



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Pr<sup>3+</sup> Katkılı ZnO Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntemle Sentezi ve Karakterizasyonu

 Sevim DEMİRÖZÜ ŞENOL<sup>a\*</sup>,  Melike İMAMOĞLU<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: demirozu\_s@ibu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.816181

### ÖZET

Bu çalışmada Praseodimyum(Pr<sup>3+</sup>) katkıli ZnO [Zn<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O(x=0.01,0.02,0.03,0.04,0.05)] nanoparçacıklar kolay, hızlı ve verimli bir yöntem olan hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Sentezlenen nanoparçacıkların, kristal yapıları X-ışını kırınımıyla (XRD), yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını dağılımlarıyla (EDX), optik özellikleri ise dağılıma yansıma (DRS UV-VIS) spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD karakterizasyonunda tüm Pr<sup>3+</sup> katkıli ZnO örneklerinin hekzagonal (wurzite) yapıda oluştuğu, praseodimyum veya praseodimyumoksit'e ait herhangi bir kırınım pikinin oluşmadığı gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden ZnO'nin kristal yapısında Pr konsantrasyonu arttıkça daha yoğun ve daha kompakt halde olduğu görülmüştür. EDX sonuçlarından ise, sentezlenen örneklerin bileşiminde Zn, O ve Pr piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Tüm numunelerin optik ölçümlerinden enerji bant aralıkları hesaplanmış ve hesaplanan enerji bant aralığı değerlerinin, praseodimyum konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko oksit, Hidrotermal metot, Optik özellikler, DRS\_UV-VIS.

## Synthesis and Characterization of Pr<sup>3+</sup>doped ZnO Nanoparticles by Hydrothermal Method

### ABSTRACT

In this study, Pr doped ZnO [Zn<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O (where x = 0.01,0.02,0.03,0.04,0.05)] nanoparticles with praseodymium (Pr<sup>3+</sup>) doped were synthesized by hydrothermal technique. The hydrothermal technique for the preparation of Pr doped ZnO nanostructures at different concentrations to an easy, fast and efficient method. The crystal structures, crystal morphologies and optical properties of synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Energy dispersive X-ray (EDX), surface morphology scanning electron microscope (SEM) and DiffuserefractanceUV-VIS spectroscopy. XRD studies showed that all Pr doped ZnO samples had hexagonal crystal structure and Pr<sup>3+</sup> ions were successfully incorporated into ZnO nanostructures, and there were no peaks of Pr or praseodymiumoxide diffraction peaks in the pattern. From the SEM images, it was seen that ZnO becomes denser and more compact as the Pr concentration increases in the crystal structure. In the EDX results, the presence of Zn, O and Pr peaks in the composition of the synthesized samples were detected. Energy band gaps were calculated from the optical measurements of all samples and it was observed that the calculated energy band gap values increased with the praseodymium concentration.

**Keywords:** Zinc oxide, Hydrothermal method, Optical properties, DRS\_UV-VIS

# I. GİRİŞ

Nadir toprak metali veya üç değerlikli lantanit iyonları ( $\text{Ln}^{3+}$ ) katkılı çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) yarı iletken malzemeler, farklı optik özellikler göstermesinden dolayı oldukça ilgi çeken ve teknolojik cihaz uygulamalarında (düz panel, optoelektronik cihaz uygulamaları, v.b.) sıklıkla kullanılan önemli bir malzemedir. Nadir toprak metalleri, spektrumun görünür aralığında uzun ömürlülüğü ve 4f kabuk içi geçişlerden kaynaklanan dar ve yoğun emisyon hatları nedeniyle katkı maddeleri olarak seçilirler [1]. Bu nedenle,  $\text{Ln}^{3+}$ :Pr, Eu, Er, Yb...v.b. nadir toprak metali katkılı  $\text{ZnO}$  yarı iletken malzemeler üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda hız kazanmıştır [2-16]. Düşük oranlarda Pr katkılanması bile,  $\text{ZnO}$  nanoyapıların, optoelektrik performansını, fotokatalitik aktivitesini, fotoelektrik ve lüminesans özelliklerini iyileştirebilmektedir [17-19]. Özellikle  $\text{Pr}^{3+}$  iyonu katkılanmasıyla  $\text{ZnO}$  tabanlı yarıiletken malzemelerin buharlaşma, faz saflığı oluşumu, tane büyümesi ve elektrik akımının etkin akışı gibi özelliklerindeki değişim etkileri kullanılarak  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tabanlı  $\text{ZnO}$  varistörlerindeki dezavantajlar giderilmektedir [20-22]. Ayrıca,  $\text{Pr}^{3+}$  dalga boyu emisyonu maviden kızılötesi bölgeye kadar ayarlanabilir özelliğinden dolayı, ışık yayıcıların yanı sıra, varistör uygulamaları için fotovoltaiğe aşağı dönüştürücü bir malzeme olarak da kullanılabilir [23-27].

Genel olarak yarı iletken malzeme sistemlerinin elektriksel ve optik özelliklerinin iyileştirilmesinde, bazı Lantanit elementlerinin katkılanmasının yanı sıra sentez yöntemleri de önemli bir rol oynamaktadır. Şimdiye kadar bahsettiğimiz  $\text{Pr}^{3+}$  katkılı  $\text{ZnO}$  yarıiletken malzemeler; sol-jel [19,28], çökeltme [17], nebulizatör sprey tekniği [29], katı hal sentezi [30], basit sonokimyasal metot [31], magnetron püskürtme tekniği [1] gibi farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu yöntemler arasında hidrotermal yöntem ile sentezleme tekniği; verimli, düşük maliyetli, çevre açısından güvenli, düşük reaksiyon sıcaklığı ve katkı maddesi konsantrasyonu ile büyüme parametrelerinin kolay kontrolü gibi nedenlerden dolayı çokça kullanılmaktadır. Buna rağmen, literatür incelemesine dayanarak,  $\text{Pr}^{3+}$  iyonu katkılı  $\text{ZnO}$  yarıiletken malzemelerin hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlendiği sadece bir çalışma bulunmaktadır [32]. Bu çalışmada, elektrokimyasal bir cihaz geliştirilmesinde kullanılan  $\text{Pr}^{3+}$  iyonu katkılı  $\text{ZnO}$  yarıiletken malzemenin  $165^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süreyle iki farklı oranda katkılanmasıyla elde edildiği rapor edilmektedir. Dolayısıyla, hidrotermal yöntem kullanılarak farklı konsantrasyonlarda  $\text{Pr}^{3+}$  iyonu katkılı  $\text{ZnO}$  yarıiletken malzemelerin sentezlenmesi ve detaylı incelemesi mevcut değildir. Bu nedenle bu çalışmada, beş farklı konsantrasyon oranına sahip  $\text{Pr}^{3+}$  iyonunun  $\text{ZnO}$ 'e katkılanmasıyla oluşan yarıiletken malzemelerin yapısal ve optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

