



**ZnO ÜZERİNE FARKLI ORANLARDA CuO VE/VEYA
CoO KATKILANDIRILMIŞ NANOKOMPOZİTLERİN
MORFOLOJİK, YAPISAL, OPTİKSEL VE
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sinem KAYAR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
Prof. Dr. A. Kadir ÖZER**

2018

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZnO ÜZERİNE FARKLI ORANLARDA CuO VE/VEYA CoO
KATKILANDIRILMIŞ NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİK,
YAPISAL, OPTİKSEL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sinem KAYAR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

ERZURUM
2018

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ZnO ÜZERİNE FARKLI ORANLARDA CuO ve/veya CoO
KATKILANDIRILMIŞ NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİK,
YAPISAL, OPTİKSEL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER danışmanlığında, Sinem KAYAR tarafından hazırlanan bu çalışma, 11/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (3./3.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 12.07/2018 tarih ve 28/33 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO ÜZERİNE FARKLI ORANLARDA CuO VE/VEYA CoO KATKILANDIRILMIŞ NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİK, YAPISAL, OPTİKSEL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sinem KAYAR

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

Danışman: Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

Bu tezde, birlikte çöktürme yöntemiyle $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) metal oksit nanokompozitler sentezlendi. Metal oksit nanokompozitlerin yapısal, morfolojik, kompozisyon ve optik özellikleri XRD, SEM, EDS, XPS, Raman spektroskopisi ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi gibi ölçüm metodları kullanılarak yapıldı. ZnO içerisine farklı oranlarda CuO ve/veya CoO katkılanmış nanokompozitlere ait XRD desenlerindeki tüm kırınımların ZnO'nin standart altıgen (hegzagonal) wurtzit yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. XRD desenlerinden hesaplanan metal oksit nanokompozitlerin ortalama partikül boyutlarının 22,0–34,5 nm aralığında olduğu bulunmuştur. SEM görüntüleri, homojen ve üniform olarak dağılmış parçacıkların genellikle küresel olduğunu göstermektedir. Fakat SEM sonuçlarından %10 Co katkılıdırılmalı ZnO nanopartiküllerin morfolojisini küreselden yaprak benzeri şekle değiştirdiği gözlenmiştir. EDS spektrumları beklenen stokiyometri ile örneklerde Cu ve/veya Co varlığını teyit etmektedir. Raman spektroskopisi sonuçları, Cu ve Co katkısının ZnO'nin wurtzit yapısını değiştirmedini doğrulamaktadır. UV-Görünür spektrumları iyi eksitonik absorpsiyon piklerini göstermektedir. Bant boşluğu enerjilerinin 3,15-3,57 eV arasında olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlar CuO ve CoO katkılanmış örneklerde frekansın artışı ile kapasitans ve dielektrik sabitlerinin azaldığını göstermektedir.

2018, 144 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, Karışık metal oksitler, Katkılanmış Co, Cu nanopartikül, Birlikte çöktürme metodu

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL, OPTICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CuO AND/OR CoO DOPED NANOCHOMPOSITES AT DIFFERENT RATIO ON ZnO

Sinem KAYAR

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

Supervisor: Prof. Dr. A.Kadir ÖZER

In this thesis, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) and $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) metal oxide nanocomposites are synthesized by co-precipitation method. The structural, morphological, compositional and optical properties of metal oxide nanocomposites were done using the measurement methods such as XRD, SEM, EDAX, XPS, Raman spectroscopy and UV–Vis absorption spectroscopy. It is seen that all diffractions in XRD patterns of CuO and/or CoO-doped nanocomposites at different ratios to ZnO are compatible with the standard hexagonal wurtzite structure of ZnO. The average particle size of the metal oxide nanocomposites calculated from the XRD patterns were found to be in the range of 22.0–34.5 nm. SEM images shows that homogeneous and uniformly dispersed particles are generally spherical. However, from the SEM results, it was observed that 10% Co doping changed the morphology of ZnO nanoparticles from spherical to leaf-like shape. EDAX spectra confirms the presence of Cu and/or Co in the samples with expected stoichiometry. Raman spectroscopy results confirm that Cu and Co dopant has not altered the wurtzite structure of ZnO. UV–Visible spectra show well excitonic absorption peaks. The band gap energies are found to values between 3.15–3.57 eV. The experimental results indicate that capacitance and dielectric constants decreases with increase in frequency at the CuO and CoO doped samples.

2018, 144 pages

Keywords: ZnO, Mixed metaloxides, Doped Co, Cu nanoparticle, Co-precipitation method

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma süresince her türlü fedakarlığı esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. A. Kadir ÖZER'e,

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin hazırlanması ve analizlerinde sunduğu imkanlardan dolayı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) ve Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü personeline, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne,

Her zaman beni destekleyen ve yanımda olan arkadaşım Duygu ADIGÜZEL'e,

Tez çalışmam süresince bana destek veren, sabır gösteren ve dualarını eksik etmeyen, benim bu günlere gelmemi sağlayan, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak maddi ve manevi her türlü desteklerini bana sunan ve başarılarımın asıl sahipleri olan annem Gülay ÖZMEN, babam Ümit KAYAR, kardeşim Sevde KAYAR, rahmetli dedem ve anneannem Sebahattin ve Kıymet ÖZMEN'e ve rahmetli babaannem Şengül KAYAR'a ve büyükteyzem Şevkat ATKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sinem KAYAR

Temmuz, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Nanoteknoloji	5
2.2. Metal Oksitler.....	7
2.3. Karışık Metal Oksit Nanokompozitler	7
2.4. Metal Oksit Nanokompozit Üretim Yöntemleri.....	9
2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	10
2.6. ZnO'in Özellikleri	11
2.6.1. ZnO'in Fiziksel Özellikleri	14
2.6.1.a. Renk.....	15
2.6.1.b. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı	15
2.6.1.c. Eriyebilirlik.....	15
2.6.1.d. Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik	15
2.6.2. ZnO'in uygulama alanları	16
2.7. Bakır Oksit (CuO)	18
2.7.1. CuO'in fiziksel özellikleri	20
2.8. Kobalt Oksit (CoO)	20
2.8.1. Kobalt metalinin özellikleri.....	20
2.8.2. Kobalt bileşikleri	21
2.8.3 Kobalt Oksit (CoO)	22
2.8.4. Di kobalt tri oksit (Co ₂ O ₃).....	22
2.8.5. Tri kobalt tetra oksit (Co ₃ O ₄)	23

2.9. Katılarda Bant Oluşumu	24
2.9.1. İletkenlerin enerji bant yapısı	25
2.9.2. Yalıtkanların enerji bant yapısı	26
2.9.3. Yarıiletkenlerin enerji bant yapısı	27
2.9.4. Yarıiletken çeşitleri	28
2.9.5. Katkısız yarıiletkenler	28
2.9.6. Katkılı yarıiletkenler.....	29
2.9.7. p-Tipi yarıiletkenler.....	30
2.9.8. n-Tipi Yarıiletkenler.....	31
2.9.9. p-n Heteroeklem oluşumu	32
2.10. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri	34
2.10.1. Yarıiletkenlerde soğurma olayları	36
2.10.1.a. Temel absorpsiyon.....	36
2.10.1.b. Absorpsiyon yöntemi ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi	39
2.11. Dielektrik Özellikler.....	39
2.11.2. Dielektrik parametrelerinin belirlenmesi.....	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddele.....	43
3.2. Deneysel Yöntem	44
3.3. Sentezlenen Metaloksit Nanokompozitlerin Karakterizasyonları	47
3.3.1. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)	47
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	50
3.3.3. Enerji dağılımı spektrometresi (EDS)	52
3.3.4. Raman spektroskopisi.....	53
3.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	55
3.3.6. Ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-Vis-NIR)	57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	60
4.1. XRD Analizleri.....	60
4.1.1. Saf ZnO, CuO ve CoO XRD analiz sonuçları.....	60
4.1.2. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ 'e ait XRD analiz sonuçları.....	63
4.1.3. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ 'e ait XRD analiz sonuçları.....	66

4.1.4. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'e ait XRD analiz sonuçları	69
4.1.5. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ 'e ait XRD analiz sonuçları	71
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS).....	73
4.2.1. Saf ZnO, CuO ve CoO SEM ve EDS analiz sonuçları.....	73
4.2.2. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları.....	75
4.2.3. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları.....	83
4.2.4. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları.....	91
4.2.5. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları.....	97
4.3. Raman Spektroskopisi.....	102
4.3.1. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları	102
4.3.2. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları	104
4.3.3. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları.....	105
4.3.4. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları.....	106
4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	107
4.5. Nanokompozitlerin optik karakterizasyonu	114
4.5.1. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorbens değerleri.....	115
4.5.2. $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlerin absorbens değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini.....	116
4.5.3. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorbens değerleri	118
4.5.4. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlerin absorbens değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini.....	119
4.5.5. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbens değerleri.....	121
4.5.6. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlerin absorbens değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini	122
4.5.7. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbens değerleri.....	123

4.5.8. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlerin absorbands değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini	124
4.6. Nanokompozitlerin dielektrik özellikleri	125
4.6.1. Kapasitans değerleri	126
4.6.2. Dielektrik sabitleri	129
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	134
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	145



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kobalt Nitrat Hegzahidrat Tuzu
Co_2O_3	Kobalt (III) Oksit
Co_3O_4	Kobalt (II,III) Oksit
CoO	Kobalt Oksit
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bakır Nitrat Trihidrat Tuzu
CuO	Bakır Oksit
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
HCl	Hidrojen Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X-Işınları Kırınımı
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hegzahidrat Tuzu
ZnO	Çinko Oksit

Simgeler

Δg	Fotonun Dalga Boyu
A	Pelet Alanı
C	Kapasitans
D	Kristal Boyut
E	Elektrik Alan
E_a	Akseptör Enerji Seviyesi
E_g	Yasak Bant
E_g	Yasak enerji bant aralığı

E_H	İyonlaşma Enerjisi
E_i	İletkenlik Bandı
eV	Elektron Volt
E_v	Valans Bandı
F	Farat
h	Planck Sabiti
$h\nu$	Foton Enerjisi
m_h	Boşluk Kütlesi
m_h^*	Boşluğun Etkin Kütlesi
n	Elektron yoğunluğu
n_i	Taşıyıcı yoğunluğu
β	Pik Yarı Genişliği
ϵ'	Dielektrik Sabiti
θ	Bragg açısı
λ	X-ışınının Dalga Boyu
λ	X-ışını dalgaboyu
σ	Elektriksel İletkenlik
σ	Elektriksel iletkenlik
ν	Foton Frekansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nanometrenin güncel nesneler ve genel uzunluk birimleri ile kıyası	6
Şekil 2.2. a) ZnO'nin wurtzite fazı b) ZnO'nin zinc-blende fazı c) ZnO'nin kaya tuzu fazı.....	12
Şekil 2.3. ZnO'nin kristal yapısı.....	13
Şekil 2.4. Çinko oksitin genel uygulama alanı ve dünya çapında tüketim diyagramı	16
Şekil 2.5. Spin güneş pilinin şematik bir çizimi.	18
Şekil 2.6. CuO'nun Monoklinik Kristal Yapısı	19
Şekil 2.7. Co^{+2} tetrahedral ve Co^{+3} oktahedral durumlarının gösterimi	21
Şekil 2.8. Co_3O_4 'in birim hücresi.	23
Şekil 2.9. Bir katıdaki elektronların bantlara yerleşimi, izinli ve yasak enerji bantlarının gösterimi	24
Şekil 2.10. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji bantları	25
Şekil 2.11. İletkenlerde Enerji Bant Modelinin Şematik Gösterimi	25
Şekil 2.12. Yalıtkanlarda enerji bant modelinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.13. İletkenlik ve valens bantları ile arasındaki bant boşluğu.....	27
Şekil 2.14. Enerji Bant Diyagramında Akseptör Enerji Seviyesinin Gösterimi	30
Şekil 2.15. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi	31
Şekil 2.16. p-n eklemının oluşması.....	33
Şekil 2.17. Optik ortama gelen ışığın yansıması, yayılması ve iletimi.....	34
Şekil 2.18. Işık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar.....	35
Şekil 2.19. Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon spektrumu	37
Şekil 2.20. Yarıiletkenlerde (a) Direkt ve (b) İndirekt soğurma olayları.....	38
Şekil 2.21. Bir elektrik alanının (E) uygulanması üzerine elektriksel yer değiştirme	40
Şekil 2.22. Bağıl dielektrik sabiti.....	41
Şekil 3.1. Sentezlenen örneklerle ait görüntüler	45
Şekil 3.2. Kalsinasyon öncesi örneklerle ait görüntüler.....	45
Şekil 3.3. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, Zn_{1-x} , $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ve $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ nanokompozit sentezleme prosedürü	46
Şekil 3.4. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı	48

Şekil 3.5. XRD cihaz görüntüsü	50
Şekil 3.6. SEM cihazının temsili gösterimi	51
Şekil 3.7. SEM cihaz görüntüsü.....	52
Şekil 3.8. Titreşimsel enerji düzeylerinde meydana gelen saçılmalar	54
Şekil 3.9. Raman cihaz görüntüsü	55
Şekil 3.10. X-ray fotoelektron spektroskopisi	56
Şekil 3.11. XPS cihaz görüntüsü	56
Şekil 3.12. Elektromanyetik spektrum.....	57
Şekil 3.13. UV-Vis spektroskopisinin temel bileşenleri.....	58
Şekil 3.14. UV-Vis spektroskopisi fotoğrafı	59
Şekil 4.1. Saf ZnO'e ait XRD spektrumları	60
Şekil 4.2. Saf CuO'e ait XRD spektrumları	61
Şekil 4.3. Saf CoO'e ait XRD spektrumları	61
Şekil 4.4. $Zn_{1-x}Cu_xO$ 'e ait XRD sonuçları.....	63
Şekil 4.5. ZnO ve CuO katkılandırılmış örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu	63
Şekil 4.6. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ 'e ait XRD sonuçları	66
Şekil 4.7. ZnO ve CoO katkılandırılmış örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu	66
Şekil 4.8. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ' e ait XRD sonuçları.....	69
Şekil 4.9. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu	69
Şekil 4.10. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ 'e ait XRD sonuçları.....	71
Şekil 4.11. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu	71
Şekil 4.12. Saf ZnO'e ait SEM görüntüsü	73
Şekil 4.13. Saf CuO'e ait SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.14. Saf CoO'e ait SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.15. %99 ZnO %1 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	75
Şekil 4.16. %98 ZnO %2 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	76
Şekil 4.17. %97 ZnO %3 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	77
Şekil 4.18. %96 ZnO %4 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	78

Şekil 4.19. %95 ZnO %5 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	79
Şekil 4.20. %93 ZnO %7 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	80
Şekil 4.21. %90 ZnO %10 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	81
Şekil 4.22. %99 ZnO %1 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	83
Şekil 4.23. %98 ZnO %2 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	84
Şekil 4.24. %97 ZnO %3 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	85
Şekil 4.25. %96 ZnO %4 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	86
Şekil 4.26. %95 ZnO %5 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	87
Şekil 4.27. %93 ZnO %7 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	88
Şekil 4.28. %90 ZnO %10 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	89
Şekil 4.29. %94 ZnO %5 CuO %1 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	91
Şekil 4.30. %93 ZnO %5 CuO %2 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	92
Şekil 4.31. %92 ZnO %5 CuO %3 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	93
Şekil 4.32. %91 ZnO %5 CuO %4 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	94
Şekil 4.33. %90 ZnO %5 CuO %5 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	95
Şekil 4.34. %94 ZnO %5 CoO %1 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	97
Şekil 4.35. %93 ZnO %5 CoO %2 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	98
Şekil 4.36. %92 ZnO %5 CoO %3 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	99
Şekil 4.37. %91 ZnO %5 CoO %4 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	100
Şekil 4.38. %90 ZnO %5 CoO %5 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları.....	101
Şekil 4.39. $Zn_{1-x}Cu_xO$ örneklerine ait Raman spektrumları.....	102
Şekil 4.40. $Zn_{1-x}Co_xO$ örneklerine ait Raman spektrumları.....	104
Şekil 4.41. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'e ait Raman spektrumları.....	105
Şekil 4.42. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ 'e ait raman spektrumları.....	106
Şekil 4.43. %95 ZnO %5 CuO örneğine ait XPS spektrumları.....	107
Şekil 4.44. Zn 2p (a), Cu 2p (b), O 1s (c) yüksek çözünürlük spektrumları.....	108
Şekil 4.45. %95 ZnO %5 CoO örneğine ait XPS spektrumları.....	109
Şekil 4.46. Zn 2p (a), Co 2p (b), O 1s (c) yüksek çözünürlük spektrumları.....	110
Şekil 4.47. %95 ZnO %5 CuO %5 CoO örneğine ait XPS spektrumları.....	111
Şekil 4.48. Zn 2p (a), Cu 2p (b), Co 2p (c), O 1s (d) yüksek çözünürlük spektrumları.....	113
Şekil 4.49. $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorpsiyon değerleri.....	115

Şekil 4.50. $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait yasak enerji bant aralığı değerleri.....	117
Şekil 4.51. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorbands değerleri	118
Şekil 4.52. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait yasak enerji bant aralığı değerleri.....	120
Şekil 4.53. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbands değerleri.....	121
Şekil 4.54. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait yasak bant aralığı değerleri	122
Şekil 4.55. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbands değerleri.....	123
Şekil 4.56. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait yasak bant aralığı değerleri	124
Şekil 4.57. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri.....	126
Şekil 4.58. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri.....	127
Şekil 4.59. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri.....	127
Şekil 4.60. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri.....	128
Şekil 4.61. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri	129
Şekil 4.62. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri	130
Şekil 4.63. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri.....	130
Şekil 4.64. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri.....	131

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler	43
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan ekipmanlar.....	43
Çizelge 4.1. CuO katkılandırılmış örneklere ait ortalama tane boyutları	64
Çizelge 4.2. CoO katkılandırılmış örneklere ait ortalama tane boyutları	67
Çizelge 4.3. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ katkılandırılmış örneklere ait ortalama tane boyutları.....	70
Çizelge 4.4. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ katkılandırılmış örneklere ait ortalama tane boyutları.....	72

1. GİRİŞ

Nanoparçacıklar yaygın olarak 100 nm çapından küçük parçacıklar olarak tanımlanır. Aynı zamanda bu küçük boyuttan dolayı, nanopartiküller yüzey atomlarının büyük bir kısmına, yani yüksek bir yüzey-hacim oranına sahiptir. Kuantum etkileri ile birlikte yüksek yüzey-hacim oranından dolayı nanopartiküller, bulk malzemelerinkinden (kimyasal, elektronik, optik, manyetik ve mekanik) oldukça farklı özelliklere sahiptirler bu da onları elektronik, optik veya manyetik uygulama için cazip malzeme haline getirmektedir. Bunlar granüler filmler, nanokompozitler veya nanofaz materyaller formunda bu fonksiyonel uygulamalar için kullanılabilir. Nano boyutlu partiküllerin ve nanoyapılı malzemelerin bilimsel ve teknolojik gelişimi katalizör, seramik, membran teknolojisi, optoelektronik, güneş pili, transistörler, sensörler, piller ve katı hal iyoniklerinde yeni uygulamalar için son yirmi yılda büyük gelişme göstermiştir.

Metaller, yarı iletkenler ve metal oksitler gibi nanopartiküller; bilgi, enerji, çevre, elektronik ve medikal teknolojiler alanındaki çok çeşitli uygulamalar için oldukça ilgi çekmektedir. Metal oksit yarıiletkenler oksijen veya metal atomlarının eksikliği ya da fazlalığından dolayı sahip oldukları kusurlar nedeniyle ya n tipi veya p tipi iletkenlik gösterirler. Bu yarıiletkenlerin tipini oksit yarıiletken oluştuktan sonra katkı atomları yardımıyla değiştirmek mümkün değildir. Farklı tip oksit yarıiletkenler sadece oluşturulma aşamasında elde edilebilirler. Bundan dolayı oksit yarıiletkenlerden homoelektron yapılamaz fakat p tipi metal oksit üzerinde n tipi oksit yarıiletken büyütülerek p/n heteroelektron yapmak mümkündür.

Çinko oksit, anahtar konumunda teknolojik öneme sahip bir malzemedir. ZnO yarıiletkeninin özellikleri büyük ölçüde morfoloji, en/boy oranı, boyut, yönelim ve yoğunluk, geniş band aralıklı yarıiletkenlik, yüksek geçirgenlik, oda sıcaklığında ferromanyetizma, kimyasal duyarlı etkiler gibi özelliklerinden dolayı ZnO son yıllarda çok ilgi görmektedir. Bu özelliklerinden dolayı ZnO yarıiletkeni, üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasıyla beraber, direncinin düşük olması, görünür bölgede şeffaf olması, zehirli olmaması ve doğada bol miktarda bulunması gibi özelliklerinden

dolayı hala popülerliğini korumaktadır. Güneş pillerinde, lazer diyotlarda ve LED'lerde, yüksek hızlı cihazlarda, fotonik araştırmalarda, optoelektronik, nanoteknoloji ve biyotıp alanında, uzay elektroniğinde, yarıiletken çok katmanlı cihazlarda, fototermal dönüşüm sistemlerinde, gaz sensörü cihazlarında ve optiksel görüş sensörlerinde ve daha birçok alanda geniş kullanım alanına sahiptir.

Ayrıca ZnO'in tanecik boyutu değiştirilerek veya başka elementlerle katkılandırılması ile, yüksek iletkenlik özelliği kazanabilmekte, bunun sonucunda optik ve elektronik özellikleri kullanılacağı alana göre kolaylıkla ayarlanabilmektedir.

Metal oksit yarıiletkenlerin çoğu n tipidir. ZnO'de geniş yasak enerji bant aralıklı ($E_g=3.3$ eV), n tipi bir yarıiletkendir. CuO ise p tipi iletkenlik gösteren ender metal oksitlerden biridir ve dar yasak enerji bant aralığına sahiptir ($E_g=1.6-1.75$ eV, Oral *et al.* 2004). Kobalt oksit yarıiletkeni de p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren ve literatürde yasak enerji bant aralığı 1.46-1.42 eV ve 2.10-2.02 eV arasında değişen değerlere sahip bir malzemedir. Her üç oksit yarıiletken de düşük maliyette üretilebilen toksik olmayan, yüksek iletkenlik ve iyi optiksel özelliklere sahiptir.

Diğer yandan, karışık metal oksit nanokompozitler, kimyasal veya fiziksel yöntemlerle iki veya daha fazla metal oksit karıştırılarak üretilmektedir. Bunlar bireysel metal oksitlerinkilerden tamamen değişik fizikokimyasal özellikler göstermektedirler. İki farklı malzeme ilavesi ile ayarlanabilir bant aralığı enerjisi nanokompozitlerin önemli bir avantajıdır. P-tipi yarıiletken metal oksitin n-tipi yarıiletken birçok metal oksit ile karıştırıldığı bir dizi karma oksit yarıiletkenler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Karışık metal oksit nanoparçacıkları, nanoçubuk, nanotel, içi boş nanosfer, nanotabaka, nanolevhalar ve nanoküpler gibi farklı morfolojilerde sentezlenmektedir (Xu and Zeng, 2003; Wang *et al.* 2003; Park *et al.* 2009; Li *et al.* 2006; Zhao *et al.* 2012; Hassan *et al.* 2013). Karışık metal oksit yarıiletkenler, mikroelektronik devreler, piezoelektrik cihazlar, yakıt hücreleri, sensörler, katalizör, korozyona karşı yüzey kaplaması ve güneş pilleri gibi birçok uygulama için kullanılmaktadır. Örnek olarak, metal oksit

yarıiletkenler, doğal p-n karakteristikleri, nem değişimlerine karşı yüksek hassasiyet, geniş ışık Emilimi ve hızlı dinamik tepki gibi birçok ilginç özellik göstermektedir.

ZnO/CuO, ZnO/CoO gibi ikili, ZnO/CuO/CoO ve ZnO/CoO/CuO gibi üçlü metaloksitlerden sentezlenen karışık metal oksit nanokompozitler çok dikkat çekmektedir ve optoelektronik aletler, gaz ve kimyasal sensörler, fotokatalizörler gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Nanokompozit malzemeler, onların bireysel komponentleri ile karşılaştırıldığında iki malzemenin ortak avantajlarını uygulamak ve ideal özelliklere sahip bileşikler elde etmek için, farklı uygulamalarda kullanılabilen birçok araştırma yapılmaktadır.

Karışık metal oksit nanokompozitler, solvotermal (He *et al.* 2004), termal dekompozisyon (Zhao *et al.* 2010), ters mikroemülsiyon (Gan *et al.* 1996), elektrospinişyon (Moon *et al.* 2009), mikro dalga ışınlaması (Li *et al.* 2013) glükoliz (Imran *et al.* 2013) ve sol-jel yöntemi (Udayabhaskar and Karthikeyan 2014) gibi çeşitli metodlarla sentezlenmektedir. Bu yöntemlerin maliyeti yüksektir, aynı zamanda gelişmiş cihazlar gerektirmektedir. Yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, kararlı fazların oluşumu ve düşük enerji sarfiyatı gibi avantajlarından dolayı birlikte çöktürme (coprecipitation) yöntemi ile sentezlemeye ilgi giderek artmaktadır.

Birlikte çöktürme metodu, basit bir işlem olması, az ekipman kullanımı, yüksek saflığa sahip ürünler elde etme, daha düşük maliyet, fazla miktarda üretim ve diğer karakteristik özellikleri kolaylaştırmasından dolayı endüstriyel alanda en umut verici yöntemdir (Zhao *et al.* 2010). Partikül boyutu ve şekillerinin kolay kontrolünün sağlanmasındaki öneminden dolayı diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında birlikte çöktürme yöntemi, nanokristalin karışık metal oksitlerin sentezi için kullanışlı bir tekniktir (Sharma and Ghose, 2014).

Yapılan tez çalışması kapsamında, birlikte çöktürme yöntemi ile $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) gibi ikili, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) gibi üçlü heteroyapılara sahip metaloksit nanokompozitler

sentezlenmiştir. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS), Raman Spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile sentezlenen örneklerin mineorolojik ve yapısal, UV-VIS Spektrometresi ile optiksel ve İmpedans analizör ile kapasitans ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.



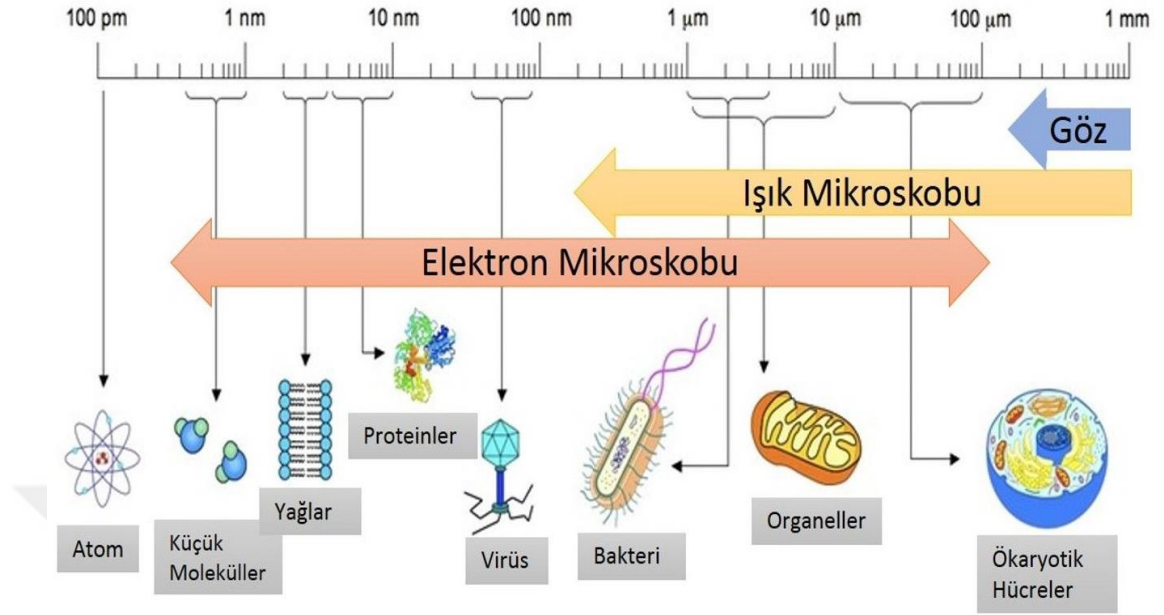
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, 21. yüzyılın devrimi olarak nano boyuttaki malzemelerin özelliklerini çeşitli uygulamalar için geliştirilmiş ürünler yaratmak ve istisnai özelliklere sahip yeni malzemeler geliştirmek için büyük bir potansiyele sahip hızla büyüyen bir teknolojidir.

"Nanoteknoloji" terimi ilk olarak Japon bilim adamı Norio Taniguchi tarafından 1974 yılında yarıiletken mühendisliğinin hassas işlemlerini tanımlamak için kullanılmışsa da, küçük ölçekte kontrol materyallerini yaratma fikri Richard Feynman tarafından ortaya atılmıştır. Daha sonra, 80'lerde nanoteknoloji kavramları, nanomalzemelerin incelenmesini ve manipüle edilmesini sağlayan tarama tünelleme mikroskopu (STM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM) vb. gibi yeni nano karakterizasyon araçlarının keşfi sayesinde popüler hale geldi. 1985 yılında fullerene ($C_{60} \sim 1 \text{ nm}$) keşfi ve 1991'de Iijima tarafından karbon nanotüpleri yeniden keşfi, dünyanın birçok bilim insanı ve teknisyeninin dönüm noktalarından biriydi (Iijima 1991; Zainelabdin 2012). Nanoteknoloji alanlarındaki araştırma ve geliştirme, gelişmiş özelliklere sahip yeni nanomalzeme üretimini büyük ölçüde etkilenmektedir.

Nanoteknoloji, 1 ila 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) arasındaki en az bir boyuttaki materyalleri belirlemek, manipüle etmek veya bütünleştirmek için kullandığı geniş bir teknoloji yelpazesıyla tanınmaktadır. Bu malzemelerin sahip olduğu pek çok özellik nano ölçek mertebesinde orjinallerinden farklı özelliklere sahiptir. Nano ölçekli aralıkta partikül boyutlarına sahip bir nanomateryal, spesifik partikül boyutundan dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilir. Bunun nedeni, nanometre mertebesindeki malzemelerin özelliklerinin kuantum mekaniği ile kontrol edilmesi olarak açıklanmaktadır.



Şekil 2.1. Nanometrenin güncel nesneler ve genel uzunluk birimleri ile kıyası (Goodman *et al.* 2005)

Malzeme boyutu küçüldükçe, malzeme özelliklerinin yüzey özellikleri ile belirlendiği düzeye kadar yüzey alanı/hacim oranı önemli ölçüde artar. Bu geniş yüzey alanı/hacim oranı, kimya endüstrisi, eczacılık ve sağlık hizmetleri ile yakın gelecekte büyük bir pazarı temsil etmesi ile en hızlı ve en büyük nanoteknoloji sektörlerinde geniş uygulamalara sahip eşsiz özellikler sunar. Bu hedef doğrultusunda daha kompakt, hafif, dayanıklı bir yapıya sahip nanopartiküllerin yapısal, optik, manyetik, katalitik, elektronik gibi pek çok özelliği de gelişim göstermektedir (Zainelabdin 2012).

Bu yeni teknoloji, bugün yaşadığımız dünyada devrim yapacak nitelikte, bu nanomalzemelerin temel özelliklerini, uygulamalarını ve işlevselliğini tam olarak anlamak için büyük gayretler gerekmektedir. Atomların bağlanma şekillerine göre, grafen (tek bir karbon atomu tabakası) iki boyutlu (2D) nanomateryal olarak sınıflandırılırken, nanotüpler ve nanoteller/rodlar bir boyutlu (1D) nanomalzeme, üç boyutlu (3D) nanomalzemelerde nanoçiçekler ve aşırı dallı nanoyapılar örnek verilebilir.

2.2. Metal Oksitler

Metal oksit yarı iletken nanomalzemeler, elektronik, optoelektronik, biyo/kimyasal sensörler, kaplama sistemleri ve kataliz gibi teknolojik alanlarda son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalar metal oksit nanopartiküllerinin yığın materyelleri karşılaştırıldığında boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşenlerine ve yüzeydeki atomik düzenlenmelerine bağlı olarak üstün elektronik, manyetik, optik, kimyasal ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir (Gençer 2009). Bu fark, nispeten büyük yüzey alanından dolayıdır. Metal oksit nanopartikülleri sınırlı boyutları ve köşe veya kenar yüzey alanlarının yüksek yoğunluğundan dolayı eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilir. Metal oksit nanopartikülleri parçacık boyutu azaldığında, yüzey ve ara yüzey atomlarının artan sayısı stres/gerilim ve yapısal bozulmalara neden olur. Metal oksit yarı iletkenler oksijen veya metal atomlarının eksikliği ya da fazlalığından dolayı sahip oldukları kusurlar nedeniyle n tipi veya p tipi yarı iletkenlik gösterir. Metal oksit yarıiletkenlerin çoğu n tipidir.

2.3. Karışık Metal Oksit Nanokompozitler

Son yıllarda yeni nesil ileri teknoloji malzemelere duyulan ihtiyaç, nano boyutlu malzemeleri modern araştırmaların odağına taşımıştır. İlk nanokompozit terimi, 1980'li yılların başlarında ortaya atılmıştır. Bu genel tarife göre nanokompozit, en az bir fazın nano boyutta olduğu çok fazlı bileşiklerdir. Nanokompozitler, içerdiği farklı yapı ve bileşimler sebebiyle nanomalzemelerden farklı yeni malzemeler oluşturarak eşsiz özellikler sağlarlar (Kuş 2010). Bu üstün özellikler elektrik-elektronik, mekanik, optik, manyetik, biyolojik, fotoaktif ve katalitik özellikler olarak kendini gösterir (Yeşiltepe *et al.* 2016). Ayrıca sahip oldukları farklı yapı ve özellikler sebebiyle bu malzemeler multi fonksiyoneldir.

Karışık metal oksit nanokompozitler, kimyasal veya fiziksel yöntemlerle iki veya daha fazla metal oksit karıştırılarak üretilmektedir. Bunlar bireysel metal oksitlerinkilerden tamamen değişik fizikokimyasal özellikler göstermektedirler. İki farklı malzeme ilavesi

ile ayarlanabilir bant aralığı enerjisi nanokompozitlerin önemli bir avantajıdır. P-tipi yarıiletken metal oksitin n-tipi yarıiletken birçok metal oksit ile karıştırıldığı bir dizi karma oksit yarıiletkenler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Karışık metal oksit nanoparçacıkları, nanoçubuk (Hassan *et al.* 2013), nanotel (Li *et al.* 2006), içi boş nanosfer (Park *et al.* 2009), nanotabaka (Wang *et al.* 2003), nanolevhalar (Zhao *et al.* 2012) ve nanoküpler (Xu and Zeng, 2003) gibi farklı morfolojilerde sentezlenmektedir. Karışık metal oksit yarıiletkenler, mikroelettronik devreler, piezoelektrik cihazlar, yakıt hücreleri, sensörler, katalizör, korozyona karşı yüzey kaplaması ve güneş pilleri gibi birçok uygulama için kullanılmaktadır. Örnek olarak, metal oksit yarıiletkenler, doğal p-n karakteristikleri, nem değişimlerine karşı yüksek hassasiyet, geniş ışık Emilimi ve hızlı dinamik tepki gibi birçok ilginç özellik göstermektedir.

Karışık metal oksit nanokompozit materyaller arasında ZnO/CuO ve ZnO/CoO çok dikkat çekmektedir ve optoelektronik aletler, gaz ve kimyasal sensörler, fotokatalizörler gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Nanokompozit malzemeler, onların bireysel komponentleri ile karşılaştırıldığında iki malzemenin ortak avantajlarını uygulamak ve ideal özelliklere sahip bileşikler elde etmek için, farklı uygulamalarda kullanılabilen değişik yapılara sahip ZnO/CuO bileşikler üzerine birçok araştırma yapılmaktadır.

Örneğin, kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile saf ZnO ve ağırlıkça % 1, 3, 5, 10 CuO katkılanmış ZnO örneklerinin morfolojik yapılarının karşılaştırılmasında CuO katkılama miktarının artışı ile ZnO nanopartiküllerin tane boyutunu ve morfolojisini önemli oranda değiştirdiği gözlemlenmiştir. Ortalama tanecik boyutunun ZnO matrisine Cu katkılılığının artması ile arttığı ve küresel nanopartiküllerin nanotabakalara dönüştüğü ve empedans spektroskopisi sonuçlarında ZnO matrisinde CuO katkılama miktarının artmasıyla ZnO nanopartiküllerin dielektrik sabitinin ve kayıp faktörünün arttığı belirlenmiştir (Iqbal *et al.* 2015). ZnO ve CuO'nun mükemmel özelliklerinden yararlanmak için çekirdek kabuk yapılı gözenekli kürelerin birlikte çöktürme metodu ile sentezlenmesinde gözenekli bir kabuk ile çevrelenmiş bir çekirdek

(core-shell) yapısında ZnO-CuO kompozitlerin geniş bir yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir (Cai *et al.* 2015).

Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) sürfaktanı ilave edilerek hidrotermal olarak elde edilmiş ZnO nanoçubuklar üzerine ağırlıkça 0.125:1, 0.25:1 ve 0.5:1 CuO/ZnO oranlarında CuO nanopartiküllerin birlikte çöktürülmesi ile sentezlenen çiçek benzeri p-CuO/n-ZnO hetero bağlantı nanoçubukların etanol gaz algılamada kullanılmasında 0.25:1 CuO/ZnO oranında saf ZnO'e göre cevabın 2.5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. ZnO nanoçubuklarla kıyaslandığında, p-CuO/n-ZnO hetero bağlantı nanoçubukların gaz sensörleri için, yüksek tepki, hızlı yanıt verme, iyi seçicilik ve uzun süre kararlılığı gibi özelliklere sahip olduğu bildirilmektedir. Bu p-CuO nanopartiküller ve n-ZnO nanoçubuklar arasında p-n hetero bağlantı (hetero-junction) oluşumunun sonucu olarak CuO/ZnO yüzeyi üzerinde geniş bir tükenme tabakasından kaynaklanmaktadır (Zhang *et al.* 2014). Hidrotermal metodla farklı oranlarda (3/1, 1/1 ve 1/3) CuO ve ZnO'in karışımından sentezlenen CuO/ZnO hetero bağlantılı nanopartiküller ile etanolün algılanmasında en iyi sonuçların 1/1 CuO/ZnO hetero bağlantılı örnekte elde edildiği görülmüştür. Bu örneğin akım-voltaj belirlenmesinde arayüzey direnci karşısında elektron ve boşluğa engel olan potansiyel bariyerin boşalmış bölgedeki iyonlardan etkilendiği ve böylece p-n hetero bağlantılı malzemelerin yüksek akım değerlerine ve düşük potansiyel bariyere sahip olduğu beirilmektedir (Yu *et al.* 2012). Ayrıca, CuO-ZnO karışık metal oksit nanoparçacıkları, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesini azalttığı için bireysel ZnO'den daha etkili fotokataliz özellik göstermektedir (Witoon *et al.* 2013).

2.4. Metal Oksit Nanokompozit Üretim Yöntemleri

Metal oksit nanokompozitler, solvotermal (He *et al.* 2004), termal dekompozisyon (Zhao *et al.* 2010), ters mikroemülsiyon (Gan *et al.*, 1996), elektrosipnisyon (Moon *et al.* 2009), mikro dalga ışınlaması (Li *et al.* 2013) glikoliz (Imran *et al.* 2013), sol-jel yöntemi (Udayabhaskar and Karthikeyan, 2014) ve hidrotermal (Yu *et al.* 2012) gibi çeşitli metodlarla sentezlenmektedir. Bu yöntemlerin maliyeti yüksektir, aynı zamanda

gelişmiş cihazlar gerektirmektedir. Yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, kararlı fazların oluşumu ve düşük enerji sarfıyatı gibi avantajlarından dolayı birlikte çöktürme (coprecipitation) ile sentezlemeye ilgi giderek artmaktadır.

Birlikte çöktürme metodu, basit bir işlem olması, az ekipman kullanımı, yüksek saflığa sahip ürünler elde etme, daha düşük maliyet, fazla miktarda üretim ve diğer karakteristik özellikleri kolaylaştırmasından dolayı endüstriyel alanda en umut verici yöntemdir (Zhao *et al.* 2010). Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen karışık metal oksit nanopartiküllerinin partikül boyutu ve şekli, spesifik yüzey alanı, porozite ve homojenliği, reaktantların konsantrasyonu, öncülerin yaşlanma (aging) zamanı ve kalsinasyon sıcaklığına bağlıdır. Partikül boyutu ve şekillerinin kolay kontrolünün sağlanmasındaki öneminden dolayı diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında birlikte çöktürme yöntemi, nanokristalin karışık metal oksitlerin sentezi için kullanışlı ve çekici bir tekniktir (Sharma and Ghose 2014).

2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi genellikle bir baz çözeltisi ile metal tuzlarından oluşan bir çözeltinin karıştırılmasıyla kristal oluşumu gerçekleşmesi şeklinde olur. İki solüsyonun reaksiyona girmesi sonucunda istenilen maddenin çöktürülmesi esasına dayanır. Bu işlem sırasında oluşan katıya çökelti, işleme de çöktürme denir. Çöktürme çözeltisi yavaşça eklenmelidir. Bu arada çözelti ortamı devamlı karıştırılarak tepkimenin bölgesel olmaması sağlanır. Bu şekilde elde edilen çökelti miktarı daha fazla olur. Prensipte kristal gelişimi ve kristal morfolojisi; aşırı doygunluk derecesi, reaksiyon difüzyonu, yüzey ve arayüzey enerjileri ve kristalin yapısı gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, oluşan kristalin şekli ve boyutu üzerinde rol oynayan en önemli üç parametrenin yüzey aktif madde katkısı, pH ve sıcaklık olduğunu göstermektedir (İnan 2012).

Ortamdaki katyonların hepsinin eş zamanlı olarak çökmesini sağlamak için işlemin süper doygunlukta yürütülmesi gerekmektedir. Bu koşulu sağlamak için çözeltinin pH'ı,

çözünürlüğü en yüksek olan hidroksitin olduğu değere eşit veya bu değerin üzerinde tutulur. Birlikte çöktürme yöntemi pH sabit tutularak veya değişken pH'ta yürütülebilir (Cavani et. al 1991).

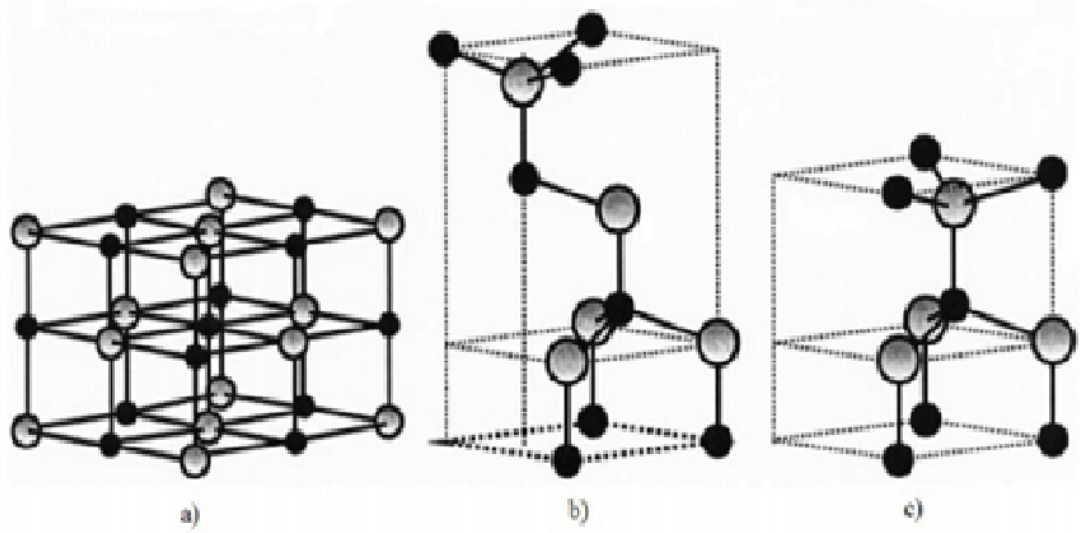
2.6. ZnO'in Özellikleri

Çinko oksit (ZnO) ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı en umut verici metal oksitlerden biridir. Çinko oksit ZnO formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. Genellikle su ve alkolde neredeyse çözünmeyen, asit ve alkalilerde çözünen kokusuz beyaz bir toz olarak görülen maddedir (Singh 2011; Rajivgandhi *et al.* 2015). ZnO, oda sıcaklığında 3.37 eV'luk direk band aralığı ve 60 meV eksiton bağlama enerjisine sahiptir. ZnO'deki eksitonlar oda sıcaklığında termal olarak kararlardır. Termal ve kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve büyük eksiton bağlanma enerjisinden dolayı ZnO aynı zamanda opto-elektronik uygulamalar önemli avantaja sahiptir (Djurisic *et al.* 2006).

Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarıiletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral görünüme sahiptir. Aynı zamanda tetrahedral koordinasyon sonucu merkezi olmayan simetrik yapıya sahiptir. Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp³ kovalent bağlarıdır. ZnO'in kristal yapısı wurtzite, zinc-blende veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Şekil 2.4'te ZnO' in üç kristal yapısı gösterilmektedir. Çinko blende yapısı, ZnO'nun kübik yapıya sahip olan yüzeyler üzerine büyütülmesi ile elde edilebilir. ZnO'nun kayatuzu nispeten yüksek bir basınç ortamında fazı nadir görülen kristal yapıdadır (Özgür *et al.* 2005; Toplan 1998).

Çinko oksit (ZnO), ortam koşullarında wurtzit yapıya sahip bir metal oksit yarı iletkenidir. Wurtzit yapı altıgen birime sahiptir. Wurtzite yapı iç içe geçmiş iki hekzagonal birim hücreden oluşur ve birim hücreler dört atom içerir. Her atom tetrahedronun köşelerindeki diğer elementin dört atomu tarafından kuşatılmıştır. Yapı a

ve c olmak üzere iki örgü parametresiyle temsil edilir. İdeal bir hekzagonal yapıda $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ tür. Gerçek bir ZnO kristalinde bu değerden sapmalar görülür.

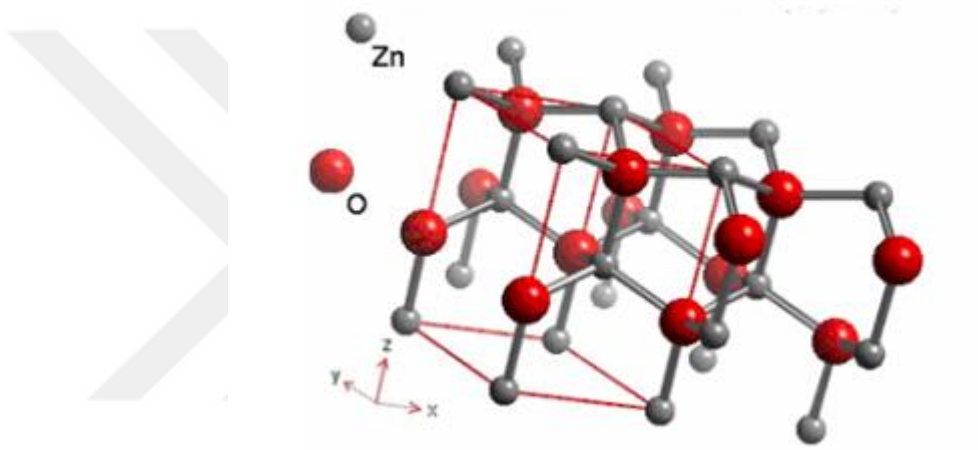


Şekil 2.2. a) ZnO'nin wurtzite fazı b) ZnO'nin zinc-blende fazı c) ZnO'nin kaya tuzu fazı (Akgün 2012)

Wurtzite yapıda simetri merkezinin olmayışı ZnO'nin güçlü piezoelektrik ve piroelektrik özelliklere sahip olmasını sağlar (Aşar 2011). Bu özelliklerinden dolayı ZnO, periyodik cetvelde II-VI grubu yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerine sahiptir. Özellikle ZnO, görünür dalgaboyu bölgesinde ve morötesi bölgedeki ihtiyaçlara cevap verebildiğinden dolayı oldukça cazip bir yarıiletken olmuştur. ZnO'nin elektron mobilitesi, sıcaklığa bağlı olarak güçlü bir şekilde değişir ve ~ 80 K' de ~ 2000 cm² / (Vs) maksimuma sahiptir (Morkoç and Özgür 2009).

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

üzerindeki etkisi, elektriksel, optik ve diğer işlevsel özelliklerini geliştirme potansiyeli nedeniyle önem kazanmaktadır (Liao 2011). ZnO yarıiletkeni, üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasıyla beraber, direncinin düşük olması, görünür bölgede şeffaf olması, zehirli olmaması ve doğada bol miktarda bulunması gibi özelliklerinden dolayı hala popülerliğini korumaktadır. İndirgenmiş hidrojen karşısındaki kararlılığı ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle şeffaf iletken oksit malzeme olmaya adaydır. (Major *et al.* 1986; Lee *et al.* 2003; Babür 2012).



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

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

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

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

2.6.1. ZnO'in Fiziksel Özellikleri

Oda sıcaklığında ZnO'nun bazı temel fiziksel parametreleri Çizelge 2.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. ZnO'in Fiziksel Özellikleri (Zaman 2012)

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

2.6.1.a. Renk

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

2.6.1.b. Ergime sıcaklığı ve buhar basıncı

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

2.6.1.c. Eriyebilirlik

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

2.6.1.d. Elektronik yapısı ve elektriksel iletkenlik

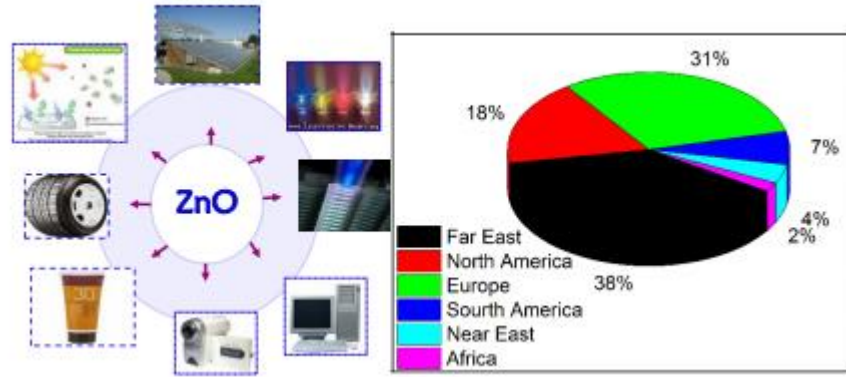
ZnO, n-tipi yarı iletkenkik özelliğine sahiptir, hareketli elektronlar elektrik iletimini ($\text{Zn}_{(1+x)}\text{O}$) sağlarlar ve ZnO'in CuO gibi bazı oksit bileşiklerinin katkılandırılmasıyla elektrik iletimine ZnO'in elektronik yapısına katkı sağlar. Tamamen dolu bir 2p (O^{-2}) bandı ve boş bir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

2.6.2. ZnO'in uygulama alanları

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

Genel uygulama alanları;

- Elektronik ve elektroteknoloji endüstrileri (gaz sensörleri, güneş hücreleri, alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar, varistörler ve spintronik cihazlar)
- Fotokatalist endüstrisi,
- Tekstile endüstrisi,
- Kauçuk endüstrisi,
- İlaç ve kozmetik endüstrileri



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

Gaz Sensörler

Gaz sensörlerinin hassasiyeti ZnO'nun tane büyüklüğünü ve gözenekliliğini kontrol ederek geliştirilebilir. Gaz algılama mekanizması, hedef gaz molekülleri ve absorblanan oksijen arasındaki reaksiyon esnasında, yüklü taşıyıcı transferi ile oksit yüzeyinde oksijenin kimyasal absorpsiyonunu gerektirir. Bu sensör elemanın yüzey direncinde bir

değişime yol açar. Bu yüzden ZnO diğer geniş bant aralıklı materyallerle kıyaslandığında daha yüksek gaz algılama hasasiyetine sahiptir (Esser 1980).

