



**Al KATKILI ZnO NANOTOZLARININ
MİKRODALGA DESTEKLİ HİDROTERMAL YÖNTEM
İLE SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU
Yüksek Lisans Tezi**

Büşra AVCI

Eskişehir 2019

**AI KATKILI ZnO NANOTOZLARININ
MİKRODALGA DESTEKLİ HİDROTERMAL YÖNTEM İLE
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Büşra AVCI



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1506F539 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Büşra AVCI 'nın "Al Katkılı ZnO Nanotozlarının Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 05/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği' nin ilgili maddeleri uyarınca Katıhal fiziği bilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR
Üye	Doç. Dr. Tülay HURMA
Üye	Doç. Dr. Kamuran GÖRGÜN

.....

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Al KATKILI ZnO NANOTOZLARININ MİKRODALGA DESTEKLİ HİDROTERMAL YÖNTEM İLE DESTEKLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Büşra AVCI

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

Bu çalışmada, katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozları mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle üretilmiş, üretilen nanotozların yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. ZnO nanotozları farklı molaritelerde çinko asetat ve sodyum hidroksit kullanılarak hazırlanmış ve en uygun molaritedeki ZnO, Al katkısı yapmak için seçilmiştir. Nanotozların yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerini araştırmak için X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, DC elektrik ölçümleri, reflektans ölçümleri ve moleküler bant yapı değerleri kullanılmıştır. Ayrıca Al katkısının ZnO yapı içerisindeki varlığının ve miktarının belirlenmesi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. ZnO nanotozlarda, Al⁺³ iyonlarının varlığı yüzey morfolojisini, iletkenlik ve özdirenç değerlerini değiştirmiştir. Al⁺³ iyonlarının miktarı arttıkça, özdirenç değerlerinin azaldığı ve iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Reflektans ölçümlerinden yararlanarak nanotozların optik bant aralığı değerleri Kubelka-Munk fonksiyonu ile bulunmuştur. Al katkılı ZnO nanotozlarının optik bant aralığı değerleri Al katkısının artışıyla artmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO nanotozu, Al katkılı ZnO, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem, Kubelka-Munk, özdirenç.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Al DOPED ZnO NANOPOWDERS BY MICROWAVE ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

Büşra AVCI

Solid State Physics Division

Eskişehir Technical University, Graduate School of Education, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

In this study, after undoped and Al doped ZnO nanopowders were produced with microwave assisted hydrothermal method, the produced nanopowders were investigated on the structural, morphological, optical and electrical properties. The ZnO nanopowders were prepared in different zinc acetate and sodium hydroxide molarities, and the best powder ZnO selected to dope with Al. The X-ray diffraction (XRD) patterns, scanning electron microscope (SEM) analysis, DC electrical measurements, reflectance measurements and molecular band structure values were used to investigate structural, morphological, electrical and optical properties of these nanopowders. Also, for conformation of Al and detecting its amount in the ZnO lattice X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used. The presence of Al⁺³ ions in ZnO nanopowder varied the surface morphology, conductivity and resistivity values. As the amount of Al⁺³ ions increase, their resistivities have decreased and their conductivities have increased. Using the reflectance measurements, the optical band gap values of the nanopowders were determined by Kubelka-Munk function. The optical band values of Al doped ZnO nanopowders increased with the increase of the Al dopant.

Keywords: ZnO nanopowder, Al doped ZnO, microwave assisted hydrothermal method, Kubelka-Munk, resistivity.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamın planlanması ve yürütülmesindeki her aşamada bilimsel bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yol gösteren ve destek olan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda çalışma imkanı sağlayarak bana yol gösteren, çalışmama görüş ve yardımları ile katkıda bulunan Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen ve her konuda destek olan Prof. Dr. Saliha ILICAN' a ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nden Doç. Dr. Kamuran GÖRGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Optik ölçümlerimin alınmasına izin veren Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına ve numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile görüntülerinin alınmasını sağlayan Arş. Gör. Dr. Seval AKSOY' a yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince bana destek olan ve cihaz kullanımları konusunda her soruma anlayışla cevap veren arkadaşlarım Aziz Ertuğrul ÖZKAN, Gonca İLGÜ BÜYÜK, Sibel YURTSEVER BOSTANCI ve Sercan MERTADAM' a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca, her zaman arkamda olduklarını bildiğim, özverili ve fedakar aileme, canım annem Ömür AVCI, canım babam Yüksel AVCI ve biricik kardeşim Eray AVCI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla
Büşra AVCI
Ağustos, 2019

05/08/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

(İmza)

Büşra AVCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BELGESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Amaç.....	2
2. ÇİNKO OKSİT	4
2.1. Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri	4
2.2. Al katkılı Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri	6
2.3. Önceki Çalışmalar.....	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Hidrotermal Yöntem	19
3.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	19
3.3. Yapısal Özellikler	22
3.3.1. X-ışını kırınım yöntemi (XRD).....	22
3.3.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	26
3.4. Yüzeysel (Morfolojik) Özellikler	29
3.5. Optik Özellikler	32
3.5.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	32
3.5.2. Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi	38
3.5.3. Kubelka-Munk teorisi	38
3.6. Elektriksel Özellikler	40
3.6.1. Prob Yöntemleri İle Özdirenç Ölçülmesi	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	44

4.1. Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozlarının Elde Edilmesi	44
4.2. Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Yapısal Özellikleri.....	48
.... 4.2.1. XRD desenleri.....	48
.... 4.2.2. XPS spektrumları	53
4.3.Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Morfolojik Özellikleri	56
4.4. Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Optik Özellikleri.....	60
4.4.1.FT-IR Analizleri	60
4.4.2.UV-Vis Analizleri.....	62
4.5.Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Elektriksel Özellikleri	66
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELER ve TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. ZnO tozu ve Al katkılı ZnO tozlarının son on yıldaki yayın Sayıları	2
Çizelge 2.1. ZnO'nun fiziksel özellikleri	5
Tablo 3.1. IR ışınlarının dalga boyları ve dalga sayıları	33
Tablo 4.1. Elde edilen numunelerin kodları	44
Tablo 4.2. Al katkılı ZnO nanotozlarının Al katkı miktarları ve numune Kodları	46
Tablo 4.3. Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının dalgaboyu değerleri	53
Tablo 4.4. Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının ortalama % R ve Eg Değerleri	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. ZnO'nun kristallenme şekilleri a) wurtzite yapı b) çinko sülfür yapı c) kaya tuzu yapı	4
Şekil 2.2. (a)ZnO' nun hekzagonal (wurtzit) kristal yapısı, (b) Farklı kristalografik yüzleri gösteren ZnO kristalinin hekzagonal prizması	5
Şekil 2.3. Al katkılı ZnO 'nun kristal yapısı	7
Şekil 2.4. Çözeltide Zn ⁺² konsantrasyonu ile çiçek ve çubuk benzeri oluşan morfolojileri gösteren akış diyagramı	8
Şekil 2.5. ZnO nanoyapısının çeşitli yollarla oluşum mekanizması	9
Şekil 2.6. Elde edilen nanotozların a) Katkisız ZnO'nun XRD deseni b) %5 katkılı ZnO'nun XRD deseni c) Farklı katkı oranlarında katkılanmış ZnO'nun Raman deseni d) Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ZnO'nun Raman deseni e) 700°C'de tavlanmış ZnO'nun SEM görüntüsü f) 800°C'de tavlanmış ZnO'nun SEM görüntüsü	10
Şekil 2.7. (a) AZO ve ZnO parçacıklarının XRD desenleri (b) AZO parçacıklarının SEM görüntüsü	11
Şekil 2.8. a) Al katkısının artması ile oluşan tozların XRD deseni b) Farklı oranlarda Al katkılı tozların SEM görüntüsü	12
Şekil 2.9. a) Al katkısının artması ile oluşan tozların XRD deseni b) Farklı oranlarda Al katkılı tozların SEM görüntüsü	13
Şekil 2.10. a) ZnO ve farklı oranlarda katkılı Al-ZnO ile oluşan tozların XRD deseni b) Direnç	14
Şekil 2.11. a) ZnO ve farklı oranlarda Al katkılı ZnO ile oluşan tozların XRD deseni b) Yasak enerji değerleri.	15
Şekil 2.12. Katkisız ve katkılı Al-ZnO'ların (a) ve (b) XRD desenleri (c) Raman Spektrumu	15

Şekil 2.13.	Al katkılı ZnO nanotozlarının (a) ve (b) yapısal desenleri (c) Al katkısı ile değişen özdirenç grafiği (d) Değişen NaOH Değerleri ile özdirenç grafiği	16
Şekil 2.14.	Al-ZnO çubuklarının (a) ve (b) XRD desenleri (c) Raman desenleri	17
Şekil 2.15.	Al katkılı ZnO (a) XRD desenleri (b) özdirenç grafiği (c) SEM görüntüleri	18
Şekil 3.1.	Klasik ısıtma ile mikrodalga ısıtma arasındaki fark	20
Şekil 3.2.	CEM mars 6 mikrodalga cihazı	21
Şekil 3.3.	Katı malzemelerin yapısı	22
Şekil 3.4.	X-ışını tüpü şematik gösterimi	23
Şekil 3.5.	Brag kırınımı	24
Şekil 3.6.	Bruker D2 Advance x ışını kırınım cihazı	25
Şekil 3.7.	Fotoemiyon deney düzeneğinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.8	Fotoelektrik etkinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.9	X-ışını fotoelektron spektroskopisi cihazı	28
Şekil 3.10.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi	30
Şekil 3.11.	Zeiss Ultra Plus Alan Emiyon Taramalı Elektron Mikroskobu	31
Şekil 3.12.	Elektromanyetik spektrum	32
Şekil 3.13.	Moleküllerin titreşim hareketleri	33
Şekil 3.14.	Katı numune hazırlama aparatları	35
Şekil 3.15.	Sıvı numune hazırlama aparatları	35
Şekil 3.16.	Gaz numune ölçüm aparatı	36
Şekil 3.17.	Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR Spektrometre cihazı	37
Şekil 3.18.	Shimadzu UV-2450 UV-VIS spektrofotometre cihazı	39
Şekil 3.19.	İki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi	41
Şekil 3.20.	Dört problu yöntemle özdirenç ölçme devresi	41
Şekil 3.21.	Van der Pauw yöntemi ile özdirenç ölçme devresi	42
Şekil 3.22.	Keithley 4200-scs yarıiletken karakterizasyon sistemi	43

Şekil 4.1.	ZnO nanotozlarının büyüme mekanizmasının şematik gösterimi	45
Şekil 4.2.	Al katkılı ZnO nanotozunun elde edilmesi	46
Şekil 4.3.	.Farklı molaritede ZnAc ile sentezlenmiş ZnO Nanotozlarının XRD desenleri	49
Şekil 4.4.	Farklı molaritelerde NaOH ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının XRD desenleri	50
Şekil 4.5.	Al katkısı ile değişen Latis örgü parametre değerleri	51
Şekil 4.6.	Farklı molaritelerde Al ile katkılanmış ZnO nanotozlarının XRD desenleri	52
Şekil 4.7	Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozları için Zn 2p spektrumu	54
Şekil 4.8	Al2p spektrumları (a) AlZ6 ve (b) AlZ9	54
Şekil 4.9.	O 1s spektrumu (a) katkısız, (b) AlZ3, (c) AlZ6, (d) AlZ9	55
Şekil 4.10.	Farklı molaritelerde ZnAc ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri.	57
Şekil 4.11.	Farklı molaritelerde NaOH ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri.	58
Şekil 4.12.	Farklı molaritelerde Al ile katkılanmış ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri (sol taraf:25.00 kx sağ taraf:100.00 kx.)	59
Şekil 4.13.	Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının FT-IR desenleri	61
Şekil 4.14.	Farklı ZnAc molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının dağınık yansıma spektrumu	63
Şekil 4.15.	Farklı NaOH molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının dağınık yansıma spektrumu	63

Şekil 4.16.	Al katkılı ZnO nanotozlarının dağınık yansıma spektrumu	64
Şekil 4.17.	Farklı ZnAc molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının Kubelka-Munk grafiği	64
Şekil 4.18.	Farklı NaOH molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının Kubelka-Munk grafiği	65
Şekil 4.19.	Al katkılı ZnO nanotozlarının Kubelka-Munk grafiği	65
Şekil 4.20.	Al katkı miktarı ile değişen öz direnç ve iletkenlik Değerleri	66



1.GİRİŞ VE AMAÇ

1.1.Giriş

Nanoteknoloji, 21.yüzyılda yeni bir küresel endüstriyel devrime neden olmuştur. Günümüzde kimya, fizik, biyoloji, tıp, biyomedikal, optoelektronik ve disiplinler arası alanlar gibi çeşitli araştırma alanlarında öncü teknolojidir. Ayrıca bu teknoloji az maliyetle çok üretim yapmaya olanak sağlamaktadır. 100 nanometrenin altında en az bir boyutlu (1D) yapıları test eden, kontrol eden, üreten ve kullanma imkanı veren bir teknolojidir. Nano ölçekte malzemelerin özelliklerini kullanan yenilikçi ürünler, cihazlar ve karmaşık sistemler oluşturmak için nanomalzemelerin kullanılmasını sağlar. Nanoteknolojinin optoelektronik alanındaki güncel araştırmaları metal oksit yarıiletkenlerinin fiziksel özelliklerinin kontrolüne odaklanmaktadır [1].

Nanomalzemeler arasında en yaygın olarak kullanılan malzemeler, metal oksit yarıiletkenlerdir. Metal oksit yarıiletkenler (CdO, TiO₂, SnO₂, ZnO...) arasında, çinko oksit (ZnO), 3,37 eV' lik geniş bant aralığı ve yaklaşık 60 meV' lik yüksek eksiton bağlanma enerjisi ile II-VI grubu metal oksit bir yarıiletkendir [2]. ZnO düşük maliyet, yüksek hassasiyet, hızlı tepki ve hızlı iyileşme gibi mükemmel özelliklerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedir [3]. Piezoelektrik, piroelektrik, yarıiletken ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biri olan ZnO, elektronik, optik, boya ve pigment sanayi, ilaç ve kozmetik endüstrisi başta olmak üzere optoelektronik cihazlar, güneş pilleri [4,5], ışık yayan diyotlar (LED'ler) [6], gas sensörleri [7,8], varistörler [9,10] ve TFT [11] teknolojisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca biyoyumlu olması nedeniyle biyosensör üretiminde, antibakteriyel aktivitesi ve saklama ile ağartma özellikleri sayesinde kozmetik endüstrisinde; krem, sargı, pudra, bebek pudrası yapımında ve pediatrik diş hekimliğinde geçici dolgu maddesinin ana malzemesi olarak kullanılmaktadır [1,12].

ZnO nanoyapısının üretimi için homojen çökeltme [13], solvotermal yöntem [14], sol-gel [15] ve hidrotermal yöntem [16] gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında çözücü olarak su kullanılan hidrotermal yöntem en çevreci yöntemdir. Ancak üretim için uzun reaksiyon süresi, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntem (MD-HY), kısa reaksiyon süresi ve daha düşük

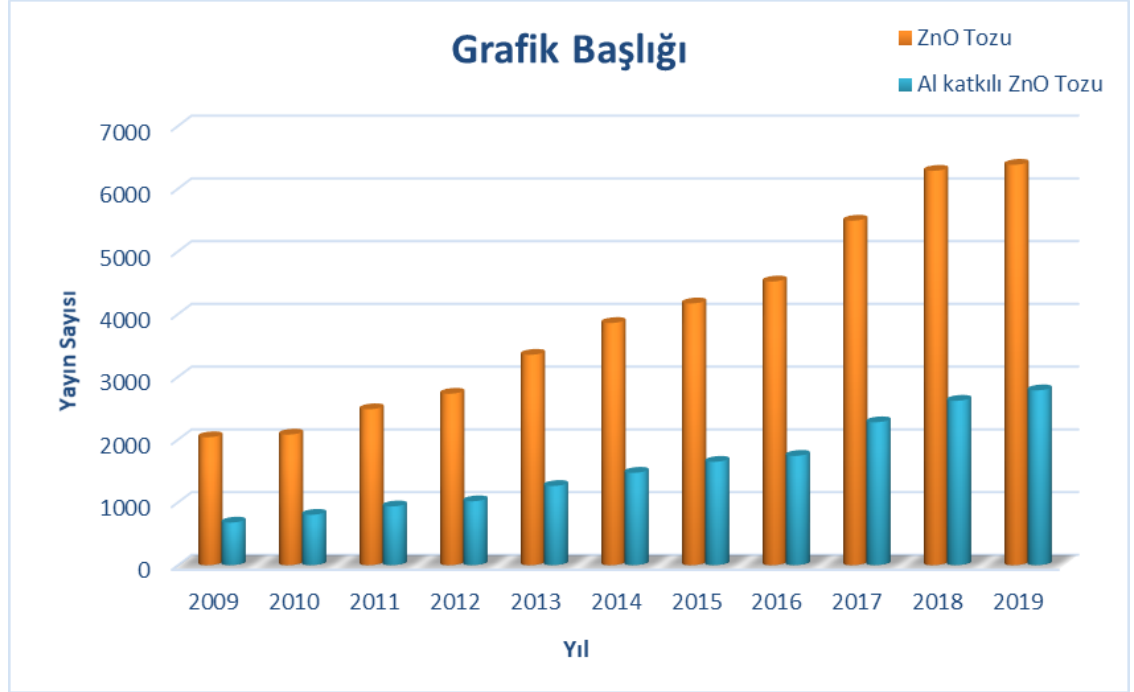
sıcaklık kullanılmasından dolayı geleneksel hidrotermale göre daha çok tercih edilmektedir. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntem 5-30 dakikada yapılabilecek kadar hızlıdır. Ayrıca bu yöntem çözelti parametreleri (molaritesi, pH'ı gibi) ve mikrodalga parametrelerine (sıcaklık, zaman ve güç gibi) bağlı olarak ZnO morfolojilerinin değiştirilerek üretilmesini sağlamaktadır.

Nanomalzemelerin sentezi ve karakterizasyonunu içeren çalışmaların araştırma konusu olarak artış göstermesinin sebebi, malzemelerin nano boyutlara inmesi durumunda, klasik davranışların yerine kuantum davranışlarını alması ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişimler göstermesidir. Ayrıca sisteme yabancı bir atom bağlandığında yapıda bağlandığı konuma göre elektriksel ve manyetik özelliklerini değiştirebilmektedir [2].

ZnO nanoyapılarının elektriksel, manyetik ve morfolojik özelliklerini iyileştirme amacıyla katkılama yapılmaktadır. Katkılama işlemi için en çok Bor (B), İndiyum (İn), Silisyum (Si), Alüminyum (Al) ve Galyum (Ga) gibi III. grup elementleri kullanılmaktadır. Bu elementler içinden morfolojik ve elektriksel özellikleri kolayca değiştirebilen Al elementi tercih edilmiştir.

Çizelge 1.1' de son on yılda Al katkılı ve katkısız ZnO nanotozlarının çeşitli yöntemler kullanılarak çalışılma sayıları verilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında ZnO ve Al katkılı çalışmaların giderek artmasının en önemli sebepleri birçok farklı yöntem ile kolayca sentezlenebilmeleri ve zehirsiz olmalarıdır. ZnO nanotoz üretiminin giderek arttığı bir dönemde düşük sıcaklıkta kısa sentezleme süresi ile çevre dostu olarak bilinen mikrodalga destekli hidrotermal yöntem oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

Çizelge 1.1. ZnO tozu ve Al katkılı ZnO tozlarının son on yıldaki yayın sayıları (Bu veriler “ScienceDirect” den elde edilmiştir.) [17].



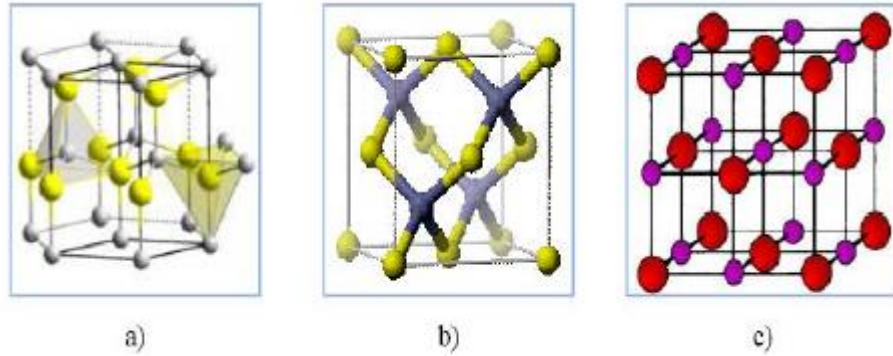
1.2. Amaç

Bu tezde amacımız, Al katkılı ZnO nanotozlarını maliyeti düşük ve kolay katkılanabilen, hem zamandan hem de enerjiden tasarruf sağlayan mikrodalga destekli hidrotermal yöntem (MD-HY) ile üretmek ve üretilen nanotozların fiziksel özelliklerini incelemektir. Bunun için ilk olarak farklı molaritelerde hazırlanan çinko asetat (ZnAc) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile ZnO nanotozları elde edilmiştir. En iyi kristallenme gösteren ZnO nanotozunun çözelti molaritesi belirlenmiş ve bu molaritelerde %3, 6, 9 Al katkılı ZnO nanotozları üretilmiştir. Elde edilen nanotozların yapısal özellikleri X ışını kırınımı (XRD) desenleri, yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), Al iyonlarının varlığı X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile belirlenmiştir. Nanotozların moleküler bağ yapılarındaki değişim için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisinden (FT-IR) yararlanılmıştır. Ayrıca bu nanotozların yasak enerji aralığı (E_g) değerleri, Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak reflektans ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca nanotozların elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri iki uç yöntemi kullanılarak bulunmuştur.

2.ÇİNKO OKSİT

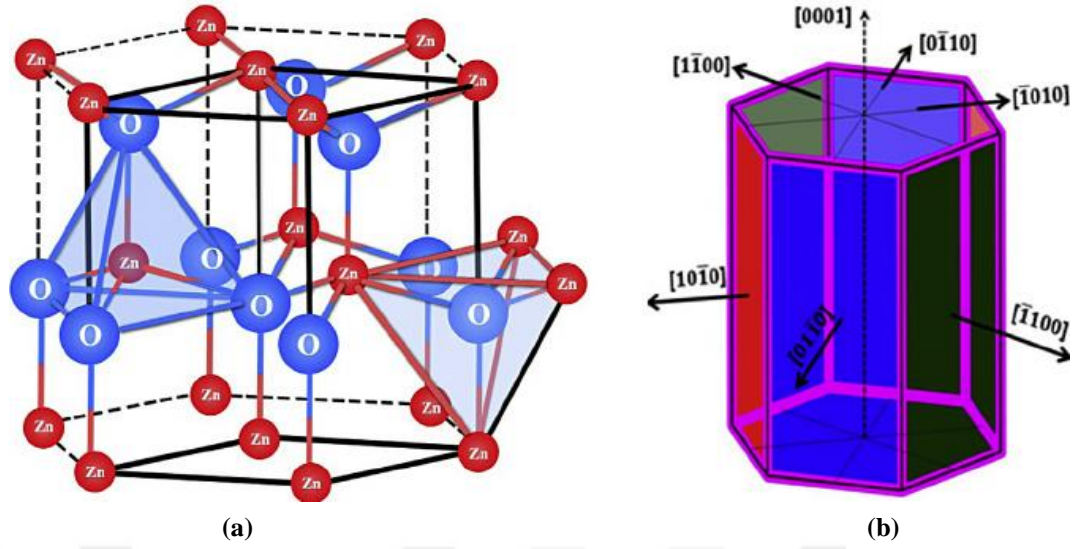
2.1.Çinko Oksit (ZnO) Bileşiğinin Özellikleri

II- VI bileşikleri, II. Grup elementleri olan Zn, Cd, Hg ve VI. grup olan O, S, Te ve Se elementleri ile toplamda on iki adet ikili bileşik oluştururlar [1]. Bu elementler arasında bulunan ZnO, geniş bant aralığı (3,37eV) ve geniş eksitonik bağlanma enerjisi (60meV) ile II-VI grup bileşik grubuna ait olan önemli bir yarıiletken [3]. Genellikle n-tipi bir yarıiletken olarak bilinmesine rağmen uygun koşullar altında p-tipi iletkenlikte gösterebilmektedir. ZnO'nun kristal yapısı Şekil 2.1'de gösterildiği gibi wurtzite (hekzagonal), çinko sülfür (kübik) ve kaya tuzu (kübik) olabilir. Hava ortamında termodinamik olarak dayanıklı ve kararlı olan faz, wurtzite simetrisidir. Çinko sülfür faz, kübik yapıların büyümesi ile kararlı hale gelir. Kaya tuzu ise yüksek basınç altında gözlenmektedir [17].



Şekil 2.1. ZnO'nun kristallenme şekilleri a) wurtzite yapısı b) çinko sülfür yapısı c) kaya tuzu yapısı [18]

ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristallendiğinde örgü parametreleri $a=3,24928 \text{ \AA}$, $c=5,20661 \text{ \AA}$ 'dur. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir [19]. Bu durum Şekil 2.2 ile verilmiştir. ZnO termokromiktir. 300 °C'ye kadar ısıtıldığında rengi sarıya, hava ortamında soğumaya bırakıldığında ise beyaz renge döner, farklı sıcaklıklara maruz kaldığında ise yeşil, kahverengi ve kırmızı gibi farklı renklere dönebilir [18]. Bu renk değişimi çok az sayıda da olsa oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır [20].



Şekil 2.2. (a) ZnO'nun hegzagonal (wurtzit) kristal yapısı, (b) Farklı kristalografik yüzleri gösteren ZnO kristalinin hegzagonal prizması[21].

Çinkonun ucuz, bol ve zehirli olmayan bir malzeme olmasından dolayı ZnO yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılmasının bir sebebi de Çizelge 2.1'de verilen fiziksel özellikleridir.

Çizelge 2.1. ZnO'nun fiziksel özellikleri

PARAMETRE	DEĞERLER
a_0	3,2469 Å
c_0	5,2069 Å
c_0/a_0	1,602
Yasak enerji aralığı	3,37 eV
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Dielektrik sabiti	8,66
Eksiton bağlanma	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0,24
Elektron mobilitesi (300K)	200 cm ² /Vs
Etkin boşluk kütlesi	0,50
Taşıyıcı konsantrasyonu	<10 ⁶ cm ⁻³
İyon çapı	0,74 Å

ZnO, piezoelektrik özellik gösteren tek yarıiletken olarak bilinir [22]. Piezoelektrik özellik, mekanik enerjinin elektrik enerjisine yada tam tersi elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. ZnO bu eşsiz özelliğinden ötürü piezoelektrik alan algıyıcıları (basınç algılama, akustik dalga üretimi,

akustik-optik modülatörü gibi) ile ilgili yapılan birçok araştırmaya konu olmuştur. ZnO'nun piezoelektrik özelliği, çinko ve oksijen atomlarının tetrahedral yapıda birleşen kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Merkezi olmayan bu tip simetrik yapıların; pozitif ve negatif yük merkezi, örgü kusurlarından kaynaklanan dış basınç etkisi ile yer değiştirebilir. Yer değiştirmenin sonucunda bölgesel dipol momenti oluşur. Tetrahedral yapısına sahip yarıiletkenler içinde elektro-mekanik kutuplanmayı sağlayan en yüksek piezoelektrik tensörü ZnO'ya aittir.

ZnO optiksel olarak bakıldığında ise, yüksek geçirgenliğe sahip saydam yarıiletken bir malzemedir. Optoelektronik cihazlarda yüksek performans için ZnO'nun optik özelliklerinin optiksel absorpsiyon, elipsometri ve fotoluminesans gibi tekniklerle araştırılması gerekir. ZnO'nun diğer önemli optik özelliği kırılma indisinin 2 civarı olmasıdır. Elmadan hemen sonra gelen yüksek kırılma indisinden ötürü beyazlaştırıcı kremler ve güneş koruyucuların yapısında bulunur [23, 24].

