

**GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİNDE HEDEF
MALZEME OLARAK KULLANILMAK ÜZERE
YÜKSEK SAFLIKTA NANO BOYUTLU
SnO₂ TOZ ÜRETİMİ**

Cem AÇIKSARI
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz - 2014

Bu tez çalışması TÜBİTAK-RFBR İkili İşbirliği projesi kapsamında TÜBİTAK tarafından (Proje Numarası: 111M670) ve Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından desteklenmiştir (Proje Numaraları: 1303F056 ve 1305F086).

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Cem AÇIKSARI'nın “Gaz Sensörü Üretiminde Hedef Malzeme Olarak Kullanılmak Üzere Yüksek Safılıkta Nano Boyutlu SnO₂ Toz Üretimi” başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 09.07.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİNDE HEDEF MALZEME OLARAK KULLANILMAK ÜZERE YÜKSEK SAFLIKTA NANO BOYUTLU SnO₂ TOZ ÜRETİMİ

Cem AÇIKSARI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI
II. Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL

2014, 111 sayfa

Gaz sensörü uygulamalarında, SnO₂ esaslı malzemeler çeşitli gazları düşük konsantrasyonlarda bile kolaylıkla algılayabilme yeteneğine ve yüksek gaz hassasiyetine sahip olması, kolay tasarımı ve diğer sensör malzemelerine göre daha ucuz olmasından dolayı en çok tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır. Gaz sensörlerinin en kritik özelliği olan gaz hassasiyetini etkileyen malzeme özellikleri tane boyutu ve saflık derecesidir. Tane boyutunun 6 nm ve altında, malzeme saflık seviyesinin de kütlece >%99.95 olması beklenmektedir. Görüldüğü gibi, yüksek saflıkta, nano boyutlu, kontrol edilebilir tane boyut ve dağılımına sahip malzeme sentezinde, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında hidrotermal süreç en uygun üretim yöntemidir. Bu kapsamda, çalışmanın bilimsel amacı, hidrotermal yöntemle sentez süresince SnO₂ partikülleri oluşum ve büyüme mekanizmasının süreç parametreleri (başlangıç maddesi derişimi ve sentez süresi) yardımıyla anlaşılmasıdır. Çalışmanın teknolojik amacı ise, üretilen SnO₂ tozundan hazırlanan hedef malzemeden magnetron sıçratma tekniğiyle SnO₂ esaslı ince film gaz sensörü üretim koşullarının belirlenmesidir. Süreç boyunca SnO₂ toz oluşum mekanizmasının anlaşılması için, başlangıç maddesi derişimi 0.025-1.0 M aralığında çalışılmıştır. Başlangıç maddesi derişimi 0.025 M'dan 0.1 M'a çıkarıldığında, SnO₂ tane boyutunun arttığı; 0.1 M'dan 1.0 M'a artırıldığında tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Yani, toz oluşum mekanizması 0.1 M kritik başlangıç maddesi derişiminde Ostwald irileşmesinden klasik çekirdeklenme teorisine kaydığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, SnO₂ büyüme mekanizması 1.0 M başlangıç maddesi derişiminde, sentez süresine (1-24 saat) bağlı olarak incelenmiş ve difüzyon kontrollü olduğu gözlenmiştir. Üretilen SnO₂ tozları ince film gaz sensörü sentezinde kullanılmak üzere hedef malzeme haline getirilmiştir. Farklı kompozisyonlarda ZnO katkılı olarak sentezlenen SnO₂ filmlerinden, atomik %0.55 Zn kompozisyonunda olanın düşük çalışma sıcaklıklarında en yüksek gaz hassasiyetine sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalay oksit (SnO₂), hidrotermal sentez, nano boyutlu partiküller ve oluşum mekanizması, gaz sensörü

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF HIGH PURITY NANOSIZED SnO₂ POWDER USED AS TARGET MATERIAL FOR GAS SENSOR APPLICATIONS

Cem AÇIKSARI

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Materials Science and Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI
Co-Supervisor: Doç. Dr. Emel ÖZEL

2014, 111 pages

In gas sensor applications, SnO₂-based systems are the most promising materials which are capable of sensing a large number of gas species easily, offer high sensitivity, simpler design, and relatively inexpensive components. The most important factors affecting the critical gas sensor property known as gas sensitivity are the actual grain size and purity level of the sensing material. It is expected that grain size should be less than 6 nm and purity level is higher than 99.95% by weight for the gas materials. Thus, hydrothermal synthesis is the one of the most useful methods among the others to produce nanosized SnO₂ powders with high purity, controlled particle size and distribution. The scientific objective of this study was to develop an understanding about the formation and growth mechanism of SnO₂ powders as a function of initial cation concentration (0.025-1.0 M) and treatment time (1-24 h). The technological objective of this study was to determine the processing conditions of magnetron sputtered SnO₂ based thin film gas sensors from target materials produced by hydrothermal synthesis. First, initial cation concentration increases from 0.025 to 1.0 M in order to understand SnO₂ formation mechanism during hydrothermal synthesis. As initial cation concentration increases from 0.025 to 0.1 M, particle size increases. However, as initial cation concentration increases 0.1 to 1.0 M, particle size decreases. It is observed that mechanism of particle formation shifts from Ostwald ripening to classical nucleation theory at critical cation concentration (i.e., 0.1 M in this study). It has also observed that particle growth mechanism is diffusion controlled for 1.0 M cation containing system. Hydrothermally produced SnO₂ powders were used as target materials for synthesis of ZnO doped thin film gas sensors at different composition. It is observed that 0.55% Zn (by atomic) doped SnO₂ film exhibits highest gas sensitivity at lower working temperature.

Keywords: Tin oxide (SnO₂), hydrothermal synthesis, nanosized particles and formation mechanism, gas sensor

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, birden fazla ulusal ve uluslararası çalışma ortamı içerisinde bulunmamı sağlayan, lisans döneminden bu yana vermiş olduğu proje tabanlı çalışmalarla teknik olarak kendimi geliştirmemde yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Proje çalışmalarımız boyunca fikir ve önerileriyle yol gösteren, herhangi bir problemle karşılaştığımızda hemen kapısında bittiğimiz ve tez çalışmasında 2. danışmanlığımı üstlenen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Emel ÖZEL'e,

Hazırladığımız hedef malzemelerin ince film gaz sensörüne dönüştürülmesini sağlayan ve karakterizasyon sürecini gerçekleştiren, TÜBİTAK projemiz süresince birlikte çalıştığımız, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hem Rusya'da hem de Türkiye'de keyifli zaman geçirdiğim saygıdeğer Prof. Dr. Stanislav REMBEZA ve Prof. Dr. Ekaterina REMBEZA'ya,

Hafta içi ve hafta sonu saat gözetmeden her türlü çalışma ortamını bize sağlayan, kapıları kapanmayan, ışığı sönmeyen Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına ve Seramik Araştırma Merkezi ve çalışanlarına,

Laboratuvara ilk başladığım zamanlarda, tez çalışması dönemlerinde olmalarına rağmen ayırmış oldukları kıymetli zamanlarından dolayı Güneş Alp YAKABOYLU ve Özcan ÖZMEN'e, laboratuvar çalışmalarına birlikte başladığım, birçok çalışmayı keyifli bir şekilde ortak yürüttüğümüz laboratuvardan ayrıldıktan sonra yeri dolmayan sevgili arkadaşım Yasemin GÜLDOĞAN'a, proje çalışmalarımız boyunca birlikte çalıştığım, onca problemin üstesinden gelmemizde önemli emeği olan, laboratuvardaki en zor zamanlarda yanımda olan arkadaşım İkbal Gözde TUNCOLU'na, disiplinli ve düzenli çalışmalarıyla her zaman örnek alacağım laboratuvarımızın en değerli araştırmacılarından biri olan Araş. Gör. Yasemin ÇELİK'e, tecrübesiyle her soruma cevap vermeye çalışan ve vaktini ayıran Ali ÇELİK'e, laboratuvarımıza sonradan katılmasına rağmen kısa süre içerisinde iyi anlaştığımız, neşesi ile enerjimizi arttıran, çok güzel bilimsel tartışmalar yaptığım, gün içerisinde birçok kez hal hatır sormasıyla unutulmazlar arasına giren sevgili arkadaşım Şükrü CAN'a, yüksek enerjisi ile grubumuzun neşe kaynağı olan arkadaşım Uğur Can ÖZÖĞÜT'e, grubumuza sonradan katılan, laboratuvar düzenlemesini ve sorumluluğunu üstlendiğimiz arkadaşım Burcu Ceren DABAK ve diğer SCPG üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans dönemimde arka laboratuvarımda çalışan, çoğu vaktimizi beraber geçirdiğimiz, hem sosyal hem de teknik anlamda yardımlarını esirgemeyen lisans döneminden beri güzel bir arkadaşlığımız olan Ufuk AKKAŞOĞLU'na, Mikroskop çalışmalarında önemli görüşlerini aldığım, çok

güzel vakit geçirdiğim, yüksek lisansı bitirdiğinde çalışmaya başladığı enstitüden dolayı gurur duyduğum ama ayrılmasından dolayı da üzüldüğüm değerli arkadaşım Yusuf Eren SUYOLCU'ya, TEM çalışmalarında gece gündüz hiç düşünmeden vaktini ayırdığı, değerli fikirleriyle çalışmalarına yol gösteren arkadaşım Pınar KAYA'ya, lisans döneminin başlarından yüksek lisansa ilk başladığım zamana kadar her zaman yanımda olan, hayatımızı birlikte yönlendirdiğimiz sevgili arkadaşım Alperen OĞUZ'a, neşeli ve güzel bir ekip oluşturduğumuzu düşündüğüm hepsi Karşıyakalı olan yoğun dönemimde kafamı daha rahat toparlamamı sağlayan, güzel dostlar edindiğim E.M.K grubuna teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi'nin bana kazandırdığı en güzel şey olan, tam 8 senedir yanı başımda bulunan, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, kariyer ve hayat planımızı birlikte yaptığımız sevgili Ayşegül BAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, buralara gelmemde en büyük emeğe sahip olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, enerji ve güç kaynağı olan AİLEME çok teşekkür ederim.

Cem AÇIKSARI
2014 – Eskişehir

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KALAY OKSİT (SnO₂) FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	3
3. KALAY OKSİT ESASLI GAZ SENSÖRLERİ	5
3.1. Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması	5
3.2. SnO ₂ Gaz Sensörü Çalışma Prensipleri.....	8
3.3. Gaz Sensörü ve Malzeme Özelliklerinin İlişkilendirilmesi	10
3.4. Gaz Sensörü Çeşitleri ve Üretim Yöntemleri	16
4. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ TOZ ÜRETİMİ	20
4.1. İleri Teknoloji Seramikleri Toz Üretim Yöntemlerinin Sınıflandırılması .	20
4.2. Partikül Oluşum Mekanizmaları	24
4.3. Hidrotermal Yöntemle Toz Sentezi	27
4.4. Çöktürme Sürecinin Temelleri.....	30
4.4.1. Çekirdeklenme	32
4.4.2. Büyüme	38
4.5. Hidrotermal Yöntemle SnO ₂ Toz Sentezi	42
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
5.1. Ticari SnO ₂ Tozunun Karakterizasyonu ve Saflaştırılması	46
5.2. Hidrotermal Yöntemle SnO ₂ Toz Sentezi	45
5.3. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen SnO ₂ Tozları Karakterizasyonu	48

5.4. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen SnO ₂ Tozlarından İnce Film Gaz Sensörü Üretimi	49
5.4.1. SnO ₂ hedef malzeme üretimi.....	49
5.4.2. SnO ₂ esaslı ince film gaz sensörü üretimi.....	52
6. SONUÇLAR	56
6.1. Ticari SnO ₂ Tozunun Karakterizasyonu ve Saflaştırılması	56
6.2. Hidrotermal Yöntemle SnO ₂ Toz Sentezi.....	60
6.2.1. Hidrotermal sentez öncesi ara ürün (jel) sentezi.....	60
6.2.2. Hidrotermal sentez süresince faz gelişimi.....	64
6.2.3. Başlangıç konsantrasyonu etkisi	71
6.2.4. Sentez süresi etkisi	80
6.3. SnO ₂ Hedef Malzeme Üretimi	87
6.4. SnO ₂ Esaslı İnce Film Gaz Sensörü Üretimi	95
7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Kalay oksit (SnO_2) kristal yapısı.....	3
3.1.	Yüzeye tutunmuş oksijen iyonlarından dolayı SnO_2 yüzeyinde oluşan elektronca fakir bölgenin şematik gösterimi.....	9
3.2.	Oksitleyici ve indirgeyici gaz ortamında SnO_2 gaz sensörü çalışma mekanizmasının şematik gösterimi.....	10
3.3.	Saf SnO_2 gaz sensörünün 800 ppm $\text{H}_2(\text{g})$ ve $\text{CO}(\text{g})$ ortamında kristalit boyutuna bağlı olarak gaz hassasiyetinin değişimi.....	11
3.4.	Yarı iletken metal oksitlerde tane boyutuna bağlı olarak görülen 3 farklı elektriksel iletim modeli: (A) $D \gg 2L$ tane sınırı kontrollü, (B) $D \geq 2L$ boyun kontrollü, (C) $D < 2L$ tane kontrollü	13
3.5.	Sensör dizaynlarının şematik gösterimi (a) sinterlenmiş blok gaz sensörü ve (b) gözenekli tıpa gaz sensörü.....	18
3.6.	Tipik ince ve kalın film gaz sensörü şematik gösterimi.....	19
4.1.	(a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katı hal faz dönüşümü ve (b) katı hal senteziyle BaTiO_3 partikül oluşumu şematik gösterimi.....	25
4.2.	Hidrotermal sentezde çözünme tekrar kristallenme mekanizmasıyla BaTiO_3 oluşumu şematik gösterimi	26
4.3.	Bazı ileri teknoloji seramik tozları sentez yöntemlerinin karşılaştırılması	29
4.4.	Farklı tip çöktürme sistemleri için çözünürlük eğrileri: A eğrisi:izotermal çözünürlük; B eğrisi:çözünürlüğün pozitif sıcaklık katsayısı; C eğrisi:çözünürlüğün negatif sıcaklık katsayısı.....	31
4.5.	Doygunluk oranına bağlı olarak, S, çekirdekçik oluşumuyla Gibbs serbest enerjideki değişimi (Klasik çekirdeklenme teorisi).....	34
4.6.	Doygunluk oranına bağlı olarak, S, kritik çekirdekçik boyutundaki değişim (Klasik çekirdeklenme teorisi)	35
4.7.	Farklı doyumluk oranlarında, birim hacimdeki çekirdekçik konsantrasyonunun, kritik boyuta göre değişimi	35

4.8. Aşırı doygunluk oranına bağlı olarak partikül miktarı ve boyutunun değişimi.....	36
4.9. Arayüz kontrollü büyümede, partikül yüzeyinde (a) tek çekirdekli (b) çok çekirdekli büyüme süreçleri ve (c) yeni tabaka oluşum evresi.....	40
4.10. Çökürme süreciyle sentezlenen kristalin (partikülün) büyüme süreci aşamalarının şematik gösterimi (a) çözünen moleküllerin taşınımı ve (b) her bir aşama için karşılık gelen enerji değişimleri.....	41
4.11. Sıvı çözeltiden sentezde, partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesinde çözünen konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.....	42
4.12. Farklı toz sentezi metotlarıyla üretilen SnO ₂ partiküllerinin üretim metoduna bağlı olarak boyut ve dağılımlarındaki değişim.....	45
5.1. Hidrotermal sentezle SnO ₂ toz üretimi akış şeması.....	47
5.2. SnO ₂ tozunda bağlayıcı giderme süreci.....	50
5.3. Hidrotermal sentezle üretilen SnO ₂ tozunun şekillendirilmesi ve sinterlenmesi süreci.....	52
5.4. SnO ₂ esaslı filmlerin sentezi için hazırlanan hedef malzemelerin vakum ünitesine dizilimi.....	53
5.5. Hidrotermal sentezle üretilen SnO ₂ tozundan hazırlanan hedef malzemelerden film üretimi akış şeması.....	55
6.1. Ticari SnO ₂ tozunun XRD deseni.....	56
6.2. Ticari SnO ₂ tozunun SEM görüntüsü.....	57
6.3. 0.2 M'lık SnCl ₄ çözeltisinden farklı pH değerlerinde çöktürülen jellerin XRD desenleri.....	61
6.4. Sn(OH) ₄ ya da SnO ₂ pH-çözünürlük diyagramı.....	61
6.5. pH 9.0'da farklı başlangıç maddesi derişiminden (0.1-1.0 M) direkt çöktürülen jellerin XRD desenleri.....	62
6.6. 0.2 M başlangıç madde derişiminden çöktürülen jelin ısı davranışı.....	63

6.7. 0.5 M başlangıç madde derişiminden çöktürülen jel ve bu jelden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO ₂ tozunun XRD desenleri	65
6.8. 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO ₂ FTIR spektrumu	65
6.9. 0.5 M başlangıç maddesi derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO ₂ TGA-DTA eğrisi	66
6.10. Farklı başlangıç madde derişiminden (0.1-0.5 M) 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenmiş SnO ₂ tozlarının (a) TGA ve (b) DTA eğrileri	67
6.11. 0.5 M başlangıç maddesi derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO ₂ partiküllerinin aglomera boyut dağılımı	68
6.12. 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenmiş SnO ₂ partiküllerinin (a) TEM ve (b) SEM görüntüleri	69
6.13. Farklı başlangıç madde derişiminden (0.025-1.0 M) 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO ₂ partiküllerinin XRD desenleri	71
6.14. 200°C’de 24 saat süreyle (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.2, (e) 0.5 ve (f) 1.0 M başlangıç maddesi derişiminden sentezlenen SnO ₂ partiküllerinin TEM görüntüleri	74
6.15. Başlangıç maddesi derişiminin hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO ₂ (a) tane boyutu ve (b) yüzey alanı üzerine etkisi	77
6.16. pH 9.0’daki jel süspansiyonundan 200°C’de 24 saat süreyle yapılan hidrotermal sentezde farklı başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül oluşumu ve gelişimi süreçleri şematik gösterimi	78
6.17. Farklı sentez sıcaklıklarında 200°C’de sentezlenmiş SnO ₂ partiküllerinin XRD desenleri	80
6.18. 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C’de farklı sentez sürelerinde (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 ve (e) 24 saat sentezlenmiş SnO ₂ partiküllerinin TEM görüntüleri	83

6.19. 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C’de sentezlenen partiküllerin sentez süresinin (a) tane boyutu ve (b) yüzey alanı üzerine etkisi	84
6.20. pH 9.0’daki jel süspansiyonundan 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C’de sentezlenen SnO ₂ partiküllerinin sentez süresine bağlı olarak büyüme mekanizmalarının şematik gösterim.....	85
6.22. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO ₂ için pres basıncına bağlı olarak % yaş yoğunluk değerlerinin değişimi	87
6.23. Bağlayıcı ve plastikleştirici içeren ticari SnO ₂ tozu TGA-DTA eğrisi.....	88
6.24. 300 MPa basınç ile preslenmiş hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO ₂ TMA eğrisi.....	89
6.25. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak SnO ₂ ’nin % relatif yoğunluklarındaki değişim.....	89
6.26. (a) 1200, (b) 1300 ve (c) 1400°C’de 2 saat süreyle ısıl işleme tabii tutulan hidrotermal yöntemle üretilen SnO ₂ malzemelerinin SEM görüntüleri.....	91
6.27. Sıcaklığa bağlı olarak P _{O2} oksijen kısmi basıncının değişimi	92
6.28. Hedef malzeme olarak hazırlanan (a) SnO ₂ ve (b) ZnO seramiklerinin kırık yüzeyden SEM görüntüleri.....	94
6.29. Magnetron sıçratma tekniği ile hazırlanan TZO filmlerinin x-ışınları mikroanaliz tekniğiyle belirlenmiş kimyasal kompozisyonları.....	95
6.30. Magnetron sıçratma tekniği ile hazırlanan TZO filmlerinin % atomik Zn içeriğine bağlı olarak kalınlıklarındaki değişim.....	96
6.31. Magnetron sıçratma tekniği ile hazırlanan TZO filmlerinin atomik %Zn içeriğine bağlı olarak (a) direncindeki ve (b) taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitedeki değişimi	97
6.32. Farklı atomik %Zn içeriğine (%0.2, %0.55, %13.58) sahip TZO filmlerin XRD desenleri.....	99

6.33. Farklı Zn içeriğine sahip (a) atomik %8.16 Zn, (b) atomik %0.55 Zn TZO filmlerin AFM görüntüleri	100
6.34. 9 numaralı TZO filminin sıcaklığı bağlı olarak gaz hassasiyeti katsayısındaki değişim	101
6.35. Farklı atomik %Zn içeren TZO filmlerin optik geçirgenlik (% T) spektrumları.....	102
6.36. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO ₂ ve ZnO hedef malzemelerinden magnetron sıçratma tekniğiyle hazırlanmış TZO filmlerinin kimyasal kompozisyonları.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. SnO ₂ fiziksel özelliklerinin özeti	4
3.1. Sensörlerin sınıflandırılması	5
3.2. Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan bazı metal oksitlerin önemli avantajları ve dezavantajları.....	6
3.3. Metal oksit gaz sensörlerinin çalışma sıcaklıkları, algıladıkları gazlar ve konsantrasyonları.....	7
3.4. Farklı katkı malzemeleriyle hazırlanmış SnO ₂ gaz sensörlerinin algıladıkları gazlar ve konsantrasyonları ve çalışma sıcaklıkları.....	15
4.1. İleri teknoloji seramikleri için uygun toz karakteristikleri.....	20
4.2. Seramik toz üretim yöntemleri.....	22
4.3. Bazı ileri teknoloji seramik tozları sentez yöntemlerinin karşılaştırılması	28
6.1. Ticari SnO ₂ tozu XRF sonuçları	58
6.2. SnO ₂ saflaştırma süreci parametreleri.....	58
6.3. Saflaştırma süreçleri sonrası elde edilen SnO ₂ tozlarının XRF sonuçları	59
6.4. 200°C’de hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların % kütlece SnO ₂ ve Sn(OH) ₄ miktarları.....	78
6.5. 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C’de 4 saat süreyle sentezlenen ve saflaştırılan SnO ₂ tozunun XRF sonuçları	70
6.6. Magnetron sıçratma metodu ile film üretiminde kullanılan SnO ₂ ve ZnO hedef malzemelerin fiziksel özellikleri	93
6.7. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO ₂ ve ZnO hedef malzemelerinden magnetron sıçratma tekniğiyle hazırlanmış TZO filmlerinin kimyasal kompozisyonları.....	96
6.8. Farklı atomik % Zn içeriğine sahip TZO filmlerin yasak bant aralıkları, refraktif indeks geçirgenlik değerleri.....	103

1. GİRİŞ VE AMAÇ

SnO₂ esaslı malzemeler; gaz sensörü (Advani ve Jordan, 1980), metal oksit katalizör (Seiyama ve ark., 1974), ısı penceresi (Kojima ve ark., 2001), varistör (Pianaro ve ark., 1995), şeffaf iletken ince film (Dattoli ve ark., 2007), cam ergitici elektrot (Uchida ve ark., 1978) ve optoelektronik cihaz (Aoki ve ark., 1970) gibi uygulamalarda performans açısından en çok aranan malzemelerin başında gelmektedir. Bu geniş uygulama alanları arasında SnO₂ esaslı malzemelerin en yaygın kullanıldıkları alan gaz sensörü uygulamalarıdır. Bu yüzden bu tip malzemeler *elektronik burun* olarak da adlandırılmaktadır.

SnO₂ esaslı sistemler, çevre kirliliğine sebep olan çeşitli gazları (CO, LPG, H₂ v.b.) düşük konsantrasyonlarda bile (<100 ppm) kolaylıkla algılayabilme ve hızlı cevap verme yeteneğine ve yüksek gaz hassasiyetine sahip olmalarından dolayı gaz sensörü uygulamaları için en çok tercih edilen malzemelerdir. Ayrıca, gaz sensörü çalışma sıcaklığı aralığında (300-500°C) yüksek kimyasal dayanıma sahip olması, sensör devresi içerisine kolay dizayn edilmesi, diğer malzemelere göre ucuz olması da diğer önemli avantajlarıdır. Yukarıda bahsedilen gaz hassasiyeti, gaz seçiciliği, gaz ortamında cevap verme yeteneği ve sensörün çalışma sıcaklığı aralığı gaz sensörlerinin genel olarak en kritik özellikleridir. Yüksek performansa sahip gaz sensörü üretimi için bu kritik sensör özelliklerinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Bunun için malzeme yapı-özellik ilişkisi tartışılmalı ve hangi malzeme özelliklerinin bu kritik gaz sensörü özelliklerini etkilediğine karar verilmelidir. Gaz sensörü uygulamaları için sensör özelliklerinin kontrol edilmesinde en önemli malzeme özelliği tane boyutudur. Özellikle belirli bir tane boyutunun altına inildiğinde (<6 nm) gaz hassasiyet katsayısının önemli oranda arttığı (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003; Miller ve ark., 2006), sensör cevap verme yeteneğinin hızlandığı (Zhang ve Liu, 2000) ve çalışma sıcaklığının da düştüğü (Rembeza E.S. ve Rembeza S.I., 2007; Rembeza S.I., 2009; Rembeza S.I., 2010; Rembeza S.I., 2011) bilinmektedir. Bir diğer önemli malzeme özelliği de malzemenin mümkün olduğunca yüksek saflığa (kütlece >%99.95 SnO₂) sahip olmasıdır. Böylelikle malzemenin elektronik ve atomik yapı seviyelerinin kontrol edilmesi sağlanabilir. Özellikle katkı malzemeleri ilaveleri ile (Pt, Pd, CuO, ZnO v.b.) gaz sensör

özelliklerinin daha verimli olması sağlanabilir. Böylelikle, gaz sensörü üretimi sırasında sensör malzemesinin elektriksel ve optik özelliklerini olumsuz etkileyecek organik ya da özellikle inorganik safsızlıkların sistemden uzaklaştırılarak teorik malzeme özellikleri ve katsayılarına yaklaşmak mümkün olacaktır.

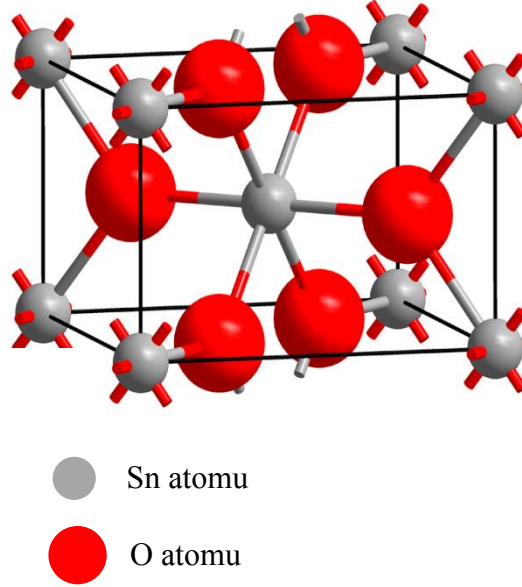
Yukarıda yapılan malzeme yapı-özellik ilişkilendirilmesine bağlı olarak gaz sensörü uygulamaları için bazı teknolojik eksiklikler göze çarpmaktadır. Bu eksikliklerin bilinmesi aynı zamanda bu uygulama için teknolojik ihtiyaçlarında bilinmesi anlamına gelmektedir. Gaz sensörü uygulamaları için belirlenen teknolojik ihtiyaçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Kontrol edilebilir tane boyutu, morfolojine sahip,
- nanoboyutlu (<6 nm),
- yüksek saflıkta (kütlece > %99.95 SnO₂) ve
- büyük ölçekli (~500 gram/çevrim) toz üretimi ve
- yüksek performanslı ince film gaz sensörü üretimi için hedef malzeme özelliklerinin belirlenmesidir.

Yukarıdaki ihtiyaçlara bağlı olarak, bu çalışma için 2 temel amaç belirlenmiştir: Bilimsel ve teknolojik amaçlar. Bu çalışmanın bilimsel amacı, hidrotermal yöntemle sentez süresince SnO₂ partikülleri oluşum ve büyüme mekanizmasının süreç parametreleri (başlangıç maddesi derişimi ve sentez süresi) yardımıyla anlaşılmasıdır. Bu çalışmada hedeflenen teknolojik amaçlar ise, kontrol edilebilir tane boyutuna sahip nanoboyutlu yüksek saflıkta SnO₂ esaslı malzemelerin büyük miktarlarda sentezlenmesi, sentezlenen SnO₂ tozundan hazırlanan hedef malzemedan magnetron sıçratma tekniğiyle SnO₂ esaslı ince film gaz sensörü üretim koşullarının belirlenmesi ve üretilen filmlerin fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin tespit edilmesidir.

2. KALAY OKSİTİN (SnO₂) FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Kalay oksit (SnO₂), içsel yarı iletken özelliği gösteren n-tip yarı iletken bir metal oksittir. Bazı kaynaklarca stanik oksit olarak da isimlendirilmektedir. Mineralojik ismi olarak da bilinen tek kristal formu kasiterittir. Kalay oksit (SnO₂), uzay grubu simetrisi P4₂/mnm olan tetragonal birim hücreye sahip rutil kristal yapısındadır. Örgü değişmezleri ise a=b=4.7374 Å ve c=3.1864 Å'dır. Birim hücrede bütün Sn atomları 6'lı koordine iken O atomları 3'lü koordine (Moulson ve Herbert, 2003; Batzill ve Diebold, 2005). Şekil 2.1'de SnO₂ rutil kristal yapısı gösterilmiştir. Ayrıca, Çizelge 2.1'de SnO₂ fiziksel özelliklerinin özeti sunulmuştur. SnO₂'nin ergime noktasının T>1900°C olmasına rağmen, T=1500°C'de SnO₂(k) fazı SnO(g) ve O₂(g) fazlarına ayrılarak tamamen dekompoze olur. Dekompozisyonun başladığı sıcaklık T~1300°C'dir. SnO₂ en önemli özelliklerinden birisi içsel n-tip yarı iletken özelliğe sahip olmasıdır. T=0 K'de bant enerji boşluğu 3.6 eV'dir. Ayrıca, T=300K'de yapının elektron hareketliliği 160 cm²/V.s'dir (Batzill ve Diebold, 2005).



Şekil 2.1. Kalay oksit (SnO₂) kristal yapısı

Çizelge 2.1. SnO₂ fiziksel özelliklerinin özeti (Batzill ve Diebold, 2005)

Özellikler	SnO ₂
Mineral ismi	Kasiterit
Kristal yapısı	Tetragonal, rutil
Uzay grubu	P4 ₂ mnm
Örgü değişmezleri (nm)	a=b=0.474 c=0.319
Yoğunluk (g/cm ³)	6.95
Sertlik (Mohs'a göre)	6.5
Molekül ağırlığı (g/mol)	150.71
Ergime noktası(°C)	>1900 *
Dielektrik sabiti (ε _r)	c: 9.6 ⊥ c: 13.5
Bant enerji boşluğu (eV) (T=OK)	3.6
Elektron hareketliliği (cm ² /V.s) (T=300K)	160

* SnO₂(k), T=1500°C'de SnO(g) ve O₂(g) olarak dekompoze olur.

3. KALAY OKSİT ESASLI GAZ SENSÖRLERİ

3.1. Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması

Sensörler temel olarak, fiziksel ya da kimyasal verileri uygun ve kullanılabilir elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlardır. Sensörleri aktif, pasif, fiziksel ve kimyasal sensörler olmak üzere 4 grup altında incelemek mümkündür. Çizelge 3.1’de sensörlerin sınıflandırılması ve her bir sensör çeşiti için örnekler sunulmuştur. Aktif sensörler, var olan enerjiyi başka bir enerjiye dışarıdan herhangi bir kaynağa gerek kalmaksızın direkt olarak dönüştürürler. Pasif sensörlerde ise enerji dönüşümü sağlamak için dışardan herhangi bir itici güce ihtiyaç duyulmaktadır. Fiziksel sensörler piezoelektrik, iyonizasyon, termoelektrik, fotoelektrik gibi fiziksel etkilerle çalışırken, kimyasal sensörler kimyasal adsorpsiyon ve elektrokimyasal reaksiyonlar ile çalışmaktadır. Gaz sensörleri bir çeşit kimyasal sensördür (Mulla ve ark., 2004). Gaz sensörü, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)’ne göre kimyasal bilgiyi farklı konsantrasyon aralıklarında analitik olarak faydalı bir sinyale dönüştüren cihaz olarak tanımlanmıştır (Bochenkov ve Sergeev, 2010).

Çizelge 3.1. Sensörlerin Sınıflandırılması (Mulla ve ark., 2004)

Sensör Türü	Örnekler
Aktif	Termometre, Higrometre
Pasif	Mekanik, Elektromanyetik
Fiziksel	Optik, Basınç, Sıcaklık, Manyetik, Akustik sensörler
Kimyasal	İyonik, Biyokimyasal, <i>Gaz sensörleri</i>

Gaz sensörü uygulamaları için en çok tercih edilen malzeme grubu SnO₂ esaslı metal oksit yarı iletkenlerdir. SnO₂ esaslı malzemelerin tercih edilmesinin sebebi düşük konsantrasyonlarda bile (<100 ppm) kolaylıkla gaz algılayabilme ve hızlı cevap verme yeteneğine ve yüksek gaz hassasiyetine sahip olmasıdır. Ayrıca, gaz sensörü çalışma sıcaklığı aralığında (300-500°C) yüksek kimyasal dayanıma

sahip olması, sensör devresi içerisine kolay dizayn edilmesi, diğer malzemelere göre ucuz olması da diğer önemli avantajlarıdır. SnO₂ esaslı malzemelerin en büyük dezavantajı ise neme duyarlılığının yüksek olmasıdır (Miller ve ark., 2006; Korotcenkov 2007). Çizelge 3.2’de gaz sensörü uygulamalarında kullanılan metal oksitlerin önemli avantajları ve dezavantajları sunulmuştur. Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan diğer malzemeler ZnO, TiO₂, WO₃, Ga₂O₃ ve In₂O₃ esaslı metal oksitlerdir.

Çizelge 3.2. Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan bazı metal oksitlerin önemli avantajları ve dezavantajları (Korotcenkov 2007)

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları
SnO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek gaz hassasiyeti • İndirgeyici atmosferde yüksek kararlılık • Ucuz olması 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek nem duyarlılığı
ZnO	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük nem duyarlılığı • Yüksek gaz hassasiyeti • Ucuz olması 	<ul style="list-style-type: none"> • İndirgeyici atmosferde orta kararlılık • Orta ısıl kararlılık • Düşük seçicilik
TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük nem duyarlılığı • İndirgeyici atmosferde yüksek kararlılık 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek çalışma sıcaklığı • İndirgeyici atmosferde düşük kararlılık • Gaz sensörü fabrikasyonuna düşük uyumluluk
WO ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Oksitleyici ortamda yüksek gaz hassasiyeti • Yüksek ısıl kararlılık 	<ul style="list-style-type: none"> • İndirgeyici atmosferde düşük gaz hassasiyeti • Yüksek nem duyarlılığı • Pahalı olması

Çizelge 3.2 (Devamı). Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan bazı metal oksitlerin önemli avantajları ve dezavantajları (Korotcenkov 2007)

Ga_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek ısı kararlılık 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek çalışma sıcaklığı • Düşük seçicilik • Orta gaz hassasiyeti
In_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> • Oksitleyici ortamda iyi gaz hassasiyeti • Gaz ortamında hızlı cevap verme yeteneği • Düşük nem duyarlılığı 	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük ısı kararlılık • Pahalı olması

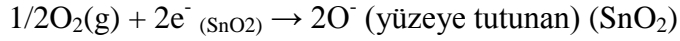
Çizelge 3.3'te önemli metal oksit gaz sensörlerinin çalışma sıcaklıkları, algıladıkları gazlar ve konsantrasyonları verilmiştir. Metal oksit gaz sensör malzemeleri arasında çeşitli gaz ortamlarında gaz seçiciliği açısından en çok tercih edilen SnO_2 esaslı malzemelerdir. SnO_2 esaslı malzemelerin düşük konsantrasyonlarda bile (~10 ppm) gaz algılayabilme yeteneği vardır (Shimizu ve Egashira, 1999; Korotcenkov 2007; Bochenkov ve Sergeev, 2010).

Çizelge 3.3. Metal oksit gaz sensörlerinin çalışma sıcaklıkları, algıladıkları gazlar ve konsantrasyonları (Shimizu ve Egashira, 1999; Korotcenkov 2007; Bochenkov ve Sergeev, 2010)

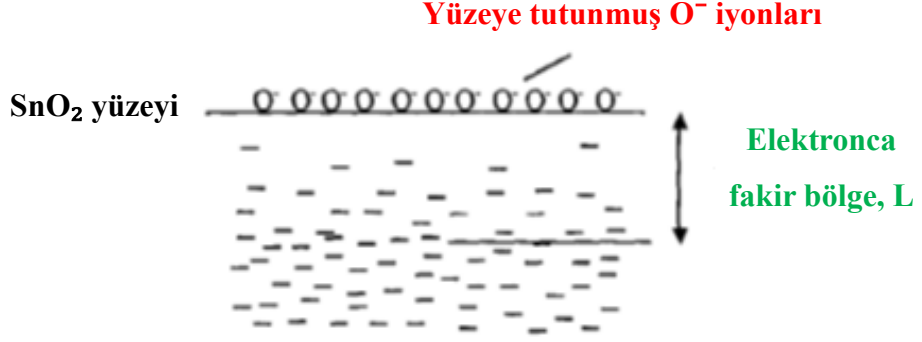
Malzeme	Algılanan gazlar	Çalışma sıcaklığı (°C)	Konsantrasyon (ppm)
SnO_2	CO, H ₂ , CH ₄ , H ₂ S, NH ₃ , C ₂ H ₅ OH	200-400	10-1000
ZnO	CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , CO, C ₂ H ₅ OH, NO, NO ₂	250-350	100-1000
TiO ₂	O ₂ , CO, SO ₂	350-800	-
WO ₃	O ₃ , NO _x , H ₂ S, SO ₂	300-500	5-500
Ga_2O_3	O ₂ , CO	600-900	-
In_2O_3	O ₃ , NO _x	200-400	5-500

3.2. SnO₂ Gaz Sensörü Çalışma Prensibi

Metal oksit yarı iletken gaz sensörleri az miktarlarda bile olsa zehirli ve yanıcı olmayan gazları (CO, H₂, CH₄ v.b.), elektriksel dirençlerindeki ya da iletkenliklerindeki değişimle algırlar. Yarı iletken oksit yüzeyine tutunan (absorbe olan) negatif yüklü oksijen iyonları indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gazların algılanmasında önemli bir rol oynar. Genel olarak, hava ortamında O₂⁻, O⁻ ve O²⁻ formlarındaki oksijen iyonları yarı iletken metal oksitin yüzeyini kaplar. Oksijen formları arasında, O⁻ iyonları, sensör çalışma sıcaklığı (200<T<400°C) aralığında indirgeyici gazlarla reaksiyonu açısından en reaktif olanıdır. Bu sıcaklık aralığında, yüzeye tutunan O⁻ iyonları artık metal oksit yarı iletkenin elektriksel direncinin değişmesinde dominanttır. n-tip yarı iletken metal oksitlerde, yüzeye tutunan oksijen iyonları metal oksit tanelerinin yüzeylerinde uzay yükü boşluğu bölgesi oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda, tane yüzeylerinden yüzeye tutunan oksijenlere doğru elektron transferinden dolayı aşağıdaki reaksiyona göre elektronca fakir yüzey tabakası oluşur (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003):

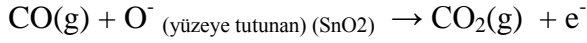


Şekil 3.1'te kimyasal olarak yüzeye tutunan oksijenlerle SnO₂ taneleri yüzeyinde oluşan elektronca fakir bölge şematik olarak gösterilmiştir. Bu yüzden, her bir tane sınırında elektronik iletkenliğe karşı oluşan potansiyel bariyer nedeniyle hava ortamında n-tip yarı iletken malzemenin elektriksel direnci daha yüksektir (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003).

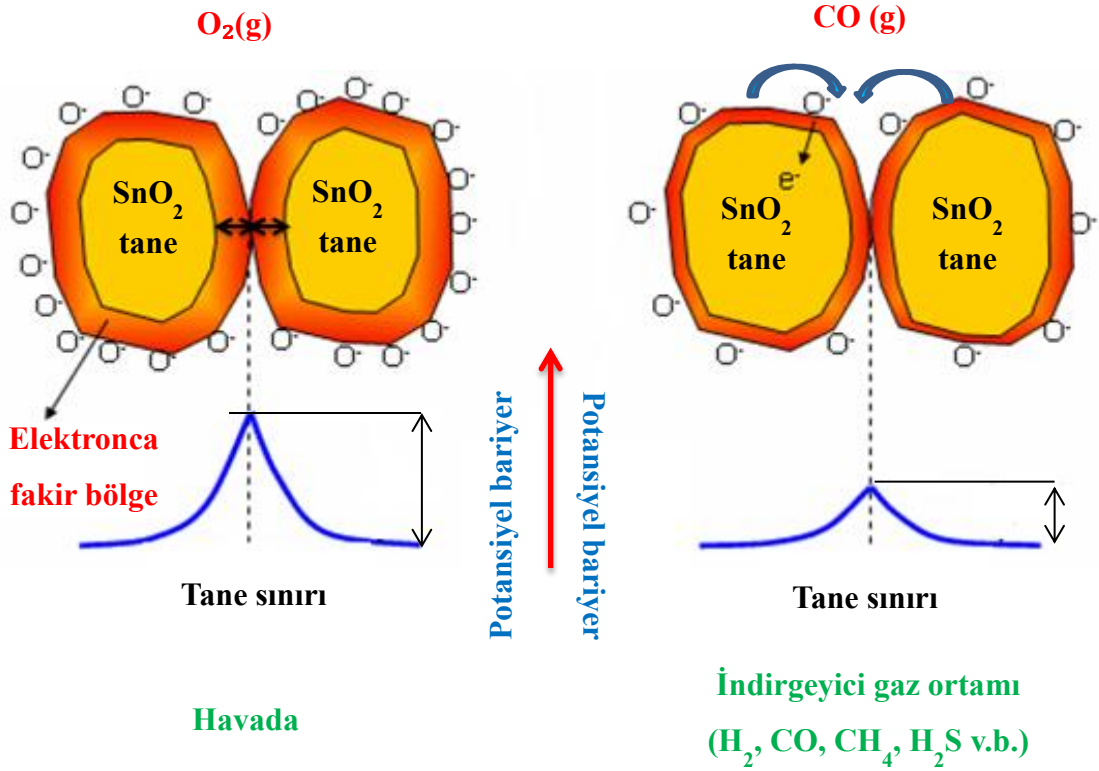


Şekil 3.1. Yüzeğe tutunmuş oksijen iyonlarından dolayı SnO₂ yüzeyinde oluşan elektronca fakir bölgenin şematik gösterimi (Moulson ve Herbert, 2003)

Eğer metal oksit gaz sensörü yüksek sıcaklıklarda ($200 < T < 400^{\circ}\text{C}$) indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gaz ortamına (CO gibi) maruz bırakıldığında, yüzeğe tutunan oksijen iyonlarının aşağıdaki reaksiyonla birlikte azalmaya başladığı görülür (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003):



Yüzeğe tutunan oksijen iyonlarının tüketilmesiyle birlikte, oksijen iyonları tarafından hapsedilmiş elektronlar serbest kalır ve tane içine geri döner. Böylelikle, tane sınırlarındaki potansiyel bariyer düşer ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direnci azalmış olur. Yani tane içine giren serbest elektronlar malzemenin elektriksel iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003). Şekil 3.2’de SnO₂ gaz sensörü çalışma prensibi, malzeme tane yapısındaki ve elektriksel özelliğindeki değişimle birlikte şematik olarak açıklanmıştır.



