

169402

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOMPOZİT YARIİLETKENLERİN TERMAL,
ELEKTRİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Canan AKSU CANBAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOMPOZİT YARIİLETKENLERİN TERMAL,
ELEKTRİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Canan AKSU CANBAY

Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Bu tez, 24.01.2005 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / ~~başarısız~~ olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ayşe AYDOĞDU

Üye: Prof. Dr. Yusuf ATIK-1

Üye: Yrd. Doç. Dr. Aslıhan AKIKSES

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/01/2005 tarih ve 3/7 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

‘Kompozit Yarıiletkenlerin Termal, Elektrik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi’ adlı yüksek lisans tezimin hazırlanmasında desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ayşe AYDOĞDU’ya şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenen FÜBAP-714 ve DPT İleri Araştırma projeleri 2003K 120440-1 nolu projeler kapsamında kurulan Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır ve FÜBAP-961 nolu proje kapsamında da maddi destek sağlanmıştır. Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan Doç. Dr. Yıldırım AYDOĞDU’ya teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında numunelerin SEM mikrograflarının alınmasında yardımcı olan İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. M. Eyüphan YAKINCI’ya ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Fethi DAĞDELEN’e teşekkür ederim.

Canan AKSU CANBAY

TEŞEKKÜR

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	IV
SİMGELER LİSTESİ	V
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
1. GİRİŞ	1
2. YARIİLETKENLER	2
2.1. Yarıiletken Malzemeler	2
2.1.1. Katkısız Yarıiletkenler	2
2.1.2. Katkılı Yarıiletkenler	2
2.1.3. Organik Yarıiletkenler	3
2.1.4. İnorganik Yarıiletkenler	3
2.2. Yarıiletkenlerin Elektrik ve Elektronik Özellikleri	3
2.2.1. Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu	3
2.2.2. Katkılı Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu	4
2.2.3. Elektriksel İletkenlik	5
2.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	6
2.3.1. Temel Soğurma	6
2.3.2. Doğrudan Geçişler	7
2.3.2.1. İzinli Doğrudan Geçişler.....	7
2.3.2.2. Yasaklanmış Doğrudan Geçişler.....	8
2.3.3. Dolaylı Geçişler	9
2.4. Termal Analiz Metotları	10
3. METAL OKSİTLER	11
3.1. Geçiş Metallerinin Karakteristiği	11
3.1.1. Geçiş Metallerinin Fiziksel Özellikleri	12
3.1.2. Geçiş Metallerinin Metalik Özellikleri	12
3.2. Metal Oksitlerin Oksitlenme Mekanizması	12
3.2.1. Oksitlenme	12
3.2.2. İç Oksitlenme	14
3.3. Bazı Yarıiletken Oksitler.....	15
3.3.1.Çinko Oksit	15

3.3.2. Nikel oksit.....	16
3.3.3. Bakır oksit.....	16
4. KOMPOZİT MALZEMELER.....	17
4. 1. Kompozit Malzemelerin Genel Özellikleri	17
4. 2. Kompozit Malzemelerin Özellikleri Üzerine Etki Eden Değişkenler	18
4. 3. Niçin Kompozit Malzemeler	18
4. 4. Kompozitlerin Çalışma Sıcaklığı	21
4. 5. Kompozitlerin Mekanik Özellikleri	22
5. KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİM METODLARI.....	24
5.1. Sıvı Metal Emdirmesi (İnfiltrasyon)	24
5.2. Sıkıştırılmalı veya Sıvı Dövme Döküm Tekniği	24
5.3. Basıncılı ve Basıncısız İnfiltrasyon	25
5.4. Sıvı Metal Karıştırması	25
5.5. Hızlı Katılaştırma Yöntemi	26
5.6. Yarı Katı Karıştırma	26
5.7. Plazma Püskürtme	26
5.8. Difüzyon Bağlama ve Vakumda Presleme	27
5.9. Sıcak Presleme ve Sıcak İzostatik Presleme.....	27
5.10. Toz Metalurjisi Tekniği.....	28
6. DENEYSEL İŞLEMLER.....	31
6.1. TG/DTA Ölçümleri	31
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu	31
6.3. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	32
6.4. Kompozit Yarıiletkenlerin Optiksel Ölçümler İçin Hazırlanması.....	32
7. ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	33
7.1. Termal Özelliklerin İncelenmesi	33
7.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) İle Numunelerin Yüzeylerinin İncelenmesi	36
7.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	39
7.3.1. Isıtılmamış Numunelerin (Z1-Z4) Elektriksel İletkenliği	39
7.3.2. Isıtılmış Numunelerin (ZZ1-ZZ4) Elektriksel İletkenliği	41
7.3.3. Elektriksel İletkenlik Tipinin Belirlenmesi	44
7.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	44
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	54

Şekil 2.1 a) Yarıiletken malzemede doğrudan geçiş b) Yarıiletken malzemede dolaylı geçişlerin oluşumu[25].	8
Şekil 3.1. Metallerin düz yüzeylerinin oksitlenmesi. (a) Katyonlar yayındığında başlangıçta oluşmuş olan oksit metale doğru sürüklenir. (b) Anyonlar yayıldığında oksit ters yöne doğru sürüklenir[30].	13
Şekil 4.1. Farklı gruptaki malzemelerin dayanımları ve karşılaştırılması[52].	20
Şekil 4.2. Farklı gruptaki malzemelerin yoğunlukları[53].	21
Şekil 5.1. Sıkıştırma döküm yöntemi[59].	25
Şekil 5.2. Hızlı katılma prosesi ile kompozit üretim yöntemi[59].	27
Şekil 5.3. Folyo matriks ile filamentlerin kesit görünümü[52].	28
Şekil 6.1. İki nokta uç ölçüm tekniği için hazırlanan numunenin şekli.	32
Şekil 7.1. Z1 numunesinin TG/DTA grafiği.	33
Şekil 7.2. Z2 numunesinin TG/DTA grafiği.	34
Şekil 7.3. Z3 numunesinin TG/DTA grafiği.	35
Şekil 7.4. Z4 numunesinin TG/DTA grafiği.	35
Şekil 7.5. Z1 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.	37
Şekil 7.6. Z2 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.	37
Şekil 7.7. Z3 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.	38
Şekil 7.8. Z4 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.	38
Şekil 7.9. Isıtılmamış Z1 numunesinin $\ln\sigma$ - 1000/T grafiği.	39
Şekil 7.10. Isıtılmamış Z2 numunesinin $\ln\sigma$ - 1000/T grafiği.	40
Şekil 7.11. Isıtılmamış Z3 numunesinin $\ln\sigma$ - 1000/T grafiği.	40
Şekil 7.12. Isıtılmamış Z4 numunesinin $\ln\sigma$ - 1000/T grafiği.	41
Şekil 7.13. ZZ1 numunesinin $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.	42
Şekil 7.14. ZZ2 numunesinin $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.	42
Şekil 7.15. ZZ3 numunesinin $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.	43
Şekil 7.16. ZZ4 numunesinin $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.	43
Şekil 7.17. Z1 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği.	45
Şekil 7.18. Z2 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği.	45
Şekil 7.19. Z3 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği.	46
Şekil 7.20. Z4 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - hv grafiği.	46

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Aşınmaya dirençli kompozitlerin sıcaklık uygulamaları[55].....	22
Tablo 4.2. Oksitlerin bazı özellikleri.....	22
Tablo 6.1. Numunelerinin yüzde oranları.	31
Tablo 7.1. Numunelerin termal çevrim uygulanması durumunda sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri.....	41



SİMGELER LİSTESİ

Simge	Birimi
σ : elektriksel iletkenlik.....	(S/cm)
ρ : elektriksel özdirenç.....	(ohm-cm)
J : akım yoğunluğu.....	(A/cm ²)
μ : hareketlilik.....	(cm ² /V.s)
ΔE : aktivasyon enerjisi.....	(eV)
E_g : yasak enerji aralığı.....	(eV)
E_c : iletim bandının minimum enerji seviyesi.....	(eV)
E_v : valans bandının maximum enerji seviyesi.....	(eV)
n : elektron konsantrasyonu.....	(cm ⁻³)
p : boşluk konsantrasyonu.....	(cm ⁻³)
E_f : fermi enerjisi.....	(eV)
N_a : alıcı atomların konsantrasyonu.....	(cm ⁻³)
N_d : verici atomların konsantrasyonu.....	(cm ⁻³)
m^* : etkin kütle.....	(g)
α : soğurma katsayısı.....	(cm ⁻¹)
T : mutlak sıcaklık.....	(K)
P_{if} : geçiş ihtimaliyeti.....	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOMPOZİT YARIİLETKENLERİN TERMAL, ELEKTRİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Canan AKSU CANBAY

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimdalı
2005, Sayfa:54

Gelişen teknoloji ile birlikte yarıiletken kompozitler, farklı geçişlere sahip olmaları, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genişleme katsayısı, iyi iyonik iletkenlik, ışığa karşı hassaslık ve sıcaklığa karşı dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı güneş pili, optoelektronik devre elemanları, laser diyotları ve ışık yayıcı diyotların (LED) yapımında kullanılır. Ayrıca geçiş metal oksitlerden elde edilen yarıiletken kompozitler de nem ve gaz sensörü olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Bu özelliklerin yanısıra yüksek sıcaklık dayanımı, termal kararlılık ve üretim aşamasında ekonomik olmalarından dolayı kompozitler uygulamalarda önemli hale gelmişlerdir.

Bu çalışmada ZnO, CuO ve NiO geçiş metal oksitlerinden elde edilen yarıiletken kompozitlerin termal, elektriksel ve optiksel özellikleri araştırıldı. TG/DTA ile numunelerin termogravimetrik analizleri yapılarak numunelerin bozulmaya başladıkları sıcaklıklar ve bu sıcaklıklara bağlı olarak ağırlık kayıpları bulundu. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile numune yüzeyleri incelendi. Disk haline getirilen ısıtılmamış (Z1-Z4) ve ısıtılmış numunelerin (ZZ1-ZZ4) elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri yapıldı. Z1-Z4 numunelerine termal çevrim uygulandı ve her bir çevrim için aktivasyon enerjisi hesaplandı. $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ ifadesi yardımıyla ısıtılmamış numunelerin aktivasyon enerjileri Z1($E_a=0.45$ eV, $E_a=0.47$ eV, $E_a=0.53$ eV, $E_a=0.52$ eV), Z2($E_a=0.42$ eV, $E_a=0.46$ eV, $E_a=0.50$ eV, $E_a=0.48$ eV), Z3($E_a=0.47$ eV, $E_a=0.45$ eV, $E_a=0.43$ eV, $E_a=0.42$ eV) ve Z4($E_a=0.44$ eV, $E_a=0.36$ eV, $E_a=0.44$ eV, $E_a=0.46$ eV) olarak bulundu. Isıtılmış numunelerin aktivasyon enerjileri ZZ1($E_a=0.27$ eV), ZZ2($E_a=0.24$ eV), ZZ3($E_a=0.20$ eV) ve ZZ4($E_a=0.21$ eV) olarak bulundu. UV+VIS spektrometresi ile numunelerin soğurma spektrumları alınarak Z1 [1.58 eV], Z2 [1.68 eV], Z3 [2.5 eV], Z4 [1.64 eV] yasak enerji aralıkları bulundu.

Anahtar Kelime: Kompozit, Geçiş metal oksitler, Aktivasyon enerjisi, Yarıiletken.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THERMAL, ELECTRIC AND OPTIC PROPERTIES OF COMPOSITE SEMICONDUCTORS

Canan AKSU CANBAY

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
2005, Page:54

With the developing technology, the semiconductor composites are used in making solar cell, optoelectronic device elements, laser diodes and light emitting diodes (LED) because of having properties such as possessing different transitions, high thermal conductivity, low thermal extending coefficient, good ionic conductivity, sensitivity against the light and endurance against the heat. Besides this, the composites obtained from the transition metal oxides are started to use as humidity and gas sensors. By these properties, composites have became more important conditions due to high heat endurance, thermal stability and being economic in production stage.

In this study, thermal, electrical and optical properties of semiconductor composites, which were obtained from ZnO, CuO and NiO transition metal oxides were investigated. The corruption begining temperatures of the samples and the weight losses related to these temperatures were found by making thermogravimetric analysis of the samples with TG/DTA. The surfaces of samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The electrical conductivity-temperature measurements of the unheated(Z1-Z4) and calcined samples(ZZ1-ZZ4), which were shaped like a disk, were made. Thermal cycle was applied to Z1-Z4 samples and the activation energy for each cycle was calculated. By the help of $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ equation, the activation energies of the unheated samples were found as Z1($E_a=0.45$ eV $E_a=0.47$ eV, $E_a=0.53$ eV, $E_a=0.52$ eV), Z2($E_a=0.42$ eV, $E_a=0.46$ eV, $E_a=0.50$ eV, $E_a=0.48$ eV), Z3($E_a=0.47$ eV, $E_a=0.45$ eV, $E_a=0.43$ eV, $E_a=0.42$ eV) ve Z4($E_a=0.44$ eV, $E_a=0.36$ eV, $E_a=0.44$ eV, $E_a=0.46$ eV). The activation energies of the calcined samples were found as ZZ1($E_a=0.27$ eV), ZZ2($E_a=0.24$ eV), ZZ3($E_a=0.20$ eV) ve ZZ4($E_a=0.21$ eV).The absorbtion spectra of the samples were taken by UV+VIS spectrometer and then the forbidden band gaps were found as Z1 [1.58 eV], Z2 [1.68 eV], Z3 [2.5 eV], Z4 [1.64eV].

Keywords: Composite, Transition metal oxides, Activation energy, Semiconductor.

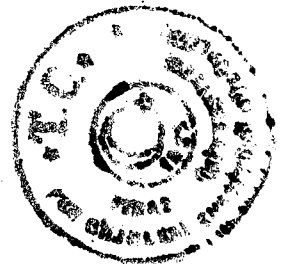
1. GİRİŞ

Temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulan günümüzde oksit yarıiletken filmler, ışığa karşı duyarlı olduğundan ve optiksel özelliklerinden dolayı güneş pili yapımında, optoelektronik devre elemanlarının yapımında, lazer diyotlar ve ışık yayıcı diyotlar (LED) gibi kısa dalga boylu optiksel devrelerin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak ZnO ve CdO'ı verebiliriz. Bu saydam yarıiletken ince filmler yüksek geçirgen bir yapıya sahip olduklarından dolayı hücrelerin ışığa karşı duyarlı olması uyarılma dalga boyunu genişletir ve uyarılma yönteminin verimini artırır[1-5].

Gelişen teknoloji ile birlikte katı-durum elektro kimyasal uygulamalar için de yarıiletkenler kullanılmaktadır. Ayrıca kobalt oksit, nikel oksit gibi geçiş metal oksitleri ile Cr_2O_3 ve MoO_3 oksitlerde nem ve gaz sensörü olarak kullanılmaya başlanılmıştır[3, 6, 7]. PbO ve CdO gibi ağır metal oksitleri içeren camlar ise saydam nükleer radyasyon koruyucular için kullanılmaktadır[8]. Bu çalışmaların yanı sıra metal oksitlerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin araştırılmasına devam edilmiş ve farklı özelliklere sahip metal oksitler elde edilmiştir. Periyodik tabloda geçiş elementleri olarak adlandırılan d ve f grubu elementlerinden elde edilen geçiş metal oksitler de elektro omik özellik gösterirler ve elektriksel özelliklerinden dolayı tercih edilirler[9-10].

Fiziksel buhar kaplama, kimyasal buhar kaplama, elektron demet buharlaşması ve sol-jel yöntemleri gibi farklı teknikler kullanılarak üretilen oksit yarıiletkenler ile elde edilen kompozitler, farklı geçişlere sahip olmaları, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genişleme katsayısı, iyi iyonik iletkenlik, ışığa karşı hassaslık ve sıcaklığa karşı dayanıklılık gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı büyük önem arz etmektedirler[11]. Bu tür kompozitler süperiletken ve yarıiletken özellik sergileyebilmektedirler. Bu özelliklerin yanı sıra yüksek sıcaklık dayanımı ve termal kararlılığa sahip olmalarından ve üretim aşamasında ekonomik olmalarından dolayı kompozitler uygulamalarda daha önemli hale gelmişlerdir[1-11].

Bu çalışmamızda, ZnO, CuO, NiO toz numuneleri, ZnO (%50) oranı sabit tutularak %50ZnO-%40CuO-%10NiO, %50ZnO-%30CuO-%20NiO, %50ZnO-%25CuO-%25NiO ve %50ZnO-%20CuO-%30NiO oranlarında karıştırılıp belirli kimyasal ve fiziksel işlemlere tabi tutulmasından sonra elde edilen kompozit malzemelerin taramalı elektron mikroskobu ile yüzey analizleri yapıldı. TG/DTA ölçümleri ile numunelerin termal özellikleri belirlendi ve dönüşüm sıcaklıkları ile kütle kayıpları araştırıldı. İletkenlik-sıcaklık ölçümleri ile aktivasyon enerjileri ve soğurma spektrumları alınarak enerji band aralıkları incelendi.