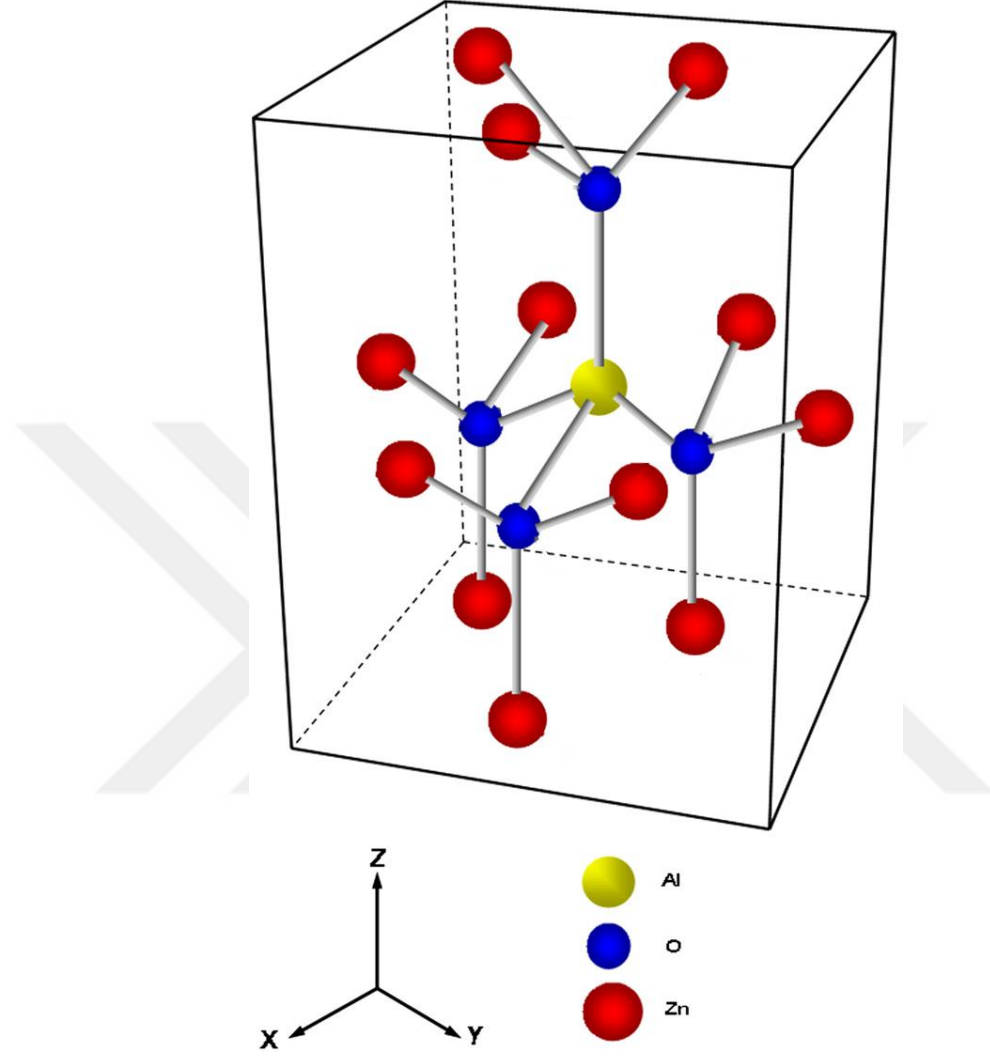
ZnO elektriksel açıdan incelendiğinde, yalıtkanlıktan iletkenliğe kadar farklı özelliklere sahip bir malzemedir. Kristal yapısında bulunan oksijen boşlukları ve ara yer çinko atomu gibi kusurlardan dolayı ZnO, hiçbir katkılama işlemi yapılmamış saf hali ile n tipi yarıiletken sınıfında kabul edilir. Belirli koşullar altında yapılan katkılama işlemi ile p tipi iletkenlikte gösterebilmektedir [23]. Kontrol edilebilir katkılama ile III. Grup (Al, Ga, In gibi) elementlerinin örgüdeki oksijen atomları ile yer değiştirmesi sonucunda da n tipi iletkenlik elde edilir [24].

2.2. Al Katkılı Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri

ZnO'nun iletkenliği tavlama sıcaklığı ve katkılama ile kolayca değiştirilebilir. ZnO'nun içine, boyut ve değerlikleri farklı olan yabancı atomlar eklendiğinde, yapısında morfolojik ve elektriksel özellikleri değiştirecek önemli etkilere sebep olur.

Günümüzde ZnO esaslı nano malzemelerin farklı elementlerle katılanmasıyla yapısal, elektriksel, optik ve morfolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalarda genel olarak Sn, Al, In ve Ga safsızlık atomları sıklıkla kullanılmaktadır [25]. Bu katkılar arasında III. grup elementi olan Al iyonik yarıçapı Zn'nin iyonik yarıçapından daha küçük olduğundan elektriksel özellikleri

İyileştirir ($Al^{+3}=0,054$ nm ve $Zn^{+2}=0,074$ nm) [14]. Al katkılı ZnO bileşiğinin kristal yapısı Şekil 2.3' te verilmiştir.



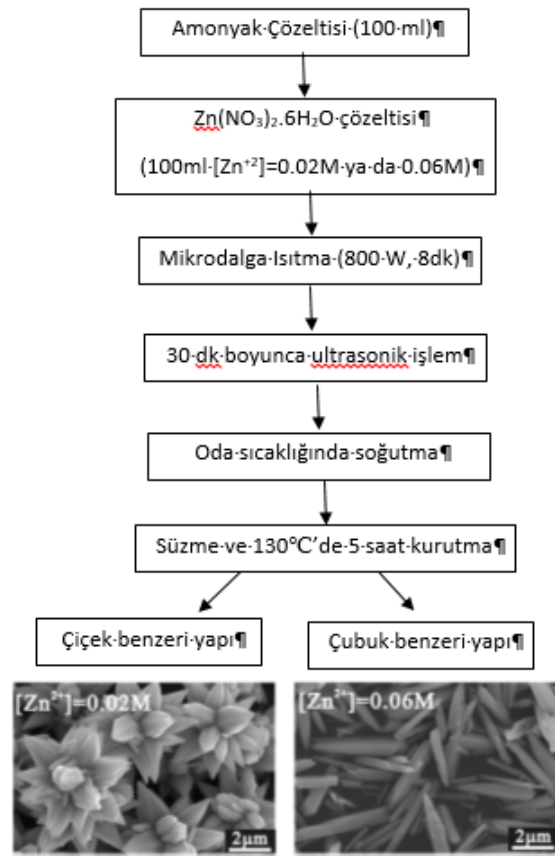
Şekil 2.3. Al katkılı ZnO 'nun kristal yapısı [26]

Al katkılı ZnO n tipi yarıiletkenlerdendir. Elektriksel açıdan incelendiğinde, Al katkısı iletkenlik, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğunu etkilemektedir. Al katkısının artması ile taşıyıcı konsantrasyonun arttığı ve iletkenliğin artmasına sebep olduğu görülmektedir. Zn^{+2} iyonlarının üzerine Al^{+3} iyonları dağılarak elektriksel iletkenliği arttırmaktadır. Ayrıca Al katkısı optik özellikleri de etkilemektedir. Al katkısı artırıldıkça yasak enerji bant aralığı değeri giderek artmaktadır. Bant aralığının artışı Burstein-Moss etkisine dayandırılmaktadır. Burstein-Moss etkisine göre, iletim bandındaki serbest elektron sayısı arttıkça, Fermi enerji seviyesindeki elektronların iletim bandına geçmesine neden olmaktadır[26, 27, 28].

2.3. Önceki Çalışmalar

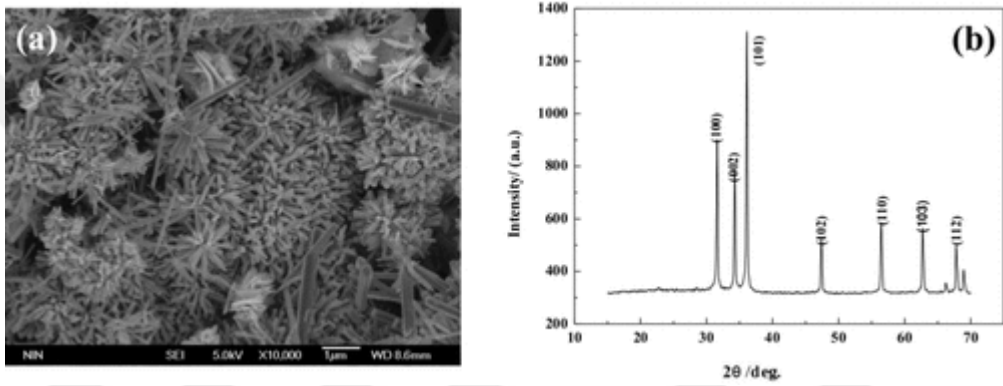
ZnO ve Al katkılı ZnO nanotozları bilinen birçok yöntem (sol-jel, indirgeme, çöktürme, hidrotermal vb.) kullanılarak elde edilmektedir. ZnO ve Al katkılı ZnO nanotozlarının üretimi üzerine yapılmış çalışma oldukça fazla sayıdadır ve bu çalışmalardan bazılarını aşağıda değinilmiştir:

Liang ve arkadaşları [29]; ZnO nanoparçacıklarını mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile sentezlemiştir. Bu çalışmada çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) çözeltisi kullanılmış, 0,02 M ve 0,06 M olmak üzere iki farklı molarite de hazırlanmıştır. Şekil 2.4'teki akış diyagramında gösterildiği gibi, 0,02 M çözeltisi kullanılarak elde edilen ZnO nanoparçacığının çiçeğe benzer yapıda olduğunu, 0,06 M çözeltisinden hazırlanan ZnO nanoparçacıklarının ise çubuk benzeri yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Liang ve ark. göre; çubuk yapısının oluşumu için uzun ışınlama süresi gerektiği, çiçek yapısının oluşması için ise molaritenin artırılması gerektiğini tespit etmişlerdir.



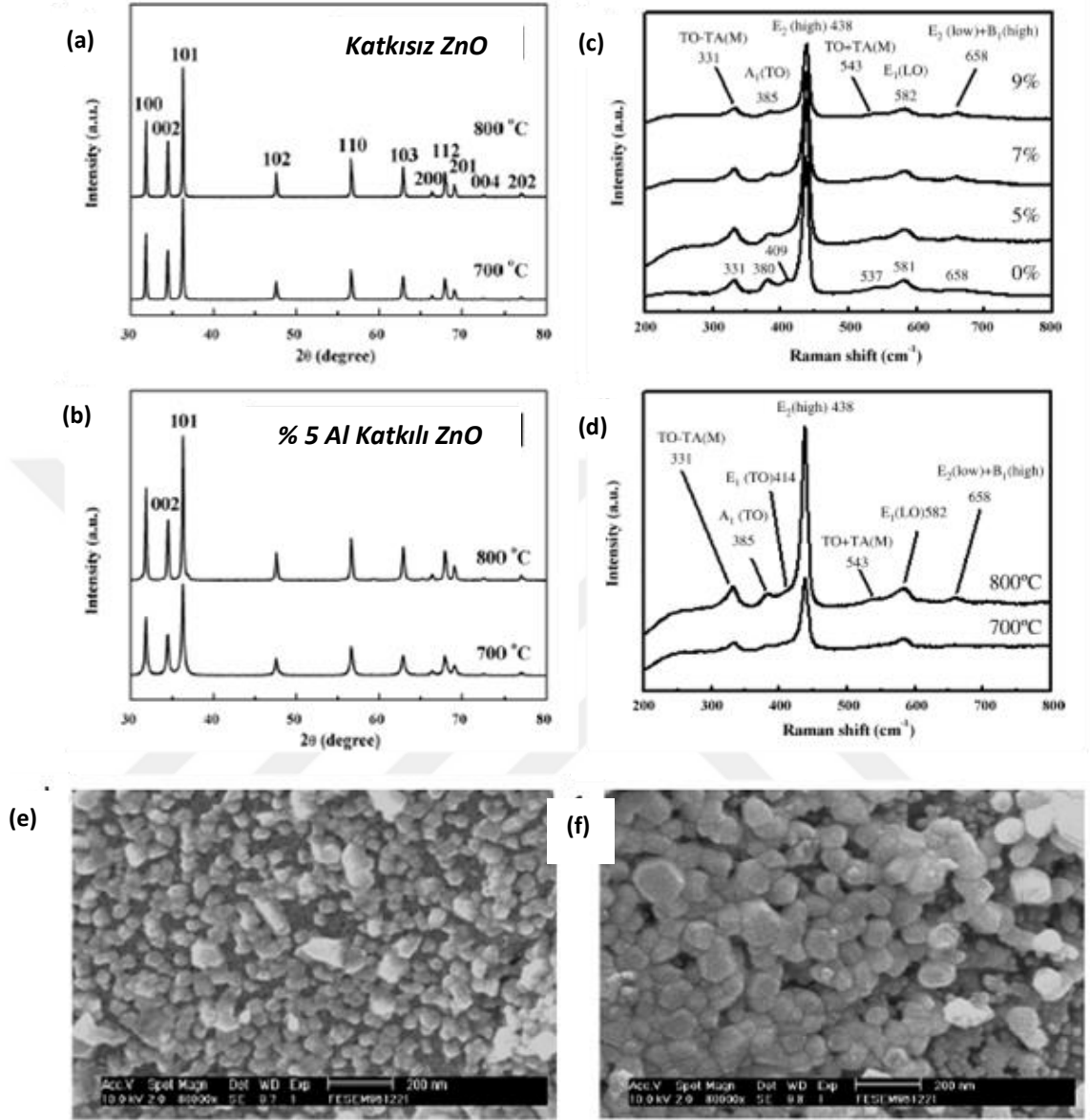
Şekil 2.4. Çözeltide Zn^{2+} konsantrasyonu ile çiçek ve çubuk benzeri oluşan morfolojileri gösteren akış diyagramı [29]

NaOH' ın ZnO morfolojisi üzerindeki etkisini araştıran Ma ve arkadaşları [30], yaptıkları çalışmada, NaOH konsantrasyonunun değişmesiyle ZnO' nun morfolojisinin çubuk benzeri yapıdan çiçek benzeri yapıya dönüşebileceğini ve bu sonucun pH'ın bir etkisi olabileceğini belirtmişlerdir. NaOH molaritesindeki artış ile çözelti daha alkali geldiğini rapor etmişlerdir. Daha alkali ortamlarda ZnO yapısını oluşturmanın zorlaştığını ve sistem kararlılığını artırmak için çekirdeğin boyutunu artırmak gerektiğini savunmuşlardır. Bunun sonucu olarak Şekil 2.5' te verilen mekanizmada NaOH katkısının artırılmasının ve sıcaklığın artırılması ile iğne benzeri yapının çiçek benzeri yapıya dönüştüğünü, göstermişlerdir.



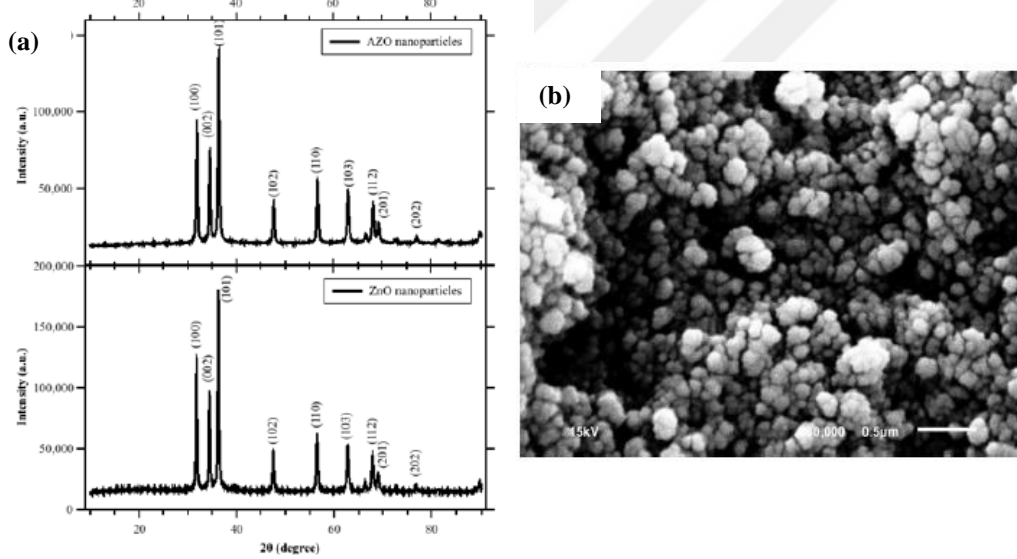
Şekil 2.5. (a) SEM görüntüsü, (b) 1:20 mol oranı ile elde edilen ZnO'nun XRD deseni [30]

K.J.Chen ve arkadaşları [31], katkısız ve Al (% 0-9) katkılı ZnO (AZO) nanotozlarını sol-jel yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Ürettikleri nanotozları öncelikle hava ortamında 1 saat boyunca 700-800 °C'de ısıtmışlar, daha sonra XRD, SEM, Raman ve PL ile analiz etmişlerdir. Yapısal ve fiziksel özellikleri araştırmak için yaptıkları analizlerin sonucunda, Şekil 2.6 (a ve b)'da verilen XRD pik şiddetlerinde katkılı ve katkısız ZnO arasında gözle görülür bir değişiklik olmadığını belirtmişlerdir. Tavlama sıcaklığını arttırdıklarında ise, XRD ve SEM verilerinin nanotoz boyutunun 34.41'den 40.142 e yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Şekil 1.6 (c ve d)' da gösterilen AZO nanotozlarının tavlama sıcaklığı arttırıldığında Raman yoğunluğunun da arttığını rapor etmişlerdir. Kristallenme derecesinin artmasının kalıntı gerilimini azaltmakla kalmadığını aynı zamanda nanotozların fiziksel özelliklerindeki geliştirdiği yorumunu yapmışlardır.



Şekil 2.6. Elde edilen nanotozların (a) Katkısız ZnO'nun XRD deseni (b) %5 katkılı ZnO'nun XRD deseni (c) Farklı katkı oranlarında katılanmış ZnO'nun Raman deseni (d) Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ZnO'nun Raman deseni (e) 700°C'de tavllanmış ZnO'nun SEM görüntüsü (f) 800°C'de tavllanmış ZnO'nun SEM görüntüsü [31].

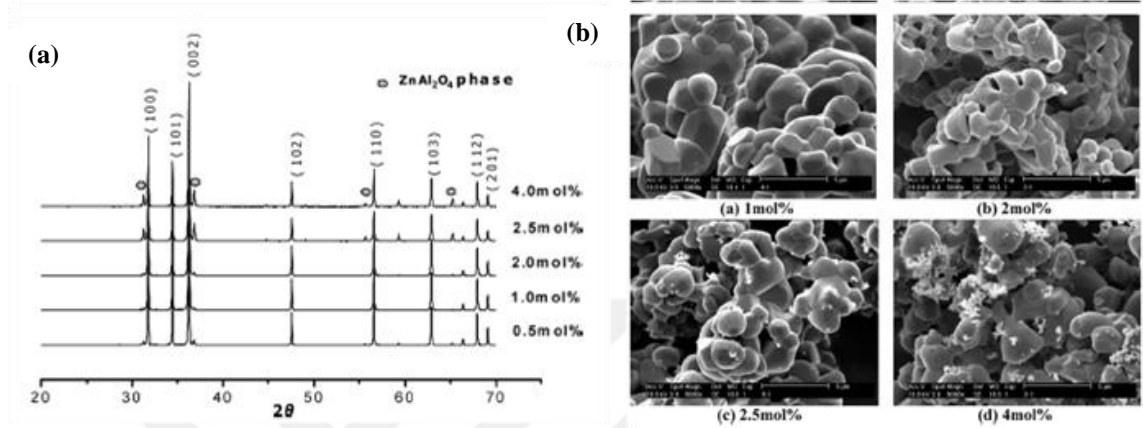
A. Akdağ ve ark [32], Al katkılı ZnO (AZO) parçacıklarını indirgenme yöntemini kullanarak sentezlemişler ve katkılamadaki başarılarını XRD ve SEM/EDS analizleri ile belirlemişlerdir. Katkisız ve Al katkılı ZnO üretimi yapıp değerlendirmelerini bu numuneler üzerinden yapmışlardır. Üretilen parçacıkların yapısal analizi sonucunda Al katkısının parçacık boyutunu azalttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca atomların yapısı, şekli ve ağırlığının bileşimini morfolojik açıdan araştırmışlar ve nanokristallerin küresel şekle sahip olduğunu bulmuşlardır. Şekil 2.7’de üretilen parçacıkların XRD desenleri ve SEM görüntüsü verilmiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda Zn, Al ve O elementlerinin varlığını belirlemiş, fakat diğer elementlere göre Al konsantrasyonunun düşük kaldığını tespit etmişlerdir.



Şekil 2.7. (a) AZO ve ZnO parçacıklarının XRD desenleri (b) AZO parçacıklarının SEM görüntüsü [32]

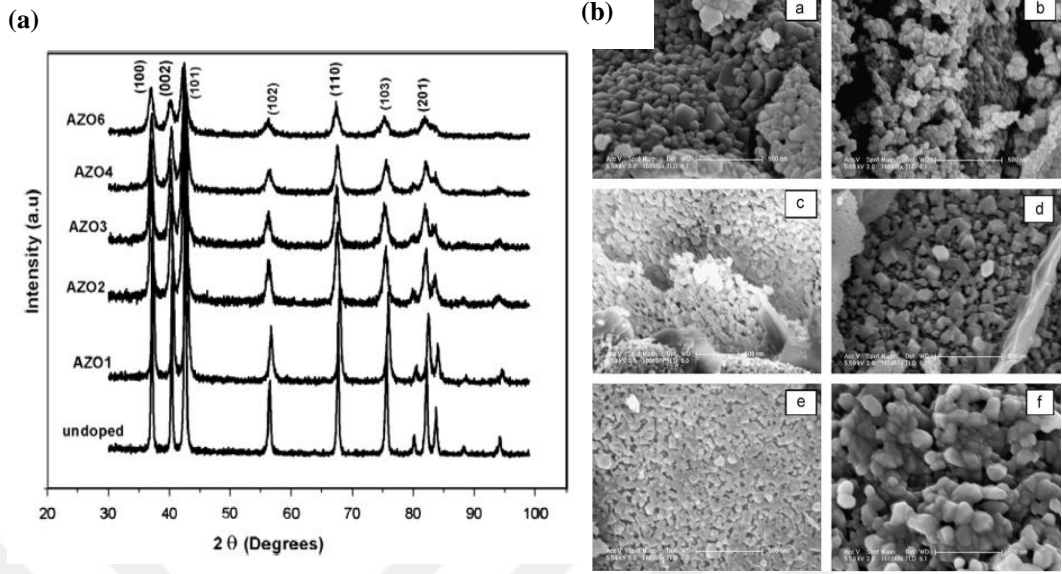
A. Shui ve ark. [33], çinko nitrat ve alüminyum nitrat çözeltilerinden çöktürme metodu ile farklı Al katkı içerikli çinko oksit tozları hazırlamışlardır. AZO tozları üzerinde kalsinasyon sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Farklı katkı oranlarında (mol %0,0.5,1,2,2.5,4 ve 8) ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (800 °C-1400 °C) üretim gerçekleştirmişlerdir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda AZO tozlarının ZnO tozlarından daha iyi iletkenliği olduğunu bulmuşlardır. Üretilen tüm numuneler içerisinde 1300 °C’de 2 saat süre ile hazırlanan % 2 mol Al katkılı tozların minimum 179,2 Ω.cm dirence sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca Şekil 2.8’deki XRD ve SEM görüntülerinden de yola çıkılarak, yapılan karakterizasyon sonucunda Al katkısının %2

molden az olduğunda, Al^{+3} elementinin ZnO kafesine girdiği ve mevcut taşıyıcının artmasına yani öz direnç azalmasına sebep olduğunu göstermişlerdir. Ancak aşırı katkılamasında (Al^{+3}), $ZnAl_2O_4$ üretimine sebep olduğunu bununla direnci arttırdığını rapor etmişlerdir.



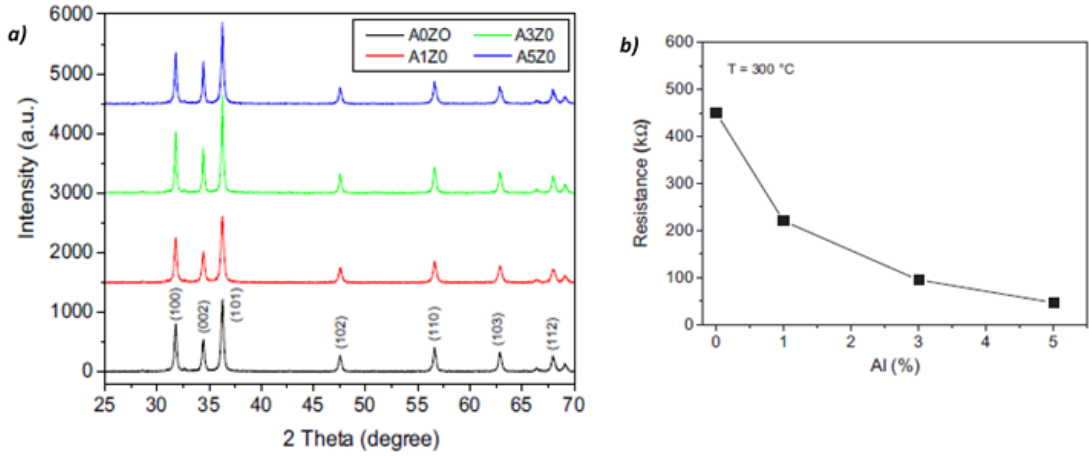
Şekil 2.8. (a) Al katkısının artması ile oluşan tozların XRD deseni (b) Farklı oranlarda Al katkılı tozların SEM görüntüsü [33]

A.N. Mallika ve ark. [34], yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemi ile hazırlanan Al katkılı ZnO nanopartiküllerinin yapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Al^{+3} 'ü ZnO'ya % 1-6 aralığında değişen oranlarda katkılamışlardır. Şekil 2.9' daki XRD ve SEM sonuçlarından yola çıkarak, Al konsantrasyonunun artması ile ZnO nanopartiküllerinin ortalama kristal boyutunun azaldığını göstermişlerdir. Al katkılı ZnO'da indüklenen basınç gerilimini "Williamson-Hall plot" analizi kullanarak hesaplamışlardır. Al yoğunluğunun %1'den %6'ya doğru gidildikçe, bant aralığının monoton olarak arttığını tespit etmişlerdir. ZnO nanokristallerinde 396 nm'de bir emisyon piki belirlemişlerdir. Bu pik yoğunluğunun tüm konsantrasyonlarda Al katkısı ile azaldığını, Al katkısına bağlı olarak kristal kalitesinin kötüleşmesinden kaynaklandığı ile açıklamışlardır.



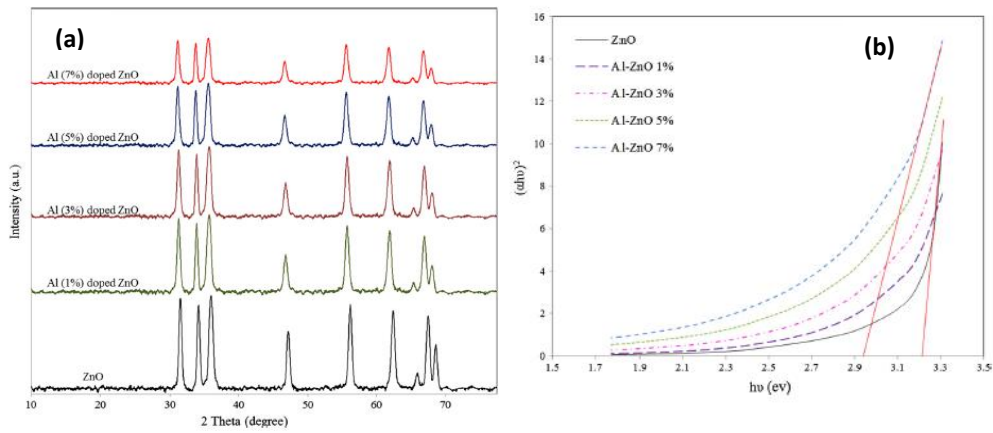
Şekil 2.9. (a) Al katkısının artması ile oluşan tozların XRD deseni (b) Farklı oranlarda Al katkılı tozların SEM görüntüsü [34].

