yapının 2:1 fazında  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  olduğu anlaşılmaktadır.



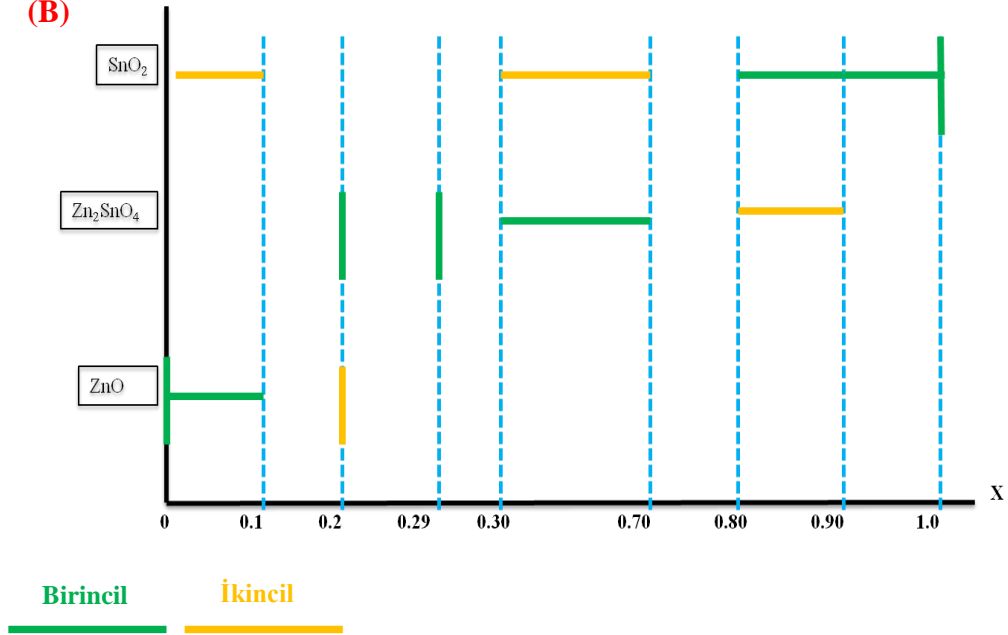
Şekil 7.30.  $x=0.29$  değerinde,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle sentezlenen saf  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozunu STEM görüntüsü üzerinden yapılan (a) 1 nolu bölge ve (b) 2 nolu bölgenin EDX analizi

**Çizelge 7.4.** Farklı x değerleri için sentezlenen  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  tozlarının faz dağılımlarının (a) listelendirilmiş ve (b) haritalandırılmış sonuçları

(A)

$(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$			
X değerleri	ZnO	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$	$\text{SnO}_2$
0.00	✓ (Birincil)		
0.05	✓ (Birincil)		✓ (İkincil)
0.10	✓ (Birincil)		✓ (İkincil)
0.20	✓ (İkincil)	✓ (Birincil)	
0.29		✓ (Birincil)	
0.30		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.31		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.32		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.33		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.40		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.50		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.60		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.70		✓ (Birincil)	✓ (İkincil)
0.80		✓ (İkincil)	✓ (Birincil)
0.90		✓ (İkincil)	✓ (Birincil)
0.95			✓ (Birincil)
1.00			✓ (Birincil)

(B)



Geniş aralıkta, farklı x değerleri için hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların faz gelişimleri, literatürde katı hal reaksiyonu ile çalışılmıştır (Mihau, 2011). Literatürde görülen sonuçlar ile bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir.

Çizelge 7.5’de  $x=0.29$  değerinde elde edilen  $Zn_2SnO_4$  fazının saflık değerinin analizi XRF sonuçları ile rapor edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yapıda  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve Cl saflıklarının düşük miktarlarda olduğu tespit edilmiştir.  $Zn_2SnO_4$  tozunun saflık değeri ise kütlece % 99.93 olarak bulunmuştur.

Çizelge 7.5.  $x=0.29$   $Zn_2SnO_4$  tozunun XRF analizi sonuçları

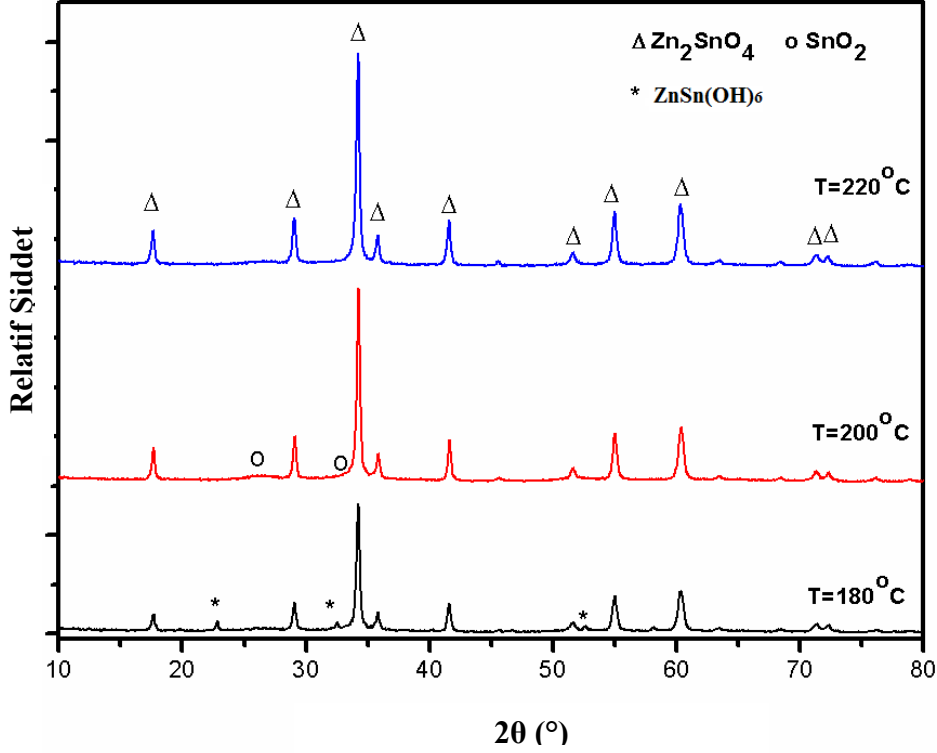
Bileşenler	Kütlece (%)
$Na_2O$	-
$Al_2O_3$	0.01
$SiO_2$	0.02
$Fe_2O_3$	0.03
Cl	0.01
$Zn_2SnO_4$	99.93

#### 7.4. Süreç Parametrelerinin $Zn_2SnO_4$ Fazının Oluşumuna Etkisi

Hidrotermal yöntemle  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  toz sentezinde x değerine bağlı faz gelişimi incelenerek saf  $Zn_2SnO_4$  fazının  $x=0.29$  değerinde oluştuğu belirlendikten sonra  $x=0.29$  (molce Zn:Sn = 2.4:1) olacak şekilde direk çöktürmeyle pH 8.0’de çöktürülen jel, pH 9.0’da reaktöre beslenmiş ve  $Zn_2SnO_4$  fazının oluşumuna etki edecek süreç parametreleri (hidrotermal sentez sıcaklığı, süresi ve başlangıç madde derişimi) literatürdeki çalışmalara paralel olarak incelenmiştir. Literatür incelendiğinde, Zeng ve ark.  $Zn_2SnO_4$  faz gelişimini sentez sıcaklığı (120-250°C), süresi (1-36 saat), alkali derişimim (0-2M NaOH) ve yüzey aktif madde ilavesine bağlı olarak faz gelişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar neticesinde en uygun sentez şartlarının 220°C, 20 saat olduğu sonucuna ulaşmıştır (Zeng ve ark., 2008).

#### 7.4.1. Hidrotermal sentez sıcaklığının etkisi

Şekil 7.31’de  $x=0.29$  (molce Zn:Sn = 2.4:1) için direkt çöktürmeyle hazırlanan  $ZnSn(OH)_6$  jelinden 24 saat süre ile 180, 200 ve 220°C hidrotermal sentez sıcaklıklarında gerçekleşen sentezlerin faz oluşumları XRD desenleri ile gösterilmiştir.

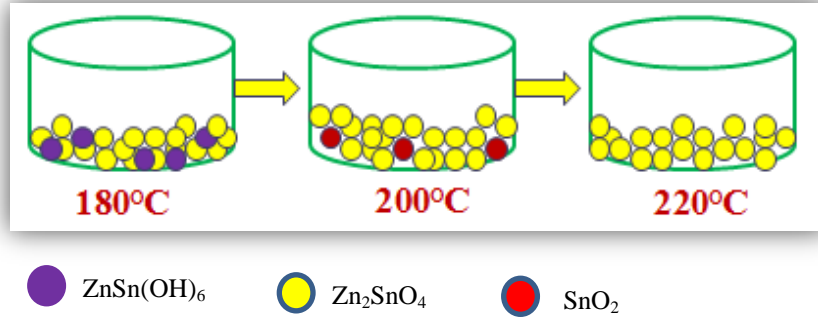


Şekil 7.31. Farklı hidrotermal sentez sıcaklıkları altında 24 saatte sentezlenen  $x=0.29$  tozunun XRD desenleri

Şekil 7.31’deki XRD desenlerinde 180°C’de gerçekleşen sentezde  $Zn_2SnO_4$  fazının yanı sıra dönüşüme uğramamış kalıntı olarak kalmış  $ZnSn(OH)_6$  fazına rastlanmıştır. Sıcaklık 200°C’ye arttırıldığında  $ZnSn(OH)_6$  fazı parçalanarak ZnO ve  $H_2O$  dönüşmüştür. Oluşan ZnO ise sistem içerisine hızlı bir şekilde difüze olurken, nispeten daha yavaş olan  $SnO_2$  fazı bu sıcaklıkta  $Zn_2SnO_4$  fazı ile birlikte çökmektedir. Ancak sıcaklık 220°C’ye arttırıldığında  $SnO_2$  fazının da difüze olması için yeterli termodinamik şartlar sağlanmış olup, sisteme difüze olmuştur. Dolayısıyla bu çalışmada hidrotermal ve kinetik şartlar altında saf  $Zn_2SnO_4$  fazı 220°C’de oluşmuştur.

Sentez sıcaklığının faz oluşumuna etkisini daha iyi anlamak üzere Şekil 7.32'de şematik olarak gösterilmiştir. Sarı küreler  $Zn_2SnO_4$ , mor küreler  $Zn(OH)^{2+}$  ve kırmızı kürelerde  $SnO_2$  fazlarını temsil etmektedir.  $X = 0.29$  değeri, molce  $Zn:Sn = 2.4:1$ , için 24 saatte gerçekleşen hidrotermal sentezde;

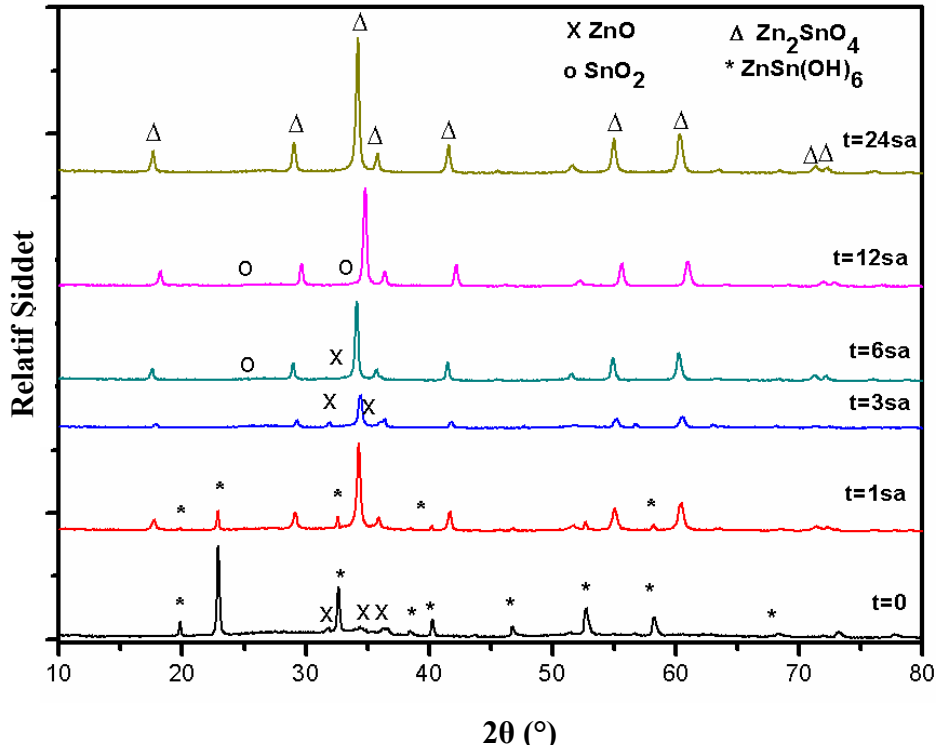
- i.  $T < 180^\circ C$ ,  $Zn_2SnO_4$  oluşumu başlanmış ancak dönüşümü tamamlanmamıştır.  $Zn_2SnO_4$  ile kalıntı  $ZnSn(OH)_6$  jeli birlikte bulunmaktadır.
- ii.  $180 < T < 200^\circ C$ , kalıntı  $ZnSn(OH)_6$  jeli  $ZnO$ 'ya parçalanmakta ve oluşan  $ZnO$ 'nun  $Zn_2SnO_4$ 'e difüze olarak,  $SnO_2$  sistemde kalmaktadır.
- iii.  $T > 220^\circ C$ ,  $SnO_2$ 'nin de  $Zn_2SnO_4$ 'e difüze olması ve tamamen  $Zn_2SnO_4$  fazına dönüşmesi aşamaları gerçekleşmektedir.



**Şekil 7.32.** Farklı hidrotermal sentez sıcaklıkları altında 24 saatte sentezlenen  $x=0.29$  tozunun faz gelişiminin şematik gösterimi

#### 7.4.2. Hidrotermal sentez süresinin etkisi

Sentez süresinin saf  $Zn_2SnO_4$  oluşumuna etkisi araştırılmış ve Şekil 7.33'te hidrotermal sentez öncesi jelin ( $t=0$ ) ve  $220^\circ C$  sentez sıcaklığında farklı süreler ( $t=1,3,6,12$  ve  $24$  saat) altında sentezlenen  $x=0.29$  tozunun XRD desenleri ile incelenmiştir.

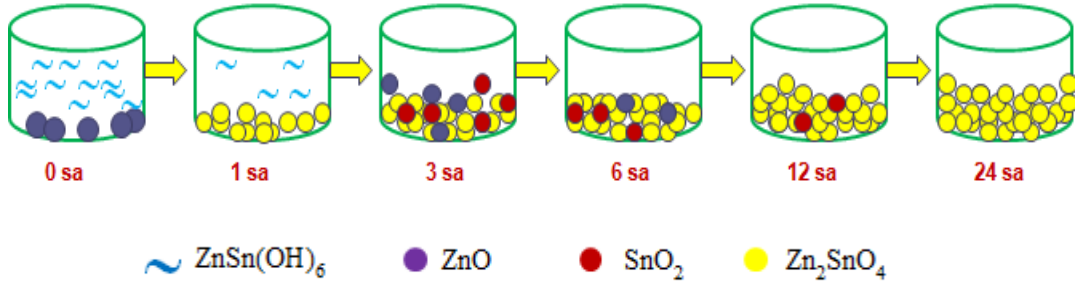


Şekil 7.33. Farklı hidrotermal sentez süreleri altında 220°C’de sentezlenen x=0.29 tozunun XRD desenleri

Şekil 7.33’te, direkt çöktürme ile hazırlanan jel, t=0 olarak gösterilmiş ve jel içerisinde ZnSn(OH)<sub>6</sub> ve ZnO fazlarına rastlanmıştır. Çözünürlük-faz diyagramına göre pH 9’da, oda sıcaklığında ZnO çökmektedir (Şekil 7.14b). Jelin reaktöre beslenmesinin ardından t=1 saat sonrasında ZnSn(OH)<sub>6</sub> jeli çözünmeye başlamış, kristallenme süreci başlayarak jelin bir kısmı Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazına dönüşmüştür. Ancak dönüşüm için yeterli süre sağlanmadığından sistem içerisinde halen ZnSn(OH)<sub>6</sub> jeli bulunmaktadır. Az miktarda olan ZnO ise Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazına zaman içerisinde difüze olmuştur. t=3 saat olduğunda jel tamamen çözülmüştür ve sistem içerisinde önceden oluşan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, çözünen jelden oluşan ZnO ve SnO<sub>2</sub> fazları birlikte bulunmaktadır. Ancak sentez süre arttırılıp t=6 saate ulaştığında ZnO ve SnO<sub>2</sub> fazlarının Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazına difüze olduğu anlaşılmaktadır. 12 saat sonunda ise ZnO’nun tamamen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>’e difüze olduğu ancak bir miktar SnO<sub>2</sub>’nin halen difüzyonun tamamlanmadığı görülmektedir. ZnO, SnO<sub>2</sub>’ye göre nispeten daha hızlı sisteme difüze olmuştur. Bu da uygulanan kinetik şartlar altında SnO<sub>2</sub>’nin difüzyonu için daha fazla süreye ihtiyaç olduğu anlamına

gelmektedir. Dolayısıyla sentez süresi 24 saate arttırılmış ve beklenildiği üzere yapı tamamen  $Zn_2SnO_4$ 'e dönüşmüştür. Sentez süresinin faz oluşumuna etkisi şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 7.34). Mavi  $ZnSn(OH)_6$  jelini, sarı  $Zn_2SnO_4$ , mor  $ZnO$  ve kırmızı  $SnO_2$  fazlarını temsil etmektedir. Şematik gösterim üzerinden,  $x=0.29$  değeri için (molce  $Zn:Sn = 2.4:1$ )  $220^\circ C$ 'de, farklı sürelerde gerçekleşen hidrotermal sentezde faz gelişimi;

- i.  $t=0$ , jel oluşumu ( $ZnSn(OH)_6 + ZnO$ ),
- ii.  $t=1$  sa, kalıntı  $ZnSn(OH)_6$  jelinin kristallenmeye başlaması ve  $Zn_2SnO_4$  oluşumu,
- iii.  $t=3$  sa, jelin tamamen çözünmesi,  $SnO_2$  ve  $ZnO$  fazlarının çökmesi,
- iv.  $t=6$  sa,  $SnO_2$  ve  $ZnO$  fazlarının  $Zn_2SnO_4$  fazına difüzyonu
- v.  $t=12$  sa,  $ZnO$  difüzyonunun tamamlanması ancak  $SnO_2$ 'in devam etmesi,
- vi.  $t=24$  sa,  $SnO_2$  difüzyonunun tamamlanması ve saf  $Zn_2SnO_4$  fazının eldesi şeklinde özetlenebilir.

