

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI



Al, Ni, Er VE Tb ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ 1 BOYUTLU
ZnO NANOÇUBUKLARIN SENTEZLENMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE CO₂ GAZI ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH BULUT

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. ÖZGÜR ÖZTÜRK

MAYIS- 2022
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Fatih BULUT tarafından hazırlanan “**Al, Ni, Er ve Tb Elementleri Katkılanmış 1 Boyutlu ZnO Nanoçubukların Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve CO₂ Gazı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **27.05.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK Kastamonu Üniversitesi	
Eş Danışman	Prof. Dr. Selim ACAR Gazi Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Ahmet Tolga TAŞÇI Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Lütfi ARDA Bahçeşehir Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR Gazi Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN Kastamonu Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü	Prof. Dr. İzzet ŞENER	
----------------	-----------------------	-------

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Fatih BULUT

ÖZET

DOKTORA TEZİ

Al, Ni, Er VE Tb ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ 1 BOYUTLU ZnO NANOÇUBUKLARIN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE CO₂ GAZI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FATİH BULUT

**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**DANIŞMAN:PROF. DR. ÖZGÜR ÖZTÜRK
EŞ DANIŞMAN:PROF. DR. SELİM ACAR**

Sol-gel yöntemi kullanılarak elde edilen ZnO ince film çekirdekleyici tabaka olarak kullanılarak hidrotermal yöntemle 1D ZnO nanoyapılar elde edilmiştir. Elde edilen yapılara geçiş metali olarak alüminyum ve nikel, nadir toprak elementi olarak ise erbiyum ve terbiyum elementleri ağırlıkça %1, 3, 5 ve 7 oranlarında katkılanmıştır. Yapısal incelemelerde saf numuneye oranla katkılı numunelerin kristalografik yapılarında iyileşme görülmüştür. Numunelerin yüzey morfolojilerinin katkı ile değiştiği taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojilerinde katkı elementi ve oranına bağlı değişimler oluşması numunelerin farklı amaç ve uygulamalarda kullanılabilir hale getirebilmektedir. Optik özelliklerin incelenmesi için UV spektrofotometre ve PL analizleri kullanılmıştır. Üretilen numunelerin optik geçirgenliklerinin genellikle katkı ile azaldığı gözlenmiş olup buradan hesaplanan yasak enerji bant değerleri incelenmiştir. Tüm numunelerin CO₂ gazı algılama özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle sabit gaz konsantrasyonunda en uygun çalışma sıcaklıkları belirlenmiş ve dinamik gaz ölçümleri yapılmıştır. 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm CO₂ gaz konsantrasyonlarında yapılan dinamik ölçümler sonucunda tüm numunelerin kabul edilebilir duyarlılık gösterdiği sonucuna varılmıştır. Yapılan ölçümlerde %5 katkılı AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinin diğerlerinden daha yüksek duyarlılık sergiledikleri görülmüştür. Dinamik ölçümlerden alınan veriler kullanılarak numunelerin yanıt ve geri dönüş süreleri hesaplanmıştır. Tüm numuneler içerisinde NZ5 numunesinin en yüksek duyarlılık ve en iyi yanıt-geri dönüş zamanlarına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELE:1D ZnO, hidrotermal yöntem, CO₂, gaz algılama, yarı iletkenler, sensörler

Mayıs 2022, 131 Sayfa

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THE INVESTIGATION OF CO₂ GAS SENSING PROPERTIES OF Al, Ni, Er AND Tb DOPED 1 DIMENSIONAL ZnO NANORODS

FATİH BULUT

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPAERTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**SUPERVISOR:PROF. DR. ÖZGÜR ÖZTÜRK
CO-SUPERVISOR:PROF. DR. SELİM ACAR**

1D ZnO nanostructures were produced via the hydrothermal method by using the ZnO thin film obtained by the sol-gel method as the seed layer. Aluminum and nickel as transition metals and erbium and terbium elements as rare earth elements were doped 1, 3, 5, and 7% by weight to the samples produced. In the structural studies, an improvement was observed in the crystallographic structures of the doped samples compared to the pure samples. It was determined by scanning electron microscopy that the surface morphologies of the samples changed with the doping. Changes in surface morphologies depending on the doping element and its ratio can make the samples usable for different purposes and applications. UV-Vis spectrophotometer and PL were used to examine the optical properties of produced samples. It was observed that the optical transmittance of the produced samples generally decreased with the additive, and the forbidden energy band values calculated from here were examined. To determine the CO₂ gas sensing properties of all samples, the optimum operating temperatures at constant gas concentration were determined. Dynamic gas measurements were made of the samples, most of which were found to exhibit the highest gas sensitivity at 500K temperature. As a result of dynamic measurements made at 1, 5, 10, 25, 50, and 100 ppm CO₂ gas concentrations, it has been concluded that all samples show acceptable sensitivity. In the measurements made, it was observed that AZ5, EZ5, NZ5 and TZ5 samples with 5% doping exhibited higher sensitivity than others. The response and recovery times of the samples were calculated using the data obtained from the dynamic measurements. It was concluded that the NZ5 sample has the highest sensitivity and best response-recovery times among all samples.

KEYWORDS:1D ZnO, hydrothermal method, CO₂, gas sensing, semiconductors, sensors

May 2022, 131 Page

TEŞEKKÜR

Akademik yaşımda bana yol gösteren, doktora çalışmalarımda süresince maddi, manevi ve rehberlik desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK'e en kalbi teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmamın can alıcı noktalarında bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan çekinmeyen ve tezime büyük katkıda bulunan eş danışmanım Prof. Dr. Selim ACAR'a şükranlarımı sunarım.

Doktora tezi savunmama jüri olarak katılan ve katkıda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet Tolga TAŞÇI, Prof. Dr. Lütfi ARDA, Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR ve Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmamda yardımını esirgemeyen Öğretim Görevlisi Dr. Şeydanur KAYA ve Dr. Öğretim Üyesi Doğan AKCAN'a, gaz algılama ölçümlerinde tüm desteğini sunan Araştırma Görevlisi Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e teşekkür ederim. Ayrıca karakterizasyon sürecinde altyapısındaki cihazları kullandığım Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim. Tüm çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen Öğretim Görevlisi Dr. Cahit ÖREK'e, Öğretim Görevlisi Sedat KURNAZ'a teşekkür ederim.

Son olarak her zaman bana inanan, yanımda olan ve beni destekleyen tüm aileme, tüm kalbimle teşekkür ederim.

Fatih BULUT

Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	3
2.1 Yarıiletkenler.....	3
2.2 Çinko Oksit.....	8
2.2.1 Kristal ve Bant Yapısı.....	8
2.2.2 Optik ve Elektriksel Özellikleri	10
2.3 Nanoboyutta Çinko Oksit.....	10
2.3.1 Bir Boyutlu Çinko Oksit Üretimi.....	11
2.3.1.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	12
2.3.1.2 Buhar taşıma yöntemi (VS-VLS).....	12
2.3.1.3 Sprey proliz yöntemi	12
2.3.1.4 Hidrotermal yöntem	13
3. GAZ SENSÖRLERİ.....	14
3.1 Gaz Sensörü Çeşitleri	15
3.1.1 Optik Gaz Sensörleri.....	15
3.1.2 Elektrokimyasal Gaz Sensörleri.....	15
3.1.3 Yarıiletken Gaz Sensörleri.....	16
3.2 Gaz Sensörlerinin Özellikleri	16
3.2.1 Seçicilik	17
3.2.2 Duyarlılık.....	17
3.2.3 Kararlılık.....	17
3.2.4 Cevap Süresi	17
3.2.5 Geri Dönme Süresi.....	18
3.2.6 Çalışma Sıcaklığı	18
3.3 Metal Oksit Gaz Sensörleri	18
3.3.1 Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması	19
3.4 Neden Karbondioksit Gazı?	20
4. LİTERATÜR ÖZETİ.....	22
5. MATERYAL VE YÖNTEM	27
5.1 Numune Üretimi.....	27
5.1.1 Çekirdek Tabaka Üretimi.....	27
5.1.2 Nanoçubuk Üretimi.....	28
5.2 Karakterizasyon Yöntemleri.....	30
5.2.1 X-Işını Kırınımı Analizi.....	30

5.2.2	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi Analizi.....	32
5.2.3	UV-Vis Spektrofotometre Analizi	32
5.2.4	Fotolüminesans Analizi	33
5.2.5	Gaz Algılama Analizi	34
6.	ARAŞTIRMA VE BULGULAR	36
6.1	Yapısal Özelliklerin İncelenmesi	36
6.2	Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi	44
6.3	Elemental Konsantrasyonunun İncelenmesi.....	51
6.4	Optik Özelliklerin İncelenmesi	56
6.4.1	UV-Vis Spektrofotometresi Analizleri	56
6.4.2	Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	62
6.5	Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	86
6.5.1	Sıcaklığa Bağlı Gaz Algılama Ölçümleri	86
6.5.2	Konsantrasyona Bağlı Gaz Algılama Ölçümleri	90
6.5.3	Yanıt ve geri dönüş zamanlarının hesaplanması.....	98
6.6	En Uygun Sensörün Belirlenmesi	105
7.	TARTIŞMA VE SONUÇ	110
	KAYNAKLAR	117
	ÖZGEÇMİŞ.....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Yasak enerji bant aralığı	5
Şekil 2.2 Yarıiletkenlerde doğrudan ve dolaylı geçiş.	6
Şekil 2.3 Kristal yapı kusurları.	7
Şekil 2.4 ZnO formları; (a) kübik zinc blende, (b) hegzagonal wurtzite ve (c) kübik rocksalt.....	9
Şekil 5.1 Hidrotermal yöntem akış şeması.....	30
Şekil 5.2 Gaz sensör test sistemi	35
Şekil 6.1 Alüminyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri	37
Şekil 6.2 Alüminyum katkılı numunelerin (002) pikleri.....	38
Şekil 6.3 Erbiyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri....	39
Şekil 6.4 Erbiyum katkılı numunelerin (002) pikleri	40
Şekil 6.5 Nikel katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri.....	41
Şekil 6.6 Nikel katkılı numunelerin (002) pikleri	42
Şekil 6.7 Terbiyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri	43
Şekil 6.8 Terbiyum katkılı numunelerin (002) pikleri	44
Şekil 6.9 Z0 numunesine ait SEM görüntüleri (a) üstten, (b) yan kesitten.....	45
Şekil 6.10 Al katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) AZ1, (b) AZ3, (c) AZ5 ve (d) AZ7	46
Şekil 6.11 Al katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları	46
Şekil 6.12 Er katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) EZ1, (b) EZ3, (c) EZ5 ve (d) EZ7	47
Şekil 6.13 Er katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları.....	47
Şekil 6.14 Ni katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) NZ1, (b) NZ3, (c) NZ5 ve (d) NZ7	48
Şekil 6.15 Ni katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları	49
Şekil 6.16 Tb katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) TZ1, (b) TZ3, (c) TZ5 ve (d) TZ7	49
Şekil 6.17 Tb katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları	50
Şekil 6.18 Z0 numunesine ait EDX spektrumu.....	51
Şekil 6.19 Al ve Er katkılı numunelere ait EDX spektrumu; (a) AZ1, (b) EZ1, (c) AZ3, (d) EZ3. (e) AZ5, (f) EZ5, (g) AZ7 ve (h) EZ7.....	52
Şekil 6.20 Ni ve Tb katkılı numunelere ait EDX spektrumu; (a) NZ1, (b) TZ1, (c) NZ3, (d) TZ3. (e) NZ5, (f) TZ5, (g) NZ7 ve (h) TZ7.....	54
Şekil 6.21 Z0 ve Al katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği	56
Şekil 6.22 Z0 ve Al katkılı numunelerin Touc grafiği	57
Şekil 6.23 Z0 ve Er katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği.....	58
Şekil 6.24 Z0 ve Er katkılı numunelerin Touc grafiği	59
Şekil 6.25 Z0 ve Ni katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği	60
Şekil 6.26 Z0 ve Ni katkılı numunelerin Touc grafiği	60
Şekil 6.27 Z0 ve Tb katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği.....	61
Şekil 6.28 Z0 ve Tb katkılı numunelerin Touc grafiği	61

Şekil 6.29 ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları a) Al, b) Er, c) Ni ve d) Tb	64
Şekil 6.30 Nikel katkılı ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları.....	65
Şekil 6.31 Ni katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) NZ1, b) NZ3, c) NZ5 ve d) NZ7	66
Şekil 6.32 Ni katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonu yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı	69
Şekil 6.33 Ni katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zni ve oksijen boşlukları-Vo) katkı oranına göre değişimi.....	70
Şekil 6.34 Ni katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi	70
Şekil 6.35 Erbiyum katkılı ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları.....	73
Şekil 6.36 Er katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) EZ1, b) EZ3, c) EZ5 ve d) EZ7	74
Şekil 6.37 Er katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonu yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı	74
Şekil 6.38 Er katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zni ve oksijen boşlukları-Vo) katkı oranına göre değişimi.....	75
Şekil 6.39 Er katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi	76
Şekil 6.40 Alüminyum katkılı ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları.....	77
Şekil 6.41 Al katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) AZ1, b) AZ3, c) AZ5 ve d) AZ7	79
Şekil 6.42 Al katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonu yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı	79
Şekil 6.43 Al katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zni ve oksijen boşlukları-Vo) katkı oranına göre değişimi.....	80
Şekil 6.44 Al katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi	81
Şekil 6.45 Terbiyum katkılı ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları.....	81
Şekil 6.46 Tb katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) TZ1, b) TZ3, c) TZ5 ve d) TZ7	83
Şekil 6.47 Tb katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonu yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı	84
Şekil 6.48 Tb katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zni ve oksijen boşlukları-Vo) katkı oranına göre değişimi.....	84
Şekil 6.49 Tb katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi	85
Şekil 6.50 Z0 numunesinin çalışma sıcaklık grafiği	86
Şekil 6.51 Al katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği.....	87
Şekil 6.52 Er katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği	88
Şekil 6.53 Ni katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği.....	89

Şekil 6.54 Tb katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği	90
Şekil 6.55 Z0 numunesinin dinamik ölçümleri	91
Şekil 6.56 Al katkılı numunelerin dinamik ölçümleri.....	92
Şekil 6.57 100 ppm CO ₂ konsantrasyonunda Al katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği	93
Şekil 6.58 Er katkılı numunelerin dinamik ölçümleri	94
Şekil 6.59 100 ppm CO ₂ konsantrasyonunda Er katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği	94
Şekil 6.60 Ni katkılı numunelerin dinamik ölçümleri.....	95
Şekil 6.61 100 ppm CO ₂ konsantrasyonunda Ni katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği	96
Şekil 6.62 Tb katkılı numunelerin dinamik ölçümleri	97
Şekil 6.63 100 ppm CO ₂ konsantrasyonunda Tb katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği	98
Şekil 6.64 Al katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri.....	99
Şekil 6.65 Er katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri	100
Şekil 6.66 Ni katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri	101
Şekil 6.67 Tb katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri	102
Şekil 6.68 Al katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri	102
Şekil 6.69 Er katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri	103
Şekil 6.70 Ni katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri	104
Şekil 6.71 Tb katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri.....	105
Şekil 6.72 AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinin duyarlılık grafikleri.....	106
Şekil 6.73 Optimum numunelerin farklı CO ₂ konsantrasyonlarına duyarlılık ve fit grafiği	107
Şekil 6.74 Optimum çalışma sıcaklıklarında en yüksek duyarlılığa sahip sensörlere ait duyarlılık, yanıt süresi ve geri dönüş süresi değerlerinin karşılaştırılması	107
Şekil 6.75 100 ppm CO ₂ konsantrasyonunda optimum numunelerin Direnç-Zaman grafiği	109
Şekil 6.76 100 ppm CO ₂ konsantrasyonunda optimum numunelerin R _{hava} ve R _{gaz} değerleri	109

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Fotoğraf 5.1 Çekirdek tabakanın üretildiği daldırarak kaplama cihazı.....	28
Fotoğraf 5.2 Bruker D8 Advance toz X-ışını difraktometresi	31
Fotoğraf 5.3 FEI Quanta-FEG 250 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.....	32
Fotoğraf 5.4 Shimadzu UV-Mini 1240 spektrometre	33
Fotoğraf 5.5 Shimadzu UV-Mini 1240 spektrometre	34



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Çinko oksit yapısına ait bazı fiziksel değerler	8
Tablo 3.1 Malzeme ve gaz tipine bağlı olarak sensör direncindeki değişim	19
Tablo 3.2 CO ₂ konsantrasyonlarına maruz kalma süreleri ve muhtemel semptomlar	21
Tablo 5.1 Üretilen numunelerin formül ve isimlendirmeleri	29
Tablo 6.1 Alüminyum katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar	38
Tablo 6.2 Erbiyum katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar	40
Tablo 6.3 Nikel katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar	41
Tablo 6.4 Terbiyum katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar	43
Tablo 6.5 Üretilen numunelerin SEM analizinden elde edilen ortalama nanoçubuk çapları	50
Tablo 6.6 Z0 numunesinin elemental konsantrasyonu	51
Tablo 6.7 Alüminyum katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları	53
Tablo 6.8 Erbiyum katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları	53
Tablo 6.9 Nikel katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları	55
Tablo 6.10 Terbiyum katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları	55
Tablo 6.11 Üretilen numunelerin yasak enerji bant aralığı değerleri	62
Tablo 6.12 Ni katkı oranlarında ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotolüminesans emisyon değerleri	67
Tablo 6.13 Er katkılı ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotolüminesans emisyon değerleri	72
Tablo 6.14 Al katkılı ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotolüminesans emisyon değerleri	78
Tablo 6.15 Tb katkılı ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotolüminesans emisyon değerleri	82
Tablo 6.16 Üretilen numunelerin çalışma sıcaklıkları ve duyarlılık değerleri	90
Tablo 6.17 Z0 ve Al katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri	93
Tablo 6.18 Z0 ve Er katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri	95
Tablo 6.19 Z0 ve Ni katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri	96
Tablo 6.20 Z0 ve Tb katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri	97
Tablo 6.21 Katkılı numunelerin yanıt süreleri	100
Tablo 6.22 Katkılı numunelerin geri dönüş süreleri	104
Tablo 6.23 Literatürde bulunan ZnO tabanlı yapılar için CO ₂ algılama sonuçları	108

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$\text{\AA}$	: Angstrom
E_g	: Yasak enerji bant aralığı
K	: Kelvin
λ	: Dalga boyu
μ	: Mikro
R	: Direnç

Kısaltmalar

1D	: Bir boyutlu
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
ads	: Adsorbe
C_2H_5OH	: Etanol
CO_2	: Karbondioksit
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EDX	: Enerji dağılım spektroskopisi
eV	: Elektron volt
GPa	: Gigapascal
HMTA	: Hekzametilen tetramin
MEA	: Monoethanolamine
meV	: Mili elektron volt
NH_3	: Amonyak
nm	: Nanometre
pm	: Pikometre
ppm	: Milyonda bir partikül
R_{gaz}	: Gaz ortamındaki direnç
R_{hava}	: Hava ortamındaki direnç
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
VS-VLS	: Buhar taşıma yöntemi
XRD	: X-ışını difraksiyonu
ZnO	: Çinko oksit

1. GİRİŞ

Fiziksel, biyolojik ya da kimyasal yollarla elde edilen verilerin elektriksel sinyallere dönüştürerek uyarıcı ya da belirleyici olarak kullanılan cihazlar sensör olarak adlandırılabilir. Diğer bir deyişle, sensörlerin genel amacı, ortamdaki değişikliklere tepki vererek makineye veya işlemciye bilgi göndermektir. Hayatın her alanında karşımıza çıkan sensörler, yapılan işlemleri kolaylaştırmaktan, olası kazaları engellemeye kadar farklı işlevlerde hizmet etmektedir. Ortam sıcaklığını veya basıncını ölçmek, anlık hareketleri tespit etmek, renk ve ışık miktarını belirlemek gibi birçok farklı alan ve amaca hizmet etmek üzere farklı türleri geliştirilmiştir. Isı, ışık, nem, ses, basınç, kuvvet, elektrik, mesafe, ivme ve diğer birçok sensör türü günlük yaşamda kullanılmaktadır.

Hava kalitesi veya gaz sensörlerinin geliştirilmesi, günümüzde etkisini artıran küresel ısınma ve hava kirliliği gibi sorunlarla başa çıkmak için çok önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Jagdale vd. 2018; Patil vd. 2006). Karbondioksit gazı, hava kalitesini etkileyen en önemli gazlardan biridir. Küresel ısınmanın göstergesi ve sebebi olarak görülen sera gazı etkisinin %76'sını oluşturan karbondioksit gazının algılanması, küresel ısınmada önemli bir role sahiptir (Lin ve Fan, 2020; Zhang vd. 2017). Havadan ağır, kokusuz ve renksiz olan CO₂ gazı boğucu özelliğinden dolayı insan sağlığını tehdit eden gazlardandır.

CO₂ gazını algılamak için yüzey akustik dalga, kapasitif, kızılötesi, direnç temelli ve katı elektrolit sensörlerinin kullanıldığı bilinmektedir (Baraton, 1996; Bianchetti vd. 2015; De Marcellis vd. 2015; Nieuwenhuizen vd. 1990; Takeda vd. 2015; Wang vd. 2016). Direnç temelli sensörlerde, hedef gazın yüzeyle etkileşimi sonucunda sensör materyalinin iletkenliği (direnci) değişmekte ve dolayısıyla uyarıcı bir etki meydana gelmektedir (Hadia 2015). Bu alanda ZnO tabanlı yarı iletken sensörler, kullanımı oldukça yaygın olmasına rağmen, gelişmeye devam eden popüler çalışma alanlarından biridir (Anajafi vd. 2020; Ghosh vd. 2019; Liv d. 2017; Samarasekara vd. 2007). İnsan sağlığına zararlı olmaması, düşük maliyetli olması, kolay üretilmesi, seçicilik ve algılama özellikleri ve çeşitli katkı elementleri

kullanılarak özelliklerinin değiştirilebilir olması ZnO bazlı yarıiletkenlerin gaz sensörü olarak tercih edilme sebeplerindendir (Ghosh vd. 2017; Ghosh ve Majumder, 2017; Ghosh vd. 2019; Karthik vd. 2020). Bilimsel çalışmalarda malzemenin kolaylıkla işlenebilmesi ve değiştirilebilmesi araştırmacı için oldukça önem arz etmektedir. Avantajlarının yanı sıra, çinko oksit yarı iletken gaz sensörlerinin yüksek çalışma sıcaklığı, düşük tepki ve yetersiz kararlılık gibi bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlardan kurtulmak için katkılama ve yüzey alanını genişletmek gibi basit yöntemler uygulanarak, ZnO bazlı yarıiletkenlerin gaz sensörü olarak kullanılabilirlikleri arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar, nanoçubuk (Jabeen vd 2020), nanotel (Yadav vd. 2020), çiçek benzeri nanoçubuk (Wang, 2020), nanopartikül (Wang vd. 2020), nanoyapı (Galstyan vd. 2015), nanodekorasyon (Shah vd. 2020), çekirdek-kabuk nanopartiküller (Le vd. 2020) vb. yapılar üretmişlerdir. Bu çalışmaların sonuçları, üretim yöntemi, yöntemdeki değişkenler ve katkı elementi ve oranı gibi birçok değişkene bağlı olarak farklılık göstermektedir. ZnO yapısına eleman katkısı aynı zamanda algılama özelliklerini de etkiler ve ZnO bazlı yarı iletkenlerin algılama özelliklerini geliştirmenin başka bir yoludur (Rai vd. 2012; Zhang vd. 2017; Zhang vd. 2018). Cihaz uyumluluğu açısından önemli olan elektriksel ve yapısal özelliklerin yanı sıra sensör yüzey alanı da oldukça kritiktir.

Bu çalışmada, bir boyutlu yönelime sahip 1 boyutlu ZnO nanoçubuk yapısına alüminyum, erbiyum, nikel ve terbiyum elementlerinin katkılanması ile elde edilen numunelerin yapısal, morfolojik, optik ve CO₂ gazı algılama özellikleri incelenmiştir. Çalışmada tercih edilen nanoçubuk yapısı ile malzemenin optik ve yapısal özelliklerini bozmadan yüzey alanı arttırılarak hedef gazın etkileşim sahasını genişletmek amaçlanmıştır.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Yarıiletkenler

Katı malzemelerin sınıflandırılması için kullanılan yollardan biri elektriksel iletkenliktir. Elektriksel iletkenlik seviyeleri bakımından katı malzemelerin sınıflandırılması üç ana başlıkla yapılır; i) iletken, ii) yarıiletken, iii) yalıtkan ve iv) süperiletken (Kaya, 2013; Cafer, 2000). Yapılan bu sınıflandırmada esas unsur katı maddelerin her birine özgü olan öz direnç değerleridir. Öz direnç, metaller malzemelerde sıcaklık artışıyla birlikte doğrusal olarak azalır. Ancak yarıiletkenler malzemeler söz konusu olduğunda öz direnç, logaritmik olarak artış göstermektedir. Metal malzemelerin yapılarında bulundurdıkları serbest elektronlar artan sıcaklıkla birlikte titreşim hareketlerini arttırdıkları için çarpışma olmaksızın alabilecekleri mesafe kısalmış ve bu sayede elektriksel iletimleri azalır, böylece direnç değerleri artar. Yarıiletkenlerde malzemelerdeyse, malzeme sıcaklığının artışı serbest hale geçen yük taşıyıcılarının sayısında artışa neden olmaktadır. Artan yük taşıyıcısı sayısı mobilitayı (hareketlilik) azaltmasına karşın iletim bandına katkıda bulunan yük taşıyıcılarının sayısı artacağından yarıiletken malzemenin öz direnç değeri hızla azalmaktadır. Yarıiletken malzemeler teknolojik alanda sıklıkla kullanılan malzemelerdir (Neamen, 2000; Öztürk, 2014).

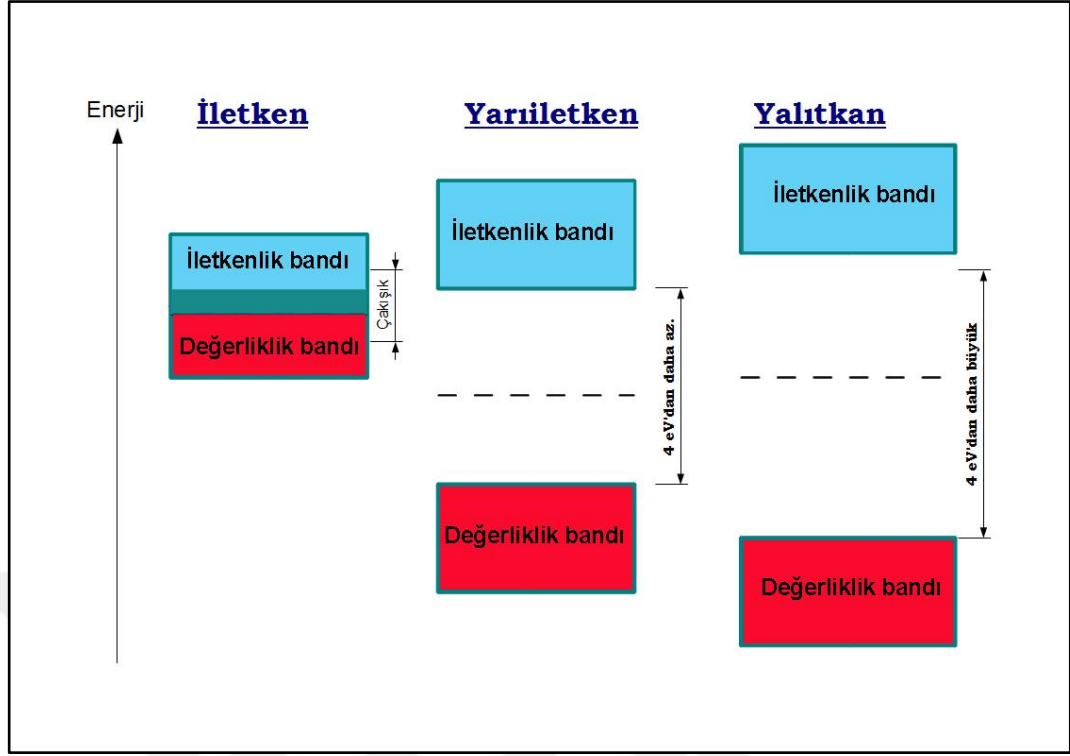
Yarıiletkenlerin sahip oldukları yük taşıyıcı konsantrasyonu bu malzemeleri önemli kılmaktadır. Yarıiletken malzemelerin elektron konsantrasyonu ($\sim 10^{13}$ - 10^{15} cm⁻³), malzemenin atom sayısından daha azdır. Bu nedenledir ki yarıiletken malzemelerin elektron sayıları ısı, ışık, elektrik alan gibi dış etkenler kullanılarak iletkenlik değerleri keskin bir şekilde değiştirebilmektedir. Kuantum mekaniğine göre elektronlar kesikli enerji seviyelerinde bulunabilir. Elektronların bulundukları bu enerji seviyeleri, bir potansiyel alan altında olduklarında farklılık gösterebilmektedir. Kristal yapılarda olduğu gibi birçok atomun periyodik şekilde sıralandığı bir durumda, elektronların bulunabilecekleri enerji düzeyleri "*Pauli Dışlama ilkesi*" doğrultusunda belirli bölgelerde yoğunlaşmaktadır ve bu bölgelere *enerji bantları* denir. Her bir enerji düzeyinde zıt yönelimli en fazla iki elektron bulunabileceği Pauli

dışarlama ilkesi ile sabittir. Birbirlerine yaklaşan atomlardan kaynaklanan elektrik alan ile elektronların enerji düzeleri değerlik ve iletkenlik bandı olarak da adlandırılan iki banda ayrılmaktadır. Malzeme içerisindeki tüm atomların değerlik elektronları toplamı değerlik bandını oluşturmaktadır. Isı ve ışık gibi enerji dışarıdan uyarımlarla değerlik bandından bir üst izinli enerji seviyesine uyarılarak çıkan elektronlar, iletme katkıda bulunmak üzere kristal örgü içerisinde kısmen serbest hale geçerler. Elektronların iletme katılabilirlikleri bant iletim bandı olarak adlandırılmaktadır. İletim bandı ve değerlik bandı arasında kalan ve kuantum mekaniği yasalarının açıklanan bölgede hiçbir elektron bulunmamaktadır. Bu iki bant arasında kalan bölgeye *yasak enerji aralığı* denir ve E_g ile gösterilir. İletken maddelerde, iletkenliğe katkıda bulunan serbest elektronların sayısının fazlalığından dolayı değerlik bandı ile iletkenlik bantları üst üste çakışık şekildedir. Yarıiletkenlerde yasak enerji bant aralığı 0,1-4 eV arasında bir değer almaktadır. Yalıtkan malzemelerde ise bu değer 4 eV'nin üzerindedir. İletken, yarıiletkenler ve yalıtkanların malzemeler için yasak enerji bant aralıkları Şekil 2.1'de verilmiştir (Dinçer, 2017; Öztürk, 2014).

İstatistiksel olarak, elektronların belirli bir E enerjisinde bulunma olasılığı Fermi-Dirac dağılımı kullanılarak elde edilebilir. Pauli dışarlama ilkesine dayanarak elde edilen ve istatistiksel bir yaklaşım olan Fermi-Dirac dağılımı, elektronların bir T sıcaklığındaki belirli bir E enerjisinde bulunma olasılıklarını hesaplamaktadır. Bunun yanı sıra, Fermi enerjisi (E_f) de yarıiletken malzemelerin anlaşılmasında önemli bir yaklaşımdır. İstatistiksel bir yaklaşım olan Fermi-dirac dağılımı,

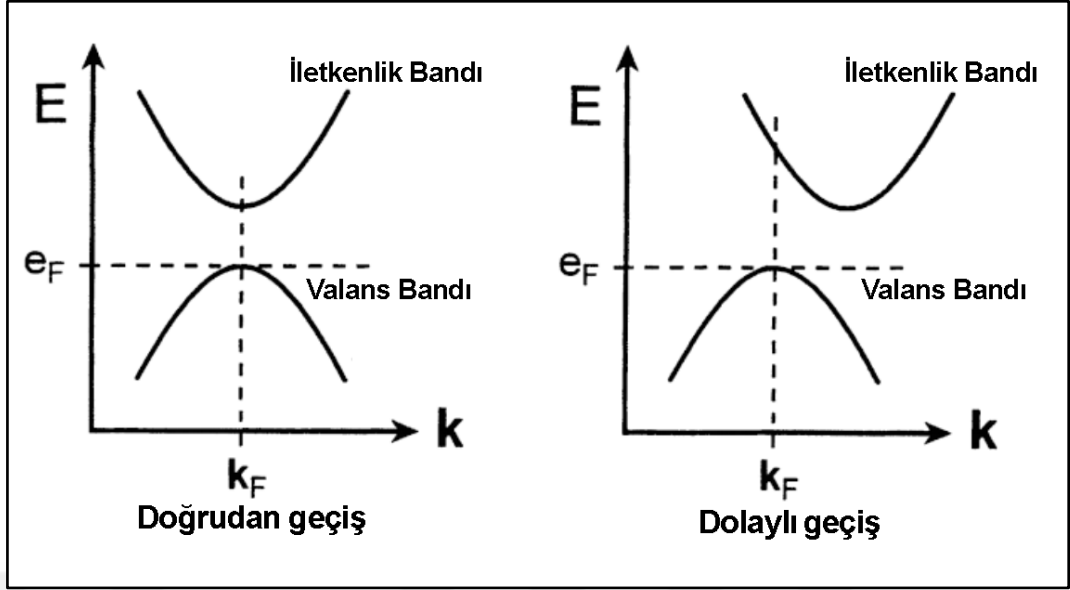
$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)} + 1} \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. Burada, k Boltzman sabiti, E_f fermi enerjisi, T mutlak sıcaklık ve f(E) ise E enerjili bir parçacığın bulunma olasılığıdır. Genellikle yasak enerji aralığında bulunan ve T=0K'de (mutlak sıfır) elektronların bulunabilecekleri en üst enerji bölgesi Fermi enerji seviyesi olarak adlandırılır. Fermi enerji seviyesi yarıiletken malzemenin sıcaklığının artırılmasıyla yükselir ve kesin bir değer yerine daha çok bir bant şeklinde gözlenmektedir (Yu ve Cardona, 2010).



Şekil 2.1 Yasak enerji bant aralığı

Yarıiletken malzemelerde enerji bantlarının oluşumunun kaynağı, periyodik bir potansiyel altında elektronun dalga hareketinin değişimidir. Periyodik yapı içinde her atom belirli bir enerjiye sahip potansiyel kuyusu gibi davranmaktadır. Enerji bantları, elektron dalgaboylarının enerjiye göre değişimlerinden elde edilen grafik ve burada meydana gelen fiziksel durumları anlamlandırabilmek adına ortaya çıkmış kuramsal bir yaklaşımdır. Yarıiletken malzemeler, elektronlarının bulunabilecekleri enerji düzeylerinin en üst (iletim bandı) ve en alt (değerlik/valans bandı) noktalarının konumlarına göre doğrudan geçişli ya da dolaylı geçişli yarıiletkenler olarak tanımlanır. Direkt geçişli durumda iletim bandı ve değerlik bandı enerji seviyeleri aynı hizada (konumda) yer almaktadır. Bunun aksine bu bantlar aynı k dalga boyunda bulunmuyorsa dolaylı geçiş durumu söz konusudur (Şekil 2.2) (Sze ve Kwok, 2007).



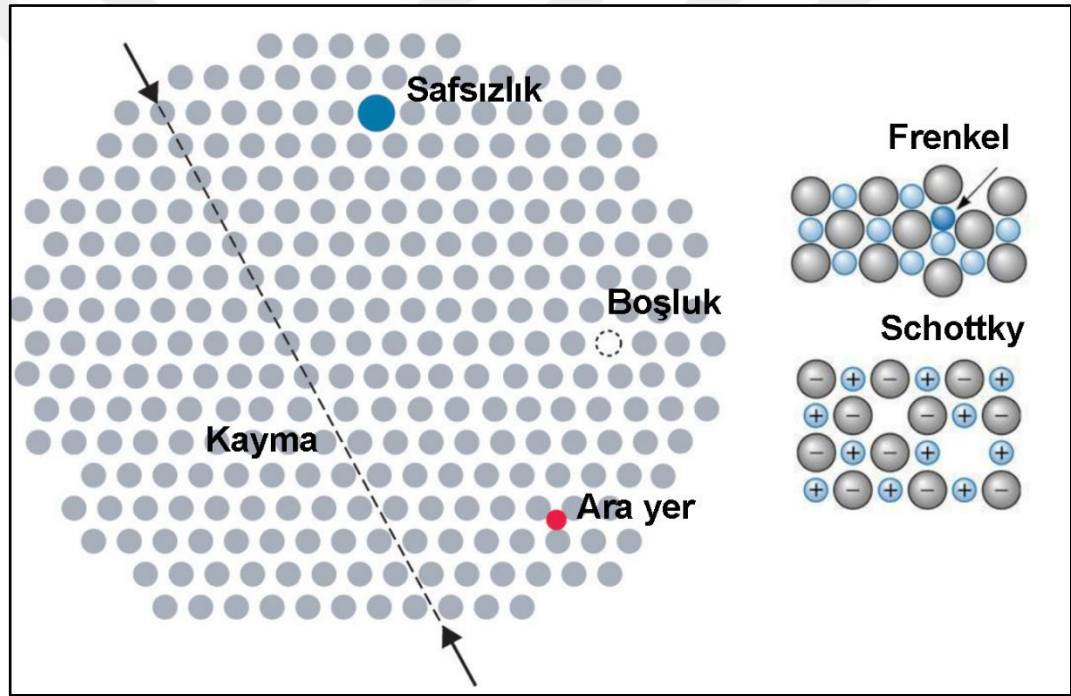
Şekil 2.2 Yarıiletkenlerde doğrudan ve dolaylı geçiş.

Mutlak sıfırda yalıtkan olup, sıcaklık artışı ile bazı elektronların iletkenlik bandına geçmesi sonucu iletkenlik düzeyi artan ve 10^{-4} ile $10^9 \Omega$ aralığında değişen dirence sahip malzemeler *yarıiletken* olarak tanımlanır (Aydoğan, 2011). Asal yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenler olarak iki ana gruba ayrılan yarıiletkenler elektronik aygıtların tüm çeşitlerinin yapımında kullanılabilmektedir. Germanyum ve silisyum asal yarıiletkenler olup, bu tip yarıiletkenlerin serbest taşıyıcılarının (elektron ve boşluklar) çoğu kendi atomlarından kaynaklanır ve değerlik bandındaki boşlukları ile iletkenlik bandındaki elektronlarının sayıları tam olarak eşittir. ZnS veya PbS gibi bazı ikili bileşikler, poliasetilen, polidiasetilen vb organik yarıiletkenler, metal oksit temelli yapılar (ZnO, CuO, Cu₂O vb.) ise katkılı yarıiletkenlere örnek olarak gösterilebilir (Kreher, 1997). Ayrıca bunların dışında pek çok yarıiletkenlik özelliği gösteren yapı bulunmaktadır (Kaya, 2020).

Bir kristal yapıda bulunan kusurlar yarıiletkenlerin iletkenlik değerini etkileyen önemli faktörlerdir. Kusurlara örnek olarak aşağıdaki durumlar gösterilebilir (Şekil 2.3).

- ✓ Safsızlık: Kristalin örgü noktasına bir başka atomun yerleşmesi,
- ✓ Boşluk: Kristaldeki örgü noktasında bulunan bir atomun yerini boş bırakması,

- ✓ Ara yer: Kristal örgüde örgü noktaları dışında bir ara bölgeye rastgele bir atomun yerleşmesi,
- ✓ Kayma: Belli bir dizi halinde kristalde kaymanın görülmesi,
- ✓ Frenkel: Bir atomun yer değiştirerek, boş yer ile fazladan bir ara yer atomunun bulunması,
- ✓ Schottky: Elektriksel nötrlük korunarak, ters elektriksel yükteki iki iyonun kristal kafesinde olması beklenen yerde bulunmamasıdır.



Şekil 2.3 Kristal yapı kusurları.

Yarıiletkenlerin yük taşıyıcı konsantrasyonlarını değiştirebildiğinden safsızlık ya da katkı atomları yarıiletkenlerde oldukça önemlidir. Yarıiletken malzeme içerisindeki safsızlık atomları, donör veya akseptör olarak görev yapabilmektedir. Donör atomların enerji seviyeleri iletim bandına daha yakın bulunur ve n-tipi yarıiletkenlerde oluşurken, akseptör atomların enerji seviyeleri ise değerlik bandına daha yakın bulunup p-tipi yarıiletkenlerde bulunmaktadır. Oksijen boşlukları n-tipi yarıiletken metal oksit malzemelerde genellikle donör boşluklarının oluşumundan sorumludur (Öztürk, 2014).

2.2 Çinko Oksit

Periyodik tabloda II ve VI grubundaki elementlerden oluşan çinko oksit yapısı, oda sıcaklığında beyaz renginden dolayı ilk zamanlar boya maddesi olarak kullanılmıştır. 1969 yılında Rössler tarafından çalışma ile elektronik özellikleri aydınlatılmıştır. ZnO direkt ve geniş yasak enerji aralığına (3.37 eV), 60 meV eksiton bağlanma enerjisine sahip, mekanik ve termal kararlılığı oda sıcaklığı seviyesinde oldukça yüksektir (Pearton vd. 2005). ZnO yapısına ait bazı fiziksel değerler Tablo 2.1’de verilmiştir. Burada çinko oksit hakkında bazı fiziksel özelliklere değinilirken aynı zamanda uzay grubu ve örgü parametreleri hakkında da bilgiler verilmiştir.

ZnO, değiştirilebilir optik ve elektronik özellikleri sayesinde transistör, diyot, eklem gibi elektronik parça olarak kullanılabildiği gibi güneş pili, opto-elektronik ve birçok farklı alanda kullanılabilir malzeme üretimi için de uygunluğu olan bir yapıdır (Brown, 1957; Türkyılmaz, 2016).

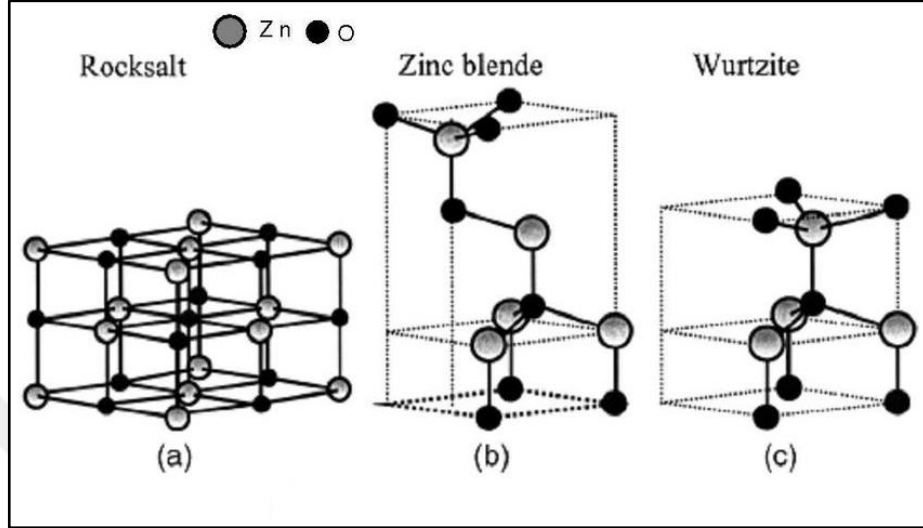
Tablo 2.1Çinko oksit yapısına ait bazı fiziksel değerler

Parametre	Değer
Molekül Formülü	ZnO
Molekül Ağırlığı	81,4084 g/mol
Debye Sıcaklığı	837 K
Kristal Sistem (300K)	Wurtzite
Uzay Grup	P63mc
Örgü Sabitleri	a=3,2499 Å, c=5,2066 Å
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Bant aralığı	3,37 eV
Eksiton Bağlanma Enerjisi	60 meV
Sudaki Çözünürlük	0,16 mg/100mL
Ergime Noktası	1975 °C
Etkin elektron kütlesi	0,24 m ₀ kg
Etkin boşluk kütlesi	0,59 m ₀ kg
Elektron mobilitesi (300 K, n-tipi için)	200 cm ² /V, s
Boşluk mobilitesi (300 K, p-tipi için)	5,50 cm ² /V, s
Statik dielektrik sabiti	8,656

2.2.1 Kristal ve Bant Yapısı

Çinko oksitin üç farklı kristal formu vardır; hegzagonal wurtzite, kübik rocksalt ve kübik zinc blende (Şekil 2.4). Yüzey-merkezli kübik yapı olarak da bilin zinc blende

yapısı hegzagonal wurtzite yapısından daha az kararlıdır. 9 GPa basınç altında ZnO'nun hegzagonalden kübik rocksalt yapısına geöiş yaptığı ve 56 GPa basıncına kadar bu yapıda kararlı oldu bilinmektedir (Çekil, 2013).



Şekil 2.4 ZnO formları; (a) kübik zinc blende, (b) hegzagonal wurtzite ve (c) kübik rocksalt

Çalışmalarda sıkça rastlanan hegzagonal wurtzite yapı normal şartlarda termodinamik olarak en kararlı formdur. Wurtzite formu Tablo 2.1'de belirtildiği gibi $P6_3mc$ uzay grubunda olup örgü parametreleri $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ şeklindedir. Kristal düzlemlerde dört adet çinko atomunun bir adet oksijen atomunun etrafına yerleşmesi şeklinde oluşan bu sistemde, birim hücre nötr halde olsa da bazı noktalarda polar yüzeylere de rastlanmaktadır. Genellikle c eksenı boyunca rastlan polar yüzeyler, yapının katkılanması ve bazı fiziksel özellikleri için önemli bir nokta olarak görölmektedir (Sumiya vd. 2010; Wang vd. 2004).

Elektronik bant yapısı, bir malzemedeki elektronların alabileceği enerji düzeylerinin bir göstergesi olarak ifade edilebilir. Bant yapısı elektronik uygulamalar için yarıiletkenlerde büyük bir öneme sahiptir. İletkenlik ve değerlik bantlar arasında oluşan enerji durumlarının incelenmesi için ultraviyole yansıma-soğurma, yayılım ve x-ışını gibi yöntemler kullanılmaktadır. Çinkonun 12, oksijenin ise 6 değerlik elektrona sahip olmasıyla ZnO yapısının değerlik elektron sayısı 18 olur ve Pauli dışarlama ilkesine göre dokuz adet dolu elektron seviyesi vardır.

2.2.2 Optik ve Elektriksel Özellikleri

Oda sıcaklığında katkısız ZnO'nun geniş bant aralığına sahip olması ve 60 meV'lik eksitasyon enerjisine bağlı olarak ZnO'nun ışıma yapabildiği 1947'de Destira tarafından keşfedilmiştir. Ayrıca kırınım indeksi olarak elmasa yakınlığından dolayı ZnO, beyazlatıcı pigmentlerde ve ultraviyole koruyucularda kullanılan bir malzemedir (Aydın, 2013; Kaya, 2020).

Optik soğurma, geçirgenlik ve yansıma gibi optik özellikleri hem kendi doğasından gelen iç özelliklere hem de dış etkilere bağlı olarak oluşmaktadır. İletkenlik bandında bulunan elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklardan gelen iç optik özelliklerin yanı sıra katkılama ve kusurlardan meydana gelen dış optik özellikler ZnO'nun optik özelliklerini oluşturmaktadır. Optik özelliklerinin ve görünür bölgede yaklaşık %80-90 optik geçirgenliğe sahip olması ZnO'yu optik uygulamalarda kullanışlı kılan bir faktördür (Parlak, 2011).

Elektriksel direnci yaklaşık olarak 10^{-3} - $10^2 \Omega\text{cm}$ arasında olan ZnO, uygulanan farklı katkılama vesilesiyle bu aralıktan kayabilmektedir. Benzer şekilde, normal şartlarda yapısında bulunan oksijen boşlukları ve Zn arayer atomları gibi kusurlardan dolayı ZnO yapısı n-tipi bir iletkenlik gösterse de yapılan katkılama ile p-tipi iletkenlik de sergileyebilmektedir. Zor da olsa elde edilebilen p-tipi ZnO yapıları nanoboyutta diyot ya da transistör gibi uygulamalarda kullanılabilmektedir (Aydın, 2013).

Optik ve elektriksel özelliklerinin değiştirilebilir olması ZnO'yu optoelektronik aygıtlar için elverişli kılmaktadır. Ayrıca korozyon koruması için kaplama olarak da kullanılabilmemesinin yanı sıra, hidrojen üretimi ve depolanmasında, PV güneş pili ve gaz algılamada dahi ZnO kullanılabilmektedir (Aoun vd. 2015; Guo vd. 2015; Zhang vd. 2009).

2.3 Nanoboyutta Çinko Oksit

Klasik tanım olarak, 1 nm ile 100 nm arasında boyutlara sahip yapılara nanoyapılar adı verilir. Temel bilimsel çalışmalardan ayrılarak teknolojik uygulama alanlarında

nanoboyutta malzemelere sıkça rastlanır olmuştur. Nanoboyutta malzemelerin oluşturulmasında farklı malzemeler ve farklı yöntemler kullanılabilir. Bu malzemelerin fiziksel ölçülerine dayanarak sınıflandırmaları yapılmaktadır; 0-boyutlu (0D), 1-boyutlu (1D), 2-boyutlu (2D) ve 3-boyutlu (3D). Üretilen malzemelerin nanometre mertebesinde boyutlarının olması sınıflandırılmasında esas temeldir. Bu durumda, üç boyutta da nanometre mertebesi aşılmamış ise malzeme 0D olarak tanımlanabilir (Bashir ve Liu, 2015). Eğer malzemenin yalnızca bir boyut nanometre mertebesinde üzerinde diğer iki boyutu nanometre mertebesinde ise bu yapılar 1D olarak sınıflandırılır. Benzer şekilde 2D ve 3D sınıflandırmaları da yapılmaktadır. 0D yapılarda elektronlar tüm boyutlarda hapsedilmiştir ve bunlara örnek olarak kuantum noktaları göstermek mümkündür. Nanoçubukların da içinde bulunduğu 1D yapılarda elektronlar iki boyutta hapsedilmiş olup serbest hareket etmeleri mümkün değildir. 2D yapılarda elektronlar bir boyutta hapsedilmişken 3D yapılarda ise bir sınırlandırma söz konusu olmadığından elektronlar serbestçe hareket edebilmektedir (Kaya, 2020).

1D ZnO nanoyapılar yüzey hacim oranı olarak önemli bir avantaja sahiptir. Nanoçubuk, nanofiber ve nanotel gibi 1D malzemelerin yüzey alanının fazla olması elektriksel, termal ve optik özellikler bakımında avantaj sağladığından birçok uygulama için tercih edilmektedir (Sun ve Xia, 2002). Böylece 1D nanoyapıların; nanojeneratör, nanoelektromekanik (NEMS) ve manyetik kayıt cihazlarının yanı sıra gaz sensörleri gibi alanlarda da kullanılabilir.

2.3.1 Bir Boyutlu Çinko Oksit Üretimi

Bir boyutlu nanoyapıların üretim yöntemi malzemenin kristal yapısına bağlı olarak pek çok özelliğinin şekillenmesinde ana etkindir. Bir malzemenin teknolojik alanda kullanılabilir olmasının yanında maliyet ve üretiminde harcanacak enerji de önemlidir. Düşük sıcaklıklarda ve nispeten ucuz kimyasallar kullanılarak üretilmesi, 1D ZnO nanoyapıları araştırmalarda popüler kılmaktadır. 1D ZnO üretiminde sıklıkla kullanılan yöntemler kimyasal buhar biriktirme (CVD), buhar taşıma yöntemi (VS-VLS), sprey proliz yöntemi ve hidrotermal yöntemdir.

