

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOBALT KATKILANDIRILMIŞ ZnO YARIİLETKEN
MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ömer ÇELİK

Tez Yöneticileri
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KAPLAN
Doç.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

DOKTORA TEZİ
METALURJİ EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOBALT KATKILANDIRILMIŞ ZnO YARIİLETKEN
MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ömer ÇELİK

Doktora Tezi

Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı

Bu tez.....tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Mehmet KAPLAN

Üye: Prof.Dr. M.Mustafa YILDIRIM

Üye: Doç.Dr. Mustafa ÖKSÜZ

Üye: Doç.Dr. Hüseyin TURHAN

Üye: Yrd.Doç.Dr. Cebeli ÖZEK

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2008 tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başlatılmasına, yürütülmesine ve tamamlanmasına her türlü desteği sağlayan danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet KAPLAN'a, deneylerin bilimsel metodlara uygun olarak yapılmasında yardımcı olan ve özel laboratuvar imkanlarından beni yararlandıran ikinci danışman hocam Doç.Dr.Fahrettin YAKUPHANOğLU'na ve çalışmalarımda bana yardımlarını esirgemeyen kıymetli babam Prof. Dr. Halis ÇELİK'e içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Tezin yürütülmesi ile ilgili hususlarda maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) birimine teşekkür ederim.

Ömer ÇELİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IV
TABLolar LİSTESİ.....	VII
SİMGELER LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ZnO Üzerine Yapılan Diğer Çalışmalar.....	4
2. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK.....	11
2.1. Katıların Elektriksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	11
2.2. Yarı İletken Malzemeler.....	12
2.2.1 Saf Yarı İletkenler.....	14
2.2.2. Katkılı Yarı İletkenler.....	15
2.3. Yarı İletkenlerde Enerji Bandı.....	16
3. ÇİNKO OKSİTİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	19
3.1. Çinko Oksitin Kristal ve Yüzey Yapısı.....	19
3.2. Çinko Oksitin Tipik Yapıları.....	19
3.3. Çinko Oksitin Nano Teknolojide Kullanımı.....	20
3.4. ZnO'den Yapılan Devre Elemanları	21
3.4.1. Varistörler ve Varistörlerin Mikroyapısı.....	21
3.4.1.1. ZnO Varistörlerin İçerdiği Fazlar.....	22
3.4.2. Varistörlerin Üretim Yöntemleri.....	24
3.4.3. ZnO Varistörlerin Elektriksel Özellikleri.....	27
3.4.3.1. Mikroyapı Değişiminin Elektriksel Özelliklere Etkisi.....	29
3.4.4. Lineer Olmayan Akın-Gerilim Karakteristiği.....	29
3.4.5. ZnO Varistörlerin Kullanım Alanları.....	30
4. KOBALT METALİ VE ÖZELLİKLERİ.....	32
4.1. Kobalt Bileşikleri.....	32
4.1.1. Kobalt Nitrat.....	33
4.1.2. Kobalt Oksit ve Hidroksitler.....	33
5. SİNTERLEME.....	35

6. DENEYSEL İŞLEMLER.....	37
6.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	37
6.2. Çinko Oksitin Kobalt ile Katkılandırılması	37
6.3. Kobalt Katkılı Çinko Oksitin sinterlenmesi.....	38
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları.....	38
6.5. X-Işını Kırınımı İncelemeleri.....	38
6.6. İletkenlik İncelemeleri.....	38
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	40
7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	40
7.2. Düşük Oranlı % 0,06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin SEM Sonuçları	40
7.2.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDX Sonuçları	42
7.3. % 0,12 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin Taramalı Elektron Mikroskop Sonuçları	46
7.3.1. % 0,12 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDX Sonuçları.....	47
7.4. % 0,6 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin Taramalı Elektron Mikroskop Sonuçları.....	50
7.4.1. % 0,6 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDX Analizi Sonuçları	51
7.5. % 1,0 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin SEM Sonuçları	53
7.5.1. % 1,0 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDX Analizi Sonuçları	54
7.6. X-Işınları İncelemeleri.....	57
7.6.1. 900 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analizi Sonuçları.....	57
7.6.2. 1100 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Nitrat Katkılı Çinko Oksidin XRD Analizi Sonuçları.....	57
7.6.3. 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analizi Sonuçları.....	58
7.6.4. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analizi Sonuçları.....	58
7.7. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0.12 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analiz Sonuçları.....	59
7.8. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0,6 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analiz Sonuçları.....	61
7.9. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 1,0 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analiz Sonuçları.....	61
7.10. Kobalt Nitrat katkılı Çinko Oksitin Sıcaklığa bağlı İletkenlik Sonuçları.....	62
7.10.1. Çinko Oksite % 0,06 Kobalt Katkılı Numunenin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Sonuçları.....	62

7.10.2. Çinko Oksite % 0,12 Kobalt Katkılı Numunenin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik	
Sonuçları.....	64
7.10.3. Çinko Oksite % 0,6 Kobalt Katkılı Numunenin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik	
Sonuçları.....	66
7.11. Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.....	68
7.11.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Numunede Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.....	68
7.11.2. % 0,12 Kobalt Katkılı Numunede Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.....	69
7.11.3. % 0,6 Kobalt Katkılı Numunede Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi.....	69
7.12. Çinko Oksite Katkılandırılan Kobalt Yoğunluğunun İletkenliğe Etkisi.....	70
7.12.1. 900 °C’de Sinterlenen Numunelerde Kobalt Katkı Oranının İletkenliğe Etkisi.....	70
7.12.2. 1100 °C’de Sinterlenen Numunelerde Kobalt Katkı Oranının İletkenliğe Etkisi.....	71
7.12.3. 1300 °C’de Sinterlenen Numunelerde Kobalt Katkı Oranının İletkenliğe Etkisi.....	72
7.13. Tanecik Büyüklüğünün Hesaplanması.....	72
7.14. Kobalt Katkılı Çinko Oksit Numunelerinde Elektriksel Alan – Akım Yoğunluğu	
Karakteristikleri.....	74
7.14.1. %0,06 Kobalt Katkılı Numunelerin E - J Karakteristiği.....	75
7.14.2. %0,06 Kobalt Katkılı Numunelerin Akım-Gerilim Karakteristiği.....	76
7.14.3. %0,12 Kobalt Katkılı Numunenin Akım-Gerilim Karakteristiği.....	77
7.15. %0,12 Kobalt Katkılı Numunelerin Akım Gerilim Karakteristiği.....	78
7.15.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Numunelerin I-V Karakteristiği.....	78
7.15.2. % 0,12 Kobalt Katkılı Numunelerin I-V Karakteristiği.....	80
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. (a) Verici durumlar, (b) Alıcı durumlar.....	16
Şekil 2.2. (a) Saf yarı iletkenlerin enerji bandlarının ve (b) enerji band diyagramının şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.3. Wurtzide ZnO'nun LDA bakt yapısı hesaplamaları efektif potansiyeli.....	18
Şekil 3.1. Tek boyutlu ZnO nanoyapılarının tipik yapıları ve benzer yüzleri (facets).....	19
Şekil 3.2. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi.....	22
Şekil 3.3. ZnO varistörlerin tane sınırlarının şematik yapısı	22
Şekil 3.4. ZnO varistör mikroyapısının şematik olarak gösterimi.....	23
Şekil 3.5. ZnO varistorun (a) gerçek (b) ideal mikroyapısı	24
Şekil 3.6. ZnO varistör üretimi için akış şeması ve oluşan fazlar.....	25
Şekil 3.7. ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı	27
Şekil 3.8. Tipik bir ZnO varistörün akım - voltaj grafiği.....	28
Şekil 3.9. Varistörün uygulama prensibi.....	30
Şekil 3.10. Dağıtım uygulamalarında kullanılan aşırı voltaj düzenleyicisinin dizaynı.....	31
Şekil 5.1. Sinterleme sırasında tanelerin birbirleri ile bağlanması ve gözenek miktarı ile gözeneklerin yapısında meydana gelen değişimler.....	35
Şekil 7.1. % 0,06 kobalt katkılı ZnO'nun 900 °C de sinterlenmiş numunenin fotoğrafları ...	40
Şekil 7.2. Saf, katkısız ZnO' in 900 °C' de sinterlenmiş fotoğrafları.....	41
Şekil 7.3. % 0,06 kobalt katkılı, 900 °C' de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	43
Şekil 7.4. % 0,06 kobalt katkılı, 1100 °C de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	44
Şekil 7.5. 0,06 kobalt katkılı, 1300 °C de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	45
Şekil 7.6 % 0,12 kobalt katkılı ZnO'nun 900 (a); 1100 (b); 1300 (c) °C' de sinterlenmiş numunenin fotoğrafları	46
Şekil 7.7. % 0,12 kobalt katkılı, 900 °C' de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	47
Şekil 7.8. % 0,12 kobalt katkılı, 1100 °C' de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	48
Şekil 7.9. % 0,12 kobalt katkılı, 1300 °C' de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	49
Şekil 7.10. % 0,6 kobalt katkılı ZnO'nun 900 (a); 1100 (b); 1300 (c) °C' de sinterlenmiş fotoğrafları	50
Şekil 7.11. % 0,6 kobalt nitrat katkılı, 900 °C' de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz Sonuçları.....	51
Şekil 7.12. % 0,6 kobalt katkılı, 1100 °C' de sinterlenmiş ZnO'nun EDX analiz sonuçları.....	52
Şekil 7.13. % 1,0 kobalt katkılı ZnO'nun 900 (a); 1100 (b); 1300 (c) °C' de sinterlenmiş	

SEM fotoğrafları	53
Şekil 7.14. % 1,0 kobalt katkılı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDX analiz sonuçları.....	54
Şekil 7.15. % 1,0 kobalt katkılı ve 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDX analiz sonuçları...	56
Şekil 7.16. % 1,0 kobalt katkılı ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDX analiz sonuçları...	57
Şekil 7.17. % 0,06 kobalt katkılı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları.....	58
Şekil 7.18. % 0,06 kobalt nitrat katkılı, 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz Sonuçları.....	59
Şekil 7.19. % 0,06 kobalt katkılı ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları.	59
Şekil 7.20. % 0,06 kobalt katkılı, 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları.....	59
Şekil 7.21. % 0,12 kobalt katkılı; 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları.....	60
Şekil 7.22. % 0,6 kobalt katkılı; 900, 1100 ve 1300 °C de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları.....	61
Şekil 7.23. 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş % 1,0 kobalt katkılı ZnO’in XRD Sonuçları.....	62
Şekil 7.24. % 0,06 kobalt katkılı numunenin sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları.....	63
Şekil 7.25. % 0,12 kobalt katkılı numunede iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.....	65
Şekil 7.26. % 0,6 kobalt katkılı numunede iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.....	67
Şekil 6.27. % 1,00 kobalt nitrat katkılı numunenin sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları.....	69
Şekil 7.28. % 0,6 Co katkılı numunede sinterleme sıcaklığına bağlı iletkenlik sonuçları...	70
Şekil 7.29. % 0,12 Co katkılı numunede sinterleme sıcaklığına bağlı iletkenlik sonuçları...	71
Şekil 7.30. % 0,6 Co katkılı numunede sinterleme sıcaklığına bağlı iletkenlik sonuçları....	72
Şekil 7.31. 900 °C ‘de sinterlenen numunelere ait sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları.....	73
Şekil 7.32. 1100 °C ‘de sinterlenen numunelere ait sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları.....	73
Şekil 7.33. 1300 °C ‘de sinterlenen numunelere ait sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları.....	74
Şekil 7.34. %0,06 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım- gerilim grafiği.....	75
Şekil 7.35. %0,06 kobalt katkılı 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım- gerilim grafiği.....	76
Şekil 7.36. % 0,12 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım-gerilim Grafiği.....	76
Şekil 7.37. % 0,12 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım- gerilim grafiği.....	77

Şekil 7.38. % 0,6 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım-gerilim grafiği.....	77
Şekil 7.39. % 0,6 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım-gerilim grafiği.....	77
Şekil 7.40. % 0,6 kobalt katkılı 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik akım-gerilim grafiği.....	78
Şekil 7.41. % 0,6 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I-V grafiği.....	79
Şekil 7.42. % 0,6 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I-V grafiği.....	79
Şekil 7.43. % 0,6 kobalt katkılı 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I-V grafiği.....	80
Şekil 7.44. % 0,12 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I-V grafiği.....	80
Şekil 7.45. % 0,12 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I-V grafiği.....	81

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 2.1. Değişik maddelerin elektrik iletkenlik (σ) değerleri.....	12
Tablo 3.1 Varistör üretiminin tarihsel gelişimi.....	24
Tablo 6.1. Hazırlanan ZnO numunelerin kompozisyonları.....	37
Tablo 7.1. Tanecik boyutu hesaplamaları sonuçları.....	73
Tablo 7.2. Numunelere ait aktivasyon enerjisi seviyeleri.....	73

SİMGELER LİSTESİ

ρ	: Özdirenç
σ	: Elektrik iletkenliği
k	: Boltzman sabiti
e	: Elektron yükü
m_e	: Elektronun kütlesi
τ	: Reaksiyon süresi
μ_e	: Elektronun mobilite (hareketlilik) derecesi
λ	: Elektronların serbest yol
E_g	: Bant aralığı
V_g	: Herbir ara bölgede tutulan akım değerini
d	: ise tane boyutu
D	: Tanecik büyüklüğü
V	: Uygulanan Voltaj
I	: Akım
C	: Sabit
R	: Direnç
α	: Düzensizlik katsayısı
G	: Ortalama Tane Boyutu
G_o	: İlk tane boyutu
t	: Süre
K_o	: Eşitlik sabiti
Q	: Tane büyüme aktivasyon enerjisi
R	: Gaz sabiti
T	: Sinterleme sıcaklığı
J	: Elektrik akım yoğunluğu
E	: Elektrik alan
E_b	: Kırılma elektrik alan
V_b	: Kırılma voltajı

ÖZET

Doktora Tezi

KOBALT KATKILANDIRILMIŞ ZnO YARIİLETKEN MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ömer ÇELİK

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı

2009, Sayfa: 91

Yarı iletkenlik özelliğe sahip çinko oksit (ZnO) bileşiği; önemli teknolojik bir malzemedir. Kafes yapısında bir simetri eksenine (wurtzite) olmadığından, güçlü piezo ve piroelektrik özellikler gösterir. Bu özellikleri nedeniyle çinko oksit; geniş çaplı olarak elektromekanik bağlantılarda, mekanik işletici düzenlerde ve piezoelektrik etkili sensörlerde kullanılır. Ayrıca çinko oksitin 3.37 eV'lık geniş bir bant aralığına sahip olması, onun uygun kısa dalga boylu optoelektronik uygulamalarda da kullanılmasını sağlamıştır.

Bu çalışmada, çinko okside (ZnO)'e düşük oranlarda kobalt (Co) katılarak dört çeşit yeni yarı iletken malzeme üretilmiştir. Çinko oksite düşük orandaki Co katkıları, fiziksel olarak ve sinterleme yoluyla yapılmıştır. Elde edilen malzemeler; 900, 1100 ve 1300 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı üçer saat süreyle normal çevre koşulları altında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Katkı sonrasında; kobaltın ve sinterleme sıcaklıklarının çinko oksidin mikroyapı ve iletkenlik özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla; taramalı elektron mikroskopu (SEM), x-ışınları kırınımı (XRD) ve iletkenlik ölçüm çalışmaları yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan; artan kobalt katkısının ZnO'in mikroyapısında önemli bir değişikliğe neden olmadığı ve sinterleme sıcaklığının kristal kafes yapısında az oranda değişikliklere yol açtığı görülmüştür. Yapılan deneylerde; artan kobalt içeriği ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak, çinko oksidin iletkenlik özelliklerinde önemli değişikliklerin meydana geldiği ve artma gösterdiği yapılan deneyler sonucunda tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit (ZnO), Kobalt bileşikler, Sinterleme, Yarı iletkenlik, Aktivasyon enerjisi.

ABSTRACT
PhD Thesis

**PRODUCTION OF COBALT DOPED ZnO SEMICONDUCTOR MATERIALS
AND THE INVESTIGATION OF THEIR ELECTRICAL PROPERTIES**

Ömer ÇELİK

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgy Education
2009, Pages: 91

The zinc oxide (ZnO) is a key technological material which have a good semiconductor characteristics. The lack of a centre of symmetry in wurtzite, combined with large electromechanical coupling, results in strong piezoelectric and pyroelectric properties and the consequent use of ZnO in mechanical actuators and piezoelectric sensors. On the other hand, ZnO is a wide band-gap (3.37 eV) compound of the semiconductor, so that it is suitable for short wavelength optoelectronic applications.

In this study, Co element in low rate is added to ZnO and then four different types of new semiconductor material were produced. The adding of low rate cobalt to ZnO was realized through physical and sintering methods. The samples were sintered at 900, 1100 ve 1300 °C and the sintering time under atmospheric air was chosen as three hours. To determine of the microstructures and conductivities of sintered materials, they have been used the measurement methods such as Scanning Electron Microscope (SEM), x-Ray Diffraction Analysis (XRD) and modern electrical conductivity measurement techniques. It has been shown that the increasing of cobalt amount in ZnO and also the increasing of the sintering temperature cause the raising of the electrical conductivity of samples, whereby the crystallographic structure of ZnO didn't changed.

Keywords: Zinc oxide (ZnO), Cobalt compounds, Sintering, Semiconductors, Activations energy.

1. GİRİŞ

ZnO anahtar teknolojik bir malzemedir. Wurtzide yapıda simetri merkezinin olmaması, geniş orandaki elektromekanik bağlantılarını birleştirebilmesi, güçlü piyoelektrik ve kendiliğinden polarize olma özellikleri sayesinde ZnO mekanik işlerde ve piyoelektrik sensörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca geniş bant aralığı sayesinde ZnO birçok dalga boylu optoelektronik uygulamalar için uygun bir elemandır. ZnO sahip olduğu yüksek uyarma bağ enerjisi(60 meV) sayesinde oda sıcaklığı altında ve oda sıcaklığı altındaki ultraviyole(UV) ışınması altında yüksek uyartım emisyonu sağladığı düzensiz nano yapılarda ve ince film teknolojisinde görülmüştür. ZnO görülebilir ışık altında saydamdır ve katkılamaıyla yüksek oranda iletkenlik gösterebilir(Zhong, 2004).

ZnO ile gaz sensörleri, kimyasal ve biyolojik sensörler de yapılmakla birlikte yeni elektriksel ve yarıiletkenlerin üretiminde önemli bir yere sahiptir(Clarke, 1999; Baptista ve Mantas, 2000). Çalışmaların hemen hemen tümünde ZnO, saf metaller ile düşük oranlarda ve özel yöntemlerle katkılandırılarak kullanılmıştır. Örneğin, Han ve arkadaşları (2001), ZnO'e düşük oranlarda Mn ve Al katarak bunların ZnO'in elektriksel özelliklerine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında, yüksek saflıktaki ZnO tozunu alüminyum nitrat hidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) etanol bazlı çözeltisine katarak metal katkılı çinko oksit karışımı elde etmişler ve daha sonra bu karışımı presleyip sinterleyerek yeni yarıiletken malzemeler üretmişlerdir. Üretilen bu malzemelerle yapılan deneylerde; alüminyum katkılarının çinko oksitin iletkenlik özelliklerini iyileştirdiğini ve çinko oksitle birlikte yarıiletken katkısı olarak kullanılabileceğini; manganez katkıları yapılmış ve sinterleme sıcaklıklarından hızla soğutulmuş numunelerin elektrik iletkenliklerinin artan manganez içeriğiyle azalma gösterdiği, ancak numunelerin yine de yarıiletkenlik özelliklerini koruduklarını göstermiştir. Alüminyum katkıları, çinko oksitin iyi iletkenlik özelliklerini düzenli olarak değiştirirken ve manganez katkıları iletim direncini iyice yükseltmekte ve buna bağlı olarak iletkenliği azaltmaktadır (Han ve diğ., 2001).

ZnO nano teknoloji malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bu konuda Ilıcan ve arkadaşları (2008a), "Sb Katkılı ZnO Nano Yapıların Hazırlanması ve Özelliklerinden Bazılarının İncelenmesi" başlıklı çalışmalarında; sol jel yöntemi kullanarak cam ana malzeme üzerinde antimon katkılı çinko oksit nano yapısı oluşturmuşlardır. Antimon katkılı çinko oksitin yapısı, optik ve elektrik özellikleri; taramalı elektrom mikroskopu, x- ışını kırınım analizi, UV-vis absorpsiyon tekniği, foto lüminans teknikleri ve elektrik taşınım ölçümleriyle belirlenmiştir. Araştırmacılar; nano yapıli filmin yüzey yapısının, kaynak teşkil eden malzeme içerisindeki antimon miktarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Fotolüminans spektrumunda band köşe emisyonu 376 nm ve enli boşluk genişliği 530 nm olarak bulunmuştur. Çinko oksit içindeki çinko çatlağına birleşik durumda, 400 nm'lik emisyon bantına da rastlanılmıştır. Filmlerin

akım-voltaj karakteristikleri, doğrusal olmayan bir davranış göstermektedir. Artan antimon içeriğine bağlı olarak, filmin iletkenliği n tipinden p tipine değişmektedir (İlican ve diğ., 2008a).

Çinko okside, birçok farklı türdeki oksit bileşiklerin sinterleme yolu ile katılması durumunda; bu katkılardan elde edilen fiziksel karışımların malzemenin elektrik iletkenliğini nasıl etkiledikleri ve hangi sıcaklıklarda yapılacak sinterleme ürünlerinde daha uygun iletkenlik özelliklerine ulaşılabildiği konularında birçok araştırmacı tarafından bilimsel araştırma ve çalışmalar yapılmış ve konuya ilişkin elde edilen bulgular değişik zamanlarda bilimsel kaynaklarda yayınlanarak, kullanıcıların bilgi ve hizmetine sunulmuştur.

Nahm (2008a) yaptığı çalışmada; Pr, Co, Cr, Y, Al katkılı çinko oksit seramiklerinde, sinterleme sıcaklıklarının 1280-1350 °C sıcaklık aralığında varistör özelliklerine olan etkilerini incelemiştir. Sinterleme yoğunluğu, artan sinterleme sıcaklıklarından fazla etkilenecekken ortalama tane iriliği 4,8 - 12,9 µm iken, artan sinterleme sıcaklıklarıyla artma göstermiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla, birim uzunluğa isabet eden kırılma alanı (voltaj düşümü) 4610 ile 1513 V/cm arasında değişen geniş bir aralık içerisinde kalmıştır. Sinterleme sıcaklığına bağımlılık açısından göz önüne alındığında, sistemin doğrusal olmayan katsayısının değerinin yaklaşık olarak sabit değerler aldığı ve 44 - 47 aralığında bulunduğu belirlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile verici (donör) yoğunluğu $1.51-1.32 \cdot 10^{18}$ 1/cm³ ve bariyer yüksekliği de 1.40'dan 0.92 eV'a kadar değişen değerler arasında düşme göstermiştir (Nahm, 2008a).

Straumal ve arkadaşları (2008) yaptıkları, “ZnO’nun Tane Sınırının Küçülmesiyle, Kobalt Çözünürlüğünün Artması” başlıklı çalışmalarında; 10 nm büyüklüğünde, nano boyutlu tanelere sahip, atom yüzdesi % 0 ile % 52 arasında değişen kobalt içerikli ZnO filmlerini, yeni sıvı seramik yöntemiyle senteze tabi tutmuşlardır. Kobaltın 550 °C’deki çözünürlük limiti belirlenmiştir. Wurzite yapı ZnO esaslı katı çözeltinin kafes parametresi c, atom % 33 Co değerinde sona ermektedir. İkincil fazın piki (Co₂O₃ veya kübik kafesin) atom % 40 Co değeri için X ışını kırınım spektrumunda görünür duruma gelir. Aynı ikincil faz, daha atom % 2 Co katkısında ZnO içerisinde belirginleşir ve ZnO, kobalt ve diğer ara geçiş metallerinin katkısıyla ferromanyetik olur (Bates ve diğ., 1966). Son zamanlarda yayınlanan makalelerde; Co katkılı ZnO’nun yapı ve manyetik özellikleri hakkında, tek kristalli ve çok kristalli küçük tanecikler için ZnO içinde Co çözünürlüğüne bağlı ilişki verilmektedir. Tane iriliğinin azalması ile, ortalama kobalt çözünürlüğü şiddetle artmaktadır. Çözünürlük limiti sınırındaki kobaltca zengin tabakanın kalınlığı, tane sınırlarındaki bir çok tek tabaka ve nihayet serbest yüzeydeki iki adet tek tabakadan oluşan tabaka, sayısal tahmin açısından öncülük eder (Straumal ve diğ., 2008).

Hu ve Gong (2008), “Fosfor Katkılı Çinko Oksidin Özelliklerine, Kaplanan Malzemenin Sıcaklığının Beklenmedik Etkileri” başlıklı çalışmalarında; forfor katkılı çinko oksitte elektrik iletkenliğinin ana malzemedeki sıcaklığın dağılımına bağlı olarak değiştiğini

belirlemişlerdir. Çalışmada hiç beklenmedik bir şekilde, n tipi iletkenlik 200 °C, 250 °C ve 300 °C’lerde tutulan numunelerde görülürken; p tipi iletkenliğe sadece oda sıcaklığında tutulan numunelerde rastlanılmıştır. İletkenlik tipinin belirlenmesinde; Hall etkisi, Seebeck etkisi ve Hall voltajına bağlı manyetik alan ölçümleri olmak üzere üç farklı ölçüm tekniğinden yararlanılmıştır. n tipi numunelerde iletkenlik değerleri 11 - 45 S/cm ve p tipi numunede de iletkenlik 0,74 S/cm olarak elde edilmiştir. Yine n tipi numunelerde aktivasyon enerjisi 10 meV iken, p tipinde 134 meV olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler kaynak verileriyle iyi bir uyum göstermektedir. Diğer yandan araştırmacılar, oda sıcaklığında filmdeki oksijen miktarının yüksek ana malzeme sıcaklıklarına oranla daha fazla bulunduğunu belirlemişlerdir. Çalışmada ayrıca sonuçlar ve uygun mekanizmanın ne olduğu da tartışılmıştır. n tipi boşluklu verici ya da p etkili alıcıdan hangisi daha baskınsa, buna göre P:ZnO içeren numunelerin n ya da p tipi iletkenlik özelliği gösterdikleri anlaşılmıştır (Hu ve Gong, 2008).

Hng ve Tse (2008) yaptıkları, “ZnO - % 0.5 Mol V₂O₅ Varistöründe Magnezyum Katkısının Etkileri” başlıklı çalışmalarında; ZnO- % 0.5 mol V₂O₅ iki bileşenli sistemde % 0-40 mol arasında değişen MgO katkılarının mikroyapı ve elektrik özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Numunelerin mikroyapısı, esas itibarı ile MgO içeren ZnO taneleri ve ikincil faz olarak da, az oranda γ -Zn₃(VO₄)₂’den oluşmaktadır. MgO, ZnO tane büyümesi olayında, tane büyümesini yavaşlatıcı bir etkiye sahip olup, daha üniform dağılımlı bir mikroyapıya ulaşmayı sağlamaktadır. MgO miktarının artmasıyla, doğrusal olmayan katsayı α ’nın miktarı belirlenmiş ve en yüksek oran % 10 mol MgO değerinde 8.7 olarak bulunmuştur. Ayrıca $\geq$ % 20 mol MgO değerinde α ’nın değeri azalma göstermektedir (Hng ve Tse, 2008).

Nahm (2008b) yaptığı, “Pr-Co-Cr-Y Modifiye Edilmiş Al₂O₃ Katkılı ZnO Varistörlerinin Yaşlanma Karakteristikleri ve Elektrik Özelliklerinin Geliştirilmesi” başlıklı başka bir çalışmada; Al₂O₃ katkı düzeyinin Zn-Pr-Co-Cr-Y-Al esaslı varistörlerde; mikroyapı, elektrik özellikleri ve DC hızlandırılmış yaşlanma özelliklerine olan etkilerine bağımlılığını araştırmıştır. Al₂O₃ katkısı, az oranda sinterleme yoğunluğunu ve ortalama tane iriliği değerlerini artırmaktadır. Artan Al₂O₃ katkısıyla kırılma alanı, 6396 V/cm değerinden 338 V/cm değerine kadar geniş bir aralıkta değişen bir düşme gösterir. Doğrusal olmayan katsayı değeri, Al₂O₃ içermeyen numunelerde 38,4 olup, % 0,005 mol Al₂O₃ katılan numunelerde 47,1’e kadar çıkarken; öte yandan, katkı oranının daha da yükselmesi bu değerin azalmasına yol açmaktadır. Al₂O₃ katkı düzeyinin artmasıyla, bu bileşiğin verici (donör) etkisiyle elektron yüzdesi $0,41 \cdot 10^{18} \text{ 1 /cm}^3$ ’den $1,80 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ ’e kadar artış gösterir. % 0,001 mol Al₂O₃ katkılı numunede, elektrik alanı - % 0,2; doğrusal olmayan katsayının değeri de, $0,95 E_B/150 \text{ °C/24}$ saat koşullarında DC hızlandırılmış yaşlandırma gerilimi altında - % 5,0 olacak şekilde dikkate değer ölçülerde bir kararlılık sergiler (Nahm, 2008b).

1.1. ZnO Üzerine Yapılan Diğer Çalışmalar

Peng ve arkadaşları (2008) yaptıkları, “Al-Sc Katkılı ZnO İle Al Katkılı ZnO ve Yine Al Katkılı ZnO İle Al-Sc Katkılı ZnO İçeren Tek ve Çift Filmlerin Özelliği” başlıklı çalışmalarında; Al-Sc’um birlikte katıldığı ZnO (S olarak tanımlanmıştır) ve Al katkılı ZnO (A olarak tanımlanmıştır) tabakalar; % 99,999 saflıktaki alüminyum üzerine DC dağılma tekniği yoluyla ve yine Al-%0.8Sc içeren ötektik alaşım % 99,99 saflıktaki çinko üzerine RF dağılma tekniği yoluyla süper helisel şekilli (super twisted nematic STN) cam üzerine kaplanmıştır. Kaplamada düzenleme değişirken, çift filmdeki her tabakanın kalınlığı kabaca 230 nm olacak şekilde kontrol edilmiştir. Al-Sc’un katıldığı ZnO’dan oluşan tabaka, SA rumuzuyla çift film olarak en üste konulmuştur. Fakat aynı tabaka ters yüz edilmiş düzende, AS rumuzuyla kaplanmıştır. Filmin özellikleri incelendiğinde, çift tabakalı kaplamalarda (hem AS ve hem de SA) elektrik direncinin; direnci A için $3,8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ve S için $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega / \text{cm}$ olan tek tabakalara göre, daha düşük ve $1,43 \cdot 10^{-3}$ - $1,58 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ arasında olduğu görülmüştür. Cam üzerine yapılan tüm kaplama filmlerinde ışık geçirgenliği % 80’i geçmektedir. Fakat bu geçirgenlik ultraviyole dalga boyu civarındaki kısa dalga boyunda belirgin derecede azalmaktadır. X- ışını kırınım analizleri, hem AS ve hem de SA numunelerinin (002) ve (103) düzlemleri boyunca eş yönelmeli hegzagonal wurtzite oluşumunun varlığını ortaya koymuştur. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)’unda alınan kesidin incelenmesinde, filmlerin kolonlu tanelerden oluştuğu görülmüştür. Tavlama sıcaklıklarının 200 °C’den 300 °C’ye ya da bunun daha da üstüne yükselmesi durumunda, tüm filmlerde elektrik direnci azalmıştır. Işık geçirgenliğinde kayıplar söz konusu olmamakta, ancak çift tabakalı filmlerde optik geçirgenlik açısından, özellikle AS numunesinde mavi tabaka geçirgenliği söz konusu olmaktadır. 300 °C’nin üzerinde yapılacak tavlama, mavi tabakaları koyulaştırmaktadır. Yüzey filminde X-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçlarına göre, O (III)’ün (oksijenin) göreceli kuvvetinin artmasından dolayı, çift tabakalarda elektrik direncinde azalmanın görülmesi dikkat çekmektedir (Peng ve diğ., 2008).

Wang ve arkadaşları (2008) yaptıkları, “Zirkonyum Katkılı Çinko Oksidin Yapı, Optik ve Elektrik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi” başlıklı çalışmalarında; kafes sisteminde çinko atomlarının yerine tamamen zirkonyum atomlarının geçmesi, bazı çinko atomlarının yerini zirkonyum atomlarının alması ve nihayet zirkonyumun oksijen atomlarının yerine geçmesi şeklinde olmak üzere üç farklı oluşum üzerinde durmuşlardır. Zirkonyum atomlarının çinko atomlarının yerini alması (Zr_{Zn}) durumunda, boşluk oluşum enerjisinin en düşük düzeyde bulunduğu, yerini alma olayının kolaylıkla gerçekleştiği ve bu durumda, miktarının en üst düzeyde bulunduğu belirtilmiştir. Araştırmacıların deneysel çalışmayla da belirledikleri gibi; Zr

miktarı arttığında, optik bant aralığı önce genişleyip, sonra daha daraldığından; kafes sabiti değerinin arttığı belirlenmiştir. Elektronik yapı hesaplamaları; Zr_{Zn} boşluğunun ZnO içinde oluştuğunu, iletim bantında Fermi düzeyinin değiştiğini, iletim bantında aşırı derecede elektronların bulunduğunu ve bunun da zirkonyum katkılı ZnO filmlerinin çok iyi bir iletkenlik özelliği göstermesini sağladığını ifade etmişlerdir (Wang ve diğ., 2008).

Wu ve arkadaşları (2008) yaptıkları, “(001) $SrTiO_3$ Ana Malzeme Üzerine Konan (110) ZnO Epitaksiyal İnce Filmlerin Yapı ve Elektriksel Özellikleri” başlıklı çalışmalarında; (001) $SrTiO_3$ basit kristalli ana malzeme üzerine, (110) oryantasyonlu ZnO ince film tabakalarını darbeli lazer biriktirme yöntemiyle, epitaksiyal olarak kaplamışlardır. Büyüme sıcaklığının değişimi altında; ZnO’nin yapı gelişimi, yüzey morfolojisi ve elektrik iletkenliği araştırılmıştır. Film tabaka içinde yapılacak birbirine göre 90°’lik döndürmeyle, hakim iki yapının oluştuğunu ve ana malzeme ile ince kaplama tabakası arasındaki kafes uyumsuzluğunun azaldığını bulmuşlardır. Çalışmada; ölçülen sıcaklık aralığı olan - 200 ile 25 °C’de elektrik iletkenliği değeri $\sigma(T) = \sigma_0 + a.T^{b/2}$ formülüyle tespit edilirken; iletkenlikte elektron fonon dağılımının yeterli olduğu kabulünden hareket edilmiştir (Wu ve diğ., 2008).

Ilican ve arkadaşları (2008b) yaptıkları, “Sol Jel Yöntemiyle Kaplanan, Flor Katkılı Çinko Oksit Nano Çubuklu Yarı İletkenlerin Yapı, Optik ve Elektrik Özellikleri” başlıklı başka bir çalışmaya göre İnce film tabakası; (0 0 2) düzlemi boyunca tercihli büyüme gösteren, çok kristalli bir yapı göstermektedir. Filmlerin tane büyüklükleri, 24 ile 35 nm aralığında bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu incelemelerinden, nano çubuklarda % 10 flor katkılı çinko oksidin bulunduğu belirlenmiştir. Elde edilen spektrumlardan, filmlerin yüksek ışık geçirgenliği gösterdiği; flor katkılı çinko oksit filmlerinin optik bant aralığı ve Urbach enerjisinin, flor içeriğine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. % 20 flor katkılı çinko oksit tabakasının kırınım indeksi dağılım eğrisi, tek osilatör modeliyle uyumluluk göstermektedir. Dağılma parametreleri E_0 ve E_d sırasıyla, 6,104 eV ve 12,045 eV olarak elde edilmiştir. % 10 flor katkılı film tabakasının sıcaklığa bağlı iletkenlik değerinin incelemesi; iletim mekanizmasında, termal aktiflenmiş iletkenlik ve tane sınırında sıcaklığın azalmasının değişikliğe neden olduğunu göstermiştir (Ilican ve diğ., 2008b).

Wang ve arkadaşlarının (2008), “Çözelti Kaplama Yöntemiyle Üretilen Düşük Voltaj ZnO Varistörü” başlıklı çalışmalarında; yüksek performans gösteren, düşük voltaj ZnO varistörü üretiminde kullanılan yeni bir nano kaplama tekniği çözeltisinin geliştirildiğinden söz edilmektedir. Burada kaplama işleminde, çinko oksit tozuyla birlikte verici (donör) olarak çözelti karışımı kullanılmıştır. Çalışmacılar; sinterleme sıcaklığını, alışılagelmiş oksit karıştırma yöntemlerinden 50 °C kadar daha düşük seçmişlerdir. Sinterlenmiş ürünün mikro yapısı ve elektrik özellikleri XRD, SEM ve DC güç donanımı teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

Ulaşılan sonuçlardan; çözelti kaplama tekniğiyle üretilen numunelerde iri tane oluşumunun varlığı, taneler içindeki fazların daha çok düzenli dağılmış olarak bulunduğu; alışıl gelmiş oksit karışımlarıyla elde edilenlere göre yoğunluğun ve eğrisellik katsayısının daha yüksek olduğu, düşük voltaj düşümü ve kaçak akım değerleri gösterdiği belirlenmiştir. Nano kompozit ZnO tozunun gelişmiş akım-voltaj özelliklerinin, onun mükemmel performansından ve çözelti nano kaplama tekniğinin üstünlüklerinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2008).

Houabes ve Metz (2008), “Lityum Oksitin, ZnO’nin Eşik Alanına Etkisi” başlıklı çalışmalarında; 0-200 ppm miktarda lityum karbonatı (Li_2CO_3) lityum oksit şeklinde standart uygunlukta çözelti şeklinde, önce Sb_2O_3 ile beraber ve sonra da bu bileşik olmadan iki farklı ZnO varistörüne ilave edilmiş ve Li_2CO_3 içeriğine uygun olarak; eşik alanı ve enerji emme yeteneğinin gelişimi araştırılmıştır. Lityum, yüksek eşik alanına ulaşmaya izin verirken; bunun yanı sıra enerji emme kapasitesini de beraberinde getirir. Antimon olmadan eşik alanı 300 V/mm’nin üzerine kadar çıkarken, tatminkâr bir enerji emme kapasitesine ulaşılmaktadır. 100 ppm Li_2CO_3 içeriğinde 315 V/mm ve 11 J/cm³ ölçüm değerlerine ulaşılmıştır. Li_2CO_3 içeriği 200 ppm’e ulaştığında eşik alanı 500 V/mm’yi aşarken, enerji emme kapasitesi 50 J/cm³’ün altına kadar iner. SEM mikroyapı gözlemleri; lityumun, verici (donör) yoğunluğunun azalması durumunda voltaj bariyer yüksekliğini arttırdığını, spinel $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ fazının akım yoğunluğunun sınırlandırılması halinde elektrik emme kapasitesi üzerinde zararlı etkilerin varlığını ve bir ZnO tanesinden diğerine olan efektif akım yolunun azaldığını göstermiştir (Huabes ve Metz, 2008).