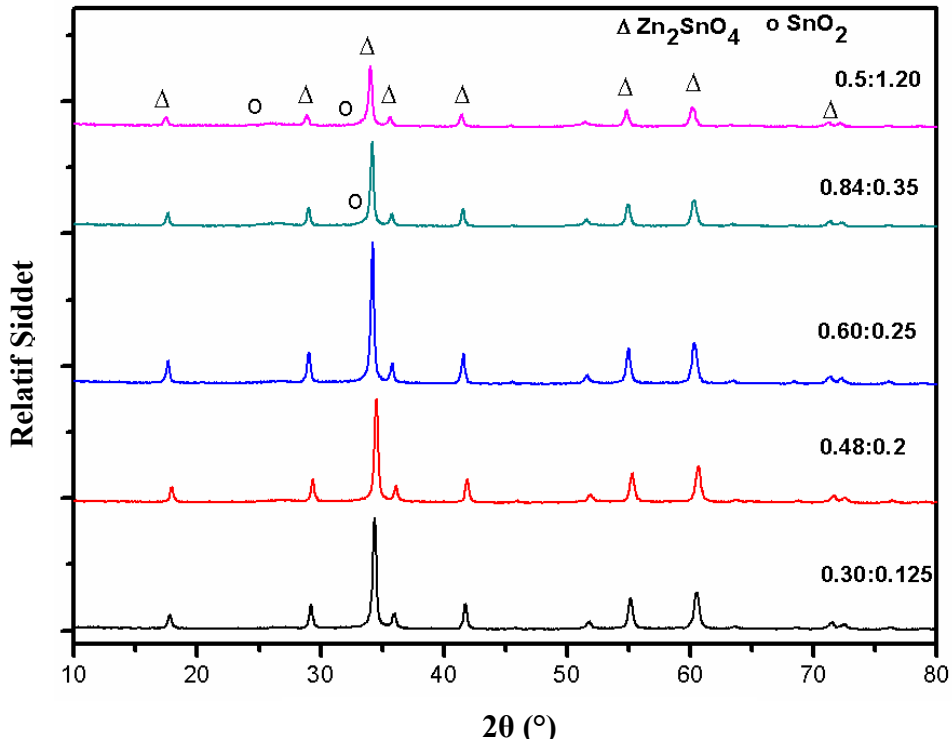


Şekil 7.34. Farklı hidrotermal sentez sürelerinde  $220^\circ C$ 'de sentezlenen  $x=0.29$  tozunun faz gelişiminin şematik gösterimi

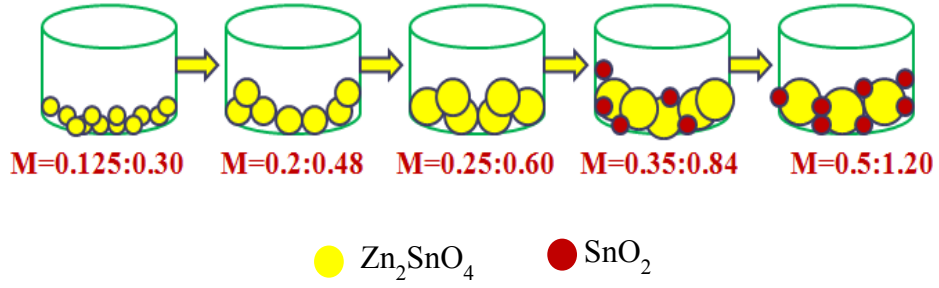
#### 7.4.3. Başlangıç maddesi derişiminin etkisi

Yapılan çalışmalar sonucunda hidrotermal sentezle  $x=0.29$  (molce  $Zn:Sn = 2.4:1$ ) değerinde,  $Zn:Sn=0.60:0.25$  başlangıç tuzlarının derişiminde,  $220^\circ C$ 'de ve 24 saatte saf  $Zn_2SnO_4$  fazının elde edilebileceği anlaşılmıştır. Ancak bu proje kapsamında üretilen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının şekillendirilip sinterlenerek hedef malzeme haline getirilebilmesi için yüksek miktarda toz sentezine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden başlangıç katyon derişimi arttırılarak daha fazla miktarda toz sentezlenmesi hedeflenmiştir. Şekil 7.35'te  $x=0.29$ , molce

Zn:Sn=2.4:1 oranı sabit tutularak, başlangıç tuz derişimleri bu orana göre attırılıp ve azaltılarak  $Zn_2SnO_4$  faz oluşumuna etkisi XRD desenleri ile incelenmiştir. XRD deseninden düşük Zn:Sn derişimlerinde sadece  $Zn_2SnO_4$  fazı elde edilirken, derişim 0.84:0.35 ve 1.20:0.5 değerlerine çıkıldığında  $Zn_2SnO_4$  fazı ile birlikte  $SnO_2$  fazının da çöktüğü gözlenmiştir. Derişim arttıkça katyon miktarının artmasından dolayı termodinamiksel kararlığa belirtilen süre ve sıcaklıklarda erişemeyen sistemde,  $Zn_2SnO_4$  fazının yanında  $SnO_2$  fazı da olarak çökmektedir.  $SnO_2$  fazının  $Zn_2SnO_4$ 'e difüze olması için ilave sentez süre ve sıcaklıkları araştırabilir. Dolayısıyla bu çalışma kapsamında  $Zn_2SnO_4$  hedef malzeme üretimi için en uygun derişim olarak Zn:Sn = 0.60:0.25 belirlenmiştir. Şekil 7.36'da başlangıç madde derişiminin etkisi şematik olarak gösterilmiş, sarı küreler  $Zn_2SnO_4$ , kırmızı kürelerde  $SnO_2$  fazını temsil etmişlerdir.



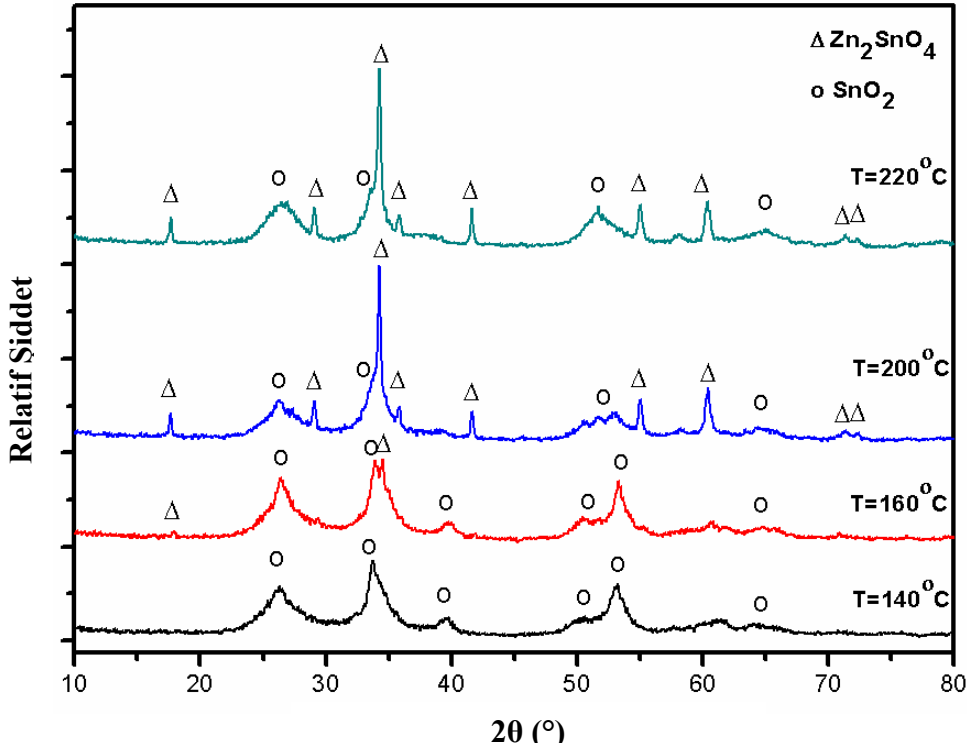
Şekil 7.35. Farklı başlangıç madde derişimlerinde,  $220^\circ C$ 'de 24 saatte sentezlenen  $x=0.29$  tozunun XRD desenleri



Şekil 7.36. Farklı başlangıç madde derişimlerinde 220°C'de 24 saatte sentezlenen  $x=0.29$  tozunun faz gelişiminin şematik gösterimi

### 7.5. Hidrotermal Sentezle $ZnSnO_3$ (Zn:Sn=1:1) Tozlarının Üretilmesi

Hidrotermal süreç ile  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  tozlarının sentezinde, molce Zn:Sn =2:1 oranındaki  $Zn_2SnO_4$  fazı için direk çöktürme yöntemi ile yapılan deneylerde temel bir anlayış geliştirmiş ve raporun bu bölümünde bu anlayıştan yola çıkarak molce Zn:Sn=1:1 oranındaki  $ZnSnO_3$  fazının üretimi için başlangıç madde derişimi, süre ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  tozlarında olduğu üzere  $SnO_2$ -ZnO ( $ZnSnO_3$ ) sisteminde de, 0.5 M  $Zn^{2+}$  ve 0.5 M  $Sn^{4+}$  çözeltilerinden direk çöktürmeyle pH 8.0'de jel çöktürülerek santrifüj yardımıyla sentez sıvısından ayrılmıştır. Daha sonra jel tekrardan saf su ile süspansiyon edilerek pH 9.0'da reaktöre beslenmiş ve 140°C, 160°C, 200°C ve 220°C'de olmak üzere farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenmiştir. Şekil 7.37'de farklı sıcaklıklarda sentezlenen tozların XRD desenleri sunulmuştur. Sentezlenen tozlar, kararlı yapıda olan  $Zn_2SnO_4$  ve  $SnO_2$  fazlarını içerirken, yarı kararlı  $ZnSnO_3$  fazını içermemektedir. 220°C ve 200°C XRD desenlerinde ana faz olarak  $Zn_2SnO_4$  bunun yanında az miktarda  $SnO_2$  oluşurken, sıcaklık 160°C'ye düşürüldüğünde ana faz olarak  $SnO_2$  ve az miktarda  $Zn_2SnO_4$  fazı oluşmuştur. Sıcaklık 140°C'de iken sadece  $SnO_2$  fazı gözlemlenmiştir. Bu durum, denge koşullarında sadece termodinamiksel olarak en kararlı faz olan  $Zn_2SnO_4$  fazının oluşabileceğini göstermektedir. Serbest kalan  $Sn^{4+}$  kationlar ise ikincil faz olarak  $SnO_2$  halinde çökmektedir.

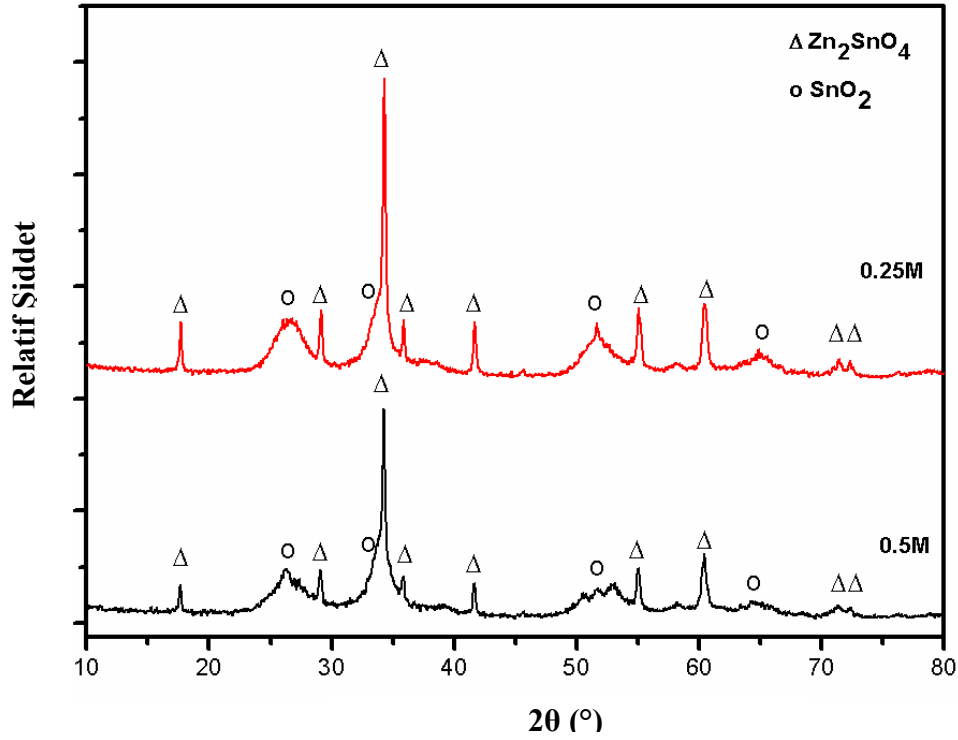


Şekil 7.37.  $x=0.5$  için farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri

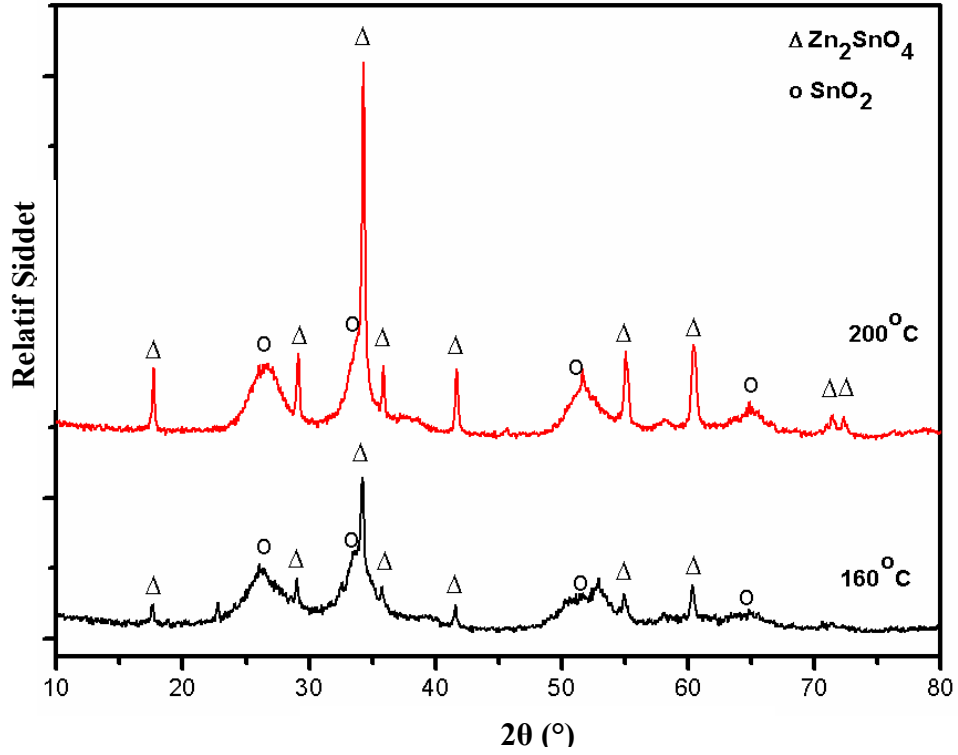
Fan ve ark., 5 mM çinko asetat ve kalay tetraklorür sulu çözeltilerinin sodyum hidroksit ve katyonik yüzey aktif madde (surfactant) olan CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) ile oluşturdukları karışımın hidrotermal süreç ile sentezlenmesinde uygun sıcaklığı  $160^{\circ}\text{C}$ , sentez süresi ise 12 saat olarak belirleyerek  $\text{ZnSnO}_3$  ara fazını başarıyla sentezlemişlerdir (Fan ve ark., 2011). Bir başka çalışmada ise Zeng ve ark.  $\text{ZnSnO}_3$  ara fazını, 15 mM çinko nitrat ve kalay tetraklorür sulu çözeltilerinin sodyum hidroksit ve organik bir bileşik olan HMT ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) ile katkılandırarak oluşturdukları çözeltinin  $160^{\circ}\text{C}$ 'de, 12 saat sentez süresinin ardından elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Zeng ve ark., 2009). Bu bilgilerden yola çıkarak, yarı kararlı olan fazın elde edilebilmesi için, sistemin denge haline yani kararlı faz olan  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 'e dönüşmesine izin vermeksizin hidrotermal sentez sürecinin sentez parametrelerinin (başlangıç madde derişimi, sıcaklık, süre) optimizasyonuna gereksinim duyulduğu anlaşılmaktadır. Literatür çalışmalarında yarı kararlı fazın oluşturulması için çok düşük başlangıç madde derişimlerinde ( $\ll 0.05 \text{ M}$ ) çalışılmıştır. Bu çalışmada ise hedef malzeme üretimi hedeflendiği için literatüre göre daha yüksek başlangıç madde derişimlerinde deneme çalışmaları başlatılmıştır. Başlangıç madde derişiminin etkisini incelemek

için yapılan çalışmalarda, 0.25M ve 0.5M  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  başlangıç madde derişimine sahip çözeltilerden çöktürülen jeller, pH 9'da ve 200°C'de hidrotermal reaktörde 24 saat süreyle sentezlenmiştir. Sentez sonrası üretilen tozların XRD desenleri Şekil 7.38'de gösterilmektedir. Her iki derişim değerinde de molce Zn:Sn=1:1  $ZnSnO_3$  fazına rastlanmamış, sistem kararlı faz olan molce Zn:Sn=2:1  $Zn_2SnO_4$  ve az miktarda da  $SnO_2$  fazına dönüşmüştür.

0.25M  $Zn^{2+}$  ve  $Sn^{4+}$  başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jelin 160°C ve 200°C'de 24 saat süre ile hidrotermal reaktörde sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri Şekil 7.39'de verilmektedir.

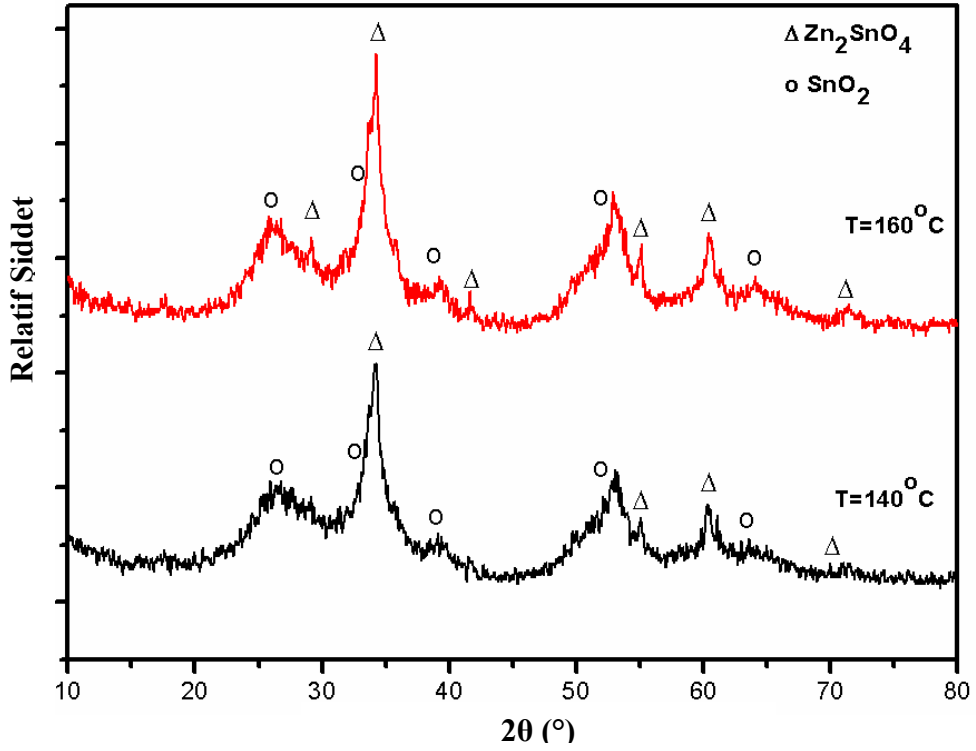


Şekil 7.38. Farklı başlangıç madde derişimine sahip jellerden 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenen tozların XRD desenleri



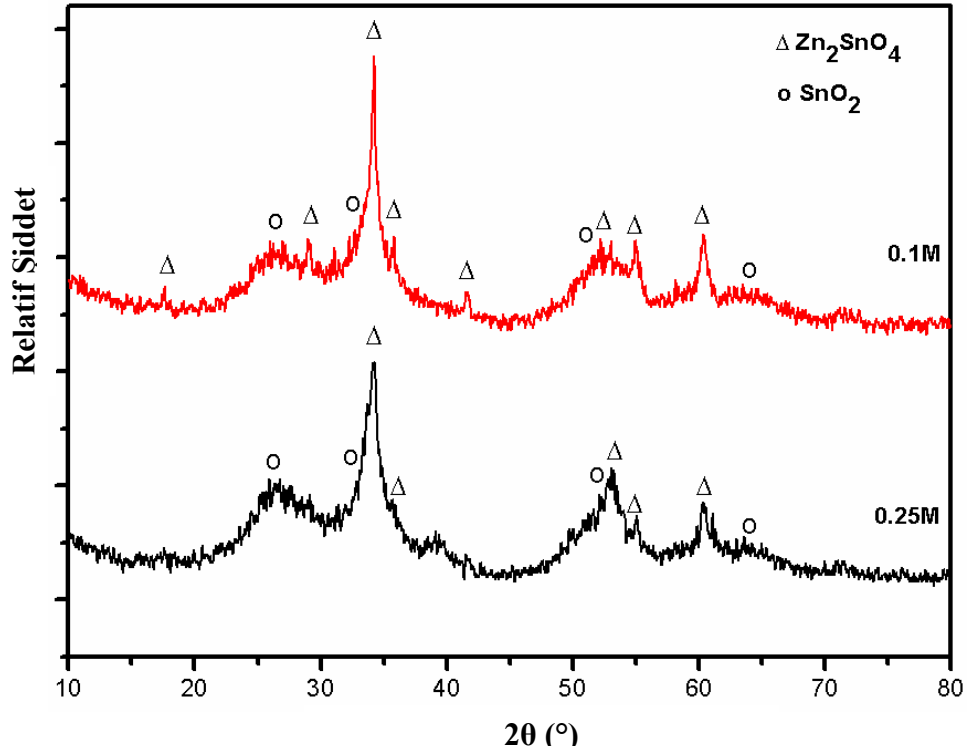
Şekil 7.39. 0.25M başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jelin farklı sıcaklıklarda 24 saat süreyle sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri

0.25M başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jelin 160 ve 200°C’de 24 saatlik sentez sonrası içerdikleri fazlar, önceki çalışmalara benzer nitelikte olup kararlı faz olan molce Zn:Sn=2:1  $Zn_2SnO_4$  ve  $SnO_2$  fazlarından oluşmaktadır. Sıcaklık azaldıkça baskın faz olan  $Zn_2SnO_4$  fazı azalmakta, buna karşın  $SnO_2$  fazı ise belirginleşmektedir. Sistemin kararlı faz olan  $Zn_2SnO_4$ ’e geçmesi engellemek ve yarı kararlı faz olan  $ZnSnO_3$  oluşumuna izin vermek amacıyla sentez süresi ve sıcaklığı düşürülmüştür. Şekil 7.40’da sıcaklığın etkisinin yanında sürenin de etkisini araştırılmış ve 140°C ve 160°C sıcaklarında 10 saatlik sentez sonrasında elde edilen tozların XRD desenleri sunulmuştur.