M. Hjiri ve ark. [35], Al katkılı ZnO nanoparçacıklarını sol-jel yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Hazırlanan AZO nanoparçacıklarını 400 °C’de tavlama, mikroyapılarını ve morfolojilerini, XRD ve TEM kullanarak araştırmışlardır. Ortalama örnek büyüklüğü yaklaşık 60-70 nm olan kristalitler gözlemlemişlerdir. Ek olarak katkılı numunelerde, daha büyük ZnO kristalitlerinin yüzeyini kaplayan Al’ca zengin bir yapıya sahip küçük nanoparçacıklar (5 nm’den az) not etmişlerdir. AZO nanoparçacıklarından kimyasal dirençli cihazlar üretmiş ve bu cihazların karbon monoksit için elektriksel (Şekil 2.10 (b)) ve algılama özelliklerini araştırmışlardır. Al katkısı ile sensörlerin çalışma sıcaklığında (250 °C-300 °C) algılama tabakasının elektrik direncinde kayda değer bir düşüş sağladığı Şekil 2.10’ da gösterilmiştir. Al katkılı ZnO’ ya dayanan sensörler, saf ZnO örneğinden daha yüksek bir yanıt sergilediğini ve algılama özelliklerinde gelişme, karakterizasyon ve elektrik verileri açısından tartışılmıştır.



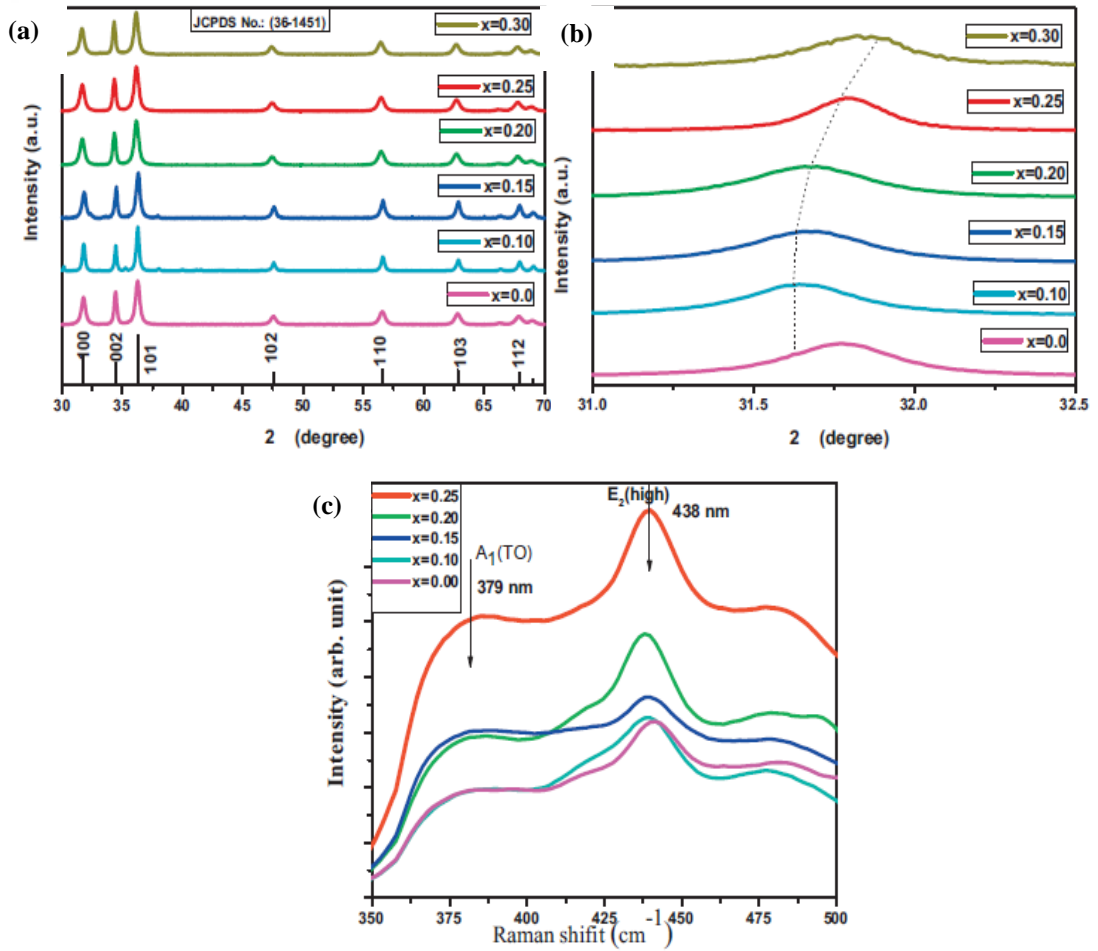
Şekil 2.10. a) ZnO ve farklı oranlarda katkı Al-ZnO ile oluşan tozların XRD deseni b) Direnç [35].

Reza Mahdavi ve ark. [36], yaptıkları araştırmada farklı oranlarda (%1-7 mol) Al katkılı ZnO üretimini sol-jel yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Al konsantrasyonunun, X-ışını, TEM, EDS ve UV-Vis Spektrofotometre yaklaşımlarını kullanarak yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Düşükten yükseğe doğru katkı miktarı artırıldıkça sırasıyla altıgen, küresel ve çubuk benzeri yapılar gözlemlenmiştir. Ayrıca XRD desenlerinden katkı arttıkça pik şiddetlerinin azaldığını göstermişlerdir (Şekil 2.11(a)). Nanoparçacıkların fotokatalitik etkisine göre, en iyi performansın %5 Al katkılı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında görünür alanda daha fazla aktiviteye sahip olduğunu ve parçacıkların bant aralığının, Al yüzdesini artması ile 3.22 eV'den 2,93 eV'ye düştüğünü Şekil 2.11(b)'de rapor etmişlerdir.



Şekil 2.11. (a) ZnO ve farklı oranlarda Al katkılı ZnO ile oluşan tozların XRD deseni (b) Yasak enerji değerleri [36].

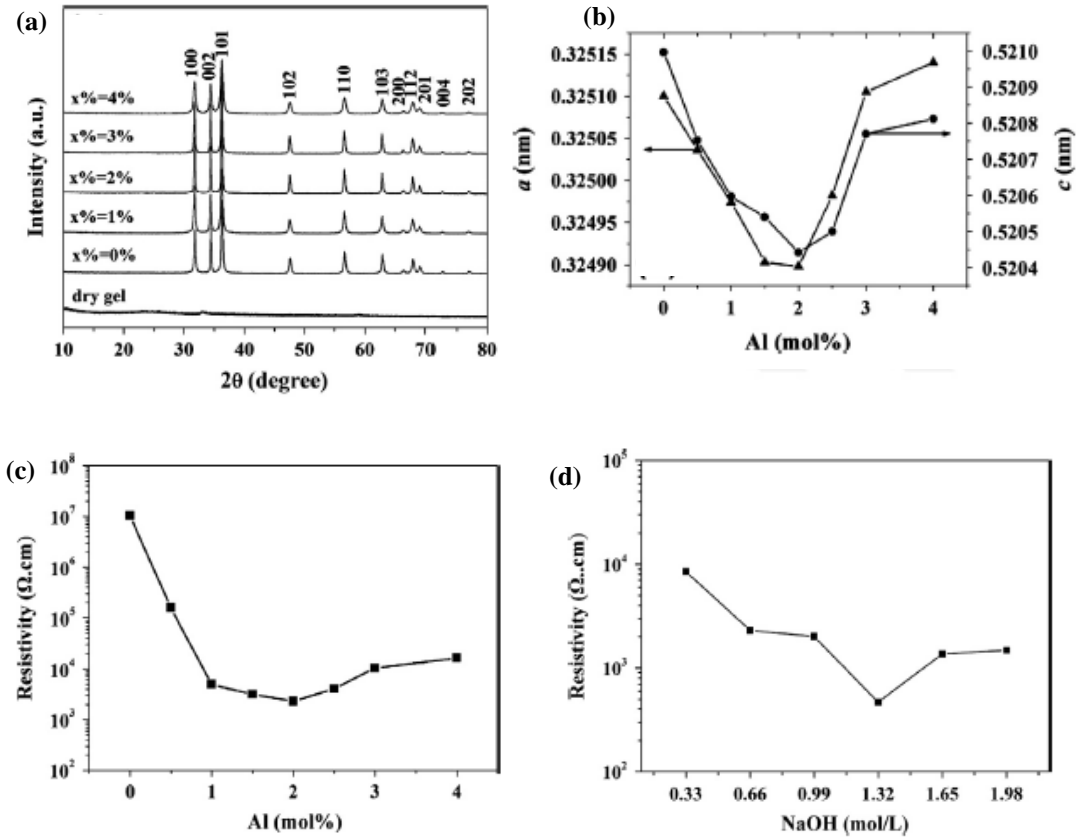
Leta Jule ve ark. [37], bu çalışmada Al katkılı ve katkısız ZnO (AZO) nanoparçacıkları kolay sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Al katkısının manyetik, optik ve yapısal morfolojilerine etkisini araştırmışlardır. SEM görüntüleri ile XRD ve EDX spektrumları sonucunda hazırlanan nanoparçacıkların altıgen wurtzit polikristal yapıya sahip olduklarını göstermişlerdir. Şekil 2.12 (A ve B)' deki XRD desenlerindeki kayma ile de katkının gerçekleştiğini kanıtlamışlardır. PL spektrumları ise sentezlenen nanoparçacıklarda kusurların bulunduğunu bu sebeplerden dolayı da ZnO örgüsüne Al^{+3} elementinin başarıyla dahil edildiğini göstermiş, ayrıca Raman spektrumu analizleri (Şekil 2.12 (c)) ile de bu iddiayı doğrulamışlardır.



Şekil 2.12. Katkısız ve katkılı Al-ZnO'ların (a) ve (b) XRD desenleri (c) Raman Spektrumu [37].

Zhiwu Chen ve ark. [38], alüminyum katkılı ZnO nanotozları sol-jel-hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. AZO nanotozlarının morfolojisinin, konsantrasyonunu değiştirerek etkin bir şekilde kontrol edebileceğini ortaya koymuşlardır. Çalışmada

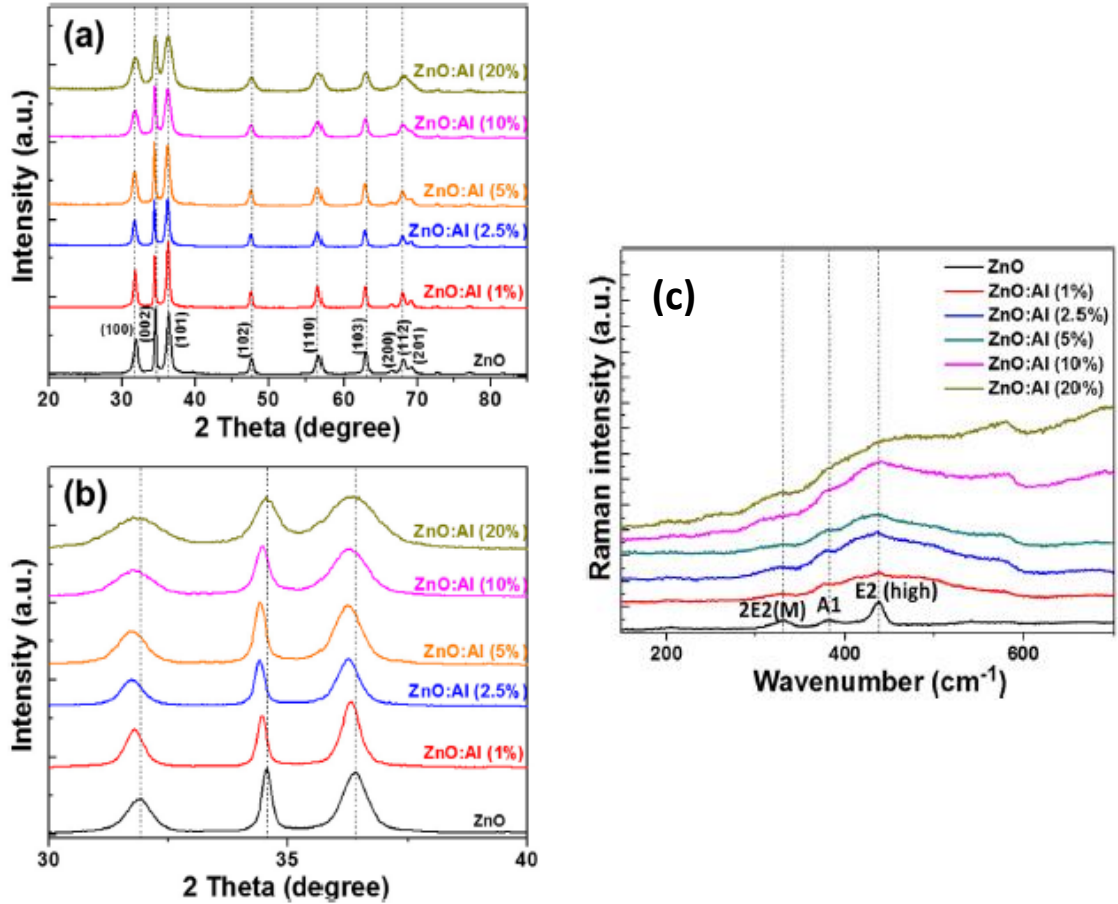
sırasıyla hidrotermal, sol-jel ve sol-jel-hidrotermal yöntemlerini kullanarak nanotozlar sentezlemişlerdir. İlk iki yöntemle sentezlenen AZO nanotozlarının direncinin, sol-jel-hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen AZO'ya göre çok daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada, morfoloji kontrolü sağlayan ve AZO 'yu işlemek için cazip bir yöntem olan sol-jel-hidrotermal yöntemini vurgulamışlardır. Yaklaşık 40 nm'lik ortalama bir çapa sahip olan çubuk benzeri AZO nanotozlarının 469 $\Omega \cdot \text{cm}$ 'lik minimum elektriksel direnç gösterdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.13). Katalizörlerin ve pahalı ekipmanların bulunmadığı sol-jel-hidrotermal yöntem ile üründe yüksek saflık sağlanacağını ve üretim maliyetinin önemli ölçüde azalacağını rapor etmişlerdir.



Şekil 2.13. Al katkılı ZnO nanotozlarının (a) ve (b) yapısal desenleri (c) Al katkısı ile değişen öz direnç grafiği (d) Değişen NaOH değerleri ile öz direnç grafiği [38].

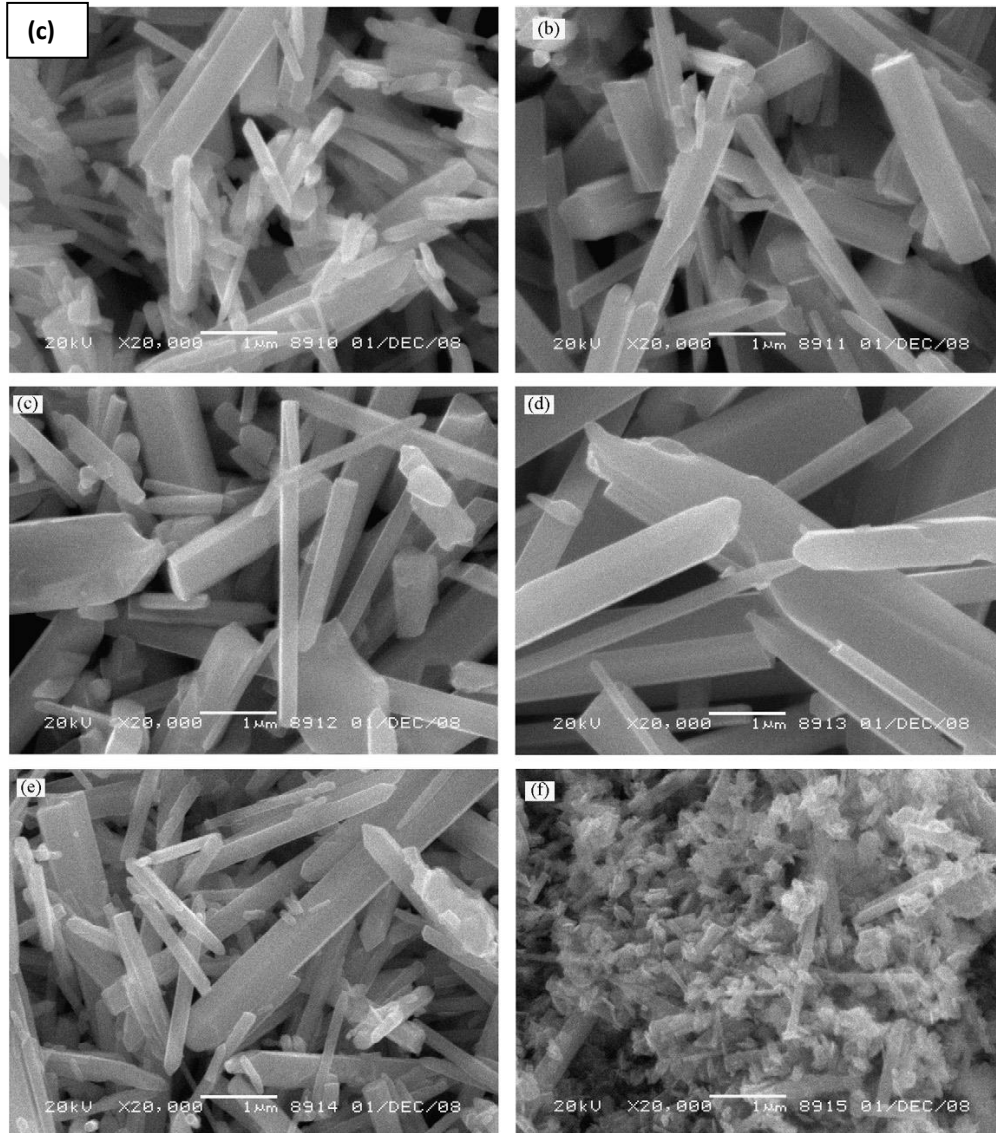
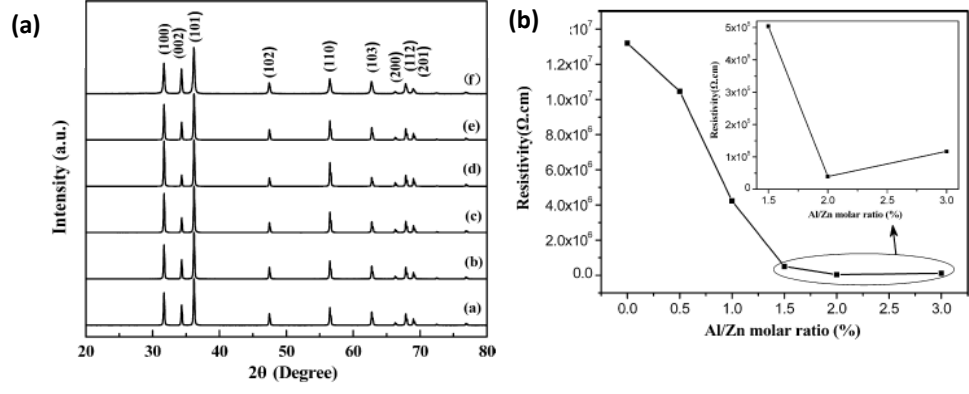
Bilel Chouchene ve ark. [39], % 0-20 arasında değişen Al katkılı ZnO (ZnO:Al) çubuklarını solvotermal yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. ZnO:Al çubuklarının altıgen würtzit kristal yapı sergilediğini ve katkı yüzdesinin artması ile 127 nm olan çubuk çaplarının 12 nm'ye düştüğünü bulmuşlardır. Al katkısı sadece

çubukların morfolojik yapısını değil aynı zamanda Şekil 2.14’ te gösterildiği gibi XRD ve Raman spektroskopisinin gösterdiği gibi würtzit kristal yapısında kafes bozulmaları ve kusurlarıda üretmiştir. ZnO:Al çubuklarının bazı anyonik boyalara karşı termal olarak yüksek potansiyel gösterdiğini, bu yüzden de boya duyarlı güneş pilleri içeren uygulamalar için değerli olabileceğini kanıtlamışlardır.



Şekil 2.14. Al-ZnO çubuklarının (a) ve (b) XRD desenleri (c) Raman desenleri [39].

Suping Huang ve ark. [40], Al katkılı ZnO çubuk benzeri yapılarını hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen Al katkılı ZnO’ların XRD, SEM ve elektriksel özdirenç ölçümleri ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Elde edilen sonuçlar ışığında; yapısal olarak (Şekil 2.15(a)) altıgen würtzit yapıya sahip tek fazlı olduğunu, morfolojik olarak başlarda çubuk benzeri bıyıklardan oluşurken katkı miktarının artması ile yapının düzensizleşmeye başladığını tespit etmişlerdir. Ayrıca Al konsantrasyonunun artması ile birlikte özdirençin azaldığını gözlemlemişlerdir. Al katkısının %2 oranından yüksek miktarlarda bulunmasının özdirenci arttırdığını Şekil 2.15(b)’ de göstermişlerdir.



Şekil 2.15. Al katkılı ZnO (a) XRD desenleri (b) öz direnç grafiği (c) SEM görüntüleri [40].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Son zamanlarda geniş bant aralığına sahip metal oksit yarıiletkenler, elektronik ve teknoloji biliminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu tip malzemelerin birçok alanda yaygın olarak kullanılmasından dolayı, üstünlük gösteren özellikleri, daha uygun fiyatlarda ve daha kısa zamanda elde edilme yolları yapılan araştırmaların hızlanmasına neden olmuştur [1]. Metal oksit yarıiletkenler; buhar taşınımı [41], geri akış yöntemi [42], sol-gel [43] hidrotermal yöntem [44] ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntem [45] gibi bir dizi kimyasal ve fiziksel yöntem kullanarak sentezlenmektedir [46].

3.1 Hidrotermal Yöntem

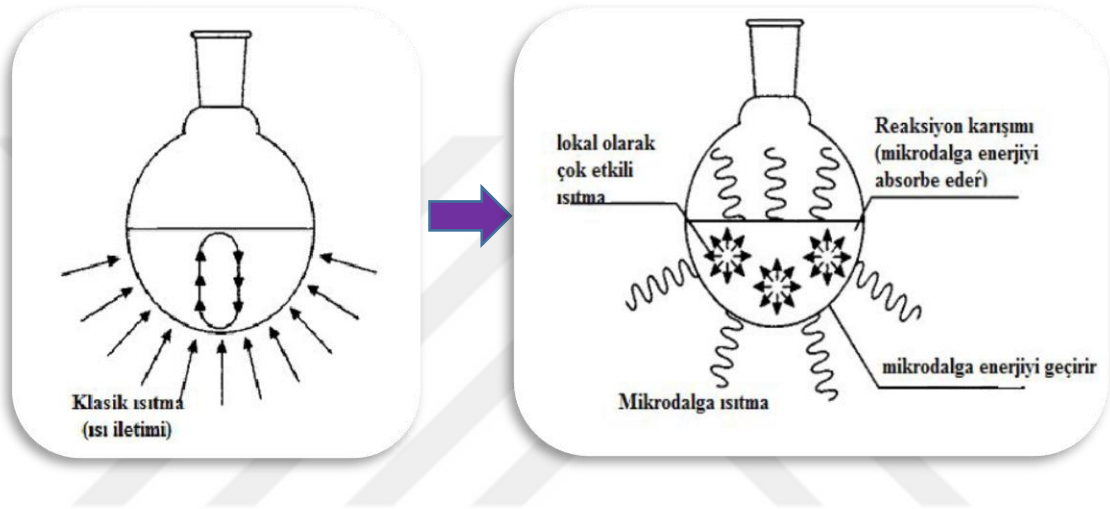
Hidrotermal yöntem, kapalı bir reaksiyon kabında yüksek basınç altında, ısıtılmış sulu bir çözelti ile oluşturulur. Sıkıştırılmış ortamda bulunan sulu çözeltinin daha düşük sıcaklıkta daha hızlı reaksiyon göstermesi amaçlanmıştır. Çözücü olarak su kullanılması gibi çevre dostu avantajları olmasına rağmen yüksek sıcaklık, tepkime süresinin uzunluğu ve bunlara bağlı olarak yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları vardır. Son yıllarda geleneksel hidrotermal yöntem yerine mikrodalga destekli hidrotermal yöntem yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [47].

3.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem

Mikrodalga teknolojisi, II. Dünya Savaşı sırasında Percy LeBaron Spencer radar cihazları ile ilgili çalışmaları sırasında cebindeki çikolatanın erimesi ile mikrodalğanın yiyecekleri etkileyebildiğini keşfetmiştir. Ancak mikrodalga fırınların evlerimizde 1954'lerde, laboratuvarlarda 1980'lerde kullanılmaya başlanılmıştır. Elektromanyetik ışımların tamamında olduğu gibi mikrodalga ışınlarında, manyetik ve elektrik alan olarak iki bileşenden oluşur.

Mikrodalga ışınları, sadece yiyecek ve içeceklerin ısıtılmasında değil aynı zamanda laboratuvarlarda kimyasal reaksiyonlar içinde kullanılmaya başlanılmıştır. Mikrodalga, spektrumda kızılötesi ve radyo dalgaları arasında bulunan elektromanyetik dalgadır. 1mm-1m aralığında dalgaboyuna ve 300 MHz - 300 GHz frekansına sahiptir. X ışınlarından ve kızıl ötesi ışınlardan daha düşük frekansta olmasından dolayı sahip olduğu enerji kimyasal bağları kıramaz, sadece döndürebilir [48].

Mikrodalga ışıması, ısıtma yöntemi olarak araştırmalarda birçok uygulama alanı bulmuştur. Geniş uygulamalara sahip çevreye zarar vermeyen bir teknoloji olan mikrodalga sentezi, homojen hacimsel ısıtma ve yüksek reaksiyon hızı avantajlarına sahiptir [49]. Mikrodalga yönteminde, Şekil 3.1’de gösterildiği gibi geleneksel ısıtma yöntemlerinin tersine bir ısı akışı olur. Mikrodalga ışımlar, malzemeye hacimsel olarak yayılır, bu da numunenin içinde dağıldığı anlamına gelir. Mikrodalga sentezi, enerji tasarrufu, hızlı hacimsel ısıtma ve yüksek ürün verimi için en yüksek imkanı sunar.



Şekil 3.1. Klasik ısıtma ile mikrodalga ısıtma arasındaki fark [50]

Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemde en önemli şeylerden biride çözeltide kullanılan çözücüdür. Çözeltinin mikrodalga enerjisini absorplama yeteneğini, çözücünün dielektrik katsayısı ve dielektrik kaybı gibi iki özelliği belirler. Dielektrik katsayısı, elektrik alan etkisinde kalan malzemenin polarize olarak yük depolayabilme yeteneğidir. Dielektrik kayıp ise, farklı bir elektrik alanda kalan malzemedede ısı olarak etrafa yayılan kayıptır. Mikrodalga enerjisinin en verimli şekilde kullanılabilmesi için çözücünün; dielektrik katsayısı mümkün olduğunca büyük, dielektrik kaybı oldukça küçük olmalıdır.

Çözücüler içinde bir kıyaslama yapılırsa su en yüksek dielektrik sabitine (80,4) ve orta seviyede denebilecek bir dielektrik kayba (9,889) sahiptir [48]. Su, yanmaz, zehirli değildir ve uçucudur, böylece numuneden kolayca uzaklaştırılabilir. Ayrıca çevreye yararlı olması ve ucuzluğu ile en öne çıkan özellikleridir. Bu yüzden su bu tip tepkimeler için ideal bir çözücüdür.

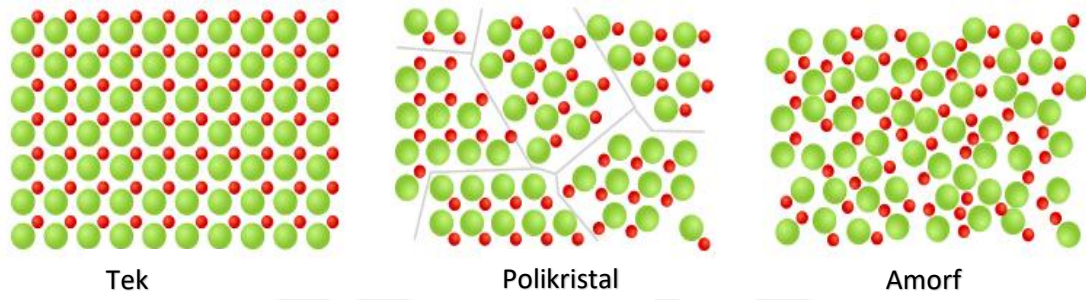


Şekil 3.2. CEM mars 6 mikrodalga cihazı [51]

Katkısız ve Al katkılı olarak farklı molaritelerde elde edilen ZnO nanotozları, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Yarıiletken Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan, Şekil 3.2'deki CEM Mars 6 mikrodalga cihazı ile sentezlenmiştir.

