

**ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ ÇİNKO OKSİT  
TOZUNUN SOLVOTERMAL YÖNTEMLE  
SENTEZLENMESİ**

M. Ozan ÖZER  
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Ağustos – 2006

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**M. Ozan ÖZER**' in “**Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Solvotermal Yöntemle Sentezlenmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 03.08.2006 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. ENDER SUVACI       | .....       |
| Üye                 | : Doç. Dr. YÜCEL ŞAHİN        | .....       |
| Üye                 | : Yrd. Doç. Dr. CANER DURUCAN | .....       |

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun**  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ ÇİNKO OKSİT TOZUNUN SOLVOTERMAL YÖNTEMLE SENTEZLENMESİ

M. Ozan ÖZER

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI  
2006, 89 sayfa

Bu çalışmada solvotermal sentez yöntemi kullanılarak şekil ve boyut kontrollü ZnO tozu üretilmiştir. Solvotermal sentez yönteminde gliserol ve metanol gibi farklı organik çözücüler ile farklı karakteristiklere sahip ZnO tozu sentezlenmiştir. Gliserol sisteminde yapılan sentezde boyutu 4-5 µm aralığında değişen, plaka morfolojisine sahip, tamamen kristalin olmayan taneler elde edilirken; metanol sisteminde boyutu 30-60 nm arasında değişen, küresel, kristalin taneler elde edilmiştir. Her iki sistem için tane oluşum mekanizması, sentez süresi ve başlangıç konsantrasyonları gibi süreç parametrelerinin değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde gliserol sisteminde tanelerin organik bazlı şablon (template) üzerinde düzenli bağlanmaları sonucunda plaka morfolojisini oluşturdukları ve başlangıç konsantrasyon değerlerinin elde edilen plaka morfolojisi üzerinde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Metanol sisteminde ise başlangıçta plaka şekilli taneler gözlenmesine rağmen ilerleyen sentez sürelerinde tozların küresel morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle sistemdeki difüzyon hızının oluşan tane şekli üzerine etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki organik çözücü ile sentezlenen tozun UV ışığı absorplama özelliği olduğu UV VIS spektrofotometre analizi ile belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, solvotermal sentez, gliserol, metanol, organik şablon

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **SHAPE AND SIZE CONTROLLED SYNTHESIS OF ZINC OXIDE POWDER BY SOLVOTHERMAL METHOD**

**M. Ozan ÖZER**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI  
2006, 89 pages**

In this study, solvothermal synthesis of size and shape controlled zinc oxide powder was investigated in organic solvents. Different particle shapes and sizes were obtained by using different organic solvents such as glycerol and methanol. The powder, synthesized in glycerol, has a plate-like morphology and particle size ranging between 4-5  $\mu\text{m}$ , whereas; the powder, synthesized in methanol, has a spherical morphology and particle size ranging between 30-60 nm. Formation and growth mechanisms of zinc oxide particles in glycerol and methanol were investigated by changing the processing parameters including initial concentration and synthesis time. In glycerol, formation of the organic template leads oriented attachment of the particles which results in the plate-like morphology. In addition, it was presented that initial concentration of precursors has a significant influence on particle formation and growth process in glycerol. In methanol, although plate-like morphology was observed at the initial stages of the synthesis (after 1 h), spherical particles were synthesized after 5 h. Therefore, it was predicted that the diffusion rate has an influence on morphology of the synthesized powder. Result of UV Visible Spectrophotometer analysis indicated that both of the synthesized powders have UV absorption ability.

**Keywords:** ZnO, solvothermal synthesis, glycerol, methanol, organic template

## TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ender Suvacı' ya teşekkür ederim. Ayrıca değerli hocam Prof. Dr. Aydın Doğan' a çalışmama yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim. Çalışmama görüş ve yardımları ile katkıda bulunan Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümünden Doç. Dr. Yücel Şahin' e teşekkür ederim. Çalışmamın son aşamasında bulunduğu katkılardan dolayı Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesinden Araş. Gör. Ebru Cengiz' e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca yardımları için Yard. Doç. Dr. Emrah Dölekçekiç, Araş. Gör. Özgür Özer, laboratuvar arkadaşlarım Göktuğ Günkaya, Araş. Gör. Yasemin Bozkaya, Mevlüt Gürbüz, Murat Avcı, Gökçe Yıldırım, Betül Karademir' e teşekkür ederim.

Son olarak çalışmam boyunca beni sonsuz sabır ve anlayışla destekleyen Ayşen Turgay' a ve aileme teşekkür ederim.

M. Ozan ÖZER

Ağustos - 2006

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....   | <b>i</b>     |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <b>ii</b>    |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....   | <b>iii</b>   |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....                                      | <b>iv</b>    |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....                                  | <b>vi</b>    |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....                                | <b>x</b>     |
| <br>  |              |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>     |
| <br>  |              |
| <b>2. ÇİNKO OKSİT: BOYUT VE ŞEKİL KONTROLÜNÜN ÖNEMİ</b> ..... | <b>2</b>     |
| 2.1. Çinko Oksidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....     | 3            |
| 2.1.1. Piezoelektrik Özellikler .....                         | 4            |
| 2.1.2. Elektriksel Özellikler .....                           | 5            |
| 2.1.3. Manyetik Özellikler .....                              | 6            |
| 2.1.4. Optik Özellikler .....                                 | 7            |
| 2.1.5. Fotokimyasal Özellikler .....                          | 7            |
| 2.2. Çinko Oksidin Uygulama Alanları .....                    | 8            |
| 2.2.1. Çinko Oksit Gaz Sensörü .....                          | 8            |
| 2.2.2. Çinko Oksit Varistör .....                             | 10           |
| 2.2.3. Çinko Oksit Lazer .....                                | 12           |
| 2.2.4. Çinko Oksit Güneş Kremi.....                           | 12           |
| <br>  |              |
| <b>3. KRİSTAL BOYUT ve ŞEKİL KONTROLÜ</b> .....               | <b>14</b>    |
| 3.1. Kristal Boyut Kontrolü .....                             | 14           |
| 3.1.1. Çekirdeklenme Mekanizması .....                        | 17           |
| 3.1.1.1. Homojen Çekirdeklenme .....                          | 18           |
| 3.1.1.2. Heterojen Çekirdeklenme .....                        | 20           |
| 3.1.1.3. İkincil Çekirdeklenme .....                          | 22           |
| 3.1.2. Kristal Büyüme Mekanizması .....                       | 23           |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.1.2.1. Kristal Büyüme Aşamaları .....                                     | 25        |
| 3.1.2.2. Difüzyon Kontrollü Büyüme .....                                    | 26        |
| 3.1.2.3. İki Boyutlu (2D) Yüzey Çekirdeklenmesi<br>Kontrollü Büyüme .....   | 30        |
| 3.2. Kristal Şekil Kontrolü .....   | 31        |
| 3.2.1. Termodinamik Açından Şekil Kontrolü .....                            | 31        |
| 3.2.2. Kinetik Açından Şekil Kontrolü .....                                 | 33        |
| 3.2.3. Safsızlık ve Yüzey Ajanlarının Kristal Şekline Etkisi ....           | 35        |
| 3.3. Çinko Oksit Kristalinin Büyüme Davranışı .....                         | 40        |
| <b>4. ÇİNKO OKSİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ</b>                                     | <b>44</b> |
| <b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>   | <b>46</b> |
| <b>6. SONUÇLAR</b>  | <b>50</b> |
| 6.1. Gliserol Çözeltisi ile Solvotermal Sentez .....                        | 50        |
| 6.1.1. Süreç Parametrelerinin Sentezlenen Toz Özelliklerine<br>Etkisi ..... | 57        |
| 6.1.1.1. Sentez Süresinin Toz Özelliklerine Etkisi .....                    | 57        |
| 6.1.1.2. Başlangıç Konsantrasyonlarının Toz<br>Özelliklerine Etkisi .....   | 60        |
| 6.2. Metanol Çözeltisi ile Solvotermal Sentez .....                         | 64        |
| 6.2.1. Sentez Süresinin Toz Özelliklerine Etkisi .....                      | 68        |
| <b>7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER</b>  | <b>71</b> |
| 7.1. Potansiyel Uygulama Alanları .....                                     | 81        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>  | <b>83</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.1.  | ZnO (würztit) (a) kristal yapısı, (b) [0001] yönü boyunca kesiti .....   | 2  |
| 2.2.  | ZnO' in tane boyutuna bağlı olarak bant boşluğu değişimi .....   | 4  |
| 2.3.  | a) Tetrahedral yapıda koordine olmuş katyon ve anyondan oluşan kristal birimin piezoelektrik davranışı, b) Hacimsel ve nano-kemer yapıları ZnO' in piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması, c) ZnO nano-kemer mikroyapısı ..... | 5  |
| 2.4.  | Tane yüzeyi enerji bariyeri modeli .....   | 8  |
| 2.5.  | ZnO varistörün I-V karakteristiği .....  | 10 |
| 2.6.  | ZnO varistör mikroyapısının şematik gösterimi .....  | 11 |
| 3.1.  | Farklı kristalizasyon sistemleri için çözünürlük eğrileri, A: izotermal çözünürlük, B: pozitif sıcaklık katsayılı çözünürlük, C: negatif sıcaklık katsayılı çözünürlük .....   | 15 |
| 3.2.  | Zn <sup>+2</sup> katyonunun pH – çözünürlük diyagramı .....  | 16 |
| 3.3.  | Klasik çekirdeklenme teoreminin çekirdek boyutu ve Gibbs serbest enerjisi ile farklı aşırı doymuluk oralarındaki bağlantısı .....  | 19 |
| 3.4.  | Kritik çekirdek boyutunun doymuluk oranı ile değişimi .....  | 20 |
| 3.5.  | Farklı mekanizmaları içeren çekirdeklenme diyagramı .....  | 22 |
| 3.6.  | Büyüyen bir kristal yüzeyi ile çözelti etkileşimi, a) düzgün yüzey, b) pürüzlü yüzey .....   | 24 |
| 3.7.  | Çözelti içerisindeki bir kristalin şematik büyüme gösterimi, a) çözülmüş molekülün hareketi, b) her bir dönüşüme karşılık gelen enerji değişimi .....  | 26 |
| 3.8.  | Yüzey çekirdeğinin iki boyutlu (2D) büyüme davranışı, a) tek çekirdekli, b) çok çekirdekli büyüme, c) yeni tabaka oluşum süreci ...  | 31 |
| 3.9.  | Wulff tarafından tanımlanan kristal denge şekli .....  | 32 |
| 3.10. | Üç boyutlu (3D) kristal gösterimi .....  | 33 |
| 3.11. | Doymuluk oranının bir fonksiyonu olarak büyüme hızı .....  | 34 |
| 3.12. | Kübik bir kristalin difüzyon kontrollü büyüme süreci .....   | 35 |
| 3.13. | Çözelti karıştırma hızının tane şekline etkisi, a) kübik, b) plaka şekilli PbTiO <sub>3</sub> .....  | 35 |



|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.14. | Anyonik ve katyonik safsızlıkların kristal büyüme davranışına etkisi.   | 37 |
| 3.15. | Polimer zincirinin kristal büyüme sürecine etkisi .....   | 38 |
| 3.16. | Organik şablon üzerine büyüme modeli .....  | 39 |
| 3.17. | ZnO kristalinin büyüme davranışının şematik gösterimi .....   | 41 |
| 3.18. | SDS varlığında ZnO kristal oluşumunun şematik gösterimi .....   | 42 |
| 3.19. | Farklı oranlardaki (PEO-b-PMAA) blok polimer ilavesi ile oluşan ZnO mikroyapıları .....   | 43 |
| 3.20. | 500°C' de 4 saat süreyle gerçekleştirilen kalsinasyon sonrası elde edilen ZnO plakalar .....  | 43 |
| 5.1.  | Solvotermal yöntem ile ZnO toz sentezinde kullanılan akım şeması ..   | 47 |
| 6.1.  | Gliserol içerisinde 0.05 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ve 0.05 M HMT ile 100°C' de 5 sa solvotermal sentez ile üretilen tozun (a) genel mikroyapısı, (b) tek plaka görüntüsü ..... | 50 |
| 6.2.  | Gliserol içerisinde 0.05 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ve 0.05 M HMT ile 100°C'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni.  | 51 |
| 6.3.  | Gliserol içerisinde 0.05 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ve 0.05 M HMT ile 100°C'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun FTIR spektrometre sonucu .....                     | 52 |
| 6.4.  | Gliserol içerisinde 0.05 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ve 0.05 M HMT ile 100°C'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun termogravimetrik analiz sonucu .....               | 53 |
| 6.5.  | 350°C' de 4 saat kalsine edilmiş tozun XRD deseni .....   | 54 |
| 6.6.  | 350°C' de 4 saat kalsine edilmiş tozun SEM görüntüsü .....  | 55 |
| 6.7.  | 350°C' de 6 saat kalsine edilmiş tozun XRD deseni .....   | 55 |
| 6.8.  | 350°C' de 6 saat kalsine edilmiş tozun SEM görüntüsü .....  | 56 |
| 6.9.  | Kalsinasyon öncesi ve sonrası plaka yapıdaki tozların ve ticari ZnO tozunun UV ışınımı soğurma spektrumu .....  | 57 |
| 6.10. | Sentez öncesi ve 15, 30 dk, 1sa süreli sentez sonrası elde edilen çözeltinin UV-VIS NIR analiz sonucu .....   | 58 |
| 6.11. | Gliserol içerisinde 0.05 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ve 0.05 M HMT ile 100°C' de 1 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü .....                               | 59 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 6.12. | Gliserol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 15 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü .....                            | 60 |
| 6.13. | Gliserol içerisinde 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.1 M HMT ile 100°C’ de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü .....                               | 61 |
| 6.14. | Gliserol içerisinde 0.1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.1 M HMT ile 100°C’de 5sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni..  | 61 |
| 6.15. | Gliserol içerisinde 0.01 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü .....                             | 62 |
| 6.16. | Gliserol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.01 M HMT ile 100°C’ de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü .....                             | 63 |
| 6.17. | Gliserol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.01 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni.                                      | 63 |
| 6.18. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 5 sa solvotermal sentez ile üretilen tozun (a) genel mikroyapısı, (b) tek tane görüntüsü ..... | 64 |
| 6.19. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni.....                                   | 65 |
| 6.20. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun FTIR spektrometre sonucu .....                    | 66 |
| 6.21. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun termogravimetrik analiz sonucu .....              | 67 |
| 6.22. | Metanol çözeltisinde sentezlenen ZnO tozunun, ticari ve gliserol çözeltisinde sentezlenen kalsine edilmiş ZnO tozu ile karşılaştırmalı UV ışınımı soğurma spektrumu .....     | 68 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 6.23. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 1 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü .....  | 69 |
| 6.24. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 15 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü ..... | 69 |
| 6.25. | Metanol içerisinde 0.05 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 15 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni .....     | 70 |
| 7.1.  | Gliserolün moleküler yapısı .....   | 71 |
| 7.2.  | Gliserol yapısından bir hidrojen atomu koptuğu durumdaki moleküler yapı .....   | 72 |
| 7.3.  | $HNO_3$ moleküler yapısı .....  | 73 |
| 7.4.  | Gliserol sistemi içerisinde üretilen plakaların şematik oluşum modeli   | 74 |
| 7.5.  | 350°C’ de 6 saat kalsine edilmiş tozun SEM görüntüsü .....  | 75 |
| 7.6.  | Toz morfolojisinin UV absorplama davranışı üzerine etkisi .....   | 76 |
| 7.7.  | ZnO’ in pH – zeta potansiyeli eğrisi .....  | 77 |
| 7.8.  | Metanolün moleküler yapısı .....  | 78 |
| 7.9.  | Metanol çözeltisi içerisinde ZnO oluşum modeli .....  | 80 |
| 7.10. | Metanol sisteminde üretilen küresel ZnO tozu ile kaplanan cam yüzeyi üzerine yapılan ıslatma deneyi .....   | 82 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| 2.1. ZnO' in fiziksel özellikleri .....  | 3  |
| 5.1. Solvotermal yöntem ile ZnO toz üretiminde kullanılan sentez parametreleri ..... | 48 |
| 6.1. Kalsinasyon işlemi öncesinde ve sonrasında tozların spesifik yüzey alanı .....  | 56 |

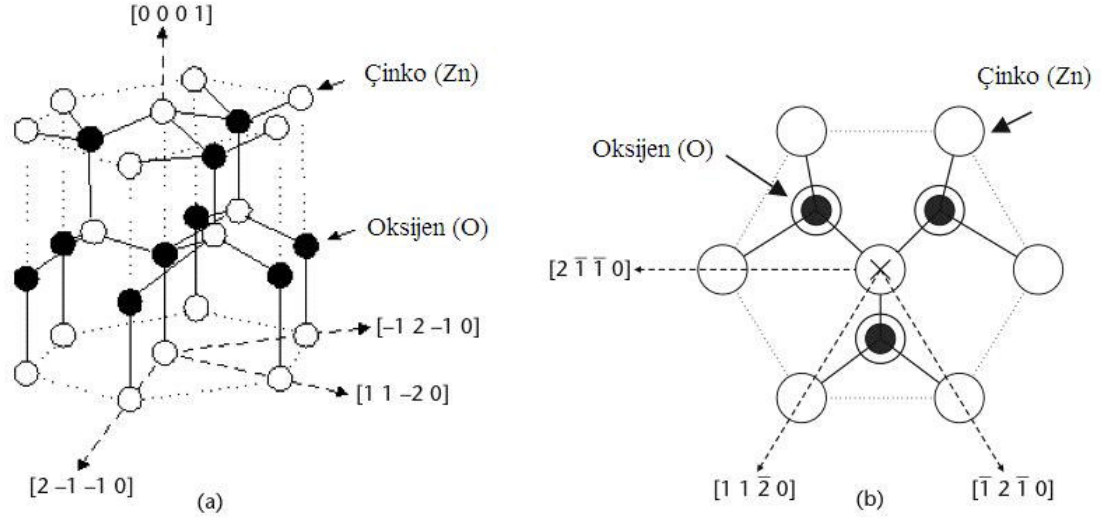
## 1. GİRİŞ

Son 10 yıl içerisinde tek boyutlu (1D) malzemelere karşı olan ilgi hızla artmaktadır. Malzeme boyutlarındaki düşüş ve yönlendirme sonucunda hacimsel malzeden farklı olarak birçok yeni elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler elde edilmektedir. Çinko oksit (ZnO) yarı iletken, piezoelektrik ve pyroelektrik özellik gösterebilen eşsiz bir malzemedir. Bu nedenle özellikle nano boyutlu ZnO yapıları fotonik, optik ve elektronik uygulamalarda farkedilebilir performansları ile geniş bir ilgi alanına sahiptir. Boyut ve şekil etkisinin anlaşılabilmesi ZnO malzemesinden elde edilen performansın geliştirilmesi ve yeni uygulama alanlarının keşfi açısından büyük önem taşımaktadır.

Yapılan çalışmada, çözelti bazlı sistemlerde boyut ve şekil kontrolünün hangi parametrelere bağlı olarak değiştiği çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları ile teorik olarak incelenmiştir. ZnO malzemesinin çözelti bazlı sistemlerde gösterdiği büyüme davranışı boyut ve şekil parametreleri göz önüne alınarak açıklanmıştır. Farklı üretim yöntemlerinin de teorik olarak incelendiği bu çalışmada, solvotermal yöntem ile ZnO tozu sentezlenmiştir. Yapılan çalışmanın amaçları, solvotermal sentez metodunda ZnO oluşumunun anlaşılması ve süreç parametrelerinin değişimi ile sentezlenen toz karakteristiklerinde olan değişimlerin açıklanması olarak belirlenmiştir.

## 2. ÇİNKO OKSİT: BOYUT VE ŞEKİL KONTROLÜNÜN ÖNEMİ

ZnO, II A grubu metalik çinkonun bir oksididir. Karakter olarak 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. ZnO wurtzite (hegzagonal simetri) veya kaya tuzu (kübik simetri) yapısında kristallenmektedir. Çinko oksit kristalleri kararlı halde wurtzite (hegzagonal simetri) yapısında düzenlenmesine rağmen yüksek basınç altında kaya tuzu (kübik simetri) yapısında düzenlendiği de belirlenmiştir. Wurtzite kristal yapısı ve [0001] yönü boyunca kesiti Şekil 2.1' de gösterilmiştir [1].



Şekil 2.1. ZnO (würtzit) (a) kristal yapısı, (b) [0001] yönü boyunca kesiti [1]

Tetrahedraller biçiminde bağlanmasına karşın, yapıdaki bağlar [0001] yönünde kovalent, [0001] yönüne dik doğrultuda ise iyonik karaktere sahiptir. ZnO' in 300 K' deki latis parametreleri  $a = 0.32495$  nm ve  $c = 0.52069$  nm' dir.  $a/c$  oranına bakıldığında çinko oksit 1.602' lik oran ile ideal sıkı paket hegzagonal yapısına (1.633) yakındır. Birim hücrede Zn (0;0;0.3825) ve (0.6667;0.3333;0.8825) konumlarında yer alırken O (0;0;0) ve (0.6667;0.3333;0,5) konumlarında yer almaktadır. Sıkı paket (0001) düzlemleri her biri katyonik Zn ve anyonik O türünde iki farklı alt-düzlemden (A ve a)

oluşmaktadır. Bunun sonucunda (0001) ile (000 $\bar{1}$ ) düzlemleri arasında dikkate değer özellik farklılıkları gözlenmektedir. (0001) düzlemi Zn<sup>+2</sup> katyonları ile son bulurken, (000 $\bar{1}$ ) düzlemi O<sup>-2</sup> anyonları ile bitmektedir ve bu düzlemler polar özellik göstermeleri nedeniyle en yüksek yüzey enerjisine sahiptir [1].

## 2.1. Çinko Oksidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

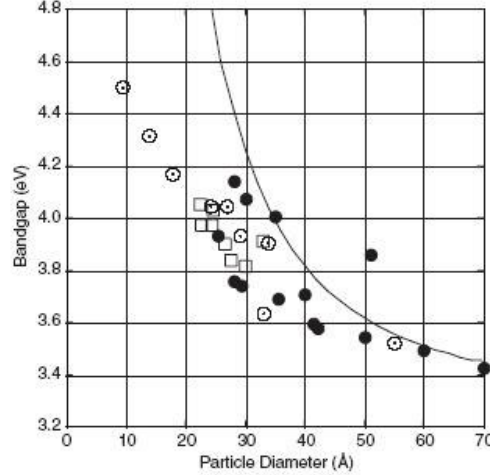
Çinko oksit, piezoelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biridir. Çizelge 2.1’ de çinko oksidin temel fiziksel özellikleri listelenmiştir [1].

**Çizelge 2.1.** ZnO’ in fiziksel özellikleri [1]

| Özellikler                         |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| Latis sabitleri (T = 300 K)        |                                    |
| a <sub>0</sub>                     | 0.32469 nm                         |
| c <sub>0</sub>                     | 0.52069 nm                         |
| Yoğunluk                           | 5.606 g/cm <sup>3</sup>            |
| Ergime noktası                     | 2248 K                             |
| Dielektrik sabiti                  | 8.66                               |
| Enerji boşluğu                     | 3.4 eV                             |
| Taşıyıcı konsantrasyonu            | < 10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup> |
| Uyarım (aktivasyon) enerjisi       | 60 meV                             |
| Etkin elektron kütlesi             | 0.24                               |
| Elektron hareketliliği (T = 300 K) | 200 cm <sup>2</sup> /V.s           |
| Etkin boşluk kütlesi               | 0.59                               |
| Boşluk hareketliliği (T = 300 K)   | 5 - 50 cm <sup>2</sup> /V.s        |

Hacimsel ZnO için geçerli olan bu özellikler, partikül boyut ve şekillerindeki değişim ile beraber farklılık göstermektedir. Bu özellik “Kuantum Boyut Etkisi” olarak adlandırılır. Örneğin hacimsel ZnO için sabit olan bant

boşluğu (3.4 eV), tek boyutlu (1D) taneler için boyuta bağlı değişim göstermektedir. Şekil 2.2' de bu özellik görülmektedir [2].



**Şekil 2.2.** ZnO' in tane boyutuna bağlı olarak bant boşluğu değişimi. Çizgi Kayanuma eşitliği' ne göre çizilmiştir. •: Literatür, □: UC, ⊙: XRD sonucuna göre belirlenen bant aralık değerleri [2]

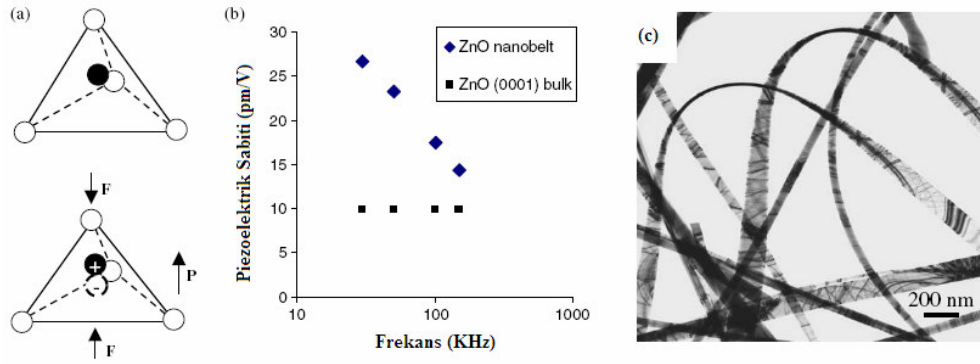
Bant aralığının yanı sıra, yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonunun tanelerin yüzey özellikleri tarafından önemli biçimde etkilendiği kimyasal sensör çalışmaları tarafından kanıtlanmıştır. Bu nedenle çinko oksit malzemesinin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması, gelecekteki uygulama potansiyelinin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. İzleyen bölümde ZnO yapısının piezoelektrik, elektriksel, optik, manyetik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir [3].

### 2.1.1. Piezoelektrik Özellikler

ZnO' in önemli özelliklerden biri olan piezoelektrik etki; basınç algılama, akustik dalga üretimi, akustik-optik modülatörler gibi farklı uygulama alanları altında kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Piezoelektrik davranışın kökeni çinko ve oksijen atomlarının tetrahedral yapıda bağlanarak oluşturduğu kristal yapısında saklıdır. Bu gibi merkezi simetriye sahip olmayan kristal yapısında, pozitif ve negatif yük merkezleri, harici basınç kaynaklı latis deformasyonları ile



değiştirilebilmektedir (Şekil 2.3-a). Deformasyon, bölgesel kutup oluşumu ile sonuçlanarak, tüm kristal yapısında makroskopik dipol momentlerin oluşmasına sebebiyet verir. Tetrahedral bağlanma ile oluşan yarı iletkenler arasında ZnO elektro-mekanik kutuplanmayı sağlayan yüksek bir piezoelektrik tensöre sahiptir. Farklı ZnO yapılarının piezoelektrik davranışının incelenmesi gelecekteki potansiyel nano-elektromekanik sistemlerin geliştirilebilmesi açısından önemlidir. Şekil 2.3' te ZnO nano-kemerin (nanobelt) (0001) yüzeyinin piezoelektrik davranışı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında ZnO nano-kemer yapısının etkin piezoelektrik sabitinin hacimsel (bulk) ZnO' ten çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Hacimsel ZnO' in piezoelektrik sabiti 9.93 pm/V olarak ölçülürken, aynı frekans aralığında ZnO nano-kemerin piezoelektrik sabiti 14.3-26.7 pm/V arasında değişmektedir [3].



**Şekil 2.3.** a) Tetrahedral yapıda koordine olmuş katyon ve anyondan oluşan kristal birimin piezoelektrik davranışı, b) Hacimsel ve nano-kemer yapıları ZnO' in piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması, c) ZnO nano-kemer mikroyapısı [3]

### 2.1.2. Elektriksel Özellikler

ZnO elektriksel açıdan yalıtkandan iletkenliğe kadar çok farklı özellikler gösterebilen bir malzemedir. Kristal yapısında bulunan oksijen boşlukları ve ara yer çinko atomu gibi hatalar sonucunda ZnO, n tipi yarı iletkenler sınıfında değerlendirilmesine rağmen, belirli koşullar altında yapının p tipi iletkenlik de gösterdiği belirlenmiştir [3].

1930 yılında Wagner ve ark. tarafından ZnO' in sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi araştırmasında, 900°C' de hava atmosferi altında malzemenin iletkenliğinde hafif bir artış elde edilmesine rağmen, aynı sıcaklıkta indirgeyici atmosfer altındaki iletkenlik değerinin kayda değer bir artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun en büyük nedeni artan sıcaklık ile beraber indirgeyici atmosfer altında yapıda oluşan oksijen boşluklarının taşıyıcı hale gelmesi olarak açıklanmıştır. Bu çalışmanın öncülüğünde ZnO yapısında oluşturulan hataların iletkenlik potansiyeli olduğu belirlenerek günümüzde kullanılan iletken ince filmlerin temelleri atılmıştır [4].

ZnO' in doğrusal olmayan akım-voltaj ( $I-V$ ) özelliği ilk kez Matsuoka tarafından 1968 yılında keşfedilmiştir. Bu özellik değişen voltaj değerlerine karşılık oluşan akım değerinin yani malzemenin direncinin değişmesidir. Varistör etkisi olarak adlandırılan bu özelliğin keşfi ile günümüzde elektronik devreler, voltaj değişimlerine karşı ZnO varistörler sayesinde korunmaktadır [5].

Anizotropik kristal yapısına sahip olması sonucunda ZnO' in yönlere bağlı elektriksel özellikleri de değişim göstermektedir. Kristalin elektriksel direnci iyonik bağlı a-yönünde 3  $\Omega\text{cm}$  olarak ölçülürken, kovalent bağlı c-yönünde 8.1  $\Omega\text{cm}$  olarak ölçülmüştür [5].