Selmi ve arkadaşları (2008) yaptıkları, “Saçılma Şeklinde Dağılmış Al Katkılı Çinko Oksit Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı çalışmalarında; cam ve silisyum ana malzeme üzerinde 2, 3 ve 4 saat farklı süreler içerisinde RF magnetron dağıtma tekniğiyle alüminyum katkılı çinko oksit filmi oluşturmuşlardır. Çalışmada amaç; seçilen sürelerin ZnO:Al tabakasının özelliklerine olan etkisinin araştırılması olmuştur. Yapılan incelemeler, filmlerin ana malzeme yüzeyine dik, hegzagonal sistemin c- eksenine yönünde büyüdüklerini göstermiştir. Morfolojik özellikleri açısından filmler, tanecikli ve homojen yüzeyli olup; kristalleşme artan işlem süresine bağlı olarak artma göstermektedir. Biriken tabakalar; kızıl ötesine yakın spektrumda, çok iyi bir optik yayımlı (% 80) görünür ışık vermektedir. Hesaplanan bant aralığı 3,3 eV’tur. Elektrik ZnO:Al/Si_p bağlantı özellikleri, kapasitif voltaj (C-V) bağlantısı kullanılarak araştırılmıştır. 1/C₂-V özelliğinden birleşme potansiyeli 0,54 – 0,71 V arasında bulunmuştur. Çalışmada biriktirme süresinin; filmlerin yapısal, elektrik ve optik özelliklerini nasıl kontrol ettiği belirlenmeye çalışılmıştır (Semli ve diğ., 2008).

Lin ve arkadaşları (2008) yapmış oldukları; “Çinko Oksit Filmlerde Sadece Alüminyum ve Alüminyumla Skandiyumun Birlikte Katkılandırıldığı Çinko Oksit Filmlerin, Çinko Oksitin RF Ve DC Dağılım Tekniğiyle Ve Al- X Sc (X= Ağ. % 0, 0.4, 0.8 Ve 1.7) İlavelerinde Üretimi”

başlıklı çalışmalarında; çinko oksit üzerine RF dağılma teknikleriyle $x = \% 0, 0.4, 0.8$ ve 1.7 oranlarında bulunacak şekilde skandiyum (Sc) ve Al-xSc alaşımı üzerine de DC dağılma teknikleriyle yeni film tabakalar oluşturmuşlardır. X ışını kırınımı (XRD) teknikleriyle yapılan muayenede; filmin (002) wurtzite yönelmiş yapılı (tekstürlü) hegzagonal bir yapı gösterdiği, Sc içeriğinin artmasıyla, filmde (002) pikinin hafifce değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) araştırmaları; ZnO:xSc filmlerinde, düzenli dağılmış, çapları ortalama 65 nm olan ve ZnO:Al 'ye göre daha küçük kolonlu tanelerin varlığını ortaya koymuştur. Tüm filmlerde geçirgenlik $\% 80$ 'i aşmış, $\text{ZnO:Al-}\%0.4\text{Sc}$ ve $\text{Al-}\%0.8\text{Sc}$ 'lu filmlerde birikme köşeleri bir mavi katman göstermiş; fakat $\text{ZnO:Al-}\%1.7\text{Sc}$ 'lu filmler kırmızı katman oluşturmuştur. Filmlerin elektrik iletkenlik değerleri, elektron miktarının ve hareketliliğinin artması nedeniyle; $\% 0$ 'dan $\% 1,7$ 'ye kadar olan katkılarda, $2.64.10^2$ 'den $7.94.10^2 \text{ S/cm}$ 'ye kadar yükselmiştir. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, filmlerin yüksek elektrik iletkenliklerinin oksijen eksikliğine bağlanabileceğini göstermiştir. Filmlerin $\% 3.5 \text{ NaCl}$ içerikli su ortamındaki korozyon direnci, artan skandiyum (Sc) içeriğiyle artma göstermiştir (Lin ve diğ., 2008).

Sonawane ve arkadaşları (2008), "Kendiliğinden Sıralanmış Bakır Katkılı Çinko Oksit Nano Partiküllerin Elektrik ve Gaz Duyarlılık Özellikleri" başlıklı çalışmalarında; sırasıyla $\% 0, \%0.5, \%1$ ve $\%1.5 \text{ Cu}$ içeren ZnO peletleri üzerinde, nano kristalli ZnO:Cu 'ın elektrik ve gaz duyarlılık özelliklerini incelemişlerdir. Metanol içinde çöktürücü reaksiyon elemanı olarak kullanılan oksalik asitle birlikte, ayıraç olarak bakır klorür ve çinko asetat kullanılmıştır. Malzeme özellikleri; X- ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve optik emisyon spektrometreli indüktif çiftleştirilmiş plazma (ICP-OES) teknikleriyle belirlenmiştir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, bakır ilaveli çinko oksitte $40-45 \text{ nm}$ boyutundaki tanelerin nano boyutta bölgesel olarak biriktiklerini göstermiştir. Çinko oksite yapılan $\% 0,5$ 'lik bakır katkısı, elektrik iletkenliğini üstlü fonksiyon mertebesinde değiştirirken; artan bakır içeriğiyle direncin sıcaklık katsayısı düşme göstermektedir. Malzeme, uygun işlem sıcaklıkları olan 130°C , 190°C ve 220°C 'de H_2 , doğal gaz ve CO gazlarına 625 ppm miktara kadar mükemmel bir duyarlılık göstermektedir. R_a sensörün havadaki ve R_g de gaz/hava karışımındaki dirençleri olduğuna göre; duyarlılık faktörü SF:

$$\% \text{ SF} = (R_a/R_g).100$$

bağıntısıyla verilmektedir. Araştırmacılar bu faktörün $\% 1 \text{ Cu}$ katkısında H_2 için 1460 , $\% 0.5 \text{ Cu}$ katkısında da CO için 950 ve doğal gaz için de 520 ; yanıtlama ve tekrar geri dönüş zamanının da sırasıyla $6, 8$ ve 16 saniye olduğunu belirlemişlerdir.

Han ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada, alüminyum ve manganez bileşik

(dolayısı ile elementleri) katkılarının çinko oksidin elektrik iletkenliği üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda; çinko oksite % 1,2 mol alüminyum ve manganez bileşikler katmışlar ve elde ettikleri karışımları, açık hava ortamında 1100 °C’den 1400 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda sinterlemişler; elde ettikleri katkılı sinterlenmiş numunelerin katkının türüne, katkı düzeyine, sinterleme sıcaklığına ve sinterleme süresine bağlı olarak oda sıcaklığındaki elektrik iletkenliklerini belirlemişlerdir. Deneyler; alüminyum katkılarının çinko oksitin iletkenlik özelliklerini iyileştirdiğini ve çinko oksitle birlikte yarıiletken katkısı olarak kullanılabileceğini; manganez katkıları yapılmış ve sinterleme sıcaklıklarından hızla soğutulmuş numunelerin elektrik iletkenliklerinin artan manganez içeriğiyle azalma gösterdiği, ancak numunelerin yine de yarıiletkenlik özelliklerini koruduklarını göstermiştir. Alüminyum katkıları, çinko oksitin iyi iletkenlik özelliklerini düzenli olarak değiştirirken ve manganez katkıları iletim direncini iyice yükseltmekte ve buna bağlı olarak iletkenliği azaltmaktadır (Han ve diğ., 2001).

Guan ve arkadaşları (2007) yaptıkları bir çalışmada; B_2O_3 -ZnO- La_2O_3 camı katkılı $BaTi_4O_9$ ’in düşük fırınlama ve mikro dalga yalıtkanlık özelliklerini incelemişlerdir. Bunun için % 80 $BaTi_4O_9$ tozu ve % 20 B_2O_3 -ZnO- La_2O_3 cam katkısıyla kompozit malzeme üretilmiş, numuneler 900 °C’de üçer saat en yüksek hacimsel yoğunluk sağlanacak şekilde sinterlenmiştir. B_2O_3 -ZnO- La_2O_3 camı katkısı sinterlenme amacıyla yapılmıştır. Sinterlenen malzemede, sinterleme sonrası farklı kristal kafes yapılı, çok iyi mikro dalga yalıtkanlık özellikli $BaTi_4O_9$ ile $LaBO_3$ ve kalıntı cam fazlar bulunur. Çalışmacılar yaptıkları ölçümlerde permitivite katsayısını $k \approx 27$, kalite faktörünü $Q_{xf} \approx 20.000$ GHz, rezonans frekansının sıcaklık katsayısını $\tau_f = 6,5$ ppm/°C olarak bulmuşlardır (Guan ve diğ., 2007).

Seino ve arkadaşları (2006) yaptıkları, “ Li_2S - B_2S_3 - Li_4SiO_4 ’in sentezi ve elektrokimyasal özellikleri” başlıklı çalışmada; lityum iyon iletkenli Li_2S - Li_4SiO_4 bileşimli camların, hızlı soğutma işlemi sonrasında ısıtma işlemi uygulanarak cam seramiklere dönüştürülmesini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar; ısıtma işleminin, Li_4SiO_4 katkılı camın iyonik iletkenliğini artırdığı ve en iyi iyonik iletkenlik değerinin oda sıcaklığında $1,0 \cdot 10^{-3}$ S/cm olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca cam seramiklerin, 10 V’luk geniş bir aralıkta bulunan elektro kimyasal gerilim değeri ile, elektro kimyasal oksidasyona karşı çok kararlı olduğunu belirtmişlerdir (Seino ve diğ., 2006)..

Goel ve arkadaşları (2007) yaptıkları, “ $MgSiO_3$ İçerikli Cam Seramiklerin Karakterizasyonu ve Sentezi” başlıklı çalışmalarında; magnezyum metasilikat ($MgSiO_3$) esaslı cam seramiklerin üretimi üzerinde durumuşlardır. Bunun için iki ayrı mineralden diopsid % 25 ve enstatit % 75 oranında karıştırılmış ve başlangıç noktası olarak seçilmiş; çoklu kristalografik dönüşüm (polimorfizm) sağlanıp magnezyum metasilikata dönüştürmüşlerdir. Magnezyum için

itriyum ve baryum, silisyum için de bor katkıları kullanılmıştır. Cam numuneler, 1600 °C’de 1-2 saat süreyle alümina pota içerisinde ergitilerek hacimli ve kıvamlı ürün haline getirilmişlerdir. Cam toz ürünlerinde, 850-1000 °C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenme ve kristalleşme sağlanmıştır. Katkı maddelerinin kristalleşmeye ve cam seramiklerin özelliklerine olan etkilerini deneysel olarak araştırmışlar ve elde edilen sonuçlar ileri teknolojik gelişmelerin ışığında bilimsel olarak tartışılmıştır (Goel ve diğ., 2007).

Focsa ve arkadaşları (2006), “Bor ve Fosfor Silikat Camı ile Kaplanmış Seramik Ana Malzeme Üzerine, Hızlı Termik CVD Yöntemiyle Polisilisyum Kaplanması” başlıklı çalışmalarında; 1000 °C’nin üzerinde, yüksek sıcaklıklarda kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) kullanılarak seramik ana malzemeyi, bor ya da fosfor katkılı ya da katkısız silikat camı ile kaplanmıştır. Burada araştırmacılar oluşan çok kristalli silisyum tabakasının kristalografik özelliklerini araştırmışlardır (Focsa ve diğ., 2006).

Torres ve arkadaşları (2006), “Koridorlarda Kullanılan Mullit Esaslı Parlak Cam Seramiklerin, Cao-Mgo-Al₂O₃-Sio₂ Sistemi İçerisindeki Mikroyapıları Üzerine Bor Oksidin Etkisi” başlıklı çalışmalarında; sinterleme esnasında ana Al₂O₃’in yerini artan oranda B₂O₃’in alması ve mullitin kristalleşmesini araştırmışlardır. Ana camın bileşimi, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ dördü sisteminin birincil mullit alanında bulunacak şekilde seçilmiştir. Cam tozu peletleri, 10 °C/dak. hızla 2 saat süreyle beklenerek standart değerlerde ve 25 °C/dakika hızla 5 dakika süreyle, 700 ile 1190 °C sıcaklıklar arasında ısıtılarak işleme tabi tutulmuştur. B₂O₃ içerikli camların sinterlenmesi, 850 ile 1050 °C dereceleri arasında gerçekleştirilmiştir. X- ışını kırınımı analizi sonuçlarına göre; % 6’dan fazla B₂O₃ içeren camlar, mullitin tek bir kristal fazına sahip olduğunu göstermiştir. Bor oksidin daha düşük oranlarda bulunması durumunda, ikincil faz olarak kordierit ortaya çıkmaktadır. Yapılan analizler, 1160 °C’ye hızlı bir şekilde ısıtılan cam seramik içerisinde, % 9 B₂O₃ içeren % 19,5 oranında mullitin bulunduğunu göstermiştir. Parlak cam seramiğin son mikro yapısında, içinde kalıntı camsı fazların dağıldığı, düzgün şekilli, uzun asiküler mullit kristallerinin varlığı dikkat çekmektedir. Parlak cam seramiği üzerine yapılan araştırmanın sonuçları, bunların mekanik özellikler açısından ısılanmaya ve endüstriyel koşullar altında yapılacak ısıtmalara uygun olduklarını göstermiştir (Torres ve diğ., 2006).

Yoon ve arkadaşları (2006), “B₂O₃ ve BaB₂O₄ katkılı, BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ seramiklerinin sinterleme davranışı ve mikrodalga yalıtkanlık karakteristikleri” başlıklı çalışmalarında; mikrodalga yalıtkan aygıtlarda kullanmak için bor esaslı katkıların yapıldığı, BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ seramiklerinin düşük sıcaklıklara sinterlenmesini ve reaksiyonunu incelemişlerdir. Borlu camlarda B₂O₃ ve BaB₂O₄ içeriği, % 1’le % 10 arasında değiştirilmiş ve ham ürün 900 ile 1200 °C’ler arasında 2 saat tutularak sinterlenmiştir. B₂O₃ katkısı yapıldığında; Sm₂Ti₂O₇, BaTi(BO₃)₂, Ba₂Ti₉O₂₀ ve TiO₂ ikincil fazlar oluşurken, BaB₂O₄ katkısında sadece tek

faz olan $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ oluşmaktadır. Bu sonuçların ışığında B_2O_3 reaktif, BaB_2O_4 de reaktif olmayan cam grubuna girmektedir. Bu çalışmada araştırmacılar; $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-4TiO}_2$ seramiklerinde ikincil faz gelişmesi, seramiklerin sinterleme davranışları ve mikrodalga yalıtkanlık karakteristiklerini incelemişlerdir (Yoon ve diğ., 2006).

ZnO ile yapılan çok sayıda çalışma mevcuttur. Yaygın olarak çalışılan bir malzeme olmasına rağmen, hala farklı metallerle katkılama yapılarak ZnO esaslı yeni malzemelerin üretilmesi hedeflenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada ZnO, farklı oranlarda Co ile katkılandırılarak ZnO'nun mikro yapı ve elektrik özelliklerinin geliştirilmesi hedef alınmıştır. Benzer ve yeni bir çalışma da bu tezde yapılmış ve bu çalışmada ZnO'e belirli oranlarda ve belirli bir yöntemle Co katkılandırılmıştır. Co katkılı üründen preslenmiş numuneler elde edilerek bunlar belirli sıcaklıklarda sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen numunelerin iletkenlikleri ölçülerek Co'ın yarıiletken ZnO'in iletkenlik özelliklerini nasıl etkilediğine bakılmıştır.

2. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

2.1. Katıların Elektriksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Katılar elektrik özelliklerine (özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar: metaller, yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Üstün iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda (1-120 K) üstün iletkenliğe sahiptirler. Katılar elektrik iletkenlik değerlerine göre:

1. Metaller : $\rho = 10^{-6} - 10^{-4}$ ohm.cm,
2. Yarıiletkenler : $\rho = 10^{-4} - 10^{10}$ ohm.cm,
3. Yalıtkanlar : $\rho \geq 10^{10}$ ohm.cm.

şeklinde sınıflandırılırlar (Cafer, 2000).

Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişiminden açık olarak görülmektedir. Saf metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0 \alpha (1 + \Delta T) \quad (2.1)$$

Burada ρ_0 metalin 0 °C'de özdirenci, $\alpha = 1/273$ direncin termal genleşme katsayısı, ΔT mutlak sıcaklık değişimidir. Metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç artar. Yarıiletkenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{k T} \right] \quad (2.2)$$

şeklinde değişir. Burada ΔE aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabitidir, σ_0 bir sabittir. Yarıiletkenlerde iletkenlik elektronların yoğunluğu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektronların mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki işlemin sonucunda yarıiletkenin özdirenci sıcaklık arttıkça hızlı bir şekilde azalmaktadır.

Elektriksel iletkenlik (σ), bir maddenin elektrik akımını iletebilme yeteneğini belirleyen fiziksel bir büyüklüktür. Elektrik iletkenliğinin SI standandardındaki birimi Siemens/metre (S/m ya da $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) olup, iletkenlik (σ) özgül direncin tersine eşittir.

İletkenlik değerlerine göre maddeler, iletkenlik değerleri 25 °C'de $\sigma > 10^6$ S/m olanlara iletken maddeler denmektedir. İletken maddelere örnek olarak metaller verilebilir. Tüm metaller içerisinde en iyi iletken olanları saf gümüş ve saf bakırdır.

Çoğu organik bileşikler ve karbon hidratlardan oluşan yalıtkanlar ya da izolatorlerde iletkenlik değeri $\sigma < 10^{-8}$ S/m mertebesinde.

Yarıiletkenlikte iletkenlik değeri, iletkenlerle yalıtkanlar arasında bulunur. Yarıiletkenlerde iletkenlik değeri; sıcaklık, basınç ve ışıma bağlı olarak değişir.

Bir maddenin iletkenliği bünyesinde akımı taşıyıcı bir elemanın, örneğın elektronların ya da iyonların varlığına bağılıdır. Tablo 2.1’de değışik maddelerin elektrik iletkenlik değıerleri görülmektedir.

Tablo 2.1. Değışik maddelerin elektrik iletkenlik (σ) değıerleri

Seçilen malzemelerin 300 K’deki iletkenlik değıerleri		
Malzeme	Türü	σ (S/m)
Gümüş	Metal	$61,39 \cdot 10^6$
Bakır	Metal	$\geq 58,0 \cdot 10^6$
Altın	Metal	$44,0 \cdot 10^6$
Alüminyum	Metal	$36,59 \cdot 10^6$
Volfram (tungsten)	Metal	$18,38 \cdot 10^6$
Kobalt	Metal	$16,03 \cdot 10^6$
Pirinç (CuZn37)	Metal	$\sim 15,5 \cdot 10^6$
Demir	Metal	$10,02 \cdot 10^6$
Krom	Metal	$8,74 \cdot 10^6$
Titanyum (273 K’de)	Metal	$2,56 \cdot 10^6$
Gadolinyum	Metal	$0,74 \cdot 10^6$
Germanyum	Yarıiletken	1,45
Silisyum	Yarıiletken	$2,52 \cdot 10^{-4}$
Paslanmaz çelikler (1.4301)	Metal	$1,36 \cdot 10^6$
Tellur	–	200
Deniz suyu	–	~ 5
Çeşme suyu	–	$\sim 0,05$
Saf su	–	$5 \cdot 10^{-6}$

2.2. Yarıiletken Malzemeler

Elektrik akımını geçiren iki tür iletken olabilir: elektronik geçişli ve iyonik geçişli iletkenler. Metallerde elektrik akımı taşıyıcıları elektronlar olduğu için metaller elektron iletkenlerdir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır ve iyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiğı zamanla değışmektedir. Elektrolitler iyon iletkenler grubunda olabilirler. Yarıiletken malzemeler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler. Yarıiletkenlerin çoğunluğu, silisyum (Si), germanyum (Ge), selenyum (Se), telluryum (Te) ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, PbSe, SiC vb, elektron iletkenliğine sahiptirler.

Isı enerjisi etkisiyle yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deliklerin) yoğunluğu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına *ısısal*

veya dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bundan başka, serbest yük taşıyıcıları ışık, elektrik alan, basınç, γ -ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonların, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkisiyle oluşabilirler. Bu yöntemlerle meydana gelen yük taşıyıcıları *denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları* olarak tanımlanırlar.

Yarıiletken özellikleri dış etkilere karşı şöyle açıklanabilir. Metallerde atomlar tam olarak iyonlaşmış durumdadırlar ve serbest elektronların konsantrasyonu ($n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) atomların konsantrasyonuna eşittir. Bu nedenle, metallerin özellikleri dış etkilere çok az değişmektedir. Saf yarıiletkenlerde ise serbest elektronların yoğunluğu ($n = 10^3 - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ana atomların yoğunluğundan (10^{22} cm^{-3}) çok azdır. Yarıiletken atomların dış etkilere (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) iyonlaşması ve serbest elektron yoğunluğunu değiştirmek mümkündür. Bunun neticesinde yarıiletkenin özellikleri de değişebilmektedir.

Serbest yük taşıyıcıların oluşma yöntemleri yarıiletkenin kristal yapısına, kompozisyonuna ve katkı atomlarının bulunmasıyla ilişkilidir. Çok az miktardaki ($10^{-3} - 10^{-8}$) katkı atomları yarıiletkenlerin iletkenliğini önemli oranda (10^8 kata kadar) değiştirebilir.

Böylece, yarıiletkenin öz direnci oda sıcaklığında $\rho = 10^{-4} - 10^{10} \Omega \text{ cm}$ (veya iletkenliği $\sigma = 10^4 - 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aralığında olabilir. Öz direncin katkılama ile veya dış etkilere (ısı, ışınlama, elektrik ve manyetik alanlar, basınç, γ -ışınları, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) kuvvetli bağımlılığı yarıiletkenin esas niteliğidir.

Yarıiletkenlerde iletkenlik değeri, iletkenlerle yalıtkanlar arasında bulunur. Bunlarda valans bandı ile iletim bandı birbirine çok yakındır, bu nedenle, valans bandından iletim bandına; sıcaklık, basınç ve ışınım etkileriyle elektron sıçraması olması durumunda iletkenlik sağlanmış olur.

Yarıiletkenlerdeki iletkenliği açıklayabilmek için, metallerin iletkenliğindeki bazı eşitliklere ve tanımlara ihtiyaç duyulur. Öncelikle bu eşitlikler bulunmalı ve ondan sonra yarıiletkenler durumu gözden geçirilmelidir.

Elektrik alanı içinde bulunan elektronlar sürekli olarak enerji alamazlar, çünkü düzgün ivmeli hareketleri çarpışmalarla kesintiye uğramaktadır. Bu nedenle elektron akımı metal içinde bir dirençle karşılaşır. Söz konusu direnç, elektronun çarpışmalar sırasında düzgün hızlanmaları için yararlanabilecekleri ortalama t süresi veya X ortalama yol uzunlukları ile ters orantılı olur. İvme ayrıca elektron yükü ile orantılı, kütlesi ile ters orantılıdır. E alanı altındaki V_s sürüklenme hızı için böylece (Eroğlu, 2001, Sze, 1981);

$$V_s = \frac{|e|}{m_e} \tau E = \mu_e E \quad (2.3)$$

yazılabilir. Burada e elektron yükünü, m_e de elektronun kütlesini göstermektedir. τ

reaksiyon süresi olup, μ_e elektronun mobilité (hareketlilik) derecesidir.

τ reaksiyon süresi, elektronların (V_s 'den çok farklı, büyük) ortalama ısı hızları cinsinden ifade edilir. λ elektronların serbest yolunu ve v de hızı gösterirse, bağıntı;

$$\tau = \lambda / v \quad (2.4)$$

Şeklinde verilebilir. Bir iletkenin geçen akımın şiddeti, o iletkenin kesitinden 1 sn'de geçen elektrik yüküdür. J elektrik akım yoğunluğu, iletkenin 1 cm^2 kesitinden geçen akım değeri olarak tanımlanır. n ; 1 cm^3 içindeki taşıyıcı elektron yoğunluğunu, e ; elektron yükünü, E ; elektrik alan şiddetini gösterirse ve yukarıdaki tanım dikkate alınırsa;

$$J = n e V, \quad (2.5)$$

Eşitliği elde edilir. (2.1) ve (2.3) numaralı eşitliklerden;

$$J = n \frac{e^2}{m_e} \tau E = n e \mu_e E \quad (2.6)$$

Veya τ yerine (2.2) numaralı eşitlikten λ alınırsa;

$$J = n \frac{e^2 \lambda}{m_e v} E \quad (2.7)$$

Elde edilir. İletkenlik σ , Ohm yasasına göre;

$$J = \sigma E \quad (2.8)$$

Bağıntısı ile belirlenmiştir. Bu durumda metalik iletkenin iletkenliği, özgül direnç ρ cinsinden;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \frac{e^2}{m_e} \tau = n e \mu_e \quad (2.9)$$

Veya

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \frac{e^2 \lambda}{m_e v} \quad (2.10)$$

Bağıntılarından biri ile ifade edilmektedir. Burada ρ öz direnç, n ise 1 cm^3 içindeki elektron sayısıdır (Eroğlu, 2001; Yıldırım ve diğ., 2001a).

2.2.1 Saf Yarı İletkenler

Saf yarıiletkenlerde iletkenlik, başlıca serbest elektronların varlığının etkisi altındadır. Bir metal için yazılan;

$$J = n \cdot e \cdot V_s \quad (2.11)$$

İfadesindeki elektronların sürüklenme hızı V_s , elektrik alan şiddeti E ile orantılı olduğu için, yarıiletkenin z , X ve taşıyıcı kütlesini bir sabitle göstermek için mobilite denilen bir kavram kullanılmaktadır. Mobilite μ ; bir akım taşıyıcısının, birim elektrik alanı (1 Volt/cm) altında kazandığı sürüklenme hızı olarak tarif edilmektedir. Elektron iletkenliğini gösteren bir yarıiletkende, m elektron kütlesini gösterirse, örneğin;

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e} = \frac{e\lambda}{m_e v} = |V_s / E| \quad (2.12)$$

yazılmaktadır. Mobilite μ 'nün birimi $1 \text{ cm}^2/\text{V.s'}$ dir. Bu parametre ile bir yarıiletkenin iletkenliği;

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p \quad (2.13)$$

olur ve katkısız bir yarıiletkende $n = p$ eşitliğinden faydalanılarak;

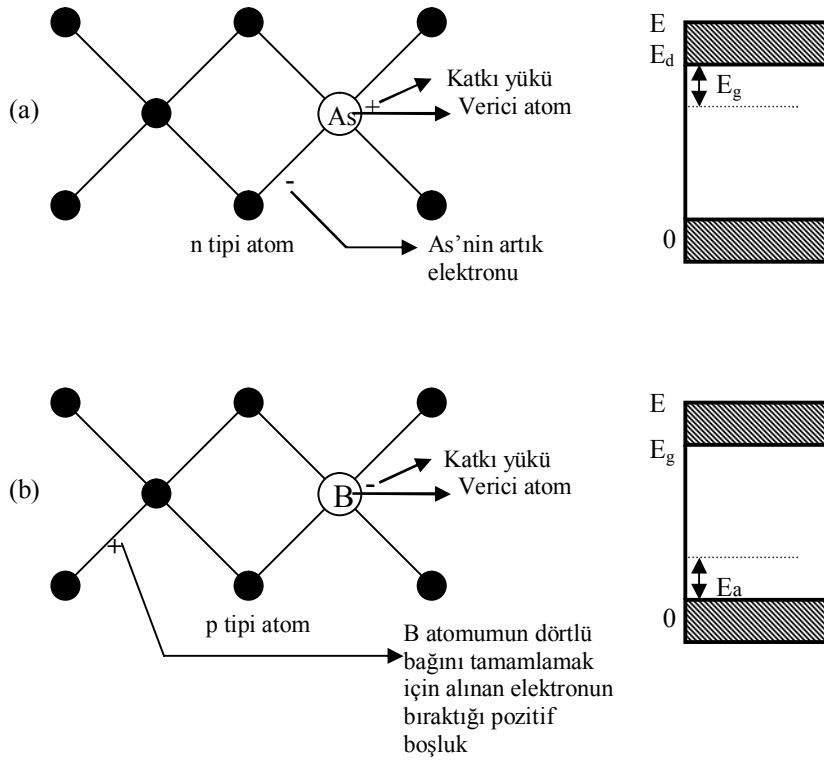
$$\sigma = ne(u_e + p_e) \quad (2.14)$$

İfadesi yazılabilir. Burada n ve p_e , akım taşıyıcı yoğunluklarıdır. Bir yarıiletkende gerek elektron ve gerekse boşluk mobilitesi, çarpışmalar sonucu küçülür. Bu nedenle kristal bozuklukları ve yabancı katkı atomları mobilitayı etkilemektedir. Ayrıca mobilite, sıcaklıkla çok fazla değişmez. Boşlukların mobilitesi elektronların mobilitelerinden daha küçüktür. Bant aralığı küçük olan kristallerde elektronların mobilitelerinin çok yüksek olma eğilimi vardır. En yüksek mobilite değeri PbTe kristalinde ölçülmüştür (Eroğlu, 2001).

2.2.2. Katkılı Yarı İletkenler

Yarıiletkenlere katkı yapıldığında, elektriksel özellikleri bundan aşırı derecede etkilenebilir. Yarıiletkenlerden bir atomun kopartılması ile meydana gelen değişiklikler, katkılamamanın durumuna göre farklı davranışların ortaya çıkmasına yol açar. Bu tip yarıiletkenler kusurlu yarıiletkenlerdir. Yarıiletkene katkı atomlarının eklenmesi işlemine, doping (aşılama) denir.

Beş değerlikli bir atom, dört değerlikli bir atomdan oluşmuş kristal yapı içine katıldığında, dördü kovalent bağ yapar. Kalan beşinci elektron da iletkenliği üstlenir. Bu durumda beş değerlikli atom, örneğin As, P, Sb verici olarak adlandırılmaktadır. Çünkü iyonlaşmış durumdayken iletkenlik bandına bir elektron verir. Bu olay Şekil 1.2 (a)' da verilmiştir.



Şekil 2.1. (a) Verici durumlar, (b) Alıcı durumlar

Verici katkı atomunun iyonizasyon enerjisini (E_d) belirlemek için Bohr teorisinde gerekli değişiklikler yapılabilir. Bu değişiklikler, ortamın dielektrik sabitinin ve elektronların etkin kütlesinin hesaba katılmasıyla olur. Yan iletkenlerde $-e^4 m / 2\eta^2$ için e^2 yerine e^2/ϵ ve m yerine de m_e etkin kütle alınarak; CGS birim sisteminde vericilerin iyonizasyon enerjisi E_d :

$$E_d = e^4 . m_e / 2 . \varepsilon^2 . \eta^2 \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir.

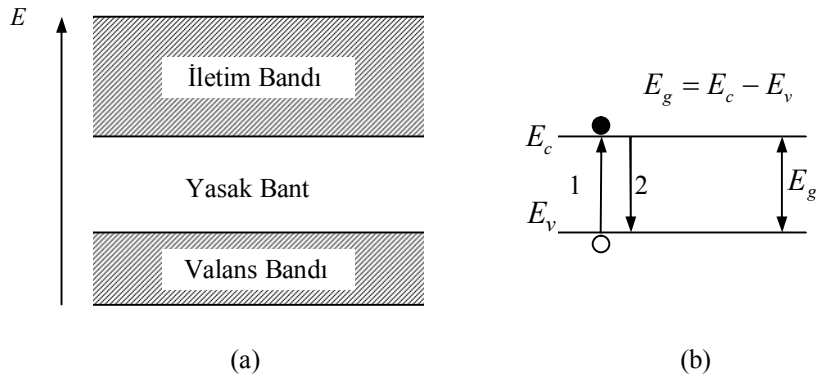
Oda sıcaklığında alıcı ve vericilerin iyonlaşma enerjileri $k_B T$ (26 eV) mertebesinde (Kittel, 2004). Buna göre oda sıcaklığında atomlardaki alıcı ve vericilerin ısı iyonlaşması elektrik iletkenliği açısından önemlidir. Verici atom sayısı alıcılardan daha fazla ise, vericilerin ısı iyonlaşması ile iletkenlik bandına elektronlar aktarılır. Bu durumda

kristalin iletkenliği, elektronlar (negatif yükler) tarafından belirlenir ve bu maddeye n tipi yan iletken denir. Alıcı sayısı fazla olduğuunda valens bandına boşluklar aktarılır. İletkenlik boşluklar tarafından belirlendiği için bu maddeye de p tipi yarıiletken denir.

2.3. Yarı İletkenlerde Enerji Bandı

Yarıiletkenlerde bant aralığının işlenmesindeki amaç askeri ve ticari alanlardaki mikro elektronik ve opto elektronik sistemlerde maliyet, boyut ağırlık ve performansa ilişkin önemli gelişmelere dair beklentileri karşılanmaktadır.

Bant aralığı E_g , iletkenlik bandının en düşük enerjisi ile valans bandı en yüksek enerjisi arasındaki enerji farkıdır. Yan iletken fiziğindeki önemli parametrenin basit görünüşü Şekil 2.2' de gösterilmektedir (Sze, 1981).



Şekil 2.2. (a) Saf yarıiletkenlerin enerji bandlarının ve (b) enerji band diyagramının şematik gösterimi

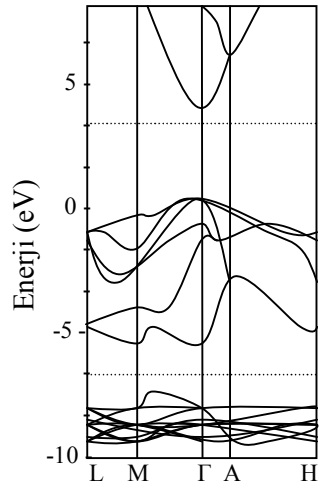
Bu şekilde iletim bandının en altı E_c , valens bandının en üstü E_v 'dir. İletim bandının enerjisi, elektronların enerjisi yukarı doğru ve boşlukların enerjisi de aşağı doğru ölçüldüğünde pozitif olduğu görülmektedir.

Mutlak sıcaklıkta (0 K), valens bandındaki tüm yörüngeler dolu ve iletkenlik bandında tüm yörüngeler boş olduğundan, öz iletkenlik sıfırdır. Sıcaklık artırıldığında elektronlar valens bandına ısııl uyarma yoluyla geçip hareketlilik kazanırlar. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar ve hem de bunların valens bandında bıraktıkları boşluklar, elektrik iletkenliğini sağlarlar. Bant aralığının sıcaklıkla olan bağlantısı çok genel bir ifade ile aşağıdaki gibi tanımlanır (Sze, 1981).

$$E_{g(T)} = E_{g(0)} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.16)$$

Burada α ve β , yarıiletkenlere göre değişen katsayılarıdır. İletkenlik ve taşıyıcı elektron yoğunluğu, bant aralığının sıcaklığa bağlı olan $E_g/k_B T$ parametresiyle belirlenmektedir. Bu oran büyükse taşıyıcı yoğunluğu az olur. Örneğin; çinko oksidin (ZnO'nun) 0 K'deki bant aralığı 3,436 eV iken, 300 K'de 3,2 eV' dur (Sze, 1981; Eroğlu, 2001).

ZnO'nin elektronik bant yapısı grup sayısı ile hesaplanır. Şekil 2.3'de Kısmi Yoğunluk Tahmini(LDA) hesaplamalarına Efektif Potansiyeli Düzeltilmiş Atomik Yarı Etkileşim (SIC-PP) hesaplamaları dâhil edilip kullanılarak Zn 3d elektronları ile ilgili elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Burada bant yapısı hegzagonal Brillouin bölgesindeki yüksek simetri çizgileri boyunca gösterilmiştir. Hem valans bandının en yüksek hem de iletkenlik bandının en düşük seviyede olduğu Γ üzerindeki $k=0$ noktası ZnO'nin doğrudan bant aralığı olan bir yarıiletken olduğunu göstermektedir. Temel 10 bant (yaklaşık -9 eV civarında meydana gelen) Zn 3d seviyesine karşılık gelir. Sonraki 6 bant (-5 eV- 0 eV) O 2p bağlanma bölgelerine karşılık gelir. Güçlü Zn iletkenlik bağlarıyla sınırlı olan ilk iki iletkenlik bandı bölgesi boş Zn 3s seviyesine karşılık gelir. Daha yüksek olan iletkenlik bantları(şekilde gösterilmemiş) serbest elektron bölgesi gibidir. Yaklaşık -20 eV seviyesindeki O 2s bandı (bu da gösterilmemiş) çekirdek enerjisine yakın olan bölgeyi göstermektedir. Bu hesaplamalar sonucunda bant aralığının 3.77 eV olduğu saptanmıştır.

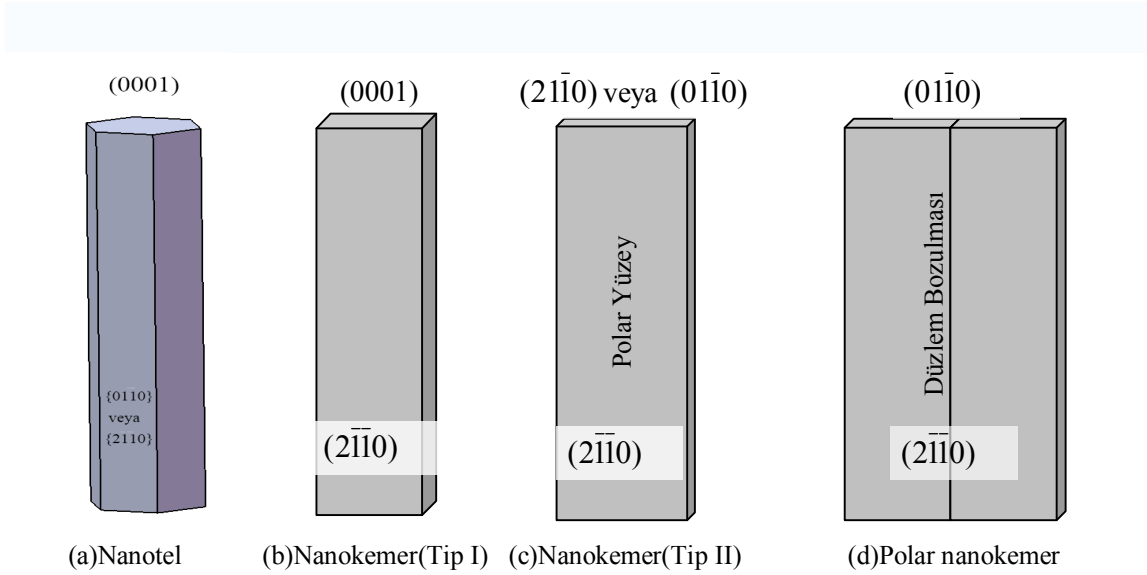


Şekil 2.3. Wurtzide ZnO'nin LDA bant yapısı hesaplamaları Efektif potansiyeli düzeltilmiş Atomik Yarı Etkileşim (SIC-PP) yönteminin baskın olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir. Bu metod bandının işlenmesine standart LDA metodundan çok daha verimlidir.