Şekil 3.2. Oksitleyici ve indirgeyici gaz ortamında SnO₂ gaz sensörü çalışma mekanizmasının şematik gösterimi (Shimizu ve Egashira, 1999)

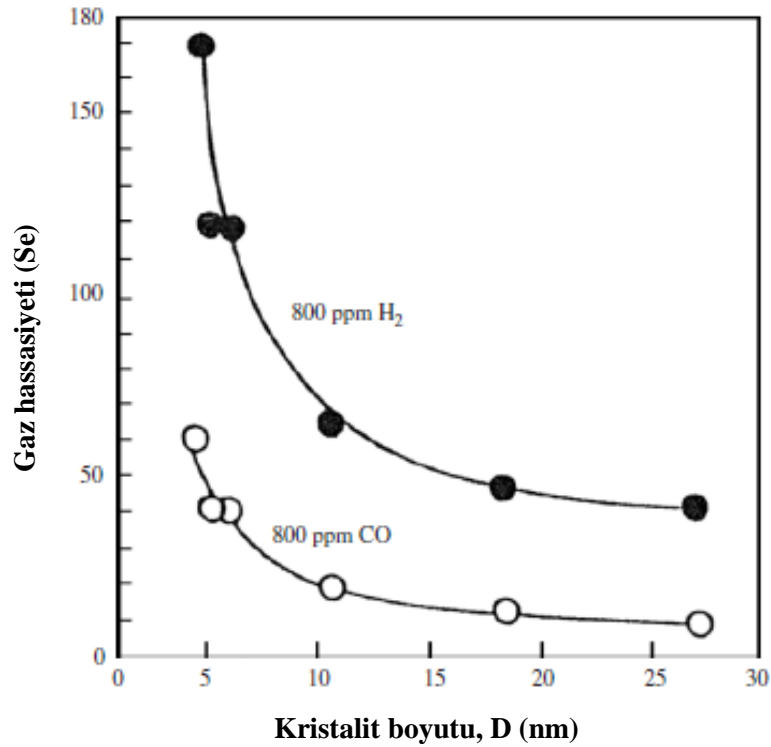
3.3. Gaz Sensörü ve Malzeme Özelliklerinin İlişkilendirilmesi

Yüksek performansta gaz sensörü üretmek için SnO₂ malzeme özelliklerinin kritik gaz sensörü özelliklerine etkisinin anlaşılması gerekmektedir. Sensörlerin en kritik özelliği *gaz hassasiyetidir*. Gaz hassasiyeti katsayısı, malzemenin hava ortamındaki direncinin gaz ortamındaki direncine oranıyla hesaplanmaktadır. Bilindiği gibi indirgeyici gaz ortamında değişen malzeme elektriksel direnci gaz hassasiyetinin ölçülmesinde kullanılır ve aşağıdaki formül yardımıyla belirlenir (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003; Miller ve ark., 2006):

$$S_e = \frac{R_a}{R_g}$$

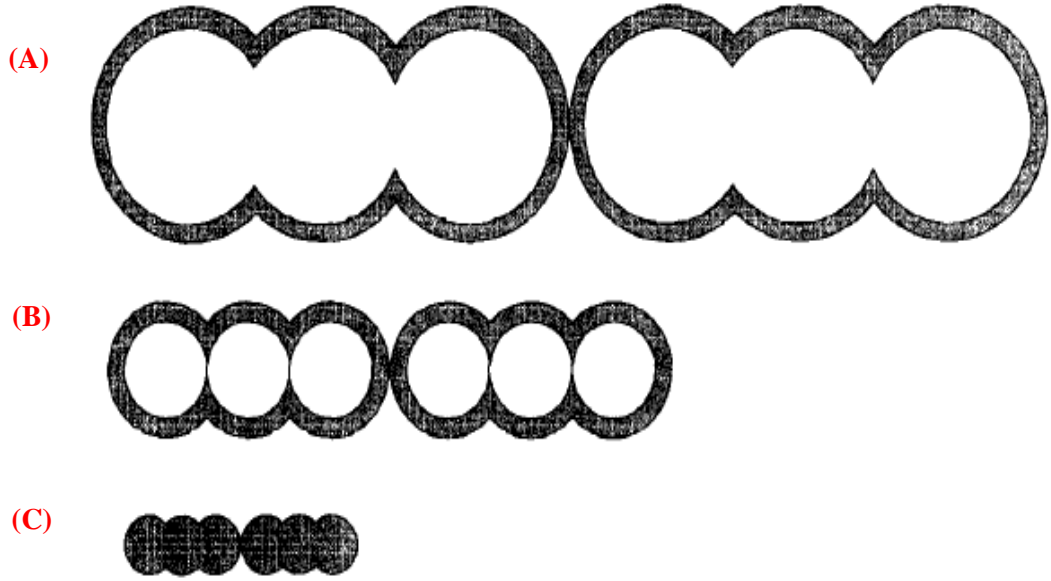
Burada, S_e gaz hassasiyeti katsayısı, R_a malzemenin hava ortamındaki elektriksel direnci ve R_g ise malzemenin indirgeyici gaz ortamındaki elektriksel direncidir.

Gaz hassasiyetinin en çok etkilendiği malzeme özelliği, malzemenin kristalit boyutudur. Şekil 3.3'te gaz hassasiyetinin, saf SnO₂ kristalit boyutuna göre değişimi gösterilmiştir. Sensör gaz hassasiyeti SnO₂ kristalit boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Özellikle malzemenin kristalit boyutu kritik değerin (D<6 nm) altına indiğinde, gaz hassasiyeti katsayısında önemli ölçüde bir artış gözlenmektedir. Kritik kristalit boyutu Şekil 3.1'de gösterilen elektronca fakir bölge genişliğinin (L) 2 katıyla orantılıdır. Ogawa ve ark. (1982) yaptıkları çalışmada saf SnO₂ filmi için L genişliğini 250°C'de 3 nm olarak hesaplamışlardır (Ogawa ve ark.,1982). Bu yüzden, kristalit boyutu yaklaşık 6 nm ve altında olan malzemelerde bütün kristalitte uzay yükü bölgesinin eşit genişliklerde oluşmasından dolayı malzemenin elektriksel direncinde ve buna bağlı olarak gaz hassasiyetinde önemli bir artış görülmektedir. Kristalit boyutu (D<6nm) olduğu durumda, bir SnO₂ tanesi üzerine tutunan oksijen iyon miktarı arttığından elektriksel direnç artmakta ve gaz hassasiyeti de buna bağlı olarak artmaktadır (Shimizu ve Egashira, 1999; Moulson ve Herbert, 2003; Miller ve ark., 2006).



Şekil 3.3. Saf SnO₂ gaz sensörünün 800 ppm H₂ (g) ve CO (g) ortamında kristalit boyutuna bağlı olarak gaz hassasiyetinin değişimi (Miller ve ark., 2006)

Kritik kristalit boyutunun ($D < 2L$ ya da $D < 6\text{nm}$) olduğu durumda gaz hassasiyetindeki önemli artış tane geometrisine göre ön görülen 3 çeşit iletim modeliyle açıklanabilir. Büyük kristalit boyutuna sahip tanelerde $D \gg 2L$, malzemenin elektriksel iletkenliği tane sınırlarındaki Schottky bariyerleriyle sınırlanır. Bu durumda gaz hassasiyeti kristalit boyutuna bağlı değildir. Kristalit boyutu $D \geq 2L$ olduğu durumda, taneler arası boyun bölgelerinde elektriksel iletim kanalları oluşur ve toplam iletkenliği az da olsa etkiler. Bu durumda boyun sayısı tane temas sayısından çok daha fazladır ve elektriksel iletkenliği boyun bölgelerindeki iletim kanallarıyla kontrol edilir. Eğer kristalit boyutu $D < 2L$ ise iletkenlik her bir tane tarafından kontrol edilir ve uzay yükü bölgeleri her bir tanede (yüzey ve çekirdek) oluşur ve dolayısıyla bir SnO_2 tanesi üzerine tutunan oksijen iyon miktarı arttığından elektriksel direnç ve gaz hassasiyeti de önemli ölçüde artmış olur. Şekil 3.4'te yarı iletken metal oksitlerde tane boyutuna bağlı olarak görülen 3 farklı iletim modeli şematik olarak gösterilmiştir. Gölge bölgeler yüzeye tutunan oksijen iyonlarından sonra malzeme yüzeyinde oluşan uzay yükü bölgelerini gösterirken gölgesiz (beyaz) bölgeler malzeme içerisinde oluşan çekirdek bölgelerini göstermektedir. Uzay yükü bölgeleri yüksek elektriksel dirence sahipken, çekirdek bölgeleri düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Dolayısıyla, tane kontrol modeliyle kontrol edilen tane yapılarında ($D < 2L$), en yüksek gaz hassasiyeti gözlenmektedir. Sonuç olarak, bir gaz sensörünün gaz hassasiyeti onun hava ortamındaki direncinin indirgeyici gaz ortamındaki direncine oranıyla hesaplanır ve kritik kristalit boyutunun ($D < 6\text{nm}$) altındaki malzemelerde gaz hassasiyeti önemli ölçüde artmaktadır (Shimizu ve Egashira, 1999; Bochenkov ve Sergeev, 2010).



Şekil 3.4. Yarı iletken metal oksitlerde tane boyutuna bağlı olarak görülen 3 farklı elektriksel iletim modeli: (A) $D \gg 2L$ tane sınırı kontrollü, (B) $D \geq 2L$ boyun kontrollü, (C) $D < 2L$ tane kontrollü (Shimizu ve Egashira, 1999; Bochenkov ve Sergeev, 2010)

Gaz hassasiyeti ayrıca, malzeme içerisine eklenen katkı malzemeleriyle de değiştirilebilmektedir. Rembeza S.I ve ark. (1999) saf SnO_2 film için yaptıkları çalışmada $T=330^\circ\text{C}$ 'de %50 gaz hassasiyeti oranına ulaşmışken, sırasıyla Y (Rembeza S.I ve ark. 2007), Zr (Rembeza S.I ve ark. 2010), ZnO (Rembeza S.I ve ark. 2014), ve In_2O_3 (Rembeza S.I ve ark. 2011) katkılı filmlerde %200, 150, 250 ve 450 gaz hassasiyeti oranlarına ulaşmışlardır. SnO_2 'ye eklenen katkı malzemeleri sentezlenen filmin tane boyutunu düşürmekte ve dolayısıyla gaz hassasiyeti oranını arttırmaktadır. Rembeza ve ark. (2007) Y ve (2010) Zr katkılı SnO_2 filmlerinde gaz hassasiyetinin belirli oranda (~atomik %5) katkı miktarıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Gaz hassasiyetinin artması azalan tane boyutu ile ilişkilendirilmiştir. Burada katkı malzemeleri SnO_2 tane sınırlarına çökerek ısı işlem sırasında ilk çöken tanelerin büyümesini engellemiştir. Fakat, Rembeza ve ark., Zn (2014) ve In_2O_3 (2011) katkılı SnO_2 filmlerinde gaz hassasiyetinin belli oranda katkı miktarına kadar arttığı (Zn için atomik %0.55 ve In_2O_3 için $(\text{SnO}_2)_{0.9}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.1}$) daha sonra da azalmaya başladığını rapor etmişlerdir. Bu durumda, katkı malzemeleri SnO_2 latisi içerisine girerek Sn^{4+} katyonlarıyla yer

değiştirmesi sonucu oluşan oksijen boşluklarıyla dolayısıyla azalan taşıyıcı (elektron) konsantrasyonuyla elektriksel direncin artmasıyla sağlamıştır.

Bir diğer gaz sensör özelliği sensörün *çalışma sıcaklığıdır*. SnO₂ esaslı gaz sensörleri genellikle 200-400°C aralığında çalışmaktadır. Çalışma sıcaklığının azaltılmasıyla birlikte sensör ısıl kararlığı ve çalışma ömrü de artmaktadır (Korotcenkov 2007). Sensör çalışma sıcaklığının azalması sensörün ömrünü arttırmaktadır. Rembeza ve ark. (2007 ve 2010) tarafından yapılan çalışmalarda, SnO₂ filmlerine yapılan katkı malzemeleriyle birlikte maksimum gaz hassasiyetinin elde edildiği sıcaklık değeri (sensör çalışma sıcaklığı) azalmaktadır. Saf SnO₂ filmi için etanol ortamında gaz sensörü çalışma sıcaklığı 330°C iken Y katkılı SnO₂ filmi için 175°C, Zr katkılı SnO₂ filmi için 210°C'dir (Rembeza S.I ve ark. 2007; Rembeza S.I ve ark. 2010). Katkı malzemesiyle birlikte gaz sensörü çalışma sıcaklığının da azaldığı sonucuna varılmaktadır.

Gaz sensörlerinin bir diğer kritik özelliği ise gaz ortamında hızlı *cevap verme yeteneğidir*. Az miktarlarda (<100 ppm) gaz ortamında, sensörün gazı hissettiği anda tepki vermesi gerekmektedir. Zhang ve Liu (2000) yaptıkları çalışmada, CuO katkısıyla hazırladıkları SnO₂ peletlerinin saf SnO₂'ye göre gaz ortamında daha hızlı cevap verme yeteğine sahip oldukları sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada, CuO katkısıyla tane boyutunun azaldığı ve yapıda oksijen boşluklarının oluşmasıyla gaz hassasiyetinin ve gaz ortamında cevap verme yeteneğinin arttığını rapor etmişlerdir (Zhang ve Liu, 2000).

Gaz sensörleri için son kritik özellik *gaz seçiciliğidir*. Her yarı iletken metal oksit her gaza karşı tepki vermeyebilir. SnO₂ esaslı malzemelerin en çok yanıt verdikleri gazlar indirgeyici gazlardır (CO, H₂, H₂S v.b.). Çizelge 3.4'te SnO₂ esaslı malzemelerin tepki verdikleri gazlar, gaz konsantrasyonları, gaz hassasiyetleri ve çalışma sıcaklığları sunulmuştur. SnO₂ esaslı malzemelerin katkı malzemeleriyle (Pt, Pd, ZnO, Au, WO₃, CuO v.b.) çok çeşitli gaz ortamlarında (C₂H₅OH, H₂, NH₃, NO_x v.b.) başarılı bir şekilde gaz sensörü olarak çalıştığı yapılan birçok çalışmayla rapor edilmiştir. Sonuç olarak, herhangi bir sensörün gaz seçiciliği sensör malzemesine eklenecek katkı malzemeleriyle rahatlıkla belirlenmektedir (Shimizu ve Egashira, 1999; Miller ve ark., 2006; Rembeza E.S.

ve Rembeza S.I., 2007; Rembeza S.I ve ark., 2007; Rembeza S.I ve ark., 2010; Bochenkov ve Sergeev, 2010;; Rembeza S.I ve ark., 2011, Rembeza S.I ve ark., 2014).

Çizelge 3.4. Farklı katkı malzemeleriyle hazırlanmış SnO₂ gaz sensörlerinin algıladıkları gazlar ve konsantrasyonları ve çalışma sıcaklıkları (Shimizu ve Egashira,1999; Miller ve ark.,2006; Rembeza E.S. ve Rembeza S.I.,2007; Rembeza S.I ve ark. 2007; Rembeza S.I ve ark. 2010; Bochenkov ve Sergeev,2010;; Rembeza S.I ve ark. 2011, Rembeza S.I ve ark. 2014)

Malzeme	Algılanan gaz	Çalışma sıcaklığı (°C)	Konsantrasyon (ppm)
SnO ₂ :Pt	C ₂ H ₅ OH	200	50-200
SnO ₂ :Pd	C ₂ H ₅ OH	350	4000
	H ₂	300	0.5-1000
	NH ₃	300-500	100
	(CH ₃) ₂ CO	400	200
SnO ₂ :ZnO	C ₂ H ₅ OH	300	200
	NO _x	100-500	0.1-5.0
SnO ₂ :Au	CO	250-300	10
SnO ₂ :WO ₃	NO ₂	500	150
SnO ₂ :MoO ₃ , Fe ₂ O ₃	NH ₃	350	500
SnO ₂ :CuO	H ₂ S	25	10
SnO ₂ :Ag	H ₂ S	70	1
SnO ₂ :Al	NO ₂	300	5-20
SnO ₂ :Si	C ₂ H ₅ OH	250	5000
	C ₃ H ₅ OH	150	4000
	NH ₄ OH	150	9000
SnO ₂ :Mn	(CH ₃) ₂ CO	200	-
	C ₂ H ₅ OH	100	-
SnO ₂ :Y	CH ₃) ₂ CO	200	2000
	C ₂ H ₅ OH	150	2000
SnO ₂ :In ₂ O ₃	C ₂ H ₅ OH	250	1500

Gaz sensörü uygulamaları için çok az miktarda katkı malzemesinin malzeme elektriksel özelliklerini değiştirdiği görülmektedir. Eklenen katkının etkisini tam olarak anlayabilmek için hem katkı malzemesinin hem de matris malzemenin yüksek saflıkta olması gerekmektedir. Yüksek saflık malzemenin elektriksel özelliklerinin kontrol edilebilmesi için açısından oldukça önemlidir. Sonuçta, yukarıda bahsedilen kritik gaz sensörü özelliklerinin kontrol edilebilmesi için gaz sensörü uygulamalarında kullanılacak hem katkı hem de matris malzemesinin mümkün olabildiğince yüksek saflıkta (kütlece >%99.95) olması gerekmektedir.

3.4. Gaz Sensörü Çeşitleri ve Üretim Yöntemleri

SnO₂ gaz sensörleri, aktif sensör malzemesinin karakteristik kalınlıklarına göre 2 grupta incelenebilir (Moulson ve Herbert, 2003; Miller ve ark., 2006):

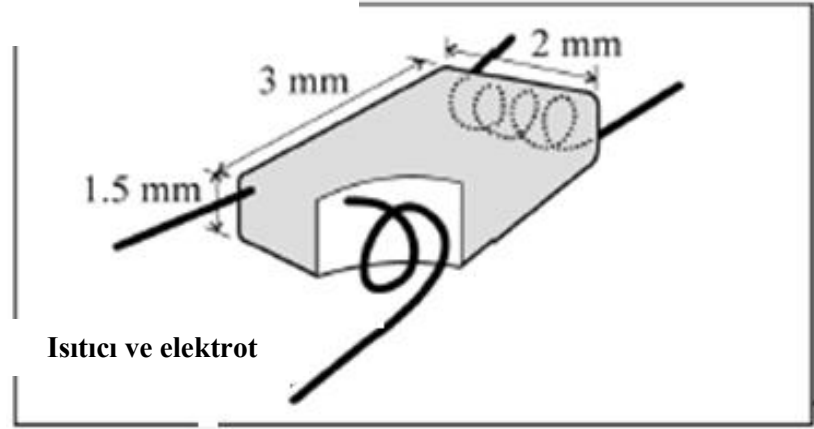
- Gözenekli tıpa ve sinterlenmiş blok gaz sensörleri
- Kalın ve ince film gaz sensörleri

Gözenekli tıpa ve sinterlenmiş blok gaz sensörlerinde SnO₂ malzeme kalınlığı genellikle 1-2 mm'dir. Kalın film gaz sensörlerinde SnO₂ malzeme kalınlığı 2-10 µm iken ince film olarak dizayn edilen sensörlerde kalınlık 50nm-2µm aralığındadır. Dolayısıyla, sensör üretim yöntemleri yukarıda belirtilen sensör çeşitlerine göre şekillenmektedir (Miller ve ark., 2006).

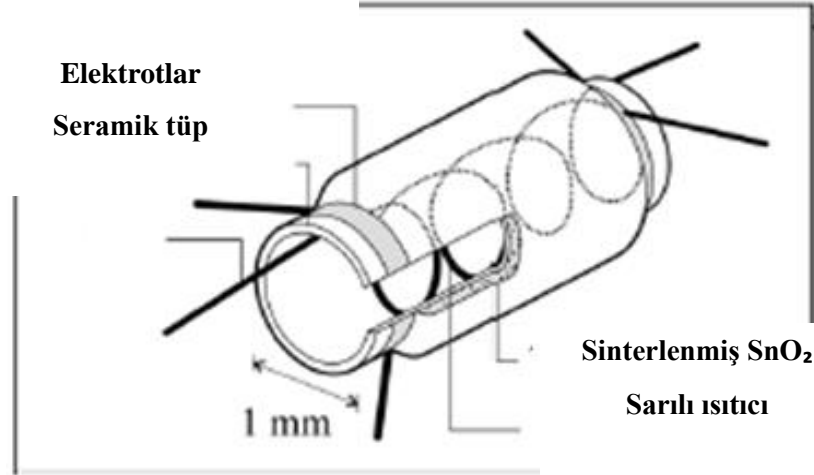
Gözenekli tıpa ve sinterlenmiş blok gaz sensörleri: Sinterlenmiş blok gaz sensörü Şekil 3.5 (a)'da gösterildiği gibi, sensör dizaynı açısından oldukça basittir. Sensör blok içerisine gömülmüş elektrot kablolarla birlikte SnO₂ tozlarının sinterlenmesiyle üretilmektedir. Sensörün çalışma sıcaklığı algılayıcı elektrotlarla birlikte yerleştirilmiş bir ısıtıcıyla kontrol edilmektedir. Gözenekli tıpa gaz sensörleri sinterlenmiş blok gaz sensör dizaynına göre biraz daha komplekstir (Şekil 3.5 (b)). Gözenekli tıpa sensörler tipik olarak 1 mm'lik iç çapa sahip ince cidarlı seramik tüp içerir. Elektrotlar, seramik tüpün dış çeperine bağlanır. Sensör içerisinde sarı bir tel sistemin ısınmasını sağlar. 1-2 mm kalınlığındaki SnO₂ seramik tüpün dış yüzeyine kaplanır ve sinterlenir (Miller ve ark., 2006).

Kalın ve ince film gaz sensörleri: Genel olarak kalın ve ince SnO₂ film gaz sensörleri dizayn olarak birbirlerine benzemektedir ve Şekil 3.6'da SnO₂ film sensörlerinin tipik bileşenleri gösterilmiştir. Hem ince hem de kalın film gaz sensörleri baskılı elektrot (tipik olarak Pt ve Au gibi) içeren bir altlık (genel olarak Al₂O₃) üzerine yerleştirilmesiyle hazırlanır. Isıtıcı da altlık dizaynı ile birlikte sensör sistemine entegre edilir. Kalın SnO₂ filmleri oldukça yaygın bir teknoloji olan baskılama tekniğiyle üretilirken, ince SnO₂ filmleri sol-jel kaplama, döndürmeli kaplama ve sıçratma teknikleriyle üretilmektedir. Kalın ve ince film gaz sensörleri, gözenekli tıpa ve sinterlenmiş blok gaz sensörlerine göre daha iyi sensör performansı sağlamaktadır. Kalın ve ince film gaz sensörlerinde üretim sırasında süreç parametreleriyle malzeme özellikleri rahatlıkla kontrol edilebilir (Miller ve ark., 2006).

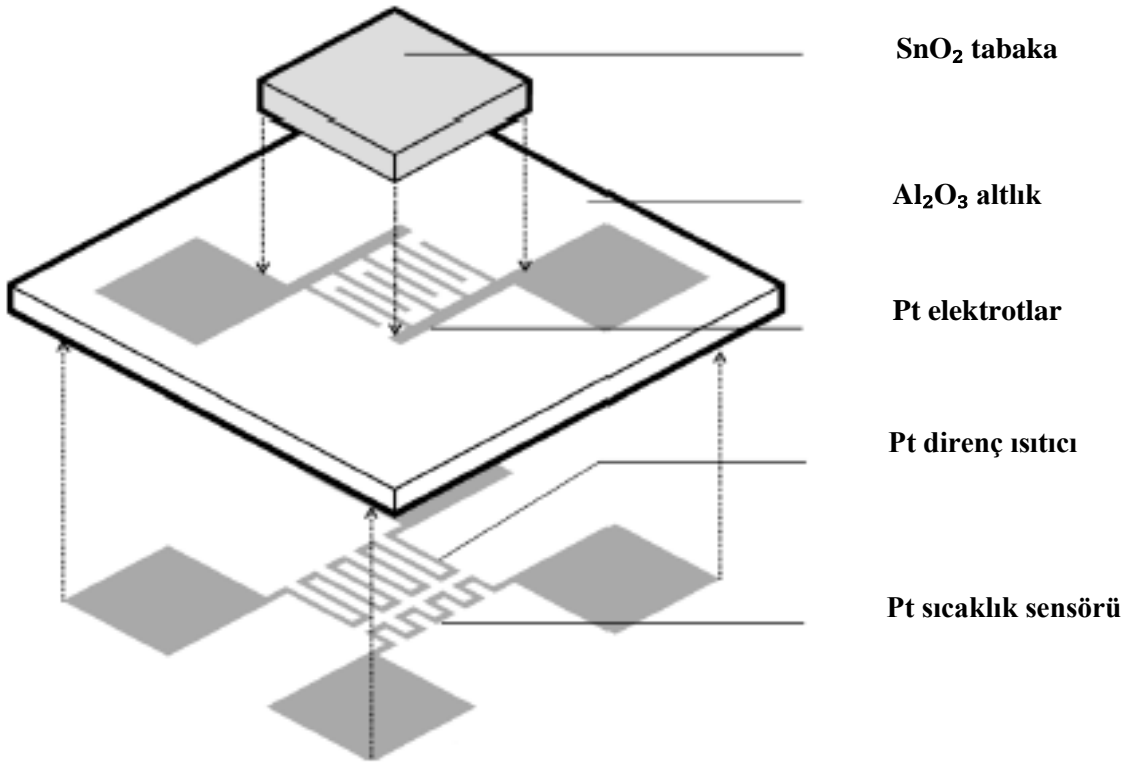
Sinterlenmiş Blok



Gözenekli Tıpa



Şekil 3.5. Sensör dizaynlarının şematik gösterimi (a) sinterlenmiş blok gaz sensörü ve (b) gözenekli tıpa gaz sensörü (Miller ve ark., 2006)



Şekil 3.6. Tipik ince ve kalın film gaz sensörü şematik gösterimi (Miller ve ark., 2006)

4. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ TOZ ÜRETİMİ

Bu bölümde, sırasıyla ileri teknoloji seramikleri için genel olarak istenilen toz özellikleri ve toz üretim yöntemlerinin sınıflandırılması, toz sentezi sırasında partikül oluşum mekanizmaları, hidrotermal yöntemle toz sentezi ve çöktürme tekniğinin temelleri ve SnO₂ toz sentezi üzerine durum çalışması ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

4.1. İleri Teknoloji Seramikleri Toz Üretim Yöntemlerinin Sınıflandırılması

Çizelge 4.1’de ileri teknoloji seramikleri üretiminde aranan genel toz karakteristikleri özetlenmiştir. Görüldüğü gibi, tozların tane boyutu, tane boyut dağılımı, tane şekli, tanelerin aglomerasyon durumu, saflık dereceleri ve faz kompozisyonları gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretilen seramiğin özelliklerini de kontrol etmektedir.

Çizelge 4.1. İleri teknoloji seramikleri için uygun toz karakteristikleri (Rahaman 2003)

<u>Toz karakteristikleri</u>	<u>İstenilen özellikler</u>
Tane boyutu	İnce (< 1µm)
Tane boyut dağılımı	Dar ya da tek dağılımlı
Tane şekli	Küresel ya da eş eksenli
Aglomerasyon durumu	Aglomerasyon olmaması ya da yumuşak aglomerasyon* olması
Kimyasal kompozisyon	Yüksek saflık
Faz kompozisyonu	Tek fazlı yapı

***yumuşak aglomerasyon:** tanelerin birbirlerine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlı olduğu aglomerasyon çeşitidir.

İleri teknoloji seramik tozları üretim yöntemlerini 2 temel başlık altında incelemek mümkündür (Rahaman 2003):

- Mekanik yöntemle,
- Kimyasal yöntemle toz sentezi

Mekanik yöntemler genel olarak, doğal hammaddeden elde edilen geleneksel seramik üretiminde kullanılan tozların üretiminde kullanılır. Fakat, günümüzde

ince tane boyutuna sahip bazı ileri teknoloji seramik tozlarının üretiminde, mekanik yöntemler başlığı altında inceleyebileceğimiz, yüksek hızlarda öğütme, mekanokimyasal sentez gibi metotlar da kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemler ise, ince tane boyutlu, yüksek yüzey alanına sahip, homojen ve yüksek saflıkta ileri teknoloji seramik tozlarının üretiminde kullanılır. Ayrıca, hidrotermal/solvotermal gibi sentez yöntemleriyle, kontrol edilebilir tane boyut ve tane boyut dağılımına ve morfolojisine sahip toz üretimi mümkün olabilmektedir. Kimyasal yöntemlerle yapılan sentezlerde, sentez parametrelerine bağlı olarak toz fiziksel özellikleri (tane boyutu, tane boyut dağılımı, yüzey alanı v.b.) kontrol edilebileceğinden, ileri teknoloji seramik uygulamaları için en uygun sentez yöntemi olduğu söylenebilir. Çizelge 4.2’de hem mekanik yöntemler hem de kimyasal yöntemler kendi içlerinde alt gruplara ayrılmış ve her grup için ayrıntılı bir sınıflandırma yapılmıştır. Ayrıca, Çizelge 4.2’de bu alt grupların birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları da belirtilmiştir. Kimyasal yöntemlerle toz sentezi 3 ana başlık halinde incelenebilir. Bunlar (Rahaman 2003; Riman 1995):

- Katı hal sentezi
- Sıvı çözültiden sentez
- Buhar (gaz) fazı reaksiyonlarıdır.

Ucuz ve diğer kimyasal tekniklere göre daha kolay bir süreç olan *katı hal sentezi* temel olarak, 2 ya da daha fazla oksit tozunun su ya da alkol ortamında (etanol, 2 propanol v.b.) karıştırılarak homojen hale getirildikten sonra kurutma işlemiyle sıvısında ayrılması ve takibinde yüksek sıcaklıklarda ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) ısıtma işlemiyle tabii tutularak istenilen fazın elde edildiği süreçtir (Ring 1996). Katı hal sentezinin diğer sentez yöntemlerine göre dezavantajları yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi gerektirdiğinden kontrolsüz ve kaba tane boyutuna sahip tozların sentezlenmesidir. Bir diğer önemli handikabı ise karıştırma sürecinde sisteme dahil olan safsızlıklardır. Genel olarak karıştırma da kullanılan bilyaların aşınmasından kaynaklan bu safsızlıklar malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumsuz etkileyebilir.

Çizelge 4.2. Seramik toz üretim yöntemleri (Riman 1995; Ring 1996; Rahaman 2003)

<u>Toz üretim yöntemleri</u>	<u>Avantajları</u>	<u>Dezavantajları</u>
1) Mekanik		
a) Öğütme (Kaba ve ince)	Ucuz, Geniş uygulama alanı	Safsızlık, Heterojenlik, Kaba tane boyutu
b) Mekanokimyasal sentez	İnce tane boyutu, Oksit dışı seramikler için uygun, Düşük sıcaklık rejimi	Safsızlık, Heterojenlik
2) Kimyasal		
a) Katı hal sentezi	Kolay süreç, Ucuz	Aglomera olmuş tozlar, Heterojenlik,
b) Sıvı çözültiden sentez		
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Çöktürme <ul style="list-style-type: none"> ❖ Buharlaştırma ❖ Soğutma ❖ Reaktif Çöktürme <ul style="list-style-type: none"> • Direkt Çöktürme • Birlikte Çöktürme • Homojen Çöktürme ❖ Sıcaklık-Basınç <ul style="list-style-type: none"> • Hidrotermal/ Solvotermal sentez ➤ Sol-jel ➤ Pechini metot ➤ Sprey piroliz ➤ Yanma sentezi <ul style="list-style-type: none"> ❖ Sitrat jel ❖ Nitrat jel ➤ Susuz sıvı reaksiyonları 	Yüksek saflık, İnce tane boyutu, Kompozisyon kontrolü, Kimyasal homojenlik	Pahalı, Oksit dışı seramikler için uygun değil, Aglomera olmuş tozlar
	Yüksek saflık, İnce tane boyutu	Oksit dışı seramiklere uygun

Çizelge 4.2 (Devamı). Seramik toz üretim yöntemleri (Riman 1995; Ring 1996; Rahaman 2003)

c) Buhar (gaz) fazı reaksiyonları		
➤ Gaz-katı reaksiyonu	Ucuz	Safsızlık
➤ Gaz-sıvı reaksiyonu	Yüksek saflık, İnce tane boyutu	Pahalı, Sınırlı uygulanabilirlik
➤ Gaz-gaz reaksiyonu	Yüksek saflık, İnce tane boyutu, Oksit seramikleri için ucuz	Oksit dışı seramikler için pahalı, Aglomerasyon

Bir diğer toz üretim tekniği, bu çalışmada kullanılan hidrotermal yöntemi de kapsayan *sıvı çözültiden sentez* yöntemiyle toz sentezidir. Sıvı çözültiden sentez başlığının altında birçok alt grup bulunmaktadır ve bunlar arasında en çok tercih edilen süreç *çöktürme* metodudur. Yine bu ana başlık altındaki diğer toz üretim yöntemleri sırasıyla sol-jel, pechini metot, yanma sentezi ve susuz sıvı reaksiyonlarıdır. *Sıvı çözültiden sentez* sürecinin katı hal sentezine göre temel avantajları yüksek saflıkta, ince tane boyutu ve dar tane boyut dağılımına sahip toz üretiminin daha mümkün olmasıdır. Kimyasal homojenliğin daha yüksek olması ve sentez sırasında kompozisyon kontrolünün de mümkün olması bu tekniğin diğer üstün özellikleridir. Katı hal sentezine göre daha pahalı denebilecek bir süreçtir. Sıvı çözültiden sentez tekniğiyle sentezlenen tozların en büyük dezavantajı aglomera yapısına sahip olmasıdır (Ring 1996; Rahaman 2003). İlerleyen bölümlerde çöktürme metoduyla toz sentezinin bölümleri, bu tekniklerinin avantajları ve dezavantajları ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

Diğer toz üretim tekniği, gaz fazı (katı-gaz, sıvı-gaz ve gaz-gaz) reaksiyonları yardımıyla toz sentezidir. Gaz fazı reaksiyonları yardımıyla toz sentezinin diğer tekniklere göre en büyük dezavantajı pahalı olmasıdır. Toz sentezine başlamadan önce yapılan cihaz ve ekipman yatırımı oldukça fazladır. Genel olarak, özellikle gaz-gaz reaksiyonlarıyla (örneğin; kimyasal buhar

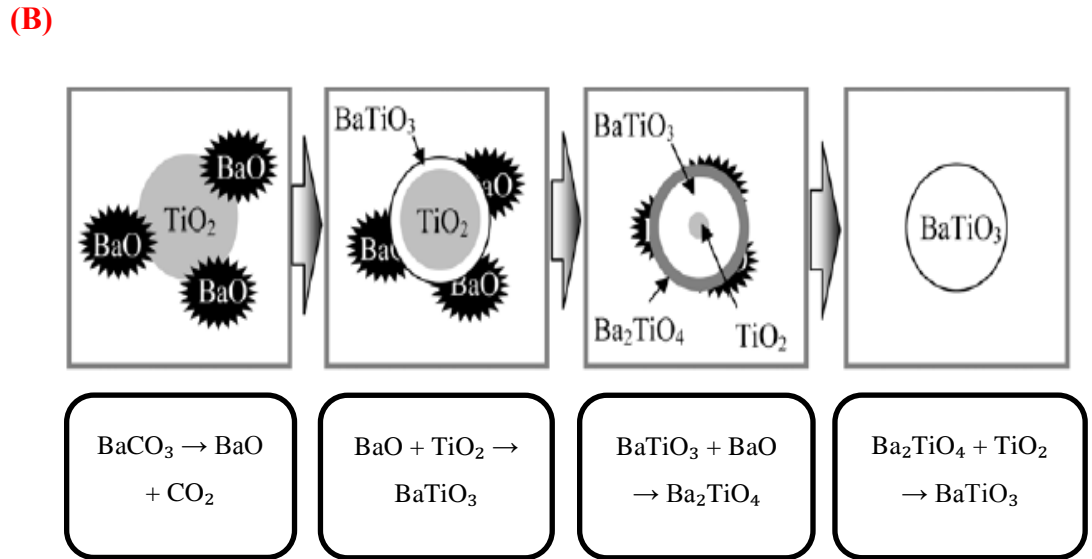
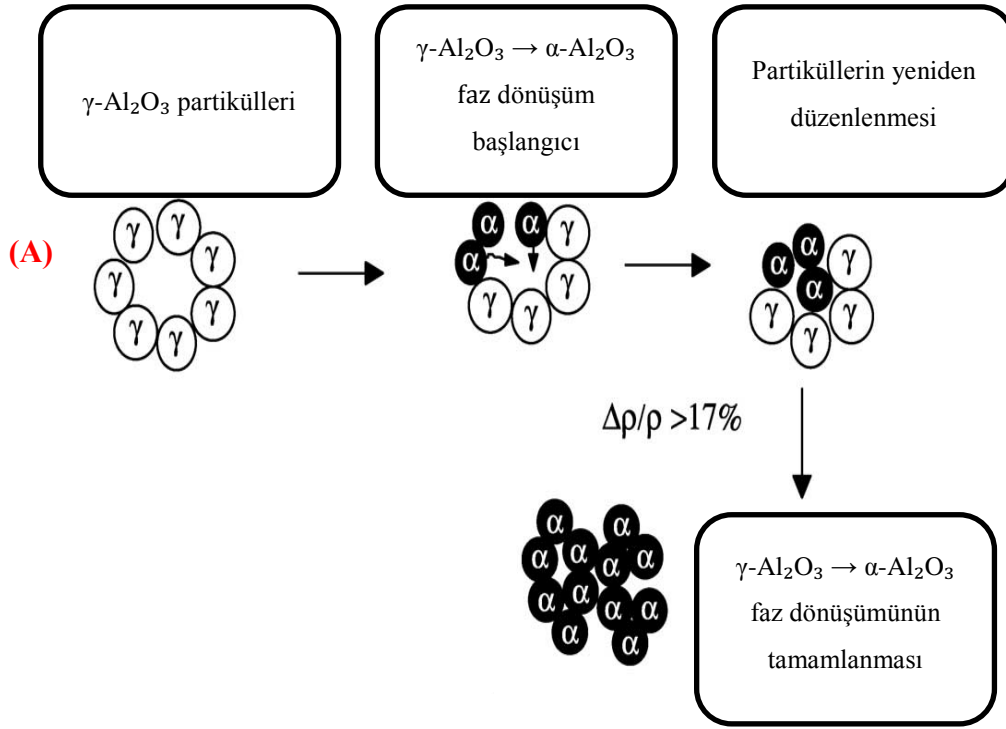
biriktirme tekniği) sentezlenen tozlar yüksek saflıktadır ve ince tane boyut dağılımına sahiptir (Rahaman 2003).

4.2. Partikül Oluşum Mekanizmaları

Kimyasal yöntemlerle partikül sentezinde, 2 temel partikül oluşum mekanizmasından söz etmek mümkündür. Bunlar (Adair 1998):

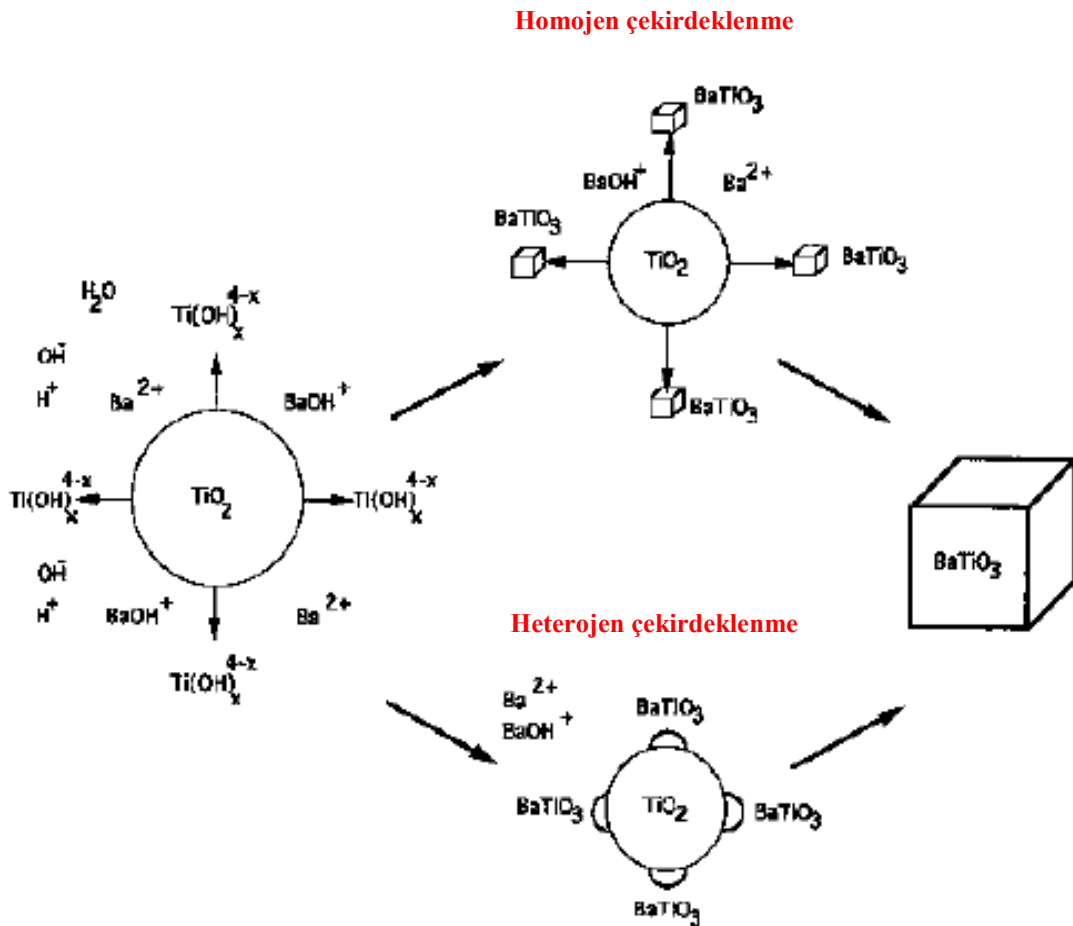
- Yerinde dönüşüm (in-situ tranformation) ve
- Çözünme-tekrar kristallenme (dissolution-recrystallization) mekanizmalarıdır.