2. YARIİLETKENLER

2.1. Yarıiletken Malzemeler

2.1.1. Katkısız Yarıiletkenler

Katkısız bir yarıiletken, hiçbir safsızlık ve kusur içermeyen bir malzemedir. Katkısız yarıiletkende elektronlar termal uyarılmayla valans bandından iletim bandına geçerler ve geride boşluklar bırakırlar. Bu durumda oluşan elektronlar ve boşluklar katkısız taşıyıcı olarak adlandırılırlar. Bunların oluşturduğu iletkenliğe katkısız iletkenlik denir. Katkısız yarıiletkenlerde, boşlukların sayısı daima elektronların sayısına eşittir. Çünkü bir elektron termal uyarma sonucu daima geride bir boşluk bırakarak iletim bandına geçer. Bu malzemelerde, yasak enerji aralığı küçük olduğundan elektriksel alan ve termal enerji etkisiyle uyarılan elektronlar yasak enerji aralığını atlayarak iletim bandına geçerler ve böylelikle iletimi sağlarlar. Katkısız yarıiletkenlere örnek olarak saf Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) verilebilir[12, 13].

2.1.2. Katkılı Yarıiletkenler

Katkısız bir yarıiletken safsızlık atomlarıyla katkılılandırıldığında, malzemenin mevcut elektronik durumları değişir ve yarıiletkenin özelliğinde önemli değişiklikler oluşur. Bu özellikler safsızlıklara bağlı olduğundan, malzeme katkılı yarıiletken olarak adlandırılır. Safsızlık atomlarıyla meydana gelen iletkenliğe de katkılı iletkenlik denir. Örneğin, Si, V grup element olan As atomu ile katkılılandırıldığında, As atomunun en dış yörüngesinde bulunan 5 elektrondan 4 tanesi, Si'daki boş bağlara bağlanır. Geride kalan bir elektron ise zayıf bağlı olarak kalır. Pozitif safsızlık iyonu serbest elektron vermek suretiyle akıma dolaylı olarak katkı sağlar. Bu durumda çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olduğundan bu tip yarıiletkenlere, n-tipi yarıiletken malzemeler denir. Eğer, Si kristali, III. grup safsızlık elementi olan Bor (Br) atomu ile katkılanırsa, Br atomunun en dış yörüngesinde bulunan 3 elektron, Si kristalinin dört serbest elektronun üçü ile bağ yapar ve silisyum kristalinde bir bağ boşta kalarak geride bir boşluk oluşur, bu boş bağ pozitif yük taşır ve iletim boşluklarıyla sağlanmış olur. Bu durumda, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olduğundan bu tür malzemelere p-tipi yarıiletkenler denir[12, 13].

2.1.3. Organik Yarıiletkenler

Organik yarıiletkenler küçük moleküllü yada polimerik malzemelerdir. Bu tür malzemeler amorf veya kristal yapıya sahiptirler. Elektronik yapıları farklı enerjili tuzaklanmış elektronik durumların dağılımından meydana gelir. Elektrik iletimi ise komşu atomik yerler arasındaki sıçrayışla olur. Bu yapılar karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldikleri için organik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Organik yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla üstel bir artış göstermektedir. Bunların iletkenlikleri küçük olmasına rağmen yalıtkanlarınkinden çok yarıiletkenlerinkine daha yakın ve iletkenlik mekanizmaları yarıiletkenlerinkine benzerdir[14]. En çok bilinen organik yarıiletken antrasen (anthracene) ($C_6H_4:(CH)_2:C_6H_2$) dir[12].

2.1.4. İnorganik Yarıiletkenler

İnorganik yarıiletken malzemelere örnek olarak Si, Ge ve galyum arsenik (GaAs) verilebilir. Bunlar aynı zamanda katkılı, katkısız ve bileşik yarıiletkenler sınıfındaki bazı yarıiletkenleri de kapsar. Bu tür malzemelerin başlıcaları, bileşik yarıiletkenler, alaşım yarıiletkenler, oksit yarıiletkenler ve kompleks yarıiletkenler olarak sınıflandırılabilir. Oksit yarıiletkenler olarak adlandırdığımız metal oksitler büyük yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenlerdir[12].

2.2. Yarıiletkenlerin Elektrik ve Elektronik Özellikleri

2.2.1. Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Yarıiletkenlerde elektronlar ve boşluklar serbest yükler olarak tanımlanırlar. Bunlar elektriksel iletkenliği sağladıklarından dolayı yarıiletkenlerin en önemli özelliğini oluştururlar. Katkısız bir yarıiletkende elektronların ve boşlukların sayısı eşittir. İletim bandındaki elektronların konsantrasyonu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.1)$$

eşitliği ile, valans bandındaki boşlukların konsantrasyonu ise,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir[12, 15]. Burada, E_F : Fermi seviyesi, E_g : yasak enerji aralığı, m_e^* ve m_h^* , sırasıyla elektron ve boşlukların etkin kütleleridir. Katkısız bir yarıiletken $n = p$ olduğundan Fermi seviyesi enerjisi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \log\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.3)$$

ifadesiyle verilir. Burada $m_h^* = m_e^*$ durumunda $E_F = E_g/2$ olur, yani katkısız bir yarıiletken E_F Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur[12]. Katkısız bir yarıiletken taşıyıcı konsantrasyonu,

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* / m_h^*)^{3/4} e^{-E_g / 2kT} \quad (2.4)$$

eşitliği ile, iletkenlik ise,

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-E_g / 2kT} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir[12, 15-17].

2.2.2. Katkılı Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Katkısız bir yarıiletken malzemeye katkılama iki durumda yapılır. İlk durum;

a) Verici atom sayısının alıcı atom sayısından büyük olduğu durumdur, yani $N_d > N_a$ dir.

Bu durumda elektronların konsantrasyonu etkindir ve verici atomların iyonlaşma enerjisi küçüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletim bandına geçer ve böylelikle $n = N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu,

$$np = 4 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right) (m_e^* m_h^*)^{3/2} e^{-E_g / kT} \quad (2.6)$$

denklemleri ile verilir. Burada n : elektron konsantrasyonu, p : boşluk konsantrasyonudur.

b) $N_a > N_d$ olduğu durumda, tüm alıcı atomlar iyonlaşır ve böylelikle elektron konsantrasyonu küçük olur. Böyle bir malzeme p-tipi olarak adlandırılır[16].



2.2.3. Elektriksel İletkenlik

Bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddede atom başına düşen serbest elektrik yükünün sayısıyla belirlenir [15, 18]. Serbest elektrik yükünün madde ortamında hareket edebilme yeteneğini ifade eden hareketlilik " mobilite " elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde rol oynayan başka bir parametredir. Mobilite elektrik alanı başına serbest elektrik yükünün hızı olarak tanımlanır.

Serbest elektrik yükünün içinde hareket ettiği elektrik alanı E ile elektrik yükünün hızı v ile gösterilirse hareketlilik;

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.7)$$

olarak yazılır. Yarıiletken içerisindeki serbest elektron yükleri bir elektrik alan içerisinde hareket ederek J akım yoğunluğunu oluştururlar. Elektrik alanın, akım yoğunluğuna oranı o maddenin özdirencini tanımlar ve

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir. Bir maddenin elektriksel iletkenliği, elektrik alan başına düşen akım yoğunluğudur. Bu aynı zamanda özdirencin tersine eşittir ve,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.9)$$

olarak tanımlanır[17, 18]. Malzemenin uçlarına uygulanan gerilime bağlı olarak oluşan J akım yoğunluğu,

$$J = q n v \quad (2.10)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada q elektrik yükü, n birim hacimdeki iletim elektronlarının sayısıdır. Elektriksel iletkenlik ise, hareketlilik cinsinden,

$$\sigma = q n \mu \quad (2.11)$$

olarak yazılır. Katkısız bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, boşluk ve elektronlar tarafından sağlanır ve

$$\sigma_i = q n_i (\mu_n + \mu_p) \quad (2.12)$$

bağıntısıyla verilir. Burada σ_i , katkısız elektriksel iletkenlik, n_i katkısız taşıyıcı sayısı, μ_n ve μ_p elektronların ve boşlukların mobiliteleri ve q ise elektronun yüküdür. Yarıiletken madde bir

miktar katkılanırıldığında artık serbest elektron ve boşluk sayıları eşit değildir. Bundan dolayı katkılı bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik

$$\sigma = q n \mu_n + q p \mu_p \quad (2.13)$$

ile verilir. Burada, n ve p birim hacimdeki serbest elektronlar ve boşlukların sayısıdır. Buna göre katkılı bir yarıiletkenin özdirenci,

$$\rho = 1/(q n \mu_n + q p \mu_p) \quad (2.14)$$

olur. Yarıiletkenin n-tipi olması durumunda (2.14) bağıntısında, paydadaki birinci terim ikinci terimden çok büyüktür. Yani $qn\mu_n \gg qp\mu_p$ dir. Bu durumda, n-tipi yarıiletkende özdirenç,

$$\rho_n \cong 1/(q n \mu_n) \quad (2.15)$$

olarak bulunur ve p-tipi yarıiletkende ise $qp\mu_p \gg qn\mu_n$ olduğundan özdirenç,

$$\rho_p \cong 1/(q p \mu_p) \quad (2.16)$$

olur. Katkısız bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, değerlik bandında oluşan boşluğun iletkenliği ile iletkenlik bandında bulunan elektronun yaratacağı iletkenlikler toplamına eşittir ve sıcaklığa bağlılığı

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (2.17)$$

denklemleri ile verilir. Burada σ_0 , bir sabittir ve ΔE , iletkenlik için termal aktivasyon enerjisidir [15]. Yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıktan başka, elektrik alan, manyetik alan, aydınlanma, dış basınç gibi çevre şartlarına da bağlıdır. Bunun yanında, kendi özellikleri olan yük taşıyıcıların mobilitesi, sayısı ve kristal yapıdaki kusurların yoğunluğu da iletkenlikte etkilidir [19-24].

2.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

2.3.1. Temel Soğurma

Enerjisi E_g 'ye eşit olan bir fotonun soğurulmasıyla meydana gelen geçişler, yarıiletkenlerin karakteristik bir özelliği olarak, genellikle görünür yada orta kızıl bölge spektrumunda belirli bir dalga boyunda soğurma katsayısının aniden azalması şeklinde gözlenir. Soğurma katsayısındaki bu ani azalma soğurma kenarı olarak bilinir ve soğurma kenarını temsil eden frekans,

$$\nu_0 \geq (E_g/h) \quad (2.18)$$

ifadesiyle verilir.

Yarıiletkenler enerji band yapılarına göre iki gruba ayrılırlar: İlk grup genellikle iletkenlik bandındaki en düşük (k_{min}) ve değerlik bandındaki en yüksek (k_{mak}) enerji seviyeleri aynı, ikinci grup ise farklı k dalga vektörüne sahip olanları içerir. Birinci grupta temel soğurmaya neden olan geçişler basittir ve fonon içermedikleri için doğrudan (direkt) geçişler olarak adlandırılırken, ikinci grupta geçişler daha karmaşık olup fonon içerdikleri için dolaylı (endirekt) geçişler olarak adlandırılırlar[12. 25].

2.3.2. Doğrudan Geçişler

2.3.2.1. İzinli Doğrudan Geçişler

Doğrudan band yapısına sahip olan bir yarıiletken malzemede geçişler sırasında P_{if} geçiş ihtimaliyeti fotonun enerjisinden bağımsız olup, son durum enerjisi E_f ,

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Parabolik bantlarda ise son durum enerjisi,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.20)$$

ve ilk durum enerjisi ise,

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilir. Doğrudan geçişler için durumların yoğunluğu,

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (2.22)$$

şeklinde yazılır. Burada m_r ; elektron ve boşlukların etkin kütesine bağlı ve $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ olan indirgenmiş kütedir. Böylece doğrudan geçişler için soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.23)$$

olarak bulunur. Burada, A^* ;

$$A^* \approx \frac{q^2 (2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h + m_e})^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (2.24)$$

eşitliği ile verilir [15].

2.3.2.2. Yasaklanmış Doğrudan Geçişler

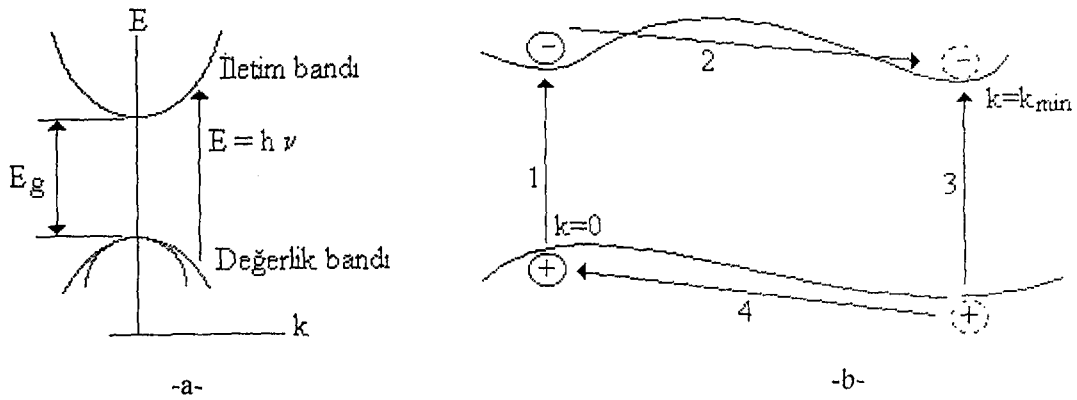
Bazı malzemelerde, kuantum seçim kuralı $k=0$ da doğrudan geçişlere yasak olup k^2 ile artan geçiş ihtimalinden dolayı $k \neq 0$ da geçişler izinlidir (Şekil 2.1.a). Bu durumda doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu, $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olup, soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.25)$$

denklemleri ile verilir. Burada A' ,

$$A' = \frac{4}{3} \frac{q^2 (\frac{m_h^* m_e^*}{m_h + m_e})^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \quad (2.26)$$

ifadesiyle verilir [15, 26].



Şekil 2.1 a) Yarıiletken malzemede doğrudan geçiş b) Yarıiletken malzemede dolaylı geçişlerin oluşumu[25].



2.3.3. Dolaylı Geçişler

Dolaylı geçişler fonon içerdiklerinden dolayı iki adımda gerçekleşirler (Şekil 2.1.b). Bu geçişler şöyle oluşabilir. Önce bir elektron değerlik bandının tepesinden k dalga vektörü değişmeksizin ve $k=0$ ' da geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında aynı k değerine sahip bir duruma uyarılır (geçiş 1). Bu durumda iletkenlik bandının minimumundan daha az enerjili olduğu için, momentumu hemen hemen k_{min} olan bir fotonun yayınlanması veya soğurulması ile elektron hemen bandın minimumu yakındaki bir duruma geçiş yapar (geçiş 2). Alternatif olarak, bir elektron uyarılarak değerlik bandının derinliğinden geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında $k \approx k_{min}$ olan bir duruma dikey geçiş yapabilir (geçiş 3). Değerlik bandındaki bu boşluk bir fononun yayınlanması veya soğurulması ile bandın maksimumu yakınında $k=0$ olan bir duruma geçiş yapar (geçiş 4). Bu durumda soğurma katsayısı her iki geçişi ihtiva eder. Dolaylı geçişte soğurma eğrisi basit yaklaşımlarla belirlenebilir. İletkenlik bandının tabanı sabit alındığında, soğurma katsayısı geçişin olduğu hallerin yoğunluğu ve fonon yayınlanması veya soğurulmasının bağlı olmasına bağlıdır. Yayılma veya soğurulma esnasında fononlar,

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (2.27)$$

ve

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (2.28)$$

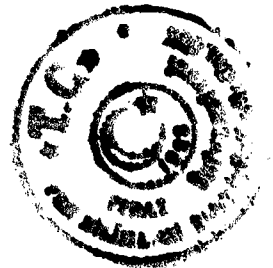
enerjilerine sahiptirler. Dolaylı geçişlerde soğurma katsayısı, fonon yayınımları ile meydana gelen geçiş için,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{1 - \exp\left(\frac{-E_p}{kT}\right)} \quad (2.29)$$

denklemleri ile ve fonon soğurulması ile meydana gelen geçiş için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (2.30)$$

eşitlikleri ile verilir[25].



2.4. Termal Analiz Metotları

Termal analiz yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan bir maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin belirlenmesidir. Bu fiziksel veya kimyasal değişim esnasında numune ya ısı soğurur ya da ısı açığa çıkarır. Bu durum sırasıyla endotermik ve ekzotermik olaylara karşılık gelir. Bilinen bazı termal analiz yöntemleri. Termogravimetri (TG), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'dir.

Termogravimetri, bir malzemenin ağırlık kaybını zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklık kaybı incelenecekse buna termogravimetrik kalorimetri, sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık inceleniyorsa izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir malzemenin bozulmaya başladığı sıcaklığı, ağırlık kayıplarını, artık ürün miktarını, bozulma mekanizmalarını belirleyebiliriz. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanılarak malzemelerin bozunma tepkimelerinin derecesi ve termal aktivasyon enerjileri belirlenebilir.