3. ÇİNKO OKSİTİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

3.1. Çinko Oksitin Kristal ve Yüzey Yapısı

Wurtzide ZnO, kafes parametreleri $a=0,3296$ nm ve $c= 0,52065$ nm olan hegzagonal bir yapıya sahiptir(C6 mc grup aralığı). ZnO'nin yapısı en basit şekliyle tetrahedral koordinatlardaki Zn^{+2} ve O^{-2} iyonlarının oluşturduğu değişken sayıdaki düzlemin c-ekseni boyunca sıralanarak kümelenmesinden oluşur (Şekil 3.1). ZnO'nin tetrahedral koordinat yapıda olması merkezi olmayan simetrik yapıda olduğunu gösterir. Piyezoelektrik ve Pyroelektrik özelliklerinin kaynağı bundandır. Kutup yüzeylerinin olması ZnO'nin bir başka önemli özelliğidir. En yaygın kutup yüzeyi bazal düzlemdir. Karşılıklı yüklenmiş iyonlardan oluşan pozitif yüklü Zn-(0001) ve negatif yüklü O-000 $\bar{1}$ yüzeylerinin etkisiyle hem yüzey enerjisinden uzaklaşma hem de c-ekseni boyunca bir dipol moment ve doğal polarizasyon meydana gelir (Wang, 2004).



Şekil 3.1. Tek boyutlu ZnO nanoyapılarının tipik yapıları ve benzer yüzleri.

3.2. Çinko Oksitin Tipik Yapıları

Yapısal olarak ZnO üç çeşit doğrultuda gelişir. Bunlar: $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[2\bar{1}\bar{1}0]$, $\pm[\bar{1}2\bar{1}0]$, $\pm[\bar{1}\bar{1}20]$); $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ ($\pm[01\bar{1}0]$, $\pm[10\bar{1}0]$, $\pm[1\bar{1}00]$); ve $\pm[0001]$ dir. Atomik sınırlar içerisindeki polar yüzeylerde bulunan ZnO'nin bu verilen doğrultulara göre gelişimi ayarlanarak ZnO'nin yeni yapılarını elde etmek mümkündür. Yapı biliminin en belirleyici faktörlerinden biri belirli durumlarda farklı büyüklükteki yönler için ait bağli yüzey faaliyetlerini içermesidir. Genel olarak kontrol altındaki büyüme koşullarında bir kristal farklı kristal düzlemlerde farklı kinetik

parametrelere sahiptir. Buna göre bir kristal tanımlanabilen düşük indeks kristalografik yüzeyli üç boyutlu bir nesneye dönüşür. Şekil 3.1.'de ZnO'nun birkaç tipik gelişmiş şekillerinden tek boyutlu nano yapıları gösterilmiştir. Bu yapılar $\{2\bar{1}10\}$ ve $\{01\bar{1}0\}$ yönlerinin bulunduğu alanları daha düşük enerjili olmaları dolayısıyla en yüksek yapma eğilimindedirler. Şekil 3.1d'de gösterilen yapının nasıl geliştiği polar yüzeyler ile paralellik arz eden düzlemsel sapma olarak açıklayacağımız polar yüzeylerin nüfuzu altındadır. Düzlemsel sapmalar ve çiftler bazen (0001) düzlemine paralel olduğu gözlenebilir, fakat dislokasyonlar oldukça nadiren görülür.

3.3. Çinko Oksitin Nano Teknolojide Kullanımı

Nano yapıları çinko oksit (ZnO) malzemeler; gösterdikleri farklı performans özelliklerinden dolayı elektronik, optik ve fotonik sahalarında geniş bir kullanım alanı bulmuştur. 1960'lı yıllardan beri, ZnO ince film tabakaların sentezi; bunların sensör, transdüser ve katalizör olarak kullanılmaları nedeniyle, aktif bir çalışma ve ilgi alanı olmuştur. Son çeyrek yüzyılda, tek boyutlu (1D) malzemelerinin araştırılması; nano biliminde ve nano teknolojisi konusunda yapılan araştırmalar açısından bir dönüm noktası oluşturmıştır. Büyük ölçüde, yüzey ve çekirdek sınırlaması etkileri sonucu tane boyutunun küçülmesiyle; yeni elektrik, mekanik ve optik özelliklerin ortaya çıktığı ileri sürülmektedir. Nano tel benzeri yapılar, tek boyutlu (1D) sınırlanmış cisimlerde taşınım olaylarının incelenmesi için ideal bir sistem oluşturur. Bu suretle, tek boyutlu sistem üzerinde sadece temel kavramların anlaşılmasıyla kalınmaz, aynı zamanda yüksek performanslı yeni nesil nano cihazların da geliştirilmesine olanak sağlanmış olur.

Çinko oksit, anahtar konumunda teknolojik öneme sahip bir malzemedir. Sahip olduğu wurzite adı verilen kristal yapıda simetri merkezi bulunmaz. Büyük bir elektromekanik bağla birleşmiştir ve bunun sonucunda kuvvetli bir şekilde hem piro ve hem de piezoelektrik özellikleri gösterir. Bu özellikleri nedeniyle, çinko oksit mekanik tahrik sistemlerinde ve piezoelektrik sensörlerinde kullanılır. Diğer yandan çinko oksit, kısa dalga boylu optoelektronik kullanımlar için uygun geniş bant aralığına (3.37 eV) sahip bir yarıiletken elemandır. ZnO kristalindeki yüksek değerlikli bağ enerjisi (60 meV) oda ve çevre sıcaklığında etkili ve şiddetli bir emisyon sağlarken; düzensiz nano tanecikler ve ince filmler içerisinde ultraviyole özellikli ışığın yayındığı belirtilmektedir. Tabakalar, görünür ışığı geçirebilen özellikte olup, ZnO'ya yapılan katkılarla yüksek iletkenlik özelliği kazanabilmektedir. ZnO, büyüme morfolojisi nano taraklar, nano yüksükler, nano helezonlar/nano yaylar, nano teller, nano kemerler ve nano kafesler şeklinde çeşitli gruplara sahip çok yönlü fonksiyonu olan bir malzemedir. Bu

malzemeler, katı-buhar fazı termal süblimleşme tekniğiyle; çinko oksitten özel koşullar altında üretilmektedir (Canikoğlu ve diğ., 2004; Toplan ve diğ., 1997; Wang, 2004). Çinko oksit piezoelektrik ve iletkenlik özelliklerinin her ikisini birden gösteren önemli bir malzemedir. ZnO çok sayıda nano tipte oluşum gösterdiği için, diğer malzemelere oranla, yapı ve özellikleri açısından önemli bir yere sahiptir. Elde edilen bu ZnO' den üretilen nano yapılı malzemeler; optoelektronik amaçlı aygıtlarda, sensörlerde, transdüserlerde ve biyomedikal alandaki önemli uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadırlar. Nano kristal yapının oluşumu ve büyüme şekli bir çok araştırmacı tarafından etraflıca incelenmiştir (Cheng ve diğ., 2008; Straumal ve diğ., 2008; Nahm, 2008a; Nahm, 2008b; Ilican ve diğ., 2008a; Ilican ve diğ., 2008b).

3.4. ZnO'den Yapılan Devre Elemanları

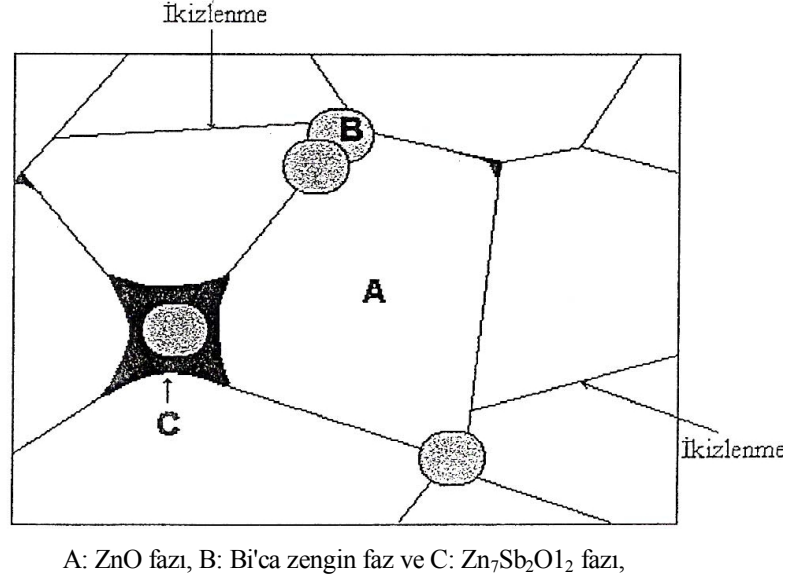
3.4.1. Varistörler ve Varistörlerin Mikroyapısı

Varistör, elektronik devre elemanı olan doğrusal olmayan bir direnç özelliği gösterir. Genellikle çinko oksitten yapılır. Varistör gerilimi olarak bilinen gerilimin altında neredeyse hiç akım çekmez. Gerilim değeri çalışma voltajını geçtiğinde direnci hızlı bir şekilde düşerek akım çekmeye başlar. Genellikle elektronik sistemlerin girişine paralel takılarak aşırı gerilimlerde devreye girmesi ve gerilimin daha da yükselmemesi amaçlanır. Bir varistör türü olan parafudr ise yüksek gerilim hatları ile toprak arasına bağlanarak yıldırım düşme durumunda yıldırımın yüksek akımını üzerine alır ve trafo gibi hassas elemanları korur. Tepki süresi nanosaniyeler mertebesinde.

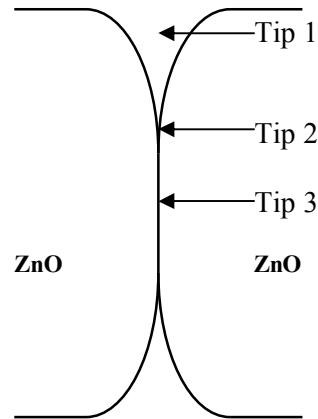
Varistörlerin yapımında kullanılan ana malzeme genellikle çinko oksittir. ZnO varistörlerde başlıca dört ana faz vardır. Bunlar; 1.ZnO fazı 2.spinel 3.Bi 'ca zengin fazlar ve 4.Pyroklor fazı' dır. Pyroklor (Py) fazı hariç diğer fazların hepsi Şekil 3.2. ve Şekil 3.3.'de gösterilmektedir. Pyroklor fazı yüksek sıcaklıkta spinel ve Bi_2O_3 fazlarına dönüştüğü için görülemez. Sinterleme sırasında oluşan ürünlerin kimyasal bileşimleri oldukça komplekstir ve bu komplekslik her fazda devamlı bulunan katkı elementlerinden kaynaklanmaktadır (Toplan, 1998; Ercenk, 2005).

Tane sınırları kompleks bir mikroyapıya sahiptir. Bu yapılar 3'e ayrılabilir.

- a) Tip1, tane sınırlarında kalın bir Bi_2O_3 'ce zengin taneler arası faz (100-1000nm)
- b) Tip2, tane sınırlarında ince bir Bi_2O_3 'ce zengin taneler arası faz (1-100nm)
- c) Tip3, tane sınırlarında taneler arası bir faz olmaksızın taneyle direkt bağlantılı bir şekilde karakterize edilir (Bonnell, 1995).



Şekil 3.2. Tipik bir ZnO varistöründeki faz dağılımının şematik olarak gösterilmesi.



Şekil 3.3. ZnO varistörlerin tane sınırlarının şematik yapısı (Bonnell, 1995).

3.4.1.1. ZnO Varistörlerin İçerdiği Fazlar

ZnO esaslı seramik varistörlerin mikroyapı özellikleri, malzemenin elektriksel özelliklerini etkileyen başlıca faktörlerdendir. Araştırmacılar tarafından oluşturulmuş birçok iletkenlik modeline göre varistörlerde tane sınırları, komşu ZnO taneleri arasındaki elektrik iletimine engel oluşturmaktadır. Böylece varistörlerin en önemli özelliği olan, lineer olmayan akım-voltaj ilişkisi tane sınırlarının engelleyici özelliği sayesinde meydana gelmektedir.

Bir ZnO varistör yapısında 3 faz mevcuttur (Ollson ve diğ., 1985);

-ZnO taneleri

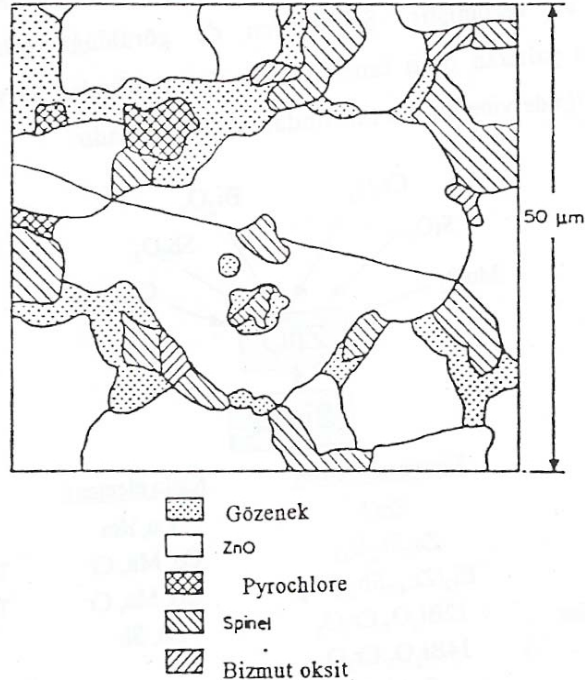
- Taneler arası Bizmutca zengin fazlar
- Spinel fazı

ZnO Taneler iletken olup Bizmutca zengin fazlar tarafından çevrelenmişlerdir. Taneler yapılarında, spinel faz partiküllerini ve çözünmüş halde bulunan Kobalt, Nikel ve Mangan metalik elementlerini porozitelerle birlikte içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre ZnO taneler hegzagonal kristal yapısına sahiptirler (Ollson ve diğ., 1985).

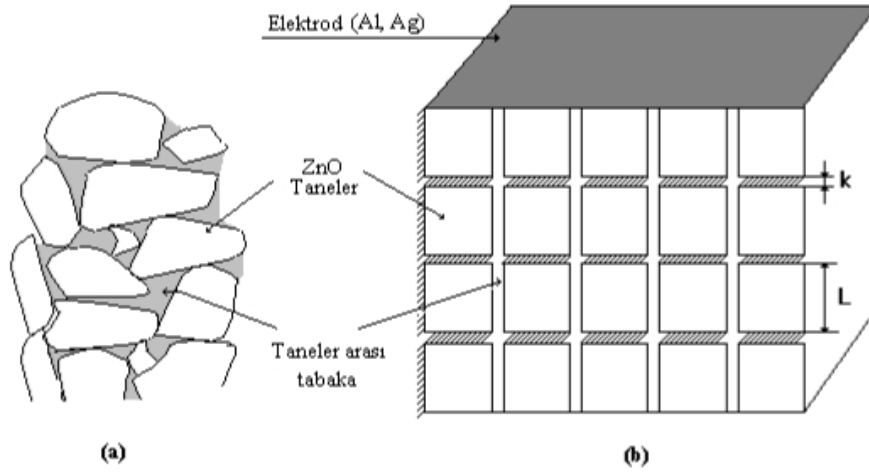
Taneler Arası bizmutça zengin fazlar amorf faz Bi_2O_3 , Pyroklor olmak üzere üç tipte tespit edilmiştir. Taneler arasında yer alan bu fazlar, soğuma esnasında meydana gelirler. Soğuma esnasında sıvı fazdan oluşan ilk faz olan pyroklor 1000-800 °C arasında meydana gelir ve oluşan fazın hacimsel oranı soğutma hızı ile ters orantılı olarak değişir.

800-700 °C sıcaklıktan arasında Bi_2O_3 'ün sıvı fazdan çekirdeklendiği görülür. ZnO- Bi_2O_3 faz diyagramına göre çekirdeklenen Bi_2O_3 kristalleri α - Bi_2O_3 ve β - Bi_2O_3 ve δ - Bi_2O_3 olmak üzere 3 polifromdan oluşur (Nunes ve diğ., 1995). Spinel Taneler Bi_2O_3 'ce zengin fazlar tarafından çevrelenir ve ZnO taneler arasında yer alırlar. Spinel taneler genellikle Bizmutca zengin inklüzyonlarla ZnO inklüzyonlarını içermektedirler.

Katkı elementlerinin ve sinterlemenin etkisiyle oluşabilecek mikroyapısal bileşenler Şekil 3.4' de verilmiştir. Zn varistörlerin mikroyapıları ise şematik olarak ve Şekil 3.5. 'de gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi iletken ZnO taneleri birbirlerinden yalıtkan olan taneler arası faz tarafından ayrılmaktadır ve malzemenin varistör özelliği de yine bu faz tarafından sağlanmaktadır.



Şekil 3.4. ZnO varistör mikroyapısının şematik olarak gösterimi (Şulan, 1996)



Şekil 3.5. ZnO varistorun (a) gerçek (b) ideal mikroyapısı (Moulson, 1990)

3.4.2. Varistörlerin Üretim Yöntemleri

ZnO seramiklerinde 1968'den bu yana üretim tekniklerinde çok sayıda gelişme kaydedilmiştir. Bu gelişmeler doğrultusunda üretim yöntemleri; kütle tipi, yüzey tipi ve bağlantı tipi olmak üzere 3 gruba ayrılabilir. Son 20 yılda varistör üretim yöntemlerindeki gelişmeler Tablo 3.1'de verilmiştir (Eda, 1987).

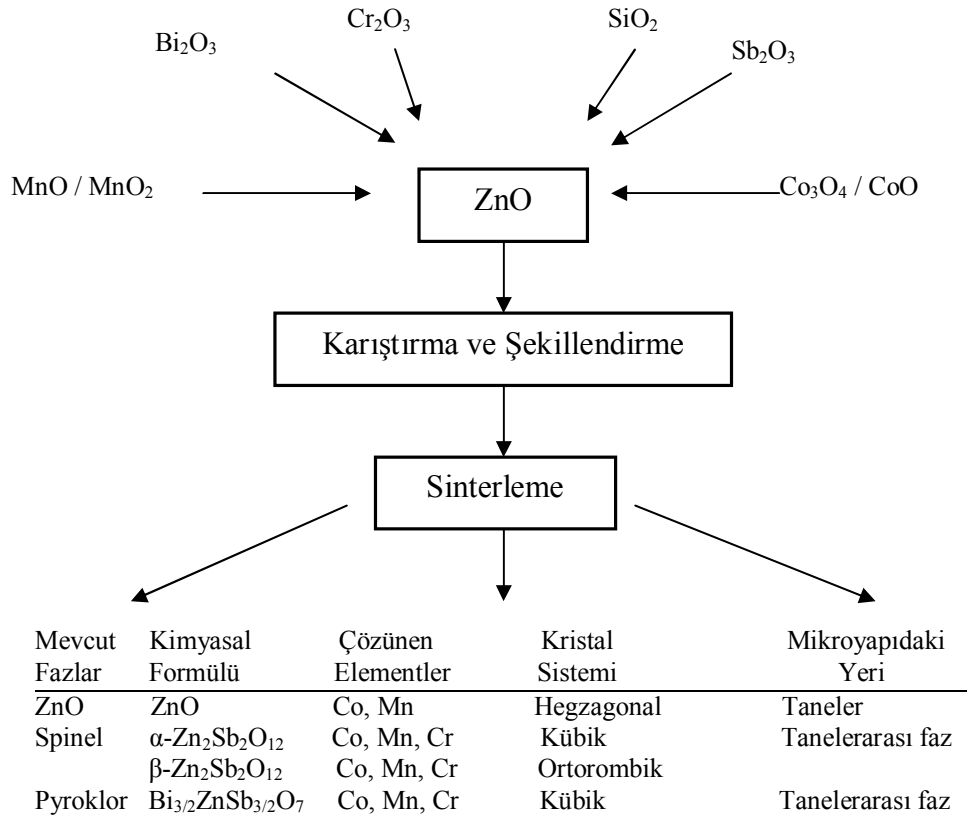
Tablo 3.1 Varistör üretiminin tarihsel gelişimi (Toplan, 1998)

YIL	YÜZEY TİPİ	KÜTLE TİPİ	BAĞLANTI TİPİ
1968	ZnO'nun Ag elektrotla birlikte sinterlenmesi	ZnO – Bi, Co, Mn, Sb (Matsuoka)	
1969 1975		Katkı elemnlarının bulunuşu (Matsuoka)	
1973		ZnO – Pr (Mukac)	
1974		Isıl işlem uygulaması (Iga)	
1977		CIP yöntemi (EDA)	
1978		Camla kalın film uygulaması (Oda)	
1980	Yüzey difüzyonu	Sıcak presleme (Snow)	
1981	Mikrodalga ile sinterleme		
1982		İnce filmlili kütle tipi	
1983			Sinterlenmiş ZnO üzerine metal oksit sıçratılması
1984		Sol – gel (lauf) Sıcak izostatik presleme	
1985	Elektrotların lazer ile üretimi (Modine)	Camla kalın film kaplanması	
1986	İyon yayını ile kaplama (Sonder)	Sıcak izostatik presleme (Kostic)	
1987		EDS metodu (Ivers - Tiffe) ZnO'nun gaz fazı oksidasyonu (Suyama)	

Isıl işlemin stabilite üzerine etkileri ilk olarak Ida tarafından 1972 yılında yayınlanmıştır. Bu yöntem ile malzemenin stabilitesi üzerinde gelişim sağlanmıştır. 1977 yılında şekillendirme kademesinde soğuk izostatik presleme Eda tarafından kullanılmış ve bu sayede geniş çapta preslenecek disklerin üniform basılma kabiliyeti geliştirilmiştir. 1978 yılında cam elementi kullanılarak kalın film kaplı kütle tipi varistör Oda tarafından geliştirilmiştir. 1980'de Selin metal oksit iyonlarının sinterlenmiş ZnO kütlesine püskürtülmesi yöntemi ile difüzyon tekniğini kullanmıştır. 700-1000 °C sıcaklıklarında sıcak presleme yöntemi ile üretim yöntemi Snow tarafından uygulanmış ve bu yöntemle yüksek delinme voltajı elde edilmiştir (600V/mm). Bağlantı tipi varistör ise ilk olarak Schwing tarafından üretilmiştir. Bu yöntemde iki ZnO tek kristal arasına metaloksit tabaka yerleştirilmiştir.

1984 yılında sol-jel yöntemi ile oldukça ince tozların üniform bir şekilde karışımı sağlanmış ve yüksek bir delinme voltajı elde edilmiştir (980 V/mm, $\alpha = 30$) (Eda, 1987).

Bu gelişmeler arasında yeni katkı maddelerinin bulunuşu ve proses koşullarına uyarlanması da yer almaktadır. Bir çok katkı maddesi Matsuoka ve araştırma grubu tarafından bulunmuştur. Bu maddeler; Bi, Co, Mn, Sb, Ba, Sr, Pb, U, Si, Sn, Be, Ni, Al, Ga, ve Ag'dir (Eda, 1987). ZnO varistörlerin üretim şeması ve oluşan fazlar Şekil 3.6 'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. ZnO varistör üretimi için akış şeması ve oluşan fazlar (Toplan, 1998).

Grupların son 20 yıldaki gelişim sıralarına göre sınıflandırma ise aşağıdaki gibi yapılabilir.

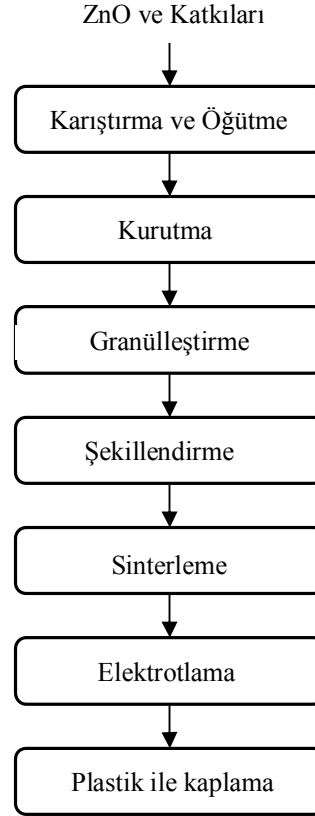
- Yüzey Tipi: ZnO'in Ag elektrotla birlikte sinterlenmesi (Matsuoka), yüzey difüzyonu (Selin) mikro dalga ile sinterleme (Brooks), elektrotların lazer ile üretimi (Modine), İyon yayınımları ile kaplama (Sonder).
- Kütle Tipi: ZnO-Bi, Co, Mn, Sb, katkı elemanlarını bulunuşu (Matsuoka), ZnO-Pr (Mukae) ısıtılma işlem uygulaması (Iga), CIP yöntemi (Eda), camla kalın film uygulaması (Oda), sıcak presleme (Snow), ince filmlerle kütle tipi, sol-jel (Lauf) sıcak izostatik presleme, camla ince film kaplanması, sıcak izostatik pres (Kostic), EDS metodu (Ivers- Tiffe), Zn metalinin gaz fazı oksidasyonu (Suyama).
- Bağlantı Tipi: Metaloksit ara tabakanın iki tek kristal ZnO arasına yerleştirilmesi yöntemi (Schwing); sinterlenmiş ZnO üzerine metaloksit sıçratılması, ZnO-Bi₂O₃ (Şulan, 1996).

Isıl işlemin stabilite üzerine etkileri ilk olarak İda tarafından 1972 yılında yayınlanmıştır. Bu yöntem ile malzemenin stabilitesi üzerinde gelişim sağlanmıştır. 1977 yılında şekillendirme kademesinde soğuk izostatik presleme İda tarafından kullanılmış ve bu sayede geniş çapta preslenecek disklerin üniform basılma kabiliyetleri geliştirilmiştir. 1978 yılında cam elementi kullanılarak kalın film kaplı kütle tipi varistör İda tarafından geliştirilmiştir. 1980 yılında Selin metal oksit iyonlarının sinterlenmiş ZnO kütlelerine püskürtülmesi yöntemi ile difüzyon tekniğini kullanmıştır. 700-1000 °C sıcaklıklarında sıcak presleme yöntemi ile üretim yöntemi Snow tarafından uygulanmış ve bu yöntemle yüksek delinme voltajı elde edilmiştir (600V/ mm). Bağlantı tipi varistör ise ilk olarak Schwing tarafından üretilmiştir. Bu yöntemde iki ZnO tek kristal arasına metaloksit tabaka yerleştirilmiştir (Şulan, 1996).

ZnO varistörler oldukça kompleks, çok bileşenli polikristalin oksit seramiklerdir. Elektriksel özellikleri hem malzemenin mikroyapısına hem de ZnO'in tane sınırlarında oluşan ürünlerin yapısına bağlıdır. Varistörün tipik olarak % 90 veya daha fazlası ZnO' dir. Varistörün içeriğinde ayrıca çok sayıda farklı metaloksit bulunur. Tipik bir varistör kompozisyonu % 97 mol ZnO, % 1 mol Sb₂O₃ ve % 0.5 mol Bi₂O₃, CoO, MnO ve Cr₂O₃'den oluşur (Tapan ve Gupta, 1990). Her ilave kılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi bir veya birkaç parametreyi etkilemektedir (Toplan, ve Karakaş, 1999),

ZnO'in fabrikasyonunda standart seramik üretim teknikleri kullanılır. Genellikle metaloksit tozlarının karıştırılması ile üretilirler. ZnO ve diğer metaloksit ilaveler yaş olarak öğütülürler ve homojen olarak karışımları sağlanır. Öğütme işleminden sonra karışım kurutulur ve granüle hale getirilir. Daha sonra karışım istenilen şekil verilmek üzere preslenmekte ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir. Tipik sinterleme sıcaklığı 1000-1400 °C arasında varistörün bileşimine göre

değişmektedir. Sinterlenen malzemeler elektrodlanmakta ve bu işlem için genellikle gümüş veya alüminyum kullanılmaktadır (Toplan, 1998; Ercenk, 2005). Şekil 3.7.'de ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.7. ZnO varistör üretimi için basitleştirilmiş akış diyagramı (Toplan, 1998; Ercenk, 2005)

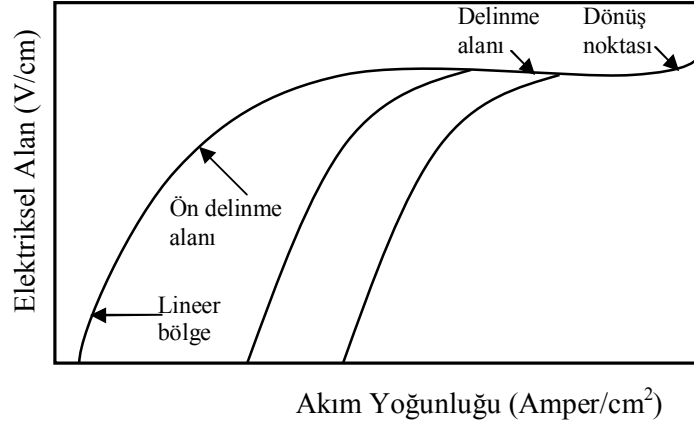
3.4.3. ZnO Varistörlerin Elektriksel Özellikleri

ZnO varistörler sahip oldukları lineer olmayan akım-voltaj özellikleri ile günümüzde elektronik seramikler arasında önemli bir yer almışlardır. ZnO varistörlerdeki bu lineer olmayan akım-voltaj ilişkisi Şekil 3.8' deki elektrik alanı-akım yoğunluğu grafiği ile gösterilmiştir.

Grafikte akım yoğunluğunun geniş bir aralıkta (10-10) değişmesiyle beraber elektrik alanının hemen hemen sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Bu bölge için aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Samuel ve Schneider, 1991);

$$J_1/J_2 = (F_1/F_2)^\alpha \quad (3.1)$$

Buradaki J değerleri akım yoğunluğunu, F elektrik alanını ve α 'da lineersizlik katsayısını ifade eder. $\alpha = 1$ durumunda ohmik bir devre elde edilmiş olur. α değeri arttıkça varistör özelliği de artar. $\alpha \rightarrow \infty$ durumu mükemmel varistörlük. özelliğini ifade eder. Tipik varistörlerde α değeri 25 - 50 arasında veya biraz daha üstündedir.



Şekil 3.8. Tipik bir ZnO varistörün akım - voltaj grafiği (Samuel ve Schneider, 1991).

Grafik incelendiğinde 4 bölgenin varolduğu görülür (Steele, 1991);

- Ohmik bölge: Akım - voltaj ilişkisi lineerdir ve akım yoğunluğu değerleri birkaç nA/cm^2 veya daha azdır.
- Ön delinme bölgesi: Kaçak akım bölgesi olarak da bilinen bu bölgede akım, ısısal iyonik yayınmalar sonucu zayıf bir lineersizliğin oluşması yolu ile sağlanır. Sıcaklık artışı ile kaçak akımda da bir artış görülür. Oda sıcaklığında akım 1 nA/cm^2 iken $125 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığına çıkıldığında akım 100 nA/cm^2 olur.
- Delinme bölgesi: Varistör özelliği açısından en önemli bölgedir. Bu bölgede voltajdaki çok düşük değişimlere karşın akımın büyük oranda arttığı görülmektedir. Buradaki akım-voltaj ilişkisi aşağıdaki gibidir;

$$J = K \cdot V^\alpha \quad (3.2)$$

burada, K üretim koşullarına bağlı olarak değişen bir sabittir. α katsayısı ise voltaja bağlı olarak değişmektedir.

- Dönüş bölgesi: Bu bölgede ZnO içindeki kristallerin tane direnci yüksek akım yoğunluğuna karşı engel oluşturarak akımı sınırlandırır. Tane sınırlarında meydana gelen potansiyel engellerin sınırlanan akımla ilgisi yoktur. Bu bölgedeki akım-voltaj arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$V = R_g I \quad (3.3)$$

Varistörlerdeki iletkenlik mekanizmasının açıklanabilmesi açısından bu devrelerde gözlenen bazı özellikler şu şekilde sıralanabilir (Levinson ve Philip, 1986);

1. Delinme olayı sıcaklık değişimlerinden etkilenmez.
2. Varistör delinme voltajı ZnO taneleri içindeki taşıyıcı konsantrasyonundan bağımsızdır.
3. Sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonunun artışları kaçak akımın artmasına neden olur.
4. Varistördeki her bir tanenin delinme voltajı yaklaşık 3 - 3.5 volt civarındadır ve bu değer çeşitli katkı maddelerinin miktarından ve üretim kademelerindeki proseslerden etkilenmemektedir.
5. Varistörlerin kapasitansı uygulanan doğru akımla azalır ve daha sonra delinme bölgesine gelindiğinde ani bir şekilde artış gösterir.

3.4.3.1. Mikroyapı Değişiminin Elektriksel Özelliklere Etkisi

Varistör davranışının daha iyi anlaşılması açısından Şekil 3.5'de verilen blok modelinin incelenmesinde yarar vardır. Bu modele göre iletken d boyutundaki taneler, yalıtkan "t" kalınlığındaki bölgelerle birbirlerinden ayrılmışlardır. Akım ZnO taneler içinden geçerken aşağıda verilen formül gereğince ara bölgelerde tutulur;

$$V_g = F \cdot d \quad (3.4)$$

Buradaki V_g herbir ara bölgede tutulan akım değerini, F_{BR} ortalama delinme alan değerini, d ise tane boyutunu vermektedir. Yapılan çalışmalar birçok varistörde V_g değerinin 3 civarında olduğunu göstermiştir (Levinson ve Philip, 1986). Yukarıdaki formülü bütün malzeme için düzenleyecek olursak şu şekilde ifade edebiliriz;

$$V_{BR} = n \cdot V_g = D \cdot V_g / d \quad (3.5)$$

burada, V_{BR} = delinme voltajı, n = ara bölge sayısı, D = sabittir.

3.4.4. Lineer Olmayan Akın-Gerilim Karakteristiği

ZnO varistörlerin en önemli özellikği yüksek lineer olmayan I-V karakteristiğidir. I-V eğrisi üç bölgeye ayrılır.

a.) Ön Kırılma Bölgesi: Kırılma voltajının altında bulunan lineer bölgedir. I-V karakteristiği bu bölgede sıcaklığa bağlıdır (Bonnell, 1995). Bu bölge alçak akım alanı olarak da bilinir ve uygulamalar için önemlidir. Sıcaklık artışı ile birlikte kaçak akımda artmaktadır

(Toplan, 1998).

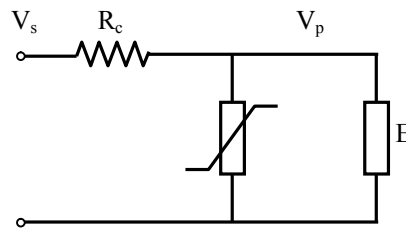
b.) Lineer olmayan Bölge : Kırılma voltajının hemen hemen 10^2 - 10^3 A/cm² akıma sahip bir voltaj arasında kalan bölgedir. I-V karakteristiği bu bölgede sıcaklıktan bağımsızdır (Bonnell, 1995). Varistör özelliği açısından en önemli bölgedir. Bu bölgede voltajdaki küçük değişimlerle akım büyük ölçüde artış gösterir (Şulan, 1996).

c.) Dönüş Bölgesi : Yüksek akım lineer bölgesi, yaklaşık olarak 10^2 - 10^3 A/cm² akım yoğunluğuna sahip olan bölgedir. Burada I-V karakteristiği tekrar düşük akım bölgesindeki gibi lineerdir (Bonnell, 1995). Akım lineer olmayan bölgenin limitlerinden daha yüksek ise E-J karakteristiği tekrar lineer hale gelir (Şulan, 1996). Bu bölgede ZnO içindeki kristallerin tane direnci yüksek akım yoğunluğuna karşı engel oluşturarak akımı sınırlandırır (Şulan, 1996).

3.4.5. ZnO Varistörlerin Kullanım Alanları

ZnO varistörler yüksek lineer olmayan akım-voltaj karakteristiğine sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı elektronik devrelerde, elektrik güç sistemlerinde geçici dalgalanmalarda ve voltaj dengelenmesi için (Phui ve Wang, 2000), ayrıca piezoelektrik transdüserler, varistörler ve şeffaf iletim bandları gibi uygulamaları vardır (Look, 2001).

Bu amaçlar için Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, varistör yükün oluşacağı elemana paralel olacak biçimde devrenin ortasına yerleştirilir. Uygulama esnasında dikkat edilecek nokta kullanılacak varistörün delinme voltajının sisteme uygulanacak voltajdan daha yüksek olması gerekliliğidir (Ercenk, 2005).

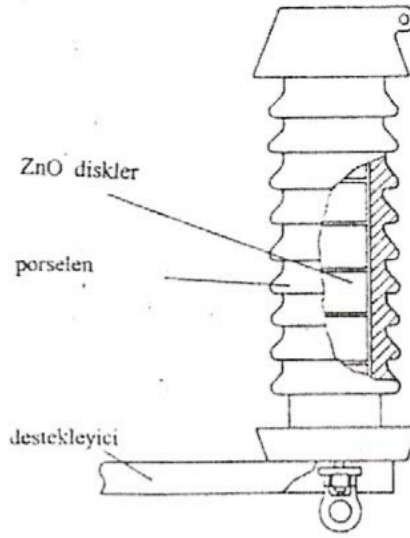


Şekil 3.9. Varistörün uygulama prensibi (<http://www.avxcorp.com>)

Varistör normalde yalıtkan gibi davranmaktadır. Yüke uygulanan voltaj varistörün kırılma voltajının üstüne geçici olarak çıktığında varistörün akımı akım- voltaj eğrisi boyunca artmakta ve sistemi kısa devre ederek korumaktadır. Varistörlerin elektronik elemanların korunması amacıyla kullanıldığı bu tip devrelerde uygulanan voltaj aralığı 24-1000 V arasındadır (Şulan, 1996).

Varistörler; Telekomünikasyon alanında, bilgi işlem, otomotiv, tıp, trafik, Ev Aletleri alanında sıklıkla kullanılmaktadır.

Varistörlerin diğer bir uygulama alanları 1 kV - 1 MV arasındaki yüksek voltaj değerlerini içeren elektrik dağıtım ve iletim sistemleridir. Bu tip sistemlerdeki megavolta varan voltajlar ve megajoul seviyesindeki geçiş enerjisinin absorbe edilmesi için supresörlere ihtiyaç duyulur. Şekil 3.10'da birçok ZnO diskinin birbiri ile seri bağlandığı bir aşırı voltaj düzenleyici sistemi görülmektedir.



Şekil 3.10. Dağıtım uygulamalarında kullanılan aşırı voltaj düzenleyicisinin dizaynı (Şulan, 1996).

Voltajın 24 V'un altında olduğu otomotiv elektronikleri gibi sistemlerde de varistörler uygulama alanı bulmaktadır. Bu otomotiv sistemleri arasında arıza kaydediciler, merkez kilitleme sistemleri, araç telefonları gibi uygulamalar vardır (Şulan, 1996).

4. KOBALT METALİ VE ÖZELLİKLERİ

Kobalt, 1735 yılında Georg Brandt tarafından keşfedilmiş metal elementtir. Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,9332 g/mol, yoğunluğu 8,9 g/cm³, ergime sıcaklığı 1495 °C ve simgesi ise Co'dur. Saf kobaltın elde edilmesi için önce Co(OH)₃ ısıtılarak Co₂O₃ oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir.

Kobalt; demir, nikel ve diğer metallerle birleştirilerek, "Alnico" adı verilen ve alışılmışın dışında manyetiklenme gücüne sahip olan alaşımın elde edilmesinde kullanıldığı gibi manyetik ve paslanmaz çelik üretiminde, jet türbinlerinde ve gaz türbin jeneratörlerinde kullanılan alaşımların üretiminde de yararlanır. Dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olması nedeniyle, elektrolizle kaplama işleminde de kullanılır. Porselen ve cam sanayilerinde, kalıcı ve parlak mavi rengin üretilmesinde kobalt tuzları kullanılmaktadır. Canlıların beslenmesinde de önem taşımaktadır. Kobalt-60 izotopu, kanser tedavisinde kullanılır.

