



**KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE
Zn₄(OH)₆SO₄ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE TERMAL BOZUNMASI İLE ELDE EDİLEN
ZnO'İN KARAKTERİZASYONU VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Rukiye AKKAŞ

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

2018

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $Zn_4(OH)_6SO_4$ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL BOZUNMASI İLE ELDE
EDİLEN ZnO 'İN KARAKTERİZASYONU VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Rukiye AKKAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

ERZURUM
2018

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $Zn_4(OH)_6SO_4$ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL BOZUNMASI İLE ELDE EDİLEN ZnO 'İN
KARAKTERİZASYONU VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER danışmanlığında, Rukiye AKKAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 05/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy-çokluğu (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **08/11/2018** tarih ve **44/12** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $Zn_4(OH)_6SO_4$ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL BOZUNMASI İLE ELDE EDİLEN ZnO 'İN KARAKTERİZASYONU VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Rukiye AKKAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, öncü madde olarak $ZnSO_4$ ve bazik çöktürücü ajanlar olarak boraks, HMT ve NaOH kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi ile çinko hidroksi sülfat sentezlenmiştir. XRD sonuçlarına göre, boraks ve HMT ortamlarında $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ ve NaOH ortamında $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ elde edilmiştir. Her üç bazik ortamda sentezlenen örneklerin hegzagonal yapıda tabakalardan oluştuğu görülmektedir. SB12 sürfaktanı ile sentezlenen örneklerin hegzagonal yapıda olduğu, bunun aksine SDS ve CTAB sürfaktanlarının yapıyı değiştirdiği ve yaprak benzeri yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca 40, 60 ve 80°C'de yapılan deneylerde yapısal değişimin olmadığı gözlemlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, $ZnSO_4$ ve boraks ortamında sentezlenen $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$ 'nun termal bozunmasıyla ZnO elde edildi. Daha sonra ZnO 'in minerolojik, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. TG/DTA analizi sonucunda, üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 200°C'de $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0,5H_2O$, 500°C'de $Zn_3O(SO_4)_2$ ve 1000°C'de ZnO oluşmaktadır. 1000°C'de elde edilen ZnO 'in SEM görüntülerinde sinterlenmenin etkisiyle hegzagonal yapıların bozulduğu gözlemlenmiştir. Scherrer eşitliği kullanılarak ortalama tane boyutunun 49,4 nm olduğu hesaplanmıştır. XRD ve Raman spektroskopisi sonuçlarına göre, ZnO 'in tek wurtzit fazdan oluştuğunu tespit edilmiştir. XPS spektrumlarına göre sadece ürünün saflığını gösteren O ve Zn'ye karşılık gelen piklerden oluşmaktadır. UV-Vis sonuçlarından hesaplanan ZnO için yasak enerji aralığı 3,22 eV olarak bulunmuştur.

2018, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kimyasal çöktürme yöntemi, Çinko hidroksi sülfat, Çinko oksit, Optik özellikler

ABSTRACT

Master's Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ BY CHEMICAL PRECIPITATION METHOD AND DETERMINATION OF OPTICAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF ZnO OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION

Rukiye AKKAŞ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Desing Department

Supervisor: Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

In the first step of this thesis, ZnSO_4 was used as a precursor and zinc hydroxide was synthesized by chemical precipitation using borax, HMT and NaOH as basic precipitating agents. According to XRD results, $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in borax and HMT media and $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in NaOH medium were obtained. It is seen that the samples synthesized in all three basic media are composed of layers in hexagonal structure. It was determined that the samples synthesized with SB12 surfactant were in hexagonal structure, whereas SDS and CTAB surfactants changed and leaf-like structures were formed. It was also observed that there was no structural change in experiments at 40, 60 and 80°C.

In the second phase of the study, ZnO was obtained by thermal decomposition of $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthesized in ZnSO_4 and borax media. Then, the mineralogical, structural and optical properties of ZnO were investigated. As a result of the TG/DTA analysis, it appears that there is a three-step weight loss. $\text{ZnO}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ at 200°C, $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ at 500°C and ZnO at 1000°C has formed. In the SEM images of ZnO obtained at 1000°C, it is observed that the hegzagonal structures have deteriorated by the effect of sintering. Using Scherrer equation, the average grain size is calculated to be 49.4 nm. According to XRD and raman spectroscopy results, ZnO is formed from single wurtzite phase. According to XPS spectra, it is composed of only the peaks corresponding to O and Zn indicating the purity of the product. The band gap for ZnO calculated from UV-vis results is found to be 3.22 eV.

2018, 83 pages

Keywords: Chemical precipitation method, Zinc hydroxy sulphate, Zinc oxide, Optical properties

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi çalışmam boyunca bilgisi ve tecrübelerinden yararlandığım, desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyip daima yanımda olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sürecinde bilgi, anlayış ve destekleriyle her zaman yanımda olan başta tüm araştırma görevlileri olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölümü'nün çalışanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı yürekten teşekkür ederim.

Özellikle tüm çalışmalarım ve hayatım boyunca ilgisi ve desteğiyle her daim yanımda olan annem Keziban AKKAŞ'a, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Kerim AKKAŞ'a, ablam Esmâ AKKAŞ TORUN'a, abim Murat AKKAŞ'a ve kardeşim Esra AKKAŞ'a,

Sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Rukiye AKKAŞ

Kasım, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Nanoteknoloji	5
2.1.1. Nanoteknolojinin kapsamı.....	5
2.1.2. Nanoteknolojinin avantajları	7
2.1.3. Nanoteknolojinin dezavantajları.....	8
2.2. Metal Hidroksi Tuzlar	8
2.3. Çinko Hidroksi Sülfat.....	9
2.3.1. Çinko hidroksi sülfatın kullanım alanları	9
2.4. Metal Oksitler.....	10
2.5. Çinko Oksit (ZnO).....	11
2.6. ZnO'in Fiziksel Özellikleri	14
2.6.1. Renk.....	14
2.6.2. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı	14
2.6.3. Eriyebilirlik	15
2.6.4. Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik	16
2.6.5. ZnO'in uygulama alanları	16
2.6.5.a. Çinko Oksit'in kullanım alanları	16
2.7. Çinko Oksit'in Üretim Yöntemleri.....	19
2.7.1. Çöktürme metodu	20
2.8. Sürfaktanlar	20
2.8.1. Doğal sürfaktanlar	22
2.8.2. Sentetik sürfaktanlar	22

2.8.3. Misel oluşumunun özellikleri	23
2.8.4. Kritik Misel Konsantrasyonu	23
2.9. Yarı İletkenler.....	24
2.9.1. Katkısız yarıiletkenler	25
2.9.2. Katkılı yarıiletkenler.....	26
2.9.3. n-tipi yarıiletkenler	27
2.9.4. p-Tipi yarıiletkenler.....	27
2.10. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri	28
2.10.1. Yarıiletkenlerde soğurma olayları	30
2.10.2. Temel absorpsiyon	31
2.10.2.a. Direkt geçiş.....	32
2.10.2.b. İndirekt geçiş	32
2.10.3. Absorpsiyon yöntemi ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi	33
3. MATERYAL ve METOT	34
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
3.2. $Zn_4SO_4(OH)_6.nH_2O$ ve ZnO 'ın Sentezlenmesi	34
3.3. Nano/Mikro Yapıların Karakterizasyonu	35
3.3.1. X-Işını kırınım cihazı (XRD)	36
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	39
3.3.3. Enerji dağılımı spektrometresi (EDS)	41
3.3.4. Raman spektroskopisi.....	42
3.3.5. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	44
3.3.6. Ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-Vis-NIR)	45
3.3.7. Termogravimetrik analiz (TG/DTA).....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	50
4.1. Sentezlenen Örneklerin Karakterizasyonu	50
4.1.1. Sentezlenen örneklerin XRD analiz sonuçları.....	50
4.1.2. Sentezlenen örneklerin TG ve DSC analiz sonuçları	52
4.1.3. Sentezlenen örneklerin SEM ve EDS analiz sonuçları	56
4.1.4. $ZnSO_4$ ve boraks ortamında sentezlenen örneklerin farklı sıcaklıklarda termal bozunması ile elde edilen örneklerin XRD analiz sonuçları	60

4.2. ZnSO ₄ ve Boraks Ortamında Sentezlenen Örneklerle Sıcaklığın Etkisi	65
4.3. ZnSO ₄ ve Boraks Ortamında Sentezlenen Örneklerle Sürfaktanın Etkisi.....	67
4.4. 1000°C’de Termal Bozunma İle Elde Edilen ZnO’in Raman ve XPS Analiz Sonuçları.....	70
4.5. Tane Boyutu	73
4.6. ZnO’in Optiksel Karakterizasyonu	73
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{A}$	Angström
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekaire
cm^3	Santimetreküp
dk	Dakika
E_g	Enerji Bant Aralığı
eV	Elektron Volt
gr	Gram
K	Kelvin
keV	Kilo Elektron Volt
lt	Litre
M	Molar
meV	Mikro Elektron Volt
mL	Mililitre
mmHg	Milimetre Civa
nm	Nanometre
nm^2	Nanometrekare
s	Saniye
λ	X-ışınının Dalga Boyu
μm^2	Mikrometrekare

Kısaltmalar

CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CTAB	N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum bromür

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
HMT	Hekzametilentetramin
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sodyum Boraks
NaOH	Sodyum Hidroksit
SB12	3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TÇH	Tabakalı Çift Hidroksitler
TG	Termogravimetrik Analiz
THT	Tabakalı Hidroksi Tuzlar
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X-ışını Toz Kırınımı
ZHS	Çinko Hidroksi Sülfat
$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Çinko Hidroksi Sülfat
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı şekillerdeki nanoyapılar	6
Şekil 2.2. a) ZnO'in wurtzite fazı b) ZnO'in zinc-blende fazı c) ZnO'in kaya tuzu fazı	12
Şekil 2.3. ZnO'in kristal yapısı.....	13
Şekil 2.4. Çinko oksitin genel uygulama alanı ve dünya çapında tüketim diyagramı	17
Şekil 2.5. Spin güneş pilinin şematik bir çizimi	19
Şekil 2.6. Sürfaktanların sınıflandırılmasının şematik gösterimi	22
Şekil 2.7. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi	23
Şekil 2.8. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi	24
Şekil 2.9. n-tipi bir katkılı yarıiletkenin enerji çizgisi	27
Şekil 2.10. Optik ortama gelen ışığın yansıması, yayılması ve iletimi.....	29
Şekil 2.11. Işık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar.....	29
Şekil 2.12. Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon spektrumu	32
Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde a) Direkt ve b) İndirekt soğurma olayları	33
Şekil 3.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı	37
Şekil 3.2. XRD cihaz görüntüsü	38
Şekil 3.3. SEM cihazının temsili gösterimi	39
Şekil 3.4. SEM cihaz görüntüsü.....	41
Şekil 3.5. Titreşimsel enerji düzeylerinde meydana gelen saçılmalar	43
Şekil 3.6. Raman cihaz görüntüsü	43
Şekil 3.7. X-ray fotoelektron spektroskopisi	44
Şekil 3.8. XPS cihaz görüntüsü	45
Şekil 3.9. Elektromanyetik spektrum.....	46
Şekil 3.10. UV-Vis spektroskopisinin temel bileşenleri.....	46
Şekil 3.11. UV-Vis spektroskopisi fotoğrafı	48
Şekil 4.1. ZnSO ₄ + boraks ortamında elde edilen XRD sonucu	50
Şekil 4.2. ZnSO ₄ + NaOH ortamında elde edilen XRD sonucu	51

Şekil 4.3. ZnSO_4 + HMT ortamında elde edilen XRD sonucu	51
Şekil 4.4. ZnSO_4 +Boraks ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG sonucu	52
Şekil 4.5. ZnSO_4 +Boraks ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun DSC sonucu.....	53
Şekil 4.6. ZnSO_4 + HMT ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG sonucu	53
Şekil 4.7. ZnSO_4 + HMT ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun DSC sonucu.....	54
Şekil 4.8. ZnSO_4 + NaOH ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG sonucu	54
Şekil 4.9. ZnSO_4 + NaOH ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun DSC sonucu	55
Şekil 4.10. ZnSO_4 ve boraks ortamında elde edilen SEM görüntüsü	57
Şekil 4.11. ZnSO_4 ve HMT ortamında elde edilen SEM görüntüsü	57
Şekil 4.12. ZnSO_4 ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.13. ZnSO_4 ve boraks ile sentezlenen örneğin EDS sonucu	58
Şekil 4.14. ZnSO_4 ve HMT ile sentezlenen örneğin EDS sonucu	59
Şekil 4.15. ZnSO_4 ve NaOH ile sentezlenen örneğin EDS sonucu	59
Şekil 4.16. 200°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonucu	60
Şekil 4.17. 500°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonucu	61
Şekil 4.18. 1000°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonucu	61
Şekil 4.19. 200°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.20. 200°C'de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin EDS analizi	63
Şekil 4.21. 500°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.22. 500°C'de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin EDS analizi	64
Şekil 4.23. 1000°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.24. 1000°C'de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin EDS analizi	65

Şekil 4.25. 40°C’de ZnSO ₄ ve boraks reaksiyonu sonucunda elde edilen SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.26. 60°C’de ZnSO ₄ ve boraks reaksiyonu sonucunda elde edilen SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.27. 80°C’de ZnSO ₄ ve boraks reaksiyonu sonucunda elde edilen SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.28. ZnSO ₄ + boraks + SB12’den sentezlenen örneğin SEM görüntüsü	68
Şekil 4.29. ZnSO ₄ + boraks + SDS’den sentezlenen örneğin SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.30. ZnSO ₄ + boraks + CTAB’dan sentezlenen örneğin SEM görüntüsü	69
Şekil 4.31. 1000°C’de termal bozunma ile elde edilen ZnO’in Raman spektrumu.....	70
Şekil 4.32. 1000°C’de termal bozunma ile elde edilen ZnO’in XPS spektrumu.....	71
Şekil 4.33. Termal bozunma ile elde edilen ZnO’e ait (a) Zn 2p’nin ve (b) O 1s’in XPS spektrumları	72
Şekil 4.34. 1000°C’de kalsine edilen ZnO’in absorpsiyon spektrumu.....	74
Şekil 4.35. 1000°C’de kalsine edilen ZnO’in yasak enerji değeri	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Nanoteknolojinin disiplinler arası bir bilim dalı olduğunun gösterimi	6
Çizelge 2.2. Nanomateryal çeşitleri	7
Çizelge 2.3. ZnO'in fiziksel özellikleri	15
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	34



1. GİRİŞ

Su molekülleri ve yüklü kimyasal türler tarafından işgal edilen nano boyutlu ara katman aralığına sahip yığılmış iki boyutlu yüklü tabakalardan oluşan katmanlı malzemeler son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemelere olan ilgi, çoğunlukla onların aynı yüklü çeşitli organik ve inorganik moleküller tarafından ara katman katyonlarını/anyonlarını değiştirme yeteneklerinden kaynaklanır ve bu da interkalasyon kimyasının zenginleşmesine neden olmaktadır.

Katyonik killer veya metal fosfatlar ve fosfonatlar gibi negatif yüklü tabakaları dengeleyen değiştirilebilir katyonlara sahip çok çeşitli tabakalı materyaller uzun zamandır bilinmektedir ve doğada yaygın olarak bulunabilir. Aksine, anyon değişim özelliklerine sahip olan tabakalı (katmanlı) materyaller nispeten nadirdir (Rajamathi *et al.* 2001; Hwang *et al.* 2001).

Bunlar arasında tabakalı çift hidroksitler (TÇH) ve katmanlar arası galerilerde değiştirilebilir yük dengeleme anyonları ve su molekülleri ile pozitif yüklü metal hidroksit tabakaları içeren tabakalı hidroksi tuzlar (THT) anyonik tabakalı malzemelerin en önemli üyeleri olarak kabul edilmektedir. Tabakalı çift hidroksitler, aşağıdaki genel formüle göre tanımlanabilir: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, burada M^{2+} ve M^{3+} iki ve üç değerlikli metal katyonlardır. A, m^- yüküne sahip bir karşı iyondur ve (x), 0,1 ile 0,5 arasında stokiometrik katsayıdır. Tabakalı hidroksi tuzlar yapısal olarak tabakalı çift hidroksitlere benzer ve $M^{2+} (OH)_{2-x} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ genel formülüne sahiptir.

Amaçlanan uygulama yönünde çok sayıda farklı özelliklere sahip malzemelerin hazırlanmasında stokiometrik katsayının değeri ile birlikte katyonların ve ara katman anyonlarının kimlikleri, geniş bir aralıkta değişebilir (Newman and Jones 1999; Arizaga *et al.* 2007).

Bu bakımdan, çeşitli tabakalı çift hidroksitler ve tabakalı çift hidroksitler başarıyla sentezlenmektedir. Hem tabakalı çift hidroksitler hem de tabakalı hidroksi tuzların sentezi için çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Bunlar arasında, tuzların ve oksitlerin hidrolizi veya alkali çözeltiyle çöktürme gibi yollar en yaygın olanlardır (Arizaga *et al.* 2007; Othman *et al.* 2009). Bu malzemeler, kataliz, polimer katkı maddeleri, farmasötikler, su arıtma ve iyon değiştiriciler (Evans and Duan 2006; Zhang *et al.* 2008) gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Ayrıca, tabakalı çift hidroksitler ve tabakalı hidroksi tuzlar, stabilite, inertlik ve biyouyumluluk açısından yeşil materyaller olarak kabul edilmekte ve ilaç taşıyıcıları veya biyomolekül depoları olarak kullanımlarına odaklanan araştırmalar devam etmektedir (Zhang *et al.* 2004; Oh *et al.* 2009). Buna ilaveten, tabakalı çift hidroksitler ve tabakalı hidroksi tuzlar, tek ve karışık çeşitli metal oksitler için öncüler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Tabakalı hidroksi tuzlar arasında çinko hidroksi nitrat $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Huang *et al.* 2011), çinko hidroksi klorür $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ (Zhang and Yanagisawa 2007; Zhong *et al.* 2008) çinko hidroksi sülfat $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ (Xue *et al.* 2010; Darezereshki *et al.* 2011) veya çinko hidroksit asetat $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ZnO'nun hazırlanması için kullanılmış olan öncüleri kullanılmaktadır (Cui *et al.* 2008; Jang *et al.* 2010).

Yapılan çalışmada, tabakalı hidroksit tuzlarının bir üyesi olan çinko hidroksi sülfat $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ ve çöktürücü ajan olarak boraks, NaOH ve hexamethylenetetramine (HMT) kullanılarak kimyasal çöktürme metodu ile sentezlenmiştir.

Bir sonraki adımda, sentezlenen çinko hidroksi sülfat, ZnO'nun hazırlanması için öncü olarak kullanılmıştır. Bu bağlamda, tabakalı hidroksit tuzlarının termal bozunması, ZnO kristal büyümesinde herhangi bir sınırlama veya yönlendirme aracı olmaksızın elde edilmesi zor olan gözenekli 2D ZnO yapılarının hazırlanması için kolay bir yoldur (Li *et al.* 1999). Termal bozunma ile elde edilen ZnO mikro yapısının tabakalı hidroksit tuzların morfolojisini koruduğu ve 2D gözenekli ZnO yapılarının hazırlanmasına olanak sağladığı gösterilmiştir.

Çinko oksit çok amaçlı inorganik bir malzemedir. Çinko oksit son yıllarda yüksek geçirgenlik, piezoelektrik özellik, yarıiletkenlikte geniş bant aralığı, oda sıcaklığında ferromanyetizma, kimyasal duyarlılık özelliklerine ve özel yüzey, hacim ve kuantum boyut etkisine sahip olmasına bağlı olarak çok dikkate alınmaya başlanmıştır (Shao *et al.* 2006; Mende and Driscoll 2007). Bu özelliklerden çinko oksitin yarıiletkenlikte 3,37 eV bant aralığına sahip olması ve diğer yüksek bant aralığına sahip malzemelerle karşılaştırıldığında 60 meV gibi büyük bir bağlanma enerjisine sahip olması birçok uygulamada iyi bir aday olmasını sağlamaktadır. Eşsiz fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle ZnO, ilaç, kataliz, kauçuk ve plastik endüstrisinden optoelektronik ve piezoelektrik cihazlara, kimyasal ve biyolojik algılamaya kadar geniş bir uygulama alanını kapsamaktadır. Fiziko-kimyasal özellikler, kristal boyutuna, şekline, yönüne, tane büyüklüğüne vb. çeşitli ZnO yapılarının sentezine büyük katkılar sağlamıştır. Poroz ZnO mikro ve nanoyapılar, kataliz, algılayıcı, piller veya manyetik aletler gibi uygulamalarda ilgili katı yapılardan daha üstün özellikler göstermesinden dolayı yakın zamanda büyük ilgi görmüştür (Singh *et al.* 2007).

Bunların yanında, çinko oksit fotokatalitik özelliktedir ve güneş ışığında organik kirliliği ayrıştırabilir (Shao *et al.* 2006; Gupta *et al.* 2006). Çinko oksit yeni katalizörlerin, sensörlerin, piezoelektrik güç çeviricilerinin, geçirgen iletkenlerin ve yüzey dalga araçlarının üretiminde de çok büyük bir rol oynamaktadır (Castaneda 2009). Çinko oksit nanopartiküllerinin üstün özellikleri ve geniş kullanım alanlarının var olmasından ötürü araştırmacılar tarafından birçok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar; sol-jel metodu, mikroemülsiyon sentezi, mekanokimyasal proses, sprey pirolizi ve kurutma, organik başlangıç çözeltilisinin termal dekompozisyonu, RF plazma sentezi, süperkritik akışkan prosesi, hidrotermal proses, buhar taşınım prosesi, sono-kimyasal ve mikrodalgayla sentez yöntemleridir (Salavati-Niasari *et al.* 2008). Kullanılacak metodun düşük maliyetli olması, sürekli bir işlem olması ve yüksek üretim oranına sahip olması üretim yönteminin seçiminde önemli etmenlerdir. Kullanım kolaylığı, morfoloji ve kimyasal kompozisyonun rahat kontrolü gibi etkenlerden dolayı kimyasal çöktürme yöntemi farklı içerikli metalik ve oksit esaslı nanopartiküllerin üretimi için uygun bir tekniktir (Okuyama and Lenggoro 2003; Arıç 2010).

Bu çalışmanın son aşamasında ise, çinko hidroksi sülfatın termal bozunması ile elde edilen ZnO'nun yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri incelenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji: Nano boyuttaki yapıların veya üretilecek olan malzemelerin yapılarını, şekillerini, üretilmiş olan malzemelerin yüzeylerinin veya içyapılarının incelenmesi, nanometrik boyutta sistem ve aletlerin tasarımı, karakterizasyonu ve üretimi gibi tüm olayları kapsamaktadır. Bir kenarı 1-100 nm aralığında bulunan katı maddelerin bilimi ve mühendisliği olarak da adlandırabiliriz. Ancak nanoteknoloji yalnız nano boyutta bulunan maddelerle ilgilenmemektedir. Nanoteknoloji makro boyutta bulunan maddelerin bileşimi ve boyutlarının da kontrol edilebildiği, yeni yöntemlerin ve fonksiyonel maddelerin gelişmeleriyle de ilgilenir.

Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç kılan unsur, malzemelerin makro boyutta davranışlarına karşın nano boyutta çok daha farklı davranışlarıdır. Bunlara bir örnek vermek gerekirse makro boyut olarak adlandırdığımız külçe altın başka maddelerle reaksiyona girmekten kaçınırken, nano boyutta bulunan bir altın partikül tam tersi bir şekilde reaksiyona girmektedir. Bu olayların tamamında insanoğlu için alternatif kullanım alanlarını belirlemek için malzemelerin nanoteknolojik olarak araştırılıp uygulanmasına itmiştir (Enderby and Dowling 2004).

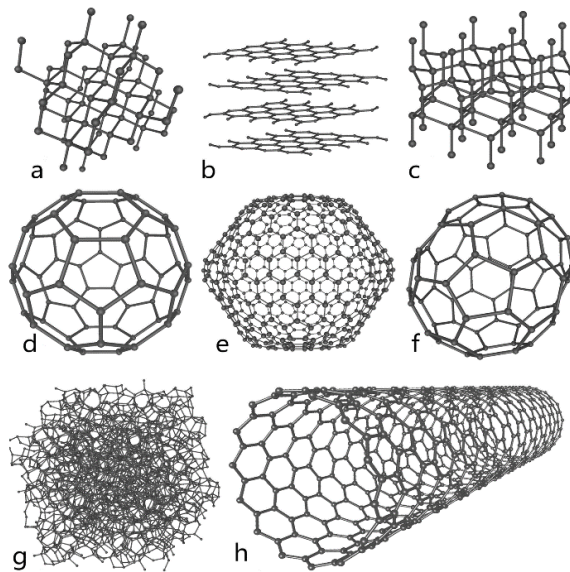
2.1.1. Nanoteknolojinin kapsamı

Nanoteknoloji, disiplinler arası bir bilim dalıdır. Nano boyutta bulunan malzemeler bir ya da daha fazla elementin birleşmesiyle oluşmaktadır. Oluşan bu malzemeler oluştuğu elementlerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstereceği aşîkârdır. Disiplinler arası bir bilim dalı olduğunu belirttiğim nanoteknoloji genel olarak oluştuğu bilim dalları örnekleriyle aşağıdaki çizelgede belirtilmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Nanoteknolojinin disiplinler arası bir bilim dalı olduğunun gösterimi (Erbilen 2010)

BİLİM DALI	ÖRNEK ÇALIŞMA ALANI
KİMYA	Katalizörler, Su tutmayan yüzeyler, Arıtma işlemleri, Katkı maddeleri
FİZİK	Süper iletken malzemeler
BİLGİSAYAR TEKNOLOJİLERİ	Kuantum bilgisayarlar, Süper boyutlu ve hızlı elektron spinning bellekler
ELEKTRONİK	Kuantum noktalar
MATEMATİK	Modellemeler
ECZACILIK VE TIP	Hastalık tanısı ve tedavisi
BİYOLOJİ	Biyosensörler
MALZEME BİLİMİ	Hafif ve güçlü malzemeler

Her geçen gün, nano yapıları malzemeler geliştikçe bu alanda birçok isim ve tanımlama kullanılmaktadır. Atomlardan oluşan malzemeler, atomların kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Atomların bağlanma şekillerine göre Şekil 2.1’de gösterildiği gibi; nanodemet (cluster), kolloid, nanoparçacık, nanokristal, nano faz malzemeler, kuantum noktaları, nanotel, nanoküre, nano içi boş küre, nanotüp olarak adlandırılan yapılar gözlenebilir (Erbilen 2010).



Şekil 2.1. Farklı şekillerdeki nanoyapılar (Erbilen 2010)

Çizelge 2.2’de nanomateriyallere ait boyutlar ve bu boyut aralıklarındaki örnek materyaller gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Nanomateriyal çeşitleri (Biçer 2008)

Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1-10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1-100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0.5-10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1-1000 nm (kalınlık)	Yarıiletkenler

2.1.2. Nanoteknolojinin avantajları

Nanoteknolojinin en büyük avantajı nanoboyutta makro boyuta göre farklı özellikler gösteren elementler yardımıyla gelişmiş veya tamamıyla yeni anlamda fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlanmasıdır.

Daha ucuz ve kolay nakliye, az malzeme kullanımı ve daha az enerji gibi kullanımda kolaylıklar sağlanmaktadır.