### 2.1.3. Manyetik Özellikler

Televizyon teknolojisinin günümüzdeki seviyeye ulaşmasında rol oynayan etkenlerden biri de çinko oksidin nikel-demir alaşımlarının manyetik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmesinin keşfidir. Hollandalı bilim adamı Snoek [6], 1946 yılında yaptığı araştırma sonucunda çinko oksidin belirli oranda NiO ile yer değiştirdiğinde ferrit esaslı malzemelerin manyetik özelliklerini arttırdığını bulmuştur. Örneğin %35' lik bir ZnO ilavesi ferritin başlangıç manyetik geçirgenliğini (permeability) %3000 oranında arttırdığı görülmüştür. 1948 yılında Philips şirketinden Neel [7], bu etkinin temellerini açıklamıştır. Buna göre yapıya ilave edilen  $\text{Zn}^{+2}$  atomları  $\text{Fe}^{+3}$  atomlarını tetrahedral konumlarından iterek,  $\text{Ni}^{+2}$  atomlarının terk ettiği oktahedral konuma geçmesi ile bu birimdeki manyetik özellik taşıyan atom sayısının artmasına sebebiyet vermektedir. Tetrahedrallere

oranla sayıca daha çok manyetik atom bulunduran oktahedral üniteler manyetik özelliklerin keskin bir şekilde artmasının en büyük nedenidir. Manyetik özellikleri arttırmasının yanında, ilave edilen çinko oksit yapının Curie sıcaklığını düşürür ve elektriksel kayıpları azaltır.

Yakın geçmişte ZnO' in sadece katkı malzemesi olarak değil, bazı ilaveler yardımı ile ferromanyetik özellik gösterebilen bir malzeme olduğu da belirlenmiştir. ZnO ince film uygulamalarında yapıya ilave edilen Mn, Co ve Fe atomlarının yapının ferromanyetik özellik kazanmasını sağladığı gözlenmiştir [3].

#### **2.1.4. Optik Özellikler**

1947 yılında Fransız fizikçi Destriau, çinko oksit kullanarak ışık üretimi için yeni bir yöntem bulmuştur. Destriau, iki iletken plaka arasına yerleştirdiği yağ içerisinde dağıtılmış olan çinko okside değişen voltaj değerleri uyguladığında sürekli bir ışınım olduğunu gözlemlemiştir [8]. Bu özellik ZnO' in, oda sıcaklığında 3.4 eV' luk bir bant aralığına ve 60 meV gibi GaN (25 meV) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek uyarım (aktivasyon) enerjisine sahip olması sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu nedenle çinko oksit, az enerji harcanarak etkin bir emisyon değeri elde edilebilmesi nedeniyle mavi–UV ışık aralığında kullanılan fotonik malzemeler arasında önemli bir role sahiptir. ZnO' in bir diğer optik özelliği ise yüksek kırınım indisidir (~2.0). Elmastan hemen sonra gelen kırınım indisi nedeniyle beyazlaştırıcı pigmentler ve UV koruyucular içerisinde etkin bir kullanıma sahiptir [9].

#### **2.1.5. Fotokimyasal Özellikler**

Geçen 50 yıl boyunca araştırmacılar çinko oksidin ışık altında kimyasal reaksiyonları uyarıcı etkisini anlamaya çalışmıştır. Bazı durumlarda oksitleyici, bazı durumlarda indirgeyici, bazı durumlarda ise her iki reaksiyonu da eş zamanlı teşvik ettiği belirlenmiştir. Bu reaksiyonların temel mekanizması, ışık altında yapıda oluşan serbest elektronların ortamdaki bileşenler ile etkileşimi sonucunda kimyasal reaksiyon vermesi temeline dayanmaktadır. Reaksiyon esnasında

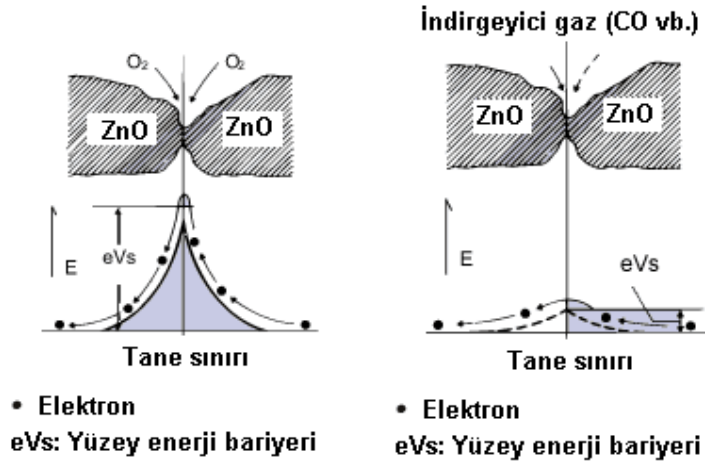
ortamda bulunan organik bileşenler de oksitlenirler. Günümüzde kullanılan kendini temizleyen dış cephe kaplama sistemlerinde çinko oksidin fotokimyasal özelliğinden faydalanılmaktadır [10].

## 2.2. Çinko Oksidin Uygulama Alanları

Çinko oksit farklı optik, elektriksel, piezoelektrik, manyetik ve kimyasal özellikleri bir arada bulundurmasından dolayı geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara örnek olarak polimer sektörü, boya ve pigment endüstrisi, eczacılık, kozmetik, filtreleme, elektrik-elektronik ve elektro-optik sektörleri verilebilir [10]. Yukarıda adı geçen uygulama alanlarından bazıları izleyen bölümde detaylı olarak açıklanacaktır.

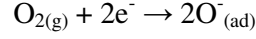
### 2.2.1. Çinko Oksit Gaz Sensörü

1962 yılında bazı yarı iletken metal oksitlerin, buldukları atmosfer içerisindeki gaz kompozisyonlarına karşı özellikle yüksek sıcaklıklarda hassasiyet gösterdiği gözlenmiştir. Bu tür davranış gösteren metal oksitlerden biri de çinko oksittir. Çinko oksit elektriksel direncindeki değişimin bir fonksiyonu olarak ortamda bulunan gazları belirlemektedir. Bu davranış yaygın olarak tane yüzeyine adsorbe olan oksijen moleküllerinin oluşturduğu bariyer modeli ile açıklanmaktadır (Şekil 2.4) [11].

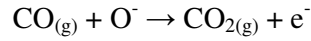
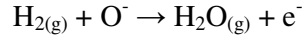


Şekil 2.4. Tane yüzeyi enerji bariyeri modeli [12]

Çinko oksit sensör atmosfere maruz kaldığında ortamdaki oksijen gazı, aşağıdaki reaksiyona göre tane yüzeylerine adsorbe olur.



Tane yüzeylerinde oluşan bu adsorbsiyon tanelerden elektron çektiği için yüzeyde bir enerji bariyeri oluşmasına neden olur. Bu yüzden sensörün hava atmosferindeki direnci yüksektir. Sensör yanıcı ( $\text{H}_2$ , CO gibi) bir gaza maruz kaldığında ise, aşağıdaki reaksiyonlara göre yüzeyde adsorbe olmuş iyonik oksijen molekülleri harcanır.



Oksijen iyonlarının harcanması ile tanelerden çekilen elektronlar tekrar tanelere döner ve tane yüzeyinde oluşan enerji bariyeri sönümlenir. Bunun sonucunda sensör direncinde belirli bir düşüş yaşanır. Sensör, direnç değerindeki dalgalanmanın bir fonksiyonu olarak ortamdaki gazı ve konsantrasyonunu belirler [12]. Çinko oksit gaz sensörleri uzay araçlarında, otomobillerde ve uçaklarda yakıt güvenlik sistemlerinde, yangın detektörlerinde ve endüstriyel emisyon ölçüm sistemlerinde yanıcı gazların ( $\text{H}_2$ , CO) belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [13].

Geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen çinko oksit gaz sensörleri, yüksek çalışma sıcaklıkları ( $>500^\circ\text{C}$ ) ve düşük gaz seçiciliği gibi iki temel dezavantaja sahiptir. Günümüzde sensör performansının artırılması amacıyla nano-tel (nanowire) ve nano-çubuk (nanorod) gibi tek boyutlu (1D) yapılar üzerinde yapılan çalışmalar ümit verici sonuçlar vaat etmektedir. Bu gibi yapıların yüksek yüzey/hacim oranları, adsorbsiyon sonucu yüzey özelliklerinin ve dolayısıyla yapının elektriksel özelliklerinin etkin bir şekilde değiştirilebilmesine olanak tanıyarak daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen, daha hassas sensörlerin üretimine temel oluşturmaktadır [3].

## 2.2.2. Çinko Oksit Varistör

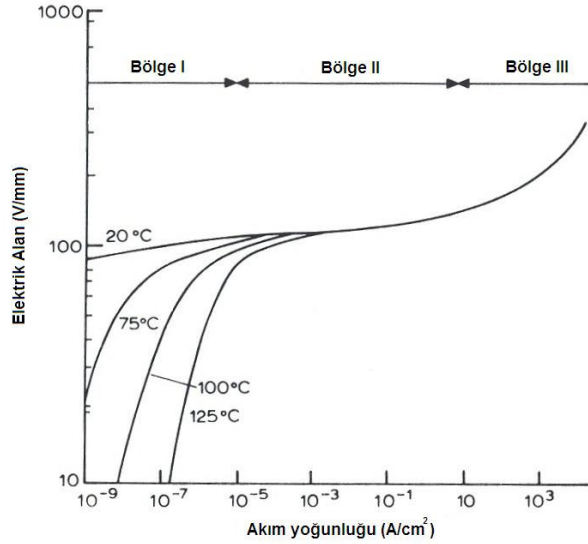
Güç sistemleri ve elektronik cihazlar açma-kapama, yıldırım düşmesi ve elektrostatik yük boşalması gibi etkiler nedeniyle voltaj dalgalanmalarına maruz kalabilirler. Elektrikli cihazların kullanım ömrünü azaltan voltaj dalgalanmalarına karşı korunmanın en etkili ve ekonomik yolu aşırı akımın yolunu değiştirme prensibi üzerine kuruludur [5].

Çinko oksit esaslı varistörler sahip oldukları doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği sayesinde elektronik devreleri ve devre elemanlarını voltaj dalgalanmalarına karşı korumaktadır. Doğrusal olmayan I-V özelliği varistörün farklı voltaj değerlerinde farklı direnç göstermesidir ve kritik voltaj değeri aşıldığı takdirde, varistör direncinin büyük bölümünü kaybederek oluşan yüksek akımı kendi üzerinden geçmesini sağlayarak devreyi korur [14].

Doğrusal olmayan I-V özelliği aşağıdaki Denklem (2.1) ile açıklanabilir.

$$I = K \cdot V^\alpha \quad (2.1)$$

I : akım (A)  
V : voltaj (V)  
K : oransal sabit  
 $\alpha$  : doğrusal olmama katsayısı

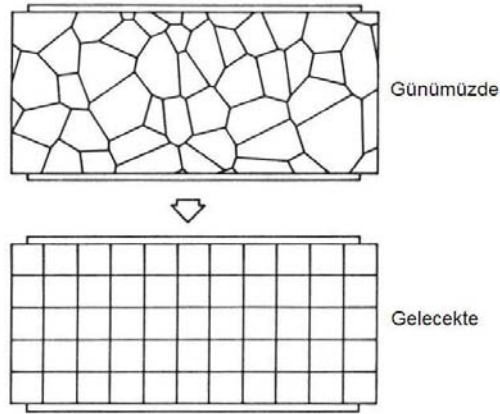


Şekil 2.5. ZnO varistörün I-V karakteristiği [5]

ZnO varistörlerde I-V ilişkisi Şekil 2.5' te gösterildiği gibi üç bölgeden oluşmaktadır. I. bölge, düşük akım bölgesi olarak da adlandırılır ve akım ile voltaj arasında doğrusal bir orantı vardır. 70 V/mm' a kadar olan bu bölgedeki akım

değeri 1-1000 nA/cm<sup>2</sup> arasında değişmektedir. II. bölge ise, voltajdaki küçük bir artış sonucunda oluşan direnç düşüşiyle birlikte çok yüksek miktarlarda akımın iletildiği ve varistörün devreyi koruma görevini yerine getirdiği bölgedir. 70-100 V/mm voltaj değeri aralığında olan bu bölgedeki maksimum akım değeri 10 A/cm<sup>2</sup>' dir. III. bölge yukarı dönüş bölgesi olarak adlandırılır ve I. Bölgeye benzer şekilde I-V karakteristiği doğrusaldır. 100 V/mm voltaj değerinin üzerindeki bu bölgede elde edilen akım değeri 10 A/cm<sup>2</sup> ve üzeridir [5].

ZnO esaslı varistörler, yıldırım kaynaklı yüksek voltaj koruma elemanlarından, yüksek gerilim hatlarına ve otomobil devrelerine kadar çok farklı alanlarda sahip olduğu yüksek doğrusal olmayan özellikleri sayesinde kullanılmaktadır. Doğrusal olmayan özellik tane-tane sınırı direnç farkının artması sonucu geliştiğinden, etkin bir mikroyapı kontrolü çalışma voltajını ve güvenilirliği kısacası varistör performansını etkileyen en önemli faktördür. Günümüzde varistör performansının artırılması amacıyla özellikle kullanılan toz karakteristiklerini geliştirme üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Tane ve tane sınırı özellikleri varistör açısından kritik parametre olduğundan, homojen dağıtılmış tane-tane sınırı sonucunda varistör özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür. Kullanımda olan varistör modeli ile ideal durum Şekil 2.6' da gösterilmiştir [5].



Şekil 2.6. ZnO varistör mikroyapısının şematik gösterimi [5]

### 2.2.3. Çinko Oksit Lazer

ZnO günümüzde lazer uygulamalarında kullanılan GaN' e kristal yapısı açısından benzerlik göstermesi nedeniyle lazer uygulamalarında alternatif bir malzeme olarak ilgi çekmektedir. GaN ile karşılaştırıldığında daha yüksek uyarım enerjisine (60 meV) ve daha kuvvetli bağ (Zn-O) yapısına sahiptir. Tetrahedral koordinasyona sahip olması ve O ile Zn atomlarının birbirine göreceli olarak yakın konumları valans bandındaki taşıyıcı hareketliliğini kolaylaştırmaktadır. Bunun sonucunda istenilen ışımaya değeri daha düşük enerjileri ile elde edilebilmektedir [15].

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen ışınım değerinin çinko oksit tanelerinin şekil ve boyutlarına bağlı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Örneğin yeşil ışınım şiddetinin nano-telin çapındaki düşüş ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin yüksek yüzey/hacim oranının hata konsantrasyonunu ve etkin yüzey alanını arttırmasıdır. 60-80 nm çapındaki ZnO nano-telin eşik enerjisinin 40-100 kW/cm<sup>2</sup> aralığında olduğu ve verimin %60 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca nano tellerin silindiriğe yakın geometrileri ve yüksek kırınım indisleri (~2.0), oda sıcaklığında kontrollü ışınım üretimine imkan tanımaktadır. Kullanılan kristallerin şekil açısından hatasız olması, ışınım elde edilmesi için gerekli olan eşik enerjisinin de düşmesine sebebiyet vermektedir. Bu nedenle nano-tel gibi tek boyutlu (1D) tanelerin kullanımı ZnO lazer uygulamalarının geleceğini oluşturması beklenmektedir [3].

### 2.2.4. Çinko Oksit Güneş Kremi

UV ışınım ve lazer uygulamaları yanında, çinko oksidin UV ışığı absorplama özelliği de bulunmaktadır. Bu özelliğin en çok değerlendirildiği alan kozmetik endüstrisidir. ZnO malzemesinin dermatolojik açıdan insan vücudu ile uyumlu olması ve UV ışığı absorplama özelliği nedeniyle kozmetik sektöründe özellikle güneş kremi üretiminde kullanılmaktadır. Güneş kremleri 200 nm' nin altındaki ZnO tozlarının %5 ile %25 arasında değişen konsantrasyonlarda formüle



edilmesi ile üretilmektedir. ZnO konsantrasyonu arttıkça, elde edilen kremin koruyuculuk özelliğinin arttığı gözlenmiştir [16].

Karbon nano tüplerin [17] keşfi ile, son yıllarda nano-çubuk ve nano-tel gibi tek boyutlu (1D) nano yapılara karşı belirgin bir ilgi oluşmuştur. Özellikle geçen birkaç sene içerisinde tek boyutlu (1D) yapılar, hacimsel malzemedен farklı olarak kendilerine has yapısal karakteristikleri ve boyut etkileri sonucunda sahip oldukları yeni fiziksel özellikleri nedeniyle hem teorik çalışmalar açısından hem de yeni uygulama alanları açısından ilgi görmektedir. Bu nedenle geniş bir uygulama alanına sahip olan çinko oksit malzemesinin performansının arttırılması amacıyla sürdürülen mikroyapı çalışmaları gelecekteki teknolojik uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır [18].

### 3. KRİSTAL BOYUT ve ŞEKİL KONTROLÜ

Mikroyapı kontrolü temelde tane boyut ve şekil kontrolü olarak iki ana başlık altında incelenebilir. Bu bölümde çalışmada tercih edilen çözelti bazlı kimyasal sentez metodunda tane boyutuna ve şekline hangi parametrelerin nasıl etki ettiği aşağıda açıklanmıştır:

#### 3.1. Kristal Boyut Kontrolü

Kristallerin büyüme davranışları temelde o kristalin iç yapısı tarafından belirlenmekle birlikte sıcaklık, aşırı doymunluk, çözelti pH' ı gibi dış etkenler tarafından da kontrol edilmektedir [19]. Çözelti bazlı kimyasal sentez yöntemlerinde kristal oluşumu için en büyük itici güç kimyasal potansiyel farkıdır. Aşırı doymunluk ( $\Delta\mu$ ) olarak da adlandırılan bu fark sonsuz boyuttaki çözeltinin kimyasal potansiyeli ( $\mu_s$ ) ile yeni oluşacak olan fazın kimyasal potansiyeli ( $\mu_c$ ) arasındaki fark olarak tanımlanabilir ve sabit basınç ve sıcaklık altında Gibbs serbest enerjisindeki değişime eşittir (Denklem (3.1)) [20]:

$$\Delta\mu(\Delta G) = \mu_s - \mu_c \quad (3.1)$$

Aşırı doymunluk sonucunda çözeltide gerçekleşecek olan kristalizasyon işlemi Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile tanımlanır (Denklem (3.2)):

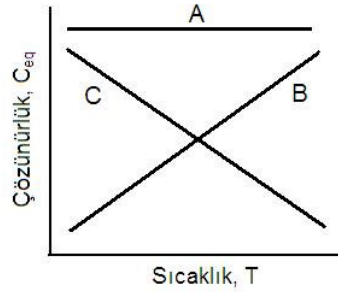
$$\Delta G = -R_g \cdot T \cdot \ln S \quad (3.2)$$

$$S = \frac{C}{C_o} \quad (3.3)$$

- $R_g$  : ideal gaz sabiti  
 $T$  : sıcaklık  
 $C$  : çözeltinin gerçek konsantrasyonu  
 $C_o$  : çözeltinin denge konsantrasyonu  
 $S$  : doymunluk oranı

Eşitliğe göre çözelti içerisinde tane oluşumu (çökeltme) için itici güç olan aşırı doyumluk, çözeltinin denge ve gerçek konsantrasyonu tarafından kontrol edilmektedir [20]. Doyumluk oranının bir fonksiyonu olarak değişen Gibbs serbest enerjisi, sistem içerisinde termodinamik açıdan kristallenmenin meydana gelip gelemeyeceğini belirler.  $\Delta G < 0$  olduğunda kristallenme işlemi kendiliğinden gerçekleşirken,  $\Delta G > 0$  olduğunda kristallenme işlemi termodinamik açıdan imkansızdır ve makroskopik düzeyde herhangi bir kristalizasyon gözlenmez [21].

Çözeltinin aşırı doyumluğa ulaşması için birkaç yol vardır. Örneğin Şekil 3.1’ de üç farklı sistemin sıcaklığa bağlı olarak çözünürlük eğrileri verilmiştir. B ve C sistemlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denge konsantrasyonları değişim gösterdiğinden aşırı doyumluk dereceleri sıcaklıkla birlikte değiştirilebilmektedir. Örneğin B sisteminde sıcaklık artışı ile beraber sistemin çözümleri arttığından, düşük sıcaklıklarda sistemin aşırı doyumluğa ulaşarak çökmesi beklenmektedir. C sisteminde ise artan sıcaklıkla birlikte denge konsantrasyonu azalacağından, yüksek sıcaklıklarda aşırı doyumluk sonucu tane oluşumu gözlenebilir [21].



**Şekil 3.1.** Farklı kristalizasyon sistemleri için çözünürlük eğrileri, A: izotermal çözünürlük, B: pozitif sıcaklık katsayılı çözünürlük, C: negatif sıcaklık katsayılı çözünürlük [21]

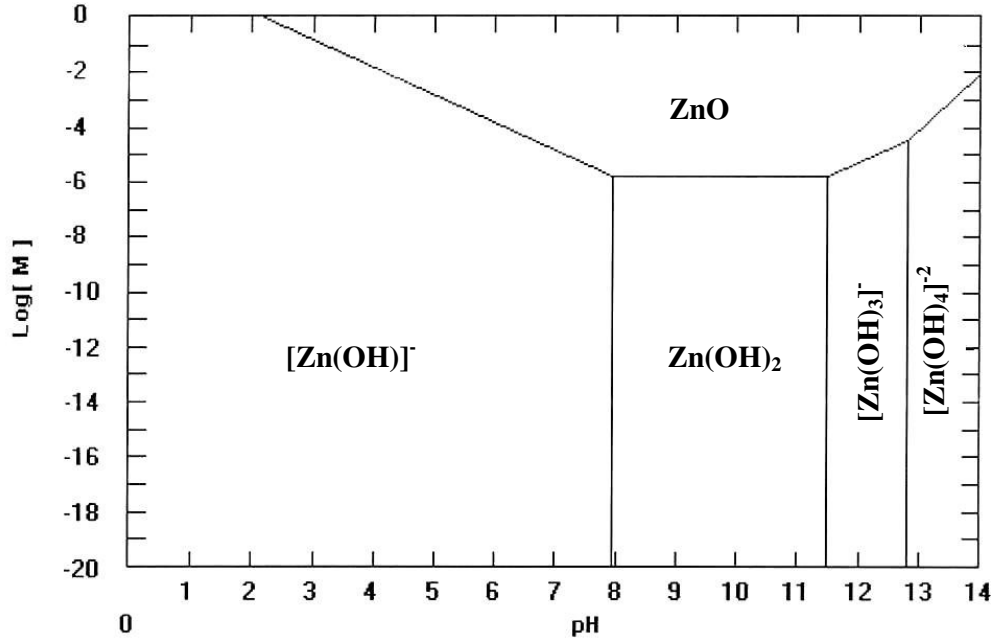
Sıcaklığın yanında pH da sistemin aşırı doyumluğunu belirleyen etkin bir parametredir. pH çözeltinin denge konsantrasyon değerini değiştirerek aşırı doyumluğa sebebiyet verebilir. İyonik bir çözeltiden çökeltme işlemi bileşenlerin çözünürlüğü tarafından kontrol edilmektedir. Örneğin;



gibi iki bileşenli sistemde  $[A^{+2}]$  ve  $[B^{-2}]$ , bileşenlerin iyonik konsantrasyonu olarak tanımlandığında sistemin doygunluk oranı;

$$S = [A^{+2}].[B^{-2}]/K \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (3.5)' e dayanarak kompleks sistemler için farklı bileşimlerde çökelmelerin oluşabileceği söylenebilir ancak bunların arasından o pH değerinde en düşük çözünürlüğe sahip bileşenin çökme olasılığı en yüksek olacaktır. Şekil 3.2' de  $Zn^{+2}$  katyonunun pH ve konsantrasyona bağlı olarak oluşturacağı bileşikler gösterilmiştir [21].



Şekil 3.2.  $Zn^{+2}$  katyonunun pH – çözünürlük diyagramı

Aşırı doygun bir çözeltilen tanelerin çökmesi işlemi çekirdeklenme ve sonrasında büyüme basamakları tarafından gerçekleştirilmektedir. İzleyen

bölümde çözelti bazlı kimyasal sentez yönteminde çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları açıklanacaktır.

### 3.1.1. Çekirdeklenme Mekanizması

Aşırı doymunluğa ulaşan bir sistemden (buhar, eriyik veya çözelti) yeni bir fazın oluşabilmesi için çekirdek olarak adlandırılan küçük birimlerin (atom veya molekül) gerekliliği ilk kez Gibbs tarafından fark edilmiştir. Oluşacak yeni faz ile tek farklılığı düşük boyutları olan bu küçük birimler, oluşturacağı faz ile aynı hacimsel özellikler göstermektedir [20].

Yeni bir fazın oluşum teorisi Gibbs [22], Volmer [23], Farkas [24], Stranski ve Kaischew [25], Becker ve Döring [26], Frenkel [27] tarafından kapiler veya klasik çekirdeklenme teorisi adı altında açıklanmıştır. Klasik çekirdeklenme teorisi düşük ve orta seviyeli aşırı doymun sistemler için geçerliken, yüksek aşırı doymunluğa sahip sistemler için atomal teorisinin daha uygun olduğu belirlenmiştir [20].

Kararlı olsa dahi termodinamik bir sistemde bölgesel bazda sistemin termodinamik potansiyelini arttıracak dalgalanmalar gözlenebilir. Homojen, moleküler bir sistem göz önüne alındığında moleküler kümeleşmeler sonucunda sistem içi yoğunluk farklılıklarından bahsedilebilir. Frenkel [27], bu tür kümeleşmeleri homo-faz olarak nitelendirirken, sistemde gözle görülür bir değişime neden olan kümeleşmeleri hetero-faz olarak adlandırmıştır. Hetero-faz olarak adlandırılan kümelerin konsantrasyonu kimyasal potansiyel eşitliği ( $\mu_\alpha = \mu_\beta$ ) ile belirlenmiş faz denge sınırında belirgin biçimde artış göstermektedir. Başlangıçtaki hacimsel fazın kararlı olduğu durumda ( $\mu_\alpha < \mu_\beta$ ) yoğunluk dalgalanmaları uzun ömürlü olmadığı için oluşan moleküler kümelenmeler büyümeye fırsat bulamadan dağılır. Başlangıç fazının kararlı olmadığı ( $\mu_\alpha > \mu_\beta$ ) durumda ise belirli kritik boyutun üzerinde büyüme eğilimi üstün gelir. Ortaya çıkan yeni faza ait taneler o fazın kritik çekirdekleri olarak adlandırılır ve bu tip bir oluşum için sistemin kritik çekirdek aktivasyon bariyerini aşması gerekmektedir [20].

Çekirdeklenme mekanizması homojen, heterojen ve ikincil çekirdeklenme olarak üç kategori altında açıklanmaktadır. Homojen çekirdeklenme herhangi bir katı ara yüzeyin olmadığı durumda, heterojen çekirdeklenme yabancı bir katı ara yüzeyin varlığında, ikincil çekirdeklenme ise çözelti partikül ara yüzeyinde gerçekleşmektedir [21].

### 3.1.1.1.Homojen Çekirdeklenme

Klasik homojen çekirdeklenme teorisinde çözelti moleküllerinin bir araya gelerek küme yada embriyon olarak adlandırılan toplulukları oluşturduğu varsayılır. Her bir kümenin toplam serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) iki parametre tarafından belirlenmektedir; yeni yüzey oluşum enerjisi ve yeni katı madde oluşum enerjisi:

$$\Delta G = -\left(\frac{v}{\hat{V}}\right).R_g.T.\ln(S) + \gamma.a \quad (3.6)$$

- $v$  : topluluk (embriyon) hacmi ( $= \beta_v.r^3$ )  
 $a$  : topluluk (embriyon) alanı ( $= \beta_a.r^2$ )  
 $\hat{V}$  : molar hacim  
 $\gamma$  : birim alandaki serbest yüzey enerjisi  
 $R_g$  : ideal gaz sabiti

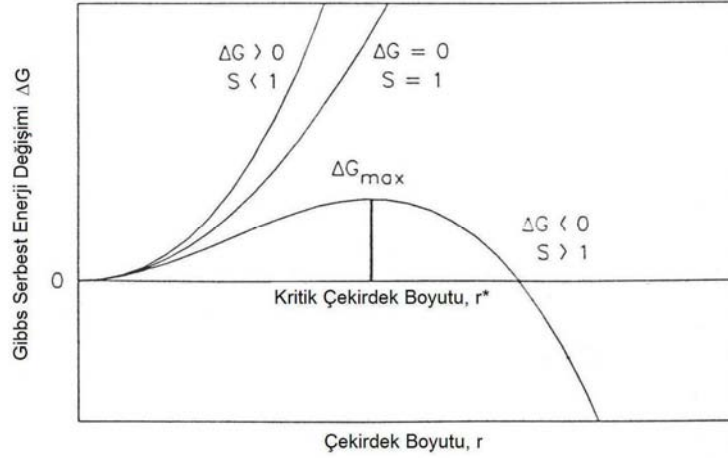
Alan ve hacim değerlerinden yola çıkılarak Denklem (3.6) partikül yarıçapının bir fonksiyonu olarak yazılabilir:

$$r = 3v/a \quad (3.7)$$

$$\Delta G(r) = -\left(\beta_v.r^3/\hat{V}\right).R_g.T.\ln(S) + \gamma.\beta_a.r^2 \quad (3.8)$$

- $\beta_v$  : hacimsel dönüşüm çarpanı (küre için  $= 4\pi/3$ )  
 $\beta_a$  : yüzey alanı dönüşüm çarpanı (küre için  $= 4\pi$ )

Doygunluk oranının,  $S < 1.0$  olduğu durumda  $\Delta G(r)$  daima pozitifdir ve küme oluşumu kendiliğinden gerçekleşemez. Aşırı doymunluğun,  $S > 1.0$  olduğu durumda ise Şekil 3.3' te gösterildiği gibi  $\Delta G(r)$  kritik  $r^*$  boyutunda maksimum değerine ulaşır [21].