Kobalt, eritme yöntemiyle üretilen alaşımlarda katkı elemanı olarak kullanılırken özellikle toz metal sanayiinde çokca kullanılan vageçilmez bir elementtir. İki ya da fazla bileşenli toz metal taneciklerinin yapıştırılmasında kullanıldığı gibi kesici takımların yapımı esnasında bir araya getirilen metal tozları arasında bağlayıcı görevi yapar.

4.1. Kobalt Bileşikleri

Kobalt elementi, çoğu bileşiklerinde yaygın olarak öncelikle 2-değerlikli olarak ortaya çıkar. Kompleks bileşiklerde 3-değerlikli, bazı hallerde de 4-değerlikli olarak bulunur. Kobaltın 2-değerlikli bileşikleri, nötr ve asidik karakterli çözücülere karşı oldukça dayanıklıdır. Bünyesinde altı molekül hidrat suyu bağlı olan Co (II)- tuzları, genellikle pembeyle kırmızı arasında değişen renklere sahiptir. Koordinasyon sayısı düşük kompleks kobalt bileşikleri ısıtıldıklarında, 6 adet hidrat suyu bulunduran koyu mavi renkli hekza hidrat çözeltileri oluştururlar. Kobalt tuzlarından; Co (II)- asetat, klorür, nitrat ve nitrat kolaylıkla suda çözünürken; Co (II)- karbonat, sülfür, fosfat ve arsenat suda zor çözünen tuzları oluşturur. Kobaltın tuz çözeltileri kolaylıkla, hatta hava oksijeniyle bile, Co (III)- kompleks tuzlarına oksitlenebilirler. Oldukça kararlı olan 3-değerlikli kompleks bileşikler, manyetik özellik taşımazken. Daha az kararlı 2-değerlikli kobalt bileşikleri çoğunlukla paramanyetik özellik gösterirler. 3 değerlikli basit kobalt tuzları kararsız olup, oksijenin parçalanarak ayrışması ile hidrolize olur ve redüklenir (Foerst, 1957).

4.1.1. Kobalt Nitrat

Kobalt metalinin kendisi, oksidi ya da karbonat bileşiği üzerine seyreltik nitrik asit katılırsa, bunlar işlem sonucunda sulu kobalt nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine dönüşürler. Bu bileşik buharlaştırma işleminden geçirilirse, bundan 6 adet hidrat suyu bağlı monoklinik kırmızı renkli kobalt nitrat kristalleri oluşur. Bu bileşik aşırı derecede higroskopik (nem alıcı) özellikli olup, pek çok organik çözücüyle kolaylıkla çözündürülebilir. Hidrat tuzunun N_2O_5 veya N_2O_5 çözündürülmüş nitrik asitle işleme tabi tutulması durumunda, 100-105 °C’de kimyasal olarak yeniden parçalanarak pembe renkli bir toz elde edilir. 6 hidrat suyu içeren bileşik atmosfer basıncı altında ve 55 °C’de, kırmızı renkli bir sıvıya; sıcaklığın 74 °C’ye yükseltilmesiyle, viskozitesi artarak yeşil renge ve nihayet bir oksit kalıntısına dönüşerek parçalanır. Eğer tuz 70-74 °C sıcaklıkta bir süre tutulursa, üç hidrat suyu ayrışır ve sonuçta geniş rombik kafes yapılı trihidrat şeklinde tuz dönüşüm gerçekleşir. Kristalin malzemenin 91 °C’de erimesine karşın, parçalanma gerçekleşmeden hidrat suyu bünyesinden ayrılmaz. Üç hidrat sulu tuz, aynı malzemenin 20-60 °C’ler arasında vakum altında belli bir süre tutulmasıyla da elde edilebilmektedir (Mark ve diğ., 1973).

4.1.2. Kobalt Oksit ve Hidroksitler

Kobalt elementinin oksijenle birleşme afinitesi (eğilimi) demirden daha az, ancak nikelten daha fazladır. Bu da onun oksidasyon direnci hakkında fikir vermektedir. Kobaltın da demir gibi, üç farklı oksit bileşiği vardır. Bunlar kobalt monoksit ya da kobalto oksit CoO , kobaltik oksit Co_2O_3 ve tri kobalt tetraoksit ya da kobalto-kobaltik oksit Cr_3O_4 ’tir. Piyasadan temin edilen oksitler çoğu kez bu oksitlerin bir karışımı şeklindedir. Kobalt oksitler, foto elektrik tekniğinde yarıiletkenlerde ve termistörlerde kullanım alanı bulmuştur (Mark ve diğ., 1973).

Kobalt monoksit (CoO); daha yüksek değerlikli oksitlerin ya da kobalt karbonat (CoCO_3)’ın azotlu ya da karbon dioksitli ortamda ısıtılması, kobaltın 150 °C’de nitrik oksit içerisinde tutulması, kobalt hidroksitin 350 °C’nin üzerinde hidrojen akımı altında kavrulması ya da yüksek değerlikli kobalt oksitin amonyak ya da hidrojenle 350 °C’de redüklenmesi suretiyle üretilir.

Kobaltın iki değerlikli tuzlarına bazik oksitler ilave edilirse, bundan kobalt hidroksit $\text{Co}(\text{OH})_2$ oluşur. Bu bileşik tane iriliğine, yüzeyde toplanan iyonun cinsine, sıcaklığa ve baziklik derecesine bağlı olarak mavi, yeşil ve kırmızı renkler alabilir.

Tri kobalt tetraoksit (Co_3O_4), manyetitle (Fe_3O_4), aynı yapıya sahiptir. Kobalt monoksit ya da kobalt hidroksitin $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada ısıtılmasıyla üretilir. Düşük sıcaklıklarda, absorpsiyon yolu ile oksijen alınır. Ancak kristal yapısı değişmeden kalır. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde oksijenini kaybederek, kobalt monoksite (CoO 'ya) döner. Eğer hidrojen ortamında ısıtılırsa, diğer metaller gibi metalik kobalta dönüşür. Tri kobalt tetraoksit, nem alma özelliği gösterir. Ancak bu bileşiğin hidrat suyu içeren bilinen bir türü yoktur.

Kobaltik oksit (Co_2O_3), kobalt bileşiklerinin fazla havalı bir ortamda düşük sıcaklıklarda ısıtılmasıyla oluşur. Nötr kobalt çözeltilerinde, sodyum hipo klorit gibi maddelerle düşük hidrat suyu içerikli kobalt bileşiklerinin işleme tabi tutulması sonucu siyah kobalt tozu meydana gelir. Co_2O_3 veya $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $265\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde tamamen Co_3O_4 'e dönüşür. Co_2O_3 daha sonra bünyesine yeterli düzeyde oksijen alarak, kafes yapısı değişmeden oksijen açısından daha yüksek değerlikli Co_2O_3 'e geçişir bulmuştur (Mark ve diğ., 1973).

5. SİNERLEME

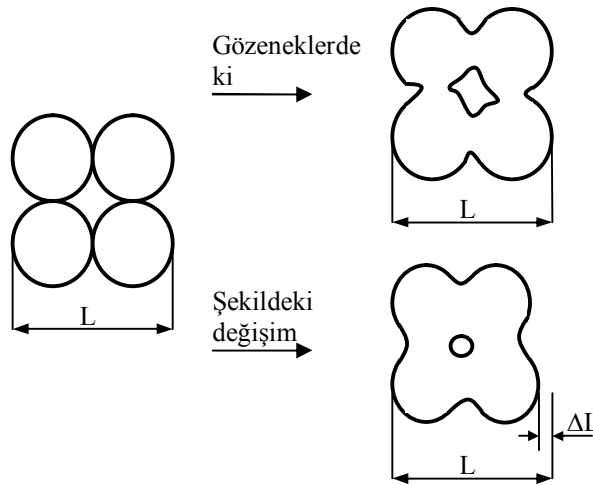
Sinterleme; toz hammaddelerden fiziksel ya da kimyasal etkilerle kaynaşma şeklinde parça şekilli ürünler elde etmekte kullanılan önemli bir üretim yöntemidir (Yıldırım ve diğ., 2001b). Üretim süreci içinde yer alan çalışma basamakları, elde edilen ürünün özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Üretilecek malzemenin mekanik, elektrik, optik ve manyetik özellikleri; sinterleme kademesinde yer alan sıcaklık, süre, ısıtma-soğutma rejimi, sinterleme atmosferi gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Kwon, 2008; German, 2008).

Sinterleme en basit tanımıyla; yüksek sıcaklıklara çıkılarak toz partikülleri arasında bağ oluşturulması ve daha sonra da bu partiküllerin çeşitli difüzyon mekanizmalarıyla birbirleri ile kaynaşması işlemidir. Bu işlemde 3 temel aşama gözlenir. Birinci aşama, partiküller arası temas ve bağ oluşumu aşamasıdır. Yoğunlaşma ilerledikçe yeni bağlar oluşur ve gözenek yapısının düzgünleşmesi ile ikinci aşama başlar. Bu aşamada gözenek çapları küçülür ve yoğunlaşma artarken tane boyutlarında da büyüme görülür. Son aşama yoğunlaşmanın son bulduğu aşamadır ve bu aşama ile tane içinde ve tane sınırlarında kapalı gözenekler oluşur.

Sinterleme sırasında bünyede oluşan değişimler aşağıda verilmiştir:

1. Bünye pekleşir ve mukavemet artar.
2. Pişme küçülmesi ve buna bağlı büzülme meydana gelir.
3. Gözeneklerin şekli değişir.
4. Ortalama tane boyutu artar.

Sinterleme sırasında tanelerin birbirlerine bağlanması, gözenek miktarı ve gözeneklerin yapısında meydana gelen değişim Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Sinterleme sırasında tanelerin birbirleri ile bağlanması ve gözenek miktarı ile gözeneklerin yapısında meydana gelen değişimler.

Sinterleme mekanizması tamamen malzeme taşınımına dayanmakta ve atomların difüzyonu ile viskoz akışı kapsamaktadır. Sinterleşme sıcaklığı arttıkça malzemenin taşınımı (difüzyonu) artmakta ve yoğunlaşma sağlanmaktadır. Sinterlemeyi sağlayan itici güç serbest yüzey enerjisindeki azalmadır (Canikoğlu, 2004; Kwon, 2008; Geçkinli, 1992).

Sinterleme türleri:

a. Katı hal sinterlemesi:

Malzemenin yayınma yolu ile taşınımını içerir. Bu işlem için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tanenin yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır.

b. Buhar fazı sinterlemesi:

Bu işlemin itici gücü, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen değişiklikler oluşturur. Tozların yüzeyi pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup, buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan iki tanenin birbirine temas ettiği boyun bölgesinde, eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür.

Bizmut oksit (Bi_2O_3), 1400°C 'nin üzerinde kolayca buharlaşır. Genellikle kullanılan sinterleme sıcaklığı olan 1200°C 'de yüzeyden buharlaşma görülür. Böylece Bi_2O_3 miktarı kademeli bir şekilde azalır. Ayrıca Bi_2O_3 sıvı fazından oksitlerin çökmesi soğuma sırasında meydana gelir. Çünkü Bi_2O_3 sıvı faz; Zn, Co, Mn ve Sb gibi birçok iyon içerir. Bi_2O_3 sıvı fazı içinde büyük miktarlarda ZnO çözünebilir. Bundan dolayı ZnO'ın çökmesi tane sınırlarında soğuma esnasında meydana gelir. Bunların sonucunda Bi_2O_3 miktarı, sinterleme işlemleri sırasında azalır (Canikoğlu ve diğ., 2006).

ZnO esaslı varistörler geleneksel sinterleme yöntemlerinin dışında mikrodalga ile de sinterleme işlemlerine tabi tutulabilir. Bu sayede ZnO esaslı varistörlerin yoğunluğunda iyileşme sağlanabilir. Benzer şekilde sıcak presleme ZnO esaslı varistörlerin sinterlenmiş yoğunluğunu ve tane büyümlerinin kontrolünü sağlayabilir (Phui ve Wang, 2000).

İkinci faz tiplerinin oluşması yapılan ilavelerin miktarına ve çeşitlerine bağlıdır. Genellikle pyroklor fazı ve spinel faz, ZnO ile birlikte iki büyük ilavenin bir arada olmasıyla bulunur. Dolayısıyla ZnO varistörlerin elde edilmesi için sinterleme çok önemlidir. ZnO'ın mikroyapısına ve elektriksel özelliklerine ilavelerin etkileri bulunmasına karşın, bu ilavelerin ve ikinci fazların etkilerinin nasıl olduğu açık değildir (Lu ve diğ., 2000).

6. DENEYSEL İŞLEMLER

6.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Çalışmada, saflığı % 99,9 ve toz tane büyüklüğü 0.26 μm olan yarıiletken çinko oksit (ZnO), kobalt nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile düşük oranda katkılanarak dört farklı çeşitte numune hazırlanmış ve bu numunelerin kompozisyonları Tablo 6.1’de verilmiştir. Katkılandırma işlemi; yarıiletken çinko oksit (ZnO) bileşiğine kobalt katkısı yapılması durumunda, iletkenliğin bu katkıdan dolayı nasıl etkileneceğini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Tablo 6.1. Hazırlanan ZnO numunelerin kompozisyonları.

Numune Adı	Katkı oranı (Ağ. % Co)	Sinterleme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
ZnO+0,06	0,06	900
ZnO+0,06	0,06	1100
ZnO+0,06	0,06	1300
ZnO+0,12	0,12	900
ZnO+0,12	0,12	1100
ZnO+0,12	0,12	1300
ZnO+0,6	0,6	900
ZnO+0,6	0,6	1100
ZnO+0,6	0,6	1300
ZnO+1,0	1,0	900
ZnO+1,0	1,0	1100
ZnO+1,0	1,0	1300

6.2. Çinko Oksitin Kobalt ile Katkılandırılması

Çinko oksidin (ZnO) kobalt nitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ile katkılandırılma işlemi fiziksel karıştırma yöntemiyle yapılmıştır. Bunun için yapısında 6 mol hidrat suyu bulunduran kobalt nitrat tuzu etanolde çözülerek kullanılmıştır. ZnO’ye ilave edilecek kobalt metali tuzu reaksiyon balonuna konmuş ve bir reaksiyon düzeneği hazırlanmıştır. Daha sonra bunun üzerine ZnO katılmış ve üzerine biraz daha etanol ilave edilerek karışım çamurumsu bir kıvama getirilmiştir. Daha sonra bu karışımı homojenleştirmek için, karışım bir ısıtmalı karıştırıcı (hotplate stirrer) ile altı saat süreyle reflaksa tabi tutulmuş ve daha sonra süzülerek kurutulmuştur.

6.3. Kobalt Katkılı Çinko Oksitinin Sinterlenmesi

ZnO'nin kobalt ile katkılanırılma işlemi tamamlandıktan sonra toz halindeki karışımın kompakt hale getirilebilmesi için, karışım bir metal kalıp içerisine doldurulmuş ve 200 MPa basınç altında sıkıştırılarak 10 mm çapında ve yaklaşık 1-2 mm kalınlığında silindirik numuneler haline getirilmiştir. Tablo 6.1'de belirtilen  farklı kobalt nitrat içerikli numunenin her birinden farklı sinterleme sıcaklıklarında kullanılmak üzere dokuzar adet üretilmiştir.

Kobalt nitrat katkılı çinko oksidin sinterleme işlemleri normal atmosfer şartlarında ve 900, 1100 ve 1300 C gibi  farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Bu işlem sırasında 180 C'yi aşan sıcaklıklarda kobalt nitrat bünyesindeki NO₂ ve oksijen yapıdan termal yoldan ayrışarak kobalt oksitlere (CoO/Co₃O₄) dönüşür ve 900 C'nin üzerinde kobalt monoksit (CoO) geçişir (Dehnicke ve Sthle, 2006; Mark ve diğ., 1973). Çinko oksit (ZnO) ve yüksek sıcaklıklarda oluşan kobalt oksitler (CoO/Co₃O₄) sinterlenip birbirine bağlanmıştır. Numunelerin, yukarıda belirtilen sıcaklıklarda fırında bekletilme süreleri  saat olarak seçilmiştir. İşlem sonrasında numuneler normal atmosfer koşullarında soğumaya bırakılmıştır.

6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu alışmaları

Hazırlanan numunelerin mikroyapılarının nasıl olduğu ve sinterleme işlemlerinin yapılmasında ne ölçüde başarılı olunduğunu anlayabilmek amacıyla, taramalı elektron mikroskop çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca ZnO'nin Co ile katkılanırılma işlemlerinin tam olarak yapılip yapılamadığını anlayabilmek amacıyla da noktasal analiz (EDS) alışmaları gerçekleştirilmiştir.

6.5. X-Işını Kırınımı İncelemeleri

Farklı Co içerikli ZnO numunelerin  farklı sıcaklıkta sinterlenmeleri sonucunda numunelerde meydana gelebilecek faz yapılarını anlamak amacıyla X-işını kırınımı çalışmaları yapılmıştır.

6.6. İletkenlik İncelemeleri

Yarıiletken özelliği nedeniyle elektrik ve elektronik sanayisinin bir çok kesiminde kullanılan ZnO'nin, Co ilavesi nedeniyle iletkenliğinin nasıl değiştiğini anlamak amacıyla sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde ulaşılan sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Doğru akımla yapılan iletkenlik ölçümleri için “Keithly 6517A Electrometer” cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz; sıcaklık kontrol cihazı, elektrometre, bilgisayar ve çeşitli elektronik aygıtlardan oluşmaktadır. Elektrometreye bağlı iki elektrot arasına kalınlıkları ölçülerek bırakılan numuneler 5V DC gerilim altında elektrikli bir fırın yardımıyla 150°C’ye kadar ısıtıldı. Sıcaklığa bağlı olarak değişen iletkenlik değerleri bilgisayar ortamında kaydedildi. Alınan bu değerlerden her numune için ayrı ayrı $\ln \sigma - 1000/T$ grafikleri çizildi. Elde edilen bu grafikte ayrılan her bir bölgenin eğimi bulunarak ayrı ayrı aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için:

$$E = 8,6 \cdot 10^{-5} \times \tan \alpha \times 1000 \quad (5.1)$$

formülü kullanılmıştır. E: Aktivasyon enerjisini(eV) temsil etmektedir.

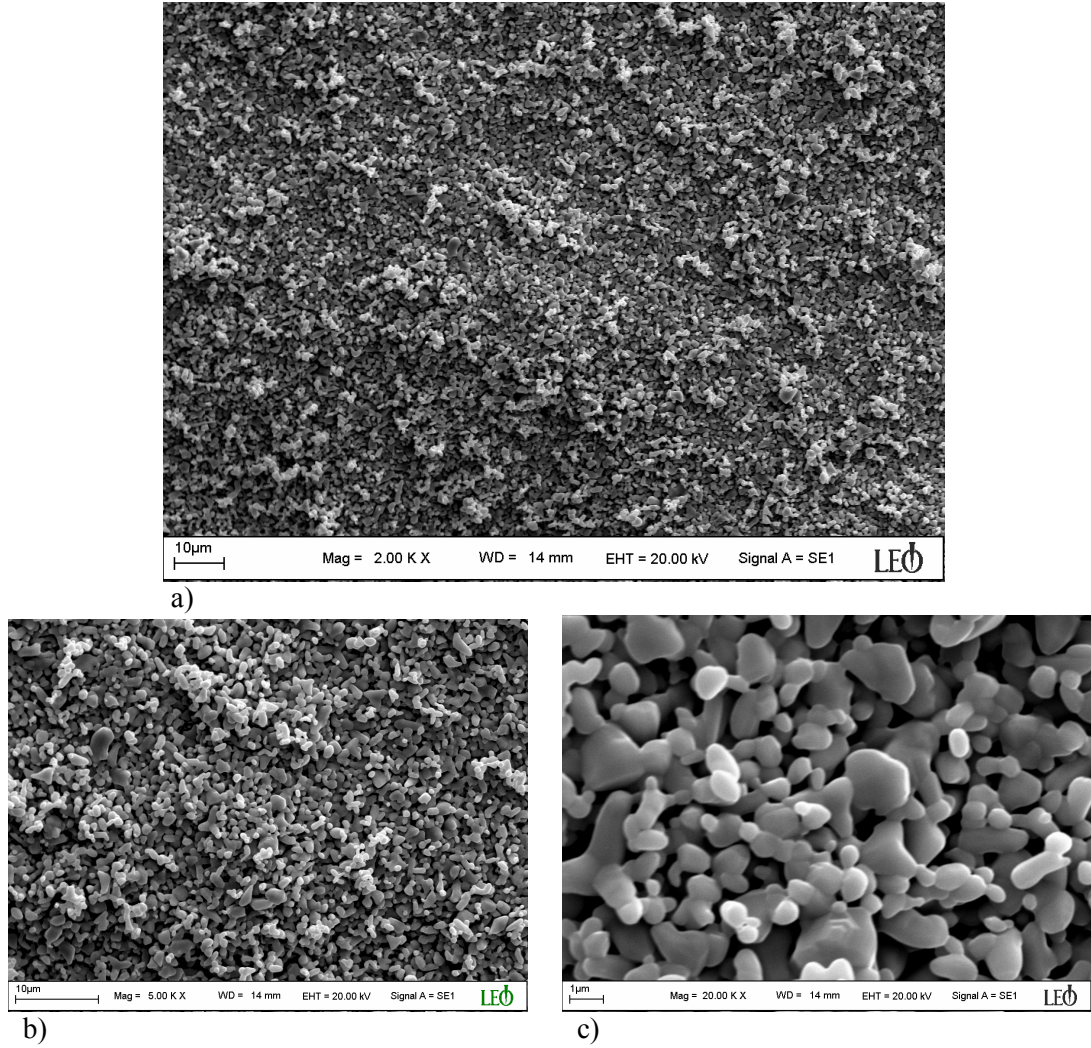
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Üretilen numunelerin mikroyapıları, taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiş ve ulaşılan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

7.2. Düşük Oranlı % 0,06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin SEM Sonuçları

Yarıiletken malzeme olan ZnO'e ağırlıkça % 0,06 oranında kobalt katılarak normal koşullarda üç saat süreyle yapılan sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobunda çekilen fotoğrafları, Şekil 7.1'de verilmiştir.

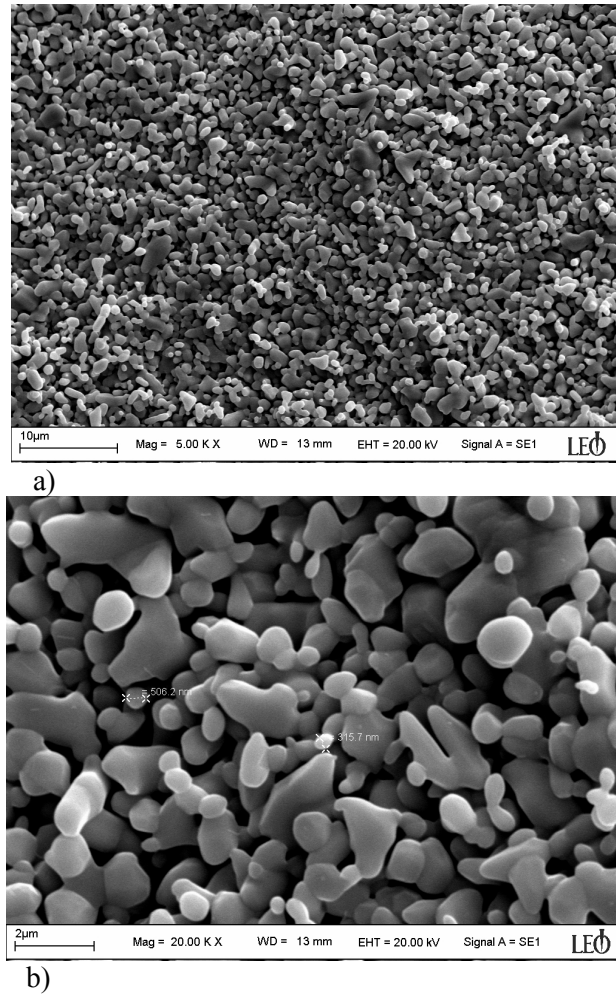


Şekil 7.1. % 0,06 kobalt katkılı ZnO'nun 900 °C de sinterlenmiş numunenin fotoğrafları (sinterleme süresi üç saat)

Şekillerde sırasıyla numunenin 200, 500, 2000 kez büyütülmüş fotoğrafları verilmiştir. Şekillerden anlaşılacağı gibi, karışımda sinterleme sonucunda birbirlerine kenetlenmiş ZnO ve CoO/Co₃O₄ taneleri düzgün ve homojen dağılımlı bir yapı görünümüne sahiptir. Düşük oranlı büyütmelemlerde taneler arasında gözeneklilik seçilemezken (Şekil 7.1 a, b), yüksek oranlı büyütmelemlerde (Şekil 7.1 c), taneler arasında boşluklar görülmektedir. Yine aynı şekillerden sinterleme işleminin başarılı olduğu ve karışımı oluşturan tanelerinin birbirlerine bağlandıkları görülmektedir. Ayrıca bazı küçük tanelerin yer yer birbirleriyle birleşerek tek ve iri bir tane görünümü kazandıkları sonucu da ortaya çıkmaktadır.

Şekil 7.1c incelendiğinde; sinterleme sonrası az oranda çinko oksit taneciklerinin, kobalt nitratın termal yoldan ayrışması sonucunda oluşan kobalt oksit bileşiği ile hemen hemen hiç birleşme göstermeden kaldıkları ve kalan kısmının da kobalt oksitle iyi bir şekilde kenetlenip sinterleşme gösterdiği belirgin şekilde ayırt edilebilmektedir.

Şekil 7.2’de saf ZnO’in 900 °C’ de üç saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM fotoğrafları görülmektedir.



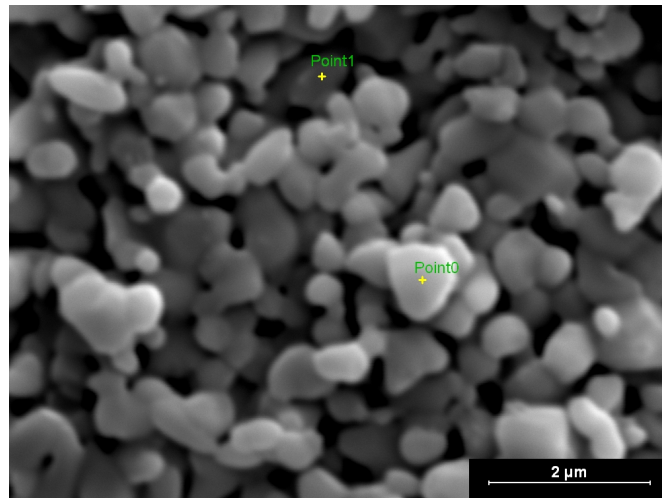
Şekil 7.2. Saf, katkısız ZnO’ in 900 °C’ de sinterlenmiş fotoğrafları (sinterleme süresi üç saat)

Bu fotoğraflar Şekil 7.1'deki % 0,06 kobalt katkılı ZnO'in 900 °C' de üç saat süreyle sinterlenmiş fotoğrafları ile karşılaştırıldığında; Co₃O₄ katkılı ZnO tanelerinin birbirlerine daha iyi kaynaştığı ve katkısız ZnO' e göre daha kuvvetli bir bağ oluşturduğu görülmektedir. Bu durum, sinterleme sonrası elde edilen numunelerin mukavemet ve sertliklerinden de anlaşılmaktadır. Yani ZnO'e katılan az miktardaki kobalt nitrat bileşiği ve dolayısı ile artan kobalt katkısı, ZnO'in iletkenliği ile beraber mukavemetinin de değişmesine yol açmıştır. Şekil 7.2b'de; saf çinko oksit taneciklerinin birbirleriyle sinterlenmesinde; tanelerin temas noktalarında birbirlerine zayıf bir bağla tutundukları ve sinterleşmenin kısmen yuvarlak ve kısmen de uzunlamasına çubuk şekilli taneler şeklinde oluştuğu görülmektedir.

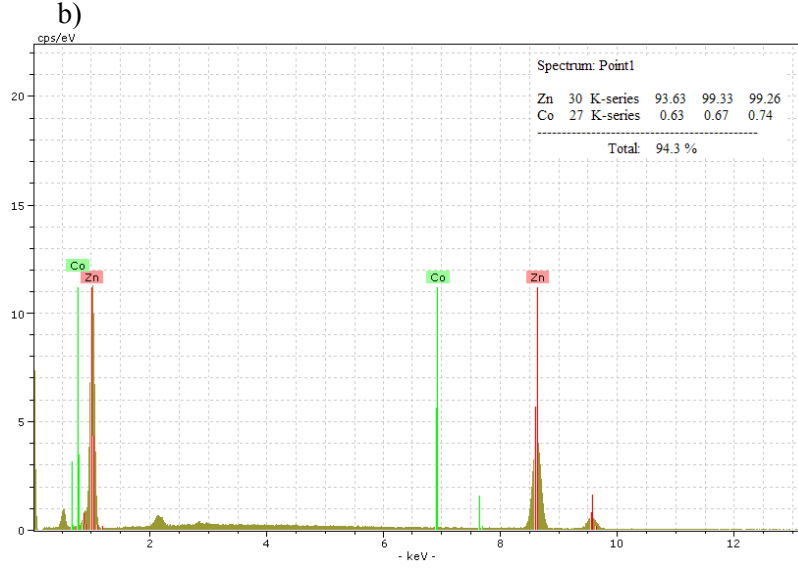
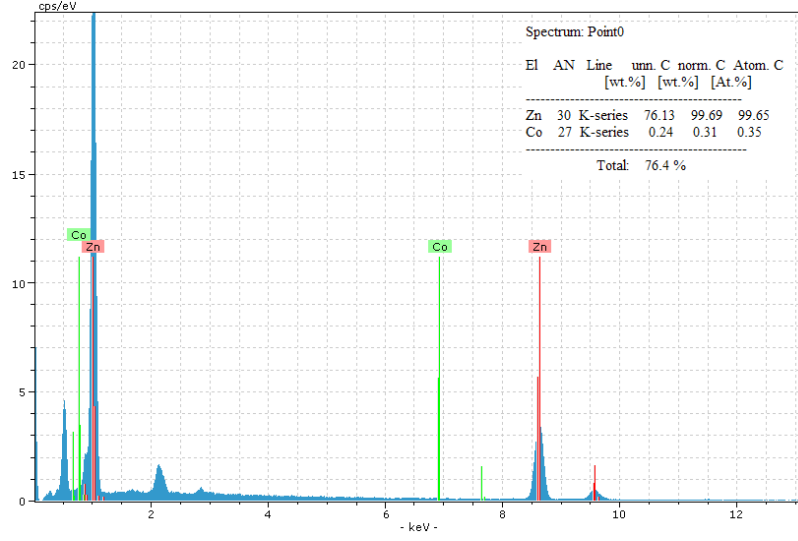
7.2.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDS Sonuçları

Üretilen numunelerin analiz sonuçlarının alınması ve ZnO'e katkılan kobalt nitrat bileşiğinin parçalanmasıyla oluşan kobalt oksit taneciklerinin mikroyapıdaki dağılımını anlamak amacıyla EDS çalışmaları yapılmıştır. Analizler hem noktasal olarak hem de bölgesel olarak alınmıştır. En düşük katkı oranlı ve 900 °C' de sinterlenmiş numunenin mikroyapı analiz çalışmasına ait resim Şekil 7.3'de verilmiştir.

Şekil 7.3'deki sinterlenmiş numunenin SEM fotoğrafında açık ve koyu renkli birleşik tanelerin noktasal analizleri incelendiğinde; açık renkli tanelerin (O noktası) çinko ve kobaltça fakir taneler oldukları (bu noktalarda metallere bağlı oksijen içeriklerinin yüksek olduğu), koyu renkli tanelerinse hem çinko ve hem de kobalt içeriği bakımından daha yüksek oranda metal içerdiği (bu noktalarda metallere bağlı oksijen içeriğinin azaldığı), yani çinko oksitli tanelerle kobalt oksitli taneler arasında yeterli bağ homojenliğinin tam olarak sağlanamadığı sonucuna varılmıştır.

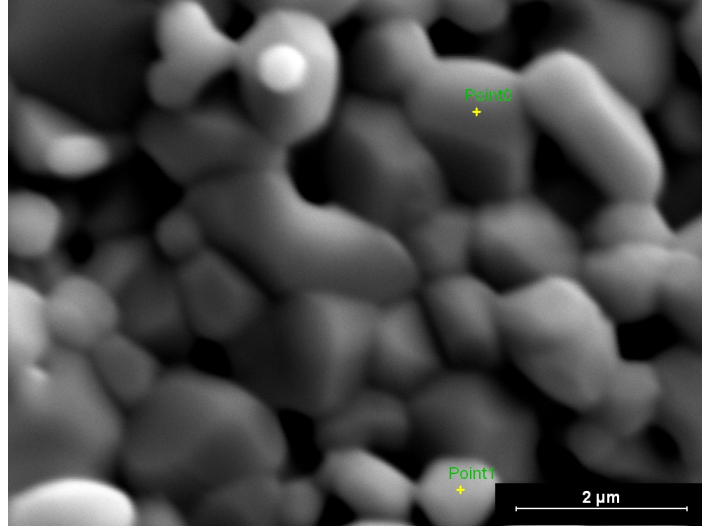


a)

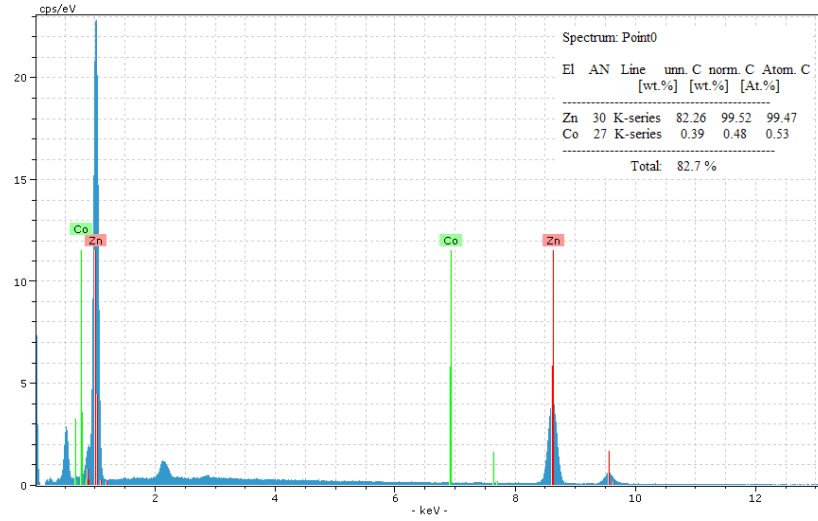


Şekil 7.3. % 0,06 kobalt katkılı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

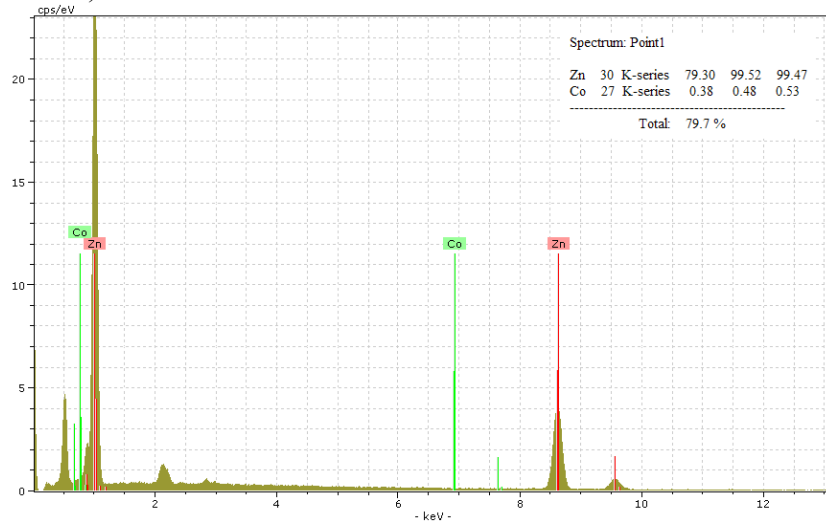
Ayrıca, 1100 °C’ de sinterlenen % 0,06 kobalt nitrat katkılı numunelerin noktasal analizleri de yapılmıştır. Analizler, ZnO taneleri üzerinden noktasal olarak alınmıştır. En düşük katkı oranlı ve 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin noktasal analiz çalışması sonucu Şekil 7.4’de gösterilmiştir.



a)



b)



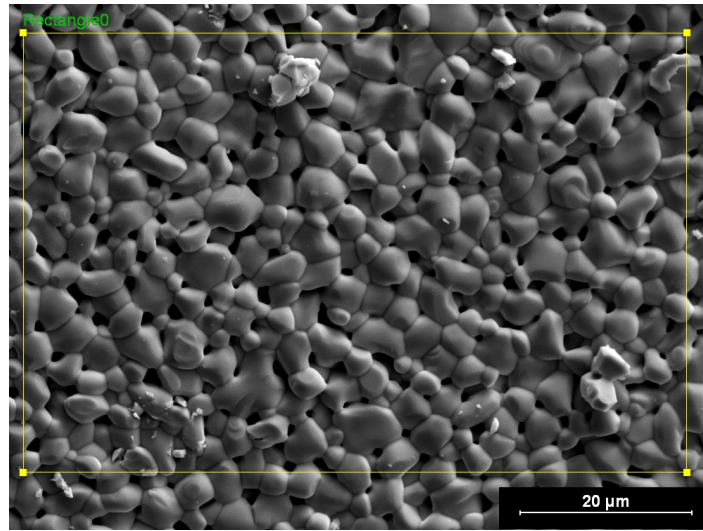
c)

Şekil 7.4. % 0,06 kobalt katkılı, 1100 °C de sinterlenmiş ZnO'in EDS analiz sonuçları

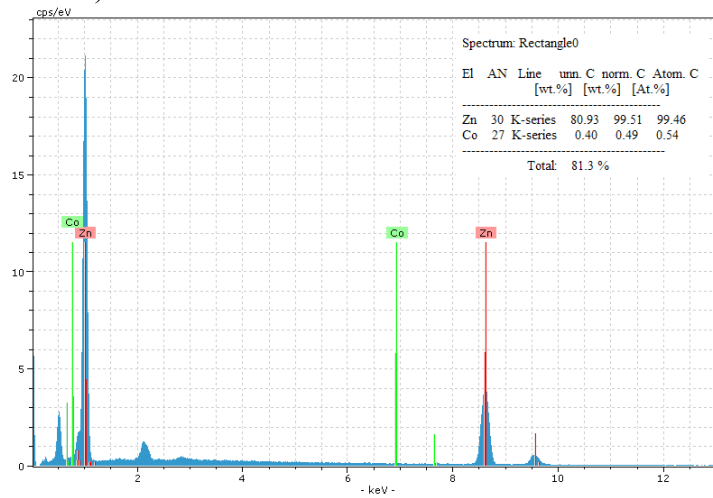
Şekil 7.4’de verilen 1100 °C’de sinterlenmiş numunenin SEM fotoğrafında yine açık ve koyu renkli birleşik tanelerin noktasal analizleri incelendiğinde; hem açık renkli tanelerin (1 noktası) ve hem de koyu renkli tanelerin (0 noktası) çinko, kobalt ve oksijen içeriği açısından yaklaşık olarak tüm kesitte değişmediğini, yani çinko oksitli tanelerle kobalt oksitli taneler arasında yeterli bir bağ homojenliğinin büyük ölçüde sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır.