2.3.1.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak sıcaklığı ayarlanmış bir altlık üzerine kimyasal olarak biriktirme ile nanoyapılar oluşturulabilmektedir. Bu yöntemde oluşturulmak istenilen yapının metal kaynağı numune biriktirme haznesine konulur ve burada elde edilen buhar taşıyıcı gaz ve basınç ile biriktirmenin yapılacağı altlığa yönlendirilir. Metal oksit yapılarda oksijen gazı da kullanılmaktadır. Gazların ve buharın oluşturacağı plazma sayesinde altlık üzerine birikme gerçekleşir ve bu sayede farklı nanoyapılar elde edilir. Bu yöntemde doğru gazlar kadar uygun basınca ulaşmak da önemlidir. Uygun basınç koşullar elde edilemediği biriktirme işi gerçekleşmeyebilir. CVD yönteminde kullanılan kaynağın maliyeti, işlem sürecinde uygulanması gereken basınç ve kullanılan gazların yanıcı-patlayıcı gazlar olması bu işlemin dezavantajlarının temelini oluşturmaktadır. Ayrıca kullanılacak malzemelerin sahip olacakları farklı buharlaşma sıcaklıklarından dolayı katkılı malzeme üretimi zordur (Parlak, 2011).

2.3.1.2 Buhar taşıma yöntemi (VS-VLS)

Buhar-katı (VS) ve Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Biriktirme olarak adlandırılan bu yöntem 1D nanoyapıların oluşturulmasında yaygın kullanılan bir yöntemdir. Tüp fırın içerisine kuartz kayıkta Zn tozu ve kaplama yapılacak uygun altlık yerleştirilerek yapılan bu işlemde CVD yöntemi ile benzer şekilde uygun basınç ve inert gazlar kullanılmaktadır. Çinko yapısının ZnO'ya dönüşebilmesi için oksijen gazı kullanılmaktadır. Sıvı taşınması için kullanılacak bir katalizörle birlikte, oluşan yoğunlaşmanın sıvılaşması sağlanarak sıvı taşınımı ile biriktirme (VLS) gerçekleştirilmiş olur (Arığ, 2010). Bu yöntemde üretim için istenilen sıcaklığın 700-950°C olmasının yanı sıra yanıcı-patlayıcı gazların kullanımı ve kullanılacak malzemelerin maliyeti de bu yöntemin dezavantajlarıdır.

2.3.1.3 Sprey proliz yöntemi

CVD ve VLS yöntemlerine kıyasla oldukça basit olan sprej proliz yönteminde öncelikle üretilmek istenilen malzemenin tuzları uygun yollarla homojen bir çözelti haline getirilir. Elde edilen çözelti farklı atomizasyon yöntemleri ile uygun sıcaklığa

getirilmiş olan altlık üzerine püskürtülür. Püskürtme esnasında meydana gelen damlacıklar altlık üzerine tutunur ve istenilen yapının oluşmasını sağlar. Bu yöntem maliyet açısından uygun ve kolay uygulanabilir olsa da oluşacak yapının özellikleri, püskürtülen damlacıkların momentumunu etkileyen faktörlerden (açı, mesafe vb.), püskürtme hızı ve süresine kadar pek çok parametreden etkilenmektedir (Ebin, 2007; Gencer, 2008).

2.3.1.4 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem genel olarak yüksek buhar basıncı ve sıcaklıktaki sıvı solüsyonlarla maddelerin kristallendirilmesini temel alan bir yöntemdir. Hidrotermal üretim yöntemi 1970'lerden itibaren sıklıkla tercih edilen ve 1D nanoyapıların üretiminde kullanılan en iyi yöntemlerden biridir. Düşük sıcaklıklarda basınçlı kaplarda üretimin gerçekleştirildiği bu yöntemde üretilecek malzemenin sulu çözeltisine ihtiyaç duyulur. Bu yöntem ile 1D nanoyapıların üretilmesi için çekirdek tabakaya sahip altlıklara ihtiyaç vardır. Hidrotermal sentezde malzeme elde etmek için çelik otoklav ve teflon kap gibi araçlar kullanılır (Lupan vd. 2011; Tanrıverdi, 2015).

Hidrotermal yöntemde, çözelti içinde hidroksil grupları ve iyon halinde bulunan atomlar yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle yoğunlaşarak bir araya toplanırlar. Elde edilecek olan nanoboyutlu malzemenin morfolojisi basınç ve sıcaklığın haricinde hedeflenen maddenin kristal yapısına da oldukça bağlıdır (Suchanek ve Riman 2006). Bir boyutlu nano malzeme ailesinden olan nanoçubukların farklı altlıklar kullanılarak kolay ve ucuz bir şekilde üretimi yapılabildiğinden birçok bilimsel çalışmada kullanılmıştır.

3. GAZ SENSÖRLERİ

Sensörler, çalışma prensiplerine göre, fiziksel ya da kimyasal niceliklere sinyal olarak tepki veren aygıtlardır. Fiziksel sensörleri; basınç, optik, sıcaklık, manyetik, akustik ve radyasyon sensörleri olarak sınıflandırmak mümkünken kimyasal sensörler ise gaz, nem, iyonik ve biyokimyasal sensörler olarak sınıflandırılmaktadır.

Farklı uyaranlar ile hedeflenen gazın ortamdaki varlığını ya da miktarını belirlemek için kullanılmak cihazlara *gaz ölçüm cihazı* ya da *gaz algılama cihazı* denir. Bu cihazlarda gaz ile etkileşime girerek, cihazın işlemci kısmına veri yollayan birim ise *gaz sensörü* olarak adlandırılır. Gaza maruz kalan sensörün elektriksel, kütsel ya da optik özelliklerinde oluşan değişiklikler ile bir uyaran meydana gelir ve bu uyaranlara *sensör tepkisi* adı verilir (Yan vd. 2015).

Günümüzde pek çok alanda gaz sensörlerinin kullanıldığına şahit olmaktayız. Sensörler algılayıcının özelliğine göre; fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal sensörler olarak üç ana grupta toplanabilir. Fiziksel sensörlerde algılayıcı malzemede kimyasal bir reaksiyon olmaksızın sinyal, iletkenlik, kütle, sıcaklık, absorpsiyon ya da kırıcılık indisi değişiminin sonucunda algılama işlemi gerçekleşir. Kimyasal sensörlerdeyse, analit molekülleri ile reseptör arasında kimyasal reaksiyon oluşmaktadır. Biyokimyasal sensörler kısmen kimyasal sensör ailesinin bir alt sınıfı olarak tanımlanabilir ve bu tip sensörlerin algılayıcı malzemelerinde meydana gelen reaksiyonlar biyokimyasaldır. Sensörleri genel olarak bu üç ana grupta toplayabilirsek de bir sensörü fiziksel veya kimyasal olarak sınıflandırmanın mümkün olmadığı durumlar da söz konusudur. Gaz sensörleri bu sınıflandırmaların dışında kalan bir örnektir ve algılayıcı kısımda oluşan sinyal kimyasal bir karaktere sahip olan gaz tutunumunun bir sonucudur (Çakır, 2014).

Araçların muayenelerinde, evlerimizde kullanılan doğal gaz kurulum ve bakımında, nefes analizlerine ve hava kalitesi ölçümlerinde gaz sensörleri kullanılmaktadır. Halihazırda kullanılan bu sensörlerin içerisinde katıhal kimyasal sensörlerin kullanımı oldukça yaygındır. Günümüz teknolojisinde her türlü aygıt ve üründen olduğu gibi nanoteknoloji, gaz sensörleri alanında da yeni çalışmalara olanak

sağlamıştır. Nanoyapıların gaz algılama özelliklerinin araştırılmasıyla birlikte hassasiyet, seçicilik ve düşük çalışma sıcaklığı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

3.1 Gaz Sensörü Çeşitleri

Gaz sensörleri; gıda ve tarım (nem, CO₂), otomotiv (O₂, CO, NO_x, SO_x), sağlık ve nefes analizi (NH₃, C₂H₅OH), çevre (CO, CO₂, NO_x, H₂S), endüstri (O₂, H₂, CO, H₂S) gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Gaz sensörü pazarının 2020 yılında yaklaşık 750 milyon Amerikan Dolarına olduğu ifade edilmektedir. Büyük gaz sensörleri pazarı ve farklı alanlardaki gaz sensörlerine yönelik özel talep nedeniyle, gaz sensörleri üzerine araştırmalar uzun geçmişine rağmen ilerlemeye devam etmektedir. Bu sebeple farklı ölçüm tekniklerine dayalı gaz sensörleri geliştirilerek istenilen gazın algılanması için özelleştirilmektedir (Jiao, 2017).

3.1.1 Optik Gaz Sensörleri

Pahalı sistemler olarak göze çarpan optik gaz sensörlerinde, ışığın gaz ile reaksiyonu sonucu soğurulması ve bunun sonucu olarak ışık tayfındaki değişikliklerin gözlenmesi ile gaz algılama işlemi yapılmaktadır. Oldukça yüksek hassasiyetle ölçüm yapan bu sistemlerde yanıcı gazların algılanması sağlanmaktadır (Brook ve Narayanaswamy, 1998).

3.1.2 Elektrokimyasal Gaz Sensörleri

Anot ve katottan oluşan düzeneğe, algılayıcı ve onun karşısı olan iki elektrotun zayıf bir elektrolikle ayrılması sonucu oluşan sıvı, jel ya da katı yapılarıdır. Gazın, elektroliti ortamdan ayıran membranı difüzyon ile geçmesi sonucunda oksidasyon meydana gelir ve bir elektrik akımı oluşur. Bu tip sensörler çok düşük seviyelerde gaz konsantrasyonlarına tepki verebilmektedir. Genellikle zehirli gazların algılanmasında kullanılırlar (Çolak, 2008).

3.1.3 Yarıiletken Gaz Sensörleri

Yarıiletken gaz sensörlerinde, yüzey ile hedef gazın etkileşmesi sonucunda malzemenin taşıyıcı elektron seviyesinde dolayısıyla da elektriksel dirençteki değişimi ölçülür. Burada hedef gaz ile yarıiletken yüzeyinde absorblanan oksijen reaksiyona girer. Bu reaksiyonda iki farklı durum oluşabilir; bunlardan ilki, yüzeyde absorblanan oksijen ile gazın reaksiyonu sonucunda yarıiletkenin direncinin artması, ikincisi direncin azalmasıdır (Günkaya, 2008).

3.2 Gaz Sensörlerinin Özellikleri

Malzemelerin gaz sensörü olarak kullanılabilirliklerinin değerlendirilmesinde; seçicilik, duyarlılık, kararlılık, cevap süresi, geri dönme süresi ve çalışma sıcaklığı gibi parametrelerin incelenmesi elzemdir.

Tüm bu parametreler gaz sensörlerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. İdeal bir sensörün yüksek duyarlılığa sahip, dinamik algılama aralığı geniş, yüksel seçiciliğe sahip ve uzun süreli kararlılığa sahip olması gerekmektedir. Ayrıca düşük algılama limitine sahip, iyi doğrusallık ve düşük tepki süresi ile uzun ömürlü kullanıma uygun olması gerekmektedir. Her ideal durumda olduğu gibi gaz sensörleri için de bu kadar ideal özelliklerin bir arada olması oldukça güçtür. Günümüzde kullanılan sensörlerde tüm bu özelliklerin mükemmel seviyede bulunmasına gerek duyulmamaktadır. Mükemmel özelliklerin tümünün bir arada bulunması yerine, kullanılacak alana göre seçilecek özelliklerin en iyi duruma getirilmesine çabalanır. Endüstriyel alanlarda kullanılan gaz sensörlerinin genellikle ppb seviyesinde ölçüm yapmaları değil daha çok hızlı tepki süresine sahip olmalarına ihtiyaç duyulması buna bir örnektir. Aksine, çevresel uygulamalarda kullanılmak üzere tasarılan gaz sensörlerinde, hedef gaz konsantrasyonlarının değişme süresi genellikle fazla vakit almasından dolayı düşük tepki süresine sahip olmaları bir dezavantaj olarak görülmez. Birkaç dakikalık tepki süresinin uygun görülebileceği bu sensörlerde daha önemli özellik algılama sınırlarının mümkün olduğunca düşük olmasıdır (Bochenkov ve Sergeev, 2010; Çakır, 2014).

3.2.1 Seçicilik

Sensörün hedef gaza olan duyarlılığına seçicilik denilmektedir. Sensör seçiciliğinin düşük olması, hedef gazın tespiti için fazladan işlem gerektireceğinden maliyet ve işlem bakımından oldukça önemli bir parametredir (Çağrıtekin, 2019).

3.2.2 Duyarlılık

Gaz ile etkileşime giren sensörlerin direnç değerlerinde meydana gelen yüzdesel değişime duyarlılık denir. Yarıiletken sensörlerde duyarlılık,

$$S = \frac{R_{gaz} - R_{hava}}{R_{hava}} \times 100 \quad (3.1)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. Burada S duyarlılık ifadesini verirken, R_{gaz} malzemenin gaz ortamındaki direnci ve R_{hava} ise hava ortamındaki direnci ifade etmektedir. İndirgeyici ve yükseltgeyici gazlar için bu formülde düzenleme yapılabilmektedir (Baktiyar, 2019; Cantalini vd. 2003; Karaduman vd. 2015).

3.2.3 Kararlılık

Sensörün fiziksel dayanıklılığı olarak tanımlanabilecek olan kararlılık; ortam ısısı, ortamdaki oksijen derişimi, pH ve nem gibi faktörlerden etkilenebilir. Sensörün “ideal gaz sensörü” olarak adlandırılabilmesi için kararlılığının yüksek olması yani farklı zamanlarda yapılan ölçümlerin birbiri ile tutarlı olması gerekir (Çağrıtekin, 2019).

3.2.4 Cevap Süresi

Yanıt süresi, sensörün hedef gaza maruz kalması üzerine direnç değerinin, toplam değerin %90'ına ulaşması için gereken süre olarak tanımlanır. Yanıt süresi direnç eğrilerinin yayvan ya da sivri oluşundan da anlaşılabilmektedir (Varan, 2005).

3.2.5 Geri Dönme Süresi

Hedef gazın ortamdan uzaklaştırılmasının ardından sensörün direnç değerinin, orijinal temel değerin %90'ına dönmesi için gereken süre olarak tanımlanır. Başka bir deyişle sensörün gaza maruz kaldıktan sonra tekrar ilk fiziksel özelliklerine dönebilmesi için geçen süredir (Gionco vd. 2016).

3.2.6 Çalışma Sıcaklığı

Sensörün hedef gaz için en yüksek duyarlılığa ulaştığı sıcaklığa çalışma sıcaklığı denir. Bu sıcaklığın yüksek olması tüketimi arttırdığı gibi uzun ömürlü sensörler için oda sıcaklığına yakın çalışma sıcaklıkları gerekmektedir.

3.3 Metal Oksit Gaz Sensörleri

Düşük maliyet ve yüksek duyarlılık gibi avantajlara sahip olması sebebiyle metal oksit gaz sensörleri günümüzde başlıca kullanılan gaz sensörlerindendir. Geniş algılama aralığına sahip olan metal oksit (MO) gaz sensörlerinde; CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, NiO, SnO₂, TiO₂, WO₃ ve ZnO gibi birçok farklı yapılar kullanılmaktadır (Dey vd. 2018). MO gaz sensörleri üzerine araştırmalar 50 yıldan fazla bir süredir yürütülmektedir. 1962'de Seiyama, bir ZnO ince filminin 485°C'de direncini hızla değiştirebileceğini gösterdi (Seiyama vd. 1962). Shaver, SnO₂ yüzeyini oldukça ince bir Pt katmanıyla kapladığında elde ettiği sensörün hidrojen gazına hızlı bir şekilde yanıt verdiğini gördü (Shaver, 1967). Metal oksit yapıların farklı katkılama yöntemleri kullanılarak üretilmesi ile elde edilen yapıların gaz hassasiyetleri ve seçicilikleri kayda değer bir gelişim göstermiştir.

Sıklıkla araştırılan direnç ölçümüne bağlı olarak algılama özelliği sergileyen yarıiletken MO gaz sensörleri aynı zamanda oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Üretim maliyetinin düşüklüğü ve kolaylığı, kullanımlarının basit oluşu, geniş gaz algılama yelpazesi ve bu sayede muhtemel kullanım alanlarının geniş oluşu, araştırmacılar için MO gaz sensörlerini ilgi çekici hale getirmektedir. MO gaz sensörlerinin gaz algılama mekanizmalarının yüzey reaksiyonlarına fazlasıyla bağımlı oluşu üretilen algılayıcı malzemenin yüzey özelliklerinin, duyarlılık ve

seçicilik gibi gaz sensörleri için çok önemli olan parametreleri etkileyebileceğini göstermektedir.

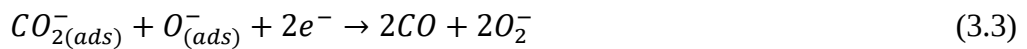
3.3.1 Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması

Metal oksit malzemelerin gaz algılama mekanizmasının temelinde, metal oksit yüzeyi ve hedef gazın etkileşime girerek malzeme direncinin değışmesi yatmaktadır. Metal oksit yapıların yüzeyleri havada bulunan oksijen türleri ile çevrelenerek çekirdek-kabuk (core-shell) benzeri yapılar oluşturur. Yüzeyde adsorbe edilen bu oksijen molekülleri metal oksit yapılarından oksijen alarak oksijen iyonlarını oluştururlar. Sonuç olarak p-tipi metal organik yapılar için boşluk biriktirme katmanı oluşurken, n-tipi yapılar için yük azalma katmanı oluşmaktadır. Çekirdek-kabuk katmanları; p-tipi metal oksitler için paralel bir dirence sahipken, n-tipi metal oksitlerde seri bir dirence sahiptir. Bu aşamada hedef gazın indirgeyici ve yükseltgeyici oluşu ile malzemenin n- veya p-tipi oluşuna bağlı olarak dirençte değışim meydana gelir (Tablo 3.1) (Jiao, 2017; Sürel, 2017). Algılayıcı malzeme indirgeyici gazlarla etkileşime girdiğinde, elektron tükenme tabakasının kalınlığı azalır. Böylece n-tipi metal oksit gaz sensörünün direnci de azalmış olur. Bu durumun aksine, p-tipi metal oksit gaz sensörünün direnci, delik biriktirme katmanındaki azalma nedeniyle artar.

Tablo 3.1 Malzeme ve gaz tipine bağlı olarak sensör direncindeki değışim

Metal Oksit Türü	Yükseltgeyici Gaz	İndirgeyici Gaz
n-tipi	Direnç artış gösterir	Direnç azalış gösterir
p-tipi	Direnç azalış gösterir	Direnç artış gösterir

Karbondioksit (yükseltgeyici gaz) molekülleri ile adsorbe edilen oksijen arasında oluşan reaksiyon Denklem 3.2 ve Denklem 3.3'te verilmiştir.



Sonuç olarak oksijen iyonları, elektronları metol oksit yapıdan çıkararak yüzeyine adsorbe eder ve sonrasında Schottky bariyeri görevi gören yük azalma katmanı oluşur. Gaz sensörü CO₂'ye maruz kaldığında, CO₂ molekülleri Denklem (3.2)'de gösterildiği gibi elektronları yakalayarak doğrudan yapının yüzeyine adsorbe edebilir (Denklem. (3.3)). Böylece yüzeyden daha fazla elektronun çekilmesi nedeniyle bir direnç artışı oluşur. Dirençteki bu değişiklik duyarlılık olarak kabul edilir (Martinez vd. 2016).

Gaz sensörü olarak kullanılan n-tipi yapılar arasında en yaygınları SnO₂ ve ZnO yapılarıdır. SnO₂ ilk üretilen ticari gaz sensörü olma unvanına sahip olsa da, kolay işlenebilir ve morfolojik olarak sıra dışı çok yönlülüğe sahip olması ZnO yapısının da en az SnO₂ kadar popüler bir n-tipi MOS gaz sensörü olmasını sağlamıştır. SnO₂'nin uzun süren stabilizasyonu ve seçicilikteki bazı sorunlarına çözüm olabileceğinden dolayı, ZnO oldukça kıymetli bir alternatif n-tipi MOS gaz sensörüdür (Jiao, 2017).

3.4 Neden Karbondioksit Gazı?

Yükseltgeyici (inert) bir gaz olan karbondioksitin, 2019 yılı Eylül ayı itibariyle dünya üzerinde 408ppm konsantrasyonunda olduğu belirtilmiştir (Kulaksız, 2020). Havadan %53 oranında daha ağır olan CO₂ gazı; yangın söndürücüler, gazlı içecekler, döküm kalıplarının imalatı, metallerin sertleştirilmesi, yağ ekstraksiyonunda, oksijene katkı maddesi olarak tıbbi kullanım, aerosol kutularda itici gaz, kuru buz ve lazerler ve buzdolapları gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. CO₂ gazı, Dünyaya düşen güneş ışınlarından kaynaklı termal kızılgötesi enerjiyi (ısı) emer ve kademeli bir şekilde tekrar çevreye bırakmasından dolayı önemli bir sera gazıdır (Fine vd. 2010). NH₄ ve N₂O'ya göre molekül başına daha az enerji absorbe ediyor olsa da doğada çok daha fazla bulunmasından dolayı atmosferde kalma süresi daha fazladır. Sonuç olarak karbondioksit gaz konsantrasyonunun artışı küresel ısınma sebebi olan toplam enerji dengesizliğinin üçte ikisini oluşturmaktadır (Kulaksız, 2020).

CO₂ gazı okyanuslarda çözünebilir ve suyla reaksiyona girerek karbonik asit oluşturur ve bu da okyanuslarda pH'ın düşmesine neden olur. *Okyanus asitlenmesi* denilen bu durum, deniz canlılarının iskeletlerini ve kabuklarını oluşturmada sudan kalsiyum çıkarmalarını etkilemektedir (Fine vd. 2010). İnsan sağlığına da olumsuz etkileri bulunan karbondioksitin bazı etkileri Tablo 3.2'de verilmiştir (Kulaksız, 2020).

Tablo 3.2 CO₂ konsantrasyonlarına maruz kalma süreleri ve muhtemel semptomlar

CO ₂ konsantrasyonu		Maruz Kalma Süresi	Semptom
ppm	Hava yüzdesi		
350	0,035%		Yaklaşık atmosferik konsantrasyon, gözle görülür bir etki yok.
3300-5400	3,3–5,4%	15 dakika	Artan nefes derinliği
7500	7,5%	15 dakika	Nefes alamama, artmış nabız hızı, baş ağrısı, baş dönmesi, terleme, huzursuzluk, yönelim bozukluğu ve görsel bozulma hissi.
3000	3%	15 saat	Azalan gece görüşü, renk hassasiyeti
100000	10%	1,5 dakika	Göz titriyor, kas aktivitesinde artış, seğirme
100000	10+%	Birkaç dakika	Nefes almada güçlük, işitme bozukluğu, bulantı, kusma, boğulma hissi, terleme, 15 dakika sonra bilinç kaybı.
300000	30%	1 dakikadan az	Bilinç kaybı, kasılmalar. %20'den fazla konsantrasyonlarda CO ₂ 'ye atfedilen birkaç ölüm

4. LİTERATÜR ÖZETİ

ZnO nanoçubukları, 182°C'de hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve numunelerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM ile ispatlanmıştır. Çalışma kapsamında malzemelerin gaz algılama özellikleri araştırılmış ve ZnO nanoçubuklarının geleneksel malzemelerden çok daha iyi hassasiyet ve kararlılık gösterdiğini rapor edilmiştir. PdO katkısının algılama hassasiyetini ve seçiciliğini iyileştirebildiği çalışmanın sonuçları arasında verilmiştir (Jiaqiang, vd. 2006).

Farklı boyut ve şekillerde ZnO nanoçubukları, hidrotermal sentezlenmiştir. Hazırlanan ZnO'nun filmleri, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. CO₂, CO, Etanol, NH₃ ve H₂S vb. gibi çeşitli girişim gazları için 30-300°C arasındaki çalışma sıcaklıklarında algılama özellikleri incelenmiştir. ZnO nanoçubuk filmlerinin, 30°C'de H₂S gazına geleneksel malzemelerden daha iyi hassasiyet ve kararlılık gösterdiği sonucuna varılmıştır (Shinde, vd. 2012).

Muhammed Habib vd. (2015) çalışmalarında ZnO nanotellerin CO₂ sensörü olarak kullanılabilirliğini değerlendirdikleri bir çalışma yapmışlardır. Anot alüminyum oksit (AAO) üzerine sol-gel yöntemi kullanarak ürettikleri ZnO nanotellerin için farklı sıcaklık ve akış oranlarında gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. En iyi sonuçlarının 200°C sıcaklıkta 15 lit/dakika oranında CO₂ gaz akışı için %3,8 hassasiyet olduğunu raporladıkları çalışmalarında herhangi bir katkı elementi kullanmamışlardır (Habib, vd. 2015).

Jeong vd. (2016), hidrotermal yöntem kullanarak ürettikleri ZnO nanotoz yapısına La katkısı yaparak oluşan yapının CO₂ gaz algılama özelliklerini değerlendirmişlerdir. Farklı oranlarda La katkısı yaparak katkının algılama özelliklerine olan etkisini inceledikleri bu çalışmalarında, en iyi sonuçları %50 La katkılı numunelerinin 400°C çalışma sıcaklığında, 5000 ppm CO₂ gazını algılamada gösterdiğini rapor etmişlerdir (Jeong, vd 2016).

2016 yılında yayınlanan çalışmalarında Martine ve arkadaşları, gözenekli silikon altlık üzerine RF-sıçratma yöntemi ile farklı parametrelerde ZnO ince film

büyütmüşlerdir. Yapısal morfolojik ve CO₂ gazı algılama özelliklerinin incelendiği bu çalışmada, üretilen numunelerin gözenekli yapılarının gaz algılama özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu rapor edilmiştir. Yüksek hassasiyette CO₂ gazı algılamada, gözeneklerde bulunan ZnO nanoparçacıkların tekdüze ve homojen şekilde dağılmalarının etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Martinez, vd. 2016).

Kumar vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmalarında, kurşun kontaklar kullanarak ZnO nanoçubukların farklı gazlara verdiği tepkileri incelemişlerdir. Kullanılan kurşun kontakların hidrojen gazı algılamada fazladan etkisi olduğunun paylaşıldığı çalışmada, elde edilen numunelerin 175°C sıcaklıkta CO₂ gazına %11,87 tepki verdiğini raporlamışlardır (Kumar, vd. 2017).

Álvarez-Ramos, vd. (2017) altın nanoparçacıklar ile dekore edilmiş ZnO yapısını ve ZnO incefilm ile modifiye edilmiş optik fiber yapının karbondioksit gazını algılama hassasiyetini incelemişleridir. ZnO ile modifiye edilmiş optik fiber yapının daha iyi gaz hassasiyetine sahip olduğunu rapo ettikleri çalışmada, yanıt ve geri dönüş sürelerinin sırasıyla 50 ve 110 saniye civarında olduğunu belirtmişlerdir. Her iki sensörün de kırmızı ve yeşil ışık altında verdiği değerleri incelemiş ve kırmızı ışık altında her iki yapının da yeşil ışıklı ortamdan daha iyi gaz algılama sonuçları verdiklerini belirtmişlerdir (Álvarez-Ramos, vd. 2017).

Hunge vd. (2018) sprey proliz yöntemiyle ürettikleri ZnO ince filmlerin CO₂ gazı algılama özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, numunelerin en yüksek CO₂ tepkisini 350°C sıcaklıkta verdiklerini gözlemlemişlerdir. Sırasıyla 75 ve 100 saniye tepki ve geri dönüş zamanı elde ettikleri raporladıkları çalışmalarında bu sürelerin oldukça iyi olduğu vurgusunu yapmışlardır (Hunge, vd. 2018).

2018 yılında Karthik, Mertinez ve Agarwal, ZnO ve SnO₂ ince film yapılarının CO₂ gazına verdiği tepkiyi incelemişlerdir. Gözenekli silikon altlıkla üzerine çökeltme yöntemi ile büyüttükleri yapıların gaz algılama özelliklerini sıcaklık, gaz konsantrasyonu ve büyütme süresi çerçevesinde incelemişlerdir. ZnO yapısının SnO₂ yapısından yaklaşık 3 kat daha hızlı tepki süresine sahip olduğu bildirilen çalışmada,

daha fazla oksijen adsorbe edebilmesinden dolayı SnO₂ yapısının ZnO'dan daha iyi algılama özelliği gösterdiğine vurgu yapılmıştır (Karthik, vd. 2018).

Shukla vd 2018 yılında yayınlanan çalışmalarında, sprey proliz yöntemi kullanarak alüminyum katkılı ZnO ince film üretmiş ve bu yapıların CO₂ gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Katkı elementi oranının artışı ile kristal boyutunda düşüş yaşandığının belirtildiği çalışmada, ağırlıkça %3 oranında alüminyum katkılı numunenin 3,18 eV yasak enerji aralığına sahip olduğu hesaplanmıştır. Alüminyum katkılı numunelerin en yüksek CO₂ algılama değerlerine 350°C sıcaklıkta ulaştığının vurgulandığı bu çalışmada, katkının numunede iğne benzeri yapılar oluşturduğu gösterilmiştir (Shukla, vd. 2018).

2018 yılında Ghanbari Shohany, Motevalizadeh ve Abrishami yaptıkları çalışmada Mn katkılı ZnO ince filmlerin CO₂ gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda algılama özelliklerini inceledikleri numunlerden 150°C sıcaklıkta katkısız ZnO'dan Mn katkılı numunelerden daha yüksek hassasiyet elde etmişlerdir. Bu durumu açıklarken katkısız ZnO yapısının diğer yapılara göre daha pürüzlü yüzeye sahip olmasına bağlamışlardır (Ghanbari Shohany, vd. 2018).

Çokal ve Karaköse (2019) çalışmalarında Ge, Nd ve W katkılı ZnO nanoçubuk toz yapılarını ve bu yapıların CO₂ gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Mekanokimyasal yanma yöntemi ile 600°C sıcaklıkta yapılan üretim ile elde edilen nanoçubukların uzunluklarının 1-3µm ve çaplarının ise 50-100nm olduğu rapor edilmiştir. Numunelerin CO₂ gazı tepkilerinin katkı oranı ve sıcaklık ile arttığının belirtildiği çalışmada, molce %2 oranında W katkılı ZnO numunesinin 450°C'de %98 oranla en yüksek tepki değerini verdiği vurgulanmıştır (Çolak ve Karaköse, 2019).

2019 yılında Rolando T. Candidato vd. çalışmalarında solüsyon temelli plazma sprey (SPPS) yöntemi kullanarak yaptıkları ZnO kaplamasının CO₂ gazı ve UV ışık algılama özelliklerini incelemişlerdir. Paslanmaz çelik altlık üzerine yaptıkları kaplamanın UV ışık algılamada iyi sonuçlar verdiğini belirtirken, CO₂ gazı için

yapılan ölçümlerde yapının gaza duyarlı olduğu ancak yeterli tepkiyi vermediği rapor edilmiştir (Candidato, vd 2019).

Juang ve Chen 2020 yılında yaptıkları çalışmada, daldırarak kaplama yöntemi ile üretilen çekirdekleyici tabaka üzerine hidrotermal yöntem kullanarak ZnO nanoçubuk büyütmişlerdir. Ayrıca bu işlemlere ek olarak çinko hidroksistanat (zinc hydroxystannate, ZHS) katkısı yaparak elde edilen numunelerin CO₂ gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında ZHS katkılı numunelerin katkısız numunelere göre 150°C sıcaklıkta %350 daha fazla tepki verdiğini rapor etmişlerdir (Juang ve Chen, 2020).

2021 yılında Radhakrishnan, Kumara ve Geetika yaptıkları çalışmada katkısız ZnO nanoyapısının O₂, CO ve CO₂ gazlarına verdiği tepkiyi incelemişlerdir. Yapının direncinin O₂ gazına maruz kaldığında düştüğü ve CO ve CO₂ gazlarına maruz kaldığında ise yükseldiğini belirterek indirgeyici ve yükseltgeyici gazların ZnO yapısının direnci üzerindeki etkisi gözlemlemişlerdir. CO₂ gazında oluşan direnç değişiminin diğer gazlardaki değişime göre oldukça küçük olduğunun paylaşıldığı çalışmada, 12-250ppm CO₂ gazı konsantrasyonlarının 250-350°C aralığında algılanabildiği rapor edilmiştir (Radhakrishnan, vd. 2021).

Gonzalez-Garnica vd. (2021) alüminyum katkılı ZnO çekirdekleyici tabaka üzerine büyüttükleri ZnO nanoçubuklara altın katalizör katmanı ilave ederek elde edilen yapının CO₂ gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarına elde ettikleri çok katmanlı yapıların gaz algılamaya etkisi incelemek için farklı kalınlıklarda katalizör kullanılmıştır. Katalizör kaplı numunelerde diğer numunelere göre %80 daha yüksek algılamanın elde edildiği belirtilen çalışmada, katalizör bulunmayan numunelerin daha hızlı tepki ve geri dönme zamanına sahip olduğu da rapor edilmiştir (González-Garnica, vd. 2021).

2021 yılında Yang vd. tarafından yapılan çalışmada ZnO nanorodların, düşük güç, düşük maliyetli ve basit üretim yöntemi ile az miktarda uçucu organik bileşiği (VOC) tespit etmesi amaçlamıştır. Çalışmada ayrıca ZnO nanoçubuklar kimyasal banyo biriktirme ve hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve ZnO nanoçubuklarının

hizalanması kontrol edilmeye çalışılmıştır. Numunelerin ortalama çaplarının, kimyasal banyo biriktirme yönteminle 205 nm ve hidrotermal yöntemle 55 nm olarak elde edildiği rapor edilmiştir. Çalışma sonuçlarında, ZnO nanorod tabanlı gaz sensörlerinin, insan nefes analizi için uygun olduğu öngörülmüştür (Yang, vd. 2021).

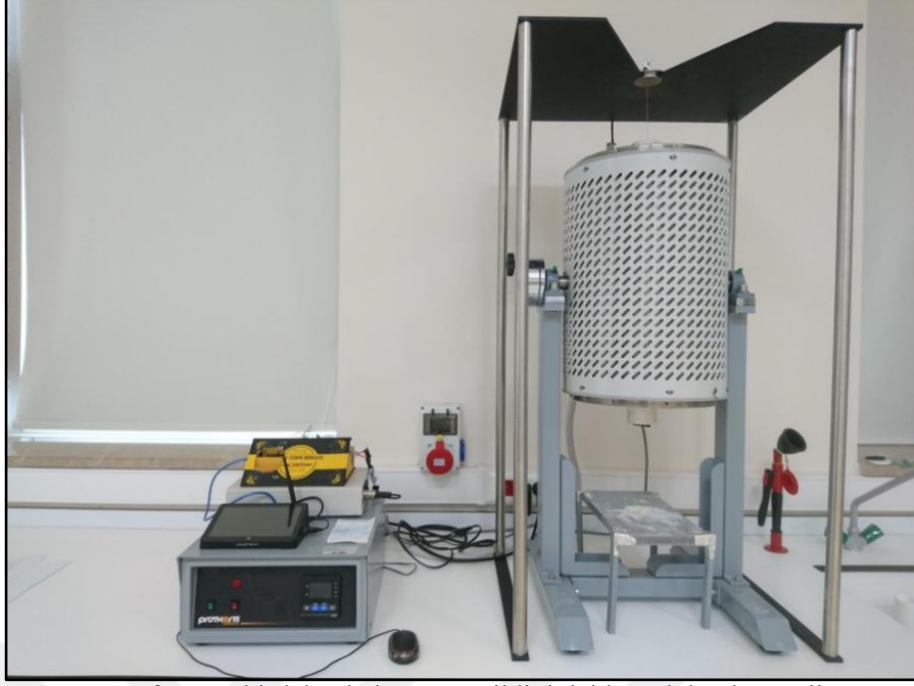
Godse vd. çalışmalarında NO₂ gaz sensörü uygulaması için kontrollü morfoloji ile büyük ölçekli, düşük maliyetli ve orta çalışma sıcaklığında filmlerin üretilmesini hedeflemişlerdir. Üretilen 1D ZnO nanoyapılarının gaz algılama özellikleri incelenmiş olup, 9 saniyelik hızlı tepki ve 220 saniyelik geri dönüş süreleri ile 100 ppm NO₂ konsantrasyonuna karşı %11,791'lik en yüksek sensör tepkisini gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışma ile 1D ZnO nanoyapıların NO₂ gazının yüksek (100 ppm) ve düşük konsantrasyonlarına (5 ppm) karşı algılama özellikleri incelenmiştir (Godse, vd. 2021).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Numune Üretimi

5.1.1 Çekirdek Tabaka Üretimi

Bu çalışmada çekirdek tabaka üretimi cam altlık üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile katkısız ZnO ince film kaplanarak elde edilmiştir. Daldırarak kaplama yöntemi ile ince film üretimi için 2,19 gr çinko asetat dehidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_A=219,5\text{g/mol}$) tozu, 40 ml metanol ve 0,6 ml monoethanolamine stabilizörü kullanılarak bir solüsyon elde edilmiştir. Bu çözeltinin yeterince homojen olabilmesi için en az 8 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması gerekmektedir. Solüsyonun elde edilmesinin ardından üzerine kaplama yapılacak olan cam altlıklar bir dizi temizlik aşamasından geçirilmiştir. Temizlik aşamasında bulaşık deterjanı kullanılarak altlıkların kir, toz ve yağ gibi kirleticilerden arındırılması sağlanmıştır. Durulanan camlar sırasıyla etanol, aseton ve saf suda 10'ar dakika ultrasonik banyo ile temizlenmiş ve her temizleyiciden sonra saf su ile durulanmıştır. Kapalı ortamda tozdan uzak şekilde kurutulan cam altlıklar çekirdek tabaka üretimi için artık hazırdır. Fotoğraf 5.1'de verilen daldırarak kaplama cihazı ile yapılan kaplama işleminde fırın sıcaklığı 300°C olarak ayarlanmıştır. Solüsyona daldıktan sonra fırına çekilen numuneler burada kurur ve tekrar solüsyona dalmak üzere fırından çıkarak soğuması beklenir ve böylece bir döngü tamamlanmış olur. Bu şekilde 5 defa kaplama yapılan numuneler 600°C'de 30 dakika boyunca kül fırında tavlansak çekirdek tabak üretimi tamamlanmış olur.



Fotoğraf 5.1 Çekirdek tabakanın üretildiği daldırarak kaplama cihazı

5.1.2 Nanoçubuk Üretimi

1D ZnO nanoçubukların üretiminde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem, günümüzde nanoboyutlu malzemelerin üretilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Temelde yüksek sıcaklık, basınç ve homojen reaksiyon temelli bir yaklaşımdır. Hidrotermal yöntemde nanoboyutlu malzemelerin oluşumu, oda sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Basınç oluşturulan kabın içerisinde elde edilecek düşük ve yüksek basınçtan faydalanılarak hazırlanacak malzemelerin morfolojisi kontrol edilebilmektedir (Gan vd. 2020). Düşük sıcaklıklarda üretim yapılabilen bu yöntem hızlı, ucuz ve pratik bir yöntem olduğundan sıklıkla kullanılmaktadır.

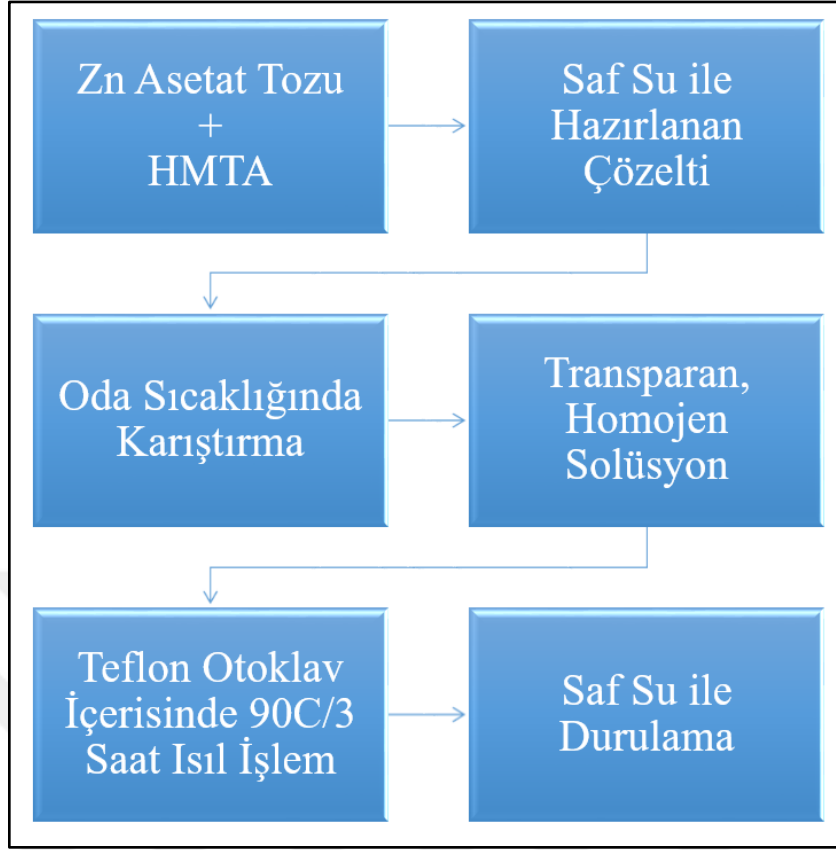
1D ZnO nanoçubukların üretiminde Zn tuzu olarak çinko asetat dihidrat kullanılmıştır. Suda çözünmesinin kolaylığı asetat formunun tercihi en önemli etkenlerden biridir. Bunun yanı sıra, çekirdekleyici tabakada kullanılan monoetanolamin gibi, bazik reaktif olarak hekzametilen tetramin (HMTA) $C_6H_{12}N_4$ dengeleyicisi kullanılmıştır. Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı hidrotermal yöntemde, öncelikle 0,01M'lık Zn çözeltisi hazırlanmıştır. Homojen bir karışım elde edebilmek için bu solüsyon manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat

boyunca karışmaya bırakılmıştır. Homojen karışımın elde edilmesi üretilecek numunelerin yüzey morfolojilerinde etkin rol oynayabilir. Homojen solüsyonun elde edilmesinin ardından, Zn tuzu ile aynı oranda HMTA çözeltiye eklenerek 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen son solüsyon yüksek basınca dayanıklı teflon otoklava aktarılmış ve çekirdek tabaka kaplı cam altlıklar solüsyonun içerisine yerleştirilmiştir. Cam altlıkların otoklav içerisinde dik durması, elde edilecek nanoçubukların cam yüzeyine dik olması için oldukça önemlidir. Ayrıca yapılan deneylerde teflon kabın tamamen doldurulmasının nanoçubuk üretiminde olumsuz sonuçlar ortaya koyduğu görülmüştür. Kapağı kapatılan teflon kap çelik kapların içine yerleştirilerek etüve konulmuştur. Çelik kaplar yüksek sıcaklık ile artan iç basınca dayanımı arttırmaktadır. Daha önceden 90°C'ye ayarlanan etüvde 3 saat ısıtılma işlemi tabi tutulan numuneler, süre bitiminde alınıp soğuk suya tutularak iç basınçları düşürülmüştür. Teflon kapların içerisinden çıkarılan numuneler saf su ile durulanarak kurumaya bırakılmıştır (Şekil 5.1). Bu aşamada katkısız 1D ZnO nanoçubuk üretimi gerçekleştirilmiştir olup bu numune Z0 olarak isimlendirmiştir.

Katkılı nanoçubukların üretimi için katkısızlarda olduğu gibi ilk olarak çekirdek tabaka kaplı cam altlıklar hazırlanmıştır. Katkı elementi olarak seçilen alüminyum, erbiyum, nikel ve terbiyum tozları asetat olarak tercih edilmiştir. Katkısız üretimde olduğu gibi katkılı numune üretimlerinde de 0,01M'lık çözelti hazırlanmıştır. Alüminyum katkılı numunelerin üretimi için ağırlıkça %1, 3, 5 ve 7 oranında katkı yapılması öngörülmüş ve buna göre Zn ve Al katkı miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplar diğer katkı elementleri için tekrarlanmış ve her bir katkı oranı için bir solüsyon hazırlanmıştır. Nanoçubuk büyütülmesinin ardından tüm numuneler 400C'de 30 dakika tavlansınca numunelere dayanım kazandırılması hedeflenmiştir. Katkısız numune Z0 olarak isimlendirilmiş olup katkılı numunelerin formülleri ve isimlendirmeleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Üretilen numunelerin formül ve isimlendirmeleri

İsim	Formül	İsim	Formül	İsim	Formül	İsim	Formül
AZ1	$Zn_{0,99}Al_{0,01}O$	NZ1	$Zn_{0,99}Ni_{0,01}O$	EZ1	$Zn_{0,99}Er_{0,01}O$	TZ1	$Zn_{0,99}Tb_{0,01}O$
AZ3	$Zn_{0,97}Al_{0,03}O$	NZ3	$Zn_{0,97}Ni_{0,03}O$	EZ3	$Zn_{0,97}Er_{0,03}O$	TZ3	$Zn_{0,97}Tb_{0,03}O$
AZ5	$Zn_{0,95}Al_{0,05}O$	NZ5	$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	EZ5	$Zn_{0,95}Er_{0,05}O$	TZ5	$Zn_{0,95}Tb_{0,05}O$
AZ7	$Zn_{0,93}Al_{0,07}O$	NZ7	$Zn_{0,93}Ni_{0,07}O$	EZ7	$Zn_{0,93}Er_{0,07}O$	TZ7	$Zn_{0,93}Tb_{0,07}O$



Şekil 5.1 Hidrotermal yöntem akış şeması

5.2 Karakterizasyon Yöntemleri

5.2.1 X-Işını Kırınımı Analizi

Elde edilen numunelerin kristal yapılarının belirlenmesi ve faz analizlerinin yapılmasında X-ışını kırınımı analizinden faydalanılmıştır. Bu yöntemde numune üzerine gönderilen X-ışını, numunenin kristal düzlemlerinde yansıma yapar ve bu yansımaların dedekte edilmesiyle birlikte bir kırınım deseni elde edilir. Elde edilen bu kırınım deseni incelenerek numunenin istenilen fazda olup olmadığı ve beklenen faz dışında farklı fazların olup olmadığı görülebilmekte ve bu sayede kristal örgü parametreleri ve tanecik boyutu gibi değerler hesaplanabilmektedir. Bu çalışmadaki X-ışını analizleri Bruker marka D8 Advance model toz kristal difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 5.2). $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılan ölçümler, $2\theta=5-90^\circ$ aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Fotoğraf 5.2 Bruker D8 Advance toz X-ışını difraktometresi

Bu analiz sonucunda elde edilen desenler ve pik açıları kullanılarak tanecik boyutu (D) hesaplanabilmektedir. Bunun için kırınım deseninde belirlenen düzlem ve bu düzlemdeki açılara ait FWHM (tam maksimum yarı genişlik) değerleri kullanılarak bu hesabı yapmak mümkündür. Düzelmeler arası uzaklık (d), n sayısı, Bragg saçılma açısı (θ), kullanılan X-ışınının dalga boyu (λ) kullanılarak hesaplanabilmektedir (Denklem (5.1)).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

Hegzagonal yapı için örgü parametreleri;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

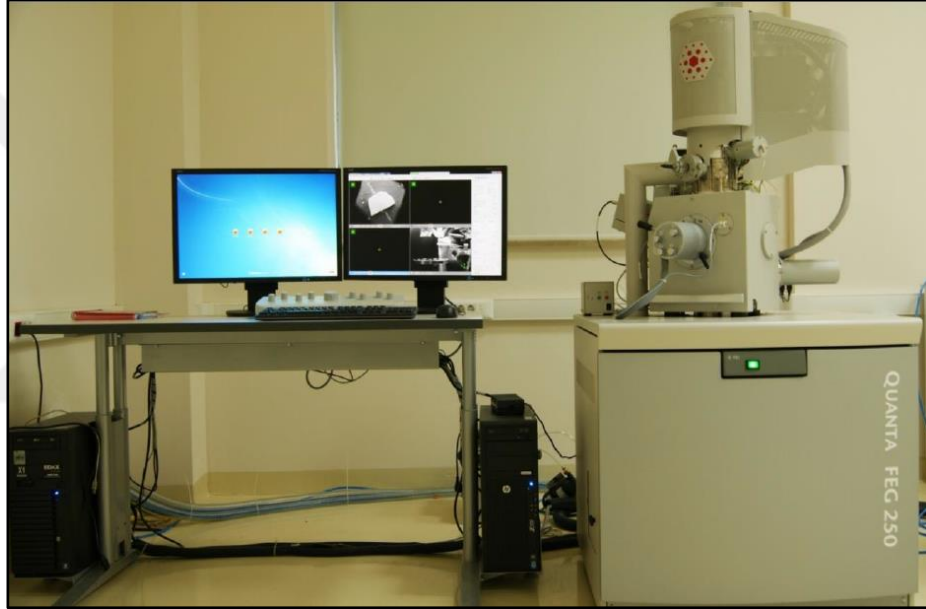
formülü kullanılarak hesaplanmaktadır. Tanecik boyutu hesaplanırken ise,

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.3)$$

formülü kullanılmaktadır. Burada β , radyan cinsinden FWHM değeridir (Kaya, 2020).

5.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi Analizi

Taramalı elektron mikroskobu, elektronları yüksek voltajlar ile hızlandırıp farklı yöntemler ile odaklayarak çok küçük boyutlardaki yapıların görüntülerini alabilen bir cihazdır. Bu cihazlarda kullanılan elektron yönlendirme sistemlerine bağlı olarak yaklaşık 3 nanometre mertebesindeki parçacıkları görüntüleyebilmek mümkündür. Bu çalışmada alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu olan FEI marka Quanta-FEG 250 model elektron mikroskobu kullanılarak numunelerin yüzey görüntülemeleri yapılmıştır (Fotoğraf 5.3).



Fotoğraf 5.3 FEI Quanta-FEG 250 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

SEM sistemine entegre edilmiş olan EDAX markalı enerji dağılım spektroskopisi dedektörü yardımıyla, numunelerin yüzeyindeki safsızlıklar ve elemental bileşenleri oransal olarak belirlenmiştir.

5.2.3 UV-Vis Spektrofotometre Analizi

Üretilen numunelerin optik geçirgenlik ve absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrofotometresi analizleri kullanılmıştır. Ultraviyole ve görünür ışık kaynağı bulunan bu sistemde, ışın demetinin örnekten geçişi ya da örnek yüzeyinden yansımından sonra tekrar dedekte edilmesi ile örneğin optik özellikleri belirlenmektedir. UV-Vis spektroskopisi çözeltideki şeklindeki numunelerden ölçüm

alabildiği gibi transparan formdaki ince film yapılarından da ölçüm alabilmektedir. Bu ölçümler için Shimadzu UV-Mini 1240 spektrometre (Fotoğraf 5.4) kullanılmış olup 300-1100 nm aralığında ölçümler alınmıştır.



Fotoğraf 5.4 Shimadzu UV-Mini 1240 spektrometre

5.2.4 Fotolüminesans Analizi

Numune üzerine düşürülen lazer ışını malzemeden yansıyarak bir monokromatör tarafından dağıtılır. Dağılan bu ışınlar dedektör tarafından algılanarak dalgaboyuna karşı şiddet grafiği elde edilir. Malzemeye düşen ışın malzeme içerisinde elektron-boşluk, kusurdan kusura ve değerlik bandından iletim bandına rekombinasyonlara sebep olarak foton yayılımına neden olur. Gelen ışın ile hedef numune arasına bir uyarım kaynağı yerleştirilir ve bu kaynaktan alınan sinyal referans sinyali olur. Dedektör numuneden alınan sinyal ile referans sinyali karşılaştırır ve fotolüminesans sinyali farklı dalgaboyları için kaydedilir.

Fotolüminesans ölçümünde tercih edilen uyarım kaynağı, hedef numunenin yarıiletken malzeme olması durumunda bu malzemenin yasak enerji bant aralığından daha büyük seçilmelidir (Matur, 2017).

Bu çalışmada gerçekleştirilen floresans spektroskopisi ölçümleri için Agilent marka Varian Cary Eclipse model spektrometre kullanılmıştır (Fotoğraf 5.5) (Matur, 2017).

Üretilen numunelerin fotolüminesans (PL) ölçümleri için numuneler 300nm dalga boyunda uyarılmış ve uyarılma sonucunda numunelerden yayılan ışık 1nm adım aralığı ile 360nm–900nm dalga boyunda alınmıştır. Tüm numunelerin fotolüminesans spektrumlarında iki ana pik görülmüştür.