Yerinde dönüşüm süreciyle oluşan partiküller, neredeyse hiç çözünmeyen başlangıç malzemesinin son kararlı faza dönüşmesiyle gerçekleşir. Yerinde dönüşüm mekanizması ile oluşan partiküller için itici güç katı başlangıç malzemesi ve son kararlı faz arasındaki serbest enerji farkıdır (Adair 1998). Örnek olarak, herhangi bir katı hal faz dönüşümü ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'dan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya) ya da katı hal senteziyle BaTiO_3 ($\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 = \text{BaTiO}_3$) oluşumu verilebilir. Şekil 4.1(a)'da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dönüşüm süreci (Bowen ve Carry, 2002) ve Şekil 4.1(b)'de katı hal senteziyle BaCO_3 ve TiO_2 karışımından BaTiO_3 oluşumu (Yoon 2006) şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.1(a)'da sıkı paket olmayan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ partiküllerinin sıcaklıkla birlikte ($T > 1000^\circ\text{C}$) sıkı paket $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ partiküllerine dönüşümünde partikül yapılarındaki değişim, yoğunluktaki artış ve katı hal faz dönüşüm başlangıç ve bitiş basamakları gösterilmiştir. Şekil 4.1(b)'de ise BaCO_3 'ün sıcaklıkla birlikte ($T \sim 750^\circ\text{C}$) bozunmasıyla oluşan BaO 'nun TiO_2 içerisine difüzyonu ile birlikte ($800 < T < 1200^\circ\text{C}$) katı hal reaksiyonun tamamlanmasıyla oluşan BaTiO_3 partikül sentezi ara basamaklarıyla birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4.1 (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ katı hal faz dönüşümü (Bowen ve Carry, 2002) ve (b) katı hal senteziyle BaTiO_3 partikül oluşumu şematik gösterimleri (Yoon 2006)

Bir diğer partikül oluşum mekanizması çözünme tekrar kristallenme (dissolution-recrystallization) sürecidir. Bu süreçte, herhangi bir katı başlangıç malzemesi uygun ortamda çözelti haline geçer ve bu çözeltinin tekrar kristallendirilmesi ile son kararlı faza geçiş sağlanır. Çözünme tekrar kristallenme mekanizması ile oluşan partiküller için itici güç çözünen başlangıç malzemesi ile son faz arasındaki çözünürlük farkıdır. Bu fark etkin aşırı doygunluk olarak tanımlanır (Adair 1998). Örnek olarak, Şekil 4.2’de hidrotermal yöntemle BaTiO_3 sentezinde, BaTiO_3 partiküllerinin çözünme tekrar kristallenme mekanizmasıyla oluşumunun şematik gösterimi sunulmuştur. Burada, çözelti içerisindeki Ba^{2+} ve BaOH^+ kanyonlarıyla, TiO_2 ya da $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fazlarından çözelti içerisine geçen $\text{Ti}(\text{OH})_x^{4-x}$ kanyonlarının bir araya gelerek çökmesiyle BaTiO_3 fazı oluşmaktadır (Eckert ve ark., 1996).



Şekil 4.2. Hidrotermal sentezde çözünme tekrar kristallenme mekanizmasıyla BaTiO_3 oluşumu şematik gösterimi (Eckert ve ark., 1996)

Hidrotermal sentez süresinde uygun pH, sıcaklık ve basınç ortamında çözünen $TiO_2 \cdot xH_2O$ fazı, çözeltide bulunan Ba^{2+} ve $BaOH^+$ kationlarıyla ve H^+ ve OH^- (H_2O 'nun bozunması) iyonlarıyla birleşmesiyle, çözünme ve tekrar kristallenme süreciyle $BaTiO_3$ partikül oluşumu gözlenmektedir (Homojen çekirdeklenme). Burada ilk oluşan $BaTiO_3$ partiküllerinin üzerine, çözeltide bulunan Ba^{2+} ve $BaOH^+$ kationlarıyla daha fazla çözünen TiO_2 ya da $TiO_2 \cdot xH_2O$ fazlarının bir araya gelmesiyle oluşan $BaTiO_3$ partikülleri çökerler ve difüzyon süreciyle büyümeye devam ederler. Eğer $BaTiO_3$ oluşumu ilk olarak çözeltide olan Ba^{2+} ve $BaOH^+$ kationlarıyla, uygun sentez koşullarında çözünen TiO_2 ya da $TiO_2 \cdot xH_2O$ fazlarının çözünmeden kalan TiO_2 üzerinde gerçekleşiyorsa, $BaTiO_3$ oluşumu heterojen çekirdeklenmeyle gerçekleşir. Daha fazla çözünen TiO_2 ya da $TiO_2 \cdot xH_2O$ fazları çözeltide bulunan Ba^{2+} ve $BaOH^+$ kationlarıyla birleşerek ilk çöken $BaTiO_3$ ve TiO_2 arayüzeyinde büyümeye devam ederler.

4.3. Hidrotermal Yöntemle Toz Sentezi

Hidrotermal yöntem, Çizelge 4.2'de de gösterildiği gibi *sıvı çözeltiden sentez* ana başlığının alt başlığı olan *çöktürme* metoduyla toz sentezi bölümü içerisinde yer almaktadır. Hidrotermal yöntem temel olarak, sulu ya da susuz çözücü ortamında çözünmüş başlangıç malzemesinin yüksek sıcaklık ve basınç ($T > 25^\circ C$ and $P > 1$ atm) yardımıyla kapalı sistemlerde herhangi bir homojen ya da heterojen kimyasal reaksiyonla çözünüp tekrar kristallenmesi süreci olarak tanımlanmaktadır (Yoshimura ve Byrappa, 2008). Tanımdan da anlaşıldığı gibi, partikül oluşum mekanizması genellikle çözünme tekrar kristallenme sürecidir. Diğer toz üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, hidrotermal yöntem en kompleks malzemelerin bile istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklerde sentezlenmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca hidrotermal yöntemde, ileri teknoloji seramik tozları tek basamakta herhangi bir kalsinasyon ve öğütme süresine ihtiyaç duyulmadan sentezlenmektedir. Tek basamakta istenilen fazın elde edilmesi bu sürecin diğer çöktürme metotlarına göre (direkt çöktürme, homojen çöktürme v.b.) en önemli avantajıdır.

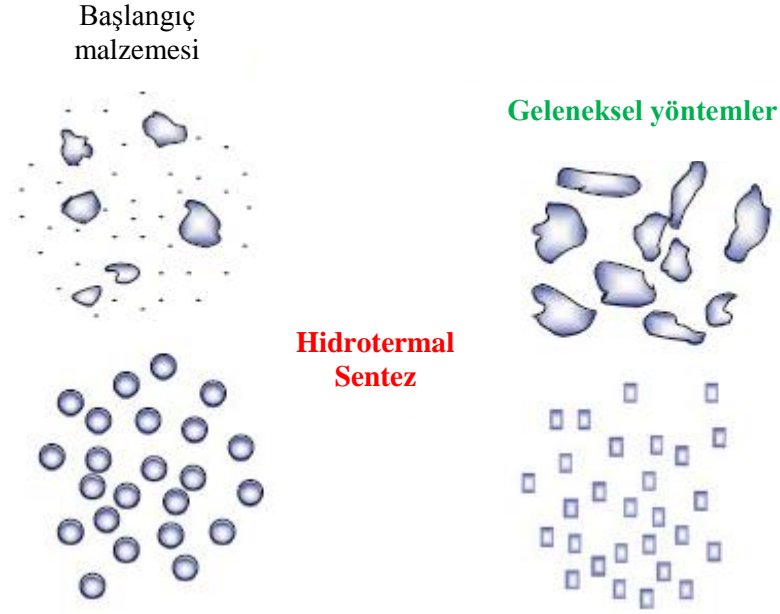
İleri teknoloji seramikleri üretiminde geleneksel toz üretim yöntemlerinden kabul edilen direkt ya da birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen tozlar,

çöktürme sürecinden sonra istenilen fazın eldesi için ısı işleme maruz kalırlar. Bu kalsinasyon süreci, çöktürülen ince partiküllerin aglomera olmasına ve partiküllerin termal olarak büyümesine yol açar. Bu problemin ortadan kaldırılması için, alternatif toz sentez yöntemi hidrotermal yöntemdir. Ayrıca, hidrotermal yöntemle üretilen tozlar; kimyasal homojenliğe, ince tane boyutuna, dar tane boyut dağılımına ve yüksek saflığa sahiptir. Hidrotermal yöntem süreci parametrelerinin kontrolüyle (pH, başlangıç maddesi derişimi, karıştırma v.b.), kontrollü tane boyut ve dağılımına ve tane morfolojisine sahip tozlar sentezlenmektedir. Çizelge 4.3'te ileri teknoloji seramik tozları sentez yöntemleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi, hidrotermal yöntemle toz üretiminin diğer yöntemlere göre en büyük avantajı, kalsinasyon ve öğütme sürecine gerek kalmadan kontrollü tane boyutu ve morfolojisine sahip toz sentezi sağlanabilmesidir.

Çizelge 4.3. Bazı ileri teknoloji seramik tozları sentez yöntemlerinin karşılaştırılması (Yoshimura ve Byrappa, 2008)

Parametreler	Katı Hal sentezi	Direkt çöktürme	Sol-jel	Polimerleşebilen kompleksler	Hidrotermal sentez
Maliyet	Ucuz-Orta	Orta	Yüksek	Yüksek	Orta
Ticari gelişim durumu	Ticari	Ticari	Ar&Ge	Ar&Ge	Ar&Ge
Kompozisyon kontrolü	Zayıf	İyi	Mükemmel	Mükemmel	İyi/Mükemmel
Morfoloji kontrolü	Zayıf	Orta	Orta	Orta	İyi
Saflık (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.5
Kalsinasyon süreci	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır
Öğütme süreci	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır

Şekil 4.3'te geleneksel yöntem ve hidrotermal yöntemle üretilmiş partiküllerin fiziksel özellikleri (tane boyutu, tane boyut dağılımı ve tane morfolojisi v.b.) arasındaki temel farklılıklar şematik olarak da gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Bazı ileri teknoloji seramik tozları sentez yöntemlerinin karşılaştırılması (Yoshimura ve Byrappa, 2008)

Hidrotermal yöntemle üretilen partiküllerin oluşum mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için çöktürme süreciyle toz sentezi hakkında temel kavramların açık bir şekilde anlaşılması ve süreç boyunca kullanılan terimlerin tanımlanabilmesi gerekmektedir. Temel kavramlar ve terimler anlaşıldıktan sonra, bunlar hidrotermal süreç parametreleriyle ilişkilendirilmiştir.

4.4. Çöktürme Sürecinin Temelleri

Çöktürme prosesinin anlamlı olabilmesi için, çözücü içerisindeki çözünen konsantrasyonunun denge çözünürlük değerinin üzerinde olması gerekmektedir. Bu tip çözeltiler aşırı doymuş çözelti olarak adlandırılır. Aşırı doymuş çözeltilerden çökme süreci 2 temel basamak içermektedir. Bunlar (Walton 1967; Ring 1996):

- Çekirdeklenme
- Büyüme basamaklarıdır.

Herhangi bir çözeltinin aşırı doymuş hale gelmesinin birçok yolu vardır ve aşırı doymuşluk kavramı sistem denge çözünürlüğü ile doğrudan ilişkilidir. Şekil 4.4'te sıcaklığa bağlı olarak, doymuş bir çözeltinin denge çözünürlüğünün nasıl değişebileceği gösterilmiştir. Şekil 4.4'ten de anlaşıldığı gibi, herhangi bir çözeltinin aşırı doymuş hale getirilmesinde sıcaklığın etkisi olmayabilir (A eğrisi). Aşırı doymuşluk, çözeltinin soğutulmasıyla (C eğrisi) sağlanabildiği gibi buharlaştırılmasıyla (B eğrisi) da sağlanabilmektedir. Ayrıca aşırı doymuşluk basınç-sıcaklık ikilisiyle (Hidrotermal/solvotermal sentez), ya da çözelti içerisine herhangi bir çöktürücü ajanın eklenmesiyle birlikte çökelek oluşumuyla (reaktif çöktürme: direkt çöktürme v.b.) sağlanabilir (Ring 1996).

Herhangi bir madde bir fazdan diğerine dönüştüğünde, sabit (T ve P), sistemin molar Gibbs serbest enerjisindeki değişim aşağıda verilmiştir:

$$\Delta\hat{G} = (\mu_2 - \mu_1) \quad (1.1)$$

Burada μ faz 1 (çözünen) ve faz 2 (çökelek) için kimyasal potansiyeldir.

$\Delta\hat{G} < 0$ olduğunda, faz 1'den faz 2'ye dönüşüm kendiliğinden gerçekleşir. Eğer $\Delta\hat{G} > 0$ olursa, bu durumda faz dönüşümü termodinamiksel olarak mümkün değildir. $\Delta\hat{G} = 0$ olduğu durum denge koşulu için gerekli ve yeterli durumdur (Ring 1996).

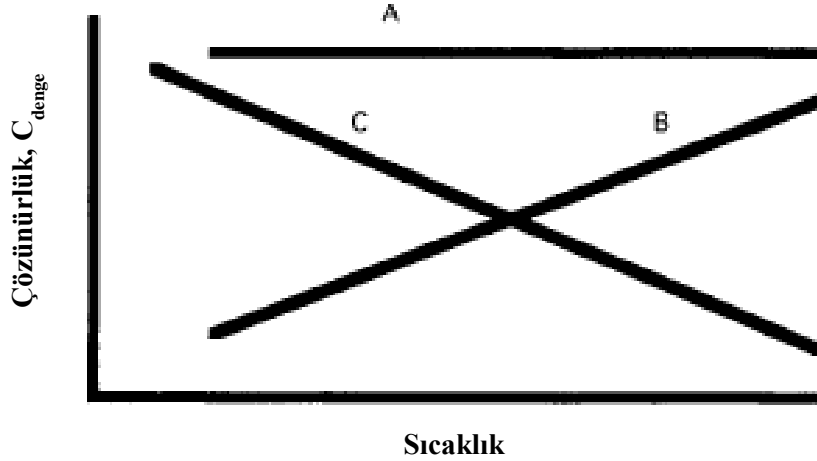
Molar Gibbs serbest enerjisi ayrıca Eşitlik 1.2'deki gibi de gösterilebilir:

$$\Delta\hat{G} = -R_g T \ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = -R_g T \ln(S) \quad (1.2)$$

Burada R_g gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, a çözünenin aktivitesi, a_0 ise denge durumunda saf çözünenin aktivitesidir. Aktivite katsayılarının 1 olduğu kabul edildiğinde $\Delta\hat{G}$, $-R_gT\ln(S)$ 'ye denk olur ve burada S çözeltinin doyumluk oranıdır. S , doyumluk oranı aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir (Ring 1996):

$$S = \frac{C_{gerçek}}{C_{denge}} \quad (1.3)$$

Burada $C_{gerçek}$, çözelti içerisindeki o andaki çözünen konsantrasyonunu, C_{denge} , sistemin o sıcaklık ve basınçtaki denge çözünürlüğünü belirtmektedir. $S>1$ olduğu durumlarda, çözelti çözünen açısından aşırı doymun olarak adlandırılır ve bu durumda çökme gerçekleşir. $S<1$ durumda, çözelti çözünen açısından doymamış haldedir ve doymamış çözelti olarak adlandırılır. Bu durumda, çözünen çözelti içerisinde aynı fazda çökelek oluşturmadan kalır (Ring 1996; Adair 1998].



Şekil 4.4. Farklı tip çöktürme sistemleri için çözünürlük eğrileri: A eğrisi: izotermal çözünürlük; B eğrisi: çözünürlüğün pozitif sıcaklık katsayısı; C eğrisi: çözünürlüğün negatif sıcaklık katsayısı (Ring 1996)

Hidrotermal sentez süreç parametreleriyle çözelti aşırı doymunluğu arasında ilişki kurmak mümkündür. Eşitlik 1.3'e göre $S>1$ olduğu durumlarda partikül oluşumu gözlenmektedir. Eşitlik 1.3'te belirtilen çözelti içerisindeki anlık konsantrasyon ve denge konsantrasyonu kavramları yerine çözelti sistemi için anlık çözünürlük ve denge çözünürlüğü kavramları da kullanılabilir. Hidrotermal sentez süreç parametrelerinden çözelti pH'ı, sentez sıcaklığı ve basıncı sistemin

çözünürlüğünü değiştirmektedir. Dolayısıyla sistemin aşırı doymuluk seviyesi de değişmektedir. Sonuç olarak, hidrotermal sentez sürecinde çözeltinin aşırı doymuluk seviyesi çözelti pH'ı, sentez sıcaklığı ve basıncının bir fonksiyonudur.

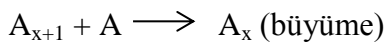
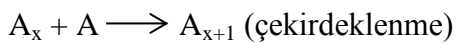
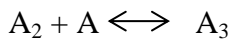
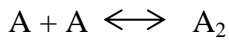
4.4.1. Çekirdeklenme

Çöktürme süreci temel olarak 2 basamakta oluşur. Aşırı doymuş bir çözeltiden önce belli bir tane dağılımına sahip yeni partiküller oluşur. Bu süreç çekirdeklenme ya da partikül oluşum sürecidir. Eğer bu partiküller belli bir kritik yarıçapın üzerindelerse, oluşan partiküller büyümeye başlar. Kritik yarıçapın altındaki partiküller çözücü içerisinde çözünürler. Çekirdeklenme süreci, çekirdeklenmenin olduğu ya da başladığı yüzeye bağlı olarak 3'e ayrılır. Bunlar (Walton 1967; Ring 1996):

- Birincil homojen çekirdeklenme,
- Birincil heterojen çekirdeklenme ve
- İkincil çekirdeklenmedir.

Homojen çekirdeklenmede partiküller herhangi bir katı yüze ihtiyaç duymadan oluşurlar. *Heterojen çekirdeklenme* herhangi bir katı arayüzey üzerinde gerçekleşir. *İkincil çekirdeklenme* ise çözünen partikül arayüzünde gerçekleşmektedir (Walton 1967; Ring 1996).

Çekirdeklenme ve büyüme süreci aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (Walton 1967):



Herhangi bir yabancı yüzey ve partikül olmadığı durumda, homojen çekirdeklenme süreci çekirdek oluşumunda dominant olacaktır. Klasik

çekirdeklenme teorisine göre (Nielson 1964), homojen çekirdeklenmede aşırı doymuş çözeltilerde, çözünen moleküller bir araya gelerek çekirdekçikler ya da çekirdekçik kümesi oluşturur. Agregalar halinde oluşan bu kümelerin, her bir çekirdekçik kümesi için toplam serbest enerjisi, ΔG , 2 oluşum terimin toplamıyla tanımlanır. Birincisi, yeni yüzey oluşumu için gerekli olan serbest enerji, ikincisi ise yeni katı oluşumu için gerekli olan serbest enerjisidir ve Eşitlik 4.1'de gösterilmiştir (Nielson 1964; Ring 1996):

$$\Delta G = -\left(\frac{\vartheta}{V}\right)R_g T \ln(S) + \gamma a \quad (4.1)$$

Burada $\vartheta (= \beta_v V)$ agregaların hacmi, $a (= \beta_v r^2)$ agregaların alanı, V çökeleğin molar hacmi ve γ birim alan başına serbest yüzey enerjisidir. Partikül küresel düşünüldüğünde, partikül yarıçapı, $r (= 3 \vartheta/a)$ olur. Buradan partikül yarıçapına bağlı toplam yüzey enerjisi Eşitlik 4.2'ye çevrilmiştir.

$$\Delta G(r) = -(\beta_v r^3 V)R_g T \ln(S) + \gamma \beta_a r^2 \quad (4.2)$$

Burada β_v hacim dönüşüm faktörü, β_a yüzey alanı dönüşüm faktörüdür. Küre için, $\beta_v (= 4\pi/3)$ ve $\beta_a (= 4\pi)$ 'dir.

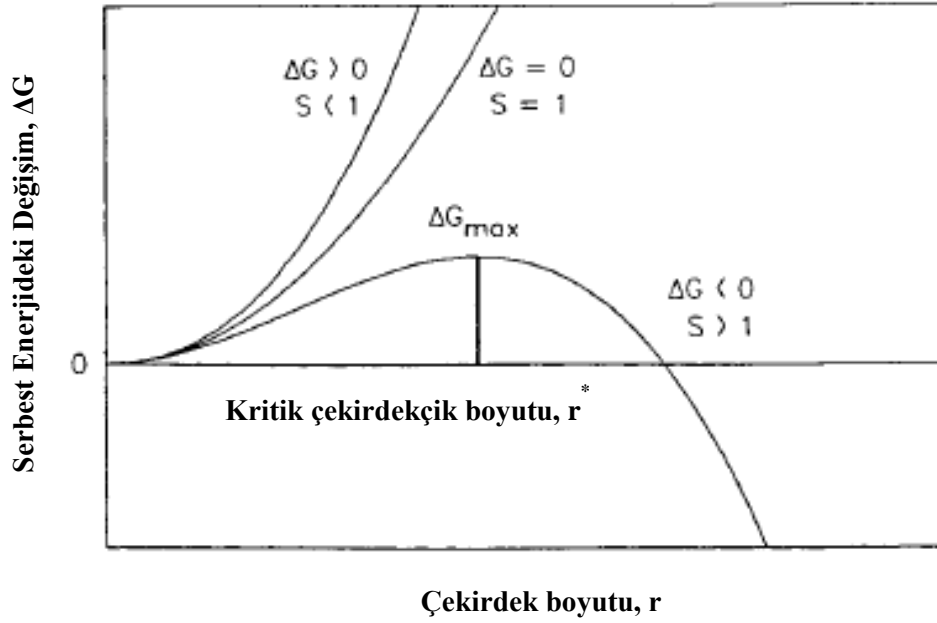
Doymunluk oranı, $S < 1$ ise $\Delta G(r)$ daima pozitifdir ve çekirdekçik kümesi oluşumu kendiliğinden olmaz. Doymunluk oranı $S > 1$ olduğunda, çözelti aşırı doygundur ve $\Delta G(r)$ kritik çekirdek boyutunda, r^* , pozitif maksimum değere sahiptir. Bu 2 durum Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Çekirdekçik kümeleri kritik boyuttan büyük ise daha fazla büyüyerek serbest enerjilerini düşürürler ve kararlı çekirdek halini alırlar. Kritik boyutun altındakiler, serbest enerjilerini çözünerek düşürürler. Kritik boyut, r^* , $d\hat{G}(r)/dr=0$ olduğunda hesaplanır ve Eşitlik 4.3'te verilmiştir (Nielson 1964; Ring 1996).

$$r^* = 2\beta_a \gamma V / (3\beta_v R_g T \ln(S)) \quad (4.3)$$

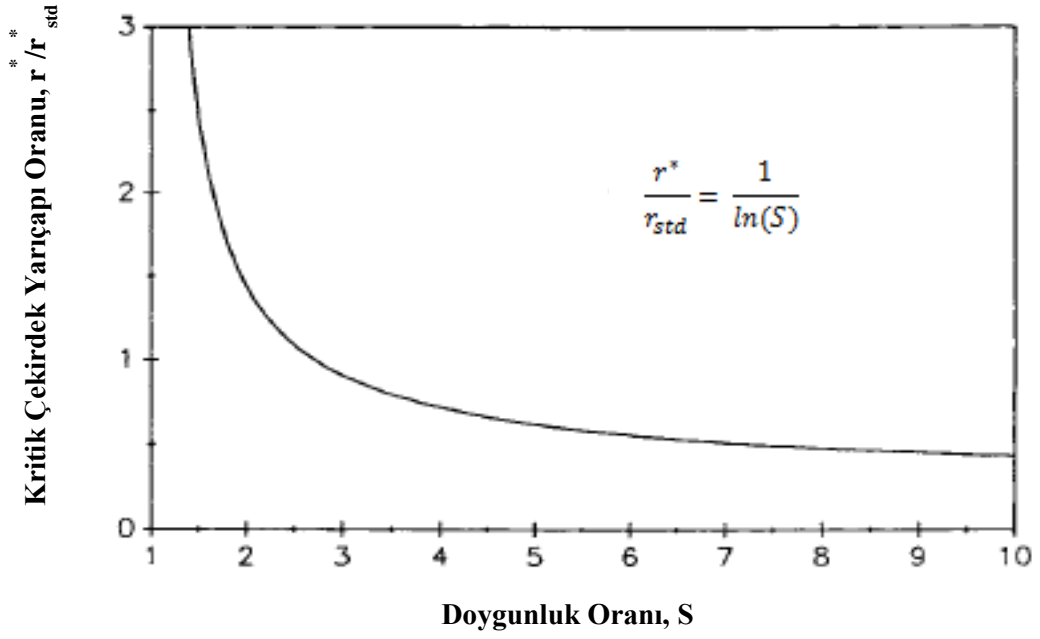
Şekil 4.6'da kritik çekirdekçik yarıçapının doymunluk oranına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi çözeltilinin aşırı doymunluk oranı arttıkça, kritik çekirdekçik yarıçapı azalmaktadır. Standart yarıçap Eşitlik 4.4'ten hesaplanmaktadır (Nielson 1964; Ring 1996):

$$r^* = 2\beta_a\gamma V / (3\beta_v R_g T) \quad (4.4)$$

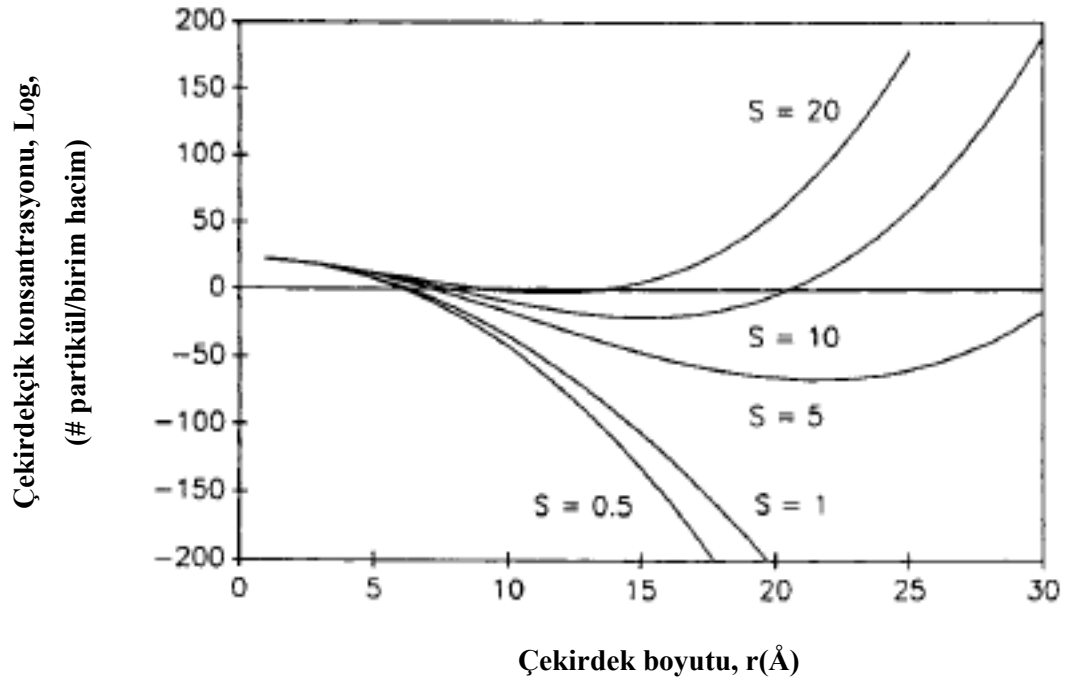
Şekil 4.7’de ise farklı doymuluk oranlarında, birim hacimdeki çekirdekçik konsantrasyonunun, kritik boyuta göre dağılımı çizilmiştir. Şekil 4.7’ye göre doymuluk oranı (aşırı doymuluk) arttıkça, kritik doymuluk oranının üzerinde ($S > 5$), oluşan çekirdek boyutunun azaldığı, oluşan çekirdek sayısının da arttığı görülmektedir. Ayrıca, aşırı doymuluk arttıkça ($S=20$), çekirdek boyut dağılımının da daraldığı görülmektedir (Nielson 1964; Ring 1996).



Şekil 4.5. Doymuluk oranına bağlı olarak, S , çekirdekçik oluşumuyla Gibbs serbest enerjideki değişim (Klasik çekirdeklenme teorisi) (Nielson 1964; Ring 1996)

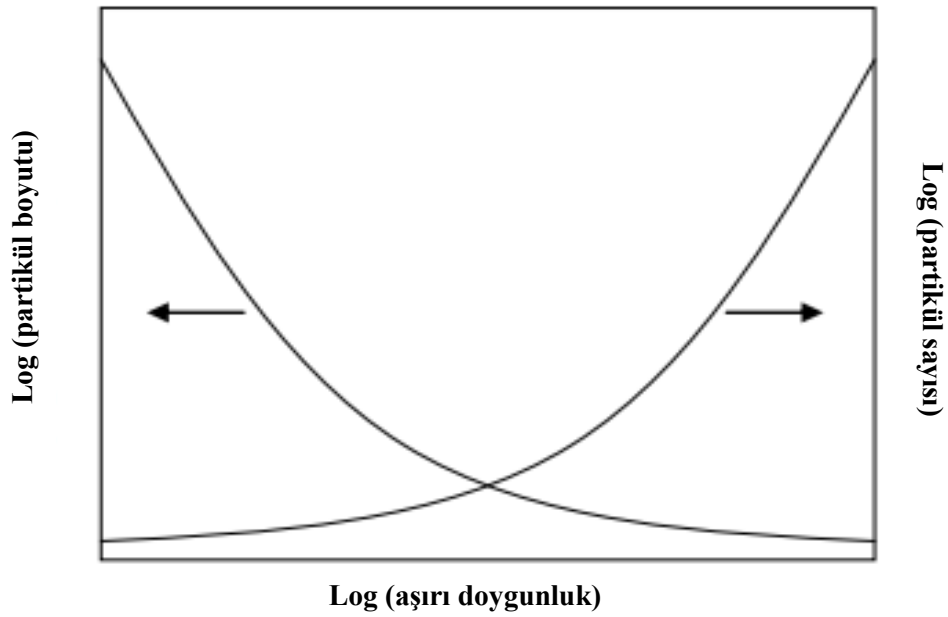


Şekil 4.6. Doymuluk oranına bağlı olarak, S, kritik çekirdekçik boyutundaki değişim (Klasik çekirdeklenme teorisi) (Nielson 1964; Ring 1996)



Şekil 4.7. Farklı doymuluk oranlarında, birim hacimdeki çekirdekçik konsantrasyonunun, kritik boyuta göre değişimi (Nielson 1964; Ring 1996)

Klasik çekirdeklenme teorisine göre, aşırı doymunluk seviyesi belirli bir limitin üzerinde olan çözeltilerde, oluşan partikül sayısı artarken partikül boyutu azalmaktadır. Klasik çekirdeklenme teorisinin partikül boyut ve dağılımı açısından partikül oluşumu üzerine etkisi Şekil 4.8’de özetlenmektedir. Aşırı doymunluk oranı yüksek olmayan sistemlerde ($S < 5$), partikül oluşumu Klasik çekirdeklenme teorisine uymamaktadır. Böyle durumlarda partikül oluşumunda, Ostwald irileşmesi mekanizması etkindir.



Şekil 4.8. Aşırı doymunluk oranına bağlı olarak partikül miktarı ve boyutunun değişimi (Adair 1998)

Ostwald irileşmesi Thomas-Kelvin eşitliği (Eşitlik 4.5) yardımıyla açıklanabilir:

$$S(r^*) = \frac{2\beta_a}{3r^*\beta_v} \frac{\gamma V}{R_g T} \quad (4.5)$$

burada S doymunluk oranı, r^* kritik yarıçap, β_v hacim dönüşüm ve β_a yüzey alanı dönüşüm faktörü, V molar hacim, γ birim alan başına serbest yüzey enerjisi, R_g gaz sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır. $S - S(r^*) > 0$ olduğunda, kritik yarıçap (r^*) üzerindeki partiküller çökerler. $S - S(r^*) < 0$ olduğunda, kritik yarıçap (r^*) altındaki

partiküller çözünürler, kritik yarıçapın üzerindeki partiküller büyürler. Çökelme oluşuktan sonra, aşırı doymunluk seviyesi kritik bir seviyenin ($S(r^*)$) altına gelene kadar devamlı azalır. Böylelikle, daha önce çöken ince taneler aşırı doymunluk oranını yükseltmek ve daha sonra sabit tutmak için çözünürler. Bu yüzden sadece r^* üzerindeki taneler büyürler ya da bütün küçük taneler büyük taneler tarafından yutulularak büyürler. İnce tanelerin çözünmesi ve büyük tanelerin üzerine tekrar çökmesi süreci Ostwald irileşmesi olarak tanımlanır (Ring 1996). Eğer, partikül oluşumu Ostwald irileşmesi ile gerçekleşiyorsa, aşırı doymunluk seviyesi arttıkça partikül boyutunun da artması beklenir.

Özet olarak, hidrotermal sentezle toz üretimi sırasında partikül oluşum mekanizmaları 2'ye ayrılmaktadır. Bunlar:

- Ostwald irileşmesiyle partikül oluşumu
- Klasik çekirdeklenme teorisine bağlı olarak partikül oluşumu

Hidrotermal sentez boyunca partikül oluşum mekanizmasına karar vermek için, çözeltinin aşırı doymunluk seviyesi hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Çözeltinin aşırı doymunluk seviyesi çözelti pH'ı, sentez sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Sabit pH, sıcaklık ve basınç değerlerinde yapılan sentezlerde başlangıç maddesi derişimi değiştirilerek süreç boyunca partikül oluşum mekanizması izlenebilir. Yukarıdaki temel bilgiler çerçevesinde oluşan partiküllerin boyutu başlangıç maddesi derişimi ile birlikte artmaktaysa, partikül oluşum mekanizması Ostwald irileşmesiyle gerçekleşmektedir denebilir. Tam tersi, oluşan partiküllerin boyutu başlangıç maddesi derişimiyle birlikte azalıyorsa, partikül oluşum mekanizması klasik çekirdeklenme teorisine göre gerçekleşmektedir.

Belirli bir yarıçapın üzerindeki partiküller oluşum aşamasını tamamladıktan sonra büyüme sürecine başlayacaklardır. Çekirdek oluşumu çok kısa sürede olur. Uzun süren süreç oluşan çekirdekçiklerin büyümesidir (Ring 1996; Rahaman 2003).

4.4.2. Büyüme

Büyüme süreci, farklı boyutlarda oluşan çekirdekçiklerden dolayı tek boyut dağılımlı değildir. Aşırı doymun çözümlerden oluşan farklı boyutlardaki çekirdeklerin kimyasal potansiyelleri de farklıdır. İnce partiküller için çözünen konsantrasyonu, kaba partiküle göre daha fazladır. Bundan dolayı oluşan konsantrasyon gradyanı küçük partiküllerin büyük partiküllere taşınımına sebep olur. Oluşan çekirdeklerin büyüme süreci 2 şekilde olabilir (Ring 1996; Rahaman 2003):

- Difüzyon kontrollü büyüme
- Arayüz kontrollü büyüme

Difüzyon kontrollü büyüme: Her partikülün tek başına kendi büyüme hızıyla büyüdüğü düşünülürken, çözünen katyonların oluşan partiküllere taşınımını Fick yasalarıyla açıklanabilir. Burada kabul, r yarıçapına sahip partiküllerin küresel şekle sahip olmasıdır. Fick'in birinci ve ikinci yasaları, çözünen katyonların partikül yüzeyine difüzyon yoluyla taşınımını ve partikülden uzaktaki çözünen katyonların difüzyon yoluyla taşınımını açıklamaktadır. Eşitlik 4.6'da partikül yarıçapının değişim gösterilmiştir (Ring 1996; Rahaman 2003).

$$r = [2VD (C_{\infty} - C_{denge})t]^{1/2} = [2VD C_{denge}(S - 1)t]^{1/2} \quad (4.6)$$

Burada, r partikül yarıçapı, V partikül molar hacmi, D difüzyon katsayısı, C_{∞} partikülden uzaktaki çözünen konsantrasyonu, C_{denge} partikül yüzeyindeki denge konsantrasyonu, S doymunluk seviyesi, t ise zamandır.

Difüzyon için itici güç olan konsantrasyon gradyanı ($C_{\infty}-C_{denge}$) partiküllerin difüzyon kontrollü büyümesine yardımcı olur. Eşitlik 4.6'ya göre artan süreyle birlikte partikül büyümesinin azalan büyüme hızıyla arttığı görülmektedir ($r \propto t^{1/2}$) (Ring 1996; Rahaman 2003).

Arayüz kontrollü büyüme: Arayüz (yüzey) kontrollü büyüme sürecinde, daha önce oluşan partiküllerin etrafında yeni tabaka oluşumu gözlenir. Yüzeydeki çekirdeklenme sonrası büyüme süreci 2 gruba ayrılmaktadır. Bunlar (Ring 1996; Rahaman 2003):

- Tek çekirdekli,
- Çok çekirdekli büyümedir.

Tek çekirdekli büyüme mekanizmasında, partikül yüzeyinde önce bir çekirdeklenme basamağı oluşur ve tabaka oluşumu için yeterli süre dolduktan sonra yeni çekirdeklenme basamakları oluşmaya başlar. Bu yüzden, büyüme sürecinde partikül yüzeyinde tabaka tabaka büyüme bölgeleri gözlenir (Şekil 4.9 (a)). Çok çekirdekli büyümede ise, partikül yüzeyinde oluşan çekirdeklenme basamakları hızlıdır ve bir tabaka oluşumu tamamlanmadan diğer tabaka oluşumu gözlenmeye başlar (Şekil 4.9 (b)). Eşitlik 4.7 ve 4.8'de sırasıyla tek ve çok çekirdekli yüzey büyüme süreçleri için partikül büyüme hızları verilmiştir (Ring 1996; Rahaman 2003).

$$(dr/dt)_{tek\ çekirdek} = \beta_A r^2 D d^{-3} \exp(-\Delta G/R_g T) \quad (4.7)$$

$$(dr/dt)_{çok\ çekirdek} = D d/3 [N_A C_{denge} (S - 1)]^{2/3} \exp(-\Delta G/k_B T) \quad (4.8)$$

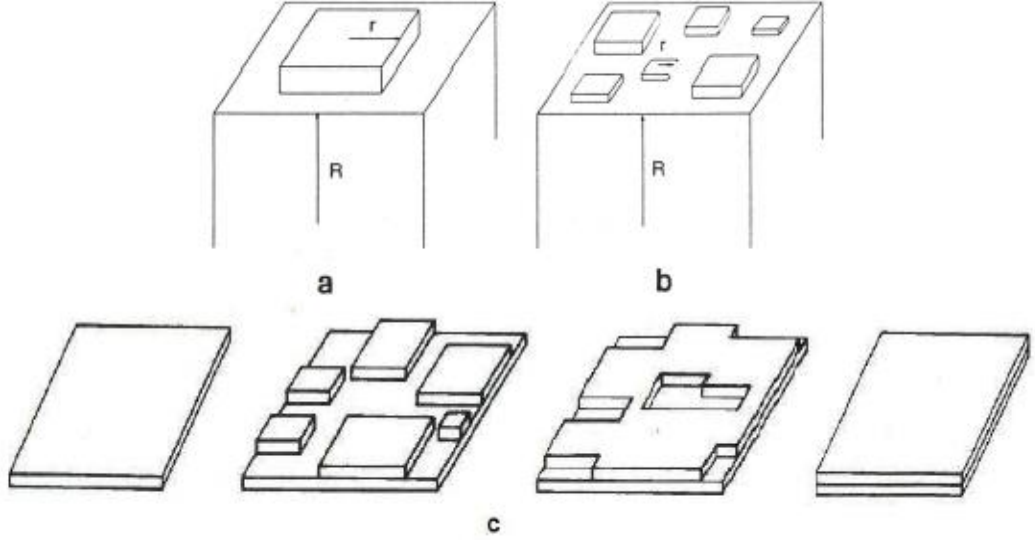
Burada, β_A 1 tabaka için kristal şekli katsayısı, r partikül yarıçapı, D difüzyon katsayısı, d tabaka kalınlığı, T sıcaklık, k_B Boltzmann sabitidir. Arayüz kontrollü büyümede, artan süreyle birlikte partikül büyüme hızı doğrusala yakın olarak artmaktadır ($r \propto t$).

Hidrotermal yöntem gibi çöktürme süreçleriyle sentezlenen partiküllerin büyüme mekanizmaları Eşitlik 4.9 yardımıyla açıklanmaktadır (Lifshitz ve Slyozov,1961).

$$r^n - r_0^n = kt \quad (4.9)$$

Burada r ortalama partikül yarıçapı, r_0 ortalama başlangıç partikül yarıçapı, k büyüme hızı katsayısı, t sentez süresidir. $n=2$ olduğu durumda, partikül büyümesi

arayüz reaksiyonuyla kontrol edilirken, $n=3$ olduğunda ise, partikül büyümesi difüzyon kontrollü gerçekleşmektedir (Lifshitz ve Slyozov,1961).