1300 °C’ de sinterlenen % 0,06 kobalt katkılı numunelerin bölgesel ve noktasal analiz çalışması Şekil 7.5’de görüldüğü gibidir.

Şekil 7.5’de verilen 1300 °C’de sinterlenmiş numunenin, sınırlarla gösterilmiş bölgeden alınan SEM fotoğrafının kimyasal analizi incelendiğinde; bu bölgeden elde edilen analiz değerinin 1100 °C’de elde edilen noktasal analiz değerlerinden fazla farklı olmadığı, bu sıcaklıklarda artık tüm sinter ürünlerinde homojen dağılımlı bir sinterleşmenin gerçekleşip tamamlandığı anlaşılmaktadır.



a)

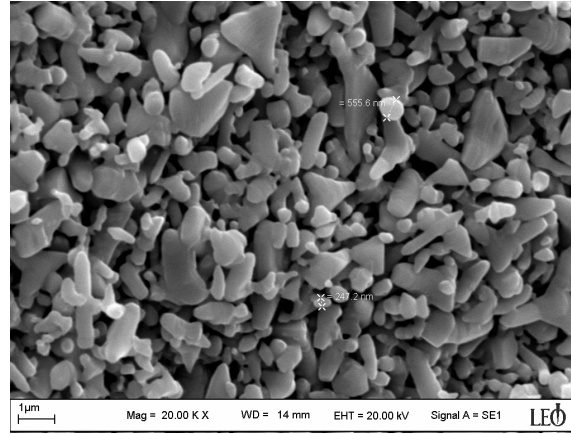


b)

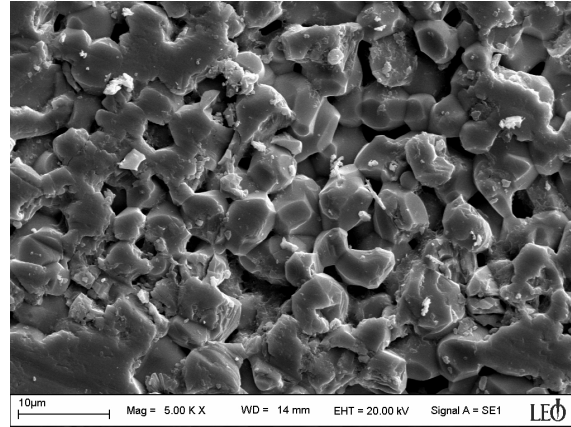
Şekil 7.5. 0,06 kobalt katkılı, 1300 °C de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

7.3. % 0,12 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin Taramalı Elektron Mikroskop Sonuçları

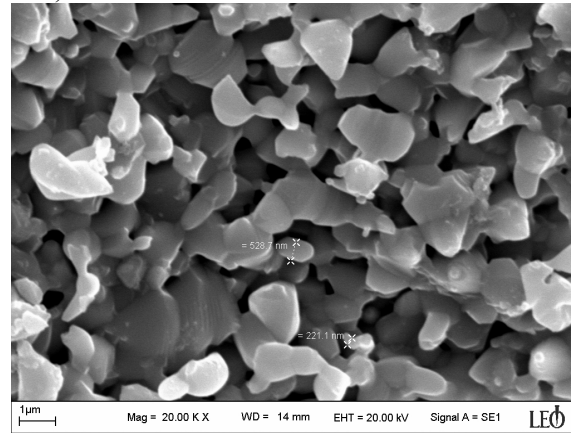
Yarıiletken malzeme olan ZnO'e ağırlıkça % 0,12 kobalt katılarak, karışımın normal şartlarda üç saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskopunda çekilen fotoğrafları Şekil 7.6'da verilmiştir. Şekil 7.6 a, b, c' de sırasıyla numunelerin 900, 1100, 1300 °C' de üç saat süreyle sinterlenmiş durumları görülmektedir.



a)



b)



c)

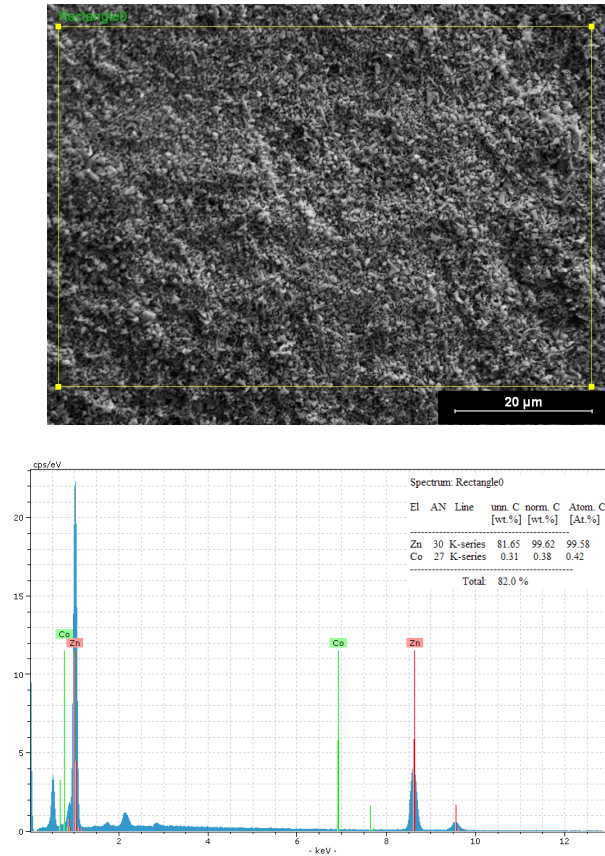
Şekil 7.6 % 0,12 kobalt katkılı ZnO'nun 900 (a); 1100 (b); 1300 (c) °C' de sinterlenmiş numunenin fotoğrafları (sinterleme süresi üç saat)

Şekillerden anlaşılacağı gibi ZnO-CoO/Co₃O₄ taneleri oluşan yapı içerisinde düzgün şekilde ve homojen bir dağılım göstermiştir. Tüm fotoğraflarda taneler arasında belirli bir gözenekliliğin bulunduğu görülmektedir (Şekil 7.6). Bununla birlikte fotoğraflardan sinterleme işleminin başarıyla gerçekleştiği ve tüm oksit tanelerinin birbirlerine iyi bir şekilde tutunup kenetleştikleri anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, bazı küçük tanelerin birbirleriyle birleşerek tek ve iri bir tane görünümü kazandıkları da ortaya çıkmaktadır.

900 °C’ de sinterleşmenin ve taneler arasındaki bağın henüz henüz tam olarak gerçekleşmediği ve zayıf olduğu, tanelerin birbiriyle tam olarak kenetlenip birleşemedikleri görülmektedir. 1100 °C’ de kenetlenmiş tane sayısı çoğalırken, daha çok tanenin bir araya gelerek birbirine bağlandığı ve nihayet 1300 °C’ de de, tanelerin hemen hemen tamamının homojen yapı oluşturarak güçlü bir şekilde birbiriyle irtibatlandığı sonucuna varılmıştır.

7.3.1. % 0,12 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDS Sonuçları

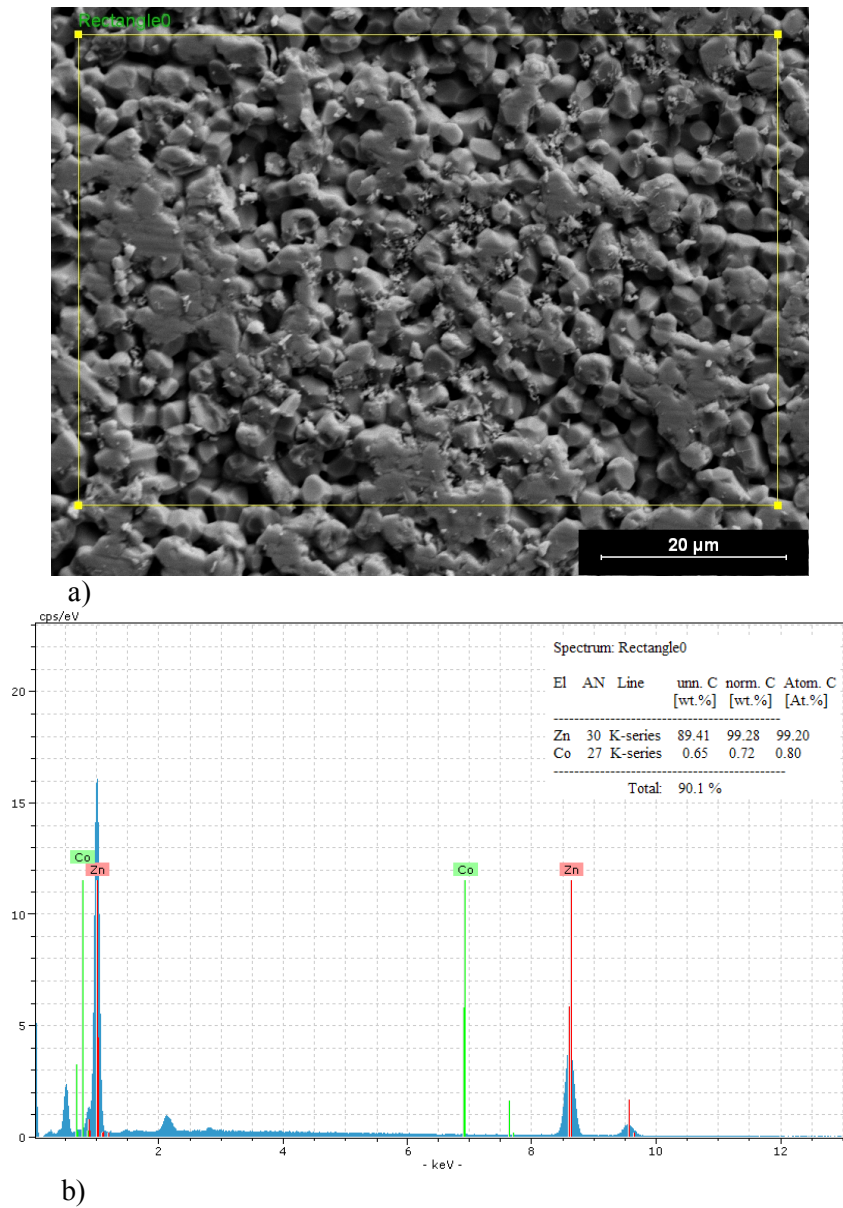
Üretilen % 0,12 kobalt nitrat katkı ZnO numunelerin analiz sonuçlarının alınması ve katkı yapılan kobalt bileşiğinin mikroyapıdaki dağılımlarını anlamak amacıyla, EDS çalışmaları yapılmıştır. Analizler hem noktasal olarak hem de bölgesel olarak alınmıştır. En düşük katkı oranlı ve 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin bölgesel analiz çalışması Şekil 7.7’de verilmiştir.



Şekil 7.7. % 0,12 kobalt katkı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

900 °C’ de sinterlenmiş % 0,12 kobalt nitrat katkılı numunenin bölgesel SEM analizi incelendiğinde; bu ürünün aynı sıcaklıkta % 0,06 kobalt nitratlı ürüne oranla daha iyi bir bağ oluşturduğu yapısının da kimyasal açıdan daha homojen dağılımlı olduğu belirlenmiştir.

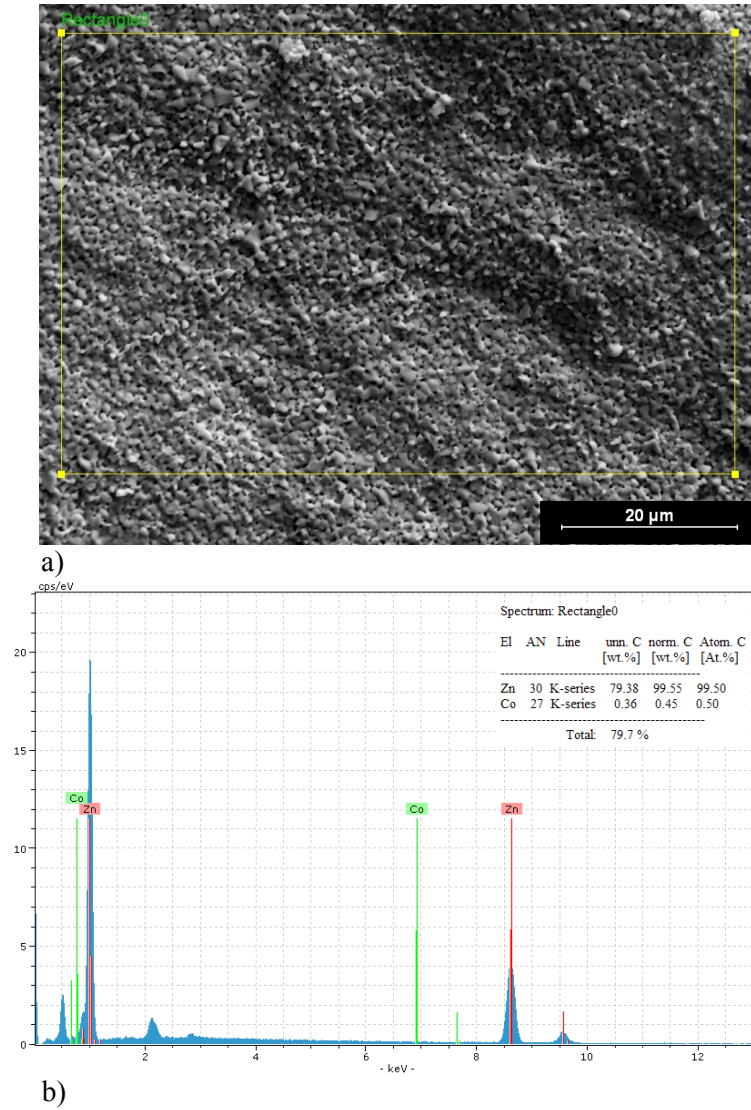
Üretilen % 0,12 kobalt nitrat katkılı, 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO numunelerin analiz sonuçlarının alınması ve kobalt bileşiği katkısının mikroyapıdaki dağılım durumunu anlamak amacıyla, analizler bölgesel olarak alınmıştır. % 0,12 kobalt nitrat katkılı numunenin bölgesel analiz çalışması Şekil 7.8’de görüldüğü gibidir. Fotoğraftan ZnO ve CoO/Co₃O₄ taneciklerinin birbirine iyi tutundukları ve bileşikten gelen Co elementinin her taneye yeterince nüfuz ettiği görülmektedir.



Şekil 7.8. % 0,12 kobalt katkılı, 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin bölgesel SEM analizi, bu bölge içerisinde artan sıcaklıkla daha çok metak oksit taneciklerinin bir araya gelerek bölge içerisinde toplandığını göstermektedir.

% 0,12 kobalt nitrat katkılı, 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO numunelerin analiz sonuçlarının alınması ve kobalt bileşiği katkısının mikroyapıdaki dağılımını anlamak amacıyla analizler bölgesel olarak alınmıştır. % 0,12 kobalt nitrat katkılı numunenin bölgesel analiz çalışması Şekil 7.9’da görüldüğü gibidir. Fotoğraftan karışımı oluşturan oksit tanelerinin birbirini çok iyi bağlandıkları kobalt bileşiğinin ve dolayısı ile Co elementinin her taneye yeterince nüfuz ettiği anlaşılmaktadır. 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin bölgesel SEM analizinden; bölgede metal oksitler açısından oldukça dengeli ve homojen sayılabilecek analiz değerleri elde edilmiştir.

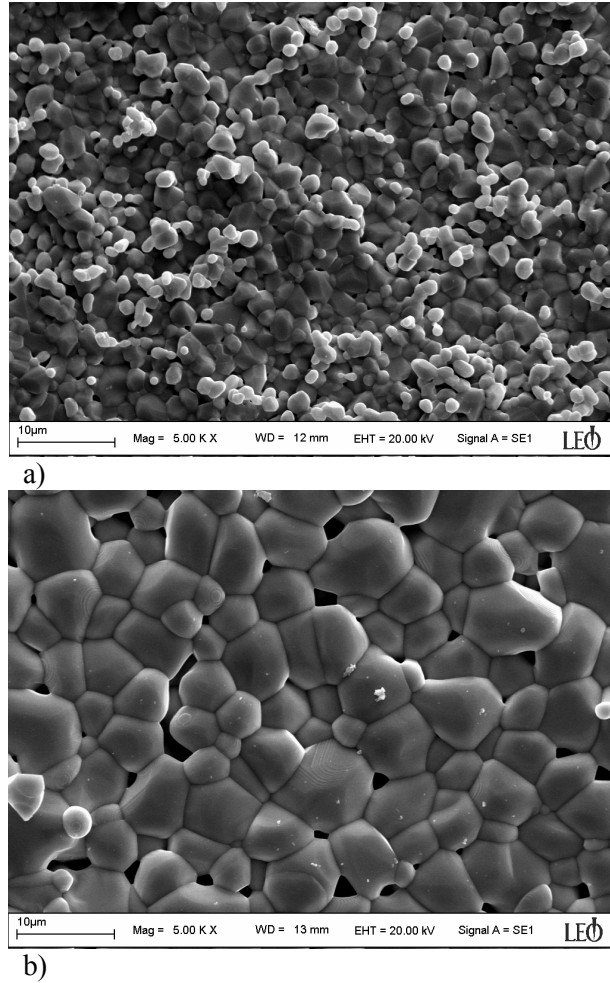


Şekil 7.9. % 0,12 kobalt katkılı, 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

Bu da oksitlerin birbirine çok iyi derecede bağlanıp kenetlendiğini ve sinterleşmenin mükemmel derecede gerçekleştiğini göstermektedir. Burada da metal oksitlerin ve dolayısı ile çinko ve kobalt metallerinin kesit üzerindeki dağılımları dengeli ve homojendir.

7.4. % 0,6 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin Taramalı Elektron Mikroskop Sonuçları

Yarıiletken malzeme ZnO'e ağırlıkça % 0,6 kobalt nitrat katılarak üretilen karışımın normal koşullar altında 900, 1100, 1300 °C' de üçer saat süre süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskopunda elde edilen fotoğrafları Şekil 7.10 a, b, c' de verilmiştir. Şekillerden anlaşılabacağı gibi, tüm sıcaklıklarda ZnO taneleri düzgün dağılmış ve homojen bir yapı elde edilmiştir. Taneler arasında belirli ölçülerde gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Bununla birlikte fotoğraflardan sinterleme işleminin başarılı olduğu, CoO/Co₃O₄ - ZnO tanelerinin birbirlerine iyi bir şekilde tutunup kaynaştıkları, artan sinterleme sıcaklığıyla tanelerin belirgin bir biçimde irileştikleri ve yer yer küçük tanelerin birbirleriyle birleşerek birbirleriyle irtibatlı çoklu taneler oluşturdıkları görülmektedir.

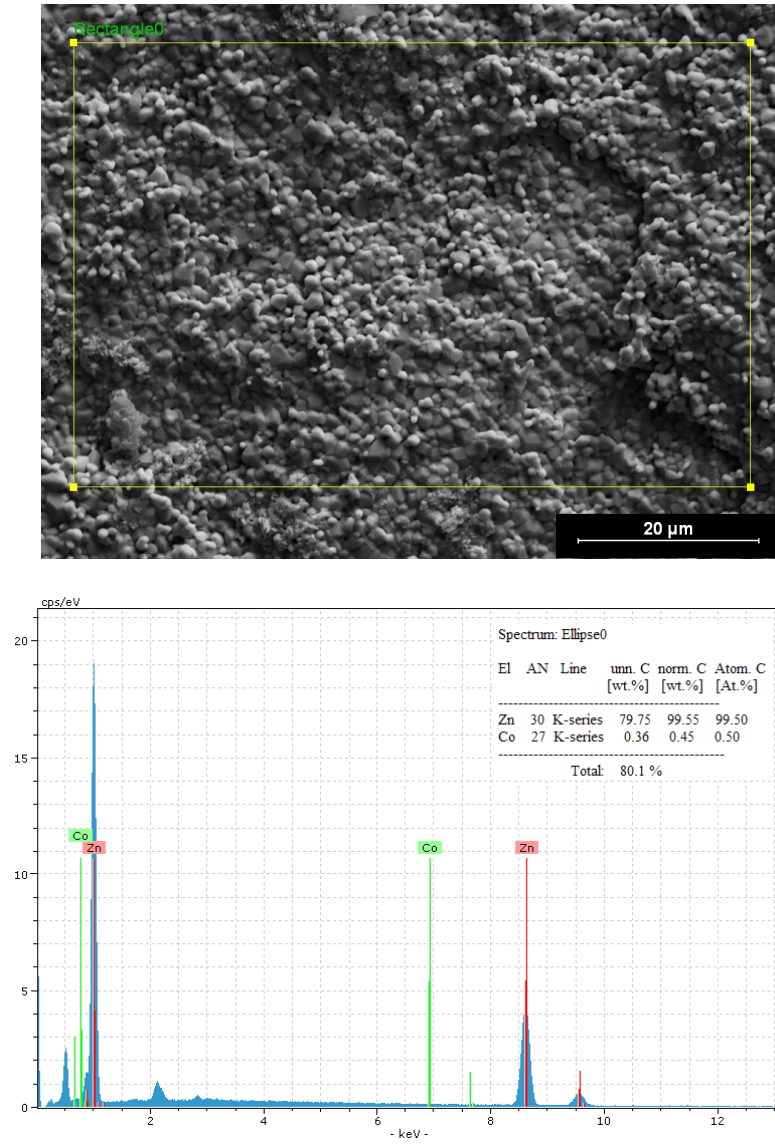


Şekil 7.10. % 0,6 kobalt katkı ZnO'nun 900 (a); 1100 (b); 1300 (c) °C' de sinterlenmiş fotoğrafları (Sinterleme süresi üç saat)

7.4.1. % 0,6 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDS Analizi Sonuçları

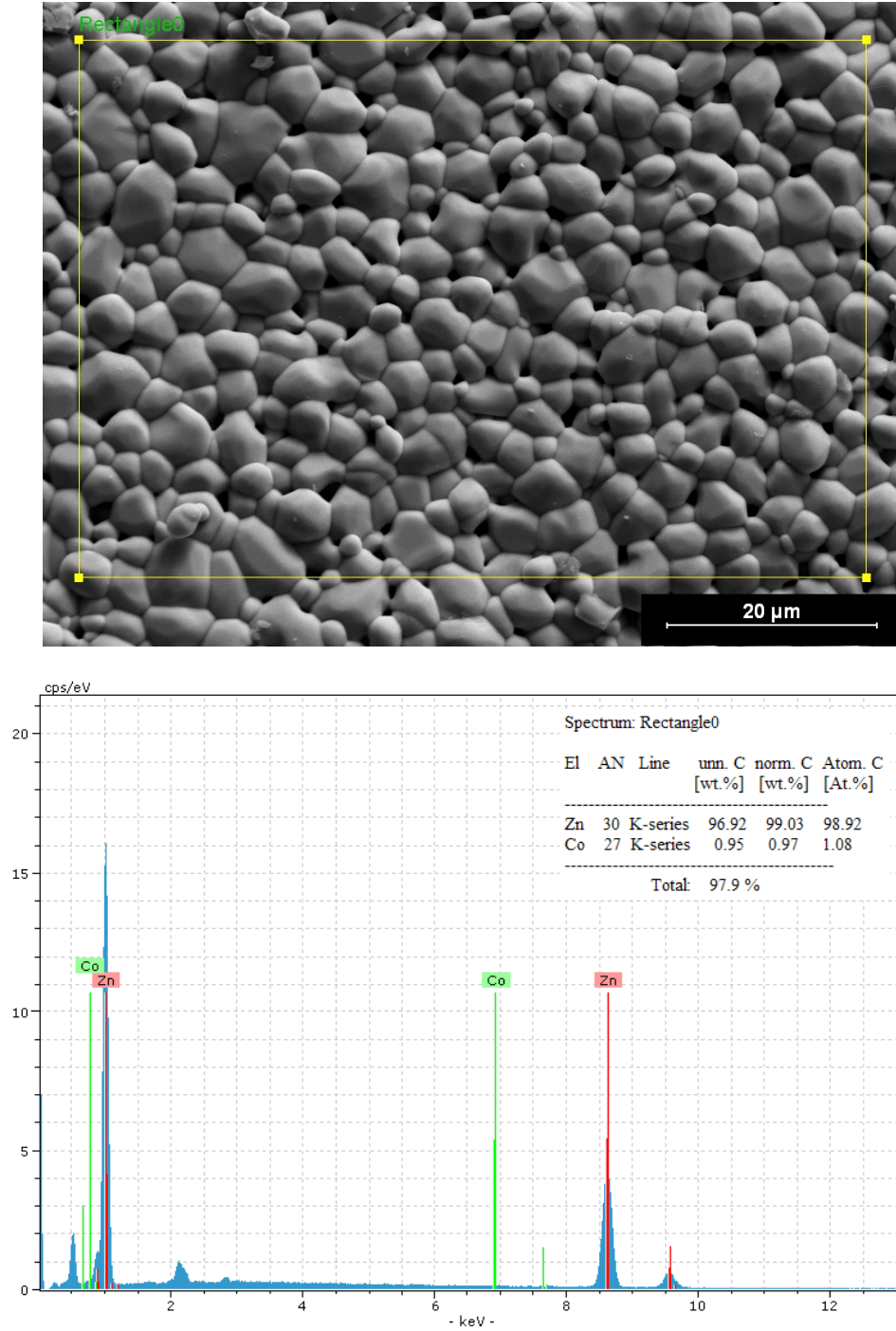
Üretilen % 0,6 kobalt katkılı ZnO numunelerinin analiz sonuçlarının alınması ve kobalt katkılı bileşliğinin mikroyapıdaki dağılımını belirlemek amacıyla EDS çalışmaları yapılmıştır. Noktasal analiz, belirlenen sınırlar içerisindeki bölgeden alınmıştır. Az kobalt nitrat katkı oranlı ve 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin bölgesel analiz çalışması Şekil 7.11’ de görüldüğü gibidir.

Şekil 7.11’de verilen EDS analizinden, karışımda kobalt oksitin çinko oksite oranla daha dengeli bir dağılıma sahip olduğu, tüm sinterleme ürünlerinde tanelerin birbirleriyle çok iyi kenetlenip bağlandıkları sıcaklık fazla yüksek olmadığı için aşırı bir tane irileşmesinin ortaya çıkmadığı belirlenmiştir.



Şekil 7.11. % 0,6 kobalt nitrat katkılı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’ın EDS analiz sonuçları

Şekil 7.12’de verilen EDS analizinden, karışımda kobalt ve çinko oksitlerin bölge içerisinde yoğunlaşarak dengeli bir dağılım gösterdikleri, tüm sinter ürününde tanelerin birbirleriyle iyi kenetlenip bağlandıkları ve sinterleme sıcaklığı yüksek olduğu için yapıda tane irileşmesi olduğu belirlenmiştir.

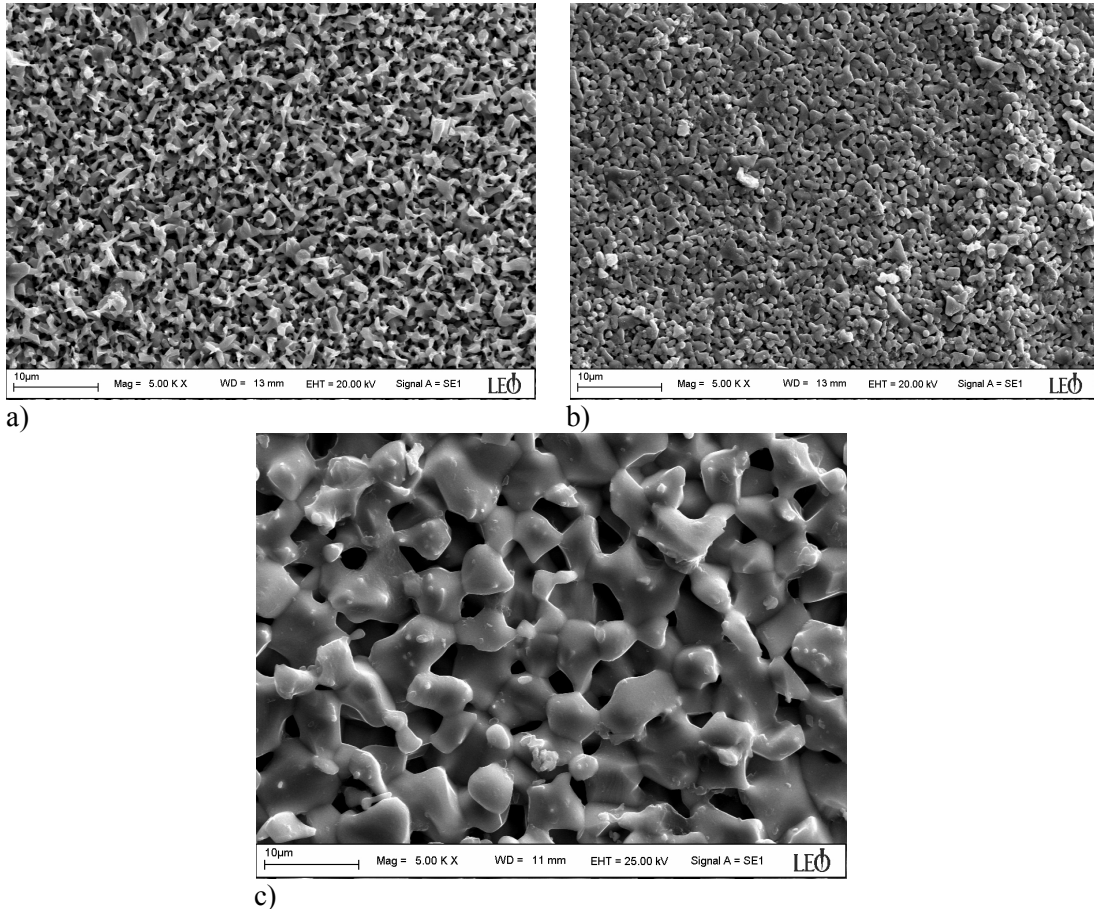


Şekil 7.12. % 0,6 kobalt katkılı, 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

7.5. % 1,0 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin SEM Sonuçları

Yarıiletken malzeme ZnO'e, ağırlıkça % 1,0 kobalt nitrat katılarak normal koşullarda üç saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskopta elde edilen fotoğrafları Şekil 7.13'de verildiği gibidir. Şekil 7.13 a, b, c' de sırasıyla numunelerin 900, 1100, 1300 °C' de üç saat süreyle sinterlenmeleri sonucu alınan fotoğraflar görülmektedir.

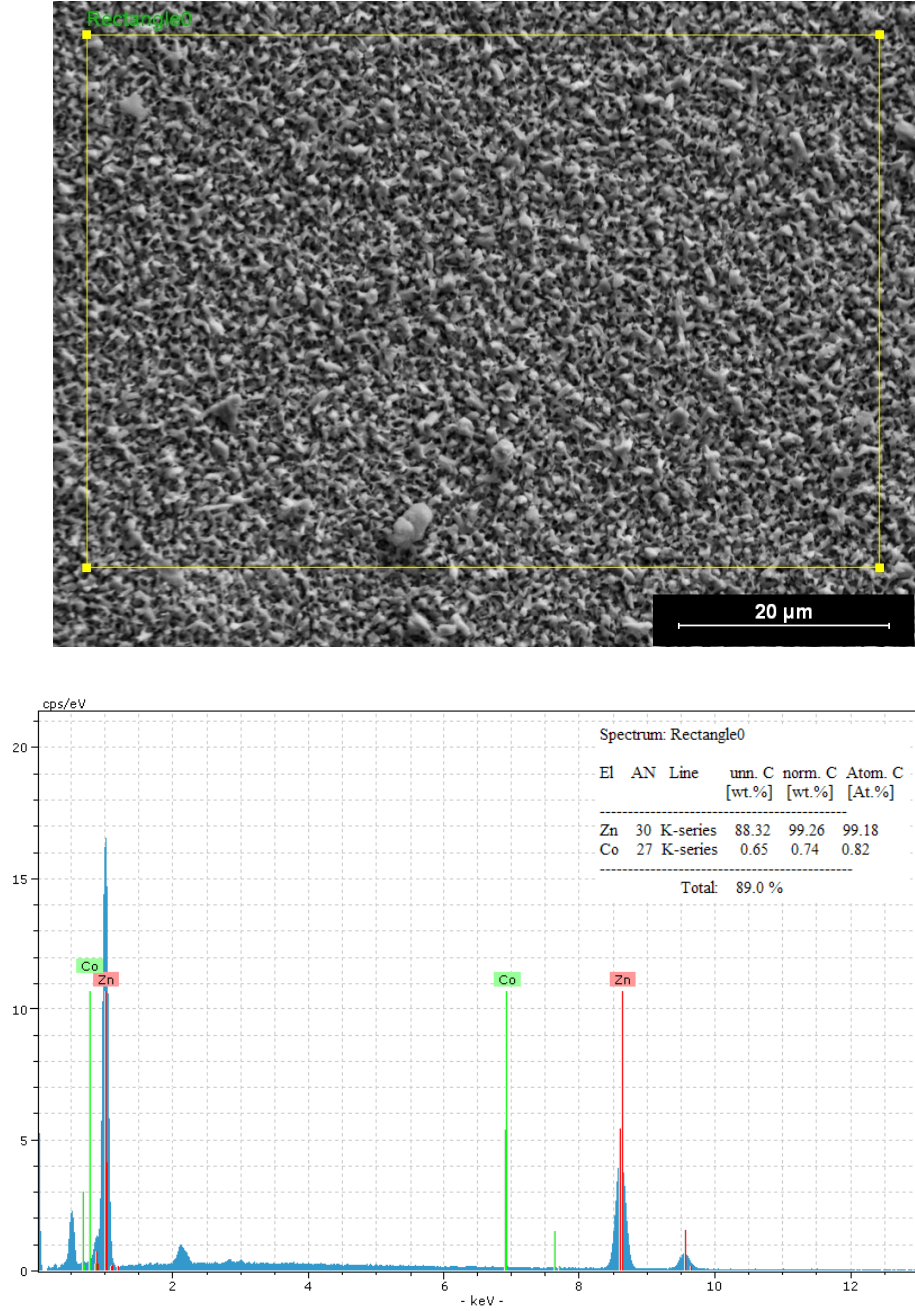
Şekilden de anlaşılacağı gibi, her üç farklı sıcaklıkta da, tüm oksit bileşiklerine ait taneler; kesit üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde dağılmıştır. Tüm fotoğraflarda taneler arasında belirli bir gözenekliliğin bulunduğu görülmektedir. Bununla birlikte fotoğraflardan sinterleme işleminin başarılı olduğu ve tüm oksitli tanelerin birbirlerine iyi bir şekilde tutundukları anlaşılmaktadır. Ayrıca bazı küçük tanelerin birbirleriyle kenetlenerek tek ve iri bir tane görünümüne sahip oldukları sonucu da ortaya çıkmaktadır. 900 °C'de taneler arası bağ ve kenetlenmenin az olduğu, 1100 °C'de tanelerin kesmen ergime göstererek birleştikleri, 1300 °C'de ise, ergime etkilerinin yanısıra taneler arasında güçlü bir kenetlenme ve bağlanma ortaya çıkmış ve ayrıca belirgin bir tane irileşmesi görülmüştür.



Şekil 7.13. % 1,0 kobalt katkılı ZnO'in 900 (a); 1100 (b); 1300 (c) °C' de sinterlenmiş SEM fotoğrafları (sinterleme süresi üç saat)

7.5.1. % 1,0 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin EDS Analizi Sonuçları

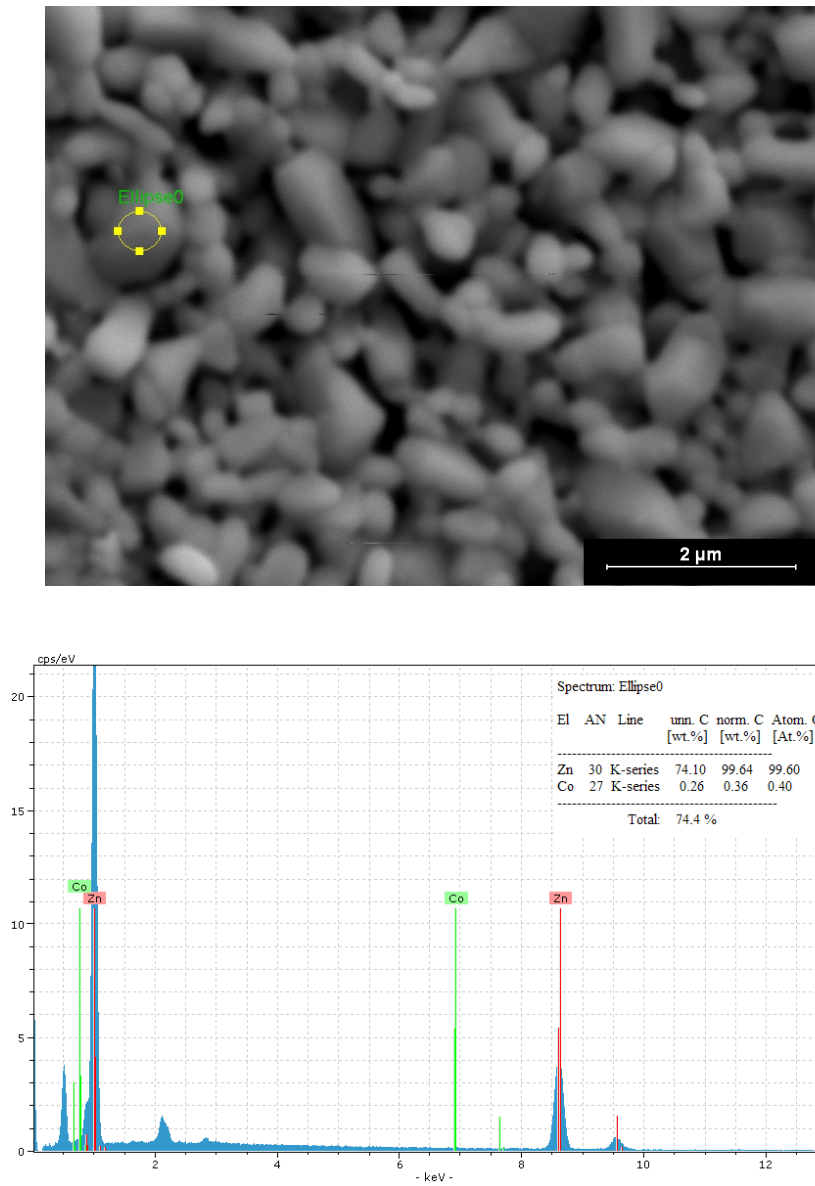
Üretilen % 1,0 kobalt nitrat katkılı ZnO numunelerin analiz sonuçlarının alınması ve katkı bileşiği kobalt nitrattan oluşan kobalt oksitin mikroyapıdaki dağılımını anlamak amacıyla, EDS çalışmaları yapılmıştır. Noktasal analiz bölge taranması şeklinde alınmıştır. Kobalt nitrat katkı oranı öncekilere göre daha yüksek CoO/Co₃O₄-ZnO karışımının, 900 °C’ de sinterlendikten sonraki yapısının görünümü ve bölgesel analiz çalışması sonuçları Şekil 7.14’de verilmiştir.