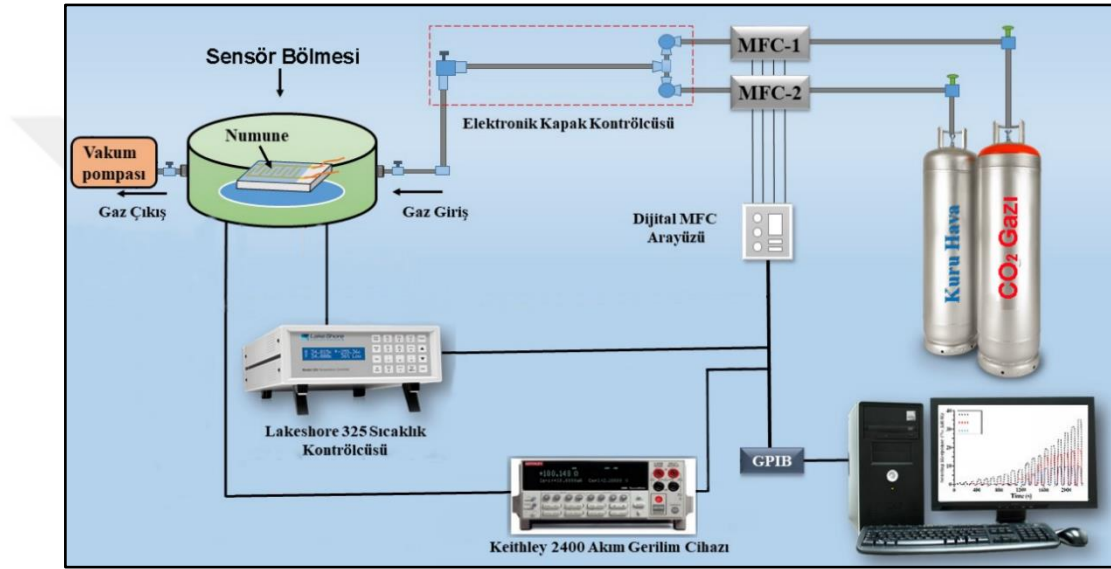
Fotoğraf 5.5 Shimadzu UV-Mini 1240 spektrometre

5.2.5 Gaz Algılama Analizi

Her bir numunenin hedef gaz olan CO₂ gazı algılama özelliklerinin belirlenmesi için Şekil 5.2’de verilen blok diyagrama sahip gaz algılama sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde MKS (MFC, mass flow controller) akış kontrolcülerini süpürücü gaz ve sızan gazın oranlarını belirlemede kullanılmıştır. Numune sıcaklığını belirlemede LakeShore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanılırken, akım değerlerinin ölçümü Keithley 2400 Sourcemeter ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sensör bölmesinin temizlenmesi ve içerideki gazın ortama kontrolsüz salınmasını engelleyen vakum pompası bulunan sistemde süpürücü gaz olarak kuru hava kullanılmıştır.

Numunelerin elektriksel ölçümlerinin alınabilmesi için numune yüzeyine gümüş pasta ile IDT kontak yapılmıştır. Üretilen numunelerin gaz ile etkileşime girmeden önce Akım-Gerilim (IV) grafiklerinin elde edilmesi, numune üzerine yapılan IDT kontakların ve cihaza yapılan bağlantıların doğruluğunun belirlenmesi için önemlidir. Bu sebeple sensör hücresine yerleştirilerek bağlantıları yapılan numuneler, öncelikle

kontakların doğru olduğunun belirlenmesi için Akım-Gerilim ölçümleri alınmıştır. IV ölçümleri sonucunda omik kontak elde edilmesi ile bağlantılardan emin olunup CO₂ gazı algılama ölçümlerine geçilmiştir. Bu aşamada öncelikle 50 ppm CO₂ gazı için farklı sıcaklıklarda ölçümler alınarak optimum çalışma sıcaklığı belirlenmiştir. Optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesinin ardından, bu sıcaklıkta numunelerin farklı gaz konsantrasyonlarında algılama özellikleri incelenmiştir. Bu aşamada 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm CO₂ gazı için ölçümler alınmıştır.



Şekil 5.2 Gaz sensör test sistemi

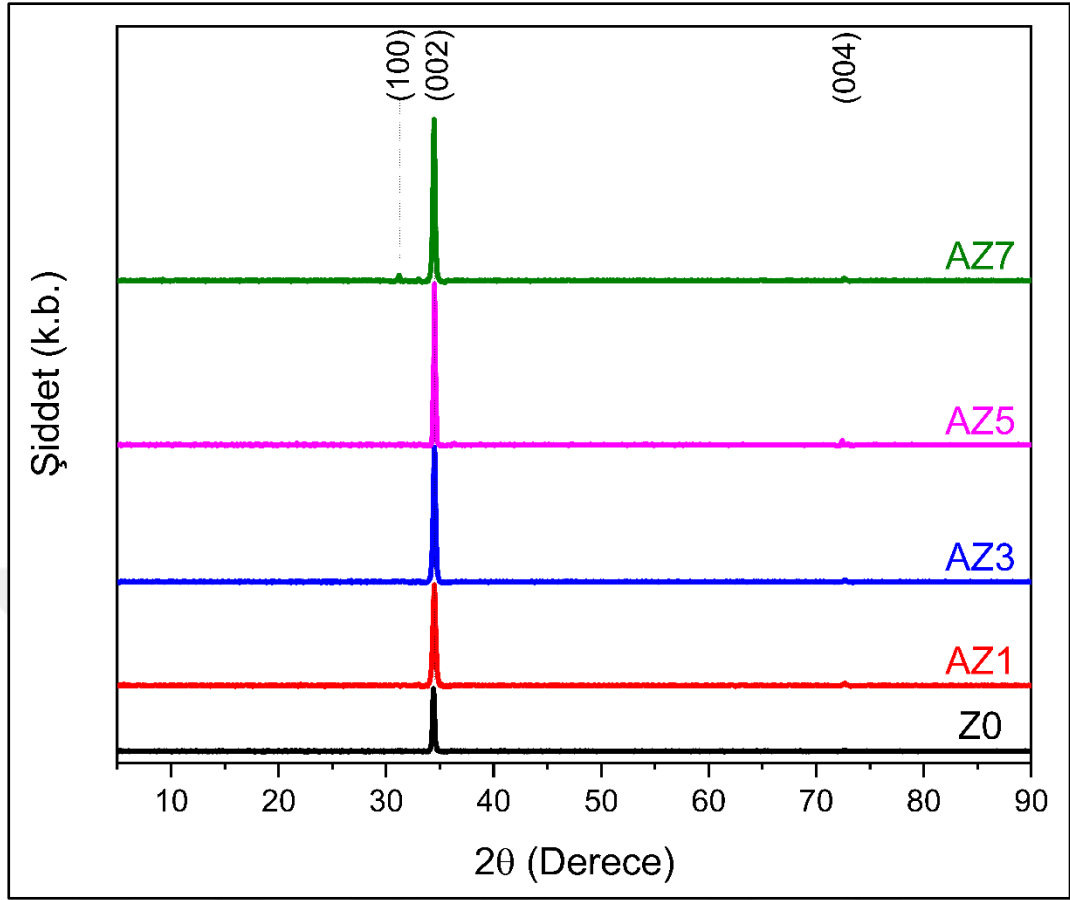
6. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

6.1 Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Çalışma kapsamında üretilen ZnO, Zn_{1-x}Al_xO, Zn_{1-x}Er_xO, Zn_{1-x}Ni_xO ve Zn_{1-x}Tb_xO (x= 0.01, 0.03, 0.05 ve 0.07) nanoçubuklarının yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri sırasıyla Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te verilmiştir. Kırınım desenleri ve buradan alınan değer kullanılarak hesaplanan (002) pikine ait 2θ ve FWHM, c örgü parametreleri ve tanecik boyutları gibi değerler Tablo 6.1'de verilmiştir.

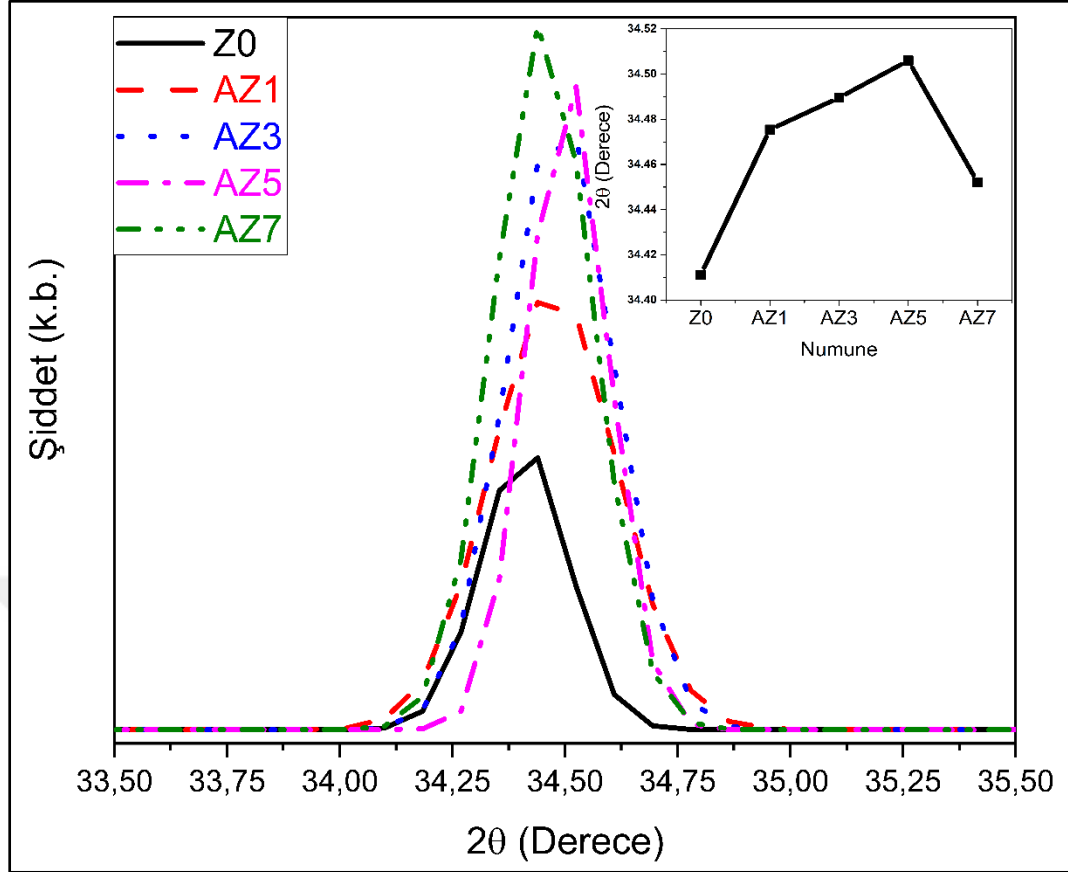
Elde edilen desenleri ve piklerin pozisyonları incelendiğinde, numunelerin hegzagonal ZnO wurtzite kristal yapıda oldukları saptanmıştır. Tüm numunelerde (002) piki baskın olarak, (004) piki ise zayıf pik olarak gözlenmektedir. En yüksek katkı oranı olan %7 katkılı numunelerde ise (100) piki de belirginleşmektedir. Bu durum kristal örgünün a yönünde genişlediğini ifade etmektedir. Yaklaşık 2θ=31° civarında beliren bu pik de hegzagonal ZnO wurtzite yapısına ait olup, a yöneliminde büyümeyi temsil etmektedir. Böylece, %5 katkıya kadar numunelerde sadece c yöneliminde büyüme sağlanırken, aynı koşullarda üretilmelerine rağmen %7 oranındaki katkılama işlemi ile a yöneliminde de büyüme meydana geldiği görülmüştür. Bununla birlikte, üretilen numunelerde katkılama ya da farklı bir unsurdan kaynaklı herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır.

Katkılama olmaksızın üretilen Z0 numunesine ait kırınım deseni incelendiğinde elde edilen (002) ve (004) piklerinin açısı değerleri sırasıyla 2θ=34,39 ve 72,64°'dir. Şekil 6.1 incelendiğinde, elde edilen kırınım deseninde alüminyumdan kaynaklı bir safsızlık olmadığı görülmektedir. Bu durum tüm Al⁺² iyonlarının kristal yapıya başarılı şekilde yerleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 6.1 Alüminyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri

Yapının kristalliliğinin bir göstergesi olan pik şiddetleri, alüminyum katkı oranı artışı ile artış göstermekte olup %7 katkı oranında azalma görülmüştür. Böylece yapının kristalliliğinin %7 katkı oranında düştüğü sonucu çıkarılmıştır. Pik şiddetlerindeki bu davranışın benzeri Hjiri vd. tarafından rapor edilmiştir (Hjiri vd. 2014). Tablo 6.1’de verilen kırınım açıları incelendiğinde genel olarak açı değerlerinin Al katkısı ile birlikte büyük değerlere kaydığı görülmektedir (Şekil 6.2). 74 pm iyonik yarıçapa sahip olan Zn^{+2} iyonlarının, 53 pm iyonik yarıçaplı Al^{+3} iyonları ile yer değiştirmesi kristal yapıda atomlar arası mesafenin düşmesine sebep olarak, kırınım açılarının yüksek değerlere kaymasına sebep olmuştur (Wang vd. 2010). Katkı ile birlikte kırınım açılarının büyük değerlere kaydığı durumlarda genellikle örgünün küçüldüğü/daraldığı öngörülmektedir.



Şekil 6.2 Alüminyum katkılı numunelerin (002) pikleri

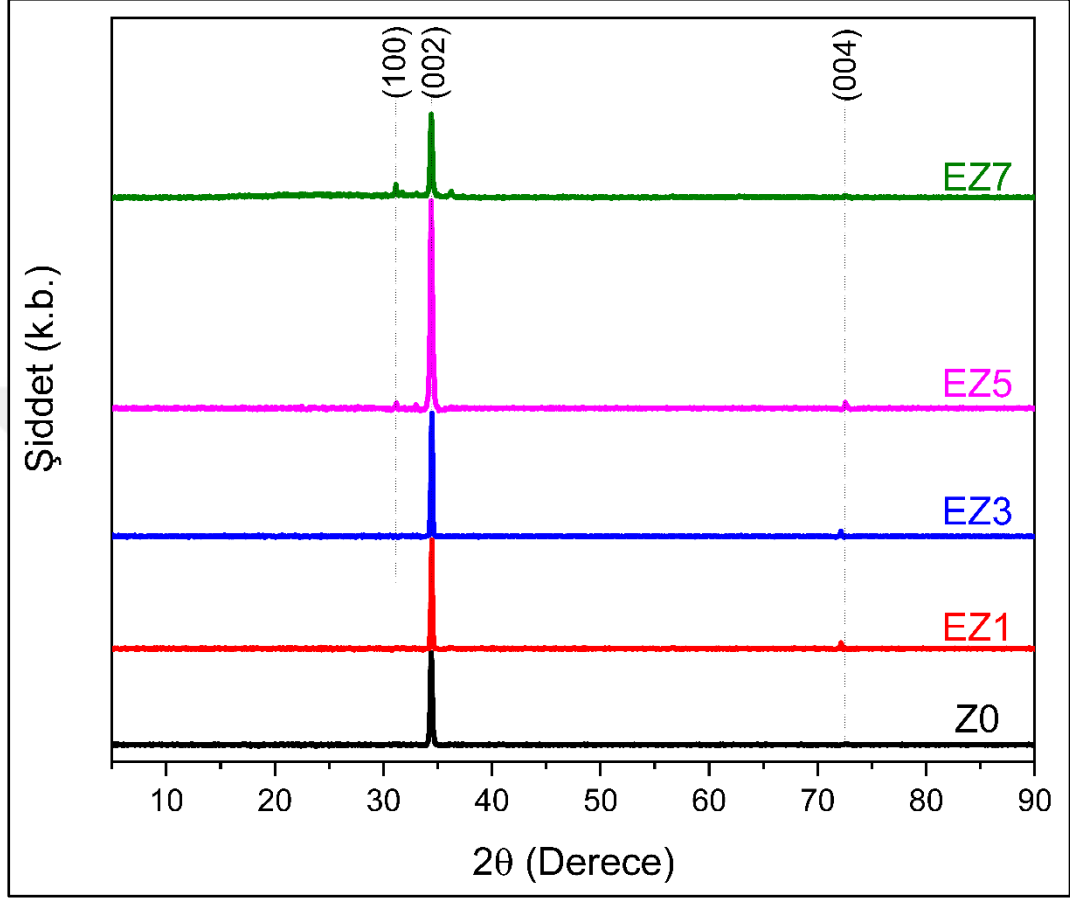
Katkısız üretilen Z0 numunesi için Scherer-Warren bağıntısı kullanılarak hesaplanan tanecik boyutu değeri 34,99 nm olarak bulunmuşken, katkı oranı artışı ile tanecik boyutlarında değişimler gözlenmiştir. En düşük katkıda (%1 Al) tanecik boyutu 30,97 olarak hesaplanırken, artan katkı oranı ile bu değer %3 ve %5 katkılarda sırasıyla 35,58 ve 39,93 nm olarak hesaplanmıştır. En yüksek katkılı numunede ise bu değer 32,6 nm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.1 Alüminyum katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar

Numune	2θ ₍₀₀₂₎ (°)	FWHM ₍₀₀₂₎ (°)	c (Å)	D (nm)
Z0	34,411	0,229	5,208	34,99
AZ1	34,475	0,325	5,199	30,97
AZ3	34,490	0,273	5,197	35,58
AZ5	34,506	0,208	5,194	39,93
AZ7	34,452	0,255	5,202	32,63

ZnO nanoçubuklara yapılan alüminyum katkısının, kristal yapıda meydana getirdiği değişikliklerin incelendiği bu bölümde görülmüştür ki; katkı işlemi sonucunda

yapıda safsızlık oluşmamış, pik açılarında yüksek değerlere kayma görülmüş, tanecik boyutu değerlerinde ise değişimler meydana gelmiştir.



Şekil 6.3 Erbiyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri

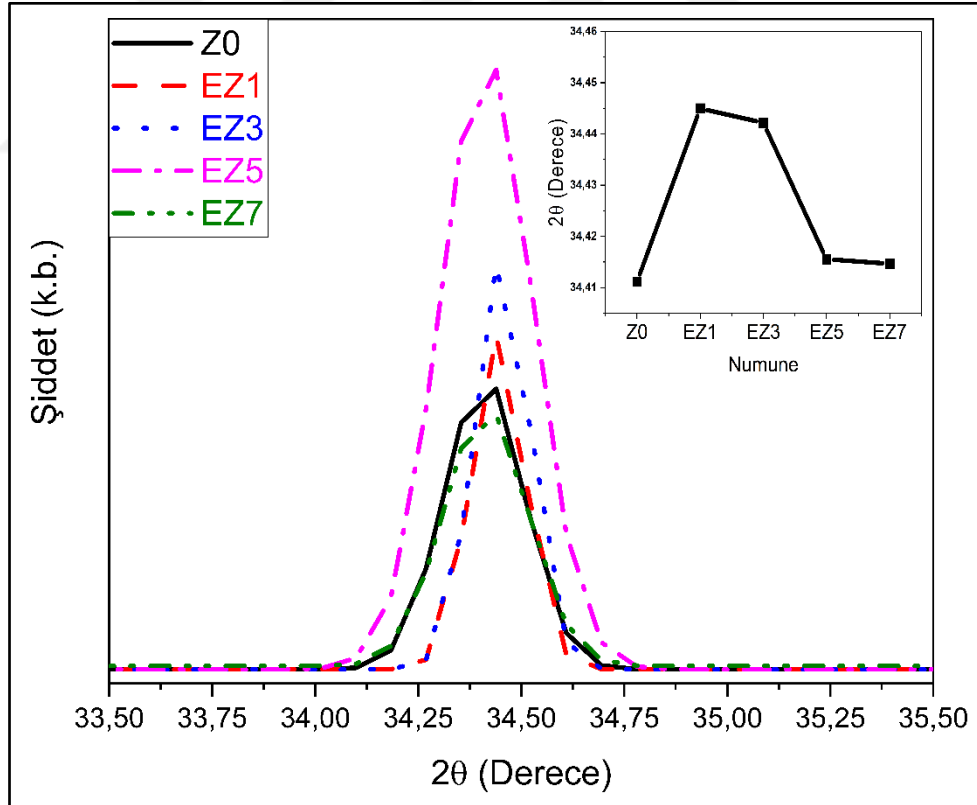
Erbiyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri Şekil 6.3'te verilmiştir. Elde edilen kırınım deseninde erbiyum kaynaklı bir safsızlık piki olmadığı görülmektedir. Bu durumda tüm Er^{+3} iyonlarının kristal yapıya başarılı şekilde yerleştirildiğini söylenebilir. Ayrıca, %7 katkılı numune haricinde görülen pik şiddeti artışı yapının kristalliliğinin arttığını göstermiştir.

Tablo 6.5'te erbiyum katkılı numunelerin X-ışını kırınımı analizinden elde edilen verilerine yer verilmiştir. Elde edilen açı değerlerinde, Er katkısıyla birlikte küçük değerlere kayma görülmüştür (Şekil 6.4). İyonik yarıçap değeri 103 pm olan Er^{+3} iyonları ile 74 pm iyonik yarıçaplı Zn^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi kristal yapıda atomlar arası mesafelerde artışa yol açmış ve böylece kırınım açıları küçük açılara kaymıştır (Luo vd. 2010).

Tablo 6.2 Erbiyum katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar

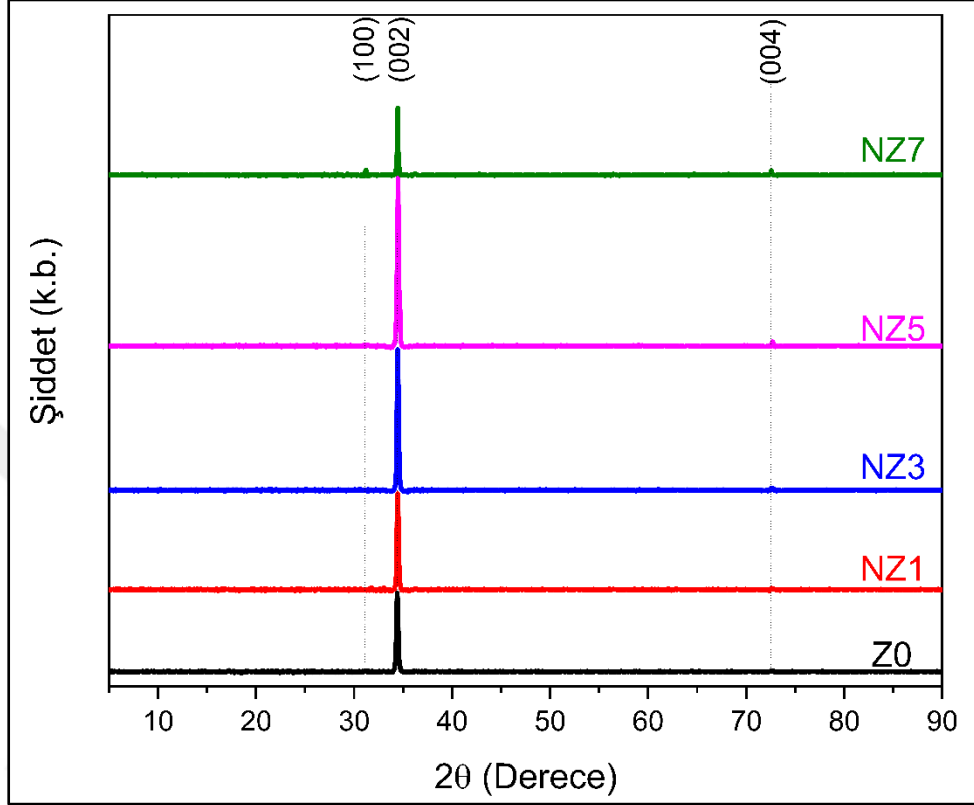
Numune	$2\theta_{(002)}$ (°)	FWHM ₍₀₀₂₎ (°)	c (Å)	D (nm)
Z0	34,411	0,229	5,208	34,99
EZ1	34,447	0,156	5,203	53,45
EZ3	34,444	0,167	5,203	49,73
EZ5	34,416	0,263	5,208	37,61
EZ7	34,415	0,235	5,208	33,77

X-ışınları kırınımı analizinden hesaplanan tanecik boyutu değerleri EZ1, EZ3, EZ5 ve EZ7 numuneleri için sırasıyla 53,45, 49,73, 37,61 ve 33,77 nm olarak hesaplanmıştır. Tanecik boyutu değerleri incelendiğinde görülmüştür ki; %1 katkı ile birlikte Z0 numunesine kıyasla oldukça yüksek değerlere çıkan tanecik boyutu değerleri katkı oranı artışıyla azalmıştır. Bu durumun katkı elementi atomlarının tane sınırlarına kayması sonucu gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir (Ahammed vd. 2018).



Şekil 6.4 Erbiyum katkılı numunelerin (002) pikleri

Burada değerlendirilen sonuçlar ile, ZnO nanoçubukların kristal yapısında safsızlık oluşturmaksızın erbiyum katkılı ZnO nanoçubukların üretilebildiği görülmüştür.



Şekil 6.5 Nikel katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri

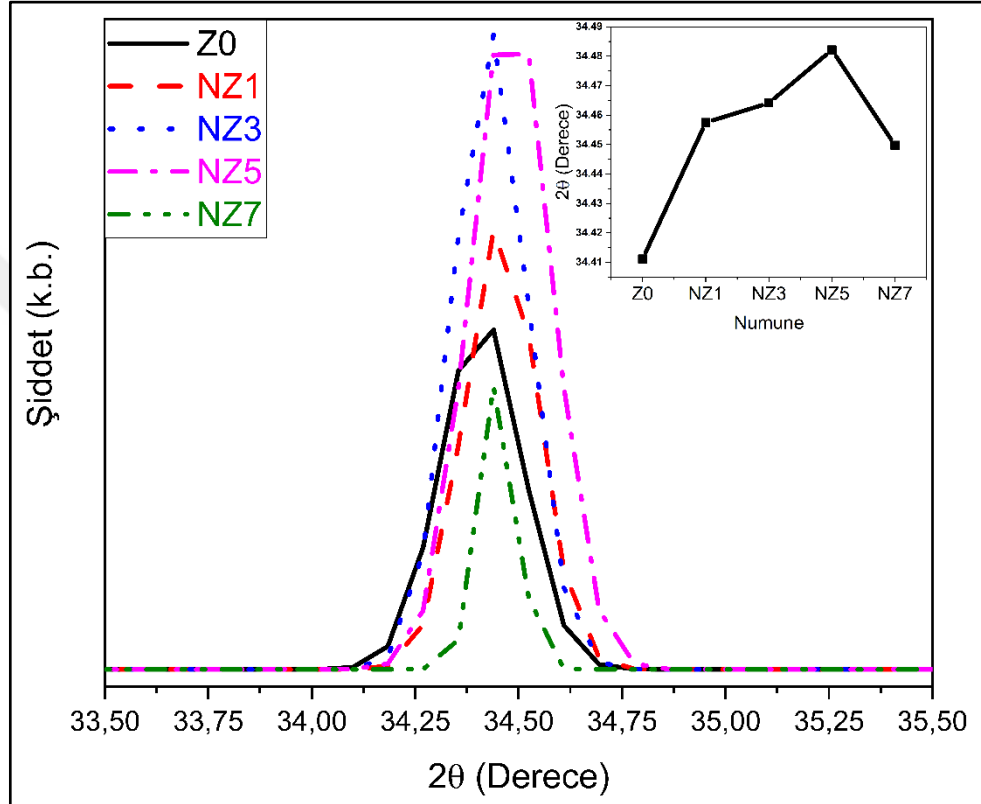
Şekil 6.5'te nikel katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınımları verilmiştir. Kırınım desenleri incelendiğinde, nikel katkısından kaynaklı bir herhangi bir safsızlığın görülmemesi, Ni^{+2} iyonlarının kristal yapıya başarılı şekilde yerleştirildiğini göstermektedir.

Tablo 6.3 Nikel katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar

Numune	$2\theta_{(002)}$ (°)	$\text{FWHM}_{(002)}$ (°)	c (Å)	D (nm)
Z0	34,411	0,22883	5,208	34,99
NZ1	34,457	0,20606	5,201	40,36
NZ3	34,464	0,207	5,201	49,09
NZ5	34,482	0,2267	5,198	58,43
NZ7	34,450	0,10502	5,203	40,57

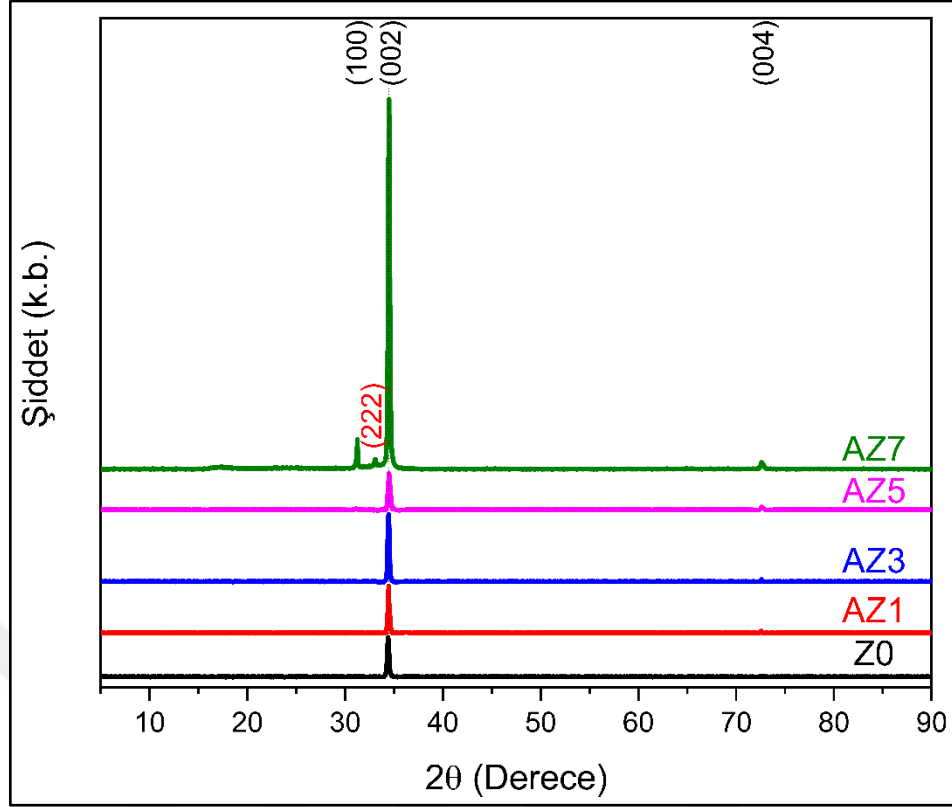
Şekil 6.5'ten açıkça görülmektedir ki; nikel katkısı kırınım piklerinin şiddetlerini arttırmış ve bu artış %7 nikel katkılı numune haricinde tüm numunelerde belirgin şekilde görülmektedir. Yapın kristalliğinin bir göstergesi olarak alınabilecek pik

şiddetlerindeki bu davranış alüminyum katkılı numunelerde de görülmüştür. Tablo 6.3'te nikel katkılı numunelerin, kırınım açıları, FWHM değerleri, c örgü parametreleri ve tanecik boyutları verilmiştir. Açı değerlerinin Al katkılı numunelerde olduğu gibi, Ni katkı oranı artışıyla birlikte büyük değerlere kaydığı görülmektedir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 Nikel katkılı numunelerin (002) pikleri

70 pm iyonik yarıçapa sahip Ni^{+2} iyonlarının, 74 pm iyonik yarıçaplı Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi kristal yapıda atomlar arası mesafenin düşmesine ve kırınım açılarının yüksek değerlere kaymasına sebep olmuştur. Böylece, c örgü parametresi değerlerinde azalma ve tanecik boyutu değerinde katkısız numuneye göre artış görülmüştür.



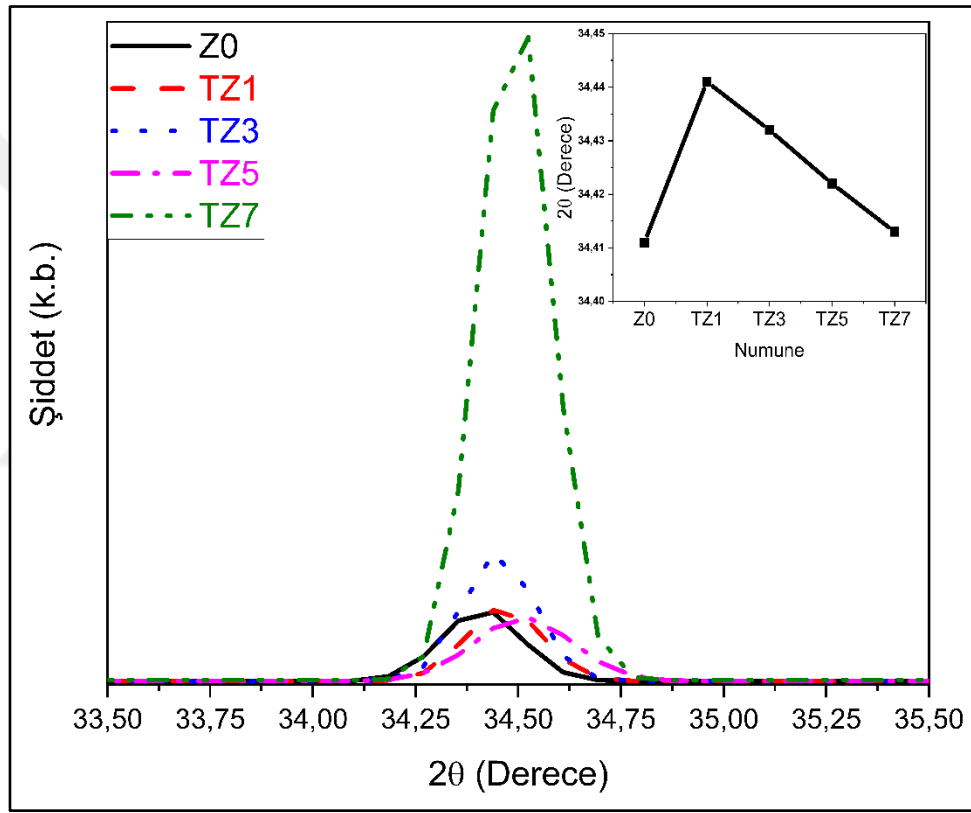
Şekil 6.7 Terbiyum katkılı ZnO nanoçubukların X-ışınları kırınım desenleri

Terbiyum katkılı numunelere ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 6.7’de verilmiş olup, %7 Tb katkılı numune dışındaki numunelerde safsızlık pikine rastlanmamıştır. Elde edilen kırınım deseninde TZ7 numunesinde terbiyum kaynaklı (222) safsızlık pikine rastlanmıştır. Bu durumda tüm TZ7 numunesi haricinde tüm numunelerde Tb^{+3} iyonlarının kristal yapıya başarılı şekilde yerleştirildiğini söylenebilir.

Tablo 6.4 Terbiyum katkılı numunelerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar

Numune	$2\theta_{(002)}$ (°)	$FWHM_{(002)}$ (°)	c (Å)	D (nm)
Z0	34,411	0,22883	5,208	34,99
TZ1	34,441	0,21243	5,204	44,03
TZ3	34,432	0,2062	5,205	40,33
TZ5	34,422	0,26079	5,207	39,79
TZ7	34,413	0,20266	5,208	35,08

Terbiyum katkılı numunelerin X-ışını kırınımı analizinden elde edilen verilerine Tablo 6.4'te verilmiştir. Tb katkısıyla birlikte kırınım piklerinin küçük değerlere kaydığı görülmüştür (Şekil 6.8). İyonik yarıçap değeri 118 pm olan Tb^{+3} iyonları ile 74 pm iyonik yarıçaplı Zn^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi kristal yapıda atomlar arası mesafelerde artışa yol açmış ve böylece kırınım açıları küçük açılara kaymıştır. X-ışınları kırınımı analizinden hesaplanan tanecik boyutu değerleri TZ1, TZ3, TZ5 ve TZ7 numuneleri için sırasıyla 44,03, 40,33, 39,79 ve 35,08 nm olarak hesaplanmıştır.

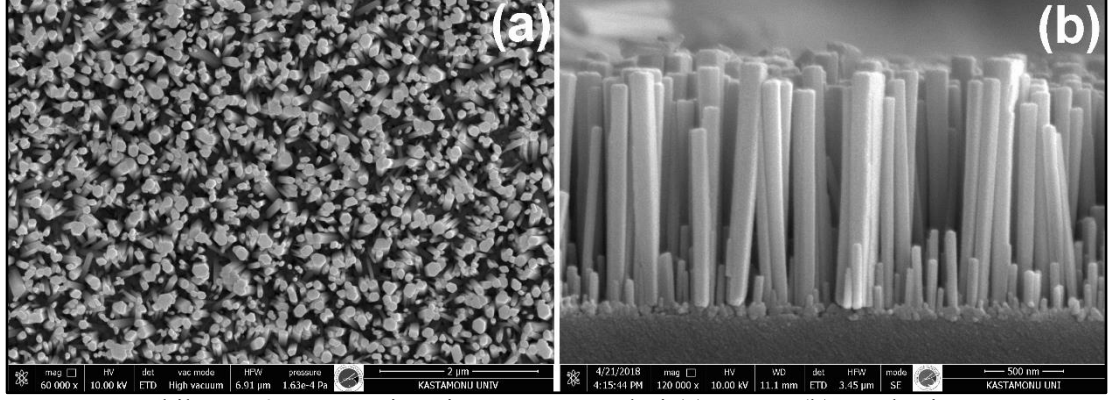


Şekil 6.8 Terbiyum katkılı numunelerin (002) pikleri

6.2 Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi

Üretilen numunelerin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden faydalanılmıştır. Nanoçubukların genel olarak homojen dağılımlar, sıklıkları ve şekillerinin hegzagonal olduğu taramalı elektron mikroskobundan elde edilen sonuçlardan görülmektedir.

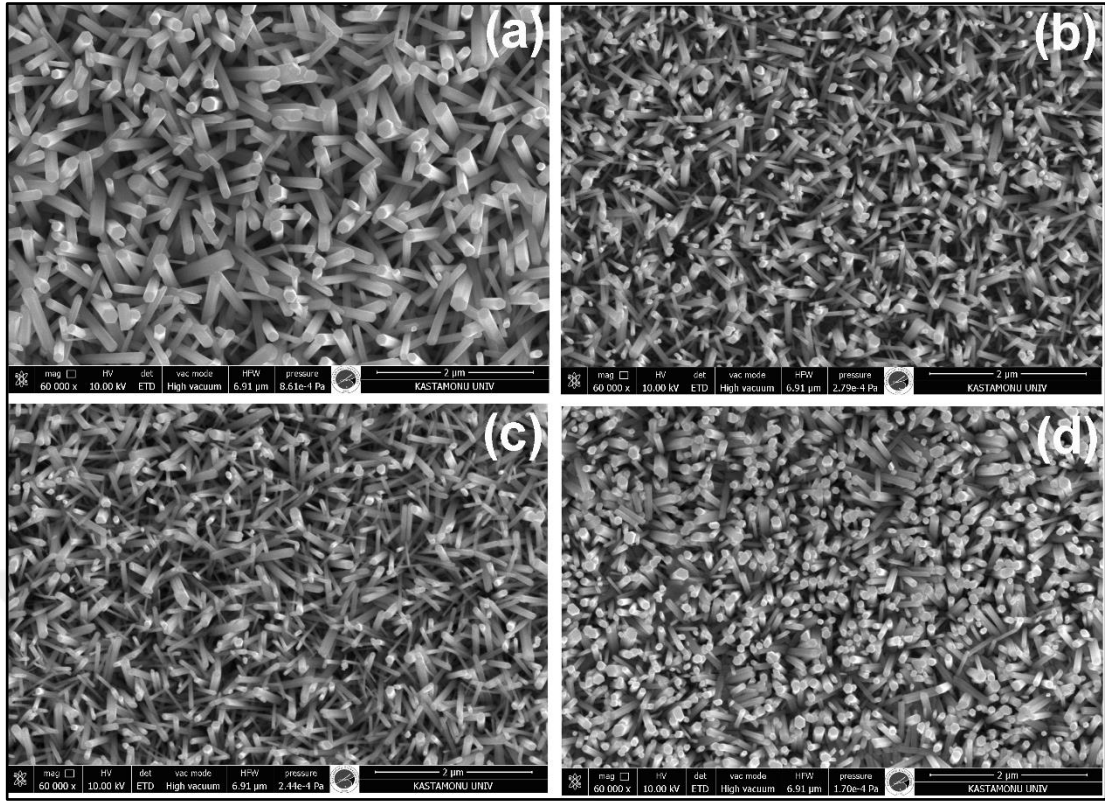
Katkısız olarak üretilen Z0 numunesine ait tepeden ve yan kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 6.9'da verilmiştir.



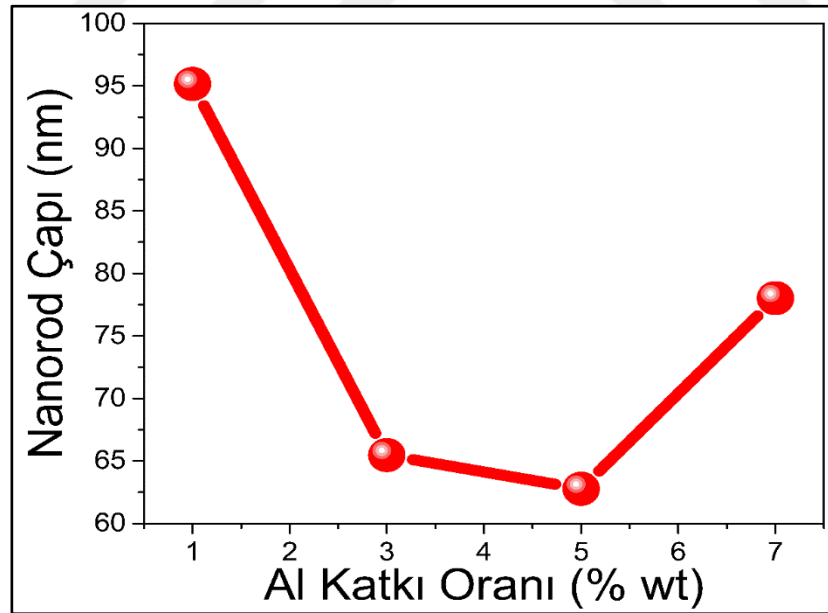
Şekil 6.9 Z0 numunesine ait SEM görüntüleri (a) üstten, (b) yan kesitten

Z0 numunesinin SEM analizinden elde edilen ortalama nanoçubuk çapı 65,01 nm, ortalama boyları ise 1,3 μm 'dir. Alüminyum katkılı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.10'da verilmiştir. Katkılı numunelerde nanoçubuk boyunun hesaplandığı yan kesit görüntüsü alınmadığından yalnızca yüzey görüntüleri verilmiş olup, buna bağlı olarak da yalnızca ortalama nanoçubuk çapları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama ile AZ1, AZ3, AZ5 ve AZ7 numunelerin ortalama çaplarının sırasıyla 95,15, 65,47, 62,77 ve 78,02 nm olduğu hesaplanmıştır (Şekil 6.11). Alüminyum katkılı numunelerin nanoçubuk çapında görülen azalma literatürde de görülmüştür (Ismael vd., 2017).

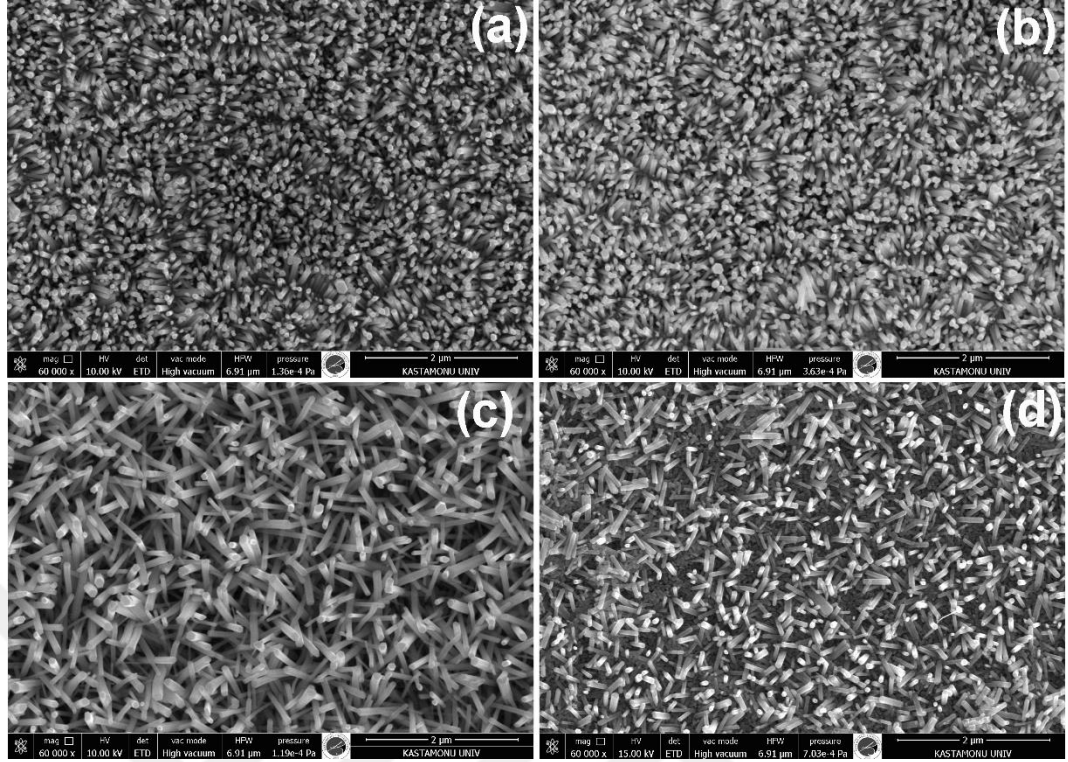
Şekil 6.12'de verilen SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir ki, Er katkısı artışı ile numune yüzeyindeki nanoçubuk yoğunluğu azalmaktadır. EZ7 numunesinde yüzeydeki nanoçubuklar, çekirdek tabaka görünecek kadar seyrek olmuş ve ayrıca dikliklerini kaybederek çoğunluğu yüzeye yatmıştır. EZ7 numunesinin X-ışınları kırınım deseninde pik şiddetlerinin oldukça düşük olduğu görülmüştü bu durumun yüzeye tutunmayan nanoçubuklardan kaynaklı olduğu düşünülebilir. Erbiyum katkılı numunelerin nanoçubuk çapları EZ1, EZ3, EZ5 ve EZ7 için sırasıyla 52,50, 54,51, 68,97 ve 55,62 nm şeklindedir (Şekil 6.13).



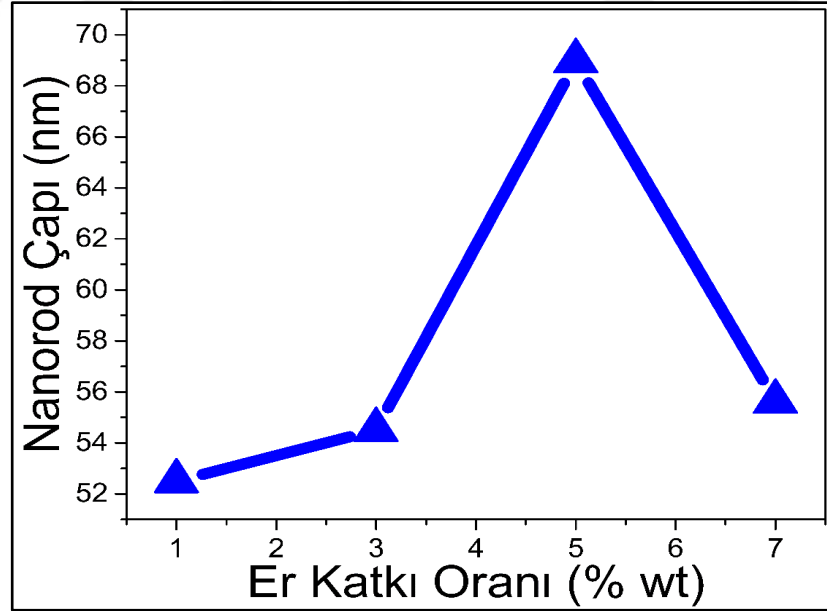
Şekil 6.10 Al katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) AZ1, (b) AZ3, (c) AZ5 ve (d) AZ7



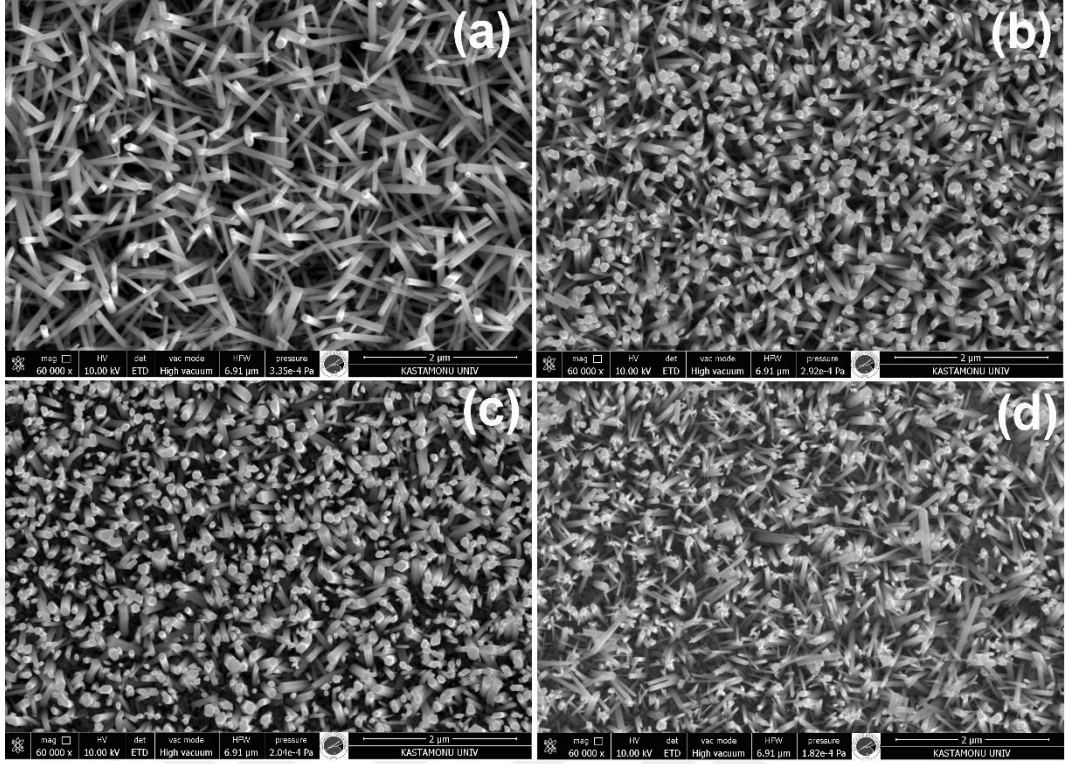
Şekil 6.11 Al katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları



Şekil 6.12 Er katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) EZ1, (b) EZ3, (c) EZ5 ve (d) EZ7

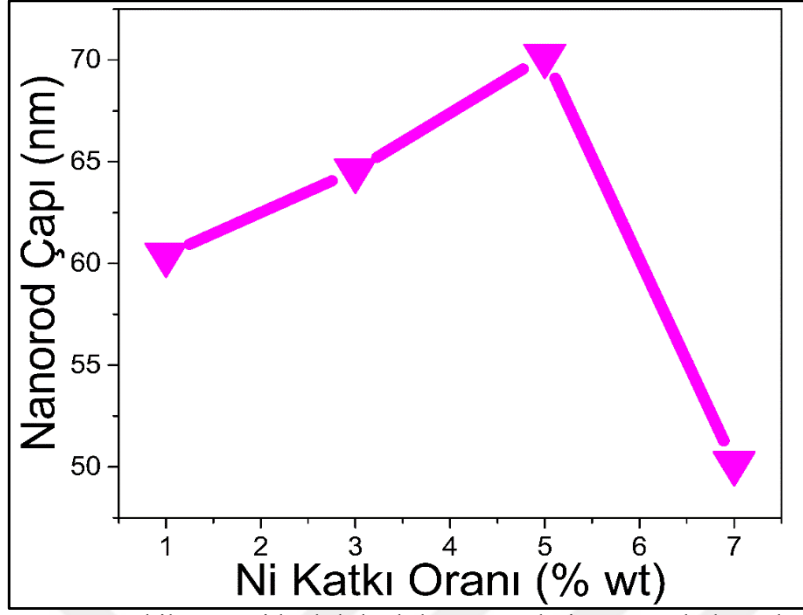


Şekil 6.13 Er katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları

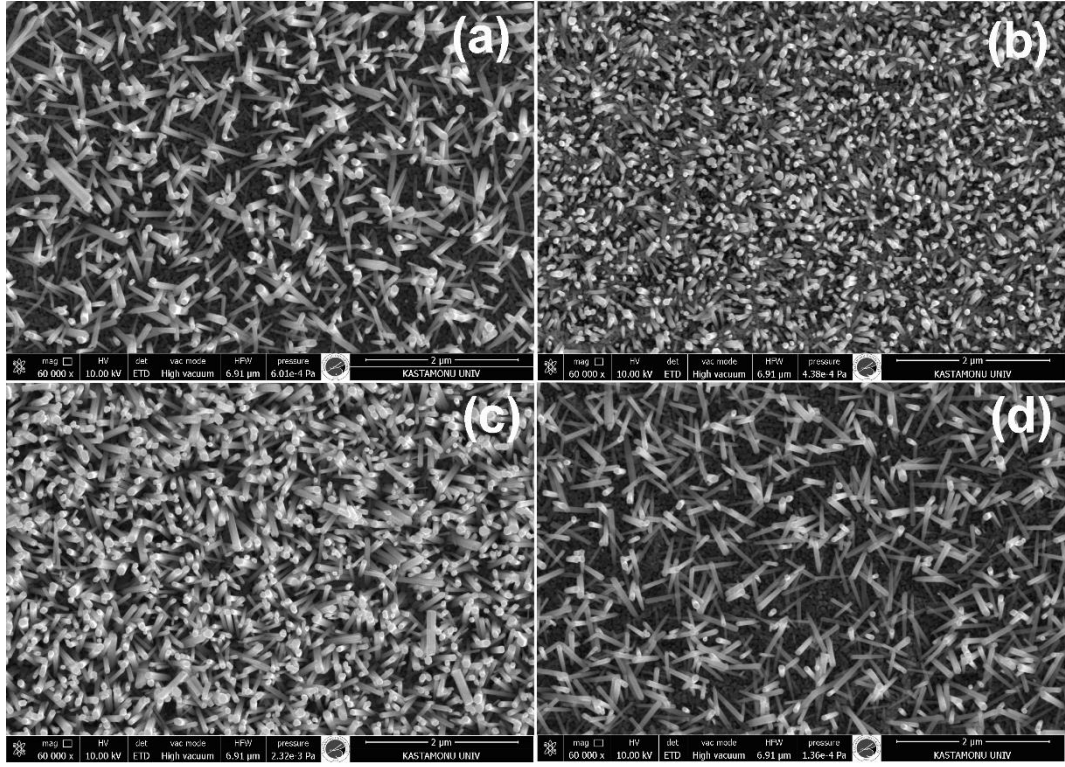


Şekil 6.14 Ni katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) NZ1, (b) NZ3, (c) NZ5 ve (d) NZ7

Nikel katkılı numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.14’te verilmiştir. Nikel katkısıyla nanoçubuk çaplarında değişimler meydana gelmiş ve NZ1, NZ3, NZ5 ve NZ7 numunelerinin nanoçubuk çapları sırasıyla 60,43, 64,57, 70,21 ve 50,18 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.15). Böylece katkı oranı artışının nanoçubuk çapını arttırdığı görülmüştür. Burada dikkati çeken bir diğer husus ise NZ7 numunesinin yüzeyinde tutunan nanoçubukların seyrek oluşudur. EZ7 numunesine görece daha az olsa da NZ7 numunesinde de çekirdek tabaka görünmektedir. X-ışınları kırınımında NZ7 numunesinin (002) pikinin diğer numunelere göre düşük şiddette yansıma vermiş olması bu durumu açıklar niteliktedir.