**Şekil 3.3.** Klasik çekirdeklenme teoreminin çekirdek boyutunun ve Gibbs serbest enerjisi ile farklı aşırı doymunluk oralarındaki bağlantısı [21]

Kritik boyutu ( $r^*$ ) aşan kümelenmeler kararlı çekirdekler oluşturmakla beraber, ilerleyen boyutta makroskopik partikülleri oluşturacak şekilde büyüyerek serbest enerjilerini düşürürler. Kritik boyutun altındaki kümelenmeler ise çözünerek serbest enerjilerini düşürme eğilimi gösterirler. Kritik yarı çap değeri  $d\hat{G}(r)/dr = 0$  a eşitlenerek elde edilebilir (Denklem (3.9)) [21]:

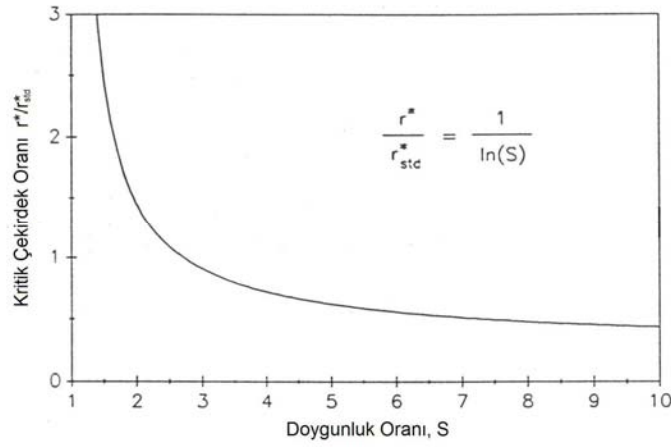
$$r^* = 2 \cdot \beta_a \cdot \gamma \cdot \hat{V} / (3 \cdot \beta_v \cdot R_g \cdot T \cdot \ln S) \quad (3.9)$$

Nielsen bu terminolojiyi embriyon ve çekirdek olarak iki kategoriye ayırmıştır. Embriyonu alt kritik, çekirdeği ise üst kritik boyut olarak adlandıran Nielsen kritik boyutun, serbest enerjinin maksimum olduğu noktaya karşılık geleceğini Denklem (3.10) ile ifade etmiştir [21]:

$$\Delta G_{\max} = \gamma \cdot \beta_a \cdot r^{*2/3} \quad (3.10)$$

Şekil 3.4' te doyunluk oranının bir fonksiyonu olarak kritik çekirdek boyutundaki değişim gösterilmiştir. Şekildeki standart kritik çekirdek boyutu, sınır değer olan  $S = e (=2.718)$  için Denklem (3.11) yardımıyla bulunabilir [21].

$$r_{std}^* = 2\beta_a \cdot \gamma \cdot \hat{V} / (3\beta_v \cdot R_g \cdot T) \quad (3.11)$$



Şekil 3.4. Kritik çekirdek boyutunun doyunluk oranı ile değişimi [21]

Belirli bir doyunluk oranı (S) için kritik boyutun üzerindeki taneler büyürken, kritik boyutun altındaki taneler çözünme eğilimi gösterecektir. Kritik boyutun üzerindeki tanelerin büyüdüğü, kritik boyutun altındaki tanelerin ise çözünerek kararlı taneler üzerinde çöklediği bu davranış Ostwald olgunlaşması olarak adlandırılmaktadır. Ostwald olgunlaşması kristal büyüme mekanizması bölümünde daha ayrıntılı olarak açıklanacaktır [21].

### 3.1.1.2.Heterojen Çekirdeklenme

Gerçekte çoğu çekirdeklenme süreci yabancı (safsızlık) bir katı yüzey üzerinde heterojen olarak başlamaktadır. Yabancı katı yüzey, çekirdeklenme işleminin gerçekleştirildiği kap veya çözelti içerisindeki herhangi bir safsızlık



olabilir. Yabancı bir yüzey üzerinde çekirdeklenme daha düşük yüzey enerjisi bir başka deyişle daha düşük aşırı doymunluğa ihtiyaç duyduğundan sistem için katı bir yüzey üzerinde çekirdeklenme, yeni katı ara yüzeylerin yaratılmasından daha kolaydır [20, 21].

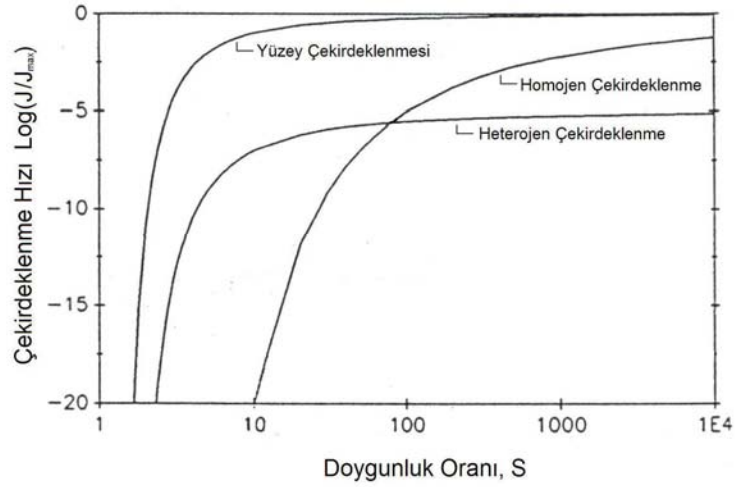
Heterojen çekirdeklenme ile homojen çekirdeklenmenin en temel farkı sistem içerisindeki yabancı çekirdeklerin kullanılması sonucunda heterojen çekirdeklenmenin sona ermesidir. Heterojen çekirdeklenmede sistem içindeki yabancı yüzeylerin harcanmasından sonra meydana gelen çekirdeklenme ikincil çekirdeklenme başlığı altında değerlendirilir. Heterojen çekirdeklenme hızı:

$$J_{\max}^H \approx \frac{N_T}{t - \tau} \quad (3.12)$$

ile açıklanabilir. Denklem 3.12' deki  $N_T$  birim hacimdeki çekirdek sayısı,  $t$  tüm çekirdekler üzerinde heterojen çekirdeklenme için gerekli süre,  $\tau$  çekirdeklenmenin tamamlanma süresidir. Bu nedenle sistemdeki çekirdeklenme hızı homojen ve heterojen çekirdeklenme hızlarının toplamı olarak ifade edilir (Denklem (3.13)) [21]:

$$J_T = J_{\text{hom}} + J_{\text{het}} \quad (3.13)$$

Şekil 3.5' te her iki çekirdeklenme mekanizması da anlatılmıştır. Düşük doymunluk oranlarında heterojen çekirdeklenme gerçekleşmektedir. Sistemdeki toplam yabancı çekirdek miktarına denk gelen  $10^{-6}$  değerine kadar sistemde heterojen çekirdeklenme etkin mekanizma iken, daha yüksek doymunluk oranlarında homojen çekirdeklenmenin etkin mekanizma haline geldiği görülmektedir [21].



Şekil 3.5. Farklı mekanizmaları içeren çekirdeklenme diyagramı [21]

Sisteme ilave edilen çekirdek konsantrasyonuna bağlı olarak belirli bir doymuluk oranından sonra homojen çekirdeklenme etkin hale gelmektedir. Bu durum seramik tozlarının üretim yöntemi olan çöktürme işleminin karakteristik bir özelliğidir. Sistem içinde çekirdeklenme mekanizmasının değişmesinin yaratacağı en önemli sorun ise oluşan tanelerin boyut dağılımındaki zayıf kontroldür. Çekirdek partiküllerinin ilavesi heterojen çekirdeklenmeyi teşvik ederek, çekirdeklenme ve tane boyut dağılımı kontrol altına alınabilir. Çekirdek ilavesi yapılmadığı takdirde sistem, doymuluk oranındaki değişimlere karşı çok hassas olan homojen çekirdeklenme mekanizması tarafından kontrol edilir [21].

### 3.1.1.3. İkincil Çekirdeklenme

Çekirdeklenip büyüyen tane üzerinde tekrar çekirdeklenme olarak tanımlanan ikincil çekirdeklenme, çözelti içerisindeki çözünmemiş partiküllerin bir sonucudur ve son yıllarda yapılan incelemelerde görünür (apparent), gerçek (true) ve kontak (contact) ikincil çekirdeklenme olarak üç sınıfa ayrılmıştır. Görünür ikincil çekirdeklenme büyüme esnasında çekirdeklerden ayrılan küçük parçacıkları kapsamaktadır. Gerçek ikincil çekirdeklenme ise çözelti içerisindeki çözünmemiş partiküller sonucu meydana gelmektedir. Kontak ikincil çekirdeklenme çözelti içerisinde büyüyen partiküllerin beher duvarı, karıştırıcı

yüzei veya diğer partiküller ile çarpışması sonucu oluşturduğu yeni çekirdekleri kapsamaktadır [21]. Üç ikincil çekirdeklenme formu arasında en önemlisi olan kontak ikincil çekirdeklenme Garside ve Davey [28] tarafından incelenmiş ve karıştırıcı hızını temel alan aşağıdaki (Denklem (3.14)) deneysel bağıntı ile açıklanmıştır:

$$B_o \approx (S - 1)^b \cdot M_T^j \cdot (RPM)^h \quad (3.14)$$

$B_o$  : ikincil çekirdeklenme hızı  
 $S$  : doyunluk oranı  
 $M_T$  : küme yoğunluğu  
 $RPM$  : karıştırma hızı  
 $b, j, h$  : deneysel sabitler

Partikül çekirdeklenmesini takip eden basamak büyümedir. Çözelti bazlı sistemlerde büyüme farklı mekanizmalar ile gerçekleşmektedir. Büyüme mekanizmasının ve kinetiğinin anlaşılması tane boyutunun ve şeklinin kontrolü açısından önemlidir. İzleyen bölümde kristal büyüme mekanizması açıklanacaktır.

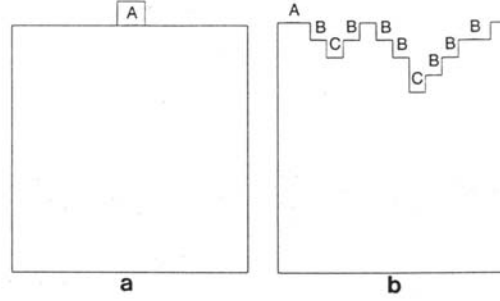
### 3.1.2. Kristal Büyüme Mekanizması

Sistem içerisindeki çekirdeklerin üzerine gelen yapı üniteleri (atom veya moleküller), kimyasal potansiyelleri kristalin kimyasal potansiyeli ile eşitlendiği durumda kristalin bir parçası haline gelirler. Kimyasal potansiyel eşitliği sonucunda birleşim konumunda (kink position) bulunan molekül veya atom, kuvvetli bağ ile kristal yüzeyine bağlanarak kristal yapısına katılır. Bunun haricinde zayıf bağlar ile kristal yüzeyine adsorplanan moleküller için kimyasal potansiyel eşitliği sağlanamadığından, kristal büyümesi kapsamında değerlendirilemez. Büyüme süreci kristalin, sadece kimyasal potansiyeli kristalden daha yüksek olan aşırı doyunluğa ulaşmış çözelti içerisinde bulunması sonucu gerçekleşmektedir [20].

Kristal büyüme süreci moleküler, mikroskopik ve makroskopik gibi farklı boyutlarda incelenebilir. Makroskopik seviyede kristal büyümesini kontrol eden en önemli parametre kütle taşınımıyken, moleküler boyutta;

- i. büyüme ünitelerinin kristal yüzeyine difüzyon ile taşınımı
- ii. yüzey ile bağlanması
- iii. yüzey üzerinde difüzyonu ve sonuç olarak kristal yapıya katılması şeklinde gerçekleştiği görülür.

Bu süreçte önemli olan parametre, kristal – çözelti ara yüzey özellikleridir. Şekil 3.6’ da düzgün ve pürüzlü yüzey şematize edilmiştir [21].



**Şekil 3.6.** Büyüyen bir kristal yüzeyi ile çözelti etkileşimi, a) düzgün yüzey, b) pürüzlü yüzey [35]

Şematik gösterimdeki düzgün yüzey A olarak adlandırılmıştır ve birbirinin aynı atomların bir araya gelmesi ile oluşmuştur. Gerçekten uzak olan bu durum yerine atomlar farklı yüzeylere bağlanma eğilimindedir. Bunun nedeni A pozisyonunda sadece tek bir yüzey ile bağlanma olurken C pozisyonunda üç yüzey ile bağlanma gerçekleşmesidir. Artan ara yüzey ile bağlanma enerjisi arttığından sistemin enerjisini azaltarak kararlı hale gelmesi o kadar kolay olmaktadır. Pratikte bu eğilim pürüzlü yüzeylerin, düz yüzeylere göre daha hızlı büyümesi şeklinde açıklanabilir. Yüzey düzgünlüğünün büyüme davranışı üzerine olan etkisi Tempkin [29] ve Jackson [30] tarafından yüzey entropi faktörü yardımıyla açıklanmıştır (Denklem (3.15)):

$$\alpha = 2(E_{k-k} + E_{s-s} - E_{k-s})/k_B.T \quad (3.15)$$

- $\alpha$  : yüzey entropi faktörü  
 $E_{k-s}$  : bağlanma enerjisi (k:katı, s:sıvı)  
 $k_B$  : Boltzmann sabiti  
 $T$  : sıcaklık

Yüzey entropi faktörü ( $\alpha$ ) kristal büyüme davranışını belirlemesi açısından önemlidir. Örneğin kristal yüzeyi belirli bir  $\alpha$  değerinin altında pürüzlü yüzey oluşturarak sürekli büyüme eğilimi gösterirken, yüksek  $\alpha$  değerleri için tabakalı büyüme sonucu düzgün bir yüzey meydana getirmektedir [21]. Yüzey entropi faktörü ile ilgili daha detaylı araştırmalar Bennema ve Eerden [31], Davey [32,33] ve Bourne [34] tarafından yapılmıştır.

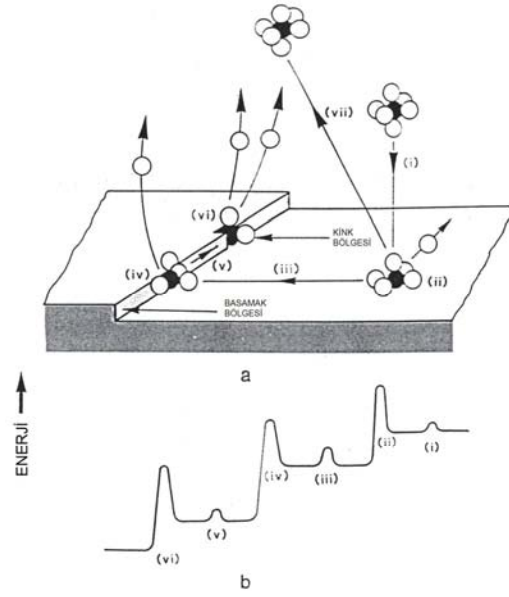
### 3.1.2.1.Kristal Büyüme Aşamaları

Elwell ve Scheel [35] tarafından büyüme ünitelerinin kristal yapı ile bütünleştiği, basamak (step) ve girift (kink) olarak adlandırılan iki tip yüzey bölgesi olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.6' da gösterildiği gibi, iki komşu yüzey ile bağlanan bölge basamak bölgesi (B) olarak tanımlanırken kristal yapısına üç komşu yüzey tarafından bağlanan bölge girift (kink) bölgesi (C) olarak tanımlanmaktadır. Kristal yüzeylerin farklılığının belirlenmesi, kristal büyüme aşamalarının anlaşılması açısından önemlidir. İdeal koşullar altında kristal büyüme süreci aşağıdaki basamakları kapsamaktadır (Şekil 3.7)[21].

- i. Çözünmüş ünitelerin çözüldüden kristal yüzeyine taşınımı
- ii. Kristal yüzeyine adsorpsiyon
- iii. Yüzey üzerine difüzyon
- iv. Basamak (step) bölgesine bağlanma
- v. Basamak boyunca difüzyon
- vi. Girift bölgesinde kristal ile bütünleşme
- vii. Kristal yüzeyinden uzaktaki çözücü molekül katmanının difüzyonu

viii. Kristalizasyon enerjisinin serbest bırakılması ve kristal yüzeyinden taşınımı

Çözünmüş üniteler genellikle çözücü atomlar (veya diğer iyonlar) tarafından çözünmüş iyonlardır. Kristal yüzeyinde büyüme işlemi çözünmüş iyonun yüzey üzerine adsorpsiyonu, basamak bölgesine bağlanması ve girift bölgesinde kristal yapı ile bütünleşmesi adımlarından oluşmaktadır (Şekil 3.7) [35].



Şekil 3.7. Çözelti içerisindeki bir kristalin şematik büyüme gösterimi, a) çözünmüş molekülün hareketi, b) her bir dönüşüme karşılık gelen enerji değişimi [35]

### 3.1.2.2. Difüzyon Kontrollü Büyüme

Bir partikülün kimyasal potansiyel enerjisi azalan partikül boyutu ile arttığından, küçük partikül için çözelti denge konsantrasyonu daha büyük bir tane için geçerli olan denge konsantrasyonundan daha yüksektir. Partikül boyutu ile çözünürlük arasındaki bu bağıntı Thomas-Kelvin Denklemi ile açıklanabilir (Denklem (3.16)):

$$\ln \frac{C}{C_o} = \frac{2\gamma \cdot \hat{V}}{k.T.r} \quad (3.16)$$

- $C_o$  : denge konsantrasyonu  
 $\hat{V}$  : molar hacim  
 $\gamma$  : yüzey enerjisi  
 $k$  : Boltzman sabiti  
 $T$  : sıcaklık  
 $r$  : tane yarıçapı

Bu konsantrasyon farklılığı çözünmüş ünitelerin (iyon veya molekül) difüzyon yolu ile kristal yüzeyine doğru taşınımına neden olur. Difüzyon kontrollü bu taşınım, Fick yasaları ile ifade edilmektedir. Fick' in birinci ve ikinci yasası çözünmüş moleküllerin kristal yüzeyine doğru olan difüzyonunu ve kristal yüzeyinden uzaktaki çözücü moleküllerin difüzyonunu tanımlamaktadır. Yasaya göre kristal yarıçapı Denklem (3.17)' ye göre değişim göstermektedir [21].

$$r = \left[ 2\hat{V} \cdot D \cdot (C_\infty - C_{eq}) \cdot t \right]^{1/2} = \left[ 2\hat{V} \cdot D \cdot C_{eq} (S - 1) \cdot t \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

- $r$  : tane yarıçapı  
 $\hat{V}$  : molar hacim  
 $D$  : difüzyon katsayısı  
 $C_\infty$  : kristal yüzeyinden uzaktaki çözelti konsantrasyonu  
 $C_{eq}$  : kristal yüzeyindeki denge konsantrasyonu  
 $S$  : doyumluk oranı  
 $t$  : zaman

Fick yasasına göre büyüme işlemi için itici güç olan aşırı doyumluk ( $S - 1$ ) değeri küçük taneler için kritik çekirdek boyutunu aşan aşırı doyumluk ( $S - S(r^*)$ ) değeri ile değiştirilebilir. Kritik çekirdek boyutuna karşılık gelen aşırı

doygunluk ( $S(r^*)$ ) değeri, kritik boyuttaki ( $r^*$ ) tanelerin çözüneceği aşırı doygunluk oranını betimlemektedir. Klasik çekirdeklenme teorisinde,  $S - S(r^*)$  değeri pozitif olduğunda çözelti içerisindeki taneler büyüme eğilimi gösterirken,  $S - S(r^*)$  değeri negatif olduğunda kritik boyutun altındaki taneler ( $r^*$ ) çözünürken, kritik boyutun üzerindeki taneler büyür. Küçük tanelerin çözünerek büyük taneler üzerinde büyümesi olarak özetlenen bu davranış literatürde Ostwald olgunlaşması olarak geçmektedir. Çözelti bazlı çöktürme süreçlerinin çoğunda görülen bu eğilim çökme ile sistemin aşırı doygunluk oranının kritik seviyenin ( $S(r^*)$ ) altına düşmesinin bir sonucudur. Başlangıçtaki yüksek aşırı doygunluk oranı sistemde küçük ama sayıca çok çekirdek oluşumuna sebebiyet verir. Çekirdeklenme ve büyüme süreci ile birlikte düşen aşırı doygunluk oranı, kritik değerin altına indiğinde sistemdeki küçük taneler çözünerek düşen aşırı doygunluk oranını kritik seviyenin hemen üzerine çıkarırlar. Sabitlenen aşırı doygunluk değerinde kritik boyuttan büyük taneler, daha küçük olanların harcanması ile büyüme eğilimi gösterir [21].

Konsantrasyon farklılığından doğan büyüme süreci, difüzyon katsayısının bir fonksiyonu olarak ilerlemektedir. Denklem (3.17)' ye göre çözelti konsantrasyonu ( $C_\infty$ ), kristal yüzeyindeki denge konsantrasyonundan ( $C_{eq}$ ) yüksek olduğu sürece ( $t$ ), difüzyon katsayısına ( $D$ ) bağlı olarak büyüme gözlenir [21]. Difüzyon kontrollü büyüme mekanizması Lifshitz, Slyozov ve Wagner (LSW teoremi) [36,37] tarafından da incelenmiştir (Denklem 3.18 ve 3.19).

$$r^3 - r_o^3 = k.t \quad (3.18)$$

- r : ortalama partikül yarıçapı
- $r_o$  : ortalama başlangıç partikül yarıçapı
- k : hız sabiti
- t : zaman

bu denklemde hız sabiti şu şekilde ifade edilebilir:



$$k = \frac{8\gamma.D.\hat{V}^2.C_\infty}{9R_g.T} \quad (3.19)$$

|           |                      |            |                          |
|-----------|----------------------|------------|--------------------------|
| $\gamma$  | : yüzey enerjisi     | $C_\infty$ | : çözelti konsantrasyonu |
| $D$       | : difüzyon katsayısı | $R_g$      | : ideal gaz sabiti       |
| $\hat{V}$ | : molar hacim        | $T$        | : sıcaklık               |

Lifshitz teoremine göre çekirdeklenme sonrası gözlenen kristal büyüme hızı zamanla azalmaktadır. Kristal büyümesinin büyük bir bölümü çekirdeklenme sonrası geçen kısa süre içerisinde tamamlandığı için daha uzun süreler dikkate alındığında, kristal büyümesinin sadece difüzyon tarafından kontrol edildiği düşünülmektedir. Teoremdaki difüzyon katsayısı ( $D$ ), Stokes-Einstein denklemi (Denklem (3.20)) ile tanımlanabilir. Denklem (3.20)' de gösterildiği gibi çözeltinin difüzyon katsayısı sıcaklık ve viskozite tarafından kontrol edilmektedir.

$$D = \frac{k_B.T}{6\pi.\eta.a} \quad (3.20)$$

|        |                          |
|--------|--------------------------|
| $k_B$  | : Boltzmann sabiti       |
| $T$    | : sıcaklık               |
| $\eta$ | : çözelti viskozitesi    |
| $a$    | : çözünmüş iyon yarıçapı |

Difüzyon kontrollü büyüme mekanizması yukarıda bahsi geçen parametrelerin haricinde kristalin sınır tabaka kalınlığı ve kimyasal reaksiyon hızından da etkilenmektedir. Konu ile ilgili daha detaylı bilgi Burton, Prim ve Slichter' ın (BPS teoremi) [38] ve Garside' ın [39,40] çalışmalarında bulunabilir.

### 3.1.2.3.İki Boyutlu (2D) Yüzey Çekirdeklenmesi Kontrollü Büyüme

Yüzey çekirdeklenmesi kontrollü büyüme mekanizması ilk olarak Gibbs tarafından 1928 yılında ortaya atılmıştır. Gibbs' e göre kristal bir yüzey için sürekli büyüme süreci ancak yeni moleküler tabakaların oluşması halinde mümkündür. Bu yaklaşıma göre aşırı doyumluğa ulaşmış bir sistemde yeni bir tabakanın oluşması için gerekli olan enerji değişimi ve kritik çekirdek boyutu sırasıyla Denklem (3.21) ve (3.22)' de gösterilmiştir [41]:

$$\Delta G = \gamma_e \cdot \beta_L \cdot d^2 / [2\beta_A \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(S)] \quad (3.21)$$

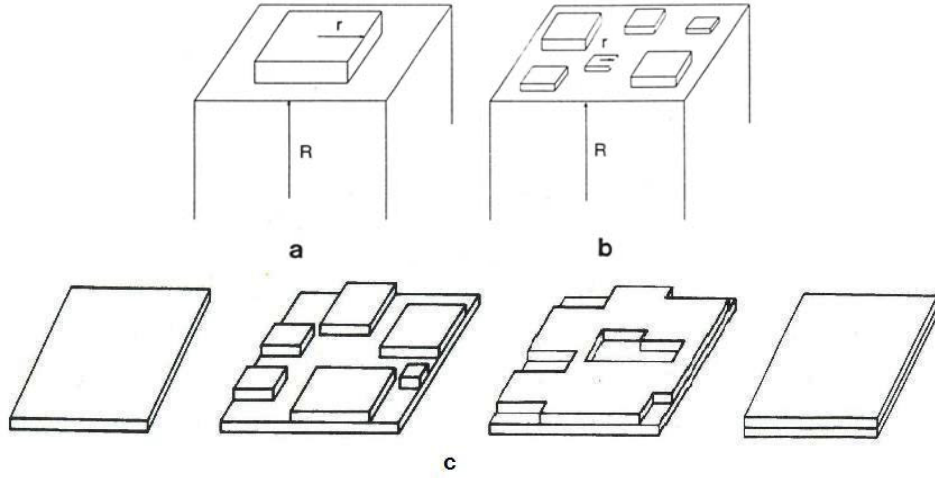
$$r^* = \gamma_e \cdot \beta_L \cdot d^2 / [2\beta_A \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(S)] \quad (3.22)$$

|           |                    |            |   |
|-----------|--------------------|------------|---|
| $\beta_A$ | : 1 (tabaka için)  | T          | : sıcaklık                                  |
| $\beta_L$ | : 4 (tabaka için)  | S          | : doyumluk oranı                            |
| d         | : tabaka kalınlığı | $\gamma_e$ | : birim tabaka uzunluğu için yüzey enerjisi |
| $k_B$     | : Boltzmann sabiti |            |   |

Yüzey çekirdeklenmesi kontrollü büyüme yüzey ya da hacimsel difüzyon yoluyla gerçekleşmektedir. Sıvı faz sistemleri için genelde hacimsel difüzyon büyüme açısından daha etkin bir mekanizmadır. Yüzeyde çekirdeklenme sonrası gerçekleşen büyüme işlemi tek ve çok çekirdekli büyüme olarak iki gruba ayrılmaktadır. Tek çekirdekli büyüme sürecinde oluşturulacak yeni tabaka tek bir çekirdek etrafında gerçekleşirken (Şekil 3.8-a), çok çekirdekli büyüme sürecinde, yeni tabaka yüzeyde birden fazla çekirdeğin büyümesi sonucunda oluşur (Şekil 3.8-b). Tek ve çok çekirdekli yüzey büyüme işlemi için kristal büyüme hızı ve yüzey çekirdeklerinin büyüme süreci aşağıda verilmiştir (Denklem 3.23 ve 3.24, Şekil 3.8)[21]:

$$(dr/dt)_{TC} = \beta_A \cdot r^2 \cdot D \cdot d^{-3} \cdot \exp(-\Delta G/R_g \cdot T) \quad (3.23)$$

$$(dr/dt)_{\zeta C} = \frac{D \cdot d}{3} [N_A \cdot C_{eq} (S - 1)]^{2/3} \cdot \exp(-\Delta G/k_B \cdot T) \quad (3.24)$$



**Şekil 3.8.** Yüzey çekirdeğinin iki boyutlu (2D) büyüme davranışı, a) tek çekirdekli, b) çok çekirdekli büyüme, c) yeni tabaka oluşum süreci [21]

Bu bölüme kadar tane boyutunu belirleyen çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları açıklanmıştır. İzleyen bölümde tane şeklini belirleyen unsurlar üzerinde durulacaktır.

### 3.2. Kristal Şekil Kontrolü

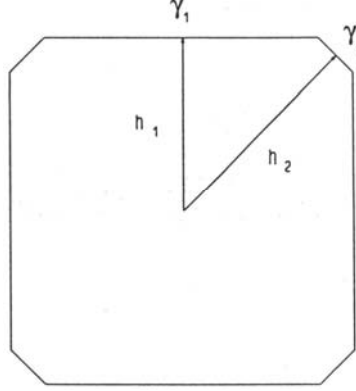
Kristal oluşum sürecinde şekil, termodinamik ve kinetik parametreler tarafından kontrol edilmektedir. Sadece çok düşük aşırı doymunluk oranına sahip sistemlerde kristal şekli termodinamik tarafından belirlenirken pek çok kristal büyüme işleminde şekil kinetik parametreler tarafından kontrol edilmektedir [35].

#### 3.2.1. Termodinamik Açından Şekil Kontrolü

Gibbs [42] denge halindeki bir kristalin şekli için termodinamik bir açıklama getirmiştir. Buna göre bir kristalin toplam serbest enerjisi, o kristali oluşturan hacim, yüzey, kenar ve köşelerin serbest enerjilerinin birleşimidir ve sistem en kararlı şekilde kristallenme eğilimi gösterir. Sabit hacimli bir kristal için, denge şeklinde yüzey serbest enerjisi minimum olacaktır. Wulff [43] bu teoremden yola çıkarak en düşük serbest enerjiye sahip şeklin, yüzeyin özgül

yüzey enerjisinin ( $\gamma_i$ ) merkezden o yüzeye dik mesafe oranına bağlı olarak değiştiğini öne sürmüştür (Denklem (3.25) ve Şekil 3.9).

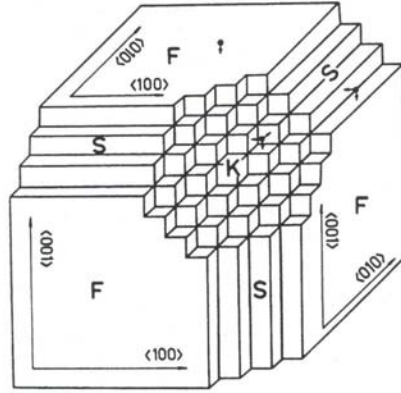
$$\frac{h_1}{\gamma_1} = \frac{h_2}{\gamma_2} = \frac{h_i}{\gamma_i} \quad (3.25)$$



**Şekil 3.9.** Wulff tarafından tanımlanan kristal denge şekli ( $\gamma_2 > \gamma_1$ ) [41]

Denge şeklindeki bir kristalde büyüme davranışı her yüzeyin bireysel yüzey enerjisi ile orantılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Örneğin yüksek enerjili yüzey yüksek büyüme potansiyelinden dolayı sonuçta en düşük yüzey alanına sahip olacaktır [21].

Şekil 3.10' da kübik yapıda kristallenmiş bir sistem görülmektedir. F, S ve K gibi üç farklı yüzey bölgesi içeren kristalde daha pürüzlü olan K ve S yüzeyleri F yüzeyine göre daha yüksek bir büyüme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle kristal şekli yavaş büyüyen F yüzeyi tarafından kontrol edilir [20].