DTA yöntemi ile kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek malzeme ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Numune ısıtılırken ekzotermik bir olay gerçekleşirse, numunenin sıcaklığı referans sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olayda ise ters yönde bir sıcaklık meydana gelir.

Malzemenin termal özelliklerini analiz etmede kullanılan yöntemlerden biride DSC'dir. DSC ve DTA'nın analiz yöntemleri birbirine benzemesine rağmen DTA numune ile referans kap arasındaki sıcaklık farkını ölçerken, DSC de numune ile referans madde arasındaki sıcaklığı eşit seviyede tutar. Numune ile referans maddenin sıcaklığını eşit tutabilmek için numune ve referansa sağlanacak ısı miktarı uygulanan sıcaklık aralığında sürekli bir şekilde ölçülür. Bu kaydedilen ısı akışı belirli bir termal olayda alınan veya salınan enerji miktarının ölçüsünü verir.

3. METAL OKSİTLER

3.1. Geçiş Metallerinin Karakteristiği

Geçiş metalleri, element ya da bileşik halinde d veya f yörüngeleri kısmen dolu elementlerdir. Tanıma uymamakla birlikte 2B elementleri de bu kapsama alınmıştır. Gerçekten 'geçiş' sözcüğü 2A – 3A arasındaki elementlerin özelliklerini anlatmak için kullanılır. d bloku geçiş metalleri (veya asıl geçiş metalleri) ve f bloku geçiş metalleri (veya iç-geçiş metalleri) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Geçiş metali tanımı üzerinde tam bir görüş birliği olmadığı için d-bloku ve f-bloku elementleri kavramları daha sık kullanılmaktadır. d bloku elementleri üç seri oluşturur. Sayıları az olduğundan dördüncü seri elementleri önemsizdir. İlk seri (3d serisi) Sc- Zn, ikinci seri (4d serisi) Y-Cd, üçüncü seri (5d serisi) La- Hg arasındaki elementleri kapsar. İç geçiş metalleri 3B grubundadır. d blok elementlerinin ortak özellikleri şöyle özetlenebilir:

- 1- Hepsi yüksek sıcaklıkta ergiyen, elektriği ve ısıyı iyi ileten metallerdir. kendi aralarında ve baş grup metalleriyle kolayca alaşım oluştururlar. Bu nedenle endüstride yapı malzemesi olarak önemlidirler.
- 2- Sc ve Zn dışındakiler değişken yükseltgenme basamağına sahiptir.
- 3- Perdeleme etkisi zayıf olduğundan, çekirdeğin d ve değerlik elektronları üzerine etkisi büyüktür. Dolayısı ile kolayca ve değişik ligandlarla kompleks oluştururlar. Kompleksler genellikle renkli ve paramanyetiktir. İşte bu nedenlerle geçiş metallerinin ayrı incelenmesi gerekmektedir[27].

Kısaca ifade edecek olursak, geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Tamamen dolmamış d alt serilerine sahiptirler ve kolayca d orbitalleri kısmen dolu iyonlar meydana getirir. Bu nitelik belirgin renklenme, paramanyetik bileşikler meydana getirme, katalitik aktivite ve özellikle kompleks iyonlar meydana getirme eğilimi gibi sonuçlar doğurur[28]. Geçiş metalleri bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Bu özellikler:

- 1- Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
- 2- Bileşikleri genellikle renklidir.
- 3- Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir,
- 4- Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir,
- 5- Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir[29].



3.1.1. Geçiş Metallerinin Fiziksel Özellikleri

Çoğu geçiş elementleri sıkı paketlenmiş yapıdadır. bunlarda her atom 12 koordinasyon sayısına sahiptir. Dahası bu elementler oldukça küçük atom yarıçapına sahiptir. Sıkı paketlenme ve küçük atom hacminin birleşik etkisinin sonucu olarak kuvvetli metalik bağlar oluşur. Bu nedenle geçiş metallerin yoğunlukları yüksektir. yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler[28]. Geçiş metallerinin 2A ve 3A elementlerine göre daha sert oluşları, metalik bağla birlikte kovalent bağında oluştuğunu göstermektedir[27].

3.1.2. Geçiş Metallerinin Metalik Özellikleri

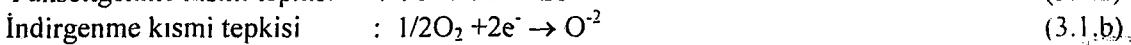
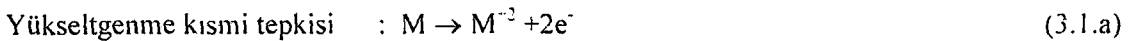
Geçiş elementlerinin en belirgin özellikleri, hepsinin de metal olmalarıdır. Bu elementlerin en dış tabakalarında çok az sayıda elektron olduğundan, metalik özellik gösterirler. Yalnız bu metaller 1. grup ve 2. grup metallerinden farklı olarak serttiler, kırılğıandırılar ve yüksek derecelerde erirler. Bu farklar kısmen atom yarıçaplarının küçük kısmen de metal içinde bulunan iyonlar arasında kovalent bağların mevcut olmasından ileri gelir. Geçiş metalleri çoğu kez sık istiflenmişlerdir, koordinasyon sayıları yüksektir ve iyi iletkenlerdir[29].

3.2. Metal Oksitlerin Oksitlenme Mekanizması

Metal oksitler büyük yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenlerdir. Bunlar genellikle eksik 'd' kabuklarına sahip geçiş metallerdir. Bilinen en iyi oksit yarıiletkenler Cu_2O , ZnO , ReO_3 dır. VO_2 ve V_2O_3 gibi oksitler yüksek sıcaklıkta metalik iletkenlik gösterirken, kritik bir sıcaklık değerinden sonra direnç değerlerinde ani bir düşme göstererek, düşük sıcaklıklarda yarıiletken özellik sergilemişlerdir. Normal halde yalıtkan olan SrTiO_3 ve BaTiO_3 oksitlerinin katkılama ile yarıiletken özellik gösterdikleri bulunmuştur[12].

3.2.1. Oksitlenme

Bir metalin yüzeyinde meydana gelen oksit tabakası, metal ve oksijenin $\text{M} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$ şeklinde basit kimyasal birleşmesiyle değil, bir elektrokimyasal süreçle meydana gelir. İki değerlikli iyonların oluşmasının yükseltgenme ve indirgenme kısmi tepkileri,

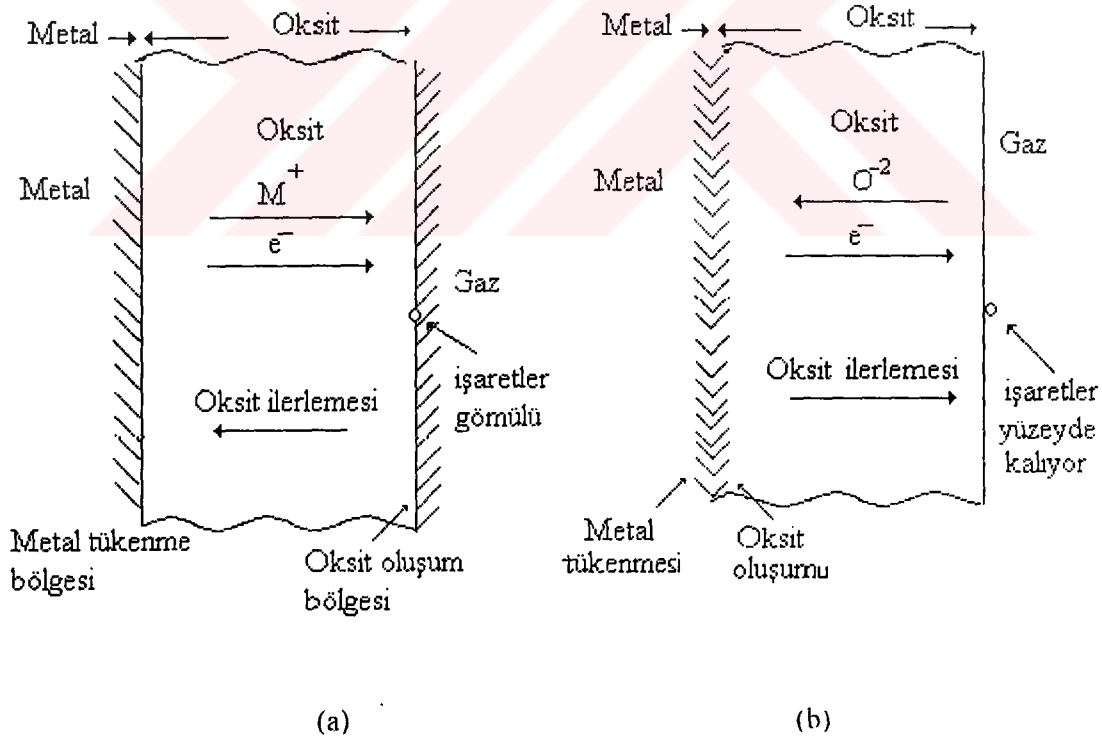


ile verilir.



Oksitlenmenin (yükseltgenmenin) ilk safhasında, oksit filmi süreksizdir ve oksit çekirdekleri bir doğru boyunca yayılmaya başlar. Çekirdeklerin birbirine temasından dolayı iyonların yüzeye dik yöndeki kütle taşınması başlar. Birçok durumda, Şekil 3.1a' da gösterildiği gibi, katyon olarak metaller ve elektronlar oksit filmi üzerinde yayınırlar. Bu mekanizmada, oksijen, oksit-gaz ara yüzeyinde iyonlarına indirgenir ve oksit oluşma bölgesi bu yüzeydedir (katyon yayınımlı). Diğer bazı durumlarda, örneğin bazı ağır metal oksitlerinde, Şekil 3.1b' de gösterildiği gibi, oksijen O^{2-} iyonları halinde metal-oksit ara yüzeyine, elektronlar ise oksit-gaz ara yüzeyine yayınırlar. Bu bir anyon yayınımlıdır. Şekil 3.1'deki oksit hareketleri, numunenin oksit-gaz ara yüzeyine yansız işaretlerin hareketleriyle belirlenir. Katyon yayınımlı durumunda işaretler oksit içine gömülür, buna karşılık, anyon yayınımlı durumunda işaretler oksidin yüzeyinde kalır[30].

Oksit filmleri iyonik iletkenlik ve elektronik iletkenlik gösterirler. Elektriksel olarak iletken oksitler p-tipi veya n-tipi yarıiletken olabilirler. İyoniksel olarak iletken oksitler katyon boşlukları veya anyon boşluklarına sahiptirler. Ayrıca difüzyon ara yüzeydeki anyon ve katyon kusurları ile meydana gelebilir. Her iki durumda elektriksel tarafsızlığı korumak için yük iyon çeşitlerinin biri ile veya elektron ile taşınmalıdır.



Şekil 3.1. Metallerin düz yüzeylerinin oksitlenmesi. (a) Katyonlar yayındığında başlangıçta oluşmuş olan oksit metale doğru sürüklenir. (b) Anyonlar yayıldığında oksit ters yöne doğru sürüklenir[30].

Elektronik iletkenlik yüksek olduğu zaman potansiyel farklılıklar oksit içerisinde meydana gelmeyecektir. Pozitif iyonların göçü elektronları ile karşılaştırıldığında anyonlar yayılmazlar ve filmde pozitif iyonlar birikir. Bu yük değişimi denilen pozitif alan yaratır. Pozitif alan oksit içerisinde pozitif iyonların daha fazla yayılımını engeller. Büyük bir yük değişimi meydana gelirse yayılma engellenebilir ve filmlerin büyütülmesi durdurulabilir.

Oksit filmlerin büyütülmesi hem metal iyonların dış difüzyonu hem de oksijen iyonların iç difüzyonu ile kontrol edilir. Oksidin büyütme oranı Arrhenius eşitliğindeki ($k=Ae^{-\frac{E}{RT}}$) sıcaklıkla değişecektir. Küçük elektronik iletkenlikli oksitte büyütme oranında sıcaklığın etkisi çok önemli değildir. Çünkü iyonların difüzyonu elektron transfer oranı ile sınırlanır.

Oksidin hacmi: oksitte tüketilmiş metalin eşdeğer miktarının hacminden çok küçük olursa, tabaka gözenekli olacaktır. Oksidin hacmi tüketilen eşdeğer metalin hacminden büyük olursa tabaka gözeneksiz olur. Oksit filminin düzenlenmesi ve başka yerde büyütülmesi sırasında gerilme (zor) oksit içerisinde gelişebilir ve oksit filmi kırılabilir. Birçok oksit oda sıcaklığında koruyucu olarak görülür. Yüksek sıcaklıklarda oksit tabakası kalınlaşmaya başlar ve temel metalden farklı mekaniksel özelliklere ve genişleme katsayısına sahip olur.

Oksit filmlerin yukarıdaki büyütme mekanizması uygun elementlere uygulanarak oksitlenme direncini engelleyen bazı pratik kararlar alınabilir. Örneğin krom veya alüminyumun ilavesi termal kararlılık ve koruyucu oksit filmlerinden dolayı pek çok alaşımın oksitlenme direncini artırır. Alüminyum iyonları (Al^{3+}) değişken arayer çinko iyonların sayısını azaltır. Bu nedenle difüzyon oranı azalır. ZnO örgüsünde Li iyonlarının girişi arayer atomlarının konsantrasyonunu artıracaktır. Bu sebeple çinkonun oksitlenme oranı artar. NiO örgüsünde lityum iyonlarının girişi NiO'nin normal yapısındaki boş valansın normal sayısını azaltır. Böylece nikelin oksitlenme direnci artar[31].

3.2.2. İç Oksitlenme

İç oksitlenme bir alaşımın içerdiği elementlerin seçici olarak oksitlenmesi şeklinde tanımlanır. İç oksitlenmenin uygulandığı malzemeler genel olarak Ag ve Cu elementlerini içeren alaşımlardır. Bu alaşımlar iç oksitlenmiş halde oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda dahi koruyabilmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda değişme olmamasının nedeni, iç oksitlenme ana faz içinde çökelen oksit parçacıklarının yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasıdır.

Bir alaşımda iç oksitlenmenin oluşabilmesi için, alaşım ana fazı içerisinde O_2 miktarı ve O_2 'in yayılma hızı oksitlenen elementin yayılma hızından büyük olmalıdır.

İç oksitlenme sonucu, oksitlenmiş tabakada sertlik artışı ve iletkenlikte artış sağlanmaktadır [32].

3.3. Bazı Yarıiletken Oksitler

3.3.1. Çinko Oksit

Çinko oksit yüksek soğurma katsayısı, görünür bölgede % 90 geçirgenlik, hidrojen plazmasında kimyasal kararlılık ve yüksek kırılma indisi gibi özelliklerinden dolayı ilgi çekmiştir. Bu nedenle lazer diyotları, ışık yayıcı diyotlar (LED), piezo-elektrik ve piezo-optik aygıtlar, oksijen gaz sensörleri ve entegre optiksel aygıtlar gibi teknolojik, endüstriyel ve bilimsel alanlarda kullanılmıştır [4-33]. Sahip olduğu özelliklerinden dolayı, yansımayı önleyen bir tabaka olarak güneş pillerinde saydam iletim maddesi olarak kullanılmıştır. ZnO I-IV bileşikli bir yarıiletken, hegzagonal bir kristal yapıda olduğu, oda sıcaklığında 3.3 eV genişliğinde direkt bant aralığına ve basit bant yapısına sahip olduğu bulunmuştur[34-35].

Çinko oksidin, çinko sülfür yapıda ve örgü sabitleri $a = 0.3249$ nm ve $c = 0.5206$ nm olduğu bulunmuştur. ZnO filmleri: genellikle en küçük serbest enerji yüzeyi (002) düzlemi olduğundan dolayı (002) düzleminde düzenlenmiştir. ZnO; çinko arayer atomu veya oksijen boşlukları gibi farklı verici kusurlarından dolayı n tipi yarıiletken olduğu saptanmıştır[36]. Kimyasal buhar kaplama tekniği ile hazırlanmış ZnO filmlerinin $E_g = 3.18 - 3.22$ eV, sprey piroliz tekniği ile hazırlanan ZnO filminin $E_g = 3.3$ eV, lazer kaplama tekniği ile hazırlanan ZnO filminin $E_g = 3.26$ eV olarak bulunmuştur. Kimyasal buhar kaplama tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerinin aktivasyon enerjisi $E_a = 0.03 - 0.05$ eV bulunmuştur. Verici yüzeylerini arayer çinko atomları oluşturmuştur ve $E_d = 2E_a$ ile verilmiştir. $E_d = 0.06 - 0.1$ eV olarak bulunmuştur[37-38]. Ön tavlama ZnO filmlerin iletim mekanizması; 250 K–300 K arasındaki sıcaklıklarda tane sınır saçılması ve iyonize safsızlık saçılmasını içeren iletim bandından 250 K altındaki sıcaklıklardaki sıçrama iletkenliğine bağlı bir değişim göstermiştir. Filmlerin 400 nm üzerinde görünür bölgede saydam ve 380 nm de keskin bir ultraviyole soğurmaya sahip olduğu görülmüştür[4]. 300 K de Hall taşıyıcı konsantrasyonu $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve mobilitesi $205 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerine ulaşmıştır. Verici konsantrasyonu 10^{17} cm^{-3} ve 60 meV enerjiye ve toplam alıcı konsantrasyonu $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ değerine ulaşmıştır[33]. Katkısız ZnO ince filmlerinin ön kaplama, tavlama davranışı ile birlikte direnci azalır. Molarite ve alttabaka direncin kontrolü için önemli değişkenlerdir. Filmler, oksijen boşluklarının varlığı yada dokular arasındaki ZnO iyonlarının yayınımdan dolayı n –tipi özellik gösterir. Yapılan çalışmalarda, elde edilen en düşük direnç $2 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$, mobilite $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve taşıyıcı konsantrasyonu $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ tür[39]. ZnO filmler 400-800 nm dalgaboyu arasında iletim göstermişlerdir[40].