Şekil 6.15 Ni katkılı katkılı numunelerin nanoçubuk çapları

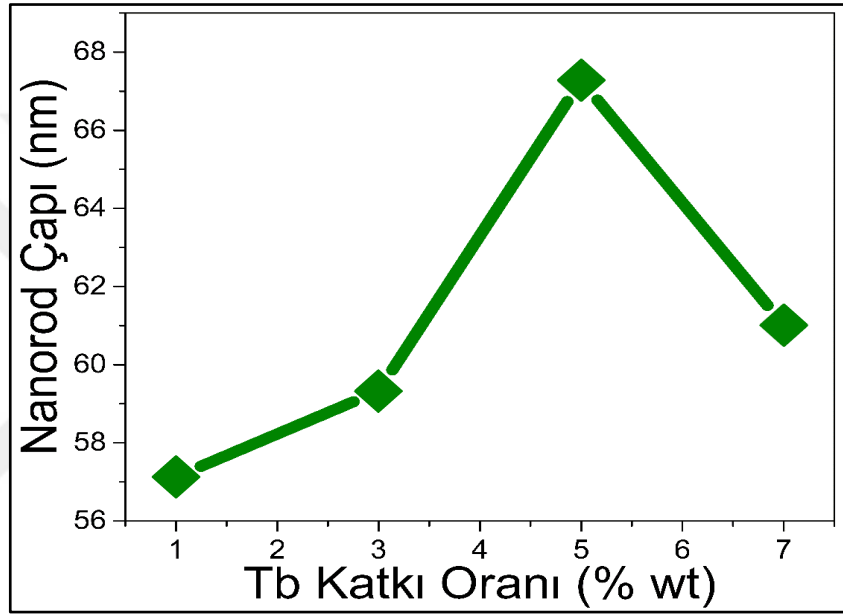


Şekil 6.16 Tb katkılı numunelerin SEM görüntüleri; (a) TZ1, (b) TZ3, (c) TZ5 ve (d) TZ7

Şekil 6.16'da terbiyum katkılanmış ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri verilmiştir. Bu grupta üretilen numunelerden bazılarının diğerlerine göre oldukça seyrek nanoçubuklara sahip olduğu görülmektedir. TZ1 ve TZ7 numunelerinde daha da seyrek olduğu göze çarpan nanoçubukların TZ5 numunesinde alışla gelmiş yoğunlukta oldukları görülmektedir. TZ1, TZ3, TZ5 ve TZ7 numunelerin ortalama

nanoçubuk çapları sırasıyla 57,13, 59,32, 67,28 ve 61,01 nm şeklinde ölçülmüştür (Şekil 6.17). Tablo 6.5'te tüm numunelere ait ortalama nanoçubuk çapları verilmiştir.

Üretilen numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen nanoçubuk çapı değeri ortalamaları 100 nm'nin altındadır. Bu durum numuneleri nano mertebesinde değerlendirmeye olanak tanımaktadır. 100nm'nin üzerinde çap değerine sahip numunelerin mikroçubuk olarak isimlendirilmesi gerekmektedir.



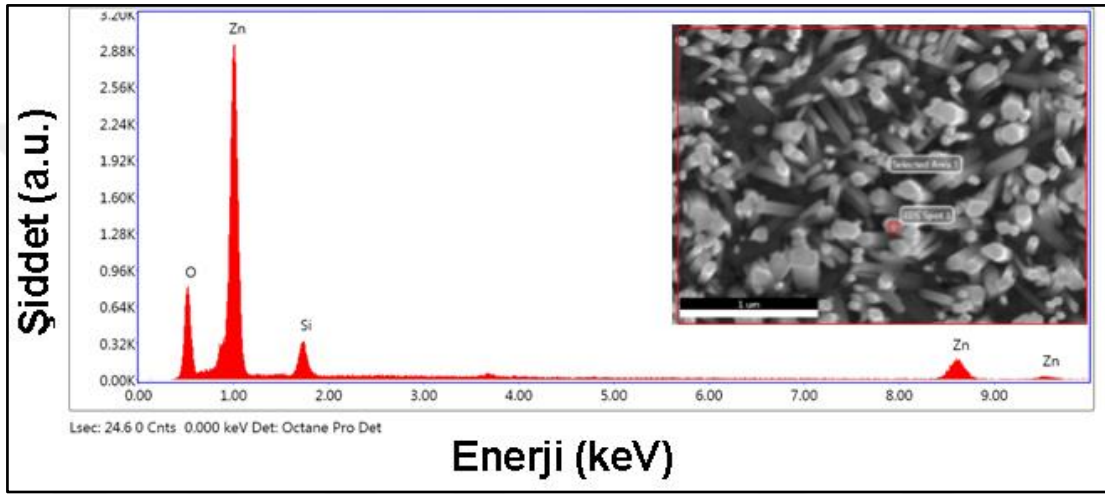
Şekil 6.17 Tb katkılı katkı numunelerin nanoçubuk çapları

Tablo 6.5 Üretilen numunelerin SEM analizinden elde edilen ortalama nanoçubuk çapları

Numune	NR çapı (nm)	Numune	NR çapı (nm)
Z0	65,01	NZ1	60,43
AZ1	95,15	NZ3	64,57
AZ3	65,47	NZ5	70,21
AZ5	62,77	NZ7	50,18
AZ7	78,02	TZ1	57,13
EZ1	52,50	TZ3	59,32
EZ3	54,51	TZ5	67,28
EZ5	68,97	TZ7	61,01
EZ7	55,62		

6.3 Elemental Konsantrasyonunun İncelenmesi

Çalışma kapsamında üretilen Al, Er, Ni ve Tb katkılı nanoçubukların elemental dağılımlarının ve oranlarının incelenmesi için EDX analizi yapılmıştır. Bu analiz ile yapı içerisinde safsızlık olup olmadığı belirlenebilmektedir. EDX ölçümlerinden enerji-şiddet grafiği ve bu grafikten elde edilen dağılım oranları tablosu oluşturulmaktadır.

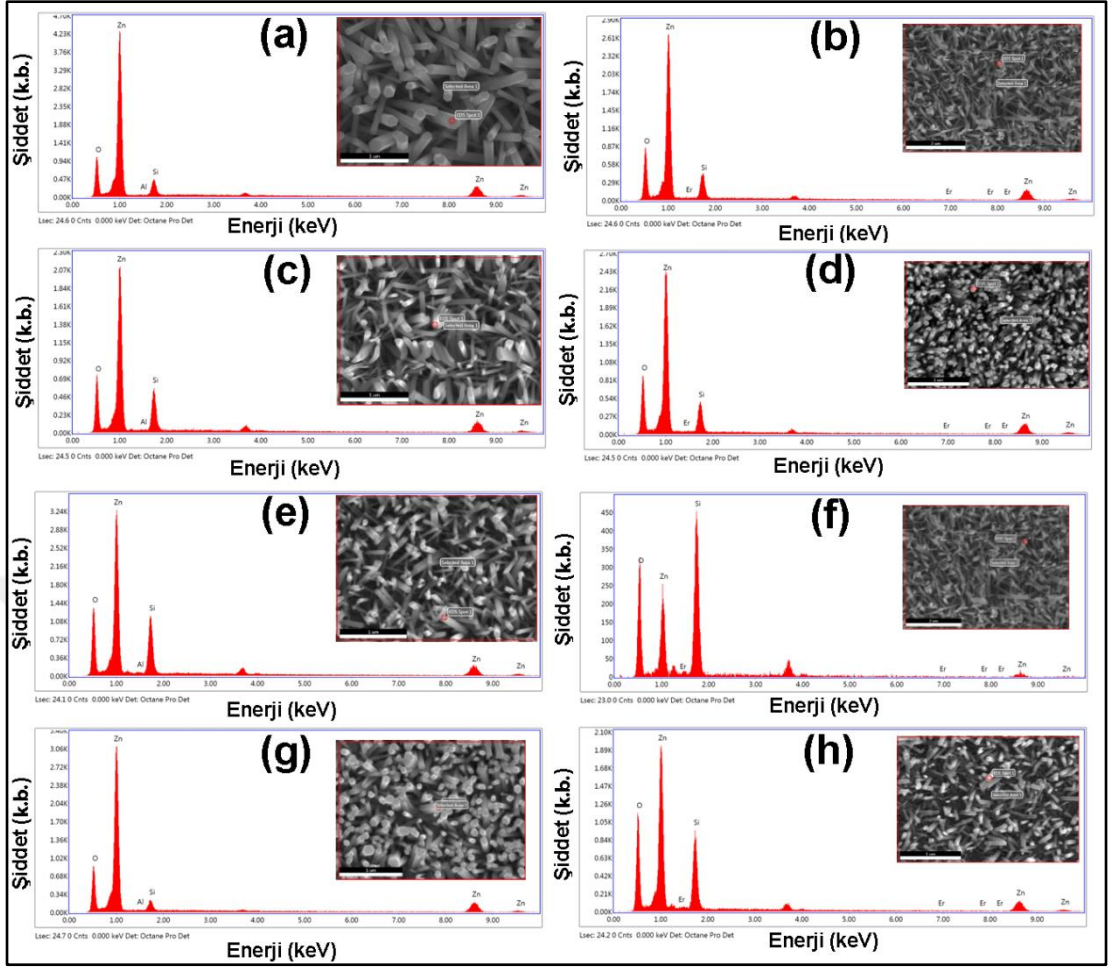


Şekil 6.18 Z0 numunesine ait EDX spektrumu

Şekil 6.18’de Z0 numunesine ait EDX spektrumu verilmiş olup bu spektrumda silisyum, oksijen ve çinko elementleri işaretlenmiştir. Burada belire şiddetçe yüksek Si piki numunelerin üzerinde büyütüldü cam altlıktan kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.6 Z0 numunesinin elemental konsantrasyonu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
O K	23,32	52,74	281,37
Si K	6,57	8,46	130,48
Zn K	70,11	38,8	138,06



Şekil 6.19 Al ve Er katkılı numunelere ait EDX spektrumu; (a) AZ1, (b) EZ1, (c) AZ3, (d) EZ3. (e) AZ5, (f) EZ5, (g) AZ7 ve (h) EZ7

Alüminyum ve erbiyum katkılı numunelerin EDX spektrumları Şekil 6.19’da birlikte verilmiştir. Z0 numunesinde olduğu gibi burada da cam altlıktan kaynaklanan Si piki görülmektedir. Alüminyum katkılı numunelerin EDX sonuçlarının ağırlık ve atomik olarak yüzdelik değerleri Tablo 6.7’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde alüminyum katkı oranının her bir numunede artış gösterdiği görülebilmektedir. Bu sonuçlarla, numune üretiminde katkı oranı artışının başarılı şekilde gerçekleştirildiği ispatlanmıştır.

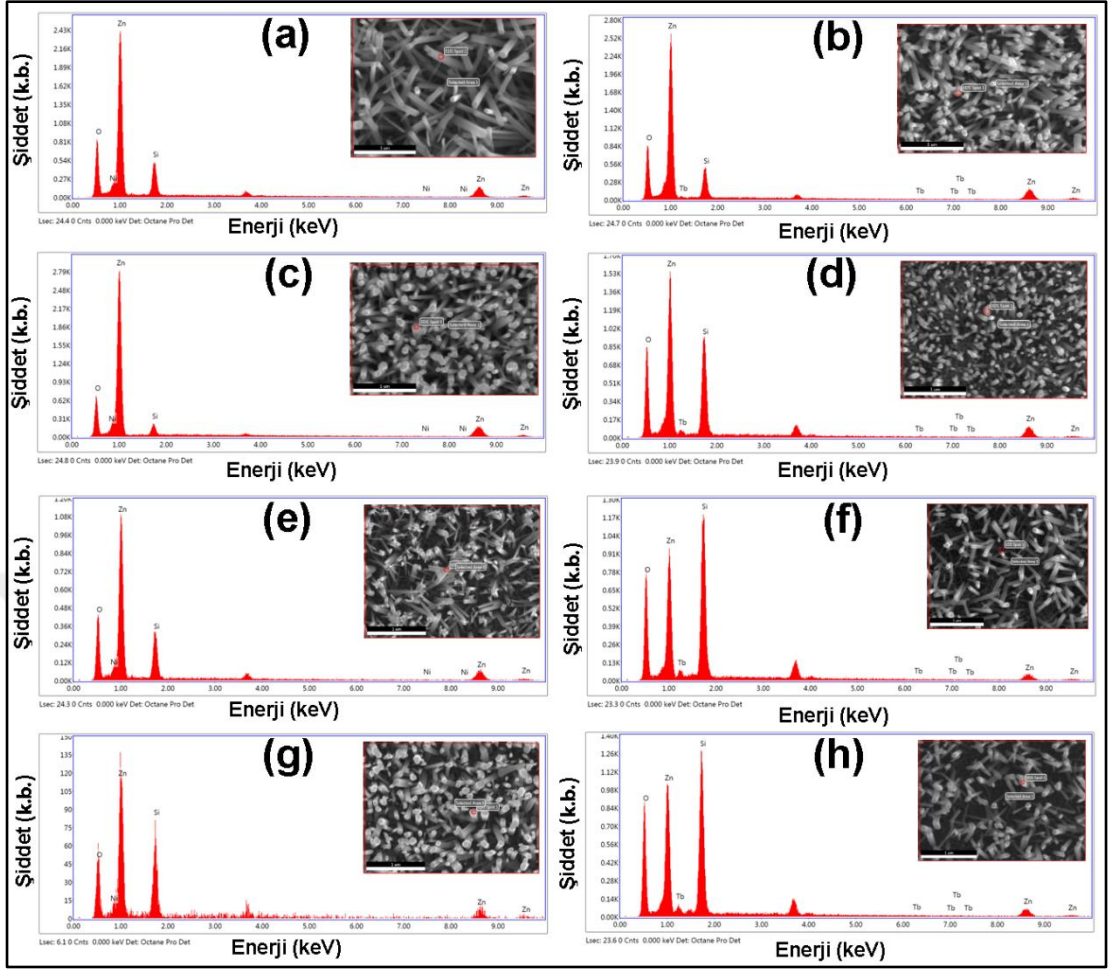
Tablo 6.7 Alüminyum katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları

AZ1				AZ3			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Al K	0,19	0,27	4,15	Al K	0,32	0,45	5,35
O K	19,3	46,95	330,05	O K	18,5	44,05	223,8
Si K	6,14	8,5	174,14	Si K	10,58	14,35	222
Zn K	74,37	44,27	214,93	Zn L	70,6	41,15	794,99
AZ5				AZ7			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Al K	0,63	0,96	13,05	Al K	0,43	0,51	10,65
O K	17,18	44,37	280,62	O K	25,81	52,37	441,95
Si K	3,22	4,73	85,21	Si K	15,9	18,38	488,84
Zn L	78,98	49,94	1,190,45	Zn K	57,86	28,73	162,05

Erbiyum katkılı numuneler için elde edilen elemental analiz sonuçları Tablo 6.8’de verilmiştir. Bu sonuçlarda Erbiyum katkı oranı atomik ve ağırlıkça artış göstererek, katkı oranı artışına uymuştur. EDX sonuçlarının katkı oranları ile birebir aynı olmaması, bu yöntemin düşük kimyasal oranları belirlemede yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.8 Erbiyum katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları

EZ1				EZ3			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Er L	0,68	0,15	1,82	Er L	1,02	0,18	2,96
O K	23,19	51,84	275,01	O K	19,65	47,1	287,45
Si K	8,77	11,17	175,12	Si K	7,88	10,76	194,33
Zn K	67,35	36,84	131,54	Zn L	71,45	41,96	947,14
EZ5				EZ7			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Er L	1,14	0,23	0,53	Er L	1,2	0,28	3,34
O K	41,75	61,6	106,34	O K	25,61	52,92	373,85
Si K	36,74	30,81	202,86	Si K	14,66	17,21	379,56
Zn K	20,37	7,35	8	Zn L	58,52	29,59	730,51



Şekil 6.20 Ni ve Tb katkılı numunelere ait EDX spektrumu; (a) NZ1, (b) TZ1, (c) NZ3, (d) TZ3. (e) NZ5, (f) TZ5, (g) NZ7 ve (h) TZ7

Şekil 6.20’de nikel ve terbiyum katkılı numunelere ait EDX spektrumları birlikte verilmiştir. Bu spektrumlarda Zn, O, Si ve katkı elementi dışında işaretli pik bulunmamaktadır. İşaretli olmayıp şiddeti belirgin olan pikin tüm numunelerde görünmesinden dolayı, saf sudan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Elemental konsantrasyonları Tablo 6.9’da verilen nikel katkılı numunelerin katkı oranlarındaki artış görülmektedir. En düşük nikel katkısı ağırlıkça %0,46 oranında iken en yüksek değer 2,42’dir.

Tablo 6.9 Nikel katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları

NZ1				NZ3			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Ni K	0,46	0,3	2,32	Ni K	0,73	0,54	3,77
O K	19,17	45,87	270,91	O K	15,1	40,87	212,61
Si K	8,7	11,85	208,75	Si K	3,23	4,99	74,22
Zn L	71,68	41,98	915,77	Zn L	80,93	53,61	1062,90
NZ5				NZ7			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Ni K	1,07	0,67	2,63	Ni K	2,42	1,3	3,03
O K	20,71	47,29	144,69	O K	26,13	51,39	75,42
Si K	11,24	14,62	136,01	Si K	20,23	22,66	109,07
Zn L	66,98	37,43	411,71	Zn K	51,22	24,65	24,21

Terbiyum katkılı numuneleri için Tablo 6.10’da verilen değerler incelendiğinde katkılama işleminin başarılı şekilde gerçekleştirilmiş olduğu görülmektedir. Ağırlıkça Tb katkı oranının TZ1 numunesinde 0,63 iken TZ7 numunesinde bu değer artarak 1,62’ye çıkmıştır.

Tablo 6.10 Terbiyum katkılı numunelerin elemental konsantrasyonları

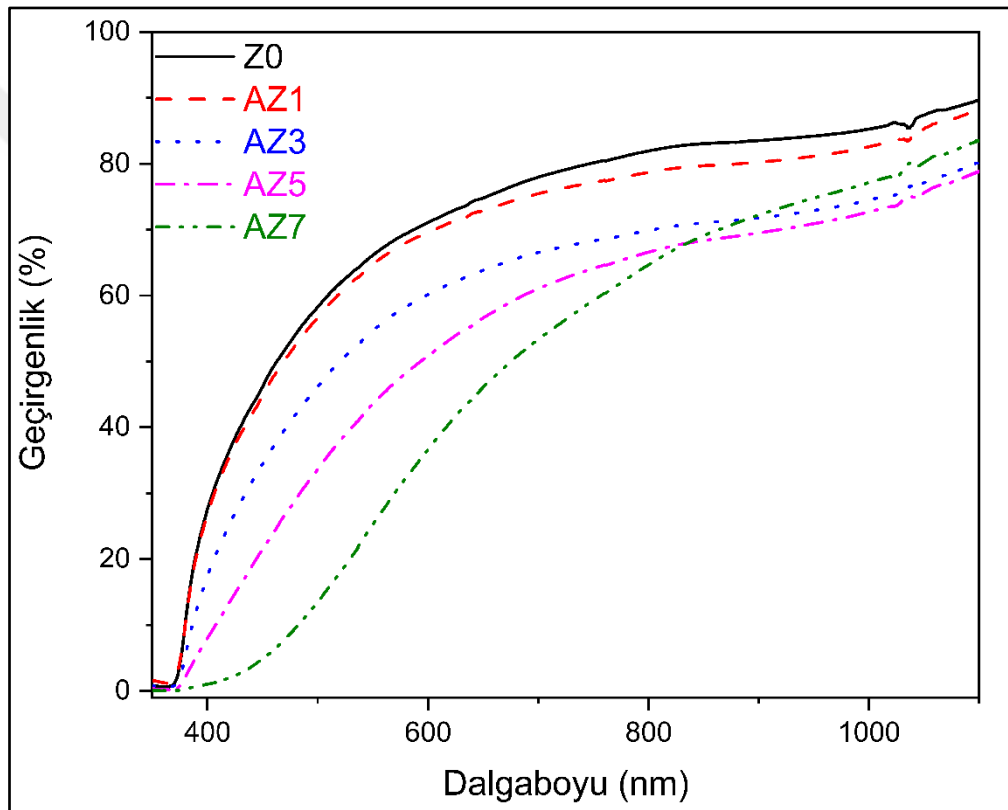
TZ1				TZ3			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Tb L	0,63	0,15	2,26	Tb L	1,29	0,26	3,56
O K	19,13	46,05	269,86	O K	24,56	49,81	277,67
Si K	8,33	11,42	198,76	Si K	19,9	23	420,93
Zn L	71,91	42,38	926,76	Zn L	54,25	26,93	544,05
TZ5				TZ7			
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Net Şid.(cps)
Tb L	1,53	0,25	2,8	Tb L	1,62	0,27	3,38
O K	34,41	56,14	258,75	O K	33,83	56,51	289,8
Si K	34,01	31,61	544,04	Si K	30,99	29,49	546,69
Zn K	30,05	12	36,4	Zn K	33,56	13,72	46,07

EDX analizleri düşük miktarlarda elemental analizleri başarılı şekilde yapamasa da üretilen numunelerde olası safsızlıkları görebilmek için oldukça kullanışlı bir yöntemidir.

6.4 Optik Özelliklerin İncelenmesi

6.4.1 UV-Vis Spektrofotometresi Analizleri

Üretilen numuneler ince film olduğundan optik geçirgenlikleri incelenmiş ve buradan yasak enerji bant aralıkları (E_g) hesaplanmıştır. Z0 numunesi tüm ölçümlerde yaklaşık %82 optik geçirgenlikle en yüksek geçirgenlik gösteren numune olmuştur. Alüminyum katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği Şekil 6.21’de verilmiştir.

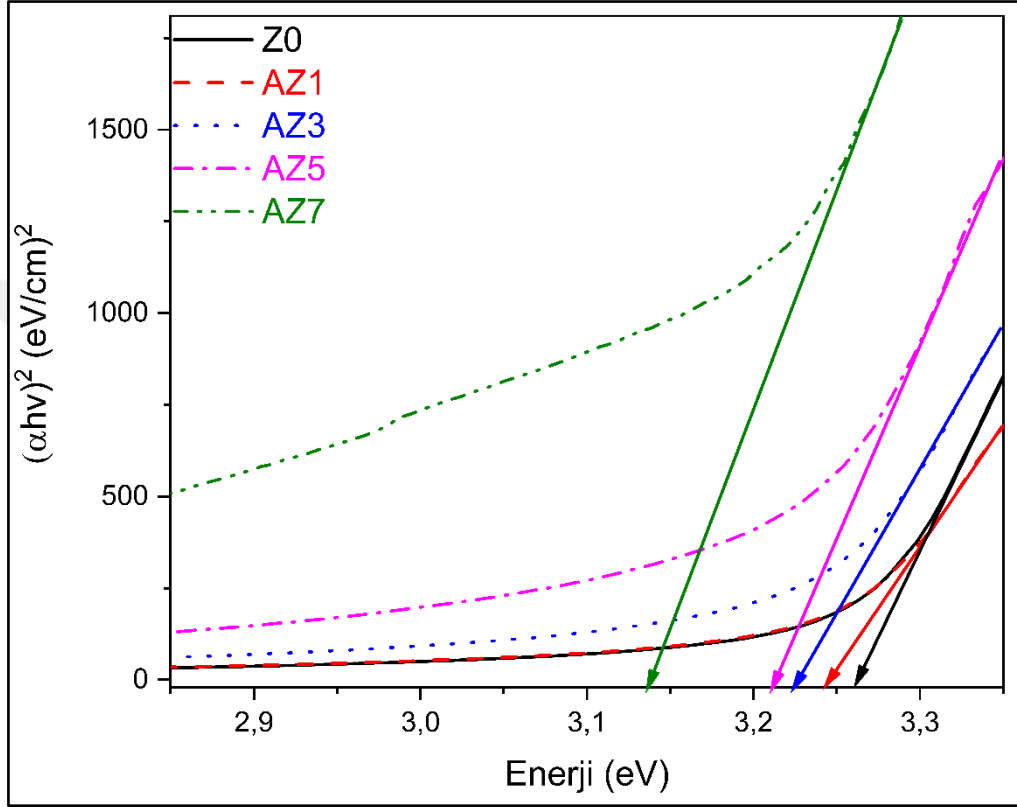


Şekil 6.21 Z0 ve Al katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği

Optik geçirgenlik değerinin Al katkı oranıyla birlikte azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu durum taşıyıcı konsantrasyonu artışının bant daraltıcı etkisi olarak belirtilmiştir (Holloway vd. 2012).

Elde edilen sonuçlar kullanılarak Touc metodu ile yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır (Şekil 6.22). Z0 numunesin E_g değeri 3,26 eV olarak hesaplanmıştır. AZ1, AZ3, AZ5 ve AZ7 numuneleri için elde edilen yasak enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 3,24, 3,22, 3,21 ve 3,14 eV olarak bulunmuş ve bu değerler Tablo

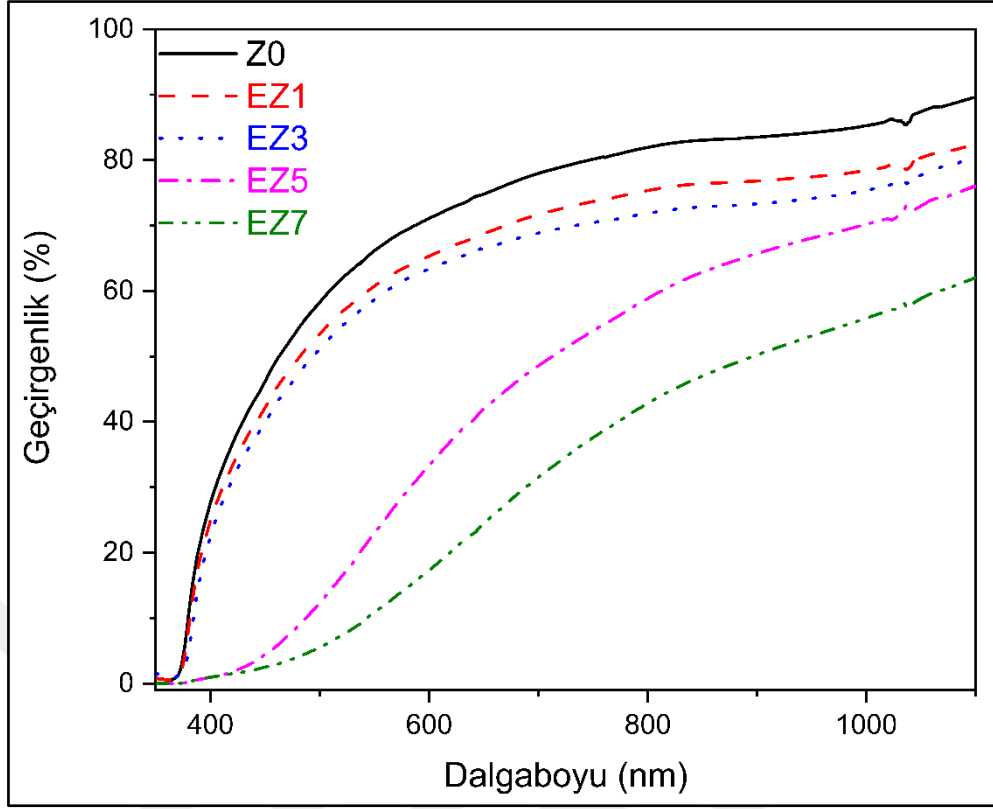
6.11’de verilmiştir. Alüminyum katkılanması numunenin yasak enerji bant aralığını düşürmüştür. D-bant hareketi ve boyut sınırlama etkilerinin birleşik etkisi nedeniyle, artan Al konsantrasyonu ile bant aralığının arttığı literatürde belirtilmiştir (Ahammed vd. 2018, Mozibur Rahman vd. 2012).



Şekil 6.22 Z0 ve Al katkılı numunelerin Touc grafiği

Erbiyum katkılı numunelerin optik geçirgenlik grafiği Şekil 6.23’te verilmiştir. Optik geçirgenlik değerlerinin katkı ile azaldığı göze çarpan bu grafikte %7 Er katkılı numunenin optik geçirgenliği %40 seviyelerine kadar inmiştir.

Erbiyum katkısı ile E_g değerindeki azalma, katkının kristal örgüyü değiştirmesi ve Er^{+3} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarından daha büyük iyonik yarıçapa sahip olmasına atfedilebilir (Adhyapak vd. 2017).



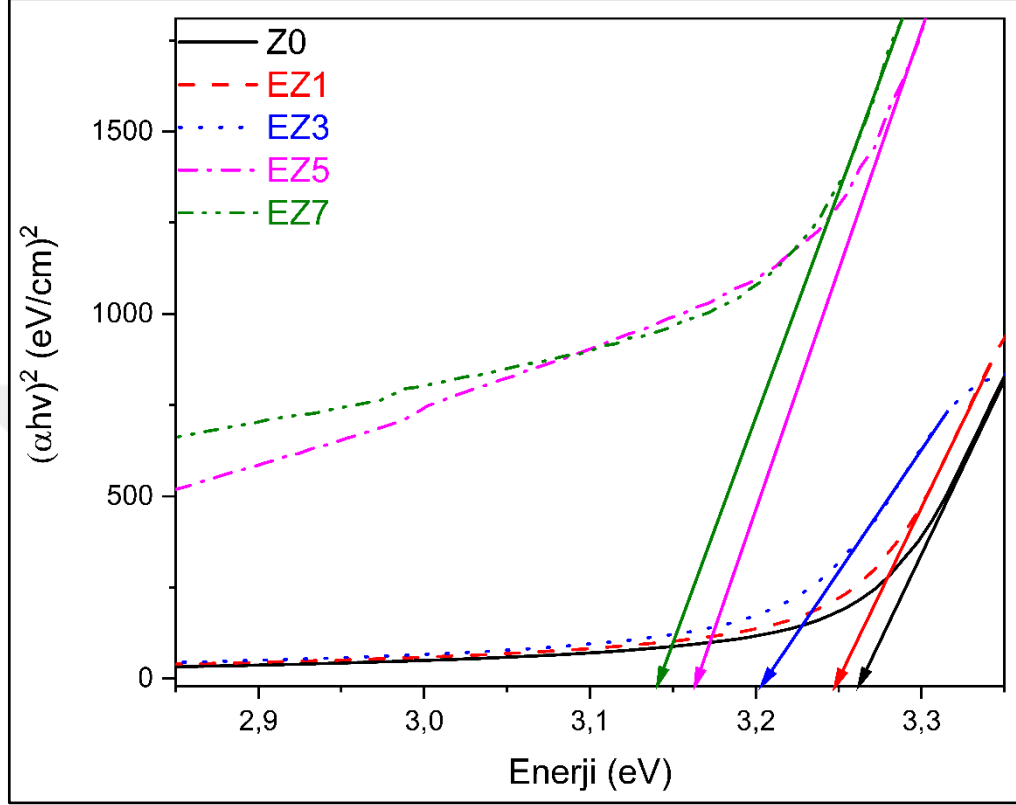
Şekil 6.23 Z0 ve Er katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği

Şekil 6.24'te erbiyum katkılı numunelerin yasak enerji aralıklarının hesaplandığı Touc grafiği verilmiştir. Erbiyum katkısı ile E_g değerlerinin azaldığı ve sırasıyla EZ1, EZ3 EZ5 ve EZ7 numuneleri için 3,26, 3,24, 3,15 ve 3,14 eV olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.11). Erbiyum katkısı ile E_g değerlerindeki azalma literatür ile uyumlu bulunmuştur (Ghanem vd. 2019).

Nikel katkılanarak üretilen numunelerin optik geçirgenlik grafiklerinde sıralı bir düzen olmayıp, NZ1 ve NZ3 numunelerinin optik geçirgenlikleri Z0 numunesine göre azalma göstermiştir (Şekil 6.25). Katkı oranı %5'e çıkarılan NZ5 numunesinin optik geçirgenliği artış göstererek Z0 numunesi ile neredeyse aynı seviyeye ulaşmış ve NZ7 numunesi ile optik geçirgenlik artışa devam etmiştir.

Yasak enerji bant aralığı hesaplamalarında artan nikel katkısının E_g değerini azalttığı görülmüştür (Şekil 6.26). NZ1 numunesinin E_g değeri, Z0 numunesine göre 0,2 eV azalarak 3,24 eV'a gerilemiştir (Tablo 6.11). Optik geçirgenlik değerleri NZ1 ve NZ3 numunelerinin aksine artış gösteren NZ5 ve NZ7 numunelerinin yasak enerji

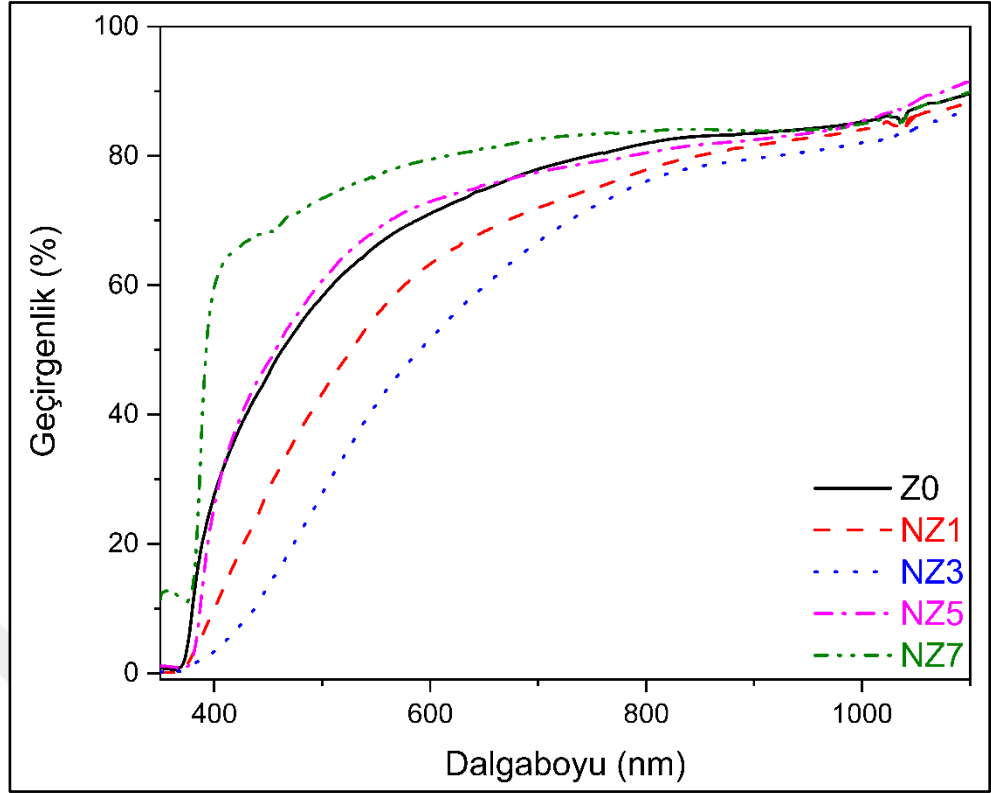
değerlerinin düşüşe devam etmesi bant sınırında şiddetli düşüşler göstermesinden kaynaklanmaktadır (Ismail vd. 2018).



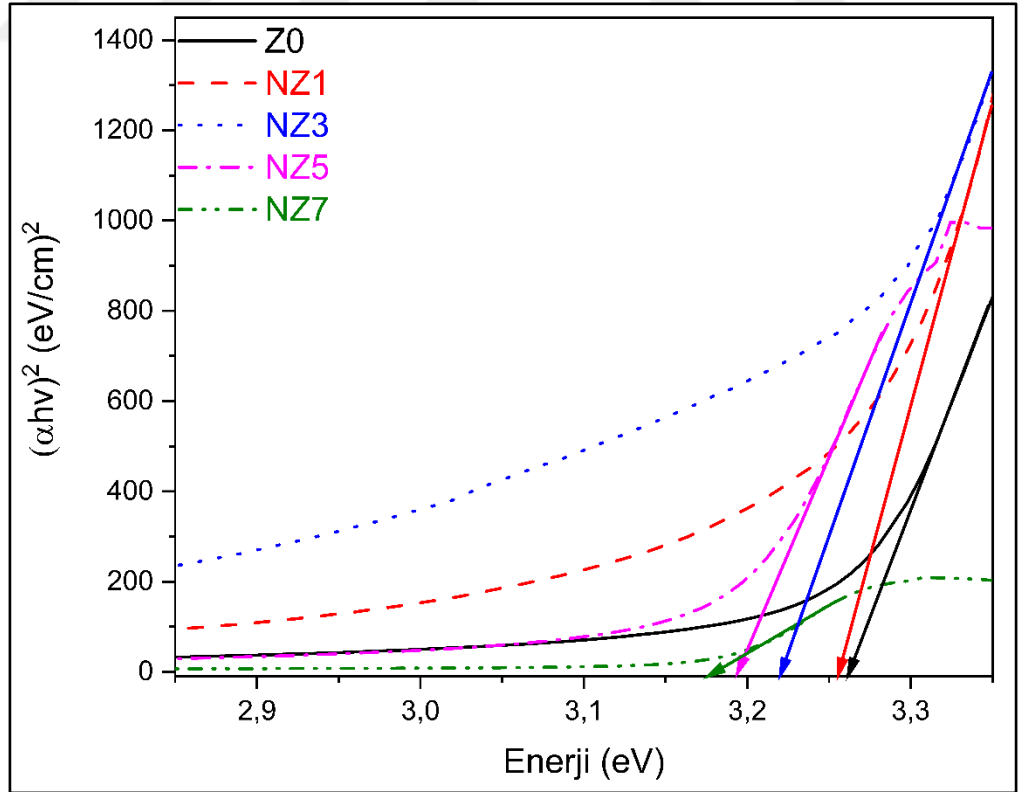
Şekil 6.24 Z0 ve Er katkılı numunelerin Touc grafiği

Geçirgenlik-Dalgaboyu grafiklerinin Şekil 6.27’de verilen terbiyum katkılı numunelerde, optik geçirgenlik değerlerinin birbirlerine yakın ancak Z0 numunesinden oldukça düşük olduğu görülmüştür. En düşük optik geçirgenlik davranışı TZ1 numunesinde görülmüş olup, TZ3 ve TZ5 numunelerinde artarak devam eden optik geçirgenlik, TZ7 numunesinde azalmıştır.

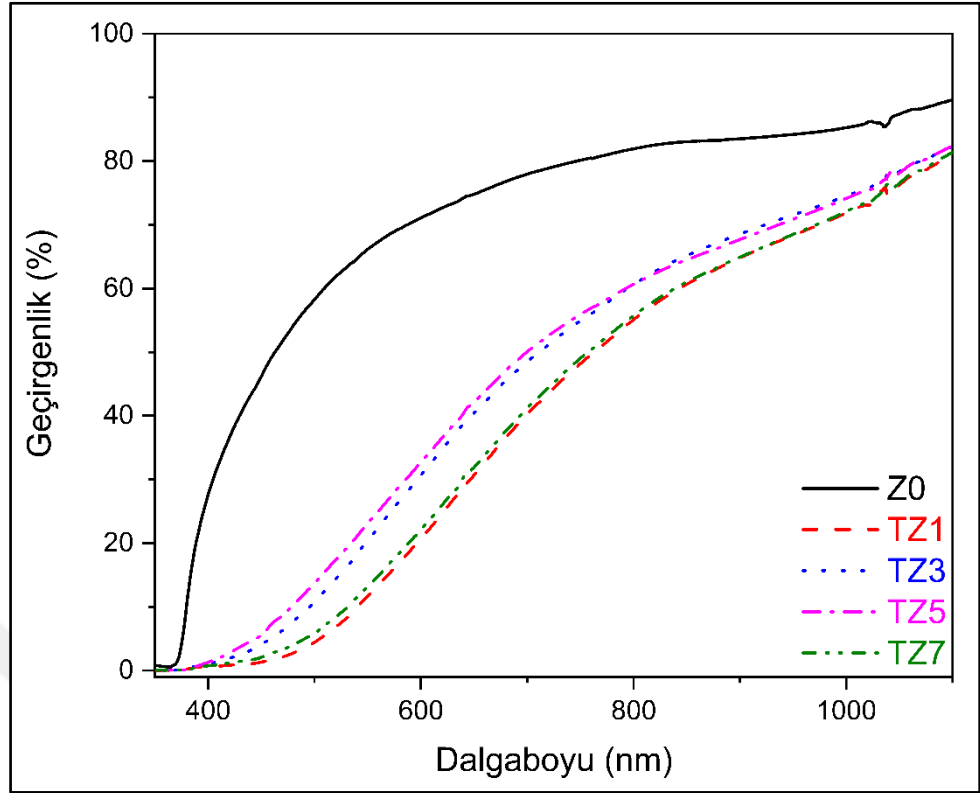
Yasak enerji bant aralığı değerlerinin hesaplandığı Touc grafiği Şekil 6.28’de verilen Tb katkılı numunelerin değerlerinde katkı oranı artışı ile azalma görülmüştür (Güler, 2020). Tüm numuneler arasında en düşük değerler terbiyum katkılı numunelerde elde edilmiştir. Benzer durumlar literatürde rastlanmış olup, Z0 numunesine göre Tb katkılı numunelerde bant aralığının azalması, Zn^{+2} bölgelerine Tb^{+3} iyonlarının yerleşmesi sonucu iletim bandındaki donör seviyesinin artışına atfedilebilir (Aggarwal vd. 2019; Ghrib vd. 2021).



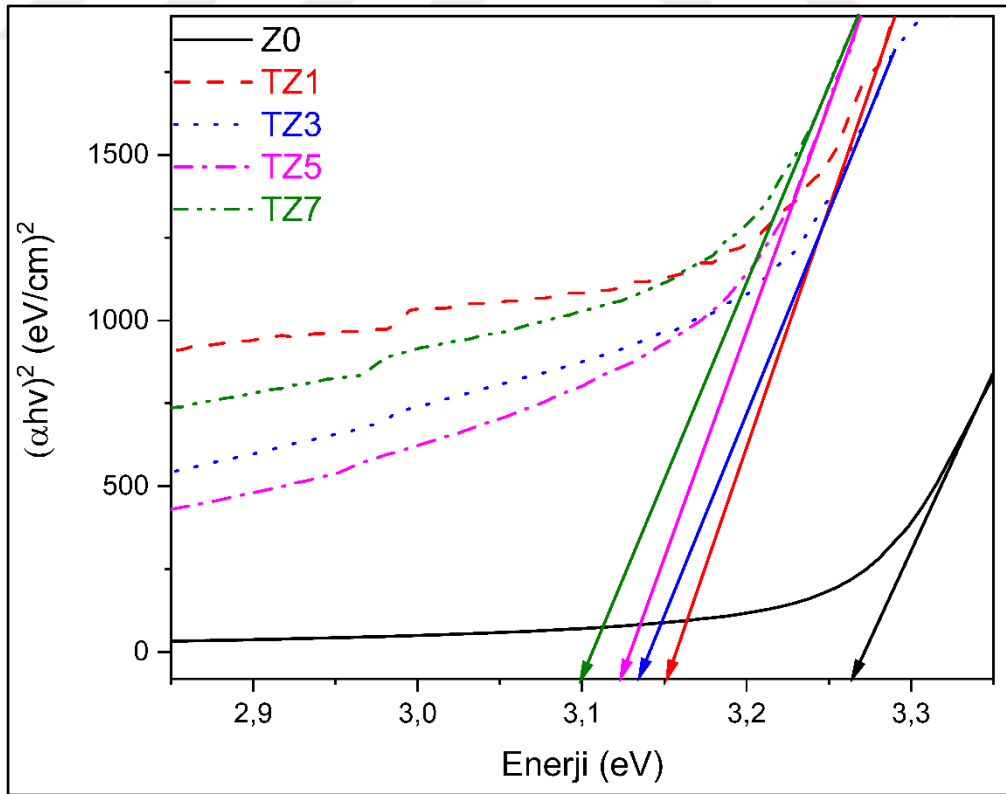
Şekil 6.25 Z0 ve Ni katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği



Şekil 6.26 Z0 ve Ni katkılı numunelerin Touc grafiği



Şekil 6.27 Z0 ve Tb katkılı numunelere ait optik geçirgenlik grafiği



Şekil 6.28 Z0 ve Tb katkılı numunelerin Tauc grafiği

Tablo 6.11 Üretilen numunelerin yasak enerji bant aralığı değerleri

Numune	E _g (eV)	Numune	E _g (eV)
Z0	3,26	NZ1	3,25
AZ1	3,24	NZ3	3,22
AZ3	3,22	NZ5	3,19
AZ5	3,21	NZ7	3,18
AZ7	3,14	TZ1	3,15
EZ1	3,24	TZ3	3,13
EZ3	3,20	TZ5	3,12
EZ5	3,16	TZ7	3,09
EZ7	3,14		

6.4.2 Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen numunelerin fotolüminesans (PL) ölçümleri için numuneler 300nm dalga boyunda uyarılmış ve uyarılma sonucunda numunelerden yayılan ışık 1nm adım aralığı ile 360nm–900nm dalga boyunda alınmıştır. Tüm numunelerin fotolüminesans spektrumlarında iki ana pik görülmüştür.

Wurtzite yapısına sahip ZnO nanoyapıların oda sıcaklığındaki termal enerjiden daha büyük olan 60meV'lik büyük bir eksiton bağlama enerjisine sahip olması, eksitonların oda sıcaklığında önemli roller oynamasına ve oda sıcaklığında verimli kalıcılık sağlamasına neden olur. Bu nedenle, ZnO nanoyapıların araştırılması her geçen gün daha da büyük ilgi görmektedir.

Ancak, ZnO nanoyapıların yapısal kalitesi genellikle çok iyi olmasına rağmen, kusurlarının varlığı, bu nanoyapıların elektriksel ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemekteyken, ZnO tabanlı cihazlarının performansını ve güvenilirliğini bozabilmektedir.

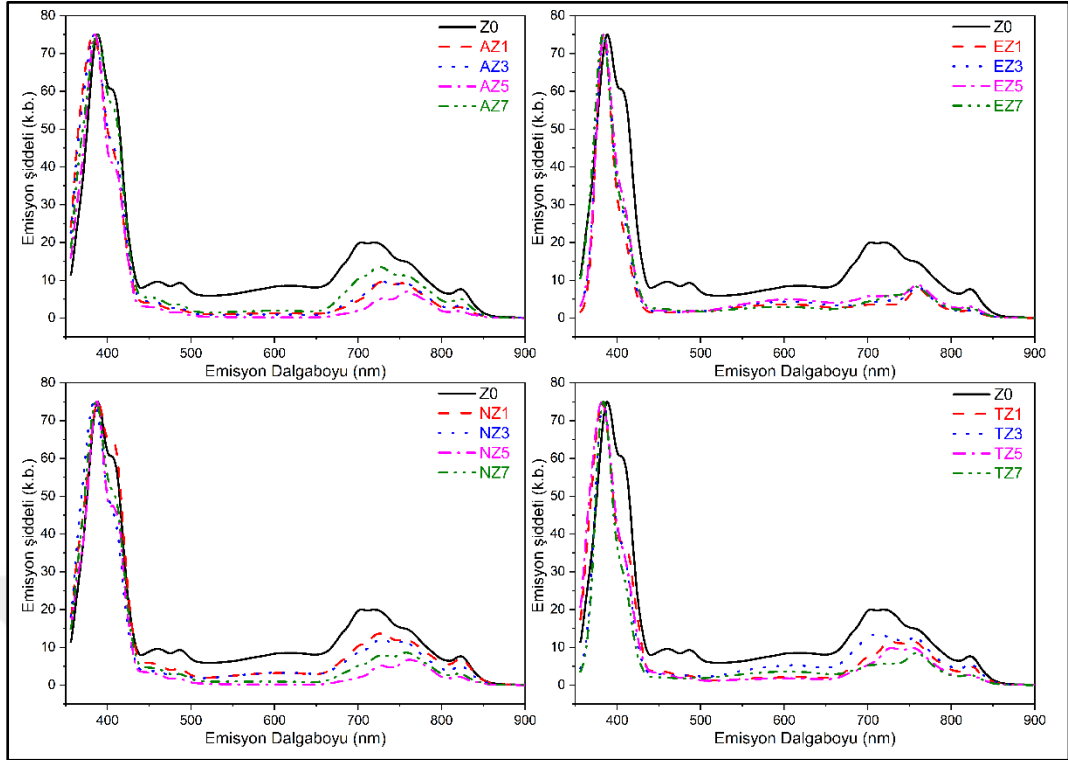
Genel olarak, ZnO nanoyapılar, içsel veya dışsal kusurlarla ilişkili geniş bir görünür derin seviyeli (DL) emisyon ile ultraviyole (UV) emisyonu (serbest eksiton rekombinasyonundan) sergilemektedir. Özellikle ZnO nanoyapılarda görünür bölgede gözlemlenen derin seviyelerin konumu ve davranışı, kullanılan büyüme yöntemi, ısıtma işlemi, katkı elementi ve oranı ve ortam gazlarına güçlü bir bağımlılık gösterdiğinden, DL emisyonları kaynağının hala belirsiz olması en büyük engellerden bir tanesidir. Bu sebeple yüksek verimli optoelektronik cihazlar

üretebilmek için görünür bölgede gözlemlenen derin seviyeli emisyonlarının kaynağı tespit edilmelidir. DL emisyonunu önlemek ve gerçek UV emisyonunu gerçekleştirmek için DL emisyonunun kökeni hakkında ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu kısımda hidrotermal yöntemle üretilen nanoçubukların detaylı analiz yoluyla DL emisyonlarının kökeni araştırılmıştır.