Nanoteknoloji sayesinde sanayi, bilişim ve sağlık sektöründe birçok yeni ürün keşfi olmasının yanı sıra günümüzün üretim süreçlerinin ve üretim yöntemlerinin değişme ihtimali bir gerçektir.

2.1.3. Nanoteknolojinin dezavantajları

Nanoboyutta bir mekanizmanın işlemesi için mutlaka dışarıdan enerji temin edilmelidir. Atomların tek tek dizilmesi çok uzun süreçlerden ve tecrübeye dayalıdır. Tek tek dizilen atomların stabilize sağlaması zordur.

Nanoboyutta araştırma ve üretim yapmanın dezavantajlarını sıralamak gerekirse:

- Sürtünme ve aşınma
- Atomik boyutta yapışma
- Kuantum etkisi
- Cihaz rijitleri
- Termal titreşimler
- Pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları

2.2. Metal Hidroksi Tuzlar

Tabakalı metal hidroksi tuzları boya adsorpsiyonu, yangın geciktiriciler, polimer kompozitler, elektrotlar, manyetizma, elektrokromik cihazlar ve fotokatalistler gibi organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Tabakalı hidroksi tuzlarının hazırlanmasında farklı metotlar vardır. Çöktürme metodu, pH=6.8-7.0'da metal nitrat solüsyonuna bir alkali solüsyonu ilavesini içerir. Aynı zamanda, metal tuzlarının sulu solüsyonunda metal oksitin yaşlandırılması tabakalı hidroksi tuzlarının çöktürülmesi için uygundur. Üre/hezamin kullanılarak metal nitratların hidrolizinde metal hidroksi tuzlarla çöktürülmektedir. Termodinamik ve kinetik faktörler ürün bileşiminin oluşumunu ve stokiometriyi kontrol eder. Reaksiyon kinetiği sıcaklık, reaktiflerin konsantrasyonu, pH, hidroliz hızı ve metal tuzunun hidrolizlenen madde oranı ayarlanmasıyla kontrol edilebilir.

2.3. Çinko Hidroksi Sülfat

$x\text{Zn}(\text{OH})_2.y\text{ZnSO}_4.z\text{H}_2\text{O}$ genel formülüne sahip çinko hidroksi sülfatlar (çinko hidroksi sülfatlar veya bazik çinko sülfatlar olarak da bilinmektedirler) x , y ve z değişken değerlerine sahiptirler. $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4.z\text{H}_2\text{O}$ (ayrıca $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3.\text{ZnSO}_4.z\text{H}_2\text{O}$ olarak yazılmıştır) çalışmaları z 'nin 0, 1/2, 1, 3, 4 ve 5 olabileceğini göstermektedir (Bear *et al.* 1987; Xue *et al.* 2010). Bu bileşikler gübrelerde (çinko kaynağı olarak) (Westfall *et al.* 1999; Moezzi *et al.* 2012; Moezzi *et al.* 2013) ve pigmentlerde (Waitkins and Crawford 1964) uygulamalara sahiptir. Bazik çinko sülfatlar, önemli endüstriyel öneme sahip bir malzeme olan çinko oksit (ZnO) elde etmek için bir öncü olarak da kullanılabilirler (Moezzi *et al.* 2012).

Çinko hidroksi sülfatlar (ZHS), üçlü sistem çinko hidroksit, çinko sülfat ve $a\text{Zn}(\text{OH})_2.b\text{ZnSO}_4.c\text{H}_2\text{O}$ [$a, b \geq 1$] ile kısaltılmış (abc) formülüne sahip bileşiklerdir. Gaz sensörleri, polimer katkı maddeleri (Machovsky *et al.* 2013), gübreler (Moezzi *et al.* 2013), pigmentler (Moezzi *et al.* 2013) ve ZnO nanolevhaları için öncüler olarak muhtemel kullanımları açısından ilginç maddelerdir (He *et al.* 2013).

Çinko hidroksi sülfat, beyaz kristal toz ve granül görünümündedir. Çinko hidroksi sülfat, kükürt ve çinko kombinasyonudur. Bu, genellikle yosun kontrolü için kullanılmaktadır. Çinko hidroksi sülfatın toksikliği, ürünlerdeki çinko miktarına bağlıdır. Çinko; insan, hayvan ve bitki besleme için gerekli olan minerallerdir. Çinko hidroksi sülfat, inorganik bir bileşiktir ve besin takviyesidir. Çinko hidroksi sülfat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.n\text{H}_2\text{O}:\text{ZHS}.n\text{H}_2\text{O}$) sanayi bölgesinde üretilmektedir (Odnevall and Westdahl 1993; Odnevall and Leygraf 1994).

2.3.1. Çinko hidroksi sülfatın kullanım alanları

Çinko hidroksi sülfat, pigmentlerde ve gübrelerde kullanılır. Gübreleme işleminde çinko hidroksi sülfatın kullanılması, bitkilerde verimi arttırmakta, aynı boyutta meyvelerin elde edilmesini ve daha canlı görünmelerini sağlar. İlaç sanayinde, pigment üretiminde,

tarım ve kimya sektöründe, boya, deri, maya sektöründe, maden cevheri çıkartılmasında, sentetik fiber endüstrisi, çinkolu gübre üretiminde, birim alanda elde edilen ürün miktarını artırmaktadır ve toprak pH'ını düzenlemektedir.

2.4. Metal Oksitler

Metal oksitler yarı iletken oksijen veya metal atomlarının eksikliği ya da fazlalığından ötürü sahip oldukları kusurlar nedeniyle n-tipi veya p-tipi yarı iletkenlik gösterir. Bu yarıiletkenlerin tipini oksit yarıiletken oluştuktan sonra katkı atomları yardımıyla değiştirmek mümkün değildir. Farklı tip oksit yarıiletkenler sadece oluşturulma aşamasında elde edilebilirler. Metal oksit yarıiletkenlerin çoğu n-tipidir. ZnO'da geniş enerji bant aralıklı ($E_g=3.3$ eV), n-tipi bir yarıiletkenidir.

ZnO, II B grubu metalik çinkonun bir oksididir. Karakter olarak çinko oksit yarıiletkenlik ile iyonik malzeme sınırında yer almaktadır. Kokusuz ve beyaz renklidir. Çinko oksit farklı piezoelektrik, optik, elektriksel, manyetik ve kimyasal özellikleri bir arada bulundurmasından dolayı geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara örnek olarak polimer sektörü, eczacılık, kozmetik, filtreleme, boya ve pigment endüstrisi, elektrik-elektronik ve elektro-optik sektörleri verilebilir (Arpacı ve Koç 2014).

ZnO sentezinde alkali çöktürme, termal bozunma, katı-hal, hidrotermal sentez, organo-çinko hidroliz, spreyl piroliz, emülsiyon ve sol-jel yöntemleri vardır. Bu yöntemler arasında, çöktürme ve termal bozunma pahalı hammadde ve karmaşık ekipmanları olmadan büyük ölçekli üretim ve düşük maliyetli yollar sağlanabilir. LiOH, NH₄OH, NaOH gibi alkali çözeltiler içeren Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃COO)₂, ZnSO₄ gibi çinko tuzu solüsyonlarından çökelme yoluyla çinko oksit nano yapıların hazırlanması araştırılmıştır. Ancak, bazı araştırmacılar termal bozunma yöntemi ile ZnO nanopartiküller sentezlemiştir. Na₂CO₃, NH₄HCO₃ gibi karbonat solüsyonları ile ZnSO₄ solüsyonundan ZnO nanopartiküllerinin sentezi öncü madde olarak [Zn(CO₃)(OH)₆] çinkonun karbonat bileşiğinin oluşumuna yol açmaktadır (Darezereshki *et al.* 2011).

Tabakalı metal hidroksi tuzunun ayrışma çalışmaları hakkında bilgiler katalitik destekler, katalizörler ve adsorpsiyon için yüksek yüzey alanlı bir katı madde hazırlamak için önemlidir. Tabakalı hidroksi tuzu ayrışımı, aynı zamanda metal oksit oluşumu ile sonuçlanır (Ramesh and Madhu 2015).

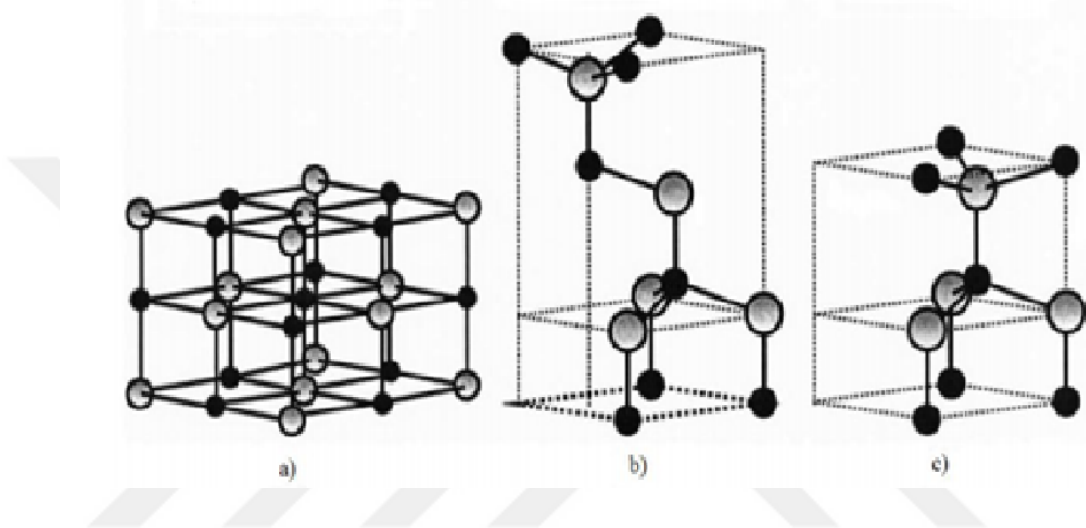
2.5. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit (ZnO), geleceğin malzemesi olarak gösterilmektedir. Son zamanlarda ZnO üzerine yapılan araştırma projelerindeki artışa ve ilgili yayın sayılarına bakıldığında bu alanda yoğun bir ilginin var olduğu görülmektedir. Çinko oksit (ZnO) ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı en umut verici metal oksitlerden biridir. Çinko oksit ZnO formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. Genellikle su ve alkolde neredeyse çözünmeyen, asit ve alkalilerde çözünen kokusuz beyaz bir toz olarak görülen maddedir. ZnO, oda sıcaklığında 3.37 eV'luk direk band aralığı ve 60 meV eksiton bağlama enerjisine sahiptir. ZnO'deki eksitonlar oda sıcaklığında termal olarak kararlıdır. Termal ve kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve büyük eksiton bağlama enerjisinden dolayı ZnO aynı zamanda opto-elektronik uygulamalar önemli avantaja sahiptir (Singh 2007; Rajivgandhi *et al.* 2015).

Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarıiletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral görünüme sahiptir. Aynı zamanda tetrahedral koordinasyon sonucu merkezi olmayan simetrik yapıya sahiptir. Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp^3 kovalent bağlarıdır. ZnO'in kristal yapısı wurtzite, zinc-blende veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Şekil 2.2'de ZnO'in üç kristal yapısı gösterilmektedir. Çinko blende yapısı, ZnO'in kübik yapıya sahip olan yüzeyler üzerine büyütülmesi ile elde edilebilir. ZnO'in kayatuzu nispeten yüksek bir basınç ortamında fazı nadir görülen kristal yapıdadır (Toplan 1998; Özgür *et al.* 2005).

Çinko oksit (ZnO), ortam koşullarında wurtzite yapıya sahip bir metal oksit yarı iletkenidir. Wurtzit yapı altıgen birime sahiptir. Wurtzite yapı iç içe geçmiş iki

hekzagonal birim hücreden oluşur ve birim hücreler dört atom içerir. Her atom tetrahedronun köşelerindeki diğer elementin dört atomu tarafından kuşatılmıştır. Yapı a ve c olmak üzere iki örgü parametresiyle temsil edilir. İdeal bir hekzagonal yapıda $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ tür. Gerçek bir ZnO kristalinde bu değerden sapmalar görülür.

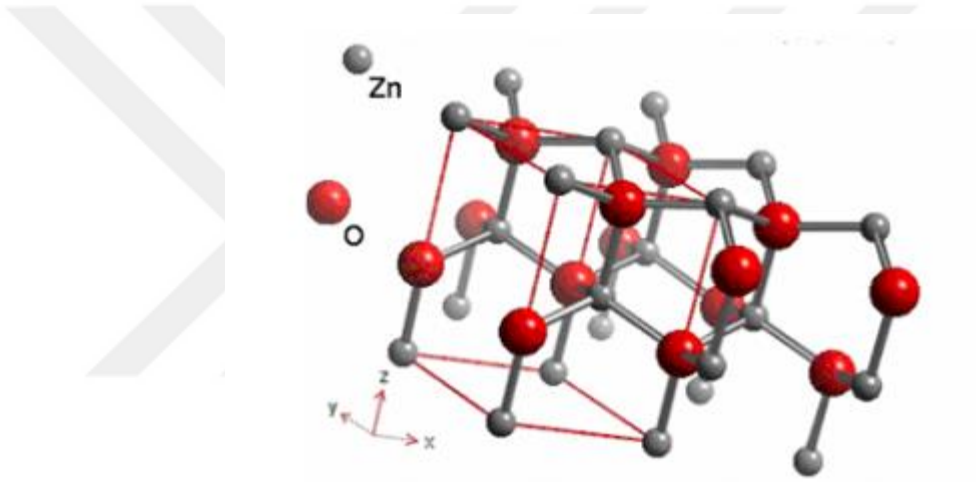


Şekil 2.2. a) ZnO'in wurtzite fazı b) ZnO'in zinc-blende fazı c) ZnO'in kaya tuzu fazı (Akgün 2012)

Wurtzite yapıda simetri merkezinin olmayışı ZnO'nin güçlü piezoelektrik ve piroelektrik özelliklere sahip olmasını sağlar (Aşar 2011). Bu özelliklerinden dolayı ZnO, periyodik cetvelde II-VI grubu yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerine sahiptir. Özellikle ZnO, görünür dalgaboyu bölgesinde ve morötesi bölgedeki ihtiyaçlara cevap verebildiğinden dolayı oldukça cazip bir yarıiletken olmuştur. ZnO'nin elektron mobilitesi, sıcaklığa bağlı olarak güçlü bir şekilde değişir ve ~ 80 K'de $\sim 2000 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ maksimuma sahiptir (Morkoç and Özgür 2009).

Ayrıca ZnO'yi başka elementlerle katkılandırılarak veya tanecik boyutu değiştirilerek, optik ve elektronik özellikleri kullanılacağı alana göre ayarlanabilmektedir. ZnO, herhangi bir katkılama prosesi olmadan yani saf halde n-tipi iletkenlik gösterir (Çakır 2011). ZnO'nin p-tipi katkılandırması hala p-n homoecklem yapılarının açıklanamaması ZnO cihazlarının imkânını engelleyen zor bir sorundur (Zaman 2012). Heteroecklem p-n

birleşimi en yaygın olanıdır. Yakın zamanda, alaşımlamanın ZnO bazlı nanoyapılar üzerindeki etkisi, elektriksel, optik ve diğer işlevsel özelliklerini geliştirme potansiyeli nedeniyle önem kazanmaktadır (Liao 2011). ZnO yarıiletkeni, üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasıyla beraber, direncinin düşük olması, görünür bölgede şeffaf olması, zehirli olmaması ve doğada bol miktarda bulunması gibi özelliklerinden dolayı hala popülerliğini korumaktadır. İndirgenmiş hidrojen karşısındaki kararlılığı ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle şeffaf iletken oksit malzeme olmaya adaydır. (Major *et al.* 1986; Babür 2012).



Şekil 2.3. ZnO'nin kristal yapısı (Özgür 2005)

Şekil 2.3'te Latis sabitleri $y = 3,250^\circ\text{Å}$ ve $z = 5,206^\circ\text{Å}$ 'dır. z/y oranı 1,60'tır ve ideal olan 1,633'den çok az bir miktar küçüktür. Zn ve O arasındaki mesafe z yönüne paralel olarak $1,992^\circ\text{Å}$ ve diğer üç yönde $1,973^\circ\text{Å}$ 'dır. Özgül ağırlığı $5,72 \text{ gr/cm}^3$ 'tür.

ZnO yapısı oldukça açıktır, oktahedrallerin tamamıyla tetrahedrallerin yarısı boştur. Bu nedenle ZnO latisinin içerisine dışarıdan gelen ilaveler oldukça kolay yerleşirler. Bu açık yapı ayrıca hataların çeşidini ve difüzyon mekanizmasını etkiler. Literatürde çeşitli yapılarda örneğin nanoçubuk (nanorod), nanoiğne (nanowire), çiçek gibi (flower-like), nanotüp (nanotube), yıldız şeklinde (stelliform), kümelenmiş nanoçubuk (bundle-like) şeklinde ZnO kristaller mevcuttur (Xu *et al.* 2009; Çakır 2011).

ZnO yeterli miktarda ışık ile aydınlatıldığında iletkenlik bandında serbest elektron ve valans bandında pozitif boşluk bırakarak elektron/boşluk çifti oluştururlar. Bu elektron/boşluk çifti, safsızlıkları mineralize edebilecek birtakım kimyasal reaksiyonları başlatabilir. Sonuç olarak çok sayıda zararlı madde degradasyon ile çevreye zararsız maddeye dönüştürülebilir (Çakır 2011).

2.6. ZnO'in Fiziksel Özellikleri

Oda sıcaklığında ZnO'in bazı temel fiziksel parametreleri Çizelge 2.3'de sunulmuştur.

2.6.1. Renk

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak ısıtıldığında sarı rengini alır. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler de alabilir.

2.6.2. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı

ZnO ergime özelliğine sahip değildir ve bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak 1975 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Kısmi buharlaşma ise 1300°C 'nin üzerinde meydana gelir. 1458°C 'nin üzerinde buhar basıncı artar ve 1500°C 'de buhar basıncı 12 mmHg ve 1700°C 'de 760 mmHg'ya ulaşır (Farnsworth and Kline 1973).

Çizelge 2.3. ZnO'in fiziksel özellikleri (Zaman 2012)

Özellik	Değer
Örgü yapısı	Hegzagonal Wurtzite
Örgü parametreleri a c u (c/a)	0,32495 nm 0,52069 nm 1,602 (ideal hcp yapıda 1.633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime noktası	1975 °C
Statik dielektrik sabiti	8,656
Yasak enerji band aralığı	3,436 eV (0 K°), 3,20 eV (300 K°)
Molekül ağırlığı	Zn=65,38 gr , O=16 gr , ZnO=81,38 gr
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Taşıyıcı konsantrasyonu Katkısız n-tipi p-tipi	<10 ⁶ cm ⁻³ maksimum >10 ²⁰ cm ⁻³ elektron maksimum <10 ²⁰ cm ⁻³ boşluk
e ⁻ hall mobilitesi n-tipi yarıiletkenlerde p-tipi yarıiletkenlerde	200 cm ² /Vs 5-50 cm ² /Vs
Isıl iletkenlik	25,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Optik geçirgenlik	Yaklaşık %80-%90 optik geçirgenlik
Elektriksel direnç	Yaklaşık 10 ⁻³ -10 ⁺⁵ Ωcm

2.6.3. Eriyebilirlik

ZnO suda çözünme özelliğine sahip değildir, çözünübilirliği 25°C'de 0,005gr/lt'dir. ZnO'in sulu amonyaktaki çözünürlüğü ise daha fazladır (0,28 gr/lt). ZnO hem asit hem de baz içerisinde çözünür, yani amfoterdir (Toplan 1988).

2.6.4. Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik

ZnO, n-tipi yarı iletkenlik özelliğine sahiptir, hareketli elektronlar elektrik iletimini ($\text{Zn}_{(1+x)}\text{O}$) sağlarlar ve ZnO'nun CuO gibi bazı oksit bileşiklerinin katkılandırılmasıyla elektrik iletimine ZnO'nun elektronik yapısına katkı sağlar. Tamamen dolu bir 2p (O^{2-}) bandı ve boş bir 4s bandı (Zn^{2+}) içermektedir. Yasak bölgenin genişliği ise yaklaşık olarak 3.37 eV'tur (Look 2011).

2.6.5. ZnO'nun uygulama alanları

ZnO'nun genel uygulama alanları ve dünya çapında yılda yaklaşık 10^5 ton tüketim diyagramı, Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

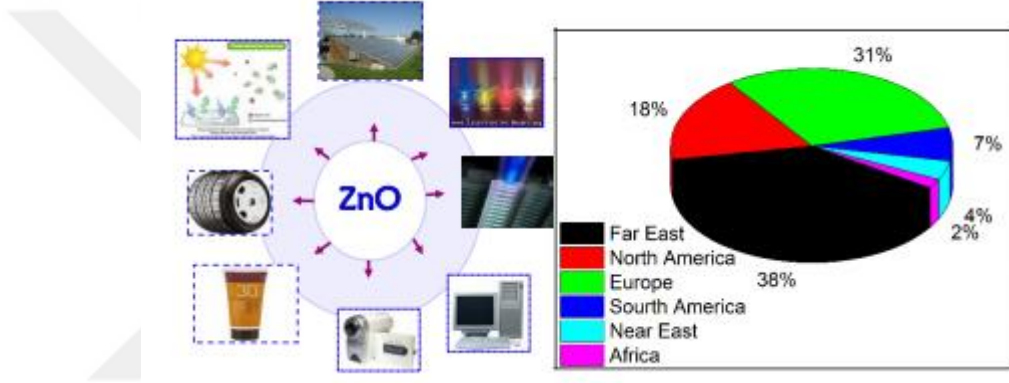
Genel uygulama alanları;

2.6.5.a. Çinko Oksit'in kullanım alanları

- Gaz, kimyasal ve biyolojik sensörler
- Elektronik ve elektroteknoloji endüstrileri (güneş hücreleri, alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar, varistörler ve spintronik cihazlar)
- UV ışık yayıcılar
- Lazer
- UV dedektörler
- Elektriksel ekipmanlar
- LED'ler
- Eczacılık
- Gıda
- Kozmetik
- Tekstil
- Kauçuk
- Yer kaplamaları

- Plastikler
- Boyalar
- Yazıcı mürekkepleri
- Bataryalar
- Yem sanayii

alanlarında kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.4. Çinko oksit genel uygulama alanı ve dünya çapında tüketim diyagramı (Akgül 2011)

a) Gaz Sensörler

Gaz sensörlerinin hassasiyeti ZnO'nun tane büyüklüğünü ve gözenekliliğini kontrol ederek geliştirilebilir. Gaz algılama mekanizması, hedef gaz molekülleri ve absorblanan oksijen arasındaki reaksiyon esnasında, yüklü taşıyıcı transferi ile oksit yüzeyinde oksijenin kimyasal absorpsiyonunu gerektirir. Bu sensör elemanın yüzey direncinde bir değişime yol açar. Bu yüzden ZnO diğer geniş bant aralıklı materyallerle kıyaslandığında daha yüksek gaz algılama hassasiyetine sahiptir (Esser 1980).

b) LED

Geniş bantlı yarı iletken olarak ZnO, yüksek eksiton bağlama enerjisi, ayarlanabilir bant aralığı, kimyasal stabilitesi, büyük ve yüksek kaliteli tek kristalli nanoyapılar üretme imkânı nedeniyle yüksek sıcaklıkta çalışan ultraviyole LED'lerde, lazer ve elektronik cihazlarda önemli avantajlara sahiptir (Pan 1990).

Sun ve arkadaşları bir n-ZnO/MgO/TiN/n⁺-Si hetero yapılı LED ürettirler. Bu ZnO için MOCVD ve tampon tabaka için PLD yöntemi ile elde edildi. Bu LED'in emisyon bandının 350 nm-850 nm arasında olduğu gözlemlendi.

c) Varistors

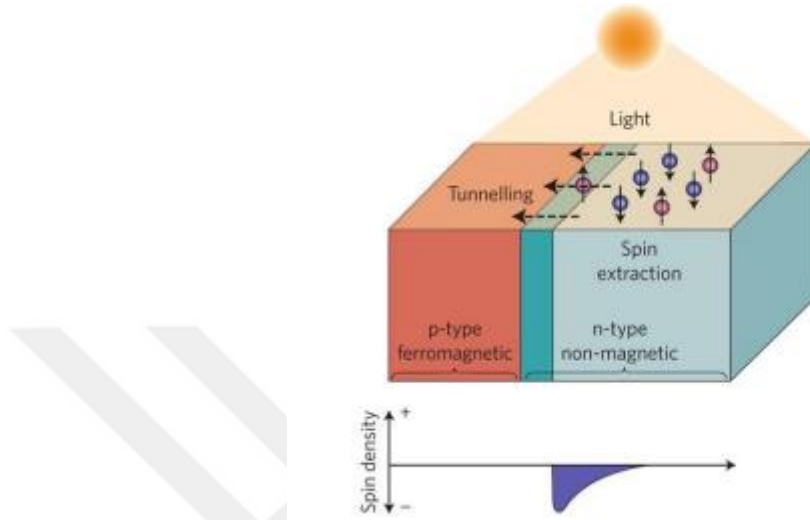
Varistör teknolojisi, elektronikte ZnO'nin en önemli uygulamalarından biridir. ZnO varistörlerinin birincil işlevi, geçici gerilim dalgalanmalarını algılayıp yok etmeden sınırlamaktır.

Varistörün sentezlenmesi için kullanılan işlem tekniklerinin yanı sıra kimyasal bileşim de bir varistörün elektriksel özellikleri üzerinde etkilidir. ZnO varistörler voltaj sınırlayıcıları, doğrusal olmayan dirençler, değişken dirençler, dalgalanma bastırıcılar ve dalgalanma koruyucuları olarak bilinir (Yurdugüzel 2011).

d) Spintronik cihazlar

Spintronik cihazlar kararsızlık, yüksek hızda veri işleme, düşük elektrik tüketimi gibi birçok avantaja sahiptir. Spintronik cihazın gereklilikleri, konak sıcaklığının oda sıcaklığının üzerindeki ferromanyetik özelliği, verimli spin-polarize taşıyıcı enjeksiyon ve transportudur. Geniş bant aralığı yarı iletkenleri arasında ZnO, şarj, fotonik ve spin-temelli işlevsellik sağlayarak avantaj sağlamaktadır. Ek olarak, oda sıcaklığı taşıyıcı-

aracılı ferromanyetizma, Mn, Cr, Ni ve Cu gibi birçok geçiş metali ile doping yoluyla elde edilen ZnO'in bir başka avantajıdır.



şekil 2.5. Spin güneş pilinin şematik bir çizimi (Akgöl 2011).

2.7. Çinko Oksit'in Üretim Yöntemleri

Çinko oksitin sentezi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

- Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi
- Poliol Yöntemi
- Ters Misel/Mikroemülsiyon Yöntemi
- Elektrolif ekim (Electrospinning/Elektroeğirme) Metodu
- Termal Parçalanma Metodu
- öktürme Metodu
- Sol-Jel Yöntemi
- Hidrotermal Yöntem

2.7.1. Çöktürme metodu

İki solüsyonun reaksiyona girmesi sonucunda istenilen maddenin çöktürülmesi esasına dayanır. Bu işlem sırasında oluşan katıya çökelti, işleme de çöktürme denir.

Çöktürme çözeltisi yavaşça eklenmelidir. Bu arada çözelti ortamı devamlı karıştırılarak reaksiyonun homojen olması sağlanır ve elde edilen çökelti miktarı daha fazla olur. Proses yüksek ısıda yapıldığı takdirde kristaller daha büyük olur.