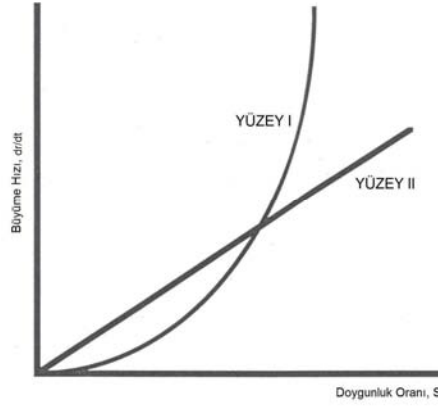


**Şekil 3.10.** Üç boyutlu (3D) kristal gösterimi [20]

Gibbs makroskopik kristaller için elde edilen serbest yüzey enerjisinin şekildeki sapmalardan dolayı termodinamik açıdan dengede oluşmuş bir kristalin yüzey enerjisinden daha yüksek olacağını ve bu tip kristal oluşumlarının hatalar, yüzey pürüzlülüğü ve çözelti içerisindeki safsızlıklar gibi kinetik faktörlere bağlı olarak değiştiğini belirtmiştir [42].

### 3.2.2. Kinetik Açıdan Şekil Kontrolü

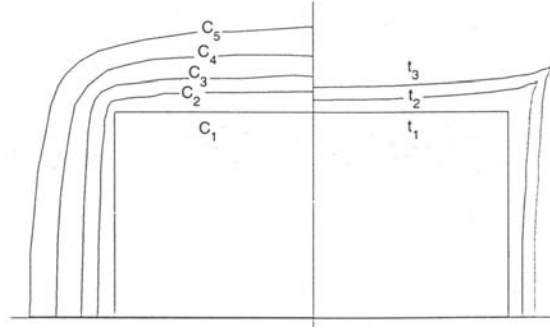
Kristal şekli farklı özelliklere sahip yüzeylerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Farklı özelliklere sahip yüzeyler farklı büyüme davranışı gösterdiğinden kristal yapısı, yüzeylerin büyüme davranış farklılığı sonucunda şekillenmektedir. Şekil 3.10' da farklı yüzeylere sahip kristal şematik olarak gösterilmiştir. Üç farklı yüzey göz önüne alındığında kristal şekli en yavaş büyüyen F yüzeyi tarafından belirlenmektedir. Yavaş büyüyen bir yüzeyin şekil üzerine olan etkisi Şekil 3.11 ile açıklanabilir [21].



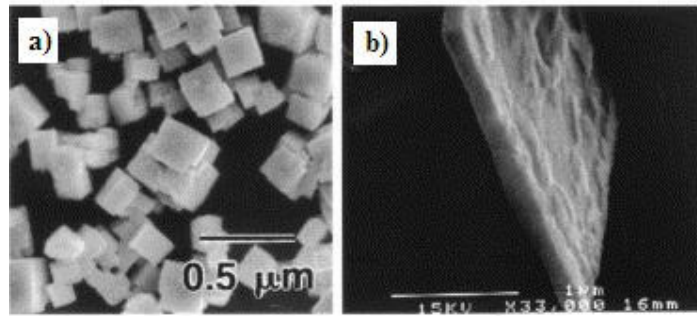
**Şekil 3.11.** Doygunluk oranının bir fonksiyonu olarak büyüme hızı [35]

Şekil 3.11' e göre düşük doymuluk oranları için kristal şekli yavaş büyüyen 1 numaralı yüzey tarafından belirlenirken, belirli bir değerin üzerindeki doymuluk oranı için kristal şekli 2 numaralı yüzey tarafından belirlenmektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak, çözelti bazlı sentez yöntemlerinde kristallenme ile düşen doymuluk oranının, kristal şeklinde zamanla değişime sebebiyet vermesi söz konusudur [44].

Aşırı doymuluğa ulaşmış çözelti içerisinde oluşan kristali çevreleyen çözeltinin konsantrasyon dağılımı, sonuçta oluşan şekle etki etmektedir. Şekil 3.12' de çözelti içindeki kristali çevreleyen iki boyutlu konsantrasyon profili şematize edilmiştir. Sağ tarafta farklı zamanlar sonunda elde edilecek kristal şekilleri gösterilmektedir. Konsantrasyon yoğunlaşması nedeniyle köşelerdeki büyüme hızının yüzeylere oranla %60 oranında daha fazla olduğu görülmektedir. Şekilden yola çıkılarak difüzyon kontrollü büyüme işlemlerinde köşelerin, yüzey merkezlerinden daha hızlı büyüdüğü ve bu eğilimin devamı olarak zamanla şeklin dendirit halini alacağı öngörülmektedir [21]. Ayrıca karıştırma hızının da çözelti içerisinde oluşan şekle etkisi olduğu belirlenmiştir. Örneğin  $PbTiO_3$  sisteminde düşük karıştırma hızlarında kübik kristaller elde edilirken, yüksek karıştırma hızlarında plaka şekilleri elde edilmiştir (Şekil 3.13) [45].



**Şekil 3.12.** Kübik bir kristalin difüzyon kontrollü büyüme süreci [41]



**Şekil 3.13.** Çözelti karıştırma hızının tane şekline etkisi, a) kübik, b) plaka şekilli PbTiO<sub>3</sub> [45]

Şimdiye kadar difüzyon kontrollü büyüme sürecinde kristal şeklinin nasıl belirlendiği açıklanmıştır. Yüzey çekirdeklenme kontrollü büyüme sürecinde ise kristal şekli doygunluk oranına bağlı olarak değişmektedir. Düşük doygunluk oranlarında yüzeyde oluşan çekirdek yavaş büyüme sonucunda düz bir yüzey oluştururken, kritik doygunluk oranının üzerinde yüzeyde birden fazla çekirdek oluşumunu izleyen büyüme sonucunda düzlemsel ve düzgün yüzey şekli kaybedilir [21].

### 3.2.3. Safsızlık ve Yüzey Ajanlarının Kristal Şekline Etkisi

Büyüyen bir kristalin yüzeyine seçimli olarak adsorbe olan safsızlıklar, kinetik faktörler tarafından belirlenen kristal şeklini önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu etki ilk olarak 1783 yılında Rome de L'Isle [46] tarafından doygunluğa ulaşmış NaCl çözeltisine üre ilavesi sonucunda kristal şeklinin kübikten

oktahedrale dönüştürülmesi ile keşfedilmiştir. Kristal büyümesi yüzey ile ilgili bir süreç olduğundan, kristal yüzeyinde toplanan safsızlıkların büyüme hızına ve dolayısıyla kristal şekline etki etmesi gayet doğaldır. Sistem içerisinde bulunan safsızlıklar;

- Kristal yüzeyine beslenen malzeme miktarını düşürür
- Özgül yüzey enerjisini düşürür
- Büyüyen yüzeyleri bloke ederek büyüme sürecini yavaşlatır.

Kristal yüzey özelliklerini değiştiren safsızlıklar dört ana başlık altında toplanabilir.

- İyonlar (anyon veya katyonlar)
- İyonik yüzey ajanları (anyonik veya katyonik ajanlar)
- İyonik olmayan yüzey ajanları (polimerler)
- Kimyasal bağlayıcı kompleksler (enzimler)

Her bir yüzey ajanının belirli bir kristal yüzeyine tutunma eğilimi vardır. Seçimli tutunma sonucunda yüzeyin özgül enerjisi Denklem (3.26)' e bağlı olarak düşüş gösterir [42]

$$-d\gamma = \Gamma R_g T d(\ln a_2) \quad (3.26)$$

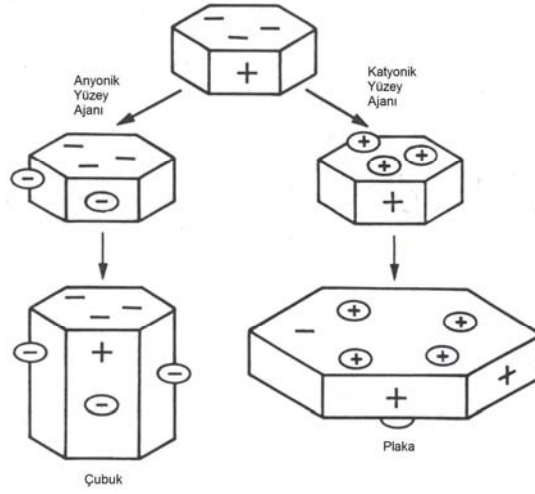
- $d\gamma$  : özgül yüzey enerji değişimi  
 $\Gamma$  : birim yüzeye tutunan atom sayısı  
 $R_g$  : gaz sabiti  
 $T$  : sıcaklık  
 $a_2$  : çözelti içerisindeki ajanın hareketliliği

Kristalin her bir yüzeyi birbirinden farklı özelliklere sahip olduğu için, yüzey adsorpsiyonu açısından farklı davranışlar göstermektedir. Yüzey ajanlarının kristal yüzeyine seçimli adsorpsiyonu sonucunda büyüme için etkin yüzey



alanının, dolayısıyla o yüzey için büyüme kinetiğinin düşeceği Burrell [47] tarafından açıklanmıştır. Mullin [48] büyüme kinetiğindeki bu düşüşü safsızlıkların yüzeydeki etkin aşırı doygunluğu düşürmesi, yüzeye doğru olan difüzyonu yavaşlatması ve büyüme için gerekli olan birimlerin yüzey ile birleşmesini engellemesi ile açıklamıştır.

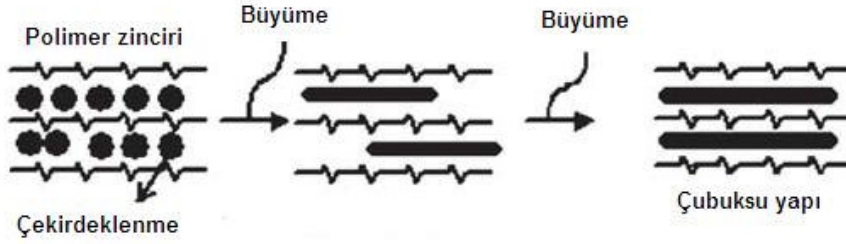
Şekil 3.14' te iyonik safsızlıkların polar bir kristalin büyüme davranışı üzerine olan etkisi şematize edilmiştir. Farklı yüzey özelliklerine sahip kristal, anyonik ve katyonik safsızlıkların bulunduğu ortamda farklı büyüme davranışları göstermektedir. Anyonik safsızlık prizmatik yüzeye tutunarak bu yüzeyin büyümesini yavaşlatırken, katyonik safsızlıklar kristalin bazal düzlemlerine tutunmaktadır. Farklı yüzeylere adsorpsiyon sonucunda çeşitli kristal şekilleri elde edilebilmektedir. Bu yöntem endüstriyel bazda şekil kontrollü toz üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [49].



**Şekil 3.14.** Anyonik ve katyonik safsızlıkların kristal büyüme davranışına etkisi [41]

İyonik safsızlıkların yanısıra çözelti içindeki organik yüzey ajanlarının inorganik kristal büyümesine etki ettiği gözlenmiştir. Blok polimerler olarak adlandırılan bu yapılar farklı polimer gruplarının bir araya gelerek oluşturduğu amfifilik moleküllerdir. Blok polimerlere örnek olarak polistiren-poliisopren, polistiren-polibütadien, ve polietilen-polimetakrilik asit verilebilir. Bu tür yapıların seçimli yüzeylere adsorpsiyonu sonucunda yüzey özelliklerinin

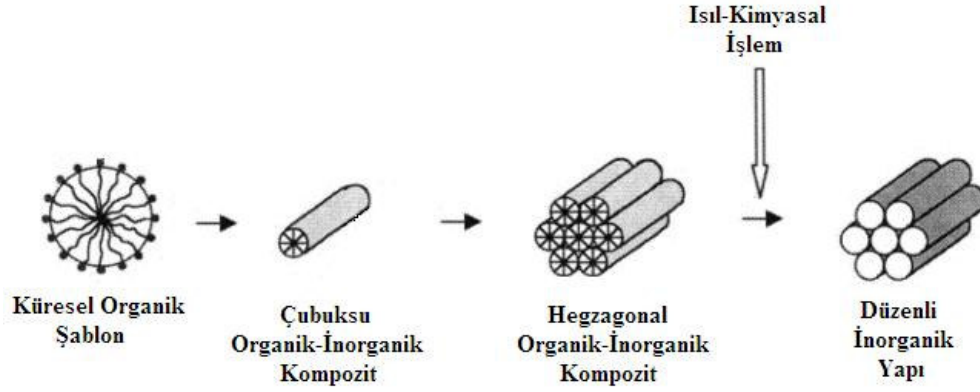
değişmesi ile kristal büyüme davranışı değişmektedir. Genelde polimerik bazlı yüzey ajanları tutundukları yüzeyin enerjisini düşürerek büyüme hızını azaltırlar. Bunun sonucunda kristal şeklinin kontrol edilmesi mümkündür. Şekil 3.15’ te polimer bazlı yüzey ajanlarının kristal şekli üzerine olan etkisi şematize edilmiştir [50].



Şekil 3.15. Polimer zincirinin kristal büyüme sürecine etkisi [50]

1990’ ların başında polimerik yüzey ajanlarının düzenli şekilde bir araya gelmesi sonucunda yeni bir oluşum modeli ortaya atılmıştır. Prensipte düzenli yapının oluşumu organik bazlı yüzey ajanlarının belirli bir düzende bir araya gelerek, inorganik malzeme için şablon (template) görevi üstlenmesi temeline dayanmaktadır. Polimer bazlı şablon, yapının düzenli büyümesini sağlamanın yanında, büyüme için gerekli olan serbest yüzeyleri oluşturması sonucunda çekirdeklenme işleminin başlaması için aşılması gereken aktivasyon enerjisini de düşürmektedir. Büyüme sonrasında yapıda şablon görevi üstlenen organik moleküllerin ısı veya kimyasal işlemler ile oluşan düzenli yapıya zarar vermeden uzaklaştırılması mümkündür [51-53].

Düzenli polimerik yapılar direkt [51,52] ve dolaylı iyonik etkileşim [54] ve nötr hidrojen bağlanması [55,56] ile oluşmaktadır. Geleneksel yüzey ajanlarının yanında blok polimerler de şablon görevi üstlenebilmektedir [57-59]. Organik moleküllerin bir araya gelerek düzenli şablonlar oluşturma mekanizması Şekil 3.16 ile açıklanabilir.



**Şekil 3.16.** Organik şablon üzerine büyüme modeli [51]

Çözeltide bulunan organik moleküllerin çözülebilir metal katyonları ile bir araya gelmesi sonucunda sistemde düzenli organik şablonlar oluşur. Oluşan düzenli organik şablonlar sistemde çekirdeklenecek katı partiküller için serbest yüzey oluştururlar. Çekirdeklenme sürecinin organik yüzeyler üzerinde seçimli olarak gerçekleştirilmesini takiben gelişen büyüme süreci sonunda düzenli organik-inorganik kompozit yapılar elde edilir. Organik yapıların sistemden uzaklaştırılması ile birlikte sentezlenen inorganik malzeme kontrollü bir morfolojide üretilmiş olur [51,52]. Bu tür sistemler düzenli yapıları, 2 ile 50 nm arasında değişen ayarlanabilir por boyutu ve basit üretim süreci ile nitelendirilmektedir. Organik şablon modeli ile morfoloji ve mikroyapı kontrolü pek çok uygulama alanı için ilgi çekici bir üretim yöntemidir. Morfoloji kontrolünün yanı sıra, organik bileşenlerin uzaklaştırılması sonucunda elde edilen porozitenin boyut ve dağılımının kontrol edilebilmesi de özellikle altlık ve moleküler filtreleme uygulamalarında avantaj sağlamaktadır [60].

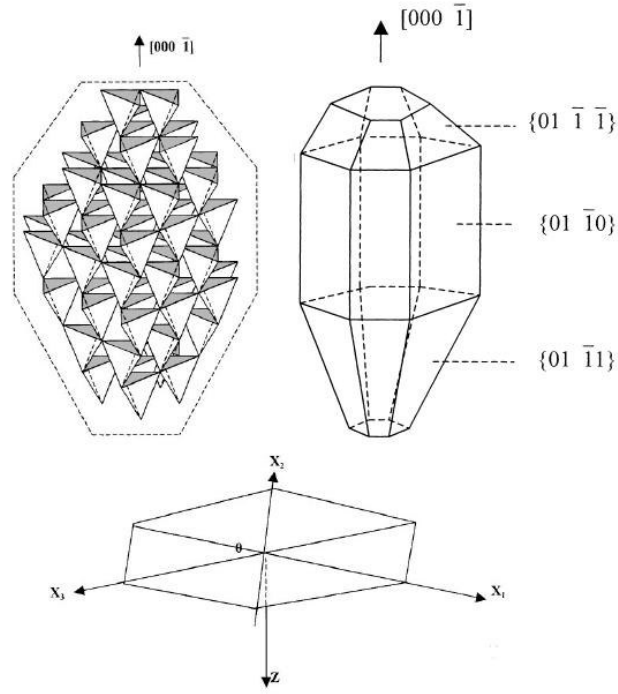
Polimerik katkılar kristal şeklini değiştirmesinin haricinde, partiküller arası etkileşim kuvvetlerini değiştirerek çözelti kararlılığını da sağlamaktadır. Sterik kararlılık olarak adlandırılan bu kavram, tane yüzeyine adsorbe olmuş polimer zincirinin taneler arasında fiziksel bir bariyer vazifesi görmesi temeline dayanmaktadır. Çözelti içerisindeki partiküller arası kuvvetler oluşan tanelerin aglomere olma davranışını belirlediğinden, oluşacak aglomere özellikleri kullanılan polimerik katkılar tarafından belirlenmektedir [21]. Örneğin alkol

içerisinde gerçekleştirilen  $TiO_2$  çöktürme deneyinde hidroksiselülozun oluşan aglomere şekline etkisi Jean [61] tarafından araştırılmıştır.

### 3.3. Çinko Oksit Kristalinin Büyüme Davranışı

Kristallerin büyüme davranışları temelde o kristalin iç yapısı tarafından belirlenmekle birlikte; sıcaklık, doymuluk oranı, çözelti pH' ı, sistemdeki safsızlıklar gibi dış etmenlere bağlı olarak da değişim göstermektedir. Kristal büyüme davranışı teoride bir çok yasa [62,63] tarafından modellenmesine rağmen, yapılan modellemelerin tümünde eksiklikler bulunmaktadır. Örneğin bahsi geçen modellemeler polar kristallerin büyüme davranışını ve farklı koşullar altında kristallenmeyi yeterince açıklayamamaktadır. 1994 yılında Wei-zhuo Zhang [64] tarafından eski modellerin bir adım önüne geçen bir hipotez ortaya atıldı. Hipoteze göre kristallenme prosedüründe, koordinasyon sayısı kristalin koordinasyon sayısına eşit olan kompleks halindeki katyon, büyüme ünitesi olarak adlandırılır ve büyüme işlemi bu ünitelerin belirli bir dizilimde bir araya gelmesi ile meydana gelmektedir.

Çinko oksit c yönünde polar bir kristaldir ve kristal yapısını, her bir  $Zn^{+2}$  katyonunun dört tane  $O^{-2}$  anyonu tarafından çevrelenmesi sonucu oluşan tetrahedron (dörtgen) kristal üniteleri oluşturmaktadır. Çinko oksit kristallerinin hegzagonal geometride şekillenmesinin nedeni, kristali oluşturan tetrahedronların farklı kristal yüzeylerinde farklı dizilimler göstermesidir. Şekil 3.17' de ZnO kristalini oluşturan ünitelerin dizilimi şematize edilmiştir [19].



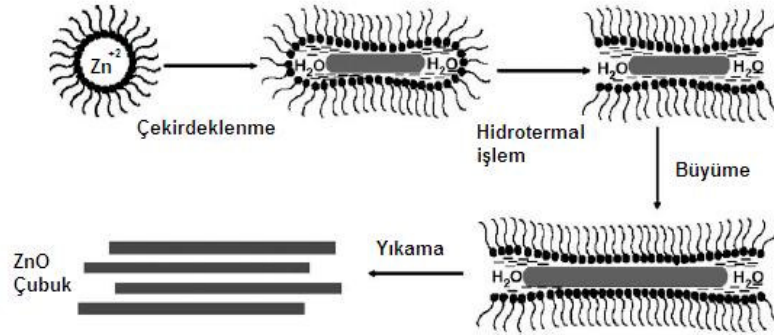
Şekil 3.17. ZnO kristalinin büyüme davranışının şematik gösterimi [64]

Kinetik açıdan bakıldığında kristal büyüme işlemi, büyüme ünitelerinin oluşturulması ve ara yüzeyde bu ünitelerin kristal kafes yapısına katılmasını kapsamaktadır. Bu durumda büyüme ünitelerinin hangi ara yüzeyde kafes yapısına katıldığı önem kazanmaktadır. Bir kristalin büyüme davranışı, o kristali oluşturan yüzeylerin büyüme davranışı tarafından belirlenmektedir. Yüzeylerin büyüme davranışı ise o yüzeyi oluşturan büyüme ünitelerinin dizilimleri tarafından belirlenir. Şekil 3.17’deki ZnO kristali incelendiğinde, tetrahedronlardan oluşan büyüme ünitelerinin farklı yüzeylerde farklı dizilimler oluşturduğu görülmektedir. Örneğin kristalin  $[0001]$  yönüne dik yüzey, tetrahedronların köşeleri tarafından oluşturulurken,  $[000\bar{1}]$  yönüne dik yüzey, tetrahedronların alt yüzeyleri tarafından oluşturulmuştur. Düz yüzeylerin büyüme hızı pürüzlü yüzeylere nazaran daha yavaş olduğundan, ideal büyüme şartları altında ZnO kristalinin  $[0001]$  yönünde  $[000\bar{1}]$  yönüne oranla daha hızlı büyümesi beklenmektedir. Diğer yüzeyler incelendiğinde,  $\{01\bar{1}\bar{1}\}$  düzleminin yarısı tetrahedronların köşeleri tarafından oluşturulurken, diğer yarısı tetrahedronların

kenarları tarafından oluşturulmaktadır.  $\{0\ 1\ \bar{1}\ 1\}$  düzleminde ise yüzeyin yarısı tetrahedronların yüzeyleri tarafından oluşturulurken diğer yarısı tetrahedronların kenarları tarafından oluşturulmaktadır. Bu hipoteze göre ZnO kristalinin farklı yüzeylerinin büyüme hızları, aşağıdaki gibi sıralanmaktadır [19].

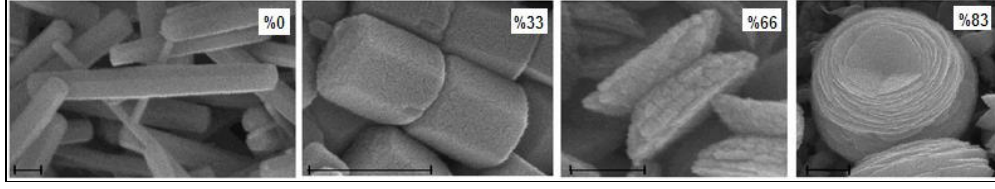
$$V_{\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle} > V_{\langle 0\ 1\ \bar{1}\ \bar{1} \rangle} > V_{\langle 0\ 1\ \bar{1}\ 0 \rangle} > V_{\langle 0\ 1\ \bar{1}\ 1 \rangle} > V_{\langle 0\ 0\ 0\ \bar{1} \rangle}$$

İdeal koşullar altında büyüme davranışı açıklanan ZnO kristali, iyonik ve polimerik yüzey ajanları gibi dış etmenler varlığında farklı büyüme davranışı göstermektedir. Örneğin anyonik bir yüzey ajanı olan sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında ZnO kristalinin büyüme davranışı Şekil 3.18’ te şematize edilmiştir. Aşırı doyguluk öncesi sistemde iyonik halde bulunan  $Zn^{+2}$  moleküllerini saran SDS yüzey ajanları, aşırı doyguluk sonrası gözlenen büyüme işlemini kontrol etmektedirler.[65]



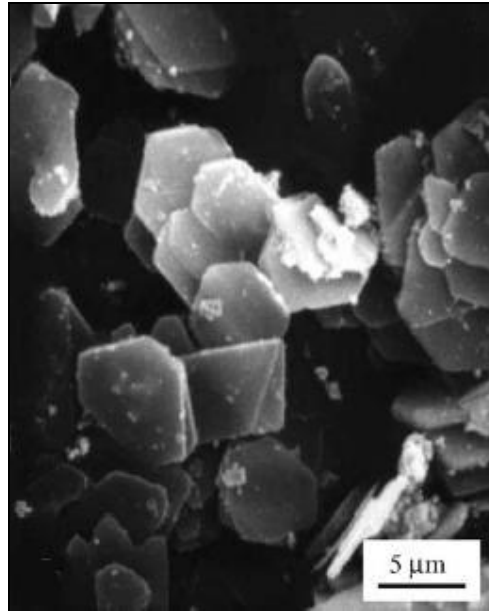
**Şekil 3.18.** SDS varlığında ZnO kristal oluşumunun şematik gösterimi [65]

ZnO kristalinin büyüme davranışı, diğer bir dış etmen olan blok polimerler tarafından da değiştirilebilmektedir. Örneğin polietilen oksit-polimetilakrilik asit (PEO-b-PMAA) blok polimeri ZnO’ in (0001) yüzeyine adsorbe olarak bu yüzeyin büyüme hızını düşürmektedir. Şekil 3.19’ da değişen blok polimer oranları ile ZnO kristalinin büyüme davranışındaki değişim görülmektedir. Polimer ilavesi yapılmadan büyütülen ZnO kristalleri, [0001] yönünde büyümüş çubuksu yapıdayken, artan polimer ilavesi sonucunda bu yöndeki büyüme hızı düşürülerek plakalı yapı elde edilmiştir [66].



**Şekil 3.19.** Farklı oranlardaki (PEO-b-PMAA) blok polimer ilavesi ile oluşan ZnO mikroyapıları [66]

Su bazlı sistemler haricinde ZnO' in organik çözücüler içerisindeki büyüme davranışı Chen ve ark. [67] tarafından incelenmiştir. Gliserol içerisinde solvotermal yöntem ile sentezlenen ZnO' in, plakalardan meydana geldiği gözlenmiştir. Organik çözücü içerisinde gerçekleşen sentezde plaka oluşumu yönlü bağlanma (oriented attachment) modeli ile açıklanmıştır. Bu modele göre sistemde oluşan organik-inorganik şablonların plakalar için çekirdek görevi üstlenmesi sonucunda düzenli plaka yapısı elde edilmiştir. 500°C' de gerçekleştirilen kalsinasyon sonrası elde edilen ZnO plaka mikroyapısı Şekil 3.20' de görülmektedir.



**Şekil 3.20.** 500°C' de 4 saat süreyle gerçekleştirilen kalsinasyon sonrası elde edilen ZnO plakalar [67]

#### 4. ÇİNKO OKSİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Geniş bir kullanım alanına sahip olan ZnO tozu farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler ile sentezlenmektedir. Bunlardan bazıları kimyasal (CVD) ve fiziksel (PVD) buhar birikimi [68,69], ark deşarj [70], lazer ile aşındırma [71], sol-jel [72], direkt-homojen çöktürme [73,74] ve hidrotermal sentez [75] gibi yöntemlerdir.

Günümüzde boyut ve şekil kontrollü ZnO toz üretiminde yaygın olarak kullanılan sentez yöntemi buhar fazı taşınımıdır. Belirli parametrelerin (sıcaklık, gaz basıncı) değiştirilmesi ile şekil ve boyut kontrollünün sağlanabildiği bu yöntemde karşılaşılan en önemli dezavantaj yüksek maliyettir. Karmaşık sisteme ve pahalı başlangıç malzemelerine ihtiyaç duyulması ve yüksek sıcaklıklarda yapılan sentez üzerinde kontrolün düşük olması, buhar fazı sentez yöntemlerini özellikle büyük miktarlardaki üretimler için sınırlamaktadır [76].

Buhar fazı sentez yöntemlerine alternatif olarak daha düşük sıcaklıklarda, nispeten daha az maliyet ile üretime olanak tanıyan direkt ve homojen çöktürme gibi çözelti bazlı kimyasal sentez yöntemleri özellikle son yıllarda çekiciliğini arttırmaktadır. Maliyet açısından avantajlı olmasının yanında, düşük sıcaklıklarda yapılan sentezlerin şekil ve boyut kontrolü açısından da avantajlı olduğu gözlenmiştir. Çözelti bazlı kimyasal sentez yöntemleri ile çubuksudan küresele kadar farklı morfolojide ZnO tozlarının üretilmesi mümkündür [76]. Tüm bu avantajlarına rağmen çözelti bazlı kimyasal sentez yöntemleri sadece belirli konsantrasyon aralığında şekil ve boyut kontrolü sağlayabilmesi ve sentez sonrası yüksek sıcaklıklarda (>400°C) gerçekleştirilen kalsinasyon işlemine ihtiyaç duyması nedeniyle özellikle büyük çaptaki üretimler için geliştirilmesi gereken bir yöntemdir [77].

Yüksek kalitede metal oksit tozlarının sentezlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem hidrotermal sentezdir. Hidrotermal sentez başlangıç bileşenlerini içeren sıvı bazlı çözeltinin, yüksek sıcaklık ve basınç altında işleme tabi tutulmasıdır. Başlangıç bileşenleri çözelti halinde hazırlanmasına karşın kinetik açıdan hidrotermal sentez daha yüksek difüzyon hızına sahip olmasına rağmen, katı hal reaksiyonları ile benzerlik göstermektedir [78]. Hidrotermal işlemde



belirli sıcaklıkta atmosferik basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç sonucu düşen serbest oluşum enerjisi ( $\Delta G$ ) ile kararlı hale getirilirler [79].

Hidrotermal yöntem ile metal oksit sentezinde yaygın olarak kabul edilen iki farklı mekanizma bulunmaktadır. Bu mekanizmalar direkt (in-situ) dönüşüm ve çözünme-çökelme (dissolution-reprecipitation) olarak adlandırılmaktadır. Direkt (in-situ) dönüşüm mekanizması çözelti içerisinde dağıtılan başlangıç bileşenlerinin doğrudan polimorfik veya kimyasal faz dönüşümüne uğramasını içermektedir. Çözünme-çökelme mekanizması ise başlangıç bileşenlerinin öncelikle hazırlanan çözelti içerisinde çözünmesini, sonrasında aşırı doygunluğa ulaşmasını takiben çökmesini kapsamaktadır [80].