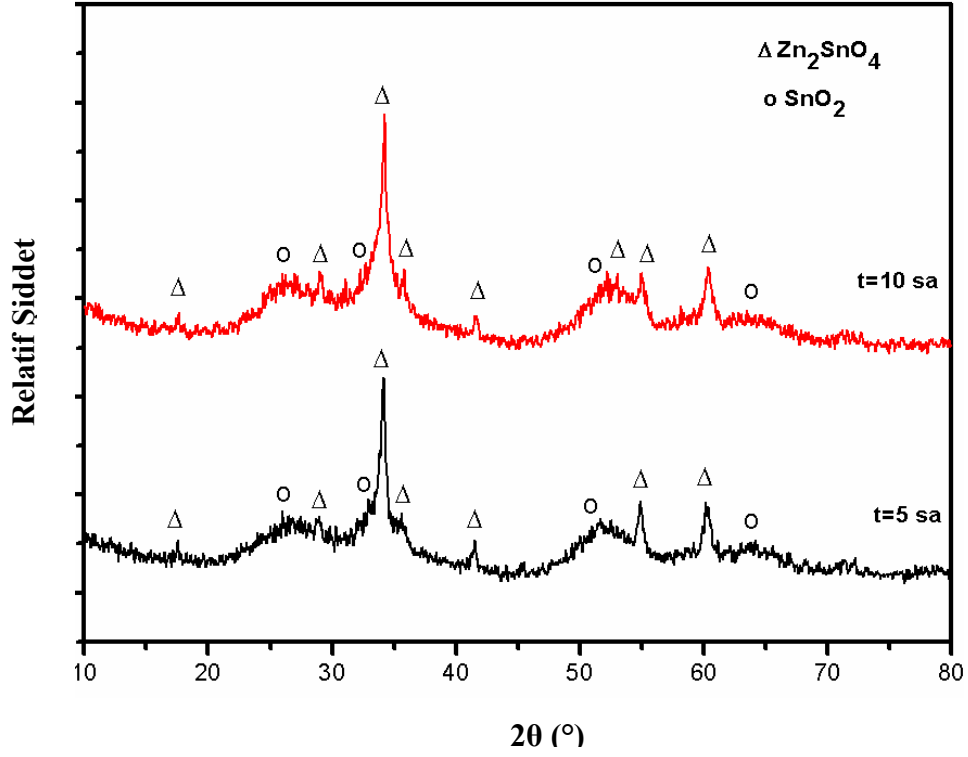
Şekil 7.40. 0.25M başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jellerin farklı sıcaklıklarda 10 saat süreyle sentezlenmesi sonucu üretilen tozların XRD desenleri

Şekil 7.39 ve 7.40 birlikte değerlendirildiğinde, sentez süresinin 24 saatten 10 saate indirilmesi büyük ölçekte kararlı olan Zn:Sn=2:1 fazının baskınlığını azaltmış, buna karşın SnO<sub>2</sub> fazını arttırmıştır. Ancak her iki durumda da ZnSnO<sub>3</sub> fazı görülmemiştir. Literatürdeki çalışmalarda molce Zn:Sn=1:1 ZnSnO<sub>3</sub> yarı kararlı fazı oldukça düşük başlangıç madde derişiminde elde edilmiştir. Başlangıç madde derişimi 0.1M'a kadar düşürüldüğün de 140°C de 10 saat sentez süresinde ZnSnO<sub>3</sub> fazına ait herhangi bir oluşum gözlenmemiştir (Şekil 7.41).



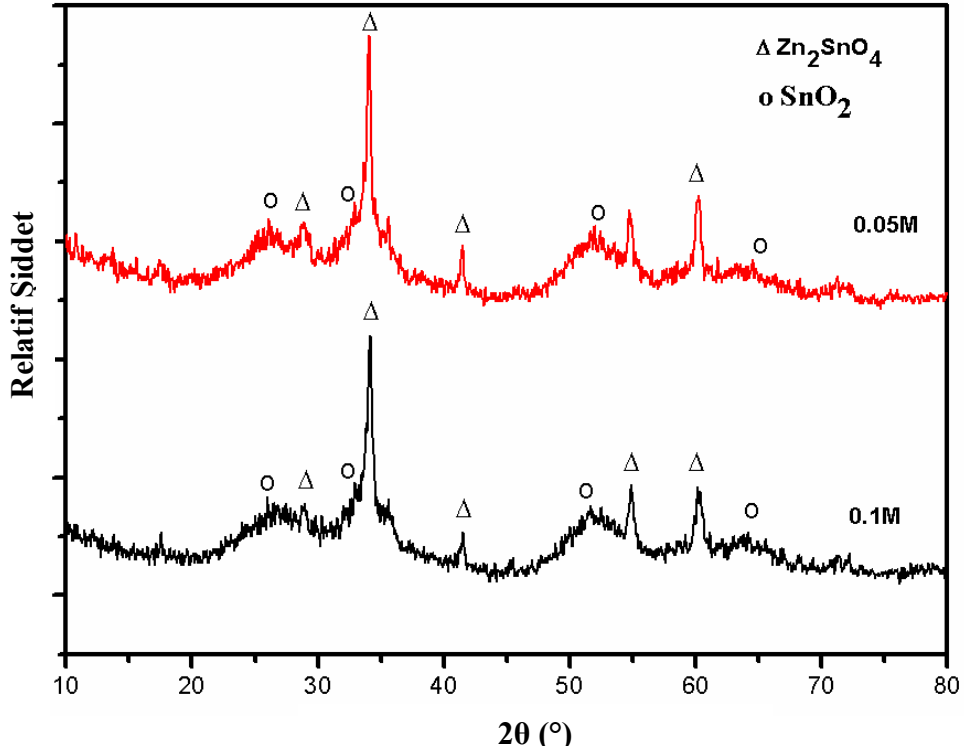
Şekil 7.41. Farklı başlangıç madde derişimlerinde hazırlanan jellerin 140°C’de 10 saat süreyle sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri

Şekil 7.42’de ise 0.1M başlangıç madde derişimlerinde hazırlanan jellerin 140°C de ve 5 ile 10 saat sentezlenmesiyle elde edilen tozların XRD desenlerinde sunulmaktadır. Başlangıç madde derişiminin ve sürenin azaltılmasıyla  $Zn_2SnO_4$  ve  $SnO_2$  fazları oluşmuş ancak  $ZnSnO_3$  fazı oluşmamıştır.



Şekil 7.42. 0.1M başlangıç madde derişimleri ile hazırlanan jellerin 140°C’de farklı sürelerde sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri

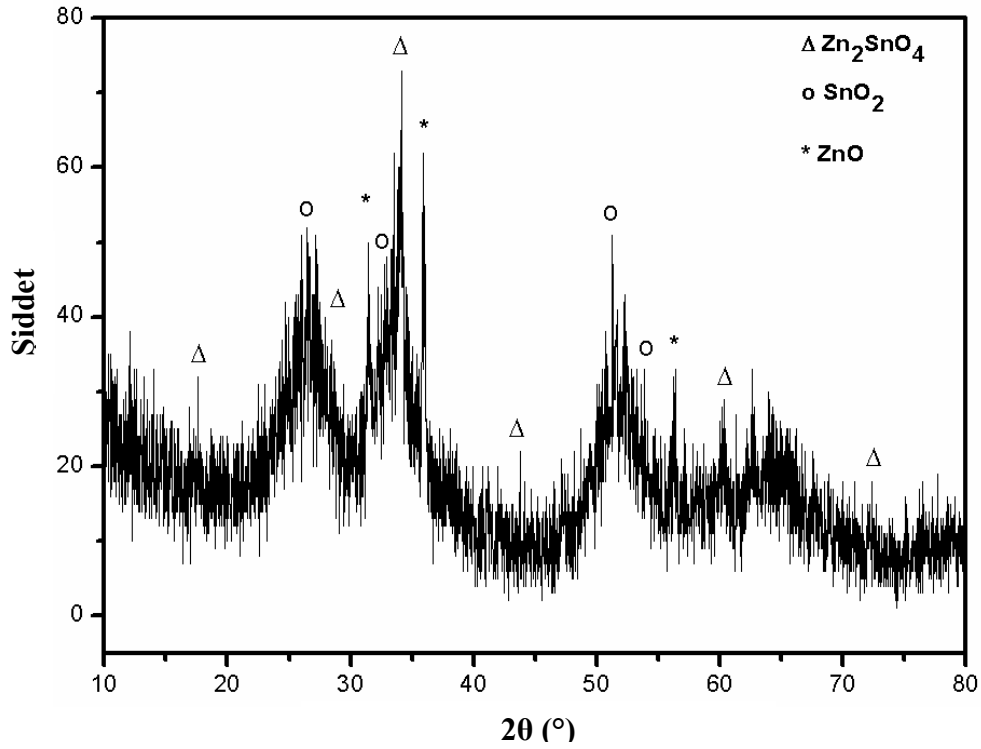
Başlangıç madde derişimi daha da düşürülerek 0.05M ile çalışılmış ve elde edilen sonuçlar 0.1M ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. 140°C’de 5 saat hidrotermal sentez sonucu üretilen tozların XRD desenleri Şekil 7.43’te verilmiştir. Bu çalışmada da  $ZnSnO_3$  fazına rastlanmamıştır.



Şekil 7.43. Farklı başlangıç madde derişimleri ile hazırlanan jellerden 140°C’de 5 saat süre ile sentezlenmesiyle üretilen tozların XRD desenleri

Literatürde belirtilen  $ZnSnO_3$  fazının oluşumu için gerekli olan sıcaklık, süre ve derişim koşulları sağlanmış olmasına rağmen istenilen faz oluşumu yakalanamamıştır.

Literatürde  $ZnSnO_3$  fazının homojen çöktürme ile elde edildiği vurgulanmaktadır. Zheng ve ark. homojen çöktürme ile yapmış oldukları çalışmada 0.02 M  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  ve  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  çözeltilerini 0.25 g NaOH ve 0.08 g  $(CH_2)_6N_4$  (HMT) ilavesi ile birlikte homojen bir çözelti elde edene kadar karıştırmış ardından da 160°C’de 12 saat süre ile otoklava beslediklerini, elde edilen ürünün kübik morfolojide  $ZnSnO_3$  olduğunu rapor etmişlerdir (Zeng ve ark., 2011). Verilen bilgiler doğrultusunda rapor edilen çalışma tekrarlandığında  $ZnSnO_3$  fazına rastlanmaz iken, düşük şiddete sahip amorf yapı tespit edilmiş ve  $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnO$  ve  $SnO_2$  fazlarının da sistemde olduğu Şekil 7.44’de XRD deseni ile ispatlanmıştır. Referans alınan kaynakta çöktürme ve sisteme besleme pH bilgisine yer verilmediği görülmektedir. Elde edilen sonuçların bağdaşmaması nedeni ise çöktürme ve reaktöre besleme pH’ının doğrudan çöken fazı belirleyen parametrelerden biri olmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 7.44. 0.02M ZnAc<sub>2</sub> başlangıç madde derişimi ile hazırlanan jelin 160°C’de 12 saat süre ile sentezlenmesiyle üretilen tozun XRD desenleri

Bu çalışmada literatürde yeterli olarak çalışılmamış molce Zn:Sn=1:1 oranındaki ZnSnO<sub>3</sub> fazının üretimi için başlangıç madde derişimi, süre ve sıcaklık parametreleri detaylı olarak çalışılmış ve sonuç olarak direkt çöktürme yöntemiyle hazırlanan ZnSn(OH)<sub>6</sub> jelinden pH 9’da hidrotermal sentezle çinko nitrat ve kalay klorür başlangıç kaynaklı, 0.05-0.5 M başlangıç madde derişimi aralığında, 140-220°C sıcaklıklarında ve 5-24 saat sürelik sentez koşullarında yarı kararlı olan ZnSnO<sub>3</sub> fazının üretilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla bu proje kapsamında geliştirilen hidrotermal sentez süreçleri kapsamında yarı kararlı olan ZnSnO<sub>3</sub> fazı elde edilememiştir.

Hidrotermal yöntem ile (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> tozlarının üretilmesi amacıyla yapılan bütün çalışmaların sonucunda, literatürde eksik olarak görülen hidrotermal yöntemle sentezlenen (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> sisteminin x değerine bağlı olarak oluşturduğu fazlar 0-1 aralığında detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada daha önceki literatür çalışmaları desteklenmiş ve eksik olan noktalar aydınlatılmıştır. Çalışma sonucunda hidrotermal sentez ile termodinamik olarak kararlı Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazı sadece x=0.29 (molce Zn:Sn =2.4:1) değerinde elde edilmiştir. Bu fazın oluşumuna etki edecek süreç parametreleri sıcaklık, süre ve

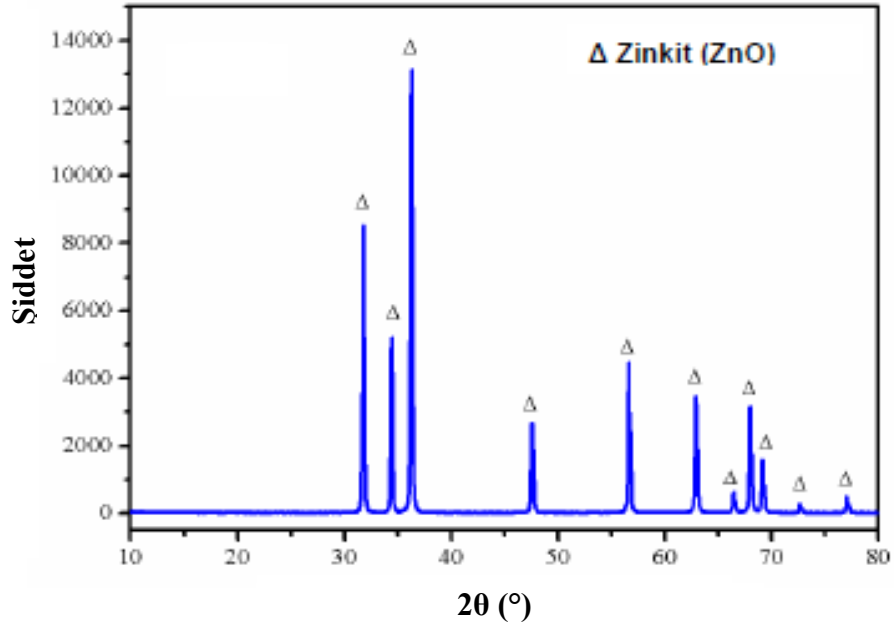
başlangıç madde derişimleri açılardan detaylı olarak çalışılmıştır. Yarı kararlı  $ZnSnO_3$  fazına ise bu sentez koşulları altında elde edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.

## 7.6. ZnO ve $Zn_2SnO_4$ Tozlarından Hedef Malzeme Eldesi

Hidrotermal yöntem ile farklı x değerlerine bağlı olarak  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  toz sisteminin faz oluşumu ve gelişimi üzerine çalışılmış ve elde edilen sonuçlar neticesinde ZnO (x=0),  $SnO_2$  (x=1) ve  $Zn_2SnO_4$  (x=0.29) kararlı fazları elde edilmiştir. İnce film uygulamaları için kullanılması amaçlanan bu kararlı fazlardan elde edilecek hedef malzemelerinin üretimi için ZnO,  $SnO_2$  ve  $Zn_2SnO_4$  tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi çalışmalarına ihtiyaç duyulmuştur. Bu bölümde ticari ZnO (Sigma Aldrich) ile sinterleme ön çalışmaları yapılmış olup, hidrotermal metot ile sentezlenen ZnO tozlarının sinterleme davranışları için temel bir anlayış geliştirilmiştir.  $Zn_2SnO_4$  tozu ise ticari olarak mevcut olmadığı için doğrudan hidrotermal metot ile sentezlenen tozlar ile sinterleme davranışları incelenmiştir.  $SnO_2$  tozunun şekillendirme, sinterleme ve hedef malzeme haline getirilmesi ise Cem Açıksarı'nın yüksek lisans tezinde detaylı olarak anlatılmıştır. Yapılan çalışmada 2 saat süreyle ısıtma işlemi tabii tutulan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş  $SnO_2$ 'nin ısıtma işlem sıcaklığına (1200 - 1400°C) bağlı olarak mikroyapısal gelişimi incelendiğinde, yapının sinterlenmediği, tanelerin ve porların birlikte büyüdüğü anlaşılmaktadır (Açıksarı, 2014).

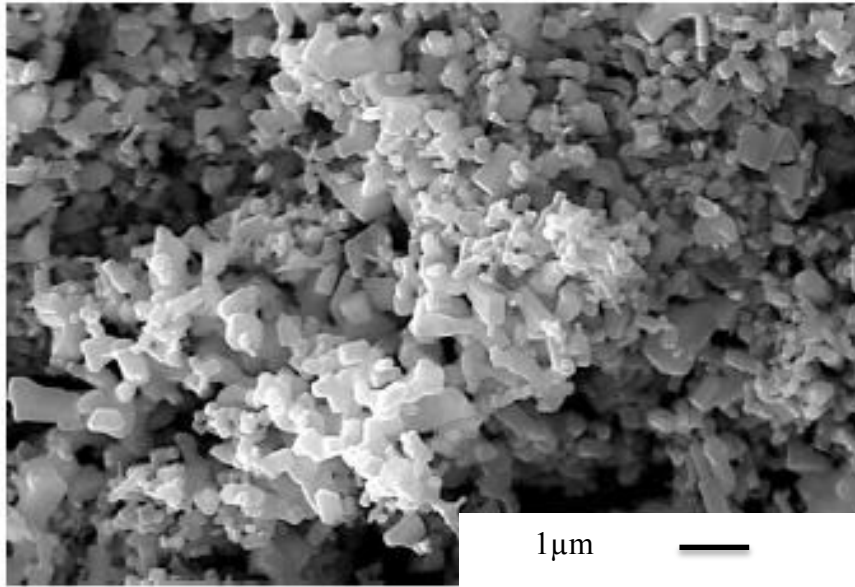
### 7.6.1. Ticari ZnO tozunun sinterleme davranışları

Ticari ZnO tozunun zinkit (kart no: 36-1451) kristal yapısında olduğu Şekil 7.45'teki XRD deseninden tespit edilmiştir. Scherrer Formülü yardımıyla kristalit boyutu 70 nm olarak hesaplanmıştır. Ticari ZnO tozunun BET yüzey alanı 4.2  $m^2/g$ 'dir. Tozların yüzey alanından hesaplanan tane boyutu ise sırasıyla 250 nm'dir.



Şekil 7.45. Ticari ZnO tozunun XRD deseni

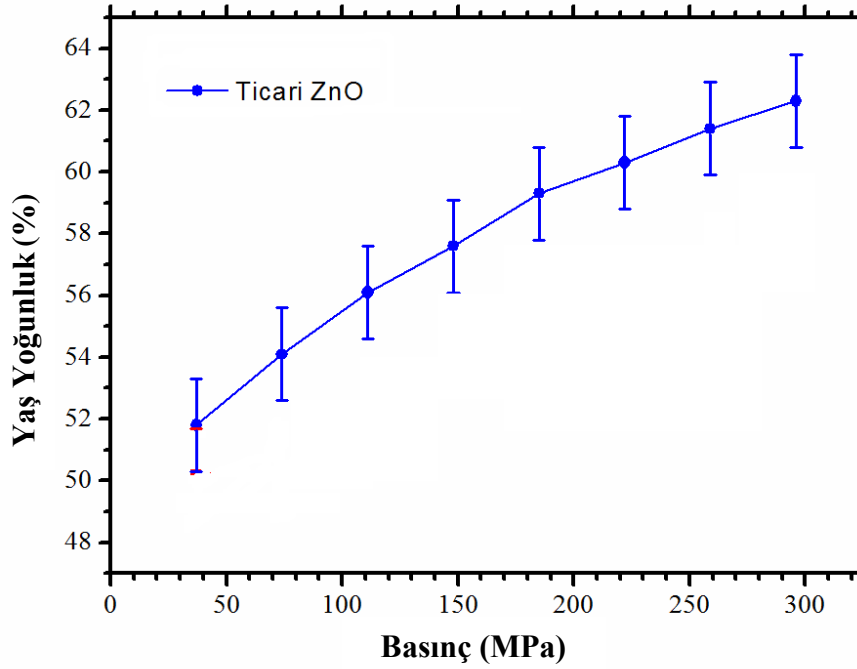
Şekil 7.46’da ticari ZnO tozunun SEM görüntüsü yer almaktadır. Görüntü incelendiğinde morfolojinin hem küresel hem de küçük kalın çubuklardan oluştuğu görülmektedir. Tozların ortalama tane boyutu 300-400 nm aralığındadır ve dar tane boyut dağılımına sahiptir.



Şekil 7.46. Ticari ZnO tozunun SEM görüntüsü

BET analiz sonuçlarından hesaplanan alınan ortalama tane boyutuyla SEM görüntülerinden gözlemlenen ortalama tane boyut değerleri benzer olmasına rağmen, Scherrer formülü yardımıyla hesaplanan tane boyut değerleri oldukça farklıdır. Scherrer formülü daha çok 100 nm ve altındaki tane boyutuna sahip partiküllerin boyutunun ölçümünde kullanılan bir teknik (Cullity,1978) olmasından dolayı, mikron üzerinde tane boyutuna sahip ZnO tozlarının tane boyutunu belirlemede kullanılmamıştır.