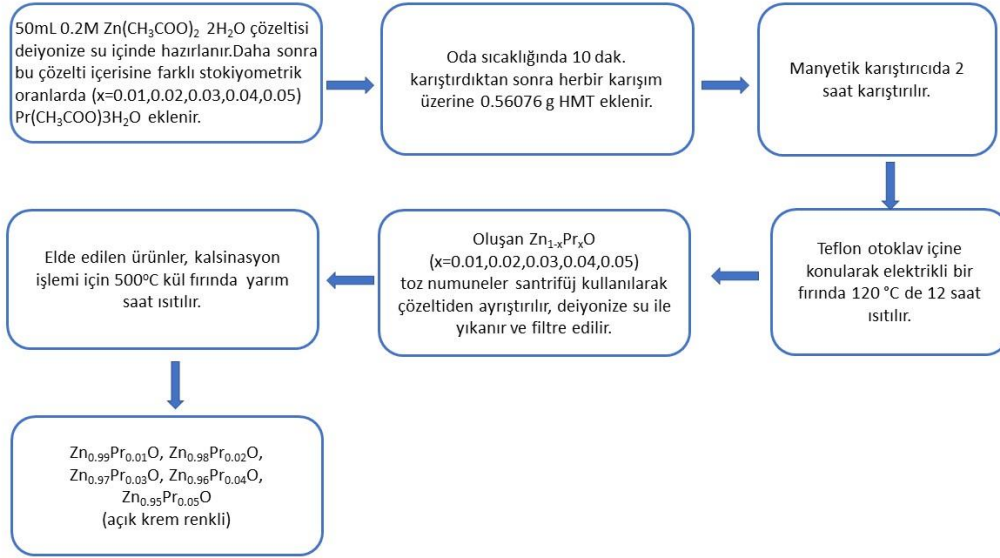
### **A. KİMYASALLAR**

Bu çalışmada analitik saflıkta, çinko asetat dihidrat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck; %99.98), Praseodimyum(III)asetat hidrat ( $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Alfa Aesar; %99.99), heksametilentetraamin (HMT) (SigmaAldrich; %99.98) kimyasalları kullanılmıştır.

### **B. $\text{Pr}^{3+}$ KATKILI $\text{ZnO}$ NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ**

Praseodimyum ( $\text{Pr}^{3+}$ ) katkılı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) nanoparçacıklar hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İlk olarak, 0.2 M çinko asetat ile eş molarlarda %1, %2, %3, %4 ve %5 lik Praseodimyum (III) asetat çözeltileri ultra saf su içinde ayrı ayrı çözülmüştür. Elde edilen çözeltiler 10dak. karıştırıldıktan sonra, her birine 0.56076 g heksametilentetraamin eklenmiş ve manyetik karıştırma altında 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu çözeltiler Teflon otoklav içine konularak elektrikli bir fırında  $120^\circ\text{C}$  de 12 saat ısıtılmıştır. Elde edilen Pr katkılı  $\text{ZnO}$  nanotozlar santrifüj kullanılarak çözeltiden ayrıştırılıp ve deiyonize su ile yıkanıp, oda sıcaklığında kurutulup daha sonra kalsinasyon işlemi için  $500^\circ\text{C}$  kül fırında yarım saat ısıtılmıştır. Oluşan açık

krem renkli nanotozlar yapılacak ölçümler için, sırasıyla  $Zn_{0.99}Pr_{0.01}O$ ,  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$ ,  $Zn_{0.97}Pr_{0.03}O$ ,  $Zn_{0.96}Pr_{0.04}O$ ,  $Zn_{0.95}Pr_{0.05}O$  olarak isimlendirilmiştir [33].



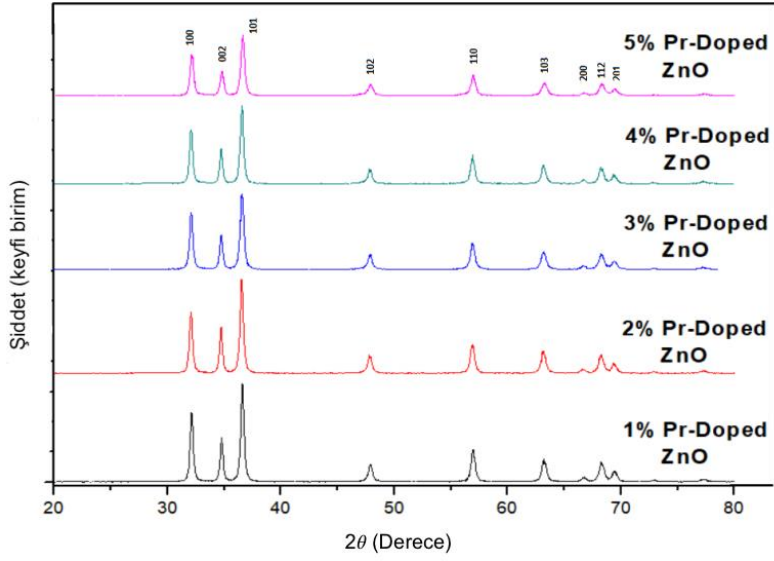
**Şekil 1.** Pr katkılı ZnO numunelerinin hidrotermal yöntemle üretim sürecinin akış şeması.