3.3.2. Nikel oksit

Nikel elementinin yüksek sıcaklıklarda oksitlenmesinden hazırlanan NiO'nin p tipi yarıiletken ve elektriksel iletiminde hollerin etkin olduğu bulunmuştur. Nikel oksidin elektriksel iletkenliği $\sigma = 0.19 \exp(-0.39 \text{ eV/KT}) \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 0.39 eV değeri hesaplanmıştır[41]. Nikel oksidin soğurma katsayısı foton enerjisindeki azalma ile azalmıştır. Soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} bulunmuştur. Nikel oksit yüksek bir bant aralıklı yarıiletkendir. NiO'nin enerji bant aralığının değeri film kalınlığındaki artış ile 3.58 eV'dan 3.4 eV'a kadar değişmiştir. Çözelti büyütme tekniği ile hazırlanan NiO filmi için $E_g = 3.25 \text{ eV}$ ve nikel nitrat çözeltisi ile piroliz tekniği kullanılarak çökeltilmiş NiO filmi için $E_g = 3.6 \text{ eV}$ bulunmuştur. Nikel oksidin enerji bant aralığı 3.4-3.8 eV dağılımında olduğu bulunmuştur. Nikel oksitte optiksel geçişler direk bant geçişlerinden meydana gelmiştir. Kalınlıkla optiksel enerji aralığındaki değişim filmin homojenlik ve kristal halindeki değişiminden kaynaklanmıştır. Oda sıcaklığında kalınlığa bağlı olarak elektriksel öz direnç $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$ den $9 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$ e değişmiştir. Saf NiO'nin öz direnci $10^{13} \Omega \text{ cm}$ hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi metal düzenine (tek kristal veya polikristal) ve oda sıcaklığına bağlı olarak bulunmuştur ve değeri 0.6 eV'dan 1.9'a kadar değişmiştir. Aktivasyon enerjisi film kalınlığındaki artışla artmıştır. Ayrıca dislokasyonların değişmesi aktivasyon enerjisini artırmıştır[42]. Nikel oksit düşük maliyeti, büyük dinamik dağılımı, yüksek elektroomik veriminden dolayı tercih edilmiştir[43].

3.3.3. Bakır oksit

CuO p- tipi yarıiletkendir, fotoiletken ve foto termal uygulamalarda kullanılmıştır ve yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin temelini oluşturmamasından dolayı büyük ilgi çekmiştir. CuO kompozitleri, CuO-ZnO ve CuO-SnO₂ gibi sistemlerde nem ve gaz sensörleri olarak kullanılmıştır. Monoklinik bir yapıya sahip. CuO'nin örgü sabitleri $a=4.6837 \text{ Å}$, $b=3.4226 \text{ Å}$, $c=5.1288 \text{ Å}$ ve $\beta=99.54^\circ$ ve yasak enerji aralığı $E_g=1.21-1.51 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur[44]. CuO ince filmleri yüksek soğurma ve düşük termal yayılım gibi özelliklerinden dolayı termal güneş enerjisi toplayıcıları için önemlidir. Daha uzun oksidasyon zamanında CuO filmler kızılötesi yansımada dikkate değer bir düşüş göstermiştir. Kristalize olan CuO filmi az kızılötesi iletim göstermiştir. CuO opak ve koyu siyahtır. CuO filminin rengi ve yüzey morfolojisi reaksiyon sıcaklığıyla birlikte değişir ve CuO monoklinik ve optiksel olarak anizotropiktir[45].

CuO, birçok aygıt için atmosfere duyarlı çoklu bileşimlerde kullanılmaktadır. Bu çalışmalarda CuO'nin yasak enerji aralığı $E_g=1.35 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur-buna bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonu $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur[46].

4. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı maddenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Üç boyutlu nitelikteki bu bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir.

Kompozit malzemeye, 'çok bileşenli malzeme', 'çok fazlı malzeme', 'donatılı malzeme' ve 'pekiştirilmiş malzeme' gibi adlar da verilmektedir. Yukarıdaki bu tanıma göre kompozit malzemede dört koşul aranmaktadır :

1. İnsan yapısı olması, dolayısıyla doğal bir malzeme olmaması .
2. Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı ve belirli ara yüzeylerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması .
3. Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması .
4. Bileşenlerinin hiçbirinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması, dolayısıyla bu amaçla üretilmiş olması[47].

Yukarıdaki tanımlamalarda yer alan 'malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması' ifadesi, burada fiziksel anlamda bir araya getirilmeyi vurgulamaktadır. Bu tanımlara göre malzeme, mikroskobik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır.

Bir kompozit malzeme bünyesinde, çekirdek olarak adlandırılan takviye elemanı ve bunun etrafını çevreleyen anafaz malzemesinin bulunduğu bilinmektedir. Takviye elemanının temel fonksiyonu gelen yükü taşımak ve anafazın kararlılık ve dayanımını artırmaktır[48].

4. 1. Kompozit Malzemelerin Genel Özellikleri

Kompozit malzemelerde genellikle kendi başlarına elde edilemeyen bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanması önemli avantaj meydana getirir. Uygulamada kompozit malzeme üretilmesi ile aşağıdaki bazı özellikler sağlanabilmektedir. Bu özelliklerden başlıcaları;

- a. Yüksek dayanım,
- b. Yüksek kararlılık,
- c. Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- d. Düşük ağırlık,
- e. İyi termal ve ısı iletkenliği,
- f. Elektrik iletkenliği ve elektriksel direnç.

ve benzeri özellikler şeklinde sıralanabilir[49]. Ayrıca, böylelikle dolaylı olarak malzemenin birim maliyeti de düşebilmektedir. Özellikleri bilinen bileşenlerden yararlanılarak bir kompozit malzemenin bazı özellikleri örneğin, yoğunluk, elastik modülleri ve çekme dayanımları vb. hesaplanabilir.

Fakat yukarıda belirtilen bu özellikler için gerekli şartlar olan uygun anafaz ve takviye eleman çifti, üretim tekniği, bileşenlerin özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliği elde etmek mümkündür. Uygun anafaz / takviye elemanı seçiminin, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi büyüktür. Çünkü kompozit içerisinde anafaz tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde anafaz ile takviye elemanı arasındaki ara-yüzey bağının da kuvvetli olması gerekmektedir. Ara-yüzey bağının kuvvetli olması ise bileşenlerin uyumuna bağlıdır. Bunun yanında üretim tekniği seçimi dışında takviye elemanların anafaz içerisinde homojen dağılımının da anafaz alaşımı ve takviye elemanı çiftlerinin uygun seçimine bağlıdır. Kompozitler karma malzeme olduklarından bu şartları sağlamak ve elde etmek için en iyi anafaz ve elyaf çifti seçilmelidir.

4. 2. Kompozit Malzemelerin Özellikleri Üzerine Etki Eden Değişkenler

- a. Takviye elemanı boyutu ve özellikleri,
- b. Anafaz özellikleri,
- c. Üretim metodu ve parametrelerin etkisi,
- d. Mikro yapının etkisi ve boşluklar,

kompozitlerin özellikleri üzerine etki eden değişkenlerdir[50].

4. 3. Niçin Kompozit Malzemeler

Birçok alanda yaygın olarak farklı malzemeler mevcut bulunmakta olup bunlar genelde metaller, plastikler, seramikler olmak üzere üçe ayrılırlar. Bu malzemelerin uygulama alanları dikkate alındığında bir malzemede aranan özelliklerden en önemlileri :

- a. Kararlılık,
- b. Yoğunluk,
- c. Yüksek sıcaklıklara dayanma direnci, ki bu da malzemenin ergime noktası ile ilgilidir[51].

Bu malzemelerden orta ve yüksek yoğunluğa sahip ancak tokluk ve dayanım özellik çiftinin en uygun olduğu grup olan metaller, makine ve metalurji mühendisliği alanında en yaygın olarak tercih edilen malzeme türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunlar saf halde,

yumuşak ve dayanımı düşük ancak alaşımlama, soğuk biçimlendirme ve ısıtma işlemiyle dayanım ve sertlikleri artırılabilir. Bunun yanında, metaller beklenmedik yüksek zorlamalara maruz kaldığı zaman yükü bütün sisteme dağıtır ve bu da kullanımda güvenlik sağlar. Ayrıca metaller kolaylıkla dökülerek veya plastik deformasyon oluşturularak şekillendirilebilir ve karmaşık montajlarda kaynak vida ile birleştirilmeye elverişlidir.

Plastiklerin yoğunluğu düşüktür, birbirleriyle ve diğer malzemelerle birleştirilebilirler. Plastikleri kullanarak karmaşık şekilli parçaları üretmek çok kolaydır. Fakat termal dayanımları düşük ve birçoğunun çevresel etkilere karşı kullanımı tehlikeli olup düşük mekanik özelliklere sahiptir. Seramikler ise düşük yoğunluklu çok dayanıklı ve sert olmasına rağmen aşırı derecede gevreklerdir. Bunlar genellikle termal ve kimyasal etkilere karşı dirençlidirler. Ancak yüksek ergime sıcaklık dereceleri ve sertlikleri işlenmesini zorlaştırır ve yalıtırlar. Metallerle karşılaştırıldığında plastik ve seramikler: çok gevrek olduklarından plastik olarak akamazlar. Daha yüksek maliyetleri yanında bu malzemelerden yapılan parçaların çok daha dikkatli ve doğru tasarlanmak zorunluluğu vardır[52].

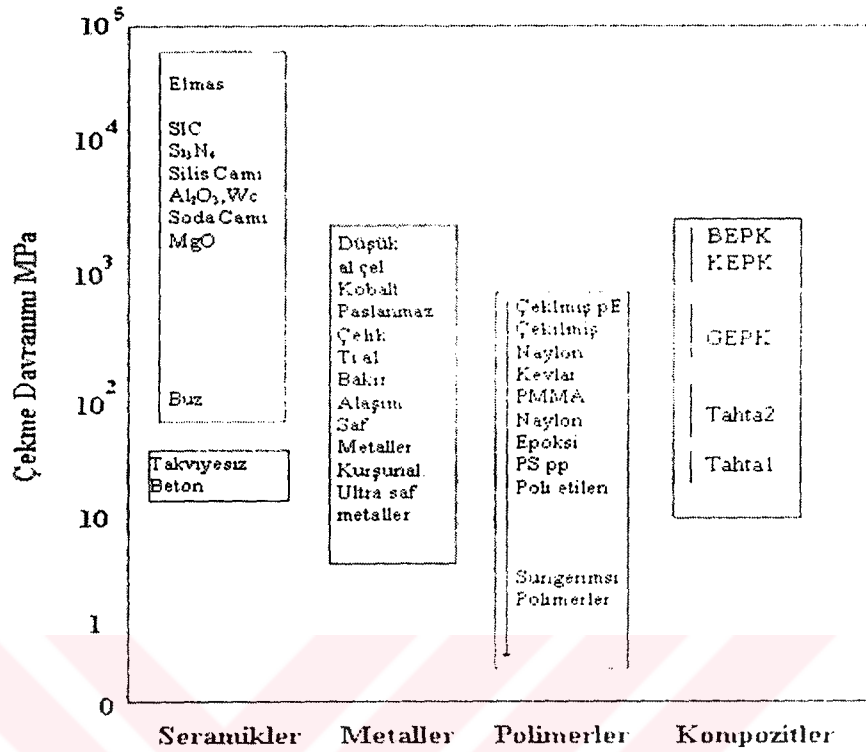
Yukarıda bahsedilen bu üç ana grup yanında, teknoloji ile birlikte yeni malzeme arayışları içine girilmiştir. Bunlarda kompozit malzemeler olarak 4. grubu teşkil etmektedir. Özellikle uçak, otomotiv ve uzay sanayinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bunun nedeni ise: bazı kompozitlerin, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genişleme katsayısı gibi mükemmel termofiziksel özellikler ve iyi dayanıklılık gibi mekaniksel özelliklere sahip olmasıdır[52].

Bu çok değişik dört malzeme grubu ve türlerinin çekme dayanımları şekil 4.1 de gösterilmiştir. Bunların hepsi içinde en yüksek dayanımı elmas ile bunları seramikler takip etmektedir. Çeliklerin ve alüminyum alaşımlarının dayanımının seramiklerden daha düşük olduğu görülmektedir. Karbon elyaf takviyeli plastik kompozitler, beton ve orta karbonlu çelik kadar dayanımlıdır. Polimerlerden, kevlar elyaflar çelik ile karşılaştırılabilir dayanımlara sahip iken diğer tarafta en uçta ise paketleme işleminde kullanılan sünger polimerler ve tahtalar çok düşük dayanıma sahiptir.

Dört grupta sınıflandırılmış olan farklı malzemelerin yoğunlukları da şekil 4.2 de gösterilmiştir. Bu şekilden de seramiklerin genelde metallerden daha hafif olduğu polimerin ise bütün bu malzemeler içinde en düşük yoğunluklara sahip oldukları görülmektedir.

Kompozit malzemeler ise bu iki farklı malzemenin karışımından oluştuğu için bunlar arasında yer almaktadır. Bu malzemeler ile karşılaştırıldığında sadece bunların akma dayanımı, kararlılık ve yoğunluk değil aynı zamanda malzemelerin özgül elastik modülü veya özgül çekme dayanımına bağlı özelliklerin de dikkate alınması gerekir. Özgül modül ise elastik

modülü/yoğunluk oranı olup özel tasarım şartları ve kullanılan kriterlere bağlı olarak değişebilir[53].



Şekil 4.1. Farklı gruptaki malzemelerin dayanımları ve karşılaştırılması[52].

Kompozit malzemelerin daha yüksek dayanım ve modüle sahip olması makine elemanının ağırlığının azalması demektir. Bu durum bütün hareket eden parçalarda özellikle taşıma araçlarında çok önemli bir faktördür çünkü ağırlıkta azalmalar enerji tasarrufuna ve verimliliğin artmasına yol açmaktadır.

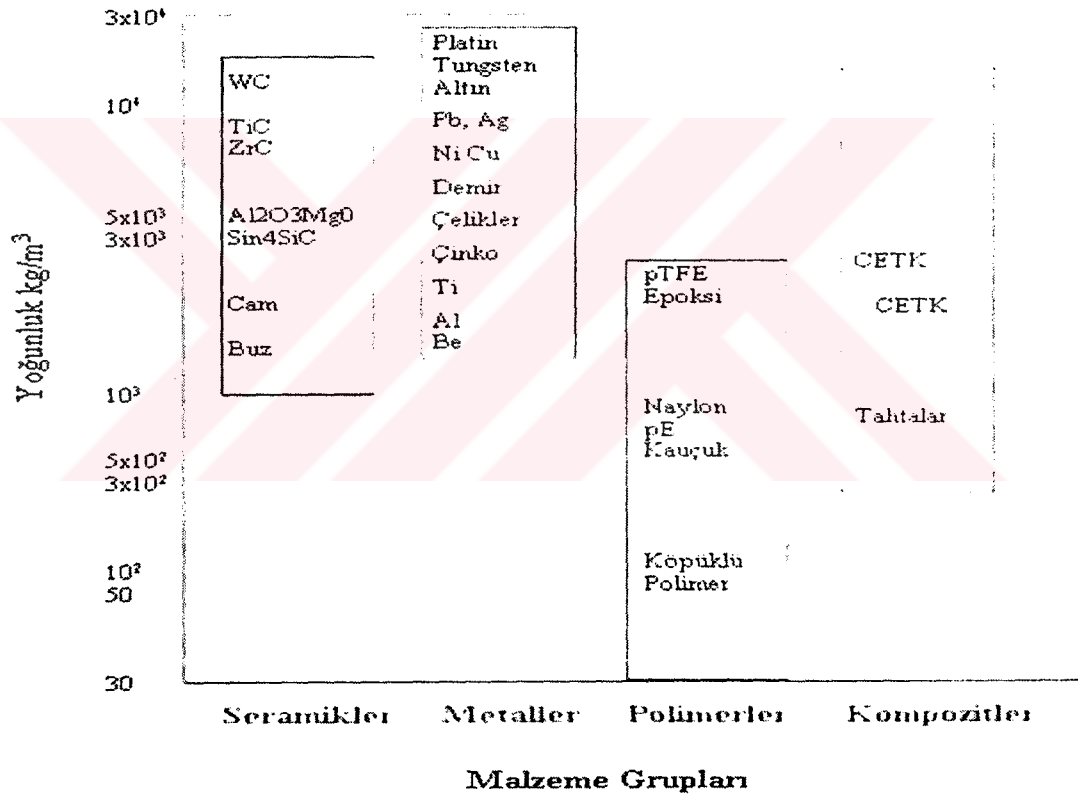
Doğal ve mühendislik malzemeleri her ikisi de mikroskobiktir. Çünkü özellikler fazın çok ince dağılmasıyla elde edilir. Öyle incedir ki fazları ayırt edebilmek için yüksek rezolasyonlu elektron mikroskobu gerekir. Fakat kompozit fikri makroskobik ölçekle ilgilidir. Metalik malzemelerin çoğu onların çok fazlı yapısı, atomların yeniden düzenlenmesi ve difüzyonun gerektiği katı faz dönüşümü aracılığıyla elde edilir. Çoğu mühendislik malzemeleri homojen ve izotropik özellik gösterirler.