3.3.Yapısal Özellikler

Katı malzemeler genel olarak amorf ve kristal olmak üzere ikiye, kristal yapı ise kendi içinde tek kristal ve polikristal olmak üzere ikiye ayrılır. Katı malzemelerin yapısını içerilerinde bulunan düzenli bölgelerin boyutları belirlemektedir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, periyodik olarak dizilmiş atom ve moleküller düzenli yapıyı oluştururlar. Düzenli yapı amorf malzemelerde sadece birkaç atom mertebesinde iken, sırası ile polikristal ve kristal malzemelerde düzenlilik daha yüksek mertebelere sahiptir [49]



Şekil 3.3. Katı malzemelerin yapısı [52]

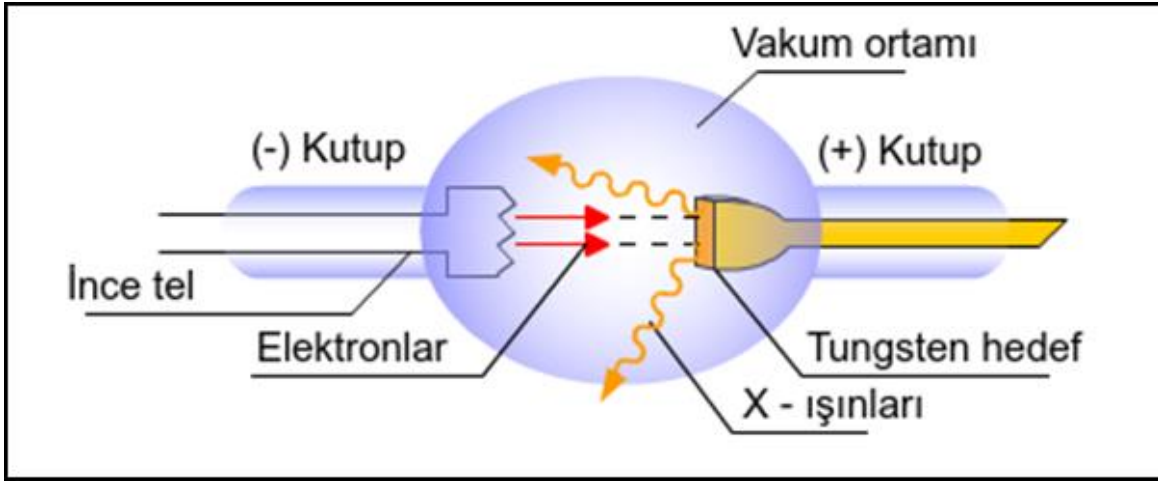
3.3.1. X-ışını kırınım yöntemi (XRD)

Katılardaki bu düzenli bölgelerin belirlenmesi amacı ile numuneye ışın gönderilir. Gönderilen ışının dalga boyunun, incelenecek numunenin atomları arasındaki mesafeden daha küçük olması gerekir. Görünür ışığın dalga boyunun büyük olmasından dolayı dalga boyu daha küçük olan X-ışınları kullanılır [52].

X-ışınları, W. C. Röntgen'in yaptığı çalışmalar sırasında yüksek gerilimli crookes tüpünden çıkan ışınların oluşturduğu parıltılamaları fark etmesi sonucu 1895 yılında keşfedilmiştir. Daha önce bu ışınların bilinmemesinden dolayı 'X-ışınları' ismini vermiştir. Röntgen bu keşfi ile 1923 yılında Nobel Fizik Ödülünü almıştır.

X-ışınları, Şekil 3.2'deki elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınları arasında 0.1-100 Å dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının sahip olduğu dalgaboyu, kristalin atomları arasındaki mesafe için oldukça uygundur. Kristalin atom dizilişlerini incelemek için 0.5-2.5Å dalgaboylu X ışınları kullanılır. Yüksek enerjili elektronların atomların iç yörüngelerindeki elektronu koparması sonucu ortaya çıkan X-

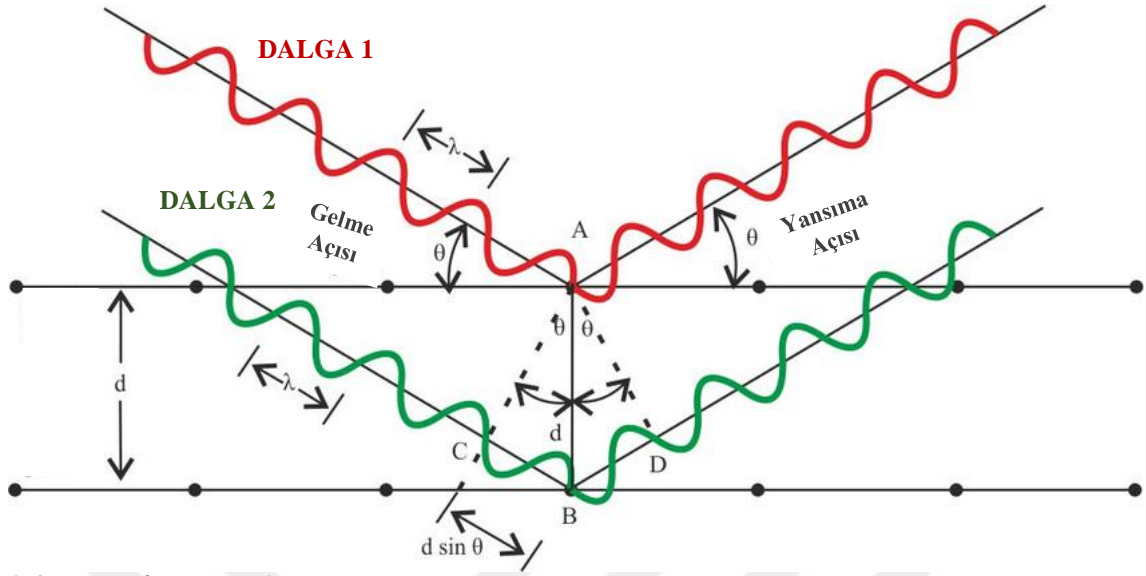
ışınlarına doğal X-ışını, hızlandırılmış parçacıklarla maddenin etkileşmesinden meydana gelen X-ışınlarına ise yapay X-ışını denir [53].



Şekil 3.4. X-ışını tüpü şematik gösterimi [54]

Günümüzde kullanılan cihazlar geliştirilmiş olsa da çalışma prensipleri hala aynıdır. Şekil 3.4'deki X-ışını tüpünde, vakumlanmış cam tüpün içinde bir uca metal hedeften anot, diğer uca ise platin ya da tungstenden katot arasına yüksek gerilim uygulanır. Uygulanan yüksek gerilimden ötürü hızlanan elektronlar X-ışını yayımlar. Uygulanan gerilim değiştirilerek X-ışınlarının dalga boylarını çeşitlendirmek mümkündür [55].

İngiliz fizikçi W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg ile birlikte yaptıkları çalışmalar sonucunda 1913 yılında, kristal düzlemlere gönderilen ışınların kırınımına uğrayarak adeta tam yansıma yaptığını saptamış ve bu olayı 'Bragg Yasası' ile açıklamışlardır. Bu açıklama sonucunda 1915 yılında Nobel Fizik ödülünü almışlardır.



Şekil 3.5. Bragg kırınımı [56]

Kristal yapı, düzenli aralıklarla birbirine paralel düzlemler üzerinde atomlardan oluşmaktadır. Kristal yapıya X-ışınları gönderildiğinde, ışınlar yapı üzerinden tam yansımaya uğrayarak atomların düzlemleri üzerinden saçılırlar. Bu saçılmaya kırınım denir. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi aralarında d kadar mesafe olan ardışık iki düzlemin üzerine θ açısıyla gönderilen dalgalar yine θ açısıyla yansımaktadır. Yansıyan bu dalgaların aynı fazda olabilmesi için, aralarındaki yol farkının λ dalgaboyunun tam katları olması gerekmektedir. Buradan yola çıkarak;

$$\text{Yol farkı} = [BC] + [BD] = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

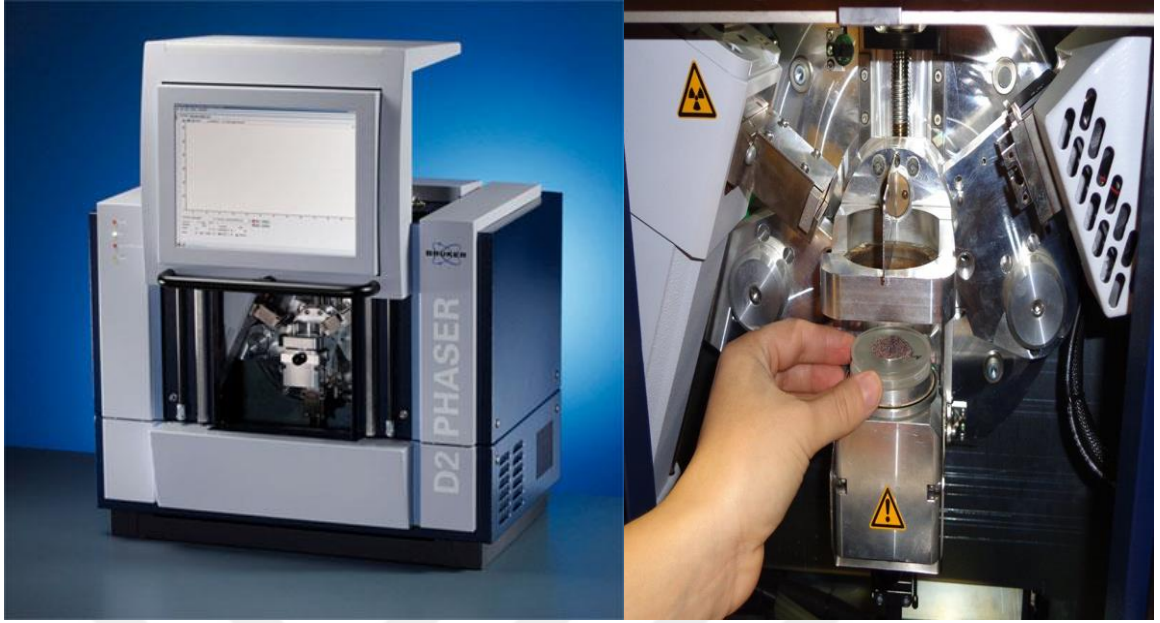
olmaktadır. Bu formül Bragg Yasası olarak ifade edilmektedir.

Elde edilen X ışını kırınım desenlerinden yola çıkarak ortalama kristal boyutunu Scherrer Denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır. [57]

Yine kristale ait a ve c örgü parametrelerinin değerleri aşağıdaki denklemden tespit edilebilmektedir. Hekzagonal kristal yapının birim hücreleri a ve c örgü parametreleri ve d düzlemler arasındaki ilişki;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

denklemleri ile tanımlanır [57].



Şekil 3.6. Bruker D2 Advance x ışını kırınım cihazı [58]

Katkısız ve Al katkılı olarak farklı koşullarda elde edilen ZnO nanotozlarının XRD desenleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Yarıiletken Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan, Bruker D2 Advance X-ışını kırınım cihazında belirlenmiştir. Oda sıcaklığında, $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ açı aralığında ve $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ dalgaboyu CuK_α ışını kullanılmıştır.

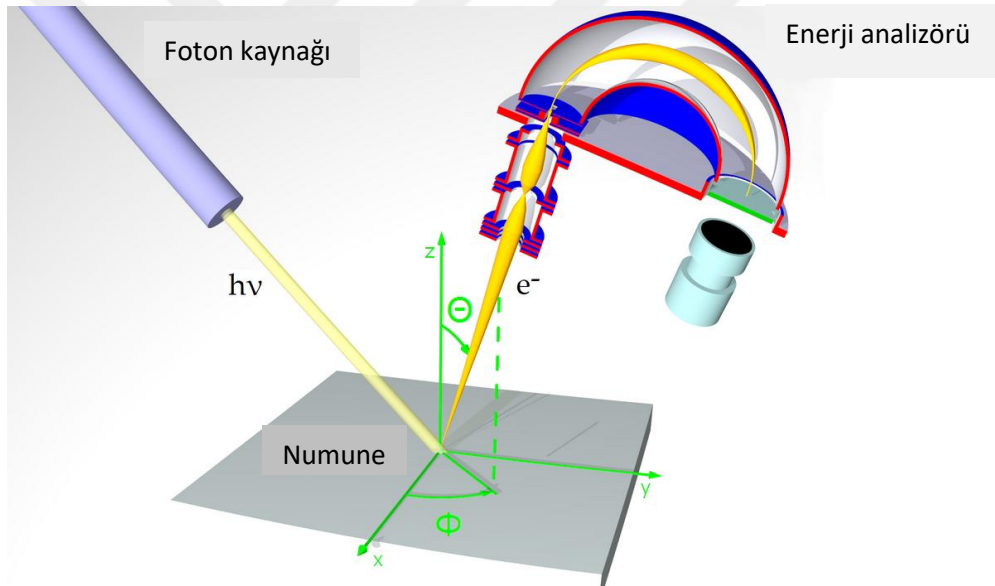
X-ışını kırınım desenlerinden nanotozlar arasındaki farklılıklar saptanabilmektedir. Nanotozlar iyi kristallenmiş ise pik şiddetleri büyük ve genişliklerinin dar olması beklenmektedir. Aksine pik şiddetleri küçük ve dar ise kristallenmenin iyi olmadığını göstermektedir.

3.3.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Fotoelektrik olay temeline dayanan X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), elektronik yapı hakkında fikir sahibi olmak için sıkça kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Şekil 3.7’de gösterildiği gibi, XPS analizi, üzerine ışık kaynağı tutulan numuneden yayımlanan elektronların, enerji analizörü kullanılarak kinetik enerjilerinin belirlenmesi esasına dayanır. XPS ile hem numunenin yüzey bileşenleri hem de kimyasal kompozisyonu belirlenir. Yayılan elektronların bağlanma enerjisi, Einstein’ın denklemi kullanılarak elde edilir;

$$BE = h\nu - KE - \Phi \quad (3.4)$$

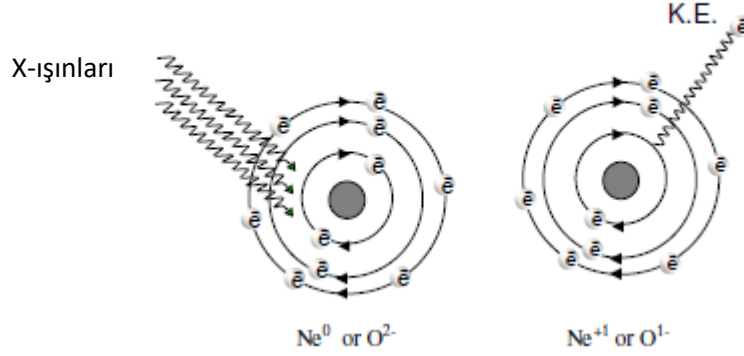
Denklem de BE, bağlanma enerjisi, KE, fotoelektronun kinetik enerjisi, $h\nu$, X-ışını fotonlarının enerjisi, Φ ise minimum iş fonksiyonudur.



Şekil 3.7. Fotoemisyon deney düzeneğinin şematik gösterimi [59]

XPS ile yapılan analizde, ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kompozisyonu kullanılır. Bu teknik ile H ve He haricindeki tüm elementlerin analizi yapılabilir. XPS tekniğinde, ölçülecek numune yüksek vakum altında X-ışınlarına maruz bırakılır. Monokromatik $Al_{K\alpha}$ (1486,6 eV) ya da $Mg_{K\alpha}$ (1253,6 eV) X-ışını kaynağı olarak kullanılır.

Gönderilen X-ışınları, numunenin core enerji seviyelerindeki elektronların uyarılmasına neden olur. Bu seviyelerden yayımlanan fotoelektronların enerjileri her elementin kendi karakteristiğidir.



Şekil 3.8. Fotoelektrik etkinin şematik gösterimi [60].

XPS tekniğinde, spektrumlar Geniş (survey) tarama ve Yüksek çözünürlüklü çoklu tarama olmak üzere iki çeşittir. Genellikle X-ışını kaynağına bağlı olarak Mg-K_α ve Al-K_α için farklı enerji aralıklarında 0,1eV' luk enerji aralıkları olacak şekilde gerçekleştirilir. Her elementin kendine özgü bir core elektron dağılımı olmasından dolayı, XPS desenlerindeki pik dağılımı karakteristiktir.

Yüksek çözünürlüklü spektrumlara uygulanan fit işlemine göre, numune içerisindeki kimyasal bağlar ve ana core pikin altındaki piklerin bağlanma enerjileri bulunabilir. Saf haldeki bağlanma enerjileri ile kıyaslandığında meydana gelen kaymalar atomun okside olmasından ya da kimyasal bağ yapmasından kaynaklanmakta olabilir. Numunenin içerisinde karbon gibi istenmeyen kirliliklerinin olması kaymaya neden olurken, bu tip istenmeyen durumların ortadan kaldırılması ile sadece elemente ait kayma miktarları belirlenebilir [60, 61].



Şekil 3.9. X-ışını fotoelektron spektroskopisi cihazı

Katkısız ve Al katkılı olarak farklı koşullarda elde edilen ZnO nanotozlarının XPS ölçümleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Şekil 3.9'daki Specs marka XPS cihazı ile alınmıştır.

3.4.Yüzeysel (Morfolojik) Özellikleri

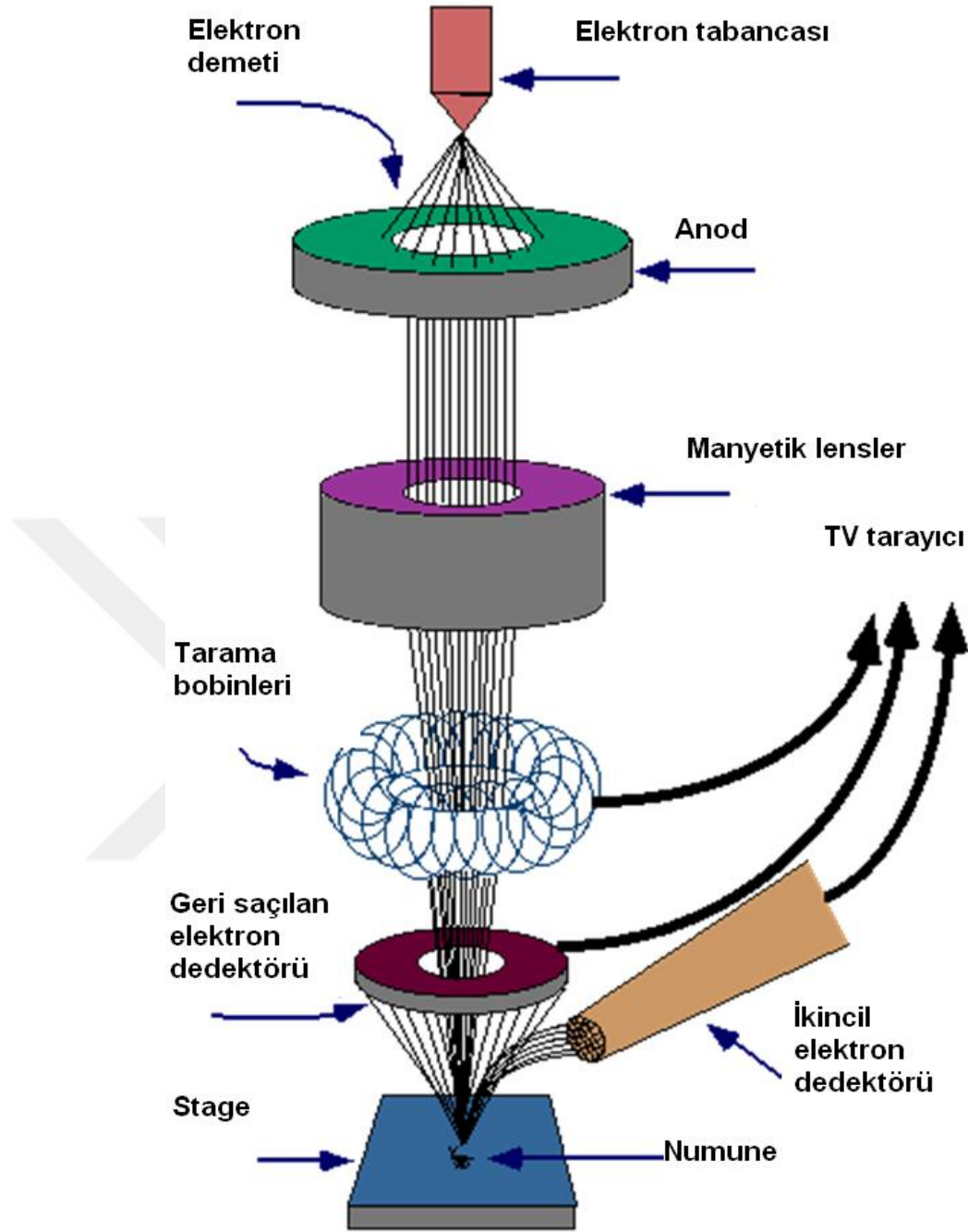
Yeterli ışık verildiğinde, insan gözü, herhangi bir ek lens yardımı olmadan, 0,2 mm aralıklarla iki noktayı ayırt edebilir. Bu mesafeye gözün çözme gücü veya çözünürlüğü denir. Bu mesafeye gözün 0,2 mm'den bile daha yakın noktaları görmesini sağlamak için mercek veya mercek düzeneği (mikroskop) kullanılabilir.

Modern ışık mikroskobu yaklaşık 1000 kat maksimum büyötmeye sahiptir. Mikroskobun gücü sadece merceklerin sayısı ve kalitesi ile değil aynı zamanda aydınlatma için kullanılan ışığın dalgaboyu ile de sınırlıdır. Malzemeler ve cihazlar için boyutlar giderek küçüldüğünden bazı yapılar ışık mikroskobu ile karakterize edilemez [62].

Son yıllarda teknolojinin gelişmesi ile birlikte kullanılan malzemelerin verimliliği önem kazanmış, dolayısıyla malzemelerin karakterizasyonları da oldukça ilgi çekmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal ve elektriksel özellikleri kadar yüzeysel özellikleri de oldukça belirleyici özellikler taşımaktadır. Elde edilen malzemenin homojenliği, ortalama tanecik boyutu ve tanecik geometrisi ile ilgili yüzey özellikleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmektedir.

1930'lu yılların başlarında, Knoll isimli bilim insanı tarafından katı cisimlerin yüzeysel görüntülerini elde etmek amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır. 1935 yılında Knoll televizyonlardaki katot ışın tüpünden esinlenerek, elektronların enerjisinden görüntü elde edebileceğini bulmuştur ve böylece taramalı elektron mikroskobunu (SEM) icat etmiştir [1].

SEM cihazı temel olarak, manyetik lensler, elektron tabancası, geri saçılan elektron dedektörü ve görüntü almak için kullanılan bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi [63]

SEM' in diğer mikroskoplara göre en büyük avantajlarından biri ışık yerine elektron kullanılmasıdır. Şekil 3.10'da verildiği üzere, elektron tabancasında ısıtılan elektronlar anot plaka tarafından aşağıya çekilerek manyetik lensler ile demet halinde toplanır ve malzeme üzerine odaklanır. Oluşan bu elektron demetinin bir kısmı malzeme üzerinden neredeyse hiç enerji kaybetmeden geri yansırken (birincil elektronlar), bir

kısmı da malzeme yüzeyine çarpar ve enerjisini kaybeder(ikincil elektronlar). Birincil elektronlarla malzemenin etkileşimi sonucu malzemeden X ışınları yayılır.

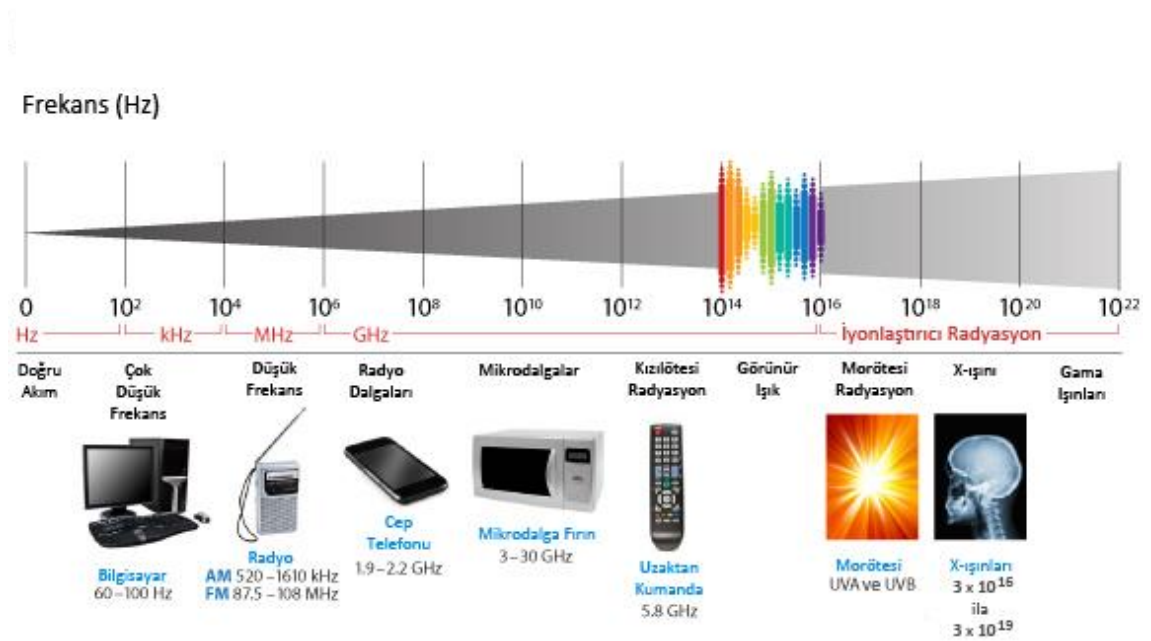


Şekil 3.11. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Şekil 3.11'deki Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu ile alınmıştır.

3.5. Optik Özellikler

En yaygın kullanılan kullanılan spektrometrik yöntemler, ışık ve ısı ışımalarına dayanan elektromanyetik ışımadır. Elektromanyetik ışımaların gösterildiği elektromanyetik spektrum Şekil 3.12’de verilmiştir. Her dalga boyu aralığı farklı bir bölgeyi temsil etmektedir. Örneğin; 160-780 nm arasına ultraviyole-görünür (UV-Visible), 0,78-1000 µm arasına ise kızıl ötesi (Infrared-IR) bölgesi denilmektedir.



Şekil 3.12. Elektromanyetik spektrum [65].

3.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

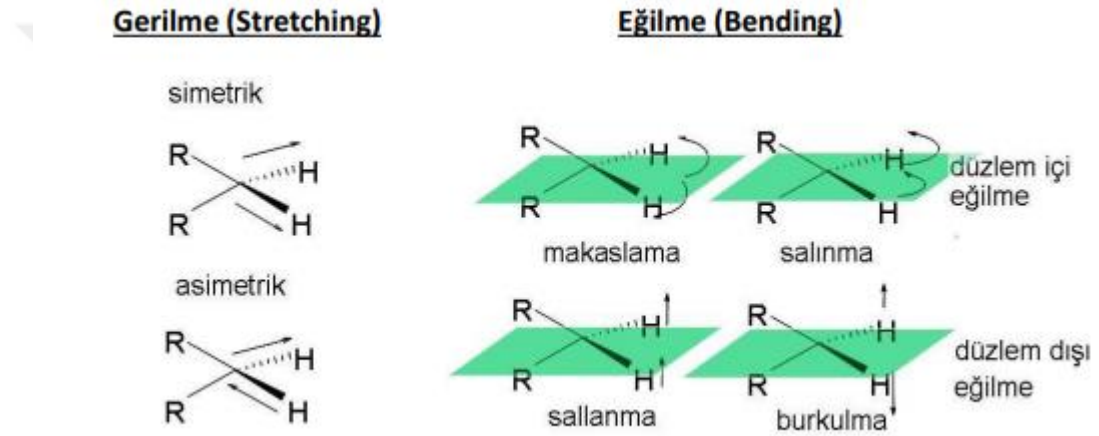
Atomların öteleme ve dönme hareketlerinin moleküler bağların kısalıp uzamasına ve aralarındaki açının periyodik olarak değişmesine sebep olur. Bu hareket atomlar birbirine yaklaştıklarında elektronları birbirlerini iterek titreşim oluşturur.