### C. SENTEZLENEN ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU

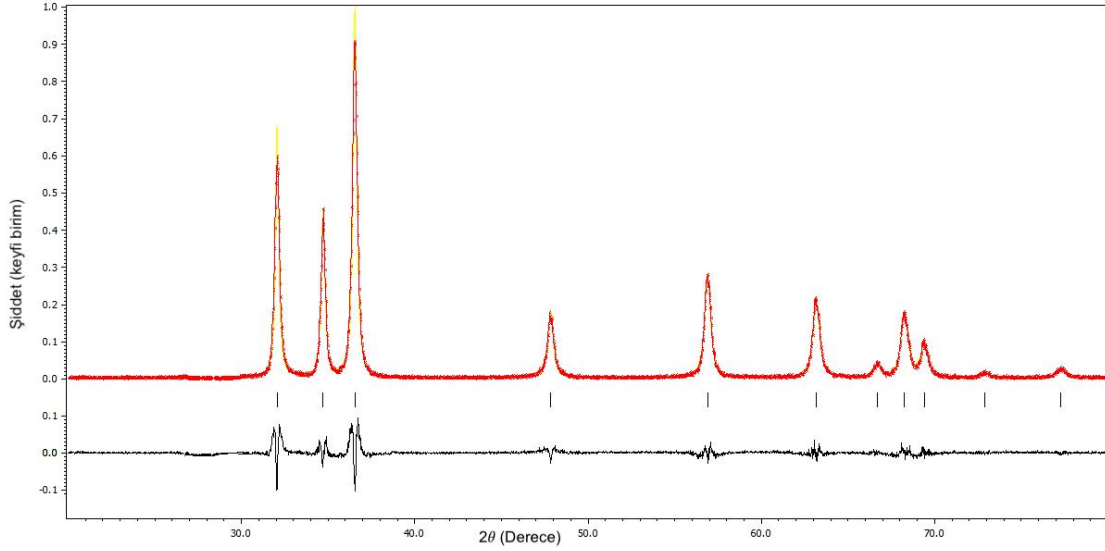
Hazırlanan örneklerin faz karakterizasyonu Rigaku Multiflex X-ışını toz kırınımı (XRD) cihazı ile  $2\theta=20^{\circ}-80^{\circ}$  aralığında  $0.02^{\circ}$  basamak,  $3^{\circ}/\text{dak}$ . tarama hızında,  $\text{CuK}\alpha:1,5406\text{\AA}$  radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen örneklerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL 6390-LV) ve elementel analizi X-ışını enerji dağılımı (EDX) kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin optik özellikleri ise Shimadzu 2600 UV- Spektrofotometre yardımıyla  $300-900\text{ nm}$  aralığında ölçülmüştür.

## III. BULGULAR

Şekil 2 farklı konsantrasyonlarda  $\text{Pr}^{3+}$  katkılanmasıyla oluşan  $Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) nanoparçacıkların X ışını toz difraksiyonu (XRD) desenlerini göstermektedir. Bu şekile göre, malzemelerin XRD desenlerinde herhangi bir safsızlığın olmadığı, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) pik değerlerinin hegzagonal yapıdaki ZnO'ye ait standart veri kartındaki (ICDD Kart no.36-1451) piklerle uyumlu olduğu görülmüştür. Tüm  $\text{Pr}^{3+}$  katkı oranları için (101) piki diğer piklere oranla en güçlü pik olarak indekslenmiştir. Öte yandan tüm numunelere ait (101) pikinin şiddetleri karşılaştırıldığında, %2 praseodimyum katkılı numunenin (101) yöneliminin, diğerlerine oranla daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 2.  $Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) nanoparçacıkların XRD desenleri



Şekil 3.  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$  nanoparçacığın Rietveld (JANA 2006) analizine uygun XRD profili

X-ışını verilerinin kalite faktörleri ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ) ve en iyi fit değerleri (GOF) gibi parametreler X-ışını verilerinin Rietveld (JANA 2006) analizinden elde edilmiştir [34]. Buna göre, Rietveld analizinden elde edilen  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$  nanoparçacıklarının deneysel ve hesaplanan XRD desenlerinin üst üste binmesi Şekil 3'de verilmiştir. Altındaki eğri, gözlemlenen ve hesaplanan profiller arasındaki farkı göstermektedir. Kalite faktörleri ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ) ve en iyi fit (GOF) değerleri sırasıyla, (14.54, 21.05) ve (21.05) olarak Rietveld analizinden hesaplanmıştır [34].  $ZnO$ 'nun tüm karakteristik pik değerlerinin hesaplanan eğri ile uyumlu olduğu ve bu sonuçların hesaplanan tüm numuneler için, birçok grup tarafından rapor edilene çok yakın olduğu tespit edilmiştir [17]. Bu sonuca göre elde edilen numunelerin XRD değerlerinin iyi tanımlandığı doğrulanmaktadır.

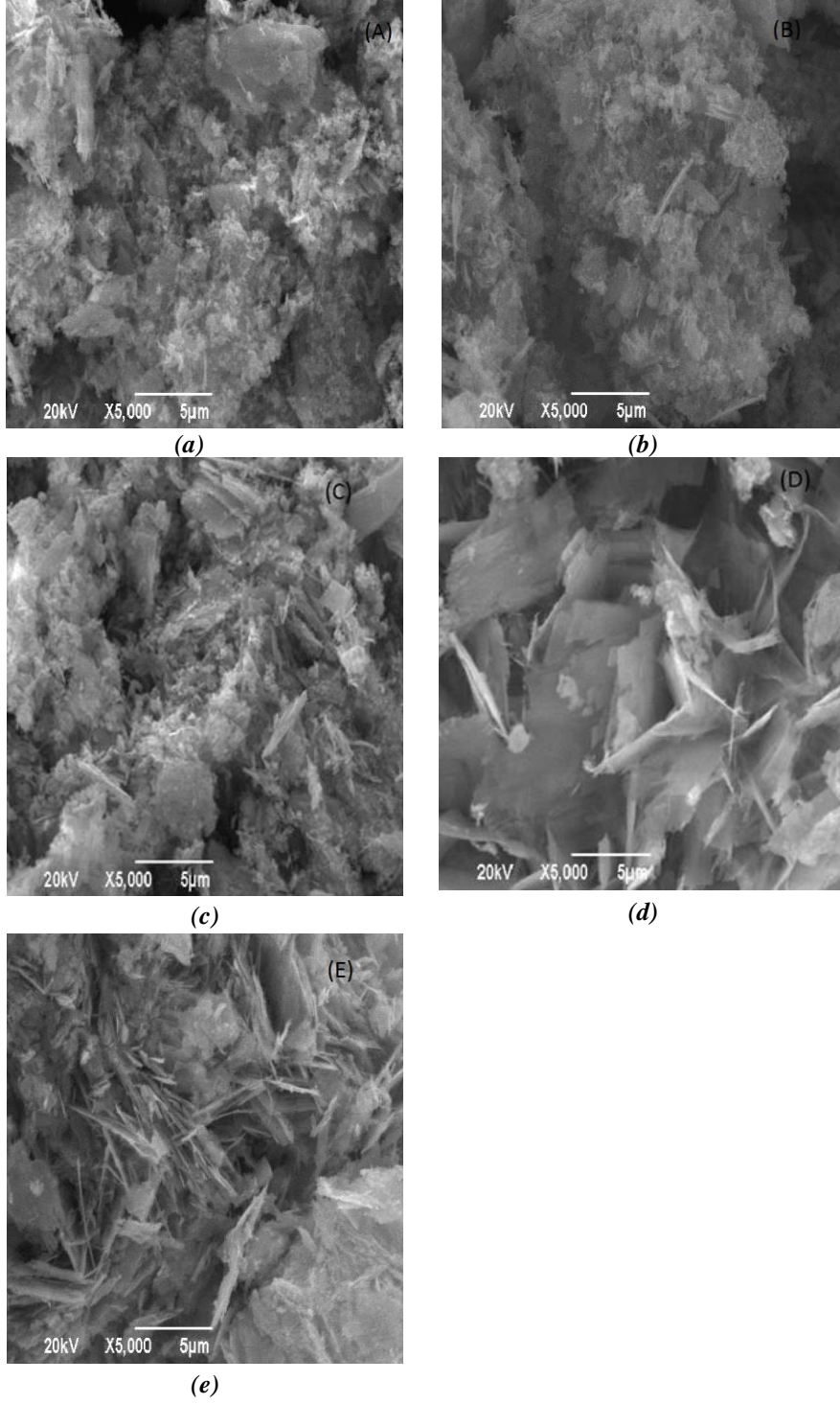
Elde edilen  $Zn_{1-x}Pr_xO$  numunelerinin Debye-Scherrer denklemi [35] kullanılarak hesaplanan ortalama tanecik boyutu ( $D$ ) değerleri ile birlikte örgü parametreleri ( $a, c$ ), birim hücrenin hacmi ( $V$ ), bağ uzunluğu ( $L$ ) ve kristal örgü bozulma derecesi ( $R$ ) değerleri XRD verilerine dayanarak hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 1'de sunulmuştur.