Ancak sıcaklığa bağlı malzemelerin izotropik özellikleri sıcaklık değişimine maruz kaldığı zaman homojen değildirler fakat hala izotropiktirler[54].



4. 4. Kompozitlerin Çalışma Sıcaklığı

Verilen bir uygulama için optimum bir malzemenin seçilmesi her zaman kolay olmamaktadır. Kompozitlerin çok geniş aralıklı mekanik özelliklere sahip olmaları ve görünümü nedeniyle seçilmesi daha da zorlaşmaktadır. Mühendislik analizlerinden faydalanmak suretiyle ön malzeme seçimi, çalışma sıcaklıklarında kompoziti oluşturan bileşenlerin statik ve dinamik özellikleri ile yapılabilir. Kompozit malzeme tasarımında bileşenlerin ön seçimi için tablo 4.1 de gösterilen sıcaklıkların mevcut olduğu düşünülmektedir[55]. Ayrıca kompozit malzemelerin yapımında kullanılan bazı metal oksitlerin çalışma sıcaklıkları ve yoğunlukları da tablo 4.2' de verilmiştir[29].



Şekil 4.2. Farklı gruptaki malzemelerin yoğunlukları[53].



Tablo 4.1. Aşınmaya dirençli kompozitlerin sıcaklık uygulamaları[55].

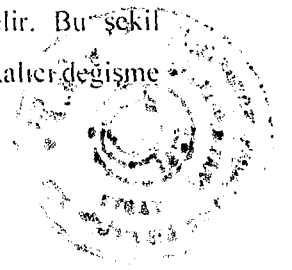
Elyaf takviyeli kompozit malzeme türü	Maksimum çalışma sıcaklığı (°C)	Özgül ağırlık (kg/ dm ³)
Karbon/epoksi	180	1400
Boron/epoksi	180	2100
Borsik/aliminyum	310	2800
Karbon/poliamid	310	1400
Boron/poliamid	310	2100
Karbon/poliminoksiline	350	1400
Borsik/ titanyum	540	3600
Karbon/nikel	930	5300
Whisker/metaller	1400	2800-5600

Tablo 4.2. Oksitlerin bazı özellikleri[29].

Oksit malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kgm ⁻³)
MnO	1785-1840	5370
ZnO	2248-1975	5600
CuO	1336	6310
NiO	1960	6700
La ₂ O ₃	2305	6500
CoO	1830	6400
CdO	1500	8150

4. 5. Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Uygulanan dış yüklere karşı bir cismin gösterdiği tepki mekanik davranış olarak adlandırılır. Bu davranışın biçimi de mekanik özelliği tayin eder. Uygulanan dış kuvvetlere karşı gerilme ve şekil değiştirmeler deneyle belirlenir. Cisimler artan dış kuvvetler altında önce şekil değiştirir sonra dayanımı yitirerek kırılırlar. Ancak düşük yükler altında şekil değiştirmeler elastik davranış, yükler belirli bir sınırı aşarsa plastik davranış meydana gelir. Bu şekil değiştirmelere karşı direnç ise elastik modülü ile belirlenir. Malzemeler iç yapıda kalıcı değişme



ve kırılma meydana getirmesi halinde gerilme sınırı mukavemet olarak bilinir. Mekanik özelliklerin temeli, atomlar arası bağ kuvvetleri olmasına rağmen iç yapıya ve çevre şartlarına büyük oranda bağlıdır. Kompozit malzemelerin geleneksel malzemeler gibi homojen olmadığının anlaşılması ile bu modern kompozit malzemelerin kararlılık, dayanım ve hafiflik gibi özellikler bakımından daha üstün özellikler gösterdiği açıktır. Kompozit malzemelerin mekanik özelliği sistemden sisteme değişmekle beraber kompozit malzemelerde karşılaşılan en önemli değişkenler ve kompozitlerin özellikleri aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- a. Takviye elemanı türü ve özelliği.
- b. Takviye elemanının hacim oranı.
- c. Anafaz türü.
- d. Uygulanan üretim tekniği ve benzerleridir[50].



5. KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİM METODLARI

Kompozit malzemelerin geleneksel malzemeler karşısında üstün mekanik özellikler sergilemesi son yıllarda bunların üretim teknikleri üzerinde daha yoğun çalışmalar yapılmasına yol açmıştır. Yüksek teknolojilere ulaşabilmek ancak çok özel kabiliyetleri olan malzemelerin bulunması ve üretilmesiyle mümkündür. Genellikle metal anafaz kompozit malzemelerin üretiminde Al, Mg, Zn, Cu, ve Ni gibi malzemeler anafaz olarak kullanırken; silisyum karbür, boron, grafit, alüminyum oksit, tungsten ve molibden gibi değişik sürekli, kılcal kristalli veya parçacıklı elyaflar takviye elemanı olarak seçilmektedir. Ancak yapılacak bir kompozit üretimi için uygulamada istenen teknik özelliklere göre takviye elemanı ve anafaz seçiminin yanında üretim tekniği ve konsolidasyon parametreleride çok önemlidir[56-57]. Üretim tekniği: elyafa, anafaza, parça şekline ve istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere göre belirlenmektedir.

Metal ve polimer esaslı kompozit malzemeleri üretmek için aşağıda bazı karakteristik özellikleri ve esasları verilen metotlar kullanılabilir.

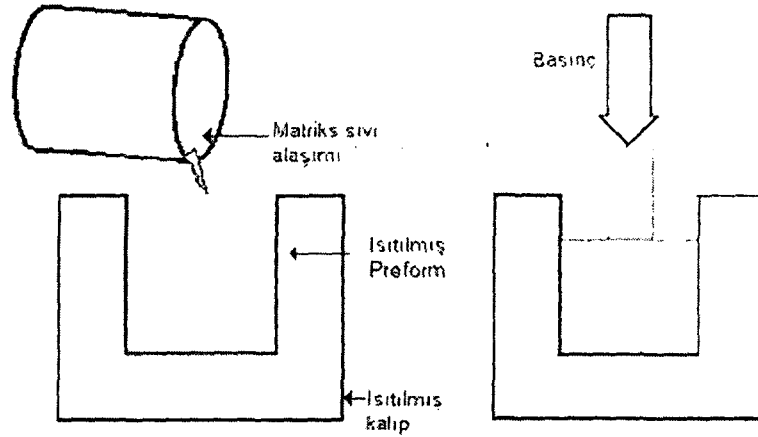
5.1. Sıvı Metal Emdirmesi (İnfiltrasyon)

Sıvı metal emdirmesi tekniği, hem kısa elyaf kılcal kristalli hem de sürekli elyaf takviyeli metal anafazlı kompozitlerin (MMK) üretilmesinde yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu metot da prensip, önce istenilen şekilde uygun bağlayıcı kullanılarak master hazırlanır. Kompozitte tasarlanan elyaf hacim içeriği ve doğrultuları bu aşamada yapılır. Hazırlanan bu model kalıp içerisine yerleştirilmekte ve ergimiş metal enjekte edilerek bu masterın ıslatılması sıvı metal emdirerek sağlanır. bu sırada organik bağlar yanar ve katılaşmaya bırakılır[58].

5.2. Sıkıştırılmalı veya Sıvı Dövme Döküm Tekniği

Bu yöntemde takviyeden oluşturulmuş preforma şekil 5.1’ de görüldüğü gibi sıvı alaşım hidrolik basınç altında emdirilmektedir. Sıvıyı soğutma etkisinden kaçınmak için kalıp, preform ve zimba ön ısıtmaya tabi tutulmaktadır. Takviye preform veya yatağı içerisindeki hava boşlukları veya kalıp ile takviye arasındaki boşluklara zamansız sıvı penetrasyonu tehlikesini azaltmak için kalıp boşluğu içerisine sızdırmaz şekilde yerleştirilir. Her bir kompozit sistemi için parçacıklar alaşım sıvı sıcaklığını aşmayacak kritik sıcaklığa ısıtılmaktadır. Şayet ön ısıtma sıcaklığı metalin sıvı sıcaklığını aşacak olursa sıvı penetrasyonu tamamlanmamış olacaktır. Fakat yüksek basınç altındaki sıvı, kalıp ile zimba arasındaki boşluklardan sızarak dağılma

gösterebilecektir. Bu teknikte, önceden ısıtılmış seramik elyafların sıvı metal içerisine veya metal kalıp içine uygun bağlayıcılarla yerleştirilen master elyafların basınç altında sıvı metalle emdirilerek katılaşması kısa sürede gerçekleşmektedir[56].



Şekil 5.1. Sıkıştırma döküm yöntemi[59].

5.3. Basıncılı ve Basıncısız İnfiltrasyon

Basıncılı infiltrasyon sıkıştırma dökümden farklı, sıvının preform veya yatak içerisine bir zımba ile değil de basıncılı soygaz ile itilmesidir. Basıncılı infiltrasyon yönteminde: toz numune içeren kuvarz tüp çevresine metal elektrot yerleştirilmiş ve sıvı ile elektrod arasında bir potansiyel farkı uygulanmıştır[59]. Basıncısız infiltrasyon metodunda: sıvı metalin takviye parçacık içerisine kendi kendine infiltrasyonu sağlanır.

5.4. Sıvı Metal Karıştırması

Bu üretim yönteminin oldukça değişik versiyonu var olmakla beraber, takviye malzemenin tamamıyla sıvı haldeki anafaz içerisine girmesini sağlamak için bazı yaklaşımlar şöyle özetlenebilir:

- Bir enjeksiyon tabancası kullanılarak sıvı içerisine taşıyıcı soygaz ile tozların enjeksiyonu.
- Kalıp dolarken sıvı içerisine seramik parçacıkların ilavesi.
- Mekanik hareket ile oluşturulan vorteks içerisinden parçacıkların sıvı metale ilavesi.
- Sıvı içerisine, anafaz alaşımı ve takviye toz karışımından meydana gelen, küçük birikmelerin ilavesi ve ardından karıştırılması.
- Karşılıklı hareket eden çubuklar kullanılarak parçacıkların sıvı içerisine itilmesi.

- f. Merkezkaç etki ile ince parçacıkların sıvı içerisine dağıtılması, veya ultrasonik ile sıvı sürekli hareket halinde iken parçacıkların sıvı içerisine enjeksiyonu,
- g. Sıfır yerçekimi prosesidir. Bu proses uzun bir zaman dilimi için çok yüksek vakum ve sıcaklıkların birlikte etkisi kullanılarak gerçekleştirilmektedir[59].

5.5. Hızlı Katılaştırma Yöntemi

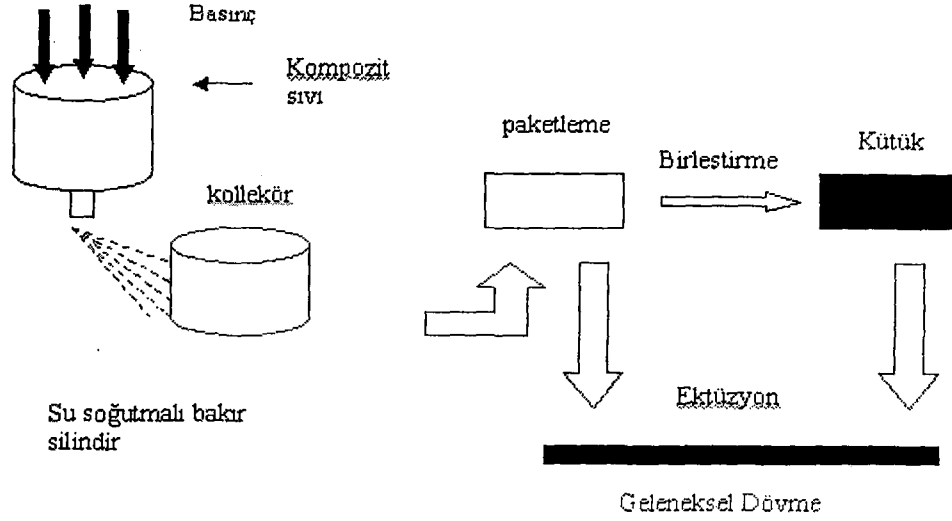
Şekil 5.2’ de görüldüğü gibi, basınç altında suyla soğutulan bakır disk üzerine sıvı jel halinde verilerek 40-60 μm kalınlığında, 6-8 μm uzunluğunda, 0.5-0.7 μm genişliğinde lamelsi tozlar elde edilir. Bunlar bir araya getirilerek değişik ikincil işlemlere tabi tutulur. İki kritik proses parametresi ise bakır diskin soğuma hızı ve disk üzerine verilen malzeme miktarıdır. Şayet disk çok hızlı dönecek olursa sıvı, toz üretmek için yeterli uzun süre diske temas etmeyecektir. Çok yavaş dönmesi durumunda ise, ikincil işlem için kabul edilebilir olmayan kalın lameller elde edilecektir[59].

5.6. Yarı Katı Karıştırma

Bu yöntemde katı ile sıvı arasındaki sıcaklığa sahip katı karıştırmak suretiyle yapılan takviye ilave tekniğidir. Alaşımın sıcaklığı sıvı sıcaklığının 30-50 °C üzerine çıkarılıp şiddetli şekilde karıştırılarak yarı-katı aralığa kadar soğumasına müsaade edilir. Devam eden bu hareketlilik, katılaşıp dentritleri kırarak ince küresel parçacıklara dönüştürmekte ve yarı akışkan vizkozitesindeki yükselmeye de engel olur. Karıştırma devam ederken takviye ilavesi gerçekleştirilir. Karışım doğrudan basit kütük şeklinde dökülebilir[50].

5.7. Plazma Püskürtme

Bu teknikte püskürtülecek alaşım, indüksiyon fırınında ergitilir ve potaya basınç uygulanır. Ergimiş alaşım püskürtülürken aynı zamanda parçacıklı elyaflar atomize edilmiş sıvı içerisine enjekte edilerek önceden ısıtılmış alt katman üzerine çökeltir ve toplayıcı üzerinde katı bir çözelti oluşur. Soğuduktan sonra kaplanmış ve çökelmiş çubuk haddelenmesi için göbekten çıkartılır, son parçanın şekli ise atomize etme şartına, toplayıcı hareketine ve şekline bağlıdır[59].



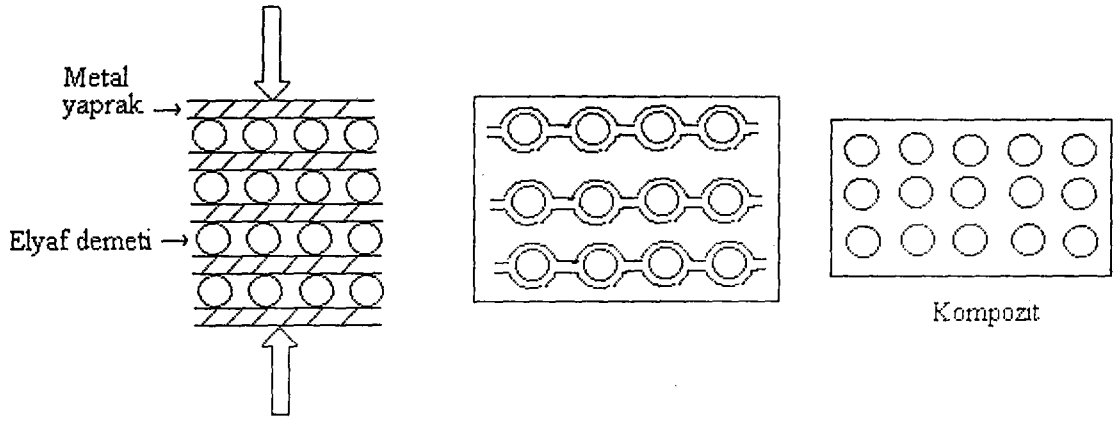
Şekil 5.2. Hızlı katılma prosesi ile kompozit üretim yöntemi[59].