Değişen sentez parametreleri ile boyut ve şekil kontrolünün mümkün olduğu hidrotermal sentezin diğer kimyasal sentez yöntemlerine göre en büyük avantajı tek basamakta oksit eldesidir. Sentez sonrası ayrıca bir ısıl işleme ihtiyaç duyulmadığından şekil kontrollü, dar tane boyut dağılımına sahip, iyi dağılmış (aglomeresiz) metal oksit tozlarının büyük çapta üretimi yapılabilmektedir [81]. Buna ek olarak diğer kimyasal sentez yöntemlerine nazaran hidrotermal sentezde daha yavaş artış gösteren sistem içi doygunluk oranı ile oluşan kristallerin büyüme davranışı ve şekli daha hassas bir biçimde incelenebilmektedir. Bu nedenle hidrotermal yöntem, ZnO kristallerinin oluşum ve büyüme süreçlerinin incelenmesinde kullanılabilir ideal bir metottur [19].

Verilen teorik bilgilerin eşliğinde, "Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Solvotermal Yöntemle Sentezlenmesi" konulu çalışmada, solvotermal sentez yöntemi ile organik çözücüler eşliğinde üretilen çinko oksit tozunun tane boyut ve şekil parametrelerinin kontrol edilmesi amaçlanmıştır.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada solvotermal sentez yöntemi kullanılarak üretilen ZnO tozunun şekil ve boyut gibi fiziksel karakteristikleri kontrol edilmeye çalışıldı. Bu amaç doğrultusunda Li ve ark. [19] ile Chen ve ark. [67] yaptığı çalışmalar temel alınarak solvotermal sentez deneyleri yapıldı. Deneysel çalışmalarda çinko kaynağı olarak çinkonitratheksahidrat ( $Zn(NO)_3 \cdot 6H_2O$ , Merck), pH ayarlayıcısı olarak da heksametilentetramin (HMT,  $C_6H_{12}N_4$ , Merck) kimyasalları seçildi. Seçilen kimyasallar gliserol ( $C_3H_8O_3$ , Merck) ve metanol ( $CH_4O$ , Merck) içerisinde çözülerek sentez için gerekli olan başlangıç çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan başlangıç çözeltilerinde 0.05 M  $Zn(NO)_3 \cdot 6H_2O$ ' a karşılık 0.05 M HMT konsantrasyonu kullanıldı.

Solvotermal sentez ile üretilen tozun deneysel akım şeması Şekil 5.1' de sunulmuştur. Başlangıçta metanol ve gliserol gibi iki farklı çözücü içerisinde 0.05 M  $Zn(NO)_3 \cdot 6H_2O$  çözüldü, daha sonra kontrollü bir şekilde 0.05 M HMT ilavesi yapıldı. HMT ilavesi sırasında çözeltinin pH' ı sürekli kontrol edildi<sup>1</sup> ve hacimce %5' lik  $HNO_3$  çözeltisi kullanılarak solvotermal işlem öncesi çökme önlendi. Hazırlanan başlangıç çözeltisi otomatik pipet<sup>2</sup> yardımıyla toplam kapasitesi 23 ml olan teflon hazneli reaktör<sup>3</sup> içerisine hacimce % 70 doluluk oranında (16.1 ml) dolduruldu. 100°C' lik fırında<sup>4</sup> 5 saat süreyle solvotermal işleme tabi tutulan çözelti, sentez sonrası pH' ı ölçüldükten sonra 5 kez santrifüj<sup>5</sup> ile yıkandı ve dondurmali kurutucu<sup>6</sup> yardımıyla kurutuldu. Kurutulan tozların TG/DTA analiz sonuçlarına göre kalsinasyon rejimi belirlendi.

Sentez süresinin üretilen toz özelliklerine etkisini görmek amacıyla 5 saatlik standart sentez süresinin yanısıra gliserol sistemi için 15 ve 30 dk, ve her iki çözücü sistemi için 1 ve 15 saatlik sentez süreleri de denendi.

---

<sup>1</sup> Thermo Electron Corporation, Orion 950, MOSFET pH metre, A.B.D.

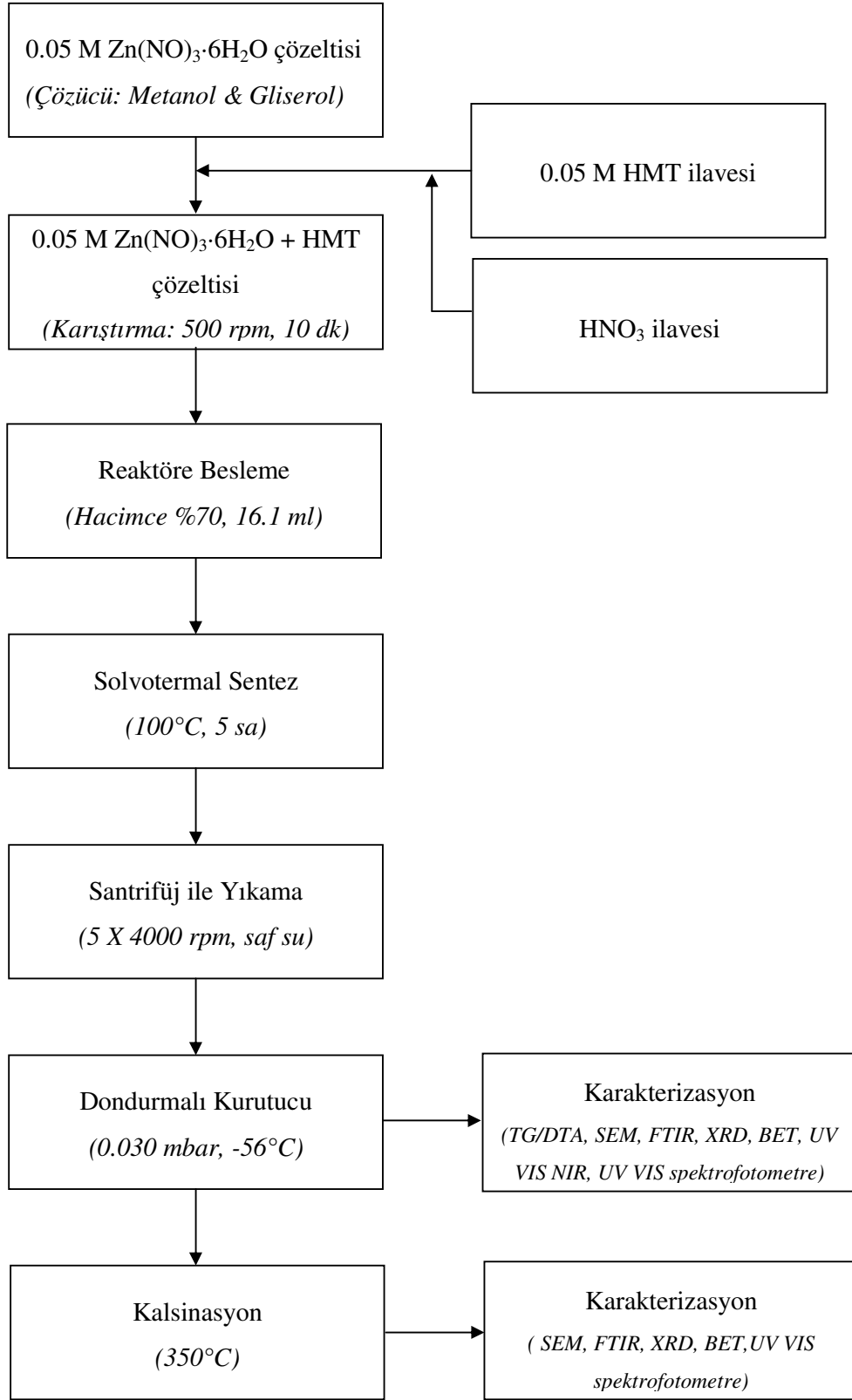
<sup>2</sup> Eppendorf Research 5000, Almanya

<sup>3</sup> Parr Instrument Company, Acid Digestion Bombs 4744, A.B.D.

<sup>4</sup> Nüve FN 500 Etüv, Türkiye

<sup>5</sup> Hettich Zentrifugen, Universal 32, Almanya

<sup>6</sup> Labconco, FreeZone 6, A.B.D.



**Şekil 5.1.** Solvotermal yöntem ile ZnO toz sentezinde kullanılan akım şeması

Bir diğ er değ işken olan başlangıç konsantrasyonunun toz karakteristikleri üzerine olan etkisinin araştırılması amacıyla gliserol çözetlisindeki  $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ve HMT konsantrasyonları 0.05 M haricinde, 0.1 M için de denendi. Ayrıca molce 1/1 olarak sabit tutulan  $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ /HMT oranı, 1/5 ve 5/1 olarak değ iştirildi ve üretilen toz özelliklerindeki değ işimler incelendi. Sentezde kullanılan konsantrasyon, süre ve sıcaklık değ erleri Çizelge 5.1' de sunulmuştur.

**Çizelge 5.1.** Solvotermal yöntem ile ZnO toz üretiminde kullanılan sentez parametreleri

| Çözücü   | [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ]<br>(mol/l) | [HMT]<br>(mol/l) | Sentez Süresi | Sıcaklık<br>(°C) |
|----------|---|------------------|---------------|------------------|
| Gliserol | 0.05                                    | 0.05             | 15 dk         | 100              |
| Gliserol | 0.05                                    | 0.05             | 30 dk         | 100              |
| Gliserol | 0.05                                    | 0.05             | 1 sa          | 100              |
| Gliserol | 0.05                                    | 0.05             | 5 sa          | 100              |
| Gliserol | 0.05                                    | 0.05             | 15 sa         | 100              |
| Gliserol | 0.1                                     | 0.1              | 5 sa          | 100              |
| Gliserol | 0.05                                    | 0.01             | 5 sa          | 100              |
| Gliserol | 0.01                                    | 0.05             | 5 sa          | 100              |
| Metanol  | 0.05                                    | 0.05             | 1 sa          | 100              |
| Metanol  | 0.05                                    | 0.05             | 5 sa          | 100              |
| Metanol  | 0.05                                    | 0.05             | 15 sa         | 100              |

Üretilen tozların faz analizi x-ışını difraktometresinde<sup>7</sup> Cu  $K\alpha_1$  ışınımları kullanılarak 30-70° aralığında, 2°/dk tarama hızı ile yapıldı. Tozların termomekaniksel davranışı TG/DTA<sup>8</sup> analizleri ile kuru hava atmosferi altında yapılırken, yapı içindeki bağlar FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrometresinde<sup>9</sup> üretilen tozun ağırlıkça %1 oranında KBr pelet içerisinde seyreltilmesi ile belirlendi. Tozların ortalama tane boyutu, tane boyut dağılımı ve

<sup>7</sup> Rigaku-Rint 2200 XRD, Nagoya, Japonya

<sup>8</sup> Netzsch STA 409 PG TG/DTA, Almanya

<sup>9</sup> Bruker Tensor 27 FTIR, Almanya

tane morfolojisi taramalı elektron mikroskopunda<sup>10</sup>, ikincil elektron görüntüleme tekniği kullanılarak incelendi. Üretilen tozların yüzey alanı BET<sup>11</sup> yüzey alanı ölçüm cihazı ile ölçüldü ve eşdeğer küresel çap değeri Denklem (5.1) ile hesaplandı.

$$S = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (5.1)$$

S : Yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)      D : Eşdeğer küresel çap  
ρ : Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)

Toz üretimi aşamalarında başlangıç çözeltisindeki ve solvotermal işlem uygulanan çözelti içerisindeki değişim, UV-VIS NIR<sup>12</sup> (UV Visible Near Infrared) spektrometre sonuçları ile gözlemlendi. Üretilen tozların UV ışığı soğurma özelliği kuvars UV tüpleri üzerine yapıştırılan Transpore<sup>13</sup> bandın üzerine, gliserol içerisinde ağırlıkça %1 oranında dağıtılmış toz ile hazırlanan çözeltiden 40 mg sürülerek 280-400 nm aralığında çift ışınlı UV spektrofotometresi<sup>14</sup> ile UV spektrumları alınarak incelendi.

---

<sup>10</sup> Zeiss 50 Supra VP FESEM, İngiltere

<sup>11</sup> Quantacrom Autosorb 1C, A.B.D.

<sup>12</sup> Shimadzu UV-VIS NIR , Japonya

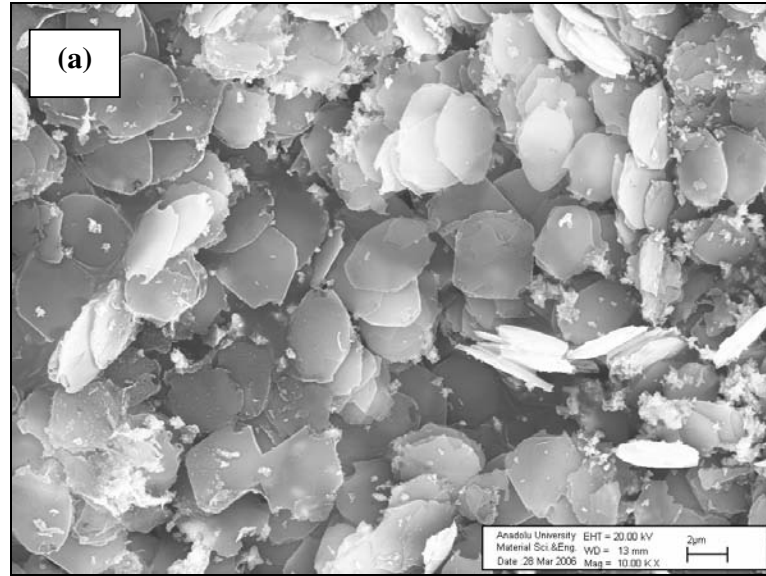
<sup>13</sup> 3M Transpore Plastik Flaster, A.B.D.

<sup>14</sup> Shimadzu UV-160A UV-VIS Spektrofotometre, Japonya

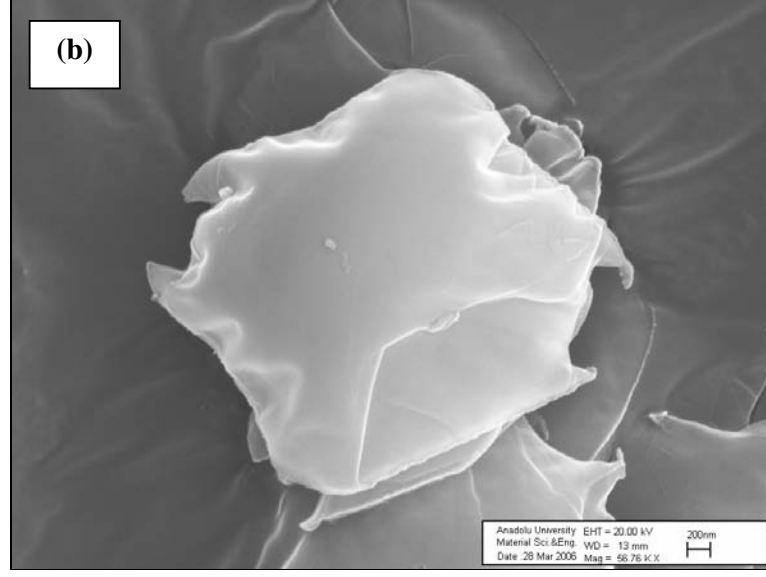
## 6. SONUÇLAR

### 6.1. Gliserol Çözeltisi ile Solvotermal Sentez

Gliserolün çözücü bileşen olarak kullanıldığı solvotermal sentezde çinko kaynağı olarak 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi kullanılmıştır. Sistemin sıcaklıkla birlikte homojen bir doygunluğa ulaşması için ısıl bozunum özelliğine sahip hekzametilentetramin (HMT) kullanılmıştır. 0.05 M HMT ilavesi oda sıcaklığında çözeltinin pH değerini arttırması nedeniyle, sentez öncesi meydana gelebilecek herhangi bir çökelmenin önlenmesi amacıyla HMT eklemesi sırasında çözeltinin pH' ı hacimce %5' lik  $HNO_3$  çözeltisi ile kontrol altında tutulmuştur.  $100^\circ C$ ' de 5 saatlik solvotermal işlem sonrası sentezlenen tozların SEM görüntüsü Şekil 6.1' de sunulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde tozların plaka şeklinde ve ortalama tane boyutunun 4-5  $\mu m$  arasında olduğu gözlenmektedir.

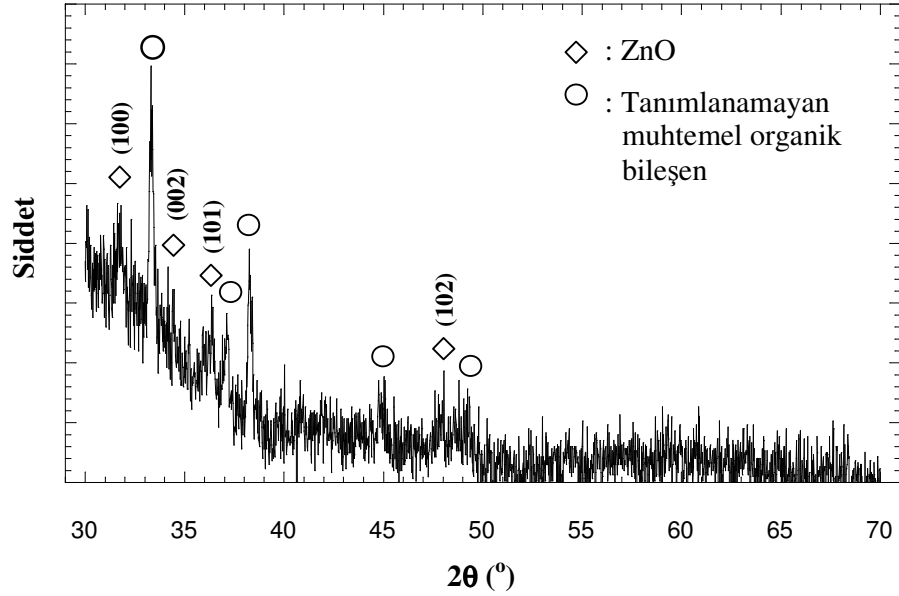


**Şekil 6.1.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ ' de 5 sa solvotermal sentez ile üretilen tozun (a) genel mikroyapısı, (b) tek plaka görüntüsü



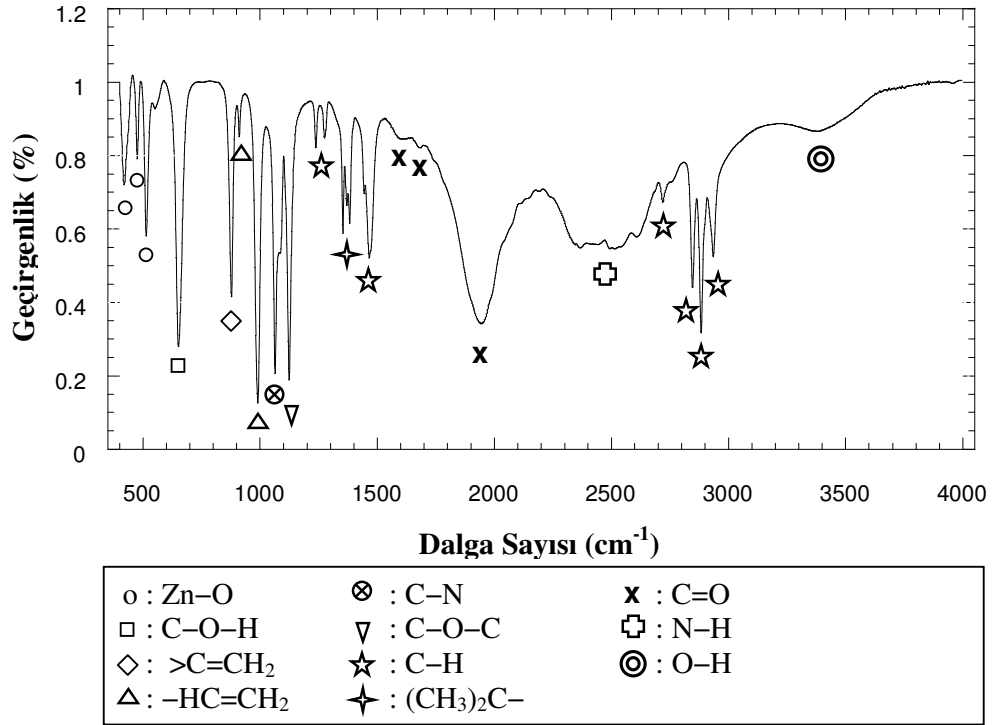
**Şekil 6.1.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ ' de 5 sa solvotermal sentez ile üretilen tozun (a) genel mikroyapısı, (b) tek plaka görüntüsü

Sentezlenen plaka şeklindeki tozlara ait XRD analiz sonucu Şekil 6.2' de sunulmuştur. XRD deseninde  $ZnO$ ' e ait dört adet pik görülmesine karşın, tanımlanamayan bazı pikler gözlenmiştir.



**Şekil 6.2.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ 'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni

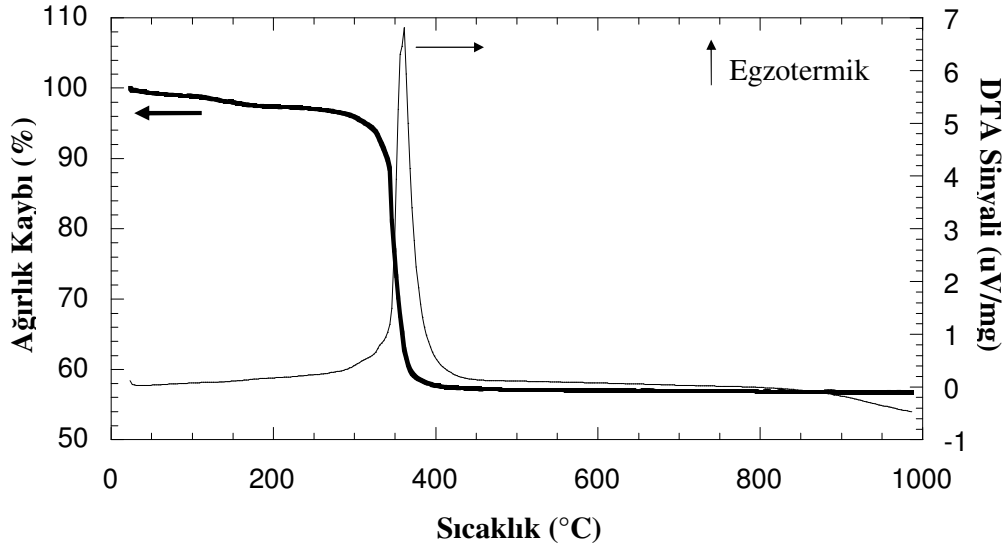
FTIR spektroskopisi ile kimyasal analizi yapılan tozların analiz sonucu Şekil 6.3’ te sunulmuştur. Spektroskopi desenindeki bantlara bakıldığında, üretilen tozun organik bileşen içeren ZnO olduğu görülmektedir. 400  $\text{cm}^{-1}$ ’ den başlayarak artan dalga sayılarında üretilen tozda; çinko oksit ( $\text{Zn-O}$ ; 419-551  $\text{cm}^{-1}$ ) bağı, alkol grubu ( $\text{C-O-H}$ ; 651  $\text{cm}^{-1}$ ), metilen grubu ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ; 877  $\text{cm}^{-1}$ ), vinil grubu ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ; 910, 990  $\text{cm}^{-1}$ ), nitril grubu ( $\text{C-N}$ ; 1064  $\text{cm}^{-1}$ ), eter grubu ( $\text{C-O-C}$ ; 1124  $\text{cm}^{-1}$ ), alkan grubu ( $\text{C-H}$ ; 1466, 2846-2935  $\text{cm}^{-1}$ ), metil grubu ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ ; 1353-1382  $\text{cm}^{-1}$ ), keton grubu ( $\text{C=O}$ ; 1605, 1685, 1944  $\text{cm}^{-1}$ ), amin grubu ( $\text{N-H}$ ; 2345-2608  $\text{cm}^{-1}$ ) ve hidroksil grubu ( $\text{O-H}$ ; 3385  $\text{cm}^{-1}$ ) olduğu belirlenmiştir [82-84].



Şekil 6.3. Gliserol içerisinde 0.05 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun FTIR spektroskopi sonucu

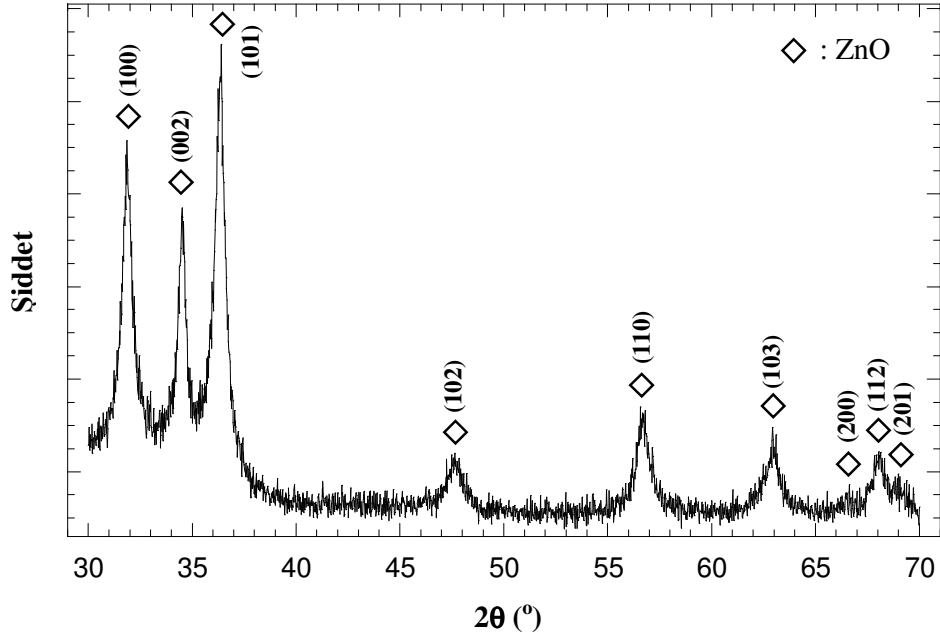


TG/DTA analizi ile termogravimetrik davranışı incelenen tozların TG/DTA analiz sonucu Şekil 6.4’ te verilmiştir. TG/DTA analiz sonucuna bakıldığında yapıdan iki basamaklı bir ağırlık kaybının gerçekleştiği görülmektedir. 200°C’ ye kadar olan %3’ lük ağırlık kaybı, toza fiziksel olarak bağlı su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması olarak nitelendirilmiştir. 300 ile 400°C arasında %40’ lık ağırlık kaybı ile sonuçlanan reaksiyon, DTA eğrisi üzerinde kuvvetli bir egzotermik pik oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu nedenle 300-400°C sıcaklık aralığında gerçekleşen bu kaybın XRD ve FTIR sonuçlarında gözlenen organik içeriğin uzaklaşması sonucunda gerçekleştiği belirlenmiştir.



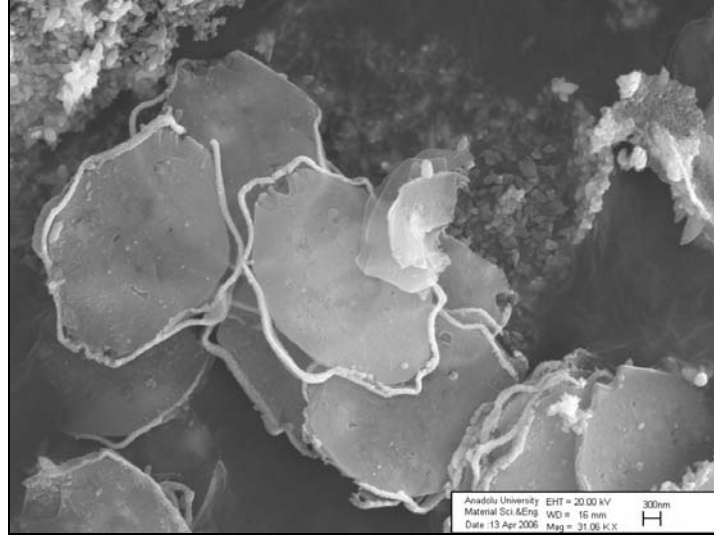
Şekil 6.4. Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun termogravimetrik analiz sonucu

TG/DTA analiz sonuçlarına bakılarak üretilen tozlar için en ideal kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil 6.4 referans alınarak 350°C kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. %40 gibi yüksek miktardaki organik içeriğinin tamamen uzaklaştırılması için gerekli süreyi belirlemek amacıyla zaman denemeleri yapılmıştır. Öncelikle 350°C’ de 4 saatlik kalsinasyon rejimi denenmiştir. Şekil 6.5’ te 350°C’ de 4 saat kalsine edilmiş tozun XRD analizi sunulmuştur. Difraksiyon deseninde görülen tüm pikler  $ZnO$ ’ ya aittir.



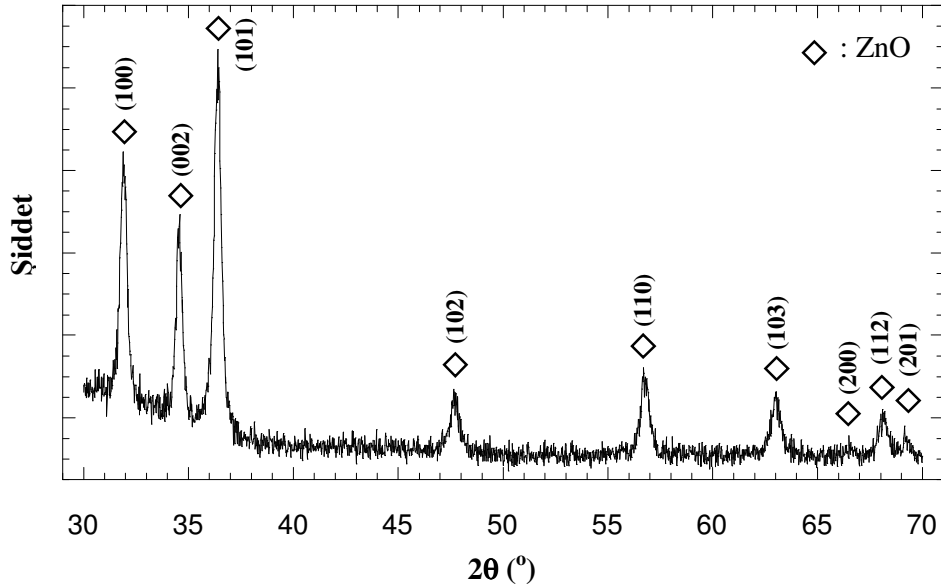
Şekil 6.5. 350°C’ de 4 saat kalsine edilmiş tozun XRD deseni

XRD analizi sonucunda kristalin ZnO haricinde herhangi bir pik görülmemesine karşın kalsinasyon işlemi öncesinde ve sonrasında yapılan tartım sonuçlarına göre 4 saatlik kalsinasyon işlemi sonrasında yapıdan %30’ luk ağırlık kaybı olduğu hesaplanmıştır. TG/DTA sonucuna (Şekil 6.4) göre organik içeriğin tamamının uzaklaşması için %40’ lık ağırlık kaybına ihtiyaç duyulduğundan 350°C’ de 4 saatlik kalsinasyon işlemi organik içeriğin ancak %75’ ini uzaklaştırabilmiştir. Kalsinasyon sonrası tozların mikroyapısı Şekil 6.6’ da sunulmuştur. Kalsine edilmiş tozların mikroyapısına bakıldığında plaka şeklinin korunduğu görülmektedir. Plakaların çevresindeki halkaların ise tamamen uzaklaştırılamayan organik içerik olduğu düşünülmüştür.