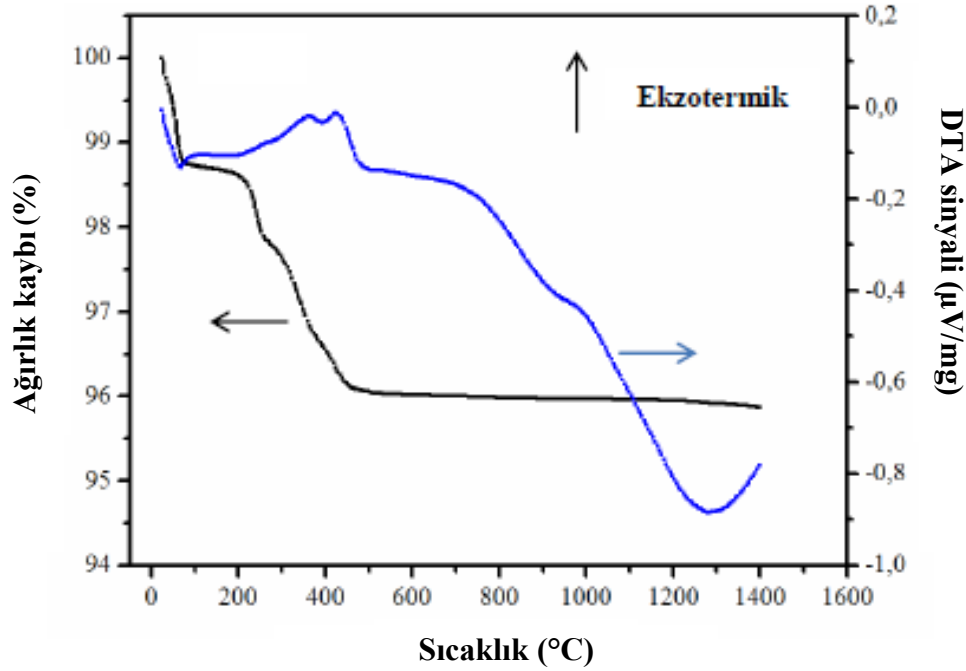
Şekil 7.47’de kütlece % 4 bağlayıcı ve plastikleştirici eklenmiş (% 60 PVA + % 40 PEG) ticari ZnO tozunun pres basıncına bağlı olarak yüzde yaş yoğunluk değerlerindeki değişim gösterilmiştir. 40 MPa basınç altında % 52 yaş yoğunluğa sahip olan ZnO, pres basıncı 300 MPa çıkarıldığında yaş yoğunluk değeri % 62’ye yükselmektedir.



Şekil 7.47. Ticari ZnO tozunun pres basıncına bağlı olarak % yaş yoğunluk değişimi

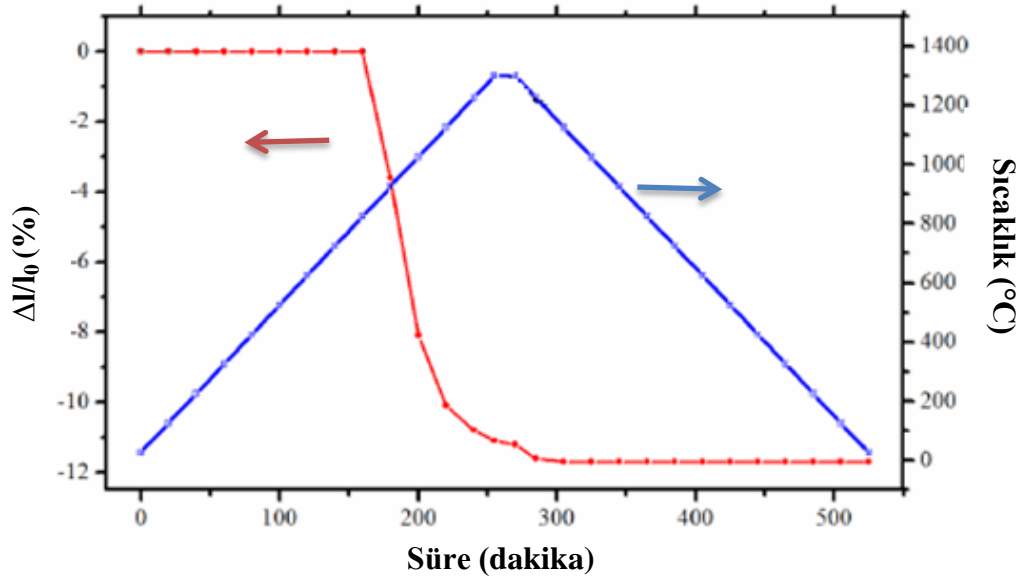
Şekil 7.48’de kütlece % 4 bağlayıcı ve plastikleştirici içeren ticari ZnO tozunun sıcaklığa bağlı ısıl davranışını belirlemek amacıyla yapılan TGA – DTA analizi sonuçları verilmiştir. Şekil 7.48 incelendiğinde ilk kütle kaybının 100°C civarlarında olduğu gözlenmektedir. Bu kayıp yapıdaki fiziksel suyun sistemden uzaklaşmasıdır ve endotermik bir reaksiyondur. Diğer kütle kayıpları sırasıyla

yaklaşık 350°C'de PVA'nın sistemden uzaklaşması ve 450°C'de PEG'in sistemden uzaklaşmasıyla gözlenmektedir. Bağlayıcı ve plastikleştirici maddelerin sistemden ayrı ayrı uzaklaşması, malzemenin yoğunlaşması sırasında avantaj sağlamaktadır. DTA eğrisinde görüldüğü gibi bu reaksiyonlar yanma reaksiyonlarıdır ve ekzotermiktir. TGA - DTA eğrileri göz önüne alındığında sistemdeki bağlayıcı - plastikleştirici maddelerin tamamen uzaklaştırılması, için 600°C'nin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



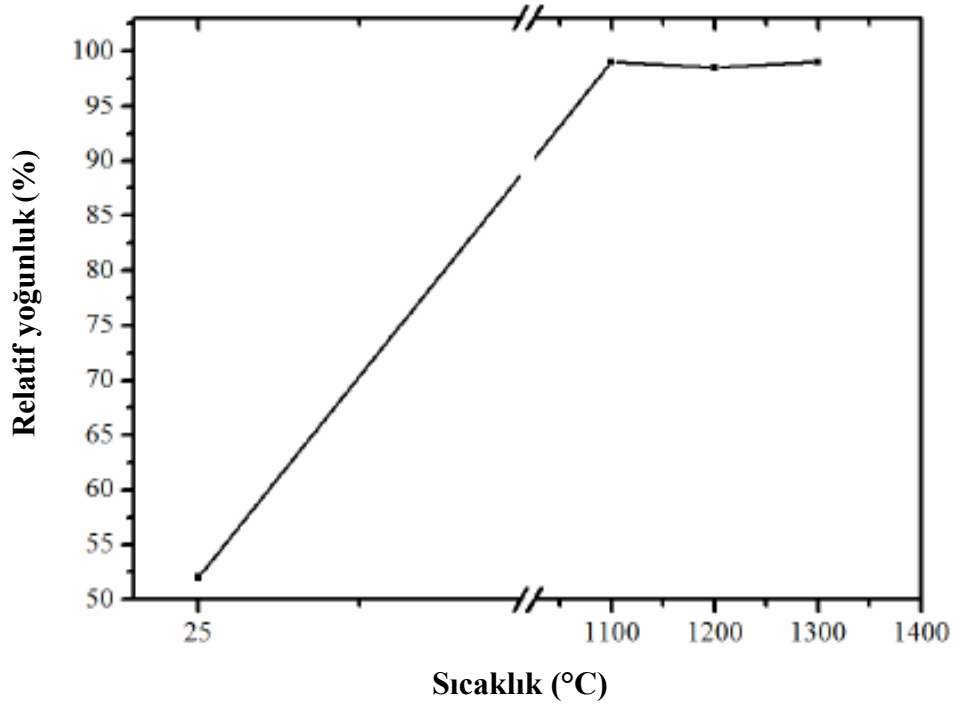
Şekil 7.48. Bağlayıcı ve plastikleştirici içeren ticari ZnO tozunun TG-DTA eğrileri

Şekil 7.49'da, %62 yaş yoğunluğa sahip ZnO yaş malzemesinin TMA eğrisi gösterilmiştir. 300 MPa basınç ile preslenen malzemelerden ZnO'nun boyca küçülmesi yaklaşık %12'dir. Bu da 1300°C'de ZnO'nun sinterlendiğinin göstergesidir.

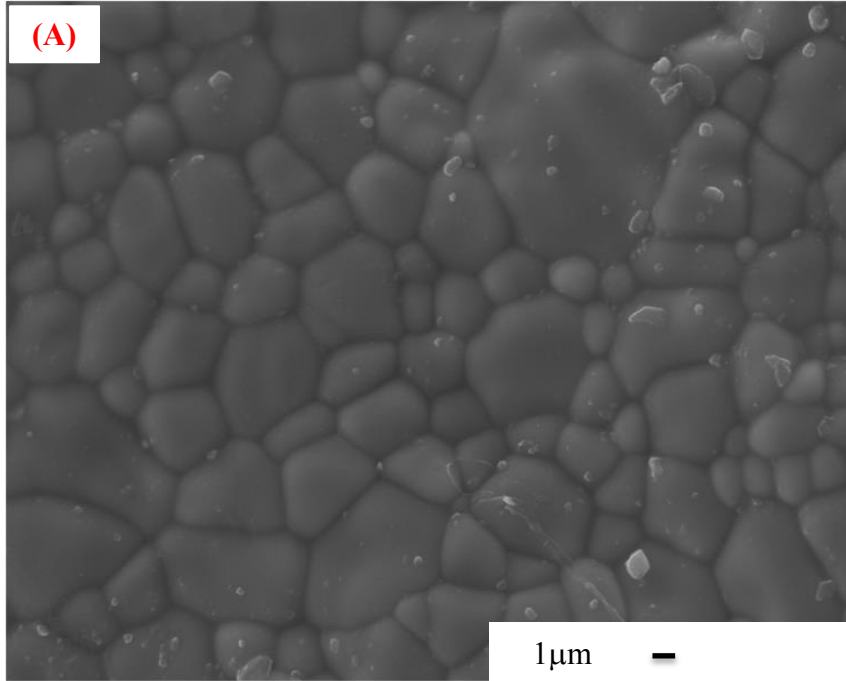


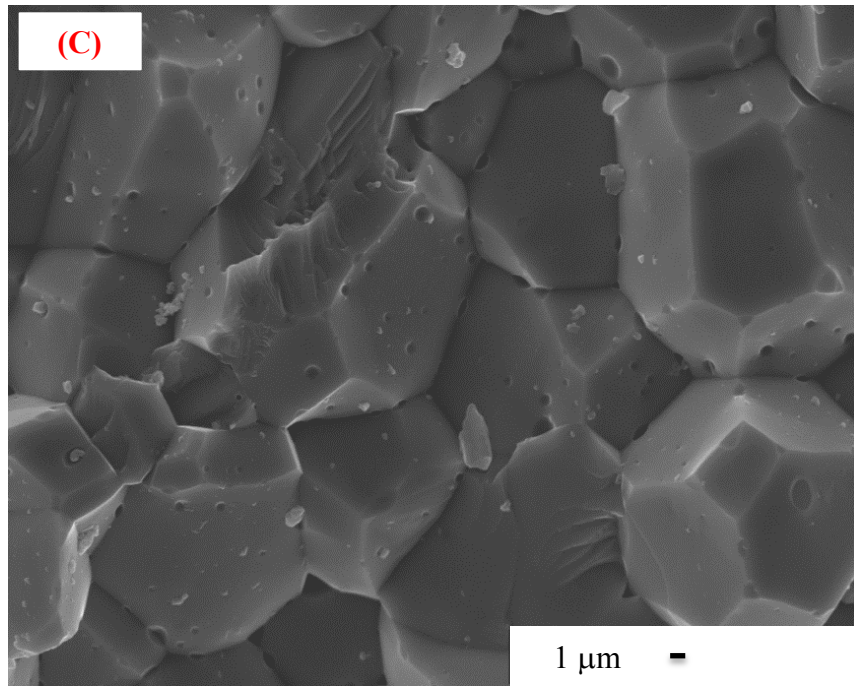
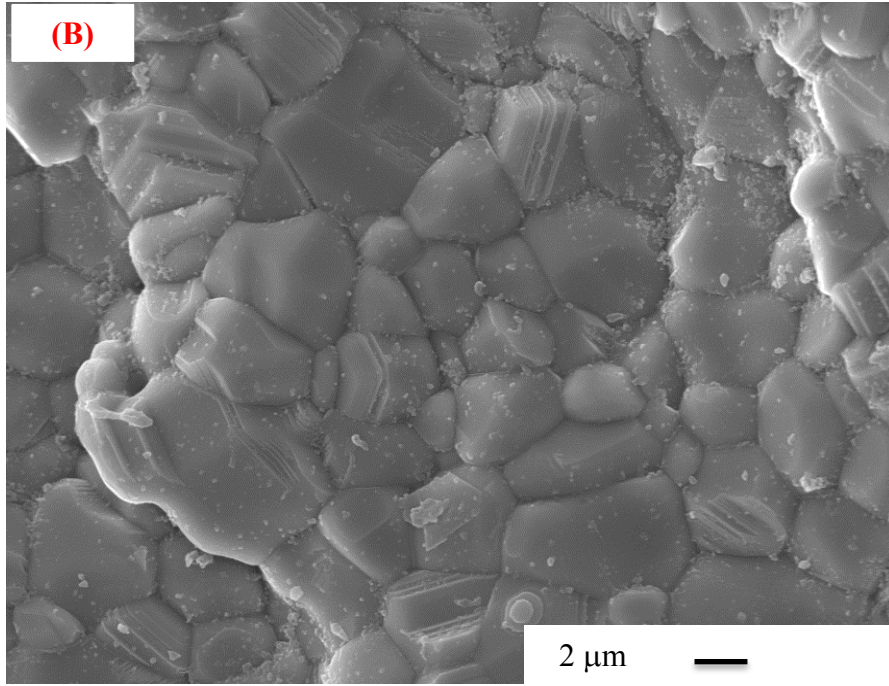
Şekil 7.49. 300 MPa basınç ile preslenmiş ticari ZnO TMA eğrisi

Şekil 7.50'de 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1100-1300°C aralığında 2 saat süreyle sinterlenen ticari ZnO'nun %99 yoğunluğa ulaştığı görülmüştür. Şekil 7.51'de 1100-1300°C aralığında sinterlenen ticari ZnO'nun SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ZnO'nun mikroyapısal gelişimleri incelendiğinde, 1100°C'de tozun sinterlendiği ve artan sıcaklıkla birlikte tanelerin büyüdüğü gözlenmiştir. ZnO'nun sinterlenme sürecinde kütle taşınımı hacim difüzyonu yoluyla olmaktadır ve bu taşınım malzemede yoğunlaşma sağlayacak mekanizmadır (German). Şekil 7.52'de ZnO'nun sinterleme sıcaklığına bağlı olarak tane boyutundaki değişim gösterilmiştir.  $T > 1100^{\circ}\text{C}$  olduğunda tane büyümesi sinterlemenin baskın süreci olarak davranmaktadır. Bu çalışmalar doğrultusunda ticari ZnO için optimum sinterleme sıcaklığı 1100°C olduğu sonucuna varılmıştır.

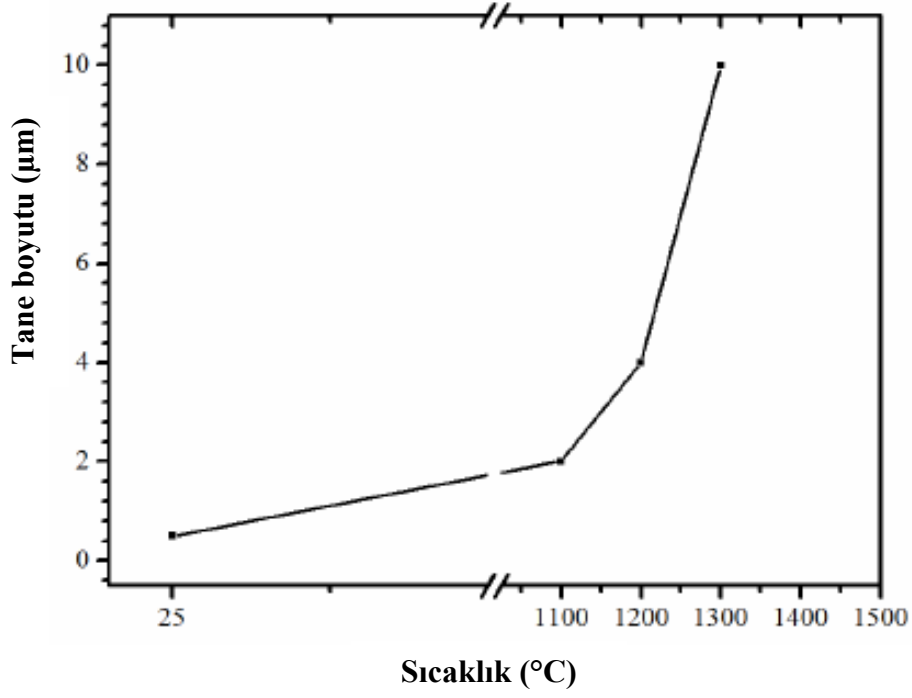


Şekil 7.50. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ticari ZnO'nun %relatif yoğunluğundaki değişim





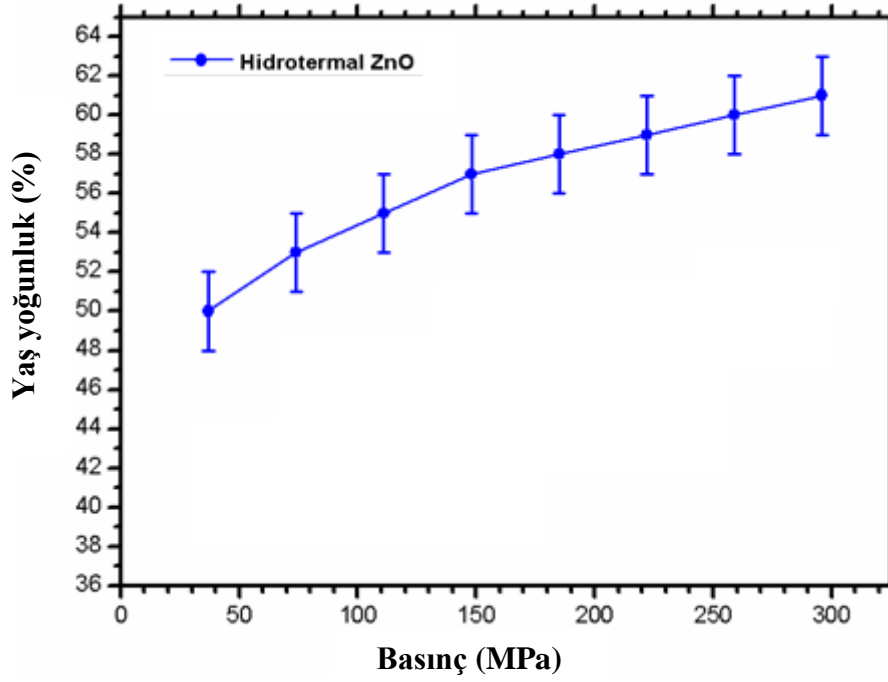
Şekil 7.51. (a)1100, (b) 1200 ve (c) 1300°C'de 2 saat süreyle sinterlenen ticari ZnO'nun SEM görüntüleri



Şekil 7.52. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ticari ZnO'nun tane boyutunun değişimi

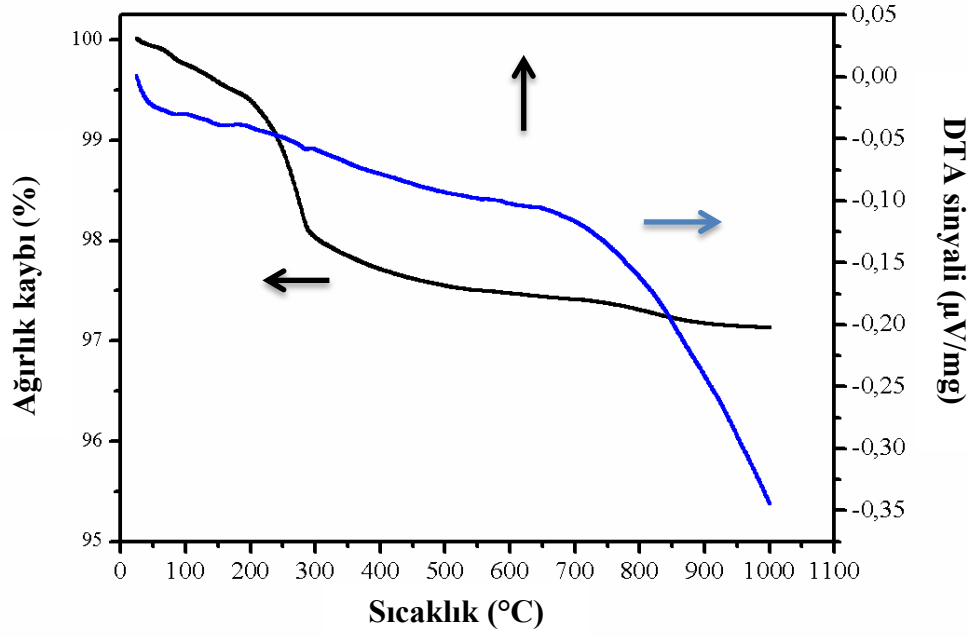
### 7.6.2. Hidrotermal metotla üretilen ZnO tozunun sinterleme davranışları

Hidrotermal metotla sentezlenen kütlece % 4 bağlayıcı ve plastikleştirici eklenmiş (% 60 PVA + % 40 PEG) ZnO tozlarının pres basıncına bağlı olarak yüzde yaş yoğunluk değerlerindeki değişimi Şekil 7.53'te gösterilmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO ve ticari ZnO tozlarının (Şekil 7.47) pres basıncına bağlı olarak yüzde yaş yoğunlukları artış eğimi aynı olmasına rağmen, aynı basınç altındaki yüzde yaş yoğunlukları farklıdır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO tozları ve ticari ZnO tozlarının morfolojilerindeki farklılıklardan dolayı yoğunlaşma farklılığı gözlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar yaklaşık 10µm uzunluğunda bir araya gelmiş çubuklardan oluşmaktadır ve küreye yakın morfolojiye sahip ticari ZnO tozlarına göre paketlenme davranışı düşüktür.