Led

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

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

Varistors

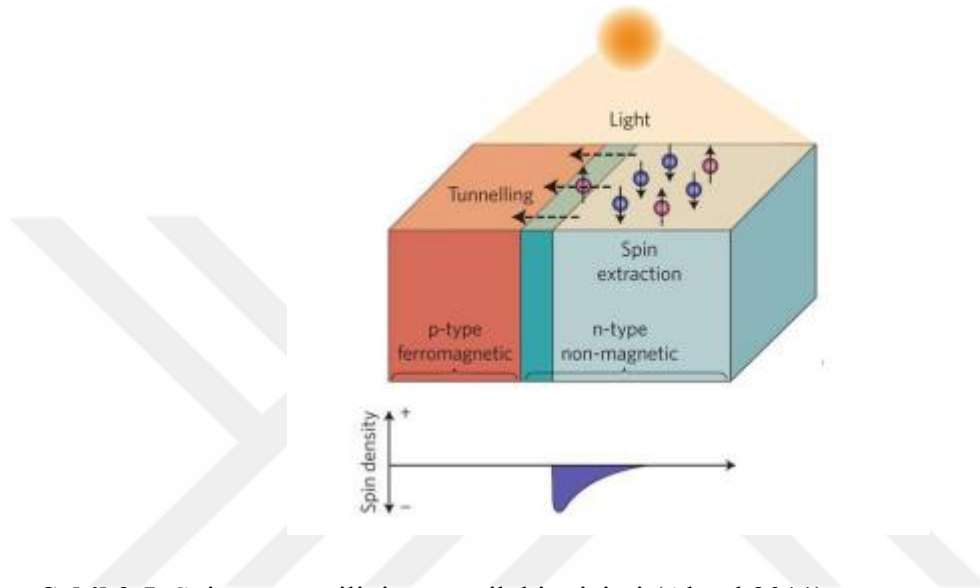
Varistör teknolojisi, elektronikte ZnO'nun en önemli uygulamalarından biridir. ZnO varistörlerinin birincil işlevi, geçici gerilim dalgalanmalarını algılayıp yok etmeden sınırlamaktır.

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

Spintronik cihazlar

Spintronik cihazlar kararsızlık, yüksek hızda veri işleme, düşük elektrik tüketimi gibi birçok avantaja sahiptir. Spintronik cihazın gereklilikleri, konak sıcaklığının oda sıcaklığının üzerindeki ferromanyetik özelliği, verimli spin-polarize taşıyıcı enjeksiyon

ve transportudur. Geniş bant aralığı yarı iletkenleri arasında ZnO, şarj, fotonik ve spin-temelli işlevsellik sağlayarak avantaj sağlamaktadır. Ek olarak, oda sıcaklığı taşıyıcı-aracılı ferromanyetizma, Mn, Cr, Ni ve Cu gibi birçok geçiş metali ile doping yoluyla elde edilen ZnO'nun bir başka avantajıdır.



Şekil 2.5. Spin güneş pilinin şematik bir çizimi (Akgül 2011).

2.7. Bakır Oksit (CuO)

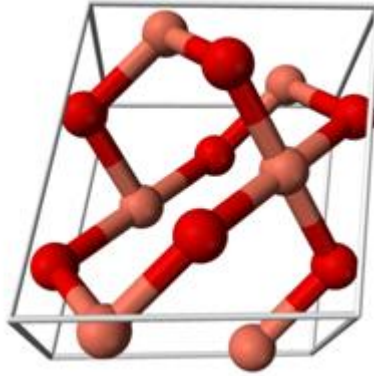
Bakır, cuprous (Cu_2O) ve cupric (CuO) oksitler gibi iki bilinen kararlı okside sahiptir. Bu iki bakır oksidin fiziksel özellikleri, onların farklı kristal yapıları, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı farklıdır. Cu_2O , kırmızı veya sarı renkte olan, kristal yapısı kübik olan bir bileşiktir.

Bakır oksit nanomalzemeleri üzerine yapılan çalışmalar, düşük maliyetli imalat ve iyi elektrokimyasal özellikler nedeniyle son yıllarda CuO üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde artmıştır. Bakır oksit (CuO), (1.2-1.85 eV) aralığında bir bant aralığı ile özgün bir p-tipi yarı iletkendir (Rahman 2011). Bu özellikler CuO'ı elektrik, optik, katalitik ve algılama uygulamaları için en iyi malzemelerden biri haline getirmektedir. CuO'deki Cu-O bağlarının yüksek iyonikliğinden dolayı, bu malzeme kataliz, gaz sensörleri ve güneş pilleri uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, materyalin boyutu nano boyuta

yaklaştığında Cu-O bağlarının iyonikliği artmaktadır. Bu özellik, CuO nanomalzemelerinin nispeten geniş boyut oranı ile birleştiğinde, gaz algılama ve tehlikeli kimyasalların bozunması için katalizör gibi uygulamalar için çok caziptir. Ayrıca yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik mukavemet ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi mükemmel özelliklere sahip olan bir dizi organik-inorganik kompozitin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Zainelabdin 2012).

CuO monoklinik yapıda kristalleşir ve örgü parametreleri $a = 4,684 \text{ Å}$, $b = 3,425 \text{ Å}$, $c = 5,129 \text{ Å}$ ve $\beta = 99,28^\circ$ dir. CuO, bir C2/c monoklinik kristal yapısına sahiptir. CuO'nun birim hücresi, yaklaşık olarak kare planar konfigürasyonda dört O^{2-} iyonu tarafından koordine edilen Cu^{+2} iyonlarını içerir (Şekil 2.6).

Cu^+ iyonları yüz orta bölümünde bulunur ve O^{2-} iyonları vücut merkezli alt-tabakayı oluşturur. CuO, kristal yapısıyla daha karmaşık monoklinik tenorit yapısı (uzay grubu $2/m$) ile siyah görünür. Cu_2O kübik yapıya sahiptir ve örgü parametresi $4,27 \text{ Å}$ 'dur.



Şekil 2.6. CuO'nun Monoklinik Kristal Yapısı (Gençer 2009)

CuO gibi geçiş metaloksit nanomalzemeler, kuantum boyut etkisi ve yüksek spesifik yüzey alanlarından ötürü özel fiziko-kimyasal özelliklere sahiptirler. CuO nano yapıları, yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle yoğun araştırmalara teşvik edilmiştir. CuO nano yapıları, olağanüstü elektrokimyasal aktivitesi ve düşük potansiyellerde elektron transferini teşvik etme olasılığı nedeniyle algılama için iyi bir adaydır (Li 2011). CuO

nanopartikülleri gaz sensörleri alanında da kullanılma potansiyeline sahiptirler. Yapılan çalışmada yarı iletken SnO_2 içine disperse edilmiş CuO nanopartiküllerinin H_2S gaz detektörlerinde kullanılan SnO_2 'nin hassaslığını artırılabilceği belirtilmiştir (Yuan *et al.* 2006).

2.7.1. CuO 'in fiziksel özellikleri

CuO bulk maddesinin önemli özelliklerinden bazıları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. CuO 'in fiziksel özellikleri (Zaman 2012)

Özellik	Değer
Örgü yapısı	Monoklinik
Örgü parametreleri	$a=4.68 \text{ Å}$ $b=3.42 \text{ Å}$ $c=5.13 \text{ Å}$
Yoğunluk	6.31 gm/cm^3
Erime Noktası	1975°C
Dielektrik Sabiti	18.1
Yasak enerji band aralığı	1.21-1.85 eV

2.8. Kobalt Oksit (CoO)

2.8.1. Kobalt metalinin özellikleri

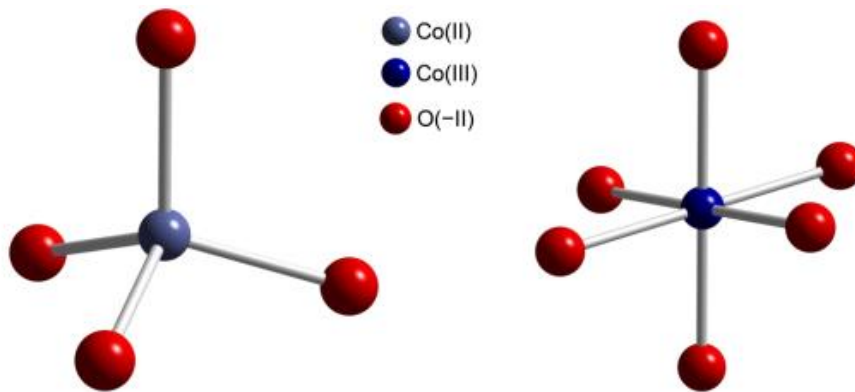
3d geçiş metalleri periyodik cetvelin orta kısmında (IIA-III A arasında) bulunan Co 8B grubunda yer alır. Atom numarası 27, atom ağırlığı $58,9332 \text{ g/mol}$, yoğunluğu $8,9 \text{ g/cm}^3$, ergime sıcaklığı 1495°C ve simgesi ise Co 'dur. Saf kobaltın elde edilmesi için önce Co(OH)_3 ısıtılarak Co_2O_3 oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir (Çelik 2009). Kobalt elementi, çoğu bileşiklerinde yaygın olarak öncelikle -2 değerlikli olarak ortaya çıkar. Kompleks bileşiklerde -3 değerlikli, bazı hallerde de -4 değerlikli olarak bulunur (Foerst 1957).

Kobalt; manyetik ve paslanmaz çelik üretiminde, jet türbinlerinde ve gaz türbin jeneratörlerinde kullanılan alaşımların üretiminde yararlanılır. Dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olması nedeniyle, elektrolizle kaplama işleminde de kullanılır. Porselen ve cam sanayilerinde, kalıcı ve parlak mavi rengin üretilmesinde kobalt tuzları kullanılmaktadır.

2.8.2. Kobalt bileşikleri

Kobalt iyonlarının, Co^{2+} ve Co^{3+} oksidasyon durumlarından en iyi bilinenleri olmasına rağmen Co^{4+} olarak da oksidasyona uğrayabilir. Bunun bir sonucu olarak kobalt oksit bileşiği, kobalt (II) oksit (CoO), kobalt (III) oksit (Co_2O_3) ve kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) fazlarında bulunabilir. Bunlardan en çok bulunanı Co_3O_4 fazıdır. Bunlar oksijen iyonlarının oluşturduğu sıkı paketli kübik örgüde sırasıyla tetrahedral ve oktahedral konumlarda Şekil 2.7'deki gibi bulunmaktadır.

İyonik kristallerin yapıları sıkı paketlenme düzeniyle açıklanır. Sıkı paketlenmiş yapıda tanecikler, aralarında en az boşluk kalacak biçimde yerleşir. Burada kristallerin anyonlar tarafından kurulduğu, anyonların aralarındaki boşlukların da katyonlar tarafından doldurulduğu kabul edilir. Katyonların doldurduğu iki tür boşluk bulunur. Bunlardan ilki altı oksijen atomu arasında kalan oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) boşluklar, diğeri ise dört oksijen atomu arasında kalan tetrahedral (düzgün dört yüzlü) boşluklardır.



Şekil 2.7. Co^{+2} tetrahedral ve Co^{+3} oktahedral durumlarının gösterimi

2.8.3 Kobalt Oksit (CoO)

3d geçiş metali grubundan olan CoO periyodik tablonun 8B grubunda yer alır. Geçiş metalleri sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısıl iletkenlikleri ve yüksek erime-kaynama sıcaklıklarıyla tanınırlar. Kobalt oksit yarıiletkeni p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren bir malzemedir (Erdoğan 2012).

Kobalt elementi oda sıcaklığında bile oksijenle bağ yapabilir. Bu sebeple CoO bileşigi elde etmek için çok düşük sıcaklıklara ihtiyaç vardır. CoO bileşigine göre daha yüksek sıcaklıklarda oluşan Co_2O_3 bileşigi, 573 K'den büyük sıcaklıklarda, yeterli miktarda oksijen alarak örgü yapısında hiçbir değişiklik olmaksızın Co_3O_4 'e dönüşür (Shinde *et al.* 2006).

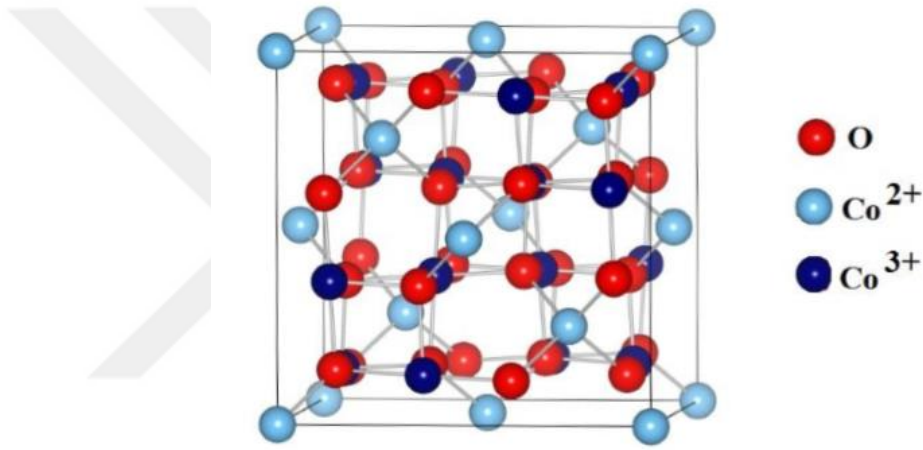
Geçiş metal oksitler arasında kobalt oksit, termoelektrik veya multiferroizm gibi yeni araştırma alanları yaratan, son yıllarda birçok bildiriye konu olan ve birçok uygulama alanına sahip bir geçiş metal oksitidir. Literatürde, seramiklerde ve camlarda (Seike *et al.* 1991), elektrokimyasal aygıtlarda (Xia, *et al.* 2008), gaz sensörlerinde (Wöllenstein ve ark. 2003), süperkapasitörlerde (Kim *et al.* 2001; Liu *et al.* 1999; Li *et al.* 2009; Shinde, *et al.* 2006), akıllı camlarda (Patil *et al.* 1998), elektrokromik aygıtlarda (Wang 2012), kullanıma uygun olduğu görölmüştür. Endüstrideki bu kullanım alanlarından dolayı umut vaat eden geçiş metal oksit materyallerdendir (Eşgin 2014)

2.8.4. Di kobalt tri oksit (Co_2O_3)

Kobaltik oksit (Co_2O_3), kobalt bileşiklerinin fazla havalı bir ortamda düşük sıcaklıklarda ısıtılmasıyla oluşur. $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya Co_2O_3 , 265°C'nin üzerinde tamamen Co_3O_4 'e dönüşür. Co_2O_3 daha sonra bünyesine yeterli düzeyde oksijen alarak, kafes yapısı değişmeden oksijen açısından daha yüksek değerlikli Co_2O_3 'e dönüşmektedir (Mark *et al.* 1973).

2.8.5. Tri kobalt tetra oksit (Co_3O_4)

Kobalt monoksit ya da kobalt hidroksitin 100°C 'de havada ısıtılmasıyla üretilir. 900°C 'nin üzerinde oksijenini kaybederek, kobalt monoksite (CoO 'ya) dönüşür. Çevre şartlarında kobalt oksidin termodinamik olarak oluşması muhtemel formu Co_3O_4 'dür. Teknolojik uygulamalarda önemli bir yeri olmasına rağmen Co_3O_4 ile ilgili mevcut bilgi hala yeterli seviyede değildir. Co_3O_4 , kübik spinel yapıda kristalleşir (Şekil 2.8).

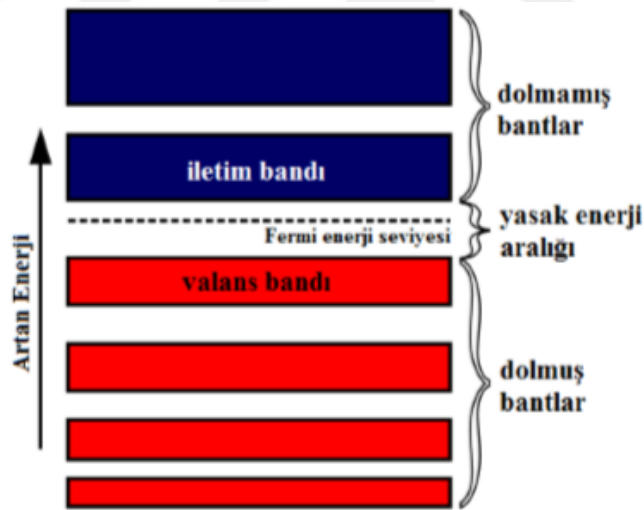


Şekil 2.8. Co_3O_4 'in birim hücresi (Chen *et al.* 2011).

Elektrokimyasal pillerde elektrot, işlenmemiş yakıtların hidrokarbon işleminde katalizör, cam ve seramiklerde renk pigmenti olarak kullanılmasının yanında süperkapasitörlerde ve elektrokromik uygulamalarda da sıklıkla kullanılan Co_3O_4 teknolojiye önemli katkılarda bulunmuştur. Co_3O_4 'ün bant yapısına bakıldığında da ilginç durumlar söz konusudur. Valans ve iletim bandının yanında yasak enerji aralığında yer alan bir de alt bant yer almaktadır. Valans bandı kuvvetli O 2p karakterinde iken, iletim bandına asıl katkı Co^{+2} 3d orbitallerinden gelmektedir. Co_3O_4 'deki Co^{+3} merkezleri ise yasak enerji aralığında bir alt bant olarak kendini göstermektedir. Bu optik geçişler için literatürde 1.46-1.42 eV ve 2.10-2.02 eV arasında değişen değerler bulunmuştur (Kadam *et al.* 2001).

2.9. Katılarda Bant Oluşumu

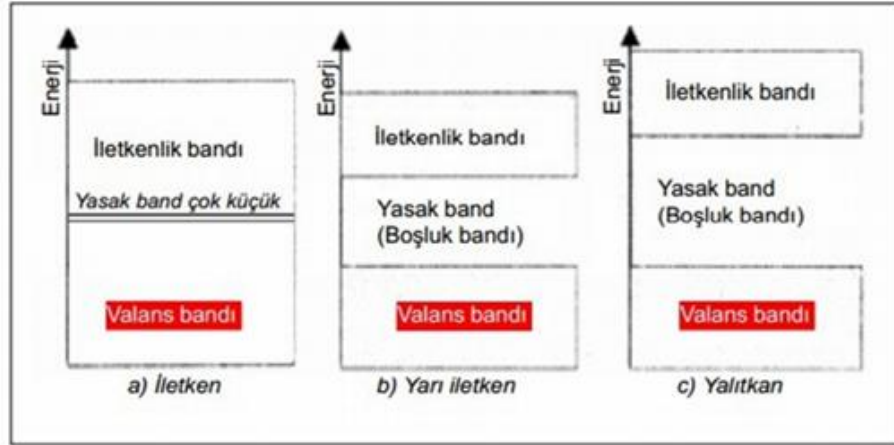
Bir maddeyi elektriksel bakımdan iletken hale getirebilmek için dışarıdan bir enerji uygulanması gerekir. Bu enerji miktarı üç ayrı enerji bandının oluşmasını sağlar. Yarıiletkenlerin işleyişini anlamak için öncelikle bant kavramı bilinmelidir. Üç boyutlu katılarda, küçük moleküllerdeki ayrı enerji seviyelerinin yerini benzer enerjili orbitallerin oluşturduğu bantlar alır. Elektronlar bu bantlara yerleşir. Elektron içeren en yüksek enerjili banda değerlik (valens) bandı, bunun üzerindeki değerlik banttaki kopan yüksek enerjili boş banda ise iletkenlik bandı denir. Elektron içermeyen ve değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluğa bant boşluğu (bant aralığı) adı verilir. Bu aralık “Yasaklanmış Bölge” olarak adlandırılır. Değerlik ve iletkenlik bandı şematik olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Bir katıdaki elektronların bantlara yerleşimi, izinli ve yasak enerji bantlarının gösterimi (Eşgin 2014)

Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji aralığı bulunmayan kristallere genel olarak iletken, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı elektronların atlayabileceği ölçüde küçük olan kristallere yarı iletken ve elektronların atlayamayacağı ölçüde büyük olan kristallere yalıtkan denir. Bir yarı iletkene yeterli miktarda enerji

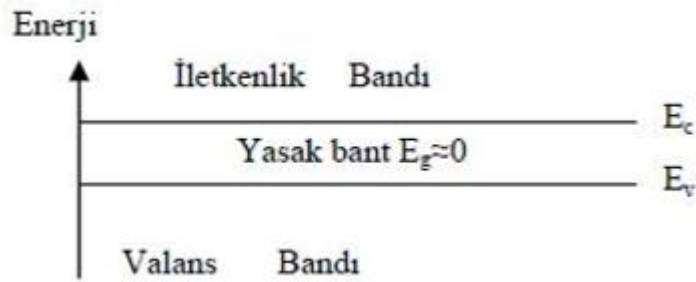
uygulandığında, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların uyarılması ile iletken hale gelmektedir (Şen 2016; Metinyurt 2011)



Şekil 2.10. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji bantları (Metinyurt 2011)

2.9.1. İletkenlerin enerji bant yapısı

İletkenlerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark yoktur. İletkenlerin enerji bant modeli Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11. İletkenlerde Enerji Bant Modelinin Şematik Gösterimi (Küpeli 2005)

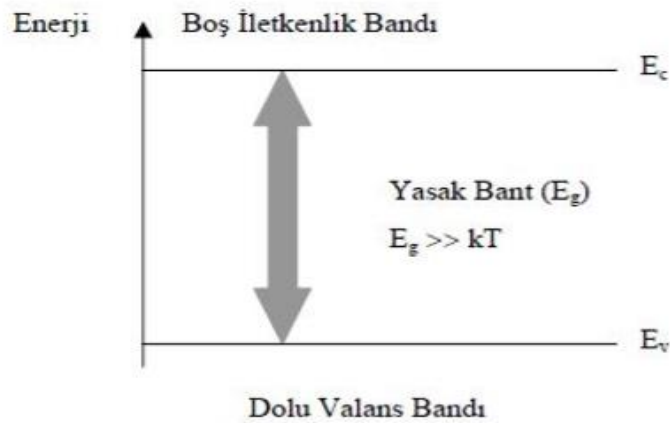
Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında fark olmadığından, metaller elektriği iyi iletirler. Değerlik elektron sayısı 1 olan metaller iyi iletken, 2, 3 gibi daha fazla elektron

bulunan metaller kötü iletken olarak kabul edilirler. Çünkü 1 elektronun alınıp verilmesi daha az enerji gerektirir ve daha kolaydır.

2.9.2. Yalıtkanların enerji bant yapısı

Yalıtkanlarda yasak bant aralığı fazla büyüktür ve yalıtkanların değerlik elektron sayıları da 4'ten büyüktür. Elektronların iletkenlik bandına taşınması zordur ve madde elektriği iletmez. Bunun sebebi, yasak bant genişliğinin, elektronların iletkenlik bandına geçebilmeleri için almaları gereken enerjiye nazaran çok büyük olmasıdır. Yalıtkan bir malzemenin değerlik elektronlarının, iletkenlik bandına geçebilmesi için ona çok büyük bir enerji verilmesi gerekir. Ancak bu derece büyük bir enerji kristale zarar verir (Kittel 1996).

Şekil 2.12'de bir yalıtkana ait enerji bant modeli gösterilmiştir. Burada; k Boltzmann sabitini, T ise mutlak sıcaklığı ifade eder. kT çarpımı ise, elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için gerekli termal enerjiye eşittir.



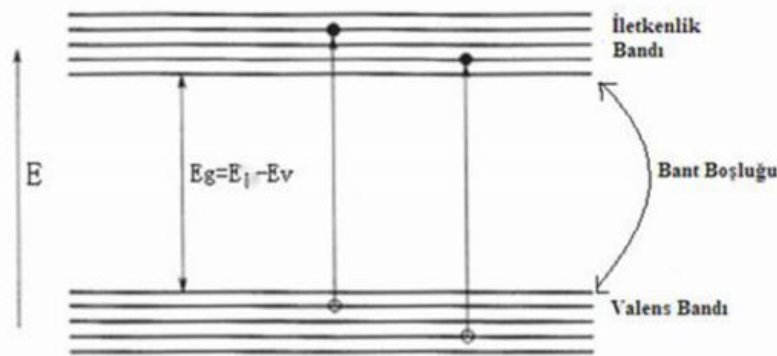
Şekil 2.12. Yalıtkanlarda enerji bant modelinin şematik gösterimi (Küpeli 2005)

2.9.3. Yarıiletkenlerin enerji bant yapısı

Yarı iletkenler, gündelik hayatta kullanılan bilgisayar, ışık yayan diyotlar, sensorler vb. ana bileşenidir. Yarı iletkenler değerlik ve iletkenlik bandının elektronik doğasını belirleyen durumlara bağlı olarak değişen, hem metal hem de yarı iletkenlerin karakteristik özelliklerini yerine getirebilen eşsiz bir sınıftır (Çakır 2011).

Yarıiletkenlerin yasak bant aralığı yalıtkanlarda olduğu gibi aralıklıdır. Ancak yalıtkanlarda olduğu kadar geniş değildir. Yarıiletkenlerin yasak bant genişliğinin yalıtkanlar ve iletkenler arasında bir değere sahip olduğu söylenebilir. Mutlak sıcaklıkta yalıtkan özellik gösteren yarıiletkenler, sıcaklık arttırıldığında iletkenlik özelliği kazanırlar. Yarıiletkenlerin direnci ise sıcaklık arttığında azalır ve yarıiletken malzemenin elektrik iletkenliği artar.

Bir yarı iletkene yeterli miktarda enerji uygulandığında, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların uyarılması ile iletken hale gelmektedir. Bu uyarılma prosesi değerlik bandında boşluklar bırakmaktadır ve bu yüzden elektron-boşluk çiftleri yaratılmaktadır Bu elektron-boşluk çiftleri sıkı bir etkileşim içinde olduğunda (elektron ve boşluklar ayrılmamıştır) "eksiton" olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.13. İletkenlik ve valens bantları ile arasındaki bant boşluğu (Şen 2016)

İletkenlik bandı E_i , valans bandı E_v ve yasak band E_g olarak gösterilir. İletkenlik bandı, iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. $E_i - E_v = E_g$ şeklinde bir bağıntı mevcuttur.

2.9.4. Yarıiletken çeşitleri

Yarıiletkenlerin iletkenliği termal, manyetik vb. enerji türlerinden biri ile iletkenlik kazanabilir. Yarıiletkenlerin iletkenliği, katkılama yapılarak artırılabilir. Katkılamadan kasıt; yarıiletken kristalinin atomlarının arasına, uygun işlemler yapılarak IIIA ve VA grubu atomlarından katılması işlemidir. Bu şekilde elde edilen elektriksel özellikleri değişen maddelere saf olmayan ya da katkılı yarıiletkenler denir. Katkılama işlemiyle p-tipi veya n-tipi yarıiletkenler elde edilir (Oral 1979).

Yarıiletkenleri; katkısız yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki bölümde inceleyebiliriz.

2.9.5. Katkısız yarıiletkenler

Yapısında yabancı katkı maddesi içermeyen yarı iletkenlere saf yarı iletken denir. Bir malzemeye voltaj uygulandığında iletim bandındaki elektronlar pozitif uca doğru hızlanırken boşluklar negatif uca doğru hareket eder. Bu nedenle akım, elektronlar ve elektron boşlukların hareketiyle iletilir. İntrinsik yarı iletken davranışı yalıtkan katılarda kT enerjisinin yeterince büyüklükte olması ile elektronların termal olarak dolu bandın üst kısmından diğer boş bandın alt kısmına uyarılması ile elde edilir. Eğer yarı iletken kristal yapısı açısından mükemmel ise n_0 ve p_0 yoğunluğu eşit olmalıdır. Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunu gösteren terim n_i dir. n_i ;

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (2.1)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada n_0 ve p_0 sırasıyla termodinamik denge durumu için iletkenlik bandı elektronlarının ve değerlik bandı elektron boşluklarının yoğunluğunu verir.

Eğer yarı iletken, has bir yarı iletken ise elektron yoğunluğu ile elektron boşluk yoğunluğu birbirine eşittir. Çünkü değerlik bandındaki bir elektron, ısı uyarılmayla iletim bandına çıkarsa değerlik bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane elektron boşluğu oluşur.

2.9.6. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletken malzemelere, uygun atomlar belirli oranlarda farklı teknikler kullanılarak katıldığında katkılama işlemi yapılmış olur. Genelde katkılama difüzyon ve iyon-implantasyon yöntemleri ile yapılır. Katkılama işleminde kullanılan katkı atomlarına safsızlık (impurity) atomları da denir. Safsızlık atomları elde edilmek istenen yarıiletkenin niteliğine göre akseptör (elektron alıcı) veya donörlerden (elektron verici) oluşur. Katkılama yapılan yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özellikleri de önemli ölçüde değişim gösterir. Katkılama işlemi sayesinde istenilen özelliklere sahip yarı iletken elde edilir. Katkılı yarıiletkenlerde de elektron ve boşluk yoğunlukları çarpımı sabittir.

$$n_n p_n = p_p n_p = n_i^2 \quad (2.2)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada Elde edilen çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar (p_p) ve azınlık yük taşıyıcıları da elektronlardır (n_p) olarak ifade edilir.

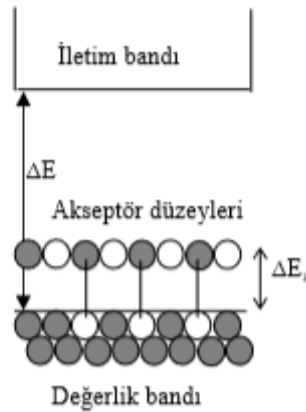
Bir yarı iletken materyale katkılanan safsızlık atomları istenilen özelliklere göre ya elektron verici (donor) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak işlev görürler. Bu şekilde iletkenlik tipine göre, n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler elde edilir.

2.9.7. p-Tipi yarıiletkenler

p-tipi yarıiletkenlerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan daha fazladır. Böyle bir yarıiletken elde edebilmek için saf yarıiletkeni akseptör atomlarıyla katkılamak gerekir. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesine akseptör enerji seviyesi denir ve E_a ile ifade edilir. E_a ;

$$E_a = (1/\epsilon_r)^2 (m_h^*/m_h) E_H \quad (2.3)$$

bağıntısı ile tanımlanır ve enerji bant diyagramında Şekil 2.14'deki gibi gösterilir. Burada ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini, E_H hidrojen için iyonlaşma enerjisini, m_h^* boşluğun etkin kütesini, m_h ise boşluğun kütesini ifade eder.



Şekil 2.14. Enerji Bant Diyagramında Akseptör Enerji Seviyesinin Gösterimi (Hasançebi 2006)

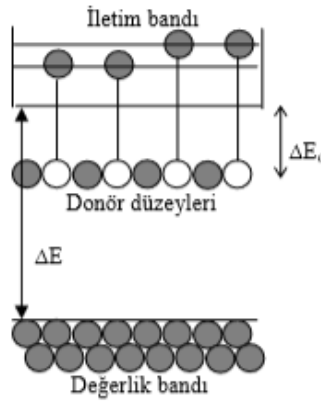
Katkı elementleri intrinsik malzemenin atomundan eksik elektrona sahip ise ve yapılan katkılama sonrası dolu olan değerlik bandından elektron kabul edebilecek (akseptör) ekstra seviye oluşuyor ise bu tür oluşan yarı iletkenliğe p-tipi yarı iletkenlik denir.

Akseptör enerji seviyesi, değerlik bandına çok yakındır. Bu seviyede bulunan akseptör atomları, bağlarını tamamlayabilmek için değerlik bandından elektron alırlar. Değerlik

bandından akseptör enerji seviyesine geçen her elektron, değerlik bandında bir boşluk oluşturur ancak; iletkenlik bandındaki elektron sayısı artmaz.

2.9.8. n-Tipi Yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomlarının enerji seviyeleri, p-tipi yarıiletkenlerdekine aksine iletim bandına çok yakın enerji düzeyinde bulunur. Katkısız bir yarıiletkene katkılanan donör atomlarının yoğunluğuyla doğru orantılı olarak elektron yoğunluğu da artar. Donör olarak adlandırılan ve ilave edildikleri intrinsik malzemenin atomundan fazla elektrona sahip katkı elementleri katkılıandığında n-tipi yarı iletkenlik elde edilir. Malzeme, çoğunluk taşıyıcılarının elektronlar olduğu bu durumda n-tipi iletkenlik gösterir.



Şekil 2.15. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi (Hasançebi 2006)

Donör atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyelerine donör enerji seviyesi denir ve E_d ile ifade edilir. E_d ile ifade edilen donör enerji seviyesi,

$$E_d = (1/\epsilon_r)^2 (m_e^* / m_e) E_H \quad (2.4)$$

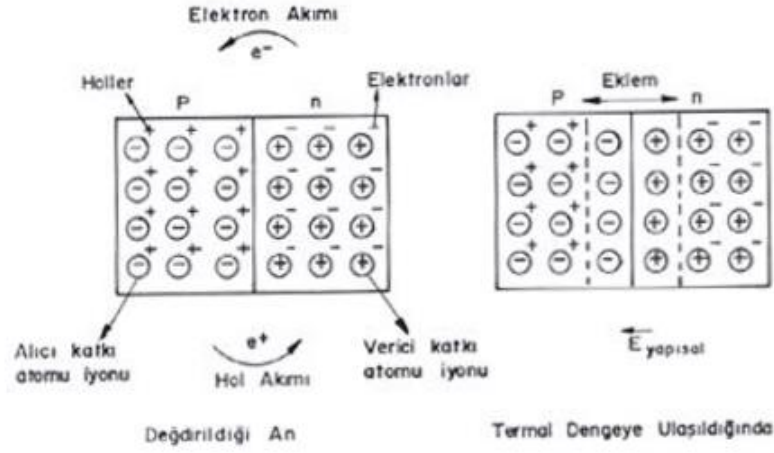
bağıntısı ile tanımlanır. Burada; ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini, m_e^* elektronun etkin kütlesini, m_e elektronun kütlesini, E_H ise hidrojenin iyonlaşma enerjisini ifade

eder. Donör enerji seviyesi iletkenlik bandına çok yakın olduğundan; bu seviyedeki donör atomları, küçük bir enerjiyle iyonlaşarak iletkenlik bandına geçerler. Sonuçta iletkenlik bandında elektron sayısı artmasına karşılık, değerlik bandında boşluklar oluşmaz.

2.9.9. p-n Heteroeklem oluşumu

Metal oksit yarıiletkenler oksijen veya metal atomlarının eksikliği ya da fazlalığından dolayı sahip oldukları kusurlar nedeniyle ya n-tipi veya p-tipi iletkenlik gösterir. Bu yarıiletkenlerin tipini oksit yarıiletken oluştuktan sonra katkı atomları yardımıyla değiştirmek mümkün değildir. Farklı tip oksit yarıiletkenler sadece oluşturulma aşamasında elde edilebilirler. Bundan dolayı oksit yarıiletkenlerden homoeeklem yapılamaz fakat p-tipi metal oksit üzerinde n-tipi oksit yarıiletken büyütülerek p/n heteroeklem yapmak mümkündür.

p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler bir araya getirilmeden önce, her iki tip madde de elektriksel olarak nötr özelliktedir. Yani p-tipinde negatif enerji seviyeleri ile boşluk sayıları eşit, n-tipinde pozitif enerji seviyeleri ile elektron sayıları eşittir. p-n eklem oluştuğunda, n-tipindeki çoğunluk taşıyıcısı olan elektronlar, p tipine doğru akım oluştururlar. p-n maddesinin ara yüzeyinde p bölgesi tarafında negatif, n bölgesi tarafında pozitif yük birikir. Bu eklem bölgesine bölgeye "geçiş bölgesi" ya da "yükten arındırılmış bölge" denir ve burada oluşan elektrik alan yapısal elektrik alan olarak tanımlanır. Şekil 2.16'da p-n heteroeklemin oluşması şematize edilmiştir.



Şekil 2.16. p-n eklemine oluşması (Karamanav 2007)

p-tipi eklemde yarıiletken elektron verici, n-tipi eklemde ise elektron alıcı olarak konumlanır ve birbirine eklenirse p-n heteroeklemi elde edilmiş olur. p-eklemi pozitif-eklem, n-eklemi ise negatif-eklem olarak tanımlanan eklemelerin kısaltmasıdır.

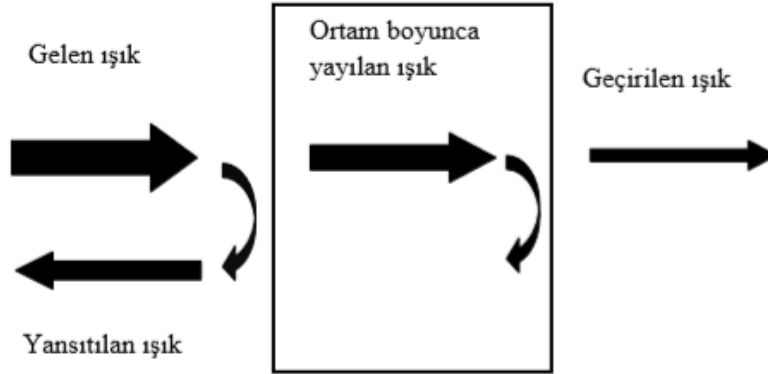
Heteroeklemler yasak enerji bant aralıklarının büyüklüklerine göre p-n veya n-p olarak adlandırılırlar. Yasak enerji bant aralığı küçük olan malzemenin tipi önce, geniş olan malzemenin tipi ise sonra söylenir. Yasak enerji aralığı küçük olan yarıiletken p-tipi, geniş olan yarıiletken n-tipi ise bu iki yarıiletken bir araya geldiğinde oluşan eklem p-n eklem; yasak enerji aralığı küçük olan yarıiletken n-tipi geniş olan yarıiletken p-tipi ise bu iki yarıiletken bir araya geldiğinde oluşan eklem ise n-p heteroeklem denir (Boz 2011).

n-ZnO/p-CuO heteroeklemler son zamanlarda özellikle gaz sensörü olarak çalışılmıştır (Nakamura *et al.* 1986, Uozumi *et al.* 1997, Yoon *et al.* 1998, Bae and Choi 1999, Choi and Choi 2000, Hu *et al.* 2003, Aygün ve Cann 2005, Mridha and Basak 2006). n-ZnO/p-CuO heteroeklemler presleme (Choi and Choi 2000), spin coating (Bae and Choi 1999), sıvı faz co-precipitation (Hu *et al.* 2003) ve katı hal sentezleme (Aygün ve Cann 2005) gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilirler

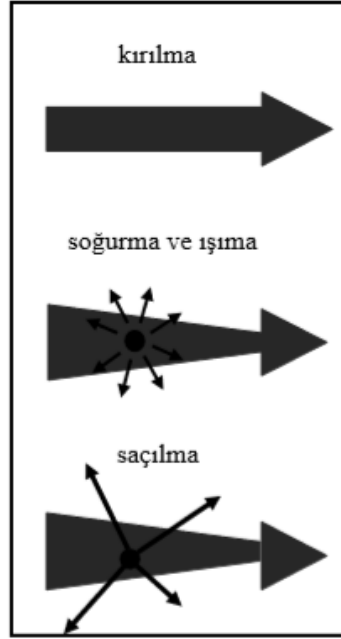
2.10. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri

Işık ile yarı iletkenlerin etkileşimi fotonik ve optoelektronik aygıtlar için büyük bir öneme sahiptir. Işık bir yarıiletkene çarptığı zaman yansıma, geçirgenlik ve soğurma gerçekleşir. Yarıiletkenin bu cevabı ışığın foton enerjisine (ya da dalgaboyuna) bağlıdır. Şekil 2.17 bir optik ortam üzerine gelen ışık ışınını göstermektedir. Işığın bir kısmı ortamın ön yüzeyinden yansıtılır. Geri kalan kısmı ortama girer ve ortam boyunca yayılır. Eğer bu ışığın birazı arka yüzeye ulaşırsa, tekrar yansıtılabilir ya da diğer ortama geçirilebilir. Geçirilen ışığın miktarı ön ve arka yüzeylerdeki yansıtma ve aynı zamanda ortam boyunca yayılan ışığın yoluyla ilişkilidir.

Optik ortam boyunca ışık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar Şekil 2.18'de gösterilmiştir. Kırılma, bir ışık ışınının (ya da bir başka elektromanyetik ışınımın) bir saydam maddeden bir başkasına, geçerken doğrultusunu değiştirmesidir. Kırılmaya ışık hızındaki değişme neden olur. Işın yayılırken ışının kırılması ışığın şiddetini etkilemez.



Şekil 2.17. Optik ortama gelen ışığın yansıması, yayılması ve iletimi (Fox 2001)



Şekil 2.18. Işık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar (Fox 2001)

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

Saçılma ışığın yeniden yönlendirilmesine neden olur. Şekil 2.18'de gösterilen soğurma ve saçılma sürecinde okun azalan genişliği ışındaki sönmeyi gösterir. Eğer ışığın frekansı ile ortamdaki atomların geçiş frekansı rezonans halinde ise soğurma yayılım boyunca meydana gelir. Bu durumda, ışın yayıldıkça sönecektir. Ortamın geçirgenliği açıkça soğurmayla ilişkilidir, çünkü sadece soğrulmayan ışık geçebilecektir.

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

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

2.10.1. Yarıiletkenlerde soğurma olayları

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

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

2.10.1.a. Temel absorpsiyon

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

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

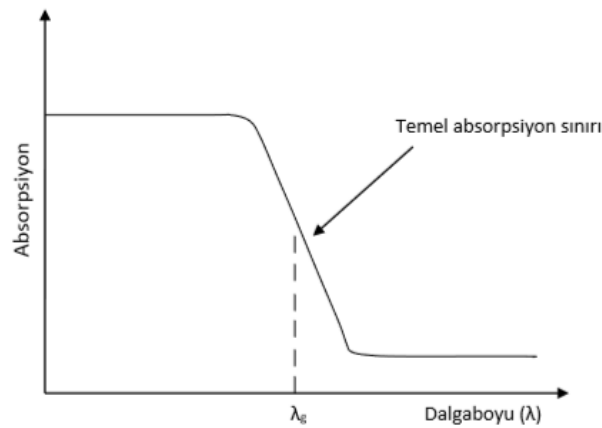
şeklinde yazılır. Burada h Planck sabiti, E_g yasak enerji aralığı, ν gelen fotonun frekansıdır. Foton frekansı,

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

olduğundan,

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

ifadesi elde edilir. Burada λ_g gönderilen fotonun dalgaboyudur ve absorpsiyon sınırı olarak da adlandırılır. Dalgaboyu değeri λ_g 'den daha küçük ise fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler. Şekil 2.19'da görüldüğü gibi λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarında absorpsiyon hızla değişirken, λ_g 'den büyük dalgaboylarında malzeme geçirgen özellik, λ_g 'den küçük dalgaboylarında da kuvvetli absorplayıcı özellik gösterir.



Şekil 2.19. Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon spektrumu (Eşgin 2014)

Yarıiletkenlerde, temel absorpsiyon sınırında doğrudan ve dolaylı olarak adlandırılan başlıca iki tür geçiş meydana gelir. İki geçişte de, elektromanyetik dalgalar ile valans

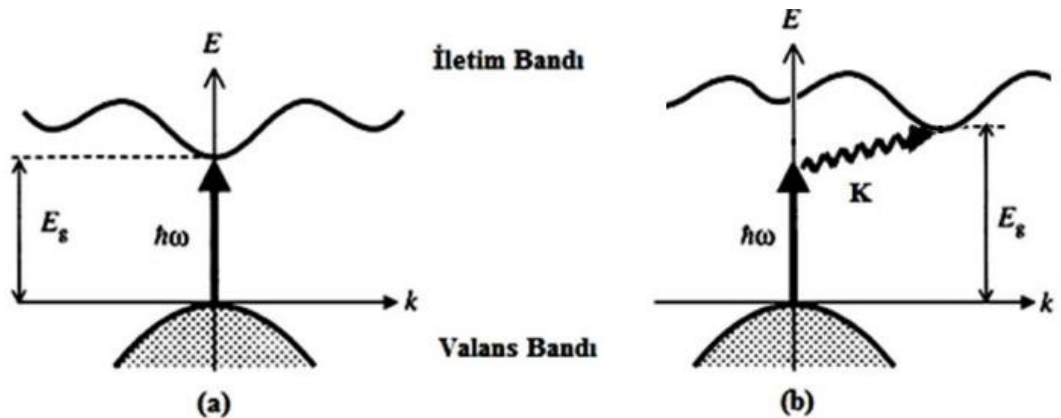
bandındaki elektronların etkileşmesi sonucu elektronların valans bandından iletim bandına geçmesi söz konusudur. Fakat izlenen yollar birbirinden farklıdır.

a) Direkt Geçiş

Şekil 2.20(a)'da görüldüğü gibi valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise direkt geçişler meydana gelir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Bu durumda elektron valans bandından iletim bandına geçer ve valans bandında bir hol oluşur. Soğurulan fotonun dalga vektörü küçük olduğu için, direkt geçiş k değerinde bir değişikliğe yol açmaz. Direkt geçişte enerji ve momentum korunur.

b) İndirekt Geçiş

Valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değil ise bu durumda indirekt geçişler meydana gelir. Şekil 2.20 (b)'de görüldüğü gibi, bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına çıkabilmesi için fotonun yanında bir fononun soğurulması veya salınması gerekir.



Şekil 2.20. Yarıiletkenlerde (a) Direkt ve (b) İndirekt soğurma olayları

2.9.10.b. Absorpsiyon yöntemi ile yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi

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

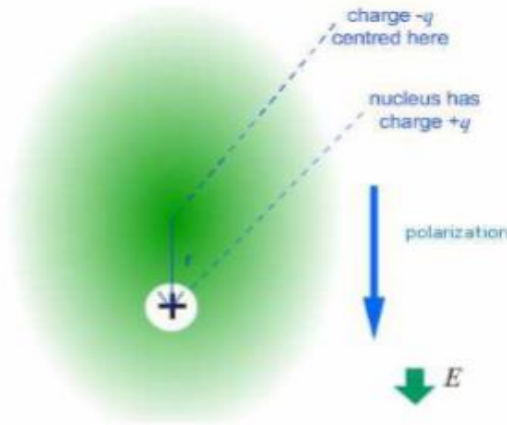
$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (2.8)$$

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

2.11. Dielektrik Özellikler

Malzemeler elektrik alana verdikleri tepkilere göre iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olarak elektrik iletkenliklerine göre sınıflandırılır ve bu da eldeki malzemeyi oluşturan atomların elektronik konfigürasyonlarına bağlıdır. İletkenlerde, atomların en dıştaki kabuklarındaki elektronlar gevşek bir şekilde tutulur ve bir atomdan diğerine kolayca hareket eder. İletkenlerde serbestçe dolaşabilen elektron veya iyonlar bulunurken, dielektrikler de serbest elektron bulunmaz. Metallerin çoğu bu gruba girer. Yalıtkanlar, elektronları normal koşullarında serbestçe hareket etmek için harici bir elektrik alanına maruz kalsa bile özgürleştirilemeyecekleri şekilde yörüngeleriyle sınırlı atomlara sahiptir. Yarıiletkenler, iletkenler ve yalıtkanlar arasında gruplandırılmıştır, çünkü iletkenler gibi serbestçe göç edebilen az sayıda en dış kabuk elektronuna sahiptirler (Cheng 1989).

Bir dielektrik malzeme (veya bir dielektrik olarak adlandırılır) normalde yalıtkan olan fakat uygulanan bir elektrik alanının etkisi altında polarize edilebilen bir malzemedir. Dolayısıyla, bir dielektrik, elektrik akısının geçişine izin veren ancak parçacıklara (örneğin elektronlar) izin vermeyen bir malzemedir. Fakat dünyada ideal (mükemmel) bir dielektrik yoktur. Elektrik polarizasyonlarını, gevşeme süreçlerini ve malzemelerin makroskopik elektriksel ve optik özelliklerinden sorumlu olan yük taşıyıcıların davranışlarını kapsayan dielektrik fenomenleri anlamak için, önce elektromanyetik teoriyi kavramak gerekir. Bir elektrik alanı (E) bir dielektrik malzemeye uygulandığında, yüklerin yer değiştirmesi Şekil 2.21'de gösterildiği gibi gerçekleşir. Elektrik alan pozitif yüklü çekirdeğin kendi yönü boyunca hareket etmesine ve karşıt yönde hareket etmesi için elektron bulutuna neden olur. Elektriksel yer değiştirmeyi yaratan bu olay elektriksel polarizasyon olarak adlandırılır ve bu durum dielektrik maddenin elektriksel davranışı hakkında önemli bilgiler verir (Tan 2013).



Şekil 2.21. Bir elektrik alanının (E) uygulanması üzerine elektriksel yer değiştirme (D) (Tan 2013)

2.11.2. Dielektrik parametrelerinin belirlenmesi

Dielektrik sabiti frekansın bir fonksiyonu olarak Dielektrik sabiti, ilişki (2.9)'da ifade edildiği gibi gerçek ve hayali parçalar olarak ifade edilebilir. Denklemin gerçek kısmı, hayali kısım enerjinin dağılmış kısmını verirken depolanan enerjinin değerini verir.

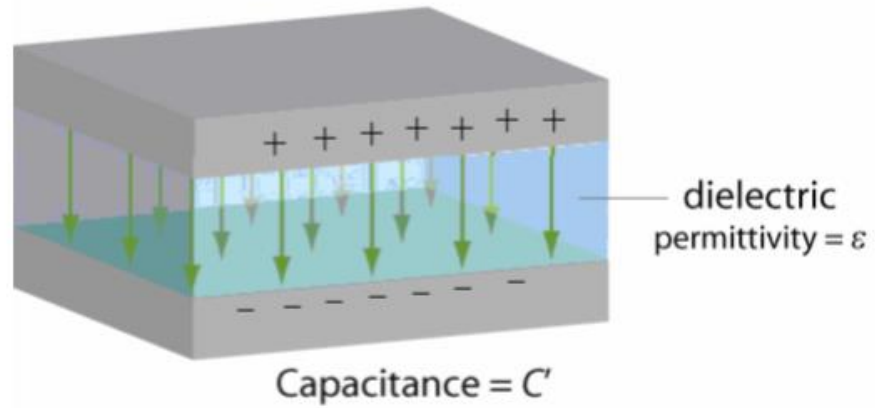
$$\varepsilon = \varepsilon' \text{ (real)} - j\varepsilon'' \text{ (imaginary)} \quad (2.9)$$

burada;

$$\varepsilon' = \frac{CX}{A\varepsilon_0} \quad (2.10)$$

“ ε' ” dielektrik sabiti, C kapasitans, X peletin kalınlığı, A (πr^2) peletlerin alanı ve ε_0 boş alan için permivitesidir (Gürbüz 2016).