Prensipte kristal gelişimi ve kristal morfolojisi; reaksiyon difüzyonu, aşırı doymunluk derecesi, yüzey ve arayüzey enerjileri ve kristalin yapısı gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, oluşan kristalin şekli ve boyutu üzerinde rol oynayan en önemli üç parametrenin yüzey aktif madde katkısı, pH ve sıcaklık olduğunu göstermektedir (İnan 2012).

2.8. Sürfaktanlar

Surfaktan maddeler en basit tanımı ile suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir. Su tarafından çekilen (hidrofilik) bir baş ve su tarafından itilen (hidrofobik) bir kuyruktan oluşan surfaktan molekülleri, hava ile suyun birleştiği yerde yoğunlaşırlar. Suyun içinde iken bu moleküllerin hidrofobik kısımları hava kabarcığı tarafından çekilir ve hava kabarcığının etrafını sararlar. Suyun dışında ise bunun tersi olur. Saf suyun yüzey gerilimi yüksek olduğu için su içerisindeki bir hava kabarcığı yüzeye gelince hemen patlar. Sürfaktan maddeler ise yüzey gerilimini düşürdükleri için oluşan hava kabarcıkları yüzeye çıktığında uzun süre patlamadan kalırlar. Yüzey aktif maddeler dört gruba ayrılır. Bunlar;

a) Anyonik Aktif Maddeler: Suda çözündüklerinde hidrofor grup negatif yük taşımaktadır. Anyonik sürfaktanlar, sürfaktanların büyük kısmını meydana getirir ve diğer sürfaktanlara göre daha çok kullanılmaktadır. Çamaşır-bulaşık deterjanları, halı yıkama şampuanı vs. gibi sentetik temizlik maddelerinde kullanılır. Etkisi ve çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Bu yüzden hafif kirleri çıkarıcı özelliğinden dolayı güvenlidir. Sabun, sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil sülfonat örnek verilebilir.

b) Katyonik Aktif Maddeler: Suyla temasta olan bütün yüzeyler (-) olduğundan katyonik sürfaktanlar sulu çözeltilerinden daha kolay çekilir. Suda çözündüklerinde hidrofor grup pozitif yük taşır. Kir çıkarma özelliği zayıf olan katyonikler aynı zamanda pahalıdır. Birbirini nötrale edeceğinden anyoniklerle birlikte kullanılmaz. Daha çok yıkama sonrası işlemlerine uygun olan katyonikler genellikle çamaşır yumuşatıcı ve çamaşır suyu gibi dezenfektanlarda kullanılır. Örnek olarak, dodesilamonyum klorür, dodesiltrimetil amonyum klorür, setiltrimetilamonyum bromür.

c) Non-İyon Aktif Maddeler: Anyonik ve katyoniklere oranla daha pahalı olan non-iyonik yüzey aktifler, güçlü kir çıkarma özelliğine sahiptir. Non-iyoniklerin su sertliğinden ve düşük sıcaklıktan etkilenmemesi, yağ bazlı kirleri en iyi şekilde çıkarması ve sentetikler için uygun olması diğer önemli özellikleridir. Hem anyonik, hem katyonik ile birlikte bulunabilir. Örnek olarak, Polioksietilen lauriler, polioksietilen lauriler.

d) Amfoterik (Zwitteriyonik) Aktif Maddeler: Amfoterik aktif maddeler, farklı işaretli iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyum iken, negatif yük yaygın olarak karboksilattır. Amfoterik maddelerin yapısı oldukça karışıktır ve en az kullanılan yüzey aktif maddedir. Temizleme gücü yüksek ve cilde zararsızdır. Daha çok kozmetik sanayisinde kullanılmaktadır (Arda 2010).

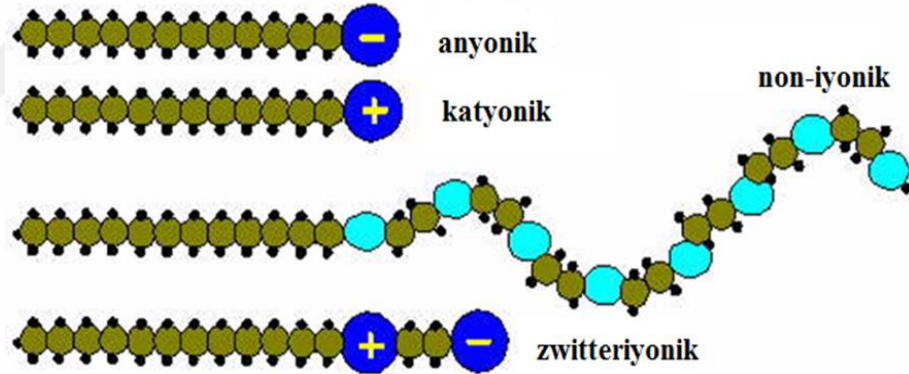
Sürfaktanlar oluşumları bakımından Sentetik Sürfaktanlar ve Doğal Sürfaktanlar olmak üzere iki grup altında incelenirler.

2.8.1. Doğal sürfaktanlar

Doğal olarak oluşan amfifiller, basit lipidler (örneğin, karboksil asit esterleri), kompleks lipidler (örneğin fosfor, azot veya şeker içeren yağ asitleri), kolik ve deoksikolik asit gibi safra asitlerini içerirler.

2.8.2. Sentetik sürfaktanlar

Amfifilik, organik ve organometalik bileşiklerden oluşmaktadır. Amfifilik maddeler, hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir. Sürfaktanlar hidrofobik kısma bitişik hidrofilik kısmın kimyasal yapısına dayanarak dört sınıfta incelenebildiği Şekil 2.6'da görülmektedir.

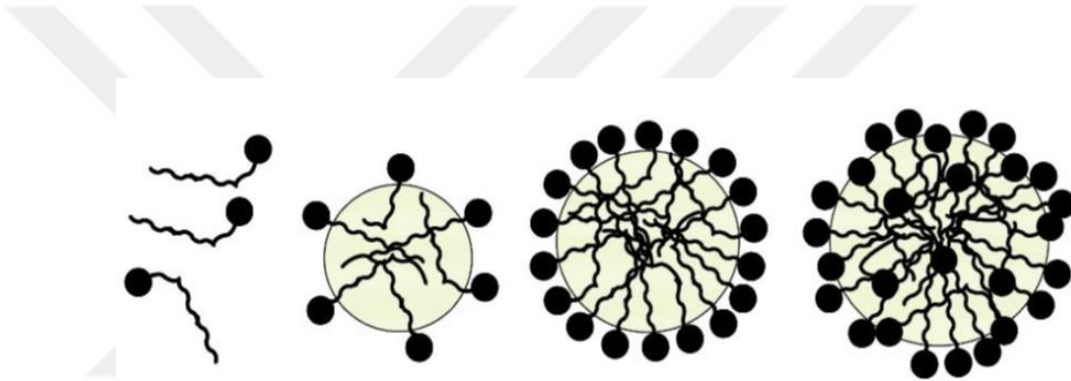


Şekil 2.6. Sürfaktanların sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Geçgel 2008)

Sentetik sürfaktanlar, polar baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılırlar. Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise sürfaktan anyonik bir sürfaktandır. Buna karşın katyonik sürfaktanlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler. Yüksüz sürfaktanlar genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılmaktadırlar. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren sürfaktanlar, zwitter iyonik sürfaktanlardır (Geçgel 2008).

2.8.3. Misel oluşumunun özellikleri

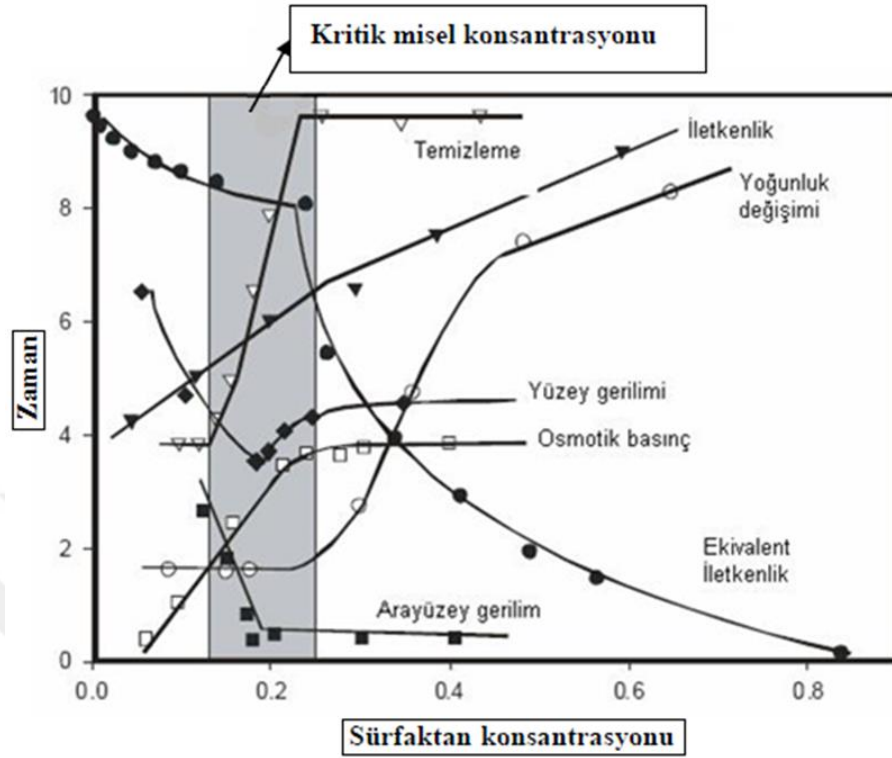
Süpfaktanların amfifilik doğası, moleküllerin ikili hidrofobik/hidrofilik karakterinin neden olduğu sıra dışı solüsyon özelliklerinin artmasına sebep olmuştur. Seyreltik solüsyonlarda iyonik süpfaktanlar tipik olarak güçlü elektrolitler gibi davranır. Konsantrasyon arttırıldıkça elektostatik ve hidrasyon etkileşimlerinin hassas dengesi bozulmakta ve moleküllerin hidrofobik kısımları, istenmedik hidrokarbon-su temasını azaltmayı sağlayacak bir şekilde kendilerini tekrar organize etmeyi denerler (Geçgel 2008). Şekil 2.7’de misel oluşumu görölmektedir.



Şekil 2.7. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi (Geçgel 2008)

2.8.4. Kritik Misel Konsantrasyonu

Kritik misel konsantrasyonu (CMC), süpfaktan konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum değışime karşılık gelen süpfaktan konsantrasyonu olarak tanımlanır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi (Tüfekçi 2010)

CMC değeri, hidrofilik ve hidrofobik grupların doğası, çözeltide katkı maddelerinin bulunması ve sıcaklık gibi dış etkileri içeren farklı parametrelere bağlıdır. Hidrofobik kuyrukların, miselden bulk çözeltiliye transferinin enerji gereksiniminde bir azalmaya ve böylece, CMC değerinin artmasına neden olabilir. Genellikle uzun zincirli alkollerin ilavesi, CMC değerinde bir azalmaya sebep olur ve bu, böyle moleküllerin (ara yüzeylerde tercihli adsorpsiyonu ve karışık misel oluşturmadaki güçlü isteği) yüzey aktivitesine bağlanır (Arda 2010).

2.9. Yarı İletkenler

Yarıiletkenler katkısız ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

2.9.1. Katkısız yarıiletkenler

Katkısız yarıiletken malzemeler konstrüksiyonunda farklı katkı maddesi bulunmayan saf yarıiletkenlerdir. Bir malzemeye voltaj uygulandığında iletim bandındaki elektronlar pozitif uca doğru hareket ederken boşluklar negatif uca doğru hareket ederler. Bundan dolayı akım, elektronlar ve elektron boşlukların hareketiyle iletilirler. Katkısız yarıiletken davranışı yalıtkan katılarda $k_0.T$ enerjisinin yeterince büyüklükte olması ile elektronların termal olarak dolu bandın üst kısmından diğer boş bandın alt kısmına uyarılması ile elde edilirler. Eğer yarıiletken kristal yapısı açısından mükemmel ise n_0 ve p_0 yoğunluğu eşit olmalıdır. Burada n_0 ve p_0 sırasıyla termodinamik denge durumu için iletkenlik bandı elektronlarının ve değerlik bandı elektron boşluklarının yoğunluğunu vermektedir.

Eğer yarıiletken, has bir yarıiletken ise elektron yoğunluğu ile elektron boşluk yoğunluğu birbirine eşittir. Çünkü değerlik bandındaki bir elektron, ısı uyarılmasıyla iletim bandına çıkarsa değerlik bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane elektron boşluğu oluşmaktadır. Bundan dolayı iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n), değerlik bandındaki elektron boşluk yoğunluğu (p)'ye eşit ve çarpımları sabittir (Eşitlik 2.1).

$$n = p = n_i \quad (2.1)$$

n = Elektron sayısı

p = Elektron boşluğu sayısı

n_i = Katkısız durumdaki taşıyıcı değişimidir: taşıyıcı/birim hacim

$$\sigma = n_i \cdot q \cdot (\mu_n + \mu_p) \quad (2.2)$$

σ = Elektriksel iletkenlik (ohm.cm)⁻¹

n = Birim hacimdeki iletim e- sayısı

p = birim hacimdeki iletim boşluklarının sayısı

$q = e$. veya boşluk yükünün mutlak değeri $1,60 \times 10^{-19}$ Coulomb

μ_n = elektron hareketliliği (cm/s)

μ_p = boşluk hareketliliği (cm/s)

Katkısız yarıiletkenlerde iletkenlik bandına geçen elektronların yanında değerlik bandındaki elektron boşlukları da elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmaktadır (Eşitlik 2.3 ve 2.4). Elektrik iletkenliğinin iki bileşeni vardır ve toplam elektriksel iletkenlik:

$$\sigma = n_e \cdot q \cdot \mu_n + n_p \cdot q \cdot \mu_p = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (2.4)$$

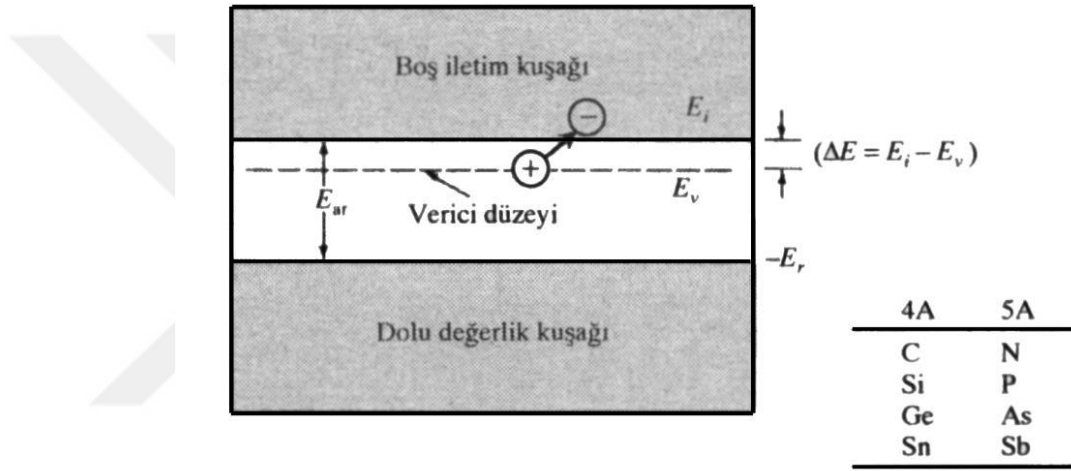
2.9.2. Katkılı yarıiletkenler

Katkılı yarıiletken sadece tek bir taşıyıcı tipinin (elektron ya da elektron boşluğu) elektriksel iletimde baskın olacağı yarıiletkenlerdir. Katkılama yapılan yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri de önemli ölçüde değişim gösterir. Katkılama işlemi, uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli teknikler ile katkılanmasıyla yapılmaktadır. Katkılama işlemi sayesinde istenilen özelliklere sahip yarıiletken elde edilir. Bir yarıiletken materyale katkılanan safsızlık atomları istenilen özelliklere göre ya da elektron verici (donor) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak işlev görürler. Katkılama işlemi ile yarıiletkenler n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler (Gür 2003).

Dolayısıyla; donor olarak isimlendirilen ve eklendikleri katkısız malzemenin atomundan fazla elektrona sahip katkı elementleri ilave edildiğinde n-tipi yarıiletkenlik elde edilmektedir (Şekil 2.9). Katkı elementleri katkısız malzemenin atomundan eksik elektrona sahip ise ve yapılan katkılama sonrası dolu olan değerlik bandından elektron kabul edebilecek (akseptör) ekstra seviye oluşuyor ise bu tür oluşan yarı iletkenliğe p-tipi yarıiletkenlik denir (Şekil 2.9).

2.9.3. n-tipi yarıiletkenler

P, As ve Sb gibi grup VA katkı atomları Si veya Ge katıldığında elektrik iletimi için kolaylıkla elektron verirler. VA grubu katkı atomları Si ve Ge gibi dört değerlikli atomlara katıldığında elektron verdiklerinden verici katkı atomları olarak isimlendirilirler. Bu tür yarıiletkenlerde genellikle yük taşıyıcılar elektronlar olduğundan n-tipi (eksi tür) katkılı yarıiletkenler olarak isimlendirilirler.



Şekil 2.9. n-tipi bir katkılı yarıiletkenin enerji çizgisi

Çizgi Si kristali kafesi içindeki P, As ve Sb gibi VA grubu elementlerinin fazla elektronlarının verici düzeyi

2.9.4. p-Tipi yarıiletkenler

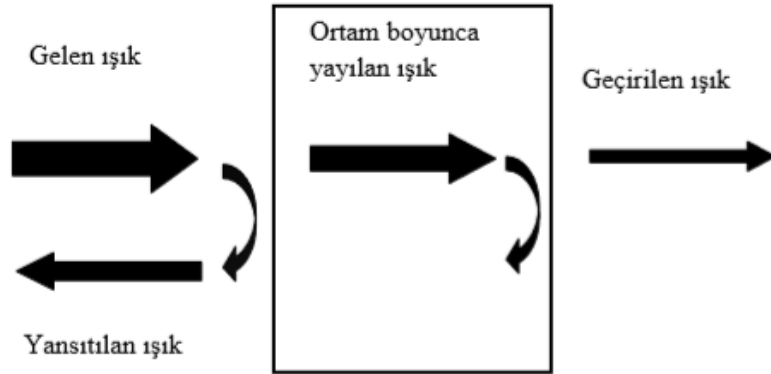
B^{+3} gibi üç değerlikli bir IIIA grubu elementi, Si dörtyüzlü bağının kafesine asal yer olarak girecek olursa bağ yörüngelerinden birisi eksik olacak ve Si'un bağ yapısında bir elektron boşluğu meydana gelmektedir. Bundan ötürü değerlik bandının hemen üzerinde elektronlarla doldurulabilen bir boş seviye oluşmaktadır. Bu boşluk, elektron kabul edicileri olarak davranmaktadır. Eğer Si kristaline bir dış alan uygulanacak olursa bir diğer komşu dörtyüzlü bağından bir elektron, yeterli enerjiye ulaşarak kendi bağından kurtulacak ve B atomunun eksik bağına (elektron boşluğu) hareket etmektedir. B atomuyla ilişkili elektron boşluğu, komşu bir Si atomunun elektronuyla doldurulduğunda B atomu iyonlaşır ve eksi bir yüke sahip olur. Elektronu Si atomundan

uzaklaştırarak bir elektron boşluğu yaratan ve daha sonra elektronu B atomuna taşıyan bağ enerjisi sadece 0.045 eV değerindedir. Bu enerji bir elektronu değerlik kuşağından iletim kuşağına taşımak için gereken 1.1 eV'luk enerjiye göre çok küçüktür. Bir elektrik alanı uygulanması halinde B atomunun iyonlaşmasıyla yaratılan elektron boşluğu bir artı yük taşıyıcı gibi davranır ve Si kafesinde eksi uca doğru hareket etmektedir. Bu katkılı yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları değerlik bandı yapısındaki boşluklar olduğundan p-tipi (artı taşıyıcı tipi) katkılı yarıiletkenler olarak isimlendirilmektedir.

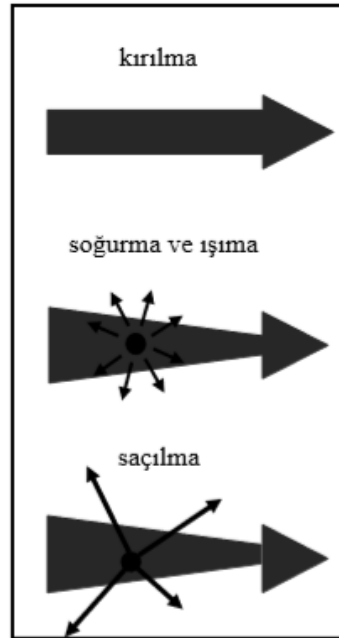
2.10. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri

Işık ile yarı iletkenlerin etkileşimi fotonik ve optoelektronik aygıtlar için büyük bir öneme sahiptir. Işık bir yarıiletkenle çarptığı zaman yansıma, geçirgenlik ve soğurma gerçekleşir. Yarıiletkenin bu cevabı ışığın foton enerjisine (ya da dalgaboyuna) bağlıdır. Şekil 2.10 bir optik ortam üzerine gelen ışık ışınını göstermektedir. Işığın bir kısmı ortamın ön yüzeyinden yansıtılır. Geri kalan kısmı ortama girer ve ortam boyunca yayılır. Eğer bu ışığın birazı arka yüzeye ulaşırsa, tekrar yansıtılabilir ya da diğer ortama geçirilebilir. Geçirilen ışığın miktarı ön ve arka yüzeylerdeki yansıtma ve aynı zamanda ortam boyunca yayılan ışığın yoluyla ilişkilidir.

Optik ortam boyunca ışık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Kırılma, bir ışık ışınının (ya da bir başka elektromanyetik ışınımın) bir saydam maddeden bir başkasına, geçerken doğrultusunu değiştirmesidir. Kırılmaya ışık hızındaki değişme neden olur. Işın yayılırken ışının kırılması ışığın şiddetini etkilemez.



Şekil 2.10. Optik ortama gelen ışığın yansıması, yayılması ve iletimi (Fox 2001)



Şekil 2.11. Işık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar (Fox 2001)

Işığın soğurulması söndürmeye neden olurken, ışığın kırılması dalğanın hızındaki bir azalmaya neden olur. Materyale gelen ışık ışınının hem dalga hem parçacık yapısı düşünülerek ışığın ortam değiştirdiği göz önüne alınırsa, yani eğer gelen ışının enerjisi artarsa dalgaboyunda bir azalma görülür. Gelen fotonlarla atomlar bazen uyarılabilir. Eğer uyarılan atomlar kendiliğinden yayınımla tekrar yayılırsa, ısıma soğurmayla birlikte oluşabilir.

Saçılma ışığın yeniden yönlendirilmesine neden olur. Şekil 2.11'de gösterilen soğurma ve saçılma sürecinde okun azalan genişliği ışındaki sönmeyi gösterir. Eğer ışığın frekansı ile ortamdaki atomların geçiş frekansı rezonans halinde ise soğurma yayılım boyunca meydana gelir. Bu durumda, ışın yayıldıkça sönecektir. Ortamın geçirgenliği açıkça soğurma ile ilişkilidir, çünkü sadece soğrulmayan ışık geçebilecektir.

Işıma, katı haldeki bir materyalde uyarılan atomlar tarafından ışığın kendiliğinden yayılma sürecine verilen genel isimdir. Işıma soğurucu bir ortamda ışığın yayılmasıyla meydana gelebilir ve ışık tüm doğrultularda yayılır.

Saçılma ışık yön değiştirdiğinde gerçekleşen bir olaydır. Fotonların toplam sayısı değişmez fakat ışık diğer yönlerde yeniden yönlendirildiği için, ileri yönde giden fotonların sayısı azalır. Dolayısıyla saçılmada soğurma gibi aynı söndürme etkisine sahiptir. Eğer saçılan ışığın frekansı değişmez ise saçılma elastik olarak adlandırılır, frekans değişirse saçılma elastik olmayan olarak adlandırılır. Eğer frekans artarsa elastik olmayan saçılma yönteminde foton enerjideki fark, ortamdan alınır ya da frekans azalır ise enerji ortama verilir (Erdoğan 2012).

2.10.1. Yarıiletkenlerde soğurma olayları

Yarıiletken üzerine gelen ışığın enerjisi $h\nu \geq E_g$ ise gelen ışık yarıiletken tarafından soğurulur ve bir elektron-hol çifti oluşur. $h\nu < E_g$ durumunda ise farklı soğurma mekanizmaları söz konusu olabilir. Bir yarıiletken malzemede gelen fotonun enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına göre temel olarak ışığın soğurulması olayları şöyle sıralanabilir,

- 1) Temel soğurma olayı
- 2) Eksitonlar tarafından soğurma olayı
- 3) Katkı atomları tarafından soğurma olayı
- 4) Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı.

2.10.2. Temel absorpsiyon

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir fotonun enerjisini valans bandındaki bir elektron absorplayarak iletim bandına geçer. Bu geçiş temel absorpsiyon olarak tanımlanabilir. Geçiş esnasında elektron valans bandında bir hol (boşluk) bırakır. Fakat bu olayın gerçekleşmesi için yarıiletkenine gönderilen fotonun enerjisinin ($h\nu$), yarıiletkenin yasak enerji aralığı E_g 'ye eşit veya bu değerden daha büyük olmalıdır. Bu durumda gelen fotonun enerjisi;

$$h\nu \geq E_g \quad (2.5)$$

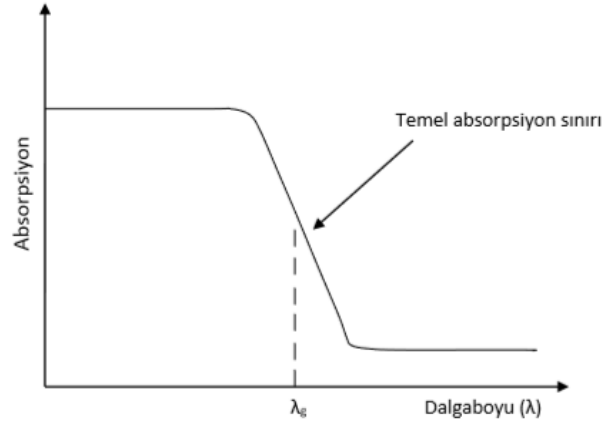
şeklinde yazılır. Burada h Planck sabiti, E_g yasak enerji aralığı, ν gelen fotonun frekansıdır. Foton frekansı,

$$\nu = \frac{c}{\lambda_g} \quad (2.6)$$

olduğundan,

$$\frac{hc}{\lambda_g} \geq E_g \quad (2.7)$$

ifadesi elde edilir. Burada λ_g gönderilen fotonun dalgaboyudur ve absorpsiyon sınırı olarak da adlandırılır. Dalgaboyu değeri λ_g 'den daha küçük ise fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler. Şekil 2.12'de görüldüğü gibi λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarında absorpsiyon hızla değişirken, λ_g 'den büyük dalgaboylarında malzeme geçirgen özellik, λ_g 'den küçük dalgaboylarında da kuvvetli absorplayıcı özellik gösterir.



Şekil 2.12. Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon spektrumu (Eşgin 2014)

Yarıiletkenlerde, temel absorpsiyon sınırında doğrudan ve dolaylı olarak adlandırılan başlıca iki tür geçiş meydana gelir. İki geçişte de, elektromanyetik dalgalar ile valans bandındaki elektronların etkileşmesi sonucu elektronların valans bandından iletim bandına geçmesi söz konusudur. Fakat izlenen yollar birbirinden farklıdır.