İnfrared (kızılötesi) ışınların enerjileri, moleküllerin bağlarını uyarmaya ya da bozmaya yetmez. Sadece molekül içi dönme ve titreşme düzeylerini uyararak, titreşim genliklerini artırır. IR ışınları dalga boylarına göre, Tablo 3.1’deki gibi adlandırılır.

Tablo 3.1. IR ışınlarının dalga boyları ve dalga sayıları

Bölge	Yakın	Orta	Uzak
Dalga boyu (μm)	0.78-2.5	2.5-50	50-1000
Dalga sayısı (cm^{-1})	12800-4000	4000-200	200-10

Titreşim hareketleri Şekil 3.13’de gösterildiği gibi gerilme ve eğilme olmak üzere iki çeşittir. İki atomun ortak eksenleri boyunca birbirlerine yaklaşıp uzaklaşmalarına gerilme, atomlar arasındaki açının değişmesine ise eğilme titreşimi denir.



Şekil 3.13. Moleküllerin titreşim hareketleri [66].

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, bir titreşim spektroskopisidir. Maddenin titreşim hareketlerinin kızılötesi ışınlar tarafından soğurulması olarak da tanımlanmaktadır. Bazı moleküller (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller infrared spektrumu vermektedir. İnfrared spektroskopisinde, genellikle 2500-25000 nm aralığında olan yakın infrared ismi verilen aralık kullanılmaktadır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga sayıları ile verilmektedir. Dalga sayısı;

$$\sigma = 1/\lambda \text{ (cm)} \quad (3.5)$$

ile bulunur. Buradan yola çıkarsak;

$$\sigma = 1/2500 \times 10^{-7} = 4000 \text{ cm}^{-1} \quad (3.6)$$

$$\sigma = 1/25000 \times 10^{-7} = 400 \text{ cm}^{-1} \quad (3.7)$$

400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasında değişen bu bölge; fonksiyonlu grup bölgesi (4000-1500 cm^{-1}) ve parmak izi bölgesi (1500-400 cm^{-1}) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Parmak izi bölgesinde gözlenen bantların tümü moleküle aittir [66].

Organik ve inorganik maddelerin karakterizasyonunda kullanılan kızılötesi spektroskopisi; hızlı, hassas, güvenilir ve ucuz bir tekniktir. Az miktarda numune ile numuneye zarar vermeden hızlıca ölçüm alınabilmektedir. Infrared ışımının absorbe edilmesi ile maddenin atomları arasındaki bağların titreşimlerinden tespit etmek mümkündür. Her titreşimin frekansına karşılık gelen bir absorpsiyon piki bulunmaktadır. Parmak izi bölgesindeki absorpsiyon pikleri her maddenin kendine özgüdür [1].

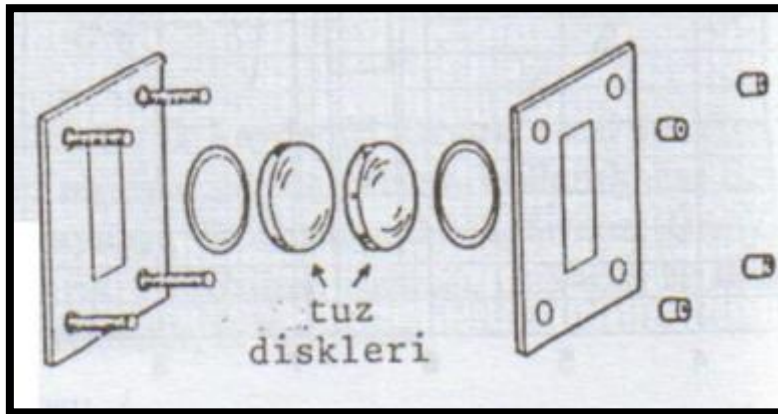
İnfrared spektroskopinin de numune; katı halde, sıvı halde, çözelti halinde ve gaz halinde olmak üzere dört farklı şekilde hazırlanabilmektedir:

Katı halde numune hazırlama: Katı numuneler çok ince toz haline getirildikten sonra potasyum bromür (KBr) ile tablet yapılır. KBr nem çeken bir malzeme olduğu için karıştırılmadan önce bir süre fırında bekletilir. Birkaç mg hazırlanmış toz numuneden birkaç yüz mg da fırınlanmış KBr ile karıştırılıp basınç altında 1-2 mm'lik disk haline getirilir (Şekil 3.14). Disk yapma süresi uzun tutulursa KBr nem çekeceği için sudan kaynaklanan 3450 ve 1640 pikleri meydana gelir. Bir başka seçenek olarak katı numuneler nujol gibi mineral yağlarla karıştırılarak da ölçüm alınabilir.



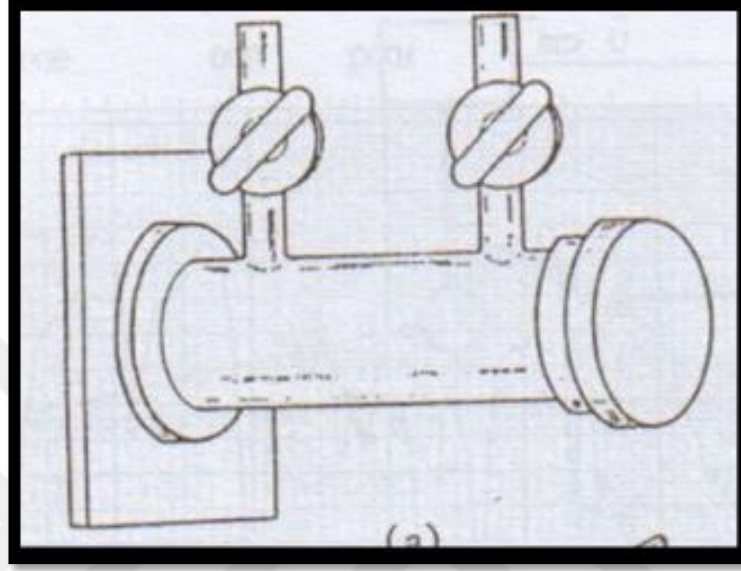
Şekil 3.14. Katı numune hazırlama aparatları [67]

Sıvı halde numune hazırlama: İnfrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü neredeyse yok denecek kadar az olduğu için çözücü seçiminde dikkatli olunmalıdır. En uygun çözeltiler polar olmayan ve hidrojen içermeyen çözeltilerdir. Bu yüzden su uygun bir çözeltiler değildir. Numune uygun bir çözücü ile sıvı hale getirilir. Şekil 3.15’de gösterildiği gibi, sıvı haldeki numunedan iki disk arasında bir damla alınır ve ince bir film haline getirelerek ölçüm alınır.

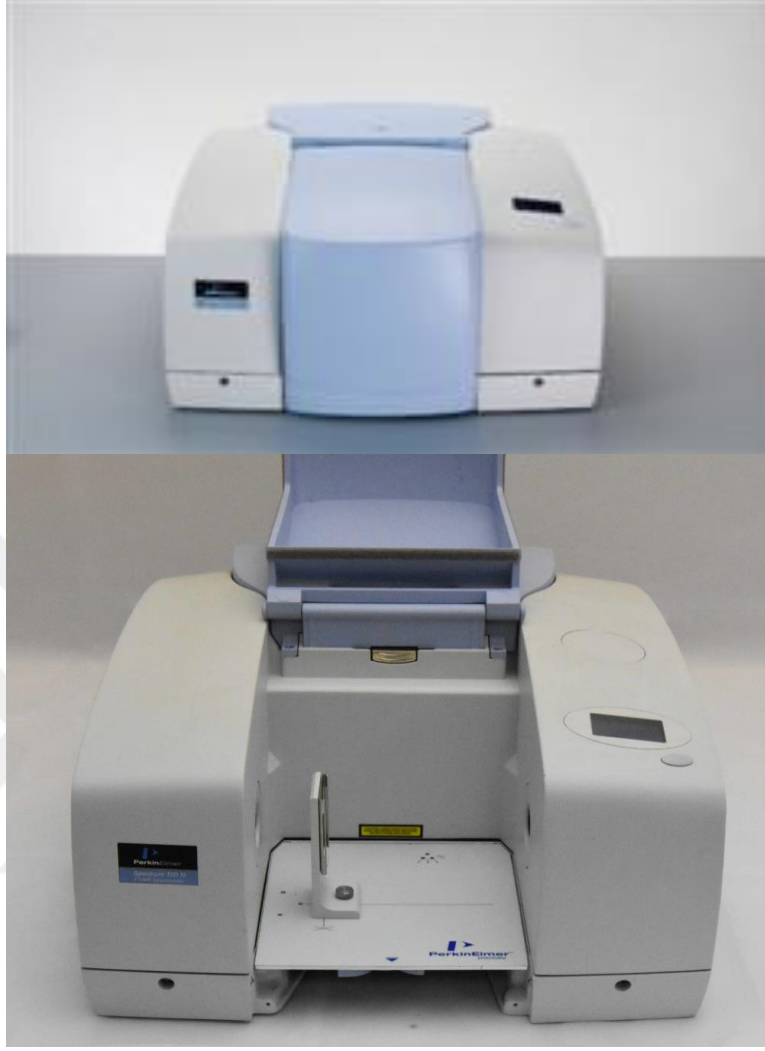


Şekil 3.15. Sıvı numune hazırlama aparatları [67]

Gaz halde numune hazırlama: Gazların ölçümleri, uzun silindir biçiminde, vakuma dayanıklı, özel olarak yapılmış numune kaplarında alınır (Şekil 3.16). Gazların absorplayıcı tanecikleri çok az olduğundan, ışını uzatmak amacıyla silindirlerin içine aynalar yerleştirilir.



Şekil 3.16. Gaz numune ölçüm aparatı [67]



Şekil 3.17.Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR Spektrometre cihazı [68]

Katkısız ve Al katkılı olarak farklı koşullarda elde edilen ZnO nanotozlarının FT-IR ölçümleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Şekil 3.17’deki Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR Spektrometre cihazı ile alınmıştır.

3.5.2. Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, maddenin moleküllerdeki elektronik geçişlerin, üzerine gönderilen ışınların numuneden geçerken ya da yansıdıktan sonraki azalmasının ilişkilendirilmesi esasına dayanmaktadır. UV bölgesi, elektromanyetik spektrumda 200-400 nm, görünür bölge ise, 400-780 nm dalga boyundaki ışınların bölgesinde bulunmaktadır. Gönderilen ışınları absorplayan, maddenin en dıştaki kabuktaki elektronlardır ve gelen ışınlar, değerlik bandındaki bu elektronları uyararak bir üst enerji seviyesindeki iletim bandına çıkmasını sağlamaktadır. Bir yarıiletkende iletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığı değerine yasak enerji aralığı (optik bant) denir. Yasak enerji aralığını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri de reflektans spektrumlarından yararlanılarak Kubelka-Munk fonksiyonlarını kullanmaktır [69].

3.5.3. Kubelka-Munk teorisi

Schuster [67] tarafından önerilen Kubelka-Munk teorisi, gelen ışığın maddeyle etkileşiminin basitleştirilmiş analizine dayanmaktadır. Bu teoriye göre maddeler homojen , izotropik, flüoresan olmayan ve opak olarak kabul edilerek monokromatik ışıkla aydınlatılmaktadır. Bu modelde, dağınık yansıma (R) spektrumunun verileri kullanılmıştır. Tüm ZnO nanotozları dağınık yansıma için pelet haline getirildi ve referans olarak BaSO₄ tozu alınarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kubelka-Munk fonksiyonu F(R) [68],

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = f(R) \quad (3.8)$$

Burada R, reflektans, K, absorpsiyon katsayısı ve S, saçılma katsayısıdır. Nano parçacıkların yasak enerji aralığını hesaplamak için, yansıma değerleri Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak absorpsiyona dönüştürülmelidir. Bu sebeple yukarıdaki denklem yeniden yazılarak aşağıdaki hale getirildi.

$$\left(\frac{F(R)hv}{d} \right)^2 = A(hv - E_g) \quad (3.9)$$

Burada numunenin kalınlığı d , A bir sabit ve $h\nu$ ise enerjisidir. Reflektans değerlerindeki artış, nanotozların kristalizasyonu ile ilgilidir. Daha iyi kristallenme gösteren nanotoz, daha yüksek yansıtma değerine sahiptir.



Şekil 3.18. Shimadzu UV-2450 UV-VIS spektrofotometre cihazı

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının reflektans ölçümleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Yarıiletken Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan Şekil 3.18'deki Shimadzu UV-2450 UV-VIS spektrofotometre cihazı ile alınmıştır.

3.6. Elektriksel Özellikler

Elektriksel iletkenlik, bir cismin elektrik iletme kabiliyetidir. Elektrik iletken maddelerin atom yapısındaki elektronlar atom çekirdeklerine gevşek bağlanmıştır. Eğer böyle bir cisme elektrik alanı tatbik edilirse, atomlar arasında serbest elektron akımı ortaya çıkar. Gümüş, bakır, altın ve alüminyum iyi iletken oldukları halde, gaz ve sıvılar iyonize olmuş durumda elektrik akımını iletirler.

Elektriksel direnç, yarıiletkenlerin yapısındaki değişikliklerin en hassas göstergelerinden biridir. Genel olarak elektrik direnci, taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği ile ters orantılıdır. Metallerde sıcaklık arttıkça direncinde arttığı gözlemlenirken, yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça azaldığı gözlenmiştir.

Elektrik direnci ölçmek için çeşitli modeller ve yöntemler bulunmaktadır. Kullanılacak yöntem belirlenirken numunenin şekli (tek kristal, ince film, toz pelet) ve temas direnci alınacak ölçümün hassasiyeti için önemlidir. Örneğin yüksek dirençli numuneler için iki problu yöntem kullanılırken, düşük dirençli ve tek kristal yapılar için dört problu yöntem kullanılmaktadır. Ayrıca peletler gibi hacimli numuneler için Van der Pauw yöntemi de mevcuttur [70].

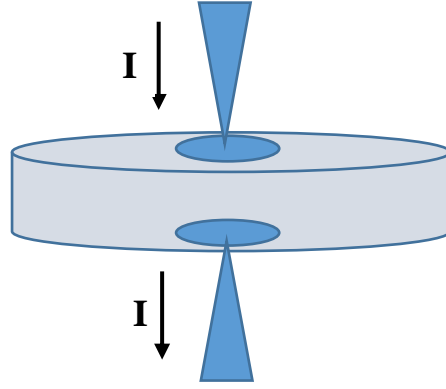
3.7.1. Prob Yöntemleri İle Özdirenç Ölçülmesi

Problu yöntemin temeli, yarıiletkeninden akım geçerken oluşan potansiyel farkın ölçülmesine dayanır. En yaygın olarak kullanılan problu ölçüm yöntemleri;

- İki problu
- Dört problu
- Van der Pauw

dur. Dört problu ve Van der Pauw yöntemlerinde yarıiletkenin şekli önemli olmamasına karşılık, iki problu yöntemde yarıiletkenin düzgün geometrik şekle sahip olması hesaplama için önemlidir.

İki problu yöntem, özdirenç ölçmenin en basit yoludur. Bu yöntem yüksek dirençli numuneler için oldukça kullanışlıdır. Numune boyunca geçen akım ve oluşan voltajdan direnç hesabı yapılmaktadır (Şekil 3.19).



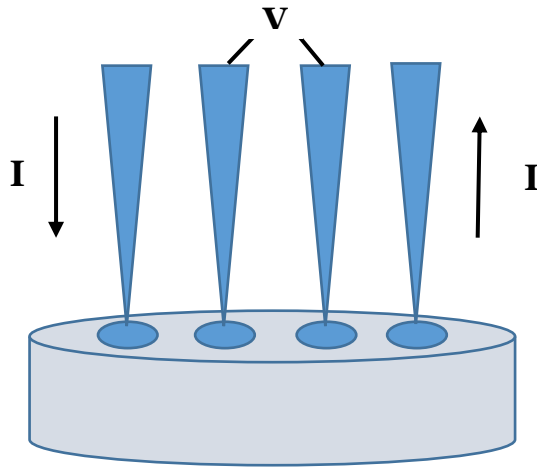
Şekil 3.19. İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.

$$\rho = \frac{S}{L} \cdot \frac{V}{I} \quad (3.10)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.11)$$

Burada S numunenin kesit alanı, L numunenin yüksekliği, I geçen akım, V numunede oluşan potansiyel fark ve σ numunenin iletkenliğidir.

Yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemlerden biri olan, dört problu yöntemde numunenin sadece bir yüzeyinin düzlemsel olması yeterlidir. Ölçüm alabilmek için Şekil 3.20'deki gibi yan yana eşit aralıklarla (λ) dört kontak atılmalıdır.



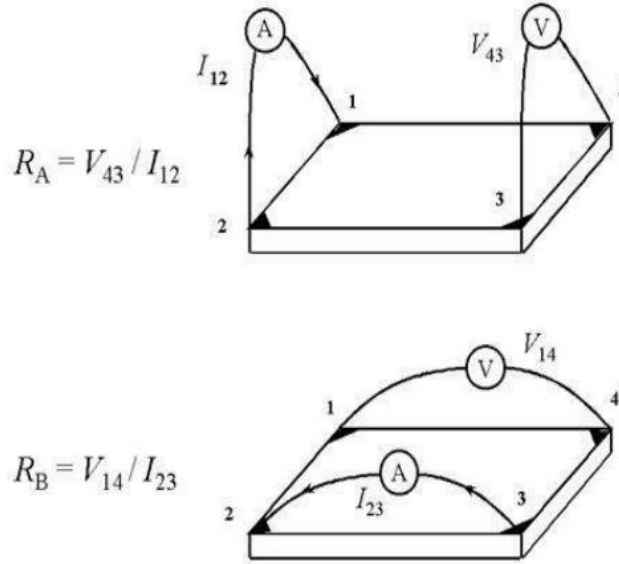
Şekil 3.20. Dört problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.

Yarıiletkenin öz direnci;

$$\rho = 2\pi\lambda \frac{V}{I} \quad (3.12)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Burada, ρ öz direnç, λ iki kontak arası uzaklıktır. Bu yöntemde basit olarak ok yönünde akım geçirilerek aradaki iki kontakta voltmetre bağlanıp ölçüm alınması esasına dayanmaktadır. Yarıiletkenin aşırı ısınmaması için akımın mA- μ A mertebesinde olmalıdır [71].

Van der Pauw yöntemi, serbest şekilli düzlemsel yüzeyi bulunan yarıiletkenlerin ölçümü için sıkça tercih edilmektedir. Numunenin dört köşesine atılan kontaklarla ölçüm alınır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Van der Pauw yöntemi ile öz direnç ölçme devresi.

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının direnç ölçümleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Yarıiletken Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan Şekil 3.22'deki Keithley 4200-SCS yarıiletken karakterizasyon sistemi ile kullanılmıştır.



Şekil 3.22.(a) Keithley 4200-SCS yarıiletken karakterizasyon sistemi (b) C-10 adaptör kutusu

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

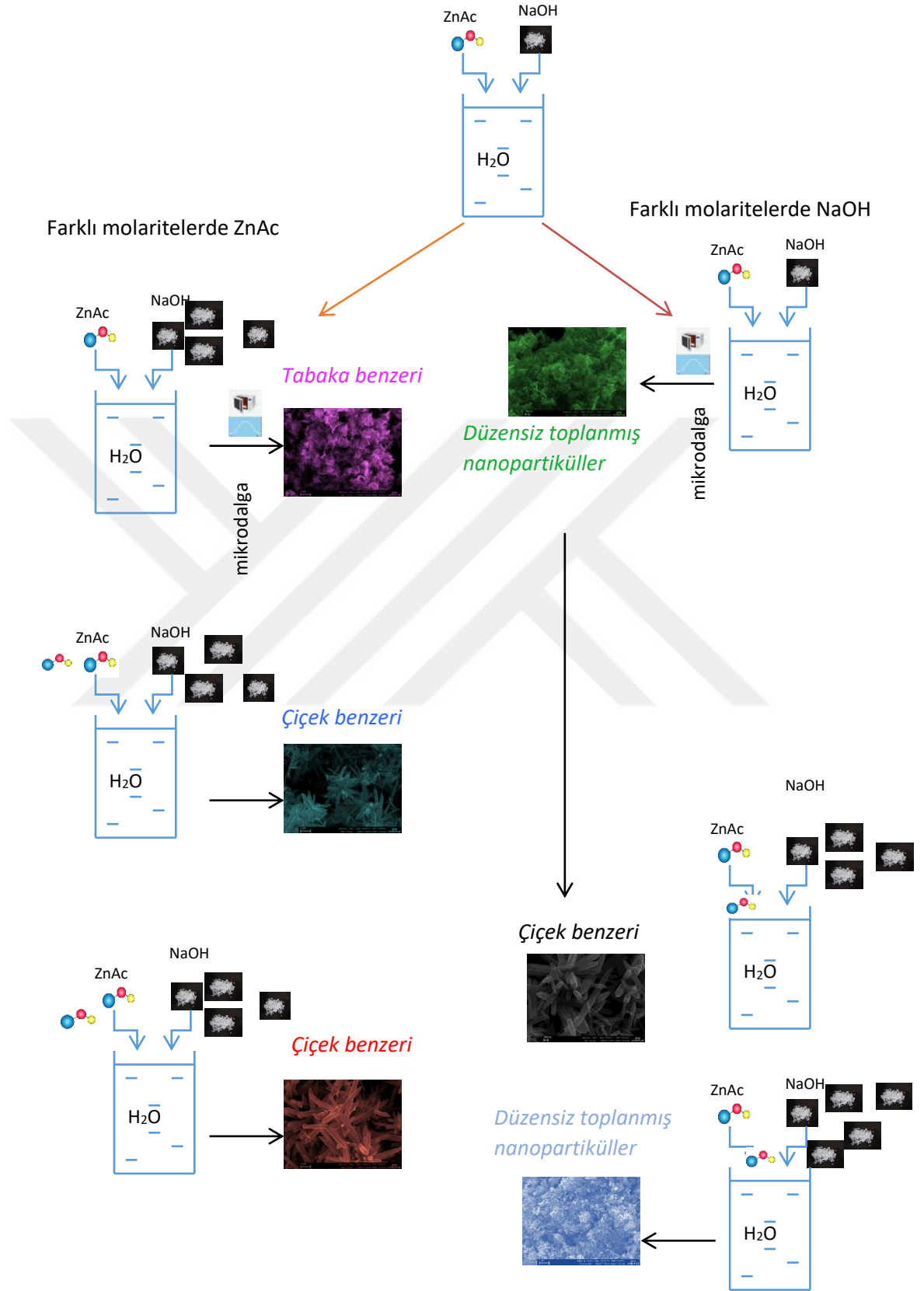
Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozları, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. MD-HY kullanılarak en uygun ZnAc ve NaOH çözelti molaritesinde kristallenen ZnO tozları belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen en uygun çözelti molaritesinde Al katkılı ZnO nanotozları elde edilmiştir. Elde edilen nanotozlar, yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri açısından incelenmiştir.

4.1.Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozlarının Elde Edilmesi

Öncelikle 50 mL çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; Sigma Aldrich, %99,99) ve 15 mL sodyum hidroksit (NaOH; Sigma Aldrich %99,99) sulu çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerine konulan NaOH sulu çözeltisinin üzerine yavaş yavaş ZnAc sulu çözeltisi eklenmiştir ve oda sıcaklığında 20 dakika boyunca (100 rpm hızında) karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında beyaz rengi alan çözelti 30°C’de 30 dakika boyunca ısıtılarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu işlem farklı ZnAc ve NaOH çözelti molariteleri için tekrarlanmıştır. Elde edilen numunelerin çözelti molariteleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Ayrıca ZnO nanotozlarının büyüme mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Elde edilen nanotozların kodları

<i>Numune Kodu</i>	<i>ZnAc (M)</i>	<i>NaOH (M)</i>
Z1	0.1	4
Z2	0.15	4
Z3	0.2	4
Z4	0.15	1
Z5	0.15	2
Z6	0.15	3
Z7	0.15	5



Şekil 4.1. ZnO nanotozlarının büyüme mekanizmasının şematik gösterimi

Yapılan karakterizasyonlar sonucunda en iyi özellikteki katkısız ZnO nanotozunun Z7 olduğuna karar verilmiştir. Bu yüzden Al katkısı yapılırken Z7 numunesinin çözelti molariteleri kullanılmıştır. Al katkılı ZnO nanotozlarını elde etmek için; 50 mL 0,15 M ZnAc, 15 mL 0,15 M AlAc ($\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; Sigma Aldrich) ve 15 mL 4 M NaOH olarak hazırlanan çözeltiler saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında 20 dk boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin katkı miktarları, kodları Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Al katkılı ZnO nanotozlarının Al katkı miktarları ve numune kodları

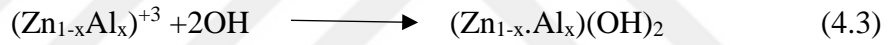
<i>Numune Kodu</i>	<i>Katkı Miktarı</i>
ALZ3	%3
ALZ6	%6
ALZ9	%9



Şekil 4.2. Al katkılı ZnO nanotozunun elde edilme şeması

Hazırlanan çözeltiler mikrodalga fırında 300W güçte 10 dk boyunca ışınlanmıştır. Bu işlemden sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklenen çözelti, süzgeç kağıdına dökülerek vakumda nüçe erleni yardımı ile saf su ve etil alkol ile yıkanarak süzülmüştür. Ardından 60°C'ye ısıtılmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur ve 500°C'de fırında 1 saat tavlansmıştır. Şekil 4.2'de Al katkılı ZnO nanotozlarının elde edilmesi şematik olarak verilmiştir.

Aşağıdaki eşitlikler Al katkılı ZnO sentezini göstermektedir. Eşitlik 4.1'e göre, NaOH suda çözünerek Na^{+2} ve OH^- iyonlarına dağılır. Eşitlik 4.2 ve 4.3'e göre, ZnAc ve AlAc, NaOH'dan gelen OH^- iyonları ile reaksiyona girerek beyaz renkli $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2$ süspansiyon oluşur. Elde edilen süspansiyon $[(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2]$ mikrodalga ışınına (300W) maruz bırakılarak 10 dk reflux edildikten sonra A:ZnO nanotozu elde edilmiştir (Eşitlik 4.4).