Kapasitans (C) yük depolama yeteneği olup, iletken plakaların geometrisine ve plakalar arasındaki malzemenin özelliklerine bağlıdır. Paralel levhalı iki iletkene potansiyel farkı uygulandığında plakalar artı ve eksi olarak yüklenir ve levhaları arasında bir alan oluşmaktadır. Levhalar arasına dielektrik malzeme konulduğuunda, elektrik alana maruz kalan dielektrik malzemenin elektriksel alan doğrultusundaki polarizasyonu şekil 2.22’de görölmektedir.



şekil 2.22. Bağlı dielektrik sabiti (şeker 2009)

Böylece kapasitans;

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilmektedir. Burada d plakalar arası uzaklığı temsil eder. Herhangi bir malzemenin yokluğunda, ϵ_0 , boş alanın dielektrik geçirgenliği 8.85×10^{-12} F/m'dir. Levhalar arasına dielektrik malzeme konulduğunda bu malzeme kutuplanmakta ve dielektrik malzemenin kapasitans değeri artmaktadır

Dielektrik sabiti (permittivite ya da dielektriksel geçirgenlik) ϵ , malzemelerin birim elektrik alan sonucunda dielektrik yer değiştirmesinin ölçütüdür. Dielektrik sabitleri sıcaklık ve frekansa bağlıdır. Oda sıcaklığında dielektrik sabitinin değeri çok yüksektir ve yüksek frekanslar için azalmaktadır (Kösem 2016).

Yapılan tez çalışması kapsamında, birlikte çöktürme yöntemi ile $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) gibi ikili, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) gibi üçlü heteroyapılara sahip metaloksit nanokompozitler sentezlendi ve XRD, SEM, EDS, Raman Spektroskopisi, XPS ile sentezlenen örneklerin mineorolojik ve yapısal, UV-VIS ile optiksel ve İmpedans analizör ile kapasitans ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddele

Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1 ve kullanılan ekipman listesi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formül	Markası
Çinko Nitrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Bakır Nitrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Merck
Kobalt Nitrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck
Etanol	C_2H_6O	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan ekipmanlar

Adı	Markası
Dijital hassas terazi	Sartorius
Manyetik karıştırıcı	Heidolph
Peletleme kalıbı	Specac
Etüv	Binder
Kül fırını	Protherm

3.2. Deneysel Yöntem

Yapılan tez çalışması kapsamında, çinko nitrat hegzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bakır nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve kobalt nitrat hegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzları kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile ZnO üzerine farklı oranlarda CuO ve CoO katkılanmış örnekler sentezlenerek karakterizasyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ (%1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 CuO katkılanmış), $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (%1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 CoO katkılanmış) ikili, $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ (%5 CuO sabit alınarak ilaveten %1, 2, 3, 4, 5, CoO katkılanmış) ve $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ (%5 CoO sabit alınarak ilaveten %1, 2, 3, 4, 5, CuO katkılanmış) üçlü metal oksit nanokompozitler sentezlenmiştir.

Bir beher içerisine 75 ml saf su ve 25 ml etanol (1/4 oranında) alınarak ısıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 50°C 'ye kadar ısıtıldı. Üzerine belirlenen miktarlarda (% ağırlıkça) ikili karışımlar için ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ve üçlü karışımlar için ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nitrat tuzları ilave edilerek 10 dak. manyetik karıştırıcıda 600 rpm'de sürekli karıştırılarak tamamen çözündürülmüştür. Çözelti üzerine 1M 50 ml NaOH damla damla ilave edildikten sonra 50°C 'de 1 saat ve daha sonra 80°C 'de 1 saat bekletilerek $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'den oluşan nanokompozitler çöktürüldü. Kobalt katkılı örneklerde Co oranı arttıkça pembeden koyulaşan grimsi renge, bakır katkılı örneklerde Cu oranı arttıkça turkuazdan mavi renge dönmüştür. Karışımın pH'sı 7-7.5 civarında sabitlendi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra çöken nanokompozitleri çözeltiden ayırmak için mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Çökeleğin yıkanması ve üzerinde kalan fazla tuzların giderilmesi için saf suyla ve etanolle birkaç kez yıkandı. Filtre edilen çökelti 2 saat 100°C 'de etüvde kurutuldu. Kurutulan örnekler havanda öğütülerek toz haline getirildi. Daha sonra Cu katkılı örnekler 300°C 'de, Co katkılı örneklerde 500°C 'de kül fırınında kayıkçıklarda 2 saat kalsine edilerek ZnO, CuO ve CoO formuna dönüştürülmüştür. Cu katkılı örneklerin 500°C 'de kalsinasyonu sonucunda eriyerek kayıkçıklara yapışmasından dolayı 300°C 'de

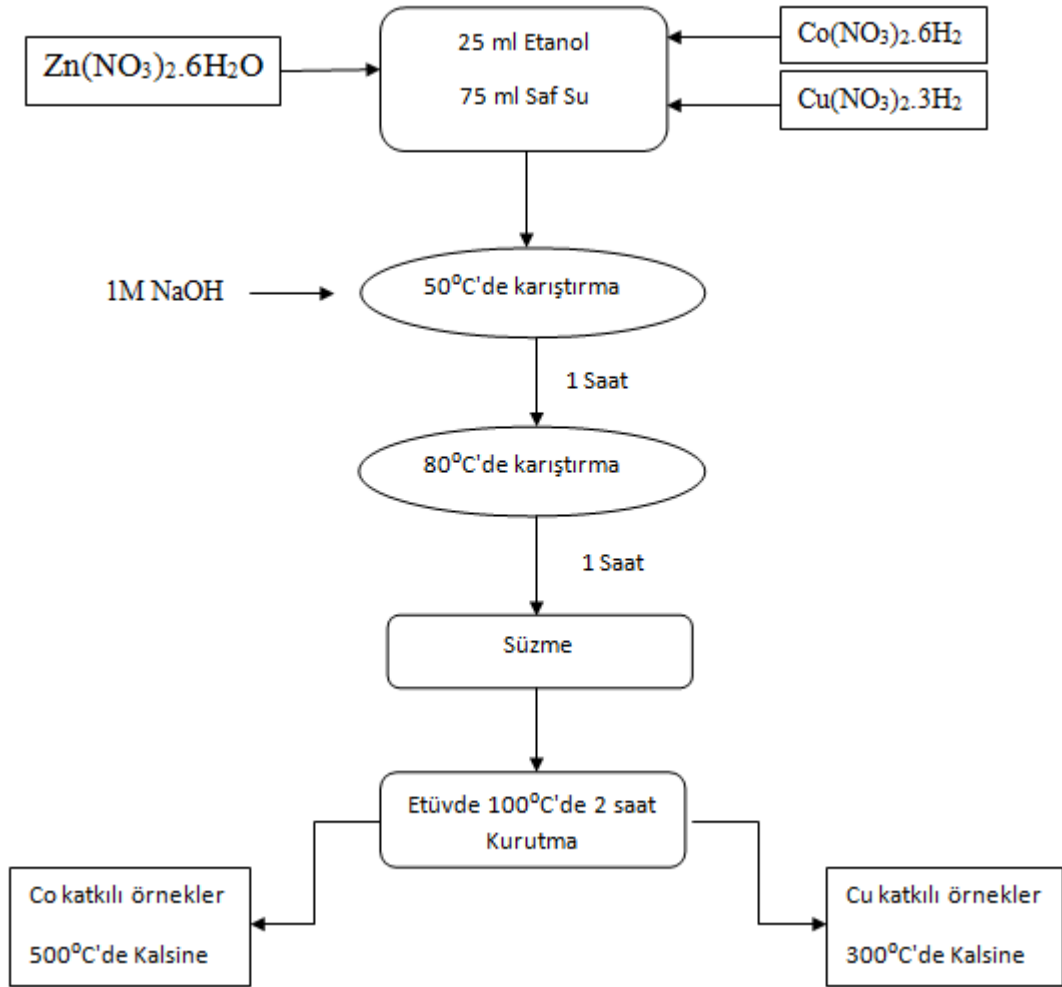
kalsine edilmişlerdir. Sentezlenen ve kalsinasyon öncesi örneklerle ait bazı görüntüler Şekil 3.1 ve 3.2'de, nanokompozitlerin sentezleme prosedürü ise Şekil 3.3'de verilmiştir. Dielektrik özelliklerinin incelenmesi için kalsine edilmiş toz nanopartiküller 4 tonluk preste sıkıştırılarak 13 mm çapında 0.3 mm kalınlığında peletler elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Sentezlenen örneklerle ait görüntüler



Şekil 3.2. Kalsinasyon öncesi örneklerle ait görüntüler



Şekil 3.3. Zn_{1-x}Cu_xO, Zn_{1-x}, Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO ve Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO nanokompozit sentezleme prosedürü

Sentezlenen örneklerin mineorolojik, yapısal, optiksel ve dielektrik özellikleri üzerine katkılandırmanın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS), Raman Spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile sentezlenen örneklerin mineorolojik ve yapısal, UV-VIS Spektrometresi ile optiksel ve İmpedans analizör ile kapasitans ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

3.3. Sentezlenen Metaloksit Nanokompozitlerin Karakterizasyonları

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ metaloksit nanokompozitlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

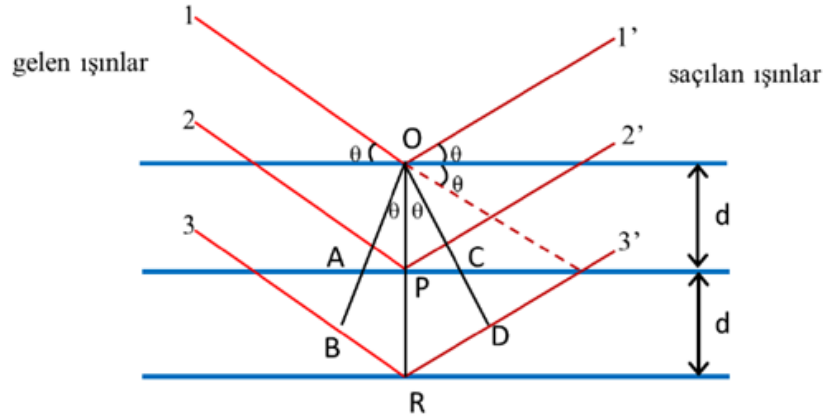
3.3.1. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

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

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

Kristal yapılarda X-ışını kırınımı, Bragg Kanunu ile açıklanır. İnce bir X-ışınları demeti Şekil 3.4'de gösterildiği gibi, bir kristal örgü düzlemi üzerine, düzlemle bir θ açısı yapacak biçimde düşürüldüğünde, Huygens İlkesi gereği, kristaldeki atomların her biri, üzerlerine gelen dalga hareketi için yeni birer dalga merkezi görevi görürler. Böyle bir durumda, Şekil 3.4'de görüldüğü gibi, sayfa düzleminde yer alan ve gelme açısına eşit açılarla yansıyan ışınların, aynı fazda olmalarından birbirlerini destekledikleri gözlenir. Bu olaya, “Bragg Yansıması” denir. Birbirine paralel, ardışık örgü düzlemlerinin

üzerinde yansıyan ışınların birbirlerini desteklemesi, aralarındaki yol farkının X-ışınlarının dalga boylarının tam katlarına eşit olması durumunda mümkündür (Karakız 2008).



Şekil 3.4. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

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

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

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

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

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

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

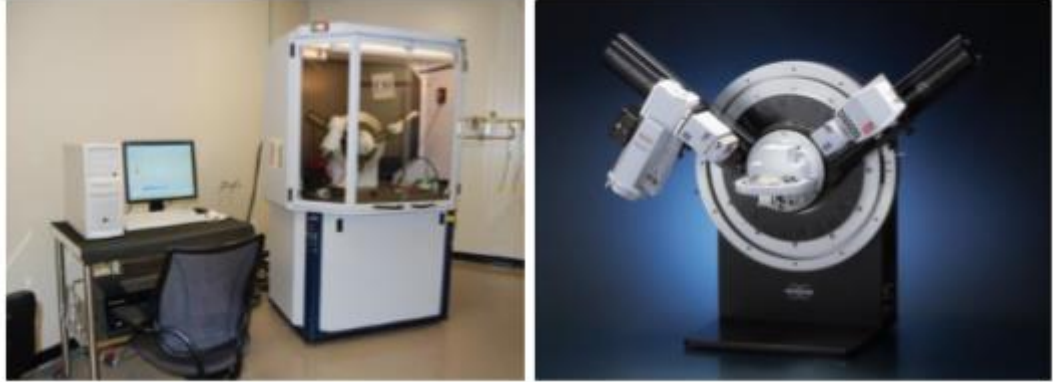
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

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

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

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

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

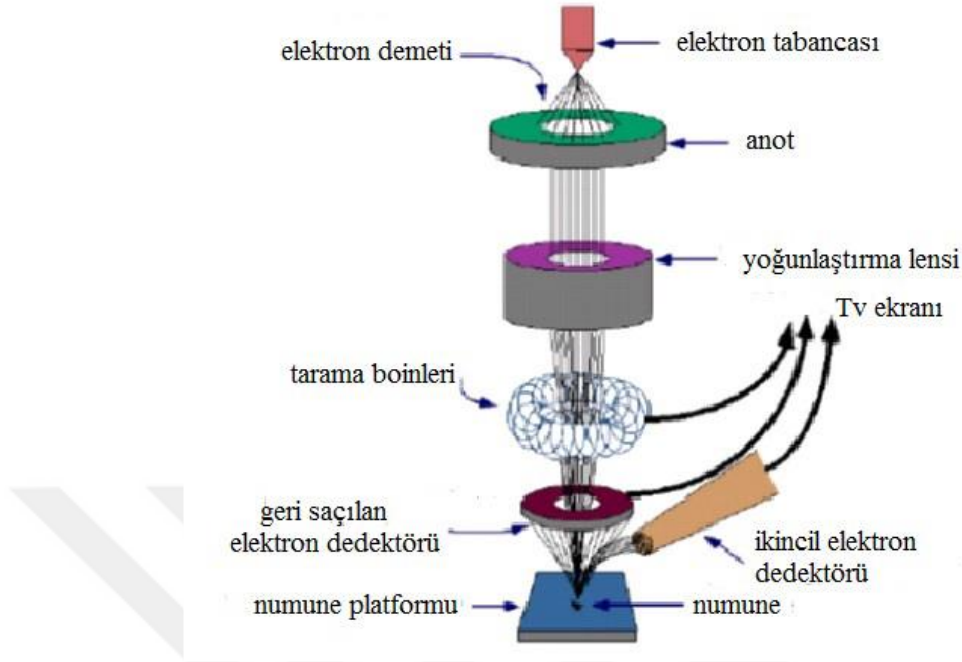


Şekil 3.5. XRD cihaz görüntüsü

Şekil 3.5'deki PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre (XRD) ile hazırlanan numunelerin difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nanoyapıların morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Görüntü, odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti örnek üzerine odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve diyaframlardan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımla ayarlanır ve örnekten yayılan elektronlar dedektörle toplanıp yükseltilerek görüntü oluşturulur (Aşar 2011). Şekil 3.6'da SEM'in yapısı görülmektedir



Şekil 3.6. SEM cihazının temsili gösterimi (Aşar 2011)

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

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

SEM'de, bir elektron demeti bir numuneye çarptığında, çok sayıda sinyal üretilir. Algılanan sinyal, dedektör türüne bağlı olarak, numunenin yüzey topografyası

görüntüsüne dönüştürülür veya bileşiminin araştırılması için kullanılır. Ayrıca, ikincil elektron dedektörü kullanılır. İkincil elektronların 3-5 eV'lik tipik enerjileri vardır, sadece hızlanma voltajına ve yüzey yoğunluğuna bağlı olarak, materyal yüzeyinin nanometrelerindeki derinliğe göre kaçabilirler. İkincil elektronlar esasen, yüzey dokusunun, morfolojisinin ve pürüzlülüğünün görselleştirilmesi için kullanılır ve yüksek çözünürlüklü topografik bilgilere ulaşırlar (Amin 2012).



Şekil 3.7. SEM cihaz görüntüsü

Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Şekil 3.7'deki Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.3.3. Enerji dağılımı spektrometresi (EDS)

EDS tekniği ile numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numunede istenilenden başka elementlerin olup olmadığı tespit edilebilir. EDS genelde SEM ile kombine halde kullanılmaktadır. Analiz metodu, elektromanyetik dalga ile malzeme arasındaki etkileşime dayanmaktadır. Her elementten karakteristik X-ışınları yayınının olması sebebiyle numuneden çıkan X-ışınlarının analizi elementsel analiz yapılmasını sağlamaktadır. Numuneden karakteristik X-ışını yayınınını sağlamak için yüksek enerjili yüklü parçacıklar (elektron veya proton) veya X-ışını demeti kullanılır.

Yayınlanan X-ışınları her bir element için karakteristiktir. Numune üzerine gönderilen yüklü parçacıklar veya X-ışınları, taban enerji durumundaki elektronların uyarılmasına neden olmaktadır. Numune üzerine gönderilen sinyaller, nitel ve nicel olarak incelendiğinde yapının hangi elementleri hangi oranda içerdiği tespit edilmektedir (Ömür 2017).

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

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

3.3.4. Raman spektroskopisi

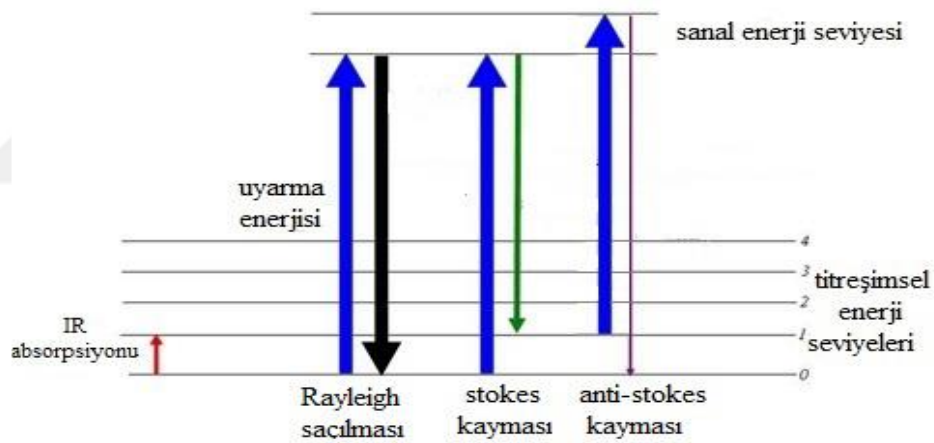
Bu yöntem ile atom veya moleküllerden ışık kaynağından gönderilen fotonların esnek olmayan saçılmaları incelenerek maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar hakkında bilgi edinilmektedir.

Bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesinden sonra, relaksasyon prosesi ışık saçılması olayı ile meydana gelir.

Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir (Şekil 3.8). Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma yapar ve bu olay Raman saçılması adını alır. Ancak Rayleigh

saçılması ışın kaynağından gelen ışın ile aynı dalga boyunda tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir.

Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Saçılan ışığın spektrumu ışınlandırma süresince uygun bir görünür-bölge spektrofotometre ile gelen ışına göre 90° açıda ölçülür (Dağcı 2015; Ömür 2017).



Şekil 3.8. Titreşimsel enerji düzeylerinde meydana gelen saçılmalar (Dağcı 2015)



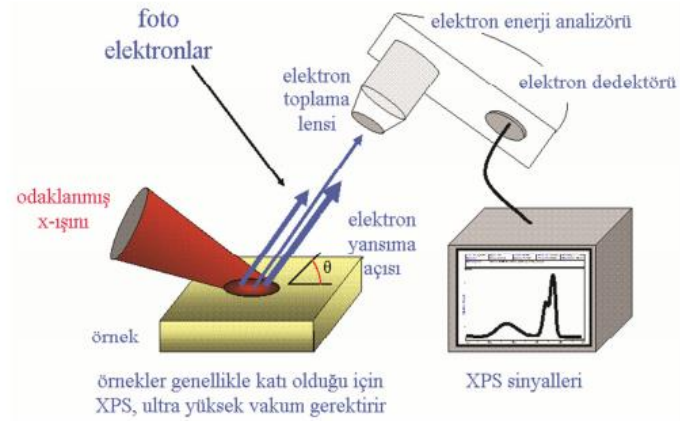
Şekil 3.9. Raman cihaz görüntüsü

Raman analizleri Şekil 3.9'daki alpha 300 confocal micro-Raman cihazı ile yapılmıştır.

3.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

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

Bir yüzey analiz yöntemi olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesaplanabilir ve bu enerji değerleri karşılığı spektrumlar elde edilebilir. Şekil 3.10 XPS spektroskopisinin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 3.10. X-ray fotoelektron spektroskopisi (Yurdugüzel 2011)

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

XPS ile analiz edilen numunenin yüzey kimyasal bileşimleri, 0-1000 eV'lik bir bağlanma enerjisi aralığında ölçülür. Sürekli fotoelektron salınımı nedeniyle, numune yüzeyi pozitif olarak yüklenir. Pozitif yüklü yüzey, giden fotoelektronunu çeker ve kinetik enerjisini azaltır (Yurdugüzel 2011). Analizlerde Şekil 3.11'deki Specs-Flex marka cihaz kullanılmıştır.

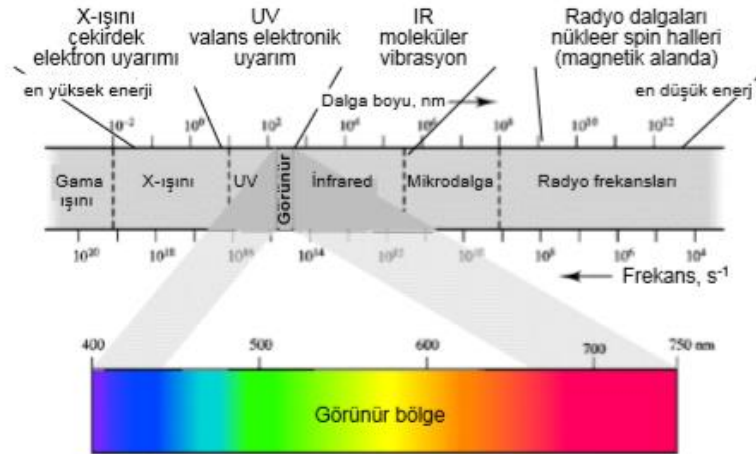


Şekil 3.11. XPS cihaz görüntüsü

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

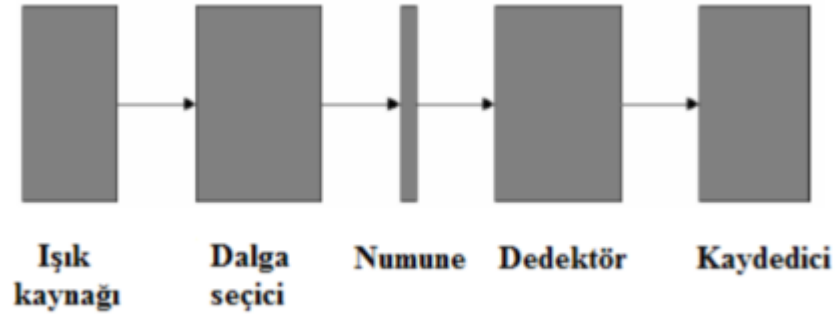
Ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-Vis), UV-görünür bölgesinde fotonların spektroskopisini içerir. Görünür ve bitişik ultraviyole (UV) ve yakın kızılötesi (NIR) aralıklarda ışık kullanır (Yakar 2010).

Genellikle UV spektrofotometreler görünür ve birleşik haldedir ve UV-visible olarak adlandırılırlar. UV ve Görünür Bölge ışık kaynakları aynı sistem içinde kullanılır. Software sayesinde 100 – 400 nm arasında UV, 400 – 800 nm arasında görünür lokal ışık kaynağı kullanılır. Elektromanyetik spektrum Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Elektromanyetik spektrum (Yurdugüzel 2011)

UV-Vis spektrometresi, 4 kısımdan oluşur. Bunlar; ışık kaynağı, dalga boyu seçici, dedektör ve dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometredir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. UV-Vis spektroskopisinin temel bileşenleri (Polat, 2009)

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

Işık kaynağından gelen polikromatik ışık, monokromatör sayesinde tek bir dalga boyunda ışık olarak gönderilir. Monokromatör olarak kullanılan parçalar prizma veya optik ağ adını alan parçalardır. Daha sonra tek dalga boylu ışık numune üzerine düşer. Eğer gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer (Babür 2012).

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

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

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

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

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

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

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

elde edilir (Deveci 2016; Yakar 2010).



Şekil 3.14. UV-Vis spektroskopisi fotoğrafı

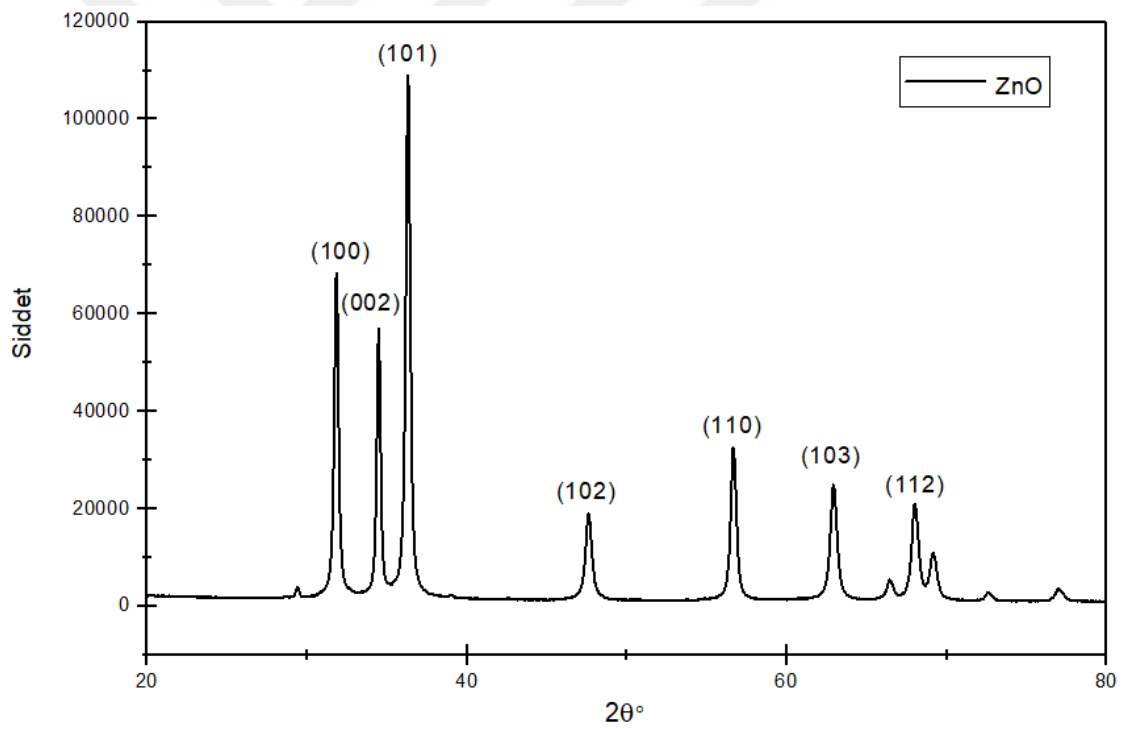
Analizlerde Şekil 3.14'deki WITech alpha 300R marka cihaz kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

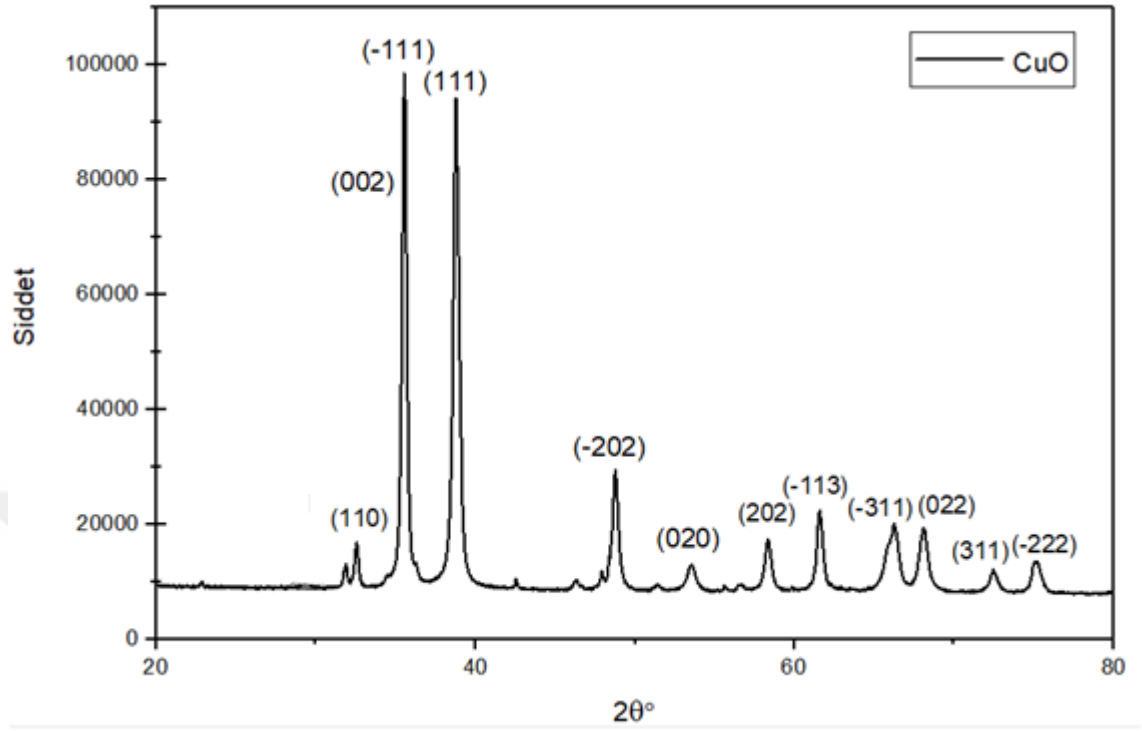
$Zn_{1-x}Cu_xO$, $Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ metal oksit nanokompozitler sentezlendi ve ait mineorolojik ve yapısal karakterizasyonları XRD, SEM, EDS, XPS, Raman analizleri ile karakterize edilmiştir.

4.1. XRD Analizleri

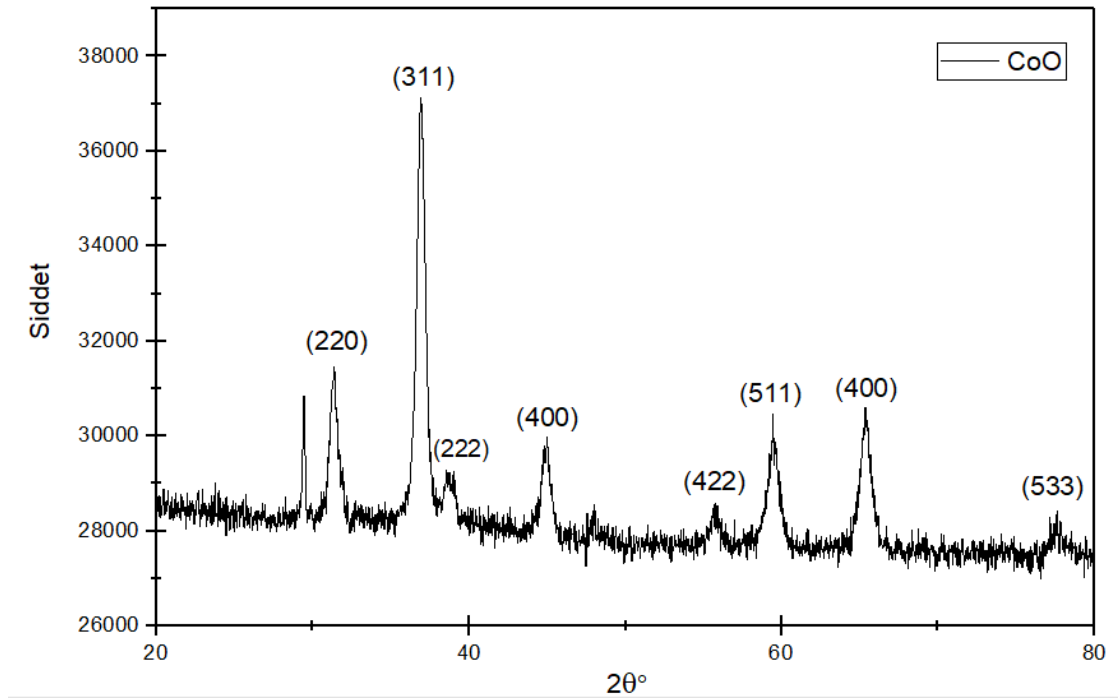
4.1.1. Saf ZnO, CuO ve CoO XRD analiz sonuçları



Şekil 4.1. Saf ZnO'e ait XRD spektrumları



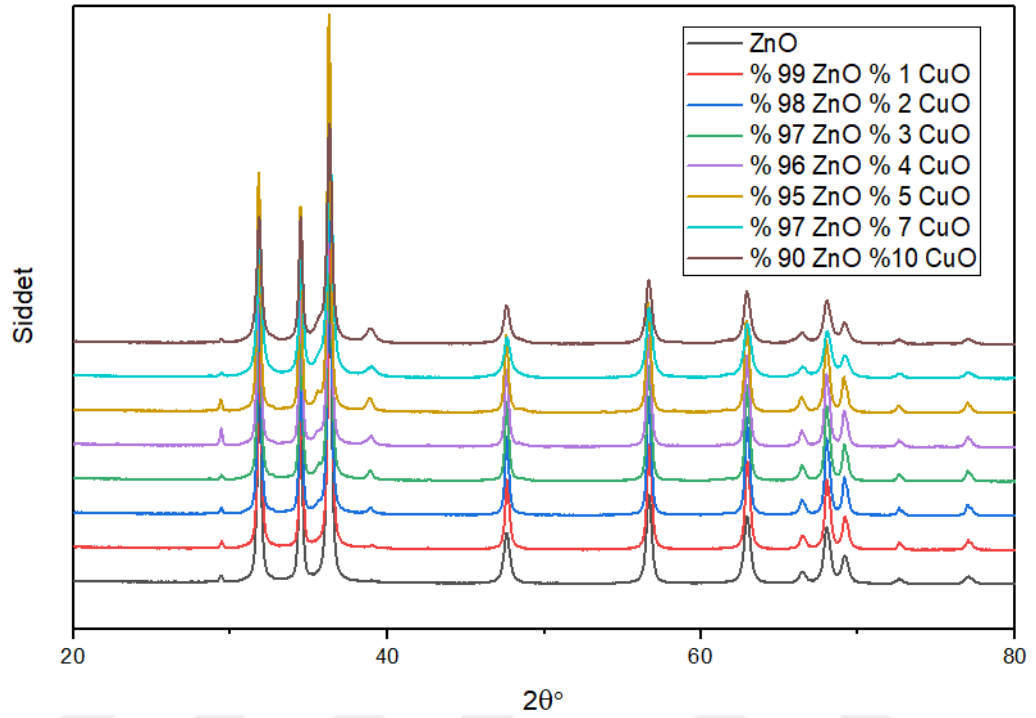
Şekil 4.2. Saf CuO'e ait XRD spektrumları



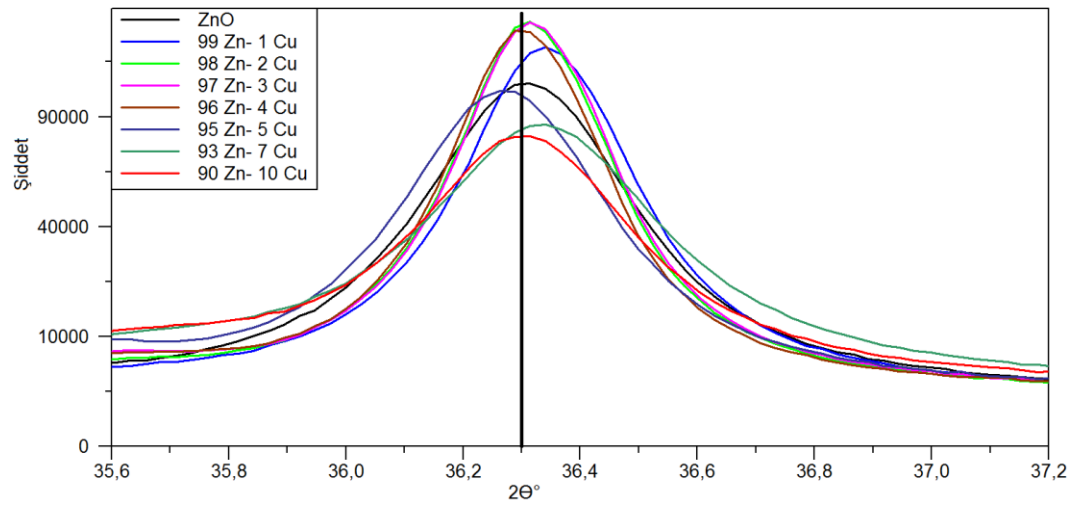
Şekil 4.3. Saf CoO'e ait XRD spektrumları

ZnO üzerine CuO ve CoO katkılanmış örneklerde katkılamanın etkisini görebilmek açısından her üç saf metal oksitin XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir. Sonuçlarda görüldüğü gibi ZnO için (JCDD 01-080-7099), CuO için (JCDD 01-077-7718) ve CoO için (JCDD 01-076-1802) referans kodlu saf maddelere ait pikler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. ZnO için ana pikin 36,243 2 θ 'sinde (101) hkl miller indislerinde hegzagonal (altıgen) würtzit yapıya sahip ZnO olduğu görülmektedir (Igbal *et al.* 2015). CuO için ana pikin 39,286 2 θ 'sinde (111) hkl miller indislerinde monoklinik yapıda ve CoO için 36,561 2 θ 'sinde (101) hkl miller indislerinde hegzagonal yapıda oldukları XRD sonuçlarından teyit edilmektedir.

4.1.2. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait XRD analiz sonuçları



Şekil 4.4. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait XRD sonuçları



Şekil 4.5. ZnO ve CuO katkılıdırılmış örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu

Çizelge 4.1. CuO katkılandırılmış örneklere ait ortalama tane boyutları

Bileşen	Tane Boyutu (nm)
% 99 ZnO % 1 CuO	30,61 nm
% 98 ZnO % 2 CuO	33,56 nm
% 97 ZnO % 3 CuO	33,43 nm
% 96 ZnO % 4 CuO	33,17 nm
% 95 ZnO % 5 CuO	26,11 nm
% 93 ZnO % 7 CuO	23,95 nm
% 90 ZnO %10 CuO	21,52 nm

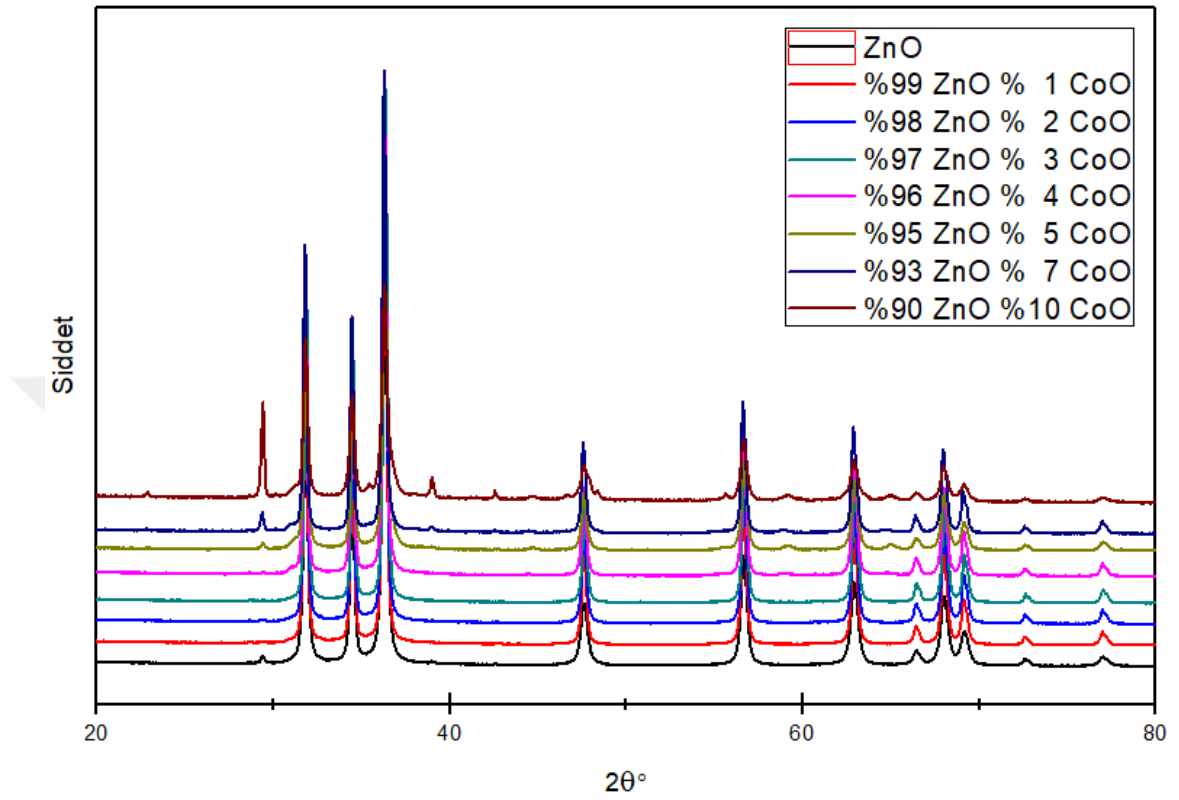
Birlikte çöktürme yöntemiyle ZnO içerisine farklı oranlarda (%0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10) CuO katkılandırılmış nanokompozitlere ait XRD sonuçları Şekil 4.4'de, ZnO ve CuO katkılandırılmış örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, elde edilen ZnO katkısız ve katkılı örneklere ait XRD desenlerindeki tüm kırınımın ZnO'in standart altıgen (hegzagonal) wurtzit yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Sadece, CuO ile katkılandırılmış örneklerde %1 CuO katkılandırma ile başlayan ve katkılandırma oranının artışı ile çok küçük şiddetlerde artan $38,6^\circ$ (111)'de CuO piki görülmektedir. Fakat şiddetinin küçük olmasından dolayı Cu iyonlarının kristal yapıyı etkilemeden ZnO'in bünyesine başarılı bir şekilde dahil olduğunu göstermektedir. Şekil 4.5'de, ZnO ve diğer CuO katkılandırılmış nanokompozitlere ait olan $36,243^\circ$ 2θ 'sindeki (101) ana pikin genişletilmiş XRD desenlerinde genelde bazı örneklerin pik şiddetlerinde saf ZnO'e göre bir artış olduğu ve ana pikte daha yüksek difraksiyon açısına doğru önemli bir kaymanın olduğu görülmektedir. CuO oranındaki artışla ana pikte meydana gelen değişimlerin, Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonik yarıçaplarındaki farklılıktan dolayı ortaya çıktığı ve CuO'in ZnO kafesine başarılı bir şekilde katkılıandığını doğrulamaktadır. Bu, Cu iyonlarının Zn^{+2} 'nin düzenli kafes bölgesini işgal etmesine rağmen, katkılandırılan maddelerin etrafında kristal

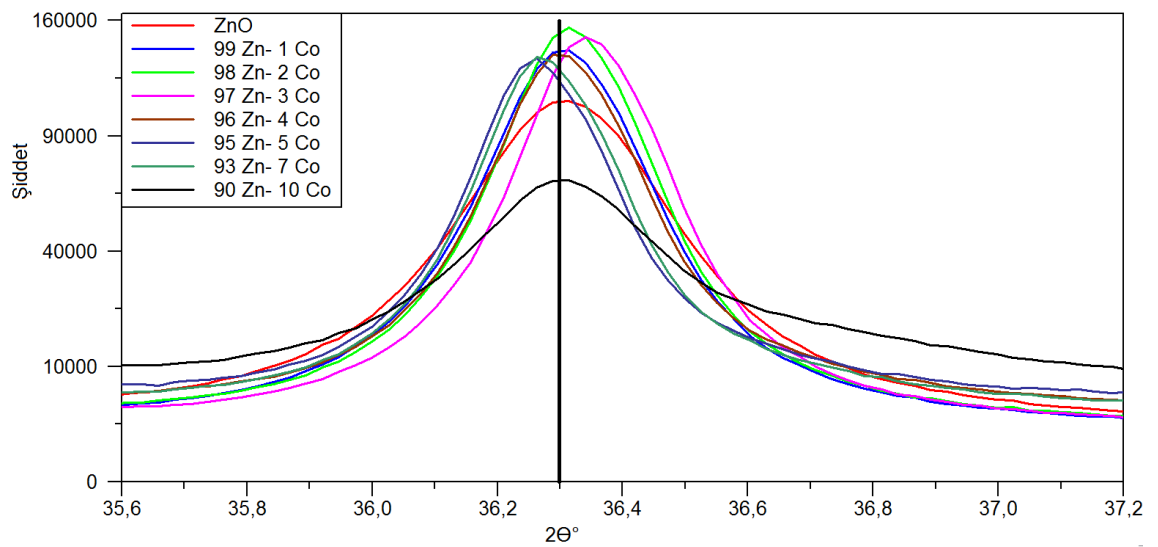
kusurları meydana getirdiği ve bu kusurların malzemelerin stokiyometrisini değiştirdiği anlamına gelir.

ZnO üzerine farklı oranlarda CuO katkılandırılmış nanokompozitlere ait ortalama tane boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Alınan XRD sonuçlarına göre ana pik dikkate alınarak Scherrer denkleminden elde edilen sonuçlara göre %2 CuO katkılandırılmış örneğe kadar ortalama tane boyutunun arttığı ve daha sonra CuO'in katkılandırma oranının artışı ile tane boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir. Tane büyüklüğünü korumak için, tane sınırının hareketi engellenmelidir (Kelsall *et al.* 2006). Hareketli sınırlar, çinko çatlaklarına ve Cu iyonlarının yerdeğiştirmesine bitişik olduğu zaman sınırlar üzerinde geçici bir kuvvet uygulanmaktadır. Geciktirici kuvvet, tanecik büyümesi için itici güçten daha fazla oluştursa, partiküller daha fazla büyüemeyebilir. Elde edilen veriler, ZnO'deki Cu^{+2} iyonlarının varlığının kristal taneciklerin büyümesini engellediğini ortaya koymaktadır. İyonik yarıçaplar karşılaştırıldığında kristal içindeki Cu^{+2} iyonları Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmektedir. Bununla birlikte, kafes parametresindeki azalma Cu^{+2} iyonlarının daha küçük iyonik yarıçaplarından dolayı olabilir. ZnO içindeki Cu'ın katkılandırılması sadece partikül boyutunu azaltmaz, aynı zamanda nanopartiküllerin kristallliğini de azaltmaktadır (Arshad *et al.* 2011).

4.1.3. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait XRD analiz sonuçları



Şekil 4.6. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait XRD sonuçları



Şekil 4.7. ZnO ve CoO katkılıdırılmış örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu

Çizelge 4.2. CoO katkılandırılmış örneklere ait ortalama tane boyutları

Bileşen	Tane Boyutu (nm)
% 99 ZnO % 1 CoO	32.14 nm
% 99 ZnO % 2 CoO	34.11 nm
% 98 ZnO % 3 CoO	34.40 nm
% 97 ZnO % 4 CoO	34,11 nm
% 96 ZnO % 5 CoO	34.08 nm
% 93 ZnO % 7 CoO	28.72 nm
% 90 ZnO %10 CoO	25.87 nm

Birlikte çöktürme yöntemiyle ZnO içerisine farklı oranlarda (%0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10) CoO katkılandırılmış nanokompozitlere ait XRD sonuçları Şekil 4.6'da, ZnO ve CoO katkılandırılmış örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumları Şekil 4.7'de verilmiştir.

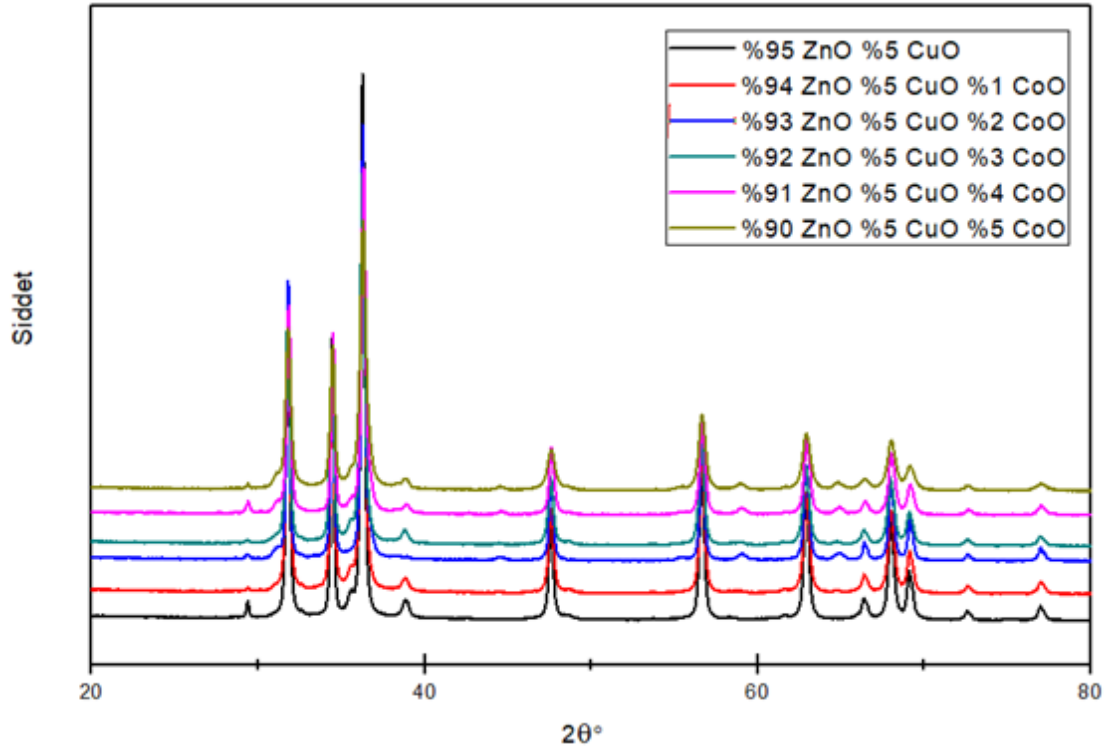
Şekil 4.6'da, elde edilen ZnO katkısız ve CoO katkılı örneklere ait XRD desenlerindeki tüm kırınımın ZnO'nin standart altıgen (hegzagonal) wurtzit yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Sadece %7 ve 10'da çok küçük CoO piklerinin olduğu görülmektedir. Fakat şiddetinin küçük olmasından dolayı Co atomlarının, altıgen kafes içindeki çinko atomlarının wurtzit yapısını bozmadığı anlamına gelmektedir. Kırınım desenlerinin benzer olması, Co katkılı ZnO nanopartiküllerin faz saflığını ve Zn^{+2} (0.77 Å) ve Co^{+2} (0.76 Å) iyonik yarıçaplarındaki yakın benzerlikten dolayı olduğu düşünülmektedir (Franco and Pessoni 2015).