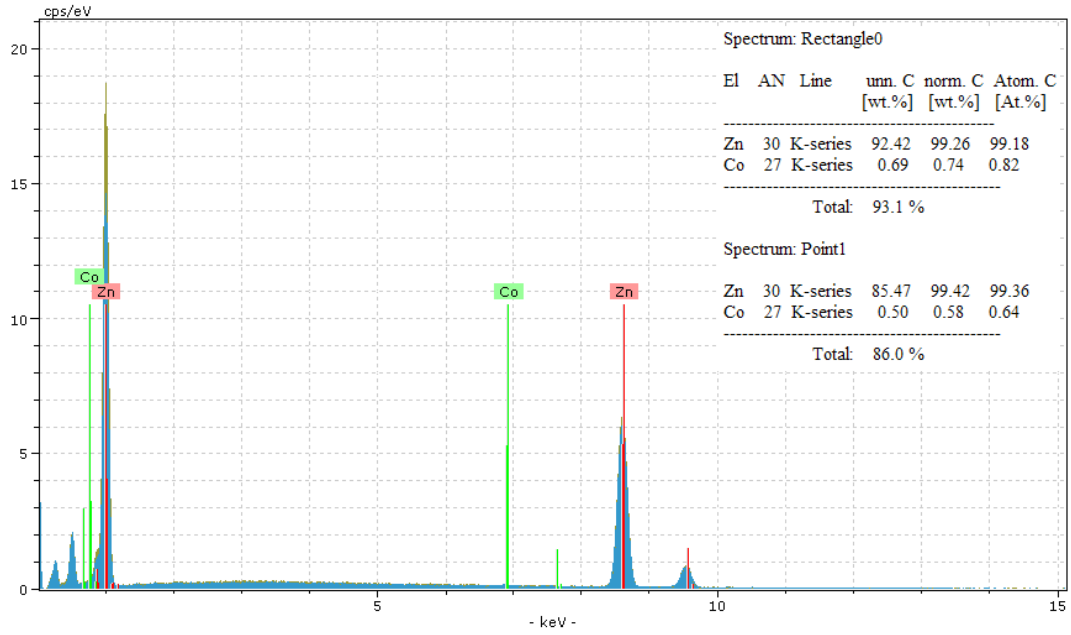
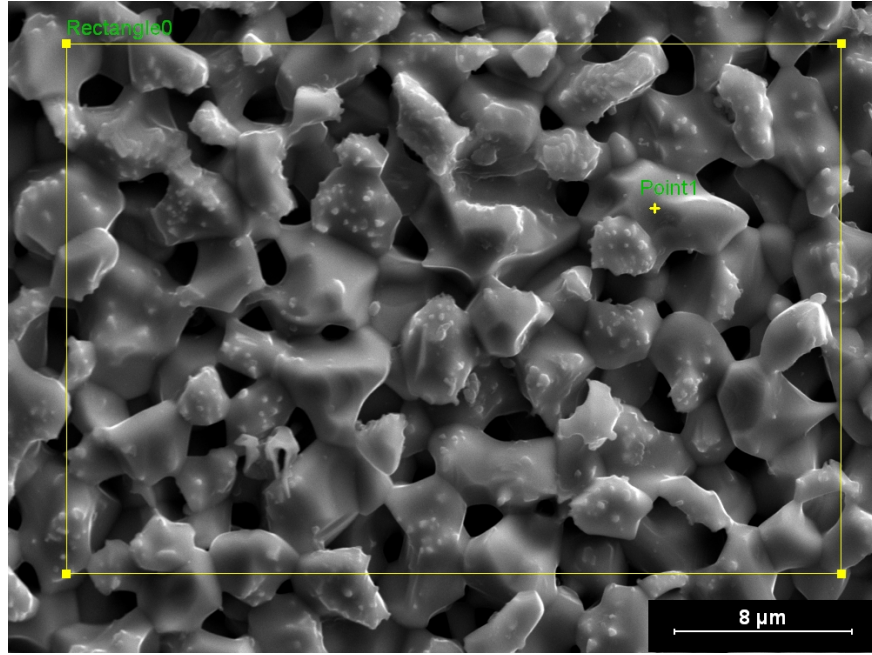
Şekil 7.14. % 1,0 kobalt katkılı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

Şekil 7.14'deki mikroyapı resminden ve EDS analizinden de anlaşılabacağı gibi; düşük çalışma sıcaklığı seçilmesine karşın, çinko ve kobalt oksit bileşiklerinin tüm kesitte dengeli homojen bir dağılım gösterdikleri, sinterleşmenin daha düşük katkı oranlarında elde edilenlere göre daha iyi gerçekleştiği ve gözenekliliğin belirgin ölçülerde azaldığı dikkat çekmektedir.

Şekil 7.15'de, % 1,0 kobalt katkılı ZnO taneciklerinin 1100 °C'de üç saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen sinterlenmiş ürünün SEM fotoğrafı ve seçilen bir (O) noktasından alınan EDS analizi sonucu verilmiştir. Resimde tanelerin bu sıcaklıkta irileştiği, irileşen tanelerin çinkoca zengin taneler olduğu, birbirlerine bağlı oldukları ve birleşmenin çoklu birleşme şeklinde gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 7.15. % 1,0 kobalt katkılı ve 1100 °C' de sinterlenmiş ZnO'nin EDS analiz sonuçları



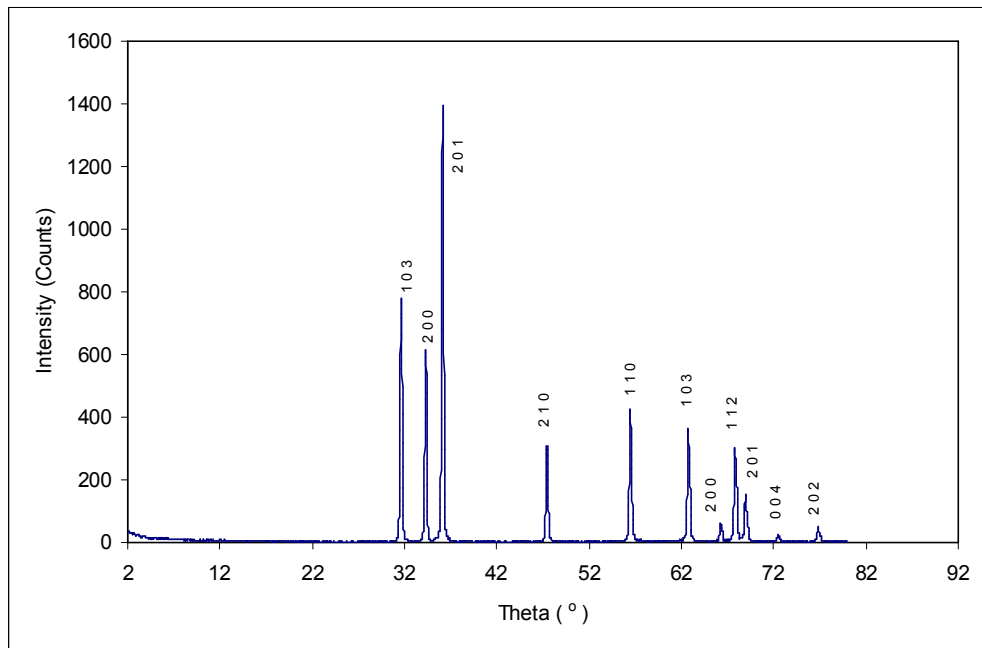
Şekil 7.16. % 1,0 kobalt katkılı ve 1300 °C’de sinterlenmiş ZnO’in EDS analiz sonuçları

Şekil 7.16’da 1300 °C’de sinterlenmiş, % 1,0 kobalt nitrat katkılı çinko oksit tanelerinin sinterlenme sonrasındaki SEM fotoğrafı ve sınırları verilen seçilmiş bölgeye ait EDS analizi sonucu verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi; bu bölgede oldukça dengeli ve güçlü bir sinterleşme gerçekleşmiş, birbiriyle kenetlenen kobalt ve çinko oksit tanecikleri sinterlenen bölge içerisinde dengeli ve homojen bir dağılım göstermişlerdir.

7.6. X-Işınları İncelemeleri

7.6.1. 900 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analizi Sonuçları

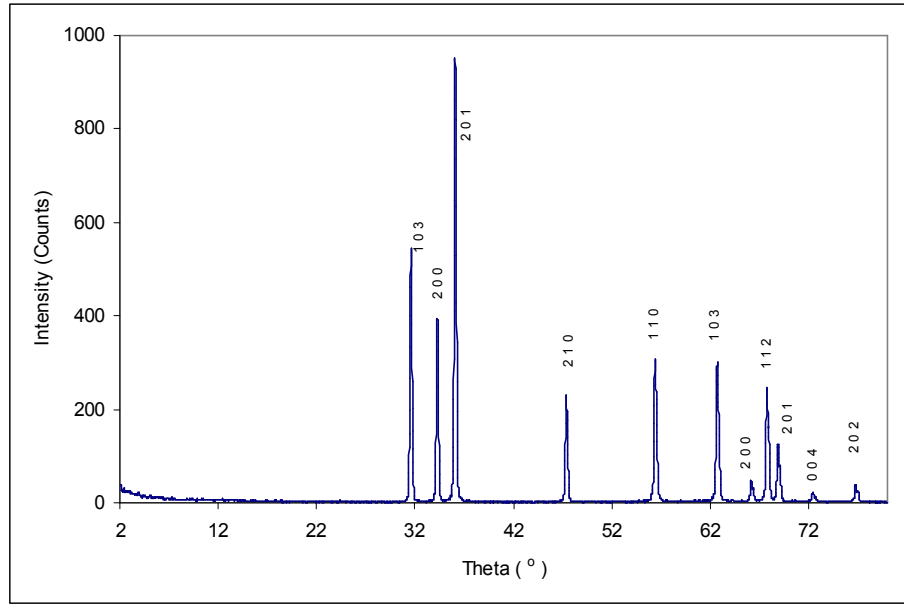
Şekil 7.17’de, % 0,06 kobalt nitrat katkı ve 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları görülmektedir. Bu grafikten farklı şiddet veya yükseklikte 11 adet pik değerlerinin varlığı dikkat çekmektedir. Bunların her biri sinterleme sonucu kristalize olmuş % 0,06 kobalt oksit ($\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$) ve çinko oksidin (ZnO) farklı modifikasyonlarıdır. En yüksek pik şiddeti 3 numaralı pik olup 1387 değerinde, en düşük pik şiddeti ise 10 numaralı pik olup değeri 49 dur.



Şekil 7.17. % 0,06 kobalt katkı, 900 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları

7.6.2. 1100 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Nitrat Katkılı Çinko Oksidin XRD Analizi Sonuçları

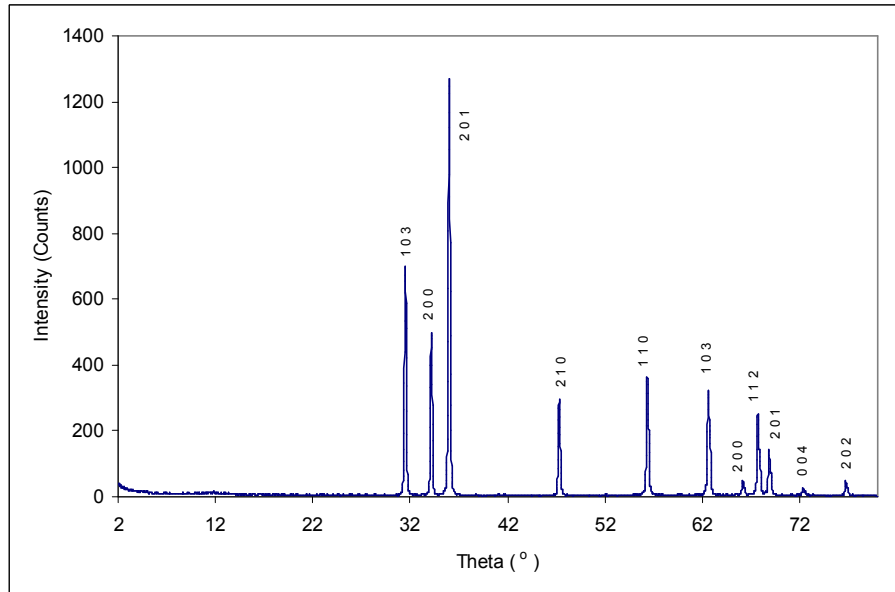
Şekil 7.18’de % 0,06 kobalt nitrat katkısı yapılmış ve 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları görülmektedir. Bu grafikten farklı şiddet veya yükseklikte Şekil 7.17’de olduğu gibi, yine 11 adet pik elde edilmiştir. Ancak sinterleme sıcaklığının farklı olması nedeniyle pik şiddetleri farklı çıkmıştır. Söz konusu pikler sinterleme sonucu kristalize olmuş % 0,06 kobalt nitrat katkı ZnO’in farklı modifikasyonlarına aittir. En yüksek pik şiddeti, 3 numaralı pikte 1094 ve en düşük pik şiddeti de 10 numaralı pikte 18 olarak elde edilmiştir. Buradan anlaşılabileceği gibi içerik itibarıyla aynı, fakat sinterleme sıcaklığı farklı olan her iki malzemede de benzer, fakat şiddetleri farklı pikler elde edilmiştir.



Şekil 7.18. % 0,06 kobalt nitrat katkılı, 1100 °C’ de sinterlenmiş ZnO’nin XRD analiz sonuçları

7.6.3. 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analizi Sonuçları

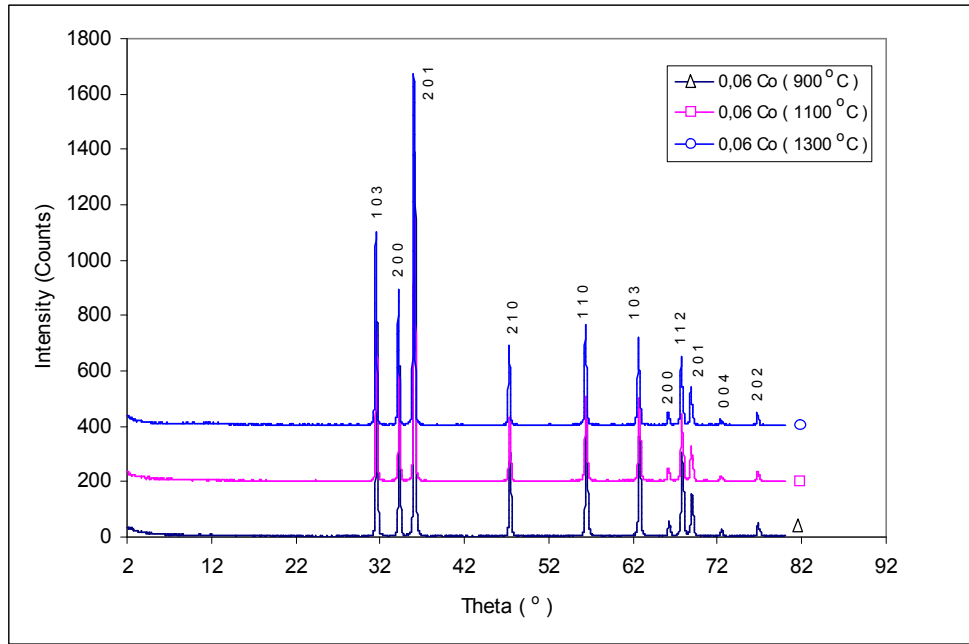
Şekil 7.19’da içerik itibariyle aynı ancak sadece sinterleme sıcaklığı farklı 1300 °C olan numunenin XRD sonuçları görülmektedir. Yine bu numunede de yukarıdaki numunelerde olduğu, şiddetleri farklı aynı sayıda pikler elde edilmiştir. En yüksek pik, 3 numaralı pik olup değeri 1265; en düşük pikse 10 numaralı pik olup, şiddeti 21’ dir.



Şekil 7.19. % 0,06 kobalt katkılı ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’nin XRD analiz sonuçları

7.6.4. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0.06 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 7.20’de % 0,06 kobalt nitrat katkılı ZnO’in 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş numunelerin XRD analizi sonuçları ve XRD piklerine denk gelen ZnO’ in oluşturduğu kafes düzlemlerine ait “hkl” Miller indis değerleri verilmiştir. Sonuçlardan anlaşılabileceği gibi farklı sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemlerinin numunelerde yeni bir faz ya da bileşiğin oluşmasına neden olmadığı görülmektedir. Yukarıda da açıklandığı gibi, yalnızca pik şiddetlerinde bir miktar değişiklik olduğu gözlenmektedir. Örneğin, % 0,06 kobalt nitrat katkılı ZnO’in 3 nolu pikinin şiddeti 1387 iken, 1100 °C’de sinterlenmiş ZnO’in 3 nolu pikinin şiddeti 1094 ve 1330 °C’de sinterlenmiş ZnO’in 3 nolu pikinin şiddeti de 1265 değerine yükselmiştir. Başka bir ifadeyle, yapılan sinterleme işlemleri pik şiddet veya yüksekliklerinde değişime sebep olmuştur. Yani sinterleme işlemleri kobalt katkılı ZnO’in farklı modifikasyonlarının azalıp çoğalmasına yol açmıştır.



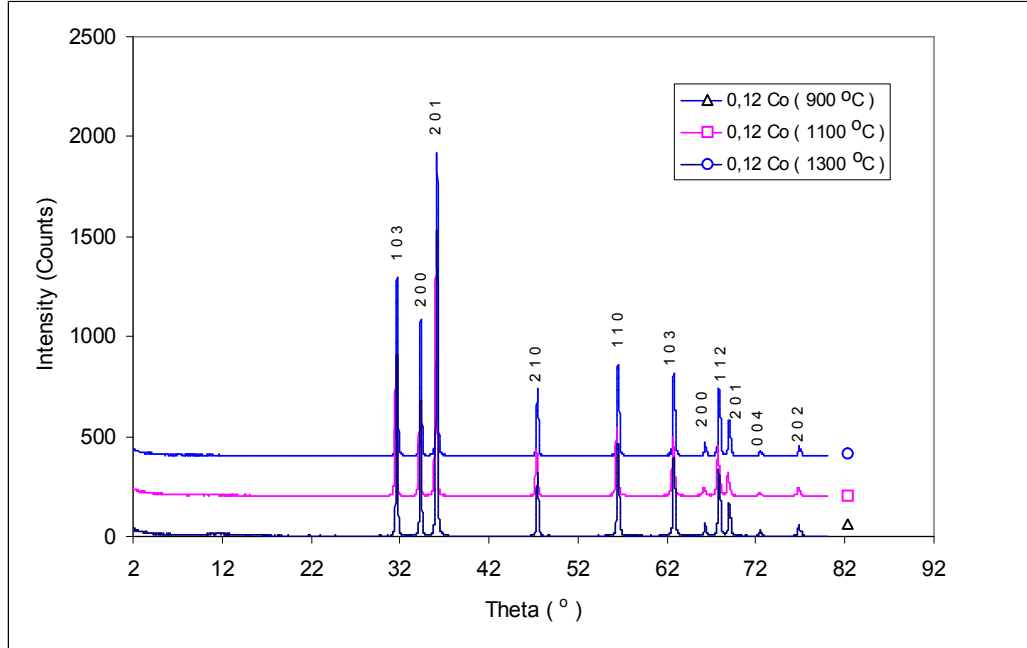
Şekil 7.20. % 0,06 kobalt katkılı, 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları

7.7. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0.12 Kobalt Katkılı Çinko Oksitin XRD Analiz Sonuçları

Şekil 7.21’de 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş % 0.12, kobalt nitrat katkılı sinterlenmiş numunelerin XRD analizi sonuçları görülmektedir. Şekillerden, farklı sinterleme sıcaklıklarının çeşitli yükseklik veya şiddette farklı piklerin oluşmasına neden olduğu

anlaşılmaktadır. Örneğin, 900 °C’ de üç saat süreyle sinterlenmiş % 0.12 kobalt nitratlı numunede en yüksek pik yüksekliği 1529 iken, 1100 °C’ de üç saat süreyle sinterlenmiş numunede en yüksek pik yüksekliği 1234, 1300 °C’ de sinterlenmiş numunede ise en yüksek pik yüksekliği 1518’ dir. Söz konusu pike isabet eden ‘hkl’ değerleri (201) şeklinde olup tüm sinterleme sıcaklıklarında durum aynı olmuştur. Diğer piklerde de farklı sinterleme sıcaklıkları için durum aynıdır. Yani pik şiddetlerinde farklılık mevcut olup, piklerin kristal kafes düzlemlerinde herhangi bir farklılık ortaya çıkmamıştır. Örneğin bir numaralı pik için tüm sinterleme sıcaklıklarında ‘hkl’ değerleri 103 olup, pik şiddetleri 900 °C’ de sinterlenmiş numunede 908, 1100 °C’ de sinterlenmiş numunede 736, 1300 °C’ de sinterlenmiş numunede ise 890’ dir. % 0.60 ve % 1.0 kobalt nitrat katkı ZnO numunelerinin 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş durumunda elde edilen XRD sonuçları da bu bulgulara büyük bir uyum ve paralellik göstermektedir (Şekil 7.21, 7.22 ve 7.23).

XRD çalışmalarındaki pik şiddetlerinin sinterleme sıcaklıkları ile değişmesinin yanında, malzemelerin kobalt içeriği ile de belli ölçülerde değişmektedir. Örneğin, Şekil 7.20’de % 0,06 kobalt nitrat katkı ZnO’nun XRD analizi çalışması sonucu elde edilen pik yükseklikleriyle Şekil 7.21’de görülen % 0,12 kobalt nitrat katkı ZnO’nun pik yükseklikleri arasında da farklılıklar vardır. Yine, % 0,06 kobalt nitrat katkı 900 °C’de sinterlenmiş numunenin maksimum pik yüksekliği 1094 iken, % 0,12 kobalt nitrat katkı 900 °C’de sinterlenmiş numunenin maksimum pik yüksekliği 1529 olarak elde edilmiştir. Buradan da, farklı kobalt katkısı ve farklı sinterleme sıcaklıklarının pik yüksekliklerinde veya şiddetlerinde etkili oldukları anlaşılmaktadır.

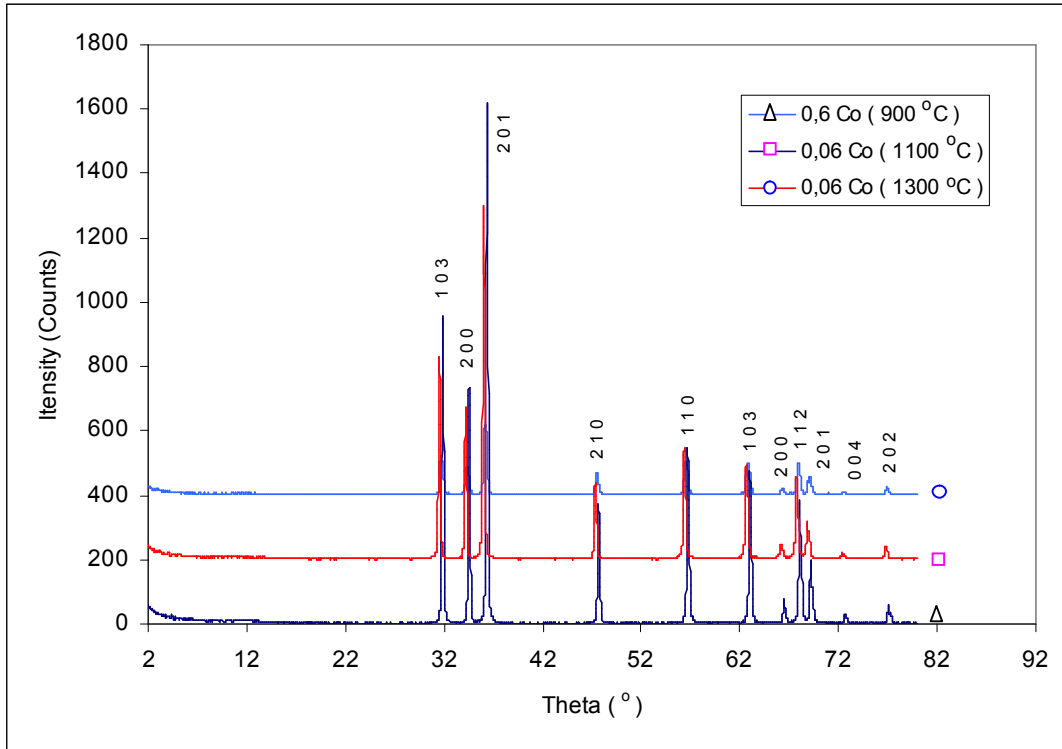


Şekil 7.21. % 0,12 kobalt katkı; 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları

7.8. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 0,6 Kobalt Katkılı Çinko Oksit’in XRD Analiz Sonuçları

Şekil 7.22’de 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş % 0.60 kobalt nitrat katkı ZnO’lerin XRD analizi sonuçları görülmektedir. Grafikten, ZnO içerisindeki Co miktarının artmasıyla ve farklı sinterleme sıcaklıklarına göre bazı fazlara tekabül eden piklerin kaybolduğu görülmektedir. Örneğin, Şekil 7.22’de görülen XRD grafiğinde Theta 72° ‘de, 900 °C’de sinterleme sonucu oluşan pik 1100 °C sinterleme sıcaklığında zayıflamış, 1300 °C sinterleme sıcaklığında ise tamamen kaybolmuştur. Aynı grafik üzerinde Theta 67° ‘de bulunan pik için de aynı durum söz konusudur. Fakat bu defa pik tamamen kaybolmamış bir miktar zayıflamıştır.

Diğer numunelerde olduğu gibi yine bu numunelerde de pik yükseklikleri sinterleme sıcaklıklarının değişmesi ile artmış veya azalmıştır.



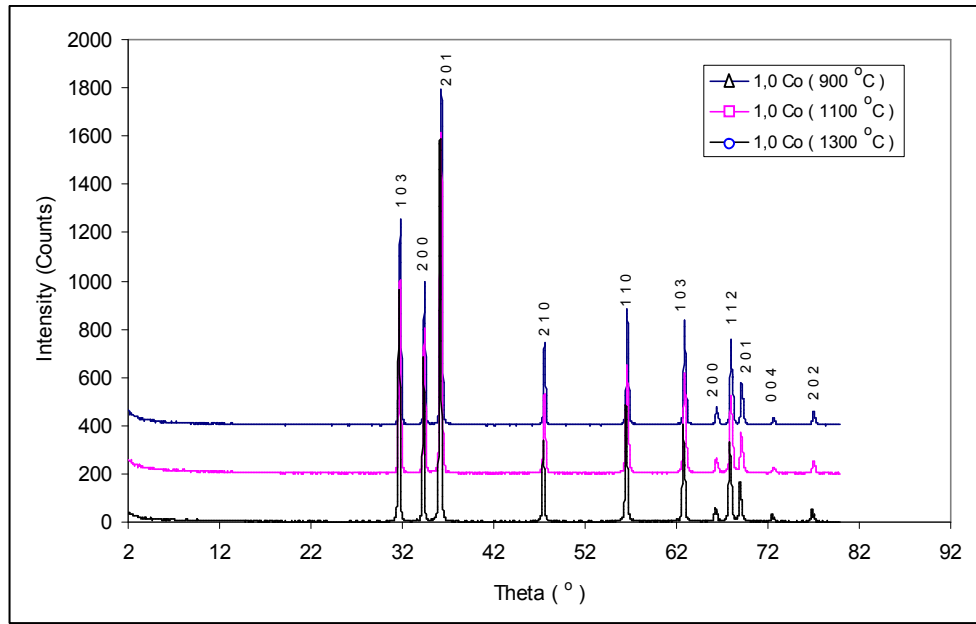
Şekil 7.22. % 0,6 kobalt katkı; 900, 1100 ve 1300 °C de sinterlenmiş ZnO’in XRD analiz sonuçları

7.9. 900, 1100 ve 1300 °C’ de Sinterlenmiş % 1,0 Kobalt Katkılı Çinko Oksit’in XRD Analiz Sonuçları

Şekil 7.23’de 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş % 1,0 kobalt nitrat katkı sinterlenmiş numunelerin XRD analizi sonuçları görülmektedir. Grafikten, % 0,6 içerikli numune de meydana gelen olay yani ZnO içerisindeki Co miktarının artmasıyla ve farklı sinterleme

sıcaklıklarına göre bazı fazlara tekabül eden piklerin kaybolması bu malzemelerde oluşmamış ancak bir miktar değişim gözlenmiştir. Örneğin, Şekil 7.23’de görülen XRD grafiğinde Theta 72° ‘de, 900 °C’de sinterleme sonucu oluşan pik 1100 °C sinterleme sıcaklığında zayıflamış, 1300 °C sinterleme sıcaklığında ise tamamen kaybolmamış varlığını muhafaza etmiştir. Aynı grafik üzerinde Theta 67° ‘de bulunan pik için de aynı durum söz konusudur. Bu defada pik tamamen kaybolmamış bir miktar zayıflamıştır.

Diğer numunelerde olduğu gibi yine bu numunelerde de pik yükseklikleri sinterleme sıcaklıklarının değişmesi ile artmış veya azalmıştır.



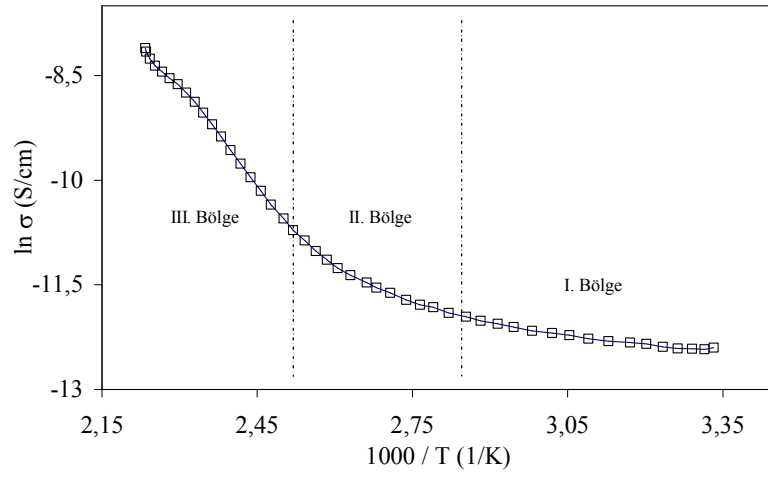
Şekil 7.23. 900, 1100 ve 1300 °C’ de sinterlenmiş % 1,0 kobalt katkılı ZnO’nin XRD sonuçları

7.10. Kobalt Nitrat katkılı Çinko Oksitin Sıcaklığa bağlı İletkenlik Sonuçları

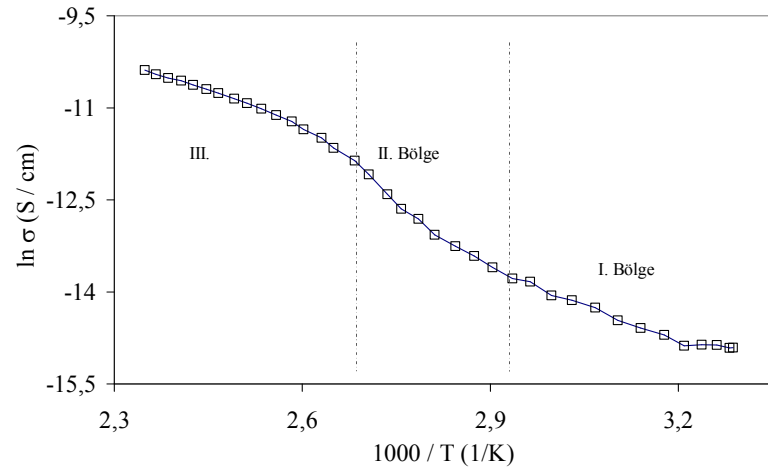
Bu kısımda çinko oksite dört farklı oranda kobalt nitrat katılarak elde edilen ve üç farklı sıcaklıkta üçer saatlik eşit sürelerde sinterlenen numunelerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir.

7.10.1. Çinko Oksite % 0,06 Kobalt Katkılı Numunenin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Sonuçları

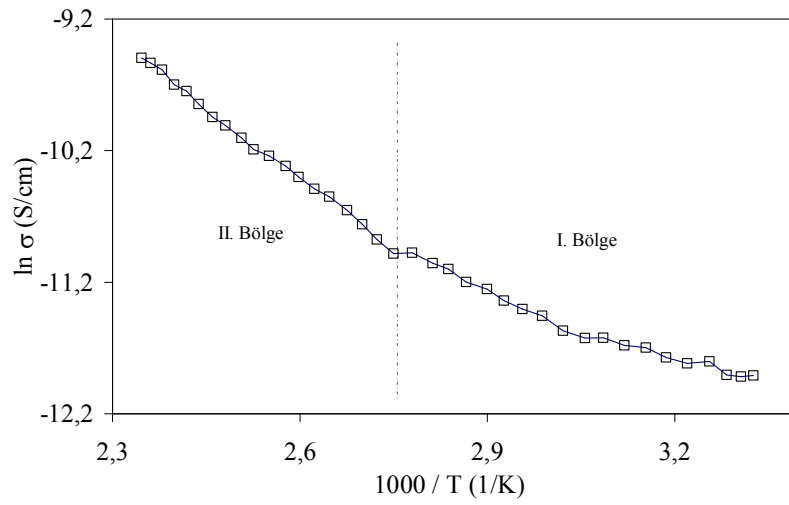
Sinterleme sıcaklığının iletkenliğe etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla % 0,06 kobalt nitrat katkılı 900, 1100 ve 1300 °C’lerde üç saat süreyle sinterlenen ZnO’nin 0-150 °C’ aralığında iletkenlik-sıcaklık grafikleri Şekil 7.24 a, b, c’de verildi.



a)



b)



c)

Şekil 7.24. % 0,06 kobalt katkılı numunenin sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları

900 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin iletkenlik eğrisi iki lineer bölge göstermektedir. Bu bölgelerin eğimlerinden yararlanılarak I. ve II. bölgeler için aktivasyon enerjisi sırasıyla 0,78 eV ve 0,32 eV olarak bulundu.

1100 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin iletkenlik grafiği Şekil 7.24 b’de verildi. Bu numunenin iletkenlik grafiği üç lineer bölge göstermektedir. Her bir bölge için aktivasyon enerjisi sırasıyla 0,35 eV, 0,7 eV ve 0,31 eV olarak bulundu.

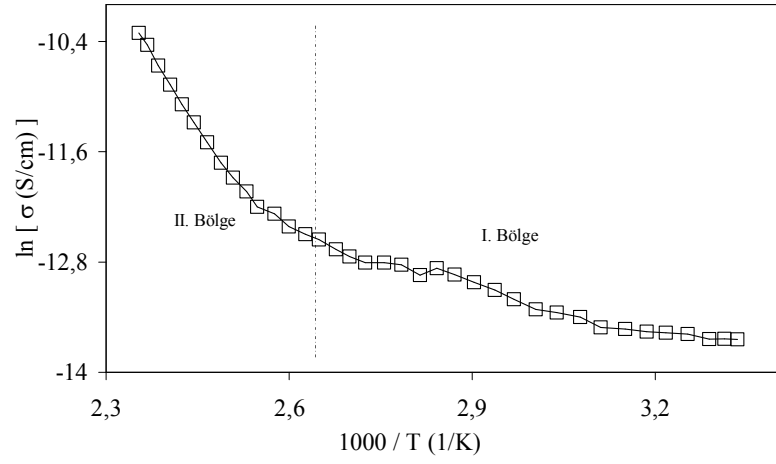
1300 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği Şekil 7.24 c’de görüldüğü gibidir. Bu numunenin iletkenlik grafiğini düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki farklı bölge şeklinde inceleyebiliriz. Bu grafiğe göre numunenin iletkenliğinin düşük 900 °C’de sinterlenen numunenin aksine hızlı bir şekilde arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha az bir artışın olduğu görülmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,15 eV, yüksek sıcaklık bölgesi için 0,32 eV olarak hesaplanmıştır.

7.10.2. Çinko Oksite % 0,12 Kobalt Katkılı Numunenin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Sonuçları

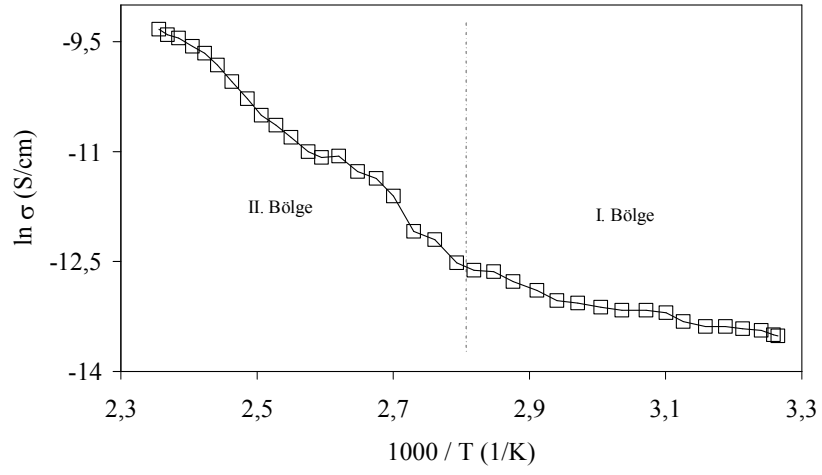
Sinterleme sıcaklığının iletkenliğe etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla % 0,12 kobalt nitrat katkılı 900, 1100 ve 1300 °C’lerde üç saat süreyle sinterlenen ZnO’nin 0-150 °C aralığında ordinatı logaritmik ($\ln \sigma$)’nın ve absisi $10^3/T$ ’ye olacak şekilde çizilen iletkenlik grafikleri Şekil 7.25 a, b, c’de görüldüğü gibidir.

900 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği Şekil 7.25 a’da görüldüğü gibidir. Bu numunenin iletkenlik grafiğini düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki farklı bölge şeklinde incelemek mümkündür. Elde edilen grafiğe göre; numunenin iletkenliğinin düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha az bir artışın söz konusu olduğu görülmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,89 eV ve yüksek sıcaklık bölgesi için 0,14 eV olarak hesaplanmıştır. İncelenen bu numunede de, iletkenliğinin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı bir tükenme bölgesine rastlanılmamıştır.