**Tablo 1:**  $Zn_{1-x}Pr_xO$  nanoparçacıkların farklı konsantrasyonlardaki ( $x=0.01,0.02,0.03,0.04,0.05$ ) örgü Parametreleri ( $a,b,c$  ve  $c/a$ ), ortalama tanecik boyutu( $D$ ),bağ uzunluğu ( $L$ ), kristal örgü bozulma derecesi ( $R$ ) ve birim hücrenin hacmi ( $V$ ) verileri

Malzeme ismi	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$D$ (nm)	$L(Zn-O)$ (Å)	$R$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$Zn_{0.99}Pr_{0.01}O$	3.214	5.156	1.604	22.21	1.987	1.017	46.12
$Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$	3.220	5.164	1.603	21.39	1.993	1.018	46.36
$Zn_{0.97}Pr_{0.03}O$	3.218	5.162	1.604	20.44	1.989	1.018	46.28
$Zn_{0.96}Pr_{0.04}O$	3.219	5.162	1.603	20.73	1.990	1.018	46.31
$Zn_{0.95}Pr_{0.05}O$	3.212	5.152	1.603	17.81	1.986	1.018	46.02

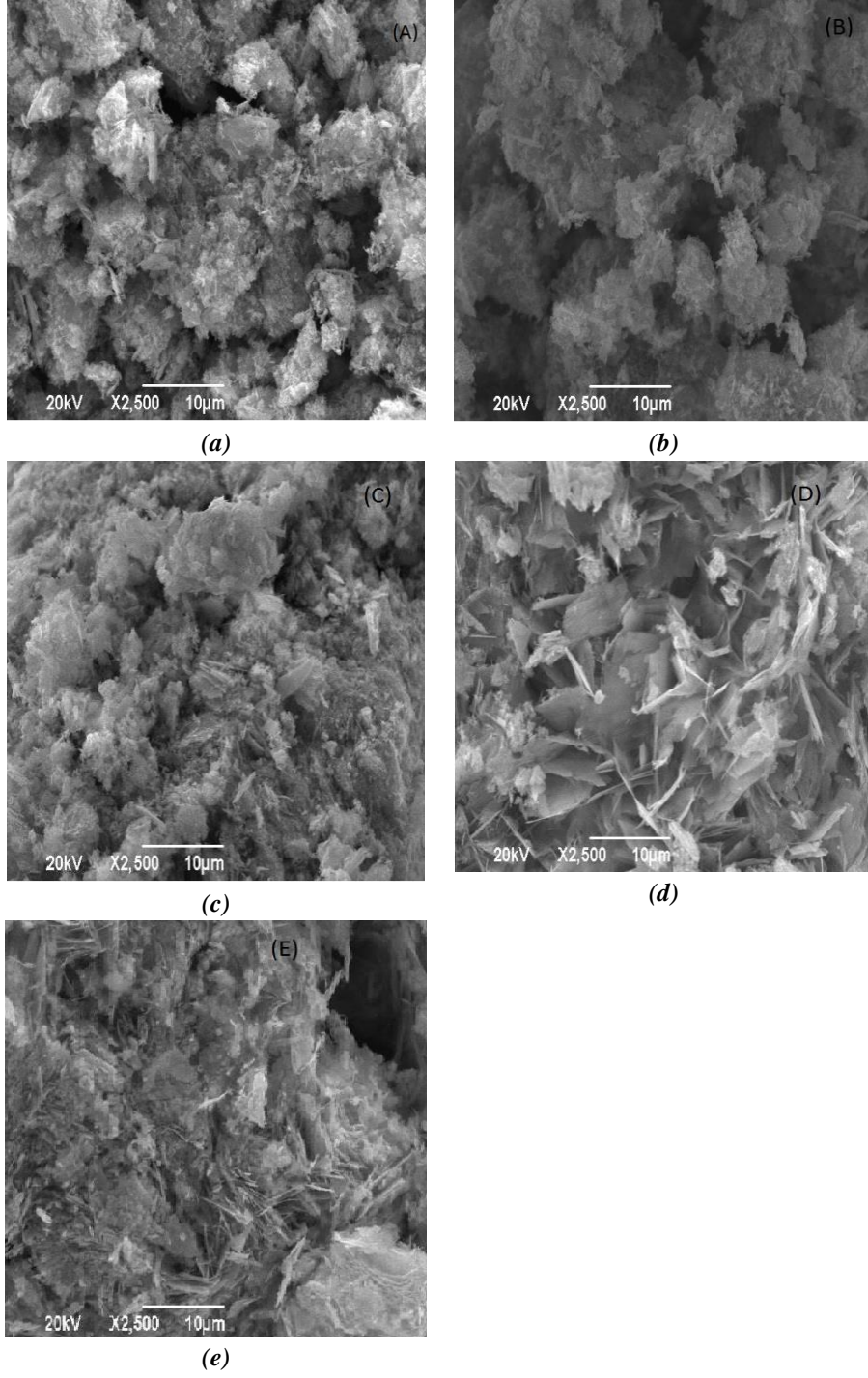
Tablo 1'e göre  $a$  ve  $c$  örgü parametrelerinin her ikisi de,  $Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x=0.01,0.02,0.03,0.04,0.05$ ) yapılarında %2 lik Praseodimyum katkılı olduğunda artmış, diğer konsantrasyonlarda ise noktadan sonraki ikinci ve üçüncü haneye bağlı olarak hafif bir azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.  $c$  örgü parametresi değerlerinde ise, önce keskin bir artış gözlemlenirken, sonrasında yumuşak bir azalma ve  $x=0.05$  Pr konsantrasyon oranı için keskin bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.  $ZnO$  örgü parametresindeki bu değişiklikler praseodimyum iyonları ile çinko iyonlarının yer değiştirmesinden kaynakladığı söylenebilir [31,36]. Ayrıca,  $Pr^{3+}$  katkı oranının artmasıyla tanecik boyutunun azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun nedeni olarak,  $Pr^{3+}$  katkısının hem  $ZnO$ 'in kristal yapısına difüzyonunu, hem de  $Pr^{3+}$ 'ün ( $0.99\text{Å}$ )  $Zn^{2+}$ 'den ( $0.74\text{Å}$ ) daha büyük bir iyonik yarıçapa sahip olmasından dolayı,  $ZnO$  kristallerinin büyümesini engellediği düşünülmektedir [31].

$Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x=0.01,0.02,0.03,0.04,0.05$ ) nanoparçacıkların  $5\mu$  ve  $10\mu$  büyüklükteki SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 6 tüm numunelerin EDX sonuçlarını göstermektedir. Tüm numunelerde parçacıkların düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca  $ZnO$  mikroyapısındaki dağılım  $Pr^{3+}$  konsantrasyonu arttıkça daha yoğun ve daha kompakt hale dönüştüğü açıkça görülmektedir. Bunun XRD sonuçlarıyla teyit edilen tane boyutundaki azalma ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Praseodimyum iyonları  $ZnO$ 'nun boşluk bölgelerinde çekirdekleşme merkezleri olarak işlev görür ve bu nedenle, praseodimyum iyonlarının ortalama tanecik boyutunda bir azalmaya neden olabilir. Ayrıca verilen EDX görüntülerinde ise sentezlenen örneklerin bileşiminde Zn, O ve Pr piklerinin varlığı tespit edilmiştir.

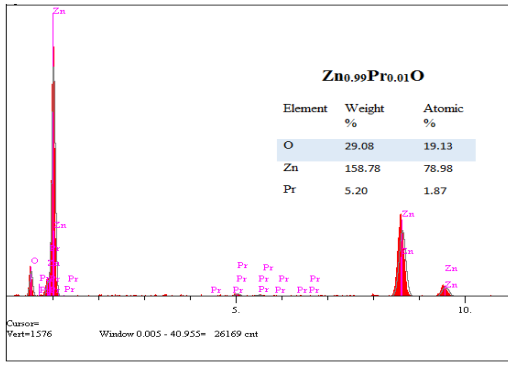


**Şekil 4.** (a)  $Zn_{0.99}Pr_{0.01}O$  (b)  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$  (c)  $Zn_{0.97}Pr_{0.03}O$  (d)  $Zn_{0.96}Pr_{0.04}O$  (e)  $Zn_{0.95}Pr_{0.05}O$  nanoparçacıkların 5μm büyüklükteki SEM görüntüleri.

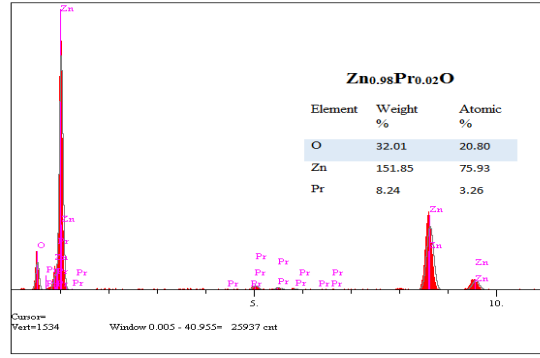




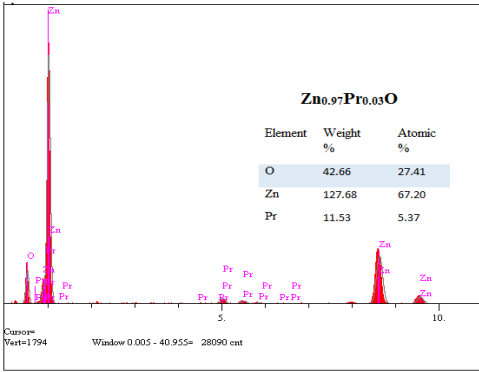
**Şekil 5.** (a)  $Zn_{0.99}Pr_{0.01}O$  (b)  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$  (c)  $Zn_{0.97}Pr_{0.03}O$  (d)  $Zn_{0.96}Pr_{0.04}O$  (e)  $Zn_{0.95}Pr_{0.05}O$  nanoparçacıkların 10  $\mu m$  büyüklükteki SEM görüntüleri.