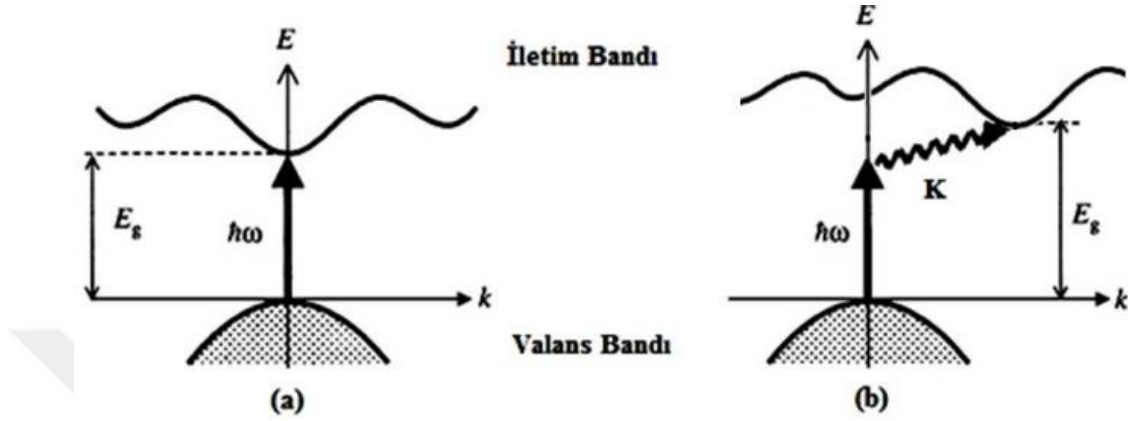
2.10.2.a. Direkt geçiş

Şekil 2.13(a)'da görüldüğü gibi valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise direkt geçişler meydana gelir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Bu durumda elektron valans bandından iletim bandına geçer ve valans bandında bir hol oluşur. Soğurulan fotonun dalga vektörü küçük olduğu için, direkt geçiş k değerinde bir değişikliğe yol açmaz. Direkt geçişte enerji ve momentum korunur.

2.10.2.b. İndirekt geçiş

Valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değil ise bu durumda indirekt geçişler meydana gelir. Şekil 2.13(b)'de

görüldüğü gibi, bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına çıkabilmesi için fotonun yanında bir fononun soğurulması veya salınması gerekir.



Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde a) Direkt ve b) İndirekt soğurma olayları

2.10.3. Absorpsiyon yöntemi ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerini belirlemek için bant yapılarının incelenmesi gerekir. Bu sayede malzemedeki elektronların ve hollerin ışıqla etkileşimi sonucu nasıl davranış sergiledikleri bilinebilir. Absorpsiyon yöntemi ile malzemenin yasak enerji aralığı belirlenirken temel absorpsiyon spektrumundan yararlanılır. Bu yöntemde absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki,

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (2.8)$$

ifadesinden yararlanılır. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini gösteren grafik çizilir. Grafikteki değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha=0$) malzemenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelir. İncelenen materyalde $n=1/2$ ise izinli doğrudan geçiş, $n=3/2$ ise yasaklı doğrudan geçiş, $n=2$ ise dolaylı izinli geçiş, $n=3$ ise dolaylı izinsiz geçiş gerçekleşir (Eşgin 2014).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Safılık	Temin Edilen Firma
Sodyum boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	%99.0-103.0	MERCK
Çinko Sülfat Hepta Hidrat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	%99.0-103.0	MERCK
N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum bromür (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	%99	MERCK
Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$	%99	SIGMA ALDRICH
3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat (SB12)	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{S}$	≥ 97	FLUKA
Hekzametilentetramin (HMT)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	> 99	MERCK
Sodyum Hidroksit	NaOH	≥ 99	MERCK

3.2. $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve ZnO ’in Sentezlenmesi

Kimyasal çöktürme yöntemiyle bazik çöktürücü maddelerin sentezlenecek maddenin minerolojik yapısına etkilerini incelemek amacıyla öncü madde olarak ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve bazik çöktürücü olarak sodyum hidroksit (NaOH), hekzametilentetramin ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) (HMT) ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gibi 3 farklı ortamda çinko hidroksi sülfat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sentezlendi. NaOH ve boraks ile sentezlenen örnekler oda

sıcaklığında (25°C) elde edildi. 25°C’de HMT ortamında çökme gözlenmediğinden HMT ortamındaki deneyler 80°C’de yapılmıştır. Yapılan analizlerde, 3 ayrı beher içerisine 50 mL 0.1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konularak her bir beher üzerine 50 mL 0.1M NaOH, 0.1M HMT ve 0.1M boraks damla damla ilave edildi. Bazik maddelerin ilavesinin tamamlanmasının ardından 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra elde edilen çökelti filtre edilerek saf suyla ve bolca etanol ile yıkandı ve oda sıcaklığında 48 saat kurutuldu. Kurutulan örnekler karakterize edildi.

Sentezlenen çinko hidroksi sülfatın ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mineorolojik yapısı üzerine sıcaklığın etkisinde, 40, 60 ve 80°C’lerde bir beher içerisine 50 mL 0.1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konularak üzerine 50 mL 0.1 M boraks damla damla ilave edildi ve yukarıda belirtilen prosedür uygulandı.

Sentezlenen çinko hidroksi sülfatın ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mineorolojik yapısı üzerine sürfaktanların etkisini gözlemlemek amacıyla 3 ayrı beher içerisine 50 mL 0.1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve her bir beher içerisine kritik misel konsantrasyonlarında zwitteronik [3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat] (SB12), katyonik N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum bromür (CTAB) ve anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) gibi farklı sürfaktanlar ilave edildi. Daha sonra 50 mL 0.1 M boraks damla damla ilave edildi ve yukarıda belirtilen prosedür uygulandı.

Sentezlenen çinko hidroksi sülfatın ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) çinko oksite (ZnO) dönüştürülmesi için elde edilen örnekler kül fırınında 1000°C’de 2 saat kalsine edildi.

3.3. Nano/Mikro Yapıların Karakterizasyonu

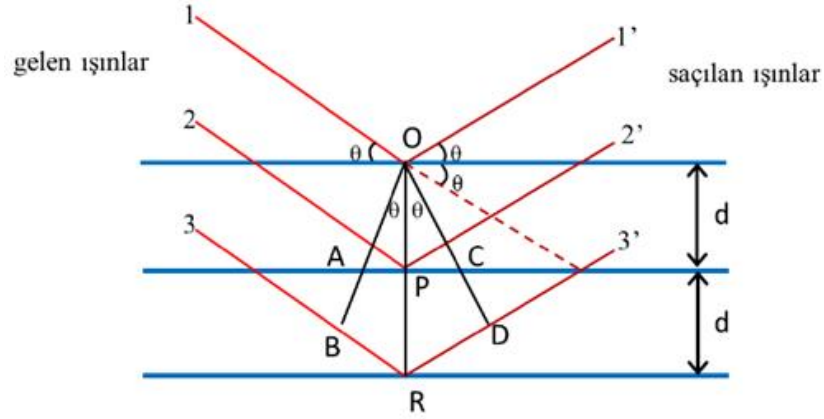
Kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen çinko hidroksi sülfat $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve kalsine edilen ZnO örneklerinin karakterizasyonları, X-Işını Toz Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), Raman Spektroskopisi, X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), Termogravimetrik Analiz (TG/DTA) ve UV-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) analizleri ile yapılmıştır.

3.3.1. X-Işını kırınım cihazı (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemle malzemenin kristal yönelimleri, kristal dizilişe sahip olup olmadığı, ortalama tanecik büyüklükleri, atomlar arasındaki boşluklar, kristal kusurları gibi bilgilere ulaşılabilir. Her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır ve her bir kristal faz, X ışınları ile etkileştiğinde kendi yapısına özgü bir X-ışını kırınım deseni oluşur.

X-ışınları yüksek enerjili elektronların aniden yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının dalgaboyu $0,1^{\circ}\text{\AA}$ ile $100^{\circ}\text{\AA}$ arasında değişir. Kristal yapı analizinde ise dalgaboyları $0,2^{\circ}\text{\AA}$ ile $2,5^{\circ}\text{\AA}$ olan X-ışınları kullanılır ve yapı tayininde kullanılan X-ışınları malzemeye zarar vermez (Birkholz 2006). X-ışınlarının dalga boyları atomik boyutlarla kıyaslanabilecek kadar küçüktür. X-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nötron veya elektronun dalga boyları kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi elde edinilebilir (Aybek 1996).

Kristal yapılarda X-ışını kırınımı, Bragg Kanunu ile açıklanır. İnce bir X-ışınları demeti bir kristal örgü düzlemi üzerine düzlemle bir Θ açısı yapacak biçimde düşürüldüğünde, Huygens İlkesi gereği, kristaldeki atomların her biri, üzerlerine gelen dalga hareketi için yeni birer dalga merkezi görevi görürler. Böyle bir durumda, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, sayfa düzleminde yer alan ve gelme açısına eşit açılarla yansıyan ışınların, aynı fazda olmalarından birbirlerini destekledikleri gözlenir. Bu olaya, “Bragg Yansıması” denir. Birbirine paralel, ardışık örgü düzlemlerinin üzerinde yansıyan ışınların birbirlerini desteklemesi, aralarındaki yol farkının X-ışınlarının dalga boylarının tam katlarına eşit olması durumunda mümkündür (Karakız 2008).



Şekil 3.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

Ardışık iki örgü düzlemi üzerine, bu düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde kırınıma uğrayan (1) ve (2) ışınları arasındaki yol farkı, kristal örgü sabiti d olmak üzere kristal düzlemlere gelen iki ışının birbirlerini destekleme şartı,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

biçimde yazılır. Burada n , ($n=1, 2, 3, \dots$) kırınım mertebesini, λ ise bu mertebeye bağlı olarak belirli θ açıları altında yansıyan X-ışınlarının dalgaboyunu göstermektedir. θ ve λ 'nın bilinmesiyle, kristal örgü sabiti d kolaylıkla bulunabilir. Kristal kırınım örgüsünde, belirli bir λ , d ve n değerlerine karşı gelen, belirli ve bir tek θ değeri vardır (Karakız 2008). Düzlemler arası mesafenin belirlenmesiyle atomların periyodik diziliminden oluşan kristal yapı hakkında bilgi edinilir (Aşar 2011).

Kübik bir yapı için düzlemler arası uzaklık örgü parametresine bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

(hkl) kristal içerisindeki paralel düzlemleri temsil eden Miller İndisleri'dir. Denklem 3.1 ve 3.2 birleştirildiğinde kübik kristallerde kırınımın gerçekleştiği açı ve kristal parametreleri arasındaki bağıntıya ulaşılır.

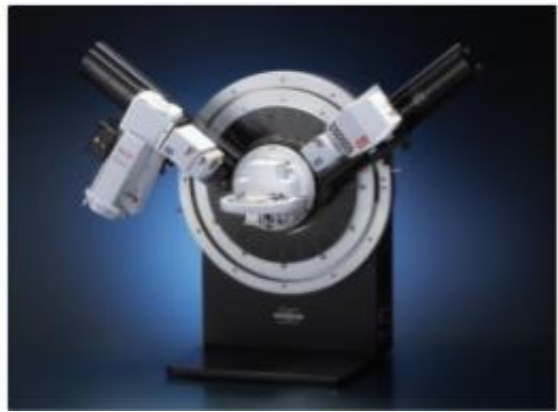
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

Kristalografik düzlemler (hkl) için Bragg şartları sağlandığında her bir düzlem bir ışık spotuyla temsil edilir.

1918'de Scherrer, küçük kristal boyutuna sahip yapıların XRD spektrumunun çizgi genişliğini artırdığını gözleyerek, genişlemeye bağlı olarak kristal boyutunu veren Scherrer denklemini elde etmiştir. Buna göre kristal boyutu:

$$D = \frac{\kappa \theta}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

olarak ifade edilir (Jones 1938). Denklemde D kristal boyutu, K genellikle küresel parçacıklar için 0.9 olarak alınan şekil faktörü, β pik yarı genişliğidir. Şekil faktörü, görüntü analizleri ve mikroskopide parçacık boyutundan bağımsız olarak parçacığın şeklini sayıca tarif eden ve ideal geometriden sapmanın ölçüsünü veren boyutsuz bir büyüklüktür. Şekil faktörü genellikle 0 ve 1 arasında normalize edilir ve 1'e eşitse, ideal durumu ya da daire, küre, kare ve küp gibi maksimum simetriyi temsil eder.

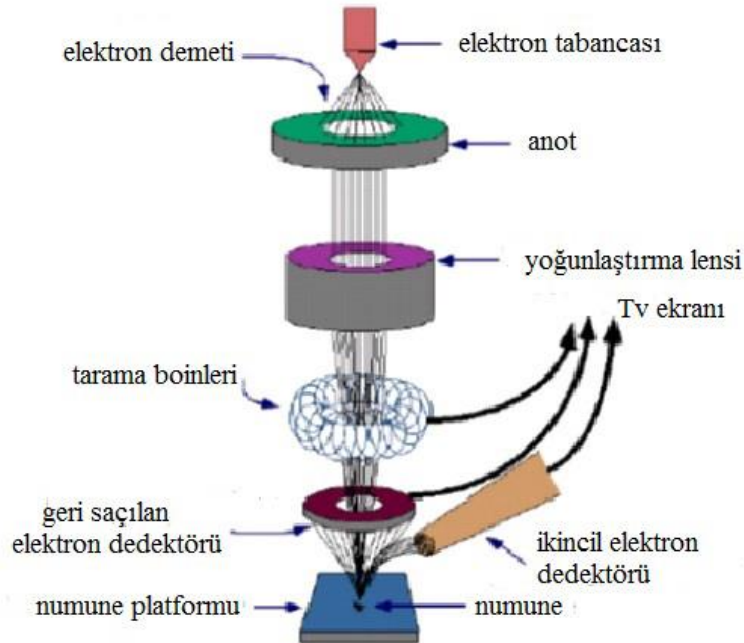


Şekil 3.2. XRD cihaz görüntüsü

Şekil 3.2'deki PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre (XRD) ile hazırlanan numunelerin difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nanoyapıların morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Görüntü, odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti örnek üzerine odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve diyaframlardan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımla ayarlanır ve örnekten yayılan elektronlar dedektörle toplanıp yükseltilerek görüntü oluşturulur (Aşar 2011). Şekil 3.3'de SEM'in yapısı görülmektedir.



Şekil 3.3. SEM cihazının temsili gösterimi (Aşar 2011)

En üstte bulunan elektron tabancasından yüksek sıcaklıklarda çıkan elektronlar, anot katot arasına uygulanan potansiyel farkla keV enerji mertebesinde hızlandırılır. Elektron demetinin yarıçapı büyüktür, bu nedenle elektromanyetik lensler ve diyaframlar örnek üzerinde 1-100 nm boyutunda bir spot oluşturmak için kullanılırlar. Elektronların aldıkları yol boyunca ortamdaki atomlardan saçılmasını engellemek ve elektron tabancası ile diğer bileşenlerin kirlenmesini önlemek için sistemin yüksek vakuma alınması gereklidir (Öztürk 2015).

SEM görüntüsünün oluşması, yüksek enerjili elektron demeti ile örneğin elastik ve inelastik etkileşimleri sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanmasına bağlıdır. Elektron demeti ve örneğin etkileşmesiyle birçok sinyal üretilir. Etkileşme hacmi, incelenen örneğin atom numarası, elektron demetinin hızlandırılması için uygulanan potansiyel fark ve elektron demetinin örnek üzerine geliş açısına bağlıdır.

SEM'de, bir elektron demeti bir numuneye çarptığında, çok sayıda sinyal üretilir. Algılanan sinyal, dedektör türüne bağlı olarak, numunenin yüzey topografyası görüntüsüne dönüştürülür veya bileşiminin araştırılması için kullanılır. Ayrıca, ikincil elektron dedektörü kullanılır. İkincil elektronların 3-5 eV'luk tipik enerjileri vardır, sadece hızlanma voltajına ve yüzey yoğunluğuna bağlı olarak, materyal yüzeyinin nanometrelerindeki derinliğe göre kaçabilirler. İkincil elektronlar esasen, yüzey dokusunun, morfolojisinin ve pürüzlülüğünün görselleştirilmesi için kullanılır ve yüksek çözünürlüklü topografik bilgilere ulaşırlar (Amin 2012).



Şekil 3.4. SEM cihaz görüntüsü

Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Şekil 3.4'deki Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.3.3. Enerji dağılımı spektrometresi (EDS)

EDS tekniği ile numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numunede istenilenden başka elementlerin olup olmadığı tespit edilebilir. EDS genelde SEM ile kombine halde kullanılmaktadır. Analiz metodu, elektromanyetik dalga ile malzeme arasındaki etkileşime dayanmaktadır. Her elementten karakteristik X-ışınları yayınının olması sebebiyle numuneden çıkan X-ışınlarının analizi elementsel analiz yapılmasını sağlamaktadır. Numuneden karakteristik X-ışını yayınımları sağlamak için yüksek enerjili yüklü parçacıklar (elektron veya proton) veya X-ışını demeti kullanılır. Yayınlanan X-ışınları her bir element için karakteristiktir. Numune üzerine gönderilen yüklü parçacıklar veya X-ışınları, taban enerji durumundaki elektronların uyarılmasına neden olmaktadır. Numune üzerine gönderilen sinyaller, nitel ve nicel olarak incelendiğinde yapının hangi elementleri hangi oranda içerdiği tespit edilmektedir (Ömür 2017).

EDS yöntemi üç bileşenden oluşmaktadır: X-ışını dedektörü, sinyal işleyici ve analizördür. X-ışınları bir yarıiletken dedektörde elektriksel sinyale dönüştürüldükten sonra sinyal işleyici X-ışınlarının enerjisine göre üretilen her bir sinyale bir numara verir ve bu sinyaller analizörde sınıflandırılmaktadır. Veriler, gelen her X-ışını için elektriksel sinyal olarak belirlenen enerjiye karşılık sinyal sayısı spektrumunun oluşturulması için bilgisayara gönderilir.

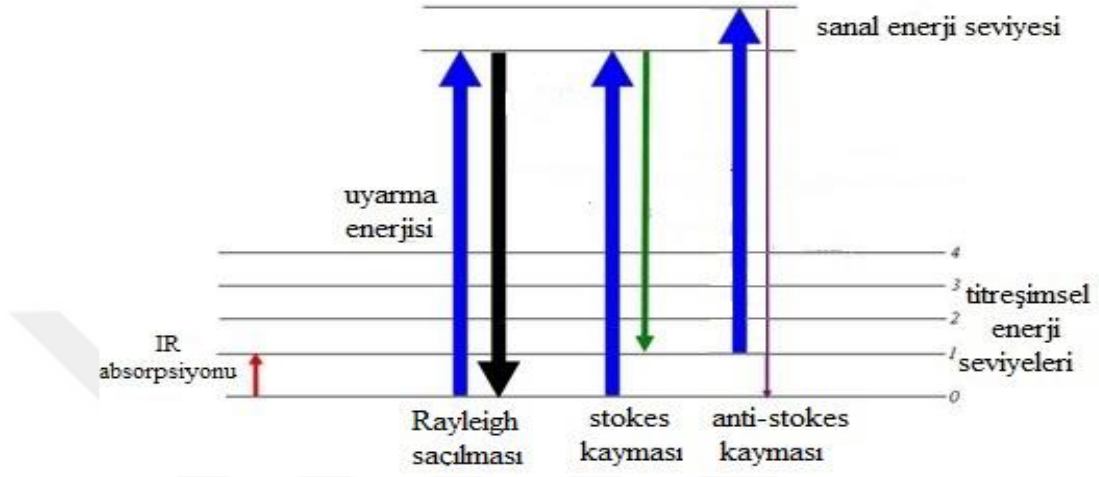
Numunelerin Enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ölçümlerinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.3.4. Raman spektroskopisi

Bu yöntem ile atom veya moleküllerden ışık kaynağından gönderilen fotonların esnek olmayan saçılmaları incelenerek maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar hakkında bilgi edinilmektedir. Bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesinden sonra, relaksasyon prosesi ışık saçılması olayı ile meydana gelir.

Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir (Şekil 3.5). Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma yapar ve bu olay Raman saçılması adını alır. Ancak Rayleigh saçılması ışın kaynağından gelen ışın ile aynı dalga boyunda tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Saçılan ışının spektrumunu ışınlandırma süresince uygun bir

görünür-bölge spektrofotometre ile gelen ışına göre 90° açıda ölçülür (Dağcı 2015; Ömür 2017).



Şekil 3.5. Titreşimsel enerji düzeylerinde meydana gelen saçılmalar (Dağcı 2015)



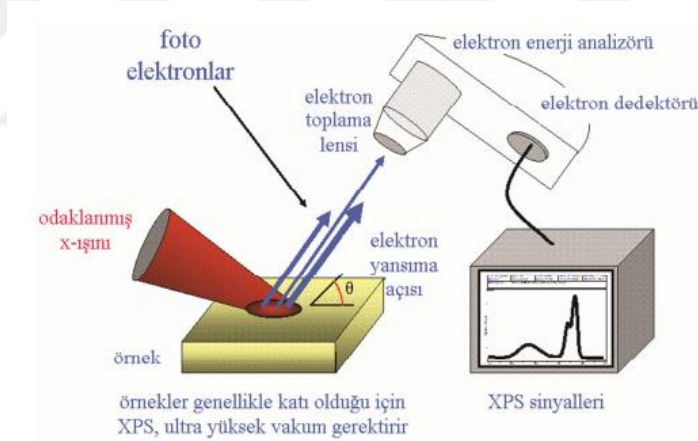
Şekil 3.6. Raman cihaz görüntüsü

Raman analizleri Şekil 3.6'daki alpha 300 confocal micro-Raman cihazı ile yapılmıştır.

3.3.5. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), materyallerde bulunan elementlerin kimyasal durumlarını belirleyen kantitatif bir spektroskopik yöntemdir.

Bir yüzey analiz yöntemi olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesaplanabilir ve bu enerji değerleri karşılığı spektrumlar elde edilebilir. Şekil 3.7 XPS spektroskopisinin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 3.7. X-ray fotoelektron spektroskopisi (Yurdugüzel 2011)

Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, XPS sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. Elde edilen spektrumdaki piklerin enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir. Hatta farklı değerliklere sahip atomların dahi ayrılması mümkündür. Ayrıca, pik alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür.

XPS ile analiz edilen numunenin yüzey kimyasal bileşimleri, 0-1000 eV'lik bir bağlanma enerjisi aralığında ölçülür. Sürekli fotoelektron salınımı nedeniyle, numune yüzeyi pozitif olarak yüklenir. Pozitif yüklü yüzey, giden fotoelektronunu çeker ve kinetik enerjisini azaltır (Yurdugüzel 2011). Analizlerde Şekil 3.8'deki Specs-Flex marka cihaz kullanılmıştır.

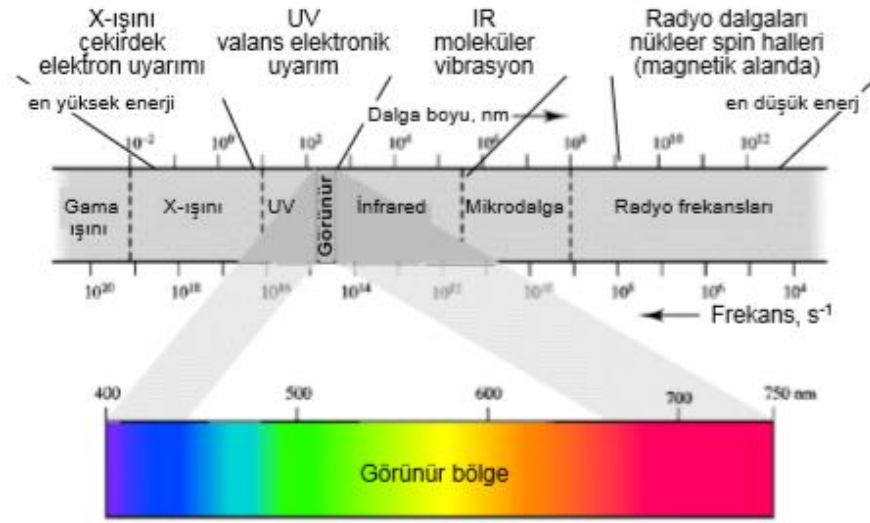


Şekil 3.8. XPS cihaz görüntüsü

3.3.6. Ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-Vis-NIR)

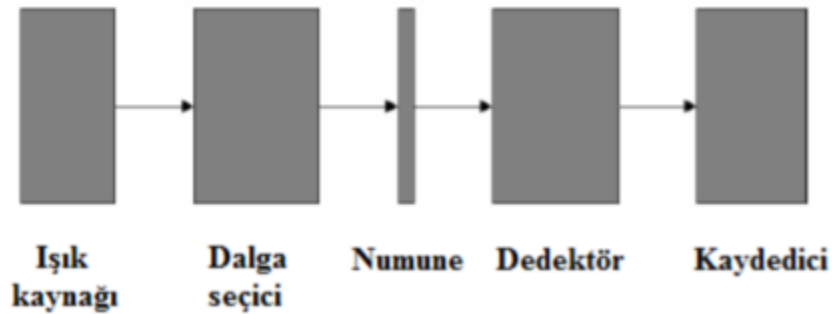
Ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-Vis), UV-görünür bölgesinde fotonların spektroskopisini içerir. Görünür ve bitişik ultraviyole (UV) ve yakın kızılötesi (NIR) aralıklarda ışık kullanır (Yakar 2010).

Genellikle UV spektrofotometreler görünür ve birleşik haldedir ve UV-visible olarak adlandırılırlar. UV ve Görünür Bölge ışık kaynakları aynı sistem içinde kullanılır. Software sayesinde 100–400 nm arasında UV, 400–800 nm arasında görünür lokal ışık kaynağı kullanılır. Elektromanyetik spektrum Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Elektromanyetik spektrum (Yurdugüzel 2011)

UV-Vis spektrometresi, 4 kısımdan oluşur. Bunlar; ışık kaynağı, dalga boyu seçici, dedektör ve dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometredir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. UV-Vis spektroskopisinin temel bileşenleri (Polat 2009)

Cihaz bu aralıktaki (UV ve görünür bölge) ışınları sistem içinde bulunan hidrojen, döteryum, wolfram, tungsten flaman, Xe ark gibi lambaların bir ya da birkaçı eş zamanlı yahut sırası ile kullanılır.

Işık kaynağından gelen polikromatik ışık, monokromatör sayesinde tek bir dalga boyunda ışık olarak gönderilir. Monokromatör olarak kullanılan parçalar prizma veya

optik ağı adını alan parçalardır. Daha sonra tek dalga boylu ışık numune üzerine düşer. Eğer gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer (Babür 2012).

Numuneden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen ışık demetinin şiddetini ölçmek için düzeneğe dedektör yerleştirilir. Mor ötesi bölgede ve görünür bölgede kullanılan üç türlü dedektör vardır. Bu dedektörler, fotovoltaiik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerdir (Polat 2009).