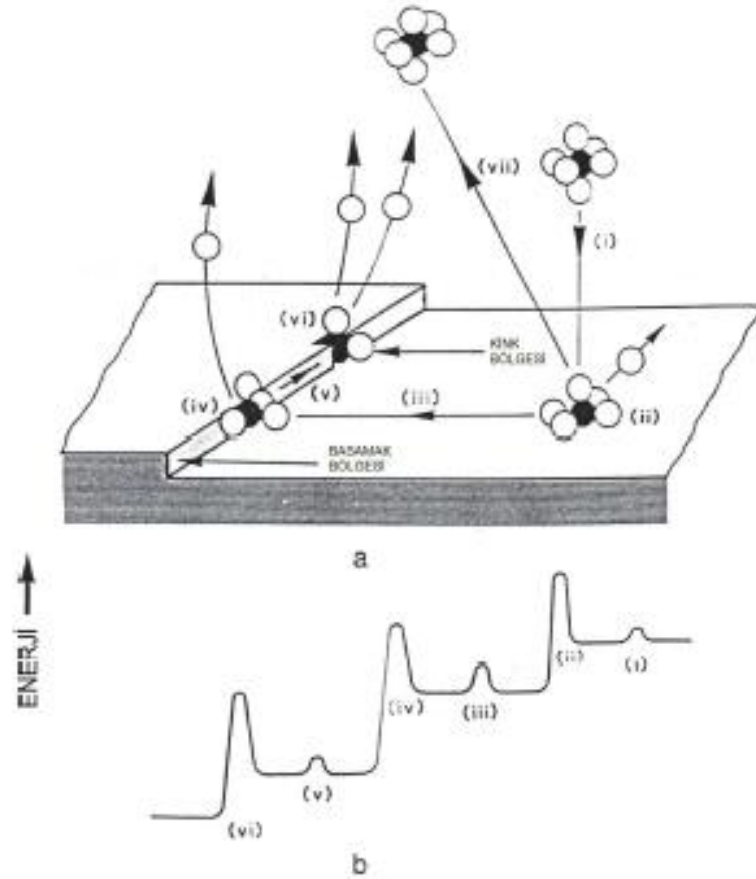
Şekil 4.9. Arayüz kontrollü büyümede, partikül yüzeyinde (a) tek çekirdekli (b) çok çekirdekli büyüme süreçleri ve (c) yeni tabaka oluşum evresi (Ring 1996)

İdeal koşullar altında hidrotermal yöntem gibi çöktürme süreçleriyle sentezlenen partiküllerin büyüme süreci aşamaları Şekil 4.10'da şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme süreci aşamaları sırasıyla aşağıda verilmektedir (Ring 1996):

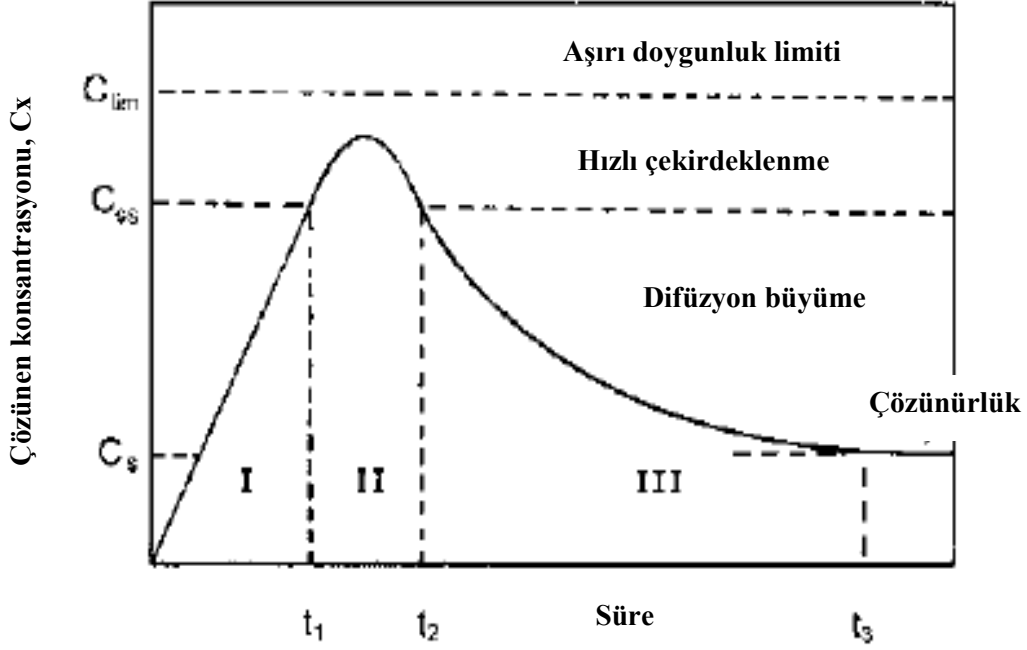
- i. Çözeltiden kristal yüzeyine çözünen iyonların ya da moleküllerin taşınımı
- ii. Taşınan moleküllerin kristal yüzeyine adsorplanması
- iii. Yüze difüzyon
- iv. Basamağa (step) atomların eklenmesi
- v. Basamak (step) boyunca difüzyon
- vi. Kıvrım (kink) bölgesinde kristal ile bütünleşme
- vii. Kristal yüzeyinden uzaktaki çözücü moleküllerin difüzyonu

Şekil 4.11'de çözünen konsantrasyonun zamana bağlı değişimi gösterilmiştir (LaMer Diyagramı). Reaksiyon devam ederken, çökelek oluşturan çözünen konsantrasyonu, C_x , doygunluk seviyesine ya da üzerine, C_s , kadar artar.

C_x , C_s değerini geçtiğinde çözelti aşırı doymun çözelti olur. Belli bir zaman sonra, t_1 , sistem kritik aşırı doymunluk, C_{ss} , seviyesine ulaşır ve çekirdeklenme başlar. Belli bir süre sonra, t_2 , C_x C_{ss} 'nin altına iner ve büyüme gerçekleşir. Büyüme süreci, daha önce çöken partiküllerin üzerine çözünenlerin taşınımıyla devam eder ve $C_x = C_s$ olduğu sürede, t_3 , durur. LaMer diyagramı, çöktürme süreci boyunca, çözünen konsantrasyonun değişimini ve çekirdeklenme ve büyümenin çözünen konsantrasyonuyla nasıl ilişkili olduğunu süreye bağlı olarak özetlememizi sağlamaktadır. LaMer diyagramı çizilirken yapılan kabullenme çekirdeklenmenin homojen gerçekleştiği ve Klasik çekirdeklenme teorisine uymasındır (Rahaman 2003).



Şekil 4.10. Çöktürme süreciyle sentezlenen kristalin (partikülün) büyüme süreci aşamalarının şematik gösterimi (a) çözünen moleküllerin (katyonların) taşınımı ve (b) her bir aşama için karşılık gelen enerji değişimleri (Ring 1996)



Şekil 4.11. Sıvı çözeltilerden sentezde, partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesinde çözünen konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi (Rahaman 2003)

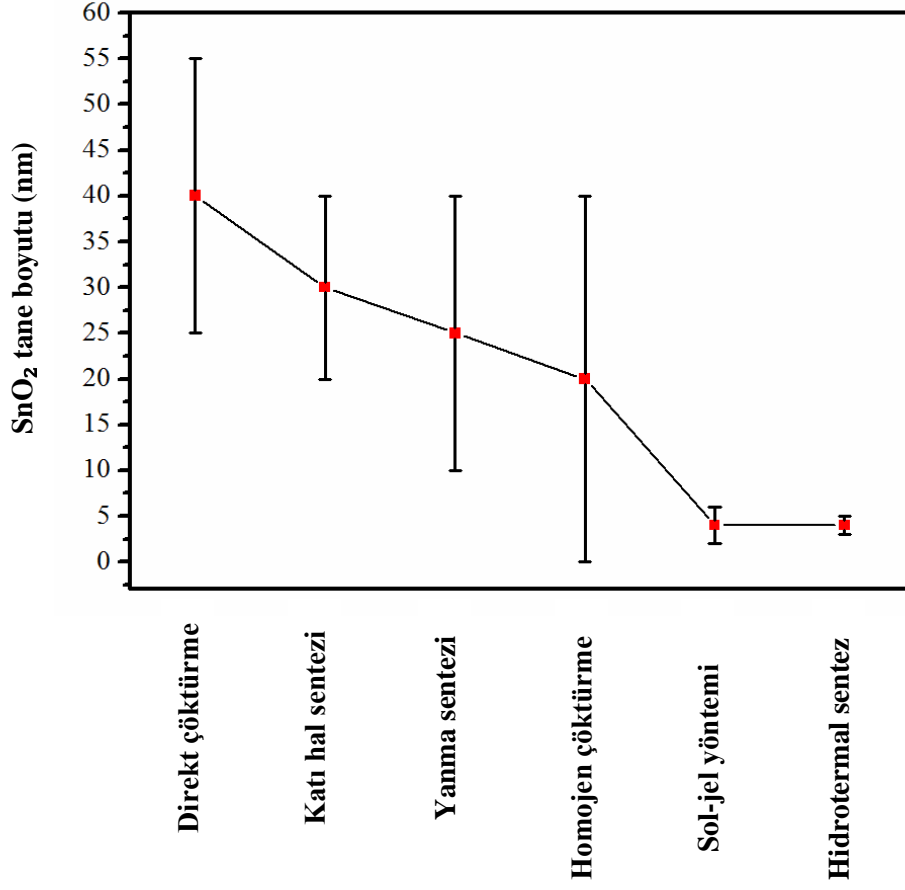
4.5. Hidrotermal Yöntemle SnO₂ Sentezi

Literatür çalışmaları incelendiğinde SnO₂ partiküllerinin hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar, hidrotermal sentez süreç parametrelerinin (sentez sıcaklığı, çözelti ya da süspansiyon pH'ı, başlangıç maddesi derişimi, sentez süresi v.b.) partikül fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine olmuştur. Baik ve arkadaşları (2000) 6 nm partikül boyutuna sahip küresel morfolojide SnO₂ partiküllerini pH'ı 10.5 olan SnO₂.nH₂O süspansiyondan 200°C'de 3 saat süreyle sentezlemeyi başarmışlardır. Bu çalışmada başlangıç maddesi derişiminin partikül boyutu üzerine etkisi incelenmiş ve başlangıç maddesi derişimi arttıkça (0.033-0.2 M) partikül boyutunun arttığı sonucuna varılmıştır. Benzer sonuç Ozer ve arkadaşlarının (2011) yaptıkları çalışmada da gözlenmiştir. Bu çalışmada başlangıç maddesi derişimi 0.0125 M'den 0.05 M'e çıkarıldığında SnO₂ partikül boyutunun 3.0 nm'den 5.0 nm'ye arttığı ve partiküllerin Ostwald irileşmesiyle oluştuğu açıklanmaktadır. Ozer ve arkadaşları küresel morfolojiye sahip SnO₂ partiküllerini pH'ı 12.0 olan SnO₂.nH₂O süspansiyondan 200°C'de 24 saat süreyle sentezlemeyi

başarmışlardır. Ayrıca bu çalışmada, sabit pH (12.0), başlangıç maddesi derişimi (0.05 M) ve sentez sıcaklığında (200°C) sentez süresine bağı olarak büyüme mekanizması incelenmiş ve büyümenin difüzyon kontrollü olduğı sonucuna varılmıştır. Vuong ve arkadaşları (2004) 6-16 nm tane boyutu aralığındaki SnO₂ partiküllerini SnO₂.nH₂O süspansiyondan farklı pH'larda (10.5 ve 12.2), farklı sıcaklıklarda (200 ve 250°C) ve farklı sürelerde (1-36 saat) hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Ozer ve arkadaşlarının (2011) yaptıkları çalışmaya paralel olarak bu çalışma sonucunda da sentez süresine bağı olarak partikül gelişimi incelenmiş ve büyüme sürecinin difüzyon kontrollü olduğı görülmüştür. Bu çalışmada, pH'ı 12.5 olan süspansiyondan 250°C'de sentezlenen SnO₂ partiküllerinin başlangıç maddesi derişimi arttıkça (yaklaşık 0.20 M'a kadar) partikül boyutunun arttığı gözlenmiştir fakat bu durum partikül oluşum ve büyüme mekanizmaları açısından değerlendirilmemiştir. Bir diğerk çalışmada, Krishna ve Komarneni (2009) hidrotermal süreç ısıtma metodunun (geleneksel ve mikrodalga) sentez verimine ve toz özelliklerine (tane boyutu) etkisi üzerine incelemeler yapmışlardır. Mikrodalga tipi ısıtma ile yapılan hidrotermal sentezde geleneksel ısıtma metoduna göre SnO₂ veriminin daha fazla olduğunu göstermişlerdir. Küresel morfolojiye sahip 4.0-5.5 nm tane boyutundaki SnO₂ partikülleri 160-200°C aralığında farklı ısıtma metodlarıyla hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Isıtma metodunun partikül morfolojisi ve boyutu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı raporlanmıştır. Xi ve arkadaşları (2008) etanol esaslı yöntemle (solvotermal) SnO₂ partiküllerini 140-170°C aralığında 24 saat süre ile başarılı bir şekilde sentezleyerek sentez sıcaklığı arttıkça, partikül boyutunun arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca homojen çöktürmeyle ürettikleri SnO₂ partikülleri ile solvotermal yöntemle ürettiklerini karşılaştırmışlar ve solvotermal yöntemle üretilen partiküllerin tane boyutlarının daha ince, yüzey alanlarının da daha yüksek olduklarını göstermişlerdir.

SnO₂ hidrotermal/solvotermal sentez dışında; direkt çöktürme (Song ve Kang, 2000; Zhang ve Gao, 2004), homojen çöktürme (Kato ve ark., 2000; Song ve Kang, 2000; Acarbas ve ark., 2007; Son ve Lee, 2012), mikroemülsiyon (Song ve Kim, 2008), çift basamaklı katı hal sentezi (Choudhary ve ark., 2013), mekanokimyasal yöntem (Cukrov ve ark., 2001), sol-jel (Zhang ve Gao, 2004;

Choudhary ve ark., 2013), jel yanma yöntemi (Fraigi ve ark., 2001; Bhagwat ve ark., 2003; Hagemeyer ve ark., 2007), Sn metalinin oksitlenmesi (Sergent ve ark., 2002), mikrodalga destekli yöntem (Krishnakumar ve ark., 2008; Parthibavarman ve ark., 2011) gibi birçok farklı toz sentezi metotlarıyla sentezlenmiştir. Daha önceki bölümlerde, hidrotermal/solvotermal sentezin toz özellikleri üzerine avantajları ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Şekil 4.12’de ise yukarıda belirtilen farklı toz sentezi metotlarıyla (direkt çöktürme, homojen çöktürme, sol-jel v.b.) sentezlenmiş SnO₂ için sentez çeşitlerine bağlı olarak partikül boyutu ve dağılımları sunulmuştur. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların partikül boyutlarının en ince, dağılımlarının ise en dar aralıkta olduğu görülmektedir. Hidrotermal yöntemde sentez sırasında çözücü ortam olarak su kullanılmaktadır. Bu da sürecin solvotermal senteze göre (su dışındaki çözücüler; alkol, yağ v.b.) daha ucuz ve kolay olmasını sağlamaktadır. Hidrotermal yöntemle sol-jel tekniği karşılaştırıldığında, benzer partikül boyutu ve dağılımına sahip tozlar sentezlenmekte fakat sol-jel tekniğinde kullanılan başlangıç maddelerin (metal alkoksitler) pahalı olması bu sürecin dezavantajıdır. Böylelikle, gaz sensörü özellikleri (yüksek gaz hassasiyeti, hızlı cevap verme yeteneği ve düşük çalışma sıcaklığı v.b.) için oldukça önem taşıyan ince partikül boyutuna ve dar partikül boyut dağılımına sahip SnO₂ tozlarının kontrollü olarak sentezinde en başarılı üretim metodunun hidrotermal yöntem olduğu görülmektedir (Şekil 4.12). Sonuç olarak, hidrotermal yöntemle SnO₂ sentezi gaz sensörü uygulamaları için önemli bir potansiyele sahip bir üretim yöntemidir.



Şekil 4.12. Farklı toz sentezi metotlarıyla üretilen SnO₂ partiküllerinin üretim metoduna bağlı olarak boyut ve dağılımlarındaki değişim

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

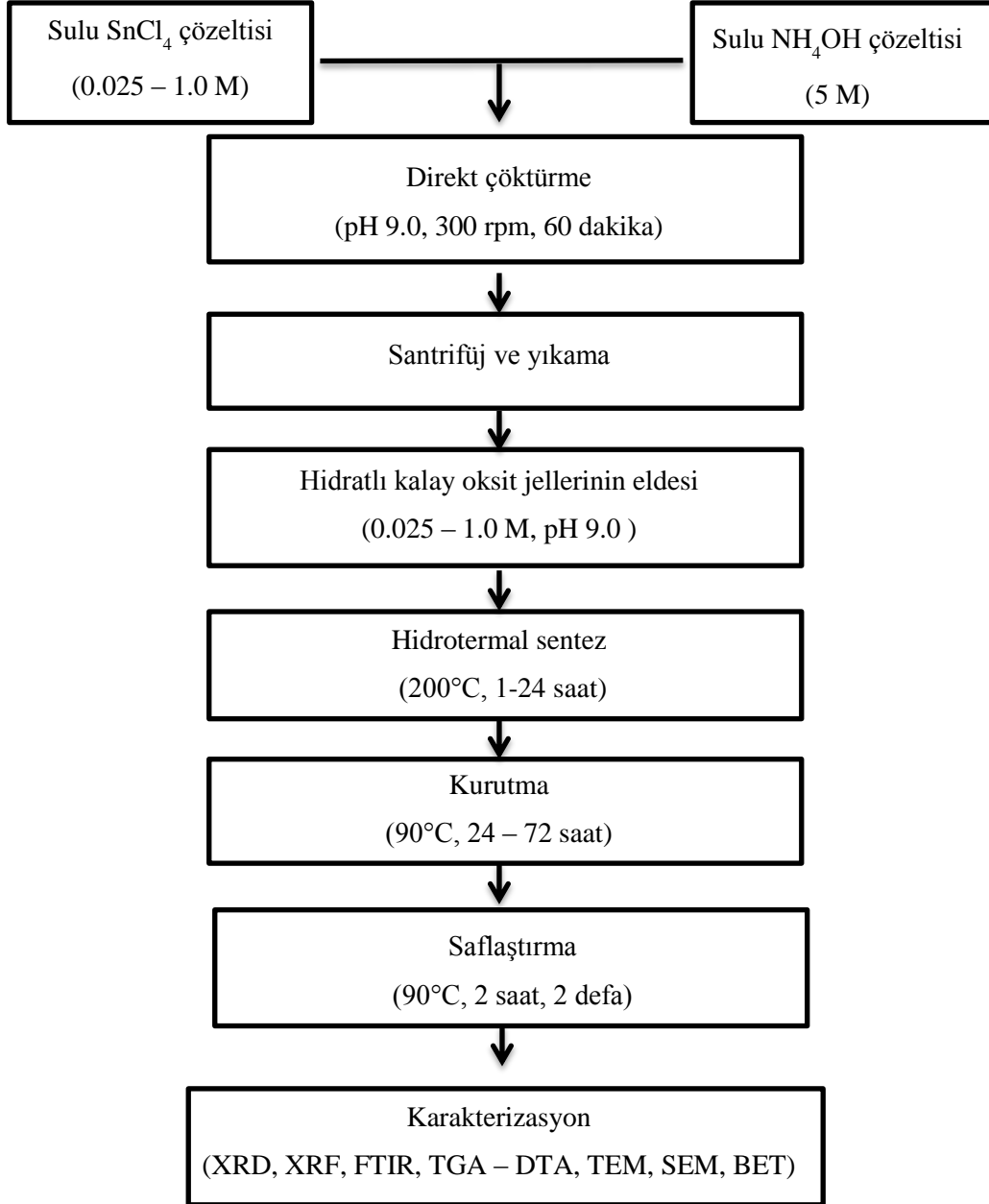
5.1. Ticari SnO₂ Tozunun Karakterizasyonu ve Saflaştırılması

Bu çalışmada, ilk olarak ticari SnO₂ (Merck) tozunun karakterizasyonu yapılmıştır. Tane boyut ve dağılımı, tane morfolojisi, saflık değeri, yüzey alanı ve içerdiği fazlar belirlenmiştir. Ticari toza saflaştırma süreci uygulanmıştır. Kütlece >%99.9 saflıkta toz sentezi için temel bir saflaştırma süreci geliştirilmiş ve sentez sonrası tozlara gerektiğinde saflaştırma süreci uygulanmıştır.

5.2. Hidrotermal Yöntemle SnO₂ Sentezi

Bu çalışmada, yüksek saflıkta (kütlece >%99.9) nano boyutlu SnO₂ partiküllerinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef kapsamında, öncelikle başlangıç maddesi olan Sigma Aldrich marka SnCl₄.5H₂O tuzu, farklı konsantrasyonlarda (0.025-1.0 M) hazırlanarak saf su (<0.1 µS/cm iletkenlik seviyesinde) içerisinde çözülmüştür. Farklı konsantrasyonlarda (0.025-1.0 M) hazırlanan SnCl₄ çözeltileri, 300-400 rpm karıştırma altında damla damla 5 M'lık NH₄OH çözeltisi eklenerek farklı pH değerlerinde (1.5-10) direkt çöktürme metodu ile hidratlı kalay oksit jeli (SnO₂.xH₂O; x≈2.0) olarak çöktürülmüştür. Çöktürülen hidratlı kalay oksit jeli santrifüj yardımıyla sıvıdan ayrıştırılmış ve çöktürülen jel 4 defa saf su ile yıkanmıştır. Saf su ile yıkanan jel başlangıç madde derişimini (0.025-1.0 M) korumak koşulu ile yine saf su ile süspansiyon haline getirilmiştir. pH 9.0'da hidratlı kalay oksit jeli saf su içerisinde süspansiyon haline getirildikten sonra Parr model 600 mL'lik reaktöre, reaktör hacminin %50-60'ı dolacak şekilde beslenmiştir. Hidrotermal sentez 200°C'de 1-24 saat aralıklarında otojen basınç altında (250-300 psi aralığında) gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası ürün (SnO₂) sıvıdan santrifüj yardımıyla ayrılmış ve 1 defa saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra SnO₂-su karışımı 90°C' de etüvde 24 - 72 saat aralığında kurutulmuştur. Sentezlenen tozun saflık değerinin kütlece >%99.9 ulaşması gerektiği için ticari SnO₂ tozu üzerinde yapılan ön çalışmalarda geliştirilen saflaştırma süreci doğrudan uygulanmıştır. Bu süreçte, 80-90°C aralığında saf su ortamında 2 saat boyunca 2 kere yıkanarak kütlece >%99.9 SnO₂

tozu elde edilmiştir. Şekil 5.1’de hidrotermal yöntem ile sentezlenen kalay oksit tozunun üretim akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Hidrotermal sentezle SnO₂ toz üretimi akış şeması

5.3. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen SnO₂ Tozlarının Karakterizasyonu

Sentezlenen SnO₂ tozlarının faz gelişimleri, X-ışınları difraksiyon (kırınımı) tekniği ile (XRD; Rigaku-Rint 2200 XRD) 10-80° aralığında 2°/dakika çekim ve 0.02° tarama hızıyla incelenmiştir. Sentezlenen partiküllerinin kristalit boyutları Scherrer formülü (Cullity 1978) ile hesaplanmıştır (Eşitlik 5.1).

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

Burada D, ortalama kristal boyutu; λ , X-ışınları dalgaboyu (Cu_{K α} için 1.5418 Å); β , cihazdan kaynaklı genişlik etkisi çıkarıldıktan sonra, kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM de denir) radyan cinsinden değeri (SnO₂ için (110) çizgisi), θ_B (110) çizgisi için Bragg açısıdır. Cihazdan kaynaklı genişlik etkisi, standart, %100 kristal olduğu bilinen Merck marka KCl tozunun XRD çekiminden sonra en şiddetli piki olan (200) çizgisinden hesaplanmıştır. Hesaplanan standart değeri ölçülen değerden çıkartılarak gerçek değeri Eşitlik 5.2 yardımı ile hesaplanmıştır (Gonçaves ve ark., 2012).

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

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

Hidrotermal yöntemle üretilen tozların tane morfolojileri, tane boyutları ve dağılımları taramalı elektron mikroskobu (SEM; ZEISS EVO 50 EP, İngiltere) ve lazer difraksiyon (kırınımı) tekniğiyle (Malvern Mastersizer 2000 Hydro S)

ölçülmüştür. Sentezlenen tozların birincil partikül boyutları ve dağılımları ile birlikte partikül morfolojileri geçirimli elektron mikroskobu (TEM; JEOL JEM 2100F, İngiltere) ile incelenmiştir. TEM için SnO₂ tozları seyreltilmiş şekilde izopropil alkol ortamında dağıtılmış, bakır (Cu) grid üzerine damlatılmış ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Sentezlenen SnO₂ tozlarının spesifik yüzey alanları, 150-200°C'de 3 saat gaz giderme (degassing) işleminden sonra N₂ gaz adsorpsiyon yöntemiyle (BET, Brauner-Emmett-Teller) 7 noktalı olarak ölçülmüştür. BET. (Quantacrom Autosorb 1C) yüzey alanından Eşitlik 5.3 yardımıyla tozun eşdeğer küresel çapı (D) hesaplanmıştır. Burada S, BET yüzey alanı (m²/g); ρ, tozun teorik yoğunluğudur (ρ_{SnO₂}=6.95 g/cm³ v.b.) (Ring 1996).

$$S = \frac{6}{\rho D} \quad (5.3)$$

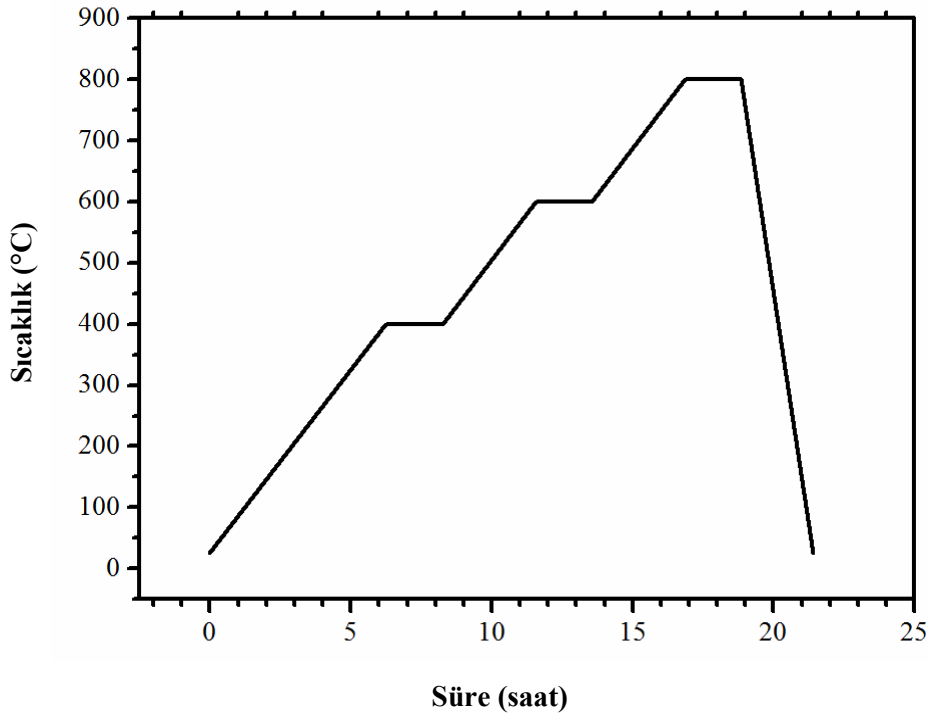
5.4. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen SnO₂ Tozlarından İnce Film Gaz Sensörü Üretimi

5.4.1. SnO₂ hedef malzeme üretimi

SnO₂ hedef malzeme üretiminde kullanılacak olan SnO₂ tozu Parr marka 3.8 L'lik reaktörde 0.5 M başlangıç maddesi (SnCl₄.5H₂O) derişiminde sentezlenen jelin 200°C'de 4 saat süreyle hidrotermal süreci sonucunda elde edilmiştir. Sentezlenen tozun saflık değerinin kütlece >%99.9 ulaşması gerektiği için ticari SnO₂ tozu üzerinde yapılan ön çalışmalarda geliştirilen saflaştırma süreci doğrudan uygulanmıştır. Bunun için kurutulmuş toz, 80-90°C'deki 500 mL saf su ile 2 kez yıkanmıştır. Hedef malzeme üretiminde kullanılacak olan kütlece >%99.9 dopant ZnO tozu, 600 mL'lik kestamit bombalarda 1.0 M hidratlı çinko oksit jelinden 100°C'de 12 saat süreyle grubumuz yüksek lisans öğrencisi Güzde Tuncolu tarafından başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

SnO₂ tozu hedef malzeme haline getirilmeden önce, toz üzerine püskürtme metodu ile katı karışım oranı kütlece %4 olacak şekilde kütlece %6'luk bağlayıcı ve plastikleştirici polimer karışımı (%60 polivinil alkol-PVA ve %40 polietilen glikol-PEG) çözeltisi uygulanmıştır. 80°C'de kısa bir süre kurutulan bu karışım,

agat havanda öğütüldükten sonra, 13 mm kalıp yardımıyla tek eksenli presle şekillendirilmiştir. Bu arada pres basıncının malzeme yaş yoğunluğuna etkisinin incelenmesi amacıyla farklı basınçlar (40-300 MPa) uygulanmıştır. Preslenen malzemelerin yaş yoğunlukları $d=m/V$ formülü yardımıyla hesaplanmıştır. Yaklaşık 300 MPa basınçla basılan tozlar her bir malzeme için farklı sıcaklıklarda bağlayıcı giderme işlemine tabii tutulmuştur. SnO₂ için bağlayıcı giderme süreci kademeli olarak 1°C/dakika ısıtma hızıyla 400, 600 ve 800°C'de 2'şer saat sürelerle bekletilmesiyle uygulanmıştır Şekil 5.2'de SnO₂ tozu için uygulanan bağlayıcı giderme süreçleri yer almaktadır.



Şekil 5.2. SnO₂ tozunda bağlayıcı giderme süreci

Sentezlenmiş ve bağlayıcı eklenmiş tozların ısıl davranışları TGA/DTA kullanılarak kuru hava ortamında, 10°C/dakika ısıtma hızıyla alümina krozede yapılmış, elde edilen sonuçlar doğrultusunda toz SnO₂'ye bağlayıcı giderme süreci uygulanmıştır.

Sinterleme sıcaklıklarının ve malzemelerdeki boyca çekme miktarlarının belirlenmesi için 5x5 mm hazırlanan yaş malzemelere Termomekanik analiz Shimadzu marka TMA-60 cihazı ile yapılmıştır. (SnO₂ için 1400°C seçilmiştir.)

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

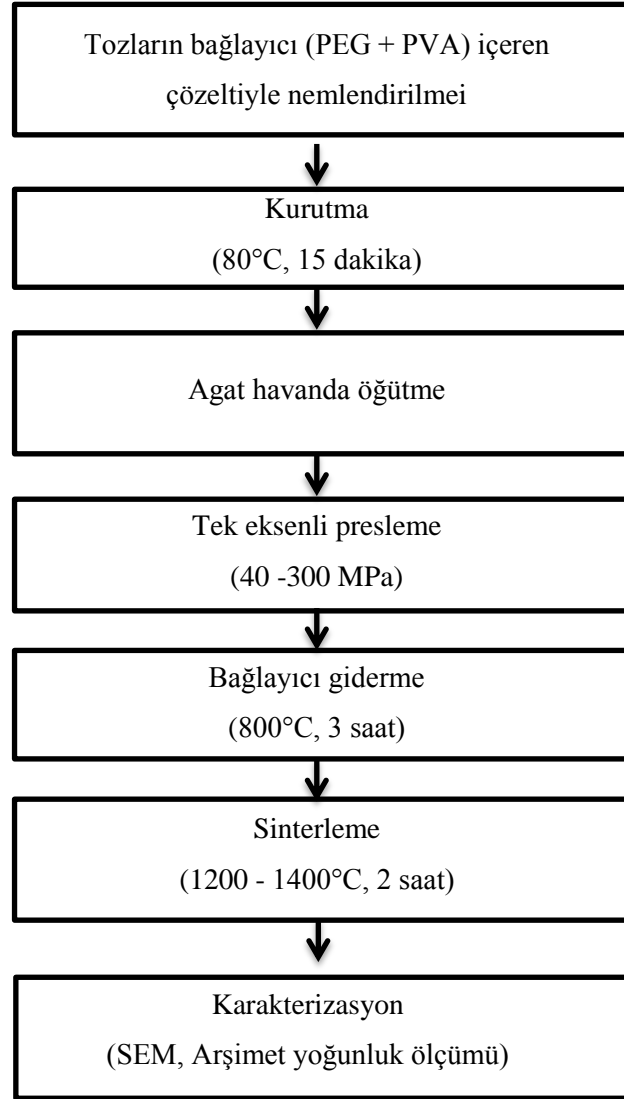
Isıl işlem uygulanmış malzemelerin yüzde relatif yoğunlukları Arşimet tekniği ile ölçülmüştür. İşlem görmüş malzemenin yüzde relatif yoğunluk değerleri Eşitlik 5.4 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m_{kuru}}{m_{askıda} - m_{yaş}} \times \rho_{su} \quad (5.4)$$

burada ρ malzeme yoğunluğu, ρ_{su} ise suyun ölçüm yapılan sıcaklıktaki yoğunluğudur (European Standard EN993-1,1995).

Bağlayıcısı giderilen malzemeler, fırından çıkarıldıktan sonra, sinterleme işlemi için 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1200-1400°C aralığında fırına tekrar yerleştirilmiştir. Sinterleme sürecine 2 saat devam edilmiştir.

Hedef malzeme üretimi için hidrotermal sentezle üretilen SnO₂ tozu 12x100x4 mm boyutlarındaki kalıp içeresine doldurulduktan sonra, yaklaşık 40 MPa basınç ile şekillendirilmiştir. Şekillendirilen malzeme (SnO₂) yukarıda anlatılan bağlayıcı giderme sürecine tabii tutulmuştur. Şekillendirilen SnO₂ yaş malzemesi 1200°C'de 5°C/dakika ısıtma hızıyla 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Isıl işlem sonrası malzemeler 10x84x3 mm boyutlarında olacak şekilde tel kesme yardımıyla kesilerek ince film gaz sensörü üretimi için hazır hale getirilmiştir. Dopant olarak kullanılacak ZnO hedef malzemesi 1100°C'de 5°C/dakika ısıtma hızıyla 2 saat süreyle sinterlenmiş ve istenilen boyutlara Gözde Tuncolu tarafından getirilmiştir. Şekil 5.3'te hidrotermal sentezle üretilen SnO₂ tozunun şekillendirilmesi ve sinterlenmesi süreci akış şeması gösterilmiştir.



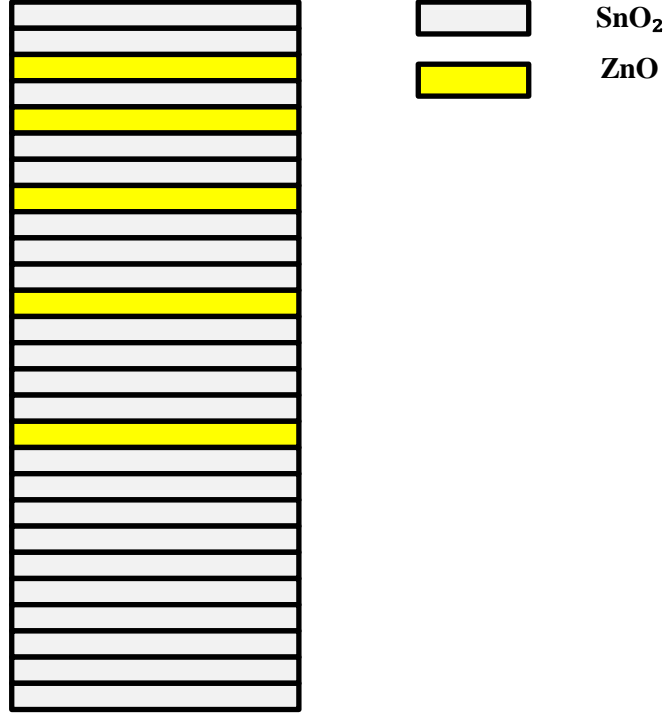
Şekil 5.3. Hidrotermal sentezle üretilen SnO₂ tozunun şekillendirilmesi ve sinterlenmesi süreci

5.4.2. SnO₂ esaslı ince film gaz sensörü üretimi

Hedef malzeme haline getirilen SnO₂ ve ZnO seramiklerinden magnetron sıçratma tekniğiyle farklı kompozisyonlarda ZnO katkılı SnO₂ TZO (TinZincOxide) filmleri sentezlenmiştir.

Farklı kompozisyondaki filmlerin sentezlenmesi için hedef malzemeler belli düzen aralıklarında vakum ünitesi içerisine yerleştirilmiştir. Şekil 5.4'te TZO filmleri için hazırlanmış hedef malzeme düzeni gösterilmiştir. SnO₂ esaslı film numuneleri, %100 argon atmosferinde iyon demedi magnetron AC-sıçratma

yöntemiyle cam altlık üzerinde büyütülerek hazırlanmıştır. Hedef malzeme ile cam altlık arasındaki mesafe 60 mm ve sıçratma süresi 300 dakika olarak uygulanmıştır. Daha sonra, sentezlenen filmler kristalizasyon süreci için 500°C’de 16 saat ısıtılma tabii tutulmuştur.



TZO (TinZincOxide)

Şekil 5.4. SnO₂ esaslı filmlerin sentezi için hazırlanan hedef malzemelerin vakum ünitesine dizilimi

Sentezlenen filmlerin elementel bileşimleri x-ışınları mikroanaliz (JEOL JXA-840) yöntemiyle belirlenmiştir. Filmlerin yüzey morfolojileri ve tane boyutları atomik kuvvet mikroskobuyla (AFM FemtoScan-001) incelenmiştir. Film kalınlıkları girişim ışık mikroskobu (MII-4) yardımıyla hesaplanmıştır. Üretilen filmlerin elektriksel özellikleri (film direnci) 4-prob metoduyla TsiUS-4 ayarında; taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite Van der Pauw metodu yardımıyla oda sıcaklığında, 0.63T manyetik alanda Hall etkisi ile ölçülmüştür.

Filmlerin gaz hassasiyeti değeri Eşitlik 5.5 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$S_e = \frac{R_{hava}}{R_{gaz}} \quad (5.5)$$

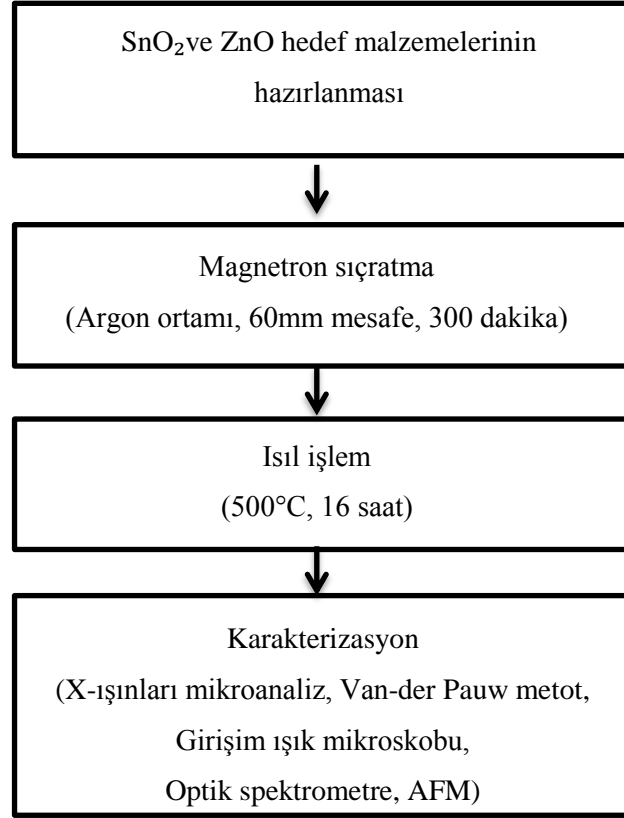
burada, R_{hava} , filmin havadaki elektriksel direnci, R_{gaz} ise filmin bilinen konsantrasyondaki gaz ortamındaki elektriksel direncidir. Bu çalışmada filmlerin gaz hassasiyeti değerleri 3000 ppm konsantrasyonundaki etanol buharı ortamında 20-400°C sıcaklık aralığında ölçülmüştür.

TZO filmlerinin optik özellikleri 200-1100 nm dalga boyu aralığında görünür bölgede incelenmiştir (SF-46 spektrofotometresi). Filmlerin görünür bölgedeki girişim maksimumları (λ_1 ve λ_2), film kalınlıkları ($d_{\mu m}$) ve girişim katsayıları (m) bilindiğinden, buradan filmlerin geçirgenlikleri (ϵ) ve optik kırılma değerleri (refraktif indeks) (n) hesaplanmıştır (manyetik olmayan filmlerde $\epsilon = n^2$ dir).

TZO filmlerinin bant aralığı genişlikleri, optik absorpsiyon spektrumundan Eşitlik 5.6 yardımıyla optik geçirgenliğin (T), $f(\lambda)$ bağlı olarak grafiğe geçirilmesi ile hesaplanmıştır.

$$I_d = I_0 e^{-\alpha}, \quad \alpha = 1/d \ln (I_0/I_d) = 1/d \ln (1/T) \quad (5.6)$$

Şekil 5.5'te hidrotermal sentezle SnO_2 tozundan hazırlanan hedef malzemelerden gaz sensörü film üretim süreci akış şeması gösterilmiştir.

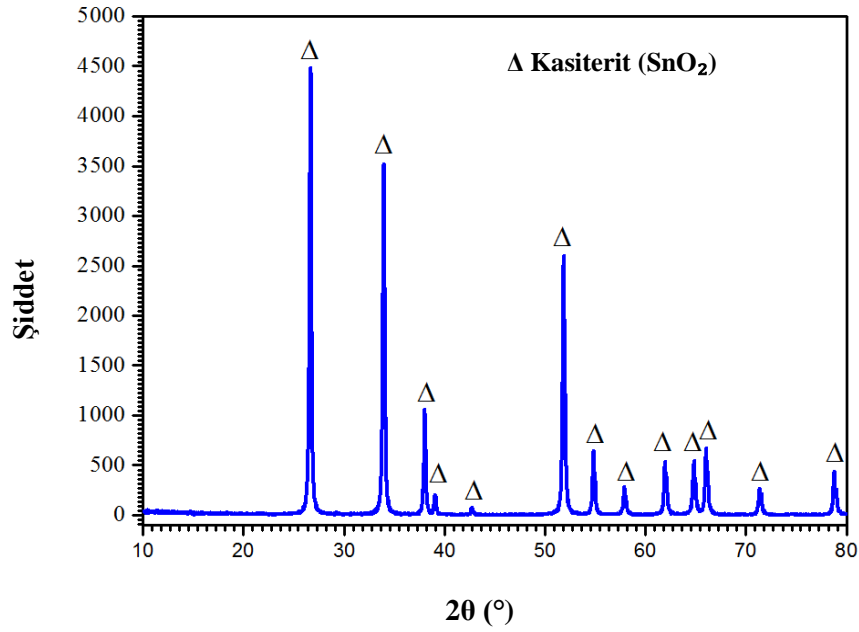


Şekil 5.5. Hidrotermal sentezle üretilen SnO₂ tozundan hazırlanan hedef malzemelerden film üretimi akış şeması

6. SONUÇLAR

6.1. Ticari SnO₂ Tozunun Karakterizasyonu ve Saflaştırılması

Ticari SnO₂ tozunun XRD deseni Şekil 6.1’de gösterilmiştir. SnO₂ tozunun rutil (JCPDS kart numarası:41-1445) kristal yapısında olduğu tespit edilmiştir. Scherrer Formülü yardımıyla SnO₂ kristalit boyutu 50 nm olarak hesaplanmıştır.