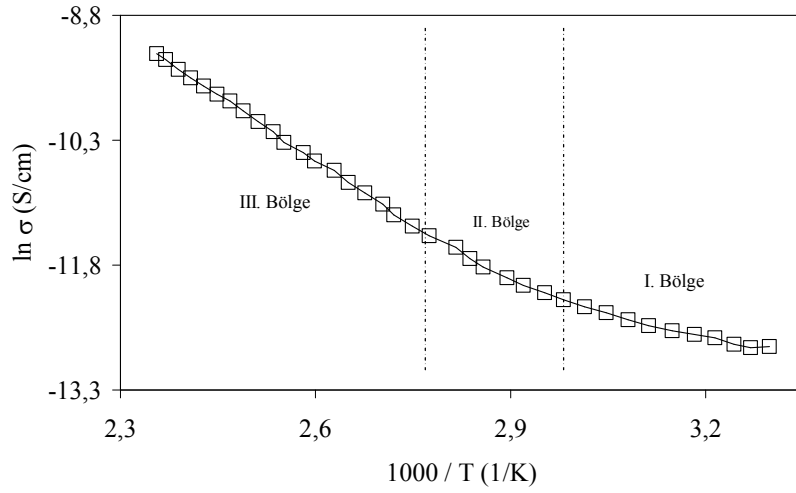
1100 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği Şekil 7.25 b’de görüldüğü gibidir. Bu numunenin iletkenlik grafiğini de, bir önceki numunede de olduğu gibi, yine düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki farklı bölge şeklinde incelemek mümkündür. Elde edilen grafiğe göre, numunenin iletkenliğinin düşük 900 °C’de sinterlenen numunenin aksine hızlı bir şekilde arttığı, orta ve yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha az bir artışın olduğu görülmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,17 eV, ve yüksek sıcaklık bölgesi için 0,62 eV olarak hesaplanmıştır.



a)



b)



c)

Şekil 7.25. % 0,12 kobalt katkılı numunede iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi

1300 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği düşük, orta ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere üç farklı bölge şeklinde incelendiğinde, numunelerin iletkenliklerinin düşük sıcaklıklarda yavaş bir şekilde arttığı, orta ve yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha yüksek bir artışın olduğu görülmektedir (Şekil 7.25 c). Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,44 eV, yüksek sıcaklık bölgesi için 0,17 eV olarak hesaplanmıştır.

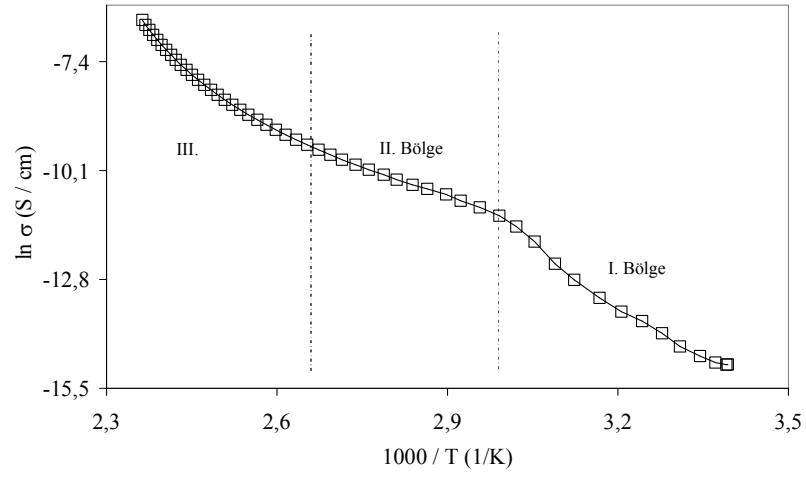
7.10.3. Çinko Oksite % 0,6 Kobalt Katkılı Numunenin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Sonuçları

Sinterleme sıcaklığının iletkenliğe etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla % 0,6 kobalt nitrat katkılı 900, 1100 ve 1300 °C’lerde üç saat süreyle sinterlenen ZnO’in 0-150 °C aralığında ordinatı logaritmik ($\ln \sigma$)’nın ve apsisi $10^3/T$ ’ye olacak şekilde çizilen iletkenlik grafikleri Şekil 6.26 a, b, c’de görüldüğü gibidir.

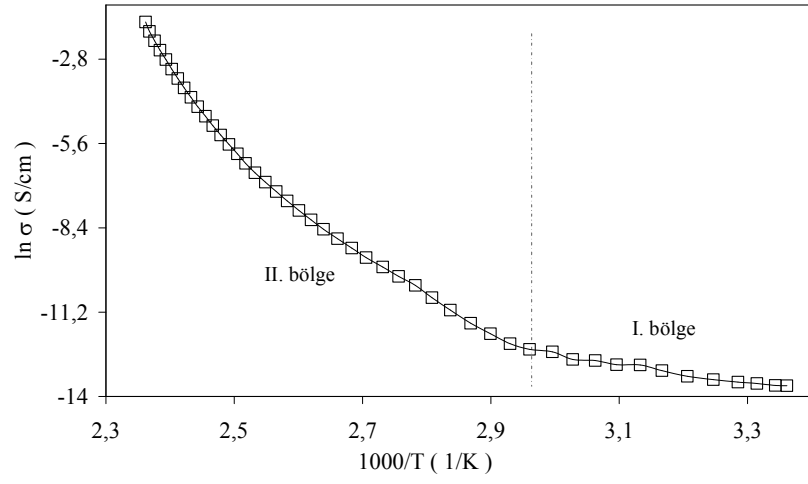
900 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği Şekil 7.26 a’da görüldüğü gibidir. Bu numunenin iletkenlik grafiğini düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki farklı bölge şeklinde incelemek mümkündür. Elde edilen grafiğe göre; numunenin iletkenliğinin düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha az bir artışın söz konusu olduğu görülmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,24 eV ve yüksek sıcaklık bölgesi için 0,95 eV olarak hesaplanmıştır. İncelenen bu numunede de, iletkenliğinin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı bir tükenme bölgesine rastlanılmamıştır.

1100 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği düşük, orta ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere üç farklı bölge şeklinde incelendiğinde, numunelerin iletkenliklerinin düşük sıcaklıklarda yavaş bir şekilde arttığı, orta ve yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha yüksek bir artışın olduğu görülmektedir (Şekil 7.26 c). Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,55 eV, orta sıcaklık bölgesi için – 0,22 eV ve yüksek sıcaklık bölgesi için 0,57 eV olarak hesaplanmıştır.

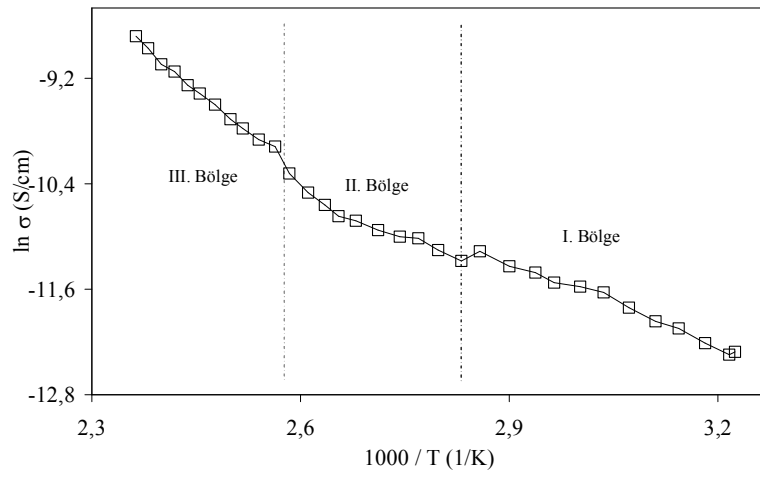
1300 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunenin grafiği Şekil 7.26 b’de görüldüğü gibidir. Bu numunenin iletkenlik grafiğini de, bir önceki numunede de olduğu gibi, yine düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki farklı bölge şeklinde incelemek mümkündür. Elde edilen grafiğe göre, numunenin iletkenliğinin düşük 900 °C’de sinterlenen numunenin aksine hızlı bir şekilde arttığı, orta ve yüksek sıcaklıklarda ise iletkenlikte daha az bir artışın olduğu görülmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak düşük sıcaklık bölgesi için aktivasyon enerjisi 0,22 eV, ve yüksek sıcaklık bölgesi için 0,58 eV olarak hesaplanmıştır.



a)



b)



c)

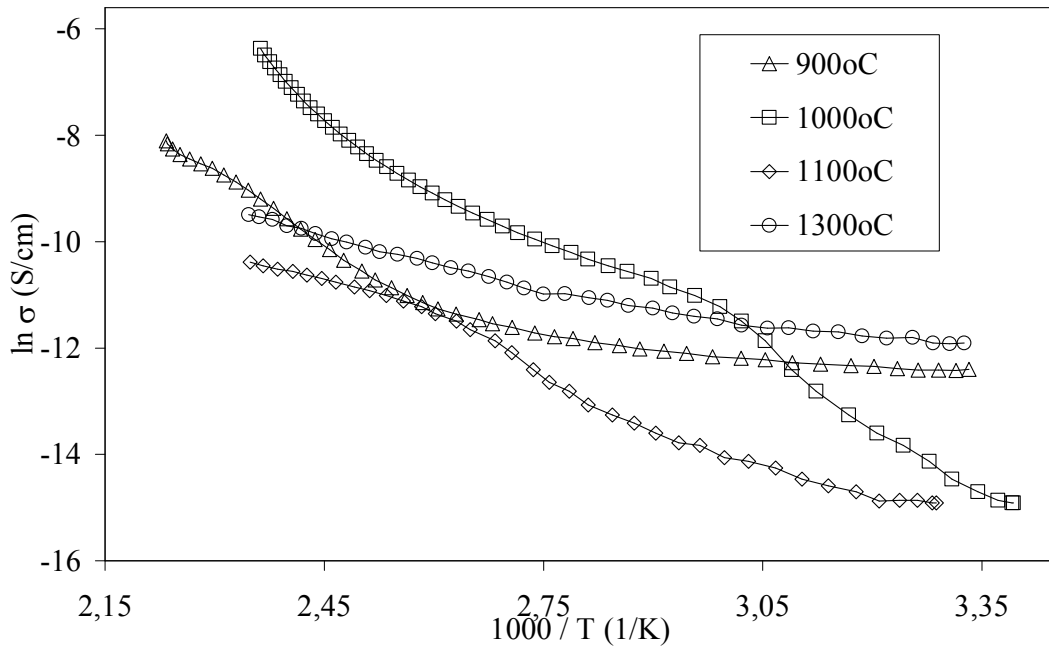
Şekil 7.26. % 0,6 kobalt katkılı numunede iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi

7.11. Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi

Farklı sinterleme sıcaklıklarının numunelerin iletkenliklerine nasıl etki ettiğinin anlaşılması amacıyla aynı orandaki Co içerikli numunelerin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

7.11.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Numunede Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi

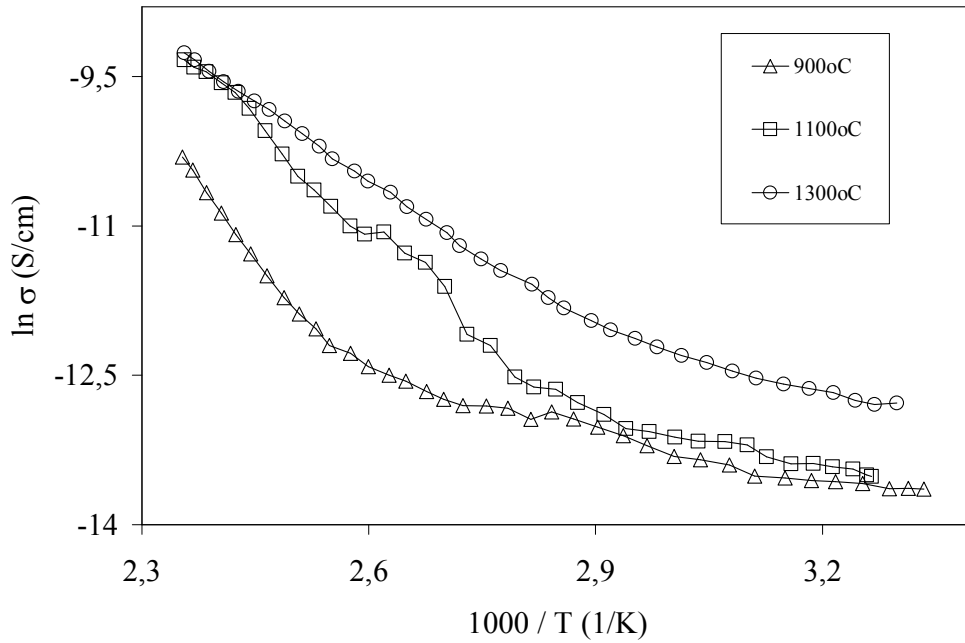
Şekil 7.28’de, 900, 1100, 1300 °C’de sinterlenerek elde edilen % 0,06 Co içerikli numunelerin oda sıcaklığından 150 °C’ye kadar olan sıcaklıktaki iletkenlik sonuçları görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı gibi normal atmosfer şartlarında 900 °C’de sinterlenen ZnO’in iletkenliği en üst seviyededeyken, 1300 °C’de sinterlenen numunenin iletkenliği biraz daha düşük 1100 °C’de sinterlenen numunenin iletkenliği ise en düşük seviyededir. Ortam sıcaklığının yükselmesiyle 1300 °C’de sinterlenen numunenin iletkenliğinin en yüksek, 900 °C’de sinterlenen numune daha düşük, 1100 °C’de sinterlenen numunenin iletkenliği ise en düşük değerdedir.



Şekil 7.28. % 0,6 Co katkılı numunede sinterleme sıcaklığına bağlı iletkenlik sonuçları

7.11.2. % 0,12 Kobalt Katkılı Numunede Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi

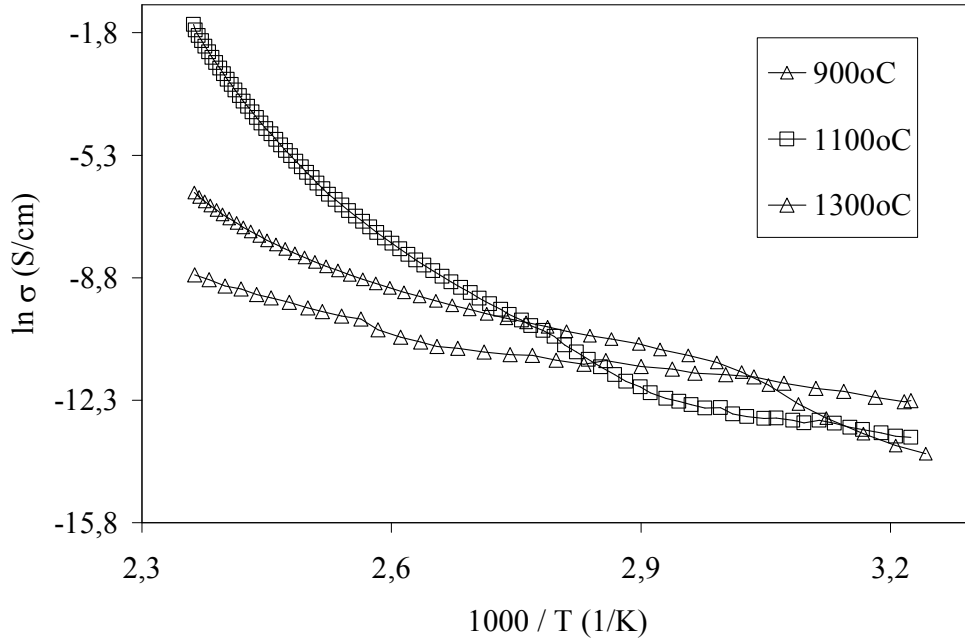
Şekil 7.29'da, 900, 1100, 1300 °C'de sinterlenerek elde edilen % 0,06 Co içerikli numunelerin oda sıcaklığıyla 150 °C iletkenlik sonuçları görülmektedir. Grafikten, en yüksek sinterleme sıcaklığı (yaşlandırma) yani 1300 °C'de yaşlandırılan numunenin 150 °C'ye kadar olan tüm sıcaklıklarda iletkenliği en yüksek, hemen bundan sonra 1100 °C'de yaşlandırılan numunenin iletkenliği bir alt seviyede iken en düşük iletkenliğe sahip olan numune 900 °C'de sinterlenen numunedir. Buradan, % 0,12 Co katkılı numunelerde yaşlandırmanın iletkenliğe olumlu bir etki yaptığı anlaşılmaktadır.



Şekil 7.29. % 0,12 Co katkılı numunede sinterleme sıcaklığına bağlı iletkenlik sonuçları

7.11.3. % 0,6 Kobalt Katkılı Numunede Sinterleme Sıcaklığının İletkenliğe Etkisi

Şekil 7.30'da, 900, 1100, 1300 °C'de sinterlenerek elde edilen % 0,6 Co katkılı numunelerin oda sıcaklığı ile 150 °C arası sıcaklığa bağlı olarak % 0,12 Co katkılı numunelerde olduğu gibi, yaşlanmanın artırılmasıyla iletkenliğin de arttığı müşahade edilmiştir. Buna göre en yüksek iletkenlik 1300 °C' de yaşlandırılan numunede görülürken onu sırayla 1100 °C ve 900 °C'de yaşlandırılan numuneler izlemektedir.



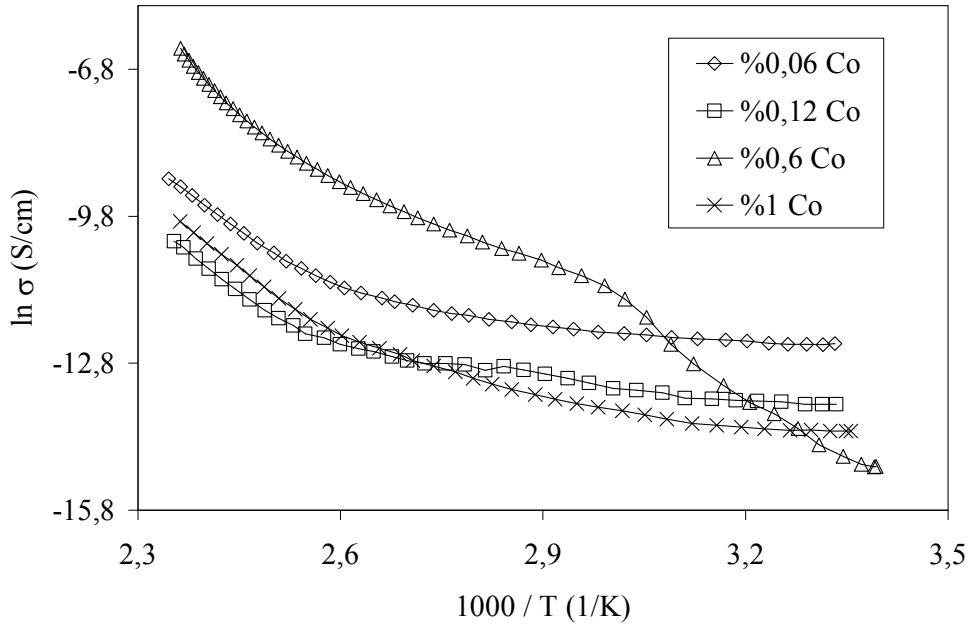
Şekil 7.30. % 0,6 Co katkılı numunede sinterleme sıcaklığına bağlı iletkenlik sonuçları

7.12. Çinko Oksite Katkılandırılan Kobalt Yoğunluğunun İletkenliğe Etkisi

Çalışmada kullanılan % 99,9 saflıktaki ZnO'e % 0,06-0,12-0,6-0,10 oranlarında Co ilave edilen ve 900 °C'de sinterlenen numunelerde Co katkı farkının iletkenliğe etkisinin anlaşılması amacıyla grafikler çizilmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıkları ve Co oranları kullanılarak elde edilen numunelerin iletkenlik sonuç ve grafikleri sırasıyla aşağıda verildiği gibidir.

7.12.1. 900 °C'de Sinterlenen Numunelerde Kobalt Katkı Oranının İletkenliğe Etkisi

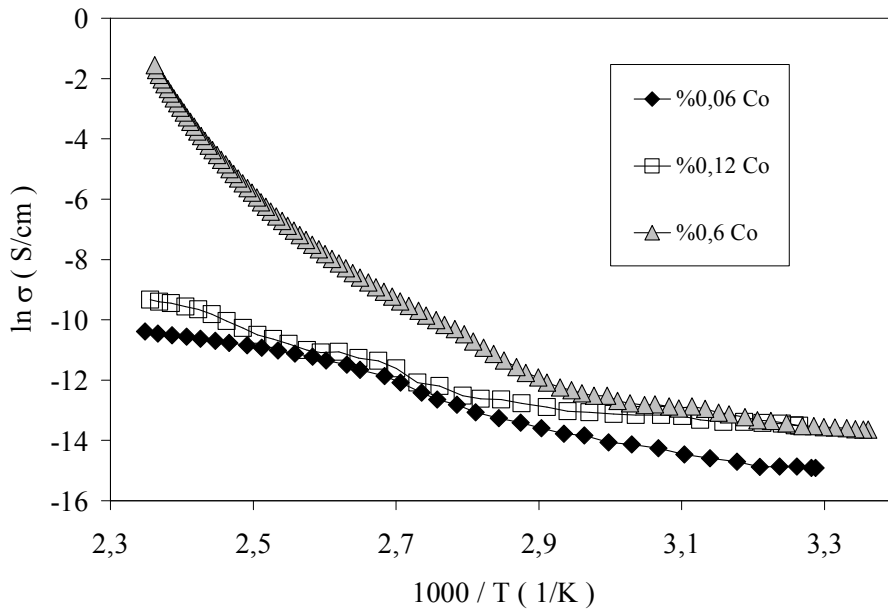
Şekil 7.31'de 900 °C sabit sıcaklıkta yaşlandırılan farklı yoğunluklu numunelere ait iletkenlik garfıği görülmektedir. Grafiğe göre %0,06 Co katkılı numune en yüksek seviyede iletkenlik gösterirken sırayla % 1, %0,12 ve %0,6 Co katkılı numuneler izlemektedir. Bu grafikten Co yüzdesi ile iletkenlik arasında herhangi bir ilişki olmadığı görülmektedir. Bunun nedeninin yaşlandırma sıcaklığının düşük olması ve numunelerde yaşlanma olayının tam gerçekleşmemesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Çünkü daha yüksek yoğunluklu diğer numunelerde sinterleme sıcaklığı ile kobalt yoğunluğu arasında doğrusal bir orantı vardır.



Şekil 7.31. 900 °C ‘de sinterlenen numunelere ait sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları

7.12.2. 1100 °C’de Sinterlenen Numunelerde Kobalt Katkı Oranının İletkenliğe Etkisi

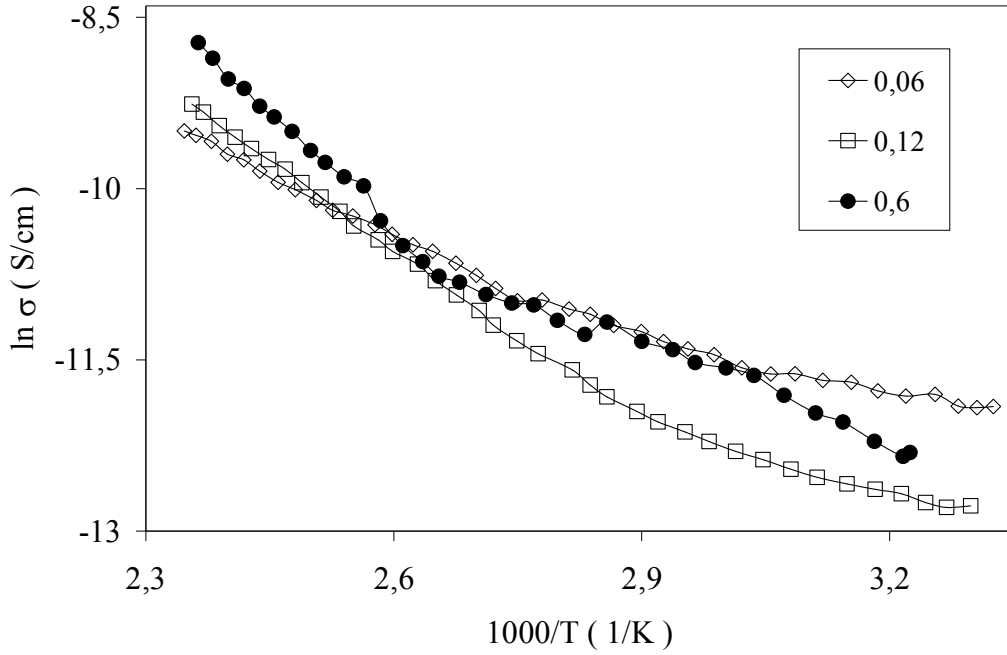
Şekil 7.32’de 1100 °C sabit sıcaklıkta yaşlandırılan farklı yoğunluklu numunelere ait iletkenlik garfıği görölmektedir. Bu grafikten % 0,06; % 0,12; % 0,6 Co katkılı tüm numunelerin iletkenliklerinin tüm ortam sıcaklıklarında çok az bir farkla birbirine eşit iletkenlik değerlerine sahip oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 7.32. 1100 °C ‘de sinterlenen numunelere ait sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları

7.12.3. 1300 °C’de Sinterlenen Numunelerde Kobalt Katkı Oranının İletkenliğe Etkisi

Şekil 7.33’de 1300 °C sabit sıcaklıkta yaşlandırılan farklı yoğunluklu numunelere ait iletkenlik garfği görölmektedir. Bu grafikten % 0,06; % 0,12; % 0,6 Co katkılı tüm numunelerin iletkenliklerinin tüm ortam sıcaklıklarında 1100 °C’de sinterlenen numunelerde olduğu gibi çok az bir farkla birbirine eşit iletkenlik değerklerine sahip oldukları görölmektedir.



Şekil 7.33. 1300 °C ‘de sinterlenen numunelere ait sıcaklığa bağılı iletkenlik sonuçları

7.13. Tanecik Büyüklüğünün Hesaplanması

X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanarak Scherrer formülü kullanılarak kristallerin tanecik büyüklüğü hesaplanabilir. Scherrer eşitliği:

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

olarak ifade edilir.

Burada D, tanecik büyüklüğü(Å), 0,94 ise, kristal şekline bağılı, Miller İndisi ve Bragg hesaplamaları sonucunda bulunan bir değerdir. θ Bragg kırılma açısı, λ kullanılan radyasyonun dalga boyu ($\lambda=1.54056 \text{ Å}$), β dikkate alınan pikin yarı maksimumundaki genişliğidir (FWHM).

Bu formüle göre yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen tanecik boyutları Tablo 7.1’de, numunelere ait aktivasyon enerjisi seviyeleri de Tablo 7.2’de gösterilmiştir.

Tablo 7.1. Tanecik boyutu hesaplamaları sonuçları

Numune adı ve sinterleme sıcaklığı (°C)	$\beta(FWHM)$	θ	$D(\text{\AA})$
% 0.06ZnO, 900	0,227	36,14	7,90
% 0.06ZnO, 1100	0,226	36,08	7,93
% 0.06ZnO, 1300	0,372	36,16	4,82
% 0.12ZnO, 900	0,211	36,14	8,50
% 0.12ZnO, 1100	0,228	35,96	7,85
% 0.12ZnO, 1300	0,213	36,16	8,42
% 0.6ZnO, 1300	0,372	36,16	4,82
% 0.6ZnO, 1100	0,228	36,02	7,85

Tablo 7.2. Numunelere ait aktivasyon enerjisi seviyeleri

Numune adı ve sinterleme sıcaklığı (°C)	Eşik Enerjisi (eV)		
	I. Bölge	II. Bölge	III. Bölge
% 0.06ZnO, 900	0,78	0,32	-
% 0.06ZnO, 1100	0,35	0,7	0,31
% 0.06ZnO, 1300	0,15	0,32	-
% 0.12ZnO, 900	0,89	0,14	-
% 0.12ZnO, 1100	0,17	0,62	-
% 0.12ZnO, 1300	0,44	0,17	-
% 0.6ZnO, 900	0,24	0,95	-
% 0.6ZnO, 1100	0,55	0,22	0,57
% 0.6ZnO, 1100	0,22	0,58	-

7.14. Kobalt Katkılı Çinko Oksit Numunelerde Elektriksel Alan(E) – Akım Yoğunluğu(J) Karakteristikleri

Yarıiletkenlerde doğrusal olmayan akım–gerilim karakteristiği doğrusal olmayan elektriksel alanın olduğu anlamına gelir. Bu bölümde farklı bölgelere ait elektriksel alan değerlerinin nasıl bulunduğu açıklanacaktır. Doğrusal olmayan akım – gerilim ilişkisinin belirlenmesi için aşağıdaki formülden yararlanılmıştır:

$$J = \left(\frac{E}{C} \right)^{\alpha} \quad (7.1)$$

Buradaki J değeri akım yoğunluğunu, E elektrik alanını ve α 'da lineersizlik katsayısını gösterir. Akım yoğunluğu;

$$J = \frac{I}{A} \quad (7.2)$$

Şeklinde ifade edilir. I elektrottan geçen akımı (Amper), A ise elektrodun numuneye tesir eden kesit alanıdır (0.000785 cm^2).

Elektrikse alanın ifadesi;

$$E = \frac{V}{d} \quad (7.3)$$

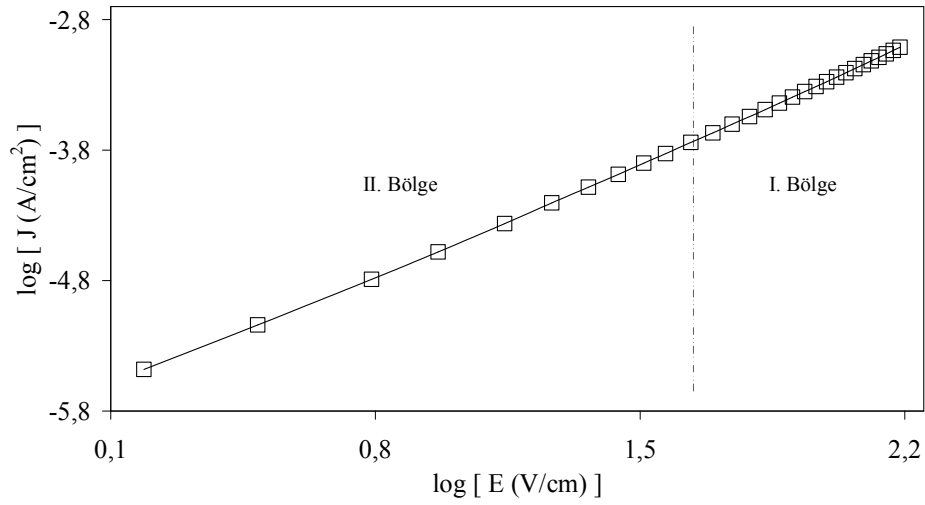
şeklindedir. Burada V uygulanan gerilim (Volt), d ise numunenin kalınlığıdır. Ölçümler Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümlerde iki elektrot arasına yerleştirilen numunelere 0 – 200 Volt arası gerilim uygulanmış ve bu gerilim aralığındaki akım değerleri bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. Yukarıda ifade edilen formüller yardımıyla akım yoğunluğu (J) ve elektriksel alan (E) değerleri logaritmik eksenle düzenlenerek grafik olarak gösterilmiştir. Her bir bölgeye ait elektriksel alanın bulunması için eğimden yararlanılmıştır ($\frac{1}{\alpha}$). Böylece elektriksel alanın bulunmasındaki genel ifade;

$$E = C \times J^{\frac{1}{\alpha}}$$

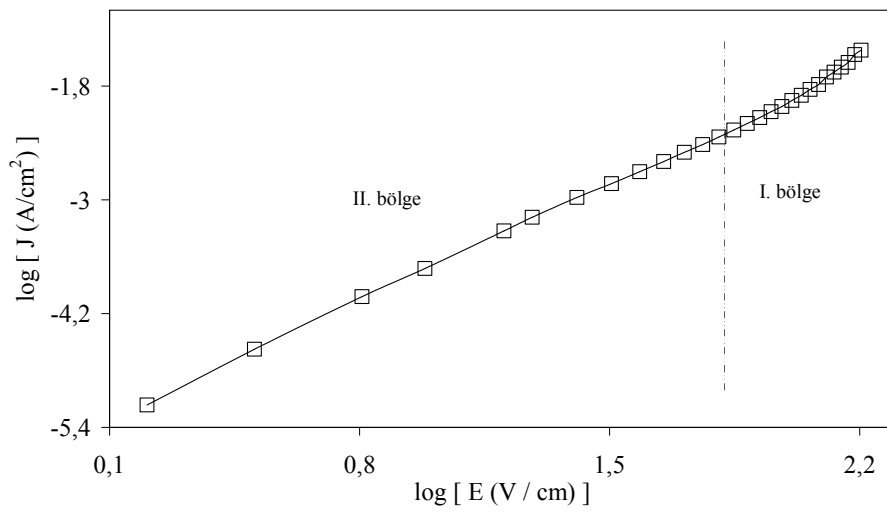
olarak belirlenmiştir. Her bir numuneye ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.

7.14.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Numunelerin E-J Karakteristikleri

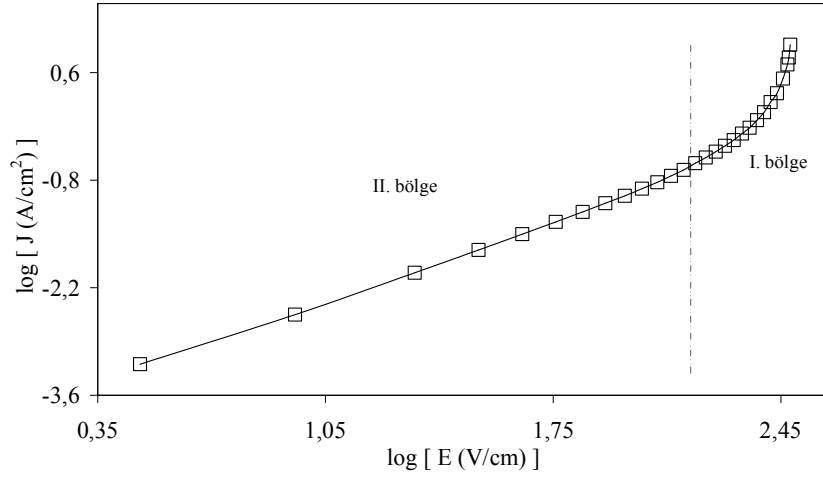
Şekil 7.34 ve 7.35 ve 7.36’da farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin logaritmik olarak düzenlenmiş Elektriksel alan (E) – akım yoğunluğu (J) grafikleri görülmektedir. Şekil 7.34’de akım – gerilim değişimi doğrusal olduğundan ohmik bölgeler olarak adlandırılırlar. 1100 °C’ de sinterlenmiş numunede(Şekil 7.35) I. bölgedeki eğim(~2.3) II. bölgeye göre daha fazla olmasına rağmen(~1,7) I. ve II bölgelerin ohmik karakterli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.34. % 0,06 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği



Şekil 7.35. % 0,06 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği

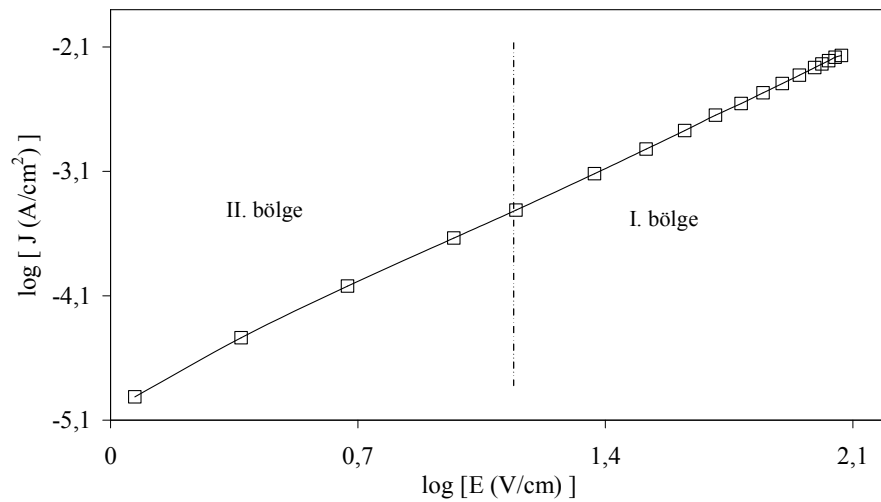


Şekil 7.36. % 0,06 kobalt katkılı 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği

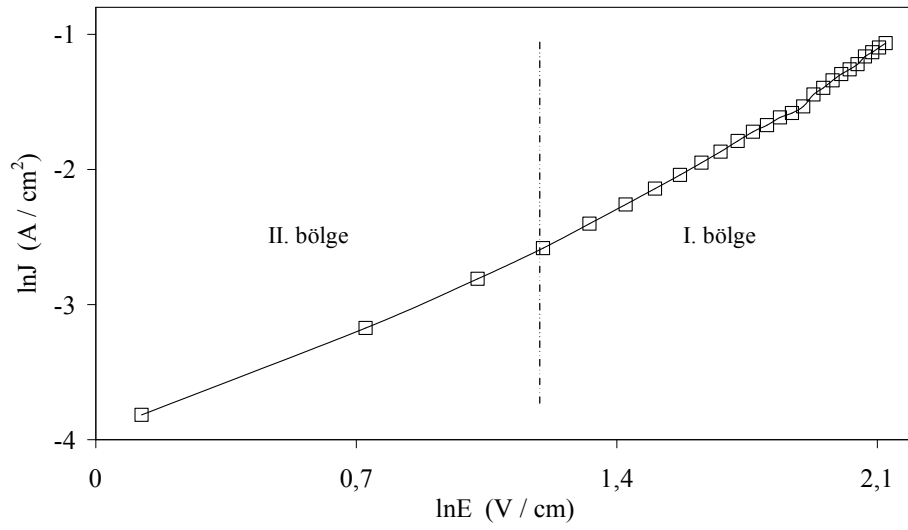
1300 °C’ de sinterlenmiş numunede I. bölgede yine lineer özellikte bir E-J ilişkisi vardır (ohmik bölge). Fakat bu numunede II. bölgede sinterleme sıcaklığındaki yükselme nedeniyle ve 1100 °C’ de sinterlenmiş numuneye göre daha keskin dönüşlü özellikte bir E-J ilişkisi vardır ve akım sınırlamalı boşluk yükü (SCLC) olarak adlandırılan bölgeye karşılık gelmektedir. Bu durum Dhananjay’ın (2005) çalışması ile uyushmaktadır.

7.14.2. % 0,12 Kobalt Katkılı Numunelerin Akım-Gerilim Karakteristiği

Şekil 7.37 ve 7.38’de farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş, % 0,12 kobalt katkılı numunelerin logaritmik olarak düzenlenmiş Elektriksel alan (E) – akım yoğunluğu (J) grafikleri görölmektedir. Üç sinterleme sıcaklığında da I. ve II. bölgelere ait α değerleri 2,6’dan küçük olduğundan dolayı bu bölgeler ohmik karakterlidirler.