Bu analizlerin sonuçları olan grafiklerden, sentezlenen örneklerin yasak enerji bant aralıklarını da hesaplamak mümkündür. Bu hesap, grafiklerden elde edilen yüzde yansıtma verilerinin Kubelka-Munk eşitliğinde (Eşitlik 3.5) yerine konulması ile yapılır.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \alpha \quad (3.5)$$

Tauc eğrilerini çizebilmek için ilk olarak Kubelka-Munk eşitliğinden hesaplanan “ $F(R) = \alpha$ ” değeri ile “ $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ ” grafiğı çizilir. Bu grafikteki “ $h\nu$ ” değeri enerji bağıntısından hesaplanır. Enerji bağıntısı:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.6)$$

Bu bağıntıda h Planck sabiti ve c ışık hızıdır. Bu sabitler yerlerine konulduğunda;

$$h\nu = \frac{1200 (eV \text{ nm})}{\lambda (nm)} \quad (3.7)$$

elde edilir (Yakar 2010; Deveci 2016).



Şekil 3.11. UV-Vis spektroskopisi fotoğrafı

Analizlerde Şekil 3.11'deki WITech alpha 300R marka cihaz kullanılmıştır.

3.3.7. Termogravimetrik analiz (TG/DTA)

En yaygın kullanılan termal analiz metotlarından biri olan termogravimetri; herhangi bir maddenin kontrollü bir sıcaklık programına (genellikle lineer ısıtma hızında) tabii tutulurken, sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığının ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Termogravimetri tekniğinde, örnek ısıtılarak bir termobalans yardımıyla numunenin aralığındaki değişim ölçülür; bu değişim sıcaklığa karşı kaydedilerek “ağırlık kaybı eğrileri” veya “termogram” denilen grafikler elde edilir. Deney aşamasında, numune belli bir atmosfer altında tutulmaktadır. Buradaki atmosfer ya oksitlenme özelliğini tayin etmek için oksijen gibi etkin bir gaz ya da deney koşulları altında maddeyi etkilemeyen bir gaz (örneğin azot) olabilir.

Ağırlık kaybı eğrileri; ağırlık ordinatta (ordinat boyunca ağırlık azalırken), sıcaklık (T) veya zaman (t) apsiste (soldan sağa artarak) olmak üzere kaydedilir. Bunlar tek bir ısıtma hızında kaydedilebildikleri gibi, birden fazla ısıtma hızında da kaydetmek mümkündür. Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanılarak incelenen madde hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Bozunan maddenin, ara ve son ürünlerinin

termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür. Eğer ölçülen özelliklerde anlamlı bir değişiklik söz konusuysa ancak kimyasal sistemi önemli ölçüde ilgilendiren yararlı bilgiler elde edilir (Earnest 1984).

$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun termal davranışının incelenmesi için Netzsch STA 409 PC Luxx marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Analizler, $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $60\text{ ml}/\text{dak}$ akış hızıyla beslenen azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

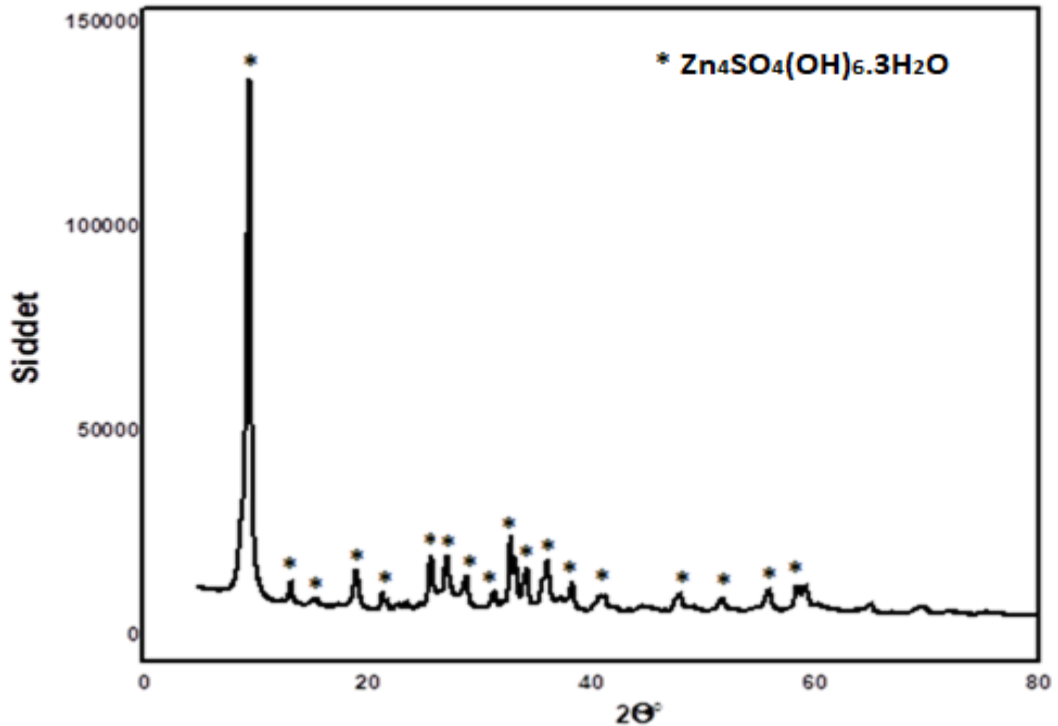
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Örneklerin Karakterizasyonu

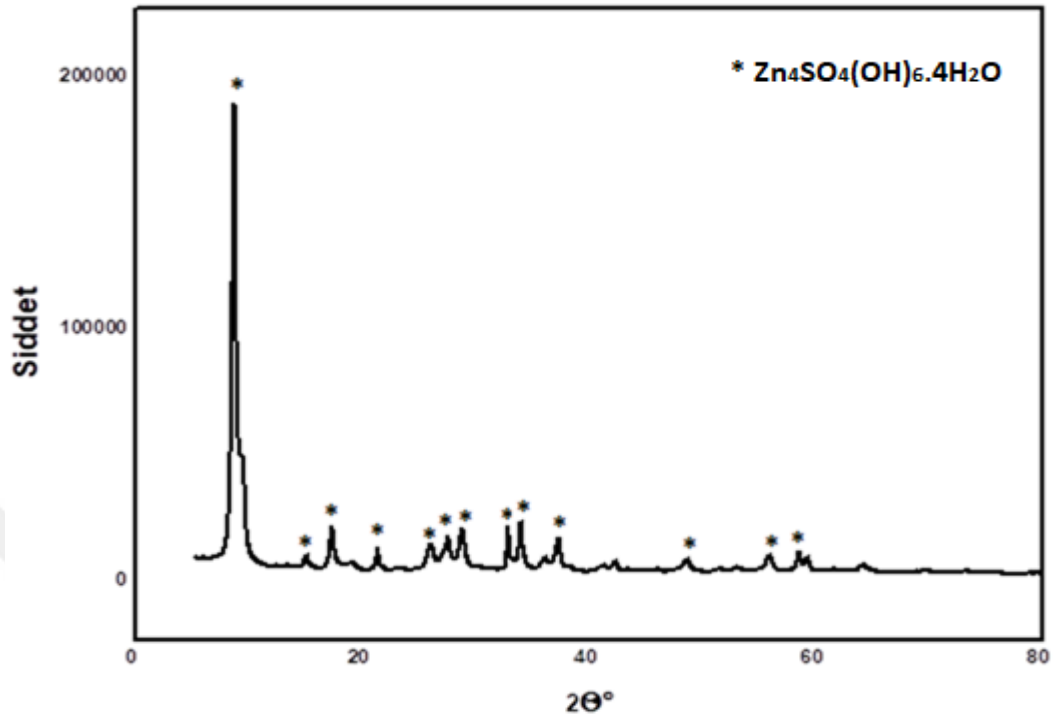
Yapılan çalışmanın ilk aşamasında 25°C’de 0,1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1M Boraks, 25°C’de 0,1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1M NaOH kullanılarak, 80°C’de 0,1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1M HMT kullanılarak $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ’nun sentezlenmesinde bazik çöktürücü maddelerin etkisi incelenmiştir.

4.1.1. Sentezlenen örneklerin XRD analiz sonuçları

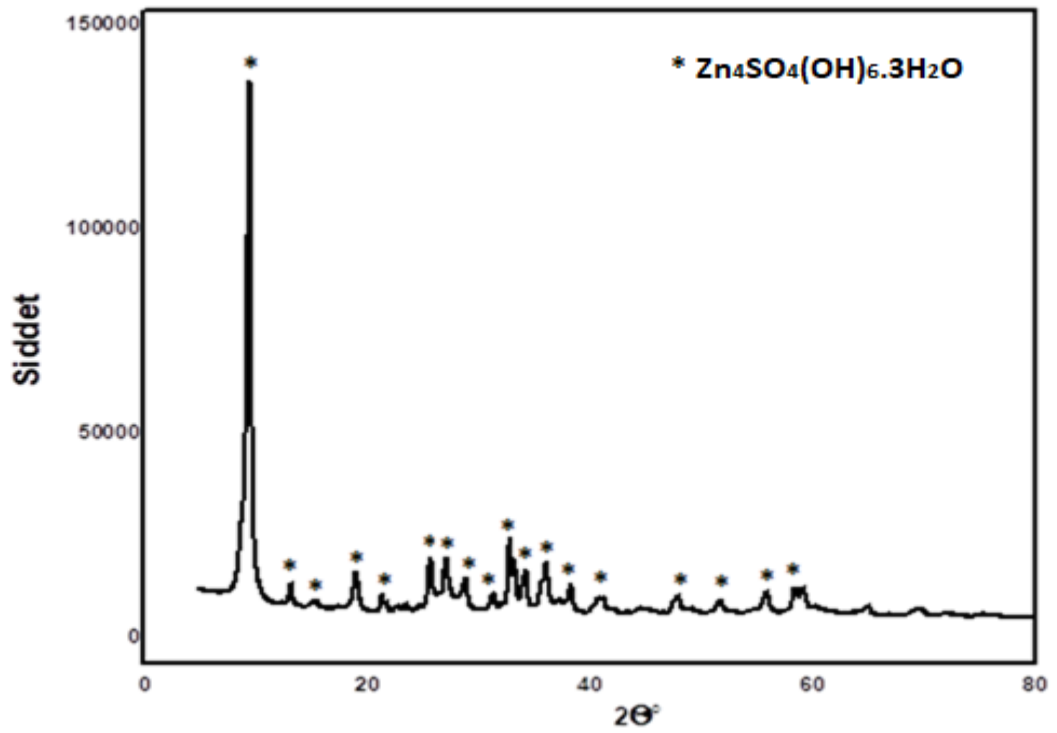
Sentezlenen örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.1-4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.1. ZnSO_4 + boraks ortamında elde edilen XRD sonucu (25°C)



Şekil 4.2. $\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH}$ ortamında elde edilen XRD sonucu (25°C)

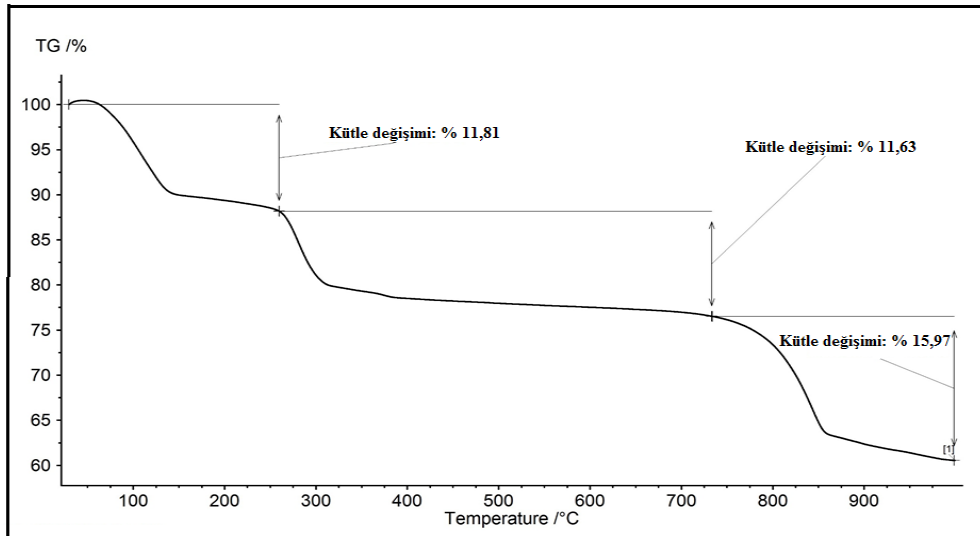


Şekil 4.3. $\text{ZnSO}_4 + \text{HMT}$ ortamında elde edilen XRD sonucu (80°C)

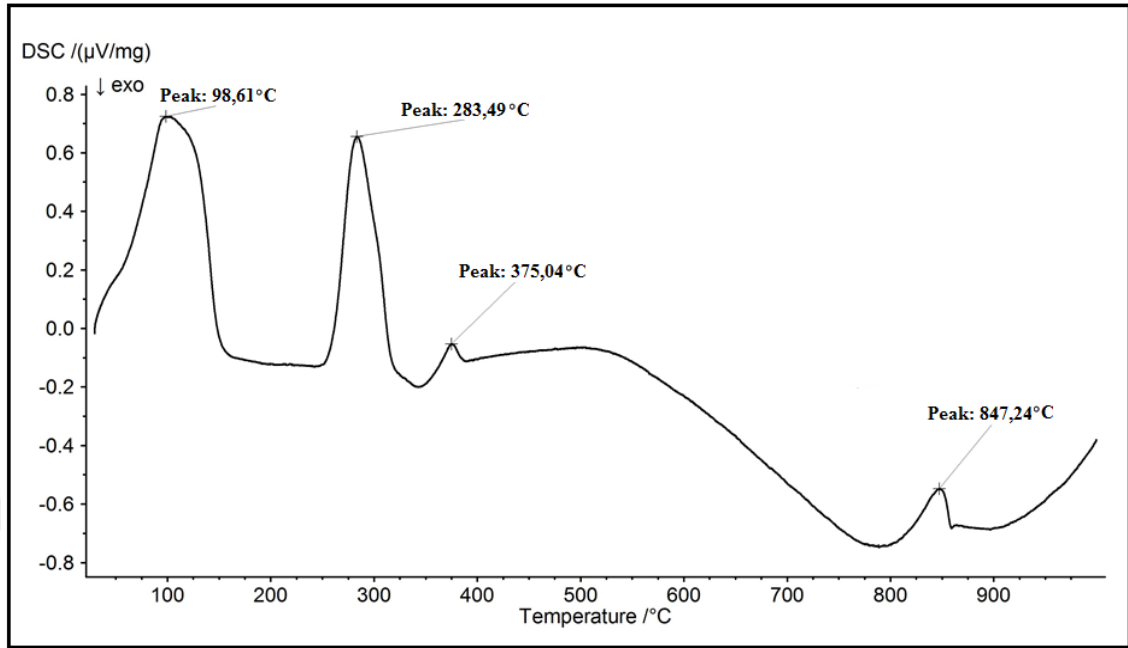
Şekil 4.1 ve 4.3’de görüldüğü gibi 25°C’de boraks ve 80°C’de HMT öncü maddeleri kullanıldığında sentezlenen örneklerin $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCDD 01-078-0247)’dan meydana geldiği ve Şekil 4.2’de 25°C’de öncü madde olarak NaOH’ın kullanılmasında $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCDD 00-044-0673) olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ZnSO_4 ve boraksın reaksiyonu sonucunda çinko boratın oluşmadığı aksine boraksında HMT ve NaOH gibi bazik ortam oluşturduğu ve hidrolizi sonucunda $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ’nun olduğu görülmektedir. Moezzi *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada çöktürme metodu ile çinko sülfat ve sodyum hidroksit başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünlerin $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olduğu belirlenmiştir. Gao *et al.* (2006) ve Machovsky *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmalarda ise eşit molde çinko sülfat ve HMT alınarak elde edilen örneklerin $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve/veya $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formunda olduğu belirtilmektedir.

4.1.2. Sentezlenen örneklerin TG ve DSC analiz sonuçları

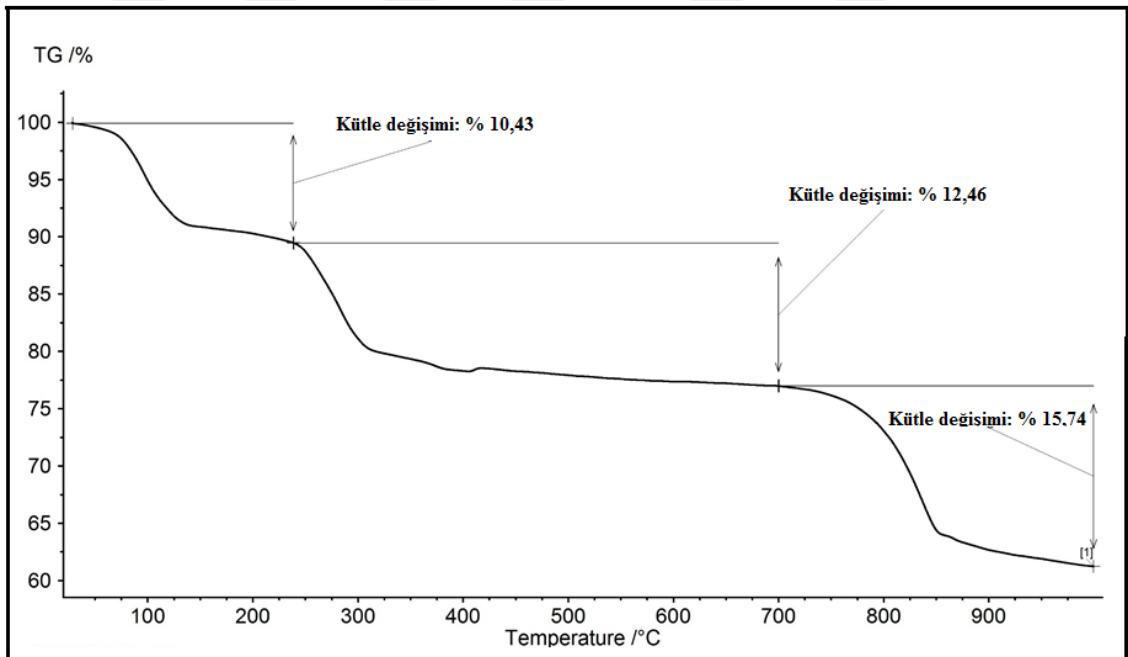
Başlangıç maddesi olarak ZnSO_4 ve bazik ortam olarak boraks, NaOH ve HMT ortamında elde edilen örneklerin termal analiz cihazında 25-1000°C aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile termal bozunması sonucunda elde edilen TG ve DSC eğrileri Şekil 4.4-4.9’da görülmektedir.



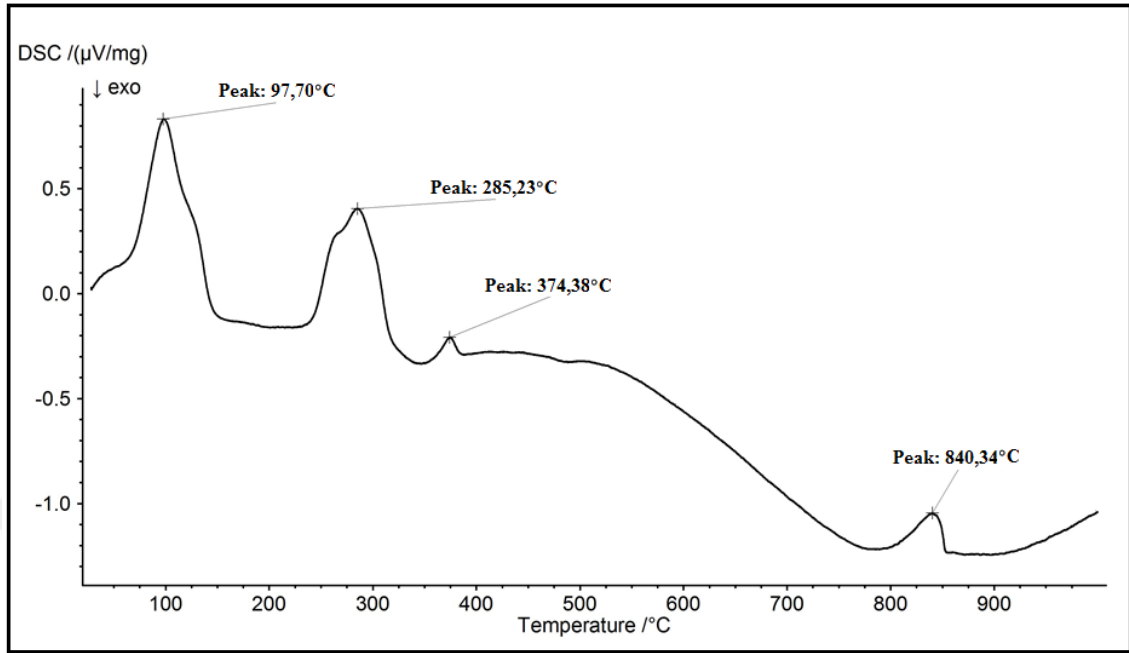
Şekil 4.4. ZnSO_4 +Boraks ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ’nun TG sonucu



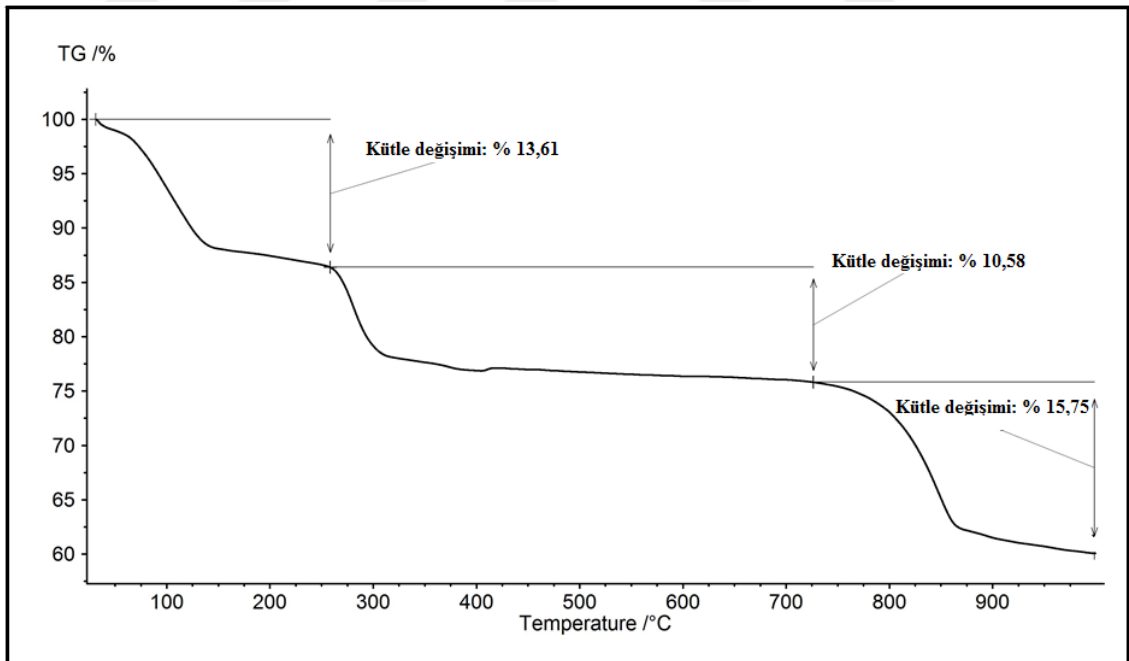
Şekil 4.5. ZnSO_4 +Boraks ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$ 'nun DSC sonucu



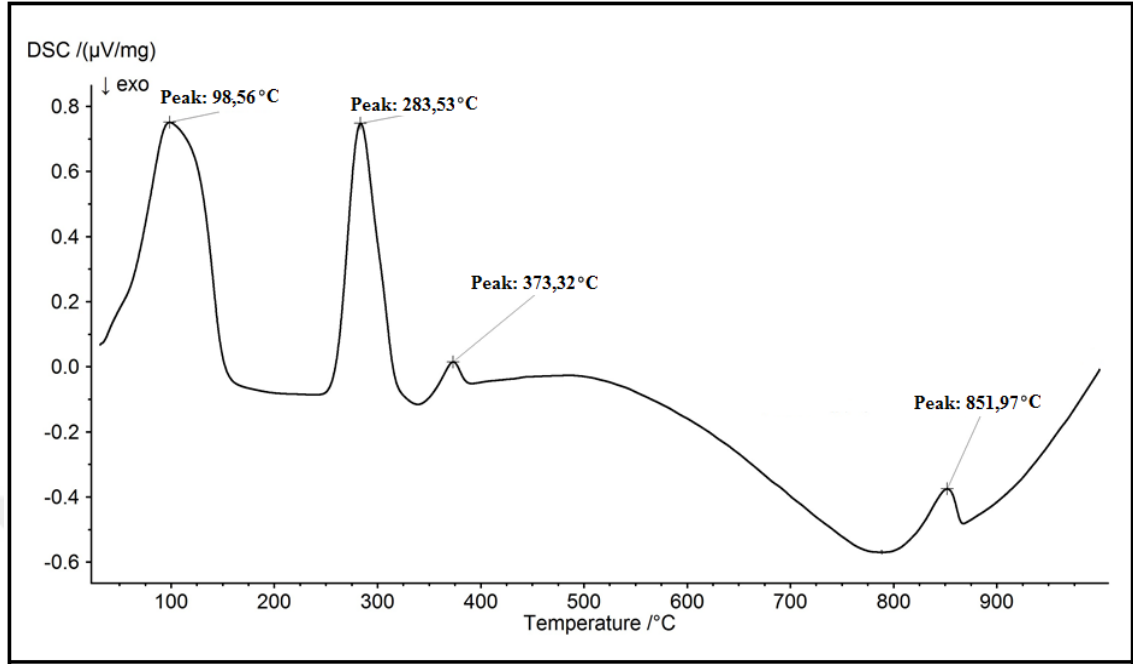
Şekil 4.6. ZnSO_4 + HMT ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG sonucu



Şekil 4.7. $\text{ZnSO}_4 + \text{HMT}$ ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun DSC sonucu



Şekil 4.8. $\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH}$ ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG sonucu



Şekil 4.9. $\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH}$ ile elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.4\text{H}_2\text{O}$ 'nun DSC sonucu

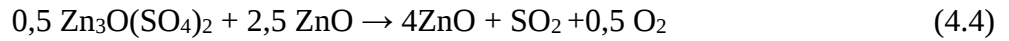
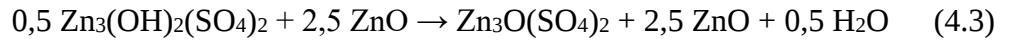
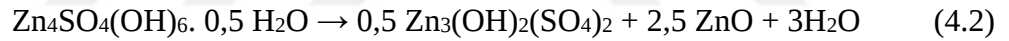
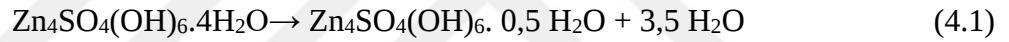
$\text{ZnSO}_4 + \text{Boraks}$ ile sentezlenen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG analiz sonuçlarında (Şekil 4.4), üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 25-260°C arasında birinci basamakta meydana gelen %11,81 ve DSC sonuçlarına göre (Şekil 4.5) 98,61°C endotermik pik sıcaklığına sahip ağırlık azalmasının absorbe olan 3 mol suyun uzaklaşmasından dolayı (dehidrasyon), 260-725°C arasında ikinci basamakta meydana gelen %11,63 ve DSC sonuçlarına göre 283,49°C endotermik pik sıcaklığına sahip ağırlık azalmasının $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ 'in $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (çinko oksisülfat'a dönüşümünü (dehidroksilasyon), 725-1000°C arasında üçüncü basamakta meydana gelen %15,97 ve DSC sonuçlarına göre 847,24°C endotermik pik sıcaklığına sahip ağırlık azalmasının sülfat gruplarının bozunması sonucunda ZnO 'e dönüştüğünü göstermektedir. 375,04°C'de meydana gelen endotermik pikin ZnO 'in kristal büyümesinden meydana geldiği literatürde belirtilmektedir (Peng *et al.* 2013).