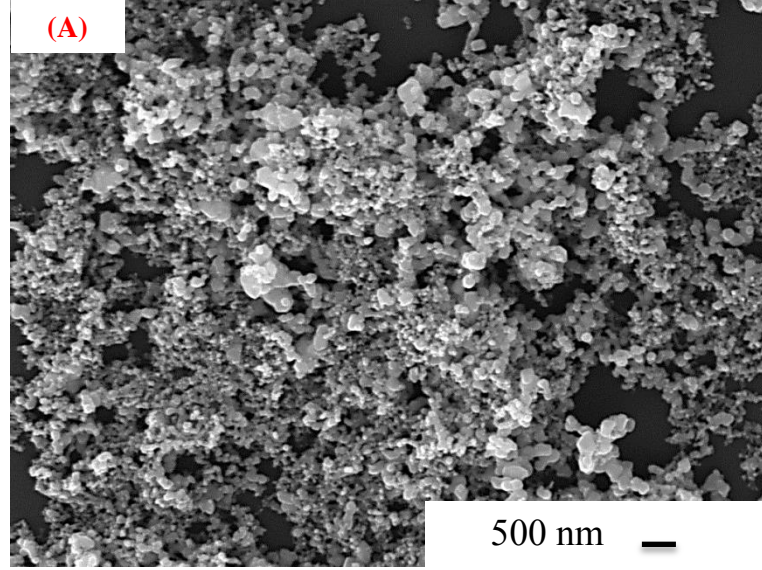


Şekil 6.1. Ticari SnO₂ tozunun XRD deseni

Ticari SnO₂ tozunun BET yüzey alanı 7.6 m²/g'dır. Tozun yüzey alanından hesaplanan tane boyutu ise 110 nm'dir. Şekil 6.2’de tozun SEM görüntüsü yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde SnO₂ partiküllerinin küresel morfolojiye sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun da 100-200 nm aralığında olduğu görülmektedir. Tozlar dar tane boyut dağılımlarına sahiptir ve en kaba tanenin boyutu <500 nm'dir.

BET analiz sonucundan hesaplanan ortalama tane boyutuyla SEM görüntüsünden gözlemlenen ortalama tane boyut değeri benzer olmasına rağmen, Scherrer formülü yardımıyla hesaplanan tane boyut değeri oldukça farklıdır. Scherrer formülü daha çok 100 nm ve altındaki tane boyutuna sahip partiküllerin

boyutunun ölçümünde kullanılan bir teknik (Cullity 1978) olmasından dolayı, ticari SnO₂ tozlarının tane boyutunu belirlemede tercih edilmemiştir.



Şekil 6.2. Ticari SnO₂ tozunun SEM görüntüsü

Çizelge 6.1’de ticari SnO₂ tozunun XRF kimyasal bileşimi verilmiştir. SnO₂ tozunun saflık değerleri kütlece %99.9’dur. Gaz sensörü uygulamaları için tozların saflık değerlerinin daha da yüksek (kütlece %99.99) olması gerektiğinden, mevcut toz için saflaştırma süreci geliştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda burada geliştirilen süreç, hidrotermal sentez sonrası üretilen SnO₂ tozunun saflaştırılması için de kullanılmıştır.

Çizelge 6.2’de SnO₂ tozu için hazırlanmış saflaştırma süreçleri sunulmuştur. Saflaştırma sürecine yıkama çözeltisinin (su ve asit), sıcaklığın (25-90°C), sürenin (1-2 saat) ve yıkama sayısının (1-4 defa) etkisi incelenmiştir. Çizelge 6.3’te, uygulanan saflaştırma süreçlerine bağlı olarak elde edilen SnO₂ tozlarının saflık değerleri verilmiştir. Başlangıçta ticari SnO₂ tozunun saflığı %99.90 iken sıcak saf su ile yapılan yıkama işleminden sonra bu değer %99.98’a çıkmıştır. Kral suyu (300 mL hidroklorik asit-HCl:100 mL nitrik asit-HNO₃) ortamındaki yıkama sürecinde ise SnO₂ değeri %99.97 elde edilmiştir. Saf su ortamında yıkama süresi sabit tutulup, yıkama sayısı arttırıldığında (S1-S2), kütlece %SnO₂ değerinin 99.95’ten 99.97’ye çıktığı gözlenmektedir. Yıkama sayısı sabit tutulup, yıkama süresi arttırıldığında (S1-S3), kütlece %SnO₂

değerinin 99.95'ten 99.98'e çıktığı gözlenmektedir. Saflaştırma çalışmalarında Fe₂O₃ bileşiği hariç diğer bileşik ve elementlerin sistemden uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Yıkama süresi 2 saate çıkartılıp bu sürede sabit tutulduğunda (S3-S4), yıkama sayısının SnO₂ saflık seviyesine etkisinin olmadığı gözlenmektedir.

Başlangıçta kütlece %99.90 SnO₂'ye sahip tozlar, en etkin yıkama prosesi (S3-S4) sonucunda kütlece %99.98 SnO₂'ye ulaştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, SnO₂ tozlarının saflığının artırılmasında sıcak su (90°C) ile 2 saat ve 2 kere yıkama işleminin en etkin metot olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.1. Ticari SnO₂ tozunun XRF sonuçları

Bileşen	SnO ₂ (kütlece %)
Na ₂ O	0.056
Al ₂ O ₃	0.008
SiO ₂	0.009
P ₂ O ₅	0.002
SO ₃	0.009
Cl	0.004
Fe ₂ O ₃	0.025
ZnO	-
SnO ₂	<u>99.90</u>

Çizelge 6.2. SnO₂ saflaştırma süreci parametreleri

Numune Kodu	Ortam	Sıcaklık (°C)	Yıkama Sayısı	Yıkama Süresi (saat)
S1	Saf Su	90	2	1
S2	Saf Su	90	4	1
S3	Saf Su	90	2	2
S4	Saf Su	90	4	2
S5	Kral Suyu	25	1	1.5
S6	Kral Suyu	50-60	1	1.5

Çizelge 6.3. Saflaştırma süreçleri sonrası elde edilen SnO₂ tozlarının XRF sonuçları

Bileşen	Ticari Toz (%)	S1 (%)	S2 (%)	S3 (%)	S4 (%)	S5 (%)	S6 (%)
Na₂O	0.056	0.018	-	-	-	-	-
Al₂O₃	0.008	0.006	-	-	-	0.006	-
SiO₂	0.009	0.006	0.008	-	-	-	0.011
P₂O₅	0.002	-	-	-	-	-	-
SO₃	0.008	-	-	-	-	-	-
Cl	0.004	-	-	-	-	-	-
Fe₂O₃	0.025	0.025	0.025	0.024	0.023	0.024	0.025
SnO₂	99.90	99.95	99.97	99.98	99.98	99.97	99.96

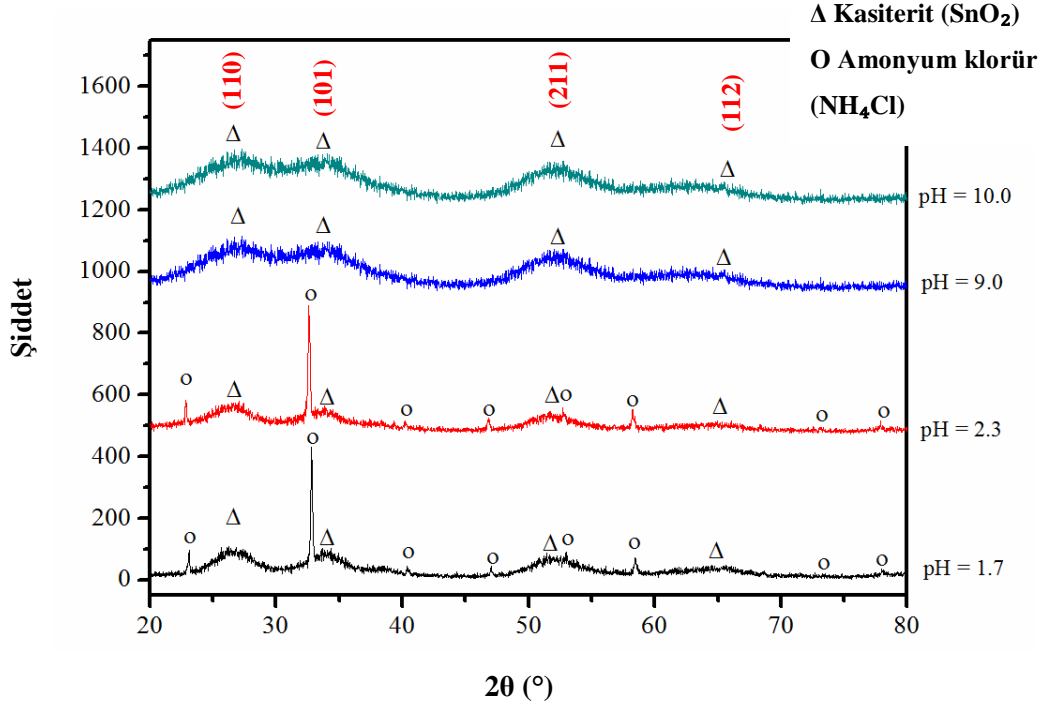
6.2. Hidrotermal Yöntemle SnO₂ Sentezi

6.2.1. Hidrotermal sentez öncesi ara ürün (jel) sentezi

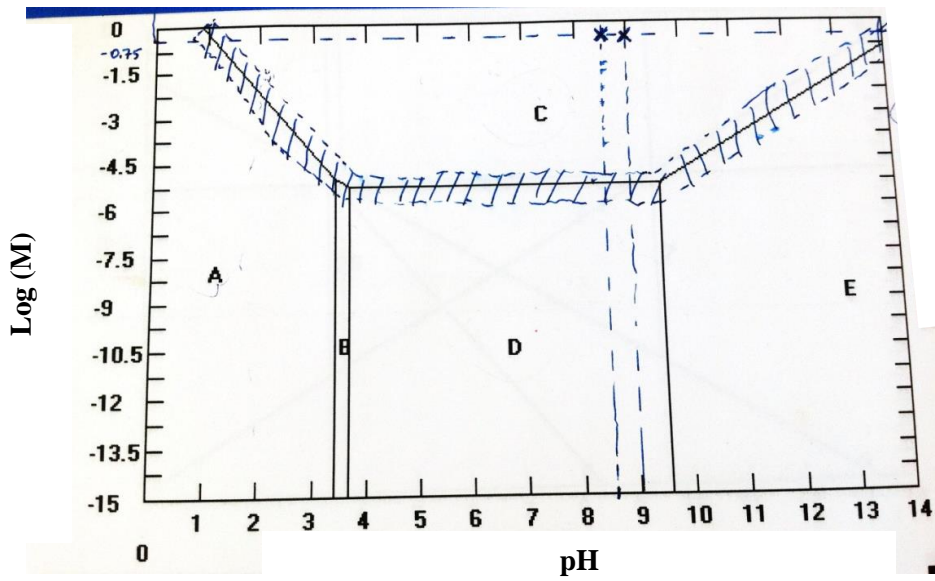
SnO₂ üretimi için hidrotermal sentez öncesi direkt çöktürme yöntemiyle hidratlı kalay oksit (SnO₂.xH₂O) ya da bir başka deyişle kalay hidroksit (Sn(OH)₄) jeli sentezlenmesi gerekmektedir. Hidratlı kalay oksit (SnO₂.xH₂O) jeli sentezi için çöktürme pH'ının ve başlangıç madde derişiminin sentez verimine ve faz gelişimine etkileri incelenmiştir. Maksimum verimde jel sentezi, reaktöre beslenecek jelin miktarının fazla olması ve böylelikle hidrotermal sentez sonrası üretilecek olan SnO₂ miktarının da çok olmasını sağlayacaktır. Ayrıca sentezlenen jelin hidratlı kalay oksit (SnO₂.xH₂O) ya da kalay hidroksit (Sn(OH)₄) şeklinde olması yine hidrotermal sentezle üretilecek olan SnO₂ yapısını ve miktarını etkileyecektir. Hidrotermal yöntem, çözünme ve tekrar kristallenme süreci olduğundan, çözünen jelin maksimum miktarda Sn(OH)₆²⁺ fazı içermesi (bu da Sn(OH)₄'ten gelmekte) maksimum miktarda SnO₂ eldesi anlamına gelir.

Şekil 6.3'te sabit başlangıç maddesi derişiminde (0.2 M) hazırlanmış SnCl₄ çözeltilerinden farklı pH (1.5-10.0) değerlerinde 5 M NH₄OH çözeltisi ile çöktürülen Sn(OH)₄ jellerinin XRD desenleri görülmektedir. Düşük pH'larda (pH 1.6 ve pH 2.3) yapılan çalışmalarda Sn(OH)₄ jeli ile birlikte ikincil faz olarak NH₄Cl tuzunun da çöktüğü XRD analizi ile tespit edilmiştir. Çözeltinin pH'ı arttırıldığında (pH 9.0 ve 10.0) NH₄Cl tuzunun sistemde çözünerek sadece Sn(OH)₄ jelinin çöktüğü gözlenmiştir. Bu durum pH-çözünürlük diyagramlarıyla açıklanmaktadır (Şekil 6.4). Şekil 6.4'teki SnO₂'nin pH-çözünürlük diyagramında C bölgesi SnO₂, D bölgesi Sn(OH)₄, A, B ve E bölgeleri ise sırasıyla Sn⁴⁺, Sn(OH)₄³⁺ ve Sn(OH)₄⁺ iyonlarının kararlı oldukları bölgelerdir. Fakat, direkt çöktürme yöntemiyle oda sıcaklığında SnO₂ fazı elde etmek mümkün değildir (Ring 1996). Direkt çöktürme yönteminden bahsederken C bölgesi olarak Sn(OH)₄ fazını kullanabiliriz. Şekil 6.4'teki pH-çözünürlük diyagramına göre, SnO₂ ya da Sn(OH)₄ fazının çöktüğü pH aralığı 4.0-10.0'dur. pH 10.0'un üzerinde çökme gerçekleşmekte fakat, sentez verimi azalmaktadır. pH > 10.0 olduğu bölgede artık kararlı Sn(OH)₄⁺ iyonları bölgesi de yer almaktadır. Bir başka deyişle sistemin çözünürlüğü artmaktadır. Bu diyagram bir de başlangıç madde

derişimi açısından değerlendirilebilir. Çökmenin maksimum olacağı pH aralığında (8.0-9.0) başlangıç derişimi (log M) azaldıkça sentez verimi de azalmaktadır. Direkt öktürme için C bölgesi ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) bölgesinden uzaklaşıldıkça (D bölgesine yaklaşıldıkça) sentez verimiyle birlikte çökelek miktarı azalmaktadır ve çözünürlük artmaktadır.



Şekil 6.3. 0.2 M'lık SnCl_4 çözeltisinden farklı pH değerlerinde çöktürülen jellerin XRD desenleri



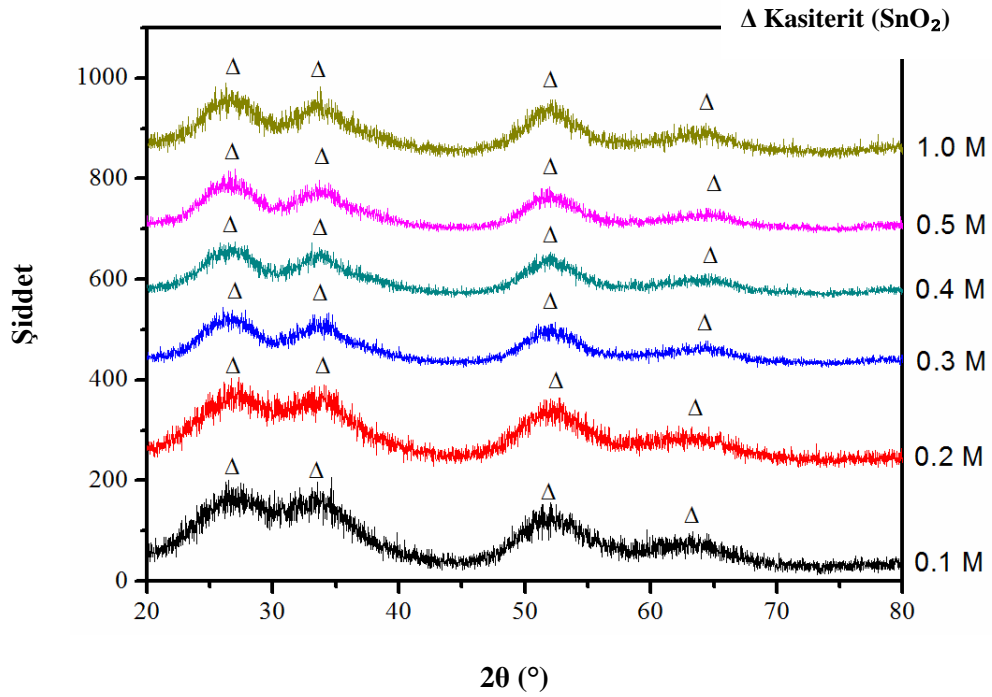
Şekil 6.4. $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ya da SnO_2 pH-çözünürlük diyagramı

pH 9.0 ve 10.0'da çöktürülen hidratlı kalay oksit jelinin sentez verimi Eşitlik 6.1 yardımıyla hesaplanmıştır (Krishna ve Komarneni, 2009).

$$Verim (\%) = \frac{m_{sentezlenen}}{m_{teorik}} \times 100 \quad (6.1)$$

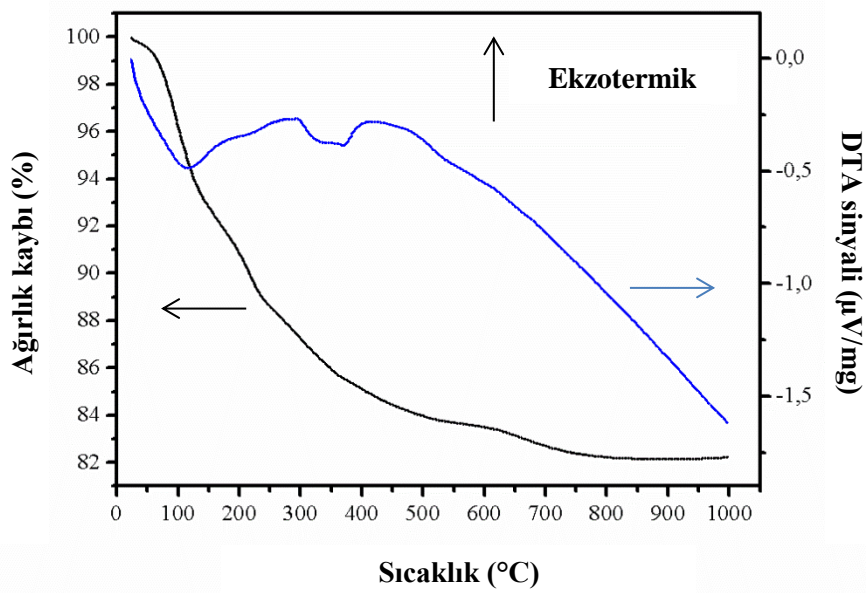
pH 9.0'da çöktürülen jel için sentez verimi %45 iken, pH 10.0'da çöktürülen jelin verimi %38'dir. Bu sonuç doğrultusunda maksimum verim elde edebilmek için direkt çöktürme yönteminde pH'ı 9.0'da çalışılmıştır.

Şekil 6.5'te pH 9.0 değerinde farklı başlangıç madde derişimindeki (0.1-1.0 M) çözeltilerden çöktürülen jellerin XRD desenleri sunulmuştur. Başlangıç madde derişimine bağılı olarak çöktürülen jelin fazı değışmemektedir. Ayrıca pH 9.0'da hazırlanan çözeltilerin başlangıç madde derişimi arttıkça sentez veriminin de arttığı görülmüştür. Örneğın, 0.2 M'lık çözeltiden yapılan çöktürmede verim %45 iken 0.5 M ve 1.0 M'lık çözeltilerden yapılan çöktürmelerde verim %90 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.5. pH 9.0'da farklı başlangıç maddesi derişiminden (0.1-1.0 M) direkt çöktürülen jellerin XRD desenleri

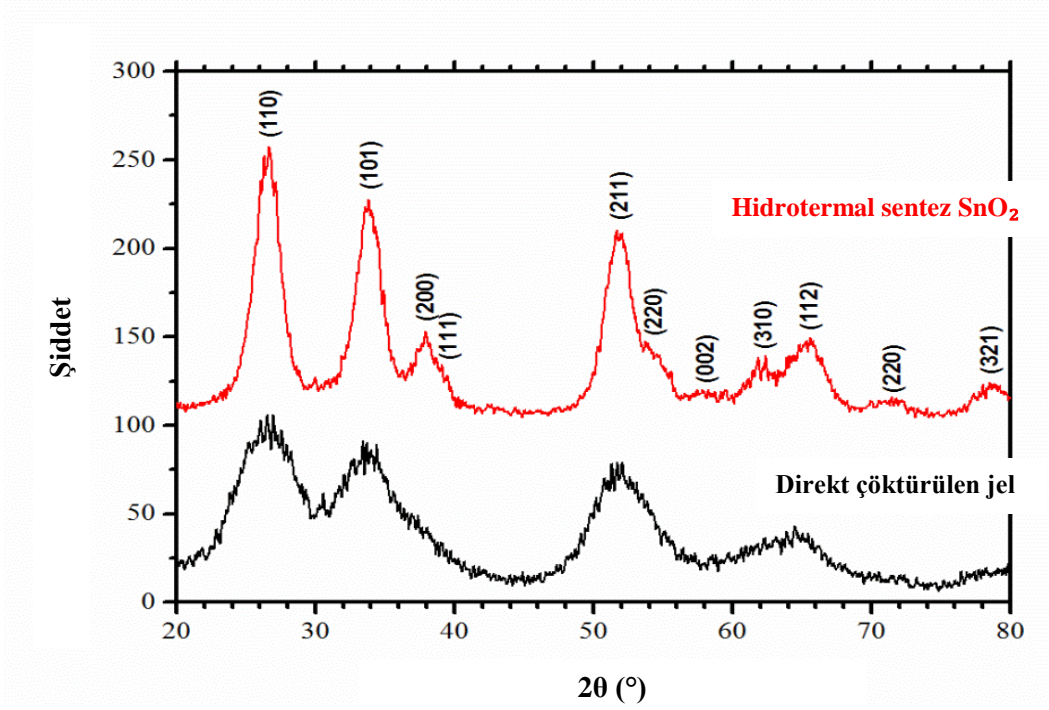
Farklı başlangıç maddesi derişimlerinden çöktürülen jellerin hidratlı kalay oksit ya da kalay hidroksit fazında olması durumu literatür ile uyumludur. (Baik ve ark., 2000; Acarbas ve ark., 2007). Şekil 6.6'da 0.2 M başlangıç konsantrasyonunda çöktürülen jelin sıcaklığa bağlı TGA-DTA eğrisi gösterilmiştir. TGA eğrisi incelendiğinde 800°C'de kütle kaybının bittiği ve yapının artık SnO₂ fazına geçtiği görülmektedir. 800°C'ye kadar olan toplam kütle kaybı ortalama kütlece %18 olarak tespit edilmiştir. Bu da jel yapısının Sn(OH)₄ ya da SnO₂.2H₂O fazında olduğunu desteklemektedir.



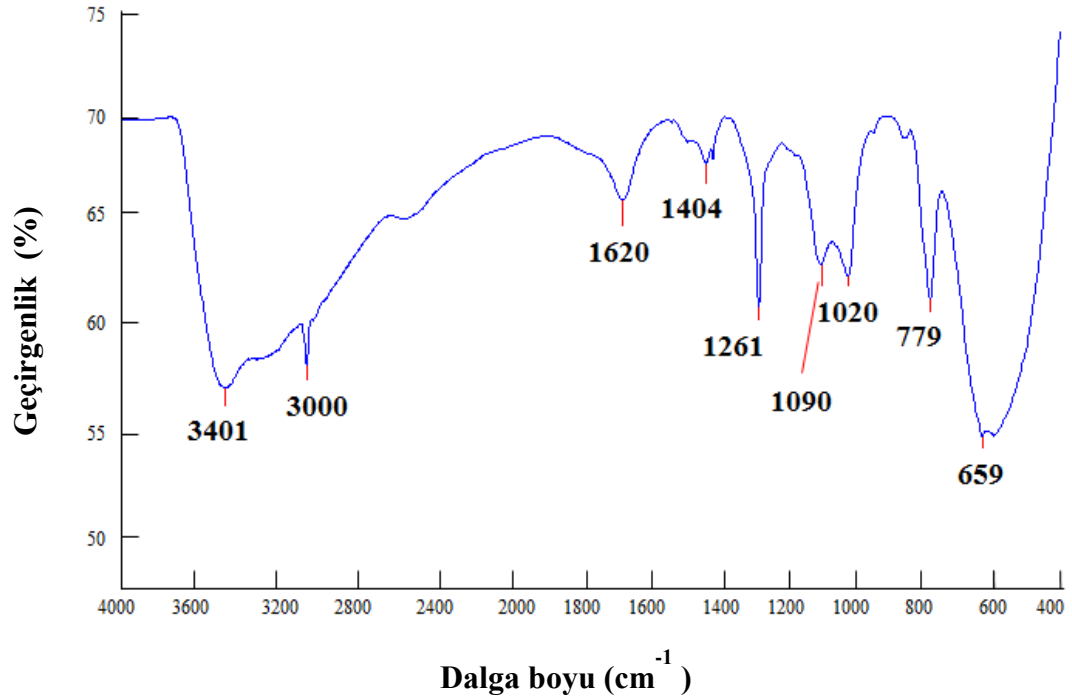
Şekil 6.6. 0.2 M başlangıç madde derişiminden çöktürülen jelin ısı davranışı

6.2.2. Hidrotermal sentez süresince faz gelişimi

Bu bölümde pH 9.0'da çöktürülen jellerden hidrotermal yöntemle SnO₂ sentezi için faz gelişimi incelenecektir. Şekil 6.7'de hidratlı kalay oksit jeli ve 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenen SnO₂ partiküllerin XRD desenleri verilmiştir. SnO₂ tozunun kristalin rutil kasiterit yapısında olduğu tespit edilmiştir (JCPDS 41-1445). SnO₂ sentez sıcaklığı için 200°C'nin yeterli olduğu da görülmektedir. Fakat, yapının daha ayrıntılı analiz edilmesi için diğer tekniklerin de kullanılarak sonuçların birleştirilerek yorumlanması daha doğru olacaktır. Bu yüzden, Şekil 6.8 ve 6.9'da sırasıyla 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenen SnO₂'nin FTIR ve TGA-DTA analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 6.8'deki FTIR spektrumu incelendiğinde, 660 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, O-Sn-O bağlarının varlığını göstermektedir. 1620 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ise H-OH bağlarının varlığını göstermektedir. Bu da yapıdaki fiziksel su ile örtüşmektedir. 800, 1260, 3000 ve 3400 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler yapıda Sn-OH bağlarının var olduğunu ve bu da sentezlenen partikülde hidrat halinde suyun varlığını doğrulamaktadır. 1400 cm⁻¹ dalga boyundaki pik direkt çöktürme süreci sırasında kullanılan NH₄OH'dan kaynaklanan -NH bağıdır. Yapıda az da olsa kalıntı amonyak olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Popescu ve Verduraz (2001), Song ve Kang (2000) ve Ozer ve ark. (2011) tarafından daha önce yapılan çalışmalarda da karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, 1090 cm⁻¹ dalga boyundaki pike, hidrotermal sentez sırasında otoklavın politetrafloraetilen (PTFE-teflon) astarından kaynaklanan -CF safsızlığı neden olmaktadır.

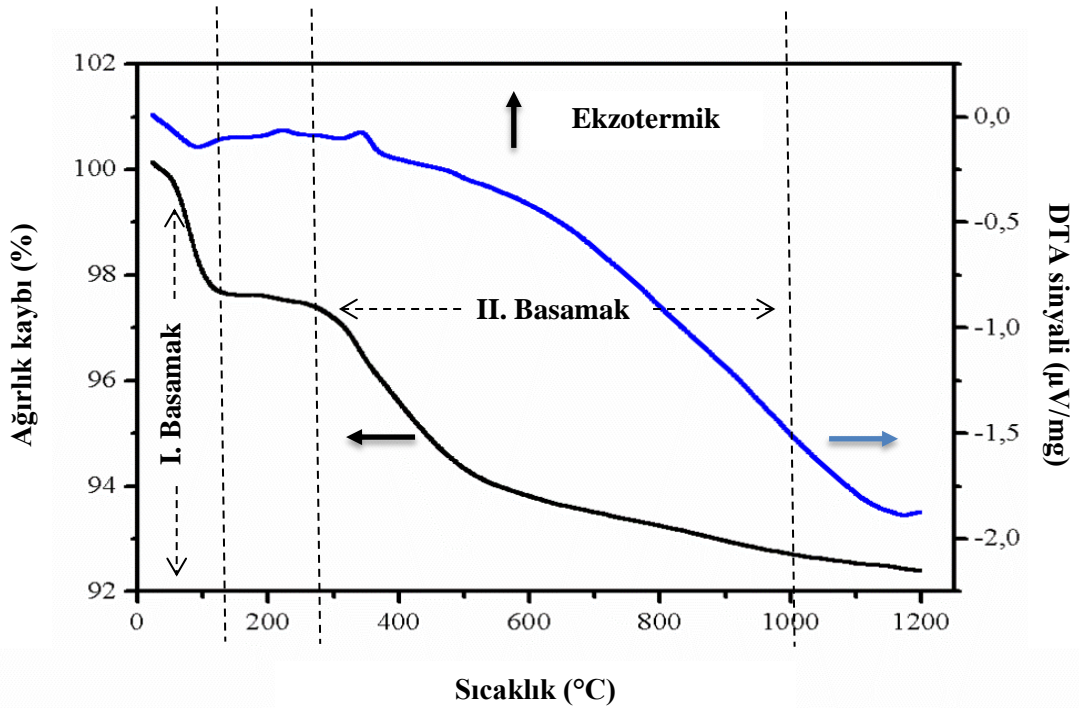


Şekil 6.7. 0.5 M başlangıç madde derişiminden çöktürülen jel ve bu jelden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO₂ tozunun XRD desenleri



Şekil 6.8. 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO₂ FTIR spektrumu

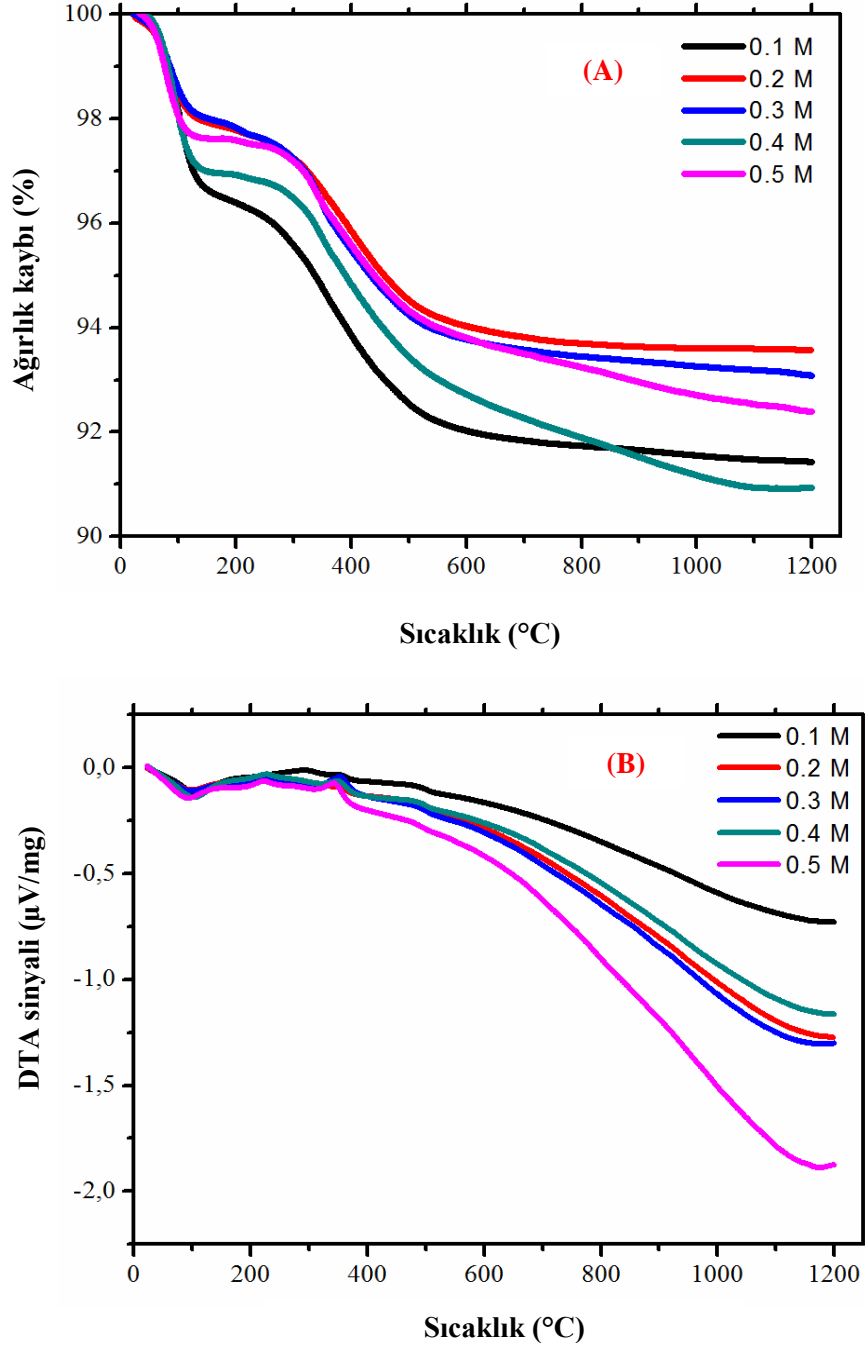
Şekil 6.9'daki TGA-DTA eğrisi 2 basamakta incelenebilir: 1. basamakta, $T < 150^{\circ}\text{C}$ iken yapıdaki fiziksel suyun uzaklaşması nedeniyle %2.5 ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu kütle kaybı DTA eğrisindeki 100°C civarlarındaki endotermik reaksiyon piki ile desteklenmektedir. DTA eğrisindeki 240°C yakınlarındaki ekzotermik reaksiyon piki yapıdaki kalıntı amonyağın uçması ile ilişkilidir. 2. basamakta, $350 < T < 1000^{\circ}\text{C}$ aralığında yapıdaki hidrat halindeki suyun (kimyasal su) uzaklaşmasıyla yaklaşık %4.5'lük bir kütle kaybı görülmektedir. Benzer sonuçlar Song ve Kang. (2000) ve Ozer ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmalarla da desteklenmektedir. Ayrıca, DTA eğrisindeki 375°C yakınlarındaki ekzotermik pik, hidrotermal sentez sırasında otoklavın PTFE astarından kaynaklanan organik safsızlığın bozunması ile alakalıdır (Ozer ve ark., 2011). TGA eğrisi üzerinden yapılan hesaplamayla yapıda %85 kütlece SnO_2 bulunurken %15 kütlece $\text{Sn}(\text{OH})_4$ bulunmakta olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.9. 0.5 M başlangıç maddesi derişiminden 200°C 'de 24 saat süreyle sentezlenen SnO_2 TGA-DTA eğrisi

Çalışmada ayrıca, başlangıç maddesi derişiminin kütlece $\text{SnO}_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ oranına etkisinin olup olmadığı da araştırılmıştır. Şekil 6.10'da farklı başlangıç

madde derişiminden 200°C’de 4 saat süreyle sentezlenen SnO₂ tozlarının TGA ve DTA eğrileri gösterilmektedir. TGA eğrilerinden kütlece SnO₂/Sn(OH)₄ oranı hesaplanmış ve başlangıç maddesi derişimine bağlı olarak oranın değişmediği sonucuna varılmıştır. Çizelge 6.4’te farklı başlangıç maddesi derişimlerinden yapılan sentezlerde kütlece SnO₂ ve Sn(OH)₄ miktarları verilmiştir.

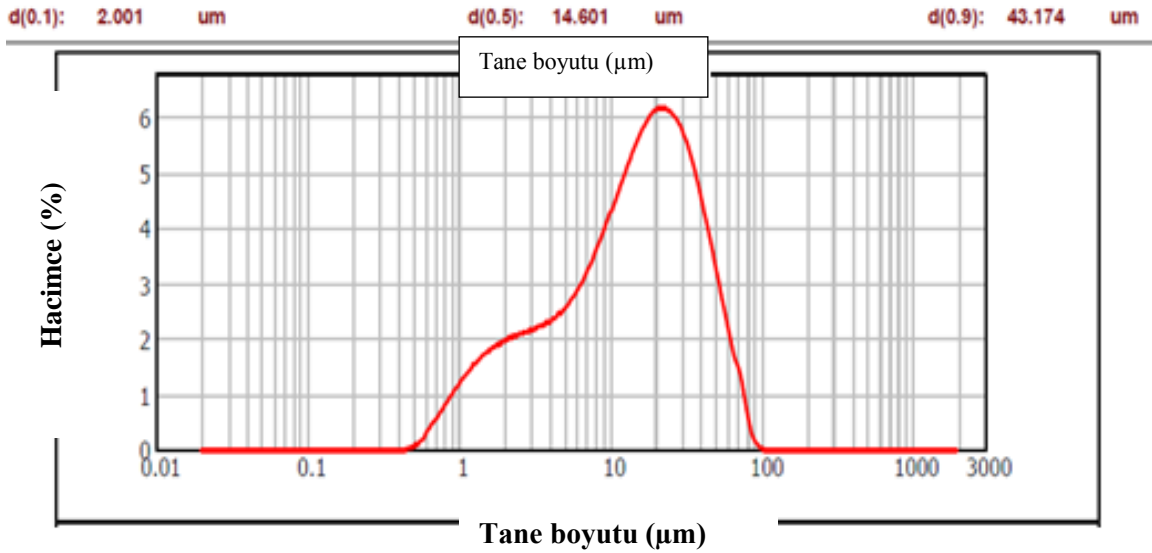


Şekil 6.10. Farklı başlangıç madde derişiminden (0.1-0.5 M) 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenmiş SnO₂ tozlarının (a) TGA ve (b) DTA eğrileri

Tozların topak boyutu lazer kırınım tekniği ile de ölçülmüştür ve tozların topaklanma davranışları incelenmiştir. Lazer kırınım tekniği sonucuna göre aglomera boyutlarının ortalama 15-20 μm civarında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.11).

Çizelge 6.4. 200°C’de hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların % kütlece SnO₂ ve Sn(OH)₄ miktarları

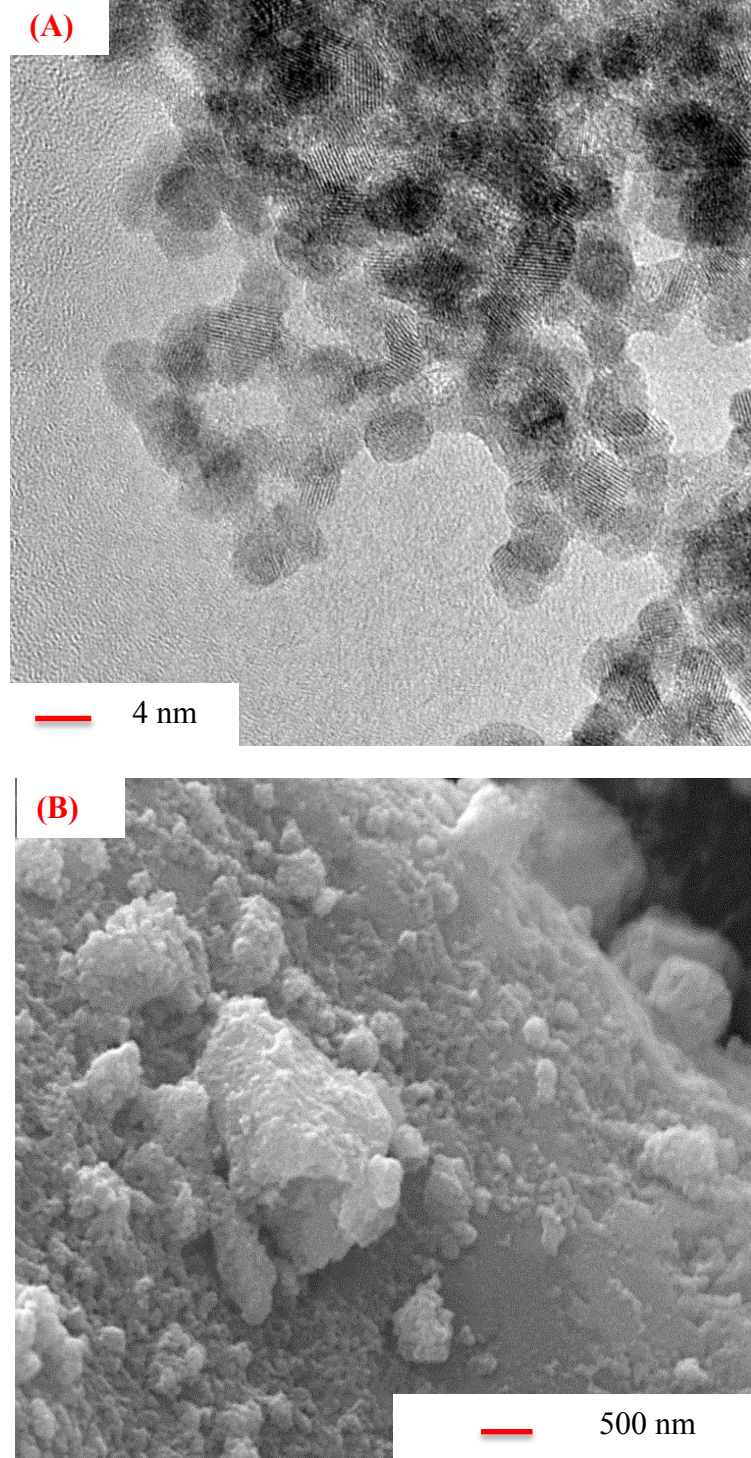
Başlangıç madde derişimi (M)	SnO ₂ (kütlece %)	Sn(OH) ₄ (kütlece %)
0.1	84	16
0.2	87	13
0.3	87	13
0.4	83	17
0.5	86	14



Şekil 6.11. 0.5 M başlangıç maddesi derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenmiş SnO₂ partiküllerinin aglomera boyut dağılımı

0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C’de 24 saat süreyle sentezlenen SnO₂ partiküllerinin yüzey alanı 163 m²/g’dir. Yüzey alanından hesaplanan tane boyutu değeri ise 5.3 nm’dir. Şekil 6.12 (a)’daki TEM görüntüsünden hesaplanan

ortalama tane boyut değeri ise yaklaşık 3 nm'dir. Tane boyutundaki bu fark sentez sırasında tozların aglomera oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.12 (b)'de tozların aglomera yapıda olduğu açıkça görülmüştür.