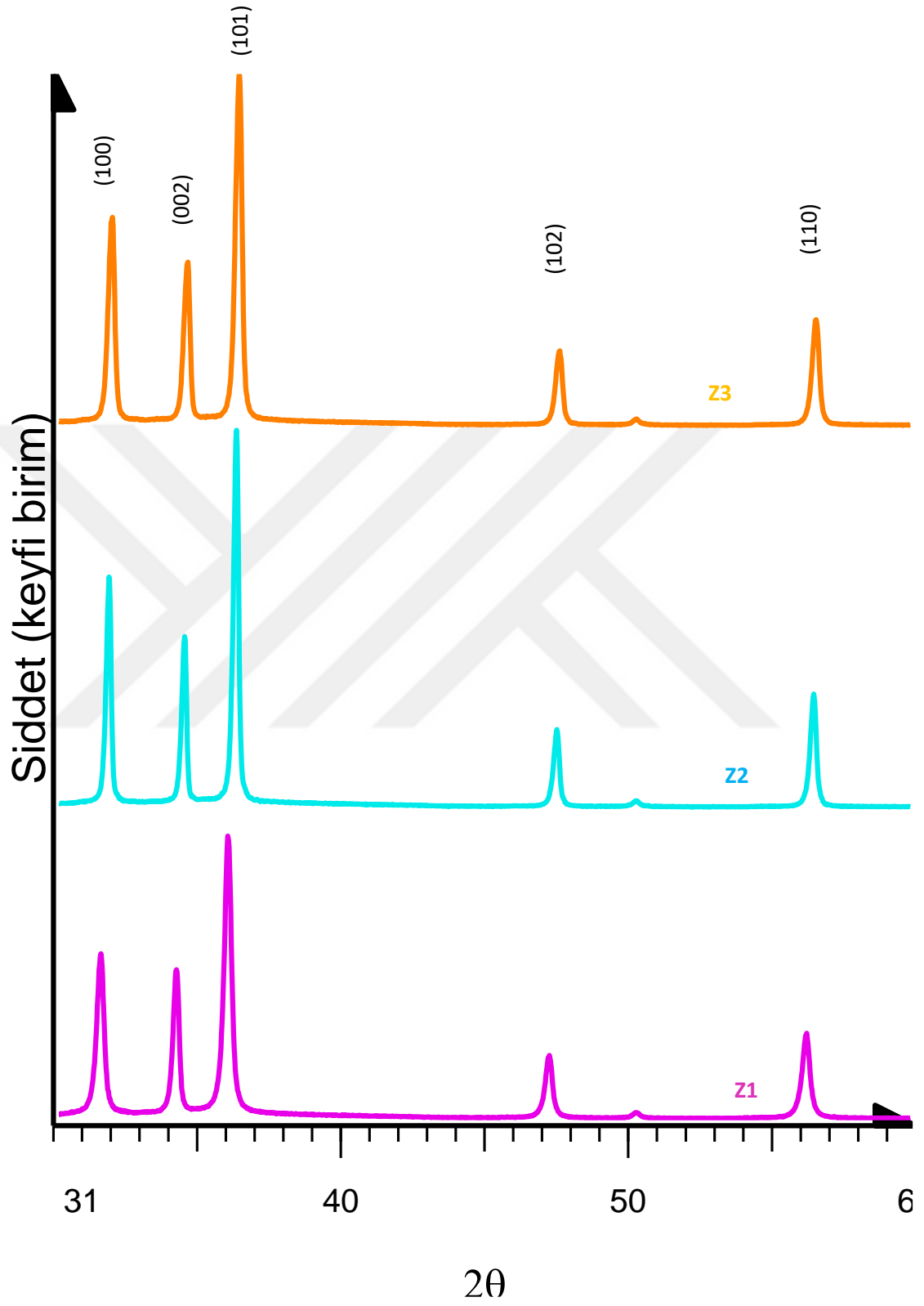


4.2. Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Yapısal Özellikleri

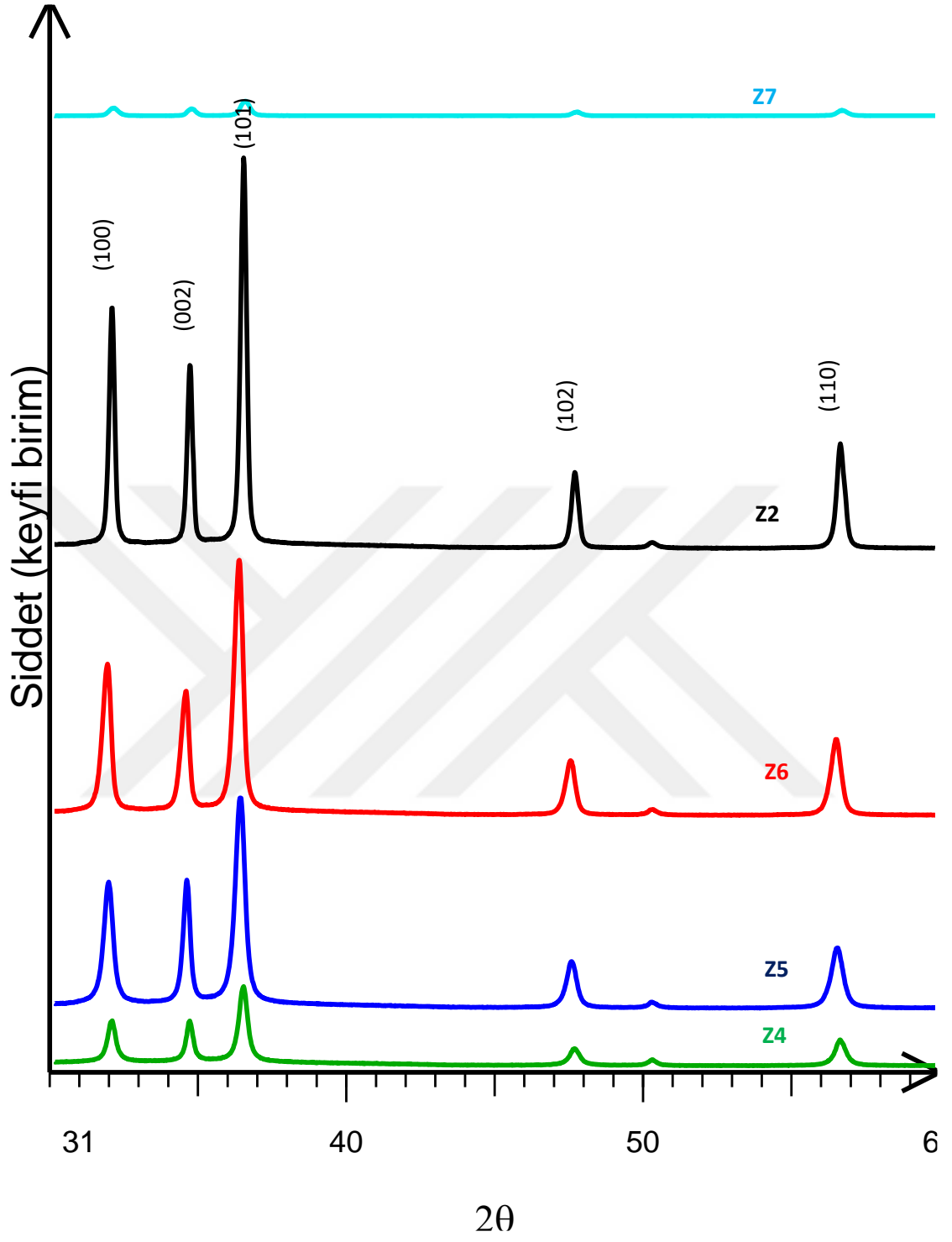
4.2.1. XRD desenleri

Şekil 4.3'te farklı molaritedeki ZnAc çözeltileri ile sentezlenen ZnO nanotozlarının XRD desenleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, bütün nanotozlar hekzagonal polikristal yapıda kristallenmiştir (JPDS Kart no:36-1451, ZnO). ZnO nanotozların yansıma düzlemlerinin, (100), (002), (101), (102) ve (110) olduğu görülmüştür. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi ZnAc çözelti molaritesi arttıkça, pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Z1 nanotozu düşük konsantrasyondan dolayı toz oluşumu görülmemiştir. Bunun sebebinin, süper kritik doygunluk derecesi kritik değeri aştığı için ZnO çekirdeklerinin oluşmadığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ZnO nanotozlarındaki ZnAc'nin çözelti molaritesi arttıkça (002) pikinin şiddetinde arttığı gözlenmiştir. ZnAc molariteleri ve pik şiddetleri incelendiğinde, en şiddetli ve en uygun pikin Z2 kodlu numuneye ait olduğuna karar verildi.

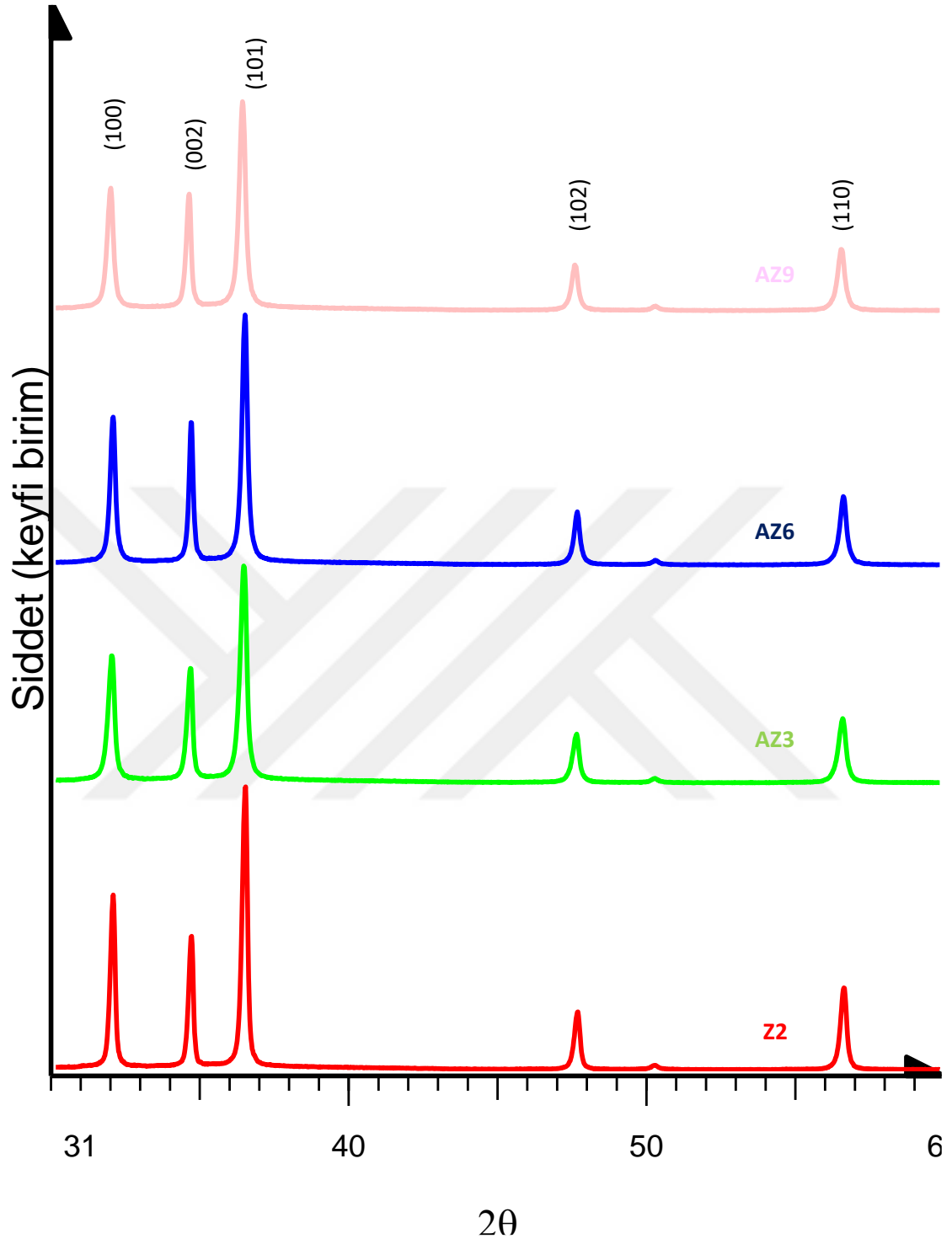
Şekil 4.4'te farklı molaritelerde NaOH çözeltisi kullanılarak sentezlenmiş ZnO nanotozlarının XRD desenleri verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde 5 M NaOH çözeltisi kullanılan Z7'de neredeyse kristallenme gözlenmezken, diğer nanotozların hekzagonal wurtzite polikristal yapıda kristalendiği görülmüştür (JPDS Kart no:36-1451, ZnO). Nanotozların yansıma düzlemlerinin, (100), (002), (101), (102) ve (110) olduğu görülmüştür. Şekil 4.4 incelendiğinde ZnO nanotozlarının Z4'den Z2'ye kadar kristallenmesinin giderek arttığı görülmüştür. OH⁻ kaynağı olarak bilinen NaOH çözelti molaritesinin artması sonucu c-ekseni yönünde ZnO çekirdekleşmesinin arttığı görülmektedir. Buna karşılık Z7 kodlu ZnO nanotozlarının kristallenmesi çok zayıf kalmış ve daha yüksek molaritelerde ZnO çekirdekleşmesi görülmediği için yeterli miktarda toz elde edilememiştir.



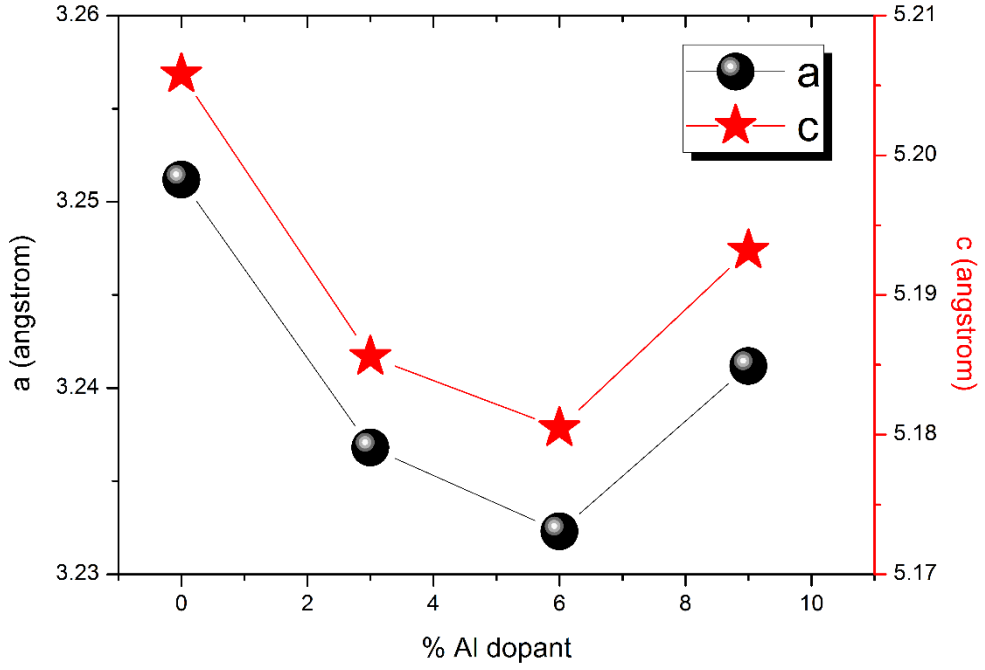
Şekil 4.3. Farklı molaritede ZnAc ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.4. Farklı molaritelerde NaOH ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.5. Farklı molaritelerde Al ile katkılanmış ZnO nanotozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.6. Al katkısı ile örgü parametrelerinin değişimi

Şekil 4.5’de, Al katkılı ZnO nanotozlarının XRD desenleri görülmektedir. Katkılı tüm nanotozların heksagonal wurtzite polikristal yapıda kristallendiği ve (100), (002), (101), (102) ve (110) ZnO piklerine sahip olduğu görülmüştür. Piklerin arasında Al ve AlO₂ piklerine rastlanmamasına karşılık Al katkısının artması ile kristal yapının bozulduğu bu yüzden de pik şiddetlerinin giderek azaldığı gözlemlenmiştir.

Denklem 3.5 kullanılarak, Al katkılı ZnO nanotozların a ve c’nin örgü parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlere ait grafik Şekil 4.5’te verilmiştir. Al⁺³ ve Zn⁺²,nin iyonik yarıçaplarının sırasıyla 0.054 nm ve 0.074 nm olduğu bilinmektedir. Al katkısının artmasıyla örgüdeki Zn atomlarının yerine Al atomları yerleşmiş ve örgü parametreleri bu sebeple artmıştır [72, 73].

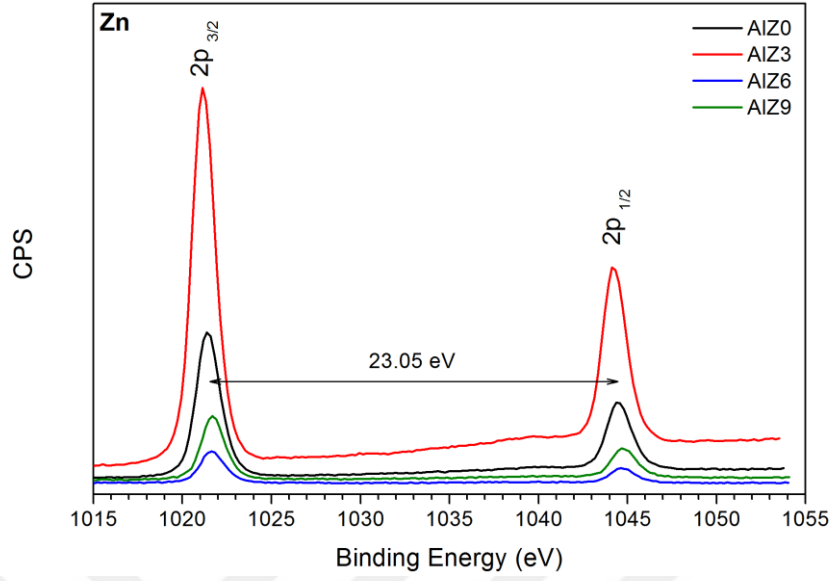
4.2.2. XPS spektrumları

ZnO ve Al katkılı ZnO nanotozlarının kimyasal bileşimini analiz etmek ve yüzeydeki Al ve Zn'nin değerlik durumlarını belirlemek için XPS ölçümleri yapılmıştır. Bunun için, ilk olarak, numunelerin kalibrasyon için yaklaşık 284,6 eV daki C1s piki kullanılmıştır.

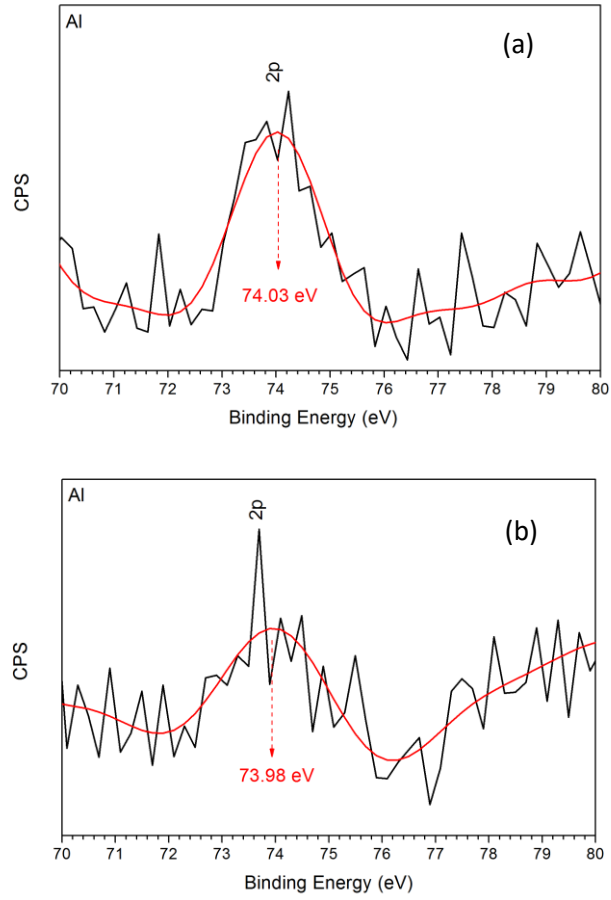
Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının Zn2p spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2}'nin bağlanma enerjilerine ait Zn2p core seviyelerinin çiftli pikleri görülmektedir. Yaklaşık 1021 eV ve 1044 eV'de gözlenen bu pikler arasında 23,05 eV enerji farkı vardır ve şekilden de görüldüğü gibi, Zn2p'nin enerjisi katkıya bağlı olarak daha büyük enerjilere doğru kaymaktadır. Piklerdeki bu kayma Al'ın ZnO nanotozuna katkılındığının bir göstergesidir.

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının O1s spektrumları Şekil 4.8'de verilmiştir. Oksijenin doğasını ya da onun varlığından kaynaklanan kusurları değerlendirmek için O1s pikinin altında en uygun Gaussian bileşenleri oluşturulmuştur. Bu pikler; düşük (530 eV), orta (531,4 eV) ve yüksek (532,5 eV) bağlanma enerjilerini gösteren üç ayrı bölgeye sahiptir. Tüm numuneler için düşük bağlanma enerji değeri, wurtzite yapıdaki ZnO'nun Zn iyonları ile çevrelenmiş O₂ iyonlarına atfedilebilir. Orta bağlanma enerjisinde gözlenen bileşenler ise, oksijen eksikliği olan bölgelerde O₂ iyonlarının varlığını, yüksek bağlanma enerjisindeki bileşenler ise yüzeydeki emilmiş oksijenin varlığına atfedilebilir [34, 36]. Şekilden de görüldüğü gibi, Al konsantrasyonu artarken, ZnO matrisindeki oksijen boşluğunun azaldığı ve yüzeydeki kimyasal olarak emilen oksijen miktarının arttığı görülmektedir.

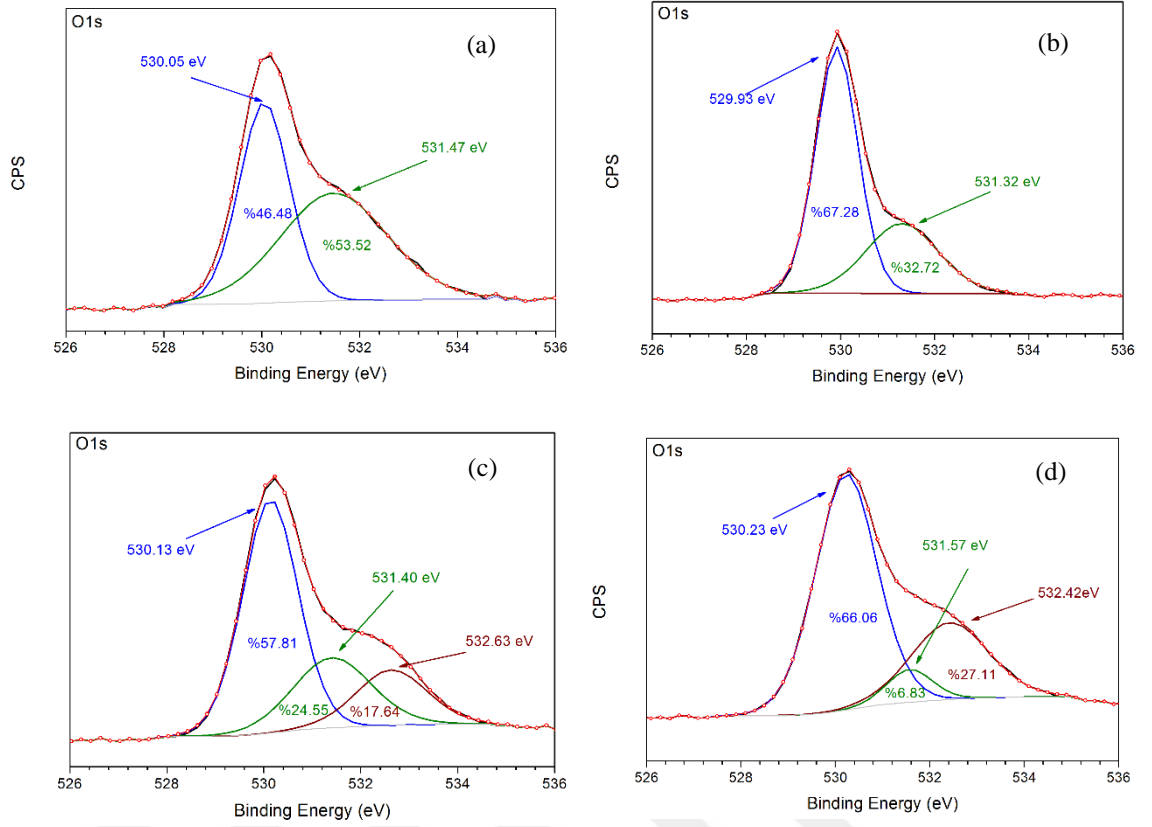
Şekil 4.9'de ALZ6 ve ALZ9 numunelerine ait Al2p spektrumu verilmiştir. ALZ6 ve ALZ9 için sırasıyla 73,98 eV ve 74,3 eV'de bulunan pikler, Al atomlarının O-Al bağı oluşturmak için ZnO örgüsüne başarıyla katkılındığını gösteren Al2p_{3/2}'ye karşılık gelmektedir. Bununla birlikte ALZ6 ve ALZ9 numunelerine ait full XPS spektrumlarında Zn, O, C ve Al elementlerinin varlığı tespit edilmiş ve sırasıyla Al konsantrasyonları %0,8 ve %1,2 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. Katkısız ve Al katkı ZnO nanotozları için Zn 2p spektrumu.



Şekil 4.8. Al2p spektrumları (a) AlZ6 ve (b) AlZ9



Şekil 4.9. O 1s spektrumu (a) katkısız, (b) AlZ3, (c) AlZ6, (d) AlZ9

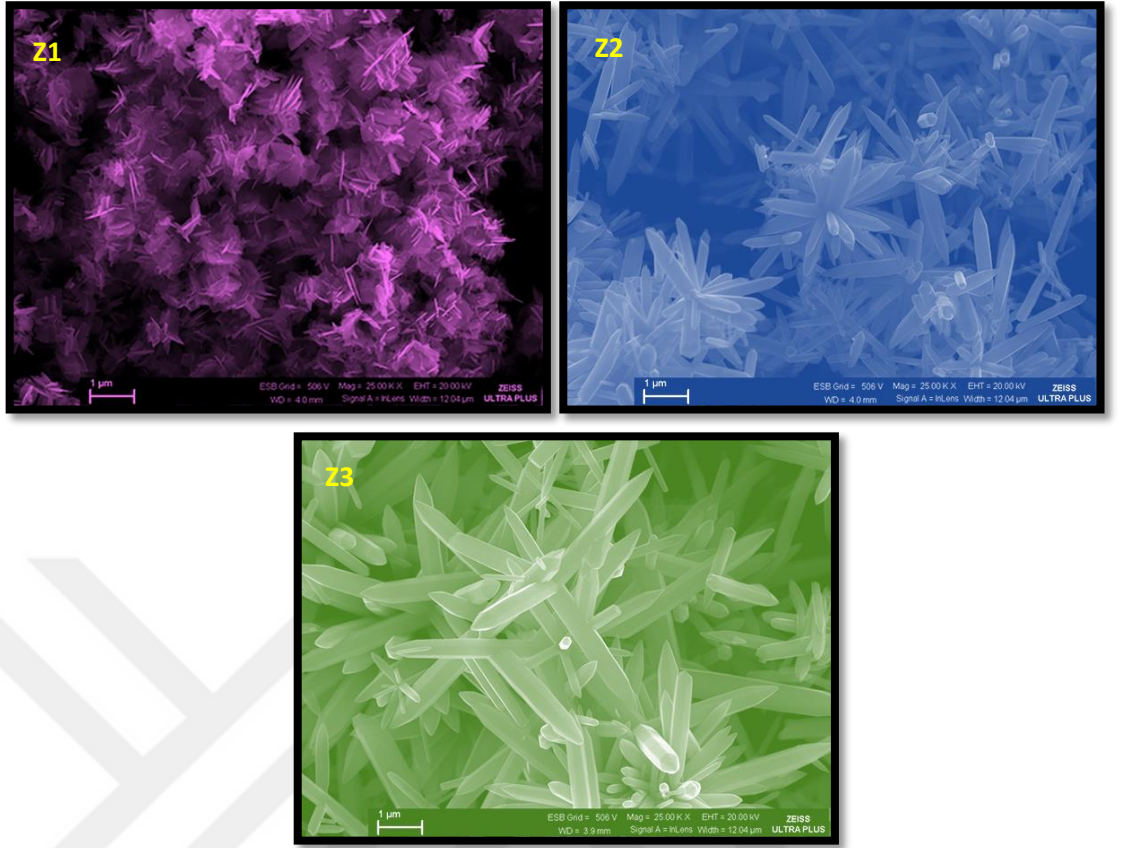
4.3.Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Morfolojik Özellikleri

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının morfolojik özellikleri SEM kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.10'da farklı molaritelerde ZnAc ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Z1 nanotozunun tabaka benzeri bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Z1 nanotozundan sonra ZnAc çözelti molaritesi arttıkça çubuk morfolojisinden oluşan yapının büyük ölçüde çiçek benzeri bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Daha yüksek molaritelerde, çiçek benzeri yapıdaki çubukların yaklaşık iki kat büyüdüğü tespit edilmiştir. Buradan yola çıkarak, çubuk çapının ZnAc molaritesine kuvvetle bağlı olduğu görülmüştür. Bu büyüme mekanizması Gaashani tarafından da önerilmiştir [77]. Gaashani'ye göre, daha büyük çubuklar daha küçük çubuklardan daha iyi elektriksel ve yapısal özelliklere sahip olduğundan tercih edilirler. Şekil 4.10'da bu öneriyi destekler nitelikte bulunmuştur.