Fotoluminesans spektrumları, yarı iletken malzemelerin kristal kalitesini, kusur tipini ve kusur yoğunluğunu incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, Ni, Er, Al ve Tb katkılamanın ZnO nanoçubukların kristal kalitesi, kusur tipi ve kusur yoğunluğu üzerindeki etkisini araştırmak için fotoluminesans ölçümleri yapılmıştır. Farklı elementler (Ni, Er, Al ve Tb) ve farklı oranlarda (0,0-0,07) katkılanarak üretilen ZnO nanoçubukların fotoluminesans spektrumları Şekil 6.29'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi iki baskın emisyon piki vardır; bu iki emisyon piki tipik n-tipi ZnO yarı iletkenine karşılık gelen keskin ultraviyole emisyon piki ve geniş görünür emisyon bandıdır.

Ultraviyole emisyon piki UV bölgesinde (370-390 nm arasında) ve yakın bant aralığı eksitonik emisyonu (banttan banda geçiş) karşılık gelen iki emisyon piki sergiler ve kristal kalitesinden ve ZnO'nun kusur miktarından sorumludur.

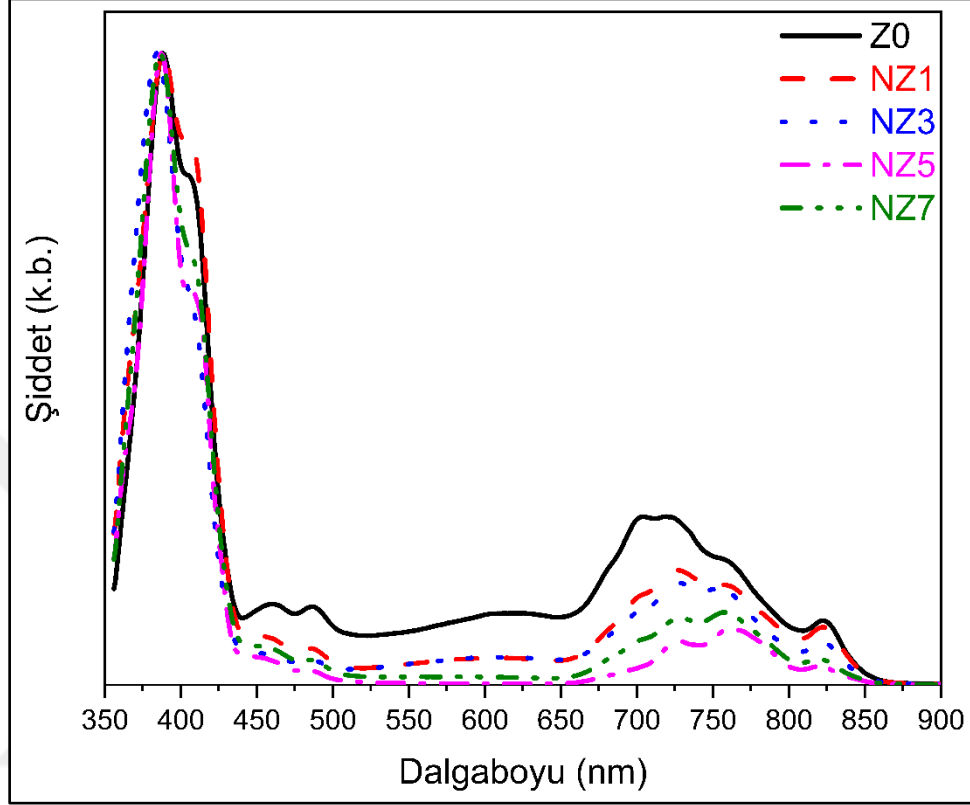
İkinci geniş görünür emisyon bandı, 390-800 nm aralıkta bulunan tek iyonize oksijen boşluklarının (yüzey kusurları) varlığına atfedilir. Görünür bölge emisyonu kusurlardan kaynaklanmaktadır. İlaveten ikinci emisyonun nedeni, oksijen boşluğunu işgal eden bir elektron ile, foton oluşturulan bir deliğin ışımsal rekombinasyonu olabilir. Tüm ZnO numunelerinde gözlenen görünür bant; yapısal kusurlardan, n-tipi ZnO'dan ve Kızıl ötesi (IR) emisyonunun varlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.29 ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları a) Al, b) Er, c) Ni ve d) Tb

UV bölgesinde, ZnO nanoçubuklar için yaklaşık 384-386 nm'de bant kenarı emisyonuna karşılık gelen keskin bir geçiş piki gözlenmiştir. UV bölgedeki bu emisyon, genel olarak, geniş bir ZnO bant aralığının ortak bir optik özelliği olarak yakın bant kenarı (NBE) geçişine bağlıdır. NBE emisyonu, sırasıyla iletim bandında ve değerlik bandında elektronlar ve delikler arasındaki eksitonik geçişlerden kaynaklanır. Daha güçlü ultraviyole emisyonu, ZnO'da daha yüksek kristal kalitesi ve daha az kusur ile gözlenir. Al, Er, Ni ve Tb katkılı ZnO nanoçubuklar en düşük Yakın Bant emisyonunu %0 katkı oranı ile sergilerken, katkı oranı artırıldığında emisyonunda önemli bir artış gözlemlenmiştir (Şekil 6.29). En yüksek UV emisyonu Al katkısı hariç, %7 katkı oranı ile elde edilirken, en düşük UV emisyonu %0 katkı oranında elde edilmiştir. Katkı oranlarının artmasıyla ZnO nanoçubukların kristal kalitesinin iyileştiği görülmüştür. İkinci baskın geniş emisyon bandı, mor-mavi-yeşil-sarı-turuncu ve kırmızı emisyon zirvelerinden oluşan görünür bir bölgedir. Derin seviyeli emisyon olarak da bilinen bu görünür emisyon, oksijen boşlukları (V_o), çinko interstitiol (Zn_i), çinko boşlukları (V_{Zn}), oksijen antisitesi (O_{Zn}) ve oksijen interstisyel (O_i) dahil olmak üzere safsızlıklara veya kusurlara atfedilir. ZnO kristal yapısında, bu kusurlar ikiye ayrılır; ilki, çinko arayer (interstisyel- Zn_i) ve oksijen

boşlukları (Vo), donör iken ikincisi ise çinko boşlukları, oksijen arayer ve oksijen antisit akseptördür.



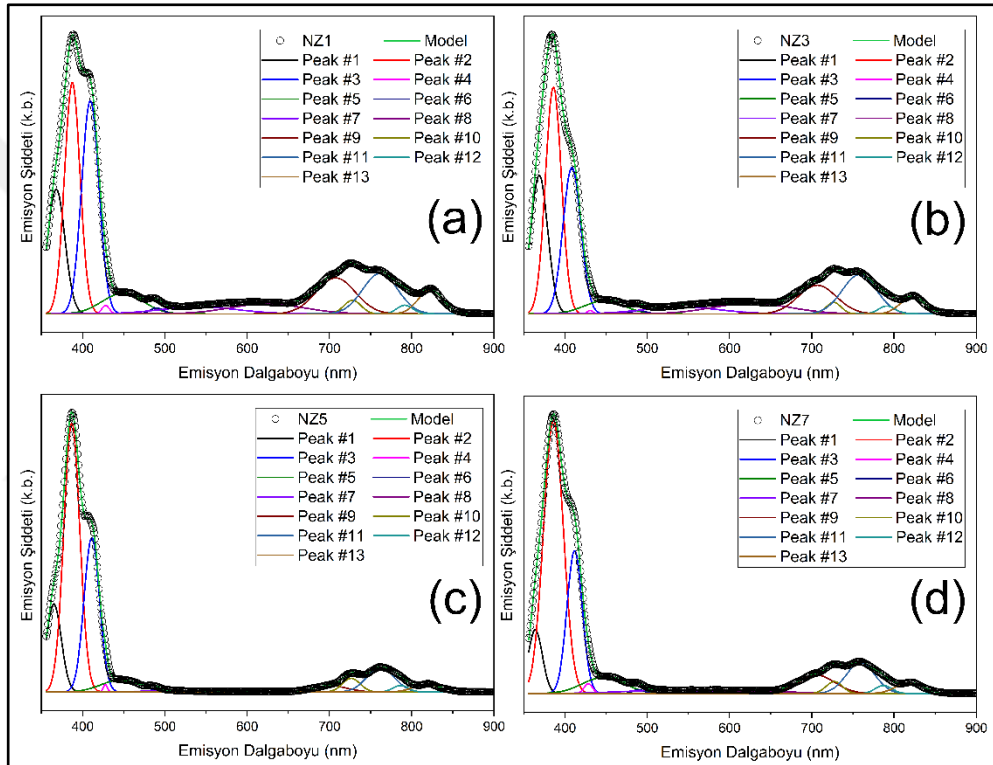
Şekil 6.30 Nikel katkılı ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları

Al, Er, Ni ve Tb katkılama oranı ile derin seviye pik yüksekliklerinde değişkenlik gözlenmiştir. Bu sonuç, XRD analizinde bahsedilen kristallığın artışı ile uyum göstermektedir. Ancak Şekil 6.29'dan da anlaşılacağı üzere görünür bölgede kusurların nasıl değiştiği hakkında bilgi almak oldukça zordur. Bu nedenle görünür bölgedeki kusurların kökeninin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekir. Literatürde, kusurlardan kaynaklanan görünür ZnO emisyonları, araştırmacılar tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiş olsa da altta yatan mekanizmalar hala tam olarak tanımlanamamıştır. Bu nedenle, fotolüminesans spektrumları, oluşumlarına göre alt piklere, Gauss ayrışmasına tabi tutulmuştur. Gauss ayrışmasını elde etmek için “Fityk” yazılımı kullanılmış ve Gauss ayrışmasında spektrum eğrileri modeli

$$f(\lambda) = ae^{-(\lambda-b)^2/2c^2} \quad (6.1)$$

ile belirlenerek Şekil 6.31, 6.36, 6.40 ve 6.45'te gösterilmiştir.

Şekil 6.30'da UV bölgesinde, nikel katkılı ZnO nanoçubuklar için yaklaşık 386-388 nm'de bant kenarı emisyonuna karşılık gelen keskin bir geçiş piki gözlenmiştir. UV bölgesindeki bu emisyon, genel olarak, geniş bir ZnO bant aralığının ortak bir optik özelliği olarak yakın bant kenarı geçişine bağlıdır. NBE emisyonu, sırasıyla iletim bandında ve değerlik bandında elektronlar ve boşluklar arasındaki eksitonik geçişlerden kaynaklandığından daha güçlü ultraviyole emisyonu, Ni katkılı ZnO'da daha yüksek kristal kalitesi ve daha az kusur ile gözlenir.



Şekil 6.31 Ni katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) NZ1, b) NZ3, c) NZ5 ve d) NZ7

Şekil 6.31'de görüldüğü gibi, fotoluminesans spektrumlarının onüç (13) ana Gauss ayrışması gerçekleşmiş ve farklı oranda nikel katkılanmış ZnO nanoçubukların emisyon dalga boyuna karşı çizimi gösterilmiştir. Bu eğrilerin konum merkezi, alanları ve FWHM'si olan pik numaraları, Tablo 6.12'de gösterildiği gibi, nikel katkı oranına göre değişiklik göstermiştir. Bu pik noktalarının farklı emisyonları şu şekildedir; iki ultraviyole emisyonu (Pik 1 ve Pik 2), iki mor emisyonu (Pik 3, ve pik 4), iki mavi emisyon (Pik 5 ve Pik 6), bir yeşil (pik 7), üç kırmızı emisyonu (pik8, pik 9 ve pik 10) ve üç yakın infrared emisyonu (pik11, pik12 ve pik 13).

Tablo 6.12 Ni katkı oranlarında ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotoluminesans emisyon değerleri

	Pik No	Pik 1	Pik 2	Pik 3	Pik 4	Pik 5	Pik 6	Pik 7	Pik 8	Pik 9	Pik 10	Pik 11	Pik 12	Pik 13
Z0	Merkez	372,98	388,15	408,78	429,96	456,91	485,42	536,62	629,53	706,88	729,56	757,35	798,37	826,11
	Yükseklik	30,63	53,64	53,86	6,11	6,92	5,08	5,73	6,95	18,36	2,75	10,4	5,96	3,48
	FWHM	28,36	20,61	24,42	26,22	26,45	29,35	132,29	92,65	57,4	20,71	46,77	69,89	20,88
NZ1	Merkez	368,05	387,51	409,38	428,02	448,64	489,84	541,32	623,95	707,62	728,1	761,7	791,65	822,72
	Yükseklik	33,54	62,18	57,37	2,3	5,54	1,61	1,85	2,7	9,68	3,67	10,92	2,35	6,47
	FWHM	24,75	22,19	24,64	10,57	58,63	19,34	112,42	106,4	56,29	24,57	49,95	22,74	35,17
NZ3	Merkez	368,74	386	408,39	430,52	447,64	489,99	541,32	626,92	706,62	726,61	757,88	791,38	822,55
	Yükseklik	37,27	60,96	39,38	0,94	3,52	0,95	1,79	2,85	7,72	3,11	10,57	2,13	4,67
	FWHM	24,29	22,74	25,34	8,16	57,18	20,5	112,42	110,96	54,54	21,28	49,04	23,83	34,68
NZ5	Merkez	365,07	386,91	411,15	427,74	446,03	488,3	501,9	603,45	701,14	726,49	762,13	786,51	819,15
	Yükseklik	23,68	72,37	41,48	2,02	3,23	0,66	0,33	0,16	1,71	3,69	6,63	1,77	2,06
	FWHM	21,45	22,81	22,07	5,62	55,48	14,51	76,14	129,64	47,42	25,4	39,04	22,14	39,38
NZ7	Merkez	363,92	386,01	411,71	428,41	446,85	489,57	527,82	630,31	705,95	727,31	759,26	787,24	819,23
	Yükseklik	17,17	73,45	38,38	2,66	4,35	1,03	0,91	0,68	4,94	3,22	8,25	2,18	2,89
	FWHM	20,18	28,32	21,84	11,9	60,05	16,51	131,94	105,75	52	23,41	41,16	23,73	39,19
	Emisyon Çeşidi	Ultraviyole	Ultraviyole	Mor	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil	Kırmızı	Kırmızı	Kırmızı	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)
	Emisyonun orijini	Eksiton	Eksiton	$(Zn_{II}) \rightarrow (V_B)$	$(Zn_{II}) \rightarrow (V_B)$	(V_{Zn})	(V_{Zn})	(V_0^+)	(O_i^-)	(O_i^-)	(V_0^-)	(V_0^-)	(V_0^-)	(V_0^-)
		NBE (Yakın Bant) Emission						DL (Derin Seviye) Emission						

Tablo 6.12 ve Şekil 6.31’de verilen emisyon bölgeleri aşağıdaki gibi açıklanabilir: 360 ila 390 nm arasındaki ultraviyole emisyonları, eksitonik özelliğinin bir göstergesi olarak ZnO'nun yakın bant emisyonuna atfedilebilir; 408-412 (3.06 eV) ve 428-431 nm’de mor bölgede yer alan emisyon bantları, nötr ve tek olmak üzere farklı yüklere sahip çinko arayerlerinden elektronların değerlik bandına geçişinden kaynaklanır. Teorik araştırmalara göre, ZnI (nötr) ve ZnII (tek yüklü) sığ donör seviyeleri, sırasıyla iletim bandının 0,22–0,5 eV altındadır; mavi emisyonlar (445-520) çinko boşlukları, yeşil emisyon (520-565) oksijen artı boşlukları kaynaklanabilir.

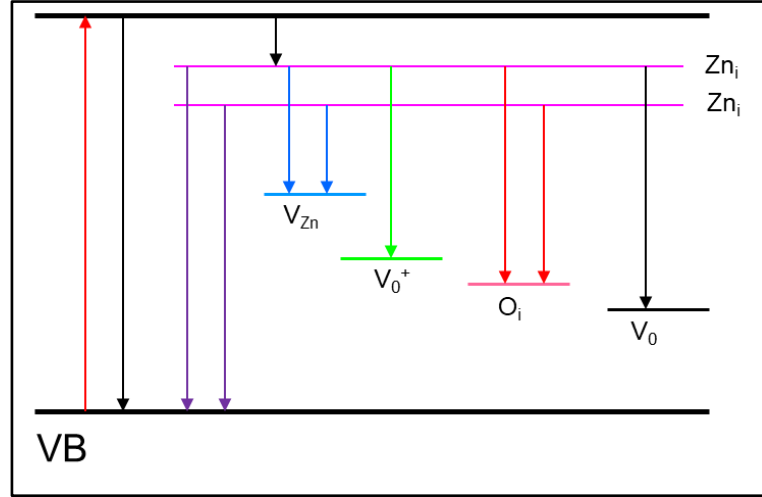
ZnO'dan kaynaklanan tipik yeşil emisyonun nedeni hala oldukça tartışmalı olsa da bunun tek bir lüminesans kaynağına bağlanamayacağına inanılmaktadır. Genellikle, VO ile ilgili kusurlar geniş yeşil emisyonun kaynağı olarak kabul edilir. Aslında, ZnO nanoyapılarında yaygın olarak bildirilen VO kusurları, tek yüklü, çift yüklü ve nötr oksijen boşlukları olmak üzere üç farklı yük durumunda bulunur.

Bu üç farklı yük durumu; 520–550 nm aralığındaki yeşil emisyonun VO⁺'dan kaynaklandığı, 550–610 nm arasındaki sarı bölgedeki emisyonun ise VO⁺⁺'dan kaynaklandığı kabul edilmektedir. VO⁺⁺ durumu, yüzeyde tutulan delik bir tükenme bölgesindeki VO⁺ merkezi tarafından yakalandığında oluşturulur. Sonuç olarak, bir tükenme bölgesinin yokluğunda VO⁺ merkezi VO olur. Bu nötr merkezler daha sonra 480-520 nm arasında yeşil emisyonu açan değerlik bandındaki deliklerle yeniden birleşir.

Kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır (620 -690 nm) ve (690-750 nm) sırasıyla oksijen arayıcı ve oksijen boşluklarına atfedilmektedir.

Yakın infrared bölgesi (NIR bölgesi) 750 – 768 nm arasında ikincil UV kırınımı ile ilişkilidir (Cross, vd. 2005; Mhlango, vd. 2016; Muthukumaran, vd. 2012). Bu bölgedeki emisyonu oksijen boşluğunun neden olduğunu birçok çalışmada gözlemlenmiştir (Cross, vd. 2005; Lv, vd. 2012; Zhu, vd. 2006). Belirtilen NIR pikleri, Shinagawa ve diğerlerinde belirtildiği gibi, yakın bir bant kenarının ikinci derece kırınımına (363-372 nm'de Pik 1'in bir harmoniği) de atfedilebilir (Shinagawa, vd. 2011).

Şekil 6.32'de gösterilen detaylı enerji seviyeleri diyagramı, Ni Katkılı ZnO nanoçubukların PL spektrumlarının Gauss ayrışmalarının sonuçlarına bağlı olarak, UV ve görünür bölgede var olan emisyonlara göre değerlik bandı (VB) ve iletim bandı (CB) arasında yer alan geçişleri göstermektedir.



Şekil 6.32 Ni katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonuna yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı

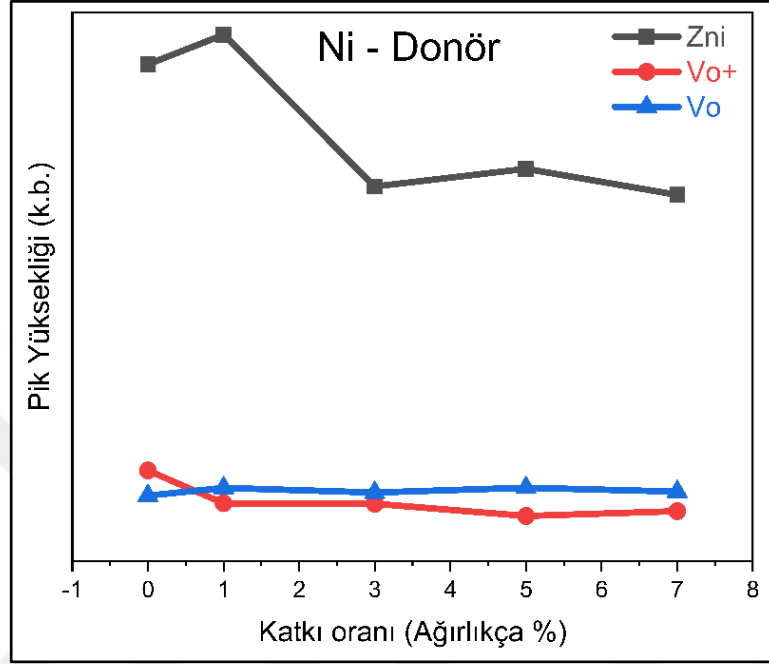
Şekil 6.31 ve Tablo 6.12’de Ni Katkılı ZnO nanoçubukların 360 ila 390 nm arasındaki ultraviyole emisyonlarına karşılık gelen pik1 ve pik 2 ye bakıldığında, en düşük Yakın Bant emisyonunu Z0 tarafından sergilenirken, Ni katkısı ile bu emisyonda önemli bir artış gözlemlenmektedir. En yüksek UV emisyonu %7 katkı oranı ile NZ7’de elde edilmiştir. Sonuç olarak Ni katkılı ZnO nanoçubuklarda katkı oranı artıkça (%0-%7) kristal kalitesinin iyileştiği görülmüştür.

İkinci baskın ve geniş (görünür bölge-Derin seviye) emisyon bandı, Şekil 6.30’da gösterildiği gibi 408-750 nm dalga boyu aralığında tüm Ni katkılı ZnO nanoçubuklar için mor-mavi-yeşil-kırmızı emisyon piklerinden oluşmaktadır.

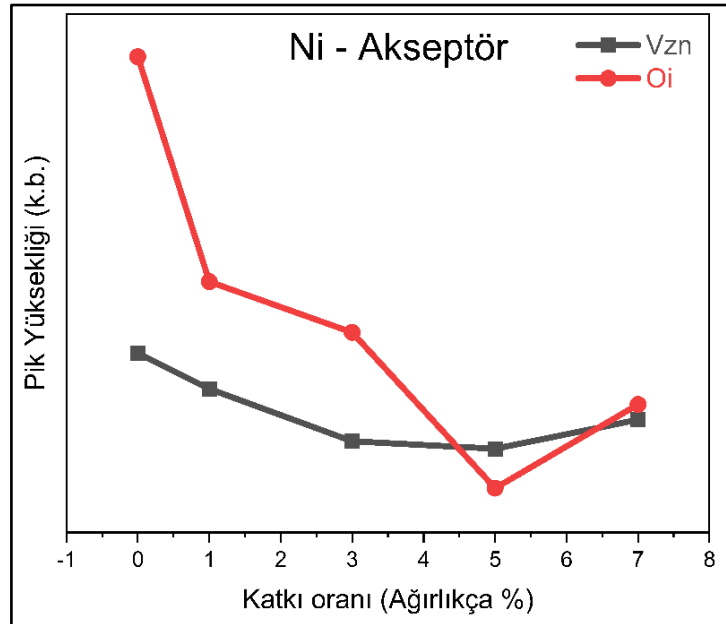
Mor emisyonu genellikle, Zn seviyesinden değerlik bandına bir elektronik geçişin meydana geldiği çinko arayer kusurlarından kaynaklanır ($Zn_i \rightarrow (V_B)$). Pik 3 ve Pik 4 yüksekliklerine bakıldığında dalgalanma olduğu, en yüksek değeri NZ1 ve en düşük değeri ise NZ7 numunelerinde görülmüştür.

Mavi emisyonlar (Pik 5 ve Pik 6), Zn_i seviyesinden V_{zn} ’ye geçişten kaynaklanmaktadır. Mavi Pik 5 yüksekliklerine bakıldığında çinko boşlukları %7 Ni katkı oranına kadar azalmakta ve %7 Ni katkısında artmaktadır. En yüksek değer Z0 numunesinde görülürken en düşük NZ5’te görülmektedir.

Birden fazla emisyonun varlığı, tane sınırları ve dislokasyonlardaki arayüzey tuzakları ile ilişkili olan bant aralığı içinde yakın çevredeki farklı sığ enerji seviyelerine bağlı olabilir.



Şekil 6.33 Ni katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zni ve oksijen boşlukları-V_o) katkı oranına göre değişimi



Şekil 6.34 Ni katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi

Yeşil emisyon (Pik 7), çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Yeşil Pik 7 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları %7 Ni katkı oranına kadar azalmakta ve %7 Ni katkısında artmaktadır. En yüksek değer Z0'da görülürken en düşük NZ5'te görülmektedir.

Kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır (620 -690 nm) ve (690-750 nm) sırasıyla oksijen areyer ve oksijen boşlukları atfedilmektedir. Pik 9 çinko arayerden oksijen areyer değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik9 yüksekliklerine bakıldığında oksijen areyer %7 Ni katkı oranına kadar azalmakta ve %7 Ni katkısında artmaktadır. En yüksek değer Z0'da görülürken en düşük NZ5'te görülmektedir. Pik 10, çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik10 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları Ni katkı oranıyla dalgalanma gözlenmiştir.

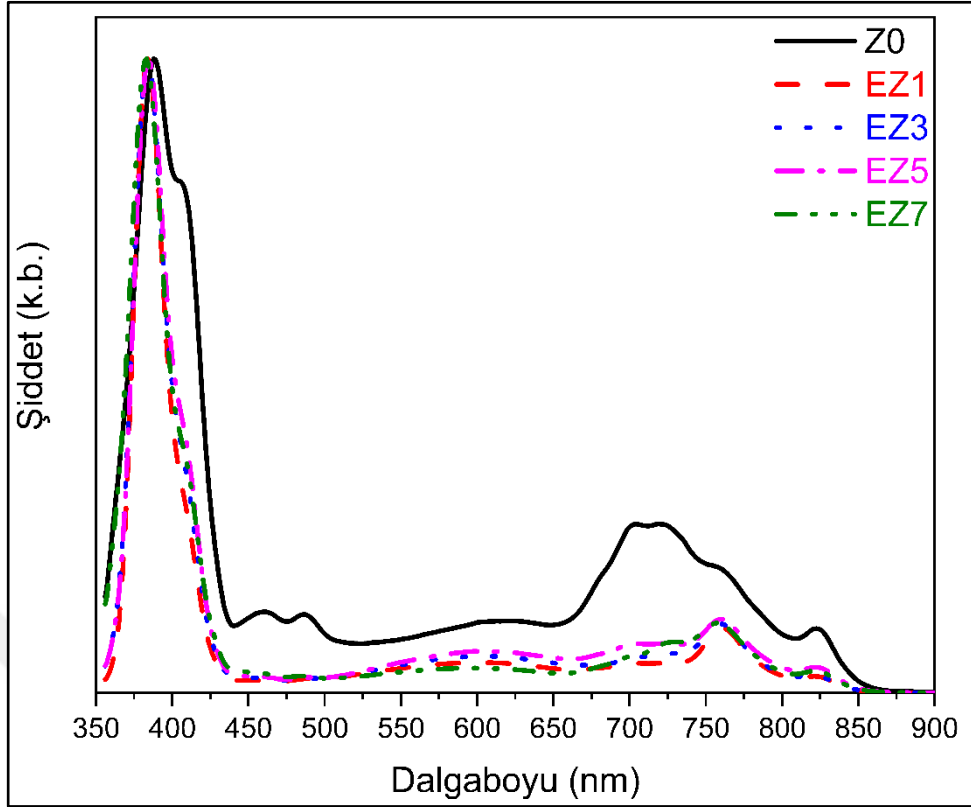
Ni katkılı ZnO nanoçubuklarda oluşan kusurlara bakıldığında; çinko arayer ve oksijen boşluklarının, donör, Ni katkı oranlarına göre değişimi Şekil 6.33'te verilmiştir. Çinko boşlukları, oksijen arayer ve oksijen antisit akseptör, değerlerinin Ni katkı oranlarına göre değişimleri ise Şekil 6.34'te verilmiştir.

Şekil 6.35'te UV bölgesinde, Er katkılı ZnO nanoçubuklar için yaklaşık 382-388 nm'de bant kenarı emisyonuna karşılık gelen keskin bir geçiş piki gözlenmektedir. Bu pike bakıldığında Er katkılı ZnO nanoçubukların katkısızlara göre daha yüksek kristal kalitesi ve düşük kusur yapısında olduğu tespit edilmektedir.

Tablo 6.13 Er katkılı ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotolüminesans emisyon değerleri

	Pik No	Pik 1	Pik 2	Pik 3	Pik 4	Pik 5	Pik 6	Pik 7	Pik 8	Pik 9	Pik 10	Pik 11	Pik 12	Pik 13
Z0	Merkez	372,98	388,15	408,78	429,96	456,91	485,42	536,62	629,53	706,88	729,56	757,35	798,37	826,11
	Yükseklik	30,63	53,64	53,86	6,11	6,92	5,08	5,73	6,95	18,36	2,75	10,4	5,96	3,48
	FWHM	28,36	20,61	24,42	26,22	26,45	29,35	132,29	92,65	57,4	20,71	46,77	69,89	20,88
EZ1	Merkez	358,1	383	403,43	452,43	489,79	515,73	564,52	632,91	710,75	734,38	759,17	779,73	821,6
	Yükseklik	1,07	69,63	22,78	1,44	0,23	0,42	2,79	2,52	3,2	0,8	5,55	3,13	1,84
	FWHM	7,64	20,51	28,04	81,37	17,79	41,83	96,15	86,45	67,77	24,49	25,86	36,38	36,07
EZ3	Merkez	355,01	383,47	406,91	440,4	488,12	503,44	554,74	625,49	720,14	736,64	760,05	782,01	819,63
	Yükseklik	2	72,3	22,94	1,82	0,1	0,35	2,52	3,67	3,93	0,7	5,58	2,8	1,97
	FWHM	13,04	22,85	24,56	84,82	12,31	51,27	89,61	101,19	74,26	32,25	25,86	30,58	38,82
EZ5	Merkez	356,74	383,84	407,17	440,4	488,12	503,44	554,74	625,46	711,57	731,66	760,76	787,48	821,99
	Yükseklik	2,09	72,03	26,21	1,97	0,1	0,31	2,67	4,26	5,15	1,03	7,4	3,05	2,92
	FWHM	13,04	22,85	24,56	84,82	12,31	51,27	89,61	102,28	64,12	21,37	30,98	29,28	35,62
EZ7	Merkez	360,48	382,46	408,17	440,28	488,12	503,44	554,74	626,43	710,01	726,95	759,15	788,18	821,27
	Yükseklik	8,51	73,2	22,87	2,58	0,1	0,17	2,11	2,34	4,12	1,85	7,44	2,24	2,54
	FWHM	16,77	24,63	24,09	90,06	14,51	44,01	90,93	93,64	61,53	22,15	35,53	26,85	36,07
	Emisyon Çeşidi	Ultraviyole	Ultraviyole	Mor	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil	Kırmızı	Kırmızı	Kırmızı	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)
	Emisyonun orijini	Eksiton	Eksiton	$(Zn_i) \rightarrow (V_B)$	$(Zn_i) \rightarrow (V_B)$	(V_{Zn})	(V_{Zn})	(V_o^+)	(O_i)	(O_i)	(V_o)	(V_o)	(V_o)	(V_o)
		NBE (Yakın Bant) Emission			DL (Derin Seviye) Emission									

Tablo 6.13'te ve Şekil 6.35'te verilen emisyon bölgeleri aşağıdaki gibi açıklanabilir: 358 ila 388 nm arasındaki ultraviyole emisyonları, eksitonik özelliğinin bir göstergesi olarak ZnO'nun yakın bant emisyonu (NBE)'sine atfedilebilir; mor emisyonlar (390-425 nm), çinko arayer elektronların değerlik bandına geçişine bağlanabilir; mavi emisyonlar (445-520) çinko boşlukları, yeşil emisyon (520-565) oksijen artı boşlukları kaynaklanabilir, ilaveten kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır (620 -690 nm) ve (690-750 nm) sırasıyla oksijen areyer ve oksijen boşlukları atfedilmektedir.

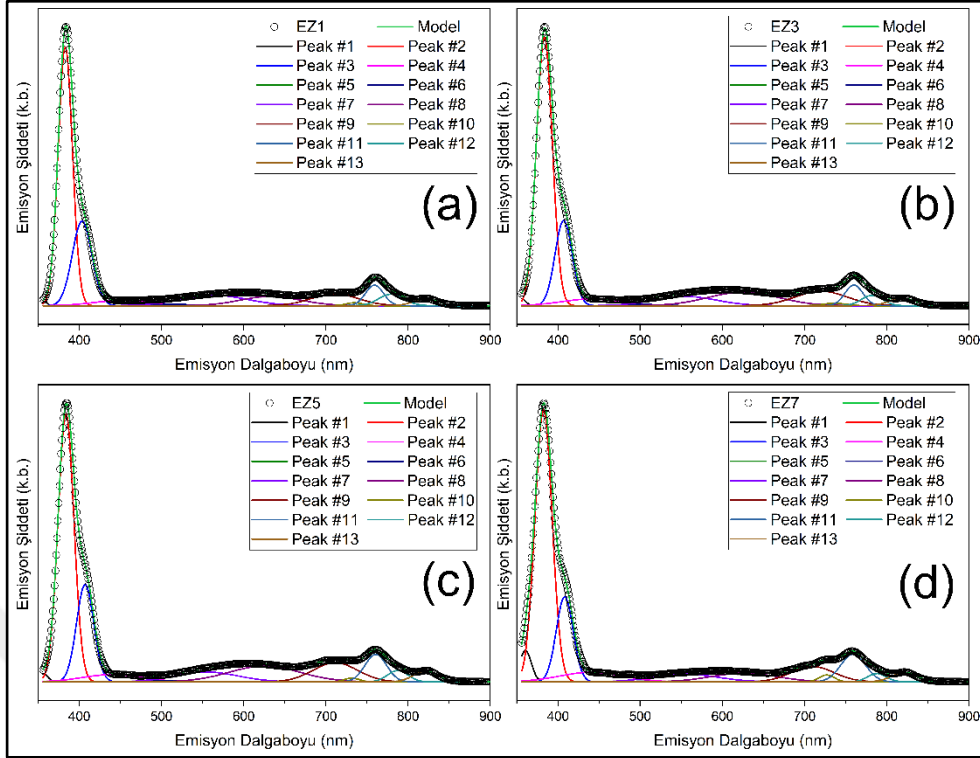


Şekil 6.35 Erbiyum katkılı ZnO nanoçubukların fotolüminesans spektrumları

Yakın infrared bölgesi (NIR bölgesi) 750 – 768 nm arasında ikincil UV kırınımı ile ilişkilidir (bakınız Ni katkılı ZnO). Bu bölgedeki emisyonu oksijen boşluğunun neden olduğunu gözlemlendi. Belirtilen NIR pikleri, yakın bir bant kenarının ikinci derece kırınımına (363-372 nm'de Pik 1'in bir harmoniği) de atfedilebilir (Shinagawa, vd. 2011).

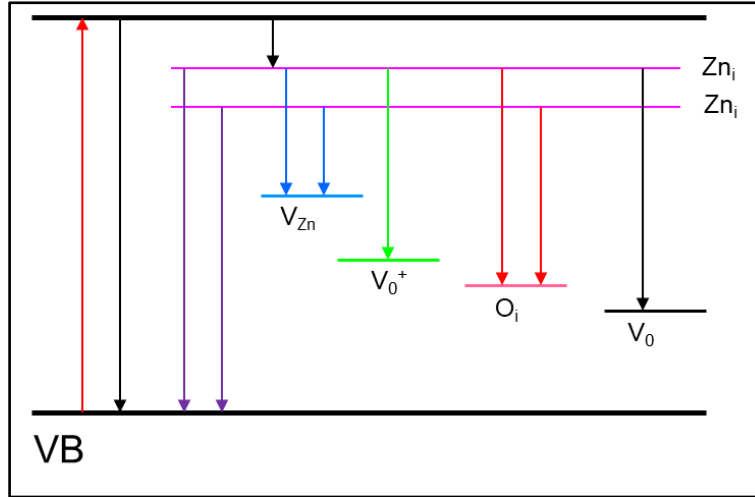
Şekil 6.37'de gösterilen şematik enerji seviyesi diyagramı, yukarıda Er katkılı ZnO nanoçubukların verilen sonuçlarına göre UV ve görünür bölgede emisyonlara yol açan değerlik ve iletim bandı arasında yer alan geçişleri gösterir.

Şekil 6.36 ve Tablo 6.13'te Er katkılı ZnO nanoçubukların 358 ila 388 nm arasındaki ultraviyole emisyonlarına karşılık gelen pik 1 ve pik 2 ye bakıldığında, en düşük Yakın Bant emisyonunu katkısız numunede görülürken, Er katkısı ile bu emisyonunda önemli bir artış gözlemlenmiştir. En yüksek UV emisyonu EZ7 numunesinde elde edilirken, en düşük UV emisyonu katkısız (Z0) numunesinde elde edilmiştir. Sonuç olarak Er katkılı ZnO nanoçubuklarda katkı oranı arttıkça (%0-%7) kristal kalitesinin iyileştiği görülmüştür.



Şekil 6.36 Er katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) EZ1, b) EZ3, c) EZ5 ve d) EZ7

İkinci baskın ve geniş (görünür bölge- Derin seviye) emisyon bandı, Şekil 6.35'te gösterildiği gibi 408-750 nm dalga boyu aralığında tüm Er katkılı ZnO nanoçubuklar için mor-mavi-yeşil-kırmızı emisyon piklerinden oluşmaktadır.



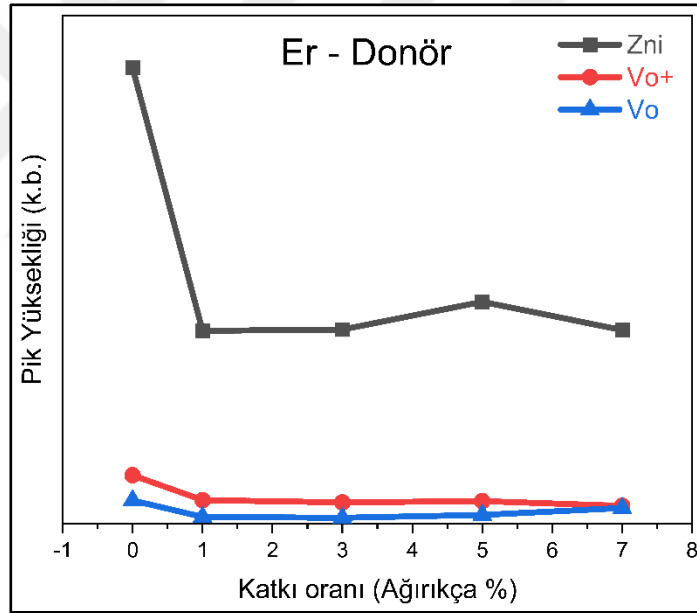
Şekil 6.37 Er katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyon açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı

Yeşil emisyon (Pik 7), çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Yeşil Pik7 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları %7 Er

katkı oranına kadar azalmaktadır. En yüksek değer Z0 numunesinde görülürken en düşük değer EZ7’de görülmektedir.

Mor emisyonu genellikle, Zn seviyesinden değerlik bandına bir elektronik geçişin meydana geldiği çinko arayer kusurlarından kaynaklanır (Zn_i) $\rightarrow$ (V_B). Pik 3 ve Pik 4 yüksekliklerine bakıldığında dalgalanma olduğu görüldü en yüksek değeri Z0 ve en düşük değeri ise EZ1 numuneleri sergilemiştir.

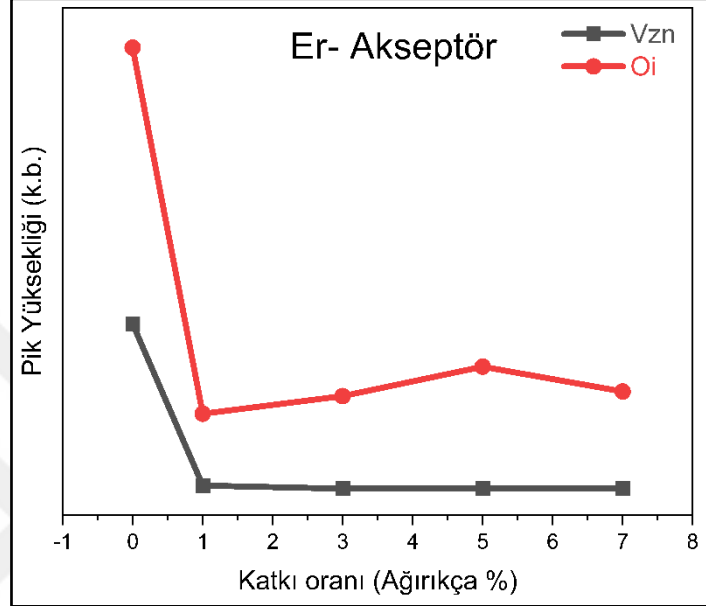
Mavi emisyonlar (Pik 5 ve Pik 6), Zn_i seviyesinden V_{zn} 'ye geçişten kaynaklanmaktadır. Pik 5 yüksekliklerine bakıldığında çinko boşlukları (V_{Zn}) Er katkı oranı ile azalmaktadır. En yüksek değer Z0 numunesinde görülürken en düşük EZ7’de görülmektedir.



Şekil 6.38 Er katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zn_i ve oksijen boşlukları-V_o) katkı oranına göre değişimi

Kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır (620 -690 nm) ve (690-750 nm) sırasıyla oksijen areyer ve oksijen boşlukları atfedilmektedir. Pik 9 çinko arayerden oksijen areyer değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik 9 yüksekliklerine bakıldığında oksijen areyerde %7 Er katkı oranına kadar dalgalanma gözükmemektedir. En yüksek değer Z0 numunesinde görülürken en düşük değer ise EZ1’de görülmektedir. Pik 10, oksijenin çinko arayerden değerlik bantlarına geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Pik10 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşluklarında Er

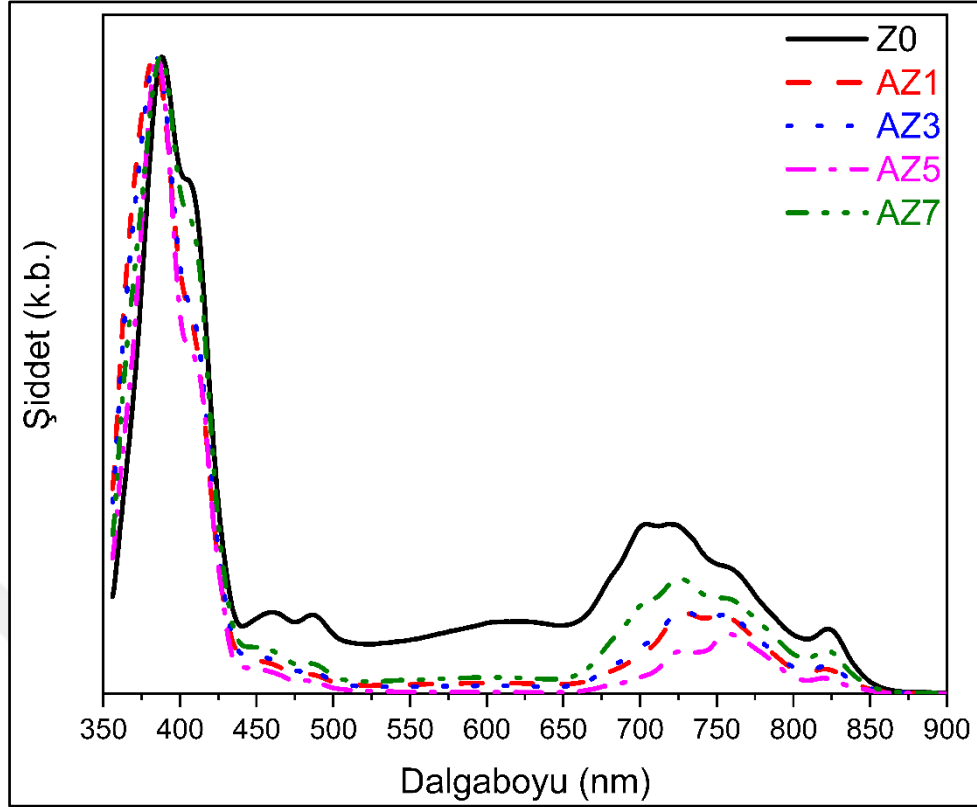
katkı oranıyla dalgalanma gözlenmiştir. Er katkılı ZnO nanoçubuklarda oluşan kusurlara bakıldığında; çinko arayer ve oksijen boşlukları, donör, Şekil 6.38’de erbiyum katkı oranlarına göre verilmiştir. Çinko boşlukları, oksijen arayer ve oksijen antisit, akseptör, erbiyum katkı oranlarına göre Şekil 6.39’da verilmiştir.



Şekil 6.39 Er katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi

Şekil 6.40’ta UV bölgesinde, Al katkılı ZnO nanoçubuklar için yaklaşık 384-388 nm’de bant kenarı emisyonuna karşılık gelen keskin bir geçiş piki (Pik 2) gözlenmiştir. Bu pike bakıldığında Al katkılı ZnO’da daha yüksek kristal kalitesi ve düşük kusur yapısında olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.14 ve Şekil 6.40’ta verilen emisyon bölgeleri aşağıdaki gibi açıklanabilir: 364 ila 388 nm arasındaki ultraviyole emisyonları, eksitonik özelliğinin bir göstergesi olarak ZnO’nun yakın bant emisyonuna atfedilebilir; mor emisyonlar (390-425 nm), çinko arayer elektronların değerlik bandına geçişine bağlanabilir; mavi emisyonlar (445-520) çinko boşlukları, yeşil emisyon (520-565) oksijen artı boşluklarından kaynaklanabilir, ilaveten kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır sırasıyla oksijen arayer (Oi, 620 -690 nm) ve oksijen boşlukları (Vo, 690-750 nm) atfedilmektedir.



Şekil 6.40 Alüminyum katkılı ZnO nanoçubukların fotoluminesans spektrumları

Yakın infrared bölgesi 750 – 768 nm arasında ikincil UV kırınımı ile ilişkilidir (bakınız Ni katkılı ZnO). Bu bölgedeki emisyonu oksijen boşluğunun neden olduğunu gözlemlendi. Belirtilen NIR pikleri, yakın bir bant kenarının ikinci derece kırınımına (363-372 nm'de Pik 1'in bir harmoniği) de atfedilebilir.

Şekil 6.41'de gösterilen şematik enerji seviyesi diyagramı, yukarıda Al katkılı ZnO nanoçubukların verilen sonuçlarına göre UV ve görünür bölgede emisyonlara yol açan değerlik ve iletim bandı arasında yer alan geçişleri gösterir.

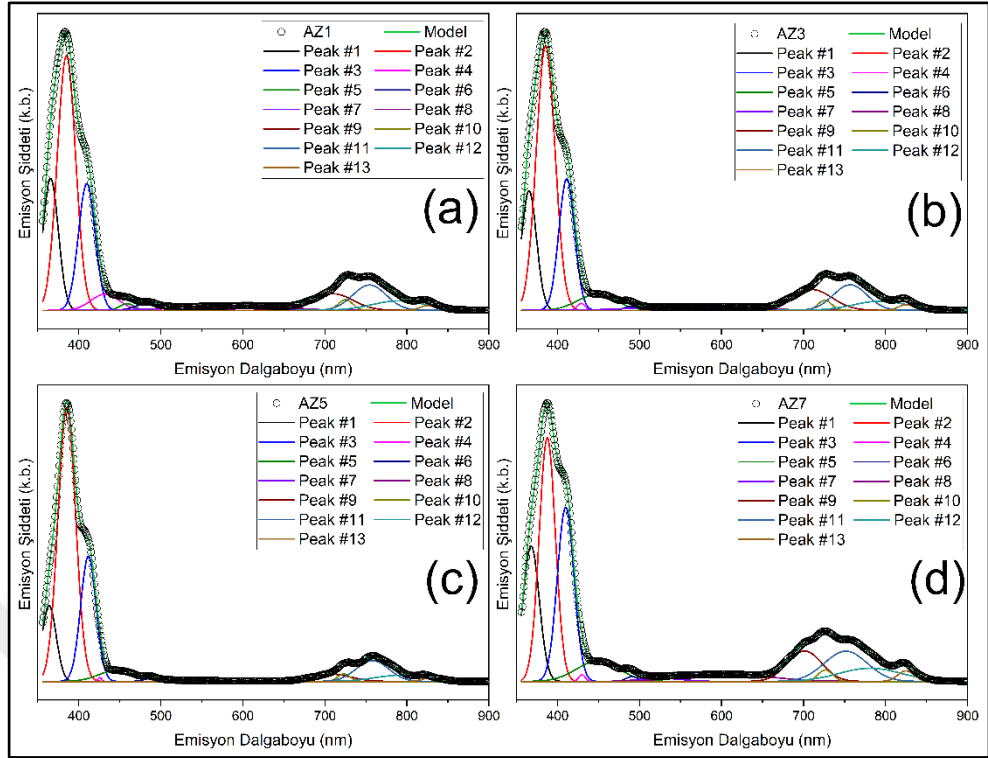
Şekil 6.41 ve Tablo 6.14'te Al katkılı, ZnO nanoçubukların 364 ila 388 nm arasındaki ultraviyole emisyonlarına karşılık gelen pik 1 ve pik 2'ye bakıldığında en düşük Yakın Bant emisyonunu katkı yapılmamış Z0 numunesi sergilerken, Al katkısı ile bu emisyonda önemli bir artış gözlemlendi. En yüksek UV emisyonu %5 katkı oranı ile elde edilirken, en düşük UV emisyonu %0 katkı oranında elde edilmiştir. Sonuç olarak Al katkılı ZnO nanoçubuklarda katkı oranı %0-%5 kadar artmış ve %7'de tekrar azaldığı gözlenmiştir. Al katkılı nanoçubukların kristal kalitesinin katkısız nanoçubuklardan yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 6.14 Al katkılı ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotoluminesans emisyon değerleri

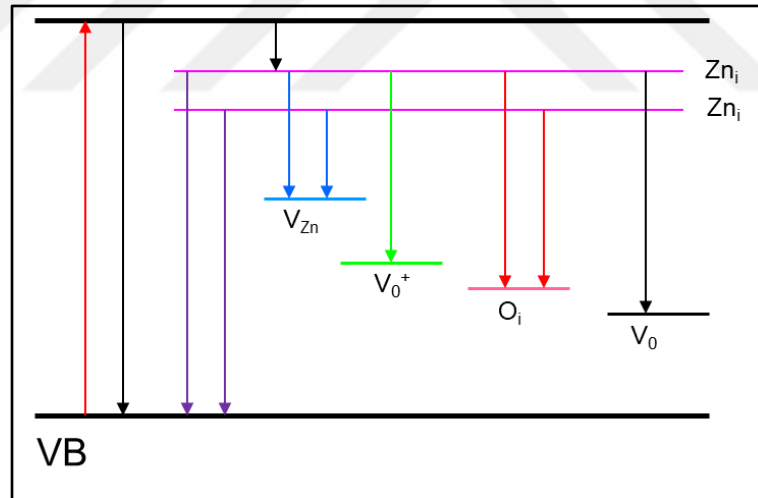
	Pik No	Pik 1	Pik 2	Pik 3	Pik 4	Pik 5	Pik 6	Pik 7	Pik 8	Pik 9	Pik 10	Pik 11	Pik 12	Pik 13
Z0	Merkez	372,98	388,15	408,78	429,96	456,91	485,42	536,62	629,53	706,88	729,56	757,35	798,37	826,11
	Yükseklik	30,63	53,64	53,86	6,11	6,92	5,08	5,73	6,95	18,36	2,75	10,4	5,96	3,48
	FWHM	28,36	20,61	24,42	26,22	26,45	29,35	132,29	92,65	57,4	20,71	46,77	69,89	20,88
AZ1	Merkez	365,61	384,93	409,74	432,02	458,6	484,08	555,51	634,09	710,28	725,17	754,48	790,12	825,27
	Yükseklik	35,6	68,62	34,19	4,36	1,8	1,84	1,07	0,89	4,48	2,88	6,85	2,56	1,32
	FWHM	22,14	26,32	23,93	40,82	20,71	34,67	113,1	83,06	57,24	20,82	48,12	76,86	21,72
AZ3	Merkez	365,22	385,53	411,18	428,83	447,78	489,44	536,18	627,66	710,02	725,82	756,86	793,65	824,92
	Yükseklik	32,29	71,28	35,43	1,9	4,27	1,04	0,88	0,72	5,63	2,75	6,9	2,48	1,56
	FWHM	21,47	26,96	22,62	11,24	55,39	19,48	117,42	81,42	58,25	19,84	48,22	77,15	21,56
AZ5	Merkez	363,77	385,38	411,66	425,59	446,56	488,69	519,4	585,88	708,56	723,2	758,03	790,91	826,17
	Yükseklik	20,49	73,72	33,75	1,07	3	0,83	0,23	0,2	1,93	2,01	5,64	1,66	0,79
	FWHM	20,36	25,35	22,17	5,25	52,01	21,4	41,11	129,07	55,48	17,81	46,23	71,44	21,62
AZ7	Merkez	367,82	387,49	409,92	429,79	448,88	490,82	525,31	606,95	701,31	726,46	751,49	781,23	824,71
	Yükseklik	36,53	65,73	46,95	1,78	5,46	1,31	0,88	1,99	8,21	3,11	8,15	3,56	2,86
	FWHM	23,35	23,25	23,89	9,31	61,53	17,25	59,7	121,22	48,8	20,97	61,59	90,18	23,59
	Emisyon Çeşidi	Ultraviyole	Ultraviyole	Mor	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil	Kırmızı	Kırmızı	Kırmızı	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)
	Emisyonun orijini	Eksiton	Eksiton	$(Zn_i^-) \rightarrow (V_B^-)$	$(Zn_i^-) \rightarrow (V_B^-)$	(V_{Zn}^-)	(V_{Zn}^-)	(V_O^+)	(O_i^-)	(O_i^-)	(V_O^-)	(V_O^-)	(V_O^-)	(V_O^-)
		NBE (Yakın Bant) Emission			DL (Derin Seviye) Emission									

İkinci baskın ve geniş (görünür bölge- Derin seviye (DL)) emisyon bandı, Şekil 6.40'ta gösterildiği gibi 408-750 nm dalga boyu aralığında tüm Al katkılı ZnO nanoçubukları için mor-mavi-yeşil-kırmızı emisyon piklerinden oluşmaktadır.