5.8. Difüzyon Bağlama ve Vakumda Presleme

Bu methoda birleştirme yüksek basınç ve sıcaklıkta yapılır. Bu teknikte ilk olarak, levha şeklinde metal veya metal alaşımları ile elyaf şeklinde takviye elemanları etkili yayılma sağlamak için kimyasal yüzey muamelesine tabi tutulmaktadır. Sonra elyaflar önceden belirlenen yönlerde, açılarda ve istenilen aralıklarda metal tabakalar üzerine düzenlenir. Levha halinde hazırlanan bu malzemeler metal bir kaba yerleştirilerek sızdırmazlık sağlanır ve vakuma alınır. Daha sonra belirli sıcaklıkta genelde ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta ısıtılarak difüzyon ile birleştirmenin gerçekleşmesi için preslenir[50].

5.9. Sıcak Presleme ve Sıcak İzostatik Presleme

Bu işlem, Al, Mg ve Ti gibi metal anafazlı kompozit panelleri üretmek için başarılı şekilde kullanılır. Şekil 5.3' de gösterildiği gibi filamentler metal anafazdan oluşan ince folyo tabakalar arasına yerleştirilir ve kompoziti yerinde tutmak için bir bağlayıcı ile spreylene ve sonra bağlayıcı yakılarak ayrılır. Daha sonra preform kompozit tamburdan çıkarılır, istenilen ölçüde kesilir ve sıcak pres kalıp içine istiflenir. İstiflenmiş kütle üzerine hafif basınç uygulanır ve bağlama sıcaklığına ulaşıldığında gerekli zaman için tam bağ basıncı uygulanır. Daha sonra basınç kaldırılır ve termal uzamalarda uyumsuzluklardan ileri gelen kalıcı gerilmeleri en aza indirmek için komple parça yavaş şekilde soğumaya bırakılır[52].



Şekil 5.3. Folyo matriks ile filamentlerin kesit görünümü[52].

5.10. Toz Metalurjisi Tekniği

Toz metalurjisi genellikle karmaşık şekilli parçaların ve diğer üretim teknikleri ile üretimi mümkün olmayan malzemelerin elde edilmesi için kullanılan yöntemlerden biridir[60]. Toz metalurjisi, metal işleme teknolojileri arasında çok büyük farklılıklar gösteren bir üretim tekniğidir. Çok eskilerden beri bilinen ve uygulanan bir yöntem olmasına rağmen uygulama açısından yeni sayılabilecek bir üretim tekniğidir. Tarihe baktığımızda ilk toz metalurjisi uygulamaları kimyasal olarak elde edilmiş platin ve iridyum gibi yüksek sıcaklıkta ergiyen malzemeler üzerinde çalışılmıştır. 1826 da Rusya'da tedavüle çıkarılan platin para toz metalurjisinin ilk endüstriyel uygulaması olmuştur[60].

Bu teknikte, toz halindeki metal ve seramik malzemeler birleştirilebilir. Genellikle, takviye elemanları partikülleri olarak silisyum karbür, grafit, nikel, titanyum ve molibden ile anafaz malzemesi olarak da metalik bakır, nikel, alüminyum, kobalt ve titanyum esaslı alaşımlar ve çelikler kullanılmaktadır. Bu metotta, tozlar istenilen şekli oluşturmak için tasarlanan hacim oranlarında karıştırılıp kalıp içerisine konularak preslenir. Presleme işlemi soğuk yada sıcak olarak yapılabilmekte fakat ara yüzey bağını iyileştirmek ve partikül kırılmasını azaltmak için sıcak preslemeden daha iyi netice elde edilebilmektedir[50].

Toz metalurjisini cazip kılan, ekonomik açıdan, çok yüksek hassasiyetle karmaşık şekilli, yüksek kalitede parça üretiminin mümkün olmasıdır. Bu yöntem ile üretimin ilk işlem adımları; presleme ve sinterlemedir. Bu aşamada toz metal sıcak izostatik presleme ve dövme ile önceden şekil verilmiş parçanın istenen oranda yoğunlaştırılması işlemi yapılır. Uygulanan işlem adımları esnek, etkin, düşük maliyetli ve çevreye zararsız yöntemlerdir. Toz metalurjisi ile üretimin avantajlarından biri de diğer üretim tekniklerinden daha kısa imalat çevrim süresi vardır, çünkü bazı işlem kademeleri uygulanmaksızın nihai ölçülerde üretim mümkündür[60].



Toz metalurjisi aynı zamanda önemli bir malzeme ve yarı mamül üretim yöntemidir. Periyodik cetvelde metal olarak kabul edilebilen 86 kadar elementten yaklaşık 8000 kadar alaşım üretilebilmiştir. Halbuki bu 86 elementten ikili, üçlü, dörtlü gibi farklı kombinasyonlarla 10^{25} mertebesinde alaşım üretebilmek mümkün olabilir ki bunu mümkün kılan yöntem olarak toz metalurjisi ortaya çıkmıştır. Toz metalurjisi kompozit malzeme üretiminde de kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemle alışlagelmiş malzemelerden daha farklı ve üstün özelliklerde malzeme üretmek mümkündür[60].

Toz metalurjisi işlemi ilk olarak geleneksel döküm, sıcak ve soğuk presleme ve talaş kaldırma üretim yöntemlerine alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu yöntem, tozların imalatı, karakterize edilmesi ve kullanışlı parçalara dönüşümü çalışmalarını içerir. İstenilen şey işlemin ucuz olması ve tozların istenilen fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlamasıdır. Son yıllarda özellikle otomotiv endüstrisinde kullanılan parçaların bir bölümünün üretim tekniği tamamen toz metalurjisine dayanmaktadır. Kalite dağılımının homojen olması, içeriğinin kontrol edilebilir olması ve birim maliyetin düşük kalması gibi faktörler nedeni ile toz metalurjisi üretim yöntemi son yıllarda imalat sektöründe müstakil üretim seçeneği olarak kullanılmaktadır[61].

Toz metalurjisi imalat sürecinde parça imal süresi ve oranı önemli bir faktördür. Bu nedenle tek eksenli kalıpta presleme (sıkıştırma) önemli bir şekil verme aşamasıdır. Tozların preslenmesindeki ana amaç ham yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Sıkıştırma bir yük altında serbest yapıdaki toz partiküllerinin istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilir. Değişik sıkıştırma teknikleri olmakla beraber en yaygın kullanılanı tek eksenli bir kalıp ile presleme işlemidir. Tek eksenli kalıp presleme tekniği kesintisiz üretim, otomasyon sistemleri, yüksek miktarlarda metal ve seramik parçalar ile ilaç ve patlayıcı endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu nedenlerden dolayı çoğu toz metalurjisi parçaları bu teknik kullanılarak üretilirler. Toz metalurjisi üretim yöntemi ile elde edilen malzemenin dayanımı presleme ve sinterleme sonrası yoğunluğu ile direkt ilgilidir. Sinterleme de esas olan istenilen yoğunluğun ve dolayısıyla fiziksel dayanımın elde edilmesidir. İdeal yoğunluk %100 teorik yoğunluğa erişmektir[61].

Sıkıştırma üç aşamada ele alınabilir:

1- Sıkıştırma basıncının ilk uygulanmasına müteakip partiküllerin yer değiştirmesi ve yeniden pozisyon belirlenmesi gerçekleşir. Plastik şekil değiştirme yoktur. Kısmi olarak bazı partiküllerde mekaniksel kırılmalar olabilir. Bu aşamada partikül boyutu, toz boyut dağılımı, partikül şekli ve yüzey özellikleri ile partiküller arası sürtünme önemli rol oynar.

2- Toz sıkıştırmanın ikinci aşamasında elastik ve plastik deformasyon faktörleri baskındır. Bu aşamada partiküller arası soğuk şekillendirmeye bağlı bağlar oluşabilir. Ayrıca



partiküllerin mekaniksel kilitlenmeleri ile partikül-partikül etkileşimleri bu aşamada önem kazanan durumlardır.

3- Presleme basıncının arttığı sıkıştırmanın son aşamasında toz partiküllerinin kırılması ve plastik deformasyon ile boşlukların doldurulması sağlanmış olur. Bu aşamada toz partikülleri arasında soğuk kaynak olabilir[61].

Kalıp içerisindeki tozun başlangıç yüksekliği (ki bu tozun ham yoğunluğu ile ilgilidir) sıkıştırılabilirliğinde belirleyici rol oynar. Tozun kalıp içerisine sorunsuz ve hızlı akması da önemlidir. Toz boyutu ve şekli tozun kalıba akış hızına etki eder. Örneğin toz tanelerinin çok ince oluşu toz akış hızının ve presleme yoğunluğun düşük olmasına neden olur. Toz dağılımı ise kalıpta preslenen tozun yoğunluk dağılımının homojen olup olmamasına etki eder. Bununla birlikte ortalama tane boyutu küçük olan toz malzemelerin sıkıştırılabilirliği yüksek olmaktadır[61].

Presleme öncesi kalıba serbest düşen tozların yoğunluğu (ham yoğunluk) kalıbın titreştirilmesiyle büyük oranda arttırılmış olur. Titreşimle kazanılan yoğunluk artışı tozun şekli ve toz dağılımı ile ilişkilidir. Örneğin düzensiz şekilli tozlarda küresel ve düzgün yüzeyli tozlara göre bu artış çok daha fazladır. Bunun nedeni küresel şekilli tozların bağıl yoğunluklarının yüksek, düzensiz şekilli ve dar toz boyut dağılımına sahip tozların ise bağıl yoğunluklarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bağıl yoğunluk, ham yoğunluk değerinin teorik yoğunluk değerine oranı olarak tanımlanabilir[61].

Tozların yüzey şekli akıcılık davranışlarını etkilemektedir. Genel olarak tozların yüzey şekli düzensizdir. Ayrıca küresel veya küresele yakın yüzey yapısındaki toz malzemelerin kalıp içerisine akış davranışları ile kalıp içerisinde paketlenme özellikleri daha iyi olmaktadır. Ayrıca aynı malzeme türü için küresel şekilli tozlar yaprak levha şekilli tozlara oranla preslemede basıncı daha etkili ilettikleri söylenebilir. Burada belirtilenlerin dışında tozların fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin de presleme yolu ile sıkıştırılabilirliğine (yoğunlaştırılması) etkileri vardır [61].

Toz metalurjisinin ana işlem aşamalarında, gerek uygulanan yöntemden gerekse malzemenin yapısından dolayı birçok faktörün etkisi söz konusudur. Mikro yapı, kompozisyon, akış davranışı, kalıp presleme, kalıplama, yoğunluk, elektriksel ve manyetik özellikler gibi özellikleri belirlemede ana işlem uygulama aşamalarında tozun ölçüsü, tozun biçimi, fiziksel yapısı, sinterleme, sıcak presleme, yoğunluk, dayanım, gibi faktörler sırasıyla etki etmektedir. Bunun yanı sıra işlenen tozun özellikleri de büyük önem taşımaktadır. Tozun boyutu görünen yoğunluğu, boyut dağılımı akış davranışını, toz şekli ham dayanımı etkilemektedir. Bu özelliklere ek olarak kimyasal kompozisyon, yüzey özellikleri ve mikro yapının sırasıyla sıkıştırılabilirlik, sinterleme, şekillendirilebilirlik ve tokluk gibi etkileri mevcuttur[61].



6. DENEYSEL İŞLEMLER

Kompozit malzeme elde etmede kullanılan %99 saflıkta ve beyaz renge sahip olan ZnO (Fluka), %98 saflıkta siyah renkte CuO (Fluka), %97 saflıkta ve yeşil renkte NiO (Acros) ve %99 saflıkta aseton (Merck) adı geçen firmalardan satın alınmıştır.

Toz halindeki ZnO, CuO, NiO oksitleri $ZnO-(50-x)CuO-xNiO$ ($X=30, 25, 20, 10$ ağırlıkça %) oranlarında 50 ml aseton içerisinde hava atmosferinde manyetik karıştırıcı ile 100 °C de 12 saat kadar karıştırılarak, aseton buharlaştırıldı. Elde edilen toz numuneler 80 Mpa basınç altında pelet haline getirildi ve ısıtma işlemi uygulanmayanlar Z1, Z2, Z3, Z4 olarak adlandırıldı (tablo 6.1). Pelet haline getirilen bu numuneler 10 dakika azot gazı atmosferinde 1000 °C de pişirilerek ısıtma işlemi tabi tutuldular ve bu numuneler sırasıyla ZZ1, ZZ2, ZZ3 ve ZZ4 olarak adlandırıldılar.

6.1. TG/DTA Ölçümleri

Toz halinde elde edilen kompozit numunelerin (Z1-Z4) %99.999 argon atmosferi altında 20 °C /dakika ısıtma hızı ile 40-1100 °C arasında TG/DTA ölçümleri alındı. Perkin Emler Pyris Diamond model TG/DTA sistemi kullanıldı. TG grafiklerinden kompozitlerin kütle kayıpları belirlendi. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi ile kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numuneler ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Numune ve referans maddelerin ısı kapasitelerinin farklı olmasından dolayı bir termal gecikme ortaya çıkar.

6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Pelet halindeki Z1-Z4 numuneleri ile ZZ1-ZZ4 numunelerinin yüzey yapılarını belirlemek için LEO-EVO 40 marka ve model taramalı elektron mikroskobu ile yüzey mikrografları alındı.

Tablo 6.1. Numunelerinin yüzde oranları.

Numune adı	Numune adı (Azot atmosferinde 1000 °C de ısıtma işlemi uygulan numuneler)	ZnO	CuO	NiO
Z1	ZZ1	%50	%40	%10
Z2	ZZ2	%50	%30	%20
Z3	ZZ3	%50	%25	%25
Z4	ZZ4	%50	%20	%30

6.3. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

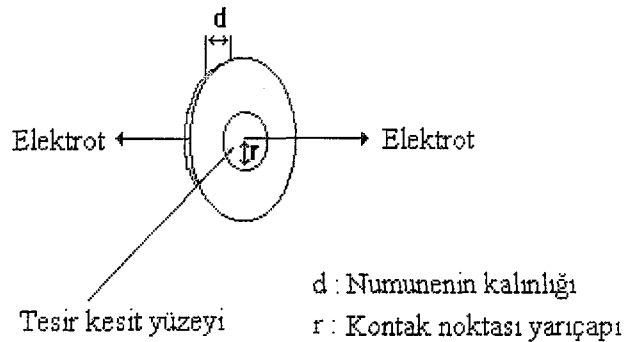
Pelet haline getirilen numunelerin her iki yüzeyine elektriksel ölçümler için gümüş pasta kullanılarak şekil 6.1 de görüldüğü gibi omik kontaklar oluşturuldu. Kompozitlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sıcaklığa bağlı olarak iki prob metoduyla yapıldı. Elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri için Keithley 6514 elektrometre ve DC Keithley 230 voltaj kaynağı kullanıldı. Numuneler silindirik bir fırına yerleştirilerek hava atmosferinde ölçümler yapıldı. Numunelerin elektriksel iletkenlikleri 2.17 eşitliği kullanılarak hesaplandı.

6.4. Kompozit Yarıiletkenlerin Optiksel Ölçümler İçin Hazırlanması

Optiksel ölçümler için ısıtıl işlem uygulanmayan toz numunelerden (Z1-Z4) 0.1 gr ağırlığında alındı ve KBr ilave edilerek 80 Mpa basınç altında disk haline getirildiler. Pelet haline gelen kompozitlerin optiksel soğurma ölçümleri, Perkin Elmer UV-VIS spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapıldı. Kristal ve amorf yarıiletkenlerin enerji aralığının değeri, soğurma katsayısının fotonun enerjisine bağlılığından hesaplanabilir [19].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.1)$$

Burada E_g ; yasak enerji aralığı, A ; bandın özelliğini içeren bir sabittir, $h\nu$; numunenin üzerine gelen foton enerjisi, n ; kuantum mekaniksel olarak izinli direk geçişler için 1/2, yasaklanmış direk geçişler için 3/2 ve en direk geçişler için 2 ve 3 olan sabittir.