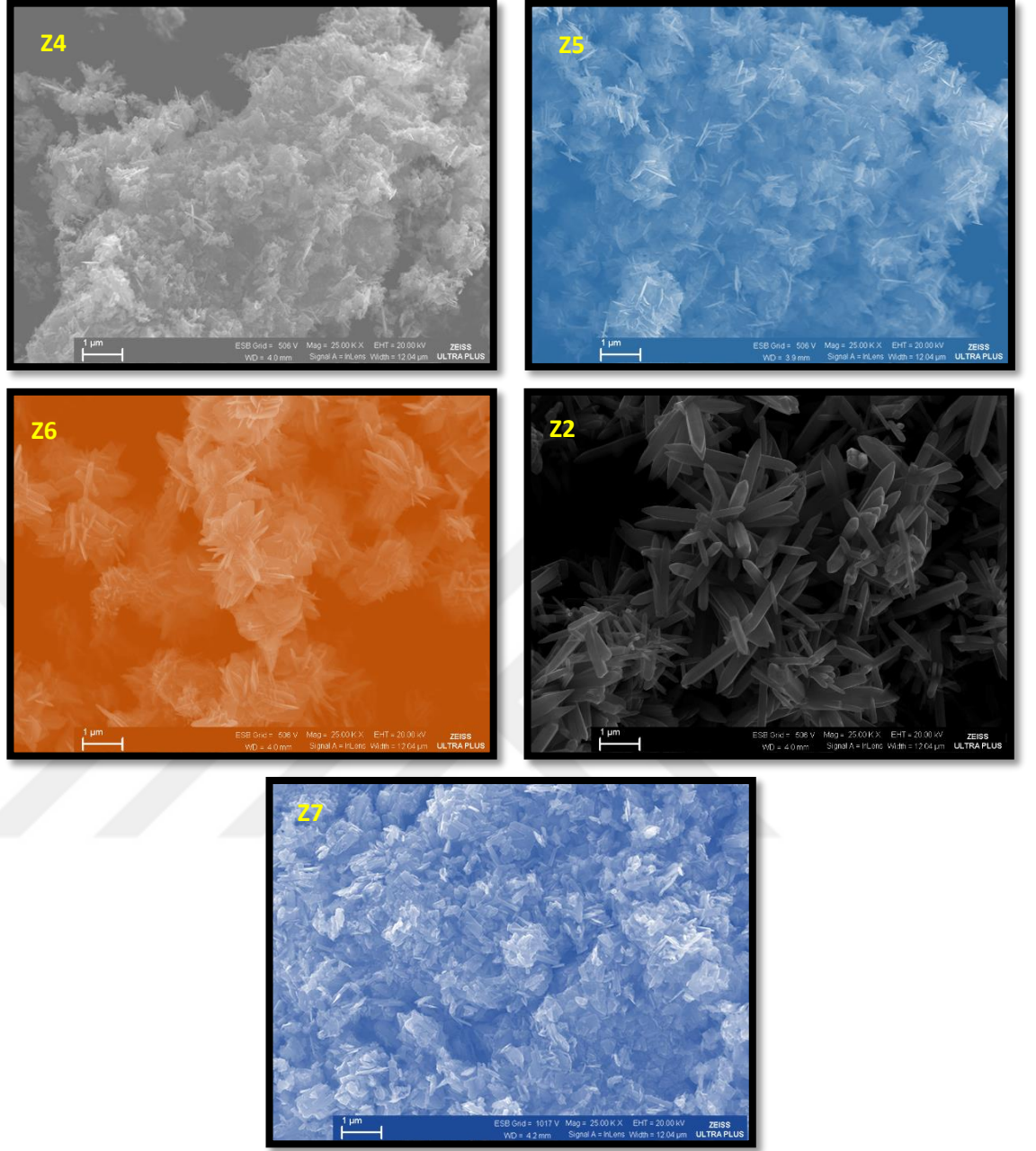
Şekil 4.11'de farklı NaOH molaritelerindeki çözeltilerden elde edilmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler, ortalama çubuk boyutunun NaOH molaritesine bağlı olduğunu ve NaOH molaritesinin artması ile önceleri tabaka benzeri yapıdan oluşan ZnO nanotozlarının çubuk benzeri yapıya dönüştüğü göstermiştir. Düşük NaOH çözelti molaritesi, düzensiz yapılar oluşmasına neden olurken çözelti molaritesi arttıkça önce çubuk sonra çiçek benzeri yapıya dönüşmesine sebep olmuştur. Bu dönüşümün nedeni olarak, OH⁻ iyonlarının Zn⁺² iyonları tarafından çekilerek Zn-O iyonlarını oluşturması gösterilmiştir [78].

Z1'den Z8'e kadar tüm nanotozların XRD sonuçları ve SEM desenleri uyum içinde çıkmıştır. Molariteye bağlı olarak en iyi kristallenmenin ve büyümenin Z2 nanotozu olduğuna karar verilmiş ve katkılama işlemi için seçilmiştir.

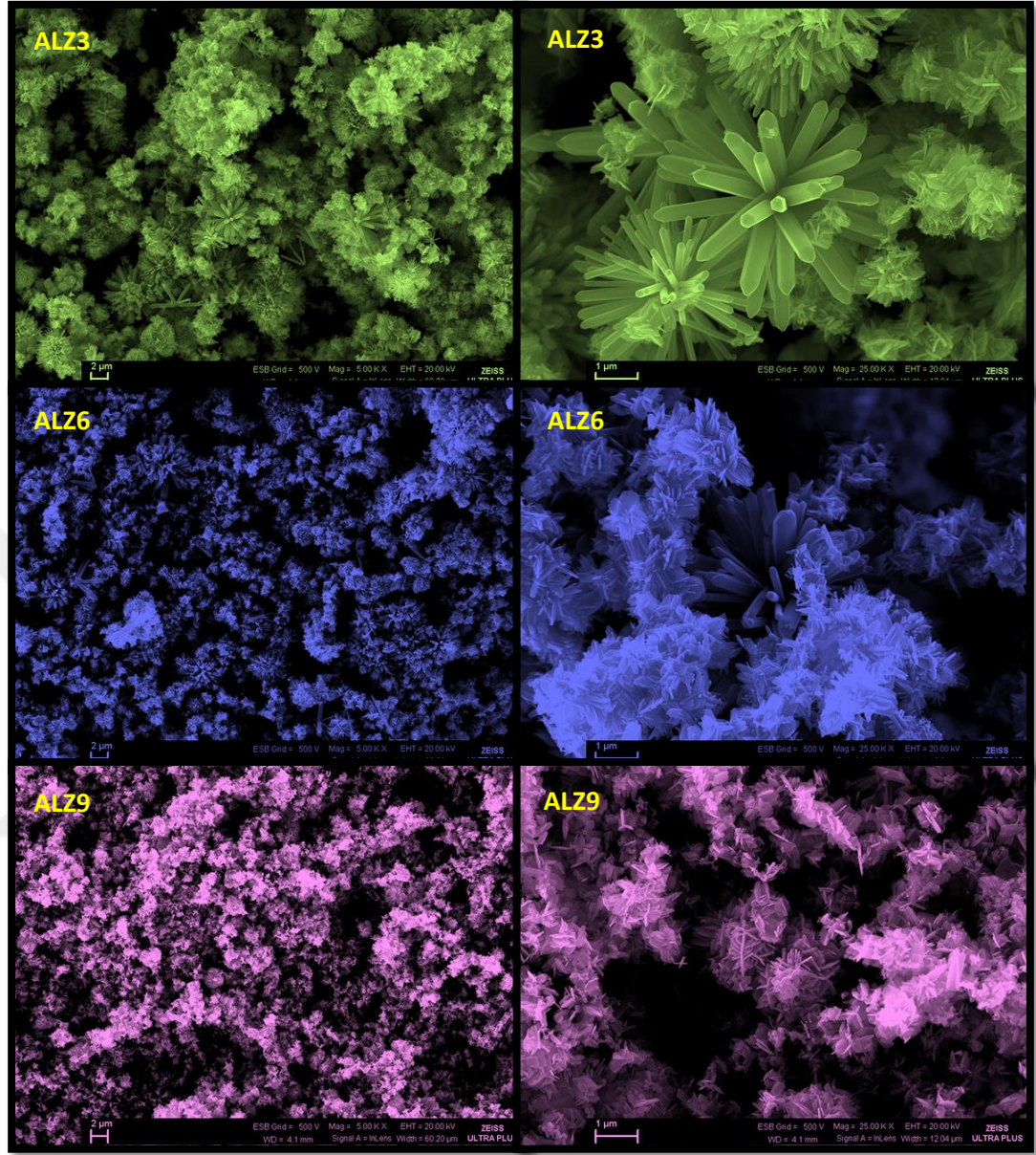
Şekil 4.12'de farklı molaritelerde Al ile katkılanarak sentezlenmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi Al katkı miktarı arttıkça çiçek benzeri yapıdan tabaka benzeri yapıya dönüşmüştür. Kristal boyutlarında Al katkı miktarı ile değişim gözlenmiştir. En iyi kristallenme ALZ3 nanotuzunda görülmüştür. Sonuçlar, XRD verileri ile uyum içinde çıkmıştır. Özetle tüm numunelere bakıldığında, kristallenmenin molariteden ve katkılamadan etkilendiği belirgin bir şekilde görülmüştür.



Şekil 4.10. Farklı molaritelerde ZnAc ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri.



Şekil 4.11. Farklı molaritelerde NaOH ile sentezlenmiş ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri.



Şekil 4.12. Farklı molaritelerde Al ile katkılanmış ZnO nanotozlarının SEM görüntüleri (sol taraf:25.00 kx sağ taraf:100.00 kx.)

Katısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının yapısal ve morfolojik özelliklerini içeren çalışma uluslararası bir konferansta sunulmuştur [79].

4.4. Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Optik Özellikleri

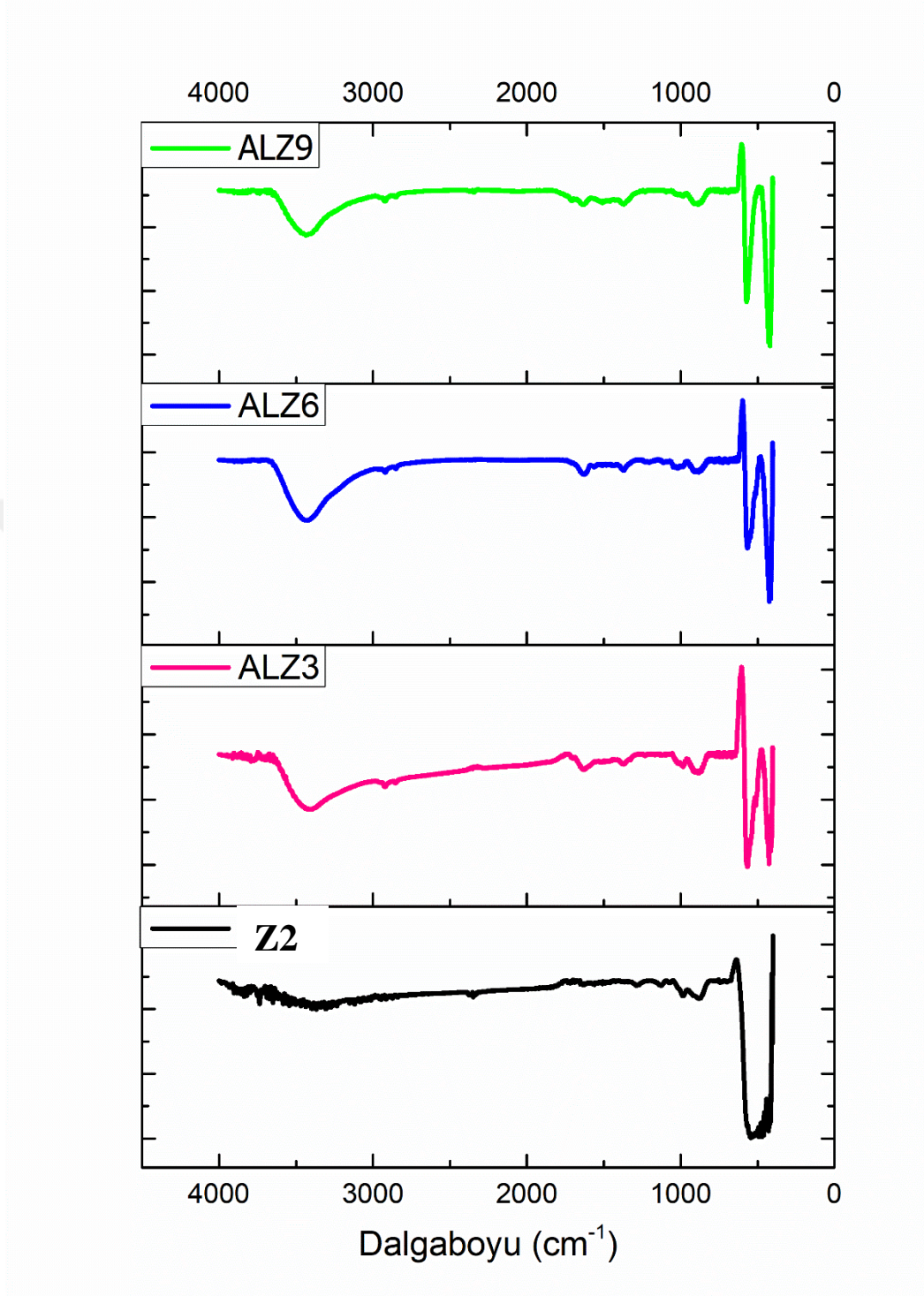
4.4.1. FT-IR Analizleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanarak, nanotozların moleküler yapısını incelenmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. FT-IR ölçümleri oda sıcaklığında potasyum bromür (KBr) metodu kullanılarak, 400-4000 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. FT-IR çalışması için katkısız ve Al katkılı nanotozların herbirinin 1 mg'ı, 99 mg KBr ile karıştırılarak pelet haline getirilmiştir. Pelet basılmadan önce KBr bileşiği etüvde bir süre bekletilmiş, böylece ölçüm esnasında KBr içindeki sudan kaynaklanan gereksiz piklerin oluşması engellenmeye çalışılmıştır.

Şekil 4.13'deki katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının FT-IR desenleri verilmiştir. 3000-3600 cm^{-1} aralığındaki pikler O-H gerilmesinden, 870 cm^{-1} civarındaki pikler ise H-O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, Z7 nanotozunda 480 cm^{-1} civarında Zn-O gerilmesi, geniş ve uzun bir tane pikten oluşmuştur. Katkılama işleminin ardından Tablo 4.3'te verilen değerler incelendiğinde dalgaboyu değerlerinin giderek azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda Zn-O gerilmesinin piki içeri doğru bükülmüştür. Bu bükülmeye sebep olarak, Al katkısının Al-O bağı oluşturması gösterilmiştir [80].

Tablo 4.3. Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının dalgaboyu değerleri

	<i>Dalgaboyu (cm^{-1})</i>			
	<i>Z7</i>	<i>AlZ3</i>	<i>AlZ6</i>	<i>AlZ9</i>
<i>O-H Gerilmesi</i>	3465,5	3387,14	3387,14	3432,5
<i>Zn-O Gerilmesi</i>	484,28	428,18	428,18	428,18
<i>H-O-H Eğilme Titreşimi</i>	870,33	876,11	881,06	870,33



Şekil 4.13. Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının FT-IR desenleri

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini içeren çalışma ulusal bir konferansta olarak sunulmuştur [84].

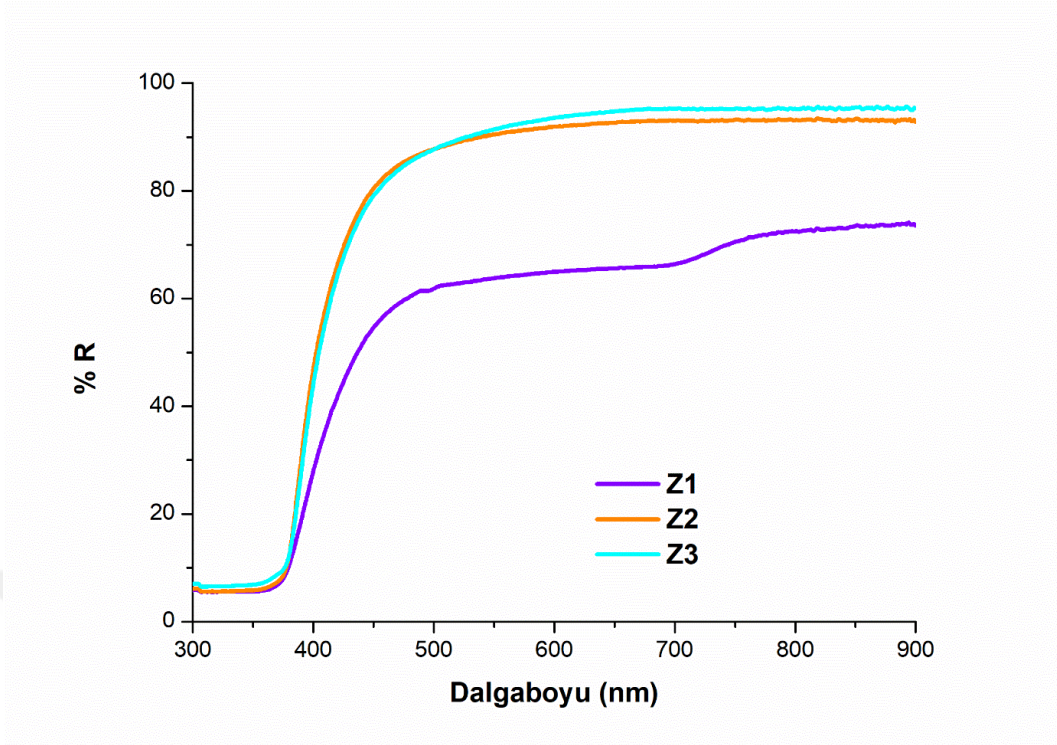
4.4.2. UV-Vis Analizleri

Şekil 4.14-16'de katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının %R'ye karşılık λ grafiği, Şekil 4.17-19'da bu nanotozların Kubelka-Munk grafikleri verilmiştir. Tablo 4.4'de nanotozların ortalama % R değerleri ile E_g değerleri verilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, farklı molaritelerde hazırlanmış ZnAc çözeltilerinden sentezlenen ZnO nanotozların E_g değerlerinde (Şekil 4.17) değişikliğe sebep olmazken, % R değerleri (Şekil 4.14) ZnAc molaritesi arttıkça artış göstermiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde ise, artan NaOH molaritesinin % R değerini arttırdığı ancak Z7 nanotozunun % R değerini azalttığını göstermiştir. Aynı durum, E_g değerlerinde de görülmektedir (Şekil 4.18). Yapılan katkı sonucu elde edilen nanotozların Şekil 4.16 ve 19'da sırasıyla verilen % R ve E_g değerlerinin, Al katkısının artırılmasıyla arttığı görülmüştür. Burstein- Moss etkisi, optik bant aralığının Al katkısı ile birlikte artışını açıklamak için uygun bir teoridir. Burstein-Moss etkisine göre, iletim bandındaki taşıyıcı konsantrasyonun artırılması Fermi enerji seviyesinin iletim bandına hareket etmesine sebep olur. XPS ölçümleri sonucunda ZnO örgüde Zn^{+2} atomlarının Al^{+3} atomları ile yer değiştirdiği gözlemlendiği için Al katkısı ile iletim bandındaki taşıyıcı konsantrasyonu artmış ve bunun sonucunda yasak enerji aralığının artmasına sebep olmuştur [85].

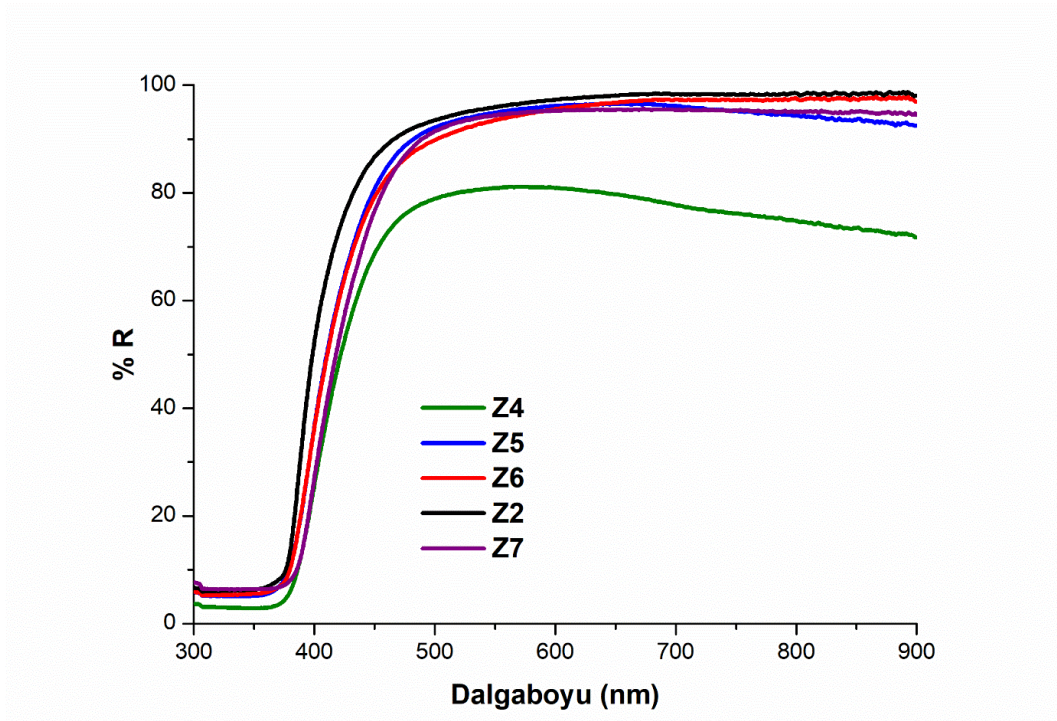
Al katkılı ZnO nanotozlarının optik özellikleri ile ilgili çalışma uluslararası bir kongrede sunulmuştur [86].

Tablo 4.4. Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının ortalama % R ve E_g değerleri

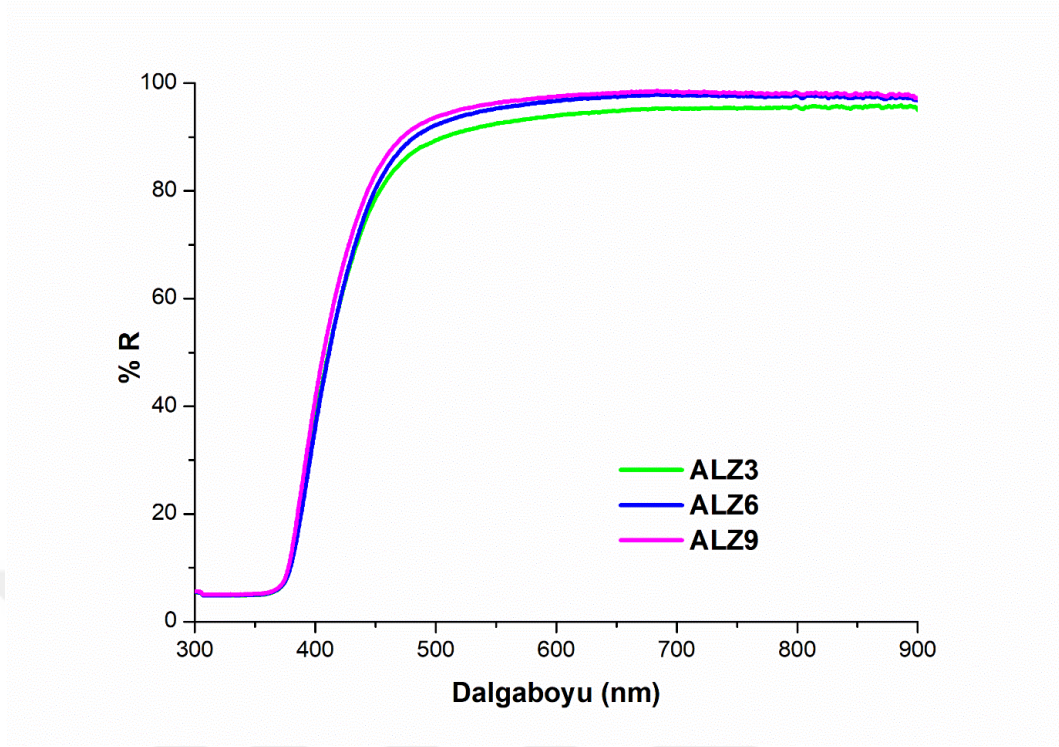
Nanotozların kodu	% R	E_g (eV)
Z1	63	3,21
Z2	89	3,23
Z3	89	3,21
Z4	75	3,17
Z5	90	3,21
Z6	90	3,22
Z2	88	3,23
Z7	89	3,15
AlZ3	89	3,23
AlZ6	91	3,24
AlZ9	93	3,25



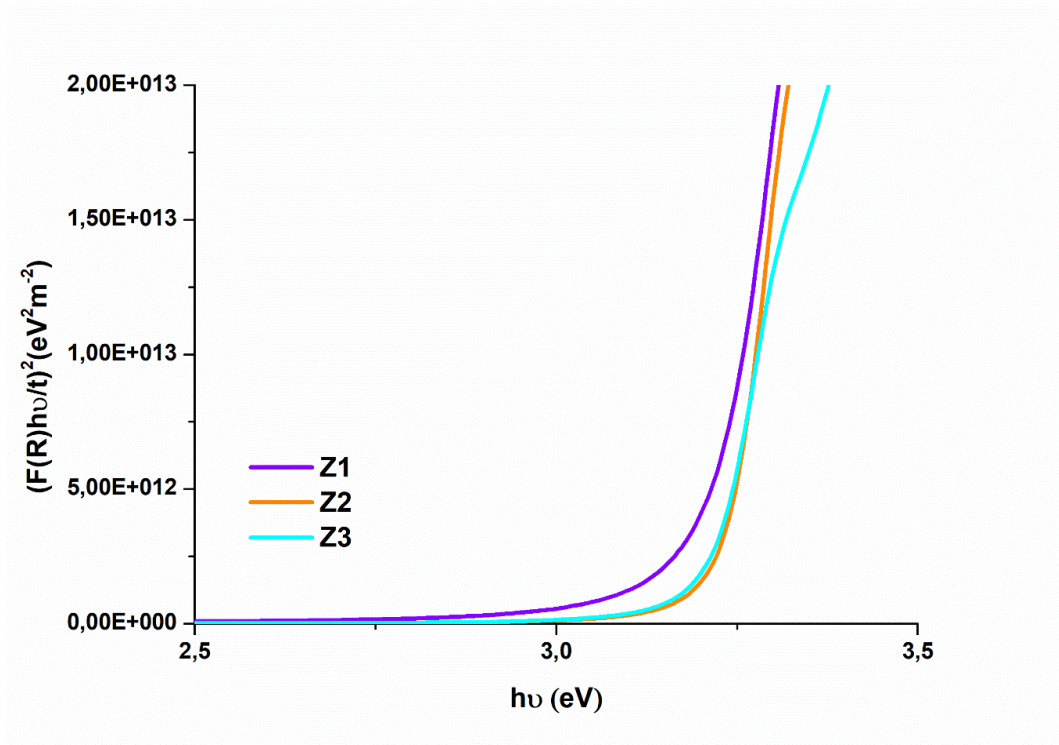
Şekil 4.14. Farklı ZnAc molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının dağılık yansımaya spektrumu



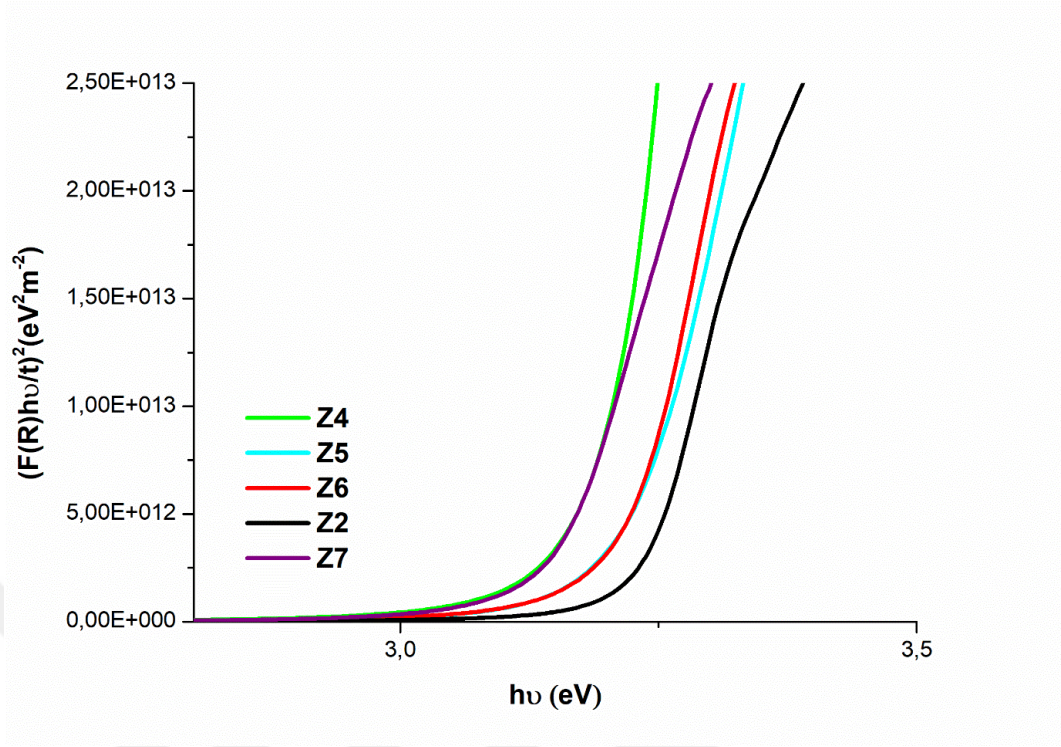
Şekil 4.15. Farklı NaOH molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının dağılık yansımaya spektrumu