$\text{ZnSO}_4 + \text{HMT}$ ile sentezlenen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG analiz sonuçları (Şekil 4.6) ve DSC sonuçlarında (Şekil 4.7) da $\text{ZnSO}_4 + \text{Boraks}$ ile sentezlenen örneklere yakın ağırlık azalması ve pik sıcaklıkları elde edilmiştir.

$\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH}$ ile sentezlenen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG analiz sonuçlarında (Şekil 4.8) birinci basamakta ağırlık azalmasının %13,61 ve DSC pik sıcaklığının (Şekil 4.9) $09,56^\circ\text{C}$ olması bu örneğin daha fazla su içerdiğini ve TG analiz sonuçlarının XRD sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Daha önce yapılan literatür çalışmalarında (Staminirova *et al.* 2016), çinko hidroksi sülfat hidratların yapılarında su moleküllerinin tabakalar arasına yerleştiği kabul edilmektedir. Bu temele dayanarak, Bear *et al.* (1987) dehidratasyonu 5, 4, 3, 1, 0,5 ve 0 H_2O ile ayrı fazların oluşmasına yol açan su moleküllerinin ardışık bir eliminasyonu olarak göstermektedir.

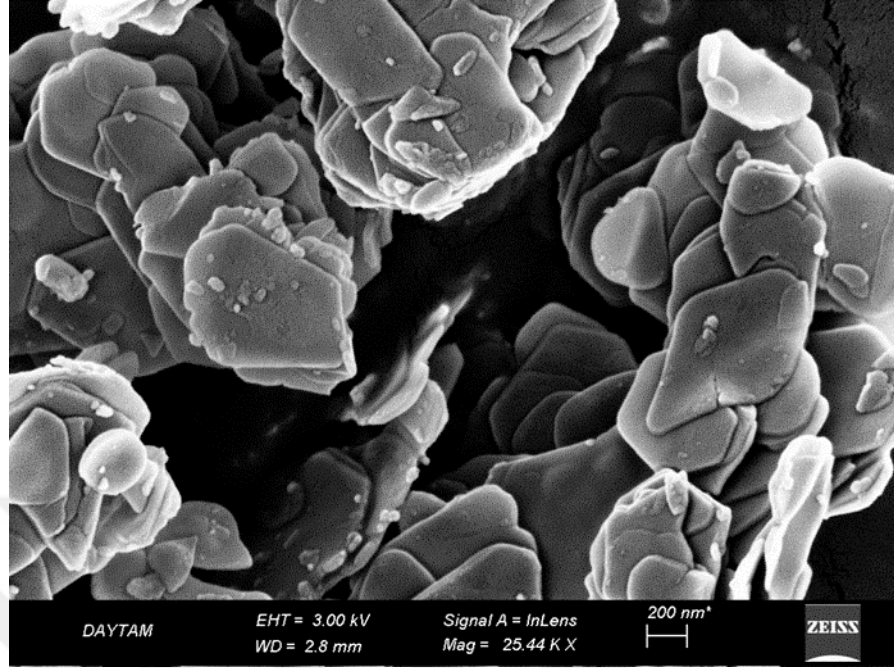
$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (namuwite)'nin bozunma reaksiyonları;



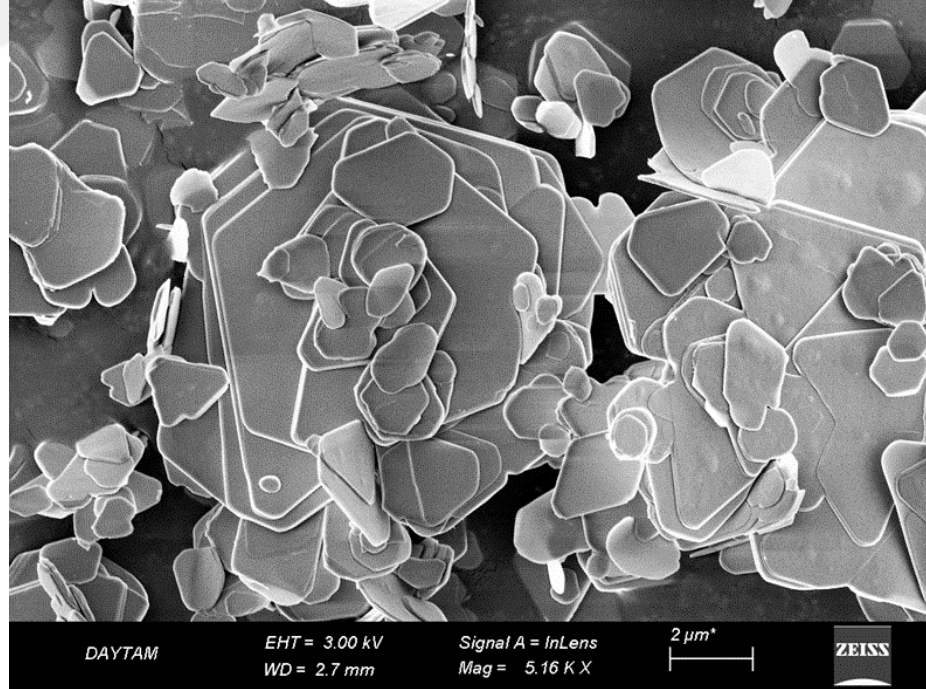
şeklinde literatürde (Staminirova *et al.* 2016) verilmiştir. $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun bozunma reaksiyonları da içerdiği su moleküllerinin katsayıları değişerek benzer şekilde meydana gelmektedir.

4.1.3. Sentezlenen örneklerin SEM ve EDS analiz sonuçları

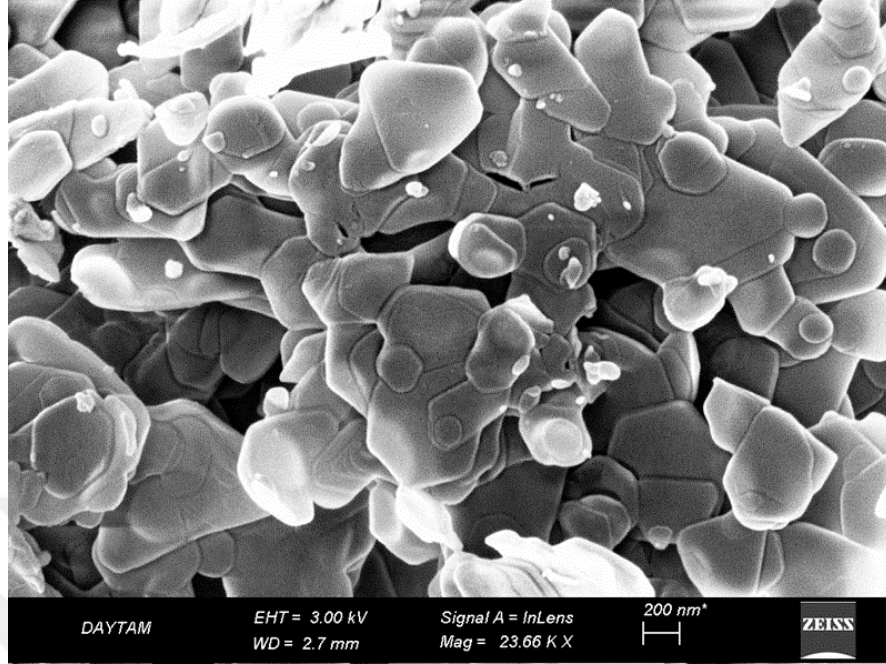
Sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.10–4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.10. ZnSO_4 ve boraks ortamında elde edilen SEM görüntüsü (25°C)



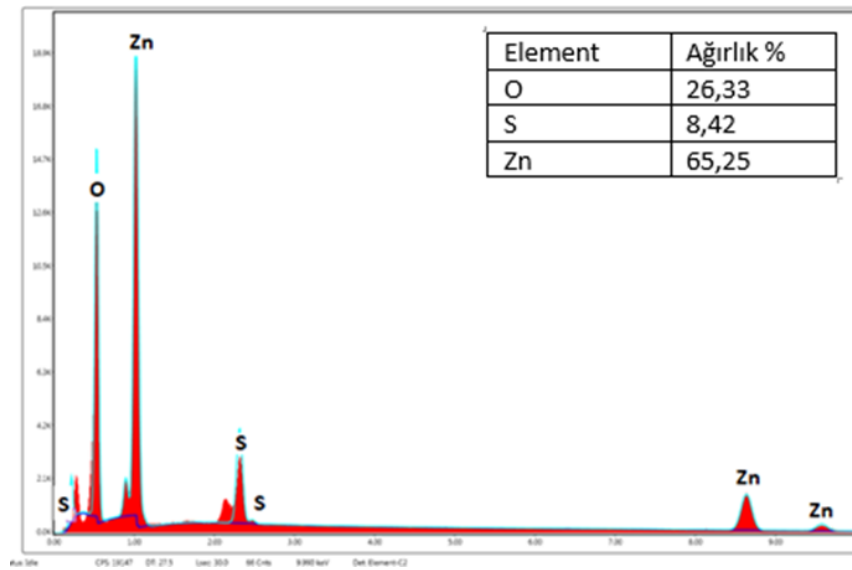
Şekil 4.11. ZnSO_4 ve HMT ortamında elde edilen SEM görüntüsü (80°C)



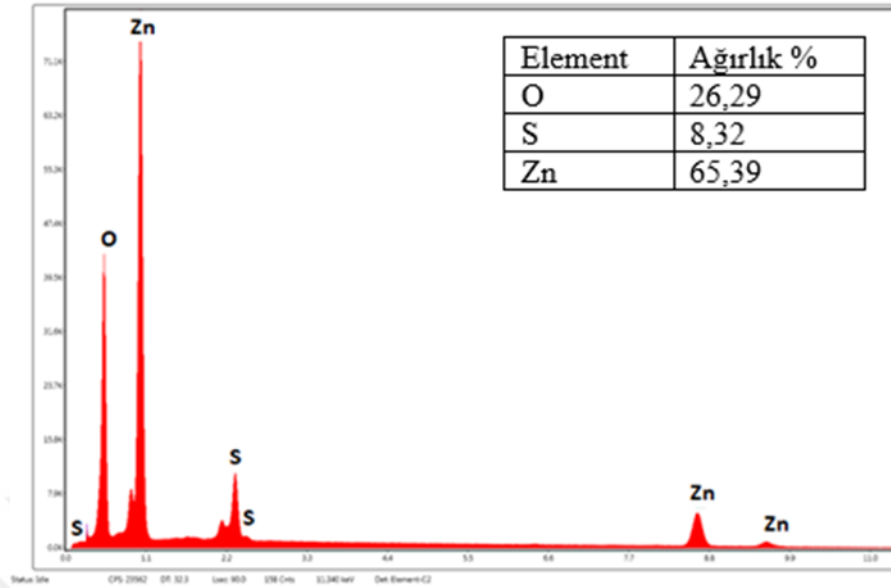
Şekil 4.12. ZnSO_4 ve NaOH ortamında sentezlenen örneklerin SEM görüntüsü (25°C)

SEM görüntülerinde her üç öncü madde ile sentezlenen örneklerin levha formunda hegzagonal yapıda olduğu görülmektedir.

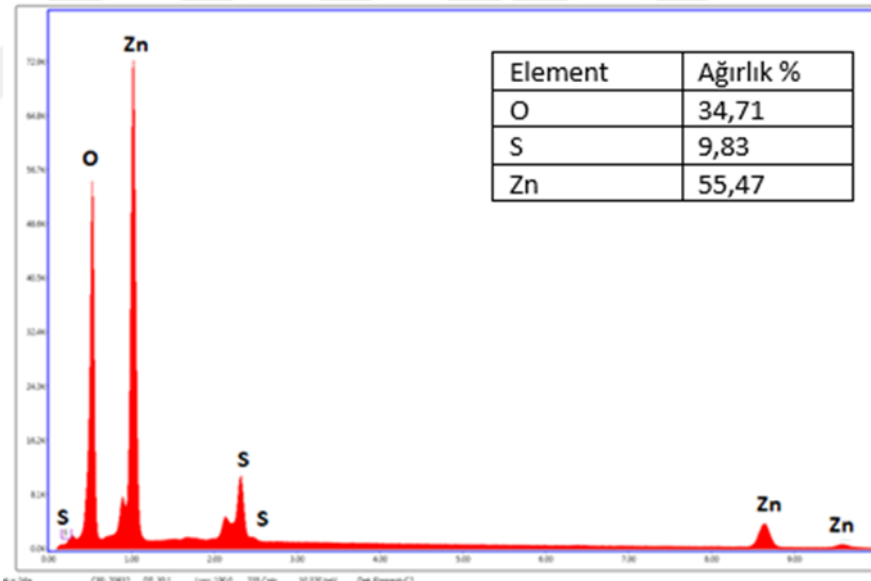
Sentezlenen örneklerin EDS sonuçları Şekil 4.13–4.15’de verilmektedir.



Şekil 4.13. ZnSO_4 ve boraks ile sentezlenen örneğin EDS sonucu (25°C)



Şekil 4.14. ZnSO_4 ve HMT ile sentezlenen örneğin EDS sonucu (80°C)

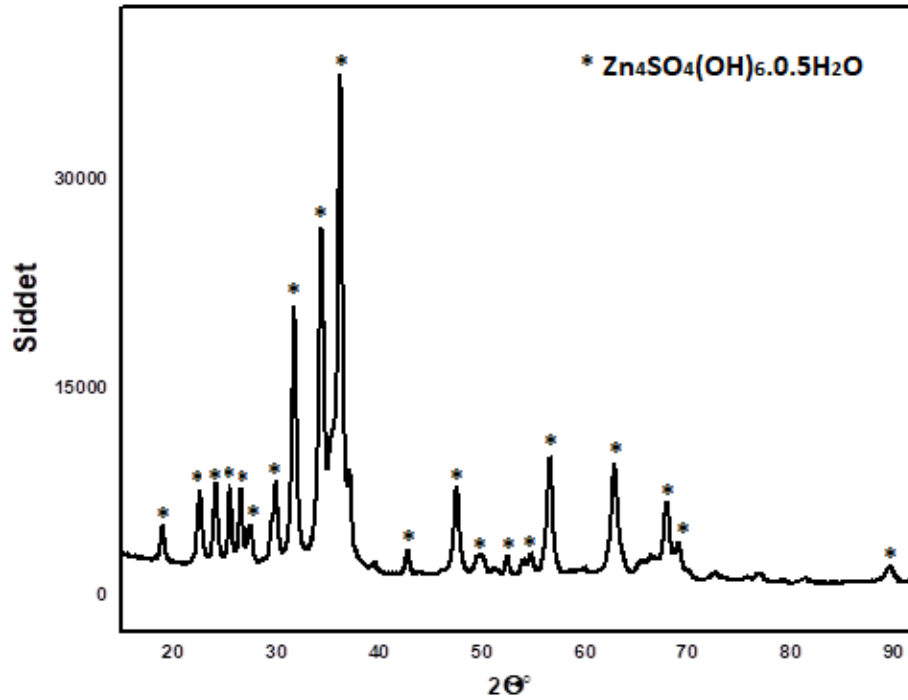


Şekil 4.15. ZnSO_4 ve NaOH ile sentezlenen örneğin EDS sonucu (25°C)

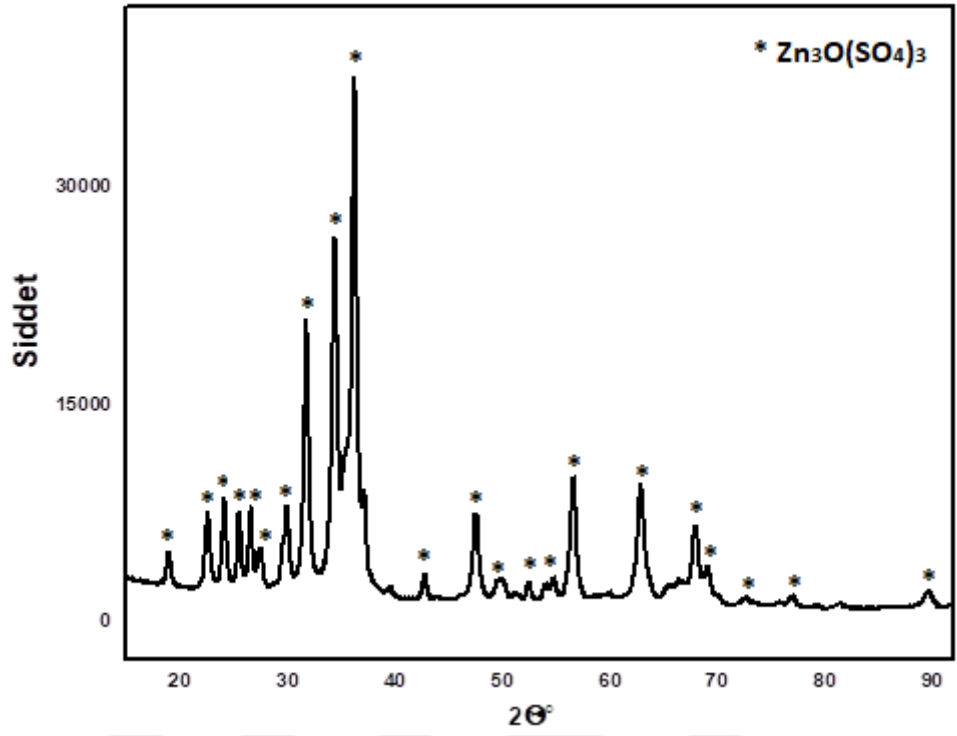
EDS sonuçlarında boraks ve HMT öncü maddeleri ile sentezlenen örneklerin O, S ve Zn değerlerinin birbirine yakın olduğu sonucu her iki ortamda elde edilen örneklerin $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan meydana geldiği ve XRD sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. NaOH ortamında elde edilen örneğin EDS sonuçlarının diğerlerinden farklı olduğu ve $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun sentezlendiği görülmektedir.

Boraks, HMT ve NaOH öncü maddeleri ile sentezlenen örneklerden HMT ve NaOH ortamlarında yapılan çalışmaların literatürde (Gao *et al.* 2006; Moezzi *et al.* 2013; Machovsky *et al.* 2013) bulunması sebebi ile bu çalışmada karşılaştırma amacı ile incelenmiştir. Yapılan çalışmanın boraks ortamında sentezlenmesi amaçlandığından daha sonra incelenen parametreler ZnSO_4 ve boraks öncü maddesi kullanılarak yapılmıştır.

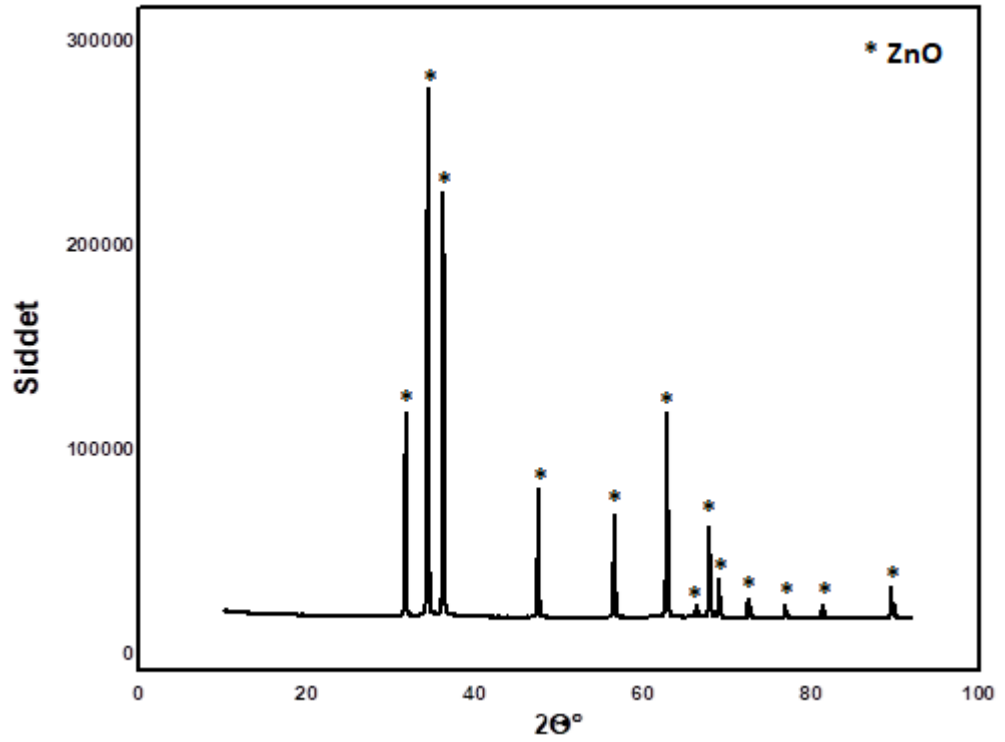
4.1.4. ZnSO_4 ve boraks ortamında sentezlenen örneklerin farklı sıcaklıklarda termal bozunması ile elde edilen örneklerin XRD analiz sonuçları



Şekil 4.16. 200°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonucu

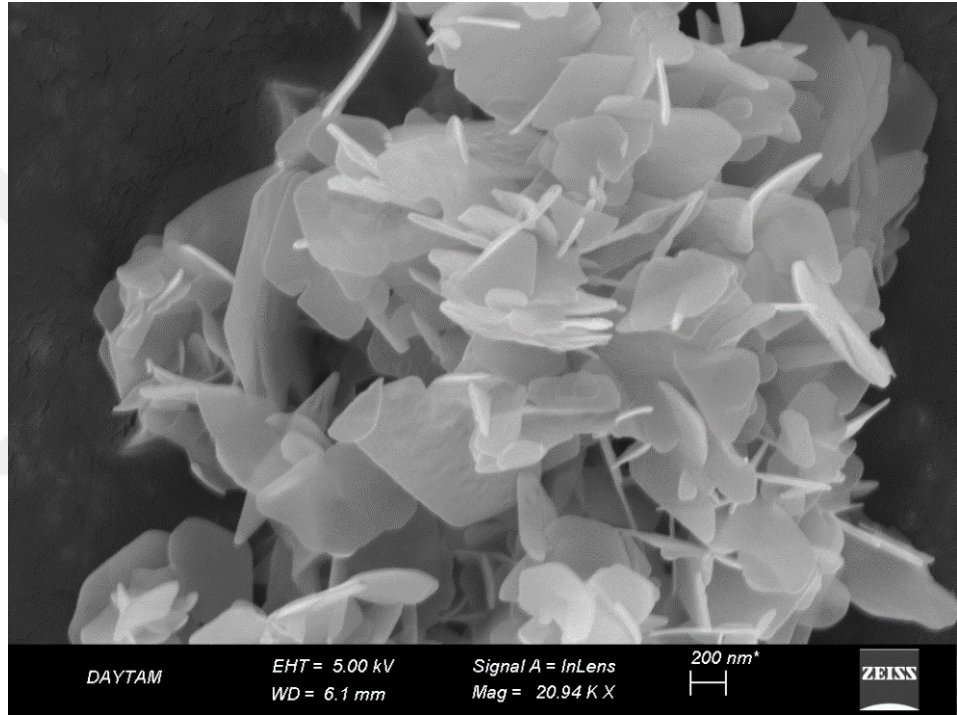


Şekil 4.17. 500°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonucu

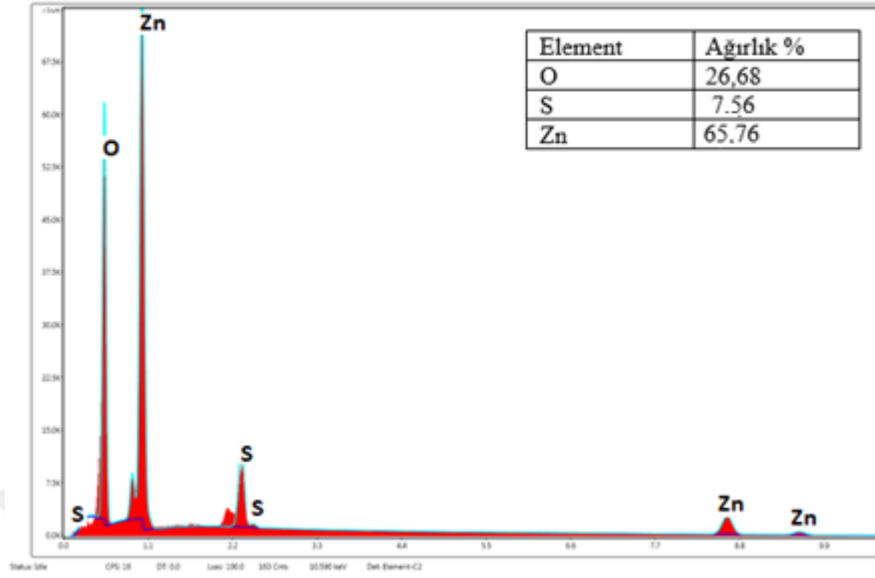


Şekil 4.18. 1000°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin XRD sonucu

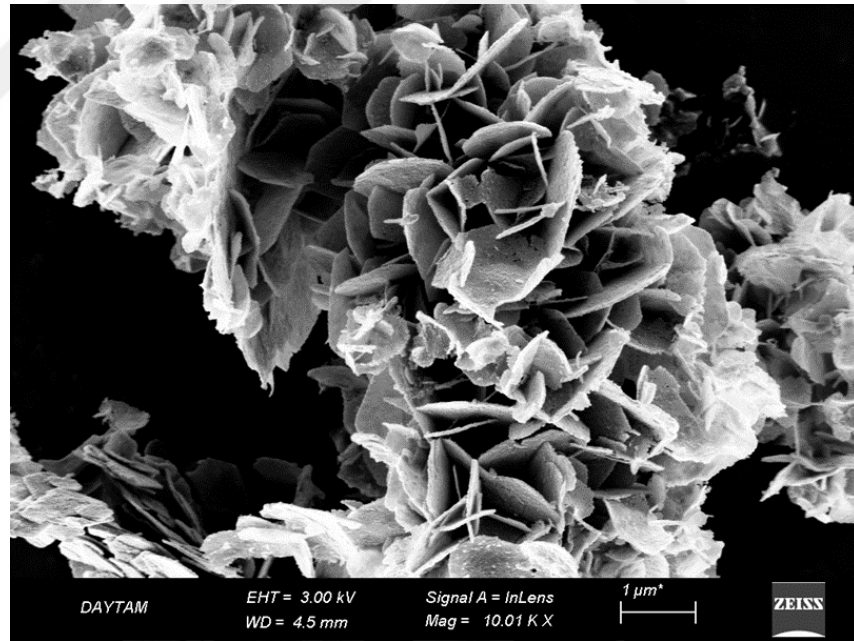
$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun 200°C 'de bozunması ile 2.5 mol H_2O 'yu kaybettiği ve $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCDD 00-044-0674) formuna dönüştüğü XRD sonucunda da görülmektedir (Şekil 4.16). Yukarıda (4.2) eşitliğinde belirtilen 500°C 'de bozunmada oluşan $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (JCDD 00-032-1475)'ın elde edildiği XRD sonucuyla da teyit edilmiştir (Şekil 4.17). 1000°C 'de kalsinasyon sonucunda yapının tamamının bozunarak ZnO (JCDD 01-078-3322)'ya dönüştüğü Şekil 4.18'da görülmektedir.