Şekil 4.7'de ZnO ve diğer CoO katkılandırılmış nanokompozitlere ait olan 36,243 $2\theta^\circ$ 'indeki (101) ana pikin genişletilmiş XRD desenlerinde görüldüğü gibi CoO katkılandırılmasıyla elde edilen pik şiddetlerinde çoğunlukla saf ZnO'e göre bir artış olduğu ve ana pikte daha yüksek difraksiyon açısına doğru biraz kaymanın olduğu görülmektedir. Bu da Zn^{+2} ve Co^{+2} iyonik yarıçaplarındaki yakın benzerlikten dolayıdır (Devi 2017).

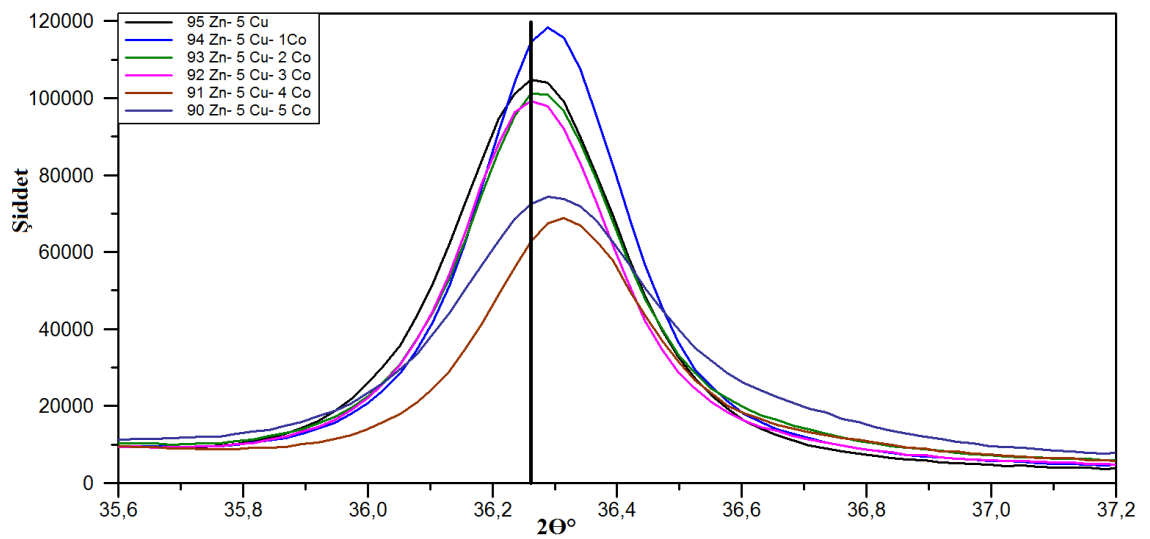
ZnO üzerine farklı oranlarda CoO katkılandırılmış nanokompozitlere ait ortalama tane boyutları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Alınan XRD sonuçlarına göre ana pik dikkate alınarak Scherrer denkleminde elde edilen sonuçlara göre %3 CoO katkılandırılmış örneğe kadar ortalama tane boyutunun az da olsa arttığı ve daha sonra CoO'in katkılandırma oranının artışı ile tane boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir.



4.1.4. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait XRD analiz sonuçları



Şekil 4.8. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait XRD sonuçları



Şekil 4.9. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu

Çizelge 4.3. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ katkılılandırılmış örnekler için ortalama tane boyutları

Bileşen	Tane Büyüklüğü (nm)
% 94 ZnO %5 CuO %1 CoO	29.32 nm
% 93 ZnO %5 CuO %2 CoO	29.12 nm
% 92 ZnO %5 CuO %3 CoO	27.76 nm
% 91 ZnO %5 CuO %4 CoO	27.56 nm
% 90 ZnO %5 CuO %5 CoO	22.00 nm

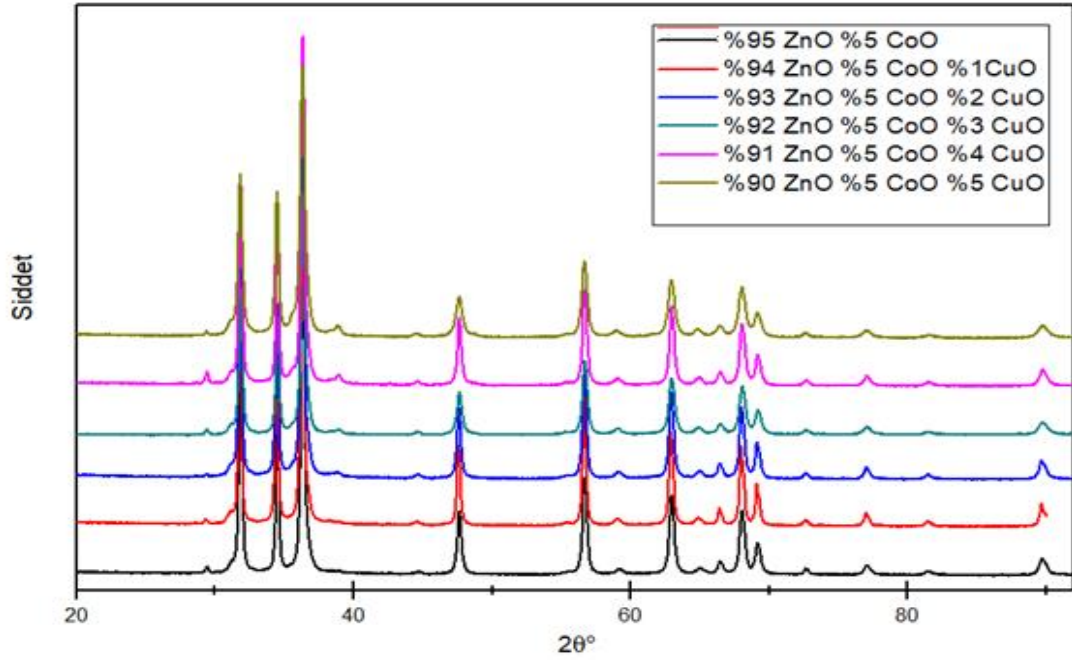
Birlikte çöktürme yöntemiyle Co ve Cu birlikte katkılı ZnO nanokompozitlere ($Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$, $0 \leq x \leq 0.05$) ait XRD sonuçları Şekil 4.8'de, CoO katkılılandırılmış örneklerin ana pikinin genişletilmiş XRD spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir.

Standart kırınım zirveleri $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanopartiküllerin kristal yapısının altıgen wurtzit olduğunu fakat literatürden farklı olarak (Ashokkumar and Muthukumaran 2014) tüm örneklerde $38,6^\circ$ (111)'de CuO piki gözlenmektedir. Ayrıca %2 ve daha fazla CoO katkılılandırılmış örneklerde $44,99^\circ$ (400)'de CoO piklerinin varlığı ortaya çıkmaktadır. XRD pik pozisyonunda ve pik şiddetinde, değerinde gözlenen değişim, Co'nın Zn-Cu-O kafesine yerleştiğini doğrulamaktadır.

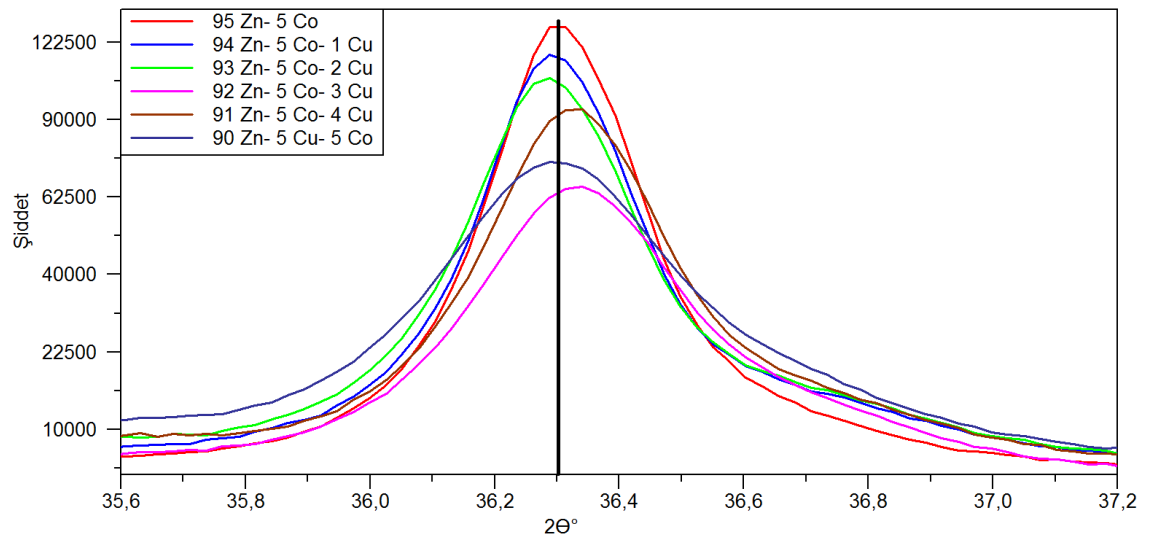
Co ve Cu birlikte katkılı ZnO nanokompozitlere ($Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$, $0 \leq x \leq 0.05$) ait ortalama tane boyutları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Alınan XRD sonuçlarına göre ana pik dikkate alınarak Scherrer denkleminde elde edilen sonuçlara göre CoO katkılılandırılmanın artışı ile ortalama tane boyutunun azaldığı tespit edilmiştir.

4.1.5. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait XRD analiz sonuçları

Elde edilen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ nanokompozite ait XRD sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait XRD sonuçları



Şekil 4.11. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ örneklerinin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumu

Çizelge 4.4. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ katkılılandırılmış örneklerle ait ortalama tane boyutları

Bileşen	Tane Büyüklüğü (nm)
% 94 ZnO %5 CoO %1 CuO	34.53 nm
% 93 ZnO %5 CoO %2 CuO	31.65 nm
% 92 ZnO %5 CoO %3 CuO	29.22 nm
% 91 ZnO %5 CoO %4 CuO	25.17 nm
% 90 ZnO %5 CoO %5 CuO	22.00 nm

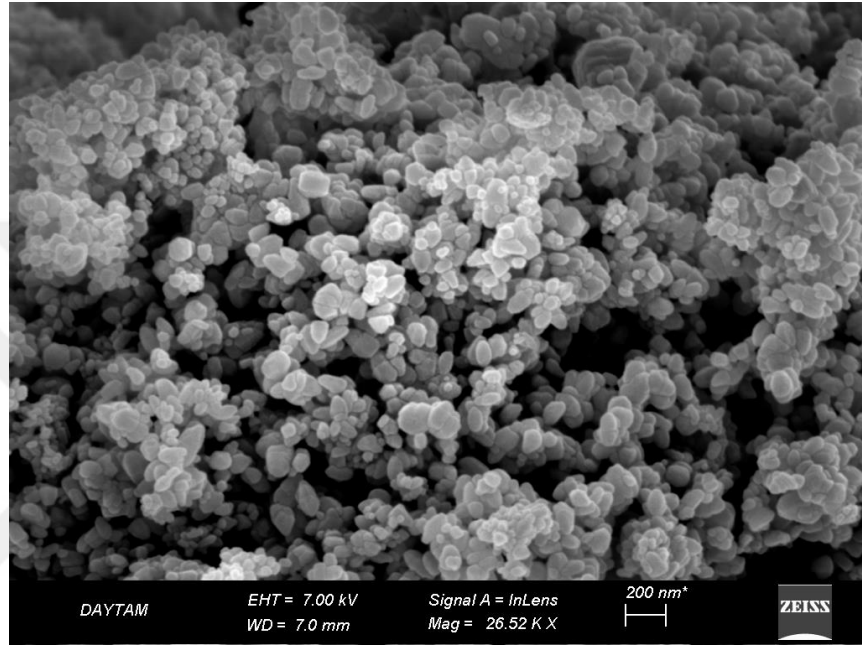
Birlikte çöktürme yöntemiyle Co ve Cu birlikte katkılı ZnO nanokompozitlere ($Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$, $0 \leq x \leq 0.05$) ait XRD sonuçları Şekil 4.10'da, CuO katkılılandırılmış örneklerin ana pikinin genişletilmiş XRD spekturumları Şekil 4.11'de verilmiştir.

Standart kırınım zirveleri $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ nanopartiküllerin kristal yapısının altıgen wurtzit olduğunu literatürden (Muthukumaran and Gopalakrishnan 2012) farklı olarak $44,99^\circ(400)$ 'de CoO pikleri tüm örneklerde gözlenmektedir. Ayrıca %2 ve daha fazla CuO katkılılandırılmış örneklerde $38,6^\circ(111)$ 'de CuO pikinin varlığı ortaya çıkmaktadır. XRD pik pozisyonunda ve pik şiddetinde, d değerinde gözlenen değişim, Co'nın Zn-Cu-O kafesine yerleştiğini doğrulamaktadır.

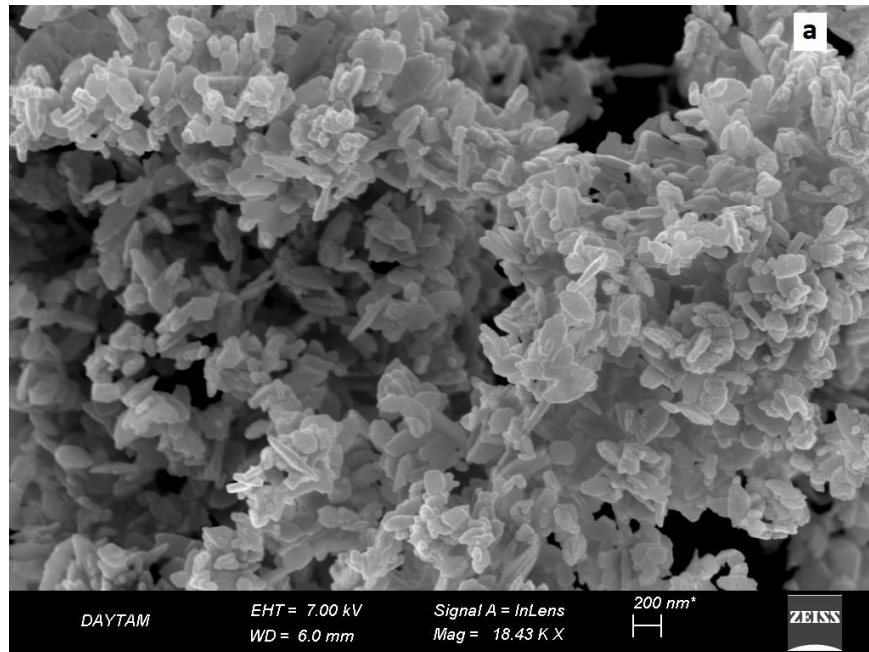
Co ve Cu birlikte katkılı ZnO nanokompozitlere ($Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$, $0 \leq x \leq 0.05$) ait ortalama tane boyutları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Alınan XRD sonuçlarına göre ana pik dikkate alınarak Scherrer denkleminde elde edilen sonuçlara göre CuO katkılılandırılmanın artışı ile ortalama tane boyutunun azaldığı tespit edilmiştir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

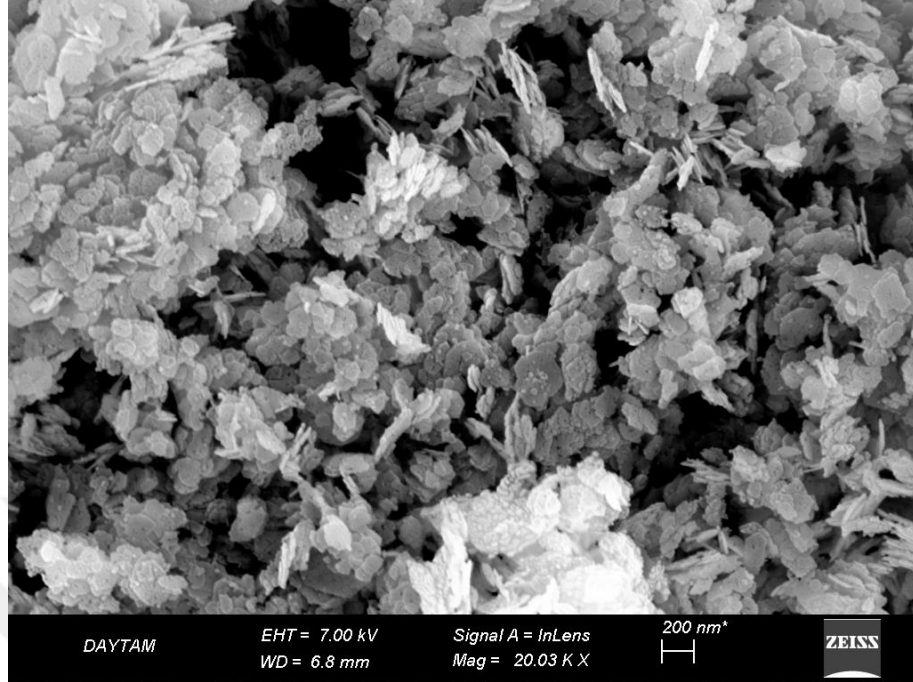
4.2.1. Saf ZnO, CuO ve CoO SEM ve EDS analiz sonuçları



Şekil 4.12. Saf ZnO'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.13. Saf CuO'e ait SEM görüntüsü

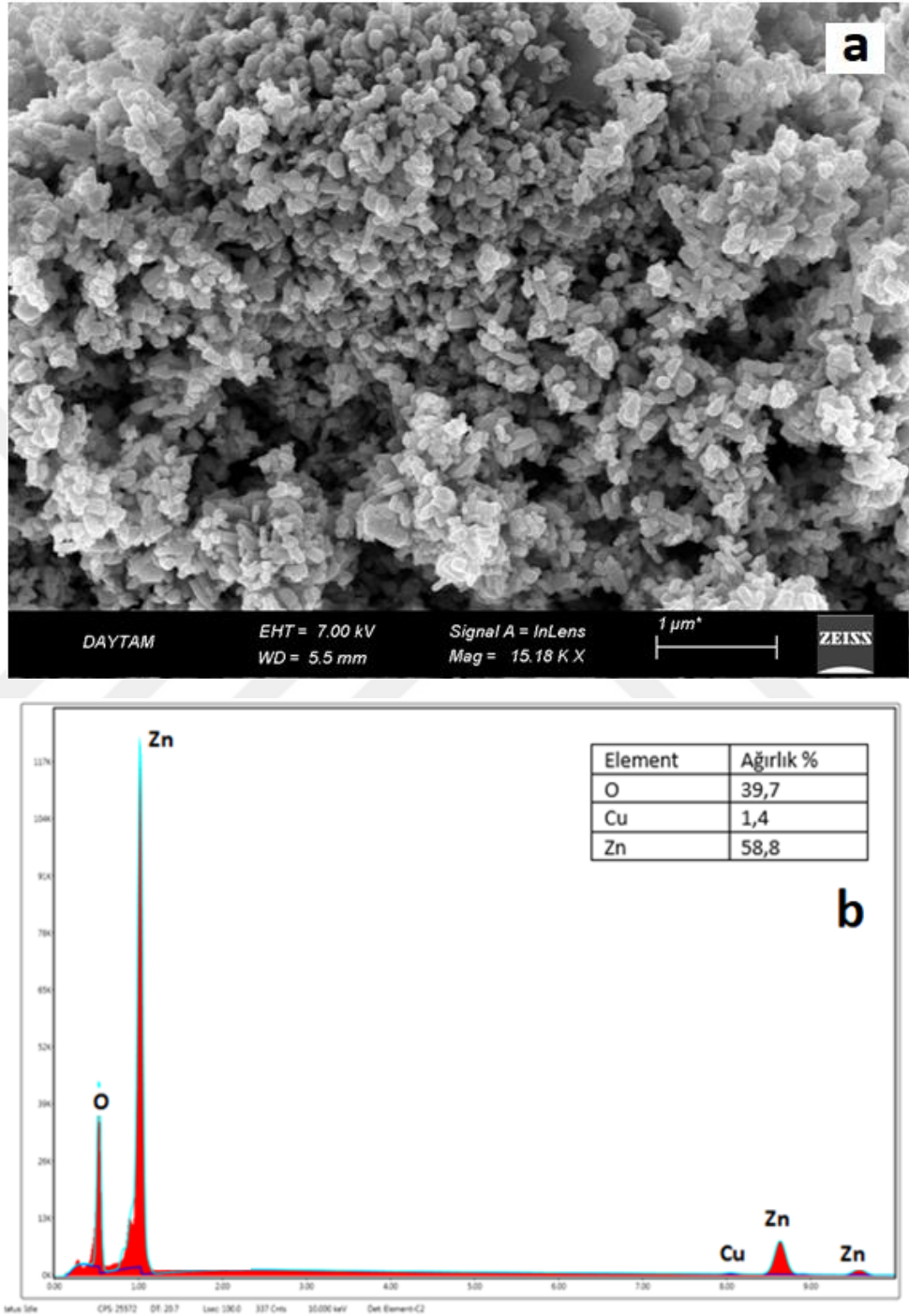


Şekil 4.14. Saf CoO'e ait SEM görüntüsü

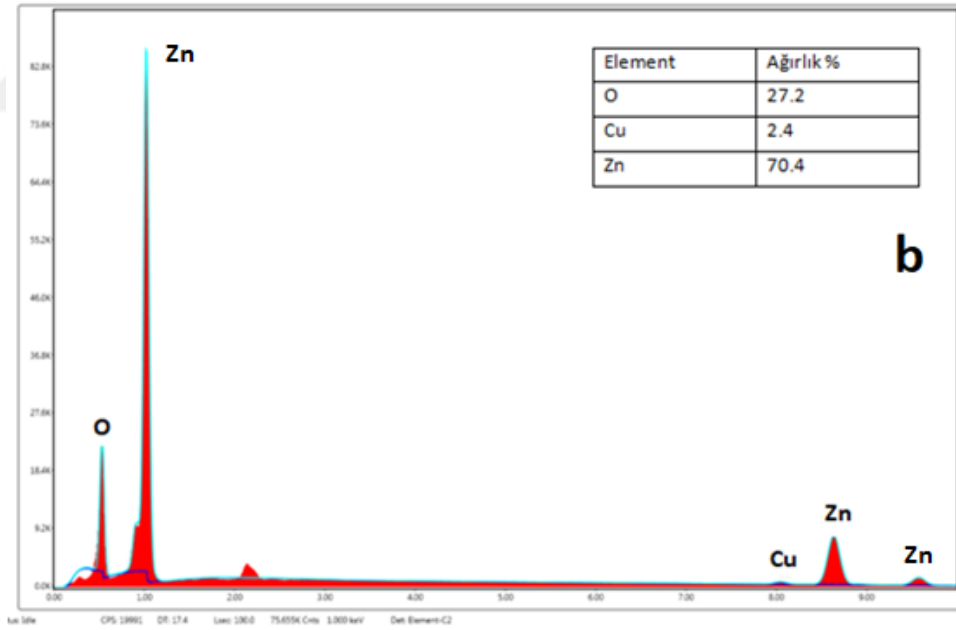
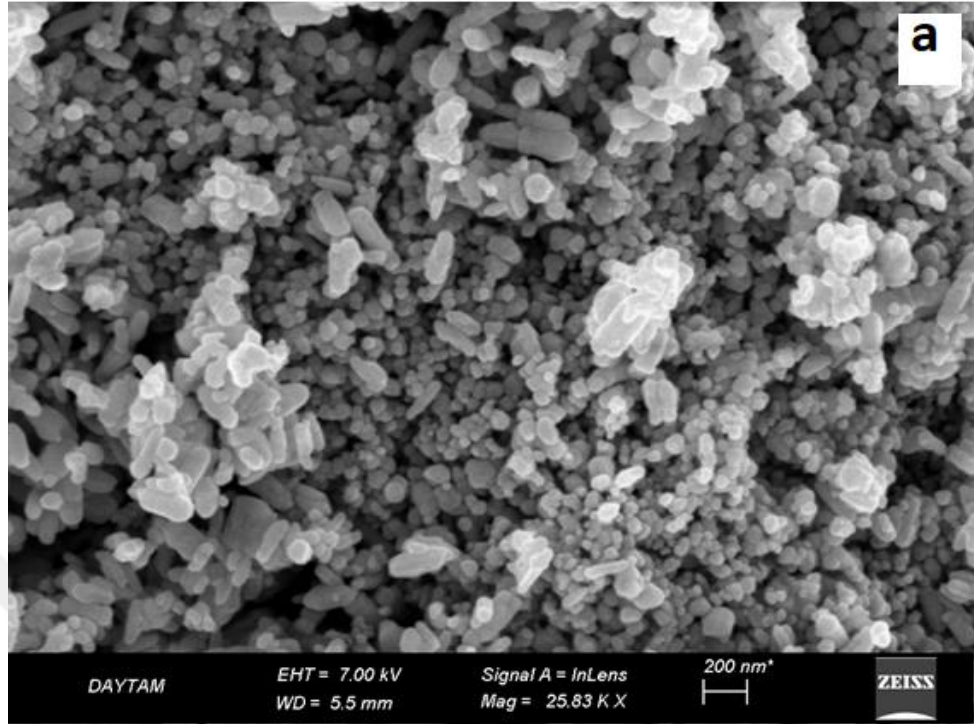
Saf ZnO'nun SEM görüntüsü Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ZnO'nun küresel nanopartiküllerden oluştuğu görülmektedir. Genellikle hegzagonal şekle sahip ZnO'nun 500°C'de kalsinasyon sonucunda hegzagonal yapıların sıcaklığın etkisiyle bozunarak küresel nanopartiküller şekline dönüştüğü tespit edilmiştir.

Saf CuO'nun SEM görüntüsü Şekil 4.13'de görüldüğü gibi iğ şeklinde (spindle) aglomera halde olduğu ve saf CoO'nun ise yapraksı (leaf like) şeklinde (Şekil 4.14) oluştuğu görülmektedir.

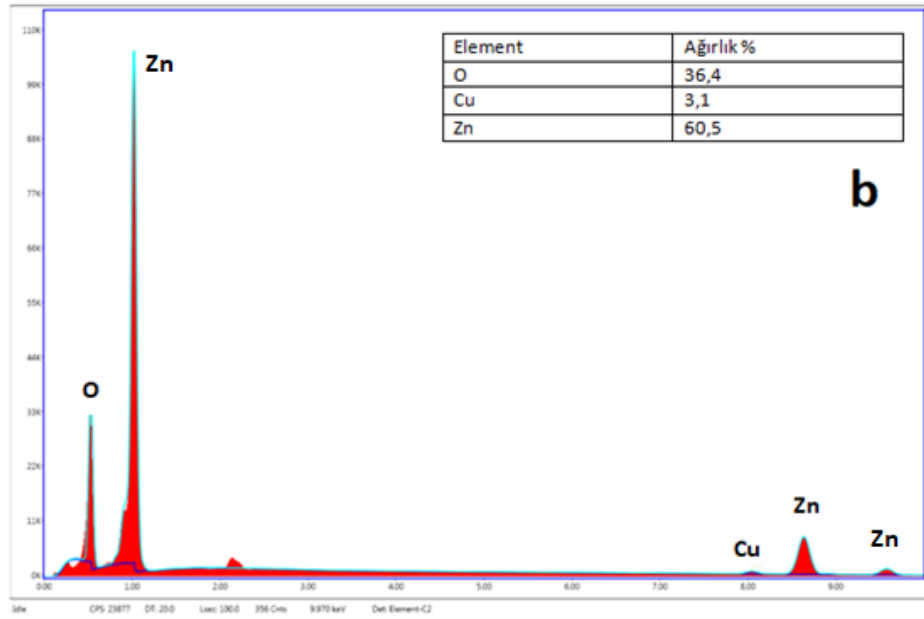
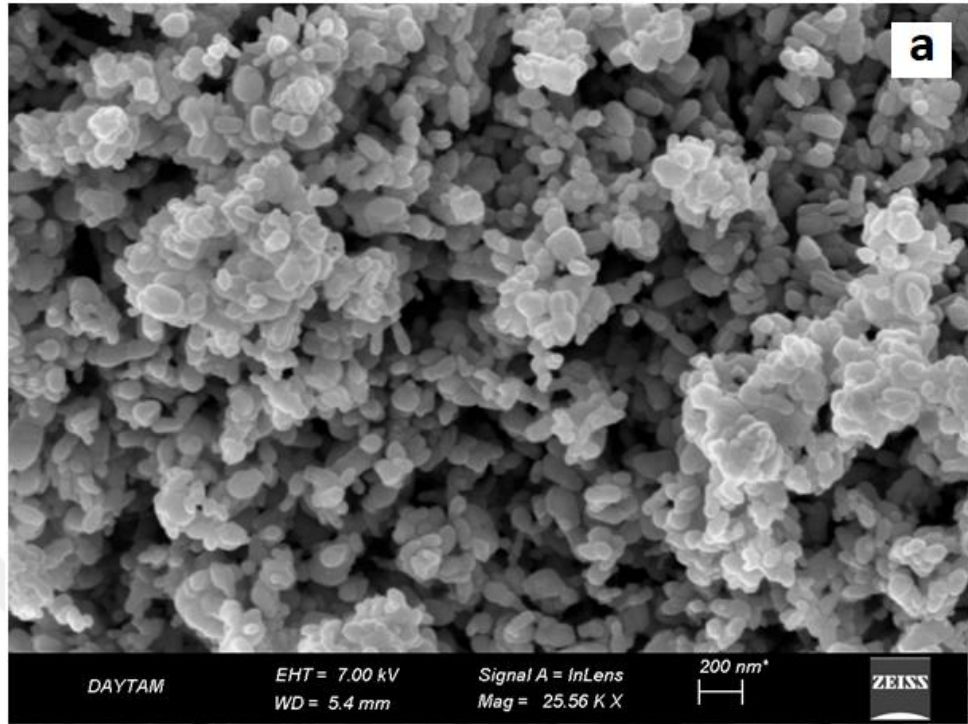
4.2.2. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları



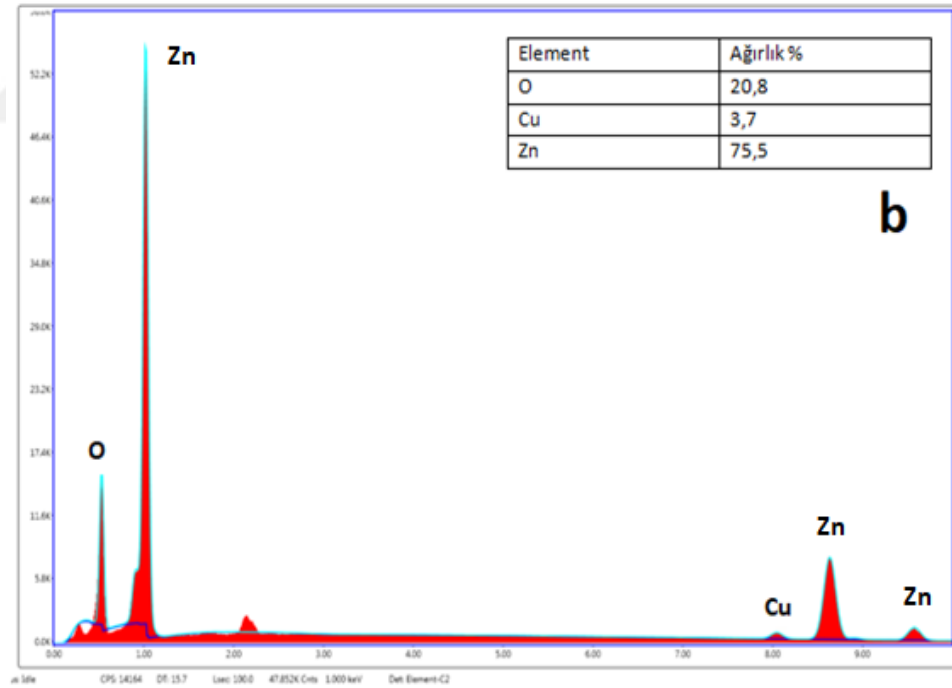
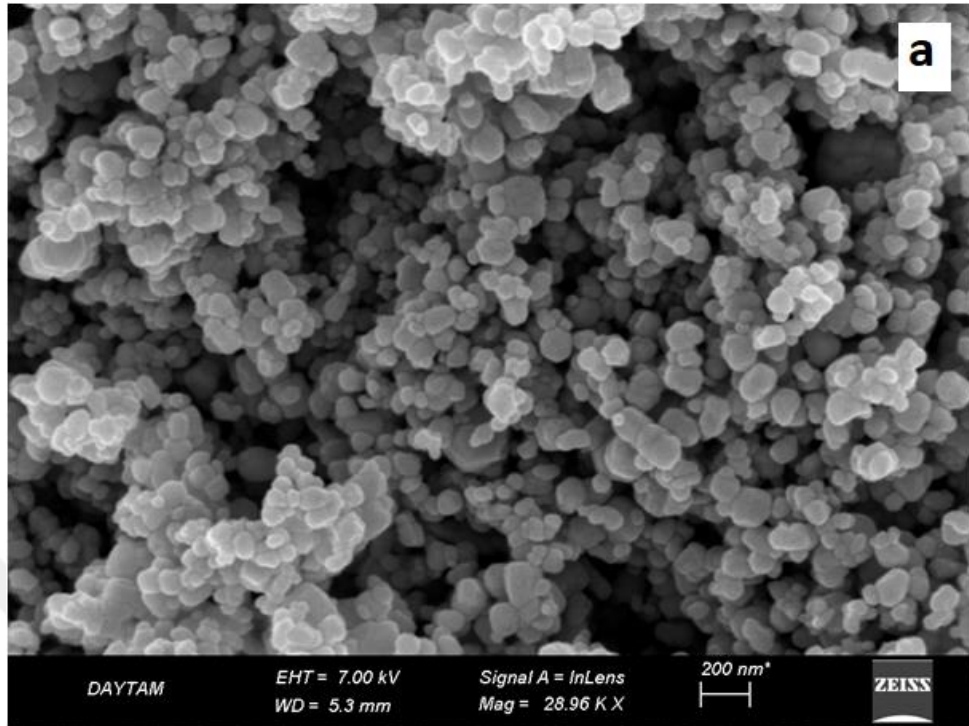
Şekil 4.15. %99 ZnO %1 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



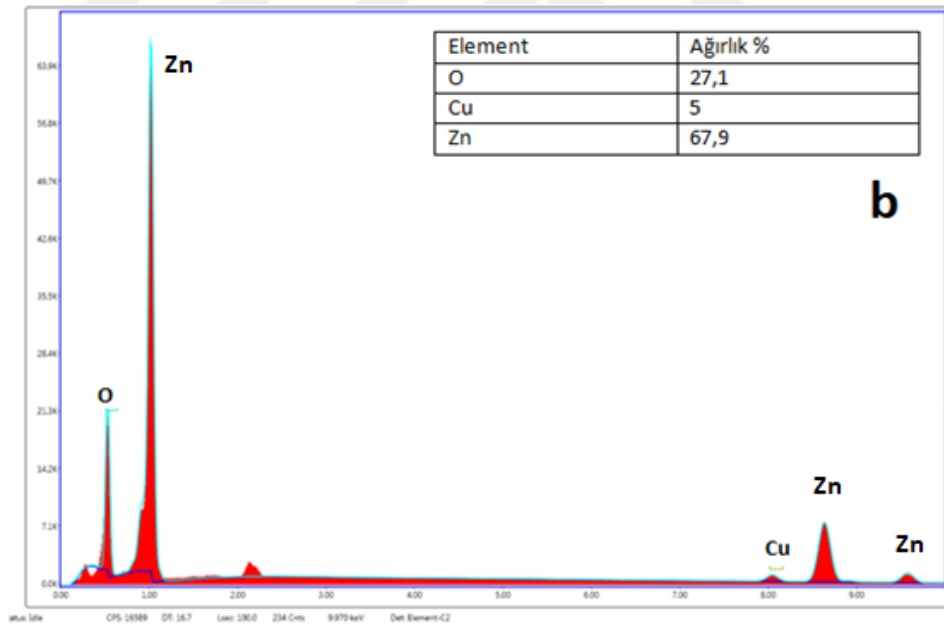
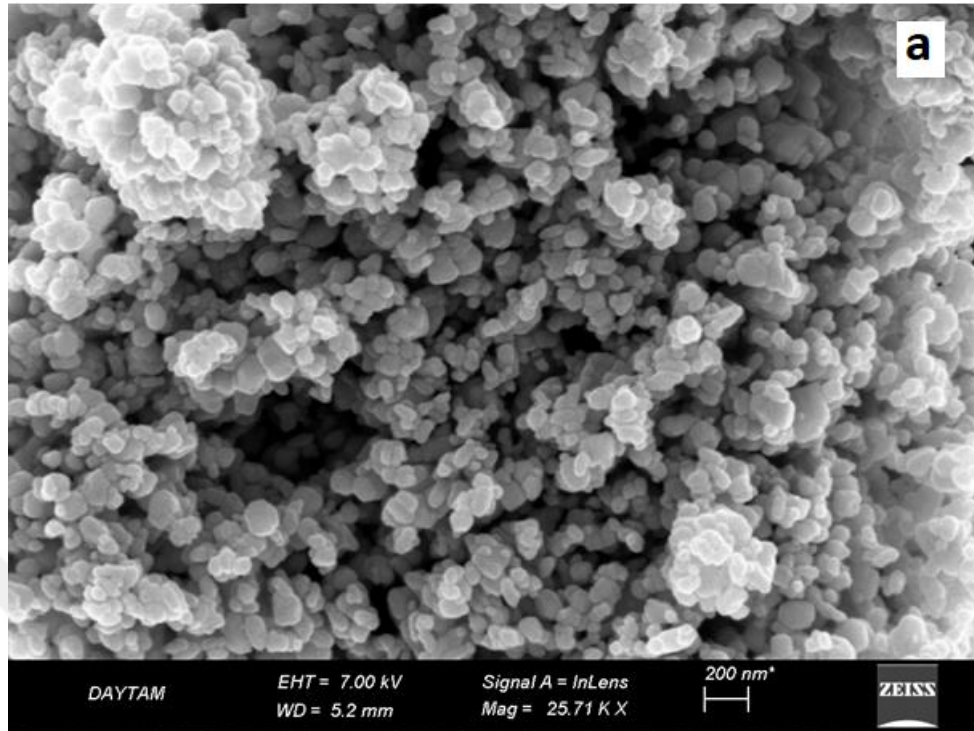
Şekil 4.16. %98 ZnO %2 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



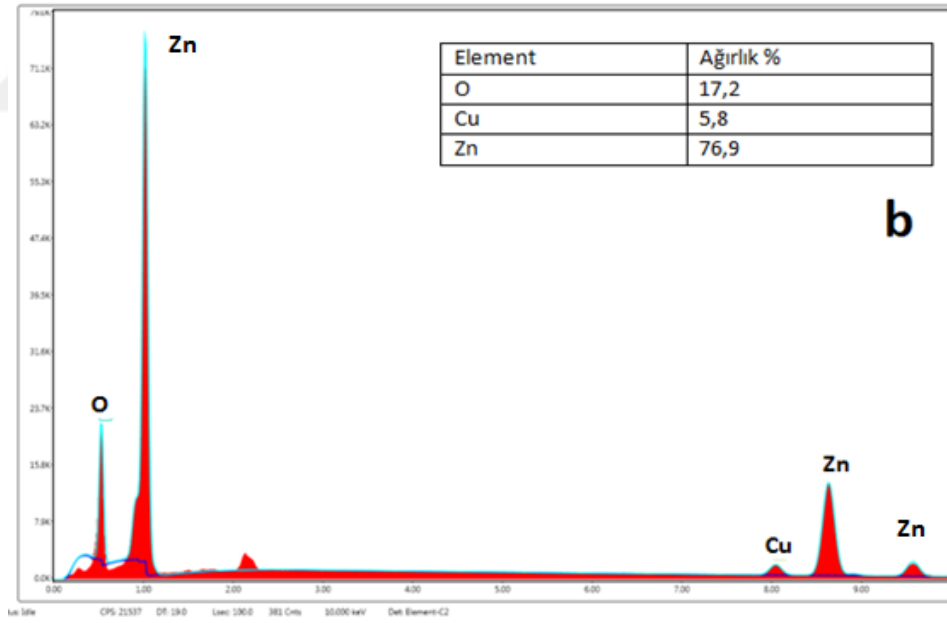
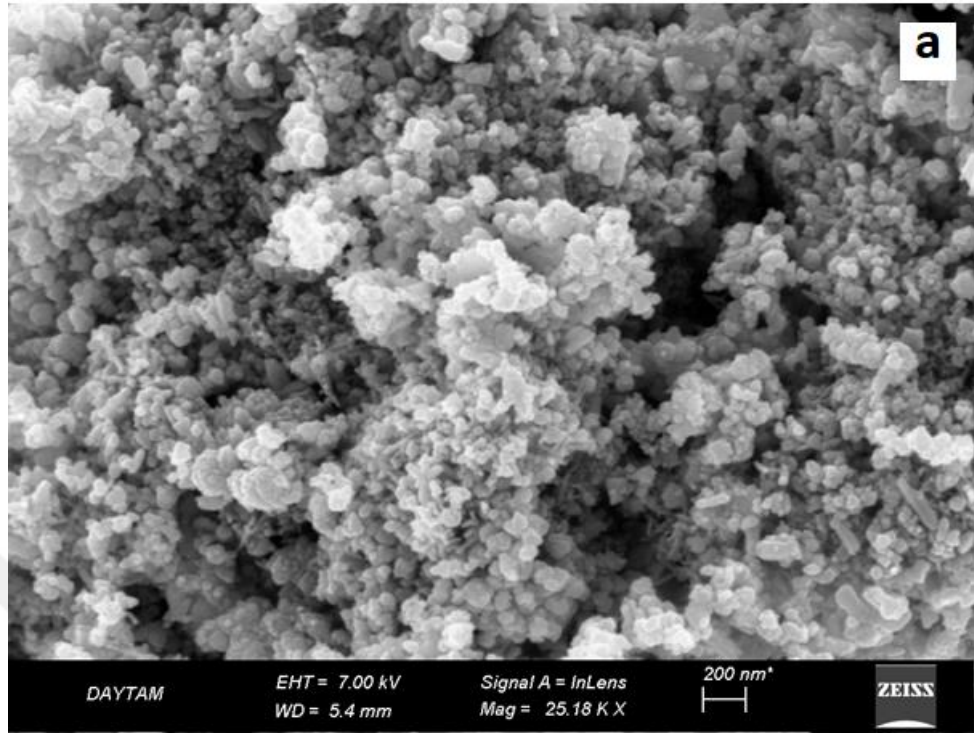
Şekil 4.17. %97 ZnO %3 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



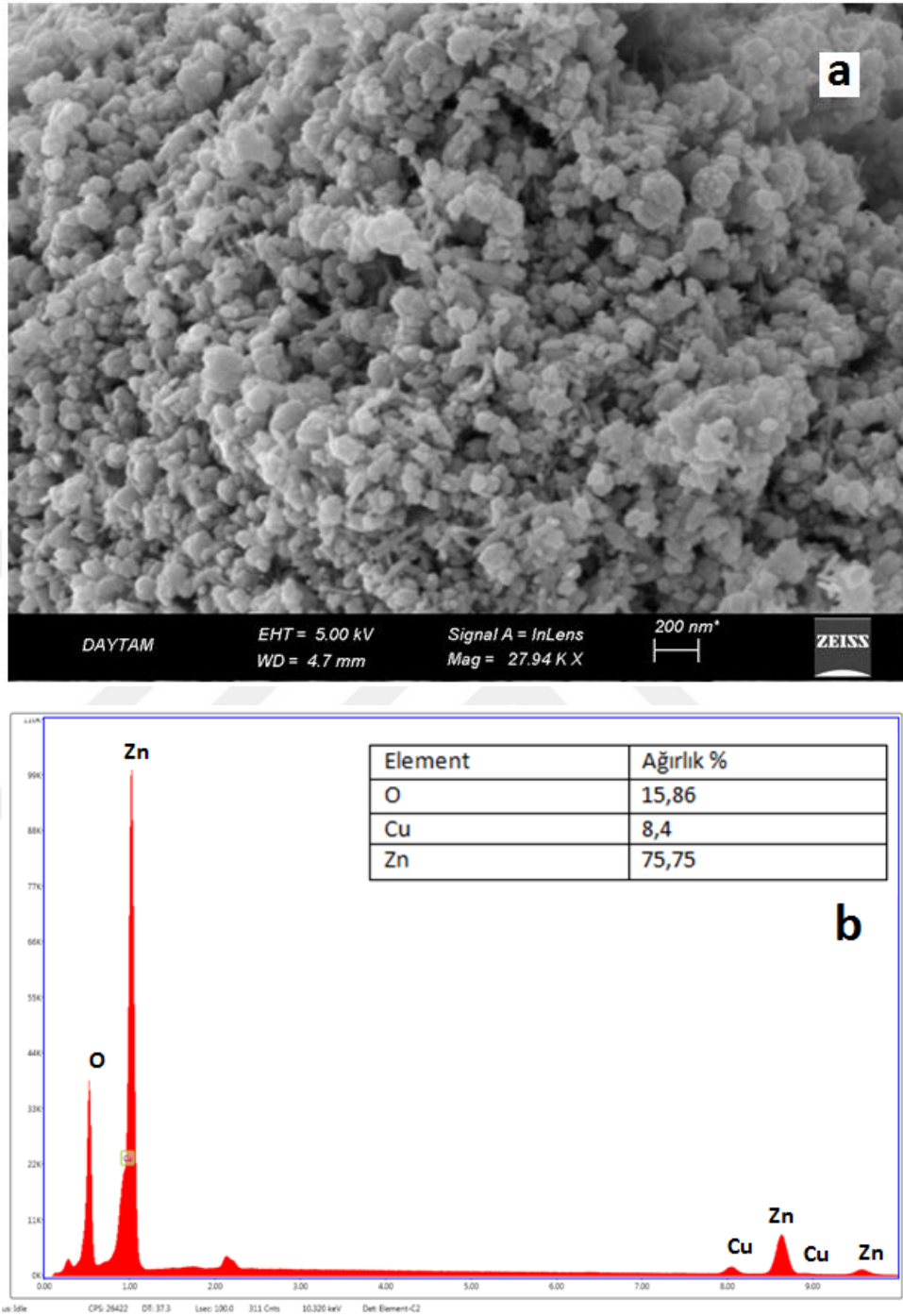
Şekil 4.18. %96 ZnO %4 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.19. %95 ZnO %5 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.20. %93 ZnO %7 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



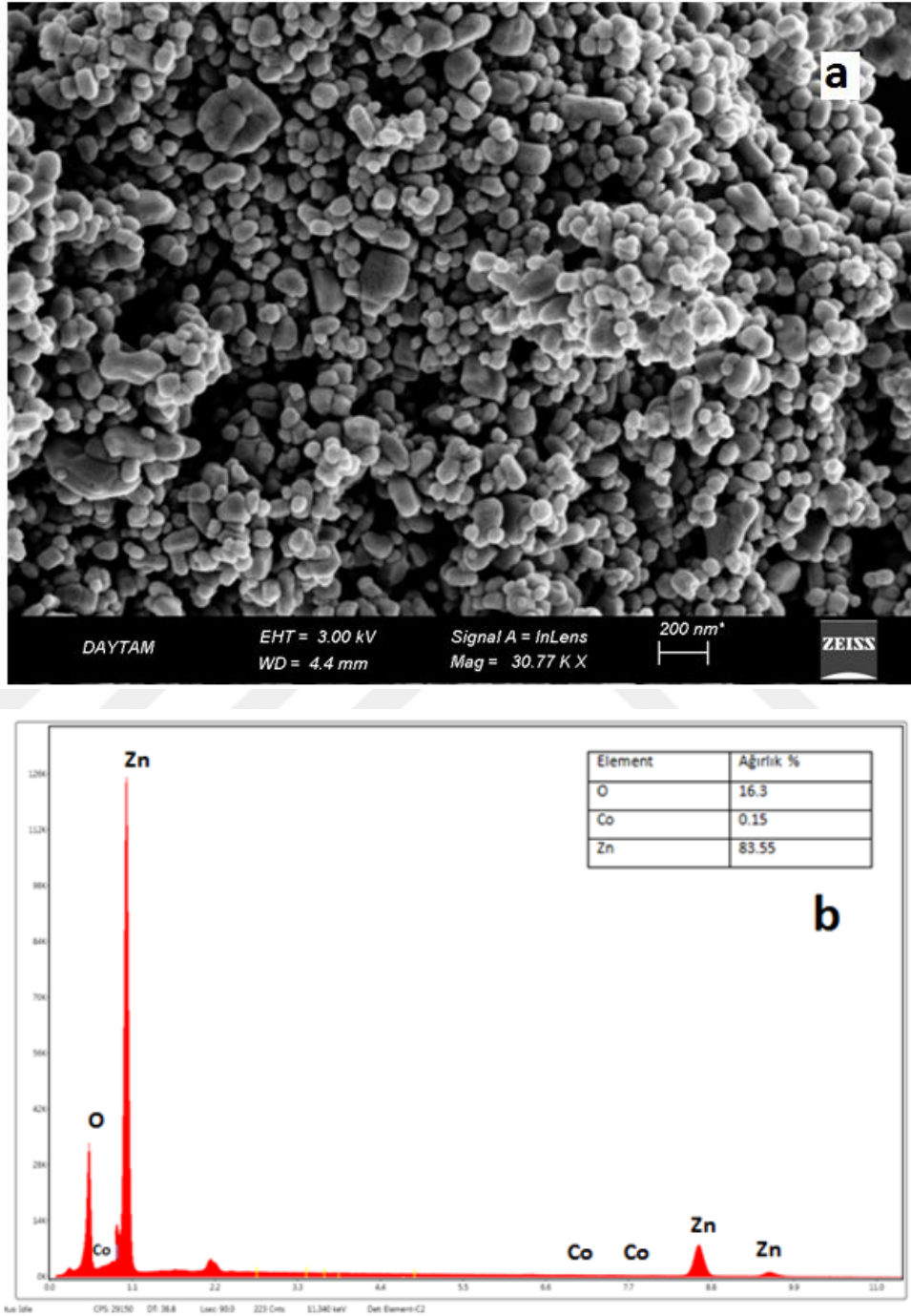
Şekil 4.21. %90 ZnO %10 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları

Hazırlanan numunelerin morfolojisi ve kimyasal bileşimi, EDS ile birleştirilmiş SEM ile analiz edilmiştir. %1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 oranlarında CuO katkılandırılmış ZnO'in SEM görüntüleri Şek.4.15-4.21'de verilmiştir. SEM analizleri, homojen ve üniform olarak dağılmış ZnO küresel nanopartiküllerin oluşumunu ortaya koymaktadır. Literatürde de

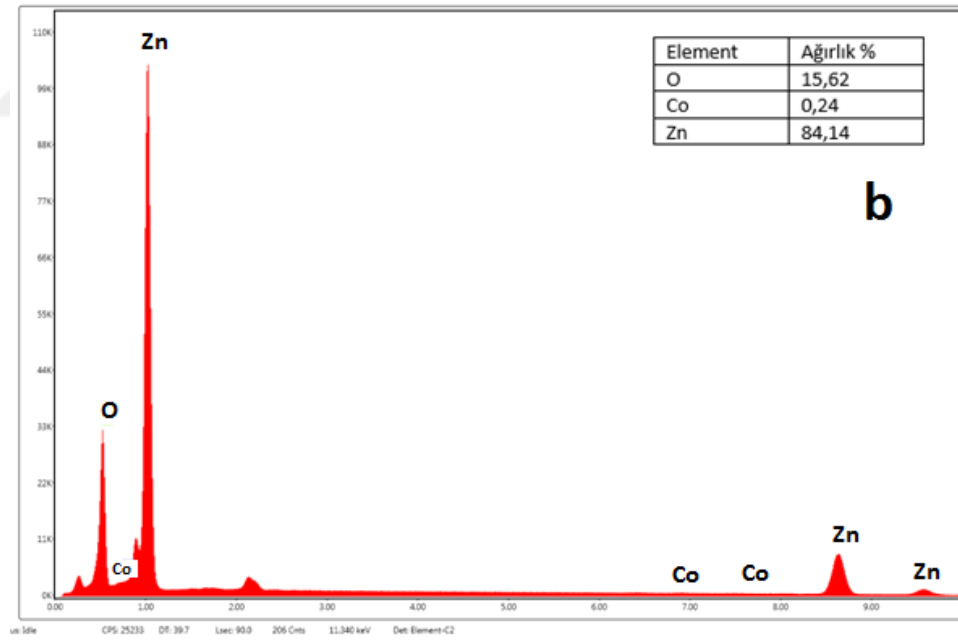
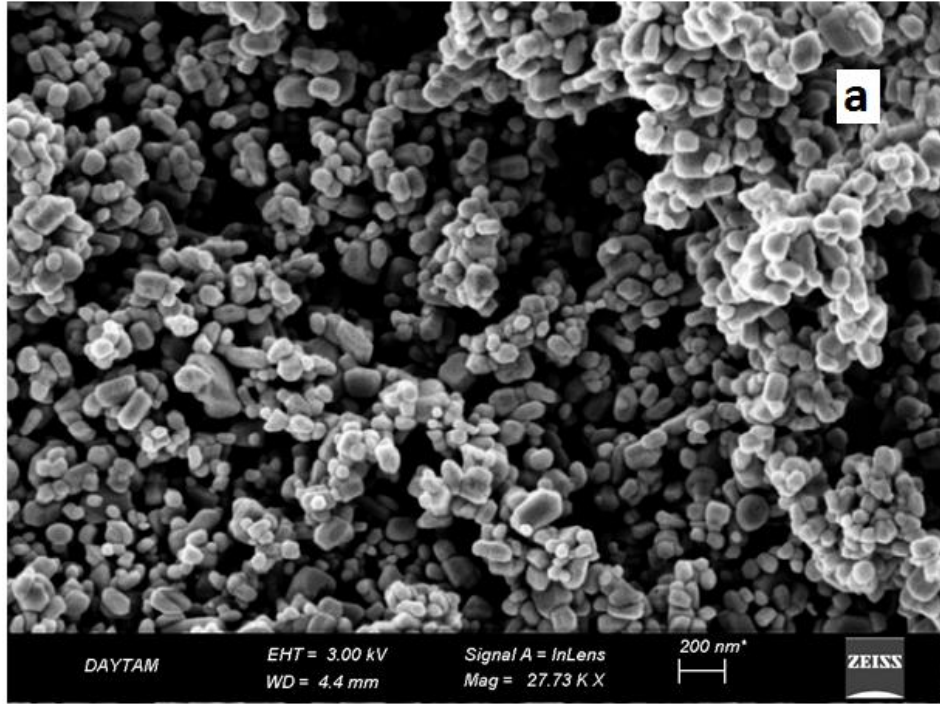
benzer sonuçlar elde edilmiştir (Igbal 2015). Şekillerden de görüldüğü gibi %1-4 CuO katkılanmış örneklerde yaklaşık olarak partikül boyutlarında belirgin bir değişimin gözlenmediği, %5 ve daha yüksek oranlarda CuO'in katkılanıldığı örneklerde CuO'in iğ şeklinde olan partiküllerinin varlığı, aglomerasyonun arttığı ve partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir.

Cu'nın ZnO nanopartikülleri içinde varlığı, enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) tekniği ile doğrulanmıştır. Bu amaçla EDS analizi sonuçları şekillerde gösterildiği gibi nihai ürün içindeki tam katkılandırma oranını değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Katkılandırma oranlarının, ilgili örneklerde sentez sırasında alınanlardan biraz daha az olduğu gözlemlenmiştir. ZnO nanopartiküllerde en yüksek Cu katkılandırma oranı % 8,4 olarak bulunmuştur.

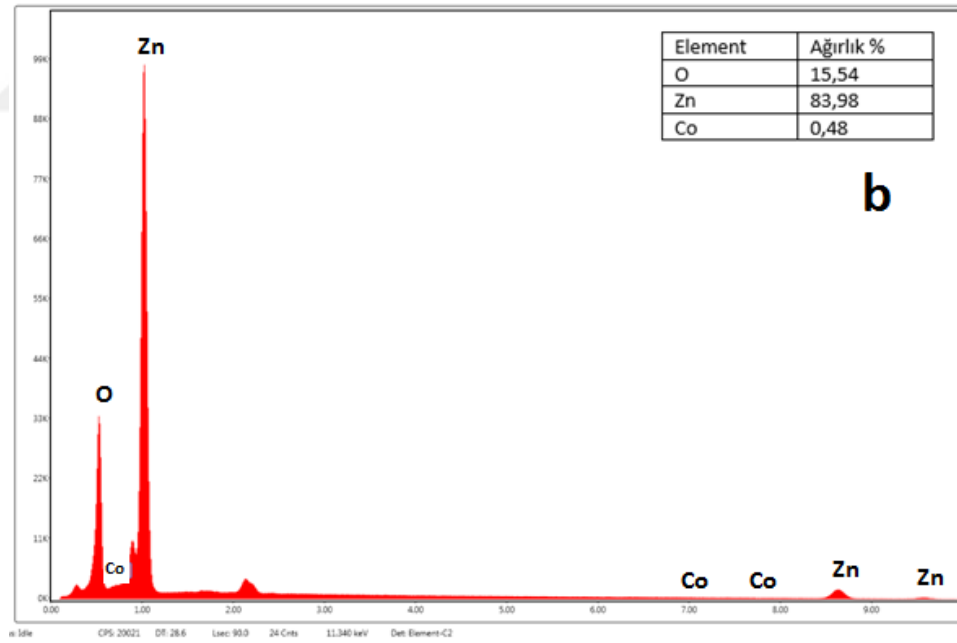
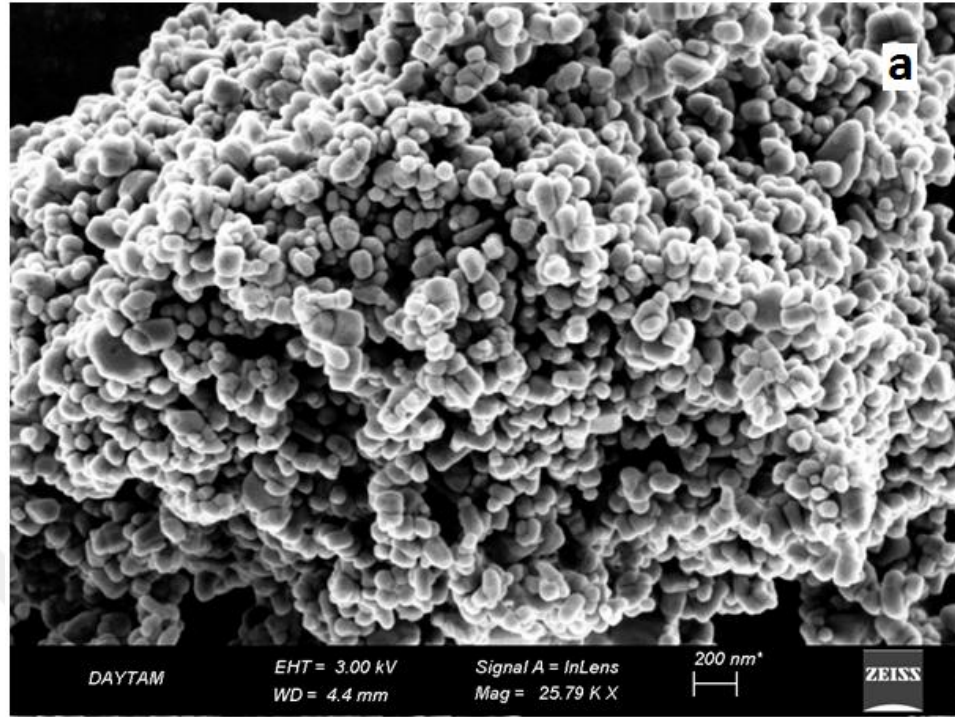
4.2.3. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları



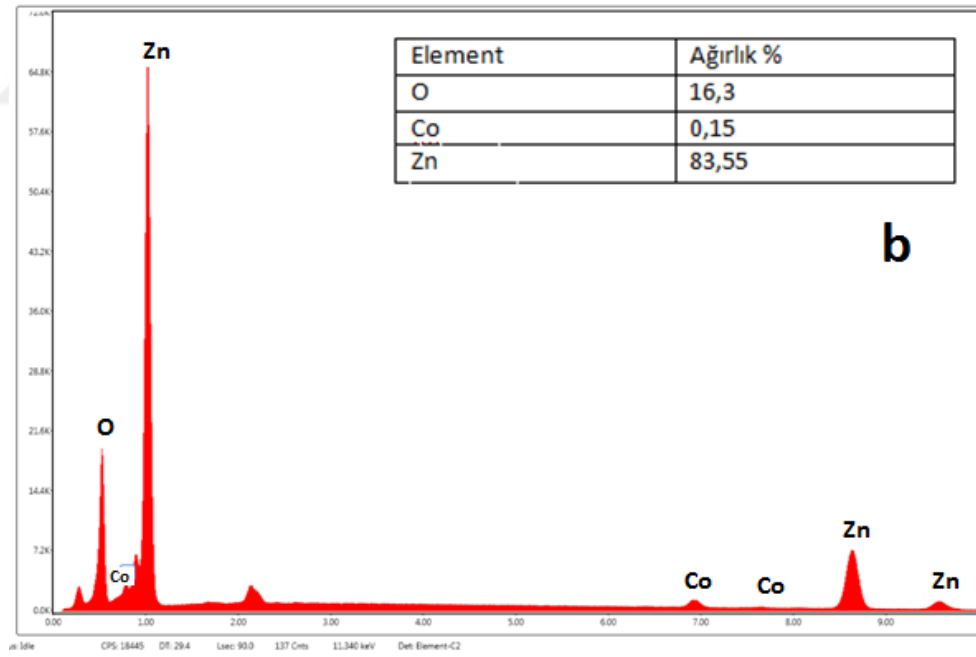
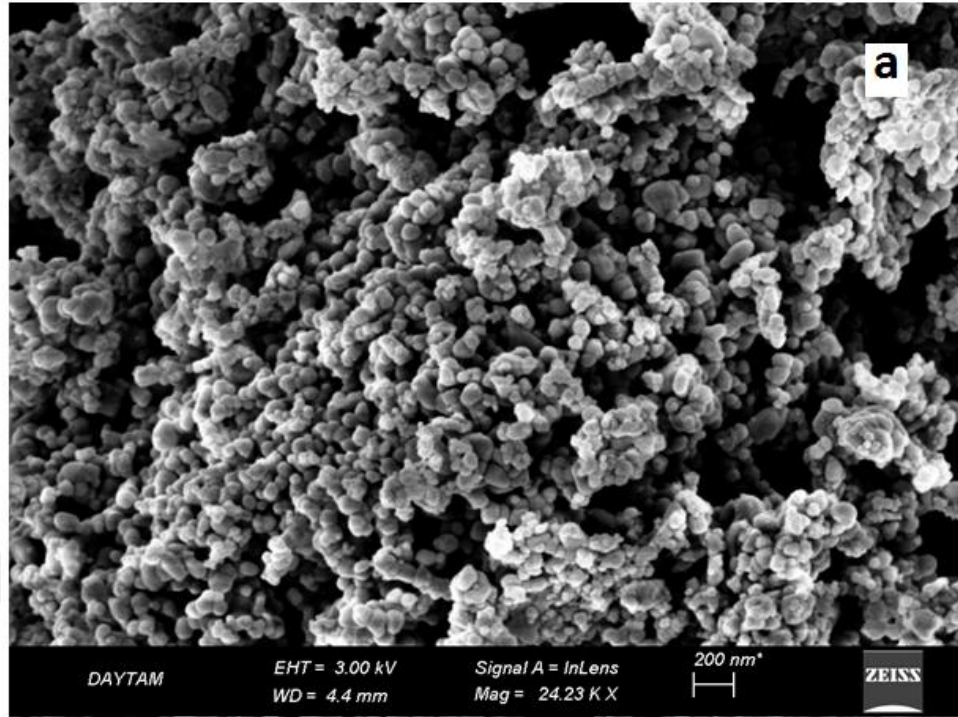
Şekil 4.22. %99 ZnO %1 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



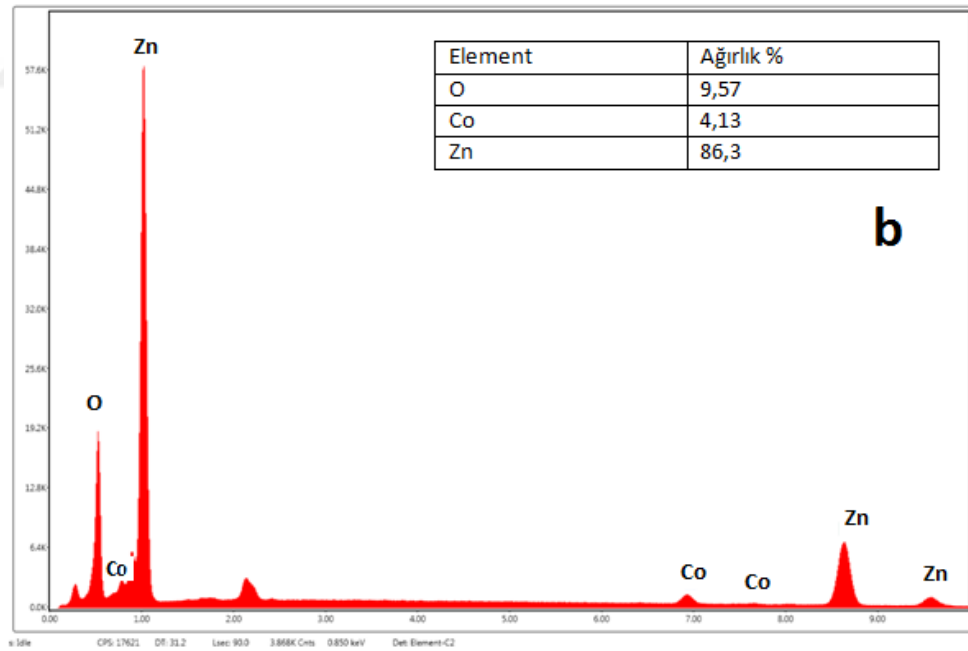
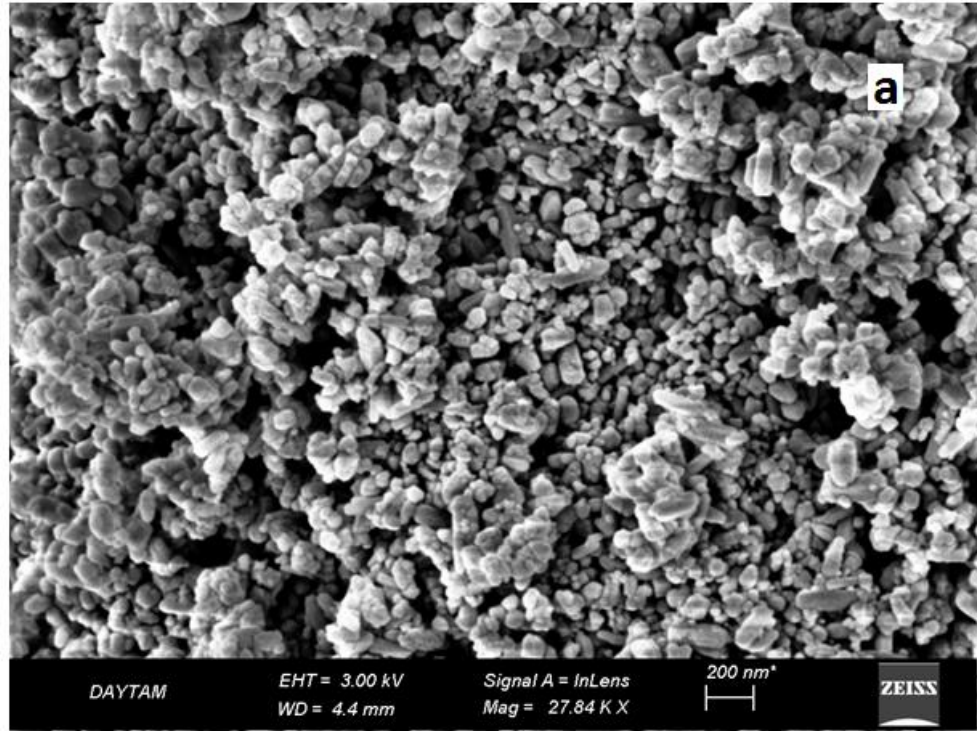
Şekil 4.23. %98 ZnO %2 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



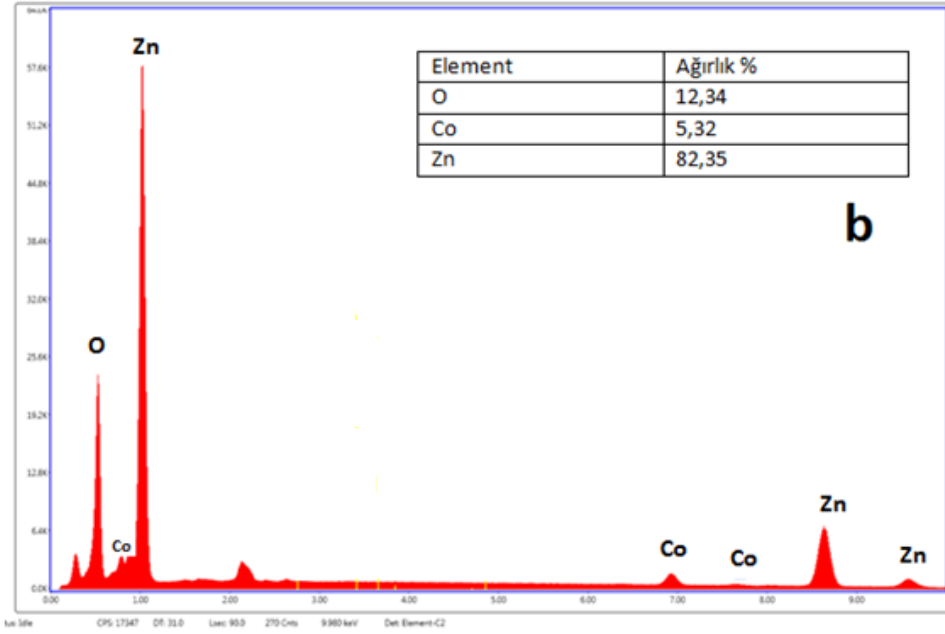
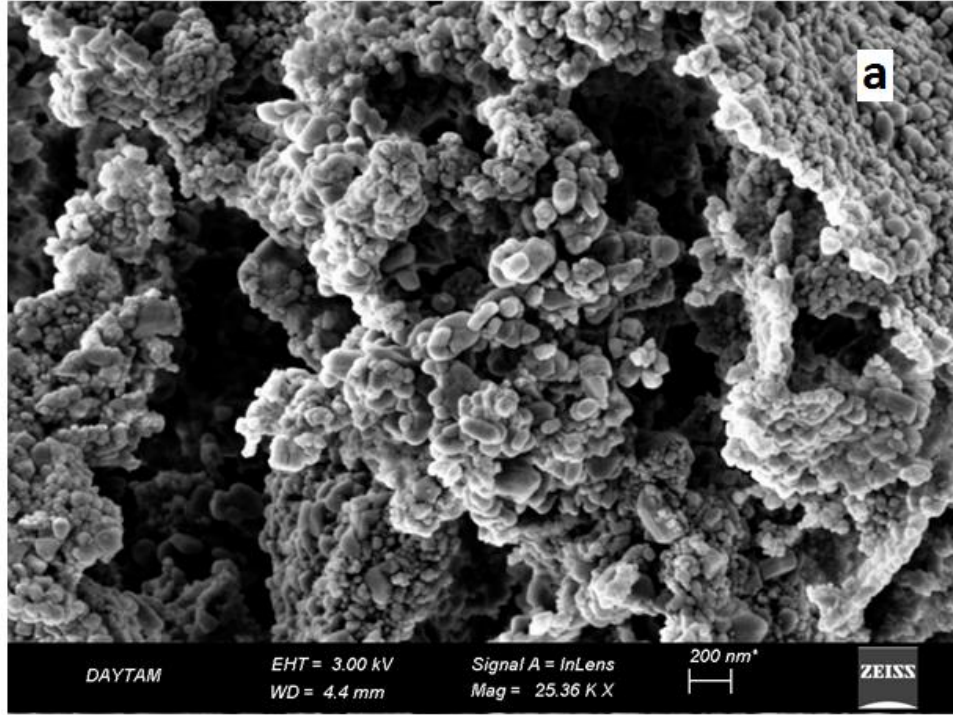
Şekil 4.24. %97 ZnO %3 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



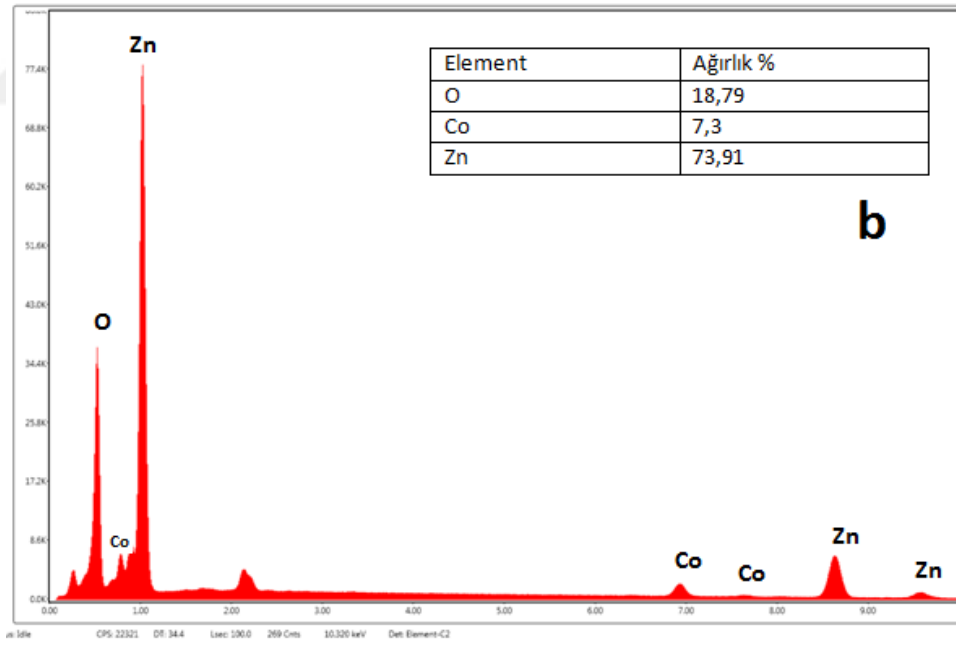
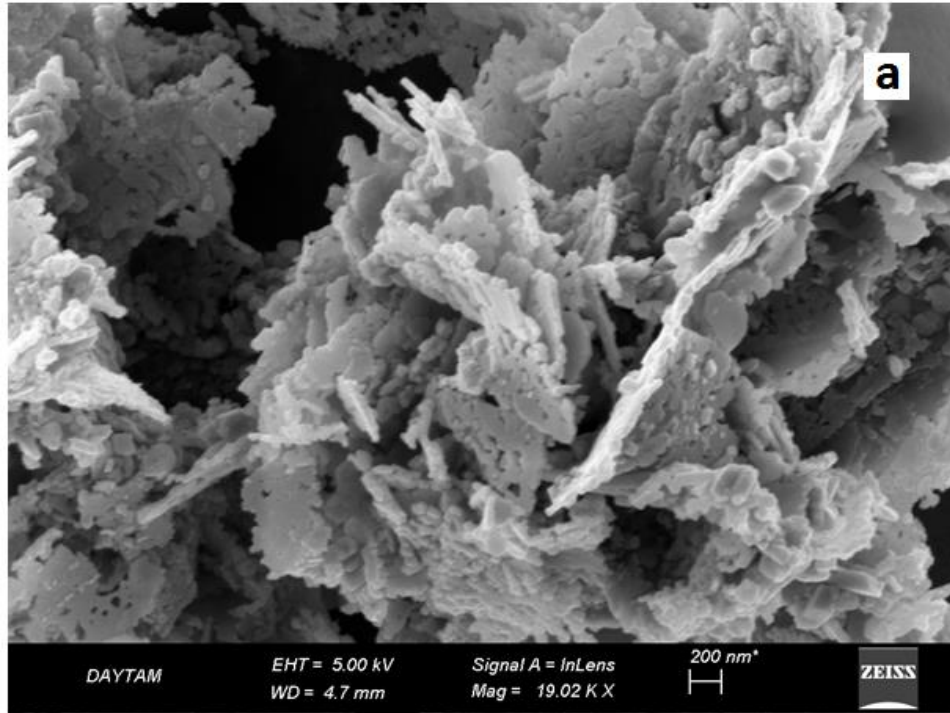
Şekil 4.25. %96 ZnO %4 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.26. %95 ZnO %5 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.27. %93 ZnO %7 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları

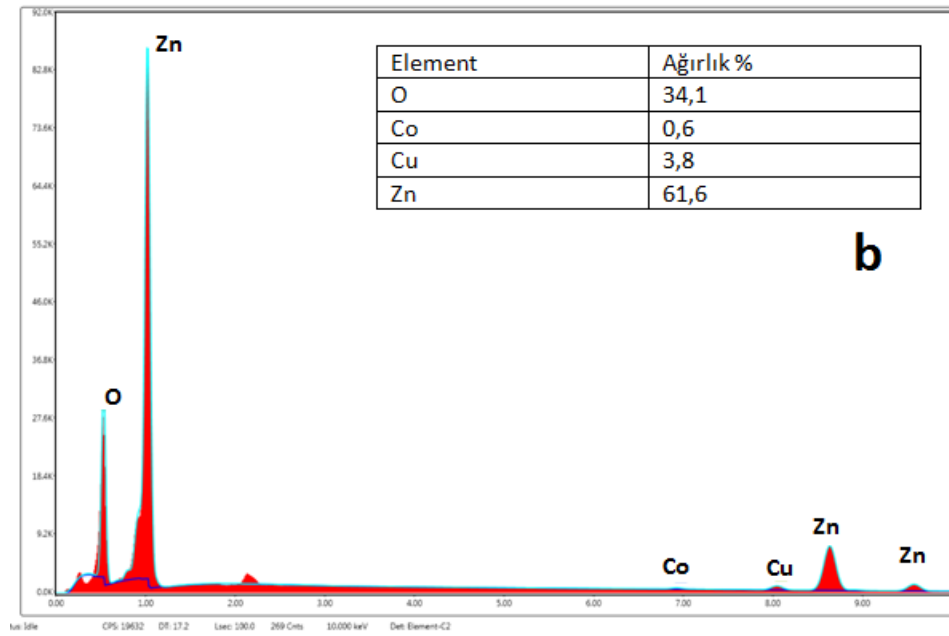
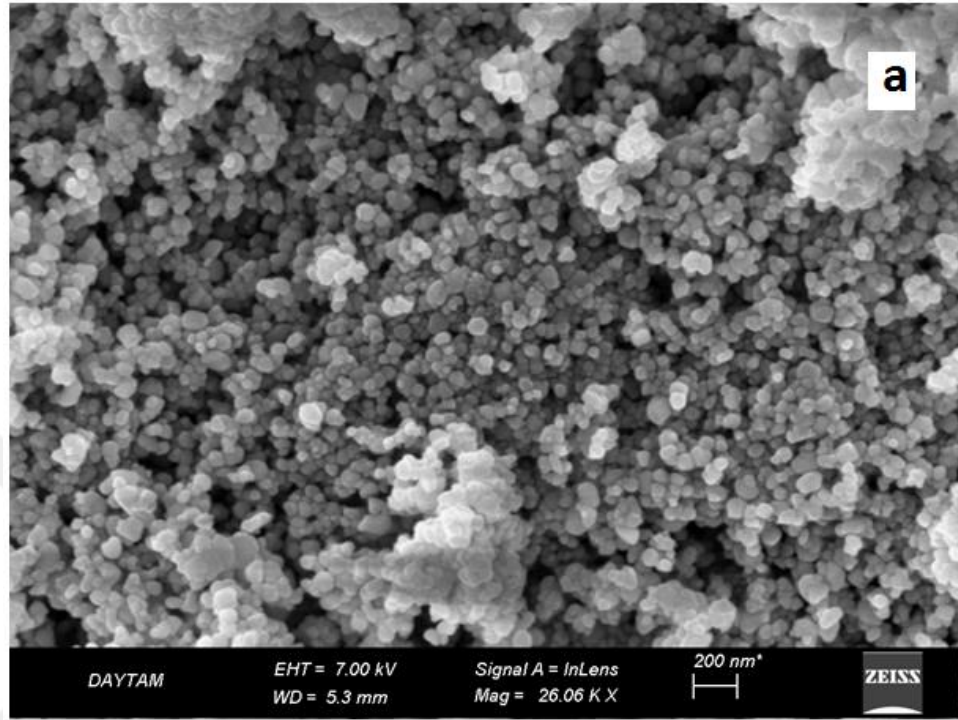


Şekil 4.28. %90 ZnO %10 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları

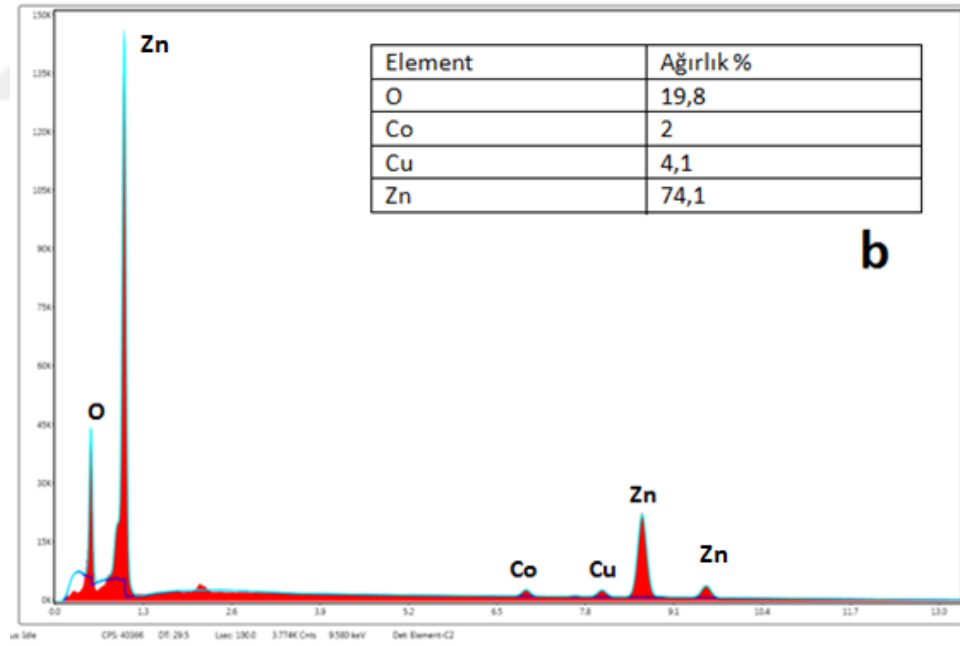
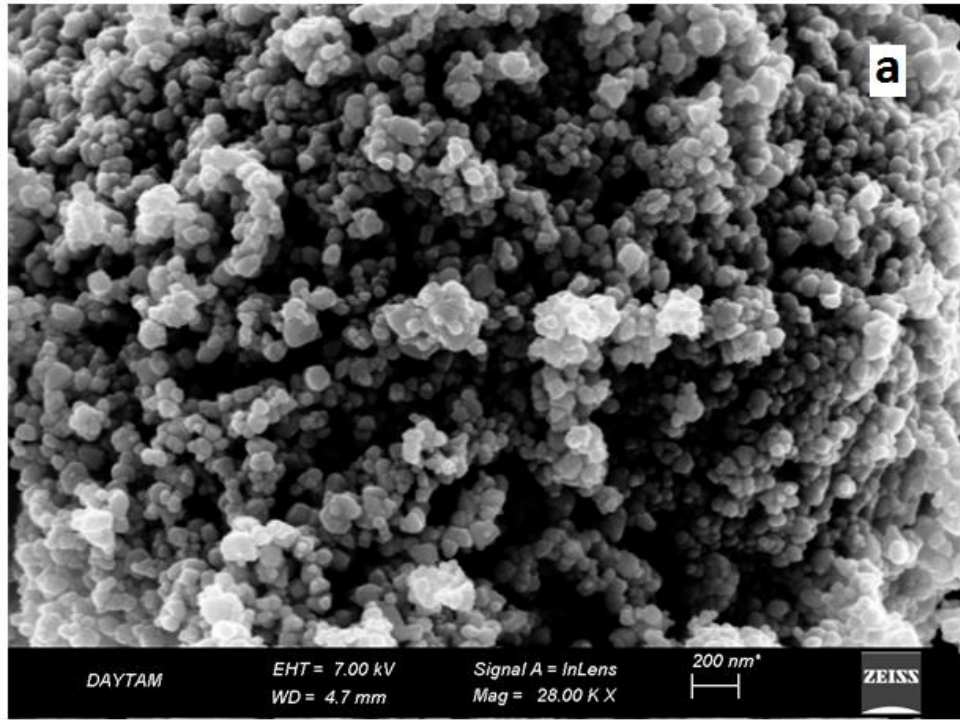
%1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 oranlarında CoO katkılandırılmış ZnO'in SEM görüntüleri Şekil 4.22-28'de verilmiştir. SEM analizleri, homojen ve üniform olarak dağılmış ZnO küresel nanopartiküllerin oluşumunu ortaya koymaktadır. Şekillerden de görüldüğü gibi %1-3 CoO katkılandırılmış örneklerde yaklaşık olarak partikül boyutlarında belirgin bir değişimin gözlenmediği, %4 ve daha yüksek oranlarda CuO'in katkılandırıldığı örneklerde CoO'in yaprak şeklindeki partiküllerinin özellikle %7 ve 10 CuO katkılandırılmış örneklerde çok açık bir şekilde meydana çıktığı görülmektedir. Ayrıca katkılandırma oranını artışı ile aglomerasyonun arttığı ve partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir.

Katkılandırma oranlarının, deneysel hatalarla beraber ilgili örneklerde sentez sırasında alınanlardan %1Co katkılandırılmış örnekler için oldukça düşük olduğu %5 ve daha yüksek oranlarda katkılandırmalarda daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. ZnO nanopartiküllerde en yüksek Co katkılandırma oranı % 7,3 olarak bulunmuştur.

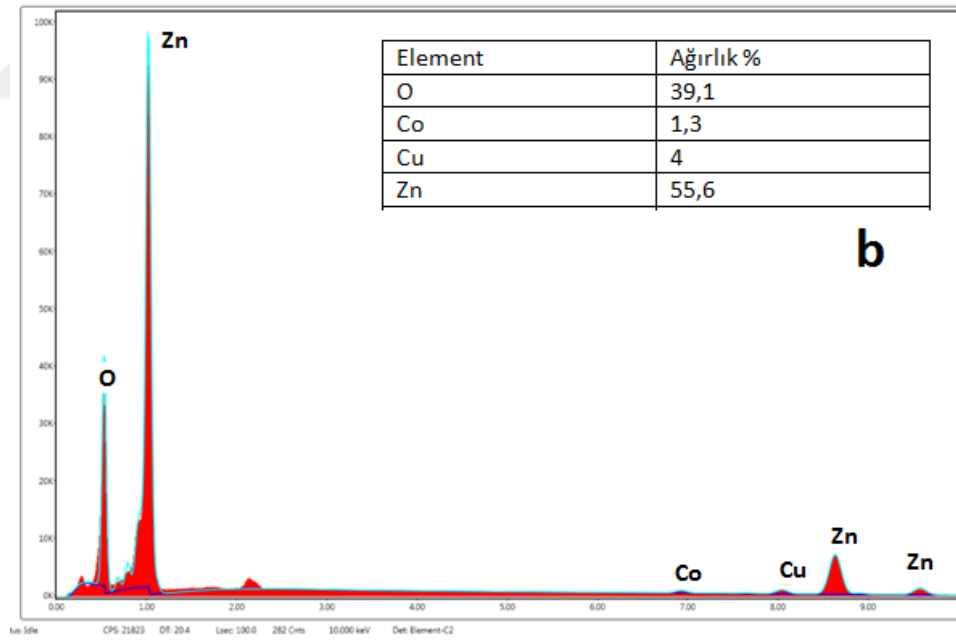
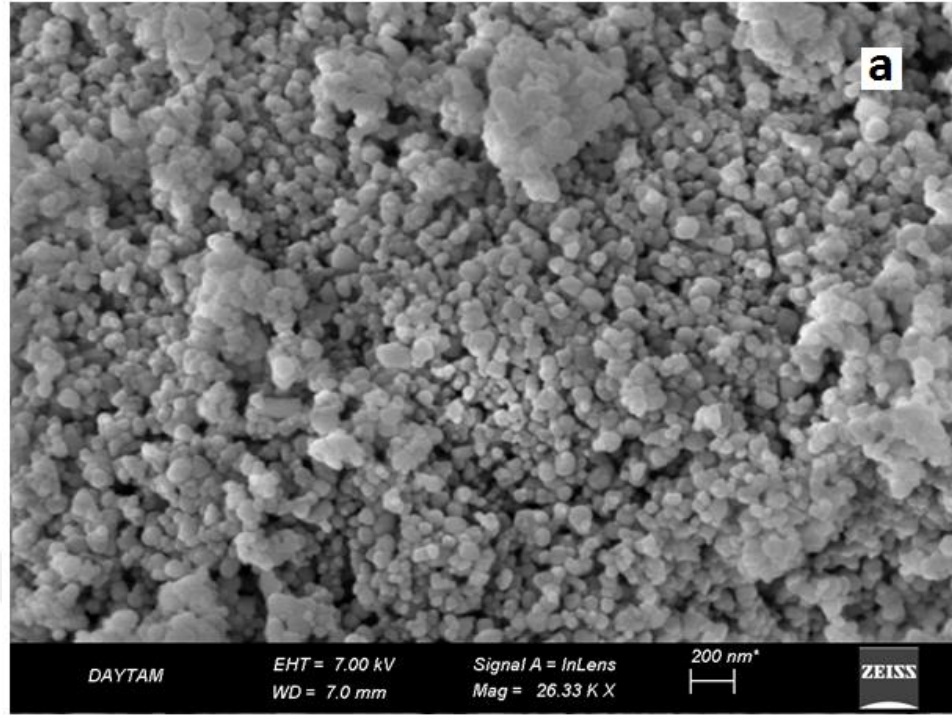
4.2.4. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları



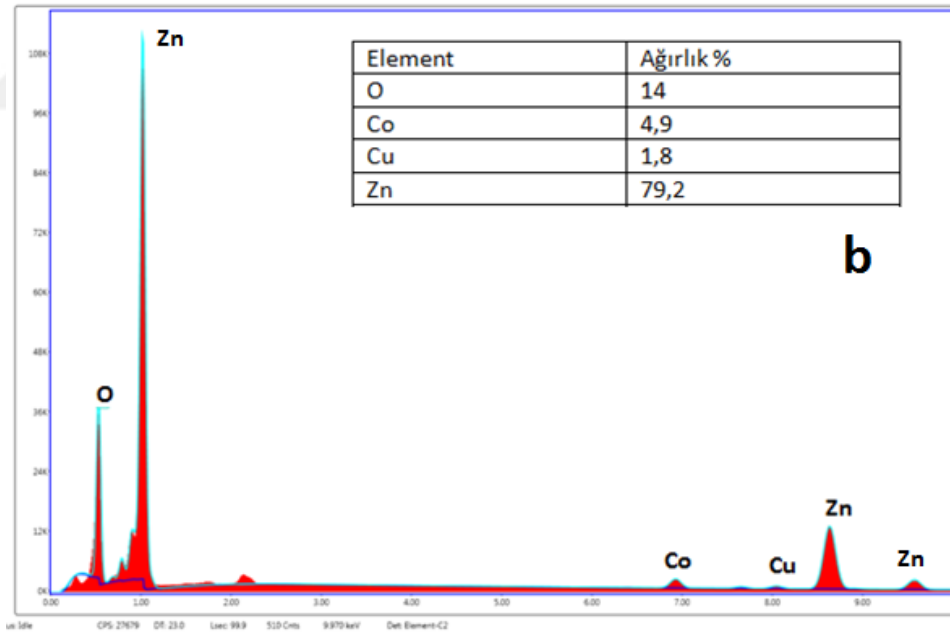
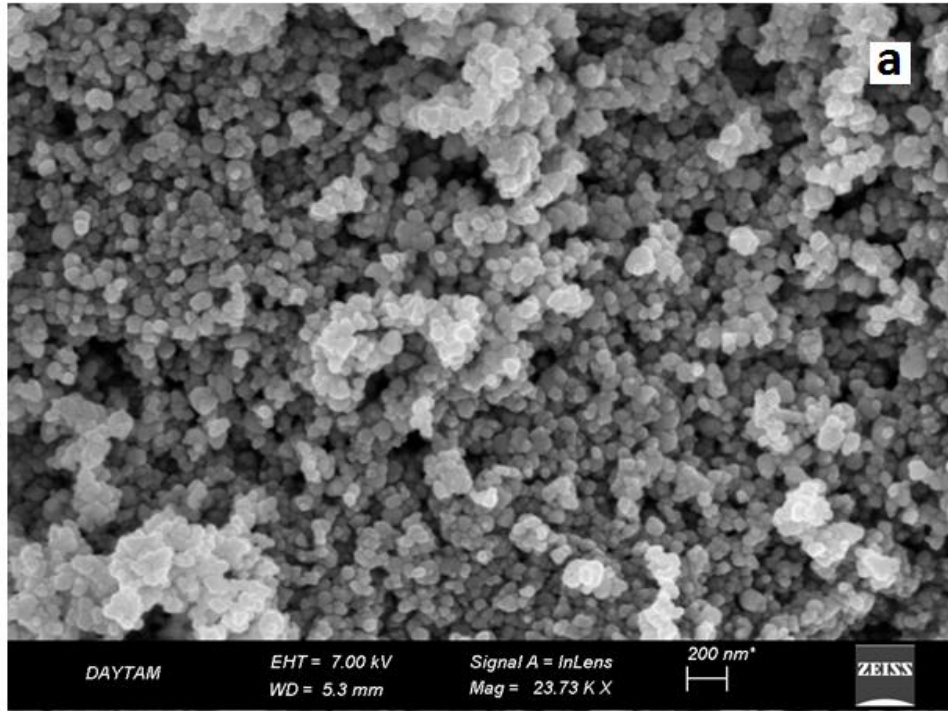
Şekil 4.29. %94 ZnO %5 CuO %1 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



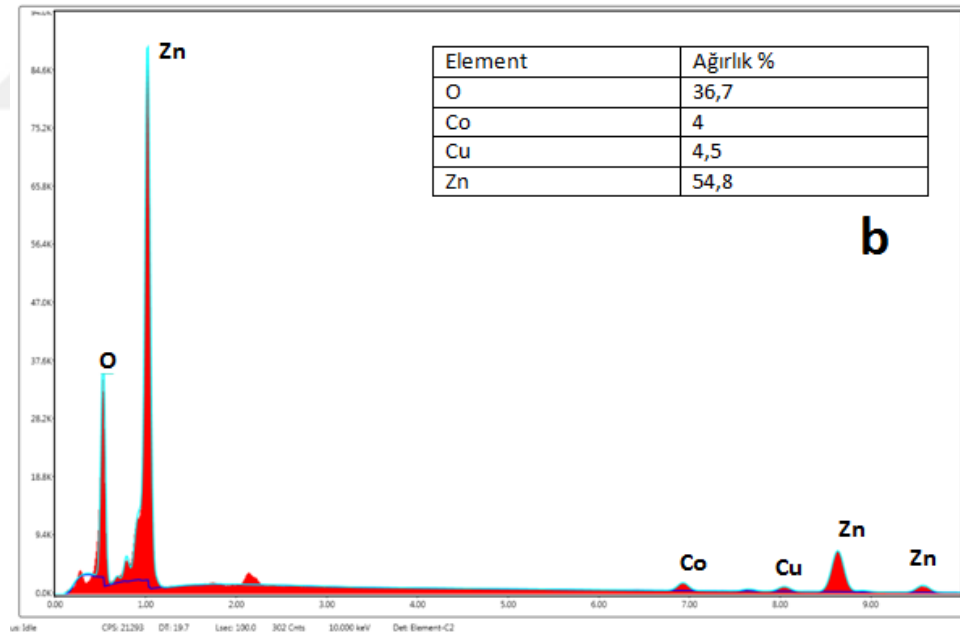
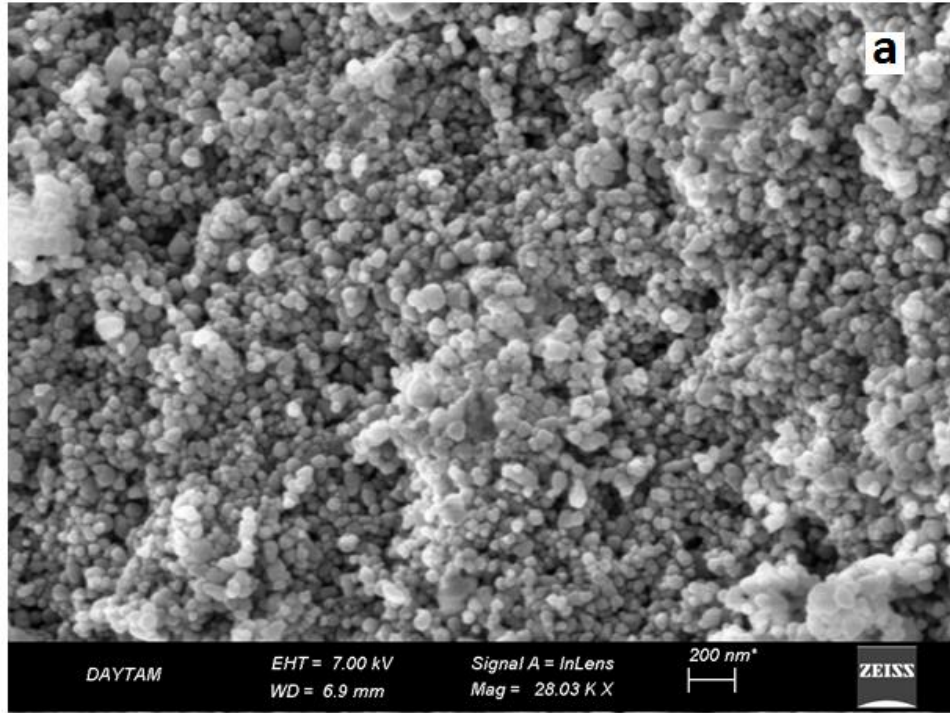
Şekil 4.30. %93 ZnO %5 CuO %2 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.31. %92 ZnO %5 CuO %3 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



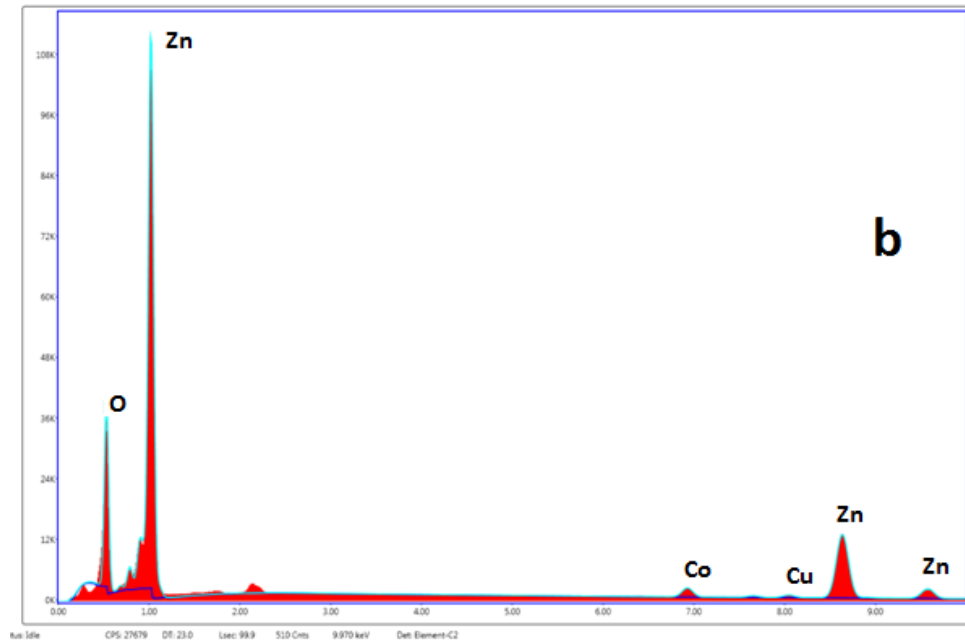
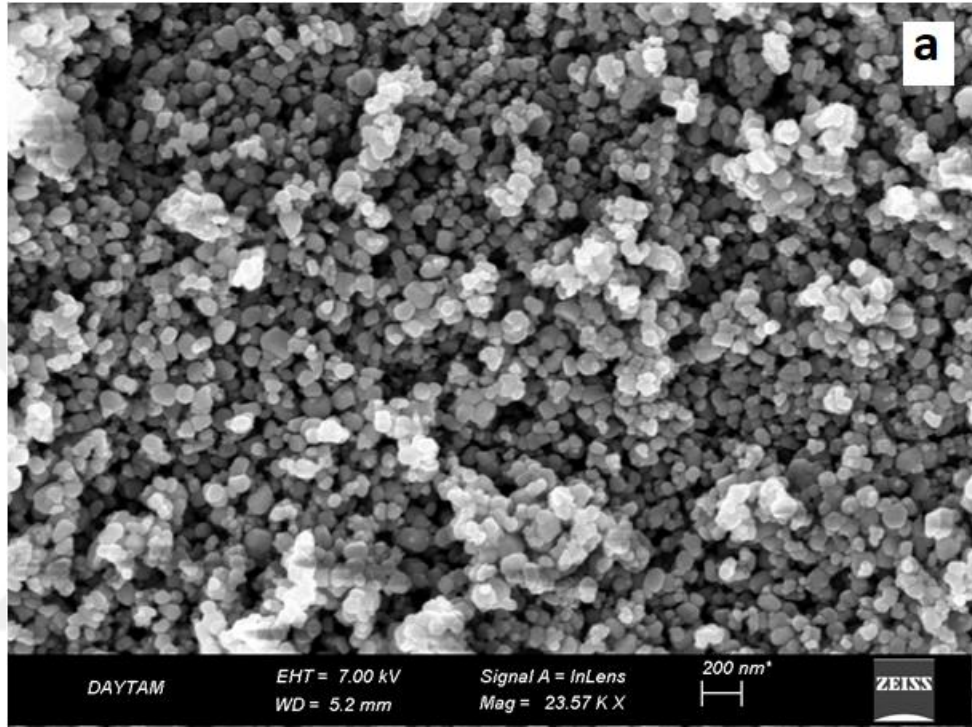
Şekil 4.32. %91 ZnO %5 CuO %4 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



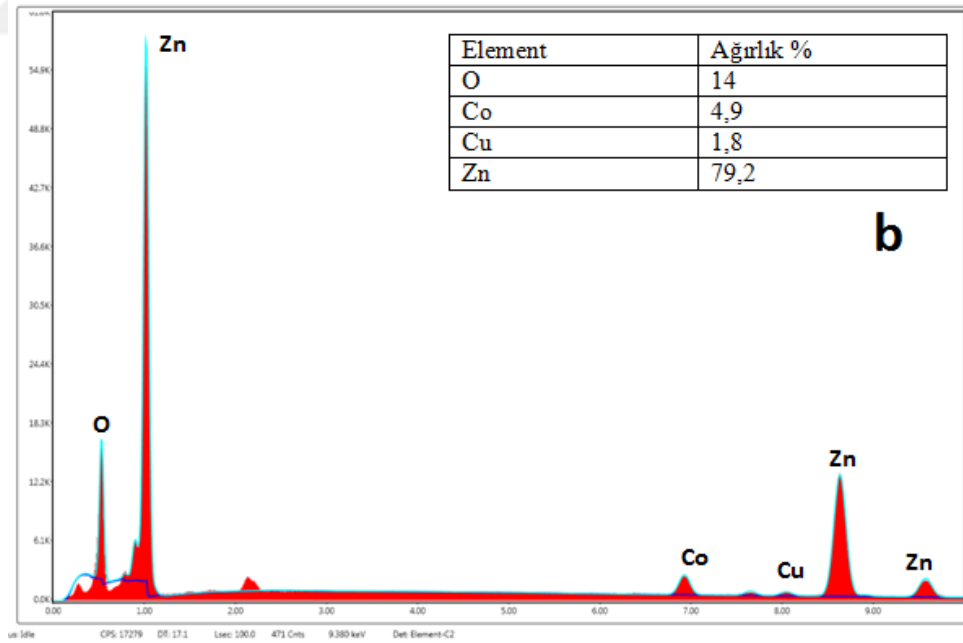
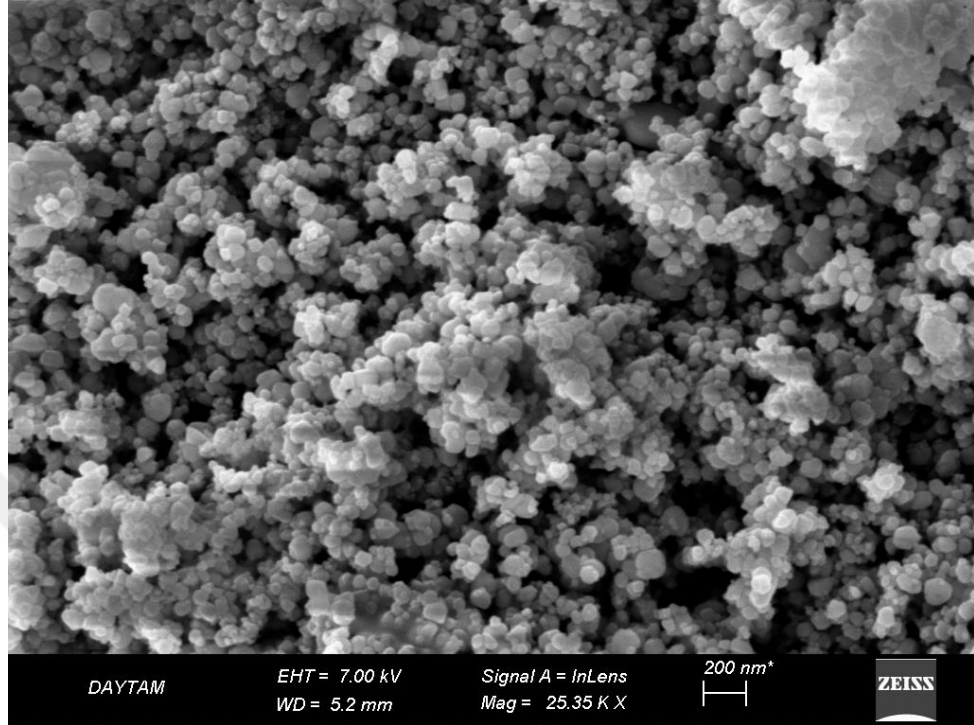
Şekil 4.33. %90 ZnO %5 CuO %5 CoO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları

Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) gibi üçlü heteroyapılara sahip metaloksit nanokompozitlere ait SEM ve EDS sonuçları Şekil 4.29-33'de verilmiştir. SEM analizleri, homojen ve üniform olarak dağılmış ZnO küresel nanopartiküllerin oluşumunu ortaya koymaktadır. Şekillerden de görüldüğü gibi %1-4 CoO katkılanmış örneklerde yaklaşık olarak partikül boyutlarında belirgin bir değişimin gözlenmediği, %5 CoO'ın katkılanıldığı örneklerde aglomerasyonun arttığı ve partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Katkılandırma oranlarının, deneysel hatalarla beraber bazı örneklerde sentez sırasında alınanlardan biraz düşük bazı örneklerde daha yakın olduğu gözlemlenmiştir (Ashokkumar and Muthukumaran 2014).

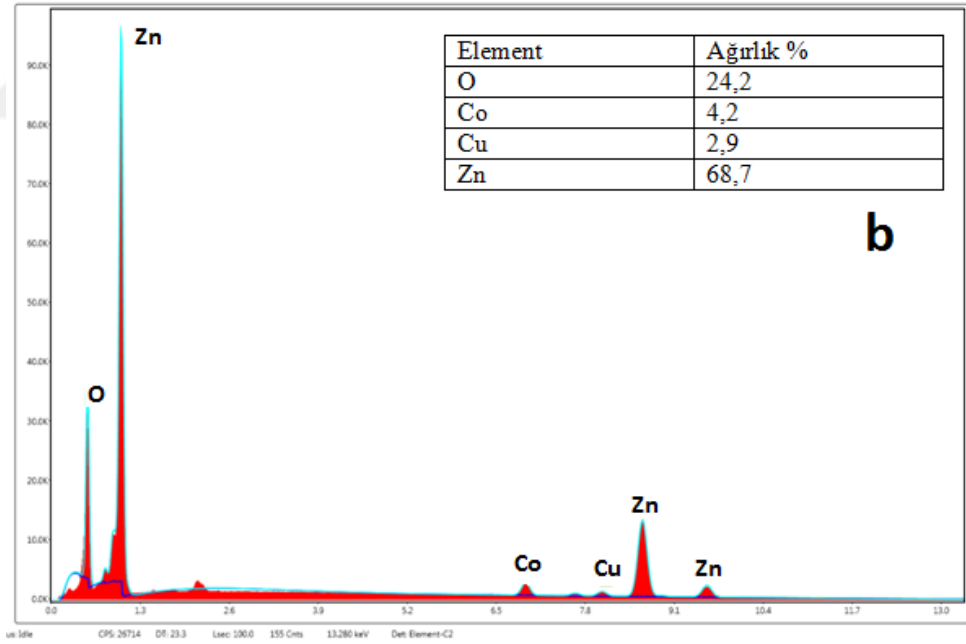
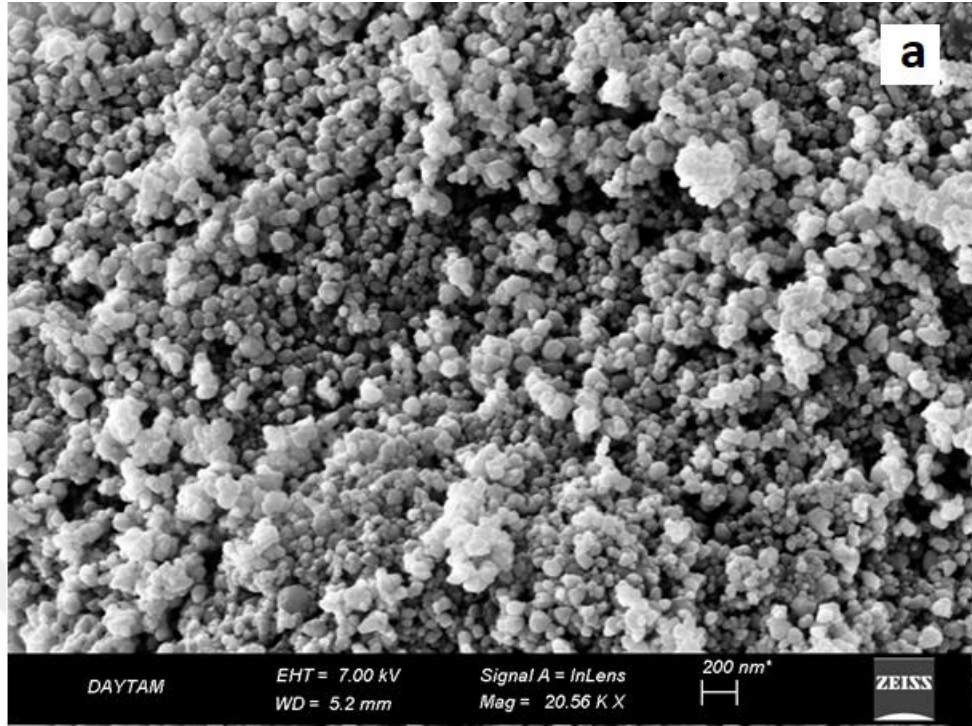
4.2.5. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait SEM ve EDS analiz sonuçları



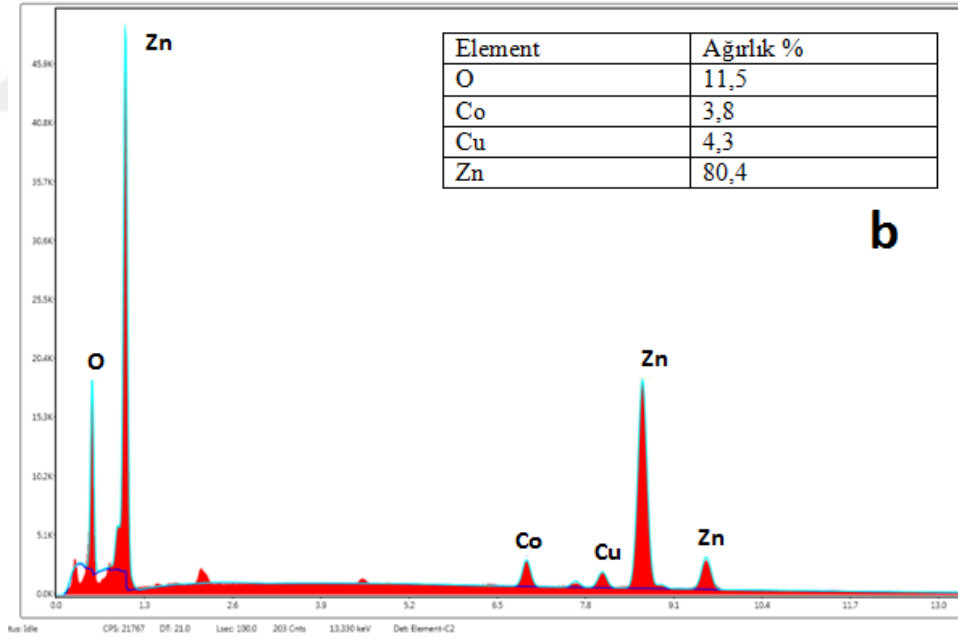
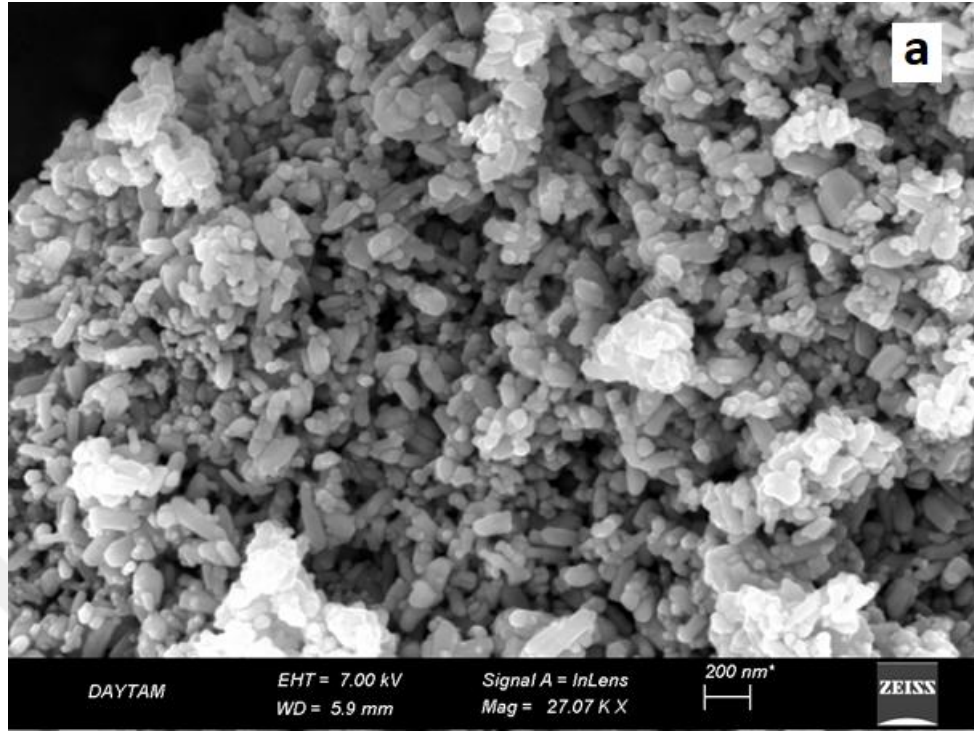
Şekil 4.34. %94 ZnO %5 CoO %1 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



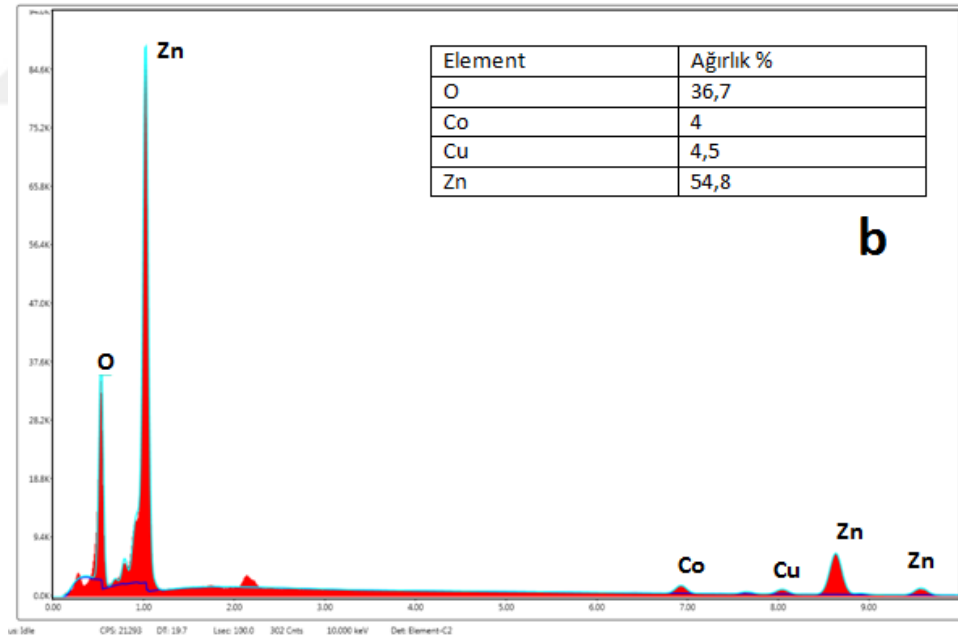
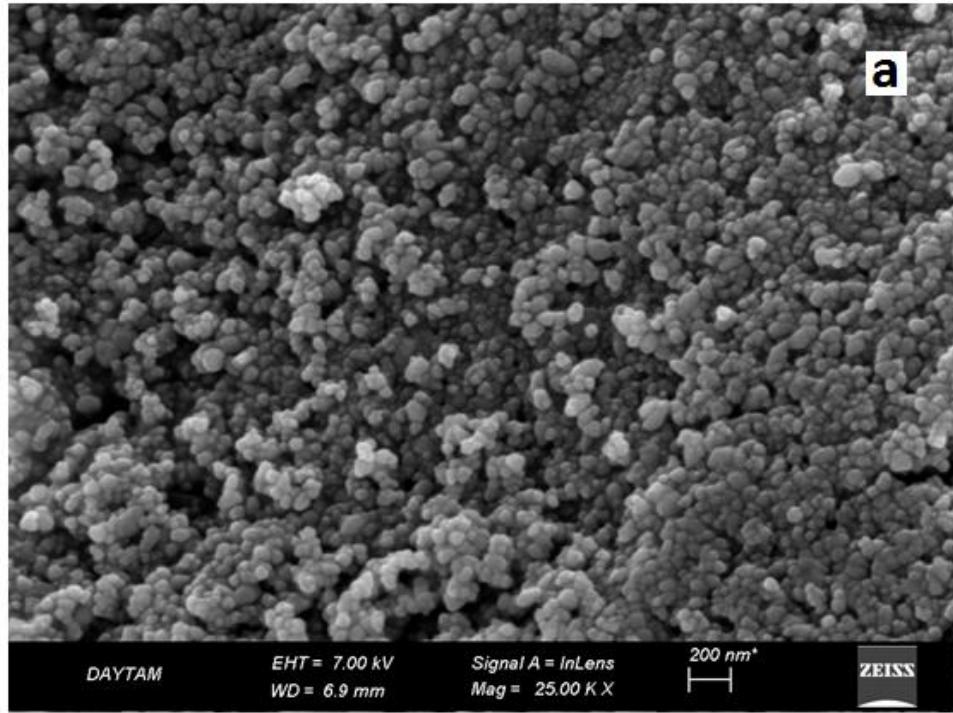
Şekil 4.35. %93 ZnO %5 CoO %2 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.36. %92 ZnO %5 CoO %3 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları



Şekil 4.37. %91 ZnO %5 CoO %4 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları

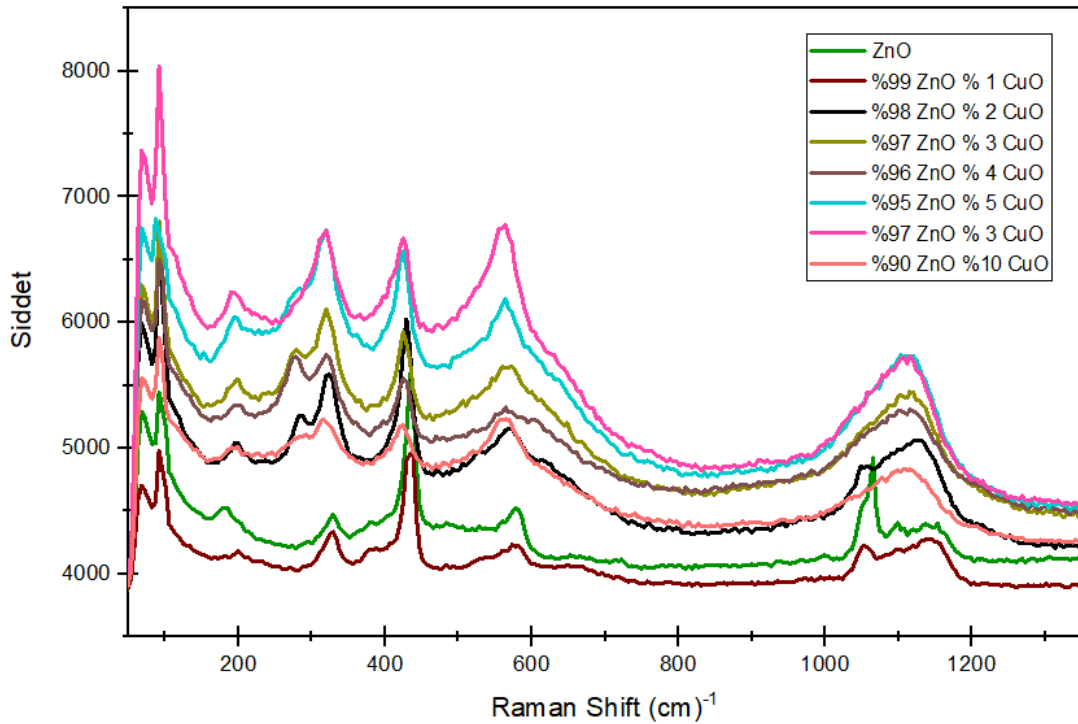


Şekil 4.38. %90 ZnO %5 CoO %5 CuO'e ait (a) SEM ve (b) EDS sonuçları

Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) gibi üçlü heteroyapılara sahip metaloksit nanokompozitlere ait SEM ve EDS sonuçları Şekil 4.34-38'de verilmiştir. SEM analizleri, homojen ve üniform olarak dağılmış ZnO küresel nanopartiküllerin oluşumunu ortaya koymaktadır. Şekillerden de görüldüğü gibi %1-4 CuO katkılandırılmış örneklerde yaklaşık olarak partikül boyutlarında belirgin bir değişimin gözlenmediği, %5 CuO'nin katkılandırıldığı örneklerde aglomerasyonun arttığı ve partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Katkılandırma oranlarının, deneysel hatalarla beraber bazı örneklerde sentez sırasında alınanlardan biraz düşük bazı örneklerde daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.

4.3. Raman Spektroskopisi

4.3.1. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları

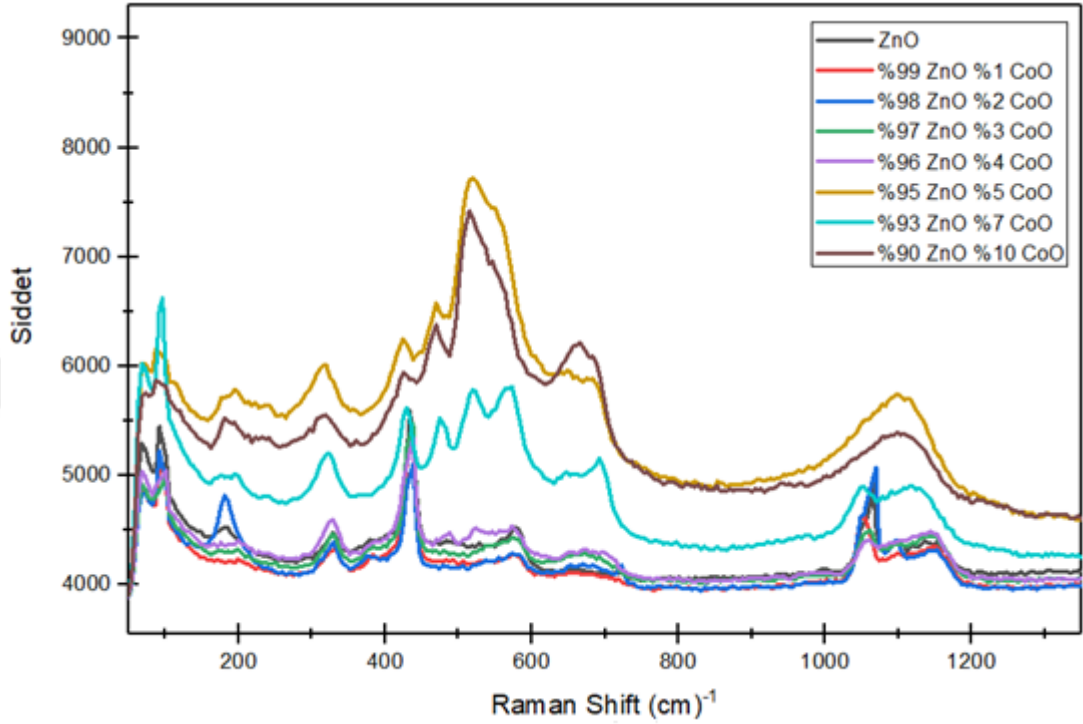


Şekil 4.39. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ örneklerine ait Raman spektrumları

Raman spektroskopisi, malzemenin kalitesini, faz saflığını incelemek ve aynı zamanda fononun serbest taşıyıcılarla taşınım özelliklerini ve etkileşimlerini anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Escobedo-Morales 2016). ZnO içine %1-10 CuO katkılanmış örnekler için Raman spektrumları, Şekil 4.39'da gösterilmektedir.

99 cm^{-1} pik E_{2L} moduna karşılık gelmektedir ve tüm katkılanmış örneklerde sabittir. Saf ZnO ve düşük CuO katkılanmış örneklerde görülmeyen fakat yüksek oranda katkılanmış örneklerde 280 cm^{-1} civarında görülen pikin CuO'nun varlığını teyit etmektedir. 328 cm^{-1} 'deki saf ZnO'e ait pik E_{2H} - E_{2L} fonon modunu göstermektedir. %1 CuO katkılanmış örnekte aynı değere sahip olmasına rağmen katkılama oranının artmasıyla pikin tepe noktasının değerinin azalan yönde kaydığı ve %10 CuO katkılanmış örnekte 315 cm^{-1} kadar azaldığı görülmektedir. 431 cm^{-1} 'deki tepe ZnO polar olmayan yüksek frekanslı optik fonon (E_{2H}) moduna karşılık gelmektedir (Calleja and Cardona 1977). Bu pikte katkılama oranının artışıyla 421 cm^{-1} 'e kadar düşmektedir. Bu karakteristik pikin mevcudiyeti, ZnO'lerin tek wurtzit fazdan oluştuğunu doğrulamaktadır. 578 cm^{-1} 'deki bant, büyük ölçüde oksijen boşluğu ile ilişkili olan E_1^{LO} moduna aittir. Bu modun pik yoğunluğu yine katkılamanın etkisiyle %10 katkılama oranında 561 cm^{-1} değerine kadar düşmektedir. Saf ZnO için 1065, 1100 ve 1154 cm^{-1} 'de pik tepe noktalarına ait bantların katkılamanın artmasıyla birleşerek 1000-1200 cm^{-1} aralığında geniş bir bant oluşturduğu ve bununla çoklu fononlara ait olduğu literatür (Zhang *et al.* 2009) sonuçlarıyla uyumludur. Ayrıca %1 CuO hariç tüm katkılama oranlarının pik şiddetlerinde arttığı gözlemlenmektedir.

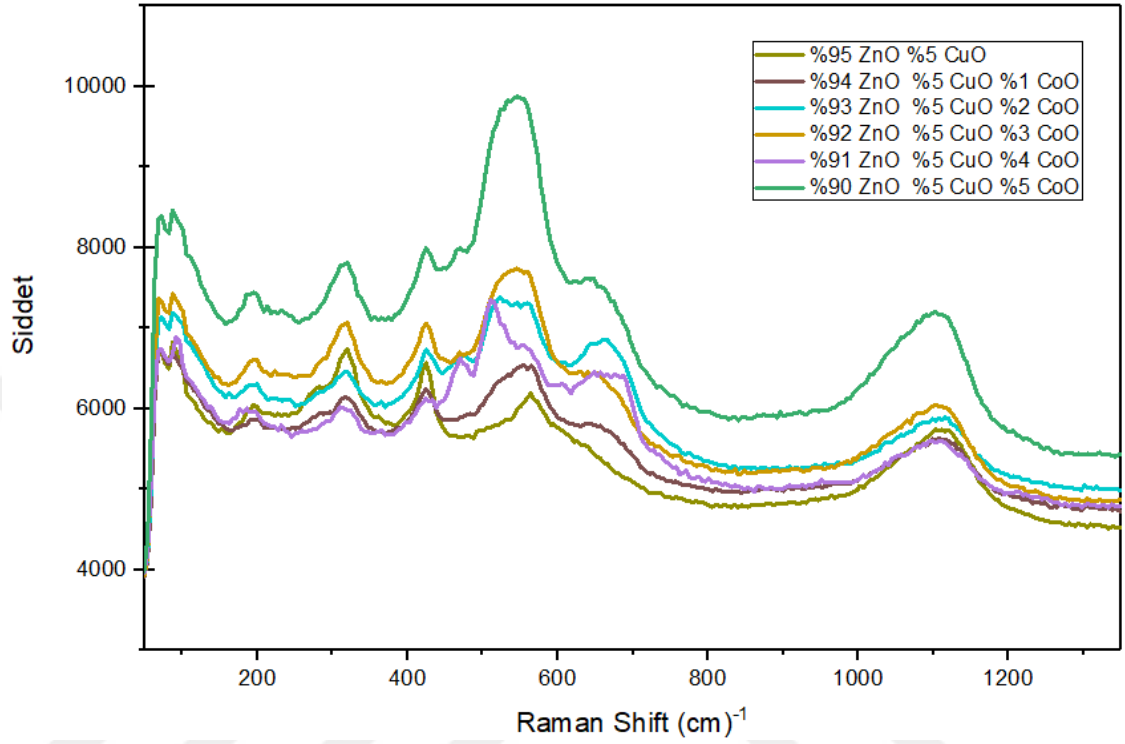
4.3.2. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları



Şekil 4.40. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ örneklerine ait Raman spektrumları

ZnO içine %1-10 CoO katkılanmış örnekler için Raman spektrumları, Şekil 4.40'da gösterilmektedir. CoO katkılanmış örneklerin Raman spektrumlarında yukarıda açıklanan ZnO'ye ait benzer piklerin olduğu, %5CoO katkılanmaya kadar pik şiddetlerinde önemli bir değişimin olmadığı fakat %5'ten daha fazla katkılanmış örneklerde pik şiddetlerinin önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir. ZnO piklerinin haricinde 470 cm^{-1} ve $645-700\text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan geniş pikin CoO katkılanmasından dolayı meydana geldiği yüksek oranda katkılanmış örneklerde açıkça görülmektedir.

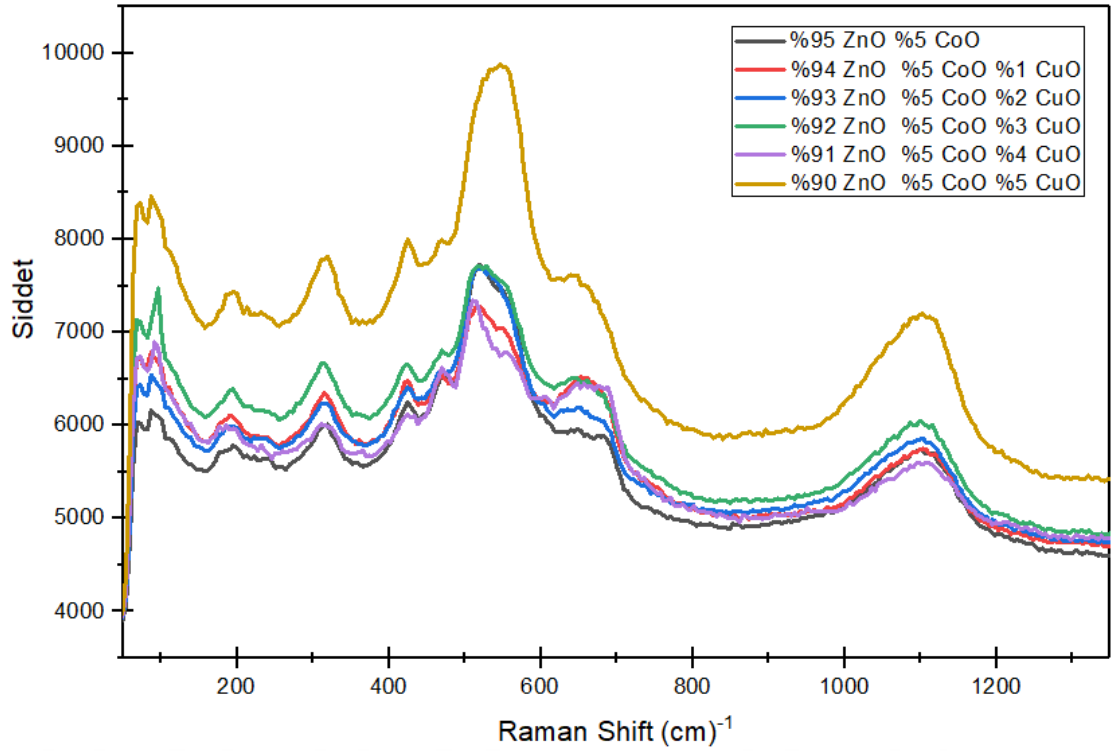
4.3.3. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları



Şekil 4.41. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ 'e ait raman spektrumları

$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}$ içine %1-5 CoO katkılandırılmış örnekler için Raman spektrumları, Şekil 4.41'de gösterilmektedir. CoO katkılandırılmış örneklerin Raman spektrumlarında tüm CoO katkılandırılmış örneklerde pik şiddetlerinin önemli ölçüde arttığı ve yukarıda açıklanan ZnO'e ait benzer piklerin olduğu görülmektedir. CuO piklerine rastlanmamasına rağmen CoO katkılandırılmasından dolayı 470 cm^{-1} ve $645-700\text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan geniş pikin meydana geldiği özellikle yüksek oranda katkılandırılmış örneklerde açıkça gözlenmektedir.

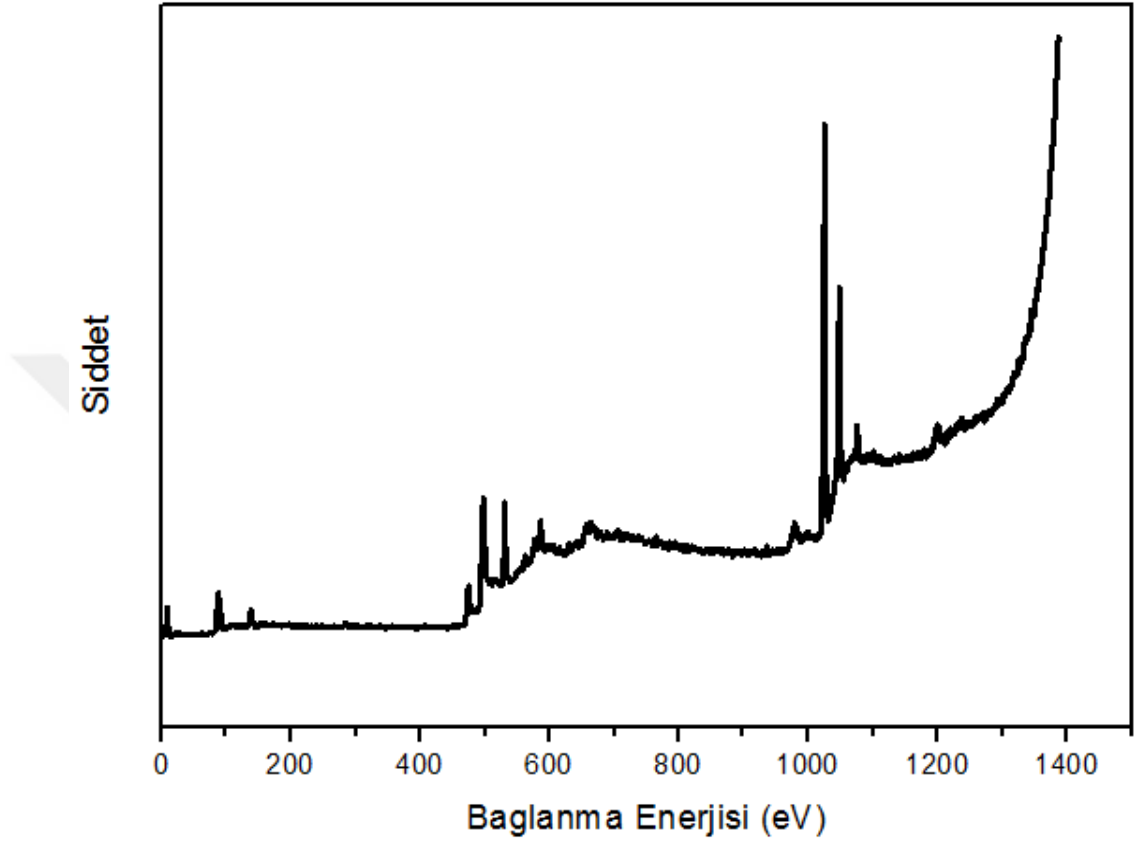
4.3.4. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait Raman Spektroskopisi analiz sonuçları



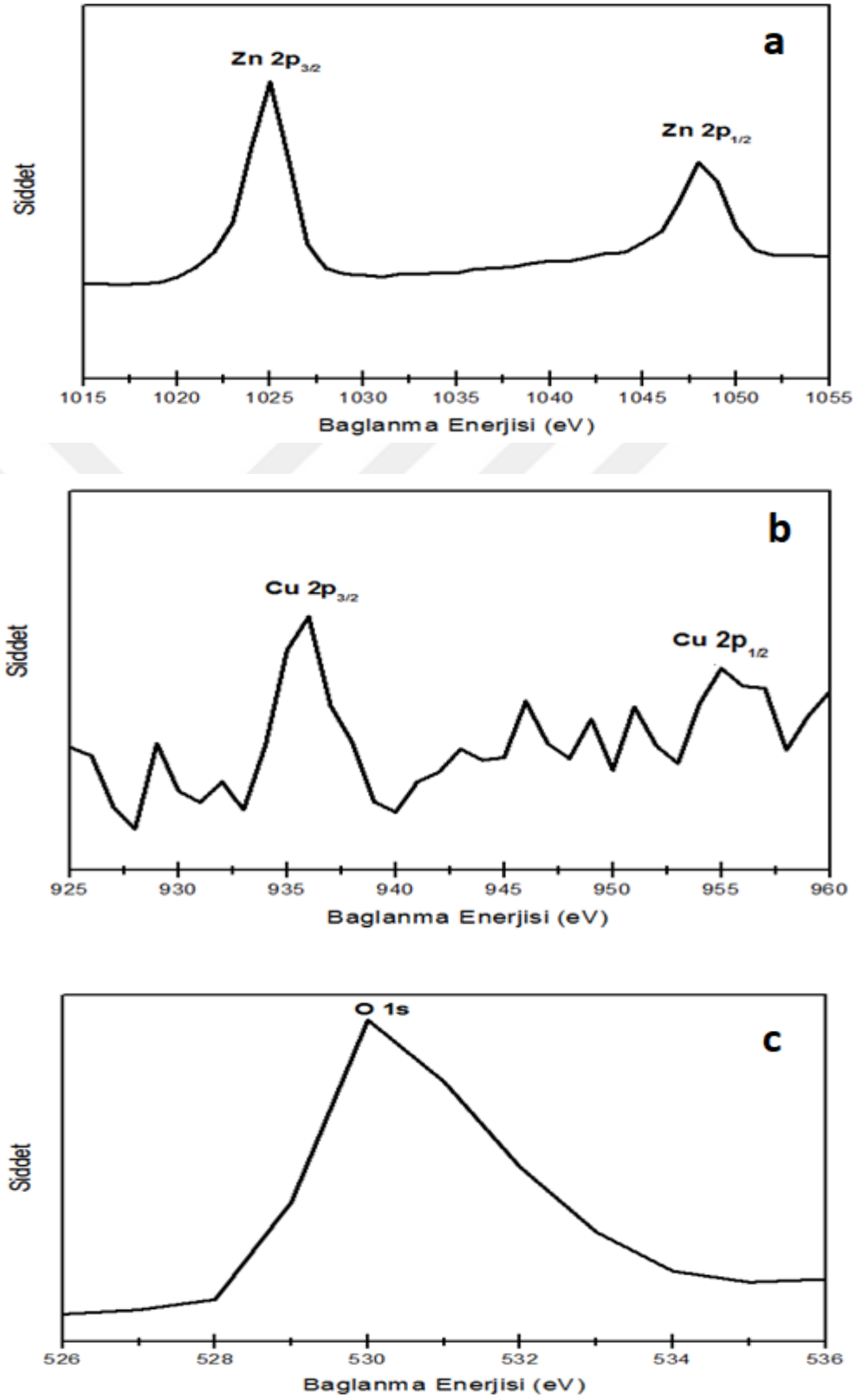
Şekil 4.42. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ 'e ait raman spektrumları

$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}$ içine %1-5 CuO katkılanmış örnekler için Raman spektrumları, Şekil 4.42'de gösterilmektedir. CoO katkılanmış örneklerin Raman spektrumlarında %0-4 CoO katkılanmış örneklerinin pik şiddetlerinin önemli ölçüde değişmediği buna karşın %5 CoO katkılanmış örneklerde pik şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yine yukarıda açıklanan ZnO'e ait benzer piklerin olduğu görülmektedir. Bu örneklerde de CuO piklerine rastlanmamasına rağmen CoO katkılanmasından dolayı 470 cm^{-1} ve $645-700\text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan geniş pikin meydana geldiği tüm katkılanmış örneklerde açıkça gözlenmektedir.

4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

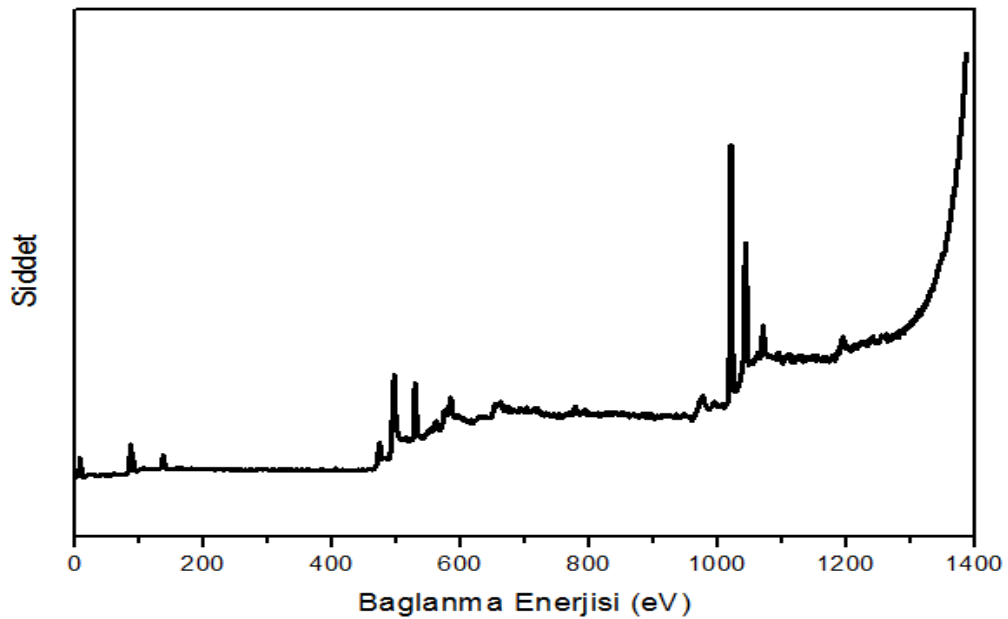


Şekil 4.43. %95 ZnO %5 CuO örneğine ait XPS spektrumları

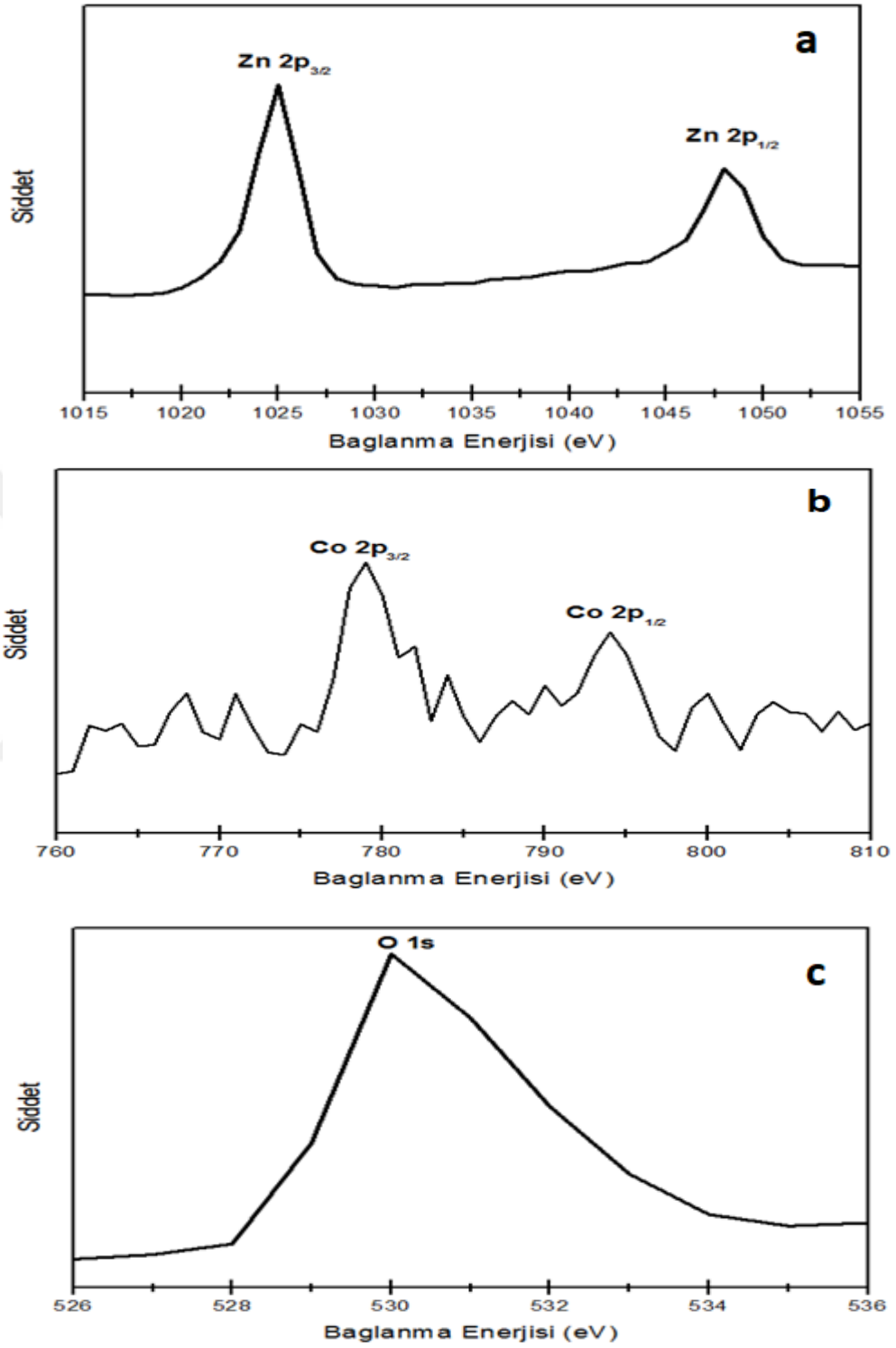


Şekil 4.44. Zn 2p (a), Cu 2p (b), O 1s (c) yüksek çözünürlük spektrumları

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), materyallerde bulunan elementlerin kompozisyonunu ve kimyasal durumlarını belirleyen bir spektroskopik yöntemdir (Shaislamov 2016). Yapılan çalışmada, katkılandırılmış atomların bağlanma özelliklerini ve oksidasyon durumunu incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmaktadır. %95 ZnO %5 CuO örneğine ait XPS spektrumları Şekil 4.43'de ve Zn 2p, Cu 2p, O 1s yüksek çözünürlük spektrumları ise Şekil 4.44'de verilmiştir. ZnO'de Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'nin spin yörünge çiftleşme tepe noktaları için bağlanma enerjisi, yaklaşık 1021.7 eV ve 1045.2 eV'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.44a). Bu da Zn'nun Zn⁺² olarak mevcut olduğunu teyit eden Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'nin bağlanma enerjileri ile uyumludur. Bakır 2p piklerinin yüksek çözünürlüklü taraması Şekil 4.44b'de verildiği gibi, Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} bağlanma enerjisinin pik tepe noktaları, sırasıyla, 934.3 eV ve 956.72 eV olarak görülmektedir. Elde edilen sonuçlar CuO için referans dataları ile uyumludur (Liu *et al.* 2005; Rahman and Asiri 2015). Böylece Cu'nun +2 oksidasyon durumunda olduğunu göstermektedir. 530.8 eV'de bulunan O 1s 'lerin (Şekil 4.44c) bağlanma enerjisi, en yakın komşu O⁻² iyonlarının tam takviyesi ile çinko atomları ile çevrelenmiş olan wurtzit yapısındaki O⁻² iyonlarına bağlanır (Sharma and Ghose 2016). 531.17 eV civarında bir O 1s bağlanma enerjisi ile oluşan pik, Zn-O bağlarına karşılık gelmektedir.

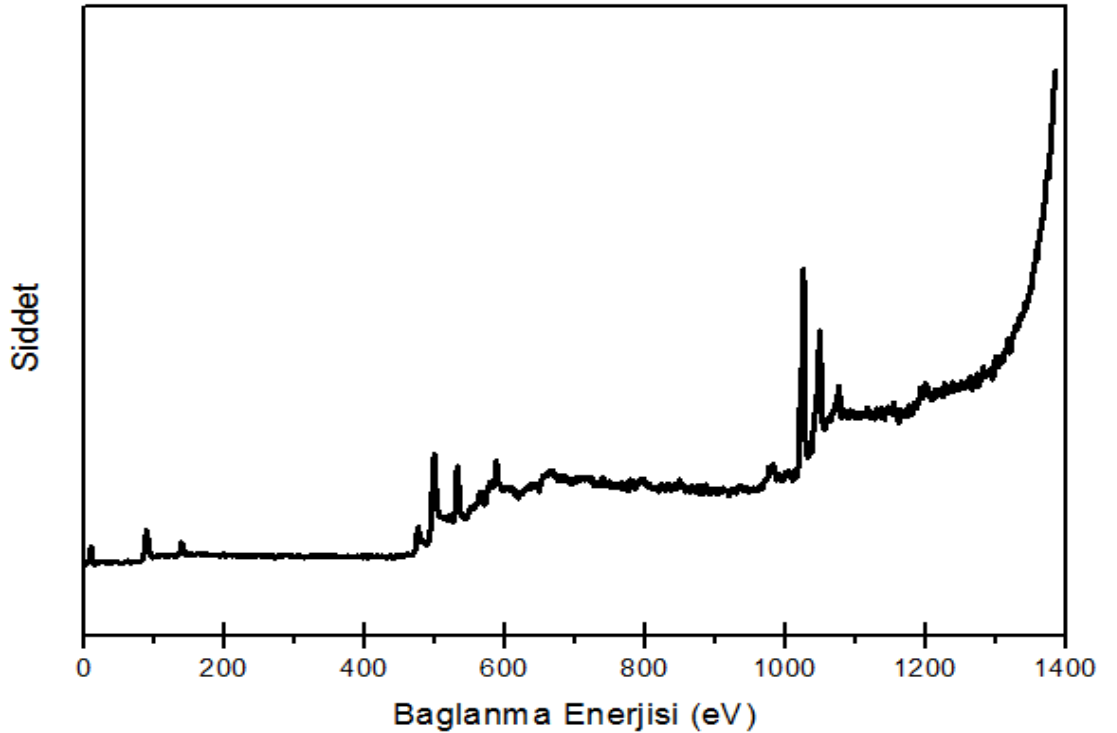


Şekil 4.45. %95 ZnO %5 CuO örneğine ait XPS spektrumları

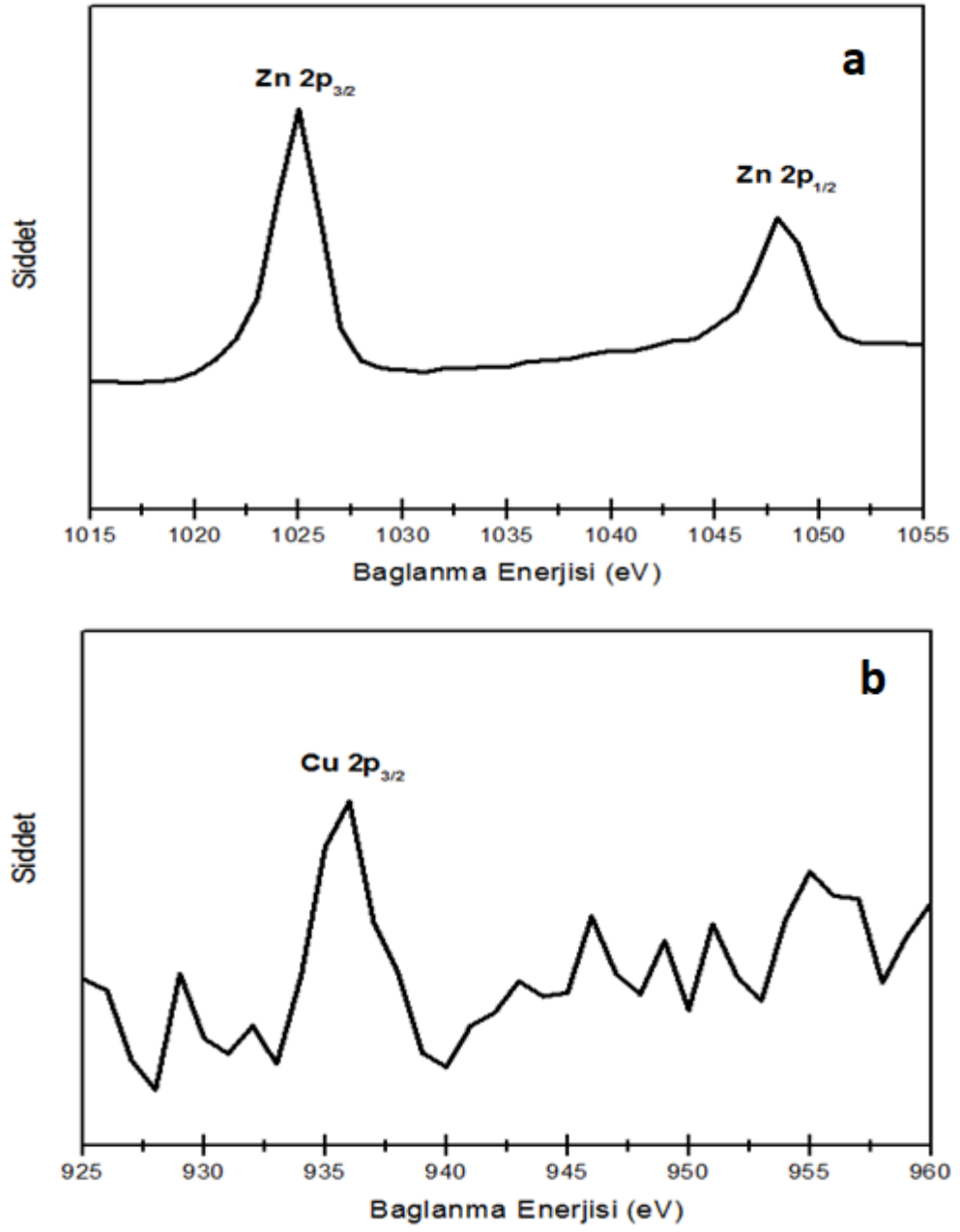


Şekil 4.46. Zn 2p (a), Co 2p (b), O 1s (c) yüksek çözünürlük spektrumları

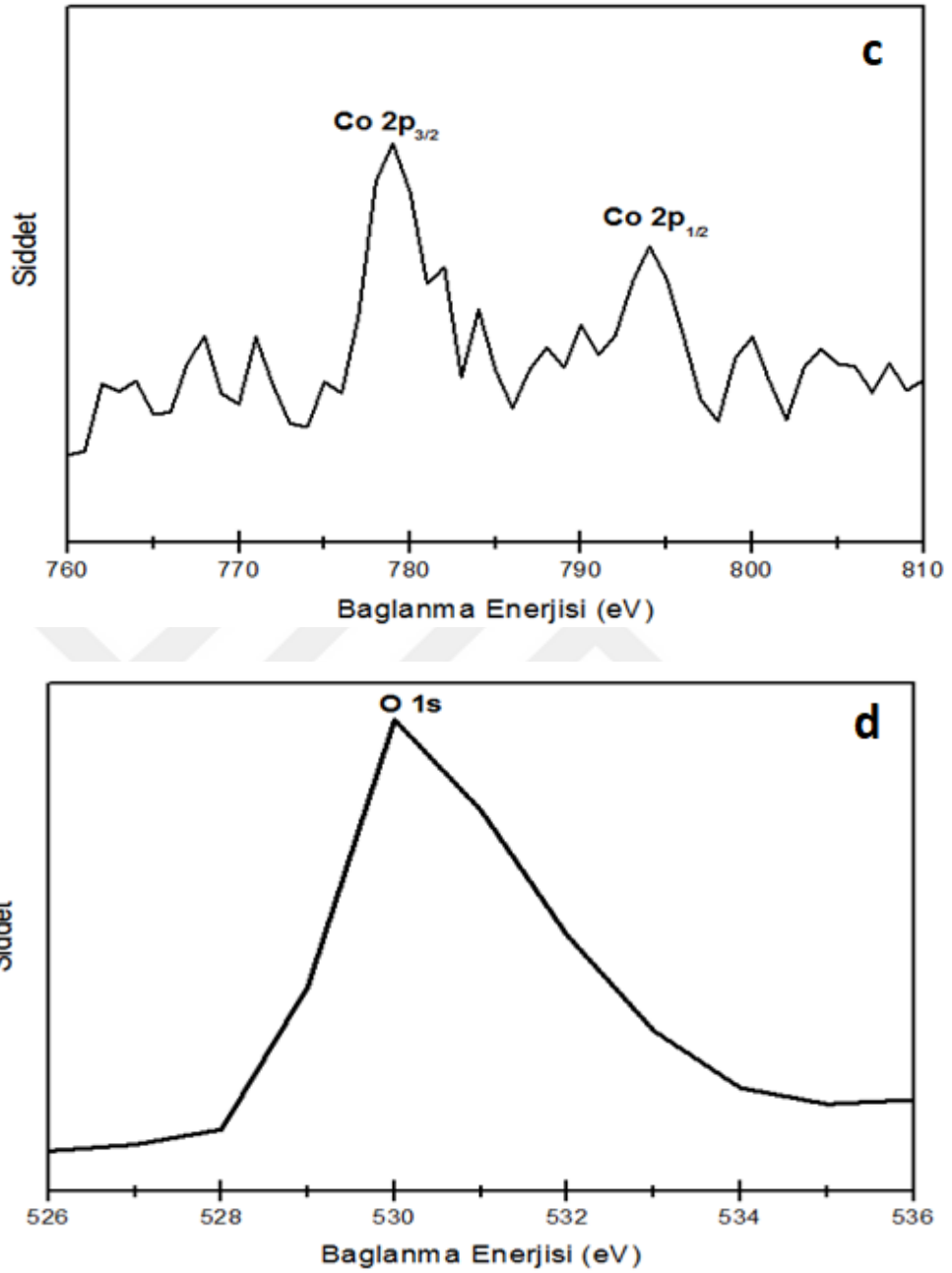
%95 ZnO %5 CoO örneğine ait XPS spektrumları Şekil 4.45'da ve Zn 2p , Co 2p , O 1s yüksek çözünürlük spektrumları ise Şekil 4.46'da verilmiştir. ZnO'de Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'nin spin yörünge çiftleşme tepe noktaları için bağlanma enerjisi, yaklaşık 1021.7 eV ve 1045.2 eV'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.46a). Bu da Zn'nin Zn⁺² olarak mevcut olduğunu teyit eden Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'nin bağlanma enerjileri ile uyumludur. Kobalt 2p pikinin yüksek çözünürlüklü taraması (Şekil 4.46b), 780 eV'de Co 2p_{3/2} pikini ve 795 eV'de Co 2p_{1/2} pikini gösterir. 780 ve 795 eV'de piklerin varlığı, Co'ın %95 ZnO %5 CoO matrisi içindeki +2 durumunda olduğunu doğrulamaktadır. 530.8 eV'de bulunan O 1s'lerin (Şekil 4.46(c)) bağlanma enerjisi, en yakın komşu O⁻² iyonlarının tam takviyesi ile çinko atomları ile çevrelenmiş olan wurtzit yapısındaki O⁻² iyonlarına bağlanır (Sharma and Ghose 2016). 531.17 eV civarında bir O 1s bağlanma enerjisi ile oluşan pik, Zn-O bağlarına karşılık gelmektedir (Sharma *et al.* 2016).



Şekil 4.47. %95 ZnO %5 CuO %5 CoO örneğine ait XPS spektrumları



Şekil 4.48. (devam)



Şekil 4.48. Zn 2p (a), Cu 2p (b), Co 2p (c), O 1s (d) yüksek çözünürlük spektrumları

Üçlü metal oksitlerden oluşan %95 ZnO %5 CuO %5 CoO nanokompozitlere ait XPS spektrumları Şekil 4.47'de ve Zn 2p, Cu 2p, Co 2p, O 1s yüksek çözünürlük spektrumları ise Şekil 4.48'de verilmiştir. Cu 2p ve Co 2p piklerinin yüksek çözünürlüklü taramaları, oksijen atomlarının %95 ZnO %5 CuO %5 CoO

nanokompozitlerde katkılandırma atomlarına bağlanmasının doğasını belirlemek için yapıldı. ZnO'de Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ 'nin spin yörünge çiftleşme tepe noktaları için bağlanma enerjisi, yaklaşık 1021.7 eV ve 1045.2 eV'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.48a). Bu da Zn'nin Zn^{+2} olarak mevcut olduğunu teyit eden Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ 'nin bağlanma enerjileri ile uyumludur. Bakır 2p piklerinin yüksek çözünürlüklü taraması Şekil 4.44b'de verildiği gibi, Cu $2p_{3/2}$ ve Cu $2p_{1/2}$ bağlanma enerjisinin pik tepe noktaları, sırasıyla, 934.3 eV ve 956.72 eV olarak görülmektedir. Elde edilen sonuçlar CuO için referans dataları ile uyumludur CuO (Liu *et al.* 2005; Rahman and Asiri, 2015). Böylece Cu'nun +2 oksidasyon durumunda olduğunu göstermektedir. Kobalt 2p pikinin yüksek çözünürlüklü taraması (Şekil 4.48c), 780 eV'de Co $2p_{3/2}$ pikini ve 795 eV'de Co $2p_{1/2}$ pikini gösterir. 780 ve 795 eV'de piklerin varlığı, Co'nun %95 ZnO %5 CoO matrisi içindeki +2 durumunda olduğunu doğrulamaktadır. 530.8 eV'de bulunan O 1s'lerin (Şekil 4.48d) bağlanma enerjisi, en yakın komşu O^{2-} iyonlarının tam takviyesi ile çinko atomları ile çevrelenmiş olan wurtzit yapısındaki O^{2-} iyonlarına bağlanır (Sharma and Ghose 2016). 531.17 eV civarında bir O 1s bağlanma enerjisi ile oluşan pik, Zn-O bağlarına karşılık gelmektedir.

4.5. Nanokompozitlerin optik karakterizasyonu

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, metal oksit nanokompozitlerin optiksel özelliklerini belirlemek amacıyla oldukça yaygın bir şekilde kullanılan yararlı bir tekniktir.

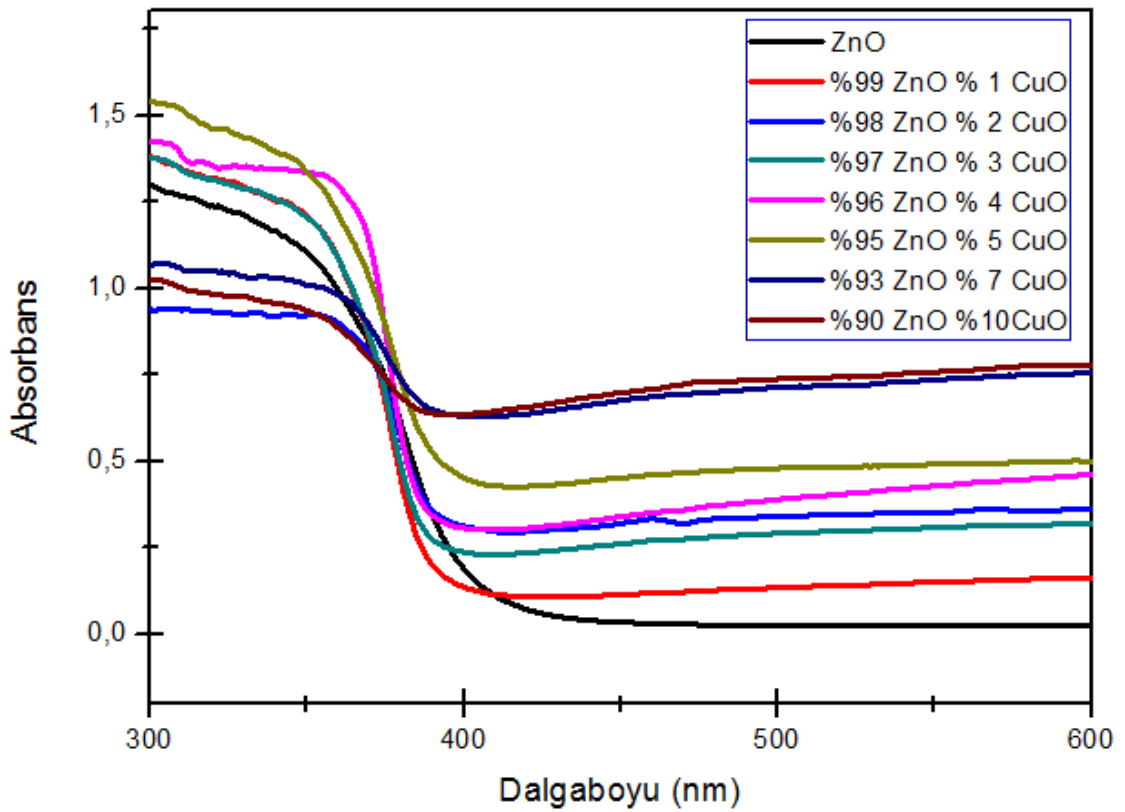
Verilen bir yarı iletkenin bant yapısı onun kullanım potansiyelinin anlaşılması için asıl olan özelliğidir ve özel bazı uygulamalarda kullanılacak malzeme seçimini belirleyen önemli bir kontrol parametresidir. Eğer bahsi geçen yarıiletken aygıt uygulamaları için kabul görmüş malzemeler arasında olacaksa,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

Absorpsiyon yöntemi ile malzemenin yasak enerji aralığı belirlenirken temel absorpsiyon spektrumundan yararlanılır. Bu yöntemde absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki,

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (4.1)$$

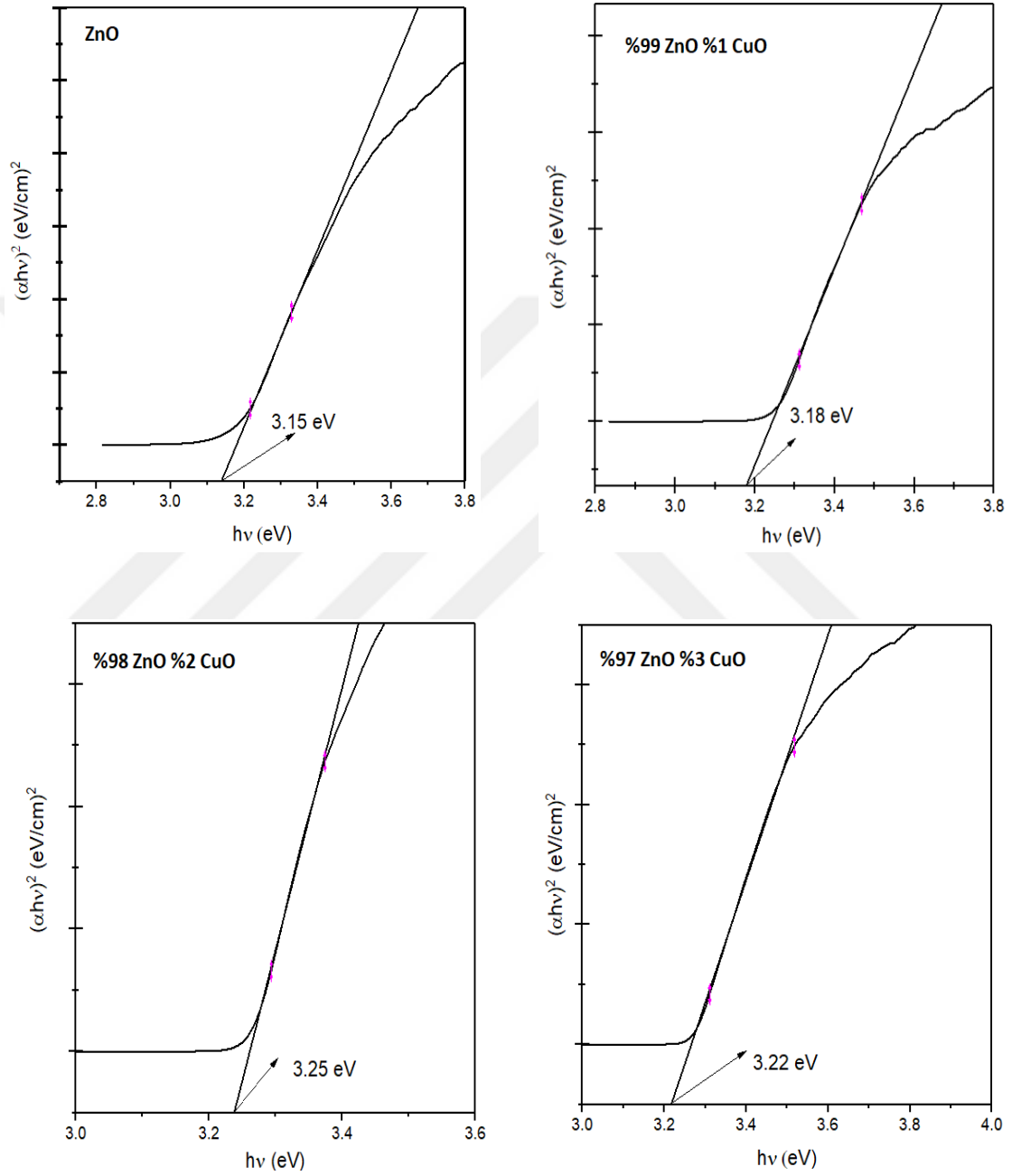
ifadesinden yararlanılır. Burada α , absorpsiyon katsayısı, sabit yarı iletken için bant aralığı bir $n = 1/2$ dir.

4.5.1. Sentezlenen $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorbands değerleri

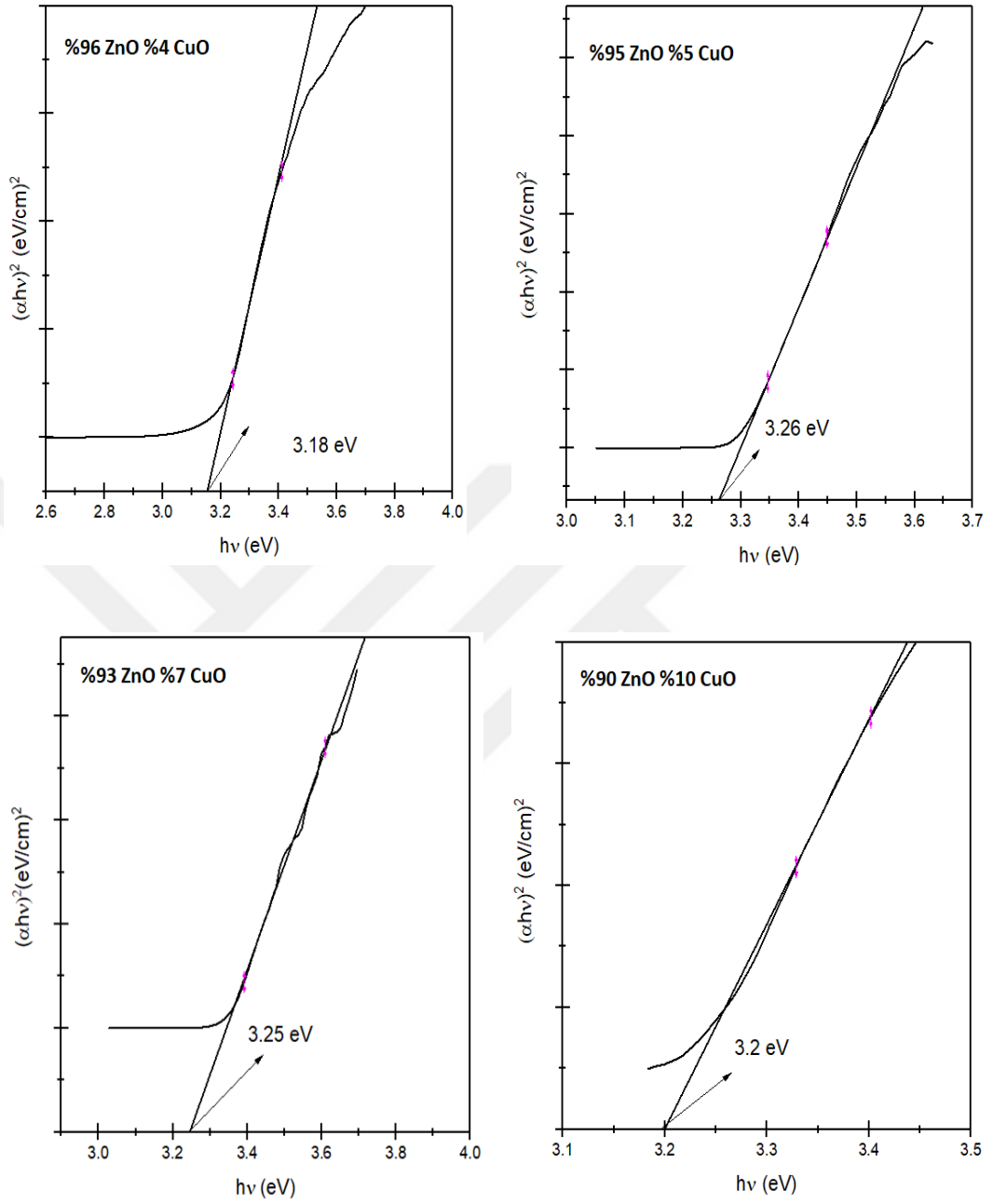


Şekil 4.49. $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorbands değerleri

4.5.2. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlerin absorbans değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini



Şekil 4.50. (devam)



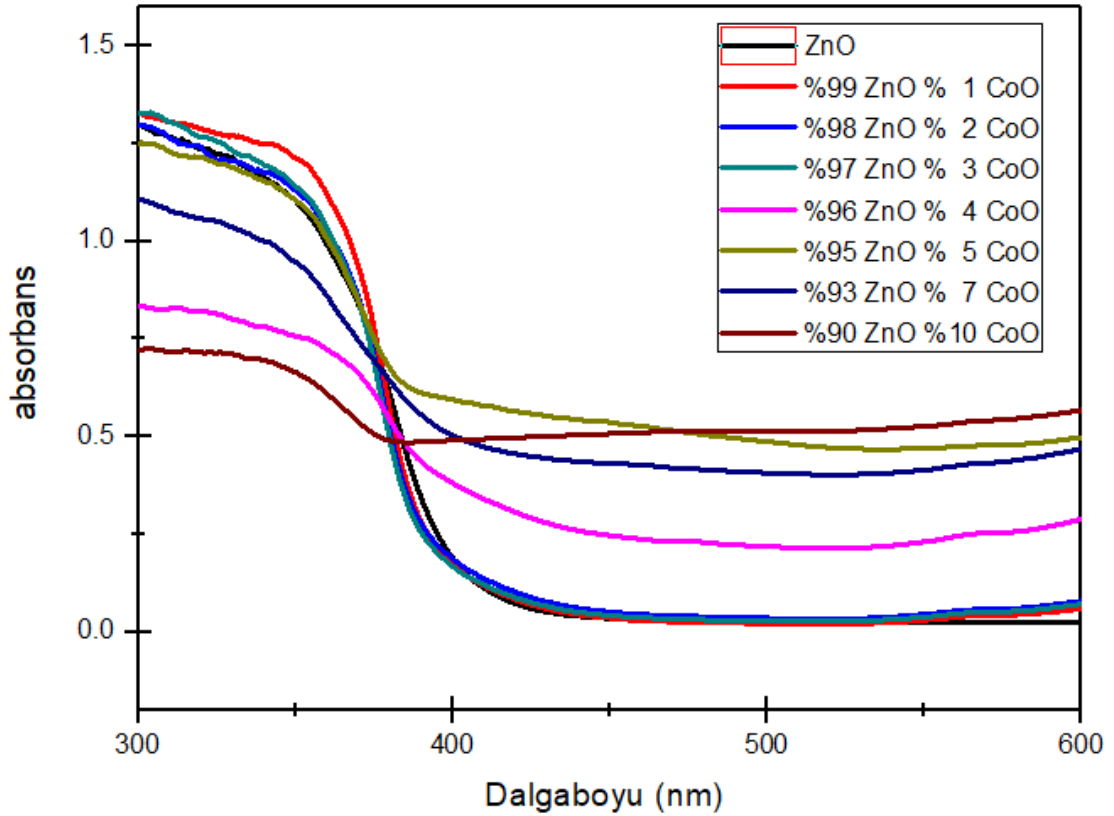
Şekil 4.50. Zn_{1-x}Cu_xO ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait yasak enerji bant aralığı değerleri

Şekil 4.49, Saf ve Cu katkılanmış ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlerin 300-600 nm dalgaboyu aralığında alınan tipik absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Absorbansın bant boşluğu, oksijen eksikliği, yüzey pürüzlülüğü ve kirlilik merkezleri gibi çeşitli faktörlere bağlı olması beklenir. Tüm saf ZnO ve tüm CuO katkılanmış

örneklerde absorpsiyon spektrumlarının 300-370 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir.

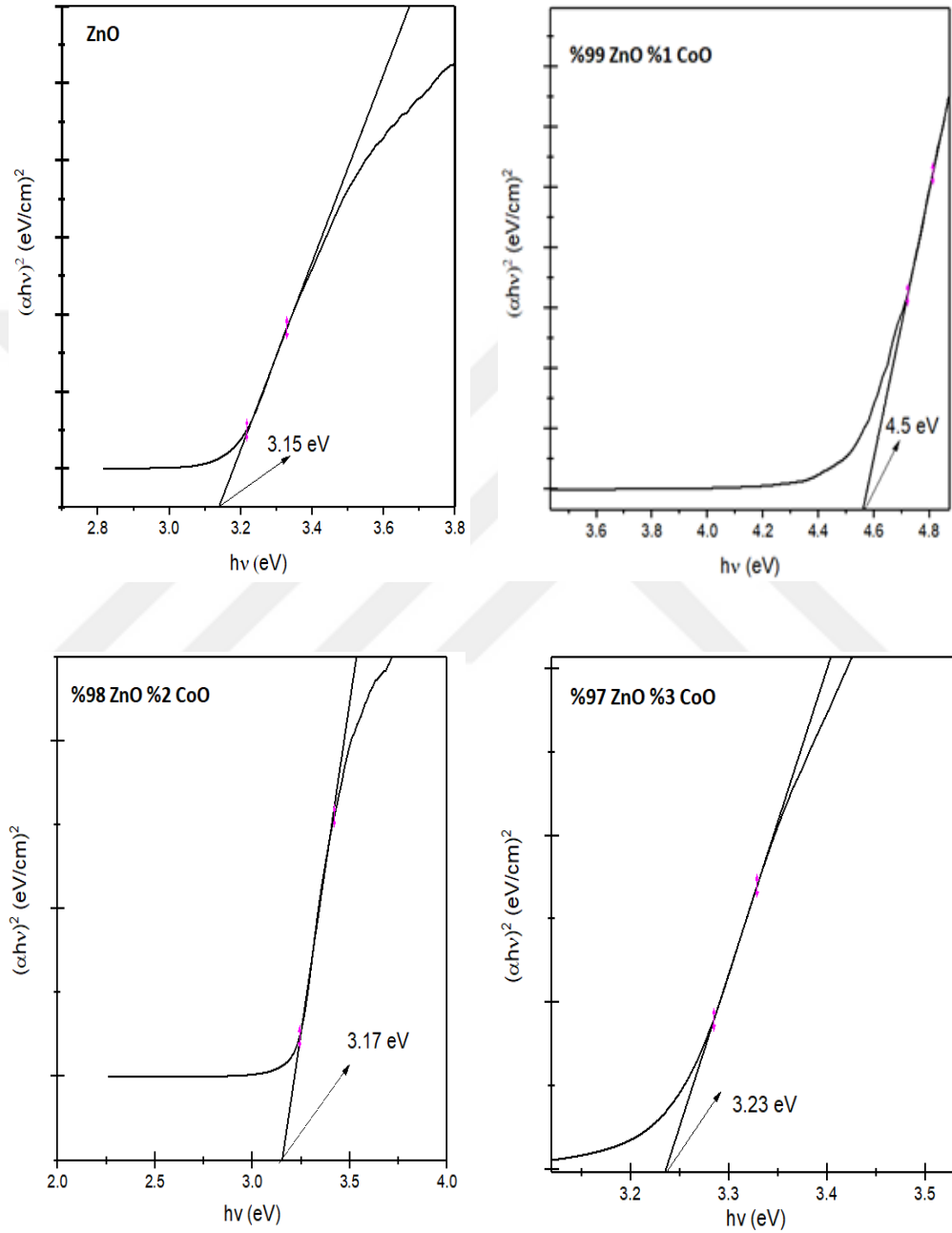
$(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini gösteren grafik çizilmesiyle grafikteki değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha = 0$) malzemenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir. Saf ZnO ve %1-10 CuO katkılanmış örneklerin absorpsiyon değerlerinden elde edilen yasak enerji değerleri Şekil 4.50(a-h)'de verilmiştir. Yasak enerji değerlerinin 3.15-3.26 eV arasında değiştiği Şekil 4.50(a-h) grafiklerinde görülmektedir. Saf ZnO'e göre CuO katkılanmanın artışıyla yasak enerji değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

4.5.3. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorpsiyon değerleri

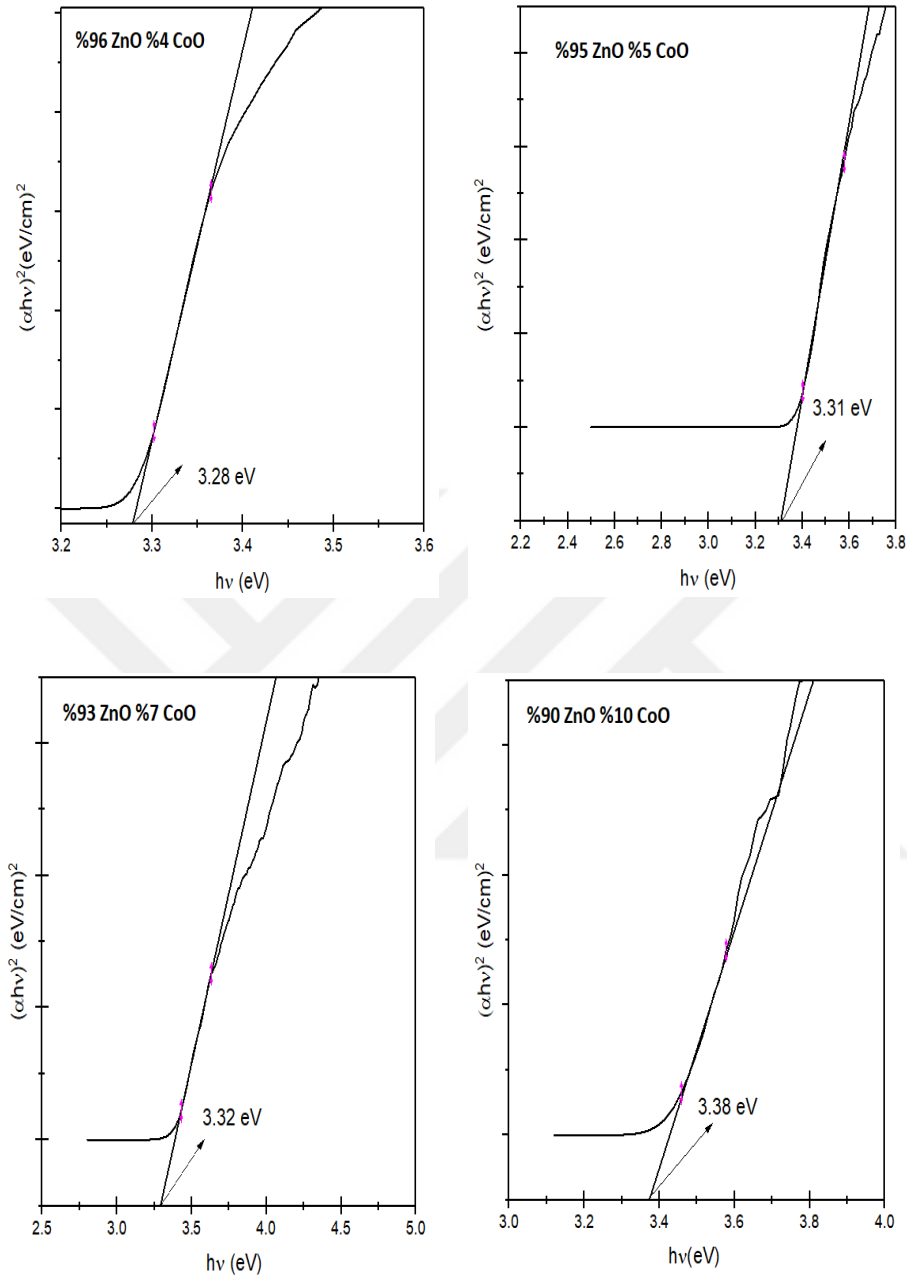


Şekil 4.51. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait absorpsiyon değerleri

4.5.4. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlerin absorbans değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini



Şekil 4.52. (devam)



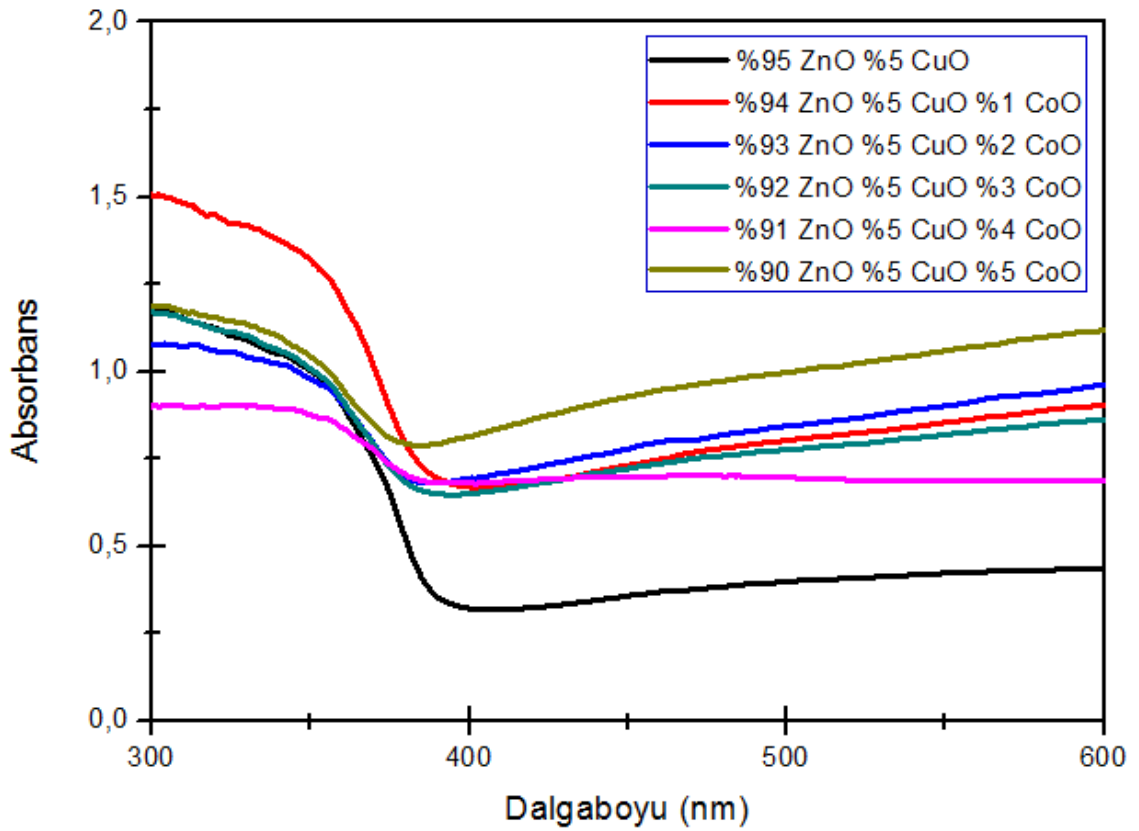
Şekil 4.52. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait yasak enerji bant aralığı değerleri

Saf ve CoO katkılandırılmış ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlerin 300-600 nm dalgaboyu aralığında alınan tipik absorpsiyon spektrumları Şekil 4.51'de verilmektedir. Tüm saf ZnO ve tüm CoO katkılandırılmış örneklerde absorpsiyon spektrumlarının CuO

katkılandırılmış örneklerde olduğu gibi 300-370 nm civarında geniş bir absorbsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir.

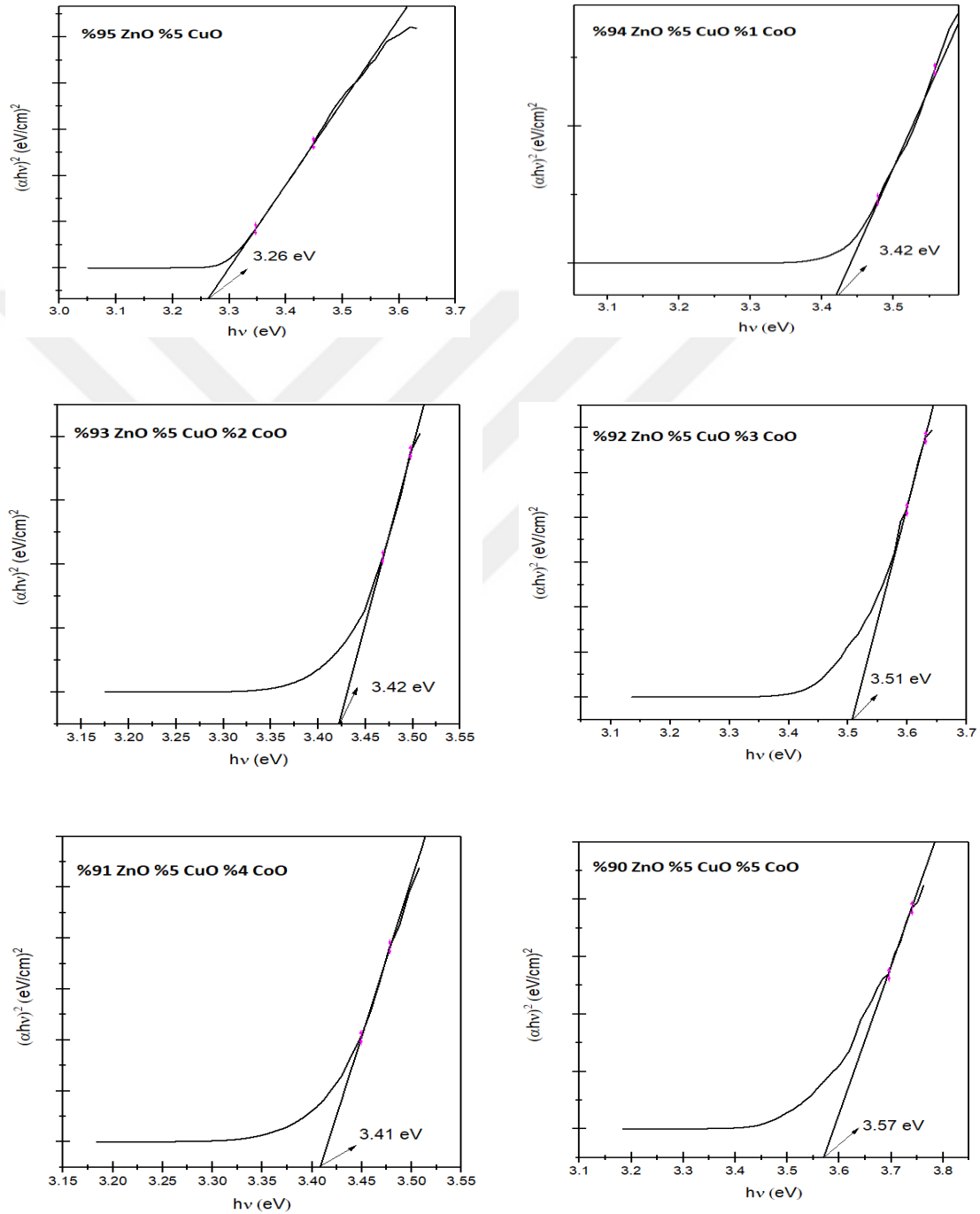
ZnO üzerine CoO doplanmasıyla elde edilen örneklerin yasak bant enerji değerlerini hesaplamak için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini gösteren grafik çizilmesiyle grafikteki değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha = 0$) malzemenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir. Saf ZnO ve %1-10 CoO katkılandırılmış örneklerin absorbans değerlerinden elde edilen yasak enerji değerleri Şekil 4.52'de verilmiştir. Yasak bant enerji değerlerinin % CoO doplanma oranının artışıyla 3.15 eV'den 3.38 eV'e arttığı Şekil 4.52 grafiklerinde görülmektedir.

4.5.5. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbans değerleri



Şekil 4.53. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbans değerleri

4.5.6. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlerin absorbands değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini

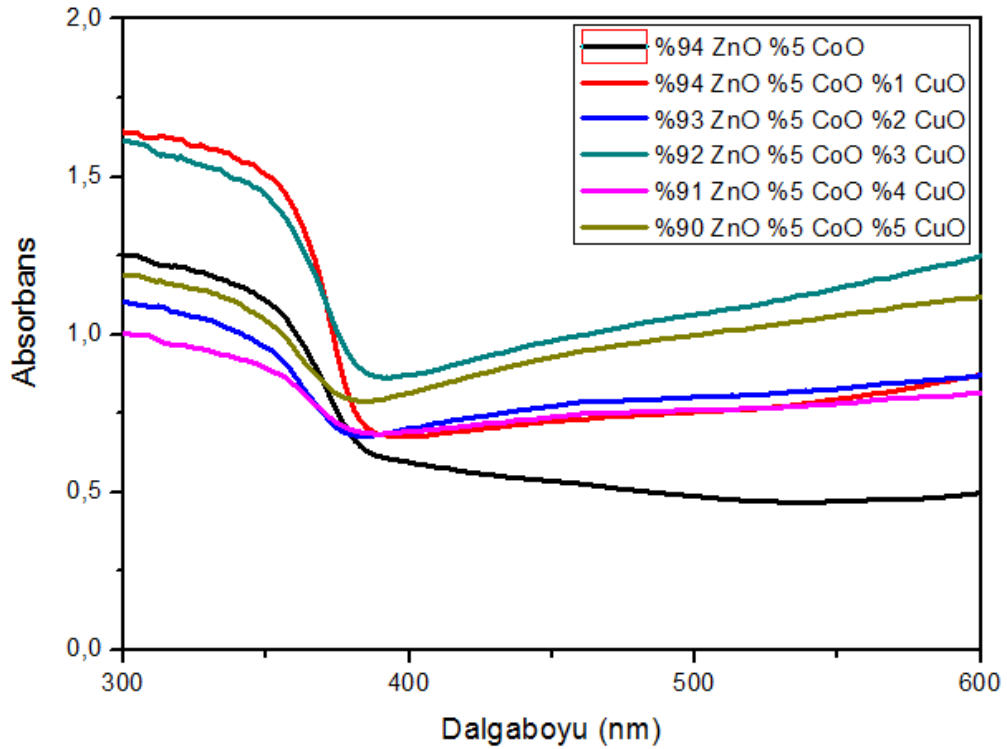


Şekil 4.54. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait yasak bant aralığı değerleri

$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlerin 300-600 nm dalgaboyu aralığında alınan tipik absorpsiyon spektrumları Şekil 4.53'de verilmektedir. Tüm $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}$ ve %1-5 CoO katkılandırılmış örneklerde absorpsiyon spektrumlarının 300-370 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir.

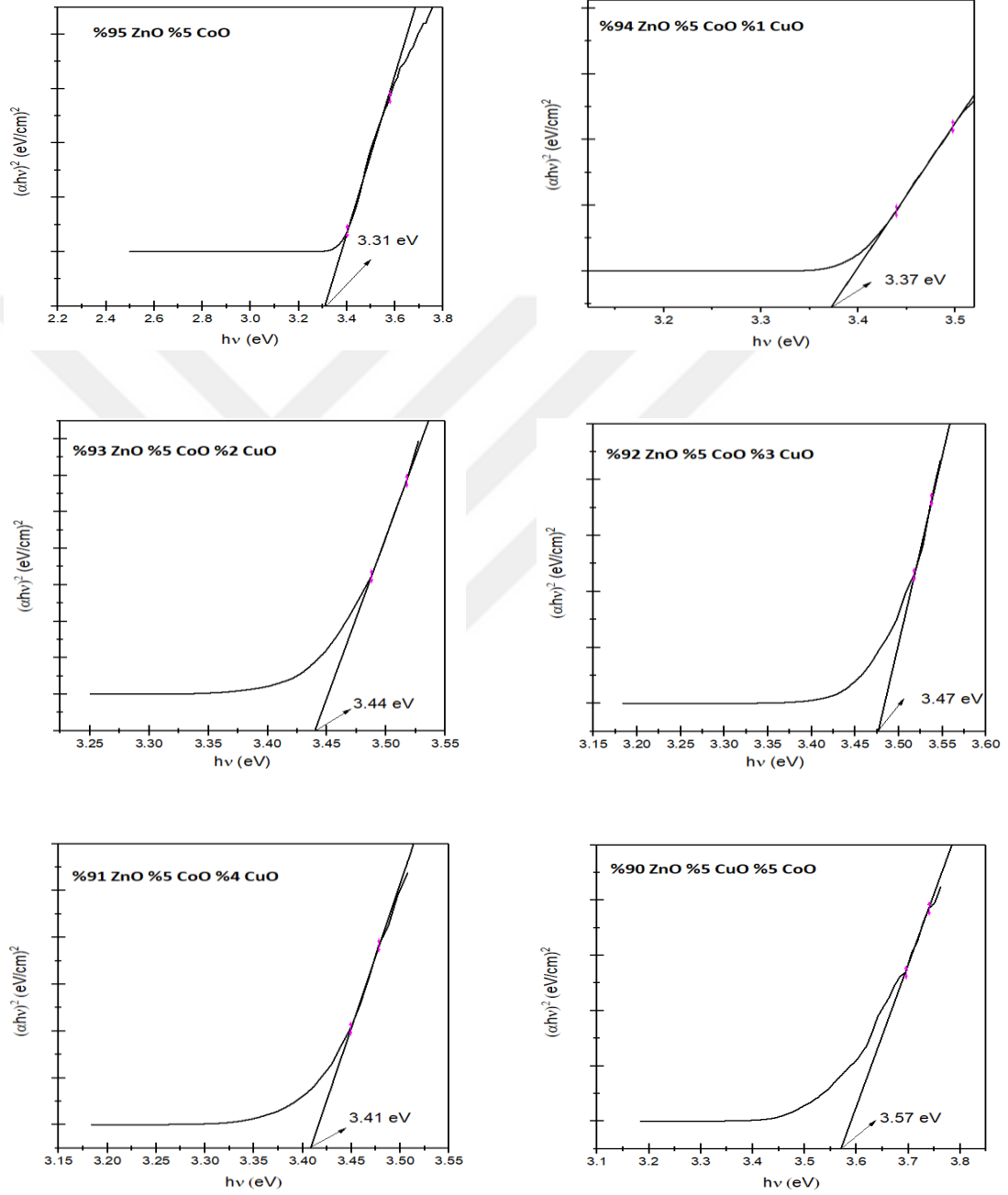
$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}$ üzerine CoO doplanmasıyla elde edilen örneklerin yasak bant enerji değerlerini hesaplamak için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini gösteren grafik çizilmesiyle grafikteki değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha=0$) malzemenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}$ ve %1-5 CoO katkılandırılmış örneklerin absorbans değerlerinden elde edilen yasak enerji değerleri Şekil 4.54'de verilmiştir. Yasak bant enerji değerlerinin % CoO doplama oranının artışıyla 3.26-3.57 eV değerine arttığı Şekil 4.54 grafiklerinde görülmektedir.

4.5.7. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbans değerleri



Şekil 4.55. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait absorbans değerleri

4.5.8. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlerin absorbands değerlerinden elde edilen yasak bant aralıklarının tayini



Şekil 4.56. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait yasak bant aralığı değerleri

$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlerin 300-600 nm dalgaboyu aralığında alınan tipik absorpsiyon spektrumları Şekil 4.55'de verilmektedir. Tüm $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}$ ve %1-5 CuO katkılandırılmış örneklerde absorpsiyon spektrumlarının 300-370 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir.

$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}$ üzerine CuO doplanmasıyla elde edilen örneklerin yasak bant enerji değerlerini hesaplamak için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini gösteren grafik çizilmesiyle grafikteki değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha = 0$) malzemenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}$ ve %1-5 CuO katkılandırılmış örneklerin absorbans değerlerinden elde edilen yasak enerji değerleri Şekil 4.56'de verilmiştir. Yasak bant enerji değerlerinin % CuO doplanma oranının artışıyla 3.31-3.57 eV değerine arttığı Şekil 4.56 grafiklerinde görülmektedir.

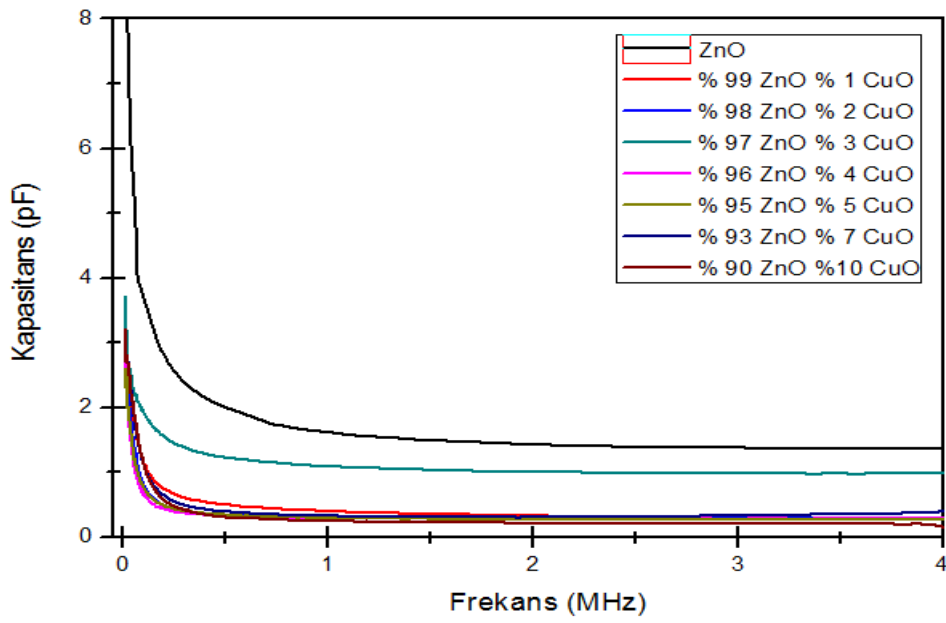
4.6. Nanokompozitlerin dielektrik özellikleri

Yüksek hızlı entegre cihazlar ve uydu haberleşmeleri için düşük dielektrik sabit ve dielektrik kaybı istenmektedir. Dielektrik özellikler, uygulanan elektrik alanın, sıcaklığın, kristal yapının ve diğer faktörlerin frekansının bir fonksiyonu olarak katılarda geniş bir tutarsızlık göstermektedir. Ancak, dielektrik özellikler malzemeye bağlı olarak değişebilir.

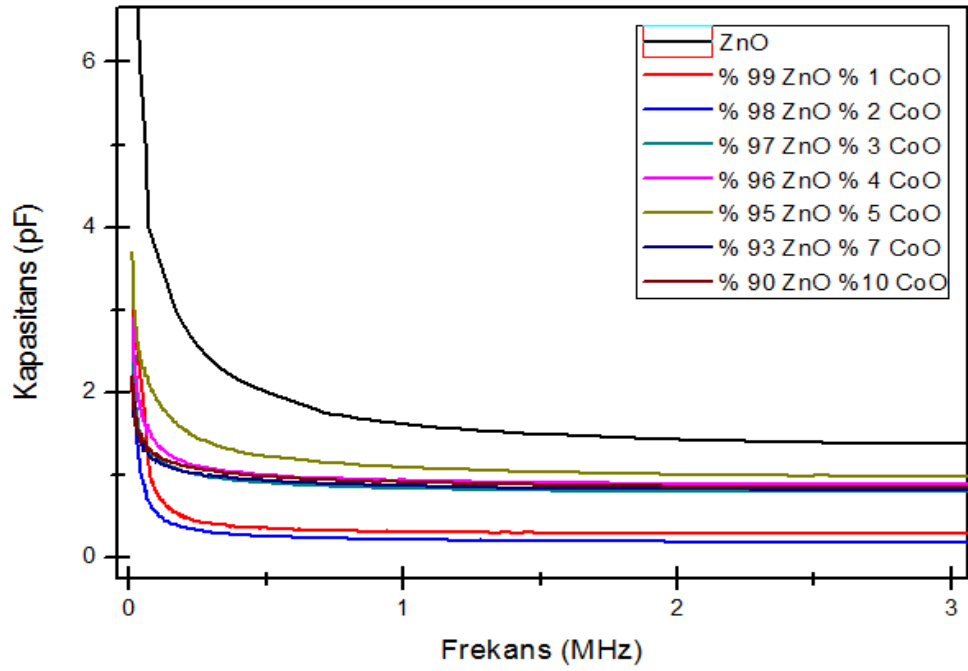
Presleme ile peletlenen örneklerin kapasitansları oda sıcaklığında Hewlett Packard 4192A İmpedans Analizör ile 10 kHz ile 10 MHz arasındaki frekanslarda ölçülmüştür. Elektrik temasını sağlamak için hazırlanan peletlerin silindirik yüzeyleri indiyum ile kaplanmıştır.

4.6.1. Kapasitans değerleri

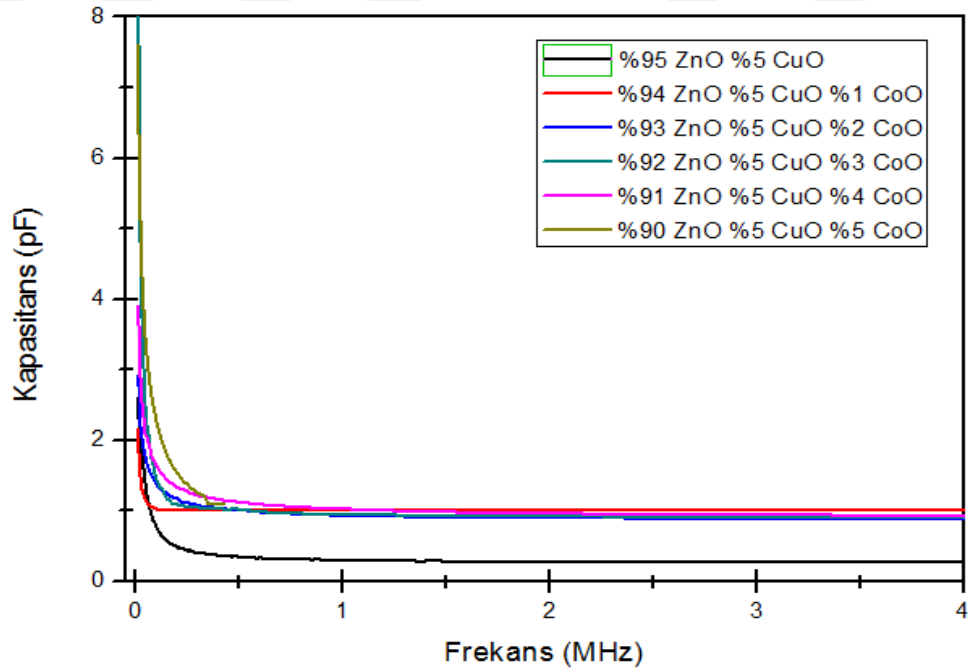
Peletlenmiş $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ve $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) ikili $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ve $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) üçlü nanokompozitlere ait kapasitans değerleri sırasıyla Şekil 4.57-4.60'da verilmiştir.



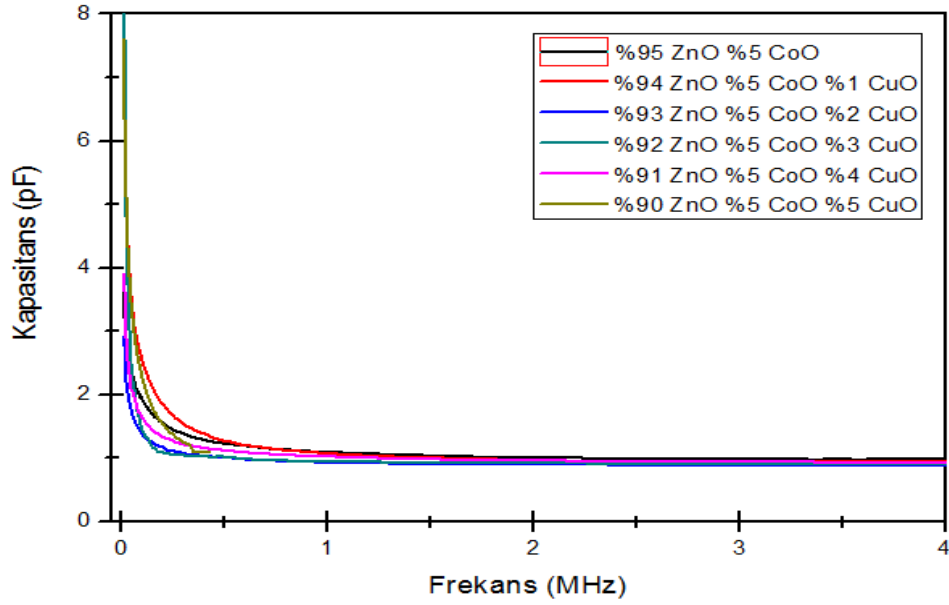
Şekil 4.57. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri



Şekil 4.58. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri



Şekil 4.59. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri

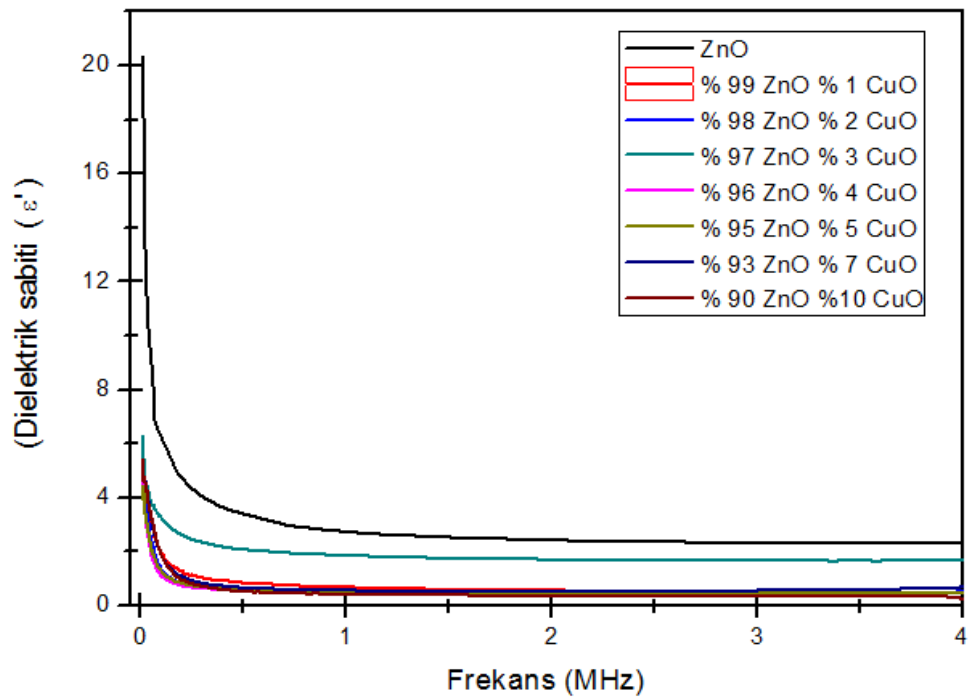


Şekil 4.60. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait kapasitans değerleri

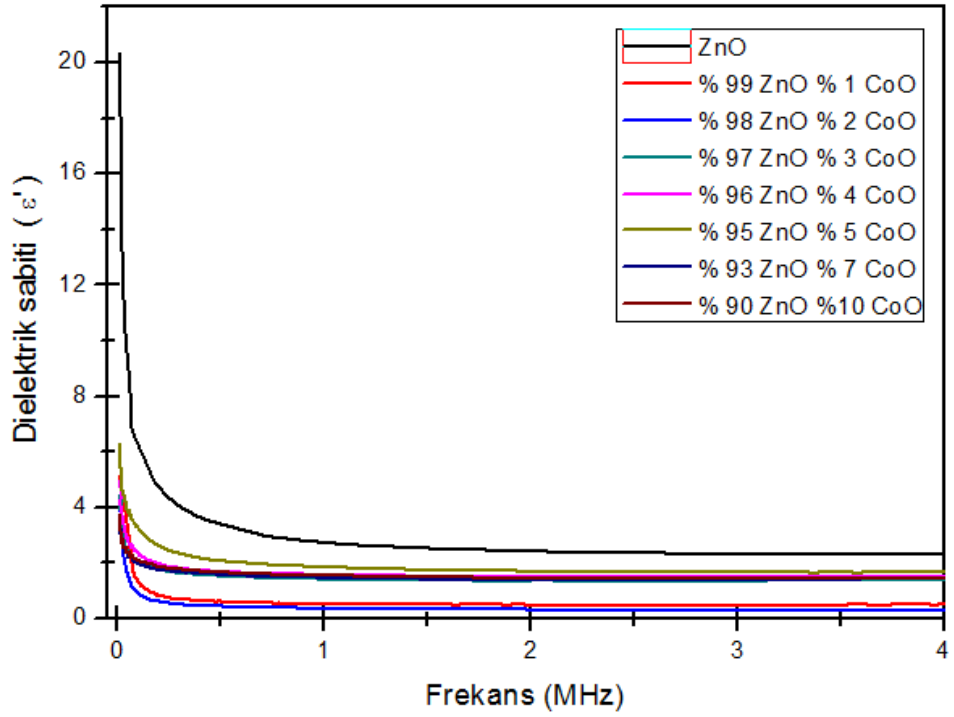
ZnO üzerine farklı oranlarda CuO (Şekil 4.57) ve CoO (Şekil 4.58) katkılandırılan örneklerin kapasitanslarının ölçümü sonuçlarında saf ZnO'inkine göre katkılandırılmış örneklerde kapasitansların azaldığı gözlenmektedir. Şekilden görüldüğü gibi düşük frekanslarda kapasitans değerlerinde hızlı bir düşme ve yüksek frekans değerlerinde kapasitans değerlerinin sabit olduğu tespit edilmiştir. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}$ üzerine CoO katkılandırılmış örneklerin kapasitans sonuçlarına göre katkılandırılmamış $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}$ 'e göre CoO katkılandırılması ile kapasitans değerlerinin düşük frekanslarda katkılandırma oranının artışıyla arttığı fakat yüksek frekanslarda tüm katkılandırılmış örneklerin kapasitanslarının sabit kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.59). Bunun aksine $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}$ üzerine CuO katkılandırılmış ve katkılandırılmamış örneklerde diğer örneklerde gözlemlendiği gibi düşük frekanslarda kapasitans değerlerinde hızlı bir düşme gözlenmesine rağmen yüksek frekanslarda tüm örneklerde belirgin bir değişimin olmadığı Şekil 4.60'da açıkça görülmektedir.

4.6.2. Dielektrik sabitleri

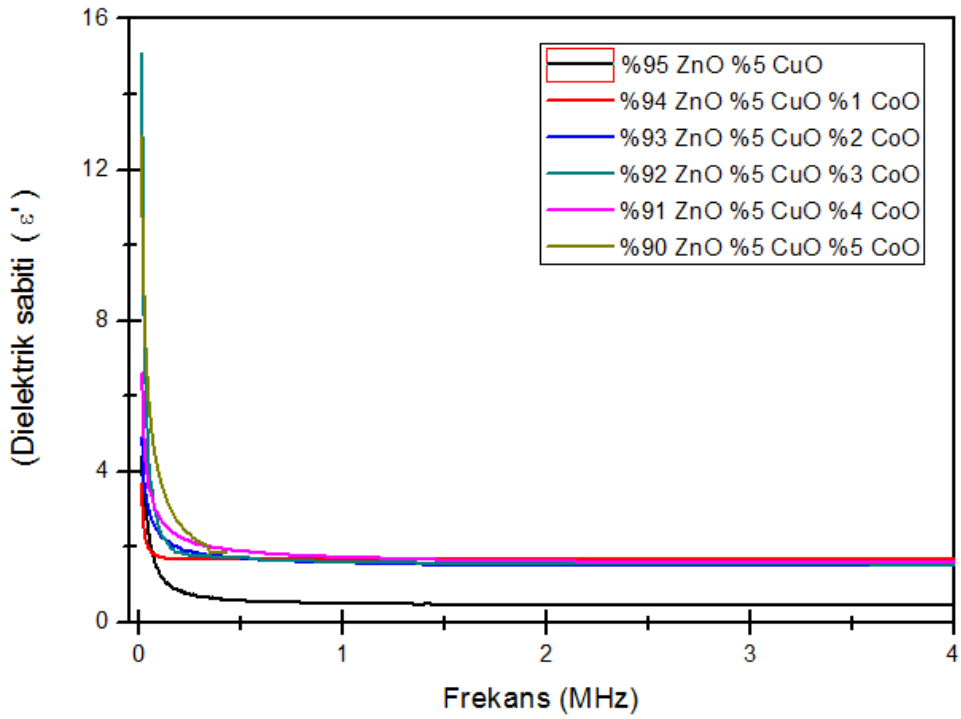
Peletlenmiş $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ve $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) ikili $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ve $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) üçlü nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri sırasıyla Şekil 4.61-4.64'de verilmiştir.



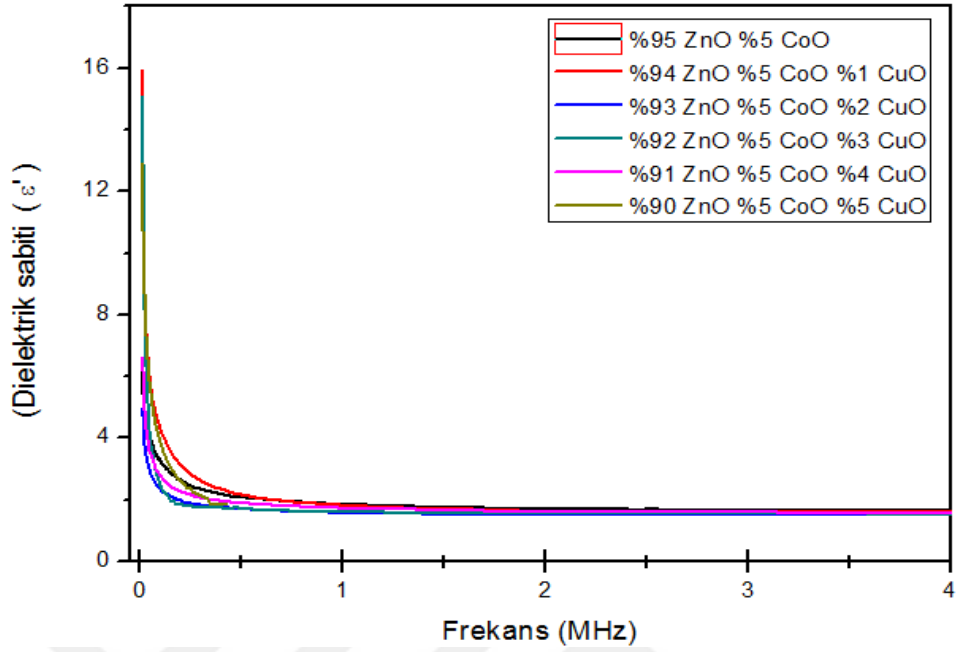
Şekil 4.61. Sentezlenen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri



Şekil 4.62. Sentezlenen $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri



Şekil 4.63. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri



Şekil 4.64. Sentezlenen $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitlere ait dielektrik sabitleri

Farklı inorganik bileşiklerin dielektrik sabitinin değerlendirilmesi, farklı endüstrilerde kullanılan farklı cihazların üretilmesi için malzeme mühendisliği alanında önemlidir. Dielektrik sabiti hakkında bilgi, yarı iletken malzemede yüzey tabakası özellikleri, ortamda elektron saçılımı ve donör ve akseptör aktivasyon enerjilerini incelemek için gereklidir. Eksitonik enerji, malzemenin dielektrik sabiti ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Transdüserlerin dielektrik kaplamaların, ince film üretimi ve güneş hücreleri için şeffaf iletken elektrotların geliştirilmesi için mikro ve nano ölçekli rejimdeki dielektrik özellikler büyük önem arz etmektedir (Zia *et al.* 2015).

Yapılan çalışmada, ölçülen kapasitans değerleri kullanılarak, frekansın faktörü olarak dielektrik sabiti;

$$\epsilon' = \frac{CX}{A\epsilon_0}$$

formülünden hesaplanmıştır.

ϵ' dielektrik sabiti, C kapasitans, X pelet kalınlığı, A pelet (πr^2) alanı, ϵ_0 ise (permittivite ya da elektriksel geçirgenlik) ve değeri $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m dir.

ZnO üzerine farklı oranlarda CuO (Şekil 4.61) ve CoO (Şekil 4.62) katkılandırılan örneklerin dielektrik sabitleri ölçümü sonuçlarında saf ZnO'inkine göre katkılandırılmış örneklerde kapasitans değerlerine paralel olarak dielektrik sabitlerinin azaldığı gözlenmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi dielektrik sabiti düşük frekans aralığında daha hızlı düşmekte fakat yüksek frekans aralığında bu düşüş tüm örnekler için yavaşlamaktadır. Frekansın 3 MHz'den daha yüksek frekanslara arttırılmasında, dielektrik sabitinin tüm örneklerde sabitlendiği görülmektedir.

Düşük frekan bölgesindeki dielektrik sabitinin büyük değeri, kafes içinde mevcut olan oksijen boşlukları ve tanecik sınır hatalarından dolayı olabilir. Dahası, dielektrik ortam, düşük mukavemetli tanecik sınırları ile ayrılan iyi iletken tanelere sahiptir, bu da yük taşıyıcıların tanelerden kaymasına ve tanecik sınırlarında yük yoğunluğunun artmasına izin vererek yüksek oranda polarize olmasını sağlar. Bu sonuç literatürde (Ansari *et al.* 2012) bildirildiği gibi düşük frekans bölgesinde dielektrik sabitinin daha geniş değere sahip olmasının bir sonucudur. Benzer şekilde, frekans artışı ile dielektrik sabitinde azalma, daha yüksek frekanslı rejimde uygulanan dış alanın gerisinde kalan polarizasyona katkıda bulunan bir grubun doğal bir sonucudur. Homojen olmayan dielektrik bileşimi, taneciklerin ve porozitenin mevcudiyetinden dolayı boşluk yük polarizasyonunun bu azalma üzerine en büyük etkiye sahip olduğu önerilmektedir. Ayrıca, polarizasyon, frekanstaki artışla düşmektedir ve belirli bir frekanstan sonra sabitlendiği görülmektedir.

Zn_{0.95-x}Cu_{0.05} üzerine CoO katkılandırılmış örneklerin dielektrik sonuçlarına göre katkılandırılmamış Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}'e göre CoO katkılandırılması ile dielektrik sabiti değerlerinin düşük frekanslarda katkılandırma oranının artışıyla arttığı fakat yüksek frekanslarda tüm katkılandırılmış örneklerin dielektrik sabiti değerlerinin değişmediği (Şekil 4.63) tespit edilmiştir. Bunun aksine Zn_{0.95-x}Co_{0.05} üzerine CuO katkılandırılmış ve katkılandırılmamış örneklerde diğer örneklerde gözlemediği gibi düşük frekanslarda

dielektrik sabiti değerlerinde hızlı bir düşme gözlenmesine rağmen yüksek frekanslarda tüm örneklerde belirgin bir değişimin olmadığı Şekil 4.64'de açıkça görölmektedir.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan tez çalışması kapsamında, birlikte çöktürme yöntemiyle $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.10$), $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) metal oksit nanokompozitler sentezlendi. Sentezlenen nanokompozitlerin mineorolojik, yapısal, optiksel ve dielektrik özellikleri incelendi.

Saf ZnO'nin XRD analizi sonucunda hegzagonal (altıgen) würtzit yapıya sahip ZnO olduğu görülmektedir. ZnO içerisine farklı oranlarda (%1-10) CuO katkılanmış nanokompozitlere ait XRD desenlerindeki tüm kırınımınların ZnO'nin standart altıgen (hegzagonal) würtzit yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. CuO ile katkılanmış örneklerde %1 CuO katkılama ile başlayan ve katkılama oranının artışı ile çok küçük şiddetlerde artan CuO piki görülmektedir. Fakat şiddetinin küçük olmasından dolayı Cu iyonlarının kristal yapıyı etkilemeden ZnO'nin bünyesine başarılı bir şekilde dahil olduğunu göstermektedir. ZnO ve diğer CuO katkılanmış nanokompozitlere ait ana pikin genişletilmiş XRD desenlerinde genelde bazı örneklerin pik şiddetlerinde saf ZnO'ye göre bir artış olduğu ve ana pikte daha yüksek difraksiyon açısına doğru önemli bir kaymanın olduğu görülmektedir. Scherrer denkleminde elde edilen sonuçlara göre %2 CuO katkılanmış örneğe kadar ortalama tane boyutunun arttığı ve daha sonra CuO'nin katkılama oranının artışı ile tane boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalma, Zn iyonlarına kıyasla Cu iyonlarının daha küçük iyonik yarıçaplarından dolayı meydana geldiği söylenebilir.

CoO katkılanmış nanokompozitlere ait XRD desenlerindeki tüm kırınımınların ZnO'nin standart altıgen (hegzagonal) würtzit yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen ZnO katkısız ve CoO katkılı örneklerle ait XRD desenlerindeki tüm kırınımınların ZnO'nin standart altıgen (hegzagonal) würtzit yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Sadece %7 ve 10'da çok küçük CoO piklerinin olduğu görülmektedir. Fakat şiddetinin küçük olmasından dolayı Co atomlarının, altıgen kafes içindeki çinko atomlarının würtzit yapısını bozmadığı anlamına gelmektedir. Kırınım desenlerinin benzer olması, Co-katkılı ZnO nanopartiküllerin faz saflığını ve Zn^{+2} (0.77 Å) ve Co^{+2}

(0.76 Å) iyonik yarıçaplarındaki yakın benzerlikten dolayı olduğu düşünülmektedir. ZnO ve diğer CoO katkılanmış nanokompozitlere ait olan ana pikin genişletilmiş XRD desenlerinde görüldüğü gibi CoO katkılanmasıyla elde edilen pik şiddetlerinde çoğunlukla saf ZnO'ye göre bir artış olduğu ve ana pikte daha yüksek difraksiyon açısına doğru biraz kaymanın olduğu görülmektedir. Bu da Zn^{+2} ve Co^{+2} iyonik yarıçaplarındaki yakın benzerlikten dolayıdır. Scherrer denkleminde elde edilen sonuçlara göre %3 CoO katkılanmış örneğe kadar ortalama tane boyutunun az da olsa arttığı ve daha sonra CoO'nin katkılama oranının artışı ile tane boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir.

$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ nanopartiküllerin XRD spektrumlarında kristal yapısının altıgen wurtzit olduğunu fakat literatürden farklı olarak $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'in tüm örneklerinde CuO piki gözlenmektedir. Ayrıca %2 ve daha fazla CoO katkılanmış örneklerde CoO piklerinin varlığı ortaya çıkmaktadır. $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ nanopartiküllerinde ise literatürden farklı olarak CoO pikleri tüm örneklerde gözlenmektedir. Ayrıca %2 ve daha fazla CuO katkılanmış örneklerde CuO pikinin varlığı ortaya çıkmaktadır. Her iki örnekte de katkılama oranının artışı ile tane boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir.

SEM görüntülerinde, saf ZnO'nin küresel nanopartiküllerden oluştuğu, saf CuO'nin SEM görüntüsünde iğ şeklinde (spindle) aglomera halde olduğu ve saf CoO'nin ise yapraksı (leaf like) şeklinde oluştuğu görülmektedir. CuO katkılanmış ZnO'nin, homojen ve üniform olarak dağılmış küresel nanopartiküllerin oluştuğu, %5 ve daha yüksek oranlarda CuO'nin katkılanıldığı örneklerde CuO'nin iğ şeklinde olan partiküllerinin varlığı, aglomerasyonun arttığı ve partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. CoO katkılanmış ZnO'nin CuO katkılanmış örneklerde olduğu gibi homojen ve üniform olarak dağılmış ZnO küresel nanopartiküllerin oluştuğu görülmektedir. %1-3 CoO katkılanmış örneklerde yaklaşık olarak partikül boyutlarında belirgin bir değişimin gözlenmediği, %4 ve daha yüksek oranlarda CuO'nin katkılanıldığı örneklerde CoO'nin yaprak şeklindeki partiküllerinin özellikle %7 ve 10 CuO katkılanmış örneklerde çok açık bir şekilde meydana çıktığı görülmektedir.

$\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ ve $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ örneklerinin de homojen ve üniform olarak dağılmış ZnO küresel nanopartiküllerin oluşumunu ortaya koymaktadır. %5 CoO'in katkılılandırıldığı örneklerde aglomerasyonun arttığı ve partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. EDS sonuçlarında katkılendirme oranlarının, deneysel hatalarla beraber bazı örneklerde sentez sırasında alınanlardan biraz düşük bazı örneklerde daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.

CuO katkılılandırılmış örneklere ait Raman spektrumlarında, saf ZnO ve düşük CuO katkılılandırılmış örneklerde görülmeyen fakat yüksek oranda katkılılandırılmış örneklerde 280 cm^{-1} civarında görülen pikin CuO'nin varlığını teyit etmektedir. ZnO piklerinin haricinde 470 cm^{-1} ve $645\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan geniş pikin CoO katkılılandırılmasından dolayı meydana geldiği yüksek oranda katkılılandırılmış örneklerde açıkça görülmektedir. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_x\text{O}$ örneklere ait Raman spektrumlarında tüm CoO katkılılandırılmış örneklerde pik şiddetlerinin önemli ölçüde arttığı ve yukarıda açıklanan ZnO'e ait benzer piklerin oluştuğu görülmektedir. CuO piklerine rastlanmamasına rağmen CoO katkılılandırılmasından dolayı 470 cm^{-1} ve $645\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan geniş pikin meydana geldiği özellikle yüksek oranda katkılılandırılmış örneklerde açıkça gözlenmektedir. $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_x\text{O}$ ait Raman spektrumlarında %0-4 CoO katkılılandırılmış örneklerinin pik şiddetlerinin önemli ölçüde değişmediği buna karşın %5 CoO katkılılandırılmış örneklerde pik şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yine yukarıda açıklanan ZnO'e ait benzer piklerin oluştuğu görülmektedir.

%95ZnO %5CuO örneğine ait XPS spektrumları ve Zn 2p, Cu 2p, O 1s yüksek çözünürlük spektrumlarında, ZnO'de Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ 'nin spin yörünge çiftleşme tepe noktaları için bağlanma enerjisi, yaklaşık 1021.7 eV ve 1045.2 eV 'de ortaya çıkmıştır. Bu da Zn'nun Zn^{2+} olarak mevcut olduğunu teyit eden Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ 'nin bağlanma enerjileri ile uyumludur. Bakır 2p piklerinin yüksek çözünürlüklü taramasında, Cu $2p_{3/2}$ ve Cu $2p_{1/2}$ bağlanma enerjisinin pik tepe noktaları, sırasıyla, 934.3 eV ve 956.72 eV olarak görülmektedir. Böylece Cu'nun +2 oksidasyon durumunda olduğunu göstermektedir. 530.8 eV 'de bulunan O 1s'lerin bağlanma enerjisi, en yakın komşu O^{2-}

iyonlarının tam takviyesi ile çinko atomları ile çevrelenmiş olan wurtzit yapısındaki O^{2-} iyonlarına bağlanır. 531.17 eV civarında bir O 1s bağlanma enerjisi ile oluşan pik, Zn-O bağlarına karşılık gelmektedir. %95ZnO %5CoO örneğinde de ZnO ve oksijene ait benzer pikler elde edilmiştir. Kobalt 2p pikinin yüksek çözünürlüklü taramasında, 780 eV'de Co 2p_{3/2} pikini ve 795 eV'de Co 2p_{1/2} pikini gösterir. 780 ve 795 eV'de piklerin varlığı, Co'nun %95ZnO %5CoO matrisi içindeki +2 durumunda olduğunu doğrulamaktadır. Üçlü metal oksitlerden oluşan %95ZnO %5CuO %5CoO nanokompozitlere ait XPS spektrumlarında Cu ve Co'nun +2 oksidasyon durumunda olduğunu göstermektedir.

Tüm saf ZnO ve CuO ve/veya CoO katkılanmış örneklerde absorpsiyon spektrumlarının 300-370 nm civarında geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu, yasak enerji değerlerinin 3.15-3.26 eV arasında değiştiği ve saf ZnO'e göre CuO katkılamanın artışıyla yasak enerji değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. CoO katkılanmış örneklerde yasak bant enerji değerlerinin % CoO doplanma oranının artışıyla 3.15 eV'dan 3.38 eV'a arttığı görülmektedir. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin yasak bant enerji değerlerinin % CoO doplanma oranının artışıyla 3.26-3.57 eV değerine ve $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}Cu_xO$ nanokompozitler de ise % CuO doplanma oranının artışıyla 3.31-3.57 eV değerine arttığı belirlenmiştir.

ZnO üzerine farklı oranlarda CuO ve CoO katkılanmış örneklerin kapasitanslarının ölçümü sonuçlarında saf ZnO'inkine göre katkılanmış örneklerde kapasitansların azaldığı gözlenmektedir. Düşük frekanslarda kapasitans değerlerinde hızlı bir düşme ve yüksek frekans değerlerinde kapasitans değerlerinin sabit olduğu tespit edilmiştir. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}$ üzerine CoO katkılanmış örneklerin kapasitans sonuçlarına göre katkılanılmamış $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}$ 'e göre CoO katkılanması ile kapasitans değerlerinin düşük frekanslarda katkılama oranının artışıyla arttığı fakat yüksek frekanslarda tüm katkılanmış örneklerin kapasitanslarının sabit kaldığı belirlenmiştir. Bunun aksine $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}$ üzerine CuO katkılanmış ve katkılanılmamış örneklerde diğer örneklerde gözlendiği gibi düşük frekanslarda

kapasitans değerlerinde hızlı bir düşme gözlenmesine rağmen yüksek frekanslarda tüm örneklerde belirgin bir değişimin olmadığı açıkça görülmektedir.

Saf ZnO'inkine göre CuO ve CoO katkılandırılmış örneklerde kapasitans değerlerine paralel olarak dielektrik sabitlerinin azaldığı gözlenmektedir. Dielektrik sabiti düşük frekans aralığında daha hızlı düşmekte fakat yüksek frekans aralığında bu düşüş tüm örnekler için yavaşlamaktadır. Frekansın 3 MHz'den daha yüksek frekanslara arttırılmasında, dielektrik sabitinin tüm örneklerde sabitlendiği görülmektedir. Frekans artışı ile dielektrik sabitindeki azalma, daha yüksek frekanslı rejimde uygulanan dış alanın gerisinde kalan polarizasyona katkıda bulunan bir grubun doğal bir sonucudur. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}$ üzerine CoO katkılandırılmış örneklerin dielektrik sonuçlarına göre katkılandırılmamış $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}$ 'e göre CoO katkılandırılması ile dielektrik sabiti değerlerinin düşük frekanslarda katkılandırma oranının artışıyla arttığı fakat yüksek frekanslarda tüm katkılandırılmış örneklerin dielektrik sabiti değerlerinin değişmediği tespit edilmiştir. Bunun aksine $Zn_{0.95-x}Co_{0.05}$ üzerine CuO katkılandırılmış ve katkılandırılmamış örneklerde diğer örneklerde gözleendiği gibi düşük frekanslarda dielektrik sabiti değerlerinde hızlı bir düşme gözlenmesine rağmen yüksek frekanslarda tüm örneklerde belirgin bir değişimin olmadığı açıkça görülmektedir.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda, bu çalışmanın ışığında ikili ve üçlü heteroyapılı nanokompozitlerin kimyasal sensör olarak kullanılabilirlikleri incelenecektir.

KAYNAKLAR

- Akgül G., 2011. Structural Characterization of Co Doped ZnO Nanocrystals by X-Ray Absorption Spectroscopy. Phd. Thesis, Çukurova University Institute of Natural and Applied Sciences, Adana.
- Akgül M.C., 2012. A Parametric Study on Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanowires With Various Zinc Salts. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doğal ve Uygulamalı Bilimleri Enstitüsü.
- Amin, G. 2012. ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, Norrköping, Sweden.
- Ansari, S. A., Nisar, A., Fatma, B., Khan, W., Naqvi, A.H. 2012. Investigation On Structural, Optical and Dielectric Properties of Co Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Gel-Combustion Route. Materials Science And Engineering: B, 177(5), 428-435.
- Arshad, M., Azam, A., Ahmed, A. S., Mollah, S., Naqvi, A. H. 2011. Effect of Co Substitution on The Structural And Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route. Journal of Alloys And Compounds, 509(33), 8378-8381.
- Ashokkumar, M., Muthukumaran, S. 2015. Electrical, Dielectric, Photoluminescence and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Co-Doped With Co And Cu. Journal of Magnetism And Magnetic Materials, 374, 61-66.
- Aşar, N. 2011. Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Sentezlenmesi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aybek, A.Ş. 1996. Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Babür, G. 2012. Sol-jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Tokat.
- Boz, O.H. 2011. Günümüzün Alternatif Enerji Kaynağı: Fotovoltaik Güneş Pilleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Cai, B., Zhou, Y., Zhao, M., Cai, H., Ye, Z., Wang, L., Huang, J. 2015. Synthesis Of ZnO-CuO Porous Core-Shell Spheres and Their Application for Non-Enzymatic Glucose Sensor. Appl. Phys. A, 118, 989-996.
- Calleja, J. M. and Cardona, M. 1977. Resonant Raman Scattering in ZnO. Physical Review B, 16(8), 3753.
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties And Applications. Catalysis Today, 11(2), 173-301.
- Chen, J., Wu, X., Selloni, A. 2011. Electronic Structure and Bonding Properties of Cobalt Oxide in the Spinel Structure. Physical Review, B, 83, 245204.
- Cheng, A.J., Wang, D., Seo, H.W., Liu, C., Park, M., Tzeng, Y. 2006. Cold Cathodes for Applications in Poor Vacuum and Low Pressure Air Environments: Carcon

- Nanotubes Versus ZnO Nanoneedles, *Diamond and Related Materials* 15(2-3), 426-432.
- Cheng, D.K. 1989. *Field and Wave Electromagnetics*. Addison-Wesley, Reading Massachusetts.
- Çakır, A.Ç. 2011. Farklı Nanokristal Yapılarında Çinko Oksit (ZnO) Sentezi ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Çelik, Ö. 2009. Kobalt Katkılandırılmış ZnO Yarıiletken Malzemelerin Üretimi ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Dağcı, K. 2015. Poli(Pyronin Y) İnce Filmlerinin ve Müstakil Grafen/Poli(Pyronin Y)/Gümüş Nanopartikül Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nitritin Amperometrik Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Deveci, M. 2016. Fotovoltaik Uygulamalar İçin ZnO Nanotel Sentezi Ve Elektrooptik Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Devi, K. N., Singh, W. J., Singh, K. J. 2017. Effect Of Co Doping On The Structural And Optical Properties of ZnO Nanospindles Synthesized by Co-Precipitation Method. *Journal Of Materials Science. Materials In Electronics*, 28(11), 8211-8217.
- Dinçer, A.S. 2017. Geçiş Metalleri ile Katkılanmış ZnO Nano Çubuk Sentezi ve IV Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Erdoğan, B. 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Kobalt Oksit Filmlerinin Fiziksel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Escobedo-Morales, A., Aranda-García, R. J., Chigo-Anota, E., Pérez-Centeno, A., Méndez-Blas, A., Arana-Toro, C. G. 2016. ZnO Micro and Nanostructures Obtained by Thermal Oxidation: Microstructure, Morphogenesis, Optical, And Photoluminescence Properties. *Crystals*, 6(10), 135.
- Esser, P., Göpel, W. 1980. Physical Adsorption On Single Crystal Zinc Oxide. *Surface Science*, 97(2-3), 309-318.
- Eşgin H. 2014. Kobalt Oksit Filminin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Farnsworth, M., Kline, C.H. Zinc Chemical, Zinc Development Association. First Edition, 1973.
- Foerst, W. 1957. *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 9, Urban & Schwarzenberg Verlag, München/Berlin, 624-625.
- Fox, M., 2001. *Optical properties of Solids*, Oxford Master Series in Condensed matter Physics, Oxford University Press, 305.
- Franco Jr, A., Pessoni, H.V.S. 2015. Enhanced Dielectric Constant Of Co-Doped ZnO Nanoparticulate Powders. *Physica B: Condensed Matter*, 476, 12-18.
- Gajendiran, J, Rajendran, V. 2014. Synthesis and Characterization of Coupled Semiconductor Metal Oxide (ZnO/CuO) Nanocomposite. *Materials Letters*, 116, 311-313.

- Gan, L.M., Zhang, L.H., Chan H.S.O., Chew, C.H., Loo, B.H. 1996. A Novel Method for The Synthesis of Perovskite-Type Mixed Metal Oxides by The Inverse Microemulsion Technique. *J.Mater.Sci.*, 31, 1071–1079.
- Gençer, Ö. 2009. Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroiliz (Usp) Yöntemi İle Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Goodman, R.P., Schaap, I.A.T., Tardin, C.F., Erben, C.M., Berry, R.M., Schmidt, C.F., Turberfield, A.J. 2005. Rapid Chiral Assembly of Rigid DNA Building Blocks for Molecular Nanofabrication, *Science* 310.
- Gürbüz, O., Okutan, M. 2016. Structural, Electrical, And Dielectric Properties Of Cr Doped ZnO Thin Films: Role of Cr Concentration. *Applied Surface Science*, 387, 1211-1218.
- Hasançebi, Ö. 2006. Sol-gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara
- Hassan, M.S., Amna, T., H. Kim, Y., M. Khil, S. 2013. Enhanced Bactericidal Effect Of Novel CuO/TiO₂ Composite Nanorods and A Mechanism There of. *Compos.: Part B* 45, 904–910.
- He, T., Chen, D., Jiao, X., Xu, Y., Gu, Y. 2004. Surfactant Assisted Solvo Thermal Synthesis of Co₃O₄ Hollow Spheres With Oriented Aggregation Nanostructures and Tunable Particle Size. *Langmuir* 20, 8404–8408.
- Iijima, S. 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- Imran, M., Kim, D.H, Masry, W.A.A., Mahmood, A., Hassan, A., Haider, S., Ramay, S.M. 2013. Manganese, Cobalt, And Zinc Based Mixed Oxide Spinel as Novel Catalysts for The Chemical Recycling Of Poly(Ethylene Terephthalate) via Glycolysis. *Polym. Degrad. Stab.*, 98, 904–909.
- Iqbal, J., Safdar, N., Jan, T., Ismail, M., Hussain, S. S., Mahmood, A., Mansoor, Q. 2015. Facile Synthesis As Well As Structural, Raman, Dielectric And Antibacterial Characteristics of Cu Doped ZnO Nanoparticles. *Journal Of Materials Science and Technology*, 31(3), 300-304.
- İnan, Y. 2012. Nano Boyutlu Çinko Borat Sentezinde Reaksiyon Koşullarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jones F. W. 1938. The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method. *Proc. R. Soc, London*, 166, 14-43.
- Karakız, M. 2008. Farklı Çözeltiler Kullanılarak Üretilen ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karamanav, M. 2007. Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kelsall, R., Hamley, I. W., Geoghegan, M. (Eds.) 2005. *Nanoscale Science and Technology*. John Wiley and Sons.
- Kittel, C., 1996. Katı Hal Fiziğine Giriş, Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti, 434.
- Kösem G. 2016. Farklı Oksit-Polimer Kompozitlerin Yapısal Ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Kuş, F. 2010. Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Küpeli A.Ö. 2005. Güneş Pilleri ve Verimleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lee, J.H., Park, B.O. 2003. Transparent Conducting ZnO:Al, In and Sn Thin Films Deposited by The Sol-Gel Method, Thin Solid Films. 426(1-2), 94–99.
- Li, Y., Tan, B., Wu, Y. 2006. Free Standing Mesoporousquasi-Single-Crystalline Co₃O₄ Nanowire Arrays. J. Am. Chem. Soc., 128, 14258–14259.
- Li, Y., Wei, Y., Shi, G., Xian, Y., Jin, L. 2011. Facile Synthesis of Leaf-Like CuO Nanoparticles and Their Application on Glucose Biosensor. Electroanalysis, 23(2), 497-502.
- Li, Z., Yan, S., Fan, H. 2013. Enhancement Of Stability And Activity Of Cu/Zno/Al₂O₃ Catalysts by Microwave Irradiation for Liquid Phase Methanol Synthesis. Fuel 106, 178–186.
- Liao, K. T. 2011. Fabrication and Characterization of ZnO/CuO Core-Shell Nanowire Arrays. Master Thesis, National Sun Yat-San University.
- Liu, C.K., Wu, J. M., Shih, H. C. 2010. Application of Plasma Modified Multi-Wall Carbon Nanotubes to Ethanol Vapor Detection. Sensors and Actuators B, 150, 641–648.
- Liu Z., Amiridis M.D., Chen Y. 2005. Characterization Of CuO Supported On Tetragonal ZrO₂ Catalysts For N₂O Decomposition To N₂, J. Phys. Chem. B 109, 1251–1255.
- Look, D.C. 2001. Recent Advances in ZnO Materials and Devices. Materials Science and Engineering, B, 80(1-3), 383-387.
- Major, S., Kumar, S., Bhatnagar, M., Chopra, K.L., 1986. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. Applied Physics Letters, 49(7), 394-396.
- Mark, H.F., McKetta, J.J., Othmer, D.F. 1973. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Willey and Sons Inc., 740-741.
- Metinyurt D. 2011. Salisilik Asit İle Yüzey Modifikasyonu Yapılmış TiO₂ Fotokatalizörü Kullanılarak 4-Nitrofenolün Heterojen Fotokatalitik Degradasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Moon, J.,P., Lee, S.J., Lim, S.C., Zyung, T. 2009. Structure And Electrical Properties of Electrospun ZnO–Nio Mixed Oxide Nanofibers.Curr.Appl. Phys., 95, 213–5216.
- Morkoç, H., Özgür Ü. 2009. Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH.
- Oral, M. Güneş Pilleri, 1979. İzmir İlker Matbaası, 59.
- Ömür, T. 2017. Karbon Nanotüp/Metilen Mavisi Kompozit Kâğıt Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nitritin Amperometrik Tayininde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Özgür, Ü., Alıvov, I., Liu, C., Teke, A. 2005. Comprehensive Review Of ZnO. Materials And Devices Journal Of Applied Physics, 2-103.
- Öztürk, A. 2015. İki Elektrotlu Hücrelerde Grafen/sds Süspansiyonlarının Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Grafen İnce Filmlerinin Elektrokatalitik Uygulamaları.

- Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Pan, H.C. 1990. Defect Structure of Undoped and Doped ZnO Thin Films (Doctoral dissertation. Northwestern University.
- Park, J., Shen, X., Wang, G. 2009. Solvothermal Synthesis And Gas-Sensing Performance of Co₃O₄ Hollow Nanospheres. *Sens.Actuators, B* 136, 494–498.
- Patil, P.S., Kadam, L.D., Lokhande, C.D. 1996. Preparation And Characterization Of Spray Pyrolysed Cobalt Oxide Thin Films. *Thin Solid Films*, 272, 29-32.
- Polat, G. 2009. Sol-Jel Yöntemi İle Bakır Ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Optik Ve Mikroyapısal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bölümleri Enstitüsü, İzmit.
- Rajivgandhi, S., Kumar, A. D., Sundareswaran, R., Vineeth, V. 2015. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Technology, Science and Engineering*, 1(5), 73-78.
- Rahman, M. M., Jamal, A., Khan, S. B., Faisal, M. 2011. CuO Codoped ZnO Based Nanostructured Materials For Sensitive Chemical Sensor Applications. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 3(4), 1346-1351.
- Sharma, R. K., Ghose, R. 2016. Synthesis Of Co₃O₄-ZnO Mixed Metal Oxide Nanoparticles by Homogeneous Precipitation Method. *Journal Of Alloys and Compounds*, 686, 64-73.
- Sharma, R. K., Kumar, D., Ghose, R. 2016. Synthesis of Nanocrystalline ZnO-NiO Mixed Metal Oxide Powder By Homogeneous Precipitation Method. *Ceramics International*, 42(3), 4090-4098.
- Shaishlamov, U., Krishnamoorthy, K., Kim, S. J., Abidov, A., Allabergenov, B., Kim, S., Lee, H. J. 2016. Highly Stable Hierarchical p-CuO/ZnO Nanorod/Nanobranched Photoelectrode for Efficient Solar Energy Conversion. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 41(4), 2253-2262.
- Shinde, V. R., Mahadik, S. B., Gujar, T. P., Lokhande, C. D. 2006. Supercapacitive Cobalt Oxide (Co₃O₄) Thin Films by Spray Pyrolysis. *Applied Surface Science*, 252(20), 7487-7492.
- Singh, N., Mehra, R. M., Kapoo, A. 2011. Synthesis And Characterization Of ZnO Nanoparticles.
- Sun, C. H., Jiang, P., Jiang, B. 2008. Broadband Moth-Eye Antireflection Coatings On Silicon. *Applied Physics Letters*, 92(6), 061112
- Şeker, İ. 2009. Dielectric Properties of Polymeric Nanocomposites of Complex And Cobalt Ferrites. Master Thesis, Fatih University, The Graduate Institute of Sciences and Engineering, İstanbul.
- Şen, S. 2016. Metal Katkılı ZnO Esaslı Nanofotokatalizörlerin Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tan, M. 2013. Low Temperature Magnetic and Dielectric Properties of Cr Doped Ni-Zn Nanoferrites. M.S. Thesis, Fatih University, The Graduate School of Sciences and Engineering
- Toplan, H.Ö. 1998. Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Udayabhaskar, R., Karthikeyan, B. 2014. Optical And Phonon Properties Of ZnO:CuO

- Mixed Nanocomposite. *Journal Of Applied Physics*, 115, 154303.
- Wang, L., Takada, K., Kajiyama, A., Onoda, M., Michiue, Y., Zhang, L., Watanabe, M., Sasaki, T. 2003. Synthesis of A Li-Mn Oxide With Disordered Layer Stacking Through Flocculation of Exfoliated MnO₂ Nanosheets, and its Electrochemical Properties., *Chem.Mater.*15, 4508–4514.
- Witoon, T., Permsirivanich, T., Chareonpanich, M. 2013. Chitosan Assisted Combustion Synthesis Of CuO–Zno Nanocomposites: Effect of P Hand Chitosan Concentration, *Ceram.Int.*, 39, 3371–3375
- Wöllenstein, J., Burgmair, M., Plescher, G., Sulima, T., Hildenbrand, J., Böttner, H. , Eisele, I. 2003, Cobalt Oxide Based Gas Sensors on Silicon Substrate for Operation at Low Temperatures. *Sensors and Actuators, B*, 93, 442-448.
- Xu, R., Zeng, H.C. 2003. Mechanistic Investigation on Salt-Mediated Formation of Free-Standing Co₃O₄ Nanocubes at 95°C. *J. Phys. Chem., B* 107, 926–930.
- Yakar, S.S. 2010. ZnO Tozunun Yüksek Enerjili Öğütme Davranışlarının İncelenmesi ve Bu Tozlardan Hareketle ZnO Katkılı Polimer Kompozitlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yeşiltepe D., Koç İ., Gürmen S. 2016 Ultrasonik Sprey Piroлиз Tekniği: NiO/ZnO ve Ni/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji Sayı:182.
- Yu, M.R., Suyambrakasam, G., Wua, R.J., Chavali. M. 2012. Performance Evaluation Of ZnO–CuO Hetero Junction Solid State Room Temperature Ethanol Sensor. *Materials Research Bulletin*, 47, 1713–1718.
- Yuan, G. Q., Jiang, H. F., Lin, C., Liao, S. J. 2007. Shape-And Size-Controlled Electrochemical Synthesis of Cupric Oxide Nanocrystals. *Journal Of Crystal Growth*, 303(2), 400-406.
- Yurdugüzel, B. 2011. Co-Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Elektriksel ve Yapısal Özellikleri, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Zaman, S. 2012. Synthesis of ZnO, CuO and their Composite Nanostructures for Optoelectronics, Sensing and Catalytic Applications. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, SE-601 74, Norrköping, Sweden.
- Zainelabdin, A. 2012. Lighting and Sensing Applications of Nanostructured ZnO, CuO and Their Composites. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, Norrköping, Sweden.
- Zhao, X., Zhang, F., Xu, S., Evans, D.G., Duan, X. 2010. From Layered Double Hydroxides to ZnO Based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition Transformation Mechanism And UV-Blocking Properties of The Product. *Chem. Mater.* 22, 3933–3942.
- Zhao, J., Wang, F., Su, P., Li, M., Chen, J., Yang, Q., Li, C. 2012. Spinel ZnMn₂O₄ Nanoplate Assemblies Fabricated via Escape-by-Crafty-Scheme Strategy. *J. Mater. Chem.* 22, 13328–13333.
- Zia, A., Ahmed, S., Shah, N. A., Anis-ur-Rehman, M., Khan, E. U., Basit, M. 2015. Consequence of Cobalt On Structural, Optical And Dielectric Properties İn ZnO Nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 473, 42-47..

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Sakarya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya’da bitirdi. 2011 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2016 yılında mezun oldu. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.