Mor emisyonu genellikle, Zn seviyesinden değerlik bandına bir elektronik geçişin meydana geldiği çinko arayer kusurlarından kaynaklanır $(Zn_i^-) \rightarrow (V_B^-)$. Pik 3 ve Pik 4 yüksekliklerine bakıldığında dalgalanma olduğu görüldü en yüksek değeri %0 ve en düşük değeri ise %1 Al katkıda görülmüştür.

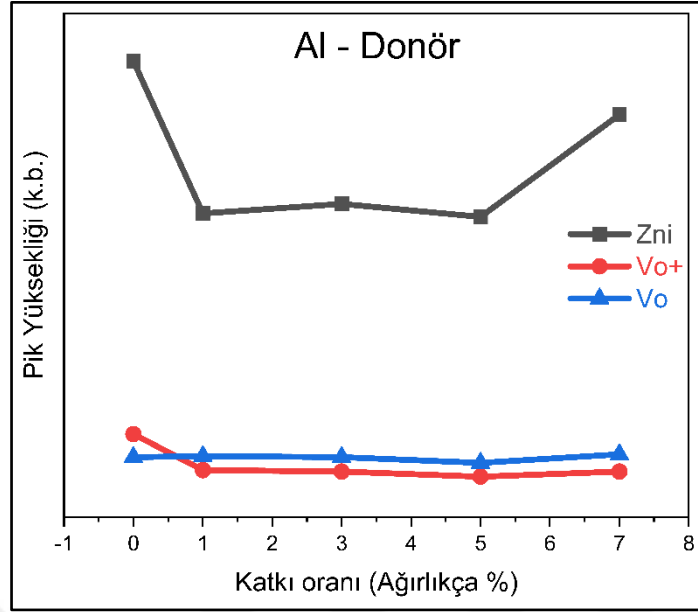


Şekil 6.41 Al katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) AZ1, b) AZ3, c) AZ5 ve d) AZ7



Şekil 6.42 Al katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonla yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı

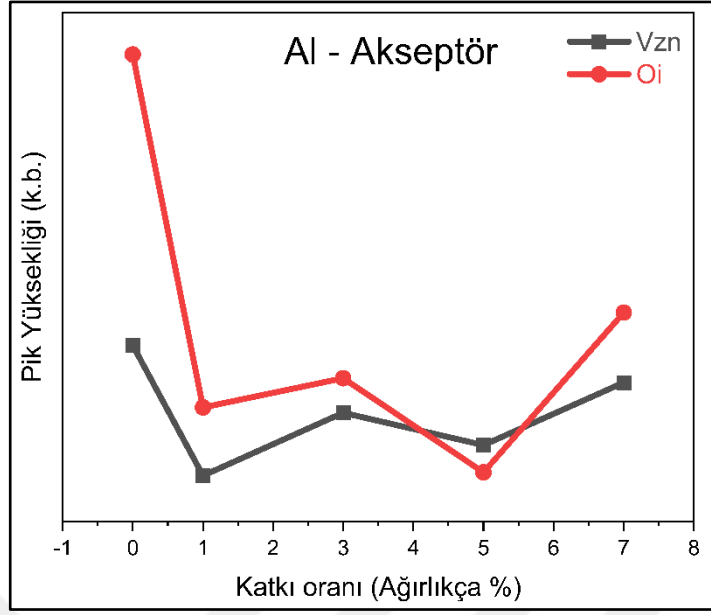
Mavi emisyonlar (Pik 5 ve Pik 6), Zn_i seviyesinden V_{Zn} 'ye geçişten kaynaklanmaktadır. Mavi Pik 5 yüksekliklerine bakıldığında çinko boşlukları Al katkı oranı ile dalgalanma meydana geldiği görüldü. En yüksek değer %0 Al katkıda görülürken en düşük %1 te görülmektedir.



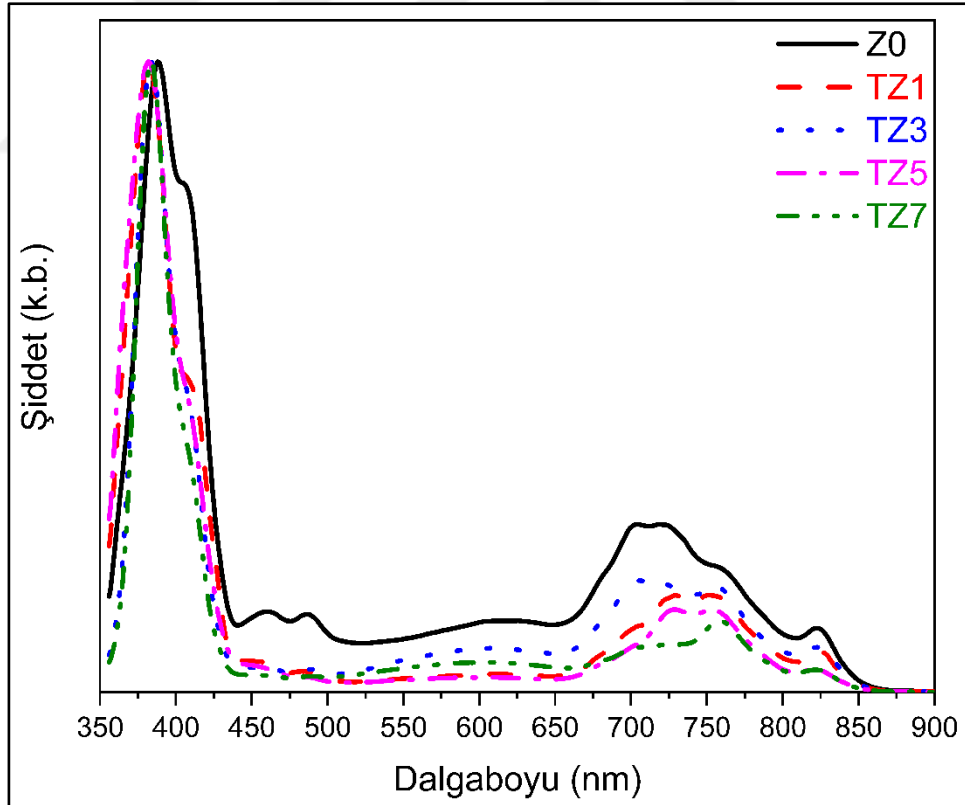
Şekil 6.43 Al katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zn ve oksijen boşlukları-Vo) katkı oranına göre değişimi

Yeşil emisyon (Pik 7), çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına (V0) geçişlerden kaynaklanmaktadır. Yeşil Pik7 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları %7 Al katkı oranına kadar azalmakta ve %7 Al katkısında artmaktadır. En yüksek değer katkısız numunede görülürken en düşük değer ise %5 katkı oranına sahip AZ5'te görülmektedir.

Kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır (620 -690 nm) ve (690-750 nm) sırasıyla oksijen areyer ve oksijen boşlukları atfedilmektedir. Pik 9 çinko arayerden oksijen areyer değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik9 yüksekliklerine bakıldığında oksijen areyer %7 Al katkı oranına kadar azalmakta ve %7 Al katkısında artmaktadır. En yüksek değer katkısız numunede görülürken en düşük %5 katkılı numunede görülmektedir. Pik 10, çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik10 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları Al katkı oranıyla hemen hemen değişmediği gözlenmiştir.



Şekil 6.44 Al katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi



Şekil 6.45 Terbiyum katkılı ZnO nanoçubukların fotoluminesans spektrumları

Al katkılı ZnO nanoçubuklarda oluşan kusurlara bakıldığında; çinko arayer ve oksijen boşlukları, donör Şekil 6.43'te Al katkı oranlarına göre verilmiştir. Çinko

boşlukları, oksijen arayer ve oksijen antisit akseptör Şekil 6.44'te Al katkı oranlarına göre verilmiştir.

Şekil 6.45'te UV bölgesinde, Tb katkılı ZnO nanoçubukları için yaklaşık 358-388 nm'de bant kenarı emisyonuna karşılık gelen keskin bir geçiş piki (Pik 2) gözlemlendi. Bu pike bakıldığında Tb katkılı ZnO'da daha yüksek kristal kalitesi ve düşük kusur yapısında olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.15 Tb katkılı ZnO nanoçubukların pik merkezi, yüksekliği, FWHM ve fotoluminesans emisyon değerleri

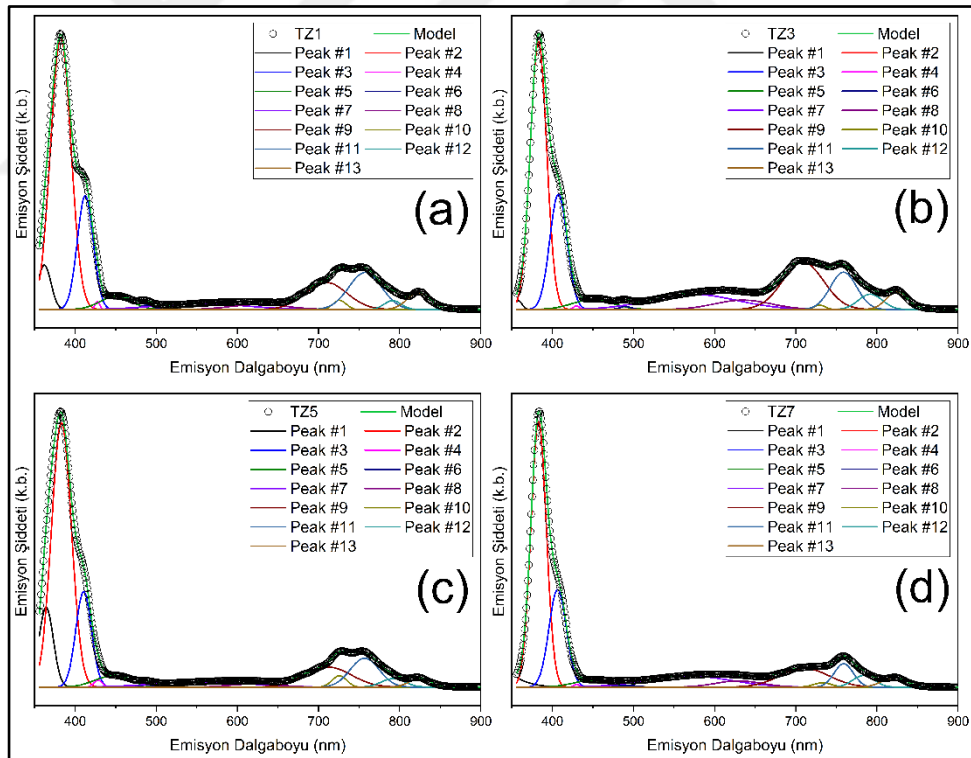
	Pik No	Pik 1	Pik 2	Pik 3	Pik 4	Pik 5	Pik 6	Pik 7	Pik 8	Pik 9	Pik 10	Pik 11	Pik 12	Pik 13
Z0	Merkez	372,98	388,15	408,78	429,96	456,91	485,42	536,62	629,53	706,88	729,56	757,35	798,37	826,11
	Yükseklik	30,63	53,64	53,86	6,11	6,92	5,08	5,73	6,95	18,36	2,75	10,4	5,96	3,48
	FWHM	28,36	20,61	24,42	26,22	26,45	29,35	132,29	92,65	57,4	20,71	46,77	69,89	20,88
TZ1	Merkez	362,12	382,36	412,51	427,43	449,98	488,21	555,49	626,71	709,22	725,9	757,49	791,33	823,41
	Yükseklik	12,13	72,17	30,94	2,12	3,51	1,14	1,57	1,37	7,39	2,52	10,09	2,42	4,57
	FWHM	18,91	29,39	23,05	6,91	46,06	20,85	128,69	79,93	60,14	18,76	47,44	24,5	33,71
TZ3	Merkez	358,24	382,85	407,43	429,55	449,63	490,27	573,95	634,93	709,02	729,44	758,82	791,91	824,97
	Yükseklik	2,37	72,88	31,39	0,96	2,67	0,8	4,1	2,56	12,87	1,17	10,16	4,19	4,8
	FWHM	10,6	23,76	25,02	8,73	58,95	17,72	125,63	81,62	59,2	16,63	38,16	34,69	31,45
TZ5	Merkez	364,28	383,2	410,53	428,43	445,74	488,93	557,72	622,21	711,65	725,67	756,87	791,91	824,97
	Yükseklik	21,77	72,03	26,06	1,88	3,05	0,61	1,44	0,9	5,51	3,12	7,91	2,35	2,38
	FWHM	20,82	28,75	22,63	12,43	51,95	20,83	138,05	71,59	67,63	21,2	42,1	34,69	31,45
TZ7	Merkez	276,96	383,04	406,5	430,17	448,23	492,33	567,85	629,76	710,69	732,9	759,1	783,47	821,49
	Yükseklik	18,06	73,2	26,59	0,78	1,82	0,49	3,07	1,72	5,15	1,19	6,38	3,2	2,55
	FWHM	95,44	22,28	25,13	9,14	54,71	31,27	123	68,2	70,9	26,9	27,86	31,65	36,56
	Emisyon Çeydi	Ultraviyole	Ultraviyole	Mor	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil	Kırmızı	Kırmızı	Kırmızı	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)	NIR (near-infrared)
	Emisyonun orijini	Eksiton	Eksiton	$(Zn_i^-) \rightarrow (V_B^-)$	$(Zn_i^-) \rightarrow (V_B^-)$	(V_{Zn}^-)	(V_{Zn}^-)	(V_O^+)	(O_i^-)	(O_i^-)	(V_O^-)	(V_O^-)	(V_O^-)	(V_O^-)
		NBE (Yakın Bant) Emission						DL (Derin Seviye) Emission						

Şekil 6.46 ve Tablo 6.15'te Tb Katkılı ZnO nanoçubukların 358 ila 388 nm arasındaki ultraviyole emisyonlarına karşılık gelen pik 1 ve pik 2'ye bakıldığında en düşük Yakın Bant emisyonunu katkısız numune sergilerken, Tb katkısı ile bu

emisyonunda önemli bir artış gözlemlendi. En yüksek UV emisyonu %1 katkı oranı ile elde edilirken, en düşük UV emisyonu %0 katkı oranında elde edilmiştir. Sonuç olarak Tb katkılı ZnO nano çubuklarda katkı oranı UV emisyonunda dalgalanma gözlenmiştir. Tb katkılı nanaçubukların kristal kalitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

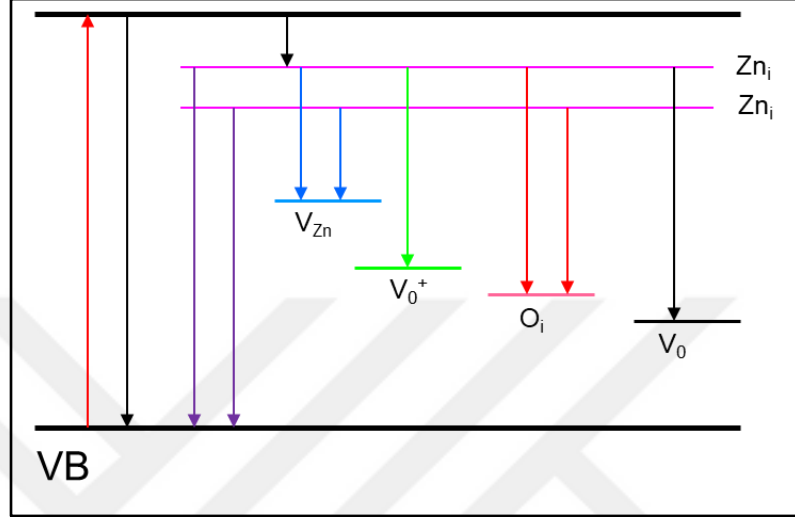
İkinci baskın ve geniş (görünür bölge- Derin seviye (DL)) emisyon bandı, Şekil 6.45'te gösterildiği gibi 408-750 nm dalga boyu aralığında tüm Tb katkılı ZnO nanoçubukları için mor-mavi-yeşil-kırmızı emisyon piklerinden oluşmaktadır.

Şekil 6.47'de gösterilen şematik enerji seviyesi diyagramı, yukarıda Tb katkılı ZnO nanoçubukların verilen sonuçlarına göre UV ve görünür bölgede emisyonlara yol açan değerlik ve iletim bandı arasında yer alan geçişleri göstermektedir.

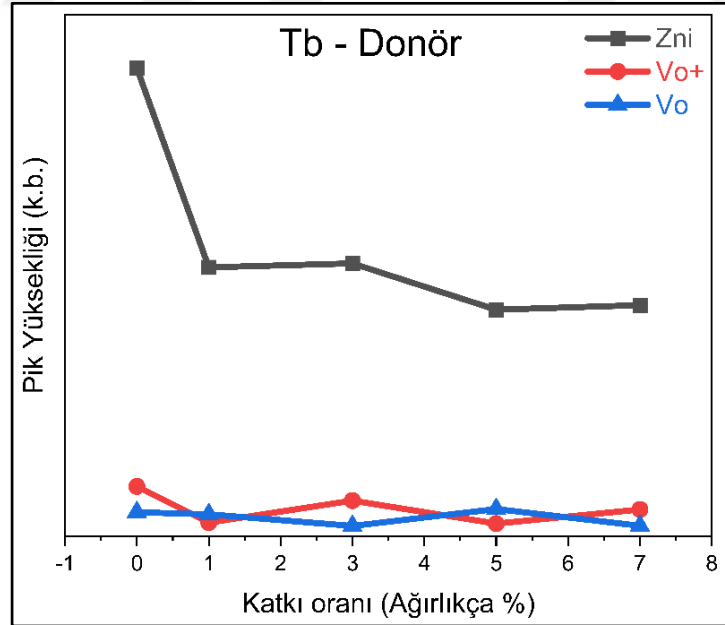


Şekil 6.46 Tb katkılı nanoçubukların Gauss ayrışmaları a) TZ1, b) TZ3, c) TZ5 ve d) TZ7

Mor emisyonu genellikle, Zn seviyesinden değerlik bandına bir elektronik geçişin meydana geldiği çinko arayer kusurlarından kaynaklanır ($Zn_i \rightarrow (V_B)$). Pik 4 yüksekliğine bakıldığında Tb katkı oranı ile azaldığı görüldü en yüksek değeri %0 ve en düşük değeri ise %7 Tb katkıda görülmüştür.



Şekil 6.47 Tb katkılı ZnO nanoçubukların UV ve görünür bölgede emisyonu yol açan ZnO bant aralığı içindeki geçişleri gösteren şematik enerji diyagramı



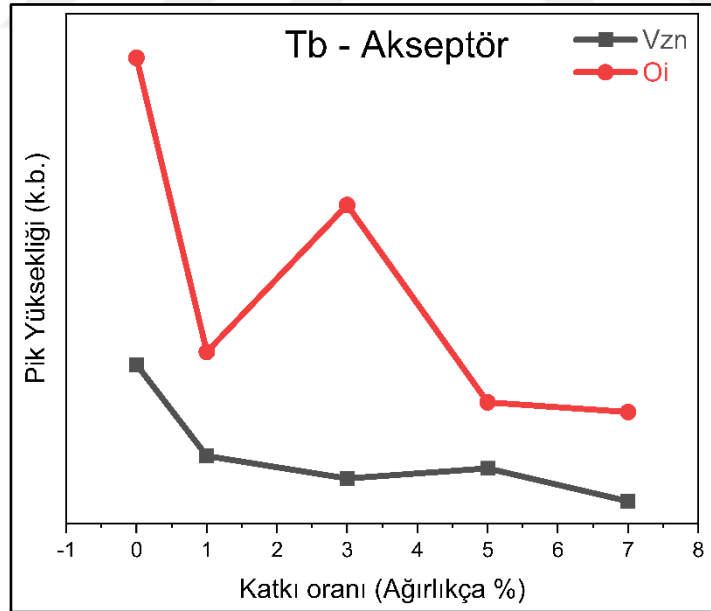
Şekil 6.48 Tb katkılı ZnO nanoçubukların donör seviyelerinin (interstisyel-Zni ve oksijen boşlukları-Vo) katkı oranına göre değişimi

Mavi emisyonlar (Pik 5 ve Pik 6), Zni seviyesinden V_{zn} 'ye geçişten kaynaklanmaktadır. Mavi Pik 5 yüksekliklerine bakıldığında çinko boşlukları Tb

katkı oranı ile azaldığı görüldü. En yüksek değer %0 Tb katkıda görülürken en düşük %7’de görülmektedir.

Yeşil emisyon (Pik 7), çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına (V0+) geçişlerden kaynaklanmaktadır. Yeşil Pik7 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları Tb katkı oranıyla dalgalanma gözlemlendi. En yüksek değer %0 Tb katkıda görülürken en düşük %5 te görülmektedir.

Kırmızı emisyon iki bölgeye ayrılmaktadır (620 -690 nm) ve (690-750 nm) sırasıyla oksijen areyer ve oksijen boşlukları atfedilmektedir. Pik 9 çinko arayerden oksijen areyer değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik9 yüksekliklerine bakıldığında oksijen areyer %3 Tb katkı oranına kadar dalgalanma ve %7 Tb katkısına kadar azaldığı görüldü. En yüksek değer katkısız numunede görülürken en düşük %7 te görülmektedir. Pik 10, çinko arayerden oksijenin değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Pik10 yüksekliklerine bakıldığında oksijen boşlukları Tb katkı oranıyla hemen hemen değişmediği gözlemlendi.



Şekil 6.49 Tb katkılı ZnO nanoçubukların akseptör seviyelerinin (Çinko boşlukları ve oksijen arayer) katkı oranına göre değişimi

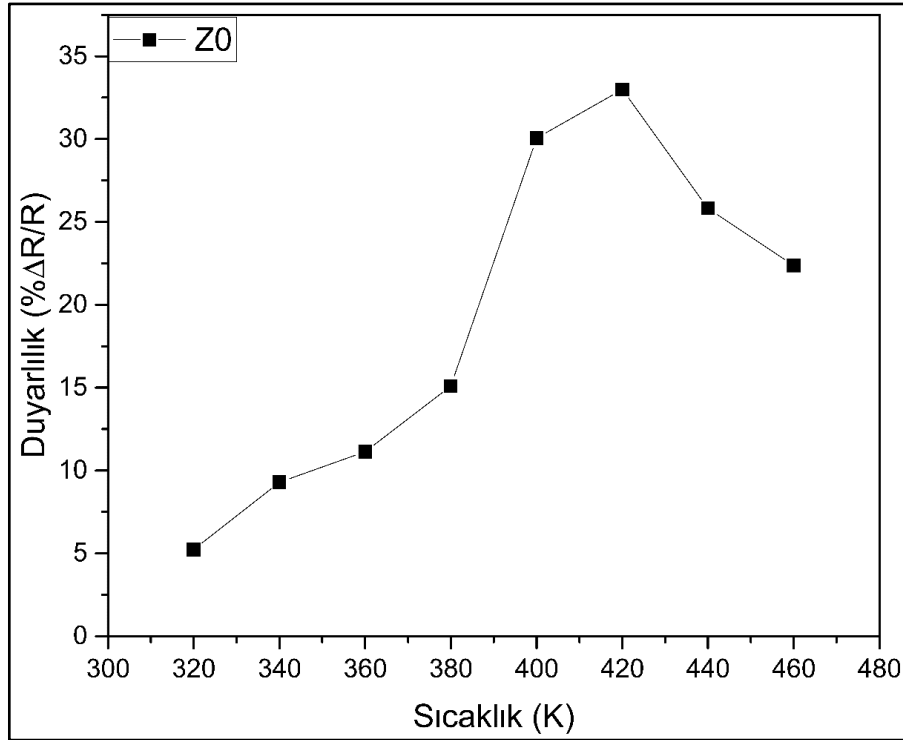
Tb katkılı ZnO nanoçubuklarda oluşan kusurlara bakıldığında; çinko arayer oksijen boşlukları, Şekil 6.48’de donör seviyeleri Tb katkı oranlarına göre verilmiştir. Çinko

boşlukları, oksijen arayer ve oksijen antisit akseptör Şekil 6.49'da Tb katkı oranlarına göre verilmiştir.

6.5 Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

6.5.1 Sıcaklığa Bağlı Gaz Algılama Ölçümleri

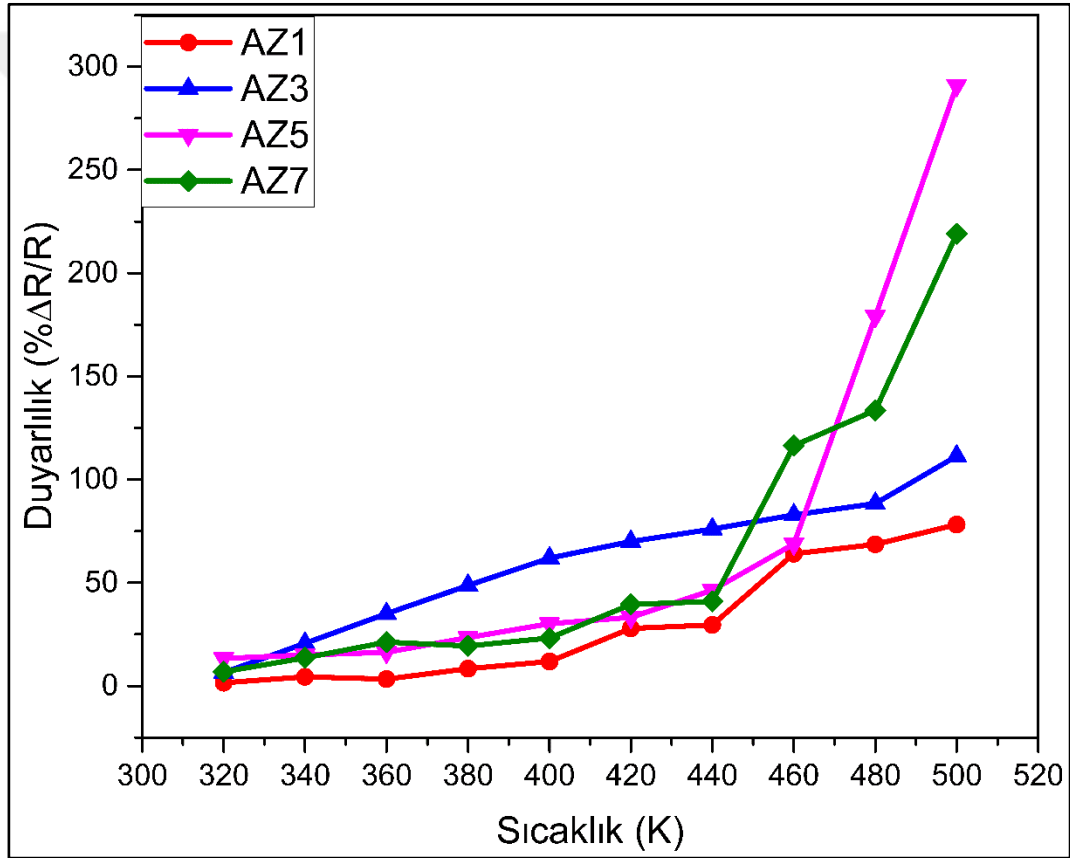
Gaz sensörü olarak kullanılmak istenen numunelerin çalışma sıcaklıklarının belirlenmesi sensörün kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Hedef gaz moleküllerinin artan sıcaklıkla kinetik enerjilerinin artması sonucu, gaz sensör yüzeyinden desorbe edilir. Çalışma sıcaklığının arttırılması yüzey reaksiyonlarının arttırarak daha iyi duyarlılık değerleri elde edilmesine yardımcı olur. Ancak sıcaklık artışı her zaman duyarlılığın artması ile sonuçlanmaz ve her malzeme için farklılık göstererek bir noktadan sonra duyarlılıkta düşüşe neden olmaktadır. Bunun sebebi malzemenin yapısında, sıcaklıkla birlikte gerçekleşen değişimlerdir. Bu sebeple çalışma sıcaklığının belirlenmesinde yüksek duyarlılığın yanı sıra malzeme yapısının korunması da önemlidir (Baktiyar, 2019; Çorlu, 2017; Sürel, 2017).



Şekil 6.50 Z0 numunesinin çalışma sıcaklık grafiği

Üretilen numunelerin çalışma sıcaklıklarının belirlenmesinde CO₂ gazı 50 ppm konsantrasyonuna sabitlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan ölçümlerde duyarlılık elde edilemediğinden, ölçümler 320K'den başlayarak 20K aralıklarla arttırılmış ve 500K'de sonlandırılmıştır.

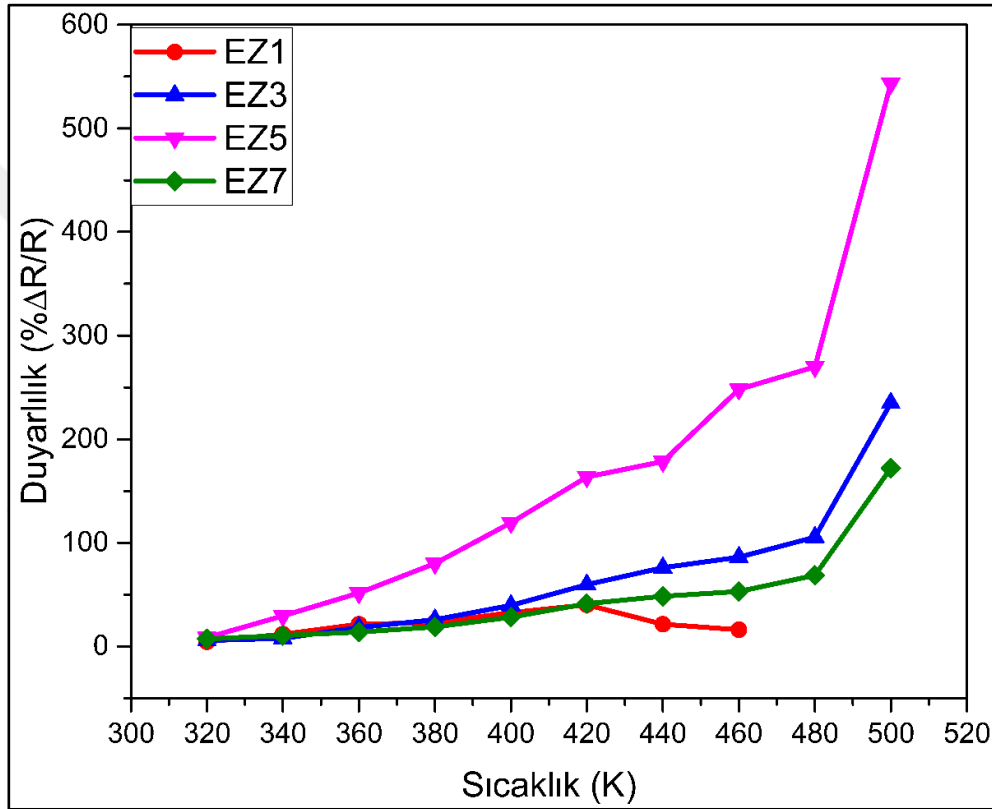
Z0 numunesi için elde edilen Sıcaklık-Duyarlılık grafiği Şekil 6.50'de verilmiştir. Z0 numunesi 420K sıcaklıkta %32 duyarlılık vermiş ve bu sıcaklıktan sonra duyarlılık değerleri düşmüştür. Duyarlılığın düşmeye başlamasının ardından ölçüm bitirilmiştir.



Şekil 6.51 Al katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği

Alüminyum katkılı numunelerin sıcaklığı karşı duyarlılık grafiklerinde (Şekil 6.51) en yüksek duyarlılık 500K'de elde edilmiştir. Gaz ölçüm sisteminin çıkabileceği en yüksek sıcaklık değeri 500K olduğundan bu sıcaklıktan daha yukarıda duyarlılık ölçümleri yapılamadığından, Al katkılı numuneler için 500K çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Al katkılı numunelerde, katkı oranının duyarlılık değerlerini etkilediği görülmektedir. AZ1 ve AZ3 numuneleri neredeyse doğrusal bir davranış sergilemiş

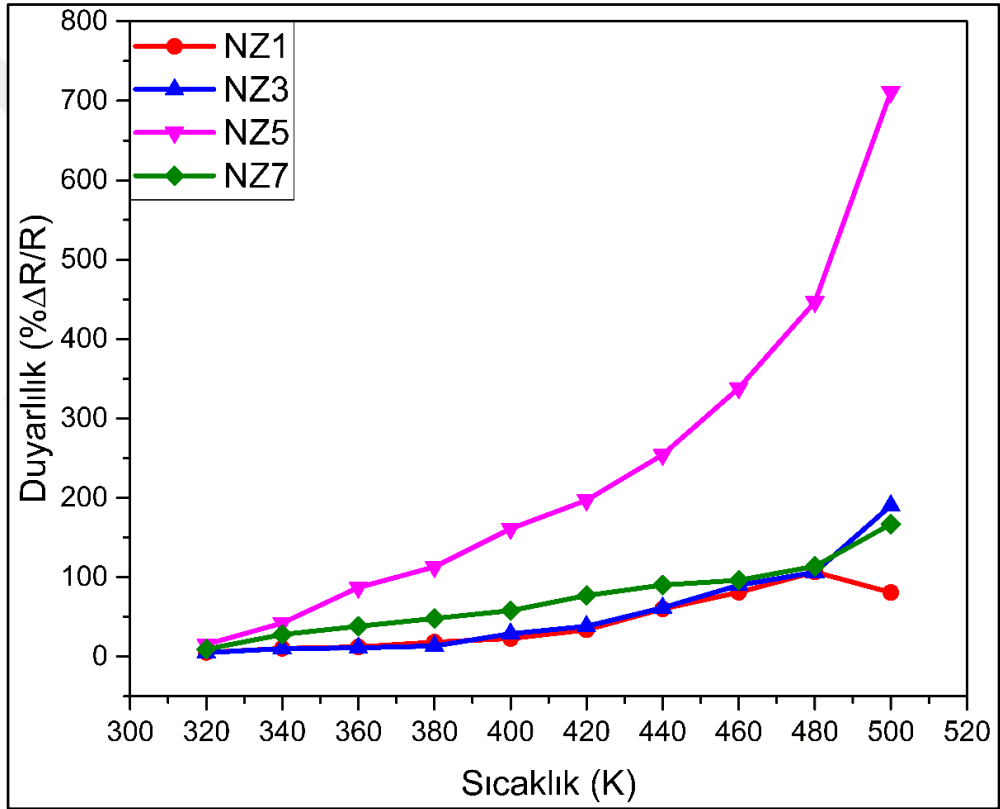
ve sıcaklıkla duyarlılığı artmış olsa da her sıcaklıkta AZ3 numunesi AZ1 numunesinden daha yüksek duyarlılıklar göstermiştir. Bu durum katkı oranı ile doğrudan ilişkilidir. AZ5 numunesi ise 500K'de diğer numunelere göre daha yüksek duyarlılık vermiştir (%290). AZ7 numunesinin yüzey görüntülemelerinde, nanoçubukların uçlardan birleşme eğiliminde olduğu ve yer yer birleşmesi AZ5 numunesine göre daha yüksek katkılı olmasına karşın daha düşük duyarlılık vermesinde sebep olmuş olabilir.



Şekil 6.52 Er katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği

Er katkılı numunelerin Sıcaklık-Duyarlılık grafikleri Şekil 6.52'de verilmiştir. En düşük Er katkısı ihtiva eden EZ1 numunesi, 420K'de en yüksek duyarlılık değerinde ulaşmıştır. EZ1 dışındaki numuneler en yüksek duyarlılık değerlerine 500K'de ulaşmış olup EZ5 numunesi tüm numuneler içinde %543 ile en yüksek duyarlılığı vermiştir. EZ7 numunesinin SEM analizinde yüzeydeki nanoçubukların seyrek ve yatık olduğundan bahsedilmiştir. Nanoçubukların az olması gazın etkileşebileceği yüzey alanını azaltacağından, EZ7 numunesinin duyarlılık değerlerindeki düşüş yüzey morfolojisi ile açıklanabilir.

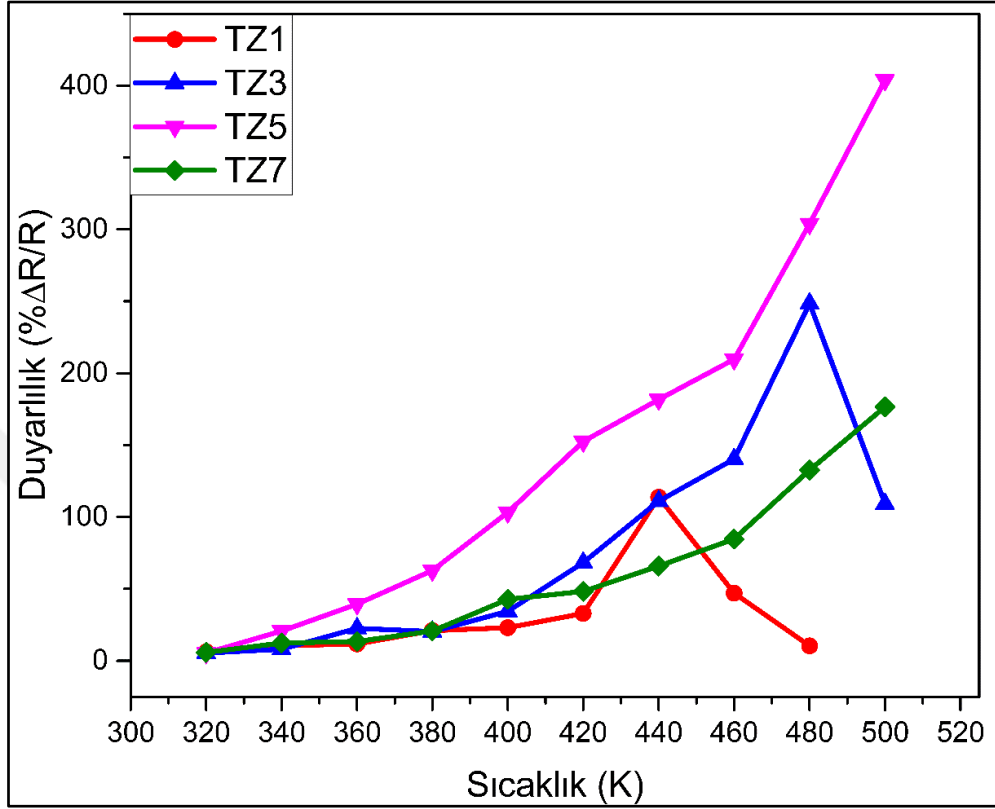
Nikel katkılı numunelerin çalışma sıcaklıklarının belirlenmesi için yapılan ölçümlerden elde edilen grafikler Şekil 6.53'te verilmiştir. NZ1 numunesi dışındaki numuneler en yüksek duyarlılık değerine 500K'de ulaşmışken, NZ1 numunesi 480K'de en yüksek duyarlılığı vermiştir. NZ1, NZ3 ve NZ7 numunelerinin sıcaklık ile duyarlılıklarındaki değişimler birbirlerine oldukça yakın iken NZ5 numunesinin duyarlılık değerlerinin, hemen her sıcaklıkta diğer numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Çalışma sıcaklıkları baz alındığından, NZ5 numunesi %711 duyarlılık değeri ile kendisinden sonra en yüksek duyarlılığa sahip olan NZ3 (%190) numunesinden neredeyse 4 kat daha fazla duyarlılık göstermiştir.



Şekil 6.53 Ni katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği

Şekil 6.54'te terbiyum katkılı numunelerin duyarlılık grafikleri verilmiştir. TZ1, TZ3, TZ5 ve TZ7 numuneleri sırasıyla 440, 480, 500 ve 500K sıcaklıklarında en yüksek duyarlılık değerlerine ulaşmışlardır. 440K sıcaklıkta %113 değeri ile en düşük duyarlılığı gösteren TZ1 numunesi olurken, TZ5 numunesinin duyarlılık 500K'de değeri %403 olarak kayda geçmiştir. Tb katkısının en yüksek olduğu TZ7 numunesi TZ5 ve TZ3 numunelerinden daha düşük duyarlılık sergilemiştir. Tüm

numunelerin çalışma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda elde edilen duyarlılık değerleri Tablo 6.16’da verilmiştir.



Şekil 6.54 Tb katkılı numunelerin çalışma sıcaklık grafiği

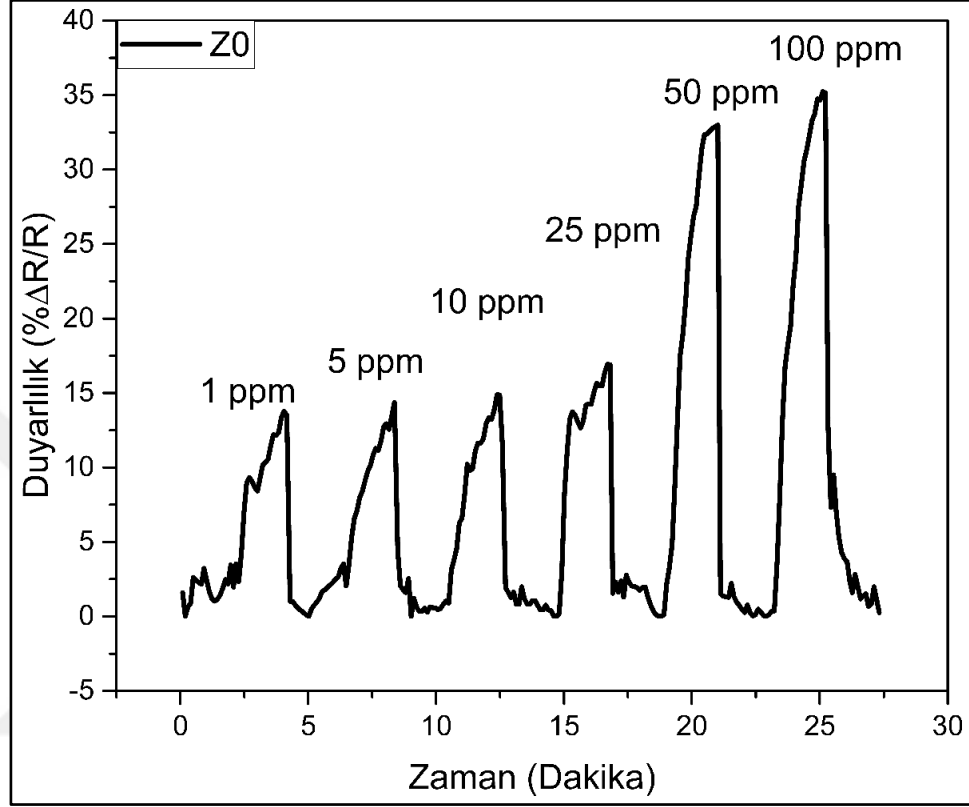
Tablo 6.16 Üretilen numunelerin çalışma sıcaklıkları ve duyarlılık değerleri

Numune	Sıcaklık (K)	Duyarlılık (%)	Numune	Sıcaklık (K)	Duyarlılık (%)
Z0	420	32	NZ1	480	106
AZ1	500	78	NZ3	500	190
AZ3	500	111	NZ5	500	711
AZ5	500	290	NZ7	500	166
AZ7	500	219	TZ1	440	113
EZ1	420	40	TZ3	480	248
EZ3	500	234	TZ5	500	403
EZ5	500	543	TZ7	500	176
EZ7	500	172			

6.5.2 Konsantrasyona Bağlı Gaz Algılama Ölçümleri

Her bir numunenin en uygun çalışma sıcaklığının belirlenmesinin ardından dinamik gaz ölçümleri yapılmıştır. Dinamik gaz algılama ölçümleri, numunenin belirlenen çalışma sıcaklığına getirilerek farklı konsantrasyonlarda gaza maruz bırakılarak elde

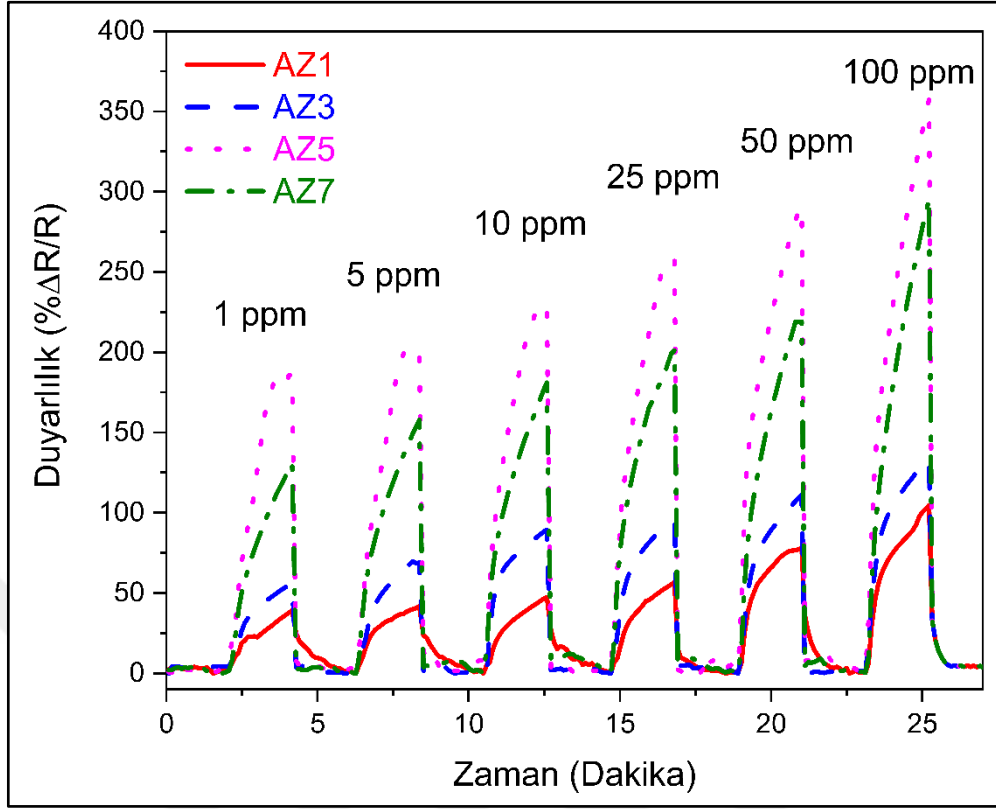
edilen ölçümlerdir. Bu çalışmada dinamik gaz ölçümleri için 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm CO₂ gaz konsantrasyonlarında ölçümler alınmıştır.



Şekil 6.55 Z0 numunesinin dinamik ölçümleri

Z0 numunesi için 420K'de yapılan dinamik ölçümlerin sonuçları Şekil 6.55'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre katkısız numune düşük duyarlılıklarda da olsa farklı konsantrasyonlardaki gazlara tepki vermektedir. Z0 numunesinin farklı konsantrasyonlara verdiği duyarlılık, 25 ppm değerine kadar %15 seviyelerinde olsa da 50 ve 100 ppm CO₂ gazı için artış göstermiştir.

Alüminyum katkılı numunelerin farklı konsantrasyonlardaki gaza duyarlılıklarının ölçüldüğü dinamik ölçümlerin sonuçları Şekil 6.56'da verilmiştir. Statik ölçümlerin sonucunda en yüksek duyarlılık değerinin AZ5 numunesinde elde edildiği belirlenmişti. Dinamik ölçümlerde de AZ5 numunesinin her gaz konsantrasyonu için diğerlerinden daha yüksek duyarlılık verdiği görülmektedir (Tablo 6.17).