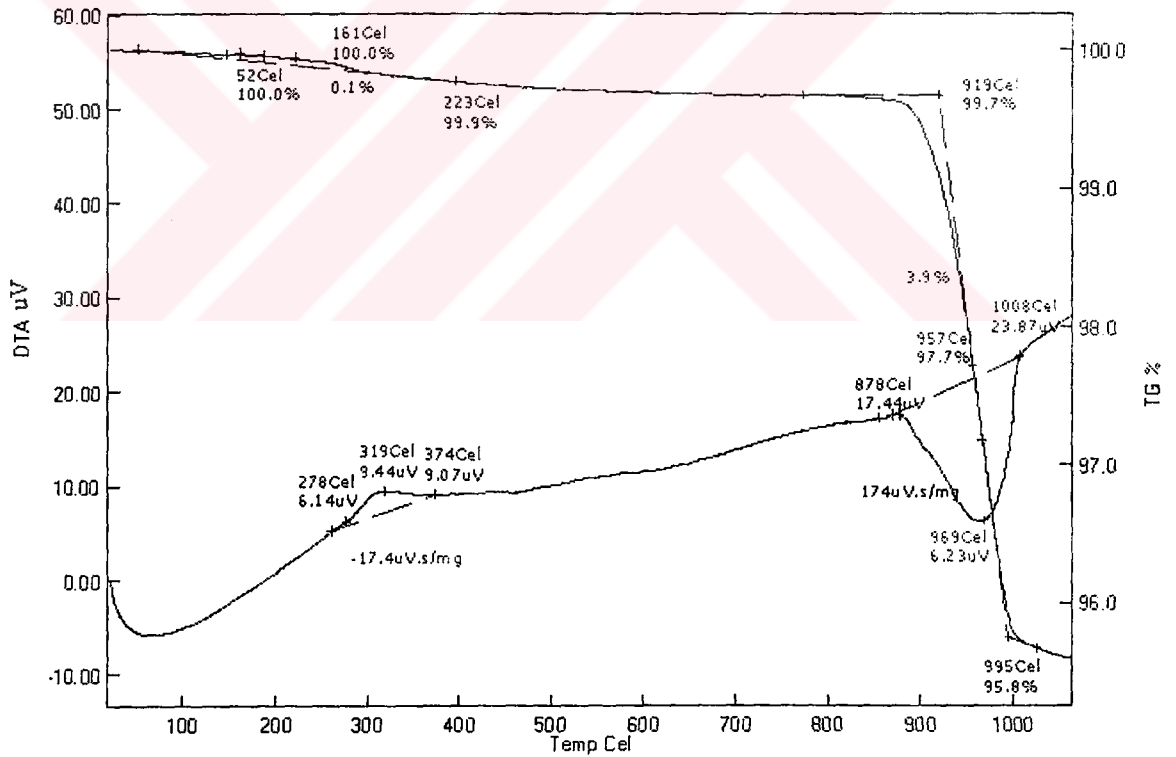


Şekil 6.1. İki nokta uç ölçüm tekniği için hazırlanan numunenin şekli.

7. ÖLÇÜM SONUÇLARI

7.1. Termal Özelliklerin İncelenmesi

Z1 numunesinin 40-1100 °C sıcaklıkları arasında 20 °C/ dakika ısıtma hızı ile Termal Gravimetri ölçümleri alındı (Şekil 7.1). Z1 numunesinin 161 °C sıcaklığına kadar kütlesinde azalma yok denecek kadar azdır .TG diyagramında gözlemlendiği gibi 161-223 °C sıcaklıkları arasında % 0.1'lik bir kütle kaybına uğramıştır ve daha sonra kararlı yapıya geçen numunede 919-995 °C sıcaklıkları arasında %3.9'luk ikinci bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Numunenin DTA eğrisine bakıldığında 278-374 °C sıcaklıkları arasında bir miktar ısı açığa çıkmıştır ve küçük bir bozunma meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen endotermik pik ise kütle kaybının sonucu olarak meydana gelmiştir. Burada takviye elemanlarından CuO'nin yüzde ağırlık oranı fazla olduğundan numunenin kütle kaybı düşük sıcaklıkta meydana gelmiştir.

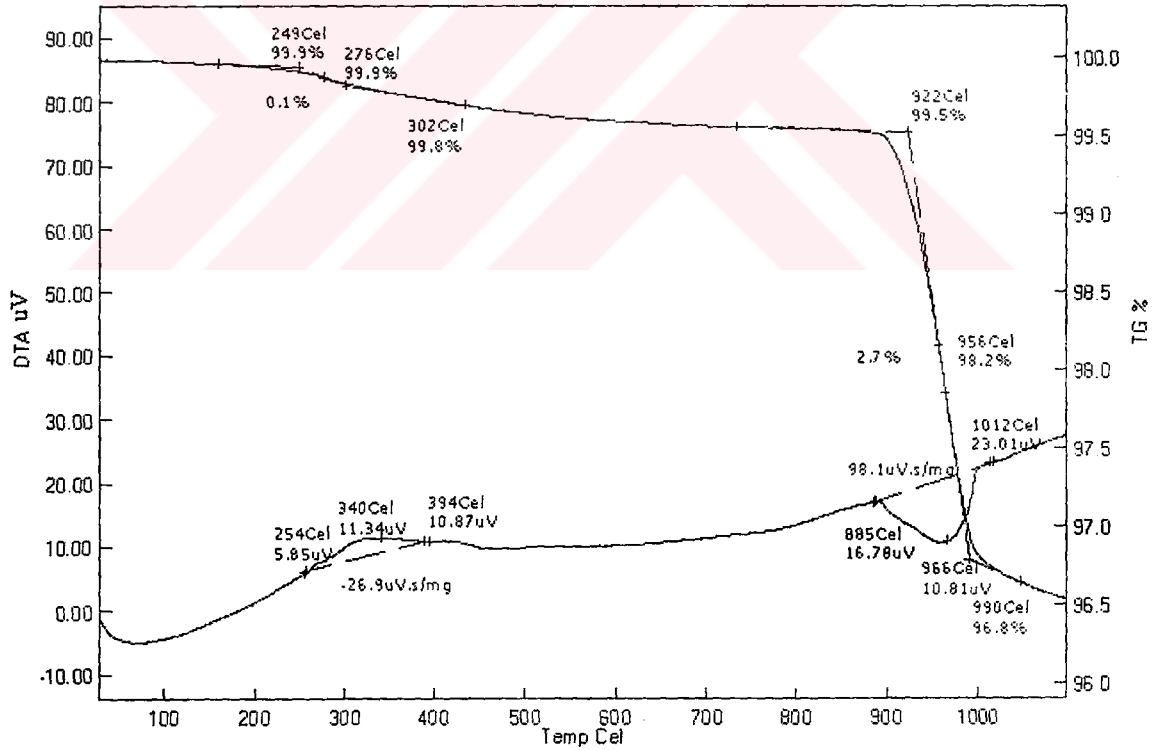


Şekil 7.1. Z1 numunesinin TG/DTA grafiği.

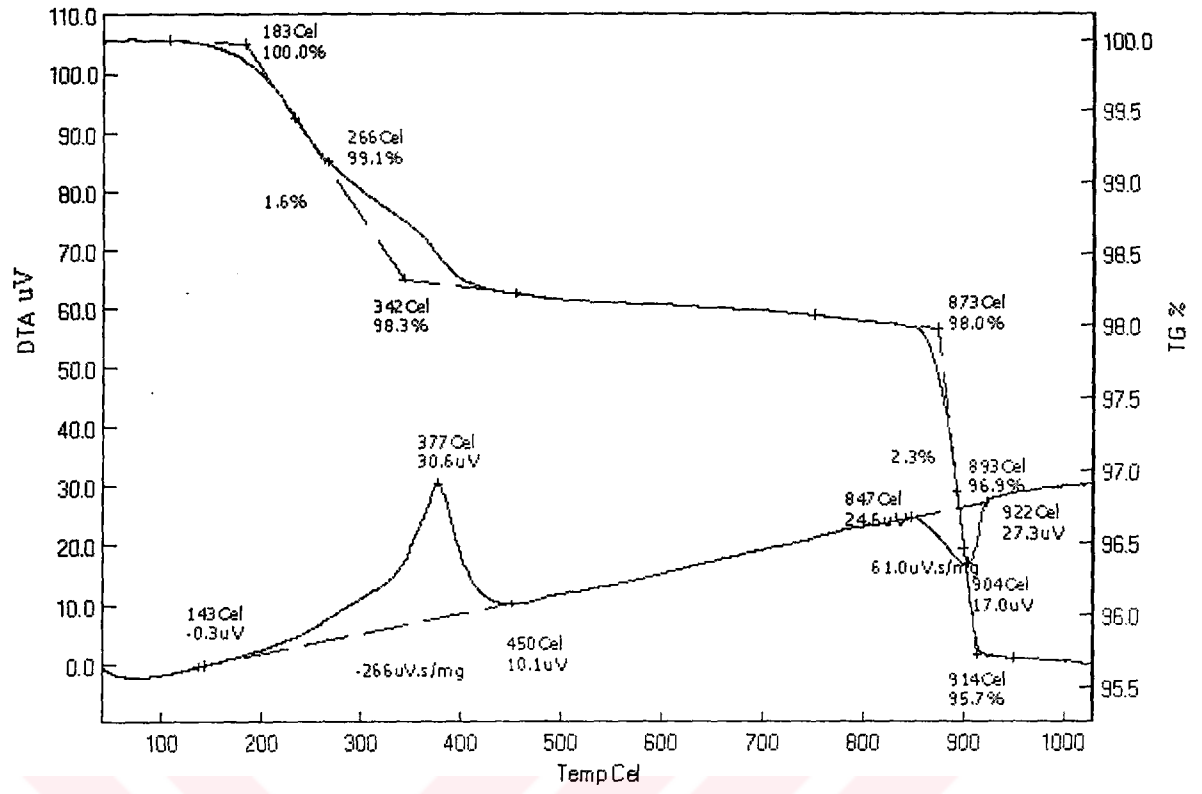
Z2 numunesi artan sıcaklıkla beraber iki ayrı dönüşüm sergiledi (Şekil 7.2). Birinci dönüşümde Z1 numunesinde olduğu gibi %0.1'lik kütle kaybı 249-302 °C sıcaklık aralığında meydana gelirken, ikinci dönüşümde %2.7' lik kütle kaybı 922-990 °C sıcaklık aralığında oluşmuştur. 885-1012 °C sıcaklık aralığında meydana gelen endotermik pik kütle kaybına karşılık gelmektedir.

Z3 numunesinde üç ayrı dönüşüm gözlemlendi, bunlardan ilk ikisi ard arda olup 183-342 °C sıcaklık aralığında meydana geldi (Şekil 7.3). Bu aralıkta kütle kaybı %1.6'dır. Bu dönüşümler sonunda numune kararlı hale gelmiştir. 873-914 °C sıcaklık aralığında meydana gelen üçüncü dönüşümde ise %2.3'lük bir kütle kaybı oluşmaktadır.

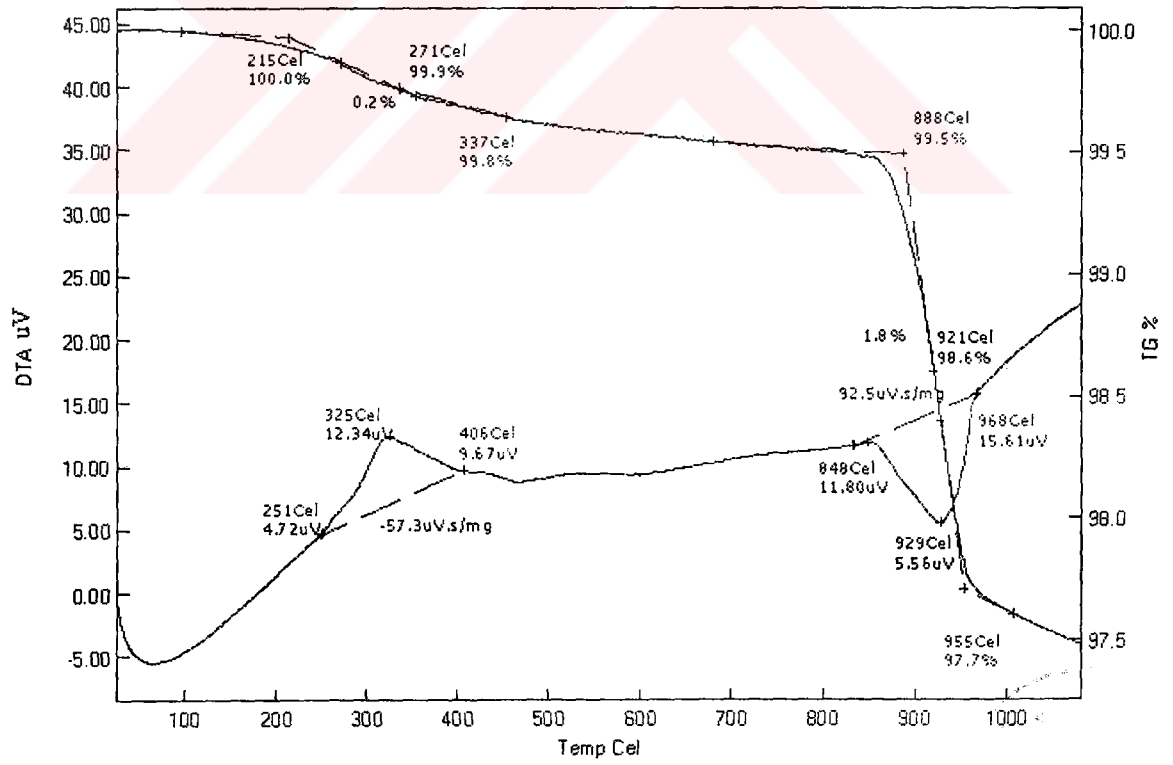
Z4 numunesi 251-406 °C sıcaklık aralığında ekzotermik bir pik verdi ve %0.2'lik kütle kaybı oldu (Şekil 7.4). Bu kütle kaybının nedeni hidroksil suyunun dehidrasyonudur ve buna bağlı olarak yapıda küçük bir bozunma oluşmuştur, bu oluşum ise bir miktar enerjinin açığa çıkmasıyla meydana gelmiştir. Bu sıcaklık değerinden sonra kararlı hale gelen numune 848-968 °C sıcaklık aralığında ikinci bir dönüşüm sergiledi ve bu dönüşümde de %1.8'lik bir kütle kaybı oluştu. Diğer üç numune ile karşılaştırıldığında Z4 'de meydana gelen kütle kaybı en düşük değerdedir. Bunun nedeni ise, Z4 numunesindeki takviye elemanlarından NiO'nin ağırlıkça oranının artıp ve CuO'nin ağırlıkça oranının azalmasıdır.



Şekil 7.2. Z2 numunesinin TG/DTA grafiği.



Şekil 7.3. Z3 numunesinin TG/DTA grafiği.



Şekil 7.4. Z4 numunesinin TG/DTA grafiği.

7.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) İle Numunelerin Yüzeylerinin İncelenmesi

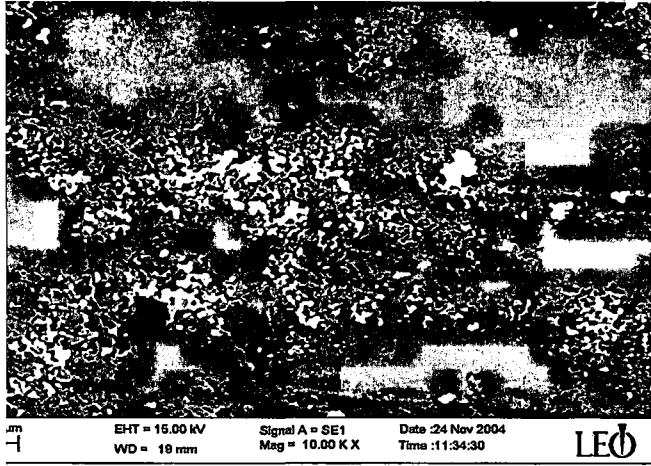
Toz halinde elde edilen ve 80 Mpa basınç altında pelet haline getirilen Z1-Z4 numuneleri ile 1000 °C de ısıtma işlemine tabi tutulmuş ZZ1-ZZ4 numunelerinin taramalı elektron mikroskobu ile aynı büyütme oranlarında ($\times 10\ 000$) 15 kV uygulanarak yüzey mikrografları alındı (Şekil 7.5-7.8) . Toz halinde pelet haline getirilen Z1 numunesi ile ısıtma işlemine tabi tutulmuş ZZ1 numunesinin yüzey mikrografları (Şekil 7.5.a ve b) karşılaştırıldığında şekil 7.5.a' da numune yüzeyinde sadece karışımdan ileri gelen bir görüntünün mevcut olduğu, 12 saat kadar aseton içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış olmasına rağmen homojen bir karışım oluşmadığı görülmektedir. Şekil 7.5.b' de ise 1000 °C de ısıtılan ZZ1 numunesinin yüzey mikrografında, CuO' in erime sıcaklığına (1336 °C) yakın bir ısıtma uygulanması ile toz halindeki numune parçacıkları arasında difüzyonun olduğu ve toz halinde parçacık gözükmeyişi görülmektedir. Düşük sıcaklıkta oluşan bu difüzyona uygulanan zorun etkisi de vardır. Ancak yinede numunede boşluklar olduğu görülmektedir.

ZZ2 numunesinin yüzey mikrografında da (Şekil 7.6.a) homojen bir karışımın sağlanmadığı görülmektedir. Şekil 7.6.b' de ise ısıtılan ZZ2 numunesinin yüzey mikrografında yine difüzyonun olduğu ve boşlukların mevcut olduğu görülmektedir.