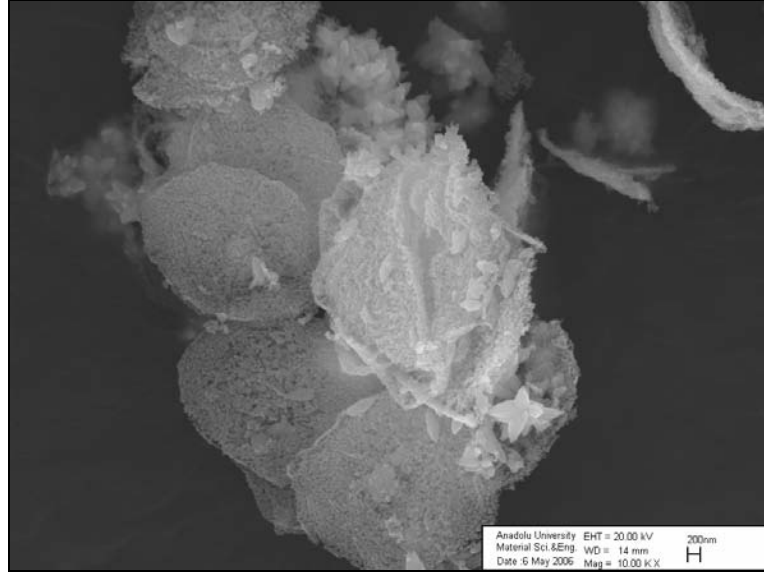
Şekil 6.6. 350°C' de 4 saat kalsine edilmiş tozun SEM görüntüsü

Organik içeriğin yapıdan tamamen uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon süresi sıcaklık sabit tutularak 6 saate çıkarılmıştır. 6 saatlik kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrasında yapılan tartımlar, yeni kalsinasyon rejiminin organik içeriğin tamamen uzaklaştırılması için yeterli olduğunu göstermektedir. 350°C' de 6 saat kalsine edilen tozlara ait XRD analiz sonucu Şekil 6.7' de verilmiştir. Difraksiyon deseninde görülen tüm pikler ZnO' ya aittir.



Şekil 6.7. 350°C' de 6 saat kalsine edilmiş tozun XRD deseni

350°C’ de 6 saat kalsine edilen tozun SEM görüntüsü Şekil 6.8’ de verilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde plaka şeklinin korunmasına rağmen plaka boyutlarının 3 µm’ ye düştüğü gözlenmektedir.



**Şekil 6.8.** 350°C’ de 6 saat kalsine edilmiş tozun SEM görüntüsü

Üretilen plaka şeklindeki tozların kalsinasyon öncesi ve sonrasında yüzey alanları ölçülmüştür. Her iki toza ve ticari çinko okside ait özgül yüzey alanı değerleri Çizelge 6.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Kalsinasyon işlemi öncesinde ve sonrasında tozların özgül yüzey alanı

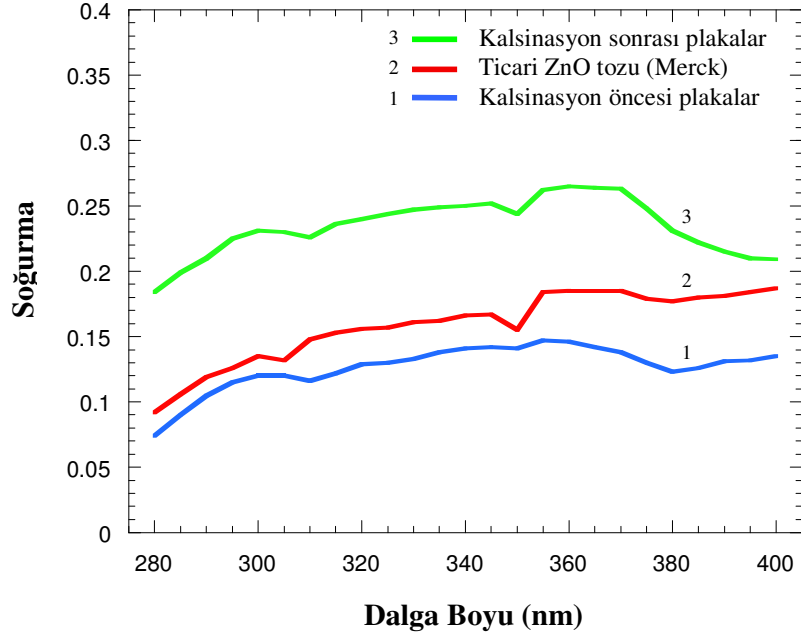
| Numune                                   | Özgül Yüzey Alanı   | Eşdeğer Küresel |
|--|---------------------|-----------------|
|  | (m <sup>2</sup> /g) | Çap* (nm)       |
| Solvotermal sentez sonrası (100°C, 5 sa) | 9.7                 | 110             |
| Kalsinasyon sonrası (350°C, 6 sa)        | 37.4                | 28              |
| Ticari ZnO tozu (Merck)**                | 2.9                 | 360             |

Üretilen plaka şeklindeki tozların kalsinasyon öncesinde ve sonrasında gösterdikleri UV ışınımı soğurma (absorpsiyon) davranışı, ticari ZnO tozu ile

\* Bu değer tanelerin küresel olduğu varsayılarak, Denklem (5.1) ile hesaplanmıştır.

\*\* Ticari ZnO tozun lazer ile ölçülen ortalama tane boyutu 2.5µm’ dir.

karşılaştırmalı olarak Şekil 6.9’ da sunulmuştur. Absorpsiyon değerlerine bakıldığında en düşük değer sentez sonrası plaka şeklindeki tozlara aitken, en yüksek değer kalsinasyon sonrası kristalin plakalara aittir. Ticari ZnO tozu ise sentezlenen toza yakın bir absorpsiyon özelliği göstermektedir.



Şekil 6.9. Kalsinasyon öncesi ve sonrası plaka yapıdaki tozların ve ticari ZnO tozunun UV ışınımı soğurma spektrumu

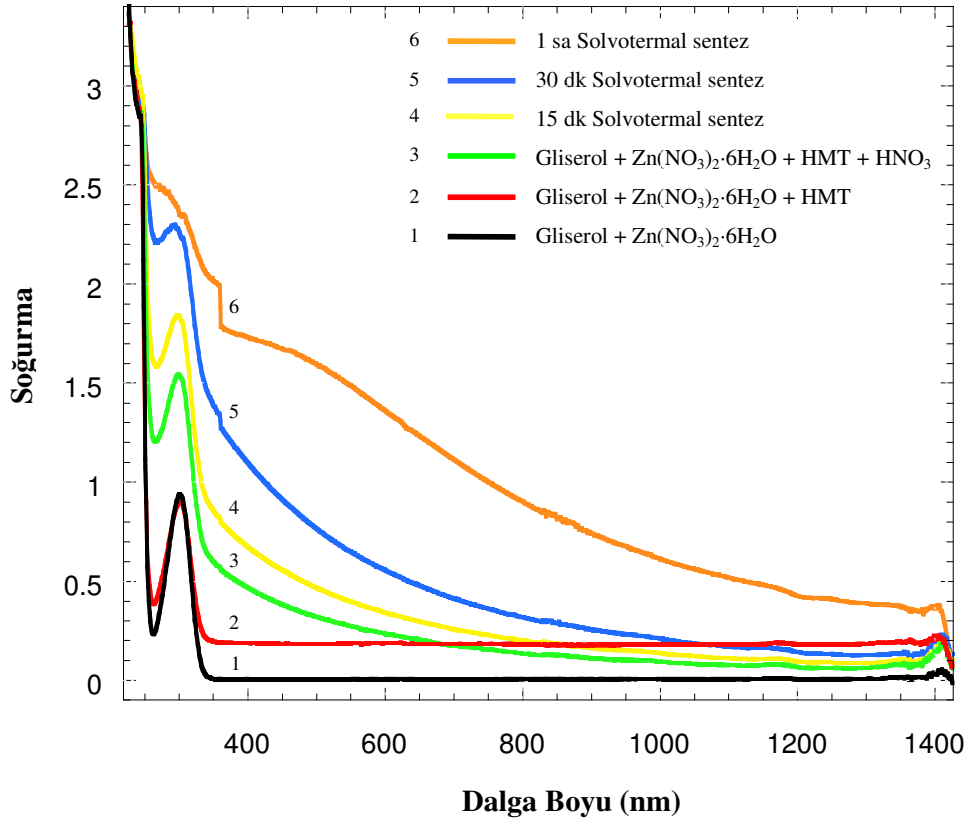
### 6.1.1. Süreç Parametrelerinin Sentezlenen Toz Özelliklerine Etkisi

Süreç parametrelerinin sentezlenen toz özellikleri üzerine olan etkilerinin araştırılması amacıyla sentez süresi, başlangıç konsantrasyonu ve  $Zn^{+2}/HMT$  oranı gibi parametreler değiştirilerek elde edilen sonuçlar incelenmiştir.

#### 6.1.1.1.Sentez Süresinin Toz Özelliklerine Etkisi

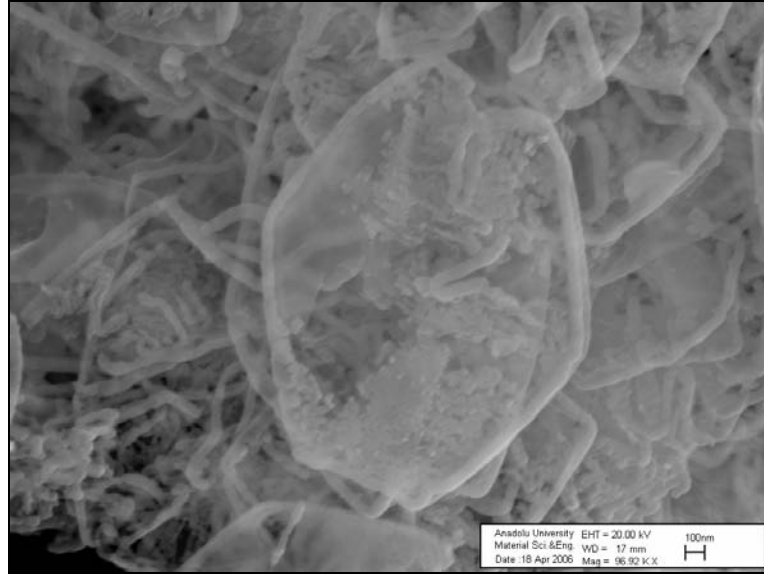
Plaka morfolojisine sahip tozun oluşum mekanizmasının anlaşılabilmesi amacıyla sentez süresi standart 5 saatlik sentez süresi haricinde, 15 dakikadan 15 saate kadar değişen bir aralıkta denenmiştir. 15 ve 30 dk’lık sentezler sonrasında gliserol çözeltilisinde gözle görülür bir değişiklik olmadığından düşük sentez

süreleri için UV-VIS NIR analizi yapılmıştır. Solvotermal sentez için hazırlanan çözelti her basamak sonrası UV-VIS NIR analizine tabi tutulmuştur (Şekil 6.10). İlk olarak gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  çözüldükten sonra çözeltinin 200-1400 nm aralığında absorpsiyon spektrumu alınmıştır. Daha sonra bu çözelti içerisinde 0.05 M HMT ilavesi yapıldıktan sonra çözeltinin absorpsiyon spektrumu alınmıştır. Her iki spektrum karşılaştırıldığında HMT ilavesinin çözeltinin karakterini değiştirmedığı 300 nm’ de elde edilen pikin benzerliğinden anlaşılmıştır. Çözeltiye  $HNO_3$  ilavesi yapıldığında ise 300 nm’ de gözlenen pikte değişim olduğu görülmektedir.  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , HMT ve  $HNO_3$  içeren gliserol çözeltisinin solvotermal işlemi sonucu elde edilen soğurma pikleri sentez süresi ile değişim göstermektedir. Artan sentez süresi ile 300 nm’ de gözlenen pikin karakteristiği giderek değişmekte ve 1 saatlik sentez sonrasında pikin tamamen ortadan kaybolduğu Şekil 6.10’ da açıkça görülmektedir.



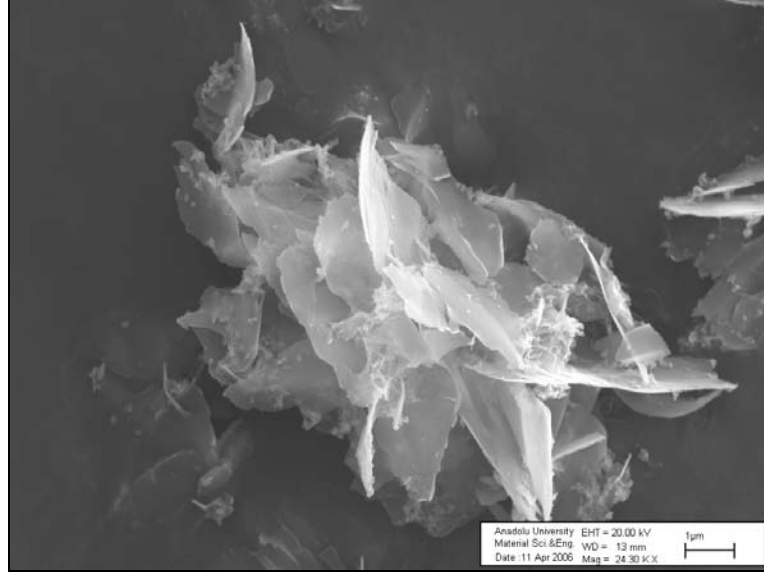
**Şekil 6.10.** Sentez öncesi ve 15, 30 dk, 1sa süreli sentez sonrası elde edilen çözeltinin UV-VIS NIR analiz sonucu

1 saatlik sentez sonrasında elde edilen tozların mikroyapısı Şekil 6.11' de sunulmuştur. Mikroyapı incelendiğinde plaka şeklindeki tanelerin önce dış şablonlarının oluştuğu ve daha sonra şablonun içinin doldurulduğu görülmektedir. Oluşan plaka şablonlarının ortalama boyutunun 2 µm olduğu SEM görüntüsünden belirlenmiştir. 1 saat sonunda sentezlenen tozun XRD deseni incelendiğinde herhangi bir kristal oluşumuna rastlanmamıştır.



**Şekil 6.11.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C' de 1 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü

15 saatlik sentez sonrasında elde edilen tozların mikroyapısı Şekil 6.12' de sunulmuştur. Mikroyapı incelendiğinde plaka şeklindeki tanelerin düzenli şekillerini kaybederek büyüdükleri görülmektedir. Oluşan plakaların ortalama tane boyutunun yaklaşık olarak 6 µm olduğu SEM görüntüsünden belirlenmiştir. 15 saatlik sentez sonrasında sentezlenen tozun XRD deseni incelendiğinde 5 saatlik sentez ile benzer özellik gösterdiği gözlenmiştir.

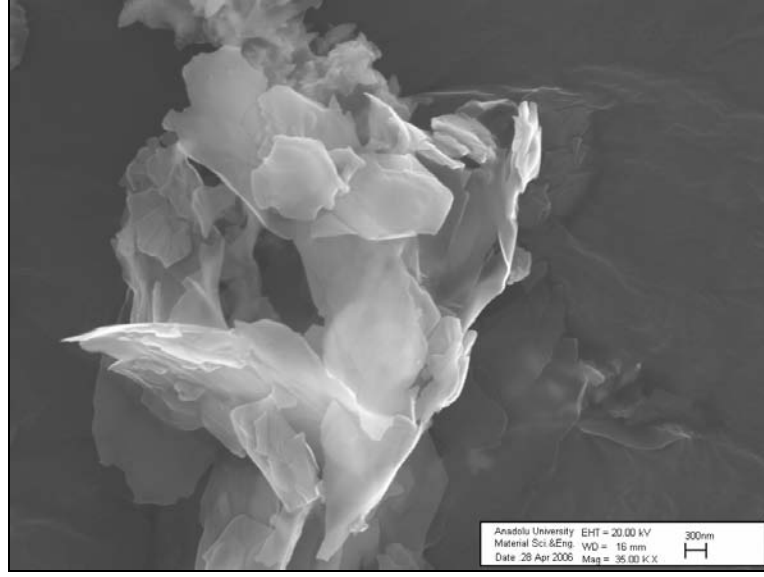


**Şekil 6.12.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ ' de 15 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü

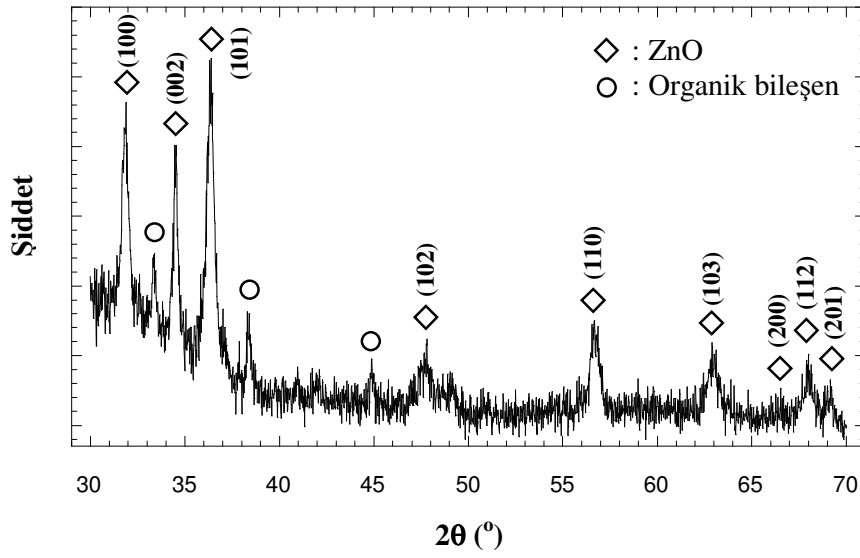
#### **6.1.1.2. Başlangıç Konsantrasyonlarının Toz Özelliklerine Etkisi**

Sentezde kullanılan  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve HMT konsantrasyonlarının üretilen toz özelliklerine olan etkisinin araştırılması amacıyla standart 0.05 M' lık konsantrasyon haricinde farklı başlangıç konsantrasyonları denenmiştir. Bu doğrultuda 0.1 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.1 M HMT içeren gliserol çözeltisinde  $100^\circ C$ ' de 5 sa sentezlenen tozların SEM görüntüsü Şekil 6.13' te verilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde yüksek konsantrasyon altında sentezlenen tozların daha düşük plaka boyutuna ( $<1.5 \mu m$ ) sahip olmasına rağmen, aglomereli bir yapıda oldukları görülmektedir. 0.1 M konsantrasyonunda sentezlenen tozların XRD deseni Şekil 6.14' te verilmiştir. XRD deseninde şiddetli ZnO piklerinin yanında tanımlanamayan ve organik içerikten kaynaklandığı düşünülen zayıf pikler de görülmektedir.



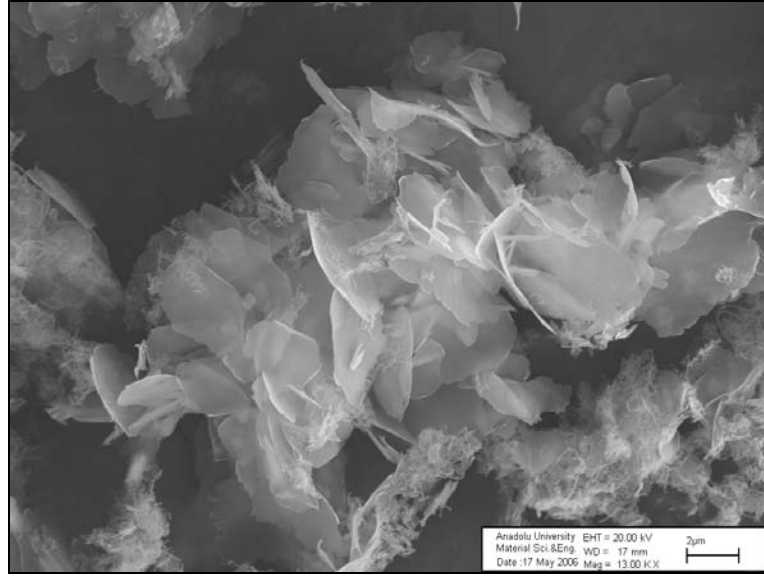


**Şekil 6.13.** Gliserol içerisinde 0.1 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.1 M HMT ile  $100^\circ C'$  de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü



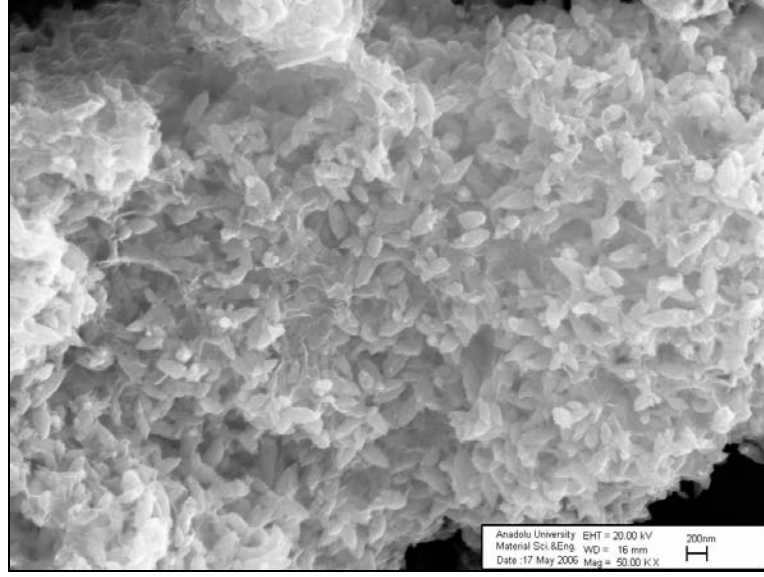
**Şekil 6.14.** Gliserol içerisinde 0.1 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.1 M HMT ile  $100^\circ C'$  de 5sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni

$Zn^{+2}/HMT$  mol oranının sentezlenen tozun özelliklerine olan etkisinin araştırılması amacıyla başlangıçta 1/1 olarak belirlenen oran, 1/5 ve 5/1 olarak değiştirilmiştir. 0.01 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile sentezlenmiş tozun SEM görüntüsü Şekil 6.15' te verilmiştir. Sentezlenen tozun mikroyapısı incelendiğinde plaka şeklindeki tozların ortalama 5  $\mu m$  tane boyutunda ve aglomere halde olduğu görülmektedir. Üretilen tozun XRD deseninde herhangi bir kristalin oluşumuna rastlanılmamıştır.

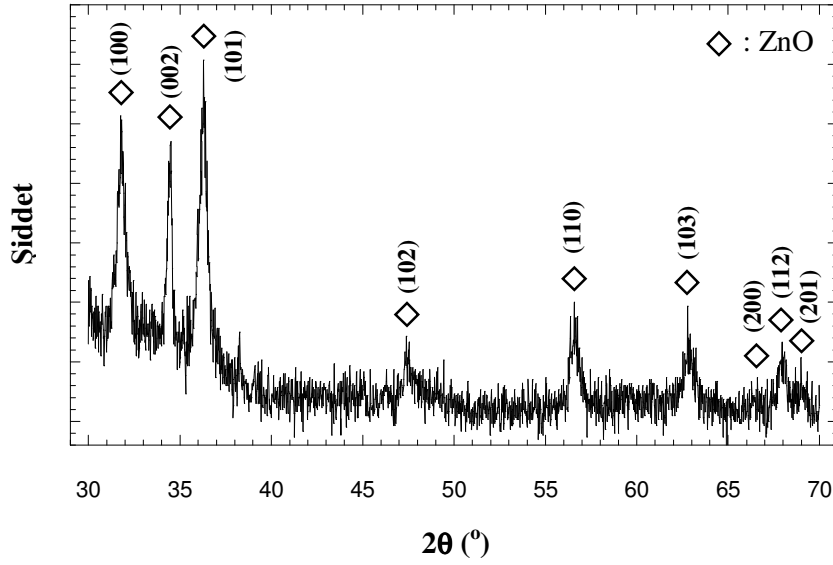


**Şekil 6.15.** Gliserol içerisinde 0.01 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C' de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü

0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen tozun SEM görüntüsü Şekil 6.16' da sunulmuştur. Mikroyapı incelendiğinde şekilsiz ve ortalama 400 nm boyuttaki tanelerin oluşturduğu aglomereli yapı göze çarpmaktadır. Verilen konsantrasyonda üretilen tozların XRD deseni Şekil 6.17' de sunulmuştur. Difraksiyon deseninde görülen tüm pikler  $ZnO$ ' ya aittir.



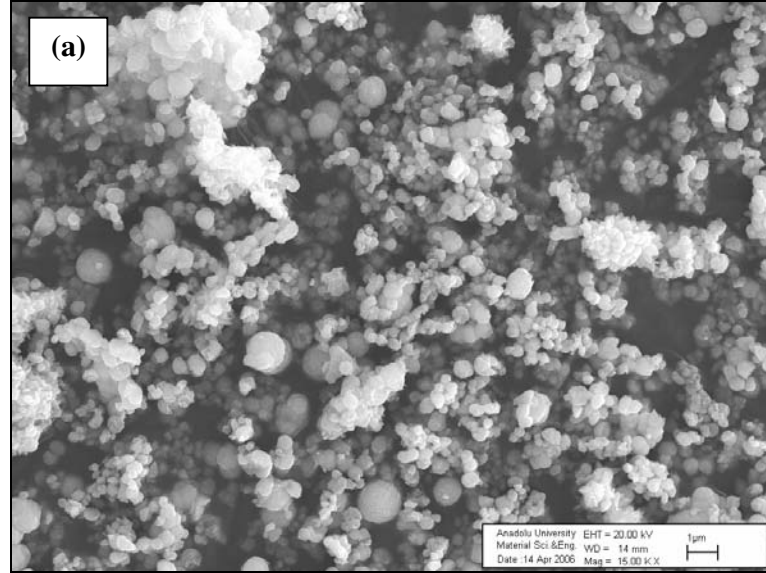
**Şekil 6.16.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.01 M HMT ile  $100^\circ C$ ' de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü



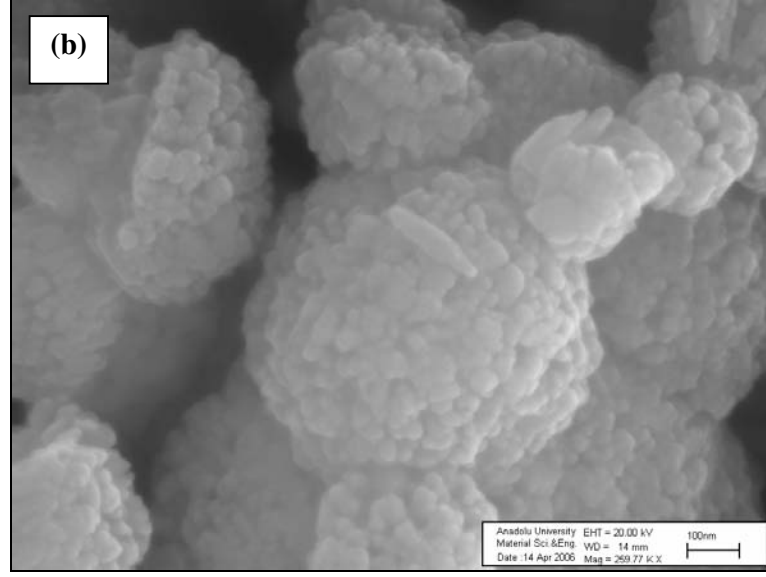
**Şekil 6.17.** Gliserol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.01 M HMT ile  $100^\circ C$ 'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni

## 6.2. Metanol Çözeltisi ile Solvotermal Sentez

Metanolün çözücü bileşen olarak kullanıldığı solvotermal sentezde çinko kaynağı olarak 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi kullanılmıştır. Sistemin sıcaklıkla birlikte homojen bir doygunluk artışına ulaşması için ısıl bozunum özelliğine sahip heksametilentetramin (HMT) kullanılmıştır. 0.05 M HMT ilavesi oda sıcaklığında çözeltinin pH değerini arttırması nedeniyle, sentez öncesi meydana gelebilecek herhangi bir çökeltmenin önlenmesi amacıyla çözeltinin pH' ı hacimce % 5' lik  $HNO_3$  çözeltisi ile kontrol altında tutulmuştur.  $100^\circ C$ ' de 5 saatlik solvotermal sentez sonrası elde edilen tozların SEM görüntüsü Şekil 6.18' de sunulmuştur. Mikroyapı incelendiğinde sentezlenen tozun 0.3-1.0  $\mu m$  tane boyut aralığında ve küresel şekilde olduğu gözlenmiştir. Küresel bir taneye yüksek büyütme altında bakıldığında bu tanenin 30-60 nm boyutunda küçük tanelerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.18 (b)).