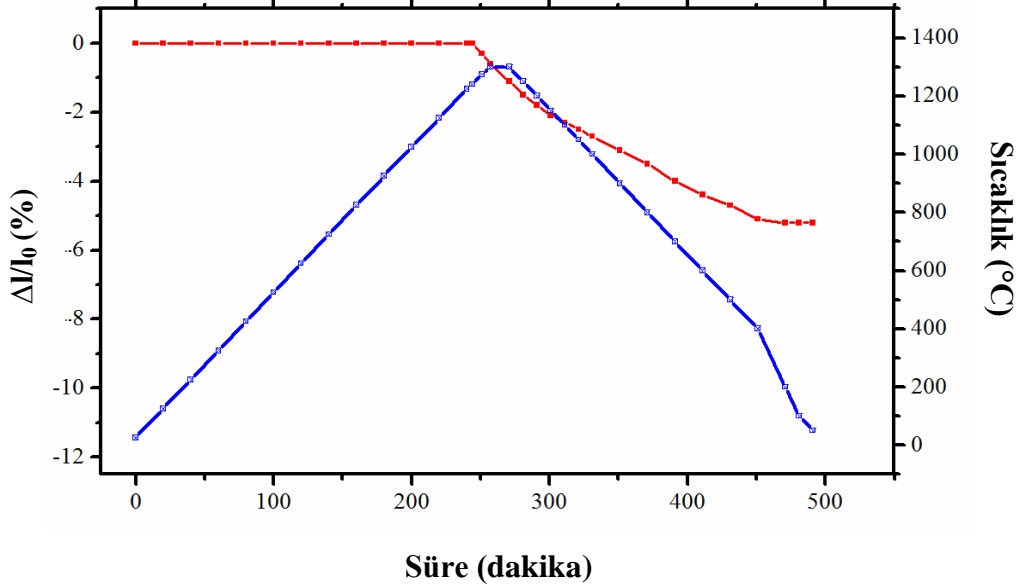
**Şekil 7.53.** Hidrotermal metot ile sentezlenmiş ZnO tozunun pres basıncına bağlı olarak % yaş yoğunluk değerlerinin değişimi

Şekil 7.54'te hidrotermal metot ile sentezlenmiş ZnO tozunun sıcaklığa bağlı ısı davranışını belirlemek amacıyla yapılan TGA – DTA analiz sonucu verilmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO tozunun 300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda herhangi bir kütle kaybı olmadığı görülmektedir. Ayrıca  $T > 300^{\circ}\text{C}$ 'de herhangi bir reaksiyonda gerçekleşmemektedir. Bundan dolayı, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO tozları için daha önce karar verilen ticari ZnO bağlayıcı giderme süreci ( $600^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat) doğrudan uygulanmıştır.



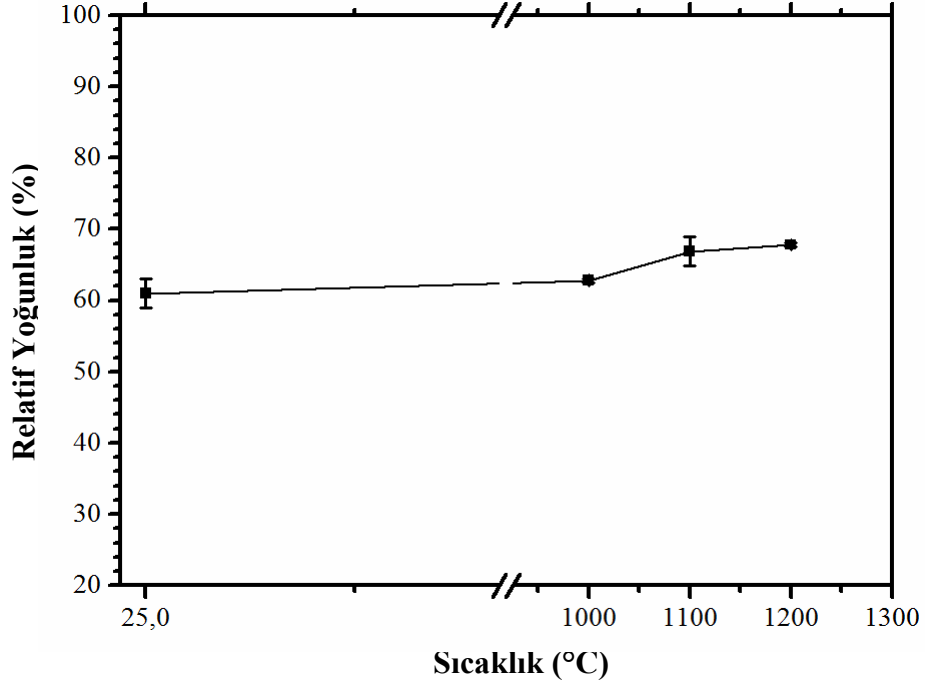
Şekil 7.54. Hidrotermal metot ile sentezlenmiş ZnO tozunun TG-DTA eğrileri

Şekil 7.55'te % 62 yaş yoğunluğa sahip hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO yaş malzemesinin TMA eğrisi gösterilmiştir. 300 MPa basınç ile preslenen ZnO'nun boyca küçülmesi %5'tir.



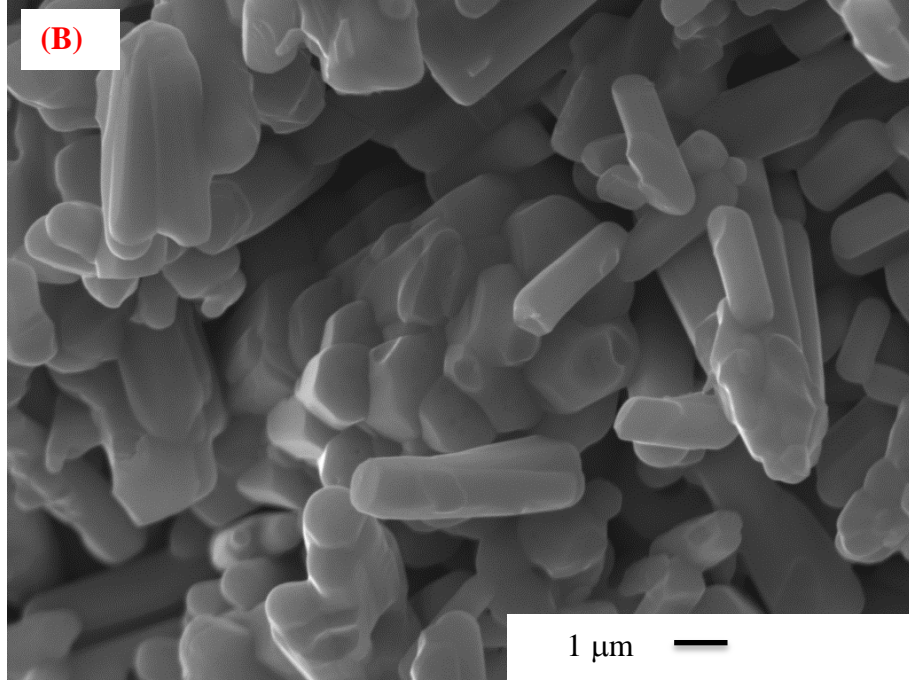
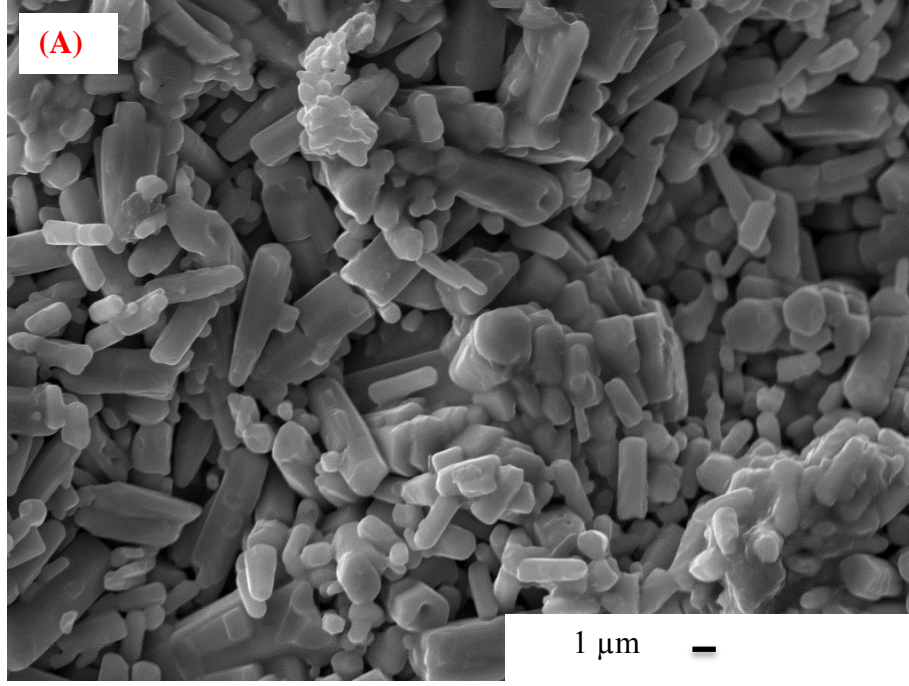
Şekil 7.55. 300 MPa basınç ile preslenmiş hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO tozunun TMA eğrisi

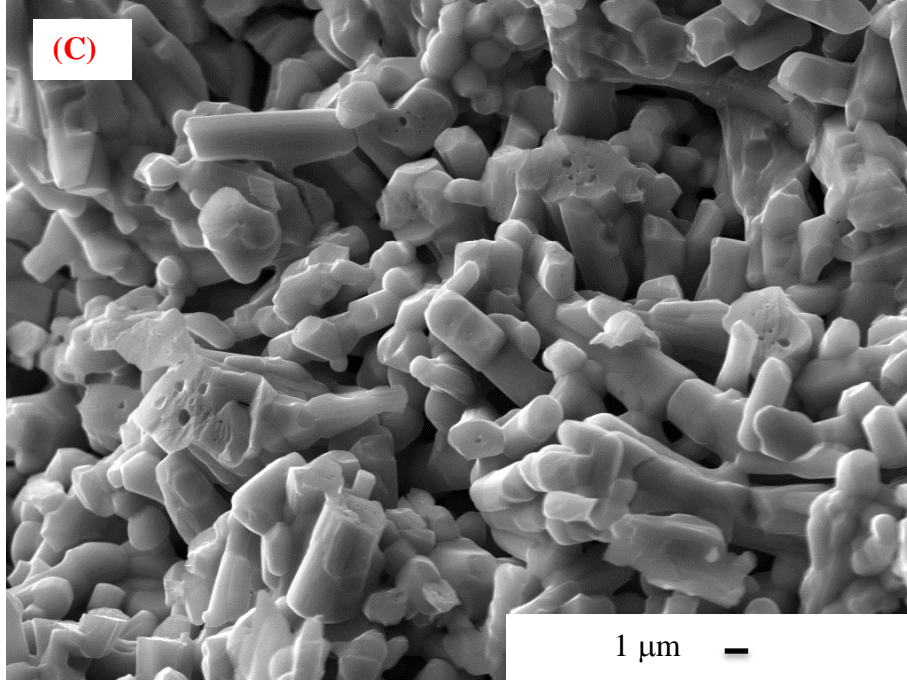
Şekil 7.56'da farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO'nun ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak % relatif yoğunluğundaki değişimi gösterilmiştir.



Şekil 7.56. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak ZnO tozunun %relatif yoğunluklarındaki değişim

Şekil 7.57'de 5°C/dakika ısıtma hızıyla farklı sıcaklıklara (1000–1200°C) 2 saat süreyle ısıl işleme tabii tutulan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO'nun SEM görüntüleri gösterilmiştir. ZnO'nun ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak mikroyapısal gelişimi incelendiğinde, yapının çiçeksi morfolojisinden dolayı sinterlenmediği açıkça görülmektedir.



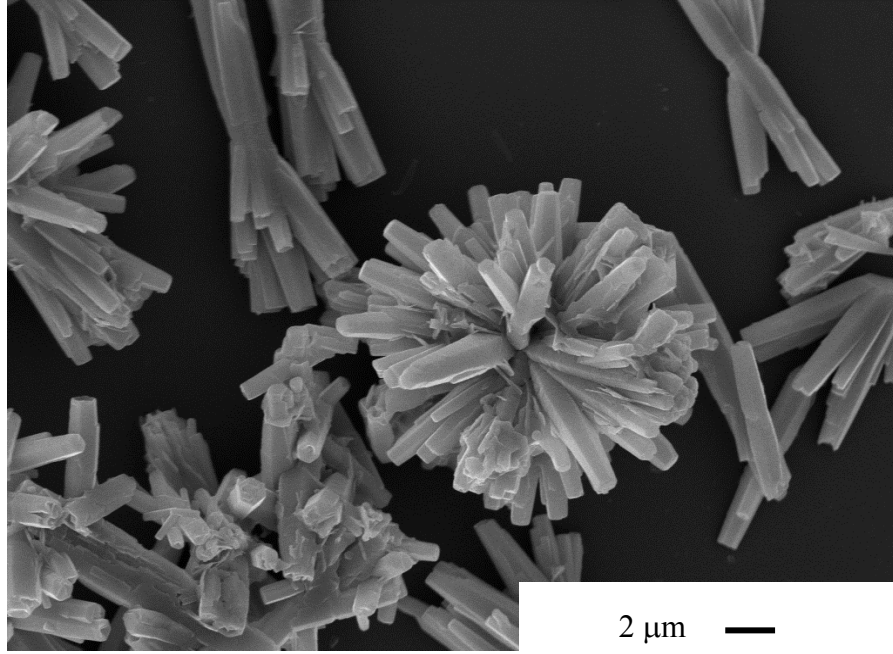
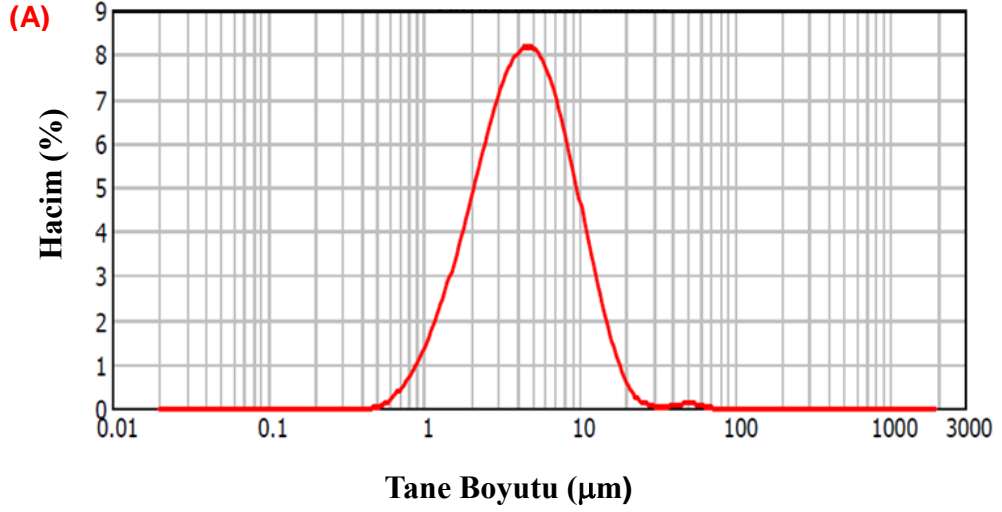


Şekil 7.57. (a)1000, (b) 1100 ve (c) 1200°C’de 2 saat süreyle ısıtılma tabii tutulan hidrotermal metotla üretilen ZnO’nun SEM görüntüleri

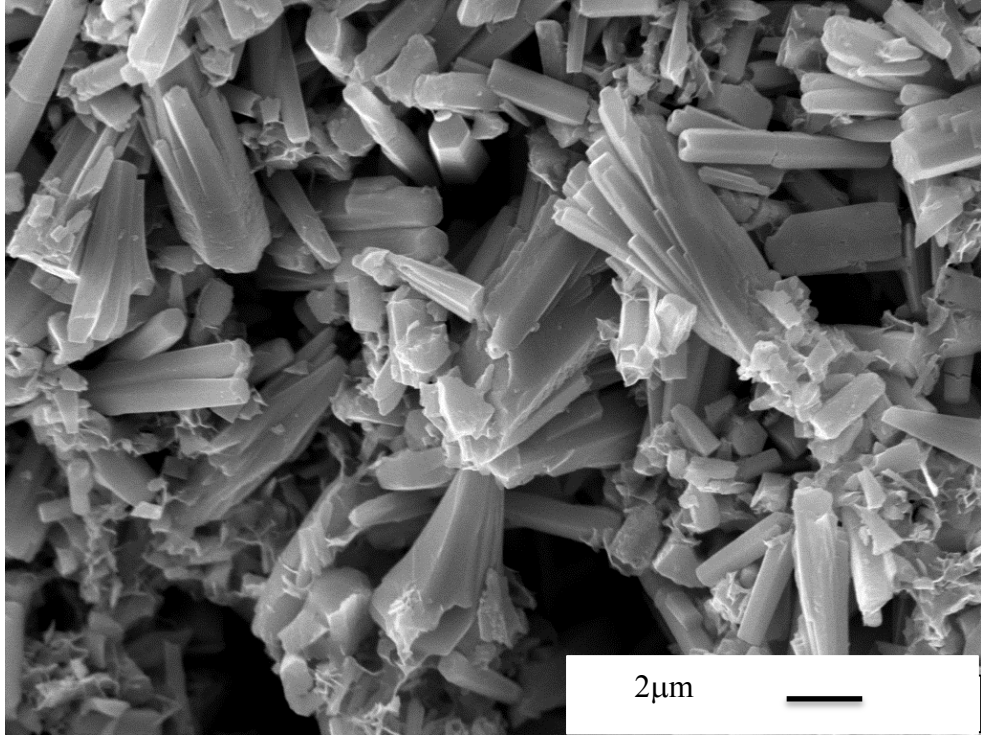
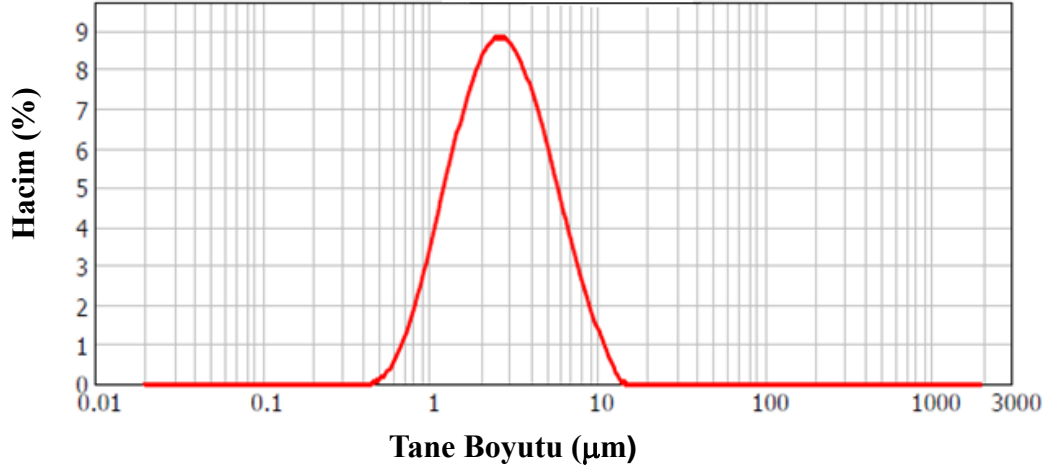
Kestamid bombada hidrotermal yöntemle ZnO tozlarının sentez sonucunda çiçeksi yapının getirdiği mikron boyutlu yapılar ve çubuklar arası boşluklar, tozların paketlenmesini ve sinterleme yoğunluğunu olumsuz etkilemiştir. Isıl işlem sıcaklığı  $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ’de relatif yoğunluğunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ticari ZnO için yapılan ön çalışmalarda ise  $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ’de ZnO’nun sinterlendiği ve yaklaşık %99 relatif yoğunluğa ulaştığı sonucuna varılmıştır. Ticari ve hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO’nun sinterleme davranışlarındaki bu farklılığın anlaşılması amacı ile sinterlenme kabiliyeti düşük olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ZnO tozlarına attritör değirmende öğütme süreci uygulanmıştır. Çiçeksi morfolojideki aglomera yapılarının kırılarak ve dolayısıyla tane boyutlarının düşürülerek sinterlenme özelliğinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