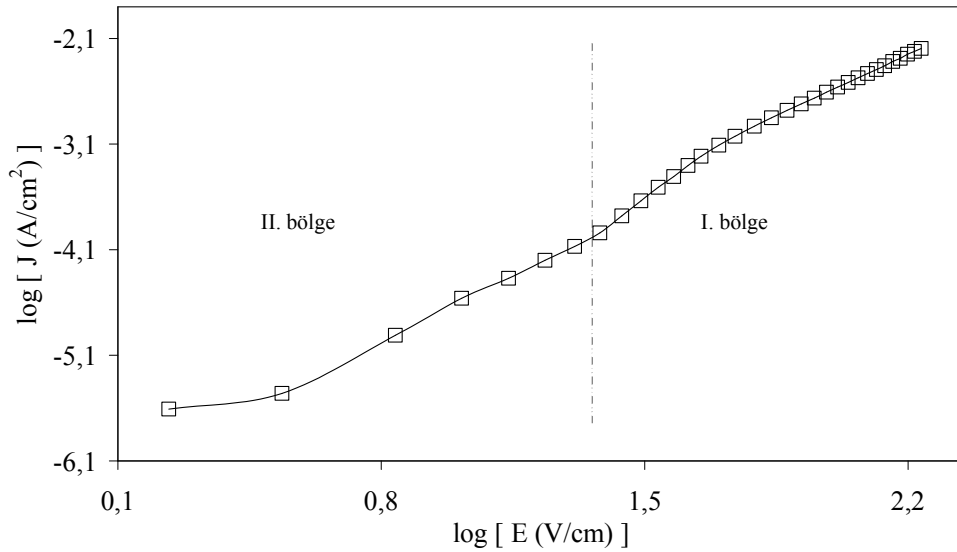
Şekil 7.37. % 0,12 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği



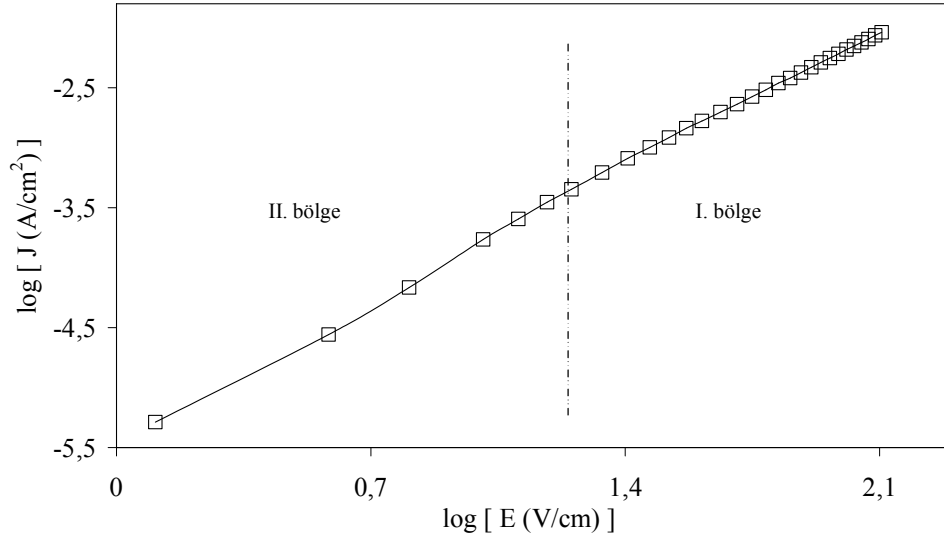
Şekil 7.38. % 0,12 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği

7.14.3. % 0,6 Kobalt Katkılı Numunelerin E – J Karakteristikleri

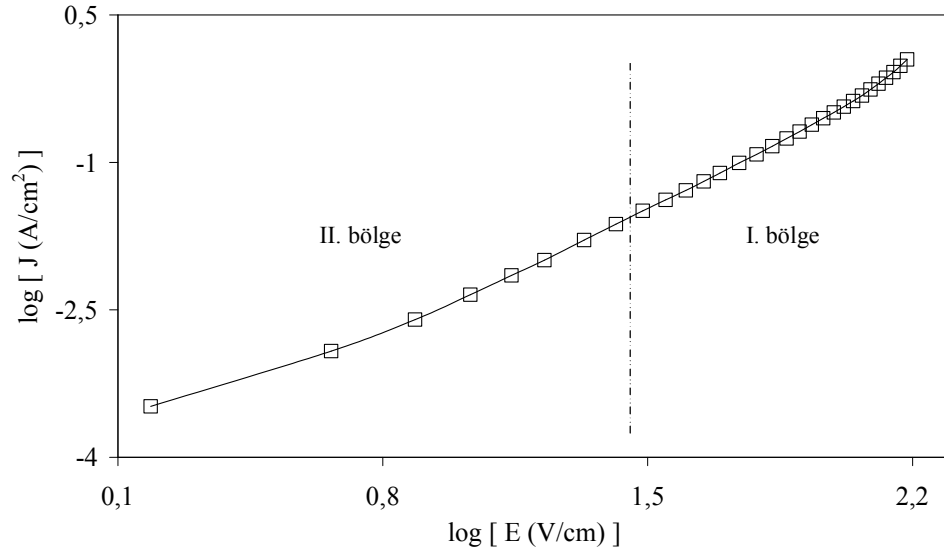
Şekil 7.39, 7.40 ve 7.41’de farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin logaritmik olarak düzenlenmiş Elektriksel alan (E) – akım yoğunluğu (J) grafikleri görülmektedir. Grafiklerden, iki bölgeye ayrılabilir elektriksel iletkenlik karakteristiklerinin olduğu anlaşılmakla beraber, sinterleme sıcaklıklarının bölgeler arasında az bir değişime yol açtığı anlaşılmaktadır. Tüm sinterleme sıcaklıklarında yüksek gerilim(II. bölge) ve düşük gerilim(I. bölge) bölgeleri ohmiktir.



Şekil 7.39. % 0,6 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği



Şekil 7.40. % 0,6 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği



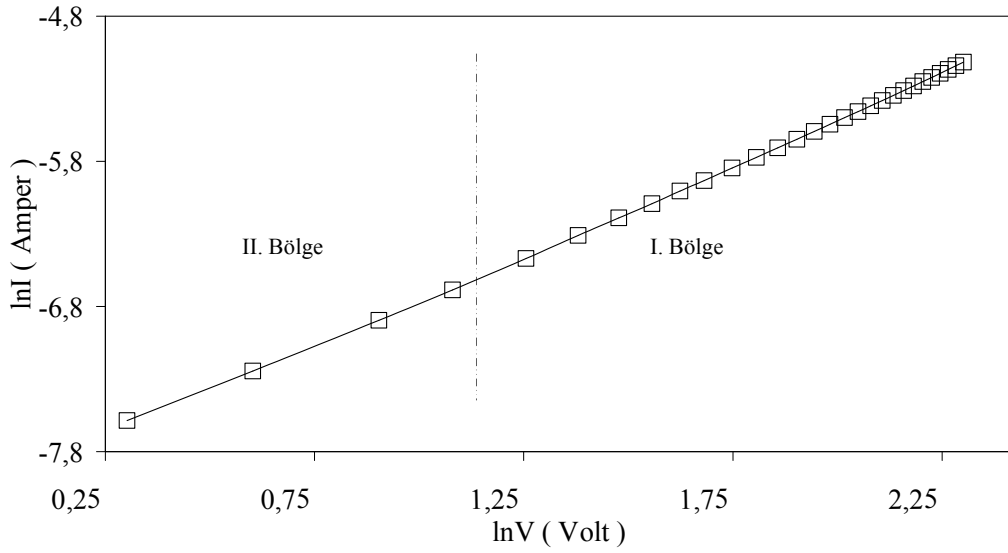
Şekil 7.41. % 0,6 kobalt katkılı 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik E – J grafiği

7.15. Kobalt Katkılı Çinko Oksit Numunelerinde Akım(I) – Gerilim(V) Karakteristikleri

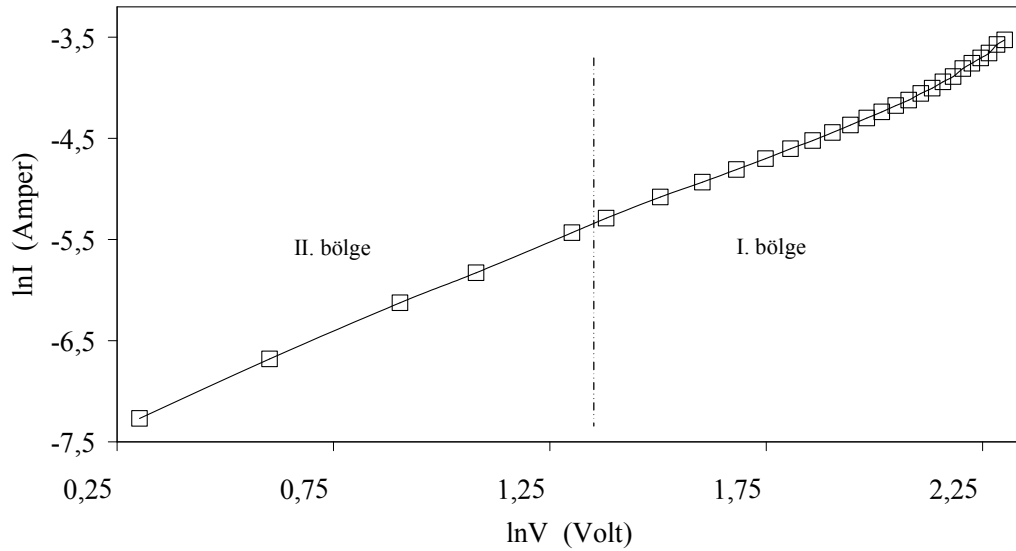
7.15.1. % 0,06 Kobalt Katkılı Numunelerin I–V Karakteristiği

Farklı sinterleme sıcaklıkları uygulanarak elde edilen numunelerin I-V karakteristiği ve sinterleme sıcaklıklarının buna etkisini anlayabilmek amacıyla yapılan çalışmalarda ulaşılan sonuçlar Şekil 7.42, 7.43 ve 7.44’de görülmektedir. 900 °C’ de sinterlenmiş numunede I-V karakteristiği iki bölgeye ayrılarak incelenebilir. II. Bölgede I-V karakteristiği lineer olup, I. bölgede biraz eğrilik görülebilmektedir. Her iki bölge de omik karakteristiğe sahiptir. 1100 °C’

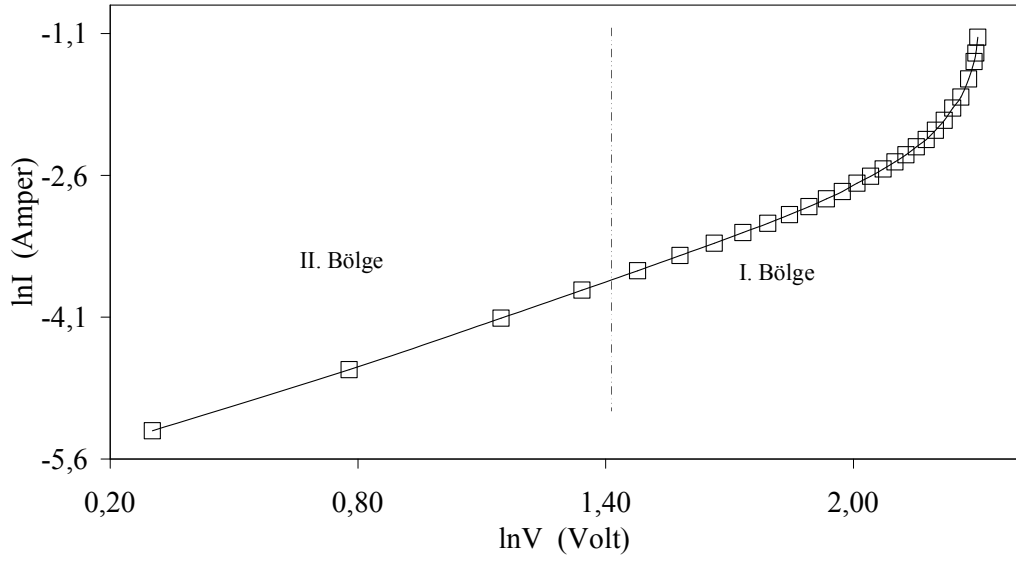
de sinterlenmiş numunede de aynı durum söz konusu ancak I. bölgede eğim sinterleme sıcaklığındaki artış nedeniyle biraz artmış (Şekil 7.42), 1300 °C’ de sinterlenmiş numunede ise durum tamamen farklılaşmış ve II.bölge lineer bir davranış sergilerken, I.bölgede lineerlik tamamen bozulmuş ve I-V karakteristiği eğrisel bir hal almıştır (Şekil 7.44).



Şekil 7.42. % 0,06 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I–V grafiği



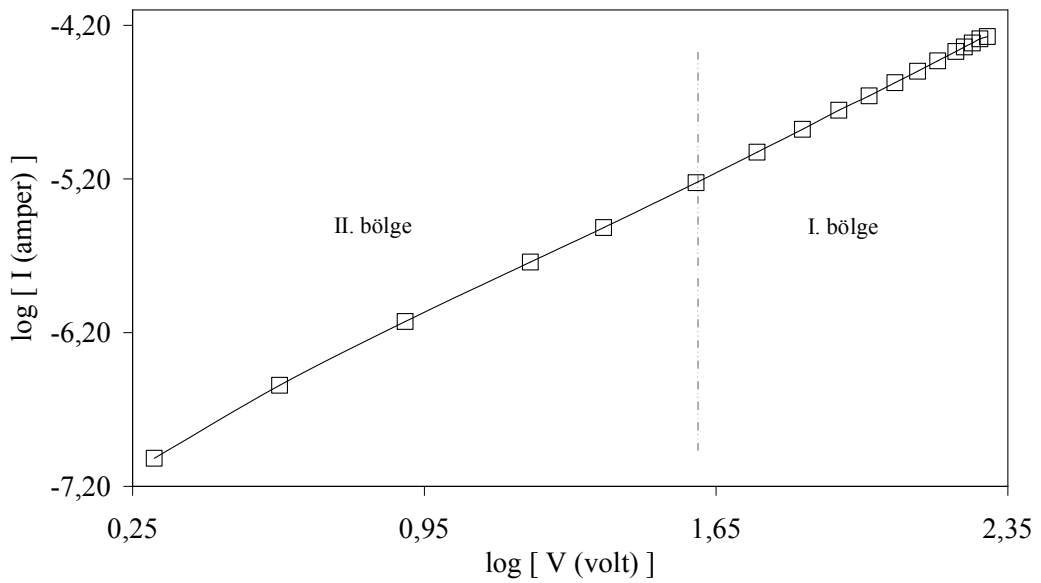
Şekil 7.43. %0,06 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I–V grafiği



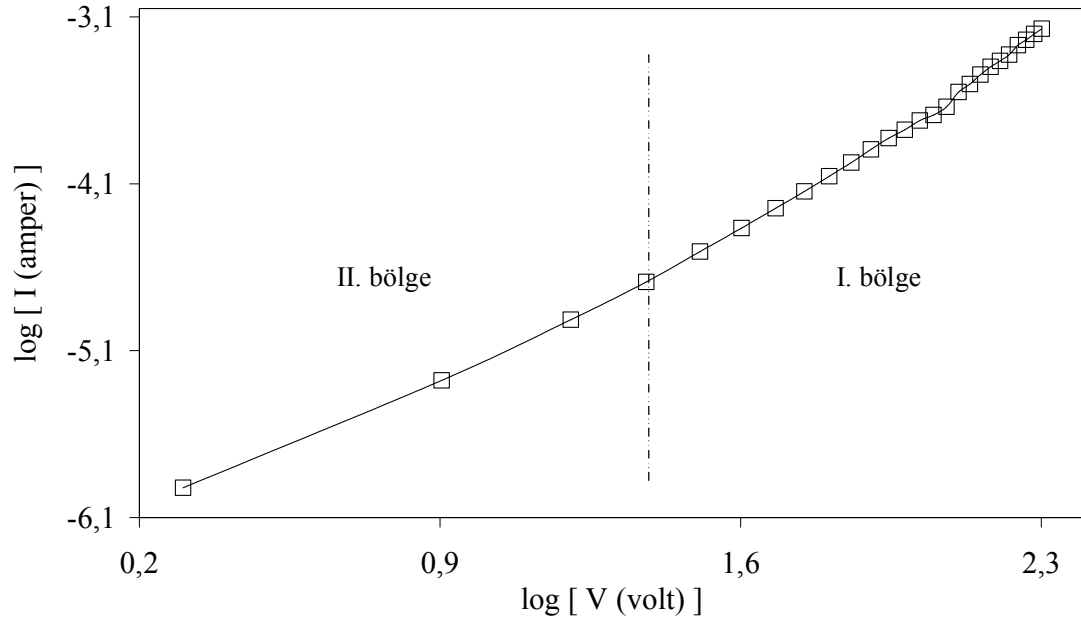
Şekil 7.44. % 0,06 kobalt katkılı 1300 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I–V grafiği

7.15.2. % 0,12 Kobalt Katkılı Numunelerin I – V Karakteristikleri

Şekil 7.45 ve 7.46’da farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin logaritmik olarak düzenlenmiş I–V grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerden de iki bölgeye ayrılabilir elektriksel iletkenlik karakteristiklerinin olduğu anlaşılmakla beraber, sinterleme sıcaklıklarının bölgeler arasında az bir değişime yol açtığı anlaşılmaktadır. Tüm sinterleme sıcaklıklarında durum bu numuneler için aynıdır ve tüm bölgeler omik karakterlidir.



Şekil 7.45. % 0,12 kobalt katkılı 900 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I–V grafiği



Şekil 7.46. % 0,12 kobalt katkılı 1100 °C’ de sinterlenmiş numunenin logaritmik I–V grafiği

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kobalt katkısının, yarıiletken özellikli çinko oksitin iletkenlik özelliğini nasıl etkilediğini belirlemek amacı ile yapılan bu çalışma ve araştırmalar sonucunda aşağıdaki bilgi, bulgu ve sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Sinterleme işleminin ZnO toz taneciklerini homojen, dengeli ve yeterli mukavemete sahip olacak şekilde birbirine bağladığı tespit edilmiştir. Hemen hemen tüm numunelerde, 900 °C’ de yapılan sinterleme işlemlerinde tanelerin fazla büyümedikleri, taneler arası bağların daha zayıf olduğu, buna bağlı olarak sinterleme işleminin de sinterleme sıcaklığının düşüklüğü nedeniyle sinterlenmiş ürünün daha az mukavete sahip olduğu görülmüştür.
2. 1100 °C’ de yapılan sinterleme işlemlerinde; tanelerin birbirleriyle biraz daha kuvvetle bağlandıkları, kobalt ve çinko elementlerinin yapı içerisinde daha homojen bir dağılım gösterdiği ve tanelerin fazla irileşme göstermedikleri belirlenmiştir.
3. 1300 °C’ de yapılan sinterlemelerde; tanelerin birbirleriyle iyice kaynaşıp kenetlendiği, mukavemetin arttığı, tanelerin irileştiği ve yine kobalt ve çinko içeriğinin dengeli bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. Kobalt içeriğinin artırması ile, toz taneciklerinin bağlanabilirliği artmakta; gözeneklilik kısmen azalmakta ve bu da bağlanma mukavemetini önemli ölçüde artırmaktadır.
4. Yapılan SEM incelemelerinden, yüksek sinterleme sıcaklıklarının tüm numunelerde tane büyümesine sebep olduğu, çok az miktarda porozitenin var olduğu, ancak sinterleme sıcaklığının yükselmesine bağlı olarak bunun düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda sinterleme işleminin iyi olmadığı da numunelerden alınan SEM fotoğraflarından anlaşılmıştır.
5. Noktasal analiz çalışmalarından (EDS); genelde Co elementinin ZnO içerisinde homojen dağıldığı, ancak dağılımın bazı yerlerde tam olarak homojen olmadığı ve küçük sapmaların bulunduğu, bunun da iletkenlikte bazı dengesizliklere sebep olabileceği anlaşılmıştır.
6. XRD incelemeleri sonucunda, XRD diyagramlarından tüm sıcaklık ve seçilen bileşim değerlerinde; sistemin bütün sinter numunelerinde aynı kristal kafes yapısını

koruduğunu, ancak sadece pik boylarında değişmelere yol açtığını ve sinterlenen numuneler içerisinde yeni sayılabilecek herhangi bir faz ya da bileşiğin oluşmasına neden olmadığını göstermiştir. Sinterlenmiş ürün içerisinde çinko oksitle birlikte; 900 °C dolaylarında kobalt monoksit/ trikobalt tetra oksit ($\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$) karışımı ve yüksek sıcaklıklarda da sadece kobalt monoksit (CoO) bileşiği bulunmaktadır.

7. İletkenlik ($\ln \sigma$) ve $10^3/T$ ilişkisi incelendiğinde; düşük kobalt nitrat ve dolayısı ile düşük kobalt oksit katkılı numunelerde düşük sıcaklıklarda üç ayrı eğimli bölgeler (dolayısı ile üç farklı aktivasyon enerjisi değeri) elde edilirken; yüksek sıcaklıklarda iki ayrı eğime sahip bölge (dolayısı ile iki farklı aktivasyon enerjisi değeri) elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla iletkenlik önce hızla artmakta ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda hemen hemen aynı kalmaktadır.
8. Deneylerde seçilen sinterleme süreleri hep aynı ve 3'er saat alınmış olmakla beraber, düşük sinterleme sıcaklıklarında sinterleme işlemi yetersiz kaldığı ve iletkenliğin de buna bağlı olarak düşük olduğu, yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise, iyi sinterlenmenin bir sonucu olarak iletkenliğin arttığı ve bir sabit değere kadar yükseldiği tespit edilmiştir.
9. ZnO 'e katılan Co oranı artışına bağlı olarak genellikle numunelerde iletkenliğin de arttığı, ancak bazı numunelerde artmadığı görülmüş; bunun sebebinin taneler arasındaki tutunabilme kusurlarından kaynaklanabileceği tahmin edilmiştir.
10. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin logaritmik olarak düzenlenmiş elektriksel alan (E)–akım yoğunluğu (J) grafiklerinden, iki bölgeye ayrılabilir elektriksel iletkenlik karakteristiklerinin var olduğu görülmüştür. Bunlar: lineer bir E - J ilişkisinin olduğu II. Bölge, bundan hemen sonra da lineer olmayan E - J ilişkisinin bulunduğu I. bölgedir. Her türlü sinterleme sıcaklığında II. bölgede lineer özellikte bir E - J ilişkisi olduğu görülürken, I. bölgede ise hafif dönüşlü bir E - J ilişkisinin varlığı anlaşılmıştır. Bu durumun, bu konuda çalışmış diğer araştırmacıların örneğin, Nahm'ın (2008a) çalışması ile de uyuşmakta olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aksoy, S., 2006, Kalay katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 65 s.
- Aksoy, S. ve Çağlar, Y., 2006, Structural, Optical and Electrical Characteristics of Spray Pyrolyzed ZnO: Sn Thin Films, 206 Cap Congress, M. Manley-Casimir, St. Catharines, Kanada, 108.
- Apaydın, F., Toplan, H.Ö., Yıldız, K., 2005, The effect of CuO on the grain growth of the ZnO, Journal of Material Science, 40, 670-682.
- Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z., İbrahim, A.A., 2006, 2006, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray prolysis technique, Applied Surface Science, 252, 22, 9, 7844-7848.
- Ateşalp, D., 1997, Optical and electrical properties of reactively evaporated and sol gel derived In_2O_3 , SnO_2 and ITO films, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Lisansüstü Tezi.
- Baptista, J. L. and Mantas, P. Q., 2000, High temperature characterisation of electrical barriers in ZnO varistors. J. Electroceram., 4, 215–224.
- Bargel, H.J. ve Schulze, G., 1980, Werkstoffkunde, VDI-Verlag GmbH, 2. Auflage, Duesseldorf, Deutschland, 12-45.
- Bates, C.H., White, W.B., Roy, R., 1966, The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28, 2, 397-405.
- Bonnell, D., 1995, "Physical Properties of Ceramics", MSE 566
- Bourgine, A., El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kahouane, M. Troyon, 2002, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Material Chemistry and Physics, 80, 438-445.
- Bourgine, A., Addou, M., Kachouane, A., Bernede, J.C., Morsli, M., 2005, Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by Spray pyrolysis, Materials Chemistry and Physics 91, 247-252.
- Branković, Z., Branković, G., Poleti, D., Varela, J.A., 2001, Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases, Ceramics International, 27, 115-122.
- Cafer, T., 2000, Katihal Elektroniği, YTÜVAK.FE.DK-2000.002, İSTANBUL

Canikoğlu, N., 2004, Master batching yöntemi ile üretilen ZnO varistörün elektriksel ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89 s.

Canikoğlu, N., Karakaş, Y., Toplan, H.Ö., 2004, The grain growth kinetic in ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-MnO-CoO-Cr₂O₃-Al₂O₃ varistor systems processing with pre-coprecipitation master batching, Key Engineering Materials Science 40, 677-682.

Canikoğlu, N., Toplan, N., Yıldız, K., Toplan, H.Ö., 2006, Densification and grain growth of SiO₂ doped ZnO, Ceramic International, 32, 127-132.

Cary, N.C., 2001, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, printed by John Wiley & Sons Comp., 4. Ed., 27 Vol., San Francicco Indianapolis/USA.

Cheng, A.J., Wang, D., Seo, H.W., Liu, C., Park, M., Tzeng, Y., 2006, Cold cathodes for applications in poor vacuum and low pressure air environments: Carcon nanotubes versus ZnO nanoneedles, Diamond and Related Materials 15, 2-3, 426-432.

Clarke, D. R., 1999, Varistor ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 82,

Dehnicke, K., Strähle, J., 2006, Darstellung und Eigenschaften der Wasserfreien Nitrate von Mangan (II) und Kobalt (II), Chemische Berichte, Wiley Inter Science, 97, 5, 1502-1510.

Eda, K., 1989, ZnO Varistors, IEEE Electrical Insulation Magazine, 5, 28-41.

Eda, K., 1987, “Discovery of ZnO Varistors and Their Progress for two decades” Advances in Varistor Tecnology , sayfa 10-20

Elfwing, M., 2002, Nanoscale characterization of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials, Acta University, Comprehensive Summarries of Upsalla, dissertations from the Faculty of Science and Technology 686, Uppsala, PhD Thesis.

Ercenk E, 2005 “Zno -% 6 Bi2 O3 İkili Sisteminde TiO₂ İlavesinin Mikroyapı Ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi

Eroğlu, T., 2001, ZnO filmlerinin hazırlanması ve alüminyum katkılı ZnO filmlerin elektriksel özellikleri, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 68 s.

Focsa, A., Slaoui, A., Pihan, E., Snijkers, F., Leempoel, P., Beaucarne, G., Poortmans, J., 2006, Poly-Si films prepared by rapid thermal CVD on boron and phosphorus silicate glass coated ceramic substrates, Thin Solid Films 511-512, 404-410.

Foerst, W., 1957, Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 9, Urban & Schwarzenberg Verlag, Münche/Berlin, 624-625.

Geçkinli, E., 1992, İleri Teknik Seramikler, İTÜ Rektörlük Matbaası, İTÜ Yayınları, 47-128.

German, R.M., 2008, Liquid Phase Sintering: Metals, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 4601-4603.

Goel, A., Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Ribeiro, M.J., Ferreira, J.M.F., 2007, Synthesis

and characterization of MgSiO_3 -containing glass-ceramics, *Ceramics International* 33, 8, 1481-1487.

Gould, R.D. ve Rahman, M.S., 1981, Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 14, 79-89.

Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marathe, B.R., Bhide, V.G., 1992, Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science* 27, 4705-4708.

Guan, E., Chen, W., Luo, L., 2007, Low firing and microwave dielectric properties of BaTi_4O_9 with B_2O_3 -ZnO- La_2O_3 glass addition, *Ceramics International*, 33, 1145-1148.

Han, J., Mantas, P.Q., Senos, A.M.R., 2001, Effect of Al and Mn doping on the electrical conductivity of ZnO, *Journal of European Ceramic Society* 21, 1883-1886.

Hng, H.H., Tse, K.Y., 2008, Effects of MgO doping in ZnO-0.5 mol% V_2O_5 varistors, *Ceramics International* 34, 1153-1157.

Holmelund, E., Schou, J., Tougaard, S., Larsen, N.B., 2002, Pure and Sndoped ZnO films produced by pulsed laser deposition, 42, 38-52.

Hu, G., Gong, H., 2008, Unexpected influence of substrate temperature on the properties of P-doped ZnO, *Acta Materialia* 56, 18, 5066-5070.

Houabes, M., Metz, R., 2008, The effect of lithium oxide on the threshold field of ZnO varistors, *Ceramics International* xxx (2008) xxx-xxx (in press).

Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., Cui, J., 2008a, Preparation of Sb-doped ZnO nanostructures and studies on some of their properties, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41, 1, 96-100.

Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., 2008b, Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process, *Applied Surface Science* xxx (2008) xxx-xxx (in press).

İbrahim, A.A., El-Sayed, N.Z., Kaid, M.A., Ashour, A., 2004, Structural and Electrical Properties of evaporated ZnTe thin films, *Vacuum* 75, 3, 7, 189-194.

Jin, M., Feng, J. Lei, M.H., Ying, L.S., 2000, Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating model, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60, 341-348.

Joon, Ji-Mi, Lee, Jung A., Lee, J.H., Kim, J.J., Cho, S.H., 2006, Sintering behavior and microwave dielectric characteristics of $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-4TiO}_2$ ceramics with B_2O_3 and BaB_2O_4 addition, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2129-2133.

Kittel, C., 2004, *Introduction to Solid State Physics*, printed by Willey, Knowledge for Generations, 8th Ed., ISBN number: 0-471-11181-3, New York.

Köhnenkamp, R., Boedecker, K., Lux-Steiner, M.C., Poschenneder, M., 2000, Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2575, 232-238.

- Kwon, O.H., 2008, Liquid Phase Sintering: Ceramics, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 4597-4601.
- Levinson, M., Philip, H.R., , 1986, "Zinc Oxide Varistors, A Review" Ceramic Bull. Vol .65, No;4 , sayfa 639-646
- Lide, D.R., 1992, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, CRC Pres, New York/USA.
- Lin, J.C., Peng, K.C., Tseng, C.A., Lee, S.L., 2008, Deposition of Al-doped and Al, Sc-co-doped zinc oxide films by RF- and DC-sputtering of the ZnO and Al-xSc (x=0, 0.4, 0.8 and 1.7 wt.%) targets, Surface & Coatings Technology 202, 22-23, 5480–5483.
- Lu, C.H., Chyi, N., Wong, H.W., Hwang, W.J., 2000, Effects of Additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide-based varistors, Materials Chemistry and Physics, 62, 164-168.
- Look, D.C., 2001, "Recent Advances in ZnO Materials and Devices" , Materials Science and Engineering, B80, pp. 383-387
- Major, S., Banerjee, A. ve Chopra, K.L., 1983, Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 108, 333-340.
- Makovec, D., Kolar, D., Trontelj, M., 1993, Sintering and microstructural development of metal oxide varistor ceramics, Materials Research bulletin, 28, 8, 803-811.
- Mark, H.F., McKetta, J.J., Othmer, D.F., 1973, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. ed., Vol. 4, John Wiley&Sons Inc., New York/London/Sydney, 740-741.
- Messaoudi, C., Sayah, D., Lefdil, M.A., 1995, Transparent conducting undoped and indium-doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, Phys. Stat. Sol (a) 151, 93-97.
- Moulson, A.J., Herbert, J.M., 1990, " Electroceramics " Chapman & Hall London, New York,
- Nahm, C.W., 2008a, The effect of sintering temperature on varistor properties of (Pr, Co, Cr, Y, Al)-doped ZnO ceramics, Materials Letters 62, 4440–4442.
- Nahm, C.W., 2008b, Improvement of electrical properties and aging characteristics of Pr–Co–Cr–Y-modified ZnO varistors by Al₂O₃ doping, Materials Science and Engineering B 151, 146–151.
- Nunes, S. I., Bradt, R.C., 1995 "Grain Growth of in ZnO-Bi₂O₃ Ceramics With Al₂O₃ Additional"]j.Am.Ceramic Society.78, [9], pp.2469-74
- Oekermann, T., Yoshida, T., Tada, H., Minoura, H., 2006, Color-sensitive photoconductivity of nanosutructured ZnO/dye hybrid films prepared by one step electrodeposition, Thin Solid Films 511-512, 9, 354-357.
- Oktik, S., Russell, G.J., Brinkman, A.W., 1996, <properties of ZnO layers deposited by photo-assisted spray pyrolysis, Journal of Crystal Growth 159, 195-199.

Ollson – Falk – Dunlop., 1985 “ The Microstructure of a ZnO Varistor Material “ J of Material Science 20 sayfa 4091-4098

Özer, İ.Ö., 2004, ZnO ve ZnO esaslı seramiklerde çekirdek kullanımı ile mikroyapı kontrolü, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 91 s.

Paraguay, F., Morales, J., Estrada, W., Andrade, E., Miki-Yoshida, M., 2000, Influence of Al, In, Cu, Fe, and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films by Spray pyrolysis, Thin Solid Films, 366, 16-27.

Phui, C.F., Wang, J., 2000, Effect of high energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors, Solid State Ionics, 132, 107-117.

Peng, K.C., Lin, J.C., Tseng, C.A., Lee, S.L., 2008, Characterization of the single and double films consisting of Al, Sc-co-doped ZnO/Al-doped ZnO and Al-doped ZnO/Al, Sc-co-doped ZnO, Surface & Coatings Technology 202, 22-23, 5425–5430

Sajid, M., Ali, N., Hayat, T., 2009, On exact solutions for thin film flows of a micropolar fluid, Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, 14, 2, 451-461.

Samuel, J., Schneider, J.r., 1991, “ ASM International Engineered Materials, Ceramic and Glasses “ , Valume 4, pp.172-173, 1150-1155,

Sanchez-Suarez, A., Tiburcio-Silve, A., Ortiz, A., Zironi, E.P., Richards, J., 1998, Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray prolysis, Thin solid films 333, 196-202.

Schüler, T., Aegerter, M.A., 1999, Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO:Al coatings, Thin Solid Films 351, 125-131.

Seino, Y., Takada, K., Kim, B.G., Zhang, L., Ohta, N., Wada, H., Osada, M., Sasaki, D., 2006, Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, Solid State Ionics 177, 2601-2603.

Selmi, M., Chaabouni, F., Abaab, F., Rezig, B., 2008, Studies on the properties of sputter-deposited Al-doped ZnO films, Superlattices and Microstructures 44, 268–275

Sonawane, Y.S., Kanade, K.G., Kale, B.B., Aiyer, R.C., 2008, Electrical and gas sensing properties of self-aligned copper-doped zinc oxide nanoparticles, Materials Research Bulletin 43, 10, 2719-2726.

Straumal, B.B., Mazilkin, A.A., Protasova, S.G., Myatiev, A.A., Straumal, P.B., Baretzky, B., 2008, Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO, Acta Materialia xxx (2008) xxx–xxx (in press).

Steele, B.C.H., 1991, Present and future of ZnO varistor, Electronic Ceramics, 1-29.

Steele, B.C.H., 1991, Electronic Ceramics, “Presentand Future Of ZnO Varistor”sayfa 29

Steiner, T., 2004 Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications. Norwood, MA, USA: Artech House, Incorporated, 190-192.

Steinfeld, A., Brack, M., Meier, A., Weidenkaff, A., Willemin, D., 1998, A solar chemical reactor for co-production of zinc and synthesis gas, *Energy*, 23, 10, 803-814.

Sze, S.M., 1981, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd Bell Laboratories Incorporated Nuray Hill, New Jersey/USA.

Şulan, Ö., 1996, ZnO - % 6 Bi₂O₃ ikili sisteminde CoO ilavesinin mikroyapı ve tane büyüme kinetiğine etkileri, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89 s.

Tapan, T., Gupta, T.K., 1990, "Application of Zinc Oxide Varistors" *J. Am. Ceramic soc.* 73(7), sayfa 1817-1840,

Toplan, H.Ö., 1998, "Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi", SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi

Toplan, H.Ö., 1995, ZnO – ağı. % 6 Sb₂O₃ içeren sisteme MnO katkısının mikroyapıya etkisi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76 s.

Toplan, H.Ö., Karakaş, Y., 2001, Processing and phase evolution in low voltage varistor prepared by chemical processing, *Ceramic International*, 27, 761-765.

Toplan, H.Ö., Erkalfa, H., Özkan, O.T., 2003, The effect of the PbO addition to the sintering of ZnO, *Ceramics-Silikaty*, 47, 3, 116-119.

Toplan, H.Ö., Günay, V., Özkan, O.T., 1997, Grain growth in the MnO added ZnO – 6 wt% Sb₂O₃ ceramic systems, *Ceramic International*, 23, 251- 255.

Toplan, H.Ö., Karakaş, Y., 1999, "ZnO Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özellikleri" *Metalurji, Cilt/Valume:24 , Sayı/No: 125*,

Torres, F.J., Ruiz de Sola, E., Alarcón, J., 2006, Effect of boron oxide on the microstructure of mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2285-2292.

Wang, F., Lv, M., Pang, Z., Yang, T., Dai, Y., Han, S., 2008, Theoretical study of structural, optical and electrical properties of zirconium-doped zinc oxide, *Applied Surface Science* 254, 21, 6983–6986.

Wang, Q., Qin, Y., Xu, G.J., Chen, L., Li, Y., Duan, L., Li, Z.X., Li, Y.L., Cui, P., 2008, Low-voltage ZnO varistor fabricated by the solution-coating method, *Ceramics International* 34 1697–1701.

Wang, Z.L., 2004, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 1, 829-858.

Weidenkaff, A., Steinfeld, A., Wokaun, A., Auer, P.O., Eichler, B., Reier, A., 1999, Direct solar thermal energy dissociation of zinc oxide: Condensation and crystallization of zinc in the presence of oxygen, *Solar Energy*, 55, 1, 59-69.

Wu, Y., Zhanga, L., Xie, G., Ni, J., Chen, Y., 2008, Structural and electrical properties of (110)

ZnO epitaxial thin films on (001) SrTiO₃ substrates, Solid State Communications, 148, 5-6, 247-250.

Yakuphanoglu, F., 2008, Electrical conductivity, Seebeck coefficient and optical properties of SnO₂ film deposited on ITO by dip coating, Journal of Alloys and Compounds, (in press).

Yıldırım, M.M., Doğantan, Z.S., Pakdil, M., Çakan, A., 2001, Mühendislik Malzemeleri I, MKÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, ISBN 975-7989-14-2, İskenderun, 9 (3), 10-17, 143-144.

Yıldırım, M.M., Doğantan, Z.S., Çakan, A., Pakdil, M., 2001, Mühendislik Malzemeleri II, MKÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, ISBN 975-7989-15-0, İskenderun, 9 (3), 17-55.

Yıldırım, M.M., Doğantan, Z.S., Çakan, A., Pakdil, M., 2001, Mühendislik Malzemeleri III, MKÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, ISBN 975-7989-16-9, İskenderun, 9 (3), 21-27.

Zhang, C., Hu, Y., Lu, W., Cao, M., Zhou, D., 2002, Influence of TiO₂ / Sb₂O₃ ratio on ZnO varistor ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 22, 61-65.

Zhou, Z., Jato, K., Komaki, T., Yoshino, M., Yukawa, H., Morinaga, M., 2003, Effects of Dopants and Hydrogen on the electrical conductivity of ZnO, Journal of the European Ceramic Society, 24, 139-146.

Zhou, Z., Kato, K., Komaki, T., Yoshino, M., Yukawa, H., Morinaga, M., 2004, Effect of hydrogen doping through ion implantation on the electrical conductivity of ZnO, International Journal of Hydrogen Energy 29, 323-327.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer ÇELİK, 1978 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve orta öğrenimini doğduğu yer olan Elazığ'da tamamladı. 1997 yılında Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesini kazanarak 2002 yılında bu fakültenin Elektrik Eğitimi Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl, bitirmiş olduğu bölümde yüksek lisans sınavını kazanarak üniversite öğrenimine devam etti ve 2005 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Daha sonra yine Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesinde açılan doktora sınavını kazanarak öğrenimine devam ederken aynı zamanda Diyarbakı ilinde bulunan Dicle Üniversitesi Çüngüş Meslek Yüksek Okulunda öğretim görevlisi olarak çalışmaya başladı. Öğretim görevlisi Ömer ÇELİK, halen aynı okulda müdür yardımcısı olarak görevini sürdürmektedir.