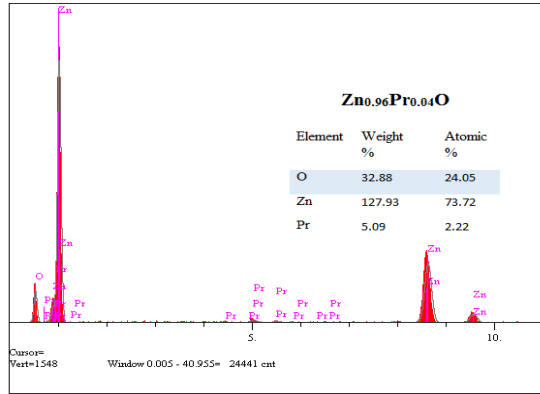
(a)



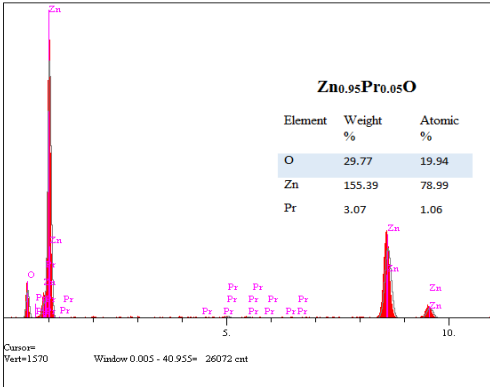
(b)



(c)



(d)



(e)

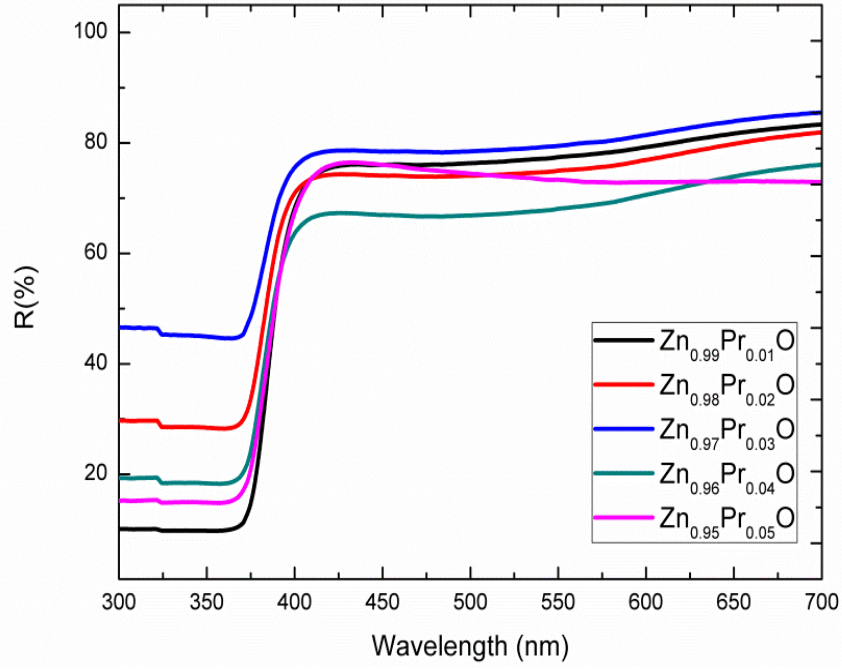
**Şekil 6.** (a)  $Zn_{0.99}Pr_{0.01}O$ , (b)  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$ , (c)  $Zn_{0.97}Pr_{0.03}O$ , (d)  $Zn_{0.96}Pr_{0.04}O$ , (e)  $Zn_{0.95}Pr_{0.05}O$  nanoparçacıklara ait EDX sonuçları

Yarıiletkenlerin optik özellikleri, UV-VIS yansımaya (reflectance) spektrofotometresiyle belirlenir. Dağınık yansımaya yöntemi olarak da adlandırılan bu yöntem daha çok toz örnekler için kullanılan önemli bir metottur. Yarı iletkenlerin yansımaya spektrumları bant boşluğu, yüzey pürüzlülüğü, safsızlık merkezleri ve oksijen eksikliği gibi faktörlere bağlıdır.

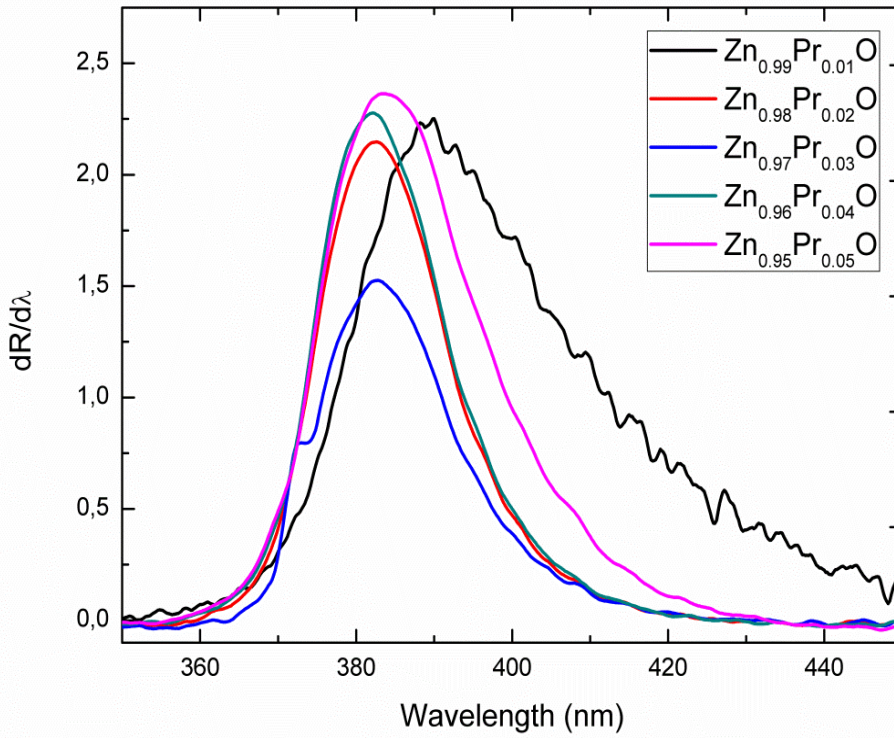
$Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x=0.01,0.02,0.03,0.04,0.05$ ) nanoparçacıkların UV-görünür dağılıma yansımaya spektrumları 300-700 nm aralığında Şekil 7’te sunulmuştur. Tüm numunelerin, 375nm ile 380 nm dalga boyu arasındaki bölgede keskin bir düşüşe sahip olduğu ve 380 nm üzerindeki bölgede ise yansımaya oranlarının %70 ile %85 arasında değiştiği görülmektedir. Praseodimyum konsantrasyonunun artmasıyla ( $x=0.01-0.04$ ) bu yansımaya oranının dalga boyu arttıkça artış eğiliminde olduğu,  $x=0.05$  katkılı numune için azaldığı görülmüştür. Şekil 7 yakından incelendiğinde, numunelerin yansımaya kenarlarının daha düşük dalga boylarına (daha yüksek enerji) kaydığı, yani artan Pr içeriğiyle mavi



dalga boyuna bir kayma olduğu anlamına gelir. Yansımanın maviye-kayması, Pr konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak bant aralığında genişlemeye neden olması beklenir.