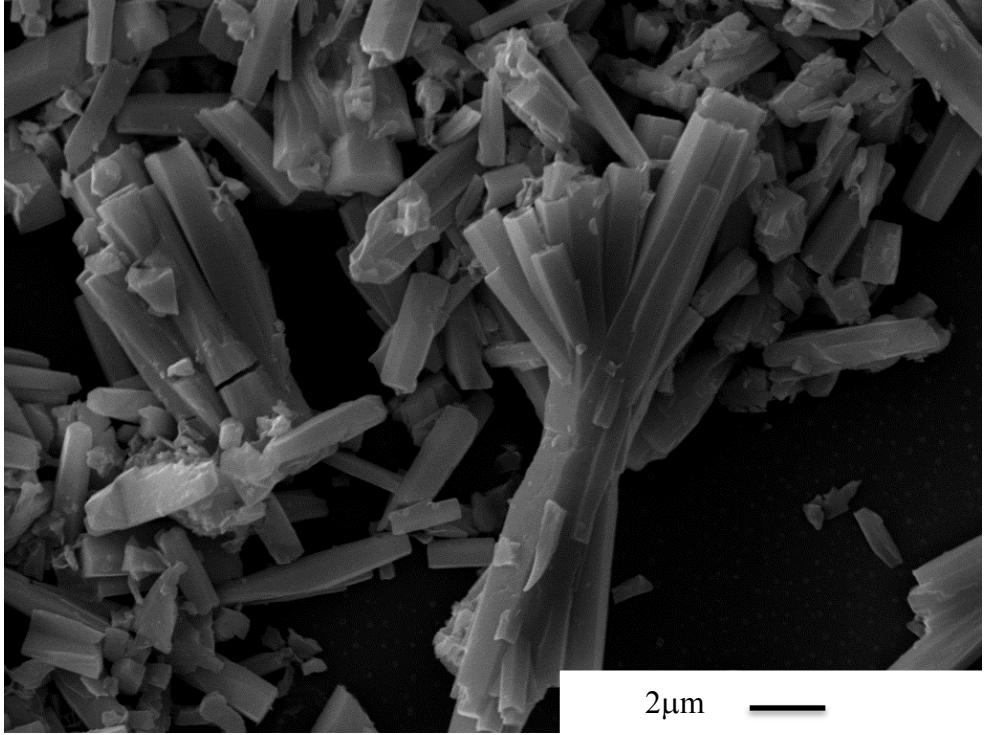
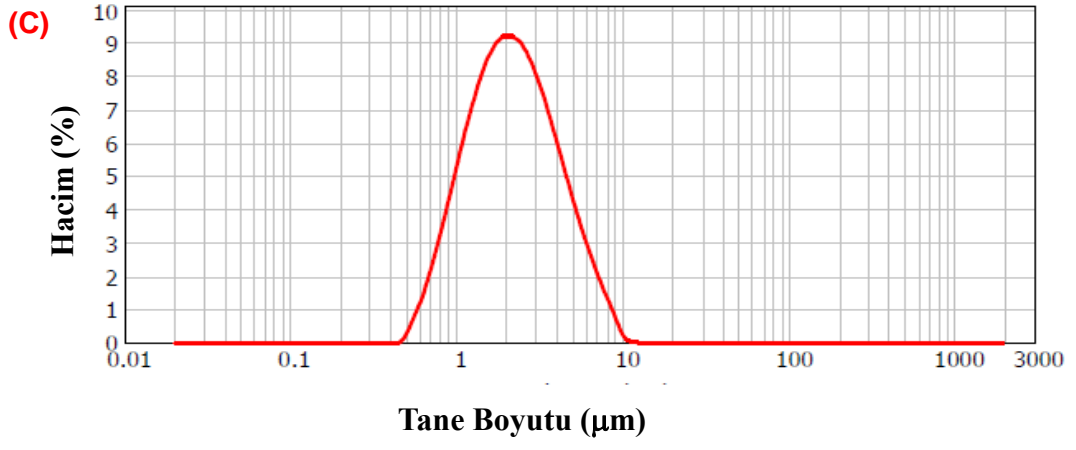
1M başlangıç madde derişiminde kestamid bombada hidrotermal yöntemle üretilen ZnO tozları 400 ml’lik hazne içerisinde 2/3 (260 ml) oranında bilya, 41% katı oranında değirmene beslenmiş ve 175 rpm’de öğütme yapılmıştır. 15, 30, 45, 60, 75 dakikada sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımları Malvern

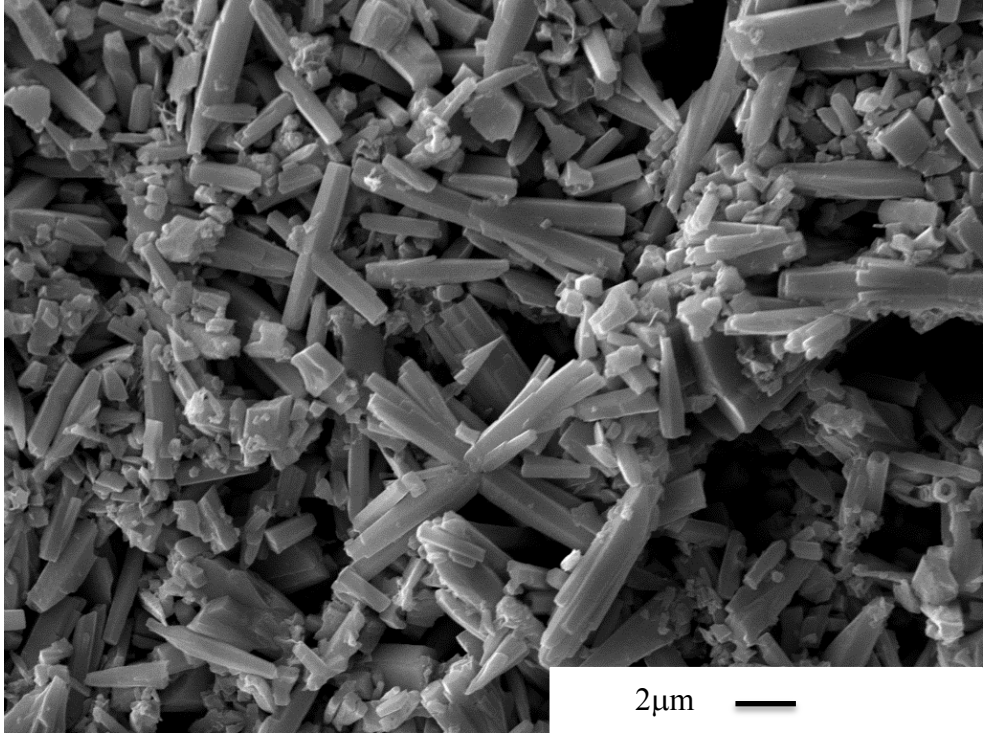
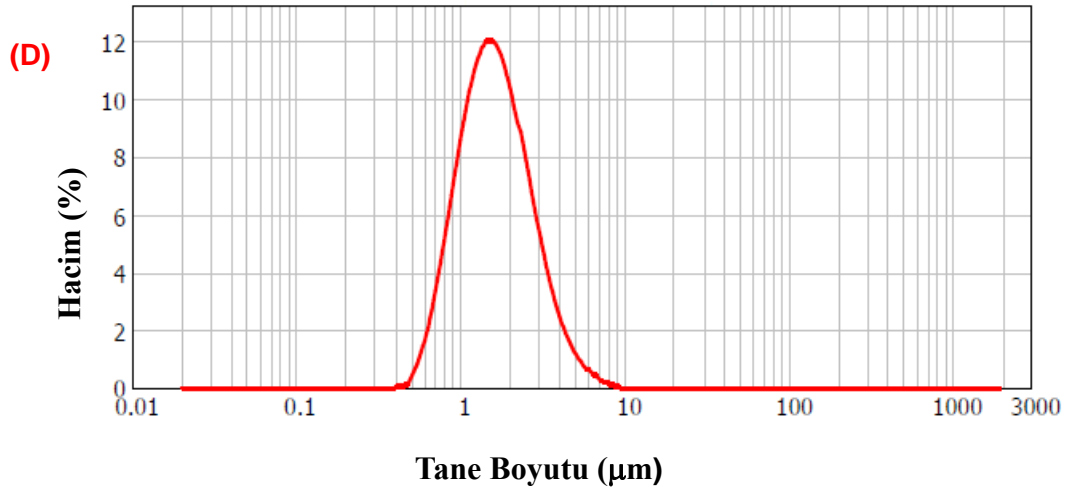
marka Mastersizer tane boyut cihazında ve morfolojileri taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Şekil 7.58’te hidrotermal sentezle üretilen ve öğütme sonrası elde edilen ZnO tozları için tane boyut ve morfolojinin süreyle değişimi sırasıyla tane boyut dağılımı grafikleri ve SEM görüntüleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 7.6’da ise süre ve tane boyut değerleri verilmiş ve Şekil 7.59’da grafiğe aktarılmıştır.

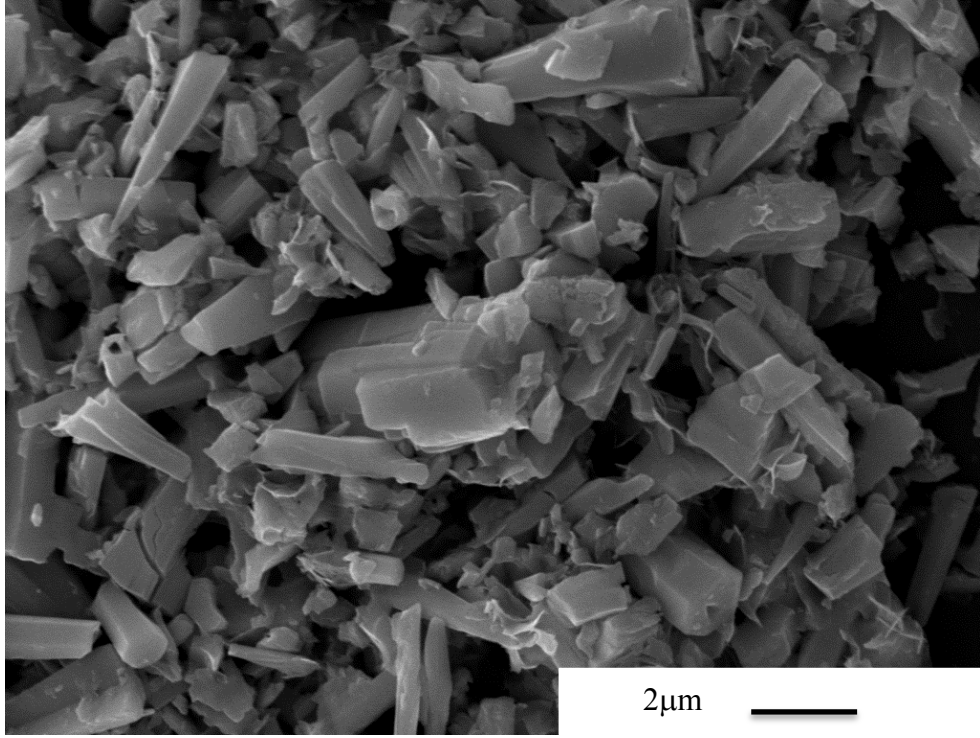
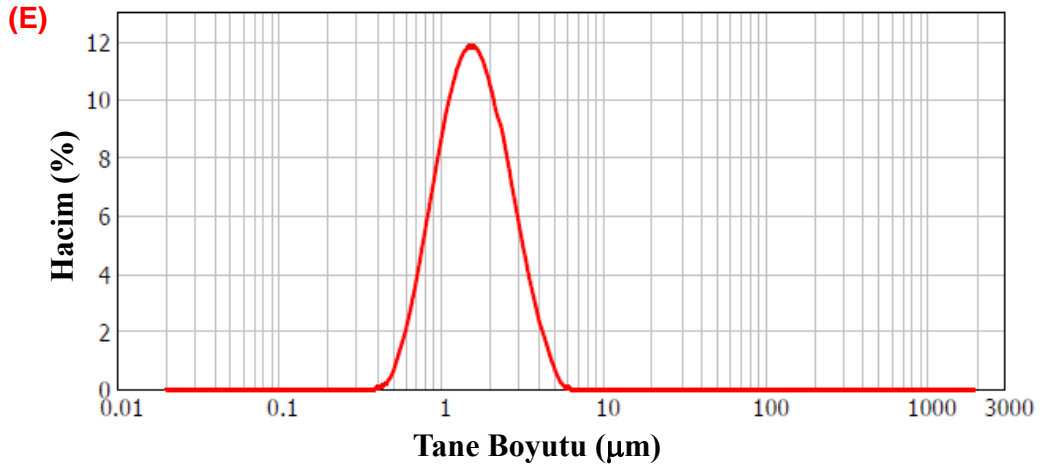


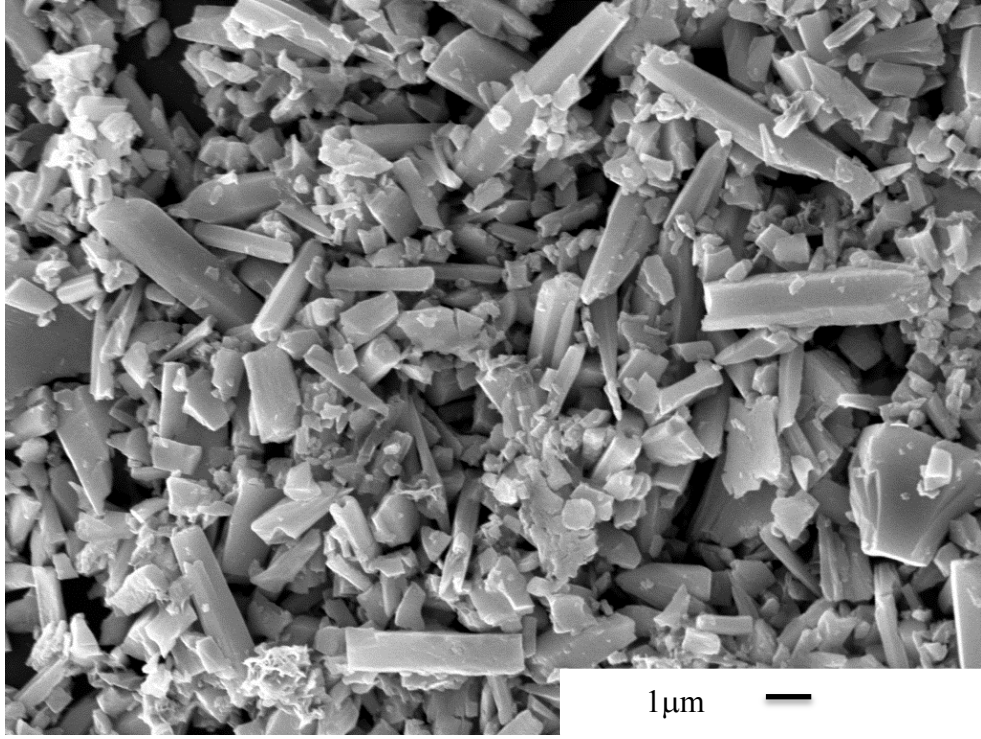
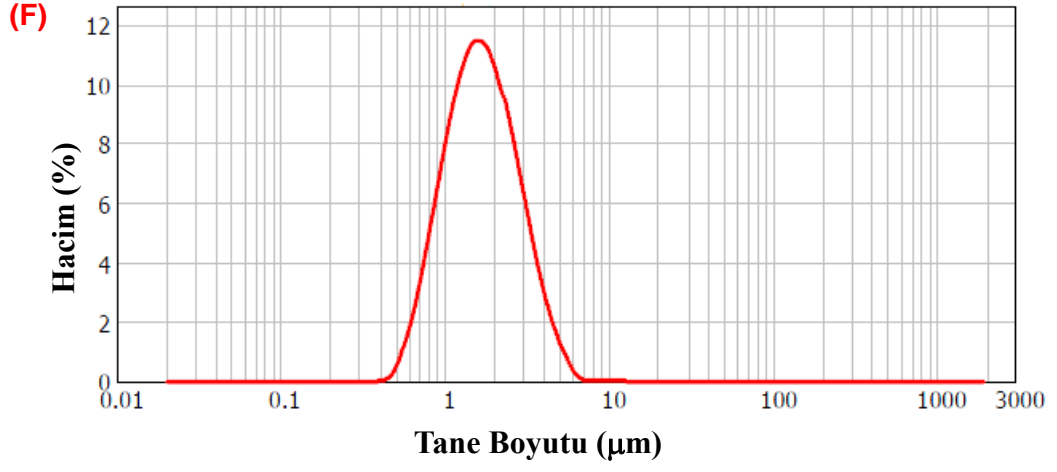
(B)









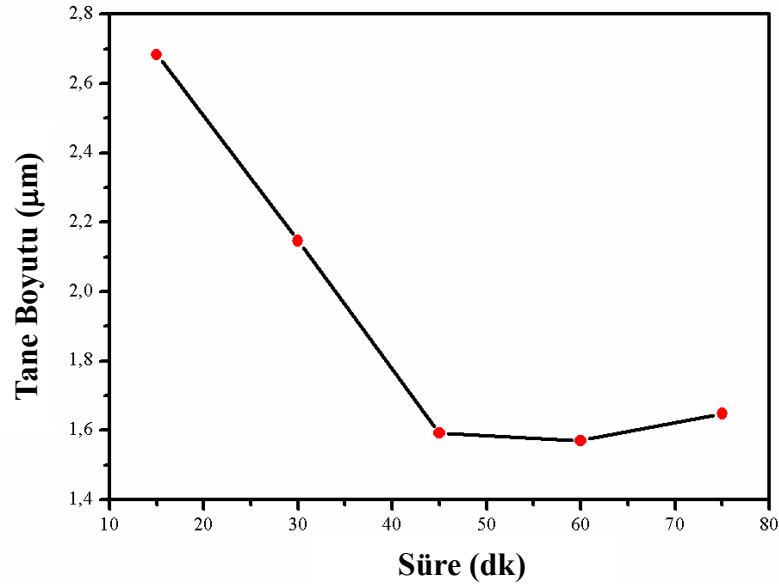


**Şekil 7.58.** Hidrotermal yöntemle kestamitte üretilen 1M'lık başlangıç maddesinden elde edilen ZnO tozlarının (a)  $t=0$  ve atritör değirmende süreye bağlı yaş öğütmesi sonrası (b)15 dk, (c) 30 dk, (d) 45 dk, (e) 60 dk, (f)75 dk tane boyut dağılımı ve SEM görüntüleri

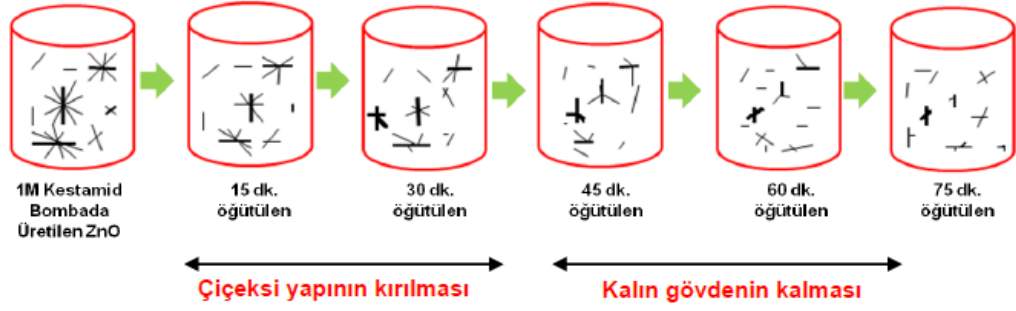
Şekil 7.58'den SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütme süresine bağlı olarak çiçeksi yapılarındaki kolların kırıldığı ancak gövde kısmının çok fazla parçalanmadığı görülmektedir. Çizelge 7.6'dan tane boyutunun ilk 15 dakikada yaklaşık %50 oranında azaldığı, 45 dakikadan sonra zamana bağlı olarak çok fazla değişmediği görülmüştür. Şekil 7.60'da ise, tane boyut dağılımları ve SEM görüntülerinden yola çıkılarak 1M başlangıç madde derişimine sahip tozların, atritörde öğütme işleminin süre ile ilişkilendirilmesi şematik olarak gösterilmiştir