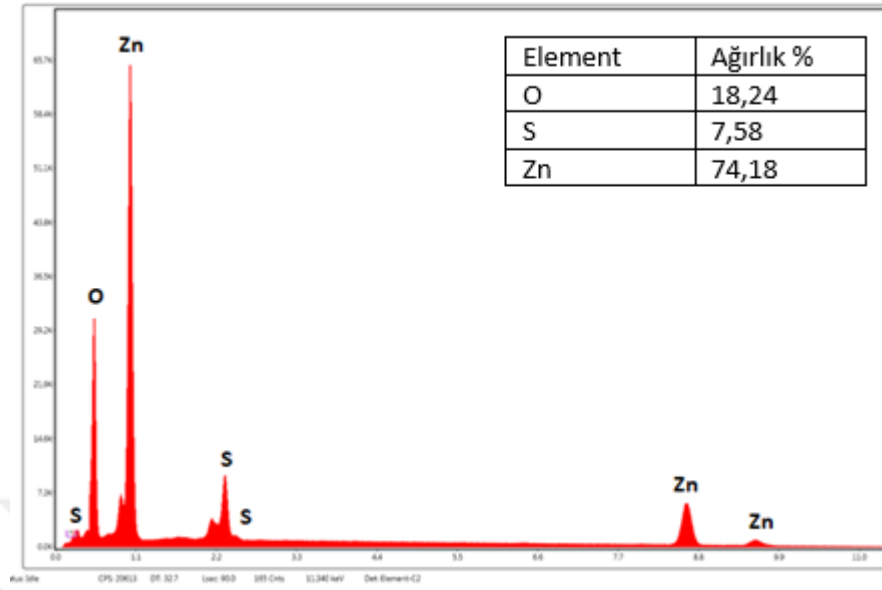
Şekil 4.19. 200°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin SEM görüntüsü



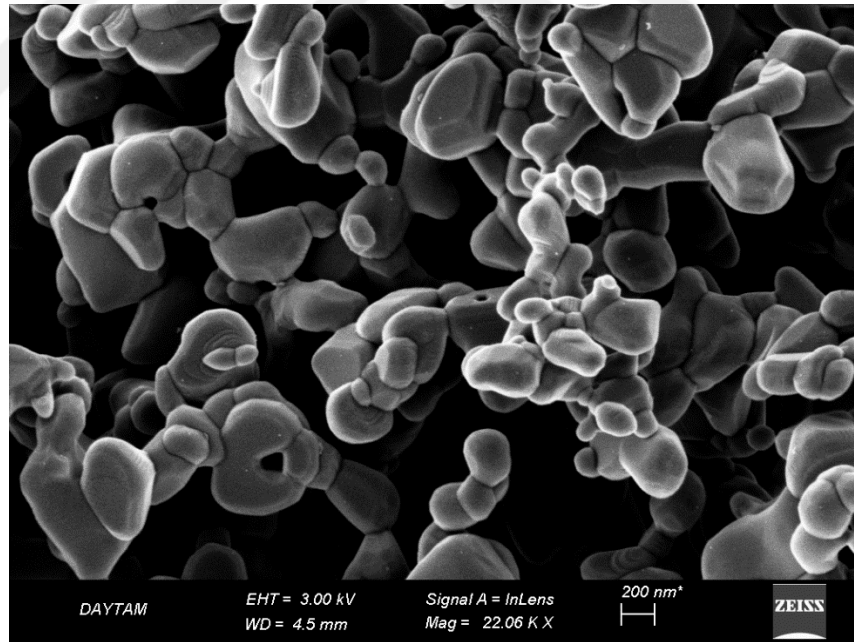
Şekil 4.20. 200°C’de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin EDS analizi



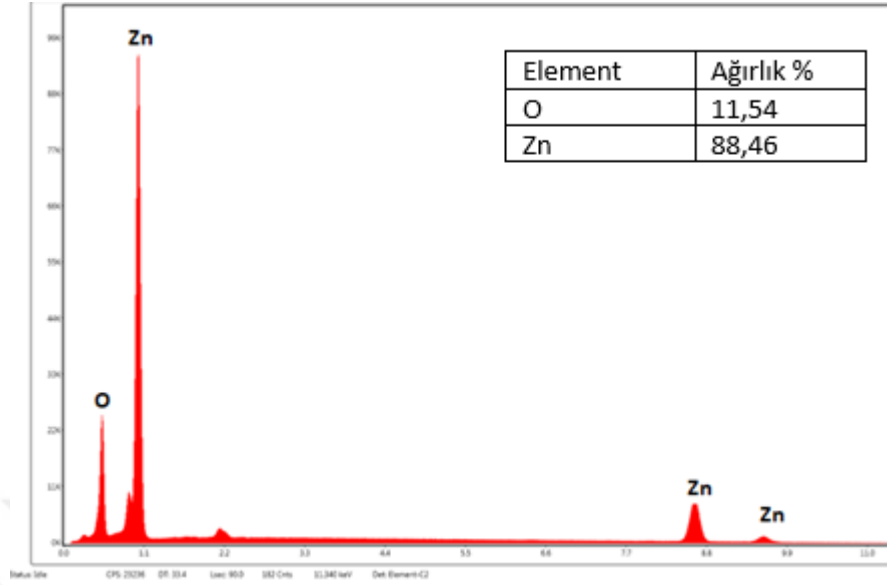
Şekil 4.21. 500°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin SEM görüntüsü



Şekil 4.22. 500°C’de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin EDS analizi



Şekil 4.23. 1000°C Termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin SEM görüntüsü



Şekil 4.24. 1000°C’de termal bozunma sonucunda elde edilen örneğin EDS analizi

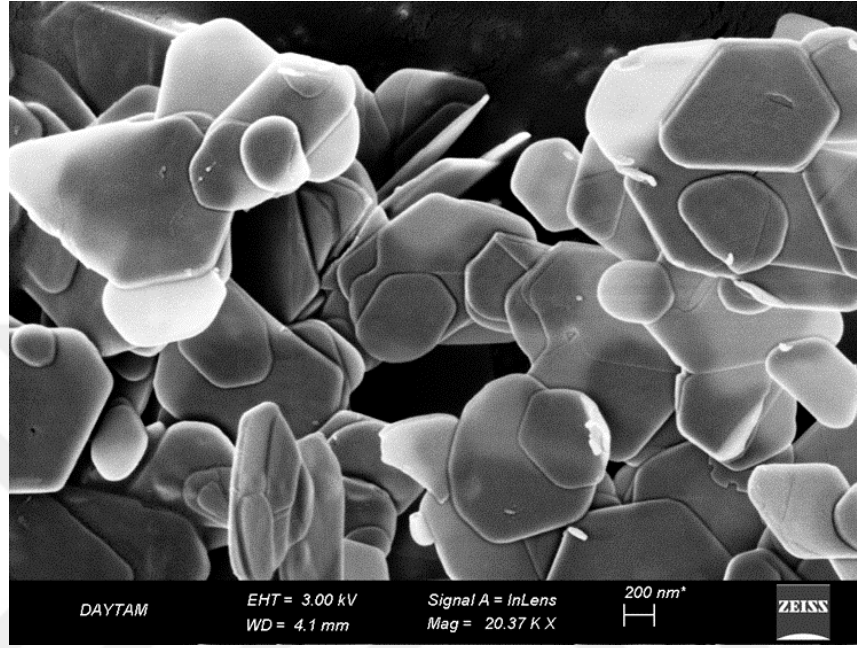
200, 500 ve 1000°C’lerde $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ’nun termal bozunma sonucu elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.19, 21 ve 23’de verilmiştir. 200°C’de termal bozunma sonunda yığın halinde çiçek benzeri levhalardan oluştuğu (Şekil 4.19), 500°C’de yapının değişmediği ve benzer şekillerin elde edildiği (Şekil 4.21) ve 1000°C’de termal bozunma esnasında sinterlenmeden dolayı yapıların tamamen bozunduğu ve büzülmelerin meydana geldiği (Şekil 4.23) görülmektedir.

Şekil 4.20, 22 ve 24’de ise 200, 500 ve 1000°C’lerde elde edilen EDS sonuçları verilmiştir. EDS sonuçlarında elde edilen Zn, O ve S yüzdelерinin 200°C’de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 500°C’de $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ ve 1000°C’de ZnO maddeleri içindeki Zn, O ve S değerleri ile uyumlu olduğunu ve sonuçta elde edilen ürünlerin saf olarak sentezlendiğini göstermektedir.

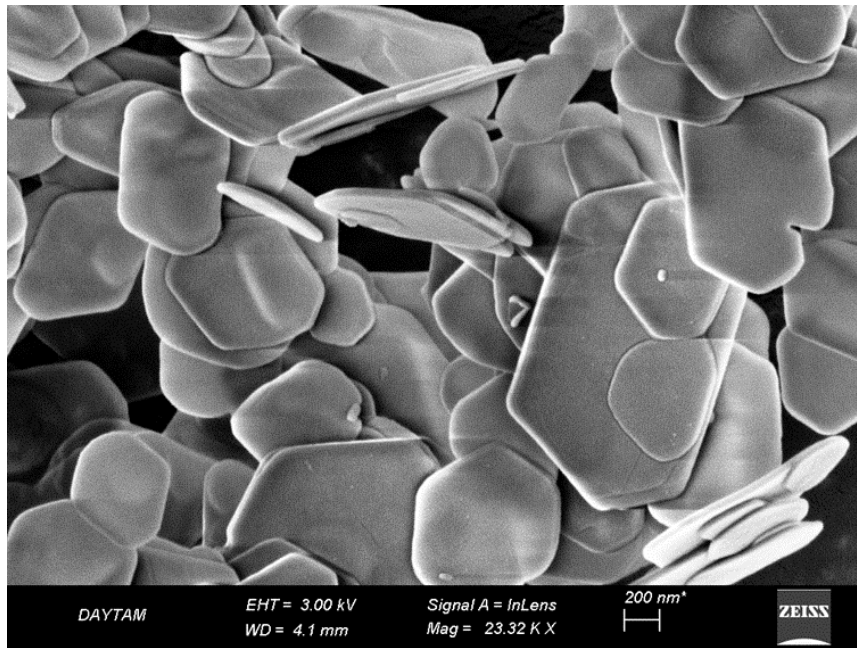
4.2. ZnSO_4 ve Boraks Ortamında Sentezlenen Örneklerе Sıcaklığın Etkisi

Oda sıcaklığında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmak amacı ile 0.1M ZnSO_4 ve 0.1M boraks öncü maddesi ile 40, 60 ve 80°C’de örnekler sentezlenmiştir. XRD sonucunda her üç sıcaklıkta da $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ elde edildiği gözlemlenmiştir. Morfolojik

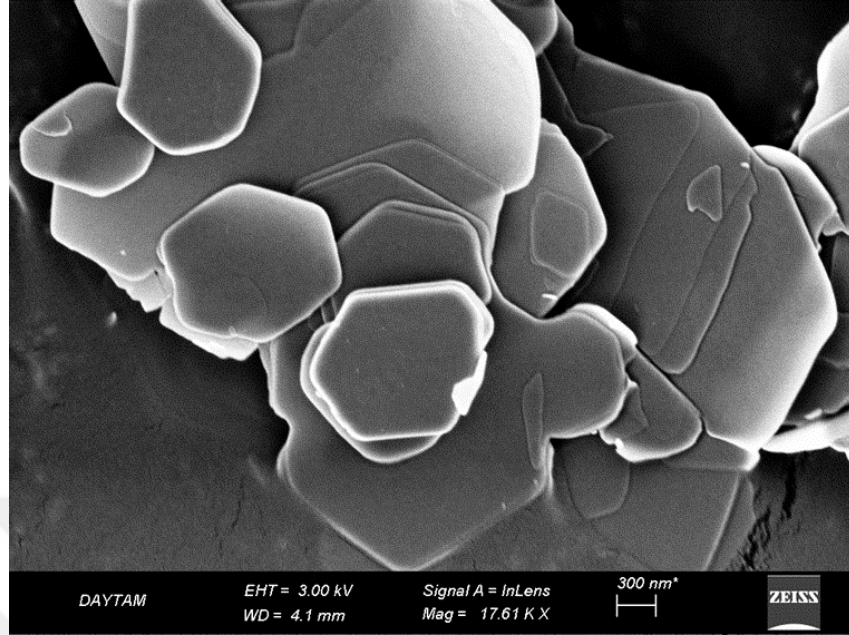
yapısındaki değişimlerin incelenmesi için her üç sıcaklıkta sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.25-4.27’de SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.25. 40°C’de ZnSO_4 ve boraks reaksiyonu sonucunda elde edilen SEM görüntüsü



Şekil 4.26. 60°C’de ZnSO_4 ve boraks reaksiyonu sonucunda elde edilen SEM görüntüsü

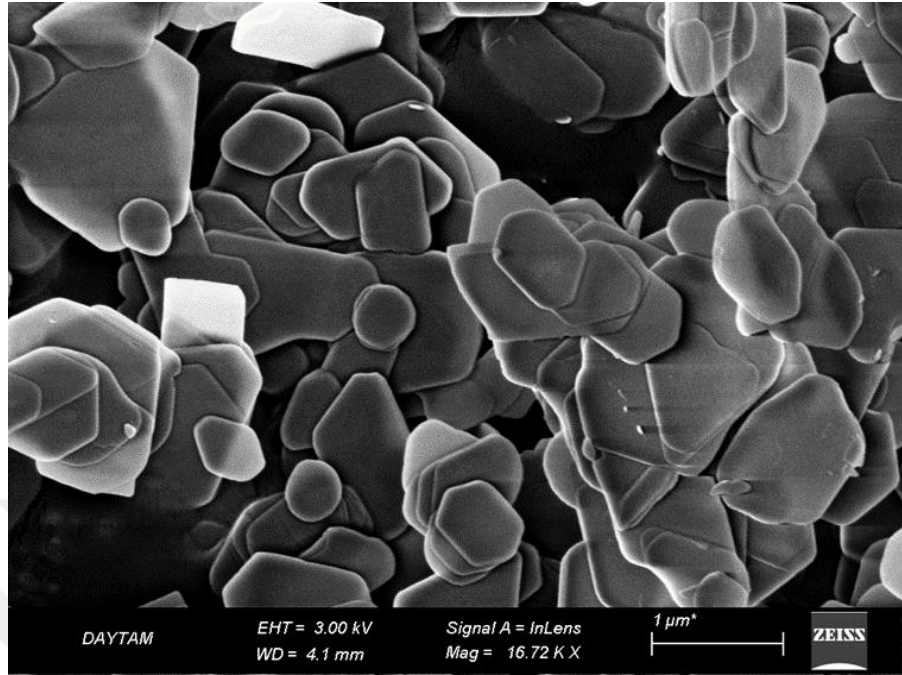


Şekil 4.27. 80°C’de ZnSO_4 ve boraks reaksiyonu sonucunda elde edilen SEM görüntüsü

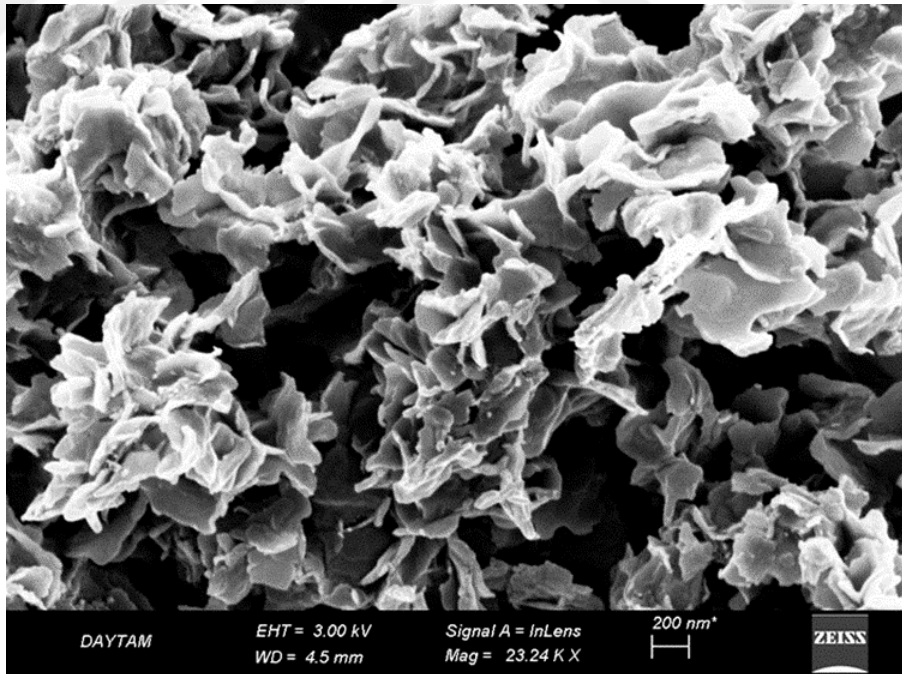
SEM görüntülerinde görüldüğü gibi her üç sıcaklıkta da elde edilen örneklerin hegzagonal yapıda olduğu fakat 80°C’de elde edilen örneklerin yüksek sıcaklıkta hegzagonal yapılarının bozulmaya başladığı görülmektedir.

4.3. ZnSO_4 ve Boraks Ortamında Sentezlenen Örnekler Sürfaktanın Etkisi

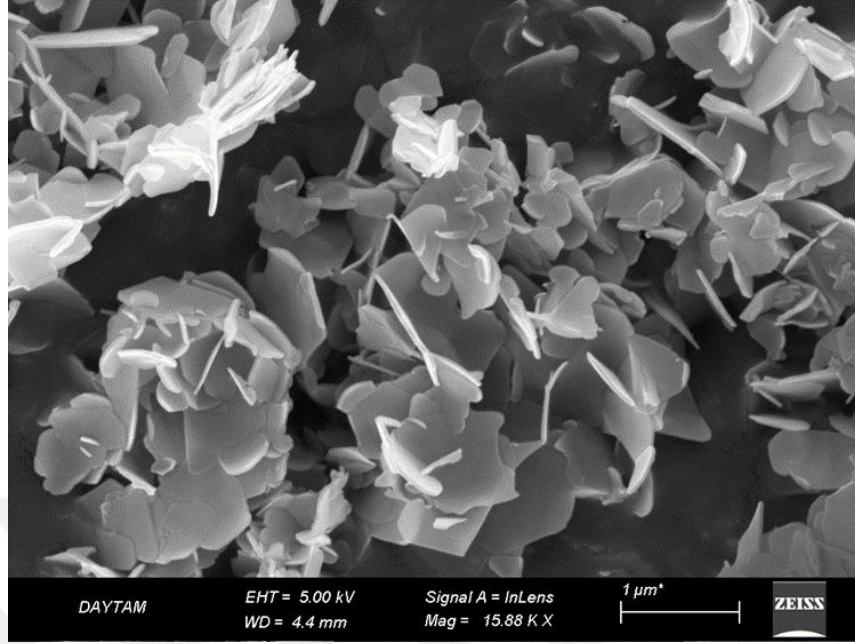
Sentezlenen örneklerin morfolojik yapılarına sürfaktanların etkisini incelemek amacı ile ZnSO_4 ve boraks ortamına misel konsantrasyonlarında SB12, SDS ve CTAB eklenerek oda sıcaklığında örnekler sentezlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.28–4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.28. ZnSO₄ + boraks + SB12'den sentezlenen örneğin SEM görüntüsü



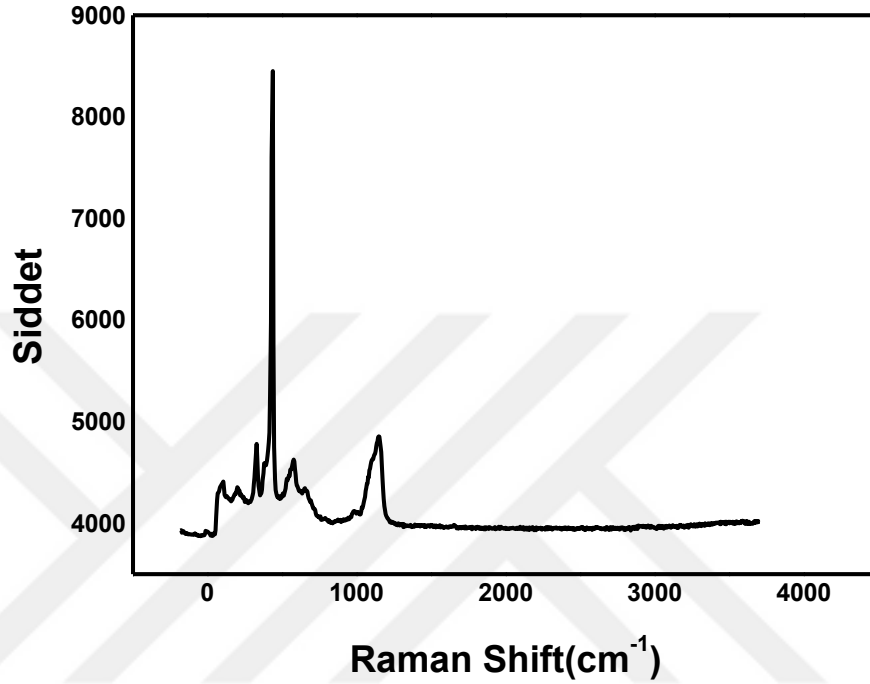
Şekil 4.29. ZnSO₄ + boraks + SDS'den sentezlenen örneğin SEM görüntüsü



Şekil 4.30. ZnSO_4 + boraks + CTAB'dan sentezlenen örneğin SEM görüntüsü

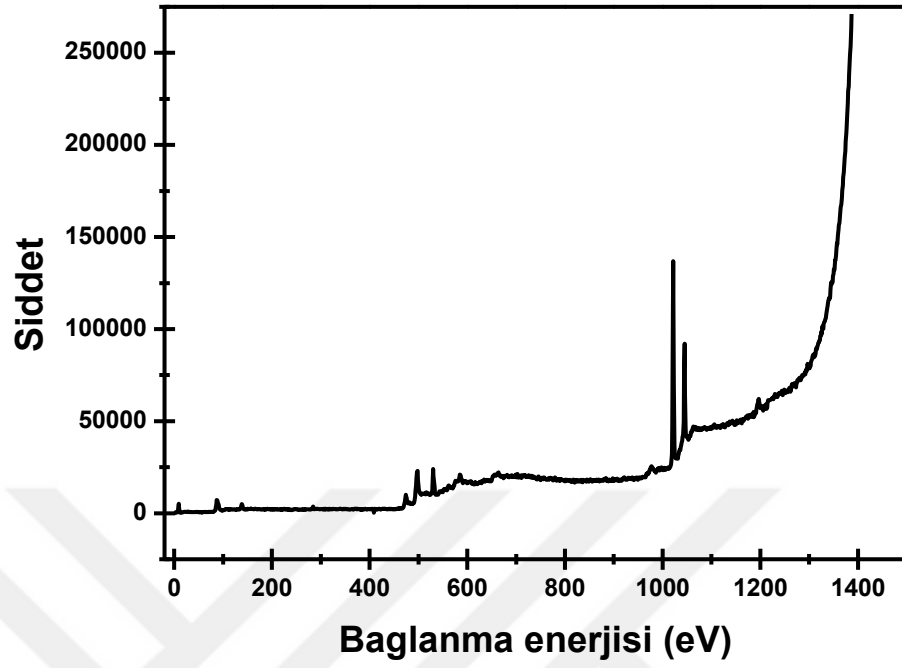
SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi SB12 sürfaktanı ile sentezlenen örneklerin sürfaktansız ortama benzer şekilde hegzagonal yapıda olduğu ve sürfaktanın yapıyı etkilemediği belirlenmiştir. Bunun aksine SDS ve CTAB sürfaktanlarının minerolojik yapıyı çok fazla etkilediği ve hegzagonal yapının bu ortamlarda yapraksı levha şekline dönüştüğü görülmektedir.

4.4. 1000°C’de Termal Bozunma İle Elde Edilen ZnO’in Raman ve XPS Analiz Sonuçları

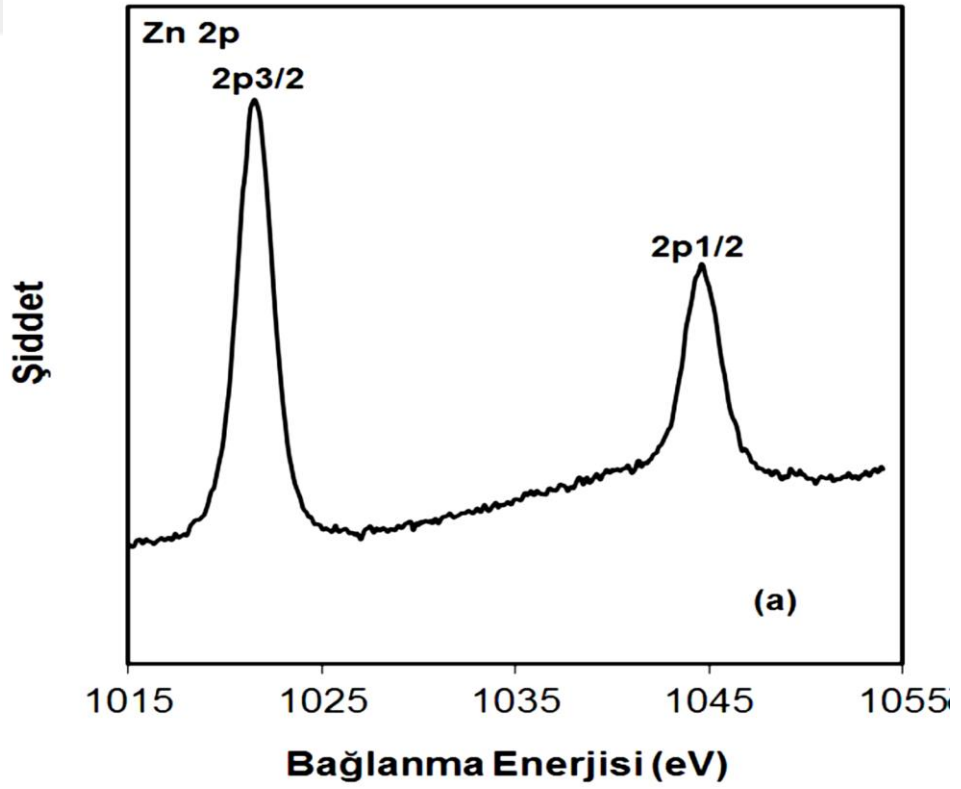


Şekil 4.31. 1000°C’de termal bozunma ile elde edilen ZnO’in Raman spektrumu

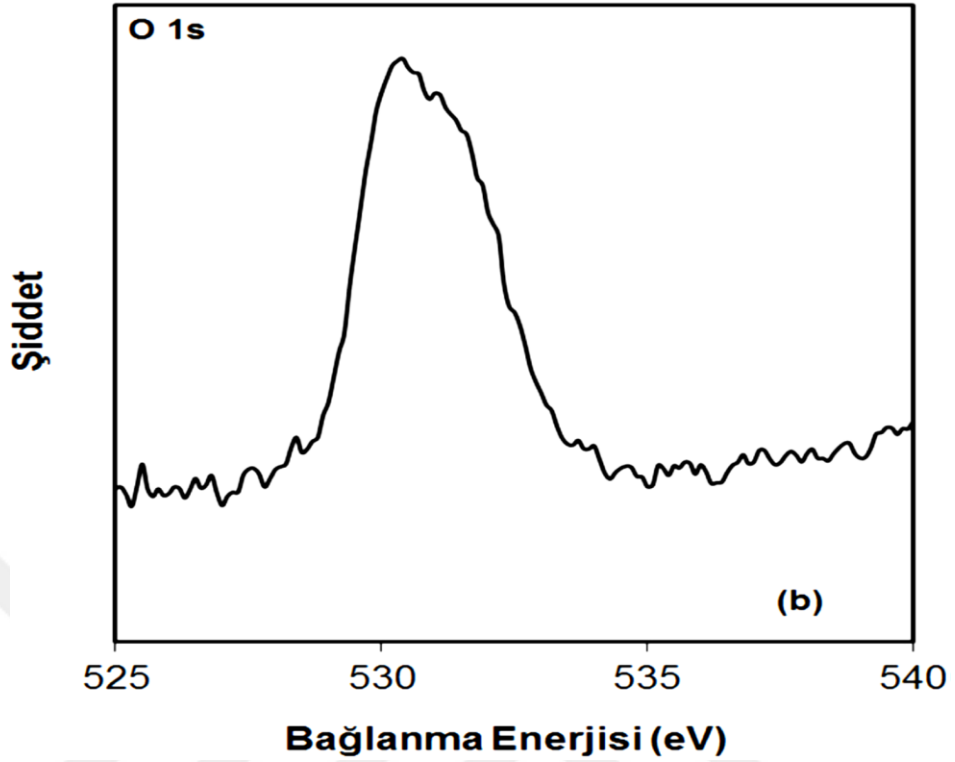
Raman spektroskopisi, malzemenin kalitesini, faz saflığını incelemek ve aynı zamanda fotonun serbest taşıyıcılarla taşınım özelliklerini ve etkileşimlerini anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. 1000°C’de kalsine edilerek elde edilen ZnO’in Raman spektrumları, Şekil 4.31’de gösterilmektedir. 322 cm^{-1} ’deki tepe $E_{2H}-E_{2L}$ foton modunu göstermektedir. 431 cm^{-1} ’deki tepe ZnO polar olmayan yüksek frekanslı optik foton (E_{2H}) moduna atfedilir. Bu karakteristik pikin varlığı, ZnO’lerin tek wurtzit fazdan oluştuğunu doğrulamaktadır. 568 cm^{-1} ’deki bant, büyük ölçüde oksijen boşluğu ile ilişkili olan $E1^{LO}$ moduna aittir (Iqbal *et al.* 2015). Herhangi bir ikincil faza ait spektrumlarda titreşimsel bir mod yoktur ve bu nedenle hazırlanan tüm örnekler XRD sonuçları ile desteklenmiş saf wurtzite yapıdadır.