Şekil 7.  $Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) nanopartiküllerinin dağılma-yansıma spektrumu



Şekil 8.  $Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) nanopartiküllerinin dalga boyunun bir fonksiyonu olarak  $dR/d\lambda$  grafikleri

Bu durumu belirlemek amacıyla, sentezlenen numunelerin enerji bant aralıkları ( $E_g$ ) Şekil 8’de verilen diferansiyel yansımaya ( $dR/d\lambda$ ) karşı dalgaboyu ( $\lambda$ ) eğrilerinin maksimum değerlerinden aşağıda belirtilen formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Buna göre,  $Zn_{1-x}Pr_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) nanoparçacıkların enerji bant değerleri sırasıyla 3.229eV, 3.240eV, 3.241eV, 3.244eV, 3.245eV olarak bulunmuştur. Buradan görüleceği üzere, praseodimyum konsantrasyonu arttıkça, enerji bant aralıkları genişlemektedir. Bu durum Şekil 7’de elde edilen maviye kaymanın bant aralığına etkisini göstermektedir. Bu olay literatürde Burnstein-Moss etkisi olarak adlandırılmaktadır [37].

## IV. SONUC

Bu çalışmada Praseodimyum katkılanmasının çinko oksitin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkileri, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve  $Zn_{0.99}Pr_{0.01}O$ ,  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$ ,  $Zn_{0.97}Pr_{0.03}O$ ,  $Zn_{0.96}Pr_{0.04}O$ ,  $Zn_{0.95}Pr_{0.05}O$  olarak isimlendirilen numuneler ile incelenmiştir. Bu numunelerin kristal yapısının hekzagonal yapıda olduğu X-ışını kırınım desenleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca tüm numunelerin XRD deseninde ortaya çıkan (101) pik şiddetinin,  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$  numunesinde diğer numunelere oranla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. XRD analizine ek olarak  $Zn_{0.98}Pr_{0.02}O$  numunesinin Rietveld analizi yapılmış ve iyileştirme parametreleri elde edilmiştir. Numunelerin morfolojisi SEM görüntüleri ile incelenmiş ve Praseodimyum katkısının artışı ile daha yoğun ve kompakt halde geldiği gözlemlenmiştir. Numunelerin optik ölçümleri UV-VIS yansıma (reflectance) spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Optik ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre, Praseodimyum konsantrasyonunun artmasıyla numunelerin dağılım yansıma spektrumlarının maviye kaydığı ve bundan dolayı numunelerin enerji bant aralıklarının arttığı tespit edilmiştir.

## V. KAYNAKLAR

- [1] R. S. Sreedharan, R. Vinokumar, I. Navas, R. Prabhu ve V. P. Mahadevan Pillai, “Influence of Pr doping on the structural, morphological, optical, luminescent and non-linear optical properties of RF-sputtered ZnO films,” *The Minerals, Metals and Mater. Society* c. 68, s.1, ss. 341-350, 2016.
- [2] D. Kouyate, J. C. R. Haret ve J. Kossanyi “Electroluminescence of rare earths-doped semi conducting zinc oxide electrodes: Kinetic aspects of the energy transfer between  $Sm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ ” *J. Lumin.*, c. 55, ss. 209-216, 1993.
- [3] Y. Hayashi, H. Narahara, T. Uchida, T. Noguchi ve S. Ibuki, “Photoluminescence of Eu-doped zinc phosphors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, c. 34, ss. 1878, 1995.
- [4] S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat ve J.C.R. Haret, “Photoluminescence of polycrystalline zinc oxide co-activated with trivalent rare earth ion and lithium. Insertion of rare earth ions into zinc oxide,” *J. Lumin.*, c. 75, ss. 35, 1997.
- [5] S. Bhushan, A. N. Pandey ve B. R. Kaza, “Photo- and electroluminescence of undoped and rare earth doped ZnO electroluminors,” *J. Lumin.*, c. 20, ss. 29, 1979.
- [6] K. Yu, J. Shi, Z. Zhang, Y. Liang ve W. Liu, “Synthesis, characterization, and photocatalysis of ZnO and Er-Doped ZnO,” *J. of Nanomaterials*, c. 2013, ss. 1-5, 2013.

- [7] R. Zamiri, A. Kaushal, A. Rebelo ve J. M. F. Ferreira, "Er doped ZnO nanoplates: Synthesis, optical and dielectric properties," *Ceramics International*, c. 40, s. 1B, ss.1635-1639, 2014.
- [8] R. Zamiri, A. F. Lemos, A. Rebelo, H. A. Ahangar ve J. M. F. Ferreira, "Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wetchemical method," *Ceramics International*, c. 40, s. 1A, ss. 523-529, 2014.
- [9] S. D. Senol, "Hydrothermal derived nanostructure rare earth (Er, Yb)-doped ZnO: structural, optical and electrical properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, c. 27, ss. 7767-7775, 2016.
- [10] G. Zhengguang, C. Shouhong ve Y. Ping, "Electronic and optical Properties of Al, Eu Single-Doped and Al-EuCo-Doped ZnO," *Jom*, c. 73, s. 1, ss. 373-379, 2021
- [11] J. L. Friero, C. Guillaume, J. Lopez-Vidrier, O Blázquez, S. González-Torres, C. Labbé, S. Hernández, X. Portier ve B. Garrido, "Toward RGB LEDs based on rareearth-doped ZnO," *Nanotechnology*, c. 31, s. 46, ss. 465207, 2020.
- [12] S. Fuentes, R. Espinoza-Gonzalez, M. Rosales, J. León, "Effects of  $\text{Eu}^{3+}$  on the morphological, structural and optical properties of  $\text{BaTiO}_3/\text{ZnO}$  Eunanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, c. 846, ss. 156452, 2020.
- [13] L. Arda, "The effects of Tb doped ZnO nanorod: An EPR study," *J. Of Magnetism and Magnetic Materials*, c. 475, ss. 93-501, 2019.
- [14] S. Kaya, D. Akcan, O. Ozturk ve L. Arda, "Enhanced mechanical properties of yttrium doped ZnO nanoparticles as determined by instrument edindentation technique," *Ceramic Int.*, c. 44, s. 9, ss.10306-10314, 2018
- [15] E. Asikuzun, O. Ozturk, L. Arda ve C. Terzioğlu, "Microstructural and electrical characterizations of transparent Er-doped ZnO nanothin films prepared by sol-gel process," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, c. 28, s. 19, ss.14314-14322, 2017.
- [16] E. Asikuzun ve O. Ozturk, "Comparison of theoretical and experimental microhardness of tetrahedral binary  $\text{Zn}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}$  semiconductor polycrystalline nanoparticles," *Ceramic Int.*, c.45, s.4, ss.4176-4183, 2019.
- [17] J. L. Chen, N. Devi, N. Li, D. J. Fuand ve X. W. Ke, "Synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles: Their structural, optical, and photocatalytic properties," *Chin. Phys. B*, c. 27, s.8, ss.086102, 2018.
- [18] V. Bhardwaj, A. Kumar, R. Chowdhury ve R. Jayaganthan, "Nanoindentation and nanoscratch behavior of ZnO: Pr thin films deposited by DC sputtering," *Journal of Materials Research*, c. 33, s.17, ss. 2533-2544, 2018.
- [19] I. Ahmad, M. S. Akhtar, E. Ahmed ve M. Ahmad, "Facile synthesis of Pr-doped ZnO photocatalyst using sol-gel method and its visible light photo catalytic activity," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, c. 31, ss. 1084-1093, 2020.
- [20] M. H. Wang, Z. Y. Zhao ve T. T. Liu, "Synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles by sol-gel method and varistor properties study," *Journal of Alloys and Compounds*, c. 621, s. 5, ss. 220-224, 2015.