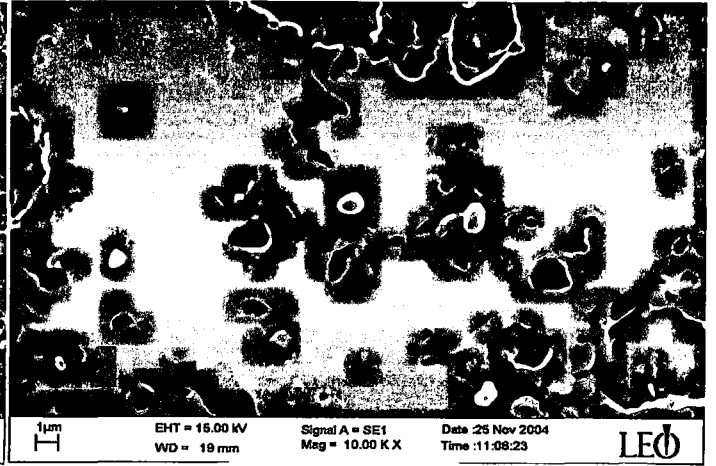
ZZ3 numunesinin yüzey mikrografı (Şekil 7.7.a) incelendiğinde aynı zor uygulanmasına rağmen toz halindeki numune parçacıkları belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 7.7.b de ZZ3 numunesinde difüzyonun tam oluşmadığı ve yüzey yapısında boşlukların arttığı görülmektedir.

Z4 ve ZZ4 numunelerinin yüzey mikrograflarında da benzer durumlar görülmektedir(Şekil 7.8.a ve b).

Z1-Z4 ve ZZ1-ZZ4 numunelerinin yüzey mikrograflarında kompozitteki oksitlerin yüzde oranlarına bağlı olarak değişimler gözlenmektedir. Z1-Z4 numunelerinin 80 Mpa zor uygulanması ile pelet haline getirilmeleri durumunda Ni metalinin sertlik oranının yüksek olması nedeniyle NiO oranı arttıkça numunelerin sıkıştırılabilirliği azaldığı gözlenmektedir. Bunun sonucunda mikrograflarda oksit toz parçacıkları belirgin bir şekilde görülmektedir. ZZ1-ZZ4 numunelerinde NiO oranının artmasına bağlı olarak difüzyonun azaldığı ve boşlukların arttığı görülmektedir. ZnO (1975-2248 °C), CuO (1336 °C) ve NiO (1960 °C) oksitlerinin erime sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta eriyen CuO oranının azalması ve daha yüksek sıcaklıkta eriyen NiO oranının artması ile difüzyonun azalmasının ve boşlukların artmasının ilişkili olduğu söylenebilir. Elde edilen Z1-Z4 numuneleri ile ZZ1-ZZ4 numuneleri karşılaştırıldığında ısıtma işlem etkisinin malzemelerin yüzey morfolojisini büyük şekilde değiştirdiği görüldü. CuO nun erime sıcaklığına veya üzerine çıkılması durumunda CuO' in erimesi nedeniyle ZnO ve NiO parçacıkları erimiş CuO' in içine tamamen yerleşir.

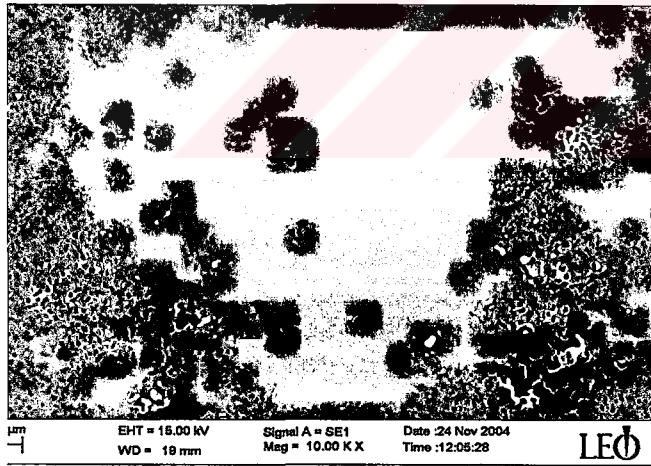


- a -

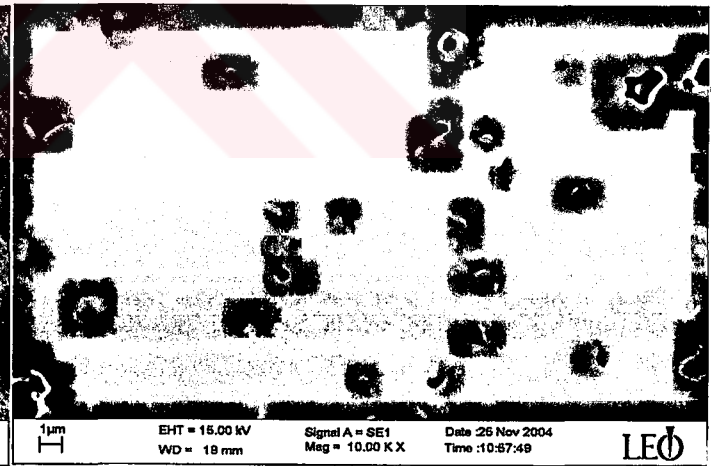


- b -

Şekil 7.5. Z1 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.



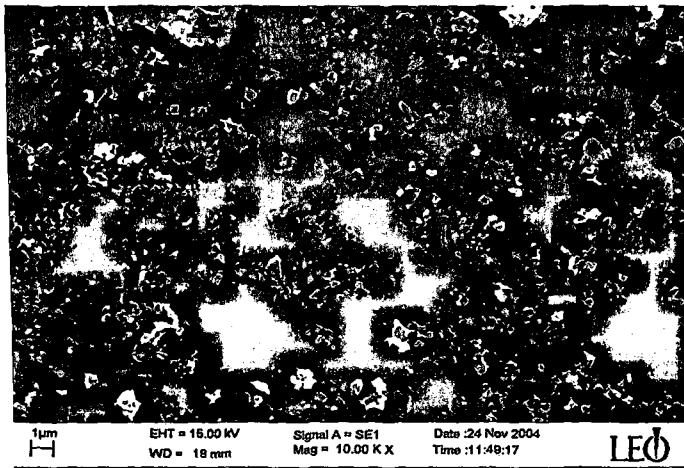
- a -



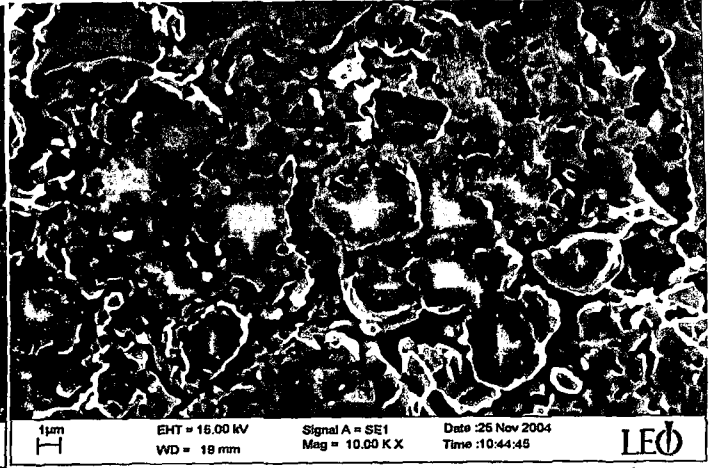
- b -

Şekil 7.6. Z2 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.



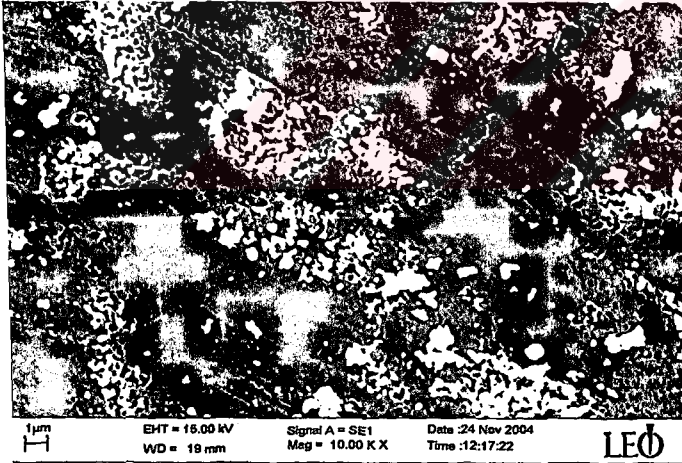


- a -

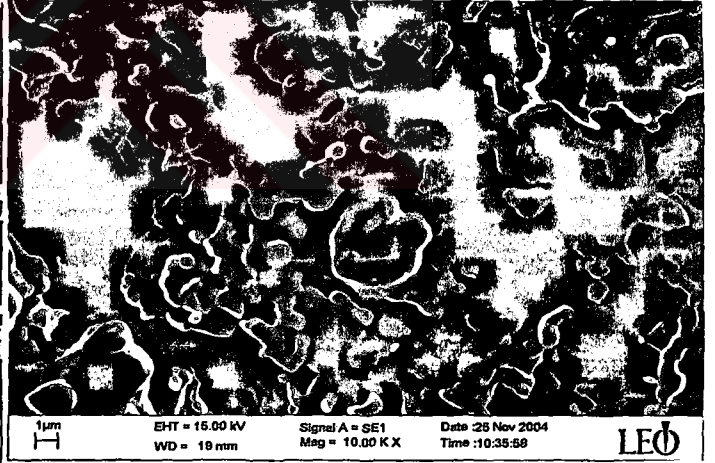


- b -

Şekil 7.7. Z3 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.



- a -



- b -

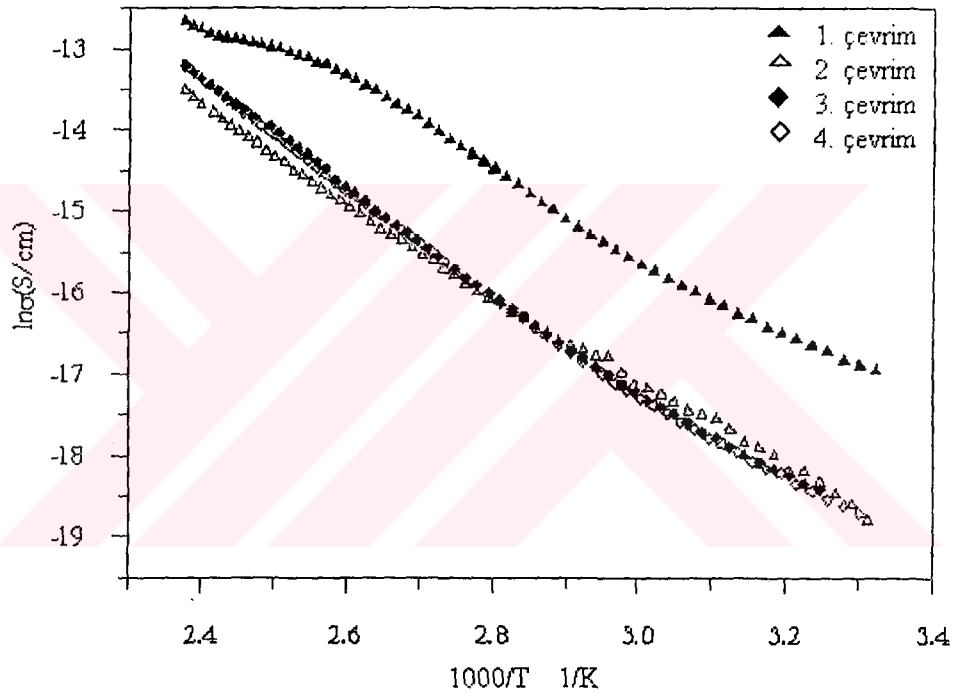
Şekil 7.8. Z4 numunesine ait SEM fotoğrafları a) ısıtılmamış b) 1000 °C de ısıtılmış.



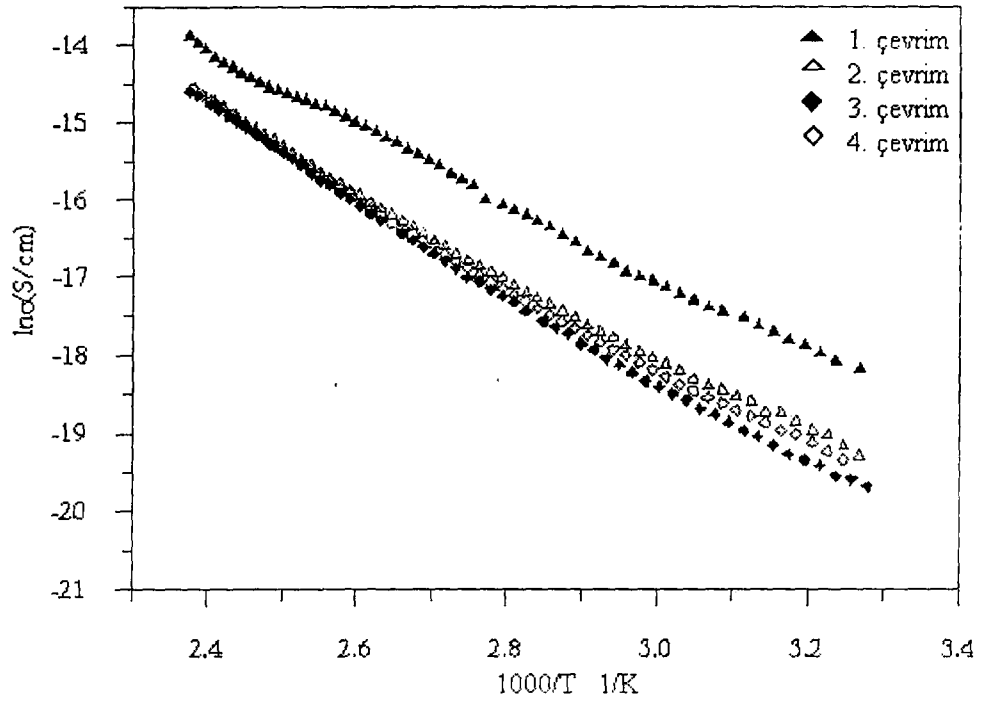
7.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

7.3.1. Isıtılmamış Numunelerin (Z1-Z4) Elektriksel İletkenliği

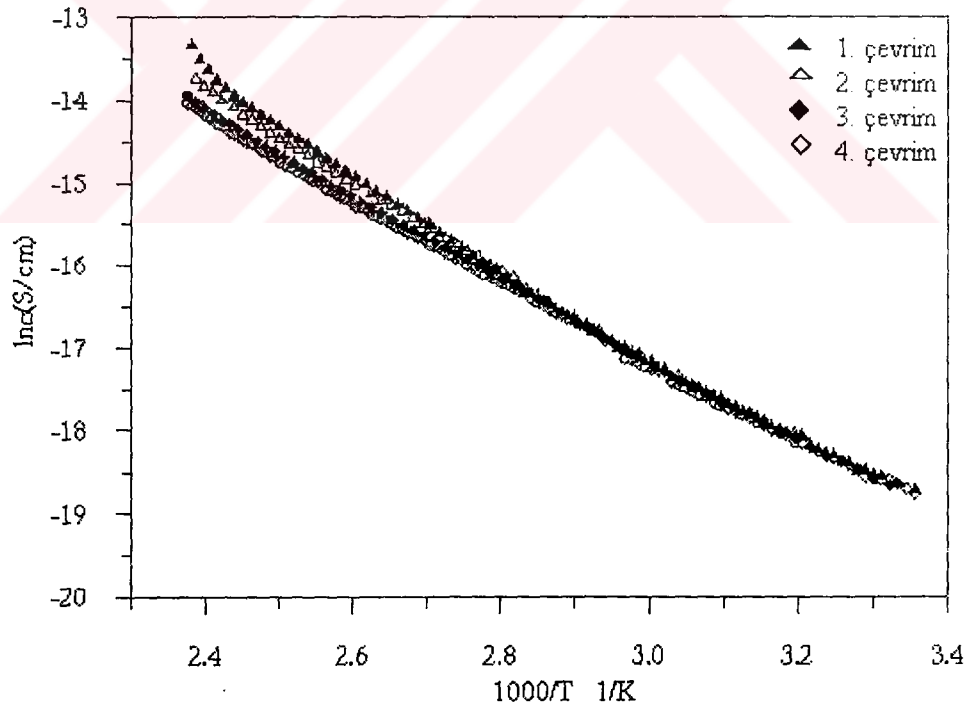
Herhangi bir ısıtılma işlemine tabi tutulmamış Z1, Z2, Z3 ve Z4 numunelerine 25-150 °C sıcaklık aralığında termal çevrim uygulandı. Termal çevrimin uygulandığı sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılarak, $\ln\sigma-1000/T$ grafikleri çizildi (Şekil 7.9-7.12) ve her numunenin 1., 2., 3. ve 4. çevrimleri için aktivasyon enerji değerleri hesaplandı. Tekrarlanan çevrimler sonucunda numunelerin iletkenliğinin daha kararlı bir hal aldığı görüldü. Sonuçlar tablo 7.1’ de verildi.