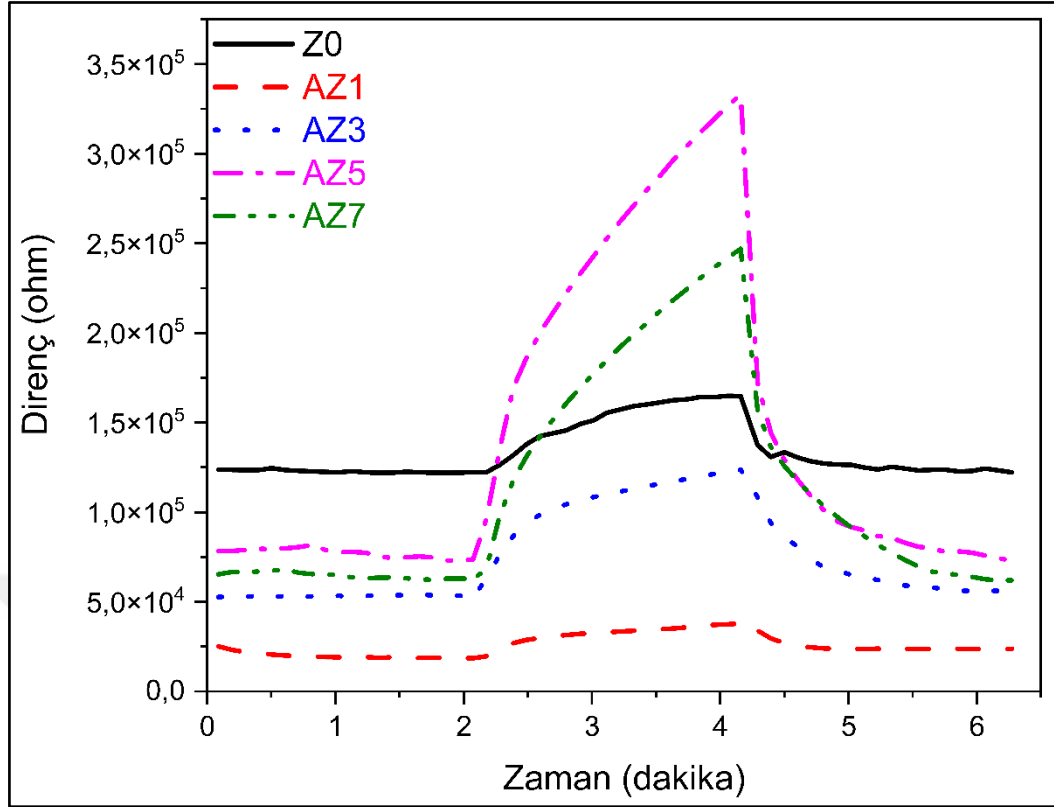


Şekil 6.56 Al katkılı numunelerin dinamik ölçümleri

Alüminyum katkılı numunelerin 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda elde edilen Direnç-Zaman grafiği Şekil 6.57’de verilmiştir. Bu grafikten katkı oranının, numunenin hava ortamındaki direncine etki ettiği görülmektedir. Katkısız numuneye göre Al katkılı numunelerin tamamı daha düşük R_{hava} değerlerine sahiptir. Bununla birlikte katkı oranı artışı ile direnç değerlerinde artış görülmektedir. AZ7 numunesinin direnci azalarak bu artışı bozmuştur. Al katkılı numunelerin direnç değerlerindeki bu değişim literatür ile uyumludur (İsmail vd. 2017).

Şekil 6.57’den görüldüğü üzere alüminyum katkısı numunelerin hava ortamındaki direnç değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bununla birlikte gaz ortamındaki direnç değerleri ise artan bir görünüş sergilemiştir.

Erbiyum katkılı numunelerin statik ölçümlerinden elde edilen çalışma sıcaklıklarında yapılan dinamik ölçüm sonuçları Şekil 6.58’de verilmiştir. Statik ölçümlerle uyumlu olarak dinamik ölçümlerde de her konsantrasyon için en yüksek duyarlılık değerlerine EZ5 numunesinde ulaşılmıştır. Er katkılı numunelerin farklı konsantrasyonlarda elde edilen duyarlılık değerleri Tablo 6.18’de verilmiştir.

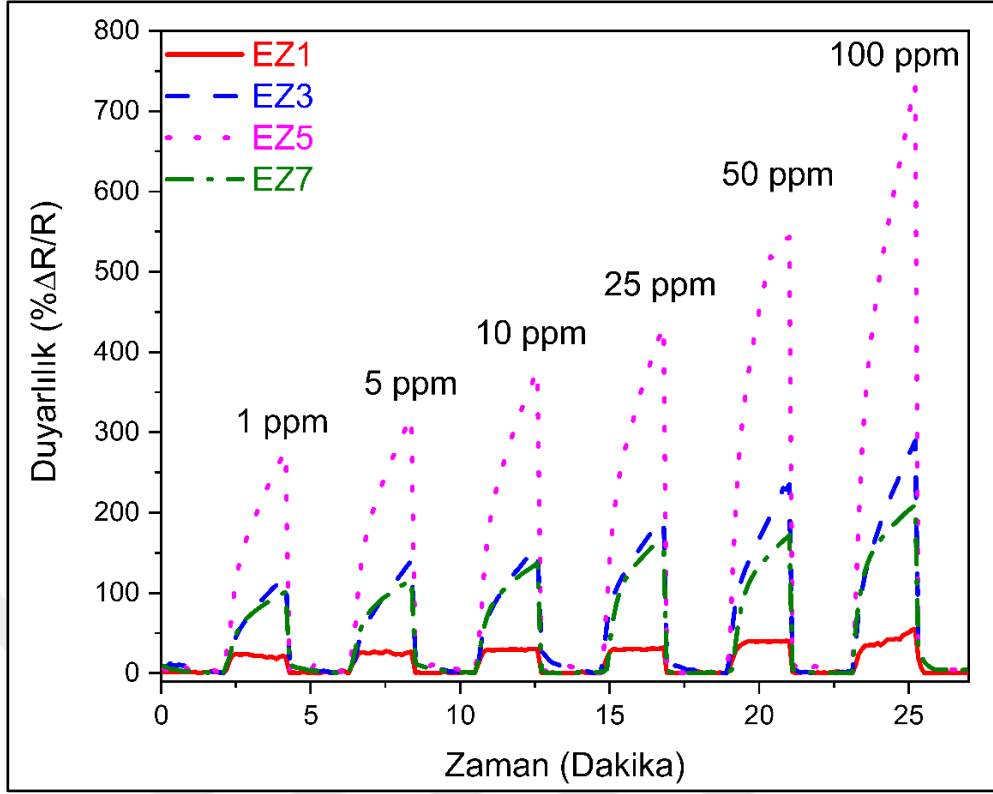


Şekil 6.57 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda Al katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği

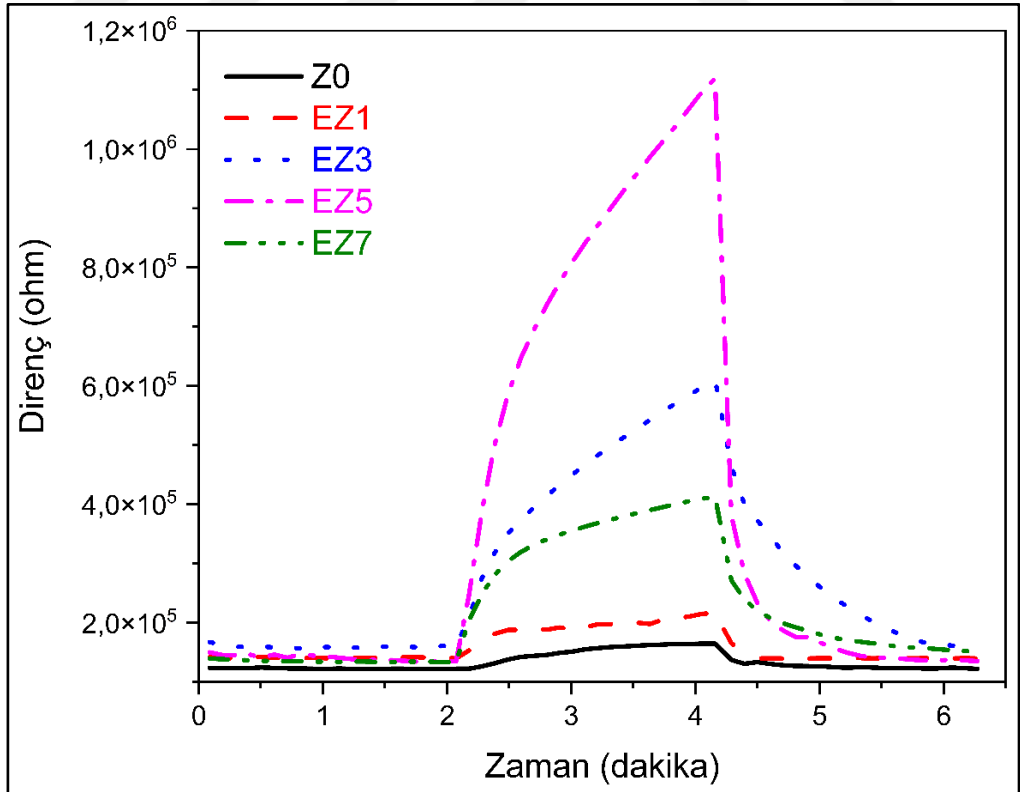
Tablo 6.17 Z0 ve Al katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri

Numune	Duyarlılık (% $\Delta R/R$)					
	1 ppm	5 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm
Z0	13	14	11	16	32	36
AZ1	39	41	47	56	78	104
AZ3	56	69	89	96	111	134
AZ5	185	202	230	257	290	357
AZ7	130	157	181	201	219	295

Şekil 6.59'da Erbiyum katkılı numunelerin direnç değerlerindeki değişim gösterilmiştir. Hava ortamındaki direncin (R_{hava}) çok fazla değişmediğinin gözlendiği grafikten, gaza maruz bırakılan numunelerin dirençlerinde oldukça yüksek değişimler meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 6.58 Er katkılı numunelerin dinamik ölçümleri

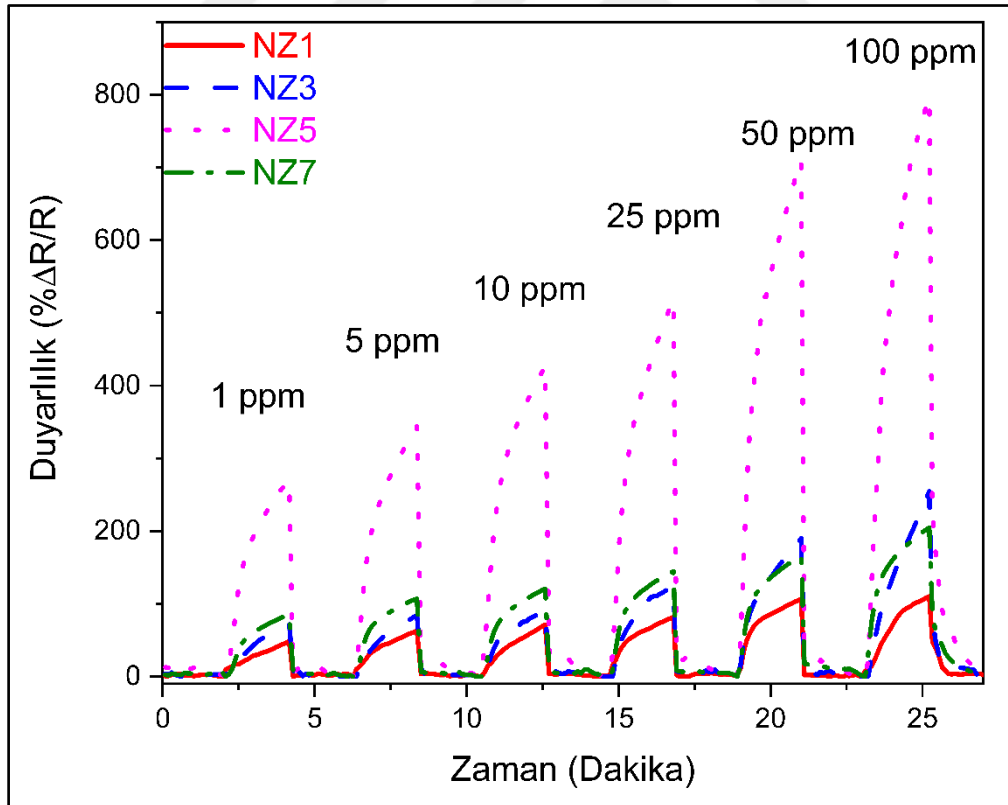


Şekil 6.59 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda Er katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği

Ni katkılı numuneler için alından dinamik ölçümlerde, NZ5 numunesinin duyarlılık değerinin CO₂ gaz konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmektedir (Şekil 6.60). NZ5 numunesine göre diğer numuneler daha düşük seviyelerde birbirlerine yakın duyarlılıklar sergilemişlerdir Nikel katkılı numunelerin farklı CO₂ konsantrasyonları için elde edilen duyarlılık değerleri Tablo 6.19’da verilmiştir.

Tablo 6.18 Z0 ve Er katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri

Numune	Duyarlılık (% $\Delta R/R$)					
	1 ppm	5 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm
Z0	13	14	11	16	32	36
EZ1	20	26	29	32	40	54
EZ3	121	139	157	194	234	289
EZ5	277	320	377	433	543	733
EZ7	101	117	136	157	172	209

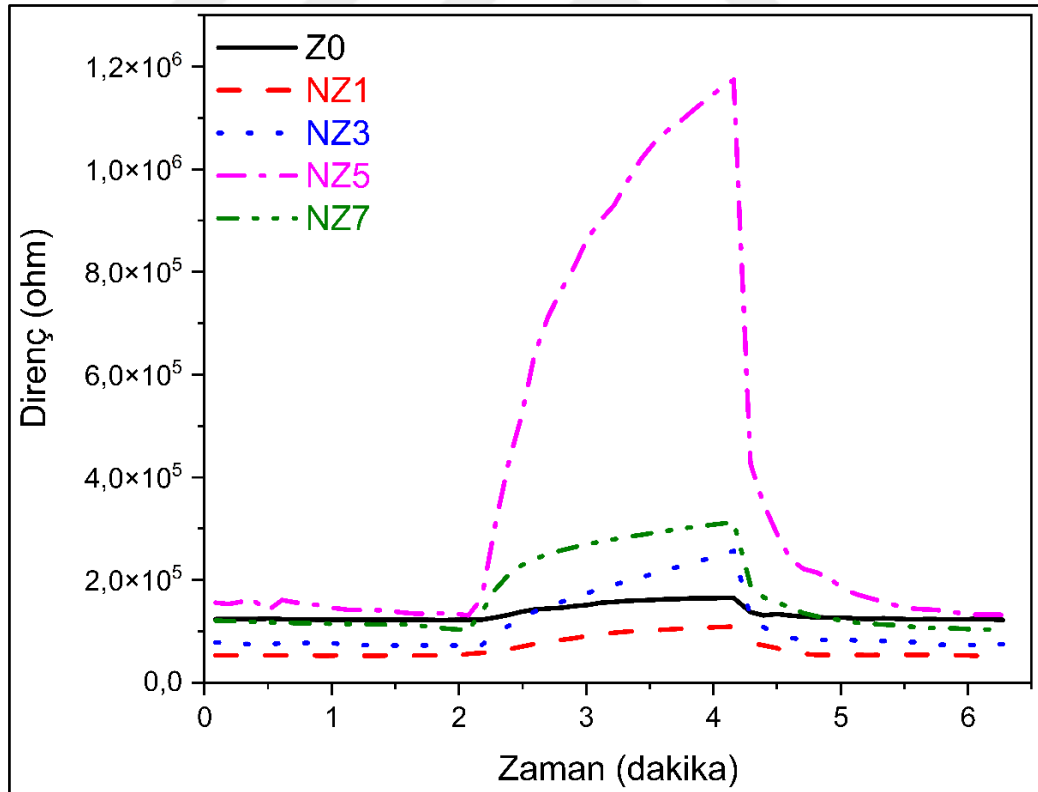


Şekil 6.60 Ni katkılı numunelerin dinamik ölçümleri

Tablo 6.19 Z0 ve Ni katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri

Numune	Duyarlılık ($\Delta R/R$)					
	1 ppm	5 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm
Z0	13	14	11	16	32	36
NZ1	48	62	71	81	106	110
NZ3	74	83	91	124	190	254
NZ5	271	343	428	518	711	797
NZ7	84	106	120	144	166	204

Nikel katkılı numunelerin hava ve gaz ortamındaki direnç değişimleri Şekil 6.61’de verilmiştir. 100 ppm CO₂ gazı için alınan değişimlerin verildiği grafikten NZ1 numunesinin R_{hava} direncinin katkısız numuneden düşük olduğu görülmektedir. Sonraki katkılarla artan bu değer, en yüksek katkının yapıldığı NZ7 numunesinde tekrar düşmüştür. Benzer şekilde gaz ortamındaki değerin de NZ1 numunesinde katkısız numuneye göre bir azalma gösterdiği ancak artan katkı oranı ile yükseldiği görülmektedir.



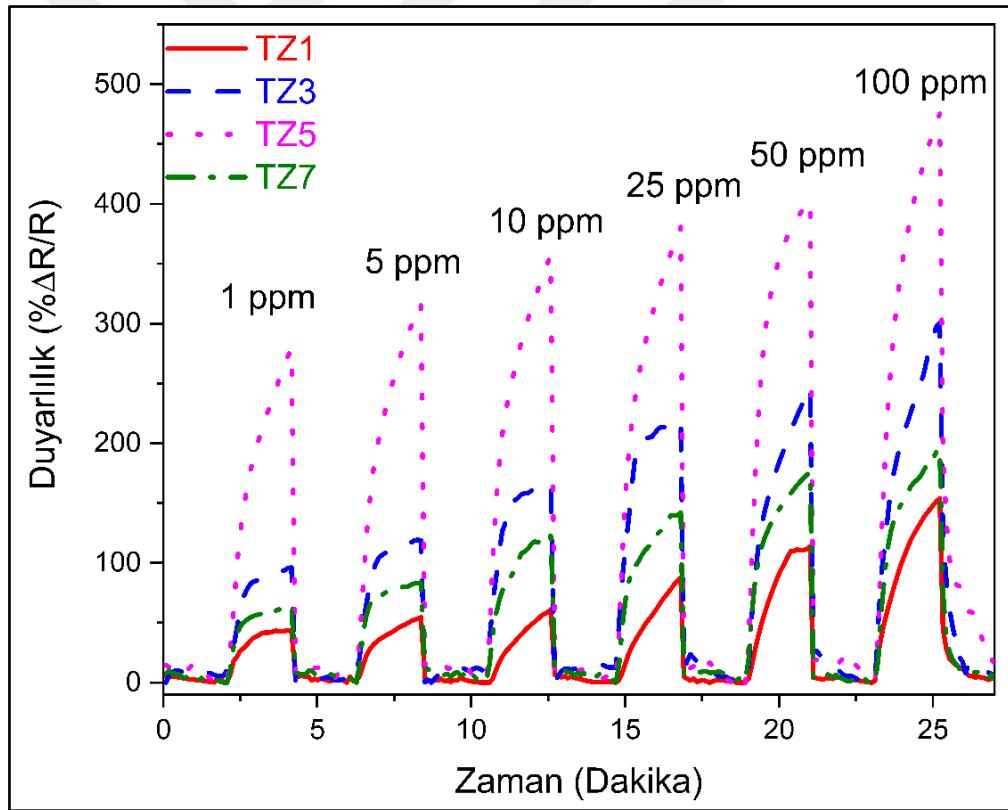
Şekil 6.61 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda Ni katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği

Terbiyum katkılı numunelerin dinamik ölçümlerinden elde edilen sonuçlara Şekil 6.62’de yer verilmiştir. Bu grafikten görülmektedir ki Tb katkılı numunelerde de diğer numunelerde olduğu gibi gaz konsantrasyonuna göre duyarlılık değerleri

değişmektedir. TZ5 numunesi tüm konsantrasyonlarda diğerlerinden yüksek duyarlılık verirken, TZ1 numunesi en düşük duyarlılık gösteren numune olmuştur (Tablo 6.20).

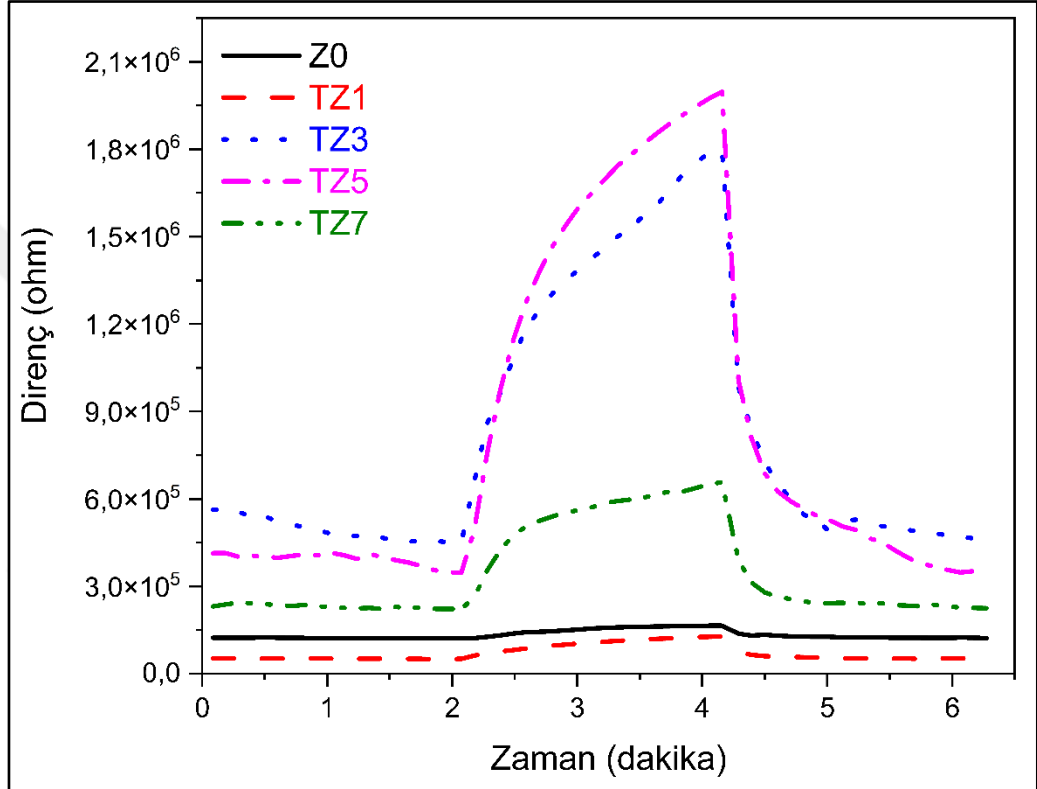
Tablo 6.20 Z0 ve Tb katkılı numunelerin dinamik ölçümlerde elde edilen duyarlılık değerleri

Numune	Duyarlılık ($\Delta R/R$)					
	1 ppm	5 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm
Z0	13	14	11	16	32	36
TZ1	43	54	61	87	113	153
TZ3	96	118	168	222	248	300
TZ5	278	317	356	380	403	475
TZ7	63	83	123	141	176	196



Şekil 6.62 Tb katkılı numunelerin dinamik ölçümleri

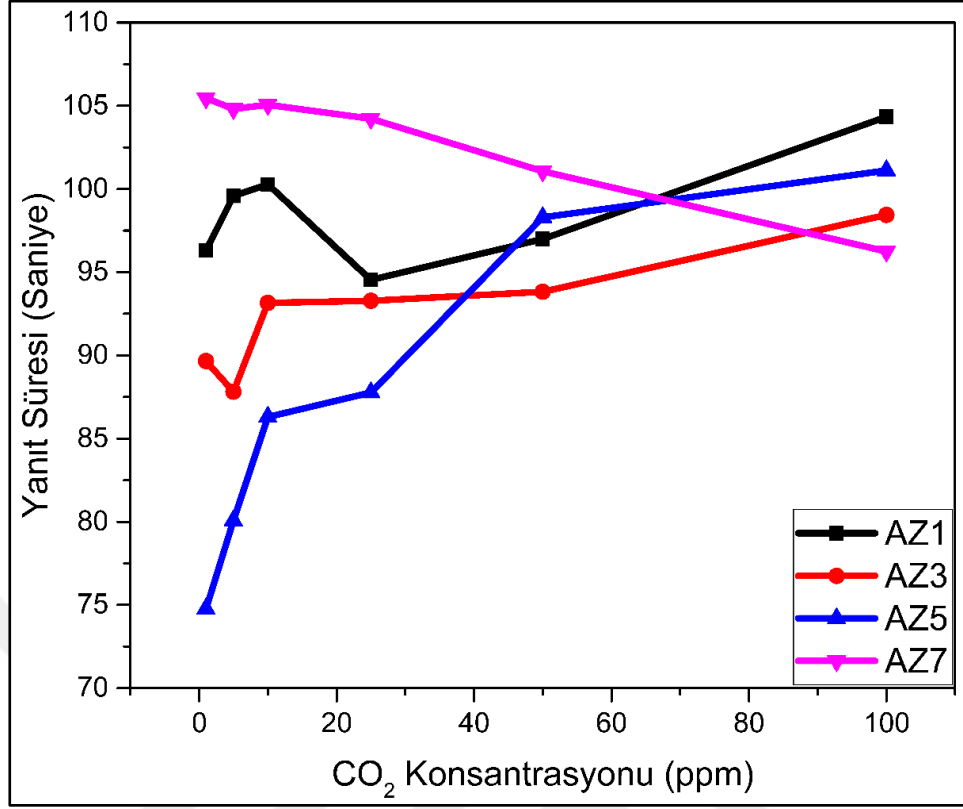
Terbiyum katkılı numunelerin 100 ppm CO₂ gazına maruz bırakıldığında alınan direnç değişimlerinin verildiği Şekil 6.63'te katkının direnç değerini genel olarak arttırdığı görülmektedir. Sıralı bir değişim olmamasına karşın, terbiyum katkılı numuneler CO₂ gazına maruz bırakıldığında direnç değerlerinde yüksek oranda değişim meydana gelmiştir.



Şekil 6.63 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda Tb katkılı numunelerin Direnç-Zaman grafiği

6.5.3 Yanıt ve geri dönüş zamanlarının hesaplanması

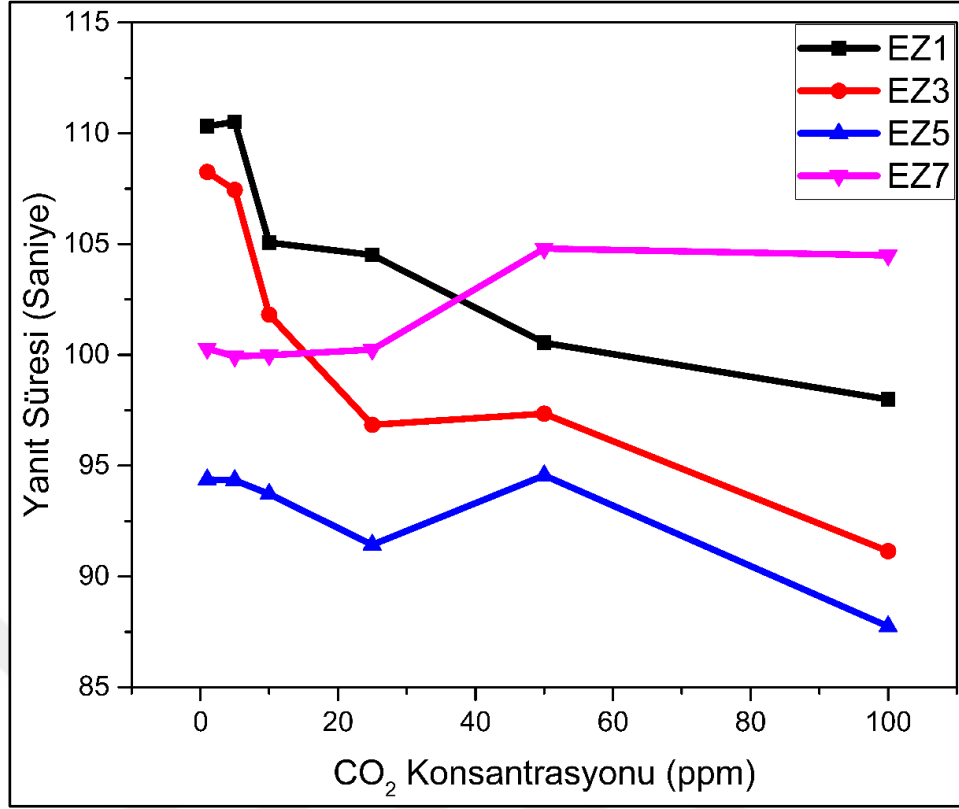
Gaz sensörleri için en az duyarlılık kadar önemli olan iki parametre yanıt ve geri dönüş zamanıdır. Her numunenin kendi çalışma sıcaklığında, 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm CO₂ konsantrasyonları altında alınan ölçümler kullanılarak yanıt ve geri dönüş zamanları hesaplanmıştır. Alüminyum, erbiyum nikel ve terbiyum katkılı numunelerin yanıt sürelerini gösterir grafikler sırasıyla Şekil 6.64, Şekil 6.65, Şekil 6.66 ve Şekil 6.67'de verilmiştir.



Şekil 6.64 Al katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri

Bir gaz sensörünün yanıt süresi, gaza maruz kalan sensörün maksimum direnç değişiminin %90'ına ulaşması için geçen süre olarak hesaplanmaktadır (Huang ve Lin, 2011). Geri dönüş süresi ise, gazın kesilmesinin ardından sensörün minimum direnç değişiminin %10'una ulaşması için geçen süre olarak tanımlanmaktadır (Huang vd. 2013). Gaz sensörleri için önemli parametrelerden olan yanıt ve geri dönüş süreleri hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 6.21'de verilmiştir.

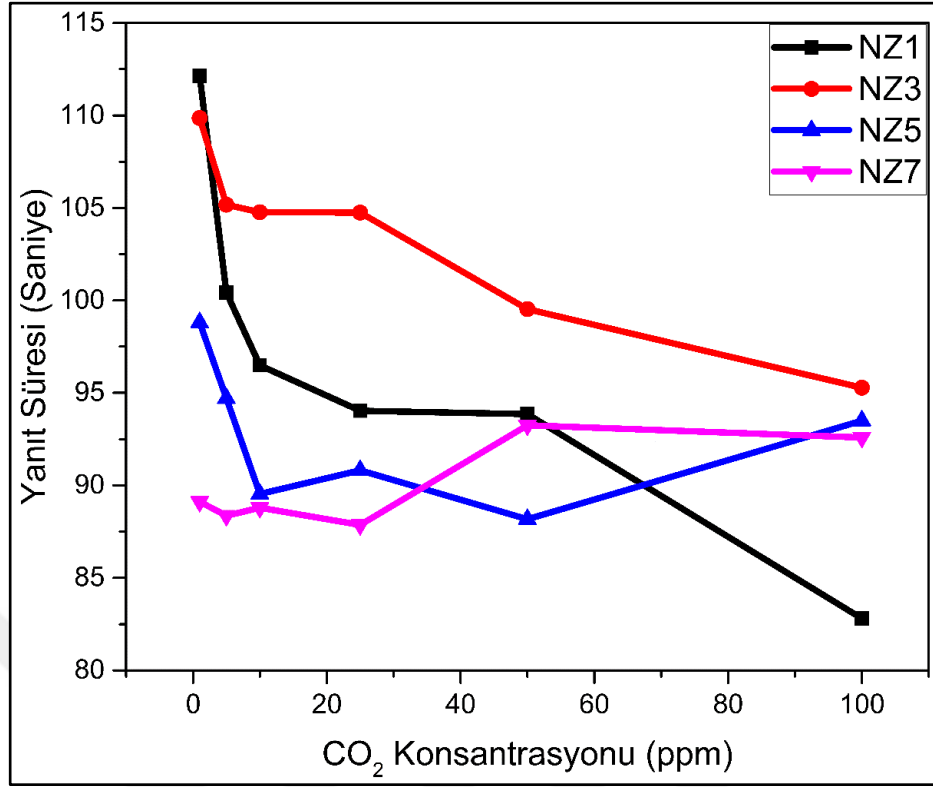
Katkılı numunelerin geri dönüş zamanlarının gösterildiği grafikler, alüminyum, erbiyum nikel ve terbiyum katkıları için sırasıyla Şekil 6.68, Şekil 6.69, Şekil 6.70 ve Şekil 6.71'de verilmiştir.



Şekil 6.65 Er katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri

Tablo 6.21 Katkılı numunelerin yanıt süreleri.

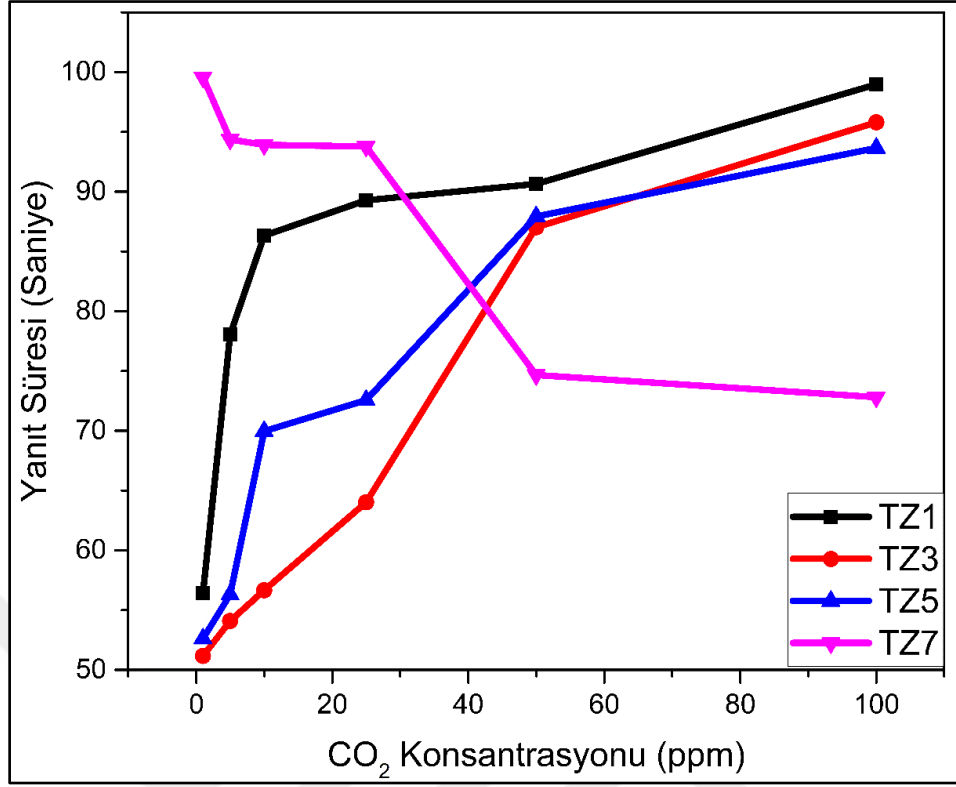
Numune	Gaz Konsantrasyonu (ppm)						
	1	5	10	25	50	100	
AZ1	96	100	100	95	97	104	Yanıt Süresi (saniye)
AZ3	90	88	93	93	94	98	
AZ5	75	80	86	88	98	101	
AZ7	105	105	105	104	101	98	
EZ1	110	111	105	105	101	98	
EZ3	108	107	102	97	97	91	
EZ5	94	94	94	81	95	88	
EZ7	100	100	100	100	105	104	
NZ1	112	100	106	94	94	83	
NZ3	110	105	105	105	100	95	
NZ5	99	95	90	91	88	93	
NZ7	89	88	89	88	93	93	
TZ1	56	78	86	89	91	99	
TZ3	61	54	57	64	87	96	
TZ5	63	56	70	73	88	94	
TZ7	100	94	94	94	75	93	



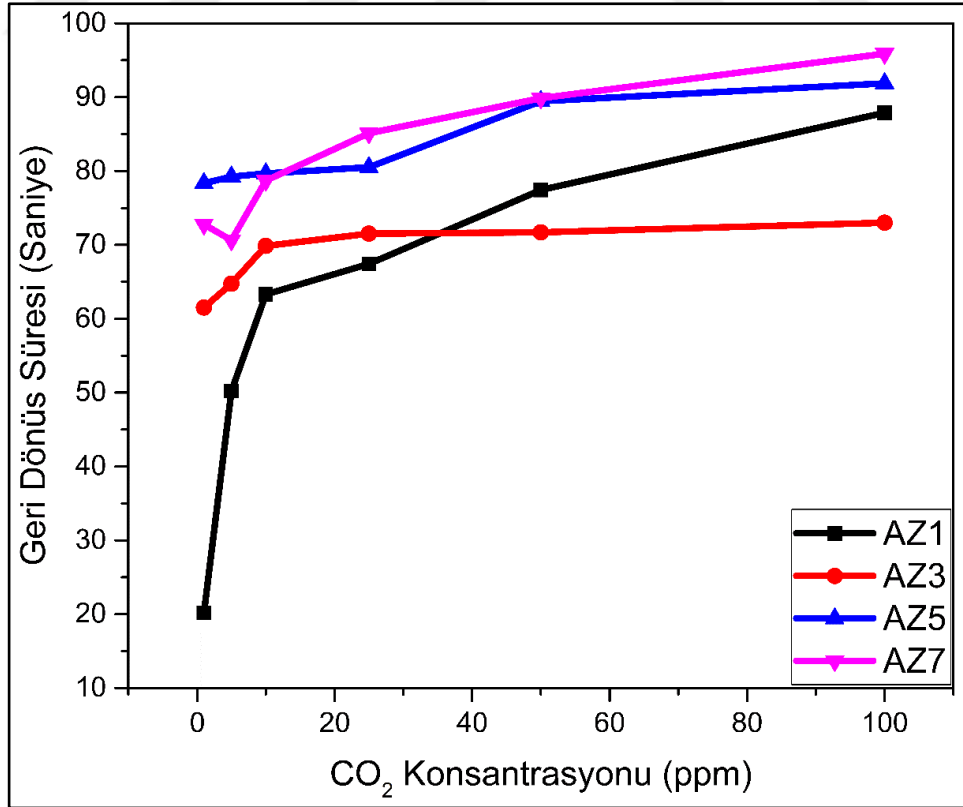
Şekil 6.66 Ni katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri

Üretilen sensörlerin yanıt sürelerinin katkı oranı ve gaz konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermesi beklenen bir durumdur. Burada farklı katkı elementleri için maksimum CO₂ konsantrasyonuna yanıt verme süreleri incelendiğinde Al katkılı numuneler içerisinde 50 ve 100ppm CO₂ gazına en hızlı tepkiyi AZ3 numunesinin verdiği görülmektedir. AZ5 numunesi ise en düşük konsantrasyona (1ppm) en hızlı tepkiyi veren numune olmuştur. Genel olarak Al katkılı numunelerde en düşük yanıt süresi 1ppm için AZ5 numunesinde elde edilmiştir.

Ni katkılı numunelerde en düşük nanoçubuk çapına sahip NZ7 numunesi düşük konsantrasyonlarda (1, 5, 10, ve 25ppm) en düşük yanıt süresine sahip numune olmuştur. Bu grupta 50 ve 100ppm için en düşük yanıt süreleri sırasıyla NZ5 ve NZ1 numunelerinde görülmüştür. Genel olarak tüm gruplar içerisinde 1ppm için 56 saniye ile TZ1, 5, 10, 25 ve 50ppm için sırasıyla 54, 57 ve 64 saniye ile TZ3 ve son olarak 100ppm için ise 83 saniye ile NZ1 numunesi en düşük yanıt süresini vermiştir.

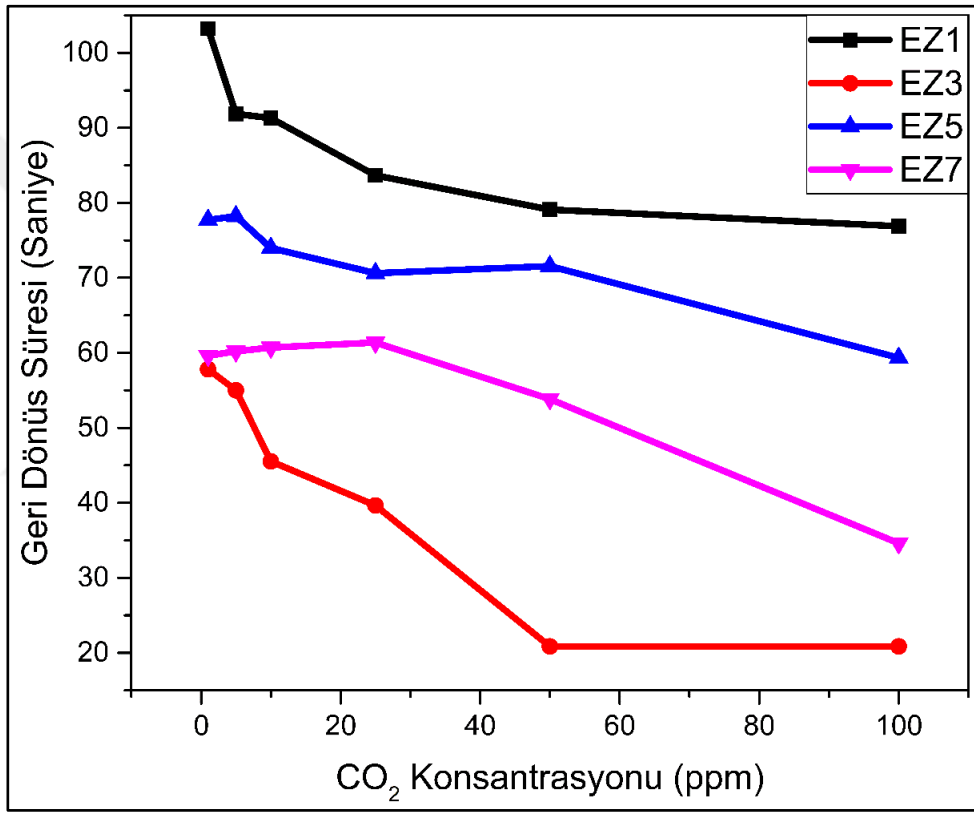


Şekil 6.67 Tb katkılı numunelerin yanıt süresi grafikleri



Şekil 6.68 Al katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri

Geri dönüş süresi, hedef gazın ortamdan uzaklaştırılması ile sensörün doğal konumuna dönmesi için geçen süre olarak özetlenebilir. Al katkılı numunelerin geri dönüş süreleri incelendiğinden AZ1 numunesinin bu grup içerisinde en hızlı geri dönüşü yaptığı görülmektedir. AZ1 numunesi 1 ve 5ppm için sırasıyla 20 ve 50 saniyede geri dönüş yaparken, 100ppm için en hızlı geri dönüşü yapana numune AZ5 olmuştur. Alüminyum katkılı numunelerin her biri genel itibariyle artan gaz konsantrasyonuna göre daha yüksek geri dönüş sürelerine ulaşma eğilimindedir.

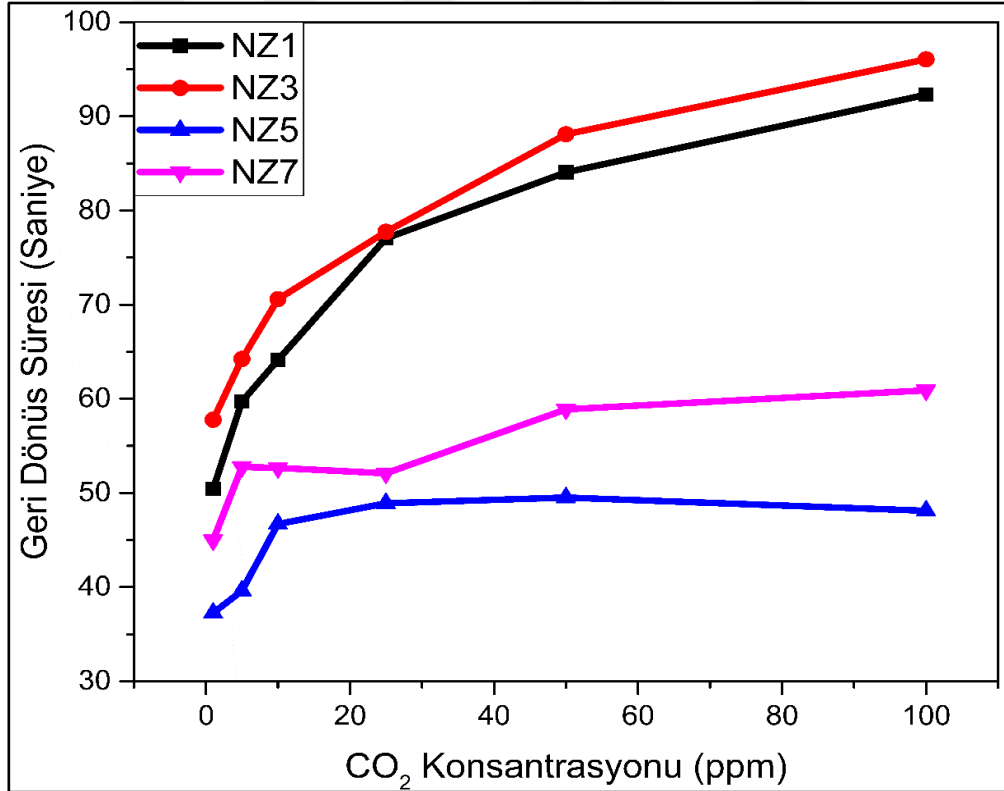


Şekil 6.69 Er katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri

Er katkısı yapılarak üretilen numunelerden EZ5 numunesi tüm konsantrasyonlarda en düşük geri dönüş süresini sergileyen numune olmuştur. Kendi içerisinde ER5 numunesi gaz konsantrasyonu artışı ile daha kısa sürelerde geri dönüş saplamıştır. Er katkılı numuneler genel itibariyle artan gaz konsantrasyonuna göre daha düşük geri dönüş sürelerine ulaşma eğilimindedir.

Tablo 6.22 Katkılı numunelerin geri dönüş süreleri

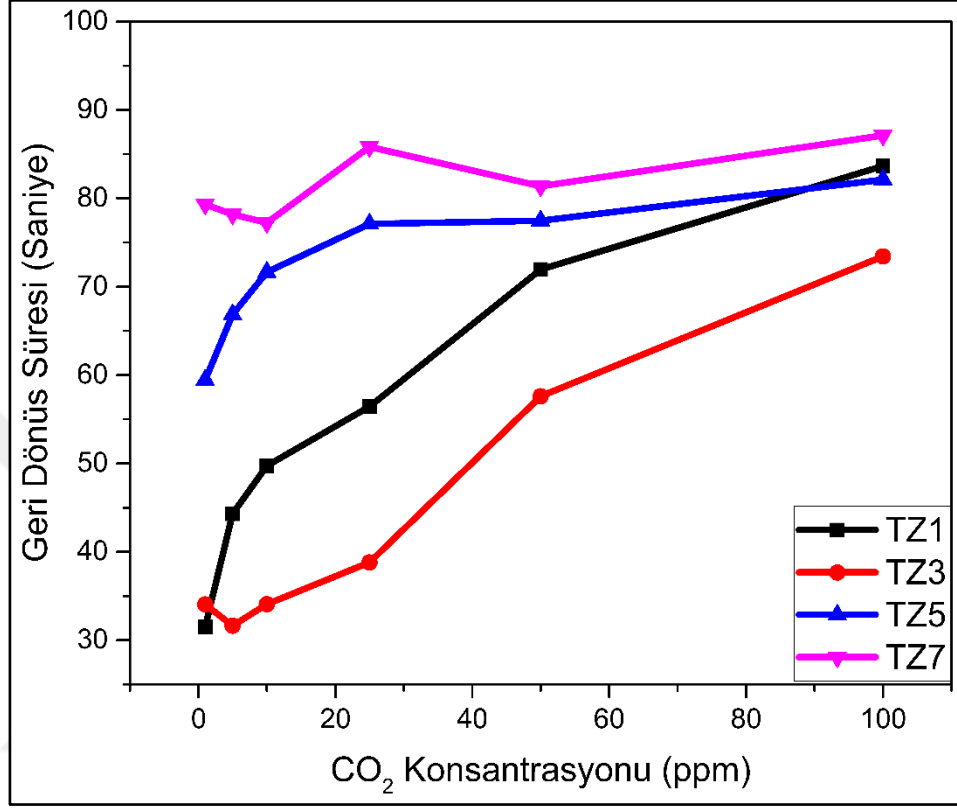
Numune	Gaz Konsantrasyonu (ppm)						
	1	5	10	25	50	100	
AZ1	20	50	63	67	77	88	Geri Dönüş Süresi (saniye)
AZ3	62	65	70	72	72	73	
AZ5	78	79	80	81	89	72	
AZ7	73	71	79	85	90	96	
EZ1	103	92	91	84	79	77	
EZ3	58	55	46	40	21	21	
EZ5	78	78	89	71	72	59	
EZ7	60	60	61	61	54	35	
NZ1	50	60	58	77	84	92	
NZ3	58	64	71	78	88	96	
NZ5	37	40	47	49	50	48	
NZ7	45	53	53	52	59	61	
TZ1	32	44	40	56	72	84	
TZ3	34	32	34	39	58	73	
TZ5	83	77	77	97	59	77	
TZ7	79	78	77	86	81	87	



Şekil 6.70 Ni katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri

Nikel katkılı numuneler, alüminyum katkılı numunelerde görüldüğü gibi, artan gaz konsantrasyonlarına karşın genel olarak yükselen geri dönüş sürelerine sahiptir.

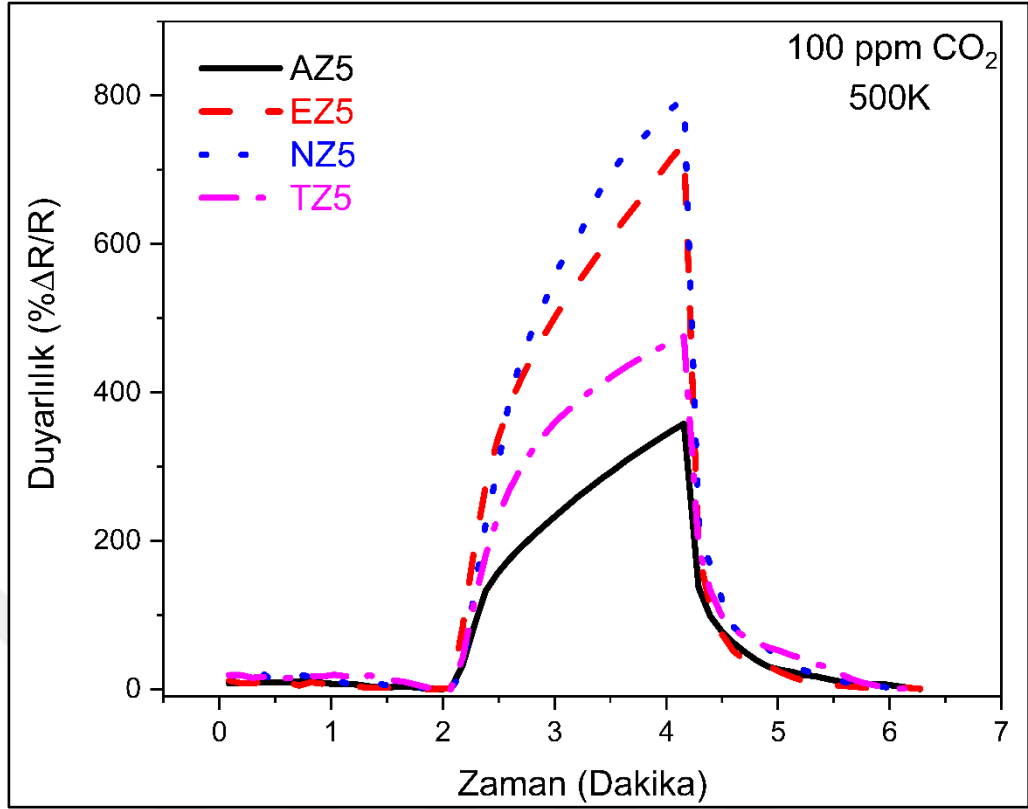
Bununla birlikte Erbiyum katkılı numunelerde olduğu gibi tüm konsantrasyonlar için NZ5 numunesi en düşük geri dönüş sürelerine sahiptir



Şekil 6.71 Tb katkılı numunelerin geri dönüş süresi grafikleri

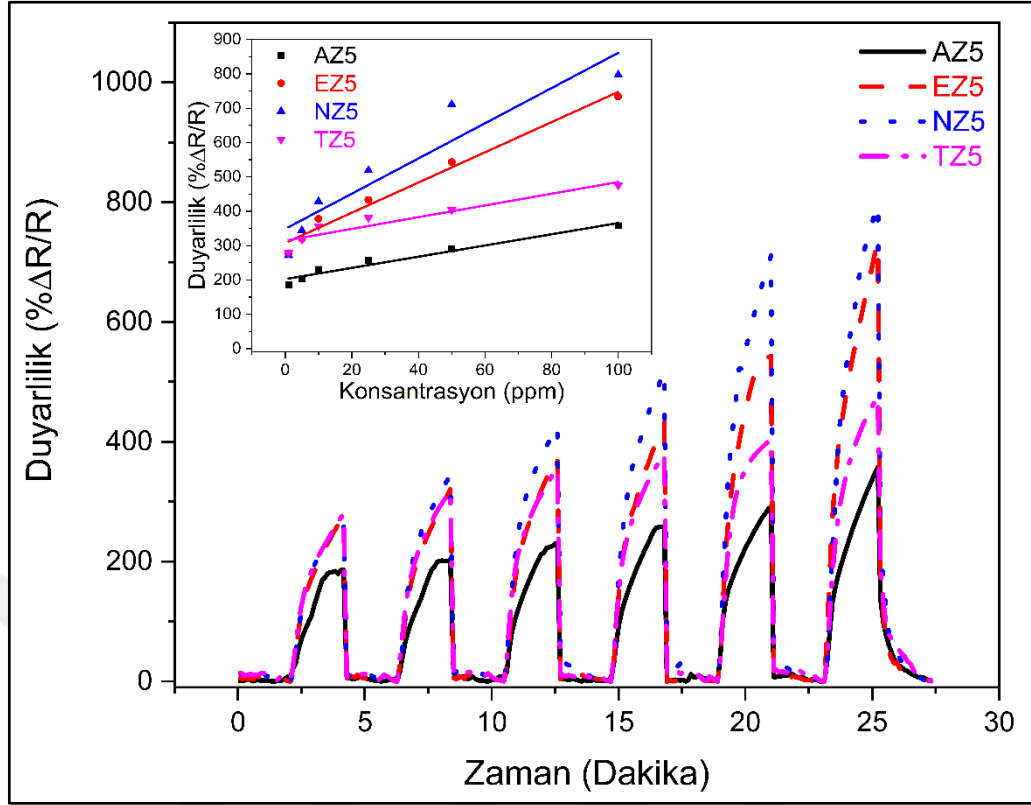
6.6 En Uygun Sensörün Belirlenmesi

CO₂ gazı için en uygun sensörü belirlemek amacıyla, her bir katkı grubu içerisinde en iyi sonucu veren numunelere ait gaz algılama özellikleri karşılaştırılmıştır. 100 ppm CO₂ gazına en yüksek duyarlılığı gösteren AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinin duyarlılık grafikleri Şekil 6.72’de verilmiştir. Bu numuneler içerisinde AZ5 numunesi diğer numunelere göre daha düşük duyarlılık gösterirken NZ5 numunesi en yüksek duyarlılığı göstermiştir. Ayrıca, bu numunelerin farklı konsantrasyonlardaki CO₂ gazı için gösterdikleri duyarlılıklar Şekil 6.73’te birlikte verilmiştir. Şekil 6.73’ten anlaşılmaktadır ki, gaz konsantrasyonu ile duyarlılık arasında lineere yakın bir ilişki bulunmaktadır.