Şekil 6.12. 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenmiş SnO₂ partiküllerinin (a) TEM ve (b) SEM görüntüleri

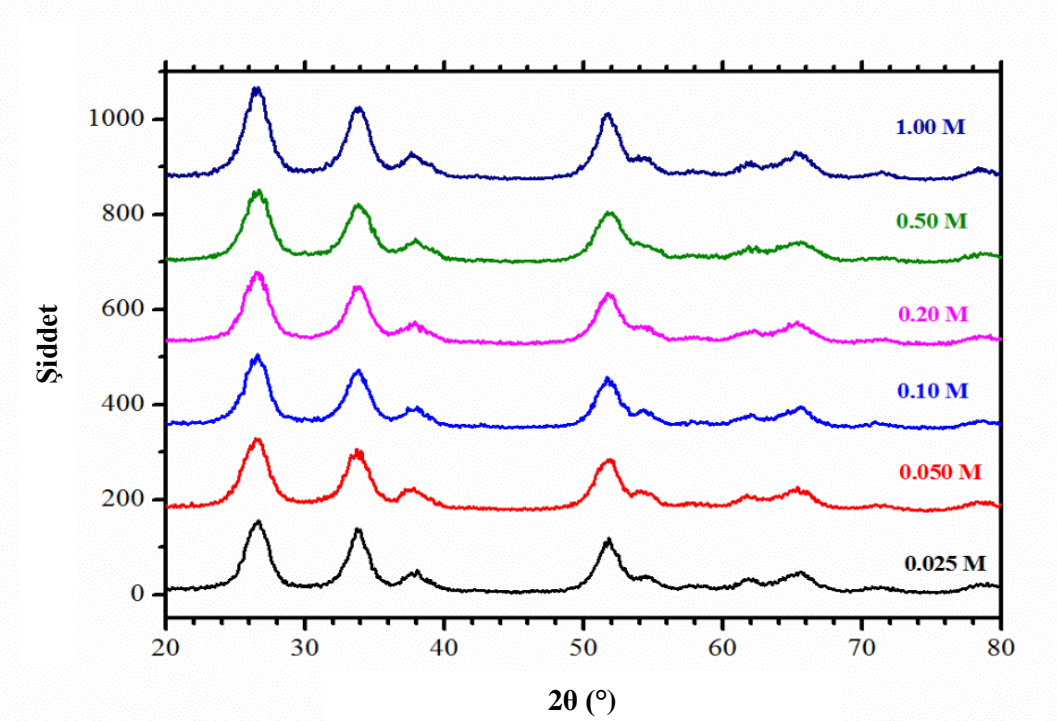
Çizelge 6.5'te hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ ve saflaştırma süreci uygulanmış SnO₂ tozlarının XRF sonuçları gösterilmektedir. Sentez sonrası SnO₂ tozunun saflık seviyesi yaklaşık kütlece %99.6'dır. Gaz sensörü uygulamaları için hedeflenen saflık seviyesine (kütlece >% 99.9) ulaşmak için, ticari SnO₂ tozu üzerinde geliştirilen saflaştırma süreci (saf su; 90°C; 2 saat; 2 defa) hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ tozlarına da doğrudan uygulanmıştır. Çizelge 6.5'te saflaştırılan tozun XRF sonucu verilmiştir. Saflaştırma süreci ile SnO₂ tozunun saflığı kütlece %99.97 seviyesine çıkarılmıştır.

Çizelge 6.5. 0.5 M başlangıç madde derişiminden 200°C'de 4 saat süreyle sentezlenen ve saflaştırılan SnO₂ tozunun XRF sonuçları

Bileşen	Sentezlenen SnO₂ (Kütlece %)	Saflaştırılan SnO₂ (Kütlece %)
Al₂O₃	0.004	0.005
SiO₂	0.011	0.019
Cl	0.401	0.009
SnO₂	99.59	99.97

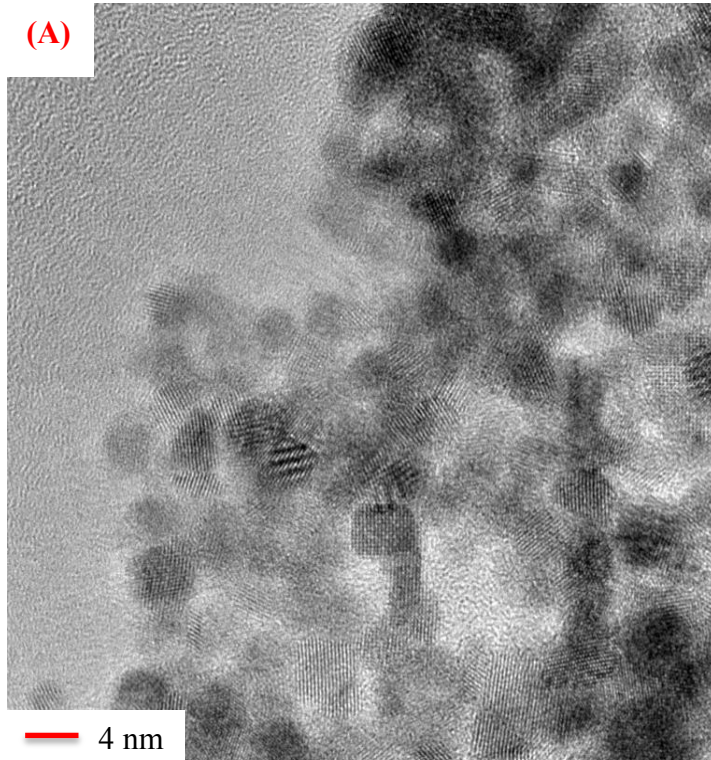
6.2.3. Başlangıç maddesi derişiminin etkisi

Şekil 6.13'te pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 200°C'de 24 saat süreyle farklı başlangıç madde derişiminden (0.025-1.0 M) sentezlenen SnO₂ partiküllerinin XRD desenleri gösterilmiştir. Kristalin SnO₂ fazı, rutil kristal yapısında her bir başlangıç maddesi derişiminden sentezlenebilmektedir. Şekil 6.14'te her bir katyon konsantrasyonunda sentezlenen SnO₂ partiküllerinin TEM görüntüleri yer almaktadır. TEM görüntülerinde de sentezlenen partikülün kristalin fazda olduğu gözlenmektedir.

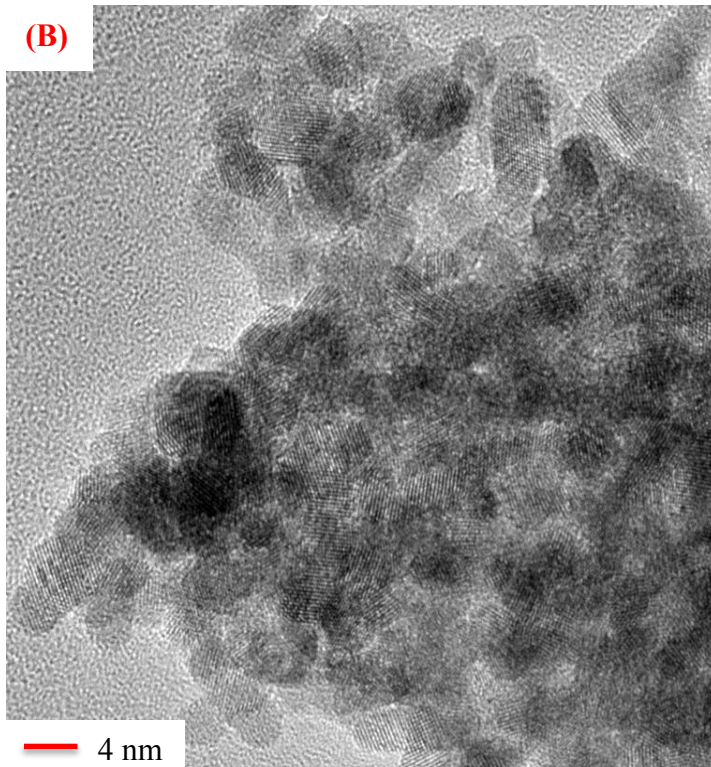


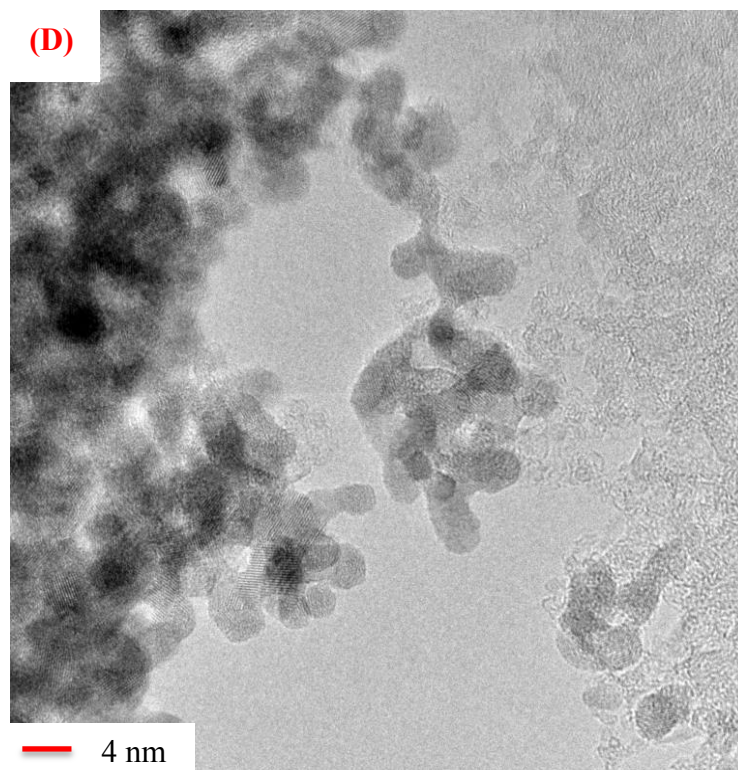
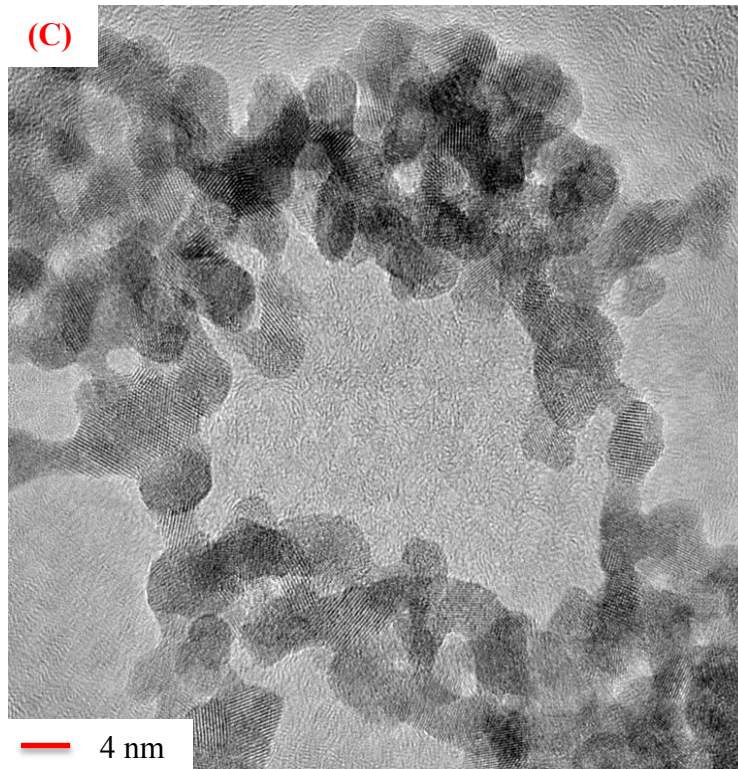
Şekil 6.13. Farklı başlangıç madde derişiminden (0.025-1.0 M) 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenen SnO₂ partiküllerinin XRD desenleri

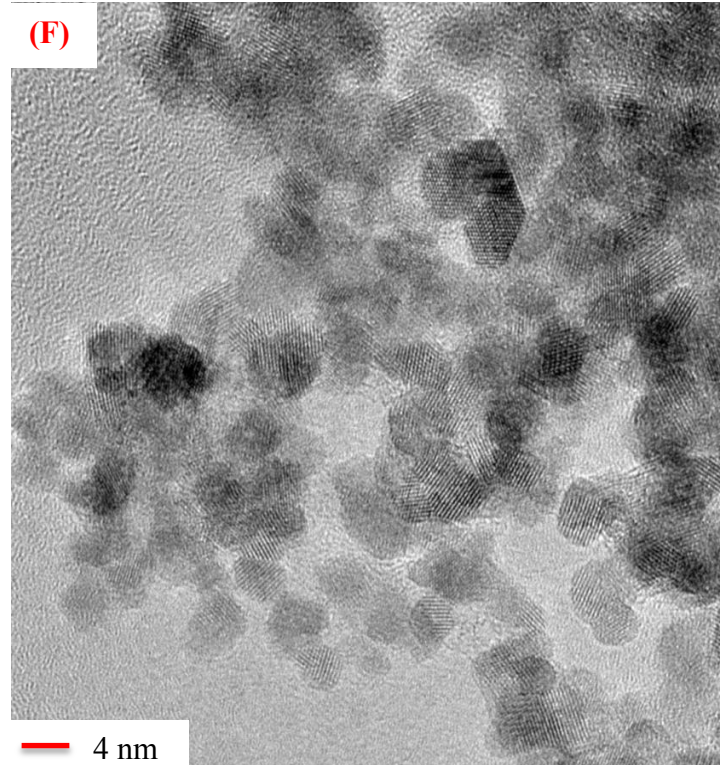
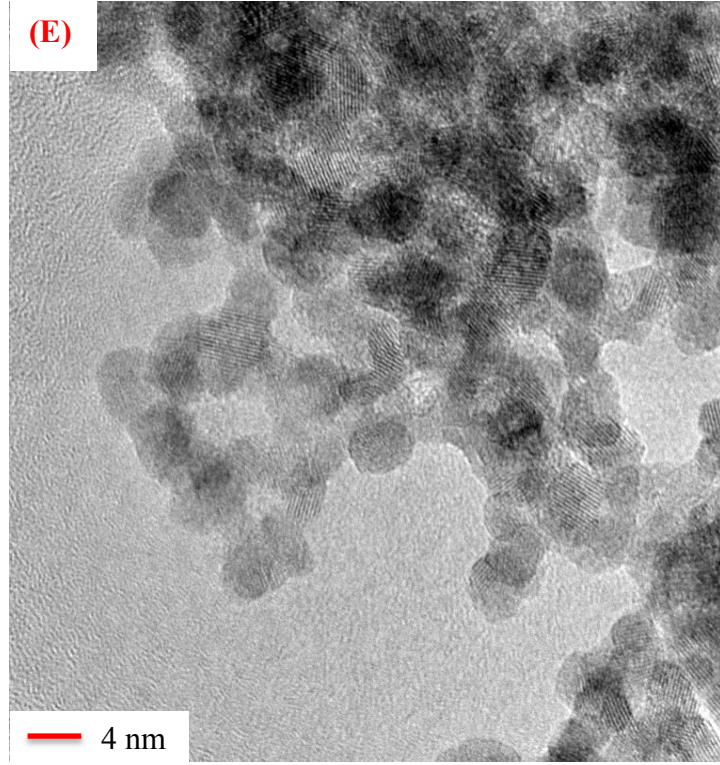
(A)



(B)







Şekil 6.14. 200°C'de 24 saat süreyle (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.2, (e) 0.5 ve (f) 1.0 M başlangıç maddesi derişiminden sentezlenen SnO₂ partiküllerinin TEM görüntüleri

Şekil 6.15 (a)'da TEM görüntülerinden hesaplanan partikül boyutunun başlangıç madde derişimine bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. I. bölgede gösterildiği gibi 0.1 M başlangıç madde derişimine kadar başlangıç madde derişimi arttıkça sentezlenen tozların tane boyutları artmaktadır. Başlangıç madde derişimi 0.1 M'nin üzerine çıktığında II. bölgede gösterildiği gibi artan başlangıç madde derişimiyle tane boyutu azalmaktadır. Örneğin, pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 200°C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal süreç sonucunda sentezlenen partiküllerin sırasıyla başlangıç madde derişimi 0.025, 0.05 ve 0.1 M iken tane boyutları 2.80, 2.94 ve 3.50 nm'dir. II.bölgede, başlangıç madde derişimi sırasıyla 0.2, 0.5 ve 1.0 M iken ise tane boyutları 3.36, 3.00 ve 2.94 nm olmuştur.

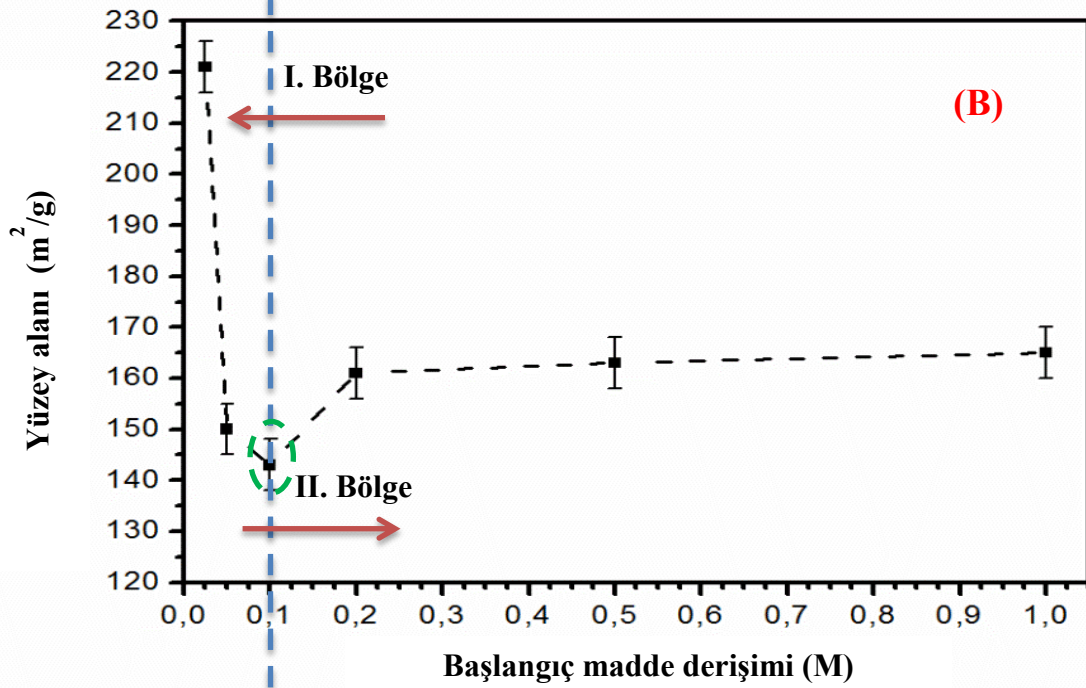
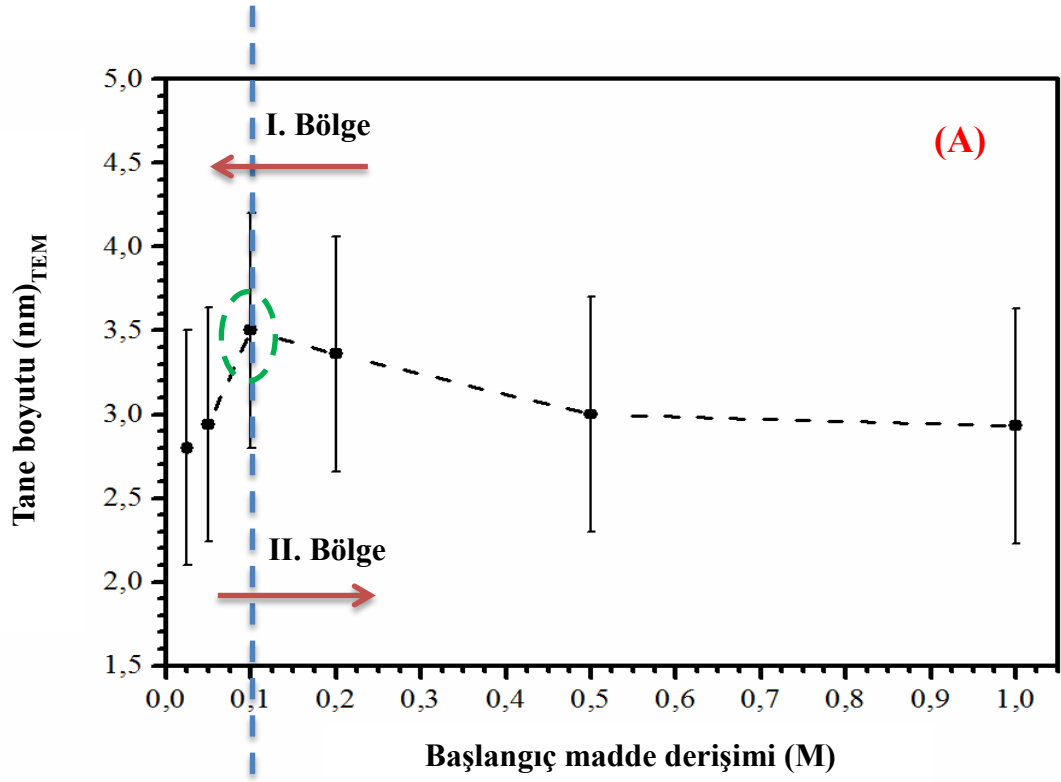
Şekil 6.15 (b)'de sentezlenen partiküllerin BET yüzey alanının başlangıç maddesi derişimine bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. I. bölgede, 0.1 M başlangıç madde derişimine kadar başlangıç madde derişimi arttıkça, sentezlenen tozların yüzey alanları azalmaktadır. Buna karşın, başlangıç madde derişimi 0.1 M'nin üzerine çıktığında II. bölgede gösterildiği gibi artan başlangıç madde derişimi ile yüzey alanı artmaktadır. pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 200°C'de 24 saat süreyle sentezlenen partiküllerin sırasıyla başlangıç madde derişimi 0.025, 0.05 ve 0.1 M iken yüzey alanları sırasıyla 221, 150 ve 143 m²/g'dır. II. Bölgede, başlangıç madde derişimi sırasıyla 0.2, 0.5 ve 1.0 M iken ise sentezlenen tozların yüzey alanları 161, 163 ve 165 m²/g'dır. Baik ve ark. (2000) ve Ozer ve ark. (2011) tarafından yapılan SnO₂ toz sentezinde sadece düşük konsantrasyonlarda tane oluşumu ve büyümesi incelenmiş ve benzer sonuçlar rapor edilmiştir.

Bu tez çalışmasıyla, literatürde ilk kez bu kadar geniş bir başlangıç maddesi derişim aralığında partikül oluşum mekanizması incelenmiştir.

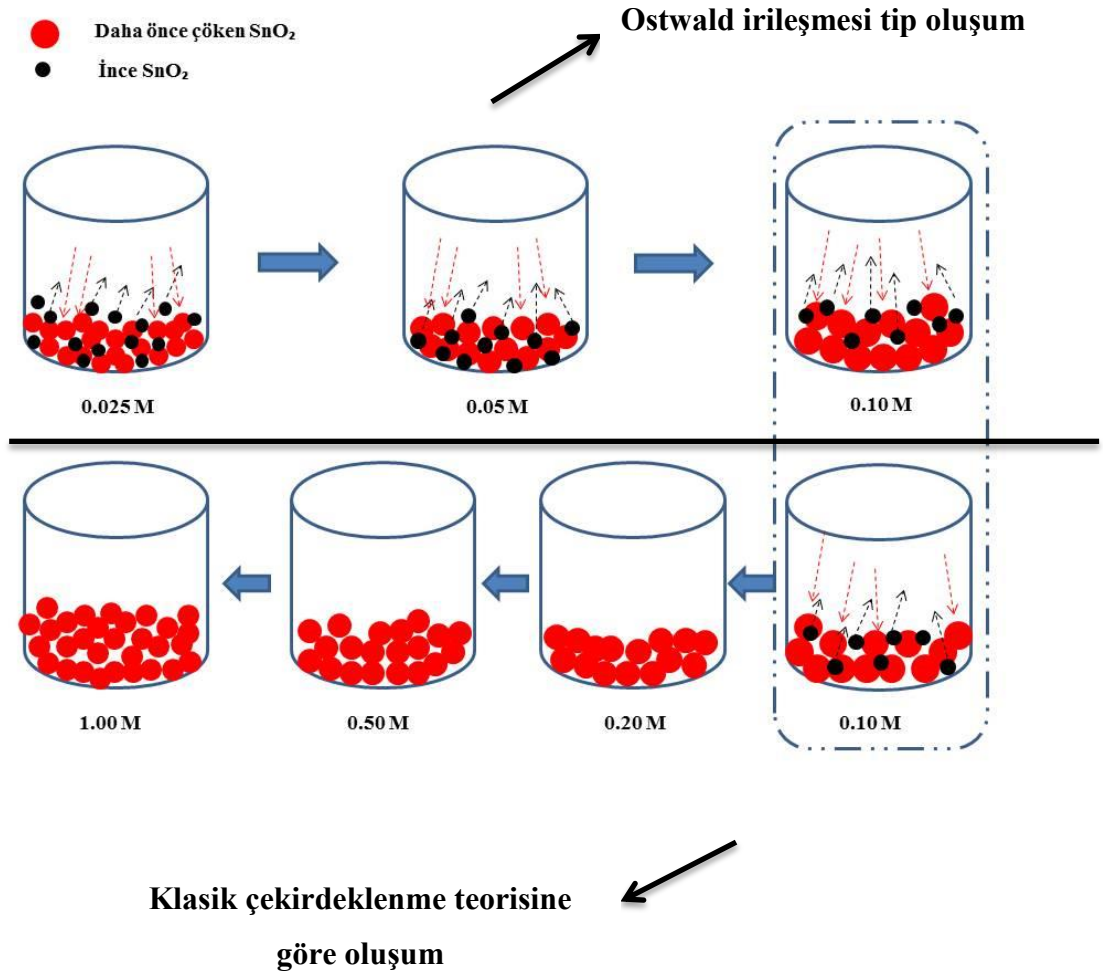
Şekil 6.15 (a)'da görüldüğü gibi, pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 200°C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal süreç sonucunda sentezlenen SnO₂ partiküllerinin tane boyut eğilimleri 0.1 M kritik katyon konsantrasyonunda değişmektedir. Başlangıç maddesi derişimi arttıkça tane boyutunun arttığı I. bölgede, partikül oluşumu Ostwald irileşmesi mekanizmasıyla gerçekleşir. Başlangıç madde derişimi kritik değerin üzerine çıktığında (>0.1 M),

bu değerin üzerinden artan konsantrasyonla, tane boyutu azalmaktadır (II. Bölge) ve partikül oluşumu klasik çekirdeklenme teorisine açıklanmaktadır.

Şekil 6.16’da pH 9.0’daki jel süspansiyonundan 200°C’de 24 saat süreyle gerçekleştirilen hidrotermal sentezde farklı başlangıç madde derişimine bağlı olarak partikül oluşumu ve gelişimi süreçleri şematik olarak gösterilmiştir. Burada, 0.1 M kritik başlangıç maddesi derişiminde partikül oluşum mekanizması Ostwald irileşmesinden (partikül boyutu başlangıç maddesi derişimiyle birlikte daha önce çöken SnO₂ partiküllerinin üzerine çöken küçük tanelerle artmakta), klasik çekirdeklenme teorisine (partikül boyutu başlangıç maddesi derişimiyle birlikte azalmakta) kaydığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.15. Başlangıç maddesi derişiminin hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ (a) tane boyutu ve (b) yüzey alanı üzerine etkisi



Şekil 6.16. pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 200°C'de 24 saat süreyle yapılan hidrotermal sentezde farklı başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül oluşumu ve gelişimi süreçleri şematik gösterimi

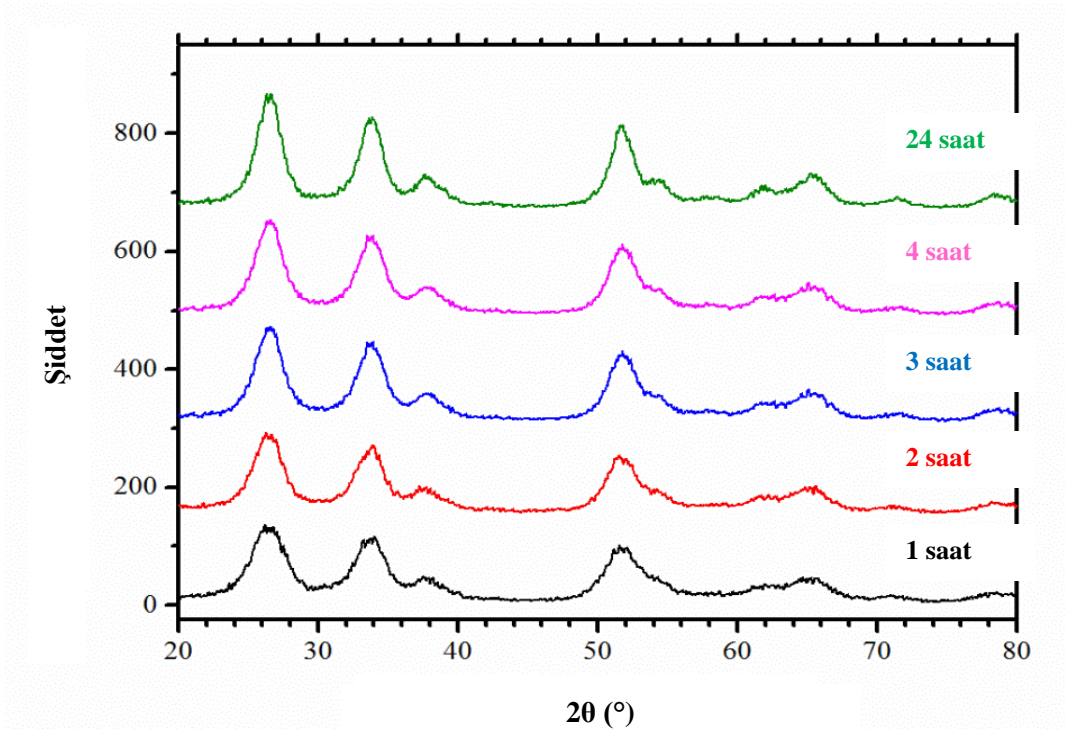
Literatür incelendiğinde, sadece I. bölgedeki (düşük başlangıç konsantrasyonları) partikül oluşumu ve gelişimi üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir (Baik ve ark., 2000; Ozer ve ark., 2011). Baik ve arkadaşlarının (2000) yaptıkları çalışmada SnO₂ tane boyutunun 0.2 M başlangıç konsantrasyonuna kadar arttığı rapor edilmiştir. Bu durum, kritik başlangıç konsantrasyonun süspansiyon pH'ı ve sentez sıcaklığı ile ilişkilendirilmesiyle açıklanır. Çünkü, pH ve sıcaklık, sistemin anlık çözünürlük değerini dolayısıyla aşırı doygunluk oranını doğrudan etkilemektedir. Baik ve ark. SnO₂ partiküllerini 200°C'de ve jel süspansiyon pH 10.5'te sentezlemişlerdir. pH arttıkça sistemin

Çözünürlük değeri artmakta ve kritik konsantrasyon da buna bağlı olarak artmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlarla Özer ve ark. (2011) ile Baik ve ar. (2000) yapmış oldukları çalışmalar doğrulanmış, çalışma bir adım daha ileri götürülerek hidrotermal süreçle SnO₂ partikül oluşum mekanizması daha geniş bir başlangıç maddesi konsantrasyonu aralığında incelenmiştir.

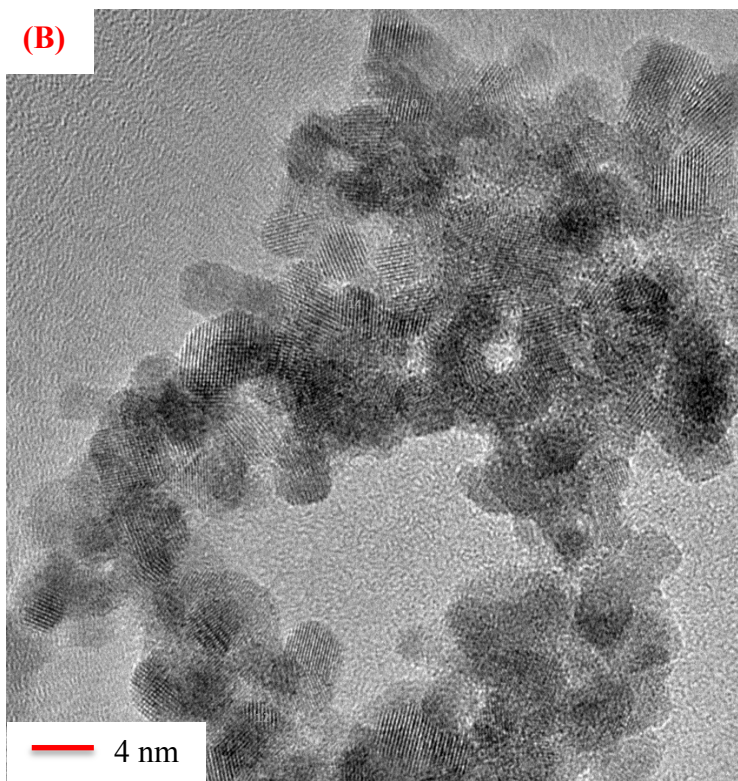
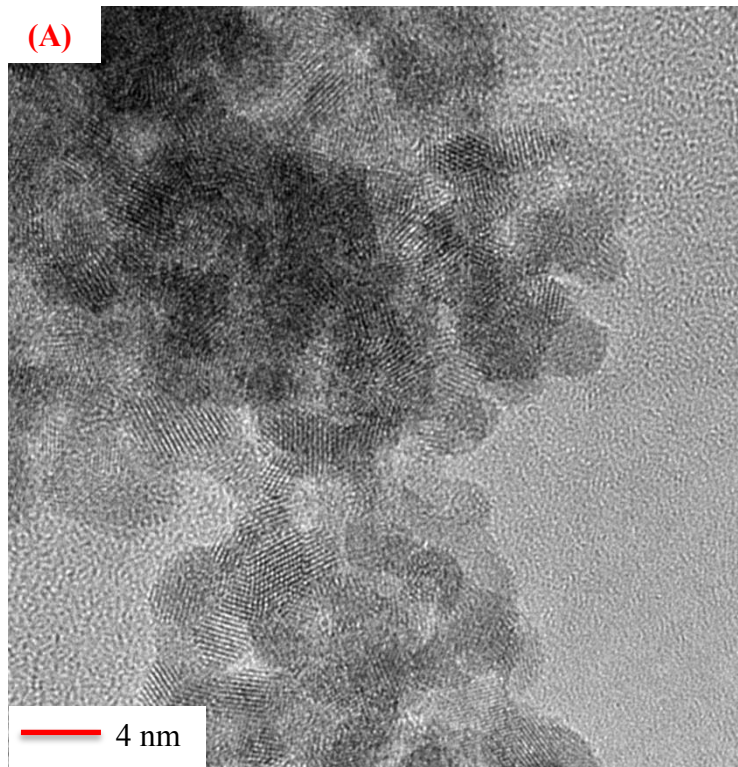
6.2.4. Sentez süresinin etkisi

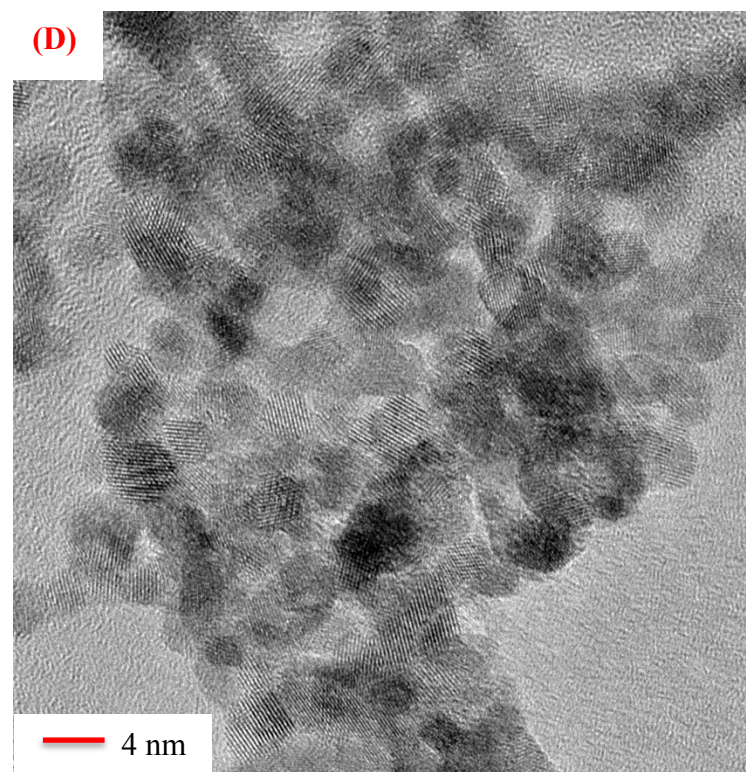
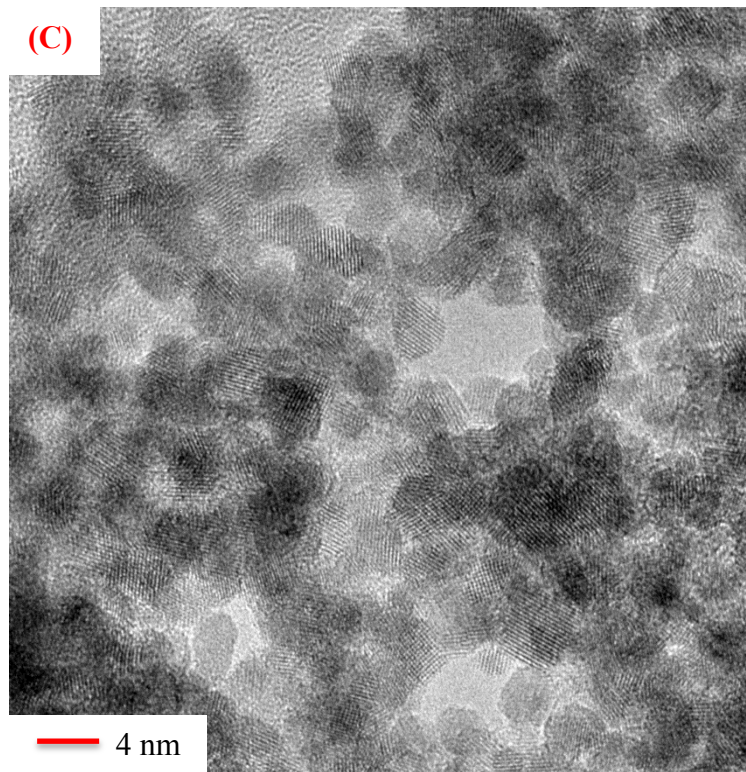
SnO_2 partikül oluşum mekanizması belirlendikten sonra, SnO_2 partiküllerinin büyüme davranışları araştırılmıştır. SnO_2 partiküllerinin büyüme davranışları, pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 1.0 M başlangıç maddesi konsantrasyonunda 200°C 'de farklı sürelerde (1-24 saat) gerçekleştirilen hidrotermal süreçlerle incelenmiştir. Şekil 6.17'de farklı sentez sürelerinde sentezlenen SnO_2 partiküllerinin XRD desenleri sunulmuştur. İlk 1 saat sentez süresinde kasiterit formda kristalin SnO_2 partiküllerin oluşmaktadır.

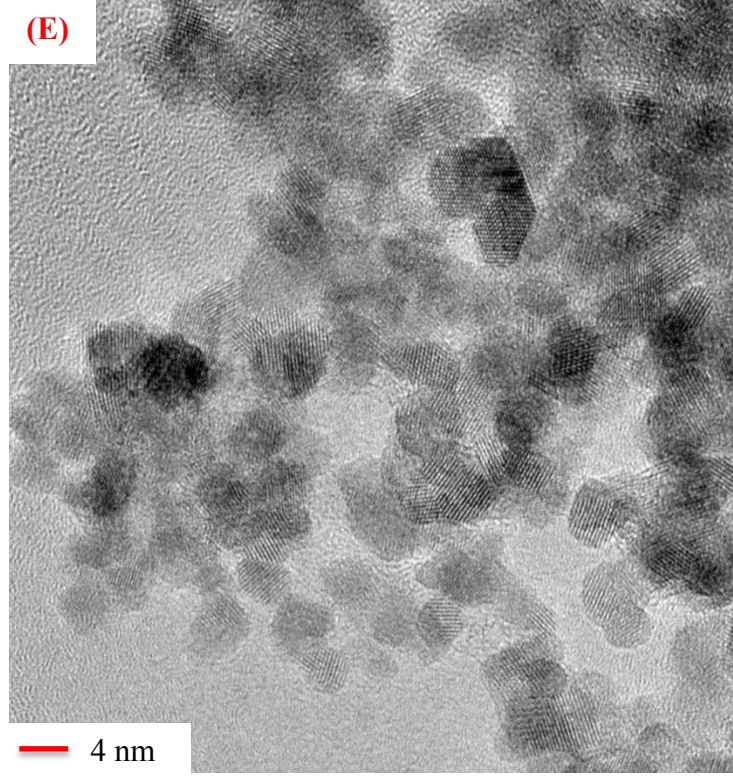


Şekil 6.17. Farklı sentez sıcaklıklarında 200°C 'de sentezlenmiş SnO_2 partiküllerinin XRD desenleri

Şekil 6.18'de farklı sentez sürelerinde sentezlenen SnO_2 partiküllerinin TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinden ilk 1 saatte kristalin fazda SnO_2 partiküllerinin oluştuğu açıkça görülmektedir. Sentez süresinin artmasıyla benzer yapıda partiküllerin oluştuğu gözlenmektedir.