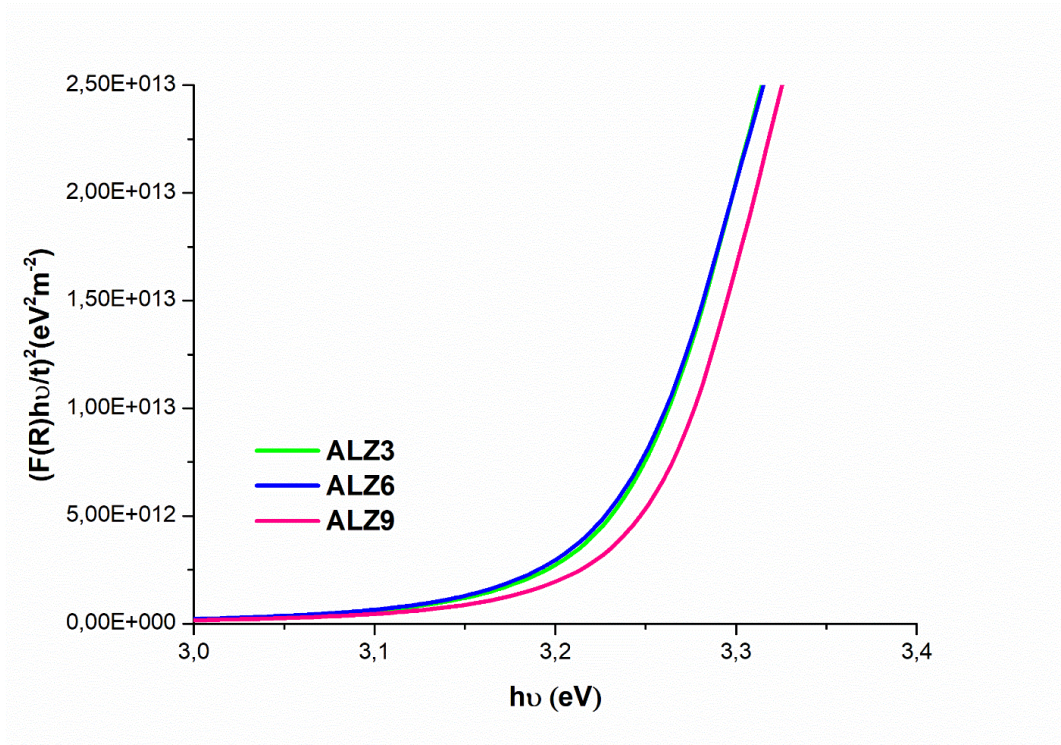
Şekil 4.16. Al katkılı ZnO nanotozlarının dağınık yansıma spektrumu



Şekil 4.17. Farklı ZnAc molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının Kubelka-Munk grafiği



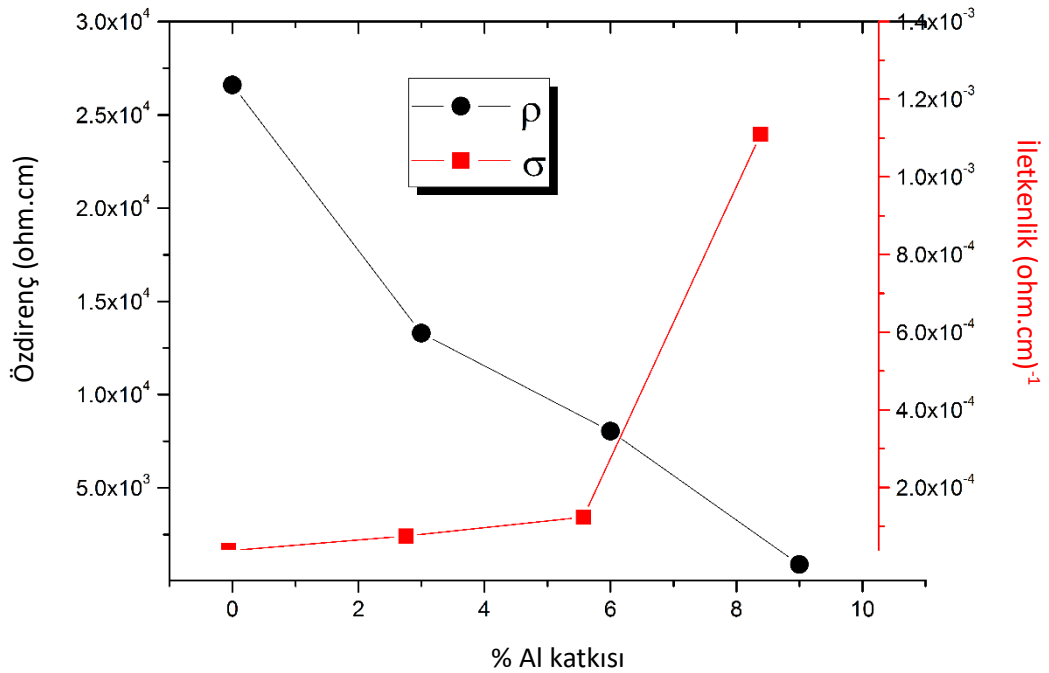
Şekil 4.18. Farklı NaOH molaritelerinde sentezlenmiş ZnO nanotozlarının Kubelka-Munk grafiği



Şekil 4.19. Al katkılı ZnO nanotozlarının Kubelka-Munk grafiği

4.5. Katkısız ve Al katkılı ZnO Nanotozların Elektriksel Özellikleri

Al katkısının ZnO nanotozları üzerindeki elektriksel etkilerinin incelenmesi için özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.17’de verilmiştir. Elektriksel direnç değeri, iki problu yöntem ile ölçülmüş, özdirenç ve iletkenlik değerleri sırası ile denklem (3.12) ve (3.13) ile hesaplanmış ve grafik olarak Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20’de, katkısız ZnO nanotozunun iletkenliği oldukça düşük, özdirençinin ise çok yüksek. olduğu görülmektedir. Al katkı molaritesinin artması ile birlikte iletkenliğin arttığı, özdirençin azaldığı gözlenmiştir. Huang ve ark. göre, Al^{+3} iyonunun yarıçapının Zn^{+2} ’nin iyonik yarıçapından daha küçük olması, kolayca örgünün içine dahil olmasını sağlamıştır. Dahil olan her Zn^{+2} atomu, taşıyıcı konsantrasyonunu artırarak, özdirençin azalmasına, iletkenliğin ise artmasına sebep olmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir [39].



Şekil 4.20. Al katkı miktarı ile değişen özdirenç ve iletkenlik değerleri

Katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozlarının yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerini içeren çalışma uluslararası SCI kapsamında bir dergide yayınlanmıştır [87].

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanılarak katkısız ve Al katkılı ZnO nanotozları elde edilmiştir. Başlangıç çözelti tipi ve molaritesinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan araştırmalar, her parametrenin morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Değişen molarite ve farklı katkı oranlarının nanotozların yapısal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Sırasıyla farklı ZnAc ve NaOH molariteleri ile yapılan deneylerde ZnAc molaritesinin artması ile (002) pikinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Pik şiddetlerine bakıldığında en iyi kristallen nanotozun Z2 olduğu tespit edilmiş ve NaOH molariteleri değiştirilirken bu numune kullanılmıştır. NaOH molaritesinin düşük olduğu durumlarda düzensiz yapılardan oluşan nanopartiküller oluşurken, molaritenin yükseldiği durumlarda kristallenmenin giderek arttığı görülmüştür. Fakat 5M'da kristallenmenin zayıflamasından dolayı ZnO çekirdeklenmesi oluşmamış ve toz elde edilememiştir. Yapılan deneyler sonucu en uygun değer 4M NaOH olduğuna karar verilmiş ve katkılanmak için Z2 nanotozu seçilmiştir. Al katkısı yapılan nanotozlarda pik şiddetinin katkı ile birlikte giderek azaldığı görülmüştür. Örgü parametrelerinin hesaplanması ile de Zn atomlarının yerine Al atomlarının yerleştirildiği tespit edilmiştir.

Morfolojik özellikler incelendiğinde ZnAc molaritesinin artırılması ile çubuk benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür. Molarite miktarının artması sonucu çubuk boyutlarının arttığı görülmüş ve nanoboyut da malzeme üretimi yapılmak istendiği için Z2 nanotozu seçilmiştir. NaOH molaritesi artırılması ile ZnO nanotozunun sırasıyla düzensiz yapıdan çubuk benzeri yapıya daha sonra çiçek benzeri yapıya dönüştüğü görülmüştür. ZnO nanotozları Al ile katkılандıkça ise çubuk benzeri yapının tabaka benzeri yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir.

Kimyasal bileşimi analiz etmek ve özellikle yüzeydeki Al ve Zn'nin değerlik durumlarını belirlemek için yapılan XPS ölçümlerinde, Al konsantrasyonlarının AlZ6 ve AlZ9 için sırasıyla % 0,8 ve % 1,2 olduğu tespit edilmiş, AlZ3 için bir değer gözlenememiştir. Tüm numunelerde Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'nin bağlanma enerjisine atanan Zn 2p core seviyelerinin çiftli çift piklerini göstermektedir. Yaklaşık 1021 eV ve 1044 eV'de gözlenen bu pikler arasında 23,05 eV enerji vardır ve bu şekilden de görüldüğü gibi, Zn 2p'nin enerji değerinden daha büyük bir enerji değerine doğru kayma olduğu tespit edilmiştir. Piklerdeki bu kayma Al'ın ZnO örgüsüne dahil olduğu ile

ilişkilendirilebilir. AlZ6 ve AlZ9 için sırasıyla 73,98 eV ve 74,3 eV’de bulunan piklerin, Al atomlarının O-Al bağı oluşturmak için ZnO örgüsüne başarıyla eklendiğini gösteren Al 2p_{3/2}’ye karşılık gelmektedir.

Tüm ZnO nanotozların yasak enerji aralığı değerleri, Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak bulunmuştur. ZnAc molaritesindeki artış, yasak enerji aralığı değeri herhangi bir değişikliğe neden olmamakla birlikte, NaOH molaritesindeki artış, ZnO nanotozlarının yasak enerji aralığı değerleri artmıştır. Yapılan katkı sonucu elde edilen nanotozların % R ve E_g değerlerinin, Al katkısının arttırılmasıyla arttığı görülmüştür

Yapısal ve morfolojik ölçümlerde elde edilen parametreler sonucunda karar verilen katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO nanotozlarının elektriksel özellikleri incelenmiştir. Nanotozlarda bulunan Al⁺³ iyonlarının varlığı, ZnO nanotozlarının elektriksel iletkenlik ve direnç değerlerinin iyileştirilmesine sebep olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] J. Wojnarowicz, R. Mukhovskiy, E. Pietrzykowska, S. Kusnieruk, J. Mizeracki, W. Lojkowski (2016), Microwave Solvothermal Synthesis and Characterization of Manganese-doped ZnO Nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7, 721–732.
- [2] C. Aktürk (2013), ZnO Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [3] E. Wolska-Kornio, J. Kaszewski, B.S. Witkowski, L. Wachnicki, M. Godlewski (2016), The Effect of Annealing on Properties of Europium Doped ZnO Nanopowders Obtained by a Microwave Hydrothermal Method, *Optical Materials*.
- [4] S.H. Lee, G. Kim, J.W. Lim, K.-S. Lee, M.G. Kang (2018), High-performance ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga multilayered transparent electrodes targeting large-scale perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 186 378–384.
- [5] X. Zhou, J. Yang, J. Cheng, Y. Qiang, H. Shi, Y. Xie (2018), High-efficiency ZnO/NiO composite photoanodes with Zn(Ac)₂ ethanol solution-processed for dye-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*. 765 287–298.
- [6] T. Voss, S.R. Waldvogel (2017), Hybrid LEDs Based on ZnO Nanowire Structures, *Materials Science in Semiconductor Processing* 69 52–56.
- [7] Y. Zhang, Y. Liu, L. Zhou, D. Liu, F. Liu, F. Liu, et al. (2018), The role of Ce doping in enhancing sensing performance of ZnO-based gas sensor by adjusting the proportion of oxygen species, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 273 991–998.
- [8] J. Xu, S. Li, L. Li, L. Chen, Y. Zhu (2018), Facile fabrication and superior gas sensing properties of spongelike Co-doped ZnO microspheres for ethanol sensors, *Ceramics International*. 44 (2018) 16773–16780.
- [9] F. Kharchouche, S. Belkhiat (2018), Effect of spark plasma sintering on microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 16238–16247.

- [10] P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, J. He (2017), Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium, *Ceramics International*. 44 (2018) 1168–1171.
- [11] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, S. Aksoy, F. Yakuphanoglu (2014), Effect of channel thickness on the field effect mobility of ZnO-TFT fabricated by sol gel process, *Journal of Alloys and Compounds*. 621 (2015) 189–193.
- [12] K. Ocakoglu, Sh.A. Mansour, S. Yildirimcan, Ahmed A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu (2015), Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 362–368.
- [13] L.F. Koao, B.F. Dejene, F.G. Hone, H.C. Swart, S.V. Motloung, T.E. Motaung, (2018), Effects of octadecylamine molar concentration on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanostructure prepared by homogeneous precipitation method, *Journal of Luminescence*. 200 206–215.
- [14] M. Zare, K. Namratha, K. Byrappa, D.M. Surendra, S. Yallappa, B. Hungund (2018), Surfactant assisted solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antimicrobial and antioxidant properties, *Journal of Materials Science & Technology*. 34 1035–1043.
- [15] E.T. Seid, F.B. Dejene, Z.N. Urgessa, J.R. Botha (2018), Refluxed sol--gel synthesized ZnO nanopowder with variable zinc precursor concentrations, *Applied Physics A*. 124 738.
- [16] Q. Liang, F. Qiao, X. Cui, X. Hou (2019), Controlling the morphology of ZnO structures via low temperature hydrothermal method and their optoelectronic application, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 89 154–160.
- [17] <http://www.sciencedirect.com/science/search> (Erişim tarihi:Ağustos 2019)
- [18] B. Diyarbakır (2011), Sol-Jel Yöntemi ile Büyütülen Katkısız ve Ni Katkılı ZnO Yarıiletkenlerinin Yapısal ve Optiksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.

- [19] M. Çavaş (2011), Nano Yapılı Metal Oksit Yarıiletkenler Kullanılarak Foto Diyotların Üretilmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Anabilim Dalı.
- [20] Özgür, Ü., Aliyov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., ve Morkoç, H.(2005), A 105 comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98, 041301.
- [21] K. A. Adegoke, M. I. H. Louis (2018), Photocatalytic Conversion of CO₂ Using ZnO Semiconductor by Hydrothermal Method, *Pak. J. Anal. Environ.Chem.* Vol.19,No.1,1–27.
- [22] Sahoo, T., Kim, M., Lee, M. H., Jang, L. W., Jeon, J. W., Kwak, J. S., Ko, I. Y., Lee, I. H. (2010). Nanocrystalline ZnO thin films by spin coating-pyrolysis method. *J. Alloys Compd.*, 491 (1–2), 308–313.
- [23] M. O. Özer (2006), Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Solvotermal Yöntemle Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [24] B. Kayhan (2011), Ni-Katkılı ZnO Nanokristal Filmlerin Elektriksel İletim Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı.
- [25] Y. Caglar, K. Görgün, S. Ilıcan, M. Caglar, F. Yakuphanoğlu (2016), Magnesium-doped zinc oxide nanorod–nanotube semiconductor/p-silicon heterojunction diodes, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 122 0–11.
- [26] F. Maldonado, A. Stashans, Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Volume 71, May 2010, Pages 784-787
- [27] T. Özdemir (2013), Nötronlara Maruz Kalan ZnO:Al İnce Filmlerde Optik Modelin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Ana Bilim Dalı,.
- [28] C. Tsay, W. Hsu (2013), Sol-gel Derived Undoped and Boron-Doped ZnO Semiconductor Thin Films: Preparation and Characterization, 7425-7432.

- [29] M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, G. Neri (2014), Al-Doped ZnO for Highly Sensitive CO Gas Sensors, *Sensors and Actuators B* 196 413–420.
- [30] S. Liang, L. Zhu, G. Gai, Y. Yao, J. Huang, X. Ji, et al. (2014), Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property, *Ultrasonics Sonochemistry*. 21 1335–1342.
- [31] M. Jianzhong, J. Liu, Y. Bao, Z. Zhu, H. Liu (2013), Morphology-photocatalytic properties-growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis, *Crystal Research and Technology*. 48 251–260.
- [32] K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung, L.W. Ji, S.J. Chang, S.J. Young, Y.J. Hsiao (2008), The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles, *Applied Surface Science* 254 5791–5795.
- [33] A Akdağ, H. F. Budak, M. Yılmaz, A. Efe, M. Büyükaydın, M. Can, G. Turgut, E. Sönmez (2016), Structural and Morphological Properties of Al doped ZnO Nanoparticles, *Journal of Physics: Conference Series* 707 012020.
- [34] A. Shui, S. Wang, H. Wang, X. Cheng (2009), Preparation and Properties for Aluminum-Doped Zinc Oxide Powders with the Coprecipitation Method, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117 [5] 703-705.
- [35] A.N. Mallika, A. RamachandraReddy, K. SowriBabu, K. Venugopal Reddy, Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International* 40 (2014) 12171–12177.
- [36] M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, G. Neri (2014), Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors, *Sensors and Actuators B* 196 413–420.
- [37] R. Mahdavi, S. Siamak Ashraf Talesh (2017), Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles, *Advanced Powder Technology* 28 1418–1425.

- [38] L. Jule, F. Dejene, A. G. Ali, K. Roro, B. Mwakikunga (2017), Defect-induced room temperature ferromagnetic properties of the Al-doped and undoped ZnO rod-like nanostructure, *Materials Letters* 199 151–155.
- [39] Z. Chen, G. Zhan, Y. Wu, X. He, Z. Lu (2017), Sol–gel-hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO nanopowders with controllable morphology, *Journal of Alloys and Compounds* 587 692–697.
- [40] B. Chouchene, T. B. Chaabane, K. Mozet, E. Giro, S. Corbel, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider, *Porous* (2017), Al-doped ZnO rods with selective adsorption properties, *Applied Surface Science* 409 102–110.
- [41] S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang (2009), Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod-like whiskers, *Journal of Alloys and Compounds* 486 L24–L26.
- [42] J.H. Shin, J.Y. Song, H.M. Park (2009), *Mater. Lett.* 63 145.
- [43] A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. (2011), Chakradhar, *Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc.* 81 53–58.
- [44] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, X. Ding, J (2009), *Phys.: Condens. Matter*, 21, pp. 145803-145807
- [45] Z. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, J. Wei, J. Zhan, X. Jing, H. Liu, Z. Xu, H. Cheng, X. Wang, Z. Zheng (2009), *Mater. Lett.* 63 130.
- [46] P. Rai, H.M. Song, Y.S. Kim, M.K. Song, P.R. Oh, J.M. Yoon, Y.T. Yu (2012), *Mater. Lett.* 68 90.
- [47] Y. Çağlar, K. Görgün, S. Aksoy (2015), Effect of deposition parameters on the structural properties of ZnO nanopowders prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 138 617–622.
- [48] L-Y, Meng, B. Wang, M-G, Ma, K-L Lin (2016), The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials, *Materials Today Chemistry* 1-2 63e83.

- [49] R. Schmidt, J. P. Gonjal, E. Moran, Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles, CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology, ISBN: 978-1-4665-8034-3
- [50] P. Rai, H-M. Song, Y-S. Kim, M-K. Song, P-R. Oh (2012), *Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application*, Materials Letters 68 90–93.
- [51] [https://www.johnmorrisgroup.com/AU/Product/126930/MARS-6,Microwave-Digestion-System.\(01.07.2019\)](https://www.johnmorrisgroup.com/AU/Product/126930/MARS-6,Microwave-Digestion-System.(01.07.2019))
- [52] http://www.vizyon21y.com/documan/Genel_Konular/Bilim_Teknoloji/Elektromanyetik_Dalgalar/Mikrodalgalar_ve_Uygulamalari.pdf (Erişim tarihi:23.07.2018)
- [53] D. A. (2006). *Semiconductor physics and devices*. (3. Baskı). New York: McGraw-Hill Companies.
- [54] Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. (8. Baskı). United States of America: John Wiley and Sons, Inc.
- [55] <https://www.onaltiyildiz.com/?haber,6230> (Erişim tarihi: 04.05.2018)
- [56] T. Kıyak (2014), *Aromatik Yapılı Asitler İçeren Bazı Kristallerin Sentezi Ve Molekül Yapılarının X-Işınları Kırınımı Yöntemiyle İncelenmesi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [57] T. Arslan, (2010), *X-Işınları Kullanım Alanları*, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitim Anabilim Dalı.
- [58] <http://schematicwiring.co.uk/schematic-of-a-law.html> (30.07.2018).
- [59] B. D. Cullity, S.R. Stock 2001, '*Elements of X-ray Diffraction*', Prentice Hall.
- [60] G. İmamoğlu 2013, *Elektrokimyasal Yöntemlerle Çinko Metalinden Çinko Oksit ve Çinko Gliserat Sentezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [61] S. Aksoy 2017, Sol Jel Spin Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen Nano Yapılı Metal Oksit Filmlerinin Fiziksel Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [62] [http://uyilo.org.za/Facilities-and-Services/Materials-Characterisation Laboratory/PXRD-Bruker-D2-Phaser-X-Ray-Diffractometer](http://uyilo.org.za/Facilities-and-Services/Materials-Characterisation-Laboratory/PXRD-Bruker-D2-Phaser-X-Ray-Diffractometer) (01.06.2019)
- [63] https://en.wikipedia.org/wiki/Photoemission_spectroscopy (Erişim tarihi:03.05.2018)
- [64] H. Sezen 2008, Investigation On Electrical Charging/Discharging Properties Of Thin Ps/Pmma Polymeric Films By Dynamic X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Bilkent University.
- [65] M. Türksöy 2010, Metal Oksit Ve Metal Nitrür İçeren Ultra İnce Tinxoy Filmlerin Konvensiyonel X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (Xps) Çalışması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü
- [66] (<https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>)(09.07.2019)
- [67] [http://uyanacaksin.blogspot.com/2017/04/taramal-elektron-mikroskobu-sem eds.html](http://uyanacaksin.blogspot.com/2017/04/taramal-elektron-mikroskobu-sem-eds.html)(02.03.2019)
- [68] http://www.zamandayolculuk.com/html-3/em_spektrum.html (02.03.2019).
- [69] G.Merey, Aletli Analiz yöntemleri,IR ve Raman Spektroskopisi (<https://docplayer.biz.tr/7829142-Aletli-analiz-yontemleri.html>).
- [70] Gündüz, T.(2007).İnstrumental Analiz, Gazi Üniversitesi,10. Baskı.
- [71] <https://arcsscientific.com/product/perkinelmer-spectrum-100n-ft-ir/>)
- [72] S.İlcan, Y. Çağlar, M. Çağlar, F. Yakuphanoglu, j. Cui (2008), Preparation of Sb-doped ZnO nanostructures and studies on some of their properties, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* Volume 41, Issue 1, Pages 96-100
- [73] Y. Çağlar, S.İlcan, M. Çağlar, F. Yakuphanoglu, Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Volume 67, Issues 3–4, Pages 1113-1119
- [74] <https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=3605> (01.05.2019)
- [75] A. Schuster (1905), Radiation Through a Foggy Atmosphere., *Astrophys. J.* 1 1–22.

- [76] <https://arcsscientific.com/product/perkinelmer-spectrum-100n-ft-ir/> (Erişim tarihi :15.06.2019)
- [77] F. Kubelka (1931), P.; Munk, Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche., Z.Tech. Phys. (Leipzig),. 12 593–601.
- [78] Caferov, T. (1998), Yarıiletken Fiziği, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [79] A. Shui, S. Wang, H. Wang,X. Cheng (2009), Preparation and properties for aluminum-doped zinc oxide powders with the coprecipitation method, Journal of the Society Japan,117 [5] 70-705.
- [80] M. Humayan Kabir, M. Al amin, M.S. Rahman, M.K.R. Khan (2018),Influence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic ZnO thin films prepared in an ambient atmosphere Chin. J. Phys., 56 pp. 2275-2284
- [81] F. Ajala, A. Hamrouni, A. Houas, H. Lachheb, B. Megna, L. Palmisano, et al. (2018), The influence of Al doping on the photocatalytic activity of nanostructured ZnO: the role of adsorbed water, Appl. Surf. Sci., 445,pp. 376-382
- [82] R. Al-Gaashani, S.Radiman, A.R.Daud, N.Tabet, Y.Al-Douri (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, Ceramics International39,2283–2292.
- [83] P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, U.K. Gaur (2015), Effect of NaOH molar concentration on optical and ferroelectric properties of ZnO nanostructures, Applied Surface Science. 356 438–446. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.107.
- [84] B. Avcı, Y.Çağlar, S. İlcan, M. Çağlar (2015), XRD, SEM, FT-IR Study and Synthesis of ZnO Nanopowders by Microwave Assisted Hydrothermal Method. 2nd international Nanoscience Nanotechnology for Next Generation Conference (NaNONG).
- [85] M. U. Shahid, K. M. Deen, A. Ahmad, M. A. Akram, M. Aslam, W. Akhtar (2016), Formation of Al-doped ZnO thin films on glass by sol–gel process and characterization, Appl Nanosci 6:235–241.

- [86] B. Avcı, Y. Çağlar, S. İlcan, M. Çağlar (2016), Al Katkılı ZnO Nanotozlarının MW-HT Yöntem ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, 22.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-22), Ankara Üniversitesi.
- [87] B. Avcı, Y. Çağlar, M. Çağlar (2019), Controlling of surface morphology of ZnO nanopowders via precursor material and Al doping, Materials Science in Semiconductor Processing Volume 99, 15 August 2019, Pages 149-158.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra AVCI
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1990
E-Posta : busraavci@eskisehir.edu.tr

Eğitim Ve Mesleki Geçmişi:

- **Yüksek Lisans:**Anadolu Üniversitesi, 2019(Ağustos).
- **Pedogajik Formasyon:**Anadolu Üniversitesi, 2016(Mayıs)
- **Lisans** :Anadolu Üniversitesi, 2009-2014(Hazırlık sınıfı 1 yıl)

Yayınlar:

- B. Avcı, Y. Çağlar, M. Çağlar (2019), Controlling of surface morphology of ZnO nanopowders via precursor material and Al doping, Materials Science in Semiconductor Processing Volume 99, 15 August 2019, Pages 149-158.

Bilimsel Faaliyetler:

- B. Avcı, Y. Çağlar (2018), ZnO nanopowders by microwave asisted hydrothermal method, 2. International Symposium on innovative approaches in scientific studies, Samsun, Turkey
- B. Avcı, Y. Çağlar, S. Ilıcan, M. Çağlar (2016), Al Katkılı ZnO Nanotozlarının MW-HT Yöntem ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, 22.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-22), Ankara Üniversitesi, Türkiye.
- B. Avcı, Y. Çağlar, S. Ilıcan, M. Çağlar (2015), XRD, SEM, FT-IR Study and Synthesis of ZnO Nanopowders by Microwave Assisted Hydrothermal Method. 2nd international Nanoscience Nanotechnology for Next Generation Conference (NaNONG), Antalya, TURKEY.

Projeler:

- Caglar, Y. (Proje Yürütücüsü), Avcı, B. “ Al katkılı ZnO nanotozlarının mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, AÜBAP, No: 1506F539.
- Caglar Y. (Proje Yürütücüsü),, Görgün K, Avcı B., “Hol taşıyıcı materyali olan TPA ve TPD türevli moleküllerin sentezlenmesi ve yarıiletken aygıt karakteristiklerinin araştırılması” AÜBAP, No: 1505F310