**Çizelge 7.6.** Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO tozlarının atritör değirmende yaş öğütme sonucu elde edilen süreye bağlı tane boyutları

Süre (dk)	d(0.1) $\mu\text{m}$	d(0.5) $\mu\text{m}$	d(0.9) $\mu\text{m}$
İlk	1.647	4.380	10.665
15	1.159	2.683	6.325
30	0.974	2.146	4.974
45	0.869	1.592	3.133
60	0.838	1.571	2.989
75	0.865	1.648	3.227



**Şekil 7.59.** Atritör değirmende yaş öğütme sonucu elde edilen süreye bağlı tane boyut değişimi (d50)

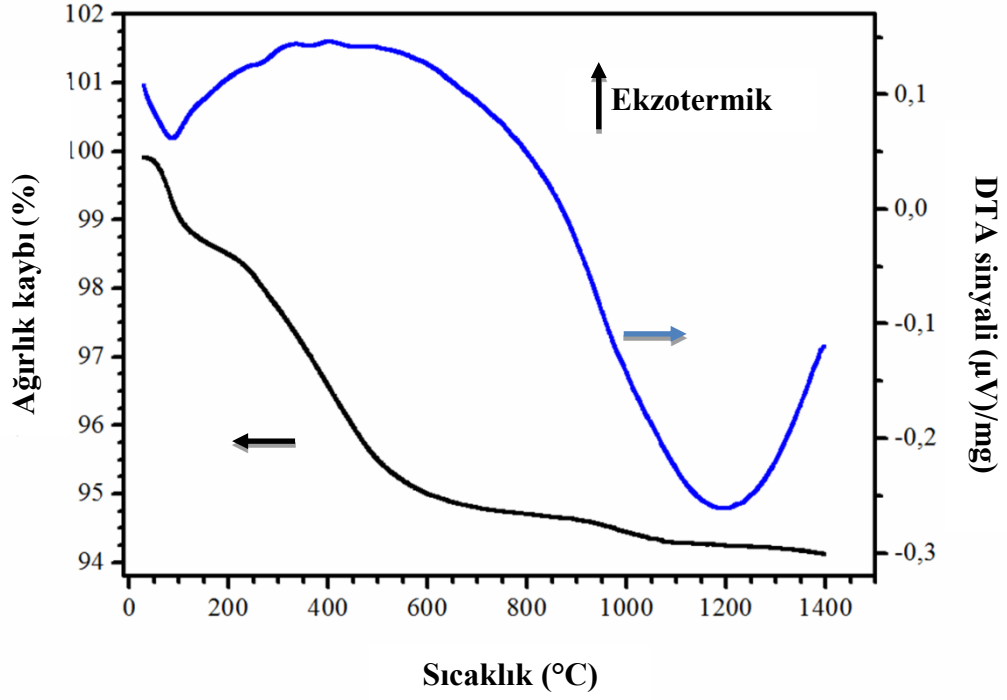


Şekil 7.60. Atritörde öğütülen ZnO tozlarının süreye bağlı olarak morfoloji değişimi

Yapılan çalışmalardan yola çıkılarak hidrotermal metotla kestamid bombada üretilen çiçeksi morfolojideki ZnO tozlarına 60 dakikalık bir öğütme süreci uygulandığında, tane boyutunda ve morfolojideki değişiklikler açısından sinterleme çalışmaları için iyileştirici bir etkisi olabileceği düşünülmüştür. Bu düşünce doğrultusunda, kestamid bombada üretilen ve 60 dk atritörde öğütülen tozlardan 300 MPa basınç altında, peletler basılmış ve 5°C/dk hız ile 600 °C’de 3 saat bağlayıcı uzaklaştırılıp, 1100°C’de 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrasında öğütülmüş tozlardan üretilen malzemenin teorik yoğunluğu %70.3 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu çalışmada hidrotermal metotla kestamid bombada üretilen ZnO tozlarının, atritör ile öğütme işlemine tabii tutulması tozların sinterlenmesine yardımcı olmamıştır. Bu nedenle ZnO tozlarının şekillendirilmeden önce öğütülmesine gerek olmadığı sonucuna varılmıştır.

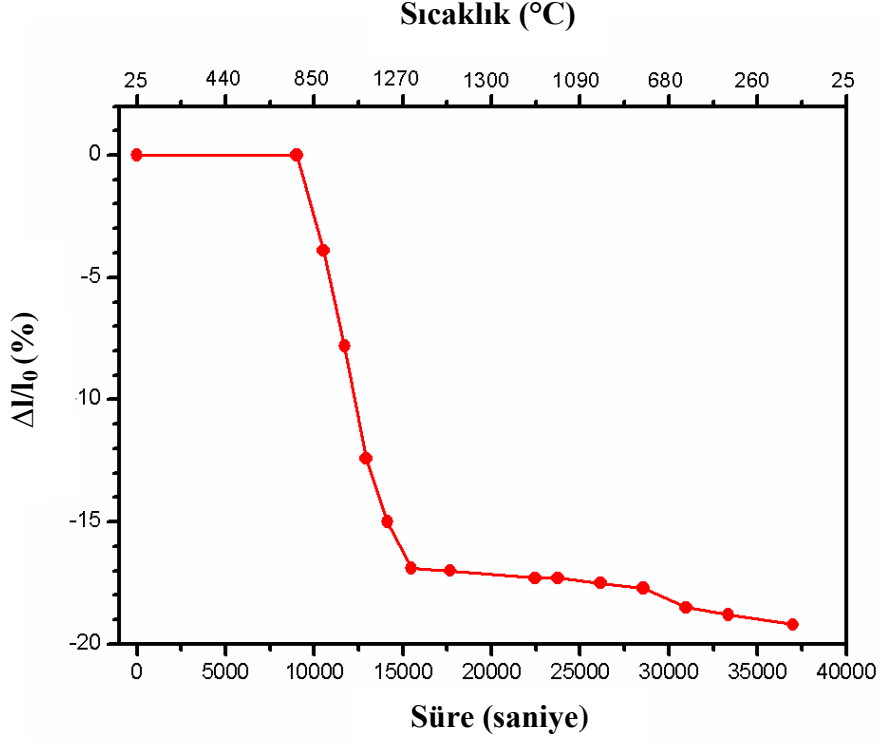
### 7.6.3. Hidrotermal metotla üretilen $Zn_2SnO_4$ tozunun sinterleme davranışı

Hedef malzeme üretiminde hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların sinterleme davranışını belirlemek TGA – DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde uygulanan bağlayıcı giderme işlem uygulanmıştır. TG-DTA eğrilerinden görüldüğü üzere  $T > 700^\circ C$ ’de  $Zn_2SnO_4$  tozunun toplam kütle kaybı %6’dır ve reaksiyonlar tamamlanmıştır (Şekil 7.61). Bunun için hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının bağlayıcı giderme süreci basamaklı olarak sırasıyla 400, 600 ve 700°C’de 2’şer saat süreyle bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta hem bağlayıcı giderme hem de faz dönüşümü tamamlanmıştır.



Şekil 7.61. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozunun TG-DTA eğrisi

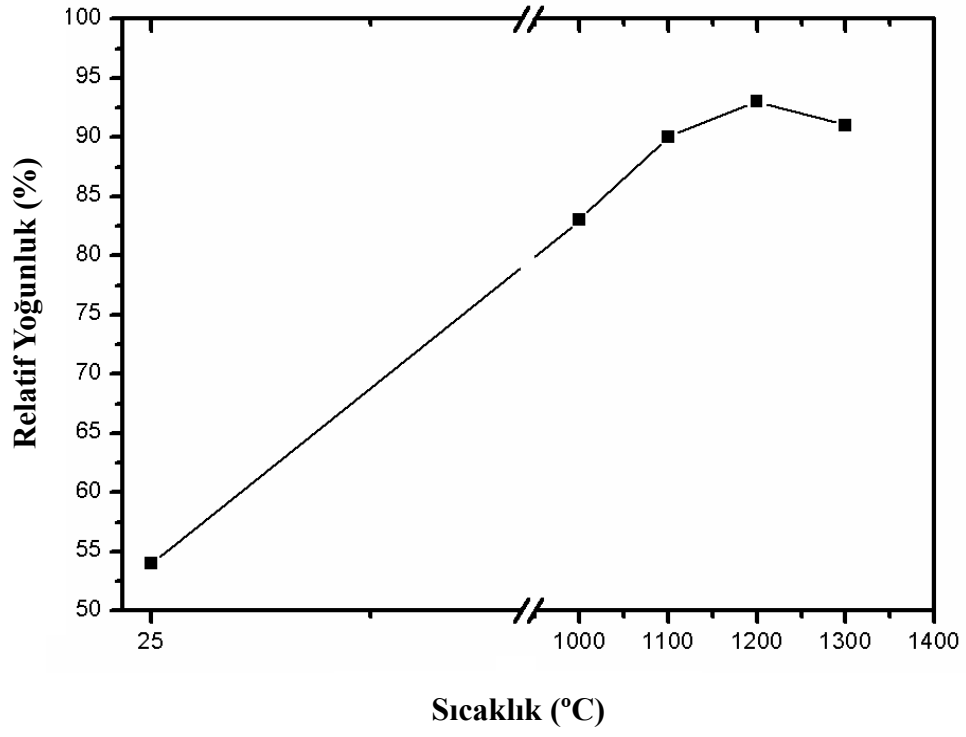
Şekil 7.62’de %52 yaş yoğunluğa sahip Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozunun 200 MPa basınç ile şekillendirildikten sonra TMA analizi gerçekleştirilmiştir. 1300°C’de malzemede boyca %17 küçülme gözlemlenmiştir. Bu da malzemenin 1300°C’de sinterlendiğinin göstergesidir.



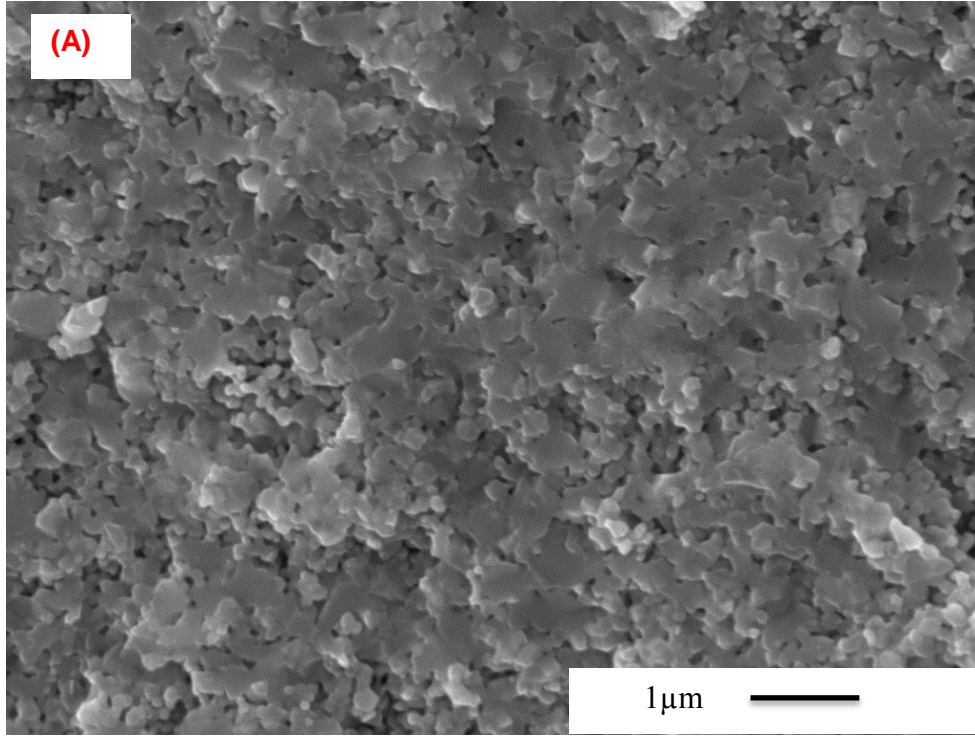
Şekil 7.62. 200 MPa basınç ile preslenmiş  $Zn_2SnO_4$  tozunun TMA eğrisi

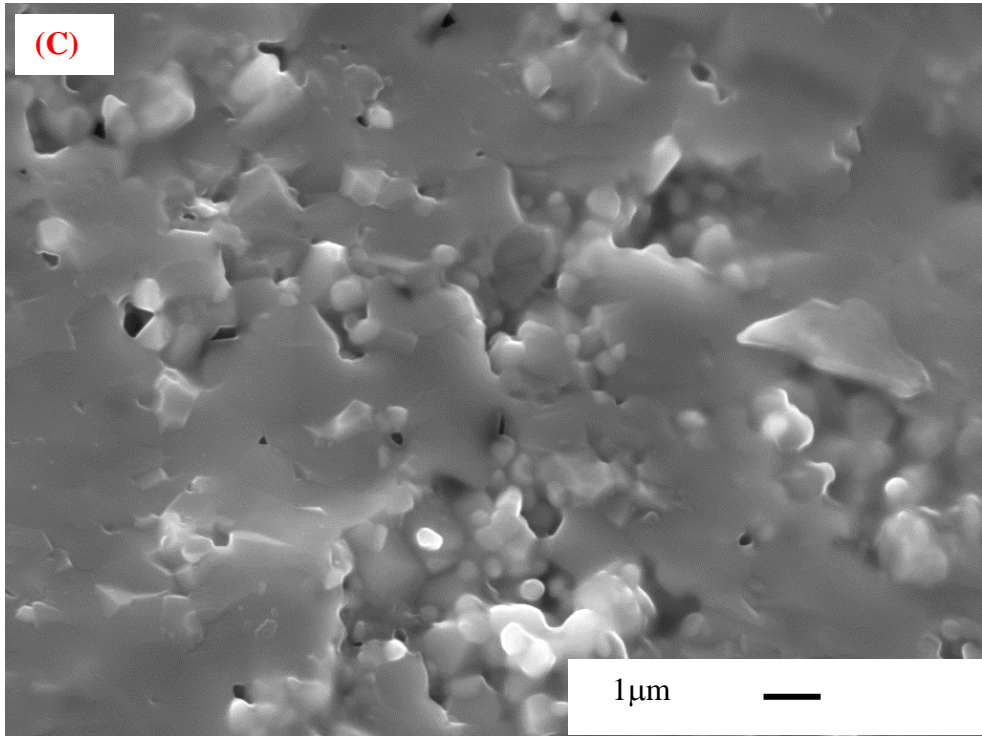
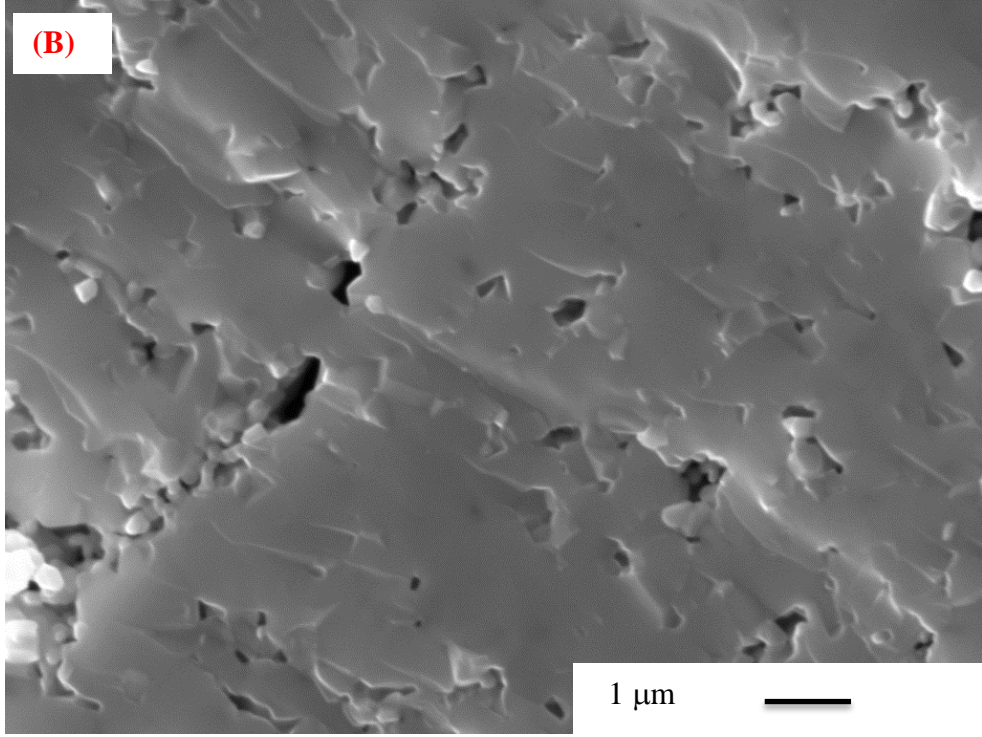
Şekil 7.63’de 200 MPa basınç altında şekillendirilmiş  $Zn_2SnO_4$ ’ün farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulandığında % relatif yoğunluğundaki değişim gösterilmiştir. 1000°C’de malzemedeki yoğunluk yaklaşık %80 iken 1100°C’de %90’a ulaşmıştır. Isıl işlem sıcaklığı 1200°C’den 1300°C’ye çıkarıldığında, malzemenin % relatif yoğunluğunun %92’den %89 olduğu görülmüştür. Yoğunluğun 1200°C üzerindeki sıcaklıklarda azalmasının sebebi ZnO’nun buharlaşmaya başlamasıdır. Dolayısıyla bu çalışmada sinterleme sıcaklığı maksimum yoğunluk için 1200°C olarak belirlenmiştir.

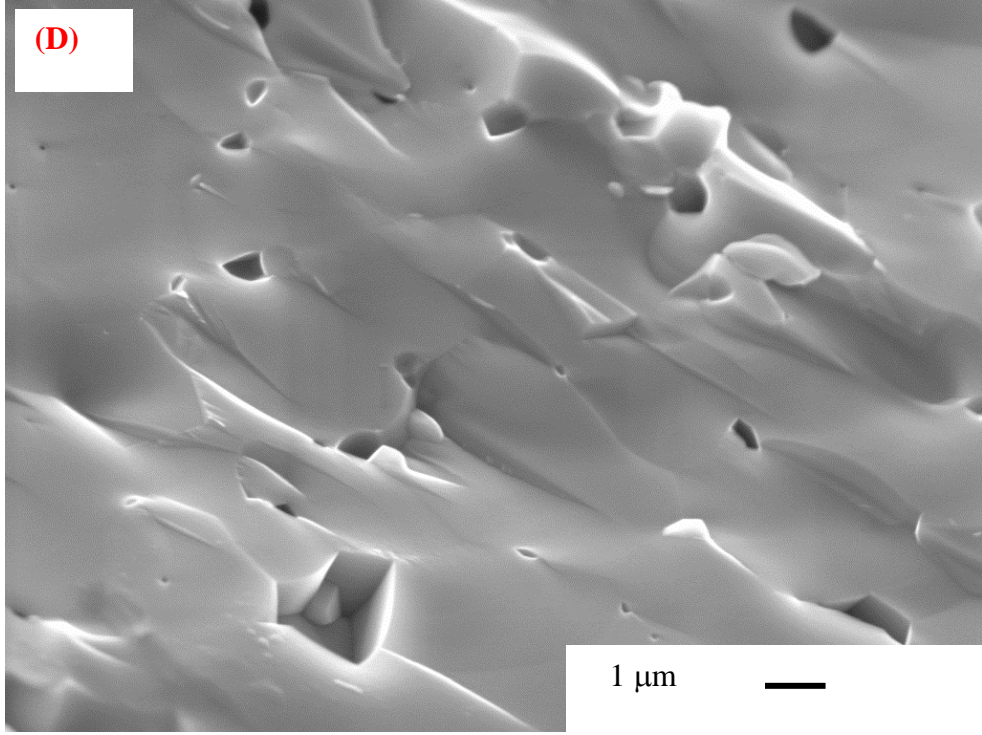
Şekil 7.64’te 5°C/dakika ısıtma hızıyla farklı sıcaklıklara (1000 - 1300°C) 2 saat süreyle ısıl işleme tabii tutulan  $Zn_2SnO_4$ ’ün SEM görüntüleri gösterilmiştir.  $Zn_2SnO_4$ ’ün ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak mikroyapısal gelişimi incelendiğinde, tanelerin birbirine yaklaştığı, yoğunlaşmanın meydana geldiği ve özellikle  $T > 1200^\circ\text{C}$ ’de sistemde sadece kapalı porların kaldığı görülmektedir.