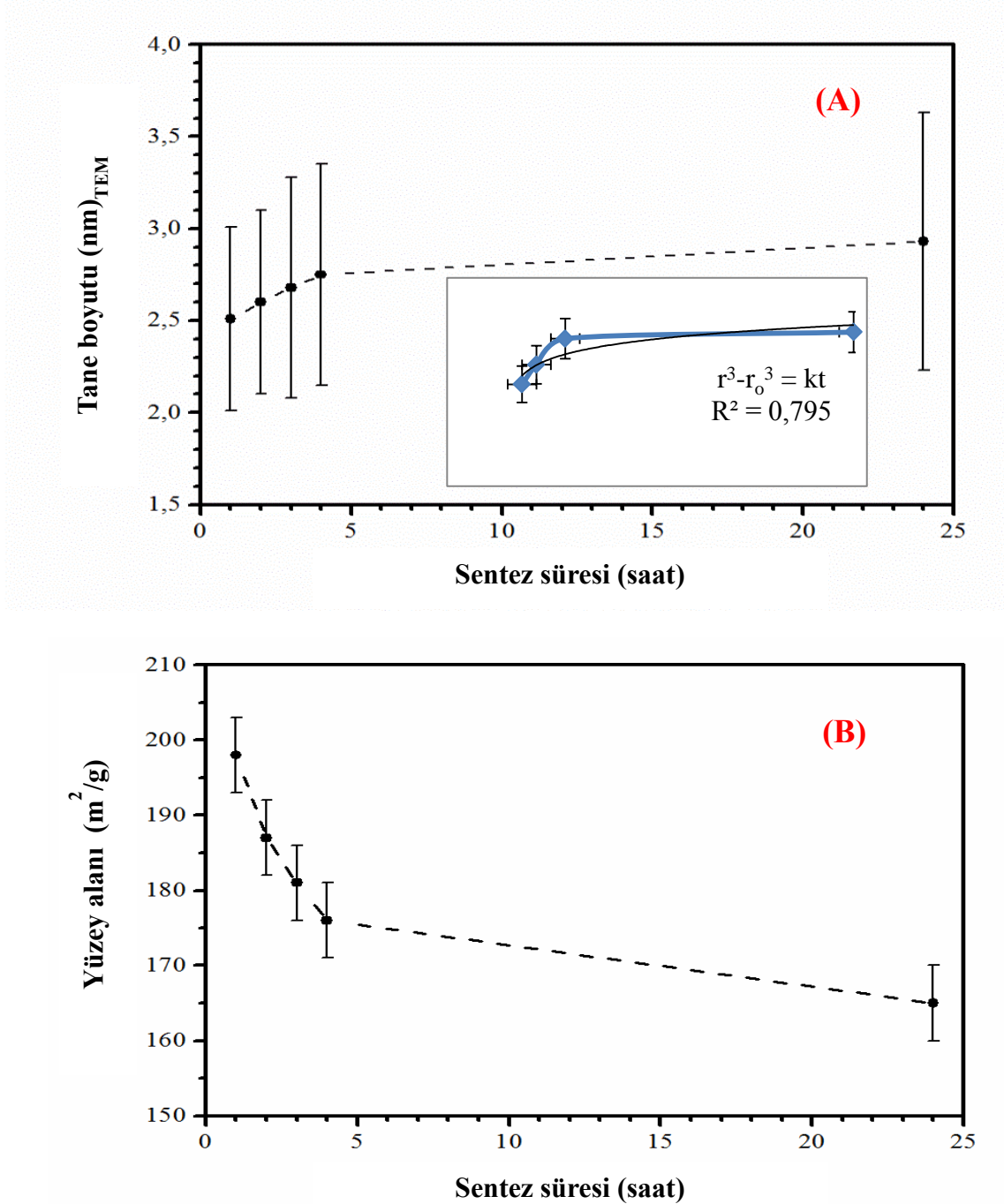


Şekil 6.18. 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C’de farklı sentez sürelerinde (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 ve (e) 24 saat sentezlenmiş SnO₂ partiküllerinin TEM görüntüleri

Şekil 6.19 (a)’da sentez süresine bağlı olarak SnO₂ partiküllerinin TEM görüntülerinden hesaplanmış tane boyutunun değişimi gösterilmiştir. Hidrotermal sentez süresi arttıkça tane boyutunun arttığı sonucuna varılmıştır. pH 9.0’daki jel süspansiyonundan 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C’de sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 24 saat boyunca yapılan sentez sürelerinde tane boyutu 2.51, 2.60, 2.68, 2.75 ve 2.93 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 6.19 (b)’de farklı sentez sürelerinde sentezlenen partiküllerin yüzey alanlarındaki değişim gösterilmiştir. Sırasıyla, 1, 2, 3, 4 ve 24 saat boyunca yapılan sentez sürelerinde partiküllerin yüzey alanları 197, 187, 181, 176 ve 165 m²/g olarak ölçülmüştür. Daha önce Ozer ve ark. (2011) ve Vuong ve ark. (2004) tarafından rapor edilen sonuçlara paralel olarak SnO₂ partiküllerinin tane boyutu artış göstermektedir.

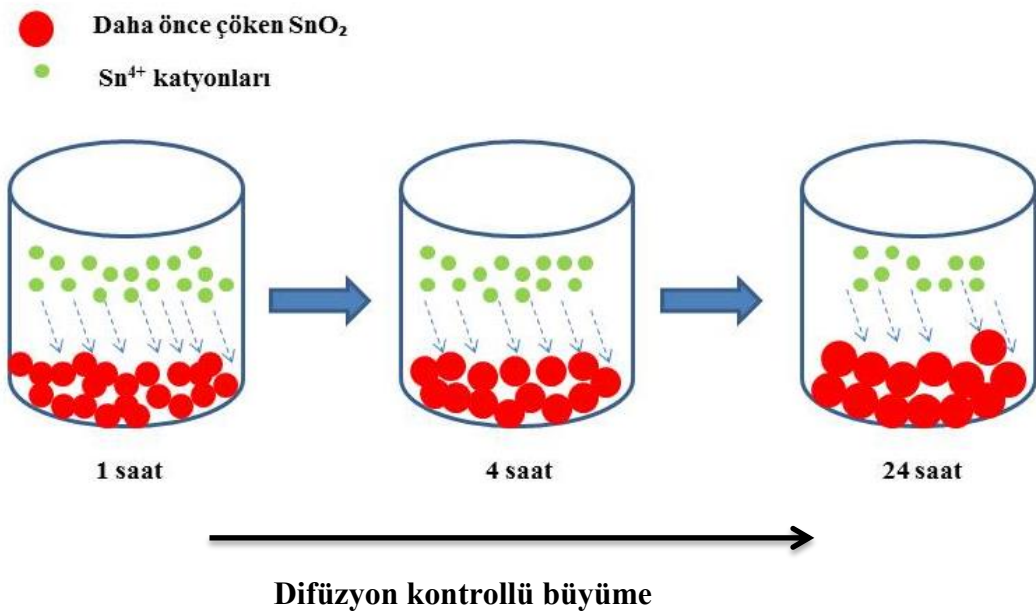
Hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ partiküllerinin difüzyon kontrollü olarak büyüdükleri sonucuna varılmıştır ($r^3 - r_0^3 = kt$). Ozer ve ark. (2011) hidrotermal sentez sırasında partikül büyüme mekanizmasını pH 12.0’de 200°C’de 0.05 M başlangıç maddesi konsantrasyonundan yaptıkları çalışmayla

difüzyon kontrollü olduğunu göstermişlerdir. Vuong ve ark. (2004) pH 10.5'te 200°C'de daha yüksek başlangıç maddesi konsantrasyonunda (0.2 M) yaptıkları çalışmada yine sentez sırasında partikül büyüme mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 6.19. 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C'de sentezlenen partiküllerin sentez süresinin (a) tane boyutu ve (b) yüzey alanı üzerine etkisi

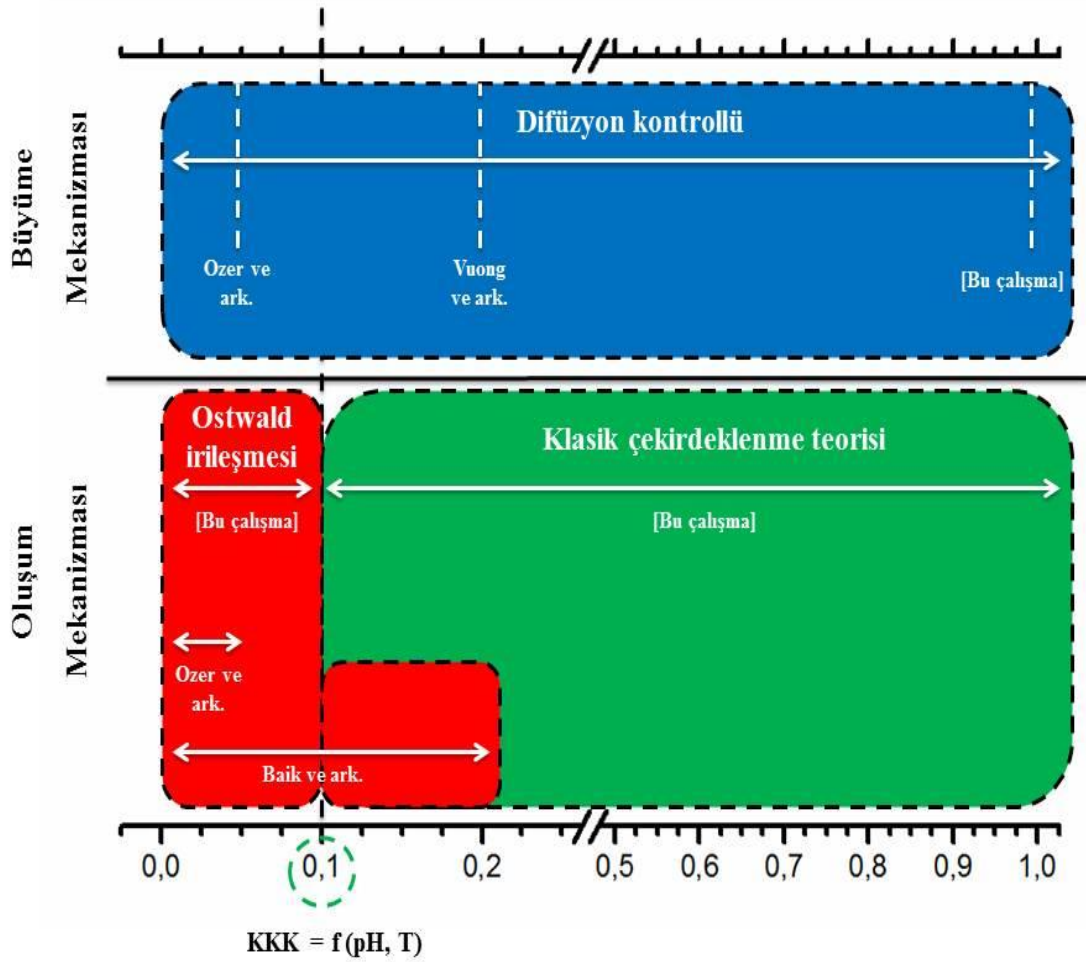
Bu çalışmada, pH 9.0'da 200°C'de 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda partikül büyüme mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. Literatür sonuçları ve elde edilen deneysel sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, başlangıç konsantrasyonun büyüme mekanizması üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 6.10'de sentez süresine bağlı olarak SnO₂ partikülleri büyüme davranışları şematik olarak gösterilmiş ve çözelti içerisindeki Sn⁴⁺ katyonlarının ilk çöken SnO₂ partikülleri üzerine taşınımıyla büyümesi süreci (difüzyon kontrollü büyüme) çizilmiştir.



Şekil 6.20. pH 9.0'daki jel süspansiyonundan 1.0 M başlangıç konsantrasyonunda 200°C'de sentezlenen SnO₂ partiküllerinin sentez süresine bağlı olarak büyüme mekanizmalarının şematik gösterim

Yapılan bütün çalışmaların sonucunda, literatürde eksik olarak görülen hidrotermal yöntemle SnO₂ sentezi partikül oluşumu ve büyümesi üzerine ayrıntılı ve kapsamlı bir çalışma ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada daha önceki literatür çalışmaları desteklenmiş ve eksik olan noktalar aydınlatılmıştır. Çalışma sonucunda ortaya hidrotermal sentez sırasında kritik katyon konsantrasyonu ve

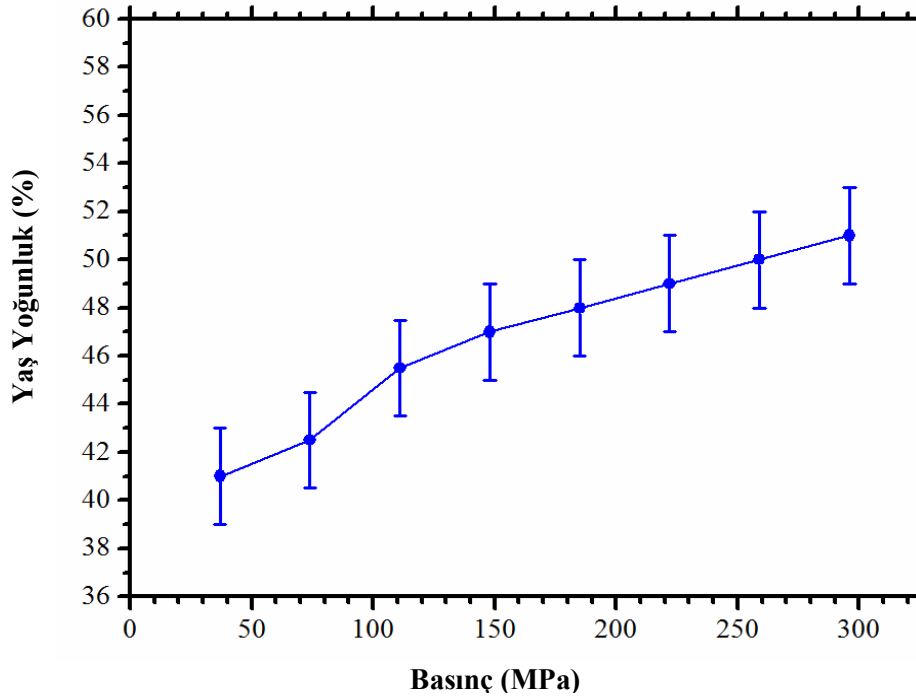
sentez süresine bağlı olarak partikül oluşum ve büyümesi mekanizmaları üzerine haritalama kılavuzu çıkarılmıştır. Bu kılavuzda hidrotermal sentez parametrelerinin (pH, sıcaklık ve süre) partikül oluşumu üzerine etkileri gösterilmiştir (Şekil 6.21).



Şekil 6.21. Hidrotermal sentez sırasında kritik katyon konsantrasyonu ve sentez süresine bağlı olarak partikül oluşum ve büyüme mekanizmaları üzerine yapılan haritalama

6.3. SnO₂ Hedef Malzeme Üretimi

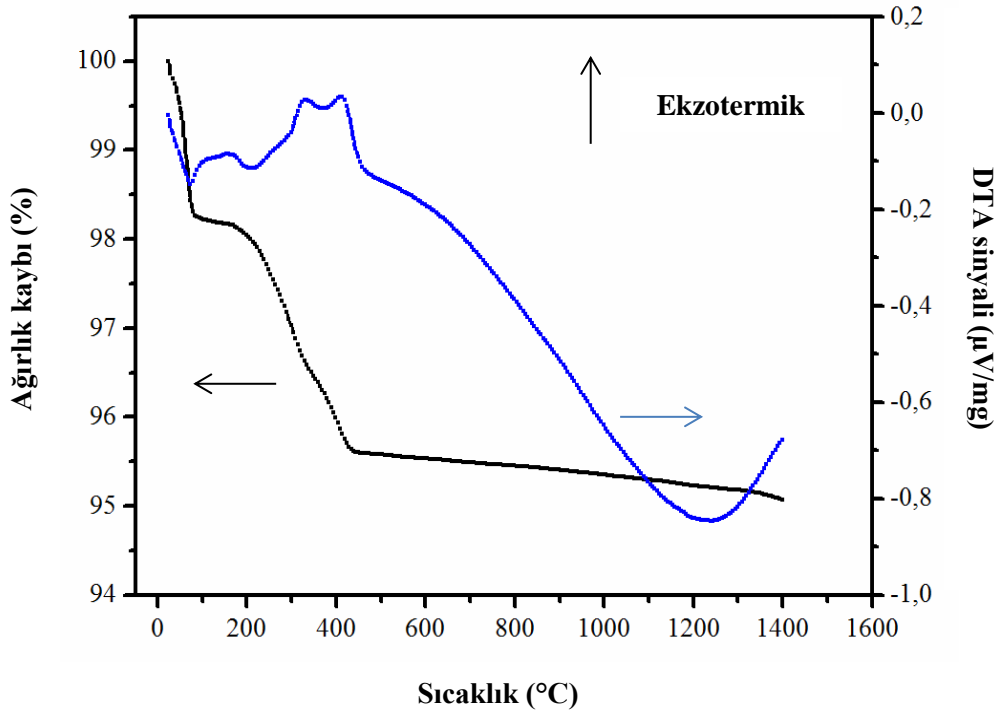
Şekil 6.22’de kütlece %4 bağlayıcı ve plastikleştirici eklenmiş (%60 PVA + %40 PEG) hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ tozunun pres basıncına bağlı olarak yüzde yaş yoğunluk değerlerindeki değişim gösterilmiştir. SnO₂, 40 MPa basınç altında şekillendirildiğinde %40 yaş yoğunluğa sahipken, pres basıncı 300 MPa çıkarıldığında yaş yoğunluğunun %50 civarına çıktığı görülmektedir. Mükemmel paketlenen partiküllerin yaş yoğunluk değerleri %65 civarlarındadır ve pres basıncına bağlı olarak yaş yoğunluktaki artış eğrisi Şekil 6.22’deki gibidir (Rahaman 2003). SnO₂ tozunun düzensiz şekillerdeki aglomera yapısından dolayı yapılan çalışmada maksimum yaş yoğunluk değeri %50 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.22. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ için pres basıncına bağlı olarak % yaş yoğunluk değerlerinin değişimi

Şekil 6.23’te ticari ve hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ tozlarının sıcaklığa bağlı ısıl davranışını belirlemek amacıyla yapılan TGA-DTA analizleri sonuçları verilmiştir. İlk olarak, kütlece %4’lük bağlayıcı ve plastikleştirici (%60 PVA + %40 PEG) eklenmiş ticari SnO₂ tozunun TGA-DTA davranışı incelenmiş, orada elde edilen bağlayıcının ve plastikleştiricinin sistemden

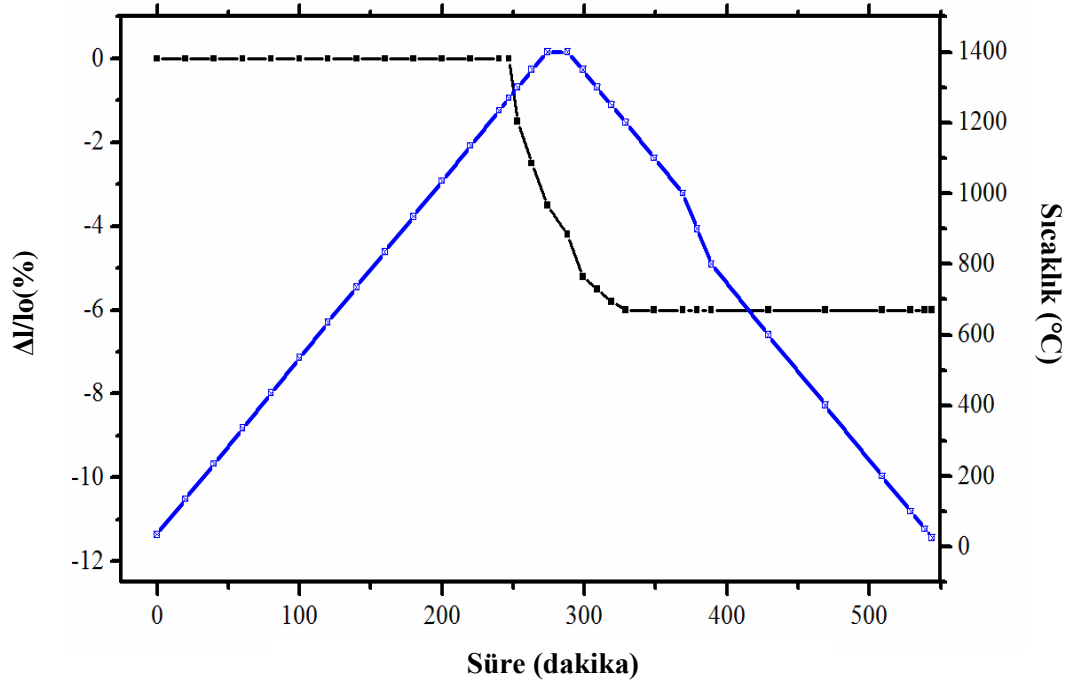
uzaklaşacağı sıcaklıklar, sırasıyla 350 ve 450°C, hidrotermal yöntemle hazırlanan tozlardan üretilen SnO₂ hedef malzeme bağlayıcı giderme süreci için doğrudan kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ tozu bir miktar (kütlece %15) kalıntı Sn(OH)₄ içermektedir. Şekil 6.9’da görüldüğü gibi Sn(OH)₄’ün SnO₂ ye dönüşümü yaklaşık 800°C’de tamamlanmaktadır. Bunun için hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ tozlarının bağlayıcı giderme süreci basamaklı olarak sırasıyla 400, 600 ve 800°C’de 2’şer saat süreyle bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta hem bağlayıcı giderme hem de faz dönüşümü tamamen tamamlanmıştır.



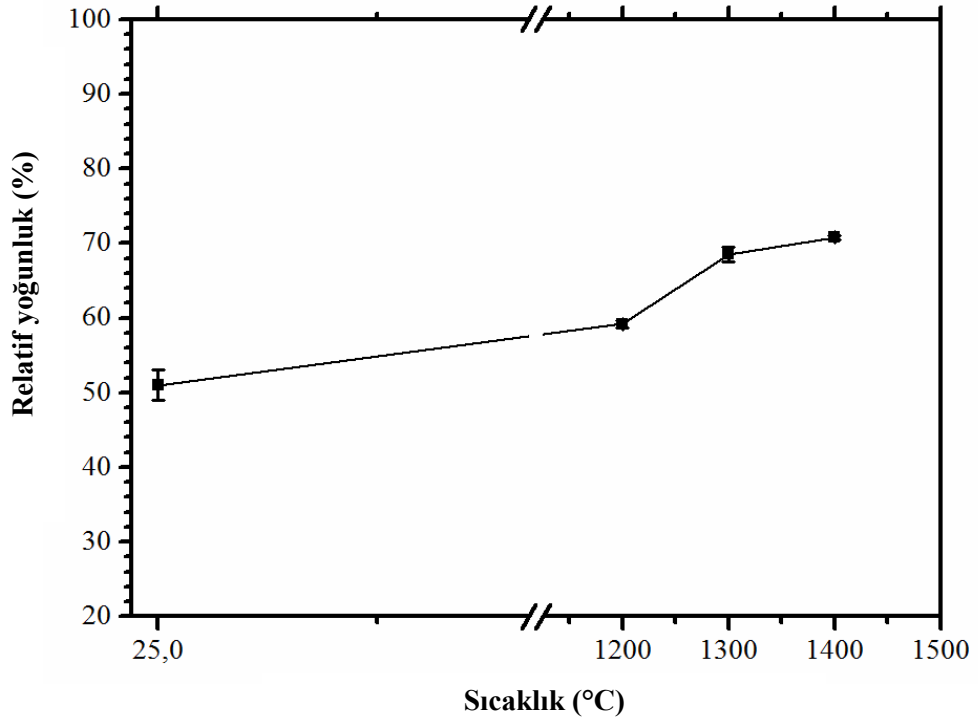
Şekil 6.23. Bağlayıcı ve plastikleştirici içeren ticari SnO₂ tozu TGA-DTA eğrisi

Şekil 6.24’te %50 yaş yoğunluğa sahip hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ yaş malzesinin TMA eğrisi gösterilmiştir. 300 MPa basınç ile preslenen malzemelerden SnO₂’nin boyca küçülmesi %6 civarındadır.

Şekil 6.25’te farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂’nin ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak % relatif yoğunluğundaki değişim gösterilmiştir.

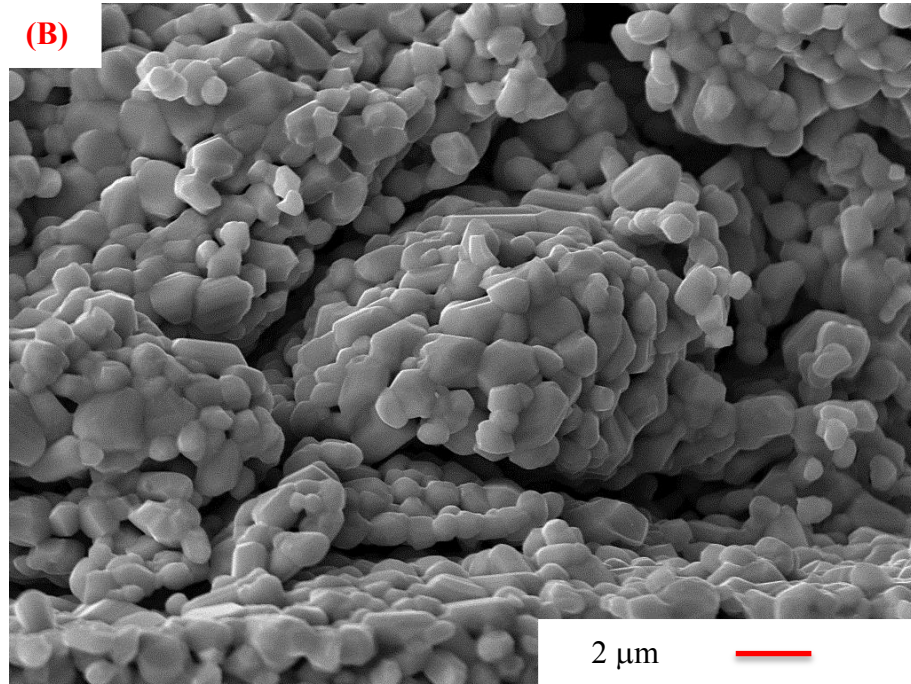
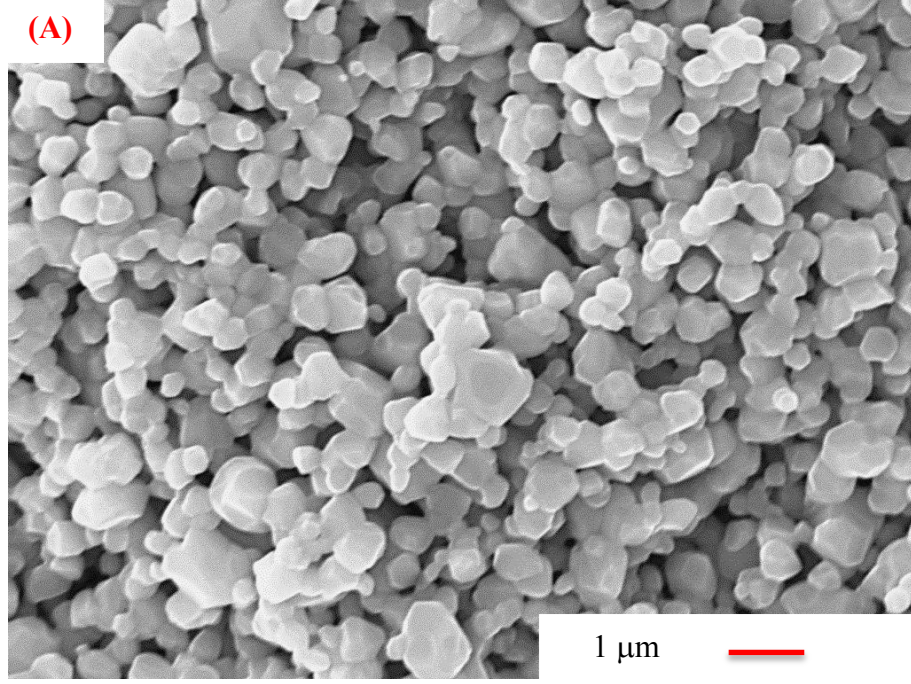


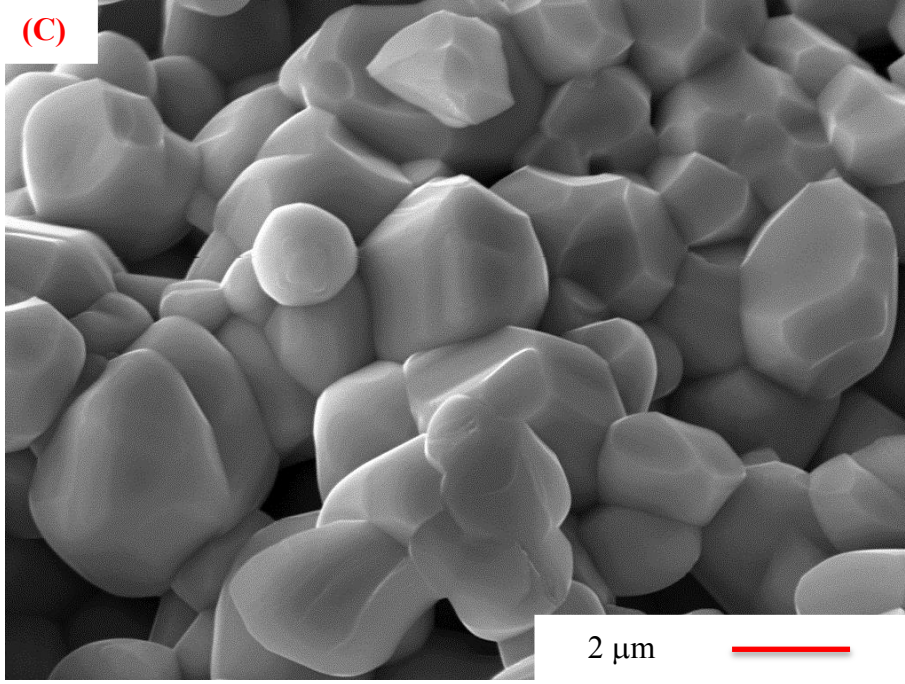
Şekil 6.24. 300 MPa basınç ile preslenmiş hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ TMA eğrisi



Şekil 6.25. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak SnO₂'nin % relatif yoğunluklarındaki değişim

Şekil 6.26'da 5°C/dakika ısıtma hızıyla farklı sıcaklıklara (1200-1400°C) 2 saat süreyle ısıtma işlemi tabii tutulan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂'nin SEM görüntüleri sunulmuştur. SnO₂'nin ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak mikroyapısal gelişimi incelendiğinde, yapının sinterlenmediği, tanelerin ve gözeneklerin birlikte büyüdüğü anlaşılmaktadır.





Şekil 6.26. (a) 1200, (b) 1300 ve (c) 1400°C’de 2 saat süreyle ısıtılma tabii tutulan hidrotermal yöntemle üretilen SnO₂ malzemelerinin SEM görüntüleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ tozunun sinterleme çalışmaları incelendiğinde malzemenin geleneksel sinterleme yöntemiyle yoğunlaşmadığı gözlemlenmiştir. Hoening ve Searcy (1966) SnO₂’nin sinterleme davranışını anlamak için SnO₂’nin buharlaşma süreci üzerine çalışmışlardır ve yüksek sıcaklıklarda (T>1300°C) Eşitlik 6.2’deki reaksiyonla bozunmaya olmaya başladığını rapor etmişlerdir (Hoening ve Searcy, 1966).

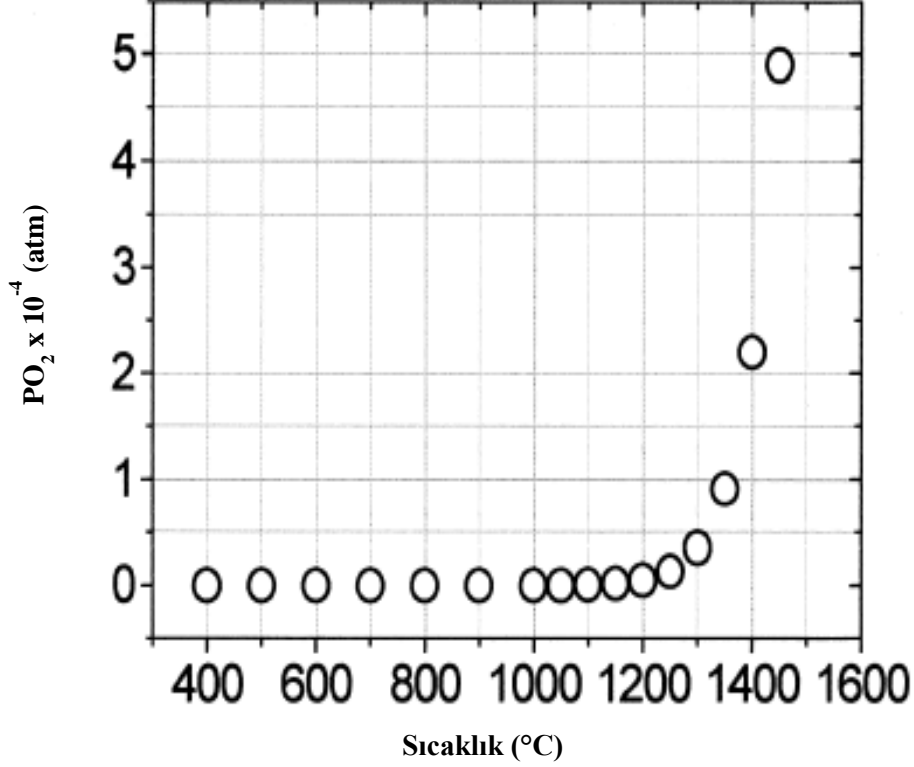


Ayrıca, 900-1500°C aralığında aşağıda verilen eşitlik (Eşitlik 6.3) yardımıyla oksijen kısmi basıncını hesaplamışlardır:

$$\log P_{\text{O}_2} (\text{atm}) = -2.061 \times 10^{-4}/T + 8.656 \quad (6.3)$$

burada P_{O₂} oksijen kısmi basıncı ve T sıcaklıktır. Şekil 6.27’de artan sıcaklıkla birlikte P_{O₂} oksijen kısmi basıncındaki değişim verilmiştir. T>1300°C olduğunda, buharlaşma hızının arttığı görülmektedir (Hoening ve Searcy, 1966). T>1300°C olduğunda kütle taşınımı için baskın sürecin buharlaşma-tekrar yoğunlaşma olduğu

sonucuna varılmıştır. Benzer sonuç Leite ve ark. (2001) tarafından da rapor edilmiştir.



Şekil 6.27. Sıcaklığa bağlı olarak P_{O₂} oksijen kısmi basıncının değişimi (Hoening ve Searcy,1966)

T<1300°C olduğunda, farklı sinterleme sürelerinde yapılan çalışmalarda SnO₂'nin yoğunlaşmadığı sonucuna varılmıştır (Şekil 6.25 ve 6.26). T<1300°C'de yapılan sinterleme çalışmalarında yoğunlaşmanın gerçekleşmeden tane büyümesinin gözlenmesi kütle taşınımının yüzey difüzyonuyla gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Benzer sonuç, Leite ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada da rapor edilmiştir. Leite ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada termodinamik faktörleriyle katkısız SnO₂'nin artan sinterleme sıcaklığı ve süresiyle yoğunlaşmadığını açıklamışlardır (Leite ve ark., 2003). Bu çalışmada, SnO₂ yapısındaki Sn-O bağının kovalent karakterinin iyonik karakterine göre daha baskın olduğu rapor edilmiştir. Kovalent bağa sahip malzemelerde, γ_{GB}/γ_{SV} oranı yüksektir. Burada, γ_{GB} tane sınırı (katı-katı) yüzey enerjisi, γ_{SV} (katı-gaz) yüzey enerjisidir. Bu oranın yüksek olmasından dolayı, kovalent bağa sahip malzemelerde geleneksel sinterleme sürecinde yoğunlaşma görülmez.

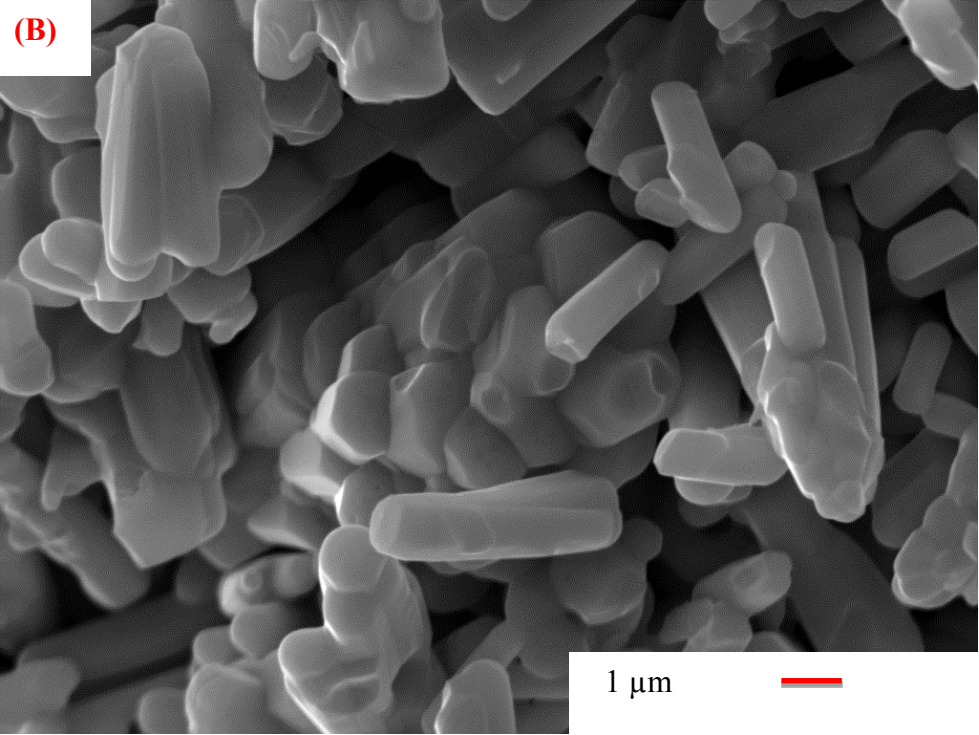
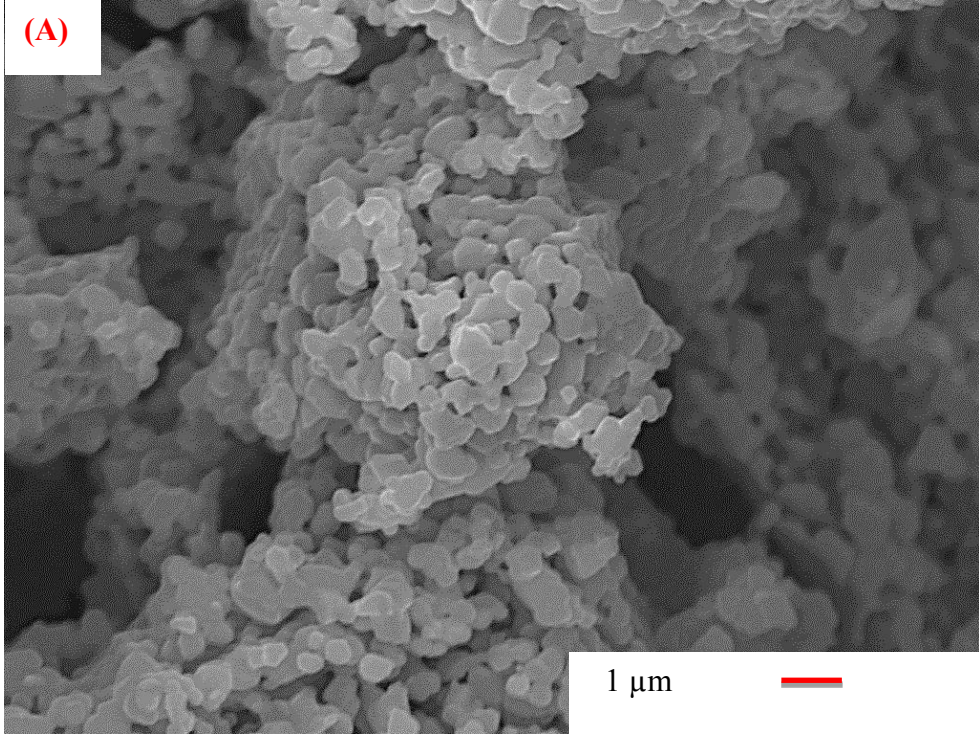
$\gamma_{GB}/\gamma_{SV} > \sqrt{3}$ olduğunda, az sayıda bir araya gelmiş tanelerin (en az 3 tane) etrafında boşluk (por) oluşur. Artan sıcaklıkta bir araya gelmiş taneler birlikte büyürlerken porlar yapıda kararlı kalır ve mikroyapıda porlar açısından hacimsel bir değişim gözlenmez (Leite ve ark., 2003).

Çizelge 6.6'da magnetron sıçratma metodu ile SnO₂ esaslı ince filmlerin üretiminde kullanılan SnO₂ ve ZnO (dopant) hedef malzemelerin fiziksel özellikleri verilmiştir. Hedef malzeme olarak hazırlanan seramikler 40 MPa basınç altında şekillendirilmiştir.

Çizelge 6.6. Magnetron sıçratma metodu ile film üretiminde kullanılan SnO₂ ve ZnO hedef malzemelerin fiziksel özellikleri

Malzeme İsmi	Relatif yoğunluk (%)	Tane boyutu (µm)
SnO ₂	50	0.3-0.4
ZnO	56	3.0-4.0

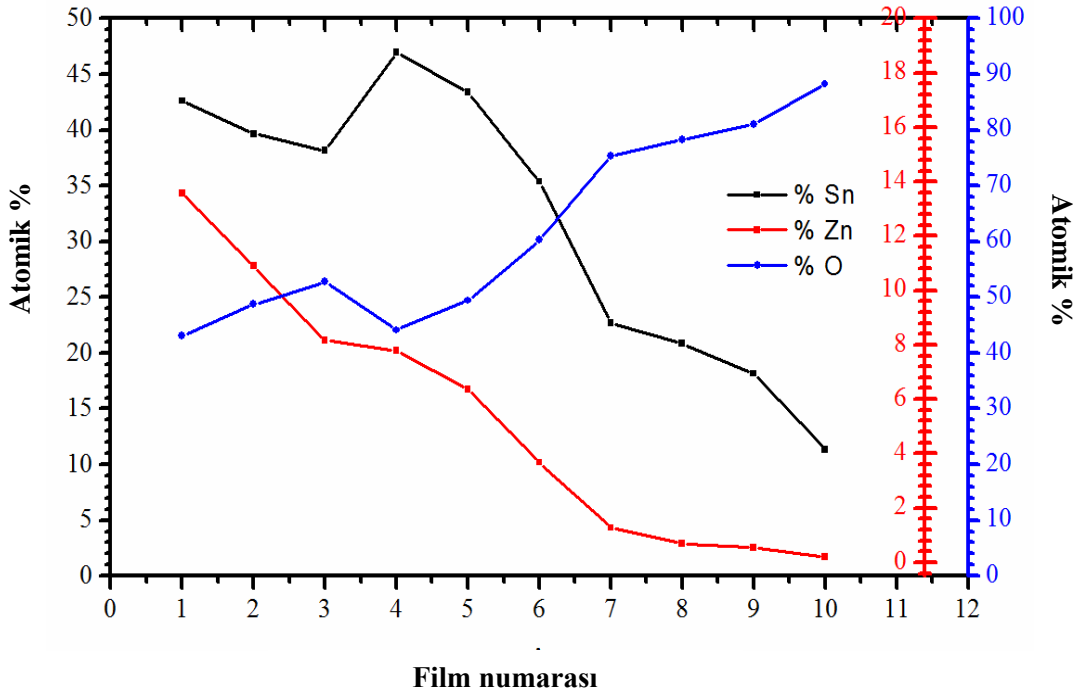
Şekil 6.28'de hedef malzeme olarak hazırlanan SnO₂ ve ZnO (dopant) seramiklerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Malzemelerin tane boyutları SEM görüntülerinden hesaplanmıştır. SnO₂ ve ZnO'nun sinterlenmedikleri, porlu mikroyapıya sahip oldukları SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.28. Hedef malzeme olarak hazırlanan (a) SnO₂ ve (b) ZnO seramiklerinin kırık yüzeyden SEM görüntüleri

6.4. SnO₂ Esaslı İnce Film Gaz Sensörü Üretimi

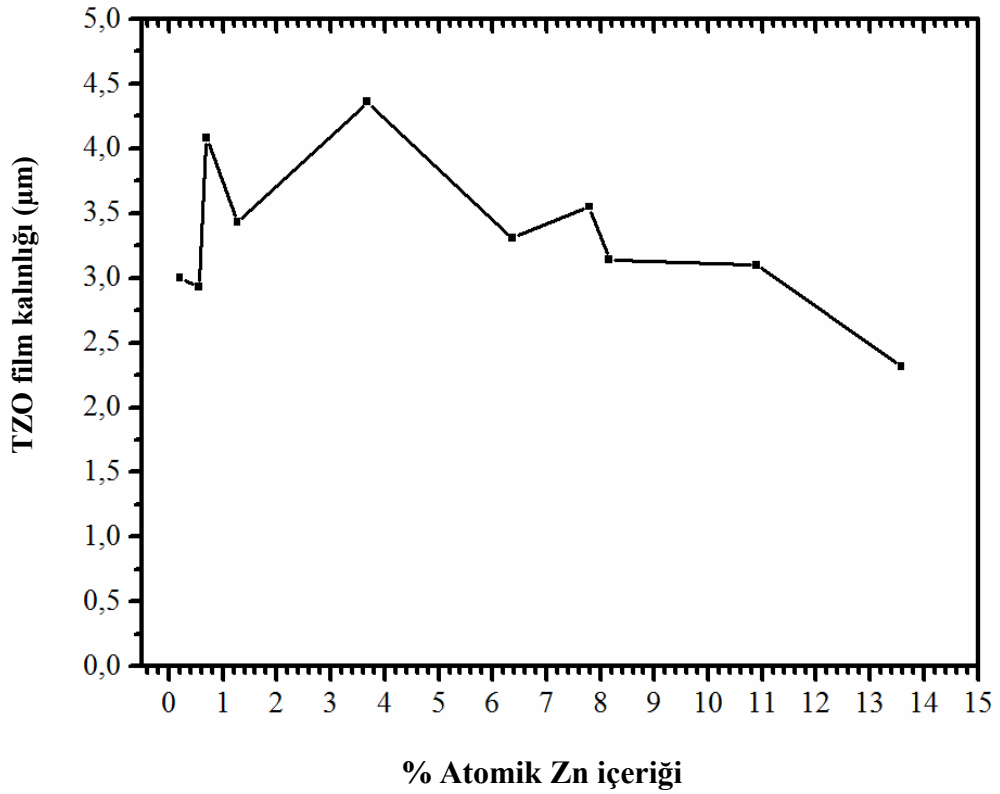
Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ ve ZnO tozlarından sırasıyla 1200°C ve 1100°C'de sinterlenmiş hedef malzemelerden magnetron sıçratma tekniğiyle üretilen filmlerin kimyasal kompozisyonlarına Şekil 6.29'da yer verilmiştir. Filmlerin kimyasal kompozisyonları X-ışınları mikroanaliz tekniğiyle belirlenmiş, Çizelge 6.7'de özetlenmiştir. Şekil 6.30'da ise üretilen ZnO katkılı SnO₂ (TZO) filmlerinin Zn içeriğine bağlı olarak film kalınlıklarındaki değişim gösterilmiştir. Atomik %Zn içeriğine bağlı olarak filmlerin kalınlıklarında düzenli bir artış ya da azalma gözlenmemektedir. Fakat, Zn içeriği atomik %3.7'nin üzerinde olan filmlerde Zn içeriği arttıkça filmlerin kalınlıklarının azaldığı gözlemlenmektedir. Atomik %3.7 Zn içeriğinin altındaki filmlerin film kalınlıklarının Zn içeriğine bağlı olarak değiştiği ve fakat düzensiz olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin, atomik %0.2 Zn içeren filmin kalınlığı 3 µm iken, %0.55 Zn içeren filmin kalınlığı 2.93 µm, %0.7 Zn içeren filmin kalınlığı 4.08 µm, %1.27 Zn içeren filmin kalınlığı 3.43 µm'dir.