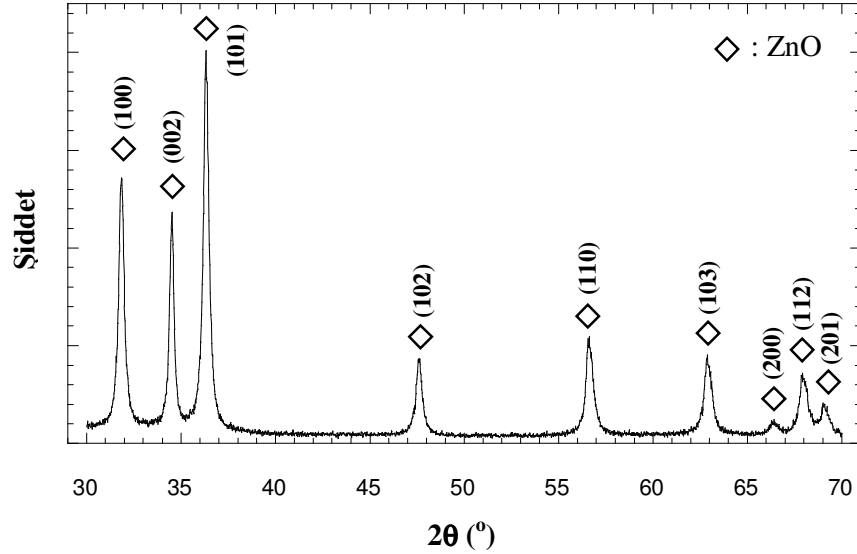


**Şekil 6.18.** Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ ' de 5 sa solvotermal sentez ile üretilen tozun (a) genel mikroyapısı, (b) tek tane görüntüsü



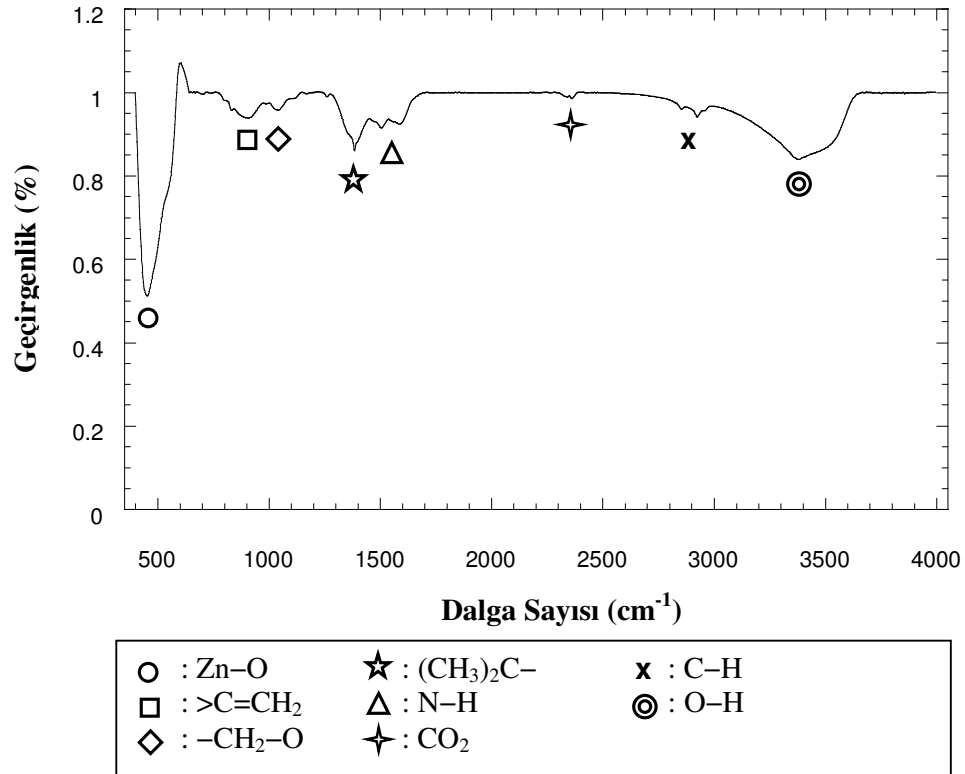
**Şekil 6.18.** Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ ' de 5 sa solvotermal sentez ile üretilen tozun (a) genel mikroyapısı, (b) tek tane görüntüsü

Metanol içerisinde sentezlenen tozun XRD deseni Şekil 6.19' da sunulmuştur. Difraksiyon deseninde görülen tüm pikler  $ZnO$ ' ya aittir.



**Şekil 6.19.** Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile  $100^\circ C$ 'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni

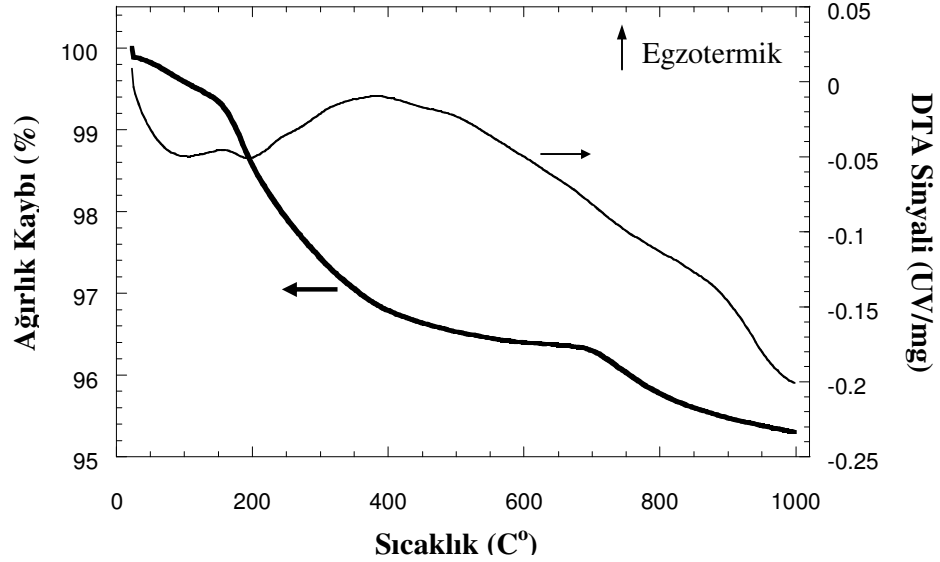
FTIR spektroskopisi ile bağ yapısı incelenen tozların analiz sonucu Şekil 6.20’ de sunulmuştur. Spektroskopi desenindeki bantlara bakıldığında, üretilen tozun çok düşük miktarda da olsa organik bileşen içeren ZnO olduğu görülmektedir. 400  $\text{cm}^{-1}$  den başlayarak artan dalga sayılarında üretilen tozda; çinko oksit (Zn–O; 453  $\text{cm}^{-1}$ ) bağı, metilen grubu ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ; 905  $\text{cm}^{-1}$ ), alkol grubu ( $-\text{CH}_2-\text{O}$ ; 1043  $\text{cm}^{-1}$ ), metil grubu ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ ; 1384  $\text{cm}^{-1}$ ), ikincil amin grubu (N–H; 1506, 1588  $\text{cm}^{-1}$ ), toz yüzeyine adsorbe olmuş karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ; 2341  $\text{cm}^{-1}$ ), alkan grubu (C–H; 2853, 2924  $\text{cm}^{-1}$ ), ve hidroksil grubu (O–H; 3378  $\text{cm}^{-1}$ ) olduğu belirlenmiştir [82-84].



Şekil 6.20. Metanol içerisinde 0.05 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.05 M HMT ile 100°C’de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun FTIR spektroskopi sonucu

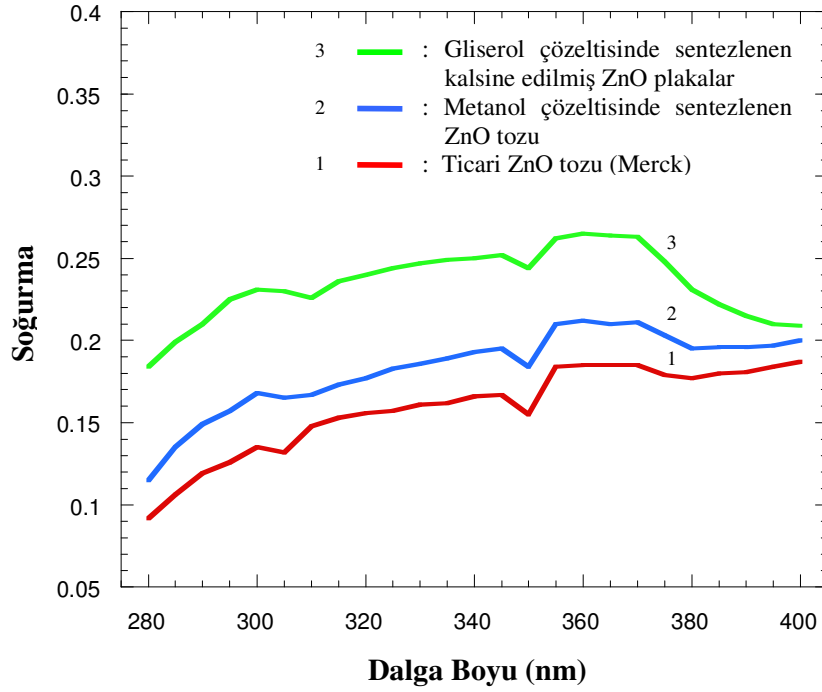
TG/DTA analizi ile termogravimetrik davranışı incelenen tozların TG/DTA analiz sonucu Şekil 6.21’ de verilmiştir. TG/DTA analiz sonucuna bakıldığında sentezlenen tozdan üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu

görülmektedir. 150°C' ye kadar olan %0.6' lık ağırlık kaybı yapıdan uzaklaşan fiziksel bağlı su molekülleri olarak tanımlanırken, 150-700°C arasında gerçekleşen %3' lük ağırlık kaybı, yapıdaki organik bileşenlerin ve kimyasal bağlı su moleküllerinin uzaklaşması olarak tanımlanmıştır. 700-1000°C arasında gerçekleşen %1' lik ağırlık kaybı ise tanımlanamamıştır.



Şekil 6.21. Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C'de 5 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun termogravimetrik analiz sonucu

Özgül yüzey alanı  $12.6 \text{ m}^2/\text{g}$  (Eşdeğer küresel çap : 85 nm) olarak ölçülen tozun UV absorpsiyon davranışı, ticari ve gliserol çözeltilinde sentezlenen kalsine edilmiş ZnO tozu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.22' de sunulmuştur. Metanol çözeltilinde sentezlenen tozun, ticari toza nazaran daha yüksek bir UV absorpsiyon kabiliyeti olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen diğer ZnO tozu ile karşılaştırıldığında, kalsine edilmiş plaka şeklindeki ZnO tozunun küresel şeklindeki ZnO tozundan daha yüksek bir UV absorpsiyon özelliği olduğu gözlemlenmiştir.

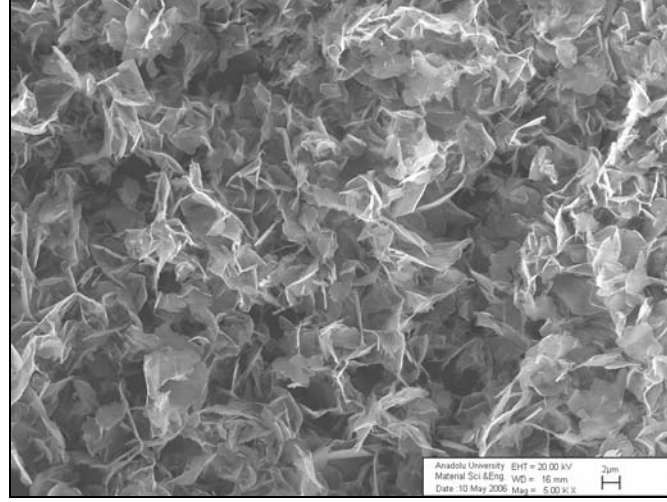


**Şekil 6.22.** Metanol çözeltisinde sentezlenen ZnO tozunun, ticari ve gliserol çözeltisinde sentezlenen kalsine edilmiş ZnO tozu ile karşılaştırmalı UV ışınımı soğurma spektrumu

### 6.2.1. Sentez Süresinin Toz Özelliklerine Etkisi

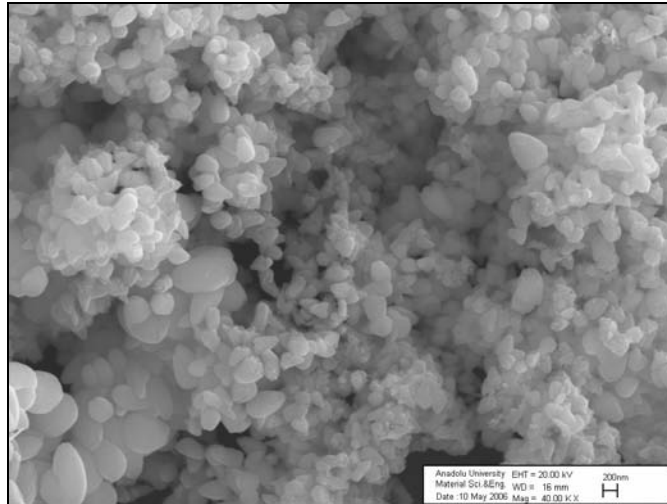
Metanol sistemindeki sentez süresinin toz özellikleri üzerine olan etkilerinin araştırılması amacıyla sentez süresi 5 saatten farklı olmak üzere 1 ve 15 saat olarak değiştirilmiştir. Şekil 6.23' de 1 saatlik sentez sonucunda elde edilen tozların mikroyapısı görülmektedir. 5 saatlik sentez sonucu elde edilen küresel tanelerin aksine 1 saatlik sentez sonucunda aglomere halde, plaka şeklindeki taneler göze çarpmaktadır. 1 saatlik sentez sonrası üretilen tozların XRD analizi sonucu incelendiğinde herhangi bir kristal faz oluşumuna rastlanmamıştır.





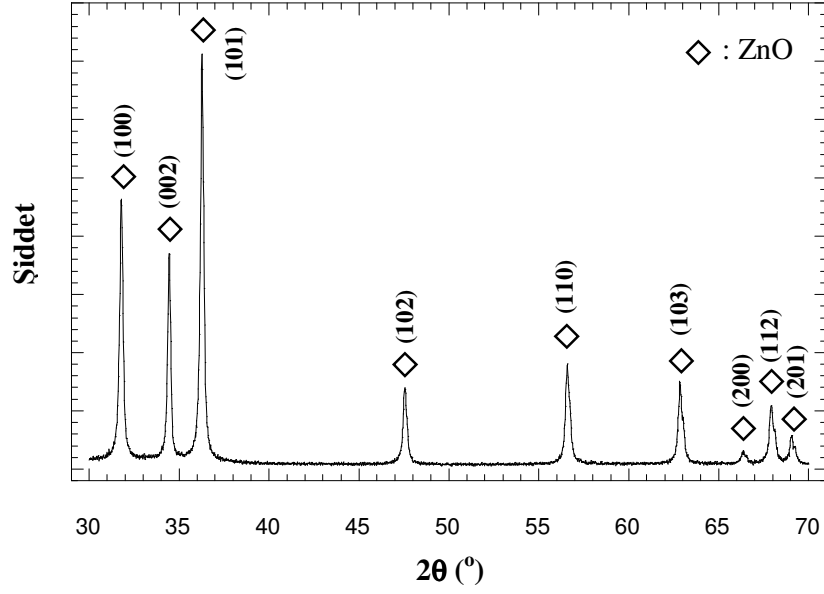
**Şekil 6.23.** Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 1 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü

Sentez süresi 15 saate çıkarıldığında elde edilen tozun mikroyapısı Şekil 6.24’ de sunulmuştur. Mikroyapı incelendiğinde küresel, iki farklı boyuttaki tanelerin mikroyapıyı oluşturduğu görülmektedir. Küçük tanelerin boyutu 0.2-0.4  $\mu m$  arasında değişirken, büyük tanelerin boyutu 0.8-1.0  $\mu m$  değiştiği gözlenmiştir.



**Şekil 6.24.** Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C’ de 15 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun SEM görüntüsü

15 saatlik sentez sonucunda üretilen tozun XRD deseni Şekil 6.25' de sunulmuştur. XRD deseninde görülen tüm pikler ZnO' e aittir.

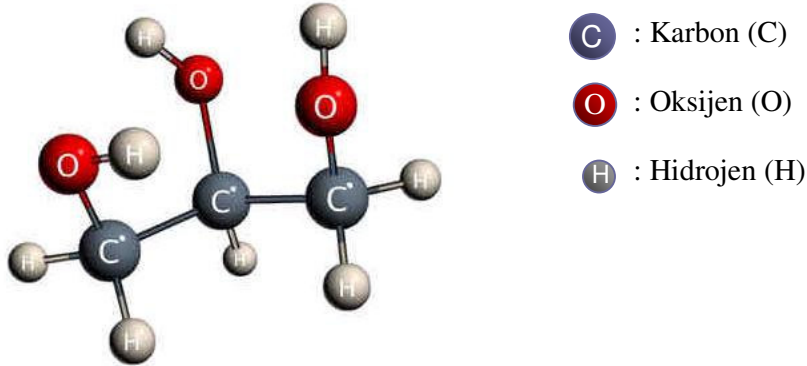


Şekil 6.25. Metanol içerisinde 0.05 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.05 M HMT ile 100°C'de 15 sa solvotermal sentez sonucu üretilen tozun XRD deseni

## 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada iki farklı alkol çözeltisi kullanarak birbirinden farklı karakterde ZnO tozu sentezlenmiştir. Çözücü olarak gliserol kullanıldığında plaka şeklinde tamamen kristal olmayan tozlar elde edilirken, metanol çözeltisi içerisinde küresel, kristalin ZnO tozu üretilmiştir.

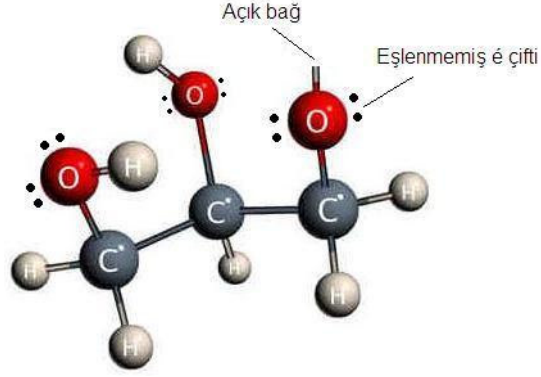
Gliserol sistemi öncelikli olarak ele alınacak olursa, her bir bileşenin plaka oluşumu üzerine önemli bir görevi olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır. Örneğin gliserolün moleküler yapısı Şekil 7.1’ de görülmektedir. Moleküler yapısı incelendiğinde gliserolün üç hidroksil içeren bir poli-alkol olduğu ve üç oksijen atomunun karbon atomu ile bağlandığı görülmektedir. Gliserolün plaka yapısındaki rolünün anlaşılabilmesi için sadece gliserol varlığında yapılan deneyler sonucunda, gliserolün artan sıcaklıkla birlikte pH değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. 25°C 6.8 olan pH değeri sıcaklığın 100°C’ ye çıkması sonrasında 5.9’ a düşmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak pH değerinde görülen düşüş, gliserol yapısından hidrojen atom veya atomlarının yapıdan koparak iyonik hale geçmesine işaret etmektedir. Yapıdan koparak iyonik hale geçen hidrojen atomları çözeltinin hidrojen iyon konsantrasyonunu arttırarak pH’ ın düşmesine sebebiyet verir.



Şekil 7.1. Gliserolün moleküler yapısı

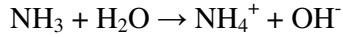
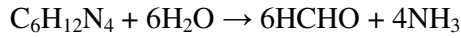
Gliserol yapısından kopan hidrojenin açık bağ oluşturması ve yapıdaki oksijen atomlarının eşlenmemiş elektron çiftlerine sahip olması, gliserolü çözelti

içerisindeki iyonlara karşı çekici bir yapı haline getirmektedir. Bunun sonucunda yapısı değişen gliserol molekülleri ortamdaki iyonlar ile bağlanarak düzenli kompleksler oluşturabilir.



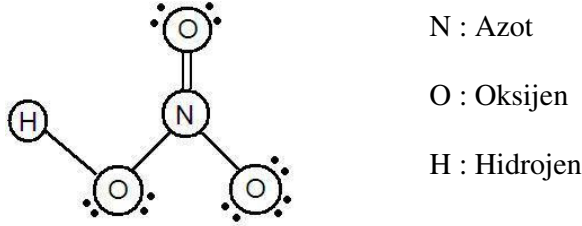
**Şekil 7.2.** Gliserol yapısından bir hidrojen atomu kooptuğu durumdaki moleküler yapı

Çinko kaynağı olarak kullanılan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, gliserol çözeltisi içerisinde çözünerek ortama Zn<sup>+2</sup> kationlarını beslemektedir. Gliserol içerisinde çözülen Zn<sup>+2</sup> kationlarının çöktürülebilmesi için ortamın pH'ının yükseltilmesi gerekmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte ısıl bozunuma uğrayarak ortamın pH'ını yükselten HMT ise ortama hidroksil iyonlarının yanısıra eşlenmemiş elektron çifti içeren amin grubu (NH<sub>2</sub>) bileşikleri de sağlamaktadır. Eşlenmemiş elektron çifti bulunduran amin grupları gliserole benzer bir davranış ile ortamdaki iyonlar ile bağlanma eğilimi gösterir.



Yapılan SEM analizleri (Şekil 6.16) sonucunda yeterli miktarda HMT içermeyen numunelerde herhangi bir plaka oluşumu gözlenmemiştir. Bu da HMT konsantrasyonunun plaka oluşumundaki önemini göstermektedir. Sistemde sentez öncesi pH artışını kontrol altında tutmak amacıyla kullanılan HNO<sub>3</sub>' in plaka oluşumundaki muhtemel rolünün anlaşılabilmesi için öncelikle moleküler yapısının incelenmesi gerekir (Şekil 7.3). Moleküler yapı incelendiğinde, HNO<sub>3</sub>, yapısında bulunan 3 tane oksijen atomunun eşlenmemiş elektron çiftleri ile

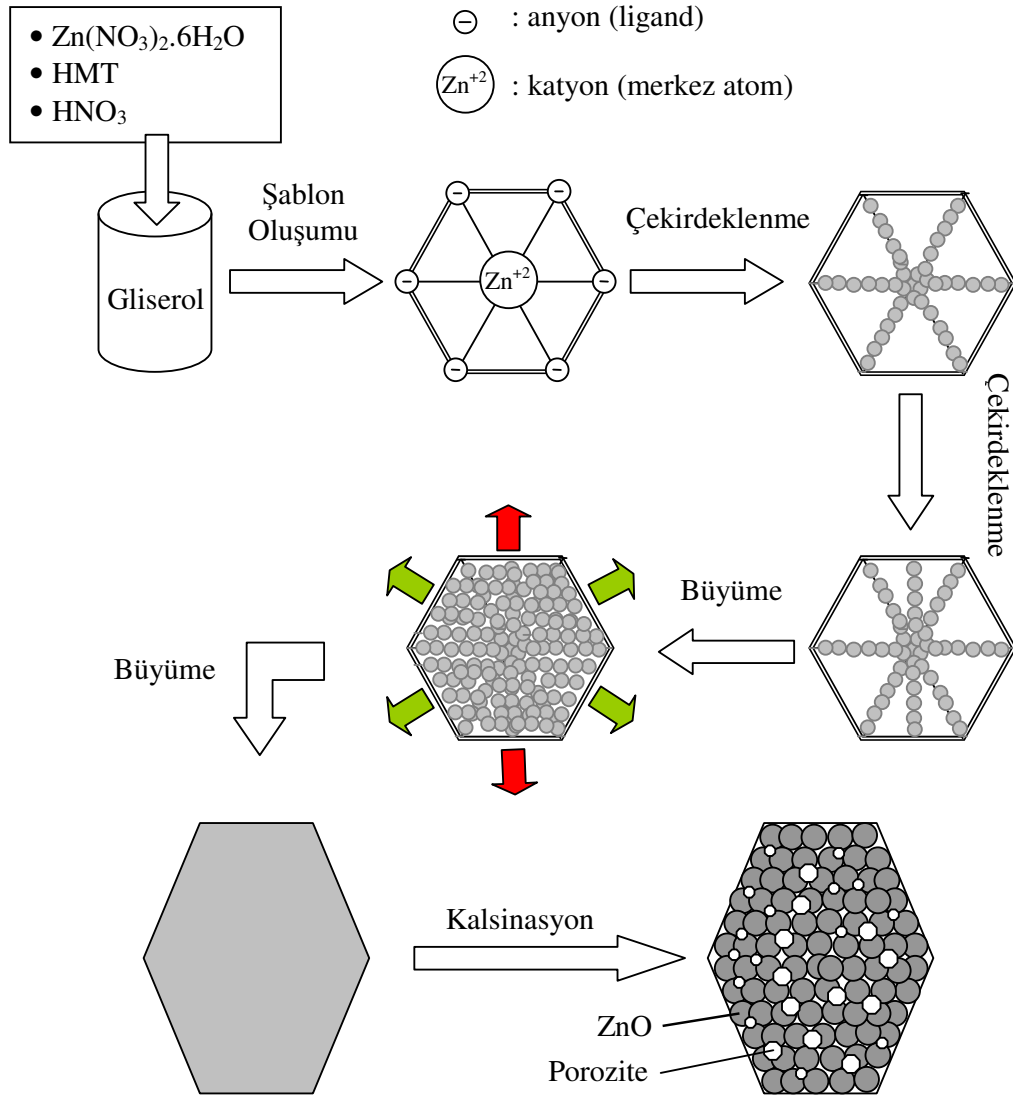
kompleks oluşumuna katkıda bulunabilir. Gliserol içerisine ilave edildiğinde yapısındaki H atomunun da kopması ile oluşan açık bağı ve oksijen atomlarını saran eşlenmemiş elektron çiftleri yardımıyla ortamdaki iyonlar ile bağlanma eğilimi göstermektedir.



Şekil 7.3. HNO<sub>3</sub> moleküler yapısı

Kompleks oluşumu için HNO<sub>3</sub> gerekliliği UV-VIS spektrometre analiz sonuçları ile de desteklenmektedir (Şekil 6.10). HNO<sub>3</sub> ilavesinin olduğu basamakta 300 nm’ de elde edilen pikin karakteristiği önemli ölçüde değişmektedir. 300 nm’ de görülen çözülmüş Zn<sup>+2</sup> katyonuna ait pikteki değişim, Zn<sup>+2</sup> katyonunun bağlanmaya başladığına işaret etmektedir. Buradan yola çıkarak HNO<sub>3</sub> ilavesi ile yapıdaki Zn<sup>+2</sup> katyonlarının bağlanmaya başladığı ve artan sentez süreleri ile birlikte bu bağlanmanın arttığı zamanla değişen pik karakteristiğinden anlaşılmaktadır.

Özetle gliserol, Zn<sup>+2</sup> katyonu, HMT’ den gelen amin grubu ve HNO<sub>3</sub> bir araya geldiğinde ortamda düzenli hegzagonal geometriye sahip şablonlar (template) oluşmaktadır. Şablonların oluşum mekanizmasının anlaşılabilmesi için yapılan deneyler sonucunda şablonun öncelikle dış çerçevesinin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.11). Oluşan şablonlar, aşırı doygunluğa ulaşarak çökelen partiküller için serbest yüzey görevi üstlenerek tanelerin plaka şeklinde büyümesini sağlar. Plakaların oluşum ve büyüme davranışını gösteren temsili çizim Şekil 7.4’ de sunulmuştur. Çizilen oluşum modeline göre normalde doğrusal moleküler geometriye sahip anyonların (ligand), Zn<sup>+2</sup> katyonu (merkez atom) ile bağlanması sonucunda düzenli hegzagonal geometrisine dönüştüğü gösterilmektedir.

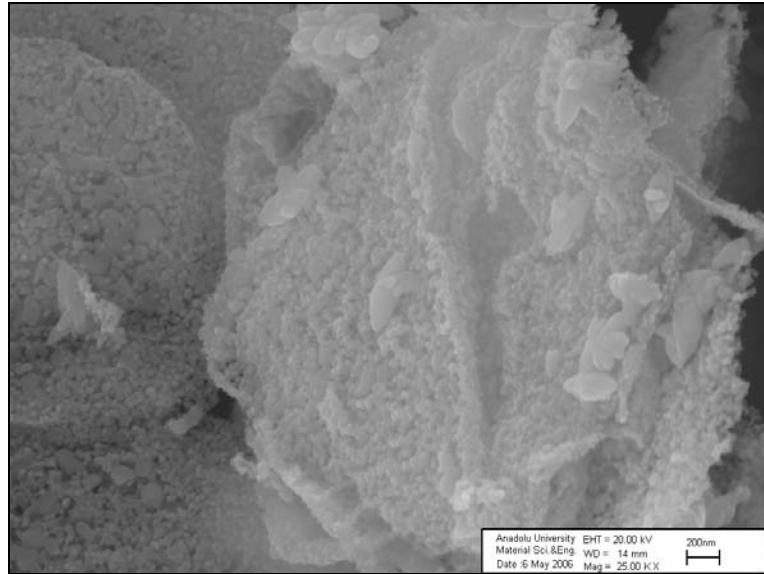


Şekil 7.4. Gliserol sistemi içerisinde üretilen plakaların şematik oluşum modeli

Belirli bir geometrik şekle sahip organik altlık üzerine çökeltme ile yönlü partikül oluşumu literatürde pek çok araştırmaya konu olmuştur. Örneğin Banfield ve ark. [85] yaptığı çalışmada doygunluğa ulaşan Fe iyonlarının ortamdaki negatif yüklü polimer zincirine bağlanarak çökelediği ve Brownian hareketi sonucunda çökelen parçacıkların düzenli bir biçimde bir araya geldiği belirlenmiştir. Çekirdeklenmeyi takip eden büyüme süreci sonunda belirli bir geometrik şekle (çubuk) sahip polikristalin tanelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar Chen ve ark.'nın yaptığı çalışmada [67] da gözlenmiştir. Gliserol içerisinde

çözülen ZnO' in yeniden çökmesi sırasında çözeltide oluşan plaka şekilli organik-inorganik çekirdeklerin düzenli plaka oluşumuna imkan sağladığından söz edilmektedir. Her iki çalışmada organik bazlı çekirdekler üzerine yönlü bağlanma (oriented attachment) sonucunda düzenli yapıların elde edildiği belirtilmiştir.