Şekil 4.32. 1000°C’de termal bozunma ile elde edilen ZnO’in XPS spektrumu



Şekil 4.33. (devam)



Şekil 4.33. Termal bozunma ile elde edilen ZnO'e ait (a) Zn 2p'nin ve (b) O 1s'in XPS spektrumları

$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın termal bozunmasıyla elde edilen ZnO örneğinin yüzey bileşimlerini ve kimyasal durumlarını incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri yapıldı. XPS ile analiz edilen numunenin yüzey kimyasal bileşimleri, 0-1400 eV'luk bir bağlanma enerjisi aralığında ölçüldü. Sürekli fotoelektron salınımı nedeniyle, numune yüzeyi pozitif olarak yüklenmektedir. Pozitif yüklü yüzey, dışarı giden fotoelektronu çeker ve kinetik enerjisini azaltır. Termal bozunma ile elde edilen ZnO örneğinin XPS taranması sonucu Şekil 4.32'de verilmiştir. Spektrum, sadece ürünün saflığını gösteren O ve Zn'ye karşılık gelen piklerden oluşmaktadır. XPS analizinden elde edilen bağlanma enerjileri değerlerine göre, 531,17 eV civarında bir O_{1s} bağlanma enerjisinin Zn-O bağlarına karşılık geldiği Şekil 4.33'den görülmektedir. Bu, ZnO bileşiğinde oksijen atomlarının O^{2-} türleri olarak bulunduğunu göstermektedir. 1021,4 ve 1044,6 eV'da merkezlenen ZnO'nun bağlanma enerjisi, Şekil 4.33'de gösterildiği gibi, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} geçişlerine karşılık gelmektedir. Elde

edilen sonuçlar literatürde belirtilen ZnO'in değerleri ile eşleşmektedir (McCafferty and Wightman 1998).

4.5. Tane Boyutu

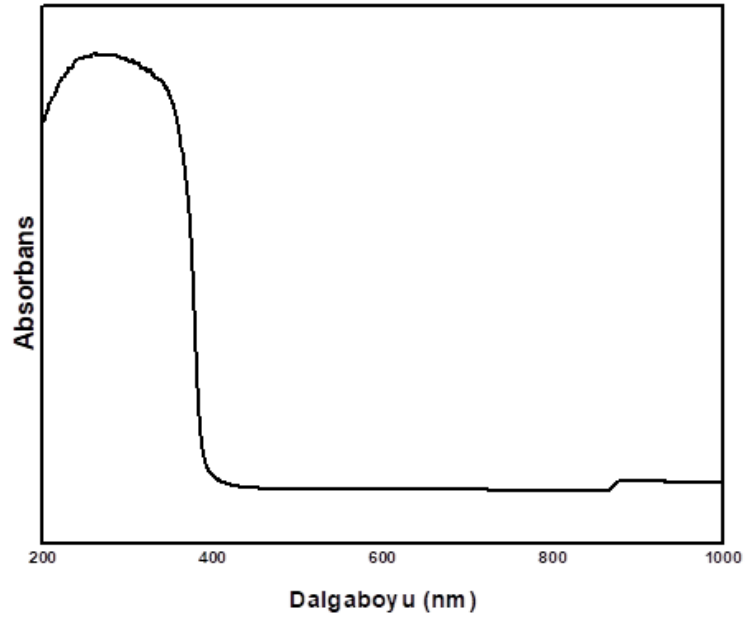
X-ışını kırınım deseninden, Scherrer Formülü kullanılarak tane boyutu hesaplanır:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (4.5)$$

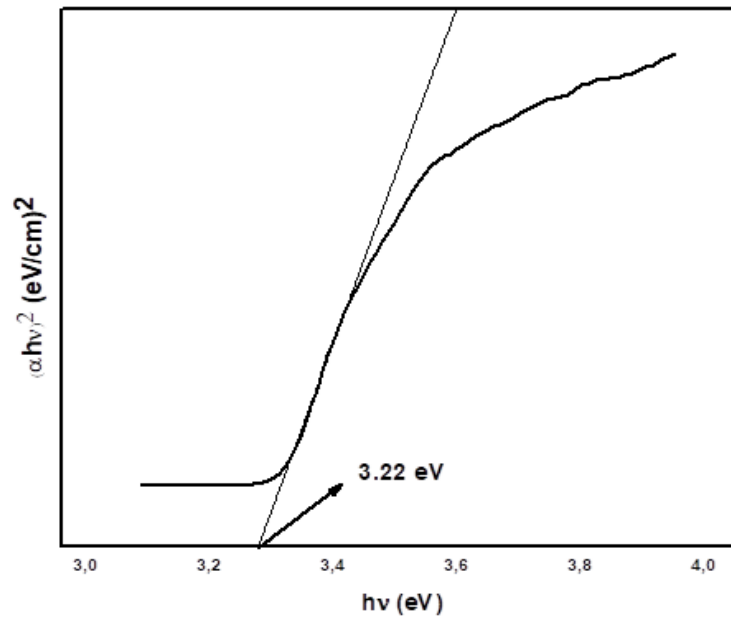
Eşitlik (4.5)'te D tane boyutu, λ kullanılan X-ışını dalgı boyu, β yarı maksimum şiddetin radyal çizgi genişliğı ve θ_B Bragg açısıdır. Burada β yarı maksimum genişliğı bulmak için XRD grafiğindeki en keskin pikin (101) yarısı alınır ve bu yarı değeri radyana çevrilerek elde edilir. Sadece 1000°C'de termal bozunma sonucu elde edilen ZnO'nun değeri yukarıdaki Scherrer denkleminde yerine yazılarak tane boyutu 49,44 nm olarak hesaplanmıştır.

4.6. ZnO'in Optiksel Karakterizasyonu

Verilen bir yarıiletkenin bant yapısı onun kullanım potansiyelinin anlaşılması için asıl olan özelliğidir ve özel bazı uygulamalarda kullanılacak malzeme seçimini belirleyen önemli bir kontrol parametresidir. Eğer bahsi geçen yarıiletken aygıt uygulamaları için kabul görmüş malzemeler arasında olıaksa, onun bant yapısı hakkında elde edilen bilgilerin doğruluğı son derece kritik bir öneme sahiptir.



Şekil 4.34. 1000°C’de kalsine edilen ZnO’in absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.35. 1000°C’de kalsine edilen ZnO’in yasak enerji değeri

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, metal oksit nanoparçacıkların optiksel özelliklerini belirlemek amacıyla oldukça yaygın bir şekilde kullanılan yararlı bir tekniktir. Şekil 4.34, termal bozunma ile elde edilen ZnO’in 200-1000 nm dalgaboyu

aralığında alınan tipik absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum, ~300 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir.

Direkt geçişli bir yasak enerji aralığına sahip olduğundan dolayı ZnO için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiğı lineerdir ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin x-ksenini yani enerji xksenini kestiğı nokta filmin optiksel yasak enerji değerini verir. Şekil 4.35'de gösterildiğı gibi $(\alpha h\nu)^2=0$ olduğu zaman ZnO için yasak enerji aralığı, literatürdeki değerlere oldukça benzer olan 3,22 eV olarak bulunmuştur.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında, gaz sensörler, polimer katkı maddeler, gübreler, pigmentler ve önemli endüstriyel öneme sahip bir malzeme olan ZnO elde etmek için bir öncü olarak kullanılan çinko hidroksi sülfatın boraks, HMT ve NaOH gibi bazik reaktanlar ile sentezlendi. Boraks ve HMT öncü maddeleri kullanıldığında $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH ortamında ise $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formunda sentezlendiği görülmektedir. Çinko hidroksi sülfatın HMT ve NaOH ortamlarında sentezlenmesine literatürde rastlanmasına karşın boraks ortamında sentezlenmesi ilk defa bu çalışmada yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ZnSO_4 ve boraksın reaksiyonu sonucunda çinko boratın oluşmadığı aksine boraksında HMT ve NaOH gibi bazik ortam oluşturduğu ve hidrolizi sonucunda $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun oluştuğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde her üç öncü madde ile sentezlenen örneklerin tabakalı levha şeklinde hegzagonal yapıda olduğu görülmektedir.

EDS sonuçlarında boraks ve HMT öncü maddeleri ile sentezlenen örneklerin O, S ve Zn değerlerinin birbirine yakın olduğu sonucu her iki ortamda elde edilen örneklerin $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan meydana geldiği ve XRD sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. NaOH ortamında elde edilen örneğin EDS sonuçlarının diğerlerinden farklı olduğu ve $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun sentezlendiği görülmektedir.

HMT ve NaOH ortamlarında yapılan çalışmaların literatürde mevcut olmasından dolayı bu çalışmada boraks ortamında sentezlenen çinko hidroksi sülfat ile karşılaştırma amacı ile incelenmiştir. Yapılan çalışmanın boraks ortamında sentezlenmesi amaçlandığından daha sonra incelenen parametreler ZnSO_4 ve boraks başlangıç maddeleri kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun termal bozunması ile minerolojik, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. TG/DTA analiz sonucunda, sentezlenen ürünün üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu ve

$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun 200°C 'de bozunması ile 2.5 mol H_2O 'yu kaybettiği ve $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ formuna dönüştüğü, 500°C 'de bozunma sonucunda $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ 'ün oluştuğu ve 1000°C 'de yapının tamamının bozunarak ZnO 'e dönüştüğü XRD sonuçları ile de teyit edilmiştir.

Oda sıcaklığında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmak amacı ile 40 , 60 ve 80°C 'de ZnSO_4 ve boraks ortamında sentezlenen örneklerin XRD sonucunda her üç sıcaklıkta da $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ elde edildiği ve örneklerin hegzagonal yapıda olduğu fakat 80°C 'de elde edilen örneklerin hegzagonal yapılarının bozulmaya başladığı tespit edilmiştir. Sentezlenen örneklerin morfolojik yapılarına sürfaktanların etkisinin incelenmesinde, misel konsantrasyonlarda SB12, SDS ve CTAB eklenmesi ile SB12 sürfaktanı ile sentezlenen örneklerin sürfaktansız ortama benzer şekilde hegzagonal yapıda olduğu ve sürfaktanın yapıyı etkilemediği, bunun aksine SDS ve CTAB sürfaktanlarının minerolojik yapıyı çok fazla etkilediği ve hegzagonal yapının bu ortamlarda yapraksı levha şekline dönüştüğü belirlenmiştir.

1000°C 'de kalsine edilen ZnO 'in Raman spektrumlarında 322 cm^{-1} 'deki tepe $\text{E}_{2\text{H}}-\text{E}_{2\text{L}}$ fonon modunu gösterdiği ve 431 cm^{-1} 'deki tepenin ZnO polar olmayan yüksek frekanslı optik fonon ($\text{E}_{2\text{H}}$) moduna ait olduğu belirlenmiştir. Bu karakteristik pikin varlığı, ZnO 'lerin sadece wurtzit fazdan oluştuğunu doğrulamaktadır. 568 cm^{-1} 'deki bant, büyük ölçüde oksijen boşluğu ile ilişkili olan E_1^{LO} moduna aittir. ZnO 'in saf wurtzit fazdan oluştuğu XRD sonuçları ile desteklenmiştir.

Termal bozunmasıyla elde edilen ZnO örneğinin yüzey bileşimlerini ve kimyasal durumlarını incelemek amacıyla yapılan XPS analizinde elde edilen spektrumların sadece ürünün saflığını gösteren O ve Zn'ye karşılık gelen piklerden oluştuğu ve 531.17 eV civarında bir $\text{O}_{1\text{s}}$ bağlanma enerjisinin Zn-O bağlarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu, ZnO bileşiğinde oksijen atomlarının O^{2-} türleri olarak bulunduğunu göstermektedir. 1021.4 ve 1044.6 eV 'da merkezlenen ZnO 'in bağlanma enerjisi, sırasıyla Zn $2\text{p}_{3/2}$ ve Zn $2\text{p}_{1/2}$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen ZnO 'in değerleri ile eşleşmektedir.

Elde edilen ZnO'nun optiksel özelliklerini belirlemek amacıyla UV-Vis absorpsiyon spektrumunda ~300 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Direkt geçişli bir yasak enerji aralığına sahip olduğundan dolayı ZnO için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği lineerdir ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin x- eksenini yani enerji eksenini kestiği nokta filmin optiksel yasak enerji değerini göstermektedir. ZnO için yasak enerji aralığı, literatürdeki değerlere oldukça benzer olan 3,22 eV olarak bulunmuştur.

Daha sonraki çalışmalarımızda, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun termal bozunması ile edilen ZnO'nin farklı sıcaklıklarda dielektrik sabitleri incelenerek farklı yöntemlerle elde edilen ZnO değerleri ile kıyaslama yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- Akgül G., 2011. Structural Characterization of Co Doped ZnO Nanocrystals by X-Ray Absorption Spectroscopy. Phd. Thesis, Çukurova University Institute of Natural and Applied Sciences, Adana.
- Akgül M.C., 2012. A Parametric Study on Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanowires With Various Zinc Salts. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doğal ve Uygulamalı Bilimleri Enstitüsü.
- Amin, G. 2012. ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, Norrköping, Sweden.
- Arda, M., 2010. İyonik-Noniyonik Sürfaktan Karışımlarının Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Arıg, E. 2010. Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arizaga, G.G. C., Satyanarayana, K.G., Wypych, F. 2007. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. Solid State Ionics 178, 1143–1162.
- Arpacı Koç, D., 2014. Polistiren/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aşar, N. 2011. Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Sentezlenmesi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aybek, A.Ş. 1996. Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Babür, G. 2012. Sol-jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Tokat.
- Bear, I. J., Grey, I. E., Newnham, I. E., Rogers, L. J., 1987. The ZnSO₄. 3Zn(OH)₂-H₂O system. I. Phase formation. Australian journal of Chemistry, 40(3), 539-556.
- Biçer M., 2008. Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Castaneda, L., 2009. Synthesis and characterization of ZnO micro- and nanocages, Acta Materialia, 57, 1385-1391.
- Cui, Q.Y., Yu, K., Zhang, N., Zhu, Z.Q. 2008. Porous ZnO nanobelts evolved from layered basic zinc acetate nanobelts. Appl. Surf. Sci. 254, 3517–3521.
- Çakır, A.Ç. 2011. Farklı Nanokristal Yapılarında Çinko Oksit (ZnO) Sentezi ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Dağcı, K. 2015. Poli(Pyronin Y) İnce Filmlerinin ve Müstakil Grafen/Poli(Pyronin Y)/Gümüş Nanopartikül Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve

- Nitritin Amperometrik Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Darezereshki E., Alizadeh M., Bakhtiari F., Schaffie M., Ranjbar M., 2011. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions, *Applied Clay Science* 54, 107–111.
- Deveci, M. 2016. Fotovoltaik Uygulamalar İçin ZnO Nanotel Sentezi Ve Elektrooptik Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Earnest, C.M. 1984, Modern thermogravimetry, *Anal. Chem.* 56, 1471A.
- Enderby, J. and Dowling, A., 2004. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal academy of Engineering Report, London.
- Erbilen, E., 2010. Mn Katkılı CdS Nano Parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Erdoğan, B. 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Kobalt Oksit Filmlerinin Fiziksel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Esser, P., Göpel, W. 1980. Physical Adsorption On Single Crystal Zinc Oxide. *Surface Science*, 97(2-3), 309-318.
- Eşgin H. 2014. Kobalt Oksit Filminin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Evans, D.G., and Duan X. 2006. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Commun.* 485–496.
- Farnsworth, M., Kline, C.H. Zinc Chemical, Zinc Development Association. First Edition, 1973.
- Fox, M., 2001. Optical properties of Solids, Oxford Master Series in Condensed matter Physics, Oxford University Press, 305.
- Gao, X.D., Li, X.M., Yu, W.D., Peng, F., Zhang, C.Y. 2006. Oversized hexagonal nanosheets of layered zinc hydroxysulfates via the hexamethylenetetramine-mediated solution route. *Mater. Res. Bull.* 41, 608–611.
- Geçgel, Ü., 2008. Polimer-Sürfaktan Etkileşimi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Gupta, A., Bhatti, H.S., Kumar, D., Verma, N.K. and Tandon, R.P., 2006. Nano and bulk crystals of ZnO: synthesis and characterization, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* , 1, 1-9.
- Gür, E., 2003. II-VI Bileşik Yarı İletken Çinko Oksit'te Nokta Kusurların Elektriksel İletkenliğe Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.
- He, P., Gao, X. D., Wu, L. B., Jiang, Z. W., Wang, C. L., Li, X. M., 2013. Porous ZnO sheets transformed from zinc sulfate hydroxide hydrate and their photoluminescence performance. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 29(4), 874-880.
- Huang, J.R., Wu, Y.J., Gu, C.P., Zhai, M.H., Sun, Y.F., Liu, J.H. 2011. Fabrication and gas-sensing properties of hierarchically porous ZnO architectures. *Sens. Actuators B: Chem.* 155, 126–133.
- Hwang, S.H., Han, Y.S., Choy, J.H., 2001. Intercalation of Functional Organic Molecules with Pharmaceutical, Cosmeceutical and Nutraceutical Functions into

- Layered Double Hydroxides and Zinc Basic Salts. *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 1019–1022.
- Iqbal, J., Safdar, N., Jan, T., Ismail, M., Hussain, S. S., Mahmood, A., Mansoor, Q. 2015. Facile Synthesis As Well As Structural, Raman, Dielectric And Antibacterial Characteristics of Cu Doped ZnO Nanoparticles. *Journal Of Materials Science and Technology*, 31(3), 300-304.
- İnan, Y., 2012. Nano Boyutlu Çinko Borat Sentezinde Reaksiyon Koşullarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jang, E.S., Won, J.H., Kim, Y.W., Cheng, Z., Choy, J.H. **2010**. Synthesis of porous and nonporous ZnO nanobelt, multipod, and hierarchical nanostructure from Zn-HDS. *J. Solid State Chem.* 183, 1835–1840.
- Jones F. W. 1938. The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method. *Proc. R. Soc, London*, 166, 14-43.
- Karakız, M. 2008. Farklı Çözeltiler Kullanılarak Üretilen ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Li, W.J., Shi, E.W., Zhong, W.Z., Yin, Z.W. 1999. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth*, 203, 186–196.
- Liao, K. T. 2011. Fabrication and Characterization of ZnO/CuO Core-Shell Nanowire Arrays. Master Thesis, National Sun Yat-San University.
- Look, D.C. 2001. Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Materials Science and Engineering, B*, 80(1-3), 383-387.
- Machovsky, M., Kuritka, I., Sedlák, J., Pastorek, M., 2013. Hexagonal ZnO porous plates prepared from microwave synthesized layered zinc hydroxide sulphate via thermal decomposition. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 4002-4007.
- Major, S., Kumar, S., Bhatnagar, M., Chopra, K.L., 1986. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 49(7), 394-396.
- McCafferty, E., Wightman, J.P. 1998. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method, *Surf. Interface Anal.* 26, 549-564.
- Mende, L. and Driscoll, J., 2007. ZnO nanostructures, defects and devices, *Materials Today*, 10, 40-47.
- Moezzi, A., Cortie, M. B., McDonagh, A. M., 2013. Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide. *Dalton Transactions*, 42(40), 14432-14437.
- Moezzi, A., McDonagh, A. M., Cortie, M. B., 2012. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical engineering journal*, 185, 1-22.
- Morkoç, H., Özgür Ü. 2009. Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH.
- Newman, S.P. and Jones, W. 1999. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. *J. Solid State Chem.* 148 (1), 26–40.
- Niasari-Salavati, M., Davar, F. and Mazaheri, M., 2008. Preperation of ZnO nanoparticles from [bis(acetylacetonato)zinc(II)]-oleylamine complex by thermal decomposition, *Materials Letters*, 62, 1890- 1892.

- Odnevall, I., Leygraf, C. 1994. The formation of $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a rural atmosphere. *Corrosion science*, 36(6), 1077-1087.
- Odnevall, I., Westdahl, M., 1993. Zinc chlorohydroxosulfates: newly-discovered corrosion products on zinc. Structure determination of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and x-ray study of $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Corrosion science*, 34(8), 1231-1242.
- Oh, J.M., Biswick, T.T., Choy, J.H. J. 2009. Layered nanomaterials for green materials. *Mater. Chem.* 19, 2553–2563.
- Okuyama, K. and Lenggoro, I., 2003. Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58, 537-547.
- Othman, M.R., Helwani, Z., Martunus, W.J.N. Fernando, 2009. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Appl. Organomet. Chem.* 23, 335–346.
- Ömür, T. 2017. Karbon Nanotüp/Metilen Mavisi Kompozit Kâğıt Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nitritin Amperometrik Tayininde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Özgür , Ü., Alivov ,I., Liu , C., Teke, A., 2005. Comprehensive review of ZnO materials and devices. *journal of applied physics*, 98, 2-103.
- Öztürk, A. 2015. İki Elektrotlu Hücrelerde Grafen/sds Süspansiyonlarının Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Grafen İnce Filmlerinin Elektrokatalitik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pan, H.C. 1990. Defect Structure of Undoped and Doped ZnO Thin Films (Doctoral dissertation. Northwestern University.
- Peng, H., Dong, G.X., Bin, W.L., Wu, J.Z., Lu, W.C., Min, L.X. 2013. Porous ZnO Sheets Transformed from Zinc Sulfate Hydroxide Hydrate and Their Photoluminescence Performance. *Acta Phys.-Chim. Sin.* 29 (4), 874-880.
- Polat, E. G., 2009. Sol jel yöntemi ile bakır ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin üretilmesi optik ve mikroyapısal karakterizasyonu. Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Rajamathi, M., Thomas, G.S., Kamath, P.V., 2001. The many ways of making anionic clays. *Journal of Chemical Sciences*, 113, (5–6), 671–680.
- Rajivgandhi, S., Kumar, A. D., Sundareswaran, R., Vineeth, V. 2015. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Technology, Science and Engineering*, 1(5), 73-78.
- Ramesh T. N. and Madhu L., 2015. Thermal Decomposition Studies of Layered Metal Hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co), *International Journal of Inorganic Chemistry*, 536470, 11.
- Rossignol, C., Verelst, M., Dexpert-Ghys, J. and Rul, S., 2006. Synthesis of undoped ZnO nanoparticles by spray pyrolysis, *Advanced in Science and Technology*, 45, 237-241.
- Shao, Z.B., Wang, C.Y., Geng, S.D., Sun, X.D. and Geng, S.J., 2006. Fabrication of nanometer-sized zinc oxide at low decomposing temperature. *Journal of Materials Processing Technology*, 178, 247- 250.
- Singh, P., Kumar, A., Deepak and Kaur, D., 2007. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth*, 306, 303-310.

- Staminirova, T., Petrova, N., Kirov, G. 2016. Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals. *J Therm Anal Calorim.* 125, 85–96.
- Toplan, H.Ö. 1998. Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tüfekçi S., 2010. Mikroemülsiyon Çözeltilerinin Fiziksel Özellikleri, Polimer–Süpfaktan Etkileşimleri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Waitkins, G. R., Crawford, J. B., 1964. U.S. Patent No. 3, 136,647. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Westfall, D. G., Amrani, M., Peterson, G. A., 1999. Water solubility of zinc fertilizer: does it matter. *Better Crops*, 83(2), 18-20.
- Xu, F., Lu, Y., Xie, Y., Liu, Y. 2009. Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution. *Materials & Design.* 30 (5), 1704-1711.
- Xue, L., Mei, X., Zhang, W., Yuan, L., Hu, X., Huang, Y., Yanagisawa, K., 2010. Synthesis and assembly of zinc hydroxide sulfate large flakes: Application in gas sensor based on a novel surface mount technology. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 147(2), 495-501.
- Yakar, S.S. 2010. ZnO Tozunun Yüksek Enerjili Öğütme Davranışlarının İncelenmesi ve Bu Tozlardan Hareketle ZnO Katkılı Polimer Kompozitlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yurdugüzel, B. 2011. Co-Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Elektriksel ve Yapısal Özellikleri, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Zaman, S. 2012. Synthesis of ZnO, CuO and their Composite Nanostructures for Optoelectronics, Sensing and Catalytic Applications. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, SE-601 74, Norrköping, Sweden.
- Zhang, F.Z., Xiang, X., Li, F., Duan, X. 2008. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. *Catal. Surv. Asia*, 12, 253–265.
- Zhang, J., Zhang, F., Ren, L., Evans, D.G., Duan, X. 2004. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions. *Mater. Chem. Phys.* 85, 207–214.
- Zhang, W.X. and Yanagisawa, K. 2007. Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO. *Chem. Mater.* 19, 2329–2334.
- Zhong, Q., Huang, X., Duan, J., Liu, J., Sun, F., He, X. 2008. Preparation and characterization of ZnO porous plates. *Mater. Lett.* 62, 188–190.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 2010 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi'nden 2015 yılında Kimya Mühendisi unvanıyla mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