Şekil 7.63. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak  $Zn_2SnO_4$ 'ün %relatif yoğunluğundaki değişim







Şekil 7.64 (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200 ve (d) 1300°C’de 2 saat süreyle ısıtılma tabii tutulan  $Zn_2SnO_4$ ’ün SEM görüntüleri

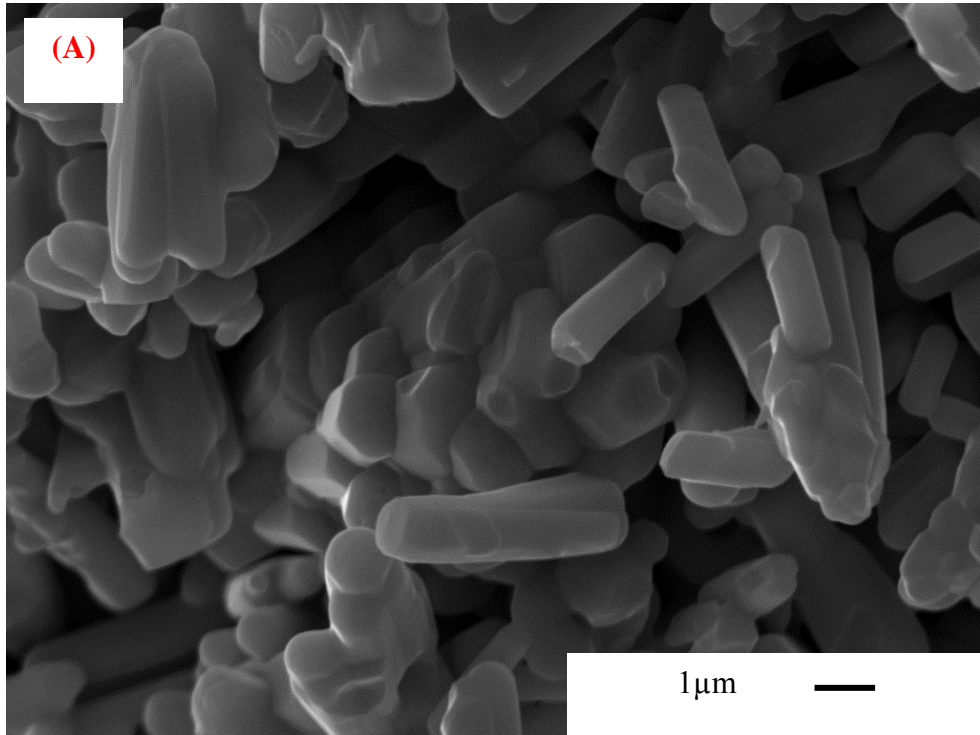
#### 7.6.4. Hidrotermal metotla üretilen $ZnO$ , $SnO_2$ ve $Zn_2SnO_4$ tozlarından elde edilen hedef malzemelerinin fiziksel özellikleri

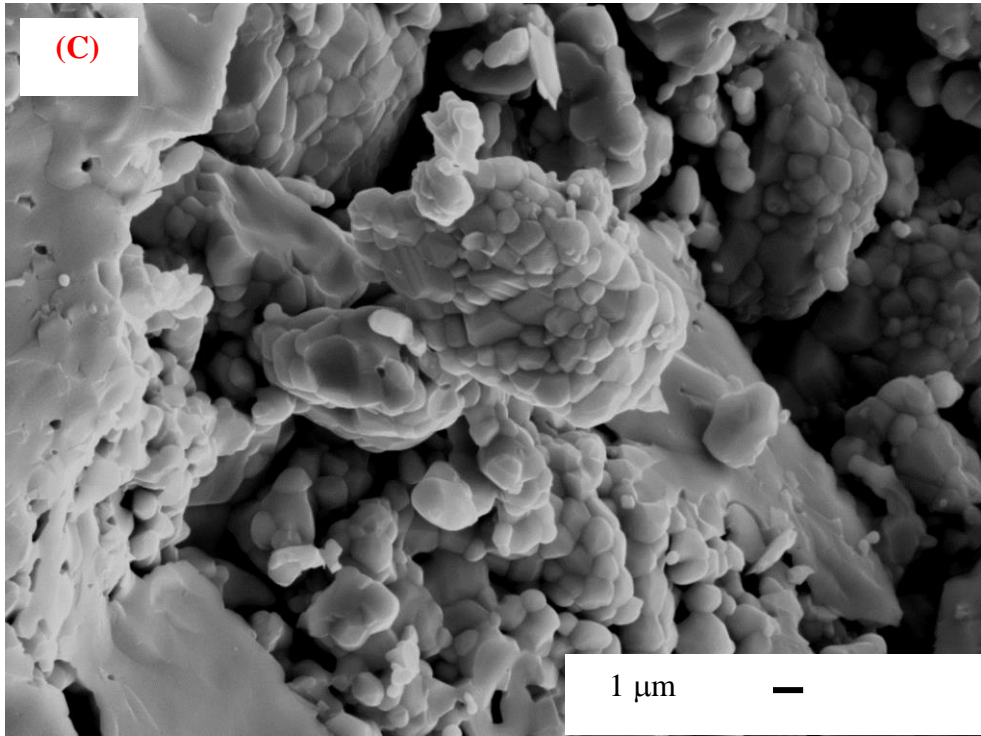
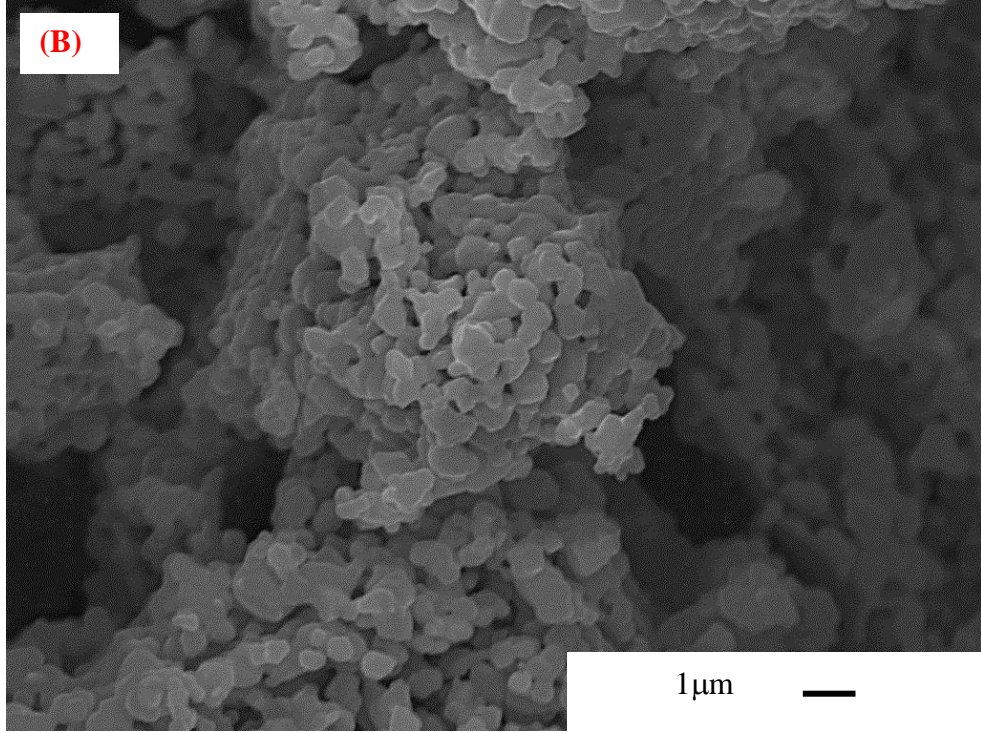
Hedef malzeme olarak hazırlanan  $ZnO$ ,  $SnO_2$  ve  $Zn_2SnO_4$  seramikleri 40 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Magnetron sıçratma metodu ile üretilen filmlerde kullanılan  $ZnO$ ,  $SnO_2$  ve  $Zn_2SnO_4$  hedef malzemelerin fiziksel özellikleri Çizelge 7.7’de verilmiştir.  $ZnO$ ,  $SnO_2$  ve  $Zn_2SnO_4$  hedef malzemelerinin yüzdece relatif yoğunlukları sırasıyla 56, 50 ve 81 olarak hesaplanmıştır. Tane boyutları ise  $ZnO$  için 3.0-5.0  $\mu m$ ,  $SnO_2$  için 0.3-0.4  $\mu m$  (Açıksarı, 2014) ve  $Zn_2SnO_4$  için 1.0-2.0  $\mu m$  olarak ölçülmüştür.

**Çizelge 7.7.** Magnetron sıçratma metodu ile film üretiminde kullanılan SnO<sub>2</sub>, ZnO ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> hedef malzemelerin fiziksel özellikleri

Malzeme İsmi	Relatif yoğunluk (%)	Tane boyutu (µm)
ZnO	56	3.0-5.0
SnO <sub>2</sub>	50	0.3-0.4
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	81	1.0-2.0

Şekil 7.65'te hedef malzeme olarak hazırlanan ZnO, SnO<sub>2</sub> (Açıksarı, 2014) ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> seramiklerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Malzemelerin tane boyutları SEM görüntülerinden hesaplanmıştır. ZnO ve SnO<sub>2</sub>'nin sinterlenmedikleri, porlu mikroyapıya sahip oldukları SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün kısmen sinterlendiği, tozların aglomera yapısından dolayı homojen mikroyapıya sahip olmadığı, aglomeraların kendi içerisinde sinterlendikleri fakat genel olarak malzemelerin tamamı ile sinterlenmediği görülmektedir.





Şekil 7.65. Hedef malzeme olarak hazırlanan (a) ZnO, (b) SnO<sub>2</sub> ve (c) Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> seramiklerinin kırık yüzeyden çekilen SEM görüntüleri

## 8. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu tez kapsamında hidrotermal yöntem uygulanarak  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  toz sisteminin  $x$  değerine bağlı olarak oluşturduğu fazlar 0-1 aralığında detaylı olarak incelenmiştir. Hidrotermal yöntemle toz sentez sürecinde, toz özelliklerine başlangıç tuzlarının derişimi, sentez sıcaklığı ve süresinin etkileri belirlenmiştir. Bu çalışmada daha önceki literatür çalışmaları desteklenmiş ve eksik olan noktalar aydınlatılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular şöyledir:

- $x=0$  değerinde, ZnO tozu hidrotermal yöntemle 0.25-1M başlangıç maddesi derişim aralığında, kütlece %99.96 saflıkta, 4-10  $\mu\text{m}$  tane boyutunda 100°C’de, 12 saatte karıştırma (reaktör) ortamında çiçeksi ve minimum 6 saatte karıştırmasız (kestamid) ortamda çubuksu morfolojilerde başarıyla sentezlenmiştir.
- Hidrotermal sentez ile termodinamik olarak kararlı olan  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  fazı sadece  $x=0.29$  (molce Zn:Sn=2.4:1) değerinde elde edilmiştir.  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  kararlı fazının üretiminde, kritik olan kompozisyon ( $x=0.29$ ), jel oluşturma pH’ı (8.0), sentez pH’ı (9.0), sıcaklık (220°C) ve süre (24 saat) parametreleri belirlenmiştir.
- $\text{ZnSnO}_3$  (molce Zn:Sn=1:1) fazının hidrotermal yöntemle sentezi için derişim sıcaklık ve süre çalışmaları gerçekleştirilmiş ancak istenilen faz yakalanamamıştır. Dolayısıyla, yarı kararlı olan  $\text{ZnSnO}_3$  fazının hidrotermal sentez koşulları altında elde edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.
- İnce film uygulamalarında hedef malzeme olarak kullanılan ZnO ve  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozlarının sinterleme davranışları incelenmiştir. Ticari ZnO üzerinden yapılan ön sinterleme çalışmalarında 1100°C’de %99.9 yoğunluk elde edilmiştir. Hidrotermal yöntemle üretilen, 200MPa basınç altında şekillendirilen 2 saat ısıtım gören malzemelerin sinterleme sıcaklıkları ZnO için 1100°C,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  için ise 1200°C olarak belirlenmiştir. Teorik yoğunlukları sırasıyla %62 ve %92’dir. Ticari ve hidrotermal sentez sonrası elde edilen ZnO tozlarının sinterleme davranışının farklı olmasının sebebi tozun tane boyutu ile ilişkilidir.

- 40 MPa basınç altında şekillendirilen, hedef malzeme olarak hazırlanan ZnO ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> seramikler malzemelerinin yüzdece relatif yoğunlukları sırasıyla 56 ve 81 olarak hesaplanmıştır. Tane boyutları ise ZnO (1M) için 3.0-5.0 µm ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> için 1.0-2.0 µm olarak ölçülmüştür. Gözeneklerin mevcut olduğu her iki malzemede sinterlenememiştir. Bunun sebebi ise hidrotermal yöntemle sentezlenen yaklaşık 10µm tane boyutuna sahip ZnO tozunun çiçeksi morfolojidir. Güçlü gövdeye sahip ve çubuklardan oluşan çiçeksi yapı, tane sınırlarının birbirine yaklaşmasını zorlaştırmış dolayısıyla malzeme sinterlenememiştir. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün kısmen sinterlendiği, tozların aglomera yapısından dolayı homojen mikroyapıya sahip olmadığı, aglomeraların kendi içerisinde sinterlendikleri fakat genel olarak malzemelerin tamamı ile sinterlenmediği görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Açıksarı C. (2014), *Gaz Sensörü Üretiminde Hedef Malzeme Olarak Kullanılmak Üzere Yüksek Safılıkta Nano Boyutlu SnO<sub>2</sub> Toz Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ataç D. (2010), *Growth and characterization of aluminum doped transparent and conductive zinc oxide thin films*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Baik N., Sakai G., Miuro N., Yamazoe N. (2000) "Preparation of stabilized nanosized tin oxide particles by hydrothermal treatment", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 12, 2983-2987.
- Batzill M., Diebold U. (2005) "The surface and materials science of tin oxide", *Progress in Surface Science*, Vol. 79, 47-154.
- Baruah S., Dutta J. (2011) "Zinc stannate nanostructures:hydrothermal synthesis" *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 12.
- Cai K.F., He X.R., Zhang L.C. (2008) "Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder", *Materials Letters*, Vol.62, 1223-1225.
- Chen E. (2004), "Applied Physics Thin Film Deposition", Harvard Üniversitesi Ders Notu.
- Cosandey F., Skandan G., Singhal A. (2000) "Materials and processing issues in nanostructured semiconductor gas sensors" *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, Vol. 52.
- Cullity, B.D. (1978) *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co, Reading Mass.
- Delgado R.D. (1996), *Tin oxide gas sensors: An electrochemical approach*, Barselona Üniversitesi, Doktora Tezi, İspanya.
- Durukan İ. (2013), *Al:ZnO ince filmlerinin büyütülmesi ve biyo-sensör özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniveritesi, Ankara.
- Ellmer K., Klein A., Rech B. (2007) *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer.

- Eral L. (2006), *Hydrothermal synthesis and characterization of transition metal (mn and v) oxides containing phosphates*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Fan H., Zeng Y., Xu X., Lv N., Zhang T. (2011), “Hydrothermal synthesis of hollow ZnSnO<sub>3</sub> microspheres and sensing properties toward butane”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 153, 170-175.
- Fang J., Huang A., Zhu P., Xu N. (2001), “Hydrothermal preparation and characterization of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> particles”, *Materials Research Bulletin*, Vol.36, 1391–1397.
- Fu G., Chen H., Chen Z., Zhang Z. ve Kohler H. (2002) “Humidity sensitive characteristics of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> – LiZnVO<sub>4</sub> thick films prepared by the sol-gel method”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 81, 308-312.
- German R.M., “Fundamentals of Sintering”
- Gonçalves N.S., Carvalho J.A., Lima Z.M., Sasaki J.M. (2012) “Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening”, *Materials Letter*, Vol. 72, 36-38.
- Hashemi T., Al-Allak M., Illingsworth J., Brinkman A.W., Woods J. (1990) “Sintering behaviour of zinc stannate” *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 9, 776-778.
- Ivetić T., Nikolic M.V., Nikolic P.M., Blagojević V., Đurić S., Srećković T., Ristić M.M. (2007) “Investigation of Zinc Stannate Synthesis Using Photoacoustic Spectroscopy” *Science of Sintering*, Vol. 39, 153-160.
- Jaculine M., Raj C., Das S. (2013) “Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoflowers and their optical properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 577, 131-137.
- Kosanović D., Filipović S., Obradović N., Pavlović V., Ristić M. (2011) “Microstructure Evolution and Sintering Kinetics of ZnO” *Journal of Applied Engineering Science*, Vol.197, 317 - 322
- Krishna M., Komarneni S. (2009) “Conventional vs microwave-hydrothermal synthesis of tin oxide, SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Ceramics International*, Vol. 35, 3375–3379.

- Leite E.R., Cerri J.A., Longo E., Varela J.A., Paskocima C.A. (2001) “Sintering of ultrafine undoped SnO<sub>2</sub> powder”, *Journal of European Ceramic Society*, Vol.21, 669-675.
- Lepot N., Van Bael B.K. (2007) “Synthesis of ZnO nanorods from aqueous solution”, *Materials Letter*, Vol. 61, 2624–2627.
- Lu C.H., Yeh C.H. (2000) “Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder”, *Ceramics International*, Vol. 26, 351-357.
- Mihau S., Atkinson I., Mocioiu O. (2011) “Phase formation mechanism in the ZnO-SnO<sub>2</sub> binary system” *Rev. Roum. Chim.*, Vol. 56, 465-472.
- Miller T. A., Bakrania S. D., Perez C., Wooldridge M. S. (2006), *Functional nanomaterials: Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications*, American Scientific Publishers.
- Mulla I.S., Ramgir N.S., ve Hwang Y.K., Chang J.S. (2004), “Semiconductor tin oxide gas sensors: from bulk to thin films” *J.Ind.Eng.Chem*, Vol. 10, 1242-1256.
- Nikolic N., Sreckovic T., Ristic M.M. (2001) “The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, 2071–2074.
- Özer M.O. (2006), *Şekil ve boyut kontrollü çinko oksit tozunun solvotermal yöntemle sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Özer İ.Ö. (2010), *ZnO esaslı varistörlerde yönlendirme gelişimi, evrik sınırların yönlendirme gelişimine etkisi ve yönlendirme ile elektriksel özelliklerin ilişkisi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ozer M.O., Suvacı E., Doğan A. (2011) “Formation mechanism of nanosized tin oxide (SnO<sub>2</sub>) powder during hydrothermal synthesis”, *Anadolu University Journal of Science and Technology: Applied Science and Engineering*, Vol. 12, No. 1, 25-36.
- Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A. (2008) “Effect of synthesis conditions on the

growth of ZnO nanorods via hydrothermal method”, *Physica B*, Vol. 403, 3713– 3717.

Rahaman M.N. (2003) *Ceramic processing and sintering*, 2nd Edition, Marcel Dekker INC.

Riman, R. E., Suchanek, W. L. (2002), “Hydrothermal crystallization of ceramics”, *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 27, 15-36.

Ring T.A. (1996) *Fundamental of ceramic powder processing and synthesis*, Academic Press INC.

Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S. “İnce film üretim teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 389-401.

Steiner T. (2004), *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*, Artech House, INC.

Varela J.A., Perazolli L.A., Longo E., Leite E.R., Cerri J.A. (2002) “Effect of Atmosphere and Dopants on Sintering of SnO<sub>2</sub>”, *Science of Sintering*, Vol.34, 23-31.

Vuong D. D., Sakai G., Shimano K., Yamazoe N. (2004) “Preparation of grain-size controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 103, 386-391.

Wang Z.L. (2004), “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications” *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 16, 829–858.

Wang S., Yang Z., Lu M., Zhou Y., Zhou G., Zifeng Q., Wang S., Zhang H. ve Zhang A. (2007) “Coprecipitation synthesis of hollow Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spheres”, *Materials Letters*, Vol. 61, 3005-3008.

Wasa K.. (2012), *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Elsevier Inc.

Wasa K., Kitabatake M., Adachi H. (2004) *Thin film materials technology sputtering of compound materials*, William Andrew Inc.

Wu Y.S., Lee Y.H., Feng C.L. (2009) “Characterization and photocatalytic activity of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanostructures synthesized via hydrothermal method”, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 23, 1086–1092.

Xi L., Qian D., Tang X., Chen C. (2008) “High surface area SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 108, 232–236.

- Yavaş H., (2012), *Development of indium tin oxide (ITO) nanoparticle incorporated transparent conductive oxide thin films*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Yoshimura M., Byrappa K. (2008) “Hydrothermal processing of materials: past, present, future”, *J. Mater. Science*, Vol. 43, 2085-2103.
- Zeng J., Xin M., Li K., Wang H., Yan H. ve Zhang W. (2008) “Transformation Process and Photocatalytic Activities of Hydrothermally Synthesized Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Nanocrystals”, *J.Phys. Chem.C* , Vol.112, 4159-4167.
- Zeng Y., Zhang T., Fan H., Lu G., Kang M. (2009) “Synthesis and gas-sensing properties of ZnSnO<sub>3</sub> cubic nanocages and nanoskeletons” *Sensors and Actuators B*, Vol. 143, 449–453.
- Zeng Y., Zhang K., Wang X., Sui Y., Zou B., Zheng W., Zou G. (2011) “Rapid and selective H<sub>2</sub>S detection of hierarchical ZnSnO<sub>3</sub> nanocages” *Sensors and Actuators B*, Vol.159, 245– 250.
- Zhu H.,Yang D., Zhang H. (2006) “A simple and novel low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods”, *Inorganic Materials*, Vol. 42, No. 11, 1210–1214.