- [21] W. R. W. Abdullah, A. Zakaria ve M. S. M. Ghazali, "Synthesis mechanism of low-voltage praseodymium oxide doped zinc oxide varistor ceramics prepared through modified citrate gel coating," *Int. J. Mol. Sci.*, c. 13, ss. 5278-5289, 2012.
- [22] Y. Inoue, M. Okamoto, T. Kawahara ve J. Morimoto, "Photoacoustic spectra on Pr doped ZnO powders," *Journal of Alloys and Compounds*, c. 408-412, s. 9, ss. 1234-1237, 2006.
- [23] P. Ilanchezhian, G. M. Kumar, M. Subramanian ve R. Jayavel, "Effect of Pr doping on the structural and optical properties of ZnO nanorods," *Mater. Sci. Eng. B*, c. 175, ss. 238-242, 2010.
- [24] S. M. C. Miranda, M. Peres, T. Monteiro, E. Alves, H. D. Sun, T. Gerschke, R. Vianden ve K. Lorenz, "Rapid thermal annealing of rare earth implanted ZnO epitaxial layers," *Opt.Mater.*, c. 33, ss. 1139-1142, 2011.
- [25] M. Balestrieri, M. Gallart, M. Ziegler, P. F. Bazylewski, G. Ferblantier, G. Schmerber, G. S. Chang, P. Gilliot, D. Muller, A. Slaoui, S. Colis ve A. Dinia, "Luminescent properties and energy transfer in Pr<sup>3+</sup> doped and Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped ZnO thin films," *J. Phys. Chem.C*, c. 118, ss. 13775-13780, 2014.
- [26] K. Mukae, A. Ohi ve A. Tanaka, "Electronic interface states at grain boundaries in ZnO:Pr varistors by single grain boundary measurements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, c. 2, ss.1871-1874, 2001.
- [27] W. J. Sun, R. Yang, X. Qu, M. H. Wang ve H. P. Zhang, "Microstructure and varistor properties of Pr-Coco-doped ZnO ceramics obtained by sol-gel method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, c. 28, ss.10166-10172, 2017.
- [28] F. I. H. Rhouma, F. Belkhiria, E. Bouzaiene, M. Daoudi, K. Taibi, J. Dhahrib ve R. Chtouroua, "The structure and photoluminescence of a ZnO phosphor synthesized by the sol gel method under praseodymium doping," *RSC Adv.*, c. 9, ss. 5206-5217, 2019.
- [29] K. Deva, A. Kumar, R. Thomas, S. Valanarasu, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify ve J. Thirumalai, "Analysis of Pr co-doped Al:ZnO thin films using feasible nebulizer spray technique for optoelectronic technology," *Applied Physics A*, c. 125, ss. 712, 2019.
- [30] N. K. Divya ve P. P. Pradyumnan, "Photoluminescence quenching and photo catalytic enhancement of Pr-doped ZnO nanocrystals," *Bull. Mater. Sci.*, c. 40, s. 7, ss.1405-1413, 2017.
- [31] A. Khataee, A. Karimi, S. Arefi-Oskoui, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, Y. Hanifehpour, B. Soltani ve S. W. Joo, "Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of AcidRed 17," *Ultrasonic Sonochem.*, c. 22, ss. 371-381, 2015.
- [32] K. Summaiyya; K. Amit, A. A.Khan, T. Athar, H. Fouad, Z. A. Ansari, S. H. Kee ve S. G. Ansari, "Electrochemical nanodevice based on Praseodymium doped zinc oxide synthesized by hydrothermal method," *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, c. 12, s. 3, ss. 236-241, 2017.
- [33] M. İmamoglu, "Synthesis and characterization of ZnO based semiconductors with doped rare earth metals," Yüksek lisans tezi, Kimya, Fen bilimleri Enstitüsü, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye, 2019.
- [34] V. Petricek, M. Dusek ve L. Palatinus, "JANA2006, the crystallographic computing system" *Z. Kristallogr.*, c. 229, s. 5, ss.345, 2014.
- [35] V. Biju, N. Sugathan, V. Vrinda ve S. L. Salini, "Estimation of lattice strain in anocrystalline Silver from X-ray diffraction line broadening," *J. Mater. Sci.*, c. 43, ss. 1175-1179, 2008.

- [36] V.Vaiano, M. Matarangolo, O.Sacco ve D. Sannino,“Photocatalytic treatment of aqueous solutions at high dye concentration using praseodymium-doped ZnO catalysts,” *Appl. Catal. B.*, c. 209, ss. 621, 2017.
- [37] E. Burnstein,“Anomalous optical absorption limit in InSb,” *Physics Review*, c. 93, ss. 632, 1954.