Gliserol içerisinde sentezlenen plakaların sentez sonrası kristalin olmamasının (Şekil 6.2) nedeni yapıdaki organik içeriğin ağırlıkça %40 (Şekil 6.4) gibi yüksek bir oranda olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca FTIR sonuçları (Şekil 6.3) da yapıda yoğun bir organik içeriğin bulunduğunu desteklemektedir. Kalsinasyon sonrasında organik içeriğin uzaklaşması ile beraber polikristalin ZnO oluşumu XRD sonuçlarına (Şekil 6.7) bakılarak belirlenmiştir. Kalsine edilen plakaların polikristalin olduğuna SEM ve XRD analizleri incelenerek karar verilmiştir. Kalsine edilmiş plakanın yüksek büyütme altında çekilmiş SEM görüntüsü (Şekil 7.5) incelendiğinde, plaka yapısında küçük taneler ve porlar göze çarpmaktadır.



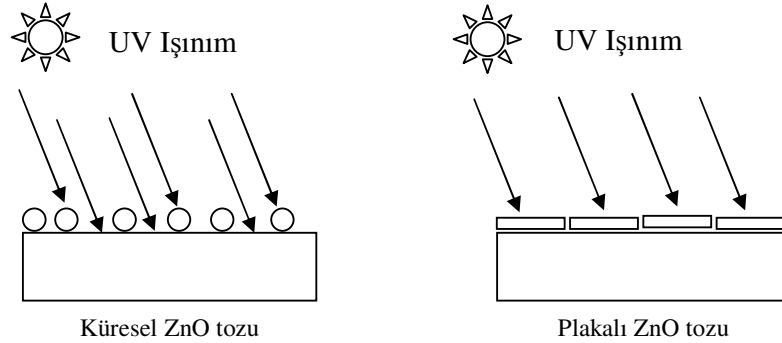
**Şekil 7.5.** 350°C' de 6 saat kalsine edilmiş tozun SEM görüntüsü

Ayrıca XRD analiz sonuçlarında da tek kristale özgü herhangi bir yönelmeye rastlanmamıştır. Chen ve ark. yaptığı çalışma ile karşılaştırıldığında, her iki çalışmada sentezlenen plakaların TG ve FTIR sonuçları benzer olmasına

rağmen Chen 500°C’ de 4 saat kalsinasyon işleminden sonra elde edilen plakaların tek kristal olduğunu söylemektedir. Halbuki yapılan çalışmada kalsinasyon sonrasında elde edilen plakaların polikristalin olduğu SEM ve XRD sonuçları ile desteklenmiştir.

Gliserol içerisinde sentezlenen plakaların yüzey alanı değerlerine bakıldığında kalsinasyon sonrası yüzey alanı değerinin (37.4 m<sup>2</sup>/g) kalsinasyon öncesi yüzey alanı değerine (9.7 m<sup>2</sup>/g) göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 6.1). Bunun nedeni kalsinasyon sonucunda uzaklaştırılan organik şablonun plakayı oluşturan tane yüzeylerini kapatarak plakanın tek bir taneden oluştuğu izlenimi vermesidir.

Gliserol çözeltisinde sentezlenen plaka ZnO tozunun UV absorpsiyon davranışına bakıldığında kalsine edilmiş tozun, metanol içerisinde sentezlenen küresel ZnO ve ticari ZnO tozundan daha yüksek bir absorplama yeteneğinin olduğu ölçülmüştür (Şekil 6.9). Bunun nedeni aynı miktardaki numune için plakalı yapının küresel tozdan daha fazla örtücü özelliğe sahip olmasıdır. Şekil farklılığı sonucu değişen örtücü özelliğin UV absorplama davranışı üzerine etkisi Şekil 7.6’ da şematize edilmiştir.

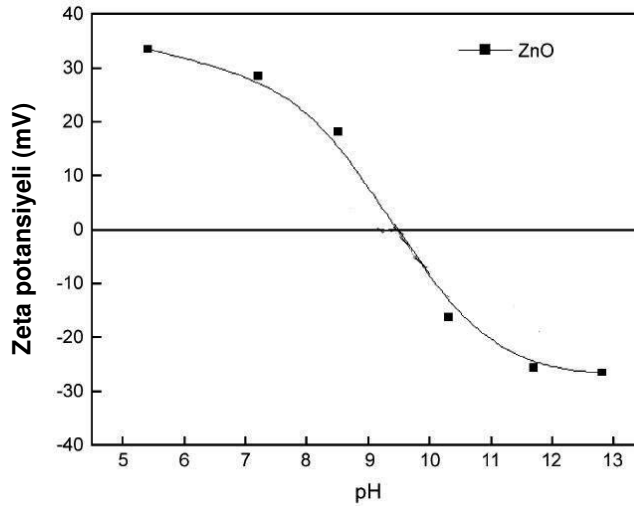


**Şekil 7.6.** Toz morfolojisinin UV absorplama davranışı üzerine etkisi

Gliserol çözeltisindeki sentez sürecine etki eden parametreler incelendiğinde plaka boyut ve şeklinin sentez süresi ile değiştiği görülmüştür. Artan sentez süresi sonucunda plakalar düzgün hegzagonal şekillerini kaybedip şekilsiz plakalar halinde büyümüştür (Şekil 6.12). Plaka şeklinin bozulmasının nedeni artan sentez süresi ile birlikte çözeltinin pH seviyesinin artmasıdır. Artan



pH doygunluk oranını arttırdığından büyüme sürecini devam ettirir. Ortamda oluşan organik şablonların harcanması sonrasında devam eden büyüme süreci plaka şekillerinin bozulmasına sebebiyet verir. Artan pH' ın bir diğer sonucu da plakaların aglomere olmasıdır. ZnO' in su içerisinde zeta potansiyeli – pH eğrisi Şekil 7.7' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ZnO için maksimum zeta potansiyeli pH=5 seviyelerinde elde edilmiştir. Standart 5 saatlik bir sentez sonrasında gliserol çözeltisinin pH' ı 4.80-5.00 aralığında değişirken sentez süresi 15 saate çıkarıldığında bu değer 6.00-6.50 arasında değişmektedir. Artan pH ile birlikte muhtemelen düşen zeta potansiyeli ortamda oluşan plakaların aglomere olma eğilimini arttırmaktadır.



Şekil 7.7. ZnO' in pH – zeta potansiyeli eğrisi [86]

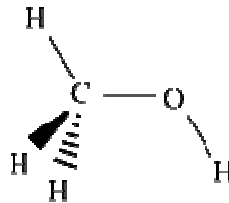
Artan sentez süresi ile düzgün plaka şeklinin kaybedilmesinin muhtemel bir diğer nedeni de plaka yüzeylerinin farklı büyüme hızlarına sahip olmasıdır. Yüzeylerin farklı büyüme hızına sahip olması, hızlı büyüyen yüzeyin kaybolmasına, yavaş büyüyen yüzeyin ise şekil üzerinde baskın duruma gelmesine neden olmuştur. Plakaların şematik oluşum modelinde (Şekil 7.4) kırmızı okla belirtilen yüzeylerin yeşile oranla daha hızlı büyümesi sonucunda düzgün plaka şeklinin artan sentez süresiyle kaybedilmesi açıklanabilir.

Bir diğer süreç parametresi olan başlangıç konsantrasyonunun gliserol çözeltisinde sentezlenen tozun özellikleri üzerine olan etkisi, başlangıç konsantrasyonlarının 0.1 M' a artırılması ile incelenmiştir. Artan başlangıç

konsantrasyonları sistemin doygunluk oranını arttırdığından oluşan plaka şekilleri düzensiz ve aglomere haldedir (Şekil 6.13). Doymunluk oranının artması sistemde oluşacak çekirdek miktarını arttırdığından elde edilen plaka boyutları düşük konsantrasyona oranla daha düşüktür. Sentezlenen tozda gözlenen yoğun aglomerasyon, artan konsantrasyonla birlikte artan pH değeri sonucunda partiküllerin zeta potansiyelindeki düşüş ile açıklanabilir.

Sentez sürecinde değişen molce  $Zn^{+2}/HMT$  oranı da sonuçta elde edilen toz özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. 1/1 oranında elde edilen düzenli plaka yapısı 1/5 oranında (Şekil 6.15) kısmen korunmasına rağmen 5/1 oranında (Şekil 6.16) plakadan farklı konik şekilli taneler elde edilmiştir.  $Zn^{+2}/HMT$  oranı 1/5 olduğu durumda sistemde yeteri kadar HMT olduğundan plaka oluşumu görülmesine rağmen oranca yüksek olan HMT miktarının pH' ı 7 seviyelerine çekmesi sonucunda aglomereli bir mikroyapı elde edilmiştir (Şekil 6.15).  $Zn^{+2}/HMT$  oranının 5/1 olduğu durumda ise ortamda yeterli miktarda HMT olmaması sonucunda plaka yapısının oluşumu için gerekli olan organik kompleksler oluşturulamamıştır. Ayrıca yetersiz HMT miktarı ile düşük kalan doygunluk oranının bir sonucu olarak taneler heterojen çekirdeklenme sonrasında birbirleri üzerinde büyüme eğilimi göstermiştir (Şekil 6.16).

Metanol sistemi incelendiğinde, metanol çözeltisi içerisinde sentezlenen tozun küresel ve polikristalin ZnO olduğu XRD (Şekil 6.18) ve SEM (Şekil 6.19) analizleri ile belirlenmiştir. Gliserolden farklı olarak sentezlenen tozların küresel olması ve sentez sonrası kristalin toz eldesi metanol sisteminde gliseroldeki gibi kararlı bir organik şablonun oluşmadığına işaret etmektedir. Metanolün moleküler yapısı incelendiğinde, yapıda sadece 1 tane oksijen atomunun bulunduğu görülmektedir (Şekil 7.8). Bu nedenle gliserole oranla metanolün kompleks oluşturma eğilimi daha düşüktür.



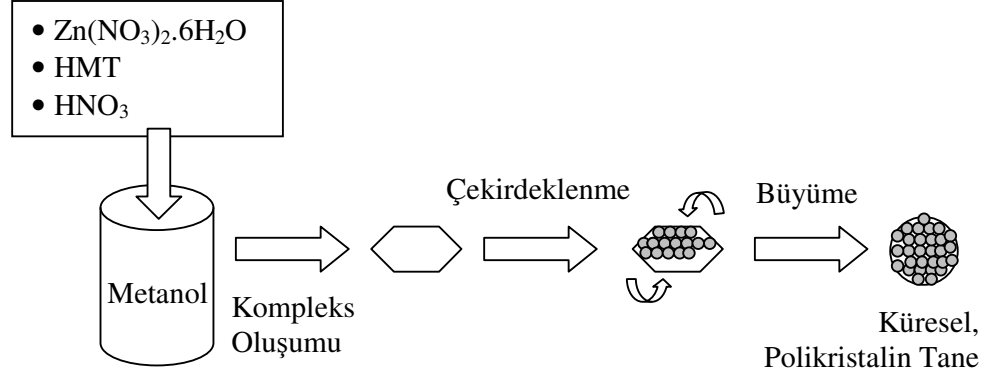
Şekil 7.8. Metanolün moleküler yapısı

Ayrıca her iki sistemin çözünürlük seviyesi yapılan sıcaklık denemeleri ile belirlenmiştir. 0.5 M başlangıç konsantrasyonları ile hazırlanan gliserol çözeltisinde artan sıcaklıkla birlikte 90°C’ de bulanma gözlenirken aynı koşullar altında metanol çözeltisinde 50°C’ de bulanma gözlenmiştir. Bunun sonucunda gliserolün metanole oranla daha iyi bir çözücü olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda doygunluğa ulaşacağı, metanol sisteminin ise düşük çözübilirliği nedeniyle artan sıcaklıkla birlikte artan pH sonucunda hızlı bir doygunluk artışı göstereceği söylenebilir.

Metanol çözeltisi içerisinde sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde artan doygunluk oranı partikül oluşum kinetiğini hızlandırması sonucunda üretilen tozların düşük tane boyutuna sahip, küresel ve aglomere yapıda olması beklenmektedir. Sistemde sentezlenen tozlar başlangıçta düzenli bir şablon üzerinde büyümeye başlasa dahi, artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artan doygunluk oranının çökeltme kinetiğini hızlandırması sonucunda başlangıçtaki düzenli büyüme sürecini bastırarak partiküllerin küresel şekilde büyümesine sebebiyet verecektir. Metanol çözeltisinde sentezlenen tozun FTIR analiz sonucunda (Şekil 6.20) az da olsa organik bileşen varlığına rastlanmıştır. Bu durum başlangıçta oluşan organik şablonun üzerine gerçekleşen hızlı büyüme modelini desteklemektedir.

Metanol çözeltisinde tane oluşum mekanizmasının anlaşılabilmesi için yapılan zaman denemeleri sonucunda 1 saatlik sentez sonrası aglomere halde plakalı bir mikroyapı (Şekil 6.23) elde edilmiştir. 1 saatlik sentez süresince çözeltinin pH’ ı etkin bir şekilde artmadığından ortamdaki doygunluk oranı yüksek değildir. Düşük doygunluk oranının yavaşlattığı partikül oluşum kinetikleri, oluşan ilk tanelerin organik şablon üzerinde çökeltmesine zaman tanımaktadır. Ayrıca 1 saat sonunda sentezlenen plakaların XRD analizi sonucunda herhangi bir kristal oluşumuna rastlanmaması, organik şablon üzerine olan büyüme modelini desteklemektedir. İlerleyen sentez aşamalarında sistemin pH’ ı hızlı bir şekilde artarak çözeltinin doygunluk oranını daha da arttıracak ve oluşan plakalar üzerinde hızlı bir çökeltme sürecini beraberinde getirecektir. Sonuçta aglomere halde küresel taneler elde edilecektir. Metanol çözeltisi

içerisinde sentezlenen tozların oluşum ve büyüme süreci Şekil 7.9' da şematize edilmiştir.



Şekil 7.9. Metanol çözeltisi içerisinde ZnO oluşum modeli

Artan sentez süreleri ile birlikte metanol çözeltisinde sentezlenen ZnO partikül boyutları da artmıştır (Şekil 6.24). Bu davranış Fick yasası (Denklem (3.16)) tarafından açıklanan difüzyon kontrollü büyüme mekanizması ile paralellik göstermektedir.

Metanol çözeltisinde üretilen küresel tozların UV absorpsiyon özelliği incelendiğinde, UV absorpsiyon kabiliyetinin ticari ZnO tozundan daha yüksek, gliserol içerisinde sentezlenmiş plakalı ZnO tozundan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.22). Bunun nedeni üretilen küresel tozların yüzey alanının ticari tozdan daha yüksek, gliserol çözeltisinde sentezlenmiş plakalı ZnO tozundan daha düşük olmasıdır.

Sonuç olarak gliserol ve metanol gibi birbirinden farklı iki çözücü sistemi kullanılarak farklı karakteristiklere sahip ZnO tozu üretilmiştir. Çözücülerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri sonuçta elde edilen toz morfolojisi üzerine yansımıştır. Gliserol sayıca fazla oksijen atomu içermesi sonucunda kompleks oluşturmaya metanole göre daha yatkındır. Yüksek çözübilirlik yeteneği ve yüksek viskozite değeri ile yavaşlayan büyüme kinetikleri, elde edilen organik şablonlar üzerine düzenli bir büyüme sürecine imkan tanımaktadır. Metanol ise yapısında sadece bir tane oksijen atomu içermesi sonucunda düşük seviyede kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Çözübilirlik yeteneğinin ve

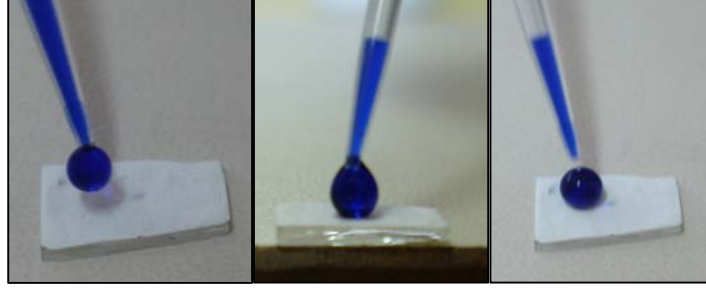
viskozitesinin düşük olması sonucunda metanol sisteminde başlangıçta elde edilen organik şablonlar, hızlı oluşum ve büyüme kinetikleri nedeniyle bastırılarak, difüzyon kontrollü büyüme süreci sonucunda eş eksenli taneler elde edilmiştir.

İlerleyen aşamada gliserol sisteminde gözlenen düzenli organik şablon oluşumunun kimyasal içeriği belirlenerek, şablon içerisinde hangi atomun nasıl bağlandığı belirlenmelidir. Kimyasal içeriği belirlenen kompleksin bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanarak oluşan şablon modellenmelidir. Ayrıca uygulama açısından verimli olması amacıyla her sentezde elde edilen toz miktarı arttırılmalıdır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen morfolojiler bozulmadan daha yüksek konsantrasyonlar ile denemeler yapılmalıdır.

### **7.1. Potansiyel Uygulama Alanları**

Yapılan çalışmada üretilen tozlar UV absorplama özelliğine sahiptir. Özellikle gliserol sisteminde üretilen plaka yapılı tanelerin yüksek örtücü özelliğinden faydalanılarak, uygun bir krem formülasyonu ile üretilen tozun güneş kremi gibi UV koruyucu uygulamalarda pratik uygulamasının olup olamayacağı denenebilir. Plaka morfolojisinin yüksek örtücü özellik göstermesi nedeniyle istenilen koruma faktörü daha düşük ZnO miktarları ile elde edilebilir. Plaka morfolojisinin yüksek örtücü özelliği güneş kremi haricinde pudra gibi kozmetik uygulamalarda da kullanılabilir.

Metanol sistemi içerisinde üretilen küresel ZnO tozunun ise kaplandığı yüzeyin özelliklerini değiştirdiği gözlenmiştir. Normalde hidrofilik özellik gösteren cam yüzey, üretilen küresel ZnO ile kaplandığında hidrofobik özellik göstermiştir (Şekil 7.10). Cam yüzey üzerine kaplanan küresel tozlar yüzeyde Lotus etkisi (Lotus effect) yaratarak fiziksel bir hidrofobik yüzey oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu özellik sayesinde üretilen küresel ZnO tozu, dış cephe boyası gibi kendi kendini temizleyen sistemlerde kullanılabilir. Küresel tozun yüzeyi hidrofobik yapması sonucu elde edilen fiziksel kendi kendini temizleme özelliği, ZnO' in fotokatalitik özellik göstermesi ile birleştirilerek çok daha etkin bir yüzey temizliği sağlanabilir.



**Şekil 7.10.** Metanol sisteminde üretilen küresel ZnO tozu ile kaplanan cam yüzeyi üzerine yapılan ıslatma deneyi

## KAYNAKLAR

- [1] Steiner, T., *Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House Inc., London, 2004.
- [2] Wood, A., Giersig, M. ve Hilgendorff, M., “Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition”, *Aust. J. Chem.*, **56**, 1051-1057, 2003.
- [3] Fan, Z. ve Lu, J.G., “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1561-1573, 2005.
- [4] Wagner, C. ve Schottky, W., “Theorie der geordneten mischphasen”, *Z. Physik. Chem.*, **11**, 163-210, 1930.
- [5] Steele, B.C.H., *Electronic Ceramics*, Elsevier Science Publishing Co., London, 1991.
- [6] Snoek, J.L., “Non-metallic Magnetic Material for High Frequencies”, *Philips Technical Review*, **8**, 353-360, 1946.
- [7] Neel, L., “Propriétés magnétiques des ferrites, Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme”, *Ann. Phys. Series 12*, **3**, 137-198, 1948.
- [8] Destriau, G., “The New Phenomenon of Electrophotoluminescence”, *Philosophical Mag.*, **38**, 700-739, 1947.
- [9] Wang, Z.L., “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16**, 829-858, 2004.
- [10] *Zinc Oxide Rediscovered*, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957.
- [11] Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. ve Nagatani, N., “A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films”, *Anal. Chem.*, **34**, 1502, 1962.
- [12] Gas Sensing Materials, *MRS Bulletin*, **24**, 18, 1999.
- [13] Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W. ve Steiner, T., “Recent progress in processing and properties of ZnO”, *Progress in Materials Science*, **50**, 293-340, 2005.
- [14] Gupta, T.K., “Applications of zinc oxide varistors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817-1840, 1990.

- [15] Ohtomo, A., Kawasaki, M. ve Sakurai, Y., “Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE”, *Materials Science and Engineering B*, **54**, 24–28, 1998.
- [16] Osterwalder, U., Mongiat, S. ve Herzog, B., “In VITRO and in VIVO assessment of UVA protection of sunscreens with traditional actives ZnO and avobenzene and new UV absorbers MBBT and BEMT”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, **50**, 135, 2004.
- [17] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- [18] Alivisatos, A.P., “Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots”, *Science*, **271**, 933-937, 1996.
- [19] Li, W.J., Shi, E.W., Zhong, W.Z. ve Yin, Z.W., “Growth mechanism and growth habit of oxide crystals”, *Journal of Crystal Growth*, **203**, 186-196, 1999.
- [20] Markov, I.V., *Crystal Growth for Beginners*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1995.
- [21] Ring, T.A., *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [22] Gibbs, J.W., *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Collected Works Vol.1, Longmans, Green & Co., 1928.
- [23] Volmer, M. ve Weber, A., “Nuclei formation in supersaturated states”, *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277, 1926.
- [24] Farkas, L., “Velocity of nucleation in supersaturated vapors”, *Z. Phys. Chem.*, **125**, 236, 1927.
- [25] Stranski, I.N. ve Kaischew, R., “Über den Mechanismus des Gleichgewichtes kleiner Kriställchen”, *Z. Phys. Chem.*, **B26**, 100-132, 1934.
- [26] Becker, R. ve Döring, W., “Kinetische Behandlung der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen”, *Ann. Phys.*, **24**, 719-752, 1935.
- [27] Frenkel, I.Y., *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, 1955.
- [28] Garside, J. ve Davey, R.J., “Secondary Contact Nucleation: Kinetics, Growth and Scale-Up”, *Chem. Eng. Commun.*, **4**, 393, 1980.



- [29] Tempkin, D.E., *Crystallization Processes*, Consultants Bureau, New York, 1964.
- [30] Jackson, K.A., *Liquid Metals and Solidification*, Am. Soc. Metals, Cleveland, OH, 1958.
- [31] Bennema, P. ve van der Eerden, J.P., “Crystal growth from solution; development in computer simulation”, *Crystal Growth*, **42**, 201, 1977.
- [32] Davey, R.J., *Industrial Crystallization*, North Holland Publ., Amsterdam, 1982.
- [33] Davey, R.J. ve Bourne, J.R., “ $\alpha$  factors for solution growth with special reference to glyceryl tristearate”, *Journal of Crystal Growth*, **43**, 224-228, 1978.
- [34] Bourne, J.R., “The growth of hexamethylene tetramine crystals from aqueous and ethanolic solutions: Surface studies”, *Journal of Crystal Growth*, **39**, 267-274, 1977.
- [35] Elwell, D. ve Scheel, H.J., *Crystal Growth from High Temperature Solution*, Academic Press, London, 1975.
- [36] Lifshitz, I.M. ve Slyozov, V.V., “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions”, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35-50, 1961.
- [37] C. Wagner, “Theory of Precipitate Aging via Dissolution/Reprecipitation; Ostwald Ripening”, *Z. Electrochem.*, **65**, 581, 1961.
- [38] Burton, J.A., Prim, R.C. ve Slichter, W.P., “The Distribution of Solute In Crystals Grown From The Melt”, *J. Chem Phys.*, **21**, 1987-1991, 1953.
- [39] Garside, J. ve Tavaré, N.S., “Non-isothermal effectiveness factors for crystal growth”, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 836-866, 1981.
- [40] Garside, J., “The concept of effectiveness factors in crystal growth”, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1425-1431, 1971.
- [41] Nielsen, A.E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon, Oxford, 1964.
- [42] Gibbs, J.W., *Trans. Connec. Acad. Arts Sci.* 3, 108 (1875), Collected Works, Longmans, Green, New York, 1928.
- [43] Wulf, G., “Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen”, *Z. Kristallogr. Mineral.*, **34**, 449-531, 1901.

- [44] Belyutsin, A.V. ve Dvorikin, V.F., *Growth of Crystals*, North Holland Publ., Amsterdam, 1958.
- [45] Adair, J.H. ve Suvaci, E., “Morphological control of particles”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **5**, 160-167, 2000.
- [46] Rome de L’Isle, *Crystallographie*, Paris, 1793.
- [47] Burrell, K.A., “A model for crystal growth rates under surface diffusion control in impure solution”, *J. Cryst. Growth*, **12**, 239-244, 1972.
- [48] Mullin, J.W. ve Davey, R.J., “Growth of the {101} faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species”, *Journal of Crystal Growth*, **23**, 89-94, 1974.
- [49] Michaels, A.S. ve Tausch, F.W., “Modification of growth rate and habit of adipic acid crystals with surfactants”, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1730-1737, 1961.
- [50] Tuller, H.L., *Nanostructured Materials*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [51] Beck, J.S., Vartuli, J.C. ve Roth, W.J., “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystalline templates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843, 1992.
- [52] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E. ve Roth, W. J., “Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, *Nature*, **359**, 710-712, 1992.
- [53] Inagaki, S., Fukushima, Y. ve Kuroda, K., “Synthesis of highly ordered mesoporous materials from layered polysilicate”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680-682, 1993.
- [54] Huo, Q., Margolese, D.I. ve Ciesla, U., “Generalized synthesis of periodic surfactant inorganic compositematerials”, *Nature*, **368**, 317-321, 1994.
- [55] Tanev, P.T. ve Pinnavaia, T.J., “A neutral templating route to mesoporous molecular sieves”, *Science*, **267**, 865-867, 1995.
- [56] Bagshaw, S.A., Prouzet, E. ve Pinnavaia, T.J., “Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants”, *Science*, **269**, 1242-1244, 1995.

- [57] Zhao, D., Feng, J. ve Huo, Q., “Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 pores”, *Science*, **279**, 548-552, 1998.
- [58] Zhao, D., Huo, Q. ve Feng, J., “Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermal stable, mesoporous silica structures”, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036, 1998.
- [59] Yang, P., Zhao, D. ve Margolese, D.I., “Generalized synthesis of large pore mesoporous metal oxides with semicrystalline framework”, *Nature*, **396**, 152-155, 1998.
- [60] Zhang, J.Z., *Self-Assembled Nanostructures*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [61] Jean, J.H. ve Ring, T.A., “Nucleation and Growth of Monodisperse TiO<sub>2</sub> Powders from Alcohol Solution in the Presence of a Sterically Stabilizing Surfactant”, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **38**, 11-33, 1986.
- [62] Donnay, J.D.H. ve Harker, D., “A new law of crystal morphology extending the law of Bravais”, *Amer. Mineral*, **22**, 446-467, 1937.
- [63] Hartman, P. ve Perdok, W.G., “On the relations between structure. and morphology of crystals”, *Acta Crystallogr.*, **8**, 525-529, 1955.
- [64] Zhang, W.Z. ve Liu, G.Z., “Growth Units and Formation Mechanisms of the Crystals Under Hydrothermal Conditions”, *Sci. China (B)*, **37**, 1288, 1994.
- [65] Sun, G., Cao, M. ve Wang, Y., “Anionic surfactant-assisted hydrothermal synthesis of high-aspect-ratio ZnO nanowires and their photoluminescence property”, *Materials Letters*, **In Press, Corrected Proof**.
- [66] Öner, M., Norwing, J., Meyer, W.H. ve Wegner, G., “Control of ZnO crystallization by a PEO-b-PMAA diblock copolymer”, *Chem. Mater.*, **10**, 460-463, 1998.
- [67] Chen, X., Zhang, X. ve Zhang, Z., “A precursor-growth-pyrolysis approach to two-dimensional ZnO micro-platelets with hexagonal morphologies”, *Journal of Crystal Growth*, **280**, 244-249, 2005.

- [68] Kasuga, M. ve Mochizuki, M., "Orientation relationships of zinc oxide on sapphire in heteroepitaxial chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, **54**, 185-194, 1981.
- [69] Kong, Y.C., Yu, D.P. ve Zhang, B., "Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach", *Applied Physics Letters*, **78**, 407-409, 2001.
- [70] Hirasawa, H., Yoshida, M. ve Nakamura, S., "ZnO:Ga conducting-films grown by DC arc-discharge ionplating", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **67**, 231-236, 2001.
- [71] Morales, A.M. ve Lieber C.M., "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires", *Science*, **279**, 208-211, 1998.
- [72] Mondelaers, D. ve Vanhoyland, G., "Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method", *Mater. Res. Bull.*, **37**, 901-914, 2002.
- [73] Wang, J.M. ve Gao, L., "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order", *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 877-881, 2003.
- [74] Hong, R.Y. ve Xu, L.P., "Nanosized ZnO prepared by homogeneous precipitation and its photocatalytic property", *Chem Eng. Environ. Protect.*, **25**, 231-234, 2005.
- [75] Laudise, R.A. ve Ballman, A.A., "Hydrothermal Synthesis Of Zinc Oxide and Zinc Sulfide", *The Journal Of Physical Chemistry*, **64**, 688-691, 1960.
- [76] Wang, C., Shen, E. ve Wang, E., "Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature", *Materials Letters*, **59**, 2867-2871, 2005.
- [77] Riman, R.E., "The chemical synthesis of ceramic powders", *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing* (Ed: Pugh, R.J.), Marcel-Dekker Inc, New York, 1994.
- [78] Rossetti, G.A., Watson, D.J. ve Adair, J.H., "Kinetics of the hydrothermal crystallization of the perovskite lead titanate", *Journal of Crystal Growth*, **116**, 251-259, 1992.

- [79] Suvacı, E. ve Adair, J.H., “Submicron electroceramic powders by hydrothermal synthesis”, *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Publishing, Netherlands, 8933-8938, 2001.
- [80] Riman, R. E. ve Suchanek, W. L., “Hydrothermal crystallization of ceramics”, *Annales de Chimie Science des Materiaux*, **27**, 15-36, 2002.
- [81] Hirano, S., “Hydrothermal processing of ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1342-1344, 1987.
- [82] Silverstein, R.M., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., Singapore, 1991.
- [83] Lambert, J.B., *Organic Spectroscopy*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1998.
- [84] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [85] Banfield, J.F. ve Welch, S.A., “Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development In Natural Iron Oxyhydroxide Biomineralization Products”, *Science*, **289**, 751, 2000.
- [86] Liufu, S., Xiao, H. ve Li, Y., “Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles”, *Powder Technology*, **145**, 20-24, 2004.