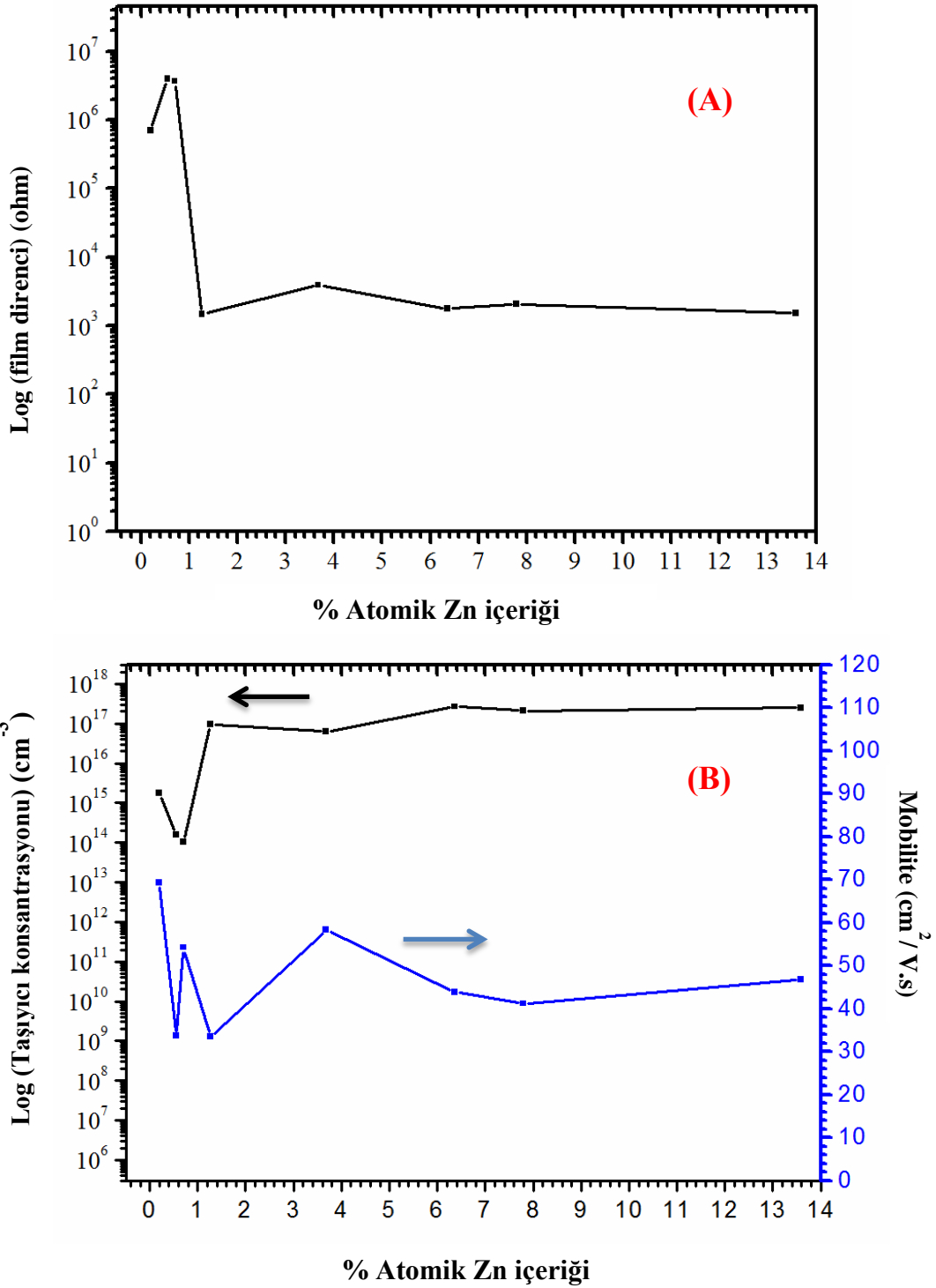
Şekil 6.29. Magnetron sıçratma tekniği ile hazırlanan TZO filmlerinin x-ışınları mikroanaliz tekniğiyle belirlenmiş kimyasal kompozisyonları

Çizelge 6.7. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş SnO₂ ve ZnO hedef malzemelerinden magnetron sıçratma tekniğiyle hazırlanmış TZO filmlerinin kimyasal kompozisyonları

Film Numarası	Sn (% atomik)	Zn (% atomik)	O (% atomik)
1	42.61	13.58	43.09
2	39.66	10.90	48.74
3	38.15	8.16	52.78
4	46.94	7.79	44.15
5	43.38	6.36	49.45
6	35.39	3.68	60.29
7	22.73	1.27	75.41
8	20.85	0.70	78.23
9	18.16	0.55	81.00
10	11.34	0.20	88.29



Şekil 6.30. Magnetron sıçratma tekniği ile hazırlanan TZO filmlerinin % atomik Zn içeriğine bağlı olarak kalınlıklarındaki değişim

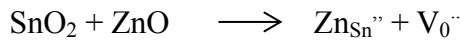


Şekil 6.31. Magnetron sıçratma tekniği ile hazırlanan TZO filmlerinin atomik % Zn içeriğine bağlı olarak (a) direncindeki ve (b) taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitedeki değişimi

Şekil 6.31 (a)'da gösterildiği gibi, atomik %Zn içeriği 0.55 olan TZO filmlerinin en yüksek film direncine sahip olduğu, yaklaşık $4 \times 10^6 \Omega$ sonucuna varılmaktadır. Zn içeriği 0.7 olan filmlerin direnç değeri biraz azalsa da yine de

diğer filmlerle karşılaştırıldığında hala yüksektir ve $3.6 \times 10^6 \Omega$ seviyelerindedir. Fakat artan Zn miktarlarında filmlerin direnç değerleri düşmekte ve sabitlenmektedir. Benzer şekilde Şekil 6.30 (b) incelendiğinde, n tip yarı iletkenlerde elektron olan taşıyıcı konsantrasyonun en düşük olduğu filmler (10^{14} ve $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) sırasıyla atomik %0.55 ve 0.7 Zn içeren filmlerdir. Atomik % Zn içeriği 0.7'nin üzerindeki filmlerin taşıyıcı konsantrasyonları artmakta ve Zn içeriği 1.27 ve üzerindeki filmlerde ise taşıyıcı konsantrasyon değerleri sabitlenmektedir. Filmlerin mobilite değerleri Zn içeriğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğin, atomik %0.55 Zn içeren filmlerin mobilitesi $40 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ seviyesinde iken, Zn içeriği %0.7'ye çıktığında mobilite değeri $55 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ çıkarmakta Zn içeriği daha da arttırıldığında, %1.27 mobilite değeri $40 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ civarlarına düşmektedir. Zn içeriği %1.27'nin daha da üzerindeki filmlerin mobilite değerleri yine benzer düzensiz artış ve daha sonra devamında azalma göstermektedir.

TZO filmlerinde SnO_2 yapısının içerisine Zn dopant olarak eklenmiştir. Deneysel sonuçlar (Şekil 6.30 (a) ve (b)) göstermektedir ki, SnO_2 içerisine atomik %1.27'ye kadar eklenmiş Zn dopantının malzeme fiziksel ve elektriksel özelliklerine daha çok etki ettiği, atomik %1.27'nin üzerinde eklenen Zn dopantının malzeme özelliklerine pek etkisi olmadığı ispatlanmıştır. SnO_2 latisi içerisine düşük oranda Zn dopantı eklendiğinde, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi SnO_2 latisi içerisinde Zn^{2+} atomunun Sn^{4+} atomuyla yer değiştirmesiyle yasak bant aralığı bölgesinde acceptor seviyesi oluşumuna neden olur. Bu yüzden, yük dengesinin sağlanması amacıyla yapıda oksijen boşlukları oluşur ve taşıyıcı konsantrasyonda (elektron) azalma gözlenir. Sonuç olarak SnO_2 latisi içerisinde Zn atomunun çözünürlüğü limitli olduğu kanısına varılmıştır.

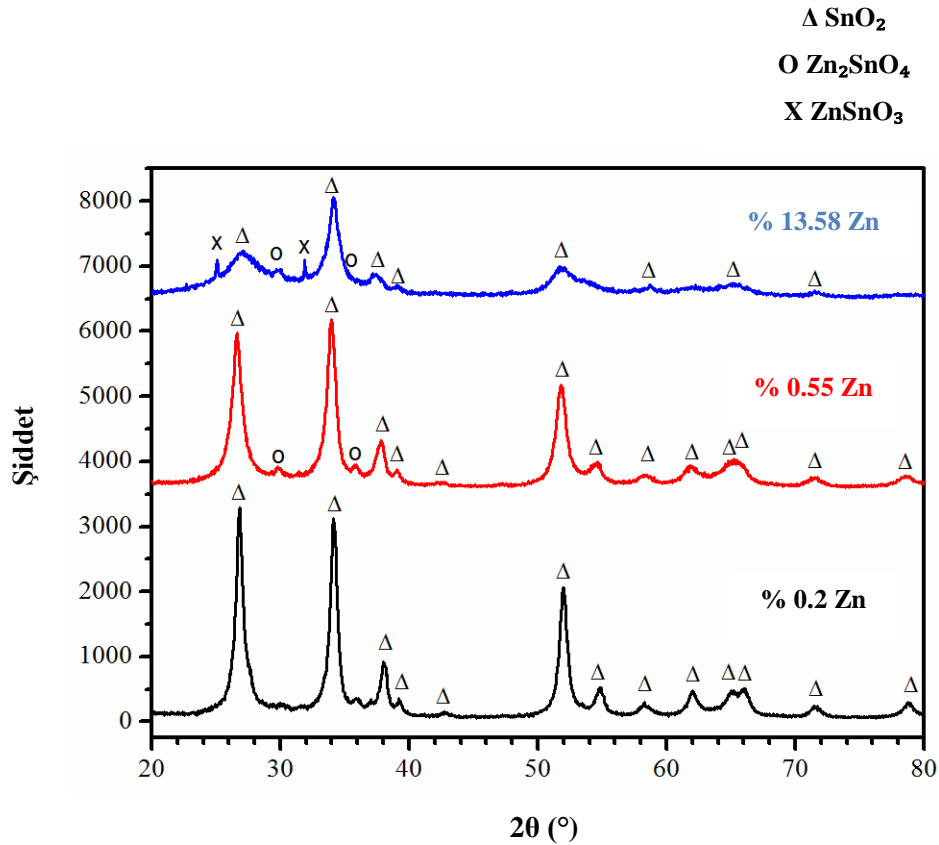


Benzer sonuç, E.S. Rembeza ve ark. (1999) SnO_2 'nin içerisine Sb katkılmasıyla yaptıkları çalışmada da gözlemlenmiştir.

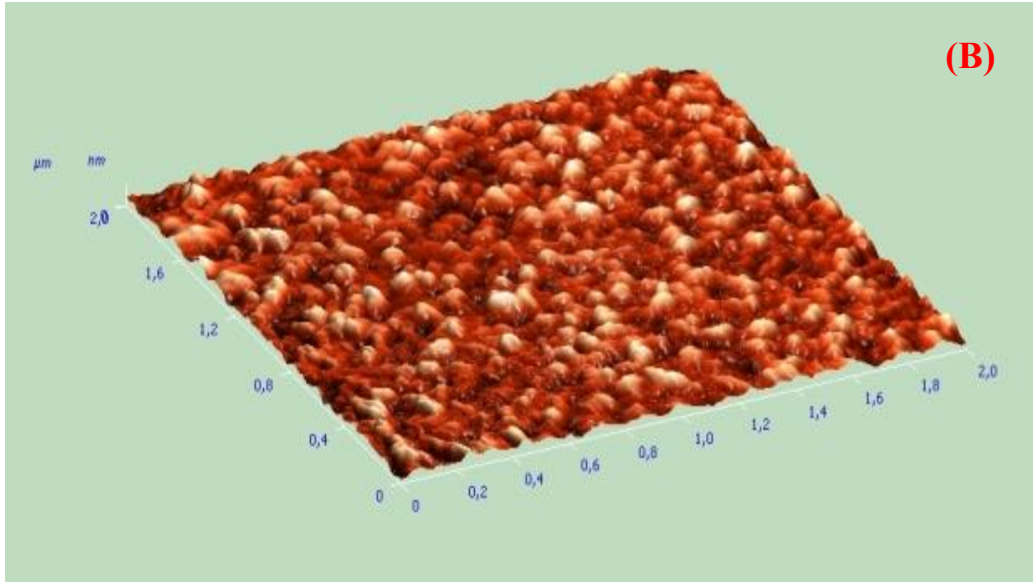
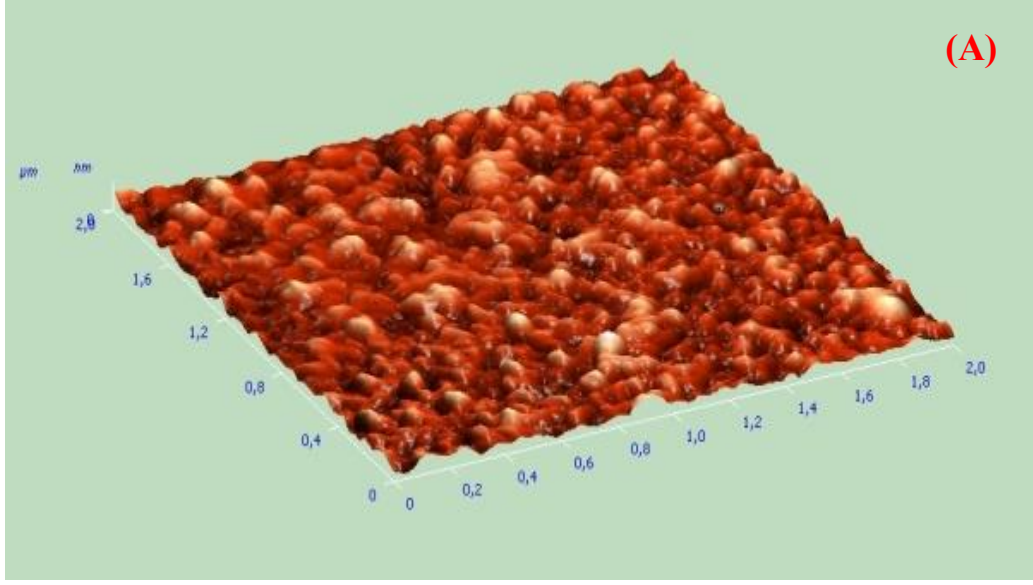
Şekil 6.32'de farklı atomik % Zn içeriğine (%0.2, %0.55, %13.58) sahip TZO filmlerinin XRD desenleri sunulmuştur. Atomik %0.2 Zn içeren filmin

yapısal olarak sadece SnO₂ fazı içerdiği gözlenmektedir. Zn içeriği arttırıldığında (%0.55) yapıdaki SnO₂'nin fazının kararlı olduğunu, ikincil faz olarak Zn₂SnO₄ fazının belirginleştiği söylenebilir. Aynı zamanda pik genişliği arttığı için, atomik %0.55 Zn içeren filmin kristalit boyutunun (yaklaşık 20 nm) %0.2 Zn içeren filmin kristalit boyutuna göre daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Zn içeriği daha da arttırıldığında, atomik % 13.58 Zn, yapıda hala birincil faz olarak SnO₂'nin kararlı olduğu fakat, ikincil faz olarak ZnSnO₃ ve Zn₂SnO₄ fazlarının da oluştuğu gözlenmektedir.

Şekil 6.33'te (a) atomik %8.16 ve (b) %0.55 Zn içeren filmlerin AFM görüntülerine yer verilmiştir. Filmlerin AFM görüntülerinden hesaplanan tane boyutları sırasıyla %8.16 Zn içeren film için yaklaşık 25 nm iken, %0.55 Zn içeren film için 20 nm civarındadır.



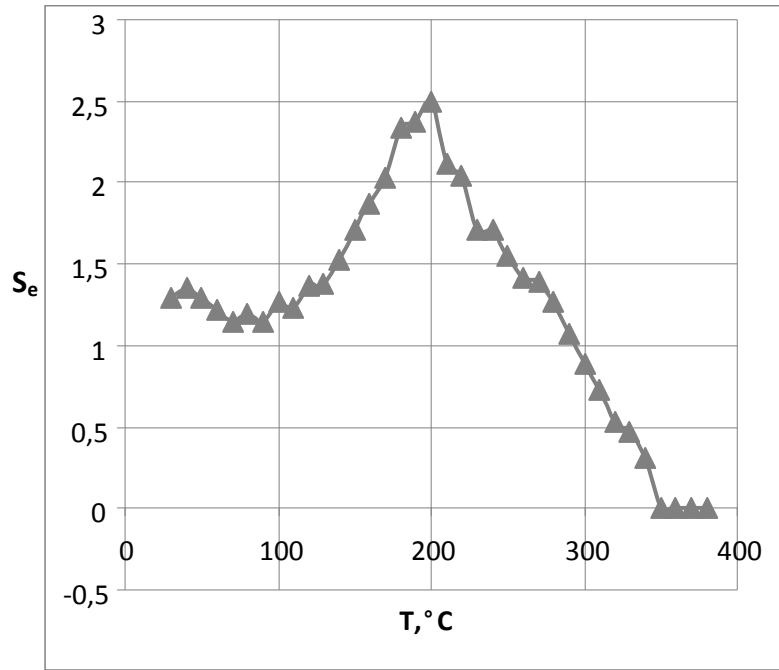
Şekil 6.32. Farklı atomik %Zn içeriğine (%0.2, %0.55, %13.58) sahip TZO filmlerin XRD desenleri



Şekil 6.33. Farklı Zn içeriğine sahip (a) atomik %8.16 Zn, (b) atomik %0.55 Zn TZO filmlerin AFM görüntüleri

Bilindiği gibi gaz hassasiyeti katsayısı, S , malzemenin gaz ortamındaki direncinin hava ortamındaki direncine oranıyla hesaplanır. Yani, malzemenin elektriksel özelliğiyle doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden en yüksek gaz hassasiyeti katsayısına sahip malzemenin 9 numaralı TZO filmi olması beklenmektedir. Bu film atomik %0.55 Zn içermektedir. 3000 ppm etanol ortamında yapılan deneysel

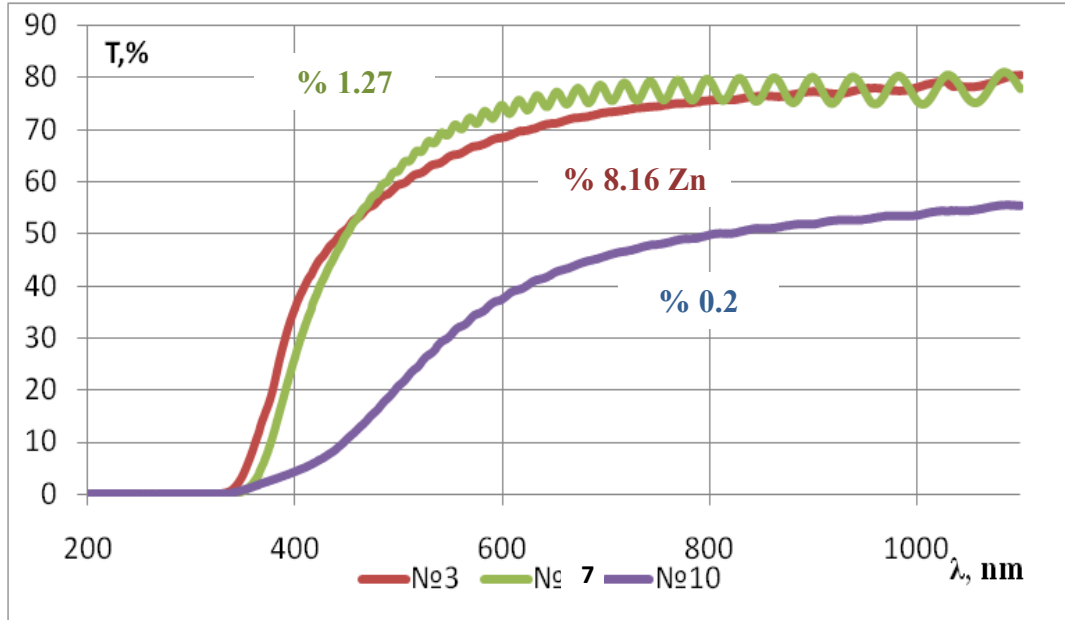
çalışmalar sonucunda Şekil 6.34'teki 9 numaralı TZO filminin sıcaklığı bağlı olarak gaz hassasiyeti katsayısındaki değişim sunulmuştur. Bu eğri, tipik bir gaz sensörü için gas hassasiyeti sıcaklık eğrisidir. 3000 ppm Etanol ortamında malzemenin maksimum gaz hassasiyetine sahip olduğu (%250) sıcaklık 200°C'dir. Katkısız SnO₂ için S.I.Rembeza ve ark. (2001) yapmış oldukları çalışmada 330°C'de maksimum gaz hassasiyetine (%50) ulaşmışlardır. Atomik %0.55 Zn katkılı SnO₂ için katkısız SnO₂'ye kıyasla daha düşük sıcaklıkta 5 kat daha yüksek gaz hassasiyetine sahip malzeme üretilmiştir. E.S. Rembeza ve S.I. Rembeza (2007) atomik %1.5 Si katkılı SnO₂ için yine etanol ortamında %130'luk maksimum gaz hassasiyetine 250°C gibi bir sıcaklıkta ulaşmışlardır.



Şekil 6.34. 9 numaralı TZO filminin sıcaklığı bağlı olarak gaz hassasiyeti katsayısındaki değişim

S.I. Rembeza ve ark. sırasıyla Y (2009), Zr (2010), ve In₂O₃ (2011) katkılı SnO₂ üzerine yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçlar bulmuşlardır. Atomik %4.7 Y katkılı SnO₂ için etanol ortamında %210'luk gaz hassasiyeti katsayısına 175°C'de ulaşırken, atomik %4.6 Zr katkılı SnO₂ için 210°C'de %150'lik maksimum gaz hassasiyetine ulaşmışlar. Zn katkılı SnO₂ için bu çalışmada hem Si, hem Zr hem de Y katkılı SnO₂'ye göre daha yüksek gaz hassasiyetine benzer

sıcaklık aralıklarında ulaşılmıştır. Farklı olarak, $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x=0.9$) üzerine yapmış oldukları çalışmada, maksimum gaz hassasiyetine (%450) 250°C gibi bir sıcaklıkta ulaşmışlardır. Burada In_2O_3 katkılı SnO_2 'de benzer sıcaklık aralıklarındaki gaz hassasiyeti değerinin diğer bütün katkı malzemelerine göre, Zn dahil, 2 kat daha yüksek olduğunu sonucuna varılmıştır. In_2O_3 katkısına en yakın gaz hassasiyet katsayısı Zn katkılı SnO_2 'de gözlenmiştir. In_2O_3 rezervlerinin azaldığı düşünüldüğünde yüksek performansa sahip en güçlü aday malzemenin ZnO katkılı SnO_2 olacağı düşünülebilir. Burada ZnO'nun rezervlerinin daha fazla olması, kolay bulunabilmesi ve diğer katkılara kıyasla (In_2O_3 , Y_2O_3 ya da Y, ZrO_2 ya da Zr) daha ucuz olması gibi avantajları da göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 6.35. Farklı atomik %Zn içeren TZO filmlerin optik geçirgenlik (% T) spektrumları

Şekil 6.35'te farklı atomik % Zn içeren (0.2, 1.27 ve 8.16) TZO filmlerinin optik geçirgenlikleri (% T) sunulmuştur. Cam altlık, dalga boyu geçirgenlik sınırı olan $\lambda=280$ nm den sonra %90 oranında geçirgenlik sergilemektedir. Atomik %8.16 ve %1.27 Zn içeren TZO filmleri dalga boyu geçirgenlik sınırı olan $\lambda=320$ nm' den sonra sırasıyla %70-80 ve %75-80 oranında geçirgenlik sergilemektedir. Atomik %0.2 Zn içeren TZO filmi dalga boyu geçirgenlik sınırı olan $\lambda=330$ nm' den sonra %40-55 oranında daha düşük geçirgenlik sergilediği görülmektedir. TZO filmleri için % Zn içeriği azaldıkça filmlerin dalga boyu geçirgenlik sınırları

azalarak % geçirgenlik oranları da azalmaktadır. Atomik % Zn içeriği <1.27 olan TZO filmlerinde % geçirgenlik oranlarında düşüş gözlenmektedir. Bu filmlerde SnO₂ latisi içerisinde Zn²⁺ atomlarının Sn⁴⁺ atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu oksijen boşlukları oluşmaktadır. Atomik % Zn içeriği >1.27 olan TZO filmlerinde % geçirgenlik oranları yüksektir (%70-75). Zn içeriği daha da arttıkça filmlerin geçirgenlikleri pek değişmemektedir. % Zn içeriği >1.27 olan filmlerde SnO₂ birincil fazının yanında artık ikincil faz olarak belirgin bir şekilde ZnSnO₃ ya da Zn₂SnO₄ fazları oluşmaktadır. Yapıda, diğer ikincil fazların oluşmasıyla % geçirgenlik oranları da artmaktadır.

Çizelge 6.8'de farklı atomik % Zn içeriğine sahip TZO filmlerinin yasak bant aralıkları, refraktif indeks ve geçirgenlik değerleri verilmiştir. Atomik % Zn içeriği 8.16 olan film için yasak bölge bant aralığında 3.52 eV iken, Zn içeriği 1.27 olan film için 3.4 eV'dir. Zn içeriği 0.2 olan film için yasak bölge bant aralığı 2.73 eV'ye inmiştir. Zn içeriği < % 1.27 olan filmlerde Zn²⁺ atomlarının Sn⁴⁺ atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu oluşacak oksijen boşluklarından dolayı yasak bölge bant aralıkları da dar olacaktır. Bu da bağlı olarak filmlerin geçirgenlik (ε) değerleri de Zn içeriği <1.27 olan filmlerde daha yüksek olacaktır. Atomik %0.2 Zn içeren filmin refraktif indeksi 2.14'tür. Optik geçirgenliği en düşük olan %0.2 Zn içeren filmin refraktif indeks değeri de en yüksektir.

Çizelge 6.8. Farklı atomik % Zn içeriğine sahip TZO filmlerin yasak bant aralıkları, refraktif indeks geçirgenlik değerleri

Film Numarası	% Zn (Atomik)	% Sn (Atomik)	% O (Atomik)	ΔE _g (eV)	n	ε
3	8.16	38.15	52.78	3.52	1.75	3.058
7	1.27	20.85	78.23	3.4	1.96	3.846
10	0.2	11.34	88.29	2.73	2.14	4.569

7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yüksek saflıkta (kütlege $>99.95\%$) nano boyutlu (3-4 nm) SnO₂ partikülleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Toz kalitesine (tane boyut ve dağılımı ve faz kontrolü) zarar vermeden hidrotermal yöntemle büyük ölçekli (1.0 M başlangıç maddesi konsantrasyonu gibi) SnO₂ toz üretimi için temel bir anlayış geliştirilmiştir. Başlangıç maddesi konsantrasyonu ve sentez süresi gibi hidrotermal sentez parametrelerinin, toz fiziksel özellikleri (tane boyut, yüzey alanı v.b.) üzerine önemli etkisi olduğu çalışmayla birlikte gösterilmiştir. Başlangıç maddesi konsantrasyonu belli bir kritik değere (KKK, 0.1 M) kadar artırıldığında, partikül boyutunun Ostwald tip partikül oluşum mekanizmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon daha da artırıldığında ise, partikül boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Belirli bir kritik katyon konsantrasyonunun üzerinde başlangıç konsantrasyonu daha da artırıldığında, partikül oluşum mekanizmasının klasik çekirdeklenme teorisine geçtiği görülmüştür. pH 9.0'da 200°C'de yapılan hidrotermal sentez sırasında, partikül oluşum mekanizmasının belli bir kritik başlangıç maddesi konsantrasyonunda (bu çalışmada 0.1 M) Ostwald tip oluşumdan klasik çekirdeklenme teorisi oluşum mekanizmasına kaydığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, daha önce yapılan çalışmalarla (Baik ve ark., 2000; Ozer ve ark., 2011) birlikte, çözelti pH'ı ve sentez sıcaklığının sistemin denge çözünürlüğünü değiştirerek kritik konsantrasyonu önemli ölçüde etkilediği ortaya çıkmıştır. Hidrotermal sentez süresinin artması sonucunda, azalan büyüme hızıyla partikül boyutunun arttığı gözlenmiştir. Bu durum, daha önce oluşan partiküllerin, büyüme sürecinin difüzyon kontrollü olmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalar (Vuong ve ark., 2004; Ozer ve ark., 2011) ve bu çalışma birlikte düşünüldüğünde, SnO₂ sistemi için partikül büyüme sürecinin başlangıç maddesi konsantrasyondan etkilenmediği görülmüştür.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen SnO₂ tozundan geleneksel sinterleme yöntemiyle ince film gaz sensörü sentezinde kullanılacak hedef malzemeler üretilmiş, hazırlanan hedef malzemeler magnetron sıçratma yöntemiyle ince film gaz sensörüne dönüştürülmüştür. Hazırlanan hedef malzemelerden ZnO katkılı

3-4µm kalınlığında ve ~20 nm tane boyutunda ince film gaz sensörleri sentezlenmiştir. Atomik %0.55 Zn içeren filmlerin en yüksek gaz hassasiyetine (%250) sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Rembeza ve ark. (1999) magnetron sıçratma tekniğiyle sentezledikleri katkısız SnO₂ filmlerinde maksimum gaz hassasiyetine (%50) 330°C’de ulaşmışlarken, bu çalışmada, atomik %0.55 Zn katkılı SnO₂ filmlerinde maksimum gaz hassasiyetine (%250) 200°C çalışma sıcaklığında ulaşılmıştır. ZnO katkılı SnO₂ filmlerinde gaz hassasiyeti 5 kat artarken, sensör çalışma sıcaklığında da önemli ölçüde bir azalma gözlenmiştir.

Hidrotermal sentez sürecinde, tek bir sistemde çözelti pH’ı ve sentez sıcaklığı değiştirilerek, her bir pH ve sentez sıcaklığı için kritik katyon konsantrasyonu belirlenebilir. Ayrıca, yine aynı sistemde farklı katyon konsantrasyonlarında sentez süresine bağlı olarak partikül büyümesi mekanizması takip edilebilir.

SnO₂ esaslı ince film gaz sensörü üretimi için farklı özelliklerde hedef malzemeler (tane boyutu, malzeme yoğunluğu gibi) üretilerek, ince filmin fiziksel ve elektriksel özelliklerine etkisi inceleyebilir ve ince film sensör özellikleri hedef malzeme özellikleriyle ilişkilendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Acarbaş Ö., Suvacı E., Doğan A. (2007) “Preparation of nanosized tin oxide (SnO₂) powder by homogeneous precipitation”, *Ceramics International*, Vol. 33, 537-542.
- Adair J.H., Kerchner J.A., Bell N.S., Carasso M.L. (1998) “Application of chemical principles in the solution synthesis and processing of ceramic and metal particles”, *American Chemical Society*.
- Advani G.N., Jordan A.G. (1980) “Thin film of SnO₂ as a solid state gas sensors”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 9, 29-49.
- Aoki A., Sasakura H. (1970) “Tin oxide thin film transistors”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 9, 582.
- Baik N., Sakai G., Miuro N., Yamazoe N. (2000) “Preparation of stabilized nanosized tin oxide particles by hydrothermal treatment”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 12, 2983-2987.
- Batzill M., Diebold U. (2005) “The surface and materials science of tin oxide” *Progress in Surface Science*, Vol. 79, 47–154.
- Bhagwat M., Shah P., Ramaswamy V. (2003) “Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route”, *Materials Letters*, Vol. 57, 1604-1611.
- Bochenkov V. E. Sergeev G. B. (2010), *Metal oxide nanocomposites and their applications: Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures*, American Scientific Publishers.
- Bowen P., Carry C. (2002) “From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides”, *Powder Technology*, Vol. 128, 248– 255.
- Choudhary M., Kumar N., Dwivedi S. R., Mishra V. N. (2013) “Effect of processing on the particle size of tin oxide nano-powders”, *J. Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 24, 752-757.

- Cukrov L. M., McCormick P. G., Galatsis K., Wlodarski W. (2001) “Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesized by mechanochemical processing”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 77, 491-495.
- Cullity, B.D. (1978) *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co, Reading Mass.
- Dattoli E.N., Wan Q., Guo W., Chen Y., Pan X., Lu W. (2007) “Fully transparent thin-film transistor devices based on SnO₂ nanowires”, *Nano Letters*, Vol. 7, 2463-2469.
- Eckert Jr. J.O., Houston C.C.H., Gersten B.L., Lencka M.M., Riman R.E. (1996) “Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 79, 2929-2939.
- European Standard EN993-1,1995.
- Fraigi L. B., Lamas D. G., Walsoe de Reça N. E. (2001) “Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders”, *Materials Letters*, Vol. 47, 262-266.
- Gonçalves N.S., Carvalho J.A., Lima Z.M., Sasaki J.M. (2012) “Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening”, *Materials Letter*, Vol. 72, 36-38.
- Hagemeyer A., Hogan Z., Schlichter M., Smaka B., Streukens G., Turner H., Jr. Volpe A., Weinberg H., Yaccato K. (2007) “High surface area tin oxide”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 317, 139-148.
- Hoening C.L., Searcy A.W. (1966) “Knudson and langmur evaporation studies of stannic oxide”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 49, 128-134.
- Kato S., Unuma H., Ota T., Takahaski M. (2000) “Homogeneous precipitation of hydrous tin oxide powders at room temperature using enzymatically induced gluconic acid as precipitant”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 4, 986-988.

- Kojima M., Takahashi F., Konishita K., Nishibe T., Ichidate M. (2001) "Transparent furnace made of heat mirror", *Thin Solid Films*, Vol. 392, 349-354.
- Korotcenkov G. (2007) "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?", *Mat. Sci. And Eng. B*, Vol. 139, 1-23.
- Krishna M., Komarneni S. (2009) "Conventional vs microwave-hydrothermal synthesis of tin oxide, SnO₂ nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 35, 3375–3379.
- Krishnakumar T., Pinna N., Kumari K. P., Perumal K., Javaprakash R. (2008) "Microwave-assisted synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles", *Materials Letters*, Vol. 62, 3437-3440.
- Leite E.R., Cerri, J.A., Longo E., Varela J.A., Paskocima C.A. (2001) "Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 21, 669-675.
- Leite E.R., Cerri J.A., Longo E., Varela J.A. (2003) "Sintering of undoped SnO₂", *Cerâmica*, Vol. 49, 87-91.
- Lifshitz I. M., Slyozov V. V. (1961) "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 19, 35-50.
- Miller T. A., Bakrania S. D., Perez C., Wooldridge M. S. (2006), *Functional nanomaterials: Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications*, American Scientific Publishers.
- Moulson A. J., Herbert J. M. (2003) *Electroceramics materials properties applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Mulla I.S., Ramgir N.S., ve Hwang Y.K., Chang J.S. (2004), "Semiconductor tin oxide gas sensors: from bulk to thin films" *J.Ind.Eng.Chem*, Vol. 10, 1242-1256.
- Nielsen, A.E. (1964) *Kinetics of precipitation*, Pergamon, Oxford.

- Ogawa H., Nishikawa M., Abe A. (1982) "Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, 4448.
- Ozer M.O., Suvacı E., Doğan A. (2011) "Formation mechanism of nanosized tin oxide (SnO₂) powder during hydrothermal synthesis", *Anadolu University Journal of Science and Technology: Applied Science and Engineering*, Vol. 12, No. 1, 25-36.
- Parthibavarman M., Hariharan V., Sekar C. (2011) "High-sensitivity humidity sensor based on SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation method", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 31, 840-844.
- Pianaro S.A., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A. (1995) "A new SnO₂-based varistor system", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 14, 692-694.
- Popescu D. A., Verduraz F. B. (2001) "Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂", *Catalysis Today*, Vol. 70, 139-154.
- Rahaman M.N. (2003) *Ceramic processing and sintering*, 2nd Edition, Marcel Dekker INC.
- Rembeza E.S., Richard O., Van Landuyt J. (1999) "Influence of laser and isothermal treatments on the microstructural properties of SnO₂ films", *Mater.Res.Bull.*, Vol.34, 1527-1533.
- Rembeza S.I., Svistova T.V., Rembeza E.S., Borsyakova O.I. (2001) "The microstructure and physical properties of thin SnO₂ films", *Semiconductors*, Vol. 35, 762-765.
- Rembeza E.S., Rembeza S.I. (2007) "Nanocomposites Sn-Si-O and Sn-Mn-O for gas sensors", *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 85, 1739-1744.
- Rembeza S.I., Rembeza E.S., Russkih E., Kosheleva N. (2009) "Synthesis and properties of thin film nanocomposites Sn-Y-O for gas sensors", *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 110, 71-77.
- Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Rembeza E.S., Svistova T.V., Shmatova Y.V., Xu G. (2010) "Electrical and gas sensitive properties of nanostructured SnO₂:ZrO₂ semiconductor films" *Semiconductors*, Vol. 45, 603-606.

- Rembeza S.I., Voronoz P.E., Sinelnikov B.M., Rembeza E.S. (2011) "Synthesis, structure and electrical properties of $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x=0.5-1$) nanocomposites", *Semiconductors*, Vol. 45, 1479-1482.
- Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Rembeza E.S., Svistova T.V., Suvacı E., Ozel E., Tunçolu I.G., Aciksari C. (2014) "Synthesis of multicomponent metal oxide films of different composition $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x = 1-0.5$)" *Semiconductors*, Vol. 48, 1147-1151.
- Riman, R.E. (1995) "Ceramic powder synthesis-current status and future challenges", *Ceramic Transactions: Ceramic Processing and Technology*, Vol. 51, 3-10.
- Ring T.A. (1996) *Fundamental of ceramic powder processing and synthesis*, Academic Press INC.
- Seiyama T., Uda T., Mochida I., Egashira M. (1974) "Oxidative dehydroaromatization: III. The mechanism of oxidative dehydrodimerization process of C_3 - C_4 olefins over Bi_2O_3 - SnO_2 catalyst", *Journal of Catalysis*, Vol. 34, 29-34.
- Sergent N., Gelin P., Perier C. L., Pralraud H., Thomas G. (2002) "Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties", *Sensors and Actuators B*, Vol. 84, 176-188.
- Shimizu Y., Egashira M. (1999) "Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors" *Mrs Bulletin*, Vol. 24, 18-24.
- Son H.H., Lee W.G. (2012) "Annealing effects for calcination of tin oxide powder prepared via homogeneous precipitation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, 317-320.
- Song K.C., Kang Y. (2000) "Precipitation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method", *Materials Letters*, Vol. 42, 283-289.

- Song K.C., Kim J.H. (2000) "Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions", *Powder Technology*, Vol. 107, 268-272.
- Uchida I., Niki K., Laitinen H.A. (1978) "Some redox reactions on semiconducting tin oxide electrodes in molten LiCl-KCl eutectic at 450°C", Vol. 125, 1759-1764.
- Vuong D. D., Sakai G., Shimano K., Yamazoe N. (2004) "Preparation of grain-size controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application", *Sensors and Actuators B*, Vol. 103, 386-391.
- Walton A.G. (1967) *The formation and properties of precipitates*, John Wiley & Sons.
- Xi L., Qian D., Tang X., Chen C. (2008) "High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 108, 232-236.
- Yoon D.H. (2006) "Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 7, No. 4, 343-354.
- Yoshimura M., Byrappa K. (2008) "Hydrothermal processing of materials: past, present, future", *J. Mater. Science*, Vol. 43, 2085-2103.
- Zhang G., Liu M. (2000) "Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol. 69, 144-152.
- Zhang J., Gao L. (2004) "Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 117, 1425-1430.