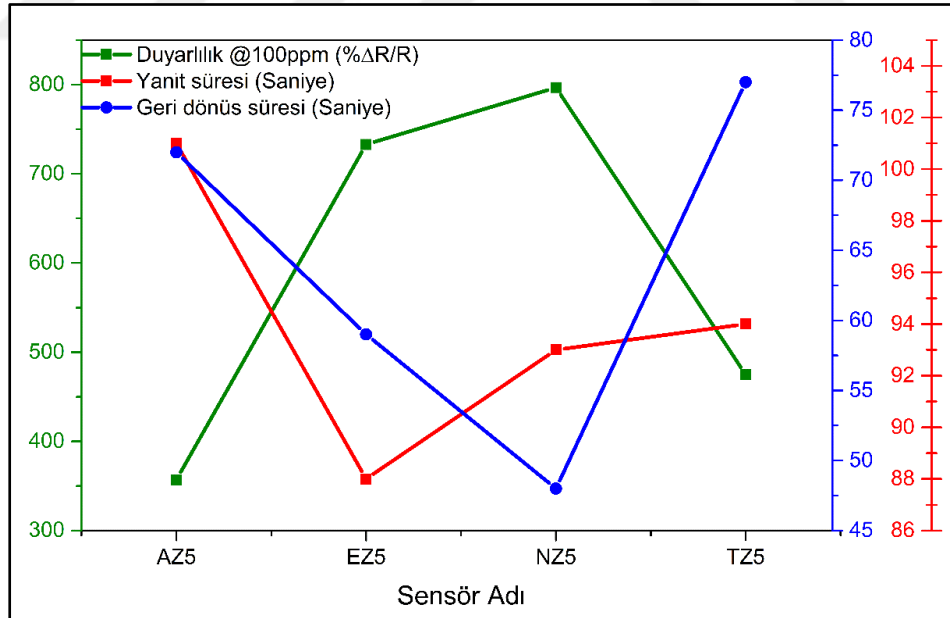


Şekil 6.72 AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinin duyarlılık grafikleri

Şekil 6.74'te en yüksek duyarlılığı gösteren sensörlerin 100 ppm CO₂ gaz konsantrasyonundaki duyarlılık, yanıt süresi ve geri dönüş süreleri birlikte verilmiştir. En yüksek yanıt süresi ve geri dönüş süresine sahip olan AZ5 sensörünün aynı zamanda en düşük duyarlılığa sahip olduğu görülmüştür. Böylece AZ5 sensörü kendi katkı grubunda en iyi sonucu vermiş olsa da CO₂ gazı algılamada EZ5, NZ5 ve TZ5 sensörlerinden daha vasat durumdadır. TZ5 sensörü, AZ5 Sensöründen daha iyi duyarlılığa sahip olsa da, hem en yüksek geri dönüş süresine sahip hem de duyarlılık değerinin EZ5 ve NZ5 sensörlerinden oldukça düşüktür. EZ5 ve NZ5 numuneleri ortak ele alınırsa; yanıt süresi olarak EZ5 sensörü daha iyi sonuç verirken geri dönüş süresi olarak NZ5 sensörü daha iyi sonuç vermiştir. Bu durumda daha yüksek duyarlılık değerine sahip olan NZ5 sensörü bu tez kapsamında CO₂ gazı algılamada en iyi sensör olarak belirlenebilir. Tablo 6.23'te literatürde bulunan ZnO tabanlı CO₂ gaz sensörlerinin bazı parametreleri verilmiştir.



Şekil 6.73 Optimum numunelerin farklı CO₂ konsantrasyonlarına duyarlılık ve fit grafiği



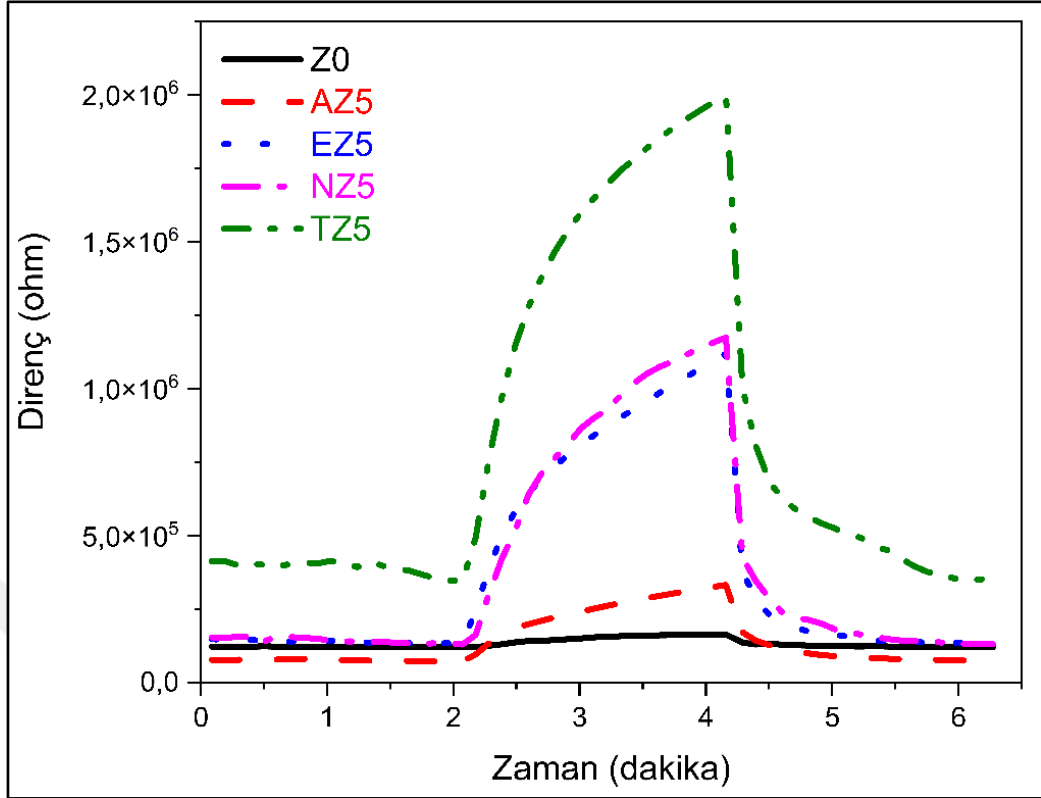
Şekil 6.74 Optimum çalışma sıcaklıklarında en yüksek duyarlılığa sahip sensörlere ait duyarlılık, yanıt süresi ve geri dönüş süresi değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 6.23 incelendiğinde bu çalışma kapsamında erbiyum ve nikel elementleri kullanılarak üretilen katkılı numunelerin literatürde yer alan sensörlerden daha yüksek duyarlılık gösterdiği görülmektedir.

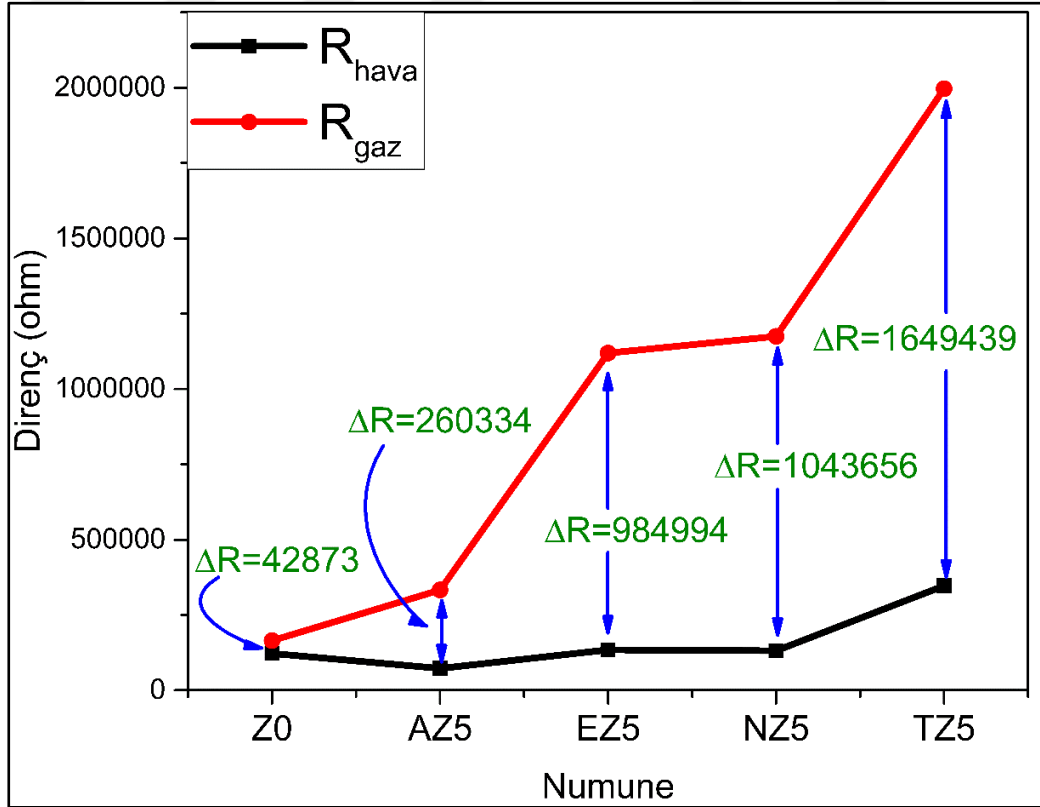
Tablo 6.23 Literatürde bulunan ZnO tabanlı yapılar için CO₂ algılama sonuçları

Malzeme	Üretim Yöntemi	CO ₂ Kons. (ppm)	Duyarlılık (%)	Çalışma Sıcaklığı (K)	Kaynak
Au-ZnO (1D) NSs	VLS, VS	200	80	520	(Garnica, vd. 2021)
(1D) ZnO NSs	Microwave assisted wet-chemical	100	67	620	(Radhakrishnan, vd. 2021)
ZnO NRs with ZHS microcubes	Hydrothermal	2500	350	420	(Juang, vd. 2020)
W doped ZnO NRs	Mechanochemical combustion	1000	98	720	(Çolak, vd. 2019)
Zinc Oxide NFs	Simple precipitation method	200	23	520	(Knaparathi, vd. 2019)
Al doped ZnO NPs	Sol-Gel method	10000	100	520	(Dhahri, vd. 2017)
50% La-loaded ZnO	Hydrothermal	5000	65	670	(Jeong, vd. 2016)
5% Al doped ZnO NRs	Hydrothermal	100	290	500	Bu çalışma
5% Er doped ZnO NRs	Hydrothermal	100	733	500	Bu çalışma
5% Ni doped ZnO NRs	Hydrothermal	100	797	500	Bu çalışma
5% Tb doped ZnO NRs	Hydrothermal	100	403	500	Bu çalışma

Direnç-Zaman grafiklerinin Şekil 6.75'te verildiği AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinin hava ortamı direnç değerlerinde çok ciddi değişimler olmadığı görülmektedir. Buna karşın, CO₂ gazına maruz bırakıldıklarında direnç değerlerinin ciddi şekilde yükseldiği görülmektedir (Şekil 6.76). Bu değişimin katkı elementlerinin gaz ile etkileşimi olarak yorumlanabilir.



Şekil 6.75 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda optimum numunelerin Direnç-Zaman grafiği



Şekil 6.76 100 ppm CO₂ konsantrasyonunda optimum numunelerin R_{hava} ve R_{gaz} değerleri

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında hidrotermal yöntem kullanılarak katkısız ve katkılı çinko oksit nanoçubuklar üretilmiş olup elde edilen numunelerin yapısal, morfolojik, optik ve gaz algılama özellikleri detaylıca incelenmiştir. Öncelikle çinko oksit nanoçubukların hidrotermal sentez yöntemi ile üretilme süreci detaylandırılmıştır. Akabinde yapısal özelliklerinin X-ışınları kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey görüntülerinin verildiği kısımda numunelerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerin incelenmesinde UV-Vis spektrofotometre kullanılarak alınan geçirgenlik grafikleri ve bu grafiklerden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan yasak enerji bant değerleri verilmiştir. Son bölümde ise çinko oksit nanoçubukların CO₂ gazını algılama özellikleri incelenmiştir. Bahsi geçen kısımlarda verilen grafik ve tablolardaki değerlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Numune üretimi;

- Çinko oksit nanoçubukların üretiminde, nanoçubukların yüzeye dik ve birbirlerine yapışık olmadan büyüyebilmeleri için cam altlıkların yüzeyine daldırarak kaplama yöntemi ile çekirdekleyici tabaka kaplanmıştır.
- Bu tabaka cam altlık üzerine 5 daldırma yapılarak kaplanmış ve 600°C’de 30 dakika tavlansmıştır. Bu aşamada çekirdekleyici tabaka elde edilmiş ve çinko oksit nanoçubuk üretimi için hidrotermal yönteme geçilmiştir.
- Hidrotermal yöntemde çekirdekleyici tabaka kaplı olan camlar, gerekli hesaplamalar yapılarak hazırlanan solüsyonlarla birlikte teflon kaba konularak basınçlı ortam elde edilmiştir. 90°C’de 3 saat bekletilen teflon kaplardan çıkarılarak numunelerin saf su ile durulanmasının ardından 400C’de 30 dakika tavlama işlemi yapılarak çinko oksit nanoçubuk üretimi tamamlanmıştır.

- Üretimde; ağırlıkça %1, 3, 5 ve 7 oranında alüminyum, erbiyum, nikel ve terbiyum katkılanması yapılarak toplamda katkısız numune dâhil 17 adet numune elde edilmiştir.

X-ışınları analizi;

- X-ışınları analizlerinde genel olarak tüm numunelerden yüksek kristallik alındığı görülmüştür.
- Katkısız numunede (002) pikinin, kendisi dışında beliren tek pik olan (004) pikine oranla çok daha yüksek şiddete olduğu görülmüştür.
- Katkılı numunelerin kırınım desenlerinde de (002) pikinin diğer piklerden çok daha şiddetli olduğu görülmüş ve bu durum numunede c ekseninde ve yüzeye dik büyümenin gerçekleştirdiğinin göstergesidir.
- Ağırlıkça %7 oranında terbiyum katkılı çinko oksit nanoçubuklara (TZ7) ait kırınım desenleri dışında hiçbir numunede safsızlık pikine rastlanmamıştır.
- X-ışınları kırınım deseni kullanılarak tanecik boyutları hesaplanmıştır. Alüminyum katkısının tanecik boyutunda en düşük katkıdan itibaren artışa sebep olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %7 katkılı AZ7 numunesinde ise tanecik boyutu azalmıştır.
- Nikel katkılı numunelerin tanecik boyutlarının, alüminyum katkılı numunelerde olduğu gibi, artış eğiliminde olduğu ve NZ7 numunesinin bu artışı bozduğu görülmüştür.
- Erbiyum ve terbiyum katkılı numunelerde tanecik boyutunu azaldığı görülmüştür.
- Bu çalışma kapsamında geçiş metali ve metal katkısının çinko oksit nanoçubukların tanecik boyutlarını arttırdığı, bunun aksine nadir toprak elementi katkısının ise azalttığı sonucuna varılmıştır.

SEM ve EDX analizi;

- SEM analizi sayesinde yüzey görüntülemeleri yapılan numunelerin, X-ışınları kırınımında bahsedildiği gibi yüzeye dik büyüdükları görülmüştür. Büyütölen nanoçubukların birbirlerine olan mesafeleri, çapları ve diklikleri hakkında da bilgiler edinilmiştir.
- Katkısız numunede nanoçubukların ortalama 65.01 nm çapa ve 1.3 µm boya sahip olduğu görölmüştür.
- Alüminyum katkılı numunelerde ortalama çaplar AZ1 numunesi ile 95.15 nm'ye çıkmış ve katkı artışı ile azalarak AZ5 numunesinde 62.77 nm değerine inmiştir. Buna karşın AZ7 numunesinin ortalama nanoçubuk çapının 78.02 nm olduğu görölmüştür. Alüminyum katkısının çubuk çapını azaltma eğiliminde olduğu görölmüştür. Bu durum literatür ile uyumludur.
- Diğer katkılarda çubuk çapları artış eğilimindedir. NZ1 numunesi dışında, katkılama işlemi ile hegzagonal yapı genelde bozulmamıştır. NZ7 numunesinde nanoçubuklar genellikle uçlarından birleşirken, TZ7 numunesinde ise nanoçubukların oldukça seyrek dağıldıkları görölmüştür.
- EDX analizinden, numunelerde bulunan elementlerin atomik ve ağırlıkça oranları elde edilmiştir. Katkı elementi, çinko, oksijen ve silisyum dışında bir elementin varlığına rastlanmamıştır. Burada silisyum elementinin kaplamanın yapıldığı cam altlıktan kaynaklandığı saptanmıştır.
- EDX analizleri katkılı numunelerinin hidrotermal yöntem ile stokiyometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.

Optik analiz;

- Üretilen katkılı numunelerin optik geçirgenliklerinin katkı oranı ile birlikte azaldığı görölmüştür. NZ5 ve NZ7 numuneleri dışında tüm numunelerin bu şekilde davrandığı görölmüştür.

- Geçirgenlik değerleri kullanılarak hesaplanan ve grafikleri verilen yasak enerji bant aralığı değerlerinin de değiştiği görülmüştür.
- Z0 numunesinin en yüksek bant aralığına sahip olduğu görülmüşken, en düşük değer TZ7 numunesindedir.
- E_g değerindeki değişimin, ZnO kristal örgüsünde safsızlık atomlarının başarılı bir şekilde dahil edilmesini gösterdiği açıktır.
- Ayrıca, katkılı numuneler için E_g değerindeki hızlı düşüş, absorbansa dayalı farklı film kalınlıkları, kristal yapı boyunca bant yapılarında lokalize durumların oluşumu (yapısal her yerde mevcut problemler) ve katkı elementlerinin iyonik yarıçapları ile açıklanabilir. Daha ayrıntılı ifade edilecek olursa; absorbansa dayalı film kalınlığındaki artış, yapıdaki fotonların absorpsiyonu için daha fazla atomun ve daha fazla enerji durumunun var olmasına yol açar.
- Aynı zamanda, bant aralığı enerji değerinin azalması, bant elektronları ile ilave atomların lokalize d elektronları arasındaki sp-d etkileşiminin hibridizasyon mekanizmalarından kaynaklanabilir.
- Bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu ancak farklı sonuçlara da rastlandığı görülmüştür. Üretim tekniği, katkı yöntem ve film kalınlığı gibi pek çok faktörün bu sonuçları etkilediği düşünülmektedir.
- Tüm numunelerin fotoluminesans spektrumlarında iki ana pik görülmüştür.
- UV emisyonları incelendiğinde, katkı oranlarının artmasıyla ZnO nanoçubukların UV emisyonlarında artış gözlenmiş ve bu durum kristal kalitesinin iyileştiği göstermiştir.
- Görünür bölgede kusurların nasıl değiştiği hakkında bilgi almak oldukça zor olduğundan gauss ayrıştırması yapılmıştır.

Gauss ayrışmaları ile;

- Ultraviyole emisyonu karşılık gelen NBE pikleri için; Ni katkılı numuneler için en düşük Z0 en yüksek NZ7, Er katkılı numuneler için en düşük Z0 en yüksek EZ7, Al katkılı numuneler için en düşük Z0 en yüksek AZ5, AZ7 de düşüş görülmüş ve Tb katkılı numuneler için en düşük Z0 en yüksek TZ1 olarak elde edilmiştir.
- Çinko arayer (interstisyel-Zni) (Zn_i) $\rightarrow$ (V_B) kusurlarından kaynaklanan pikler için; Ni katkılı numuneler için en düşük NZ7 en yüksek NZ1, Er katkılı numuneler için en düşük EZ1 en yüksek ZO, Al katkılı numuneler için en düşük AZ1 en yüksek ZO ve Tb katkılı numuneler için en düşük TZ7 en yüksek ZO numunesinin pik şiddeti gösterdiği sonucuna varılmıştır.
- Zni seviyesinden Vzn'ye geçişten (çinko boşlukları (V_{zn})) kaynaklanan pikler için; Ni katkılı numuneler için en düşük NZ5 en yüksek Z0, Er katkılı numuneler için en düşük EZ7 en Yüksek ZO, Al katkılı numuneler için en düşük AZ1 en yüksek ZO ve Tb katkılı numuneler için en düşük TZ7 en yüksek ZO elde edilmiştir.
- Çinko arayer (interstisyel-Zni)'den oksijenin değerlik bantlarına (V_0) geçişlerden kaynaklanan pikler için; Ni katkılı numuneler için en düşük NZ5 en yüksek Z0, Er katkılı numuneler için en düşük EZ7 en Yüksek ZO, Al katkılı numuneler için en düşük AZ5 en yüksek ZO ve Tb katkılı numuneler için en düşük TZ5 en yüksek ZO elde edilmiştir.
- Çinko arayer (interstisyel-Zni)'den oksijen areyer (O_i) değerlik bantlarına geçişlerden kaynaklı Pik9 şiddetleri (O_i); Ni katkılı numuneler için NZ7'ye kadar azalmakta ancak NZ7de artmadığı, Er katkılı numuneler için en düşük EZ1 en Yüksek ZO, Al katkılı numuneler için AZ7'ye kadar azalmakta ancak AZ7de arttığı ve Tb katkılı numuneler için en düşük TZ7 en Yüksek ZO elde edilmiştir.
- Çinko arayer (interstisyel-Zni)'den oksijenin değerlik bantlarına (V_0) geçişlerden kaynaklan pikler için; Ni katkılı numuneler için en düşük NZ7 en yüksek NZ1, Er katkılı numuneler için en düşük EZ1 en Yüksek ZO, Al katkılı numuneler için

gözle görülür değişiklik olmadığı ve Tb katkılı numuneler için gözle görülür değişiklik olmadığı saptanmıştır.

Gaz algılama analizi;

Gaz algılama özelliklerinin incelenmesinde öncelikle sensörlerin çalışma sıcaklığı belirlenmiştir.

- Bu aşamada üretilen numunelerin çoğunluğunun 50 ppm CO₂ gaz konsantrasyonuna, 500K sıcaklığında en yüksek duyarlılığı verdiği görülmüştür.
- Bu çoğunluğun dışında kalan numunelerden; Z0 numunesi 420K, EZ1 numunesi 420K, NZ1 numunesi 480K, TZ1 numunesi 440K ve TZ3 numunesi 480K’de en yüksek duyarlılıklarına ulaşmışlardır.
- Çalışma sıcaklığının artması numunelerin yüzey reaksiyonlarını arttırarak daha iyi duyarlılık elde edilmesini sağlamış olsa da, sıcaklığın fazla arttırılması numunelerde yapısal değişikliklere yol açarak duyarlılığı olumsuz da etkileyebilmektedir. Bu sebeple her bir sensörün çalışma sıcaklığı farklılık gösterebilmektedir.

Çalışma sıcaklıklarının belirlenmesinin ardından dinamik ölçümler alınmıştır. Her numune kendi çalışma sıcaklığında 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm CO₂ gaz konsantrasyonları altında ölçüme tabi tutulmuştur. Bu ölçümlerin sonucunda;

- Z0 numunesinin duyarlılık değerleri, katkılı numunelerden çok daha düşük değerlerde kalmıştır. Bu durum katkı elementlerinin duyarlılığa olumlu etki ettiğini göstermektedir.
- Tüm katkılı numunelerde, CO₂ gaz konsantrasyon artışı ile duyarlılık değerlerinde artış meydana gelmiştir.
- Tüm katkılar için, %7 oranında katkılı numunelerde duyarlılık değerleri %5 katkılı numunelerden daha az olduğu saptanmıştır. Yapısal ve morfolojik

analizlerden destek ile en yüksek katkı oranında yaşanan bu duyarlılık düşüşünün normal olduğu söylenebilir.

- Tüm katkı gruplarında %5 katkılı numuneler tüm konsantrasyonlar için en yüksek duyarlılık değerlerini vermişlerdir. AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinden 100 ppm CO₂ gaz konsantrasyonu altında sırasıyla %357, 733, 797 ve 475 duyarlılık değerleri elde edilmiştir.
- Üretilen numunelerin yanıt ve geri dönüş zamanları belirlenmiş ve tüm konsantrasyonlar içinde TZ3 numunesinin 54 saniye ile 5 ppm CO₂ gazına en hızlı tepkiyi verdiği görülmüştür.
- AZ1 numunesi ise 1 ppm CO₂ gazı için en hızlı geri dönüşü yapan numune olmuştur (20 saniye).
- Direnç-Zaman grafiklerinden alınan sonuçlarda, AZ5, EZ5, NZ5 ve TZ5 numunelerinin hava ortamındaki direnç değerlerinin Z0 numunesinin direnç değerine nispeten yakın olduğu, ancak numuneler gaza maruz kaldığında elde edilen direnç değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür.
- Tez kapsamında üretilen ve CO₂ gazı algılamada en başarılı numunenin belirlenmesinde, çalışma sıcaklığı, duyarlılık, yanıt ve geri dönüş süreleri birlikte incelenmiştir. Buradan sonuçla en yüksek duyarlılığa sahip numuneler arasında en iyi yanıt ve geri dönüş sürelerinin sahibi olan NZ5 numunesinin CO₂ gazı algılamada en uygun numune olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Adhyapak, P.V., Bharatula, L.D., Rathi, A., Jang, S., Kim, T., & Amalnerkar D. (2017). Influence of Erbium Doping on Hydrothermally Synthesized ZnO Nanostructures and Their Enhanced Gas Sensing Properties. *Current Smart Materials*. 2, 146-152. doi:10.2174/2405465802666170517150820.
- Aggarwal, N., Vasishth, A., Kaur, K. (2019). Investigation of optical, electrical and magnetic properties of Tb-doped ZnO nanorods. *J Mater Sci: Mater Electron*. 30, 4807–4812. doi:10.1007/s10854-019-00774-7.
- Ahammed, N., Hassan, M. S., & Hassan, M. (2018). Effects of aluminum (AL) incorporation on structural, optical and thermal properties of zno nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 36(3), 419–426. <https://doi.org/10.1515/msp-2018-0018>.
- Anajafi, Z., Naseri, M., & Neri, G. (2020). Acetone sensing behavior of p-SmFeO₃/n-ZnO nanocomposite synthesized by thermal treatment method, *Sensors Actuators, B Chem*. 304. doi:10.1016/j.snb.2019.127252.
- Aoun Y., Benhaoua B., Benramache S., Gasmi B. (2015). Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Optik*, 126, 5407–5411.
- Arıĝ, E. (2010). Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Aydın, H. (2013). ZnO Esaslı Nanoyapılı Yarıiletken İnce Filmlerin Büyütülmesi Ve Gaz Sensörlerinin Üretilmesi. Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Elazığ.
- Aydoğan, S. (2011). *Katıhal Fiziği*. Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık, pp.72-79.
- Baktiyar, S. (2019). ZnO Yarıiletkenine Nikel Ve İndiyum Katkılamasının Gaz Sensör Algılama Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- Baraton, M.I. (1996). FT-IR surface study of nanosized ceramic materials used as gas sensors, *Sensors Actuators, B Chemical*. 31, 33–38. doi:10.1016/0925-4005(96)80013-X.

- Bianchetti, M.F., Arrieta, C.L., & Walsöe De Reca, N.E. (2015). Microstructural study of nanocrystalline pure and doped tin dioxide to be used for resistive gas sensors. *Sensors Actuators, B Chemical*, 217, 113–118. doi:10.1016/j.snb.2014.10.104.
- Bochenkov, V.E., & Sergeev, G.B. (2010). *Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures*, American Scientific Publishers.
- Brook T.E., & Narayanaswamy R. (1998). Polymeric films in optical gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 51, 77–83.
- Brown, H. (1957). *Zinc Oxide Rediscovered*. New York: The New Jersey Zinc Company.
- Cafer, T. (2000). Katıhal Elektroniği. Birinci Baskı, İstanbul:Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları.
- Candidato, R.T., Ontolan, J.P., Carpio, P., Pawłowski, L.& Vequizo, R.M. (2019). Effects of precursor composition used in solution precursor plasma spray on the properties of ZnO coatings for CO₂ and UV light sensing. *Surface and Coatings Technology*, 371, 395-400, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.009.
- Cantalini C., Valentini L., Lozzi L., Armentano I., Kenny J.M., Santucci S. (2003). NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 93, 333–337.
- Cross, R. B., Souza, M. M., & Narayanan, E. M. (2005). A low temperature combination method for the production of zno nanowires. *Nanotechnology*, 16(10), 2188–2192. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/035>
- Çağırtekin, A.O. (2019). Zn_{1-x}Sn_xO MOS Sensörlerinde UV Işığı Altında NO Gaz Algılama Parametrelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Çakır, M.Ç. (2014). Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çekil, H.C. (2013). Geçiş Metalleri İle Katkılı ZnO'nun Elektronik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Çolak, H., & Karaköse, E. (2019). Synthesis and characterization of different dopant (Ge, Nd, W)-doped ZnO nanorods and their CO₂ gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296, 126629, doi: 10.1016/j.snb.2019.126629.

- Çolak, Z. (2008). Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Çorlu, T. (2017). $Zn_{1-x}Cu_xO$ Kompleks MOS Sensörlerinde Sıcaklığa Bağlı Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- De Marcellis, A., Ferri, G., & Mantenuto, P. (2015). Uncalibrated operational amplifier-based sensor interface for capacitive/resistive sensor applications. *IET Circuits, Devices Syst.* 9, 249–255. doi:10.1049/iet-cds.2014.0248.
- Dey A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science & Engineering B*, 229, 206–217.
- Dinçer, A.S. (2017). Geçiş Metalleri İle Katkılanmış ZnO Nano Rod Sentezi ve I-V Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- Ebin, B. (2007). Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Galstyan, V., Comini, E., Baratto, C., Faglia, G., & Sberveglieri, G. (2015). Nanostructured ZnO chemical gas sensors, *Ceram. Int.* 41, 14239–14244. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.052.
- Gan, Y.X., Jayatissa, A.H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2020(8917013), 1-3. doi: 10.1155/2020/8917013.
- Gencer, Ö. (2008). Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Ghanbari Shohany, B., Motevalizadeh, L., & Ebrahimizadeh Abrishami, M. (2018). Investigation of ZnO thin-film sensing properties for CO₂ detection: effect of Mn doping. *J Theor Appl Phys* 12, 219–225. doi: 10.1007/s40094-018-0302-3.
- Ghanem M.G., Badr, Y., Hameed, T.A., El Marssi, M., Lahmar, A., Wahab, H.A., & Battisha, I. K. (2019). Synthesis and characterization of undoped and Er-doped {ZnO} nano-structure thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Materials Research Express*, 6(8), 85916, doi: 10.1088/2053-1591/ab2750.

- Ghosh, A., & Majumder, S.B. (2017). Addressing the selectivity issue of cobalt doped zinc oxide thin film iso-butane sensors: Conductance transients and principal component analyses. *J. Appl. Phys.* 122. doi:10.1063/1.4995279.
- Ghosh, A., Maity, A., Banerjee, R., & Majumder, S.B. (2017). Volatile organic compound sensing using copper oxide thin films: Addressing the cross sensitivity issue, *J. Alloys Compd.* 692, 108–118. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.001.
- Ghosh, A., Zhang, C., Shi, S., & Zhang, H. (2019). High temperature CO₂ sensing and its cross-sensitivity towards H₂ and CO gas using calcium doped ZnO thin film coated langasite SAW sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 301, 126958. doi:10.1016/j.snb.2019.126958.
- Ghosh, A., Zhang, C., Zhang, H., & Shi, S. (2019). CO₂ Sensing Behavior of Calcium-Doped ZnO Thin Film: A Study to Address the Cross-Sensitivity of CO₂ in H₂ and CO Environment, *Langmuir.* 35 (2019) 10267–10275. doi:10.1021/acs.langmuir.9b00724.
- Ghrib, T., Massoudi, I., Al-Otaibi, A.L., Al-Malki, A., Kharma, A., Al-Hashem, E., Al-Ghamdi, R.A., & Al-Zuraie, R.A. (2021). Effects of Terbium Doping on Structural, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Nanopowder Prepared by Solid-State Reaction. *J Inorg Organomet Polym* 31, 239–250. doi:10.1007/s10904-020-01761-w.
- Gionco C., Fabbri D., Calza P., Paganini M. C. (2016). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Tests of N-Doped Zinc Oxide: A New Interesting Photocatalyst. *Journal of Nanomaterials*, 10, 1155-1157.
- Godse, P.R., Mane, A.T., Navale, Y.H., Mulik, R.N., & Patil, V.B. (2021). Hydrothermally grown 1D ZnO nanostructures for rapid detection of NO₂ gas. *SN Applied Sciences*, 3, 360. doi:10.1007/s42452-021-04357-2.
- González-Garnica, M., Galdámez-Martínez, A., Malagón, F., Ramos, C.D., Santana, G., Abolhassani, R., Panda, P.K., Kaushik, A., Mishra, Y.M., Karthik, T.V.K., & Dutt, A. (2021). One dimensional Au-ZnO hybrid nanostructures based CO₂ detection: Growth mechanism and role of the seed layer on sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 337, 129765. doi: 10.1016/j.snb.2021.129765.
- Guo Y.J., Zhao C., Zhou X.S., Li Y., Zu X.T., Gibson D., Fu Y.Q. (2015). Ultraviolet sensing based on nanostructured ZnO/Si surface acoustic wave devices. *Smart Materials and Structures*, 24. doi:10.1088/0964-1726/24/12/125015.

- Güler, A. (2020). Structure, microstructure and optical properties of Tb doped ZnO nanorods. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 32(2), 185-191. DOI: 10.7240/jeps.627298.
- Günkaya, G. (2008). Nanokristalin SnO₂ Sentezlenmesi ve Elektroforez Kaplama Yöntemiyle Sensör Üretimi, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Habib, M., Hussain, S.S., Riaz, S., & Naseem, S. (2015). Preparation and Characterization of ZnO Nanowires and their Applications in CO₂ Gas Sensors. *Materials Today: Proceedings*, 2, 10(B), 5714-5719, doi: 10.1016/j.matpr.2015.11.116.
- Hadia, N.M.A., Alqahtani, M.S., & Mohamed, S.H. (2015). WO₃ nanowires for optoelectronic and gas sensing applications. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 119, 1261–1267. doi:10.1007/s00339-015-9090-7.
- Hjiri, M., El Mir, L., Leonardi, S.G., Pistone, A., Mavilia, L., Neri, G. (2014). Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 413-420, doi: 10.1016/j.snb.2014.01.068.
- Holloway, T., Mundle, R., Dondapati, H., Bahoura, M.J., Pradhan, A.K., (2012). Al-doped ZnO aligned nanorod arrays: significant implications for optic and opto-electronic applications, *J. Nanophotonics*. 6, 1–9. doi:10.1117/1.JNP.6.063507.
- Huang, B.R., & Lin, T.C. (2011). A novel technique to fabricate horizontally aligned CNT nanostructure film for hydrogen gas sensing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 24, 15919-15926, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.048.
- Huang, B.R., Yang, Y.K., & Cheng, H.L. (2013). Rice-straw-like structure of silicon nanowire arrays for a hydrogen gas sensor. *Nanotechnology*. 24(47), 475502. Doi: 10.1088/0957-4484/24/47/475502.
- Hunge, Y.M., Yadav, A.A., Kulkarni, S.B., Mathe, V.L. (2018). A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO₂ gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 1-9, doi: 10.1016/j.snb.2018.07.117.
- Ismail, A.S., Mamat, M.H., & Mahmood, MR. (2017). Aluminum- and Iron-Doped Zinc Oxide Nanorod Arrays for Humidity Sensor Applications. *Nanostructured Materials - Fabrication to Applications*. 9, 167-184. doi: 10.5772/67661.
- Ismail, A.S., Mamat, M.H., Malek, M.F., Saidi, S.A., Yusoff, M.M., Mohamed, R., Md Sin, N.D., Suriani, A.B., & Rusop M. (2018). Structural, optical, and

electrical properties of Ni-doped ZnO nanorod arrays prepared via sonicated sol-gel immersion method. *AIP Conference Proceedings*. 1963, 020029. doi: 10.1063/1.5036875.

Jabeen, M., Vasant Kumar, R., & Ali, N. (2020). A Review on Preparation of ZnO Nanorods and Their Use in Ethanol Vapors Sensing. *Gas Sensors*. 1–24. doi:10.5772/intechopen.86704.

Jagadale, S.B., Patil, V.L., Vanalakkar, S.A., Patil, P.S., & Deshmukh, H.P. (2018). Preparation, characterization of 1D ZnO nanorods and their gas sensing properties. *Ceramics International*. 44, 3333–3340. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.116.

Jeong, Y.-J., Balamurugan, C., Lee, D.-W. (2016). Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229, 288-296, doi: 10.1016/j.snb.2015.11.093.

Jiaqiang, X., Yuping, C., Daoyong, C., & Jianian, S., (2006). Hydrothermal synthesis and gas sensing characters of ZnO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1, 113, 526–531. doi: 10.1016/j.snb.2005.03.097.

Jiao, M. (2017). Microfabricated Gas Sensors Based on Hydrothermally Grown 1-D ZnO Nanostructures. Doktora Tezi, *Uppsala Üniversitesi*. Uppsala, İsveç.

Juang, F.R., & Chen, B.Y. (2020). Effect of adding ZHS microcubes on ZnO nanorods for CO₂ gas sensing applications. *Solid-State Electronics*, 164, 107711, doi: 10.1016/j.sse.2019.107711.

Karaduman I., Demir M., Yıldız D.E., Acar S. (2015). CO₂ gas detection properties of a TiO₂/Al₂O₃ heterostructure under UV light irradiation. *Physica Scripta*, 90, 055802-055812.

Karthik, T.V.K., Martinez, L., Agarwal, V. (2018). Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 853-863, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.070.

Karthik, T.V.K., Olvera, M. de la L., Maldonado, A., Biswal, R.R., & Gómez-Pozos, H. (2020). Undoped and Nickel-Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by Dip Coating and Ultrasonic Spray Pyrolysis Methods for Propane and Carbon Monoxide Sensing Applications. *Sensors*. 20, 6879. doi:10.3390/s20236879.

Kaya, Ş. (2013). Farklı Argon Basıncında ve Farklı Isıl İşlem Sürelerinde Üretilen MgB₂ Süperiletkeninin Mikroyapı, Elektriksel ve Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

- Kaya, Ş. (2020). Geçiş ve Nadir Toprak Elementleri Katkılı Bir Boyutlu ZnO Nanoyapılarının Kristalografik, Morfolojik, Optik ve Manyetik Karakterizasyonu. Doktora Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.
- Kumar, M., Singh Bhati, V., Ranwa, S., Singh, J., & Kumar, M. (2017). Pd/ZnO nanorods based sensor for highly selective detection of extremely low concentration hydrogen. *Sci Rep* 7, 236. doi: 10.1038/s41598-017-00362-x.
- Le, H.J., Van Dao, D., & Yu, Y.T. (2020). Superfast and efficient hydrogen gas sensor using PdAualloy@ZnO core-shell nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, 8, 12968–12974. doi:10.1039/d0ta03552a.
- Li, F., Shi, C., & Hu, J. (2017). Theoretical explanation of CO₂ sensing characteristics and adsorption properties on SmCoO₃ (0 0 1) surface. *Comput. Mater. Sci.* 133, 108–115. doi:10.1016/j.commatsci.2017.03.014.
- Lin, Y., & Fan, Z. (2020). Compositing strategies to enhance the performance of chemiresistive CO₂ gas sensors. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107, 104820. doi:10.1016/j.mssp.2019.104820.
- Luo, L., Gong L., Liu Y. F., Chen J., Ding C. R., Tang X. G., Li X. L., (2010). Enhanced Ultraviolet Lasing from Europium-Doped Zinc Oxide Nanocrystals. *Optical Materials*, 32 (9), 1066-1070.
- Lupan, O., Chow L., Rudzevich Y., Lin Y., Park S., Schulte A., Monaico E. (2011). Rapid Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanorods on Single Crystal Sapphire Substrate. *The International Semiconductor Conference, CAS*. Romania.
- Lv, J., Liu, C., Gong, W., Zi, Z., Chen, X., Huang, K., Wang, T., He, G., Shi, S., Song, X., & Sun, Z. (2012). Temperature-dependent shifts of near band-edge emission and their second-order diffraction for zno nanorods. *Optical Materials*, 34(11), 1917–1920. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.030>
- Martínez, L., Holguín-Momaca, J.T., Karthik, T.V.K., Olive-Méndez, S.F., Campos-Alvarez, J., & Agarwal, V. (2016). Sputtering temperature dependent growth kinetics and CO₂ sensing properties of ZnO deposited over porous silicon, *Superlattices and Microstructures*, 98, 8-17, doi: 10.1016/j.spmi.2016.07.028.
- Matur, C.U. (2017). Güneş Pillerinin CIGS Soğurucu Tabakasının Radyasyon Karşısındaki Davranışı. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*. İstanbul.

- Mhlongo, G. H., Shingange, K., Tshabalala, Z. P., Dhonge, B. P., Mahmoud, F. A., Mwakikunga, B. W., & Motaung, D. E. (2016). Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping. *Applied Surface Science*, 390, 804–815. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.138>
- Mozibur Rahman, M., Khan, M.K.R., Rafiqul Islam, M., Halim, M.A., Shahjahan, M., Hakim, M.A., Saha, D.K., & Khan, J.U. (2012). Effect of Al Doping on Structural, Electrical, Optical and Photoluminescence Properties of Nano-Structural ZnO Thin Films. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(4), 329-335, doi: 10.1016/S1005-0302(12)60064-4.
- Muthukumaran, S., & Gopalakrishnan, R. (2012). Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. *Optical Materials*, 34(11), 1946–1953. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>
- Neamen, D.A. (2000). *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. 1st Edition, New York City:McGraw-Hill Education. 5
- Nieuwenhuizen, M.S., & Nederlof, A.J. (1990). A SAW gas sensor for carbon dioxide and water. Preliminary experiments. *Sensors Actuators B. Chemical*, 2, 97–101. doi:10.1016/0925-4005(90)80017-T.
- Öztürk, S. (2014). ZnO Nanohetero Yapılı Malzemelerin Üretimi, Karakterizasyonu Ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Parlak, S. (2011). Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemiyle Li-İyon Pillere Uygun ZnO Anot Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Sakarya.
- Patil, S.P., Patil, V.L., Shendage, S.S., Harale, N.S., Vanalakar, S.A., Kim, J.H., & Patil, P.S. (2106). Spray pyrolyzed indium oxide thick films as NO₂ gas sensor. *Ceramics International*, 42, 16160–16168. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.135.
- Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W., & Steiner, T. (2005). Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Material Science*, 50, 293-340.
- Radhakrishnan, J.K., Kumara, M., & Geetika. (2021). Effect of temperature modulation, on the gas sensing characteristics of ZnO nanostructures, for gases O₂, CO and CO₂. *Sensors International*, 2, 100059, doi: 10.1016/j.sintl.2020.100059.

- Rai, P., Kim, Y.S., Song, H.M., Song, M.K., & Yu, Y.T. (2012). The role of gold catalyst on the sensing behavior of ZnO nanorods for CO and NO₂ gases. *Sensors Actuators, B Chem.* 165, 133–142. doi:10.1016/j.snb.2012.02.030.
- Samarasekara, P., Yapa, N.U.S., Kumara, N.T.R.N., & Perera, M.V.K. (2007). CO₂ gas sensitivity of sputtered zinc oxide thin films, *Bull. Mater. Sci.* 30, 113–116. doi:10.1007/s12034-007-0020-y.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., Nagatani, M. (1962) A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films Determination of Benzoic Acid in Phthalic Anhydride by Gas Liquid. *Chromatography, Anal. Chem.* 34, 1502–1503.
- Shah, S., Hussain, S., Qiao, G., Tan, J., Javed, M.S., Zulfiqar, Ge, C., Wang, M., & Liu, G. (2020). Decorating spherical In₂O₃ nanoparticles onto ZnO nanosheets for outstanding gas-sensing performances, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31, 3924–3933. doi:10.1007/s10854-020-02937-3.
- Shaver, P.J. (1967). Activated Tungsten Oxide Gas Detectors. *Appl. Phys. Lett.* 11, 255–257. doi:10.1063/1.1755123.
- Shinagawa, T., Watase, S., & Izaki, M. (2011). Size-controllable growth of vertical ZnO Nanorod arrays by a Pd-catalyzed chemical solution process. *Crystal Growth & Design*, 11(12), 5533–5539. doi:10.1021/cg2011106
- Shinde, S.D., Patil, G.E., Kajale, D.D., Ahire, D.V., Gaikwad, V.B., & Jain, G.H. (2012). Synthesis of ZnO Nanorods by Hydrothermal Method for Gas Sensor Applications. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*, 5(2), 57–70. doi:10.21307/ijssis-2017-470
- Shukla, R.K., Kumar, N., Srivastava, A., Pandey, A., & Pandey, M. (2018). Optical and sensing properties of Al doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Today: Proceedings*, 5(3-1), 9102-9107, doi: 10.1016/j.matpr.2017.10.027.
- Suchanek W.L., & Riman R.E. (2006). Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Advances in Science and Technology*, 45, 184-193.
- Sumiya, M., Yoshimura, K., Ohtsuka, K., & Fuke, S. (2000). Dependence of Impurity Incorporation on the Polar Direction of GaN Film Growth. *Applied Physics Letters*. 76(15), 2098-2100.
- Sun, Y., & Xia, Y. (2002). ‘Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*, 298(5601), 2176.

- Sürel, H. (2017). Ni Katkılı ZnO Metal Oksit Yarıiletkenlerde Gaz Sensör Parametrelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- Sze, S.M., & Ng Kwok, K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd Edition. New York City: John-Wiley and Sons.
- Takeda, H., Ueda, T., Kamada, K., Matsuo, K., Hyodo T., & Shimizu, Y. (2015). CO-sensing properties of a NASICON-based gas sensor attached with Pt mixed with Bi₂O₃ as a sensing electrode. *Electrochim. Acta*. 155, 8–15. doi:10.1016/j.electacta.2014.12.168.
- Tanrıverdi, A. (2015). Hidrotermal Yöntemle Üretilen İndirgenmiş Grafen Oksit/Bor Katkılı ZnO Kompozit Maddesinin Süper Kondansatör Performansı. Doktora Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kahramanmaraş.
- Türkyılmaz, Ş.Ş. (2016). Metal Katkılı ZnO Esaslı Nanofotokatalizörlerin Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- Varan, S. (2005). Düşük Sıcaklık Kompozit Amonyak Gaz Sensörler. Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Wang, S., Jia, F., Wang, X., Hu, L., Sun, Y., Yin, G., Zhou, T., Feng, Z., Kumar, P., & Liu, B. (2020). Fabrication of ZnO Nanoparticles Modified by Uniformly Dispersed Ag Nanoparticles: Enhancement of Gas Sensing Performance, *ACS Omega*. 5, 5209–5218. doi:10.1021/acsomega.9b04243.
- Wang, X., Qin, H., Pei, J., Chen, Y., Li, L., Xie, J., & Hu, J. (2016). Sensing performances to low concentration acetone for palladium doped LaFeO₃ sensors. *J. Rare Earths*. 34, 704–710. doi:10.1016/S1002-0721(16)60082-0.
- Wang, Y. (2020). ZnO Nanorods for Gas Sensors, *Nanorods and Nanocomposites*. 1–21. doi:10.5772/intechopen.85612.
- Wang, Z. L., Xiang, Y. K., Yong, D., Puxian G., William, L. H., Rusen, Y., & Yue, Z., (2004). Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces. *Advanced Functional Materials*, 14(10), 943-956.
- Yadav, V.K.S., Daniel, T.T., & Paily, R.P. (2020). Gas Sensors Based on Drop-Casted ZnO Nanowires and Micro-Cantilever Printed Ag Contacts, *IEEE Sens. J.* 20, 4951–4958. doi:10.1109/JSEN.2020.2964600.

- Yan, W., Hu, M., Wang, D., & Li, C. (2015). Room temperature gas sensing properties of porous silicon V_2O_5 nanorods composite. *Applied Surface Science*, 346(2), 398-405.
- Yang, D., Ramu, A.G., Lee, Y., Kim, S., Jeon, H., Sathishkumar, V.E., Al-Mohaimeed, A.M., Al-onazi, W.A., Algarni, T.S. & Choi, D. (2021). Fabrication of ZnO nanorods based gas sensor pattern by photolithography and lift off techniques. *Journal of King Saud University*, 33, 101396-101404. doi: 10.1016/j.jksus.2021.101397
- Yu, P.Y., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. 4 th Edition, Berlin Heidelberg:Springer. Verlag.
- 6
- Zhang Q., Dandeneau C.S., Zhou X., & Cao C. (2009). ZnO nanostructures for dyesensitized solar cells. *Advanced Materials*, 21, 4087–4108.
- Zhang, P., Qin, H., Zhang, H., Lu, W., & Hu, J. (2017). CO_2 gas sensors based on $Yb_{1-x}Ca_xFeO_3$ nanocrystalline powders, *J. Rare Earths*. 35, 602–609. doi:10.1016/S1002-0721(17)60953-0.
- Zhang, X., Dong Z., Liu, S., Shi, Y., Dong, Y., & Feng, W. (2017). Maize straw-templated hierarchical porous ZnO:Ni with enhanced acetone gas sensing properties. *Sensors Actuators, B Chem.* 243, 1224–1230. doi:10.1016/j.snb.2016.12.076.
- Zhang, Y., Liu, Y., Zhou, L., Liu, D., Liu, F., Liu, F., Liang, X., Yan, X., Gao, Y., & Lu, G. (2018). The role of Ce doping in enhancing sensing performance of ZnO-based gas sensor by adjusting the proportion of oxygen species. *Sensors Actuators, B Chem.* 273, 991–998. doi:10.1016/j.snb.2018.05.167.
- Zhu, Y., Sow, C.-H., Yu, T., Zhao, Q., Li, P., Shen, Z., Yu, D., & Thong, J. T.-L. (2006). Co-synthesis of zno–cuo nanostructures by directly heating brass in Air. *Advanced Functional Materials*, 16(18), 2415–2422. doi:10.1002/adfm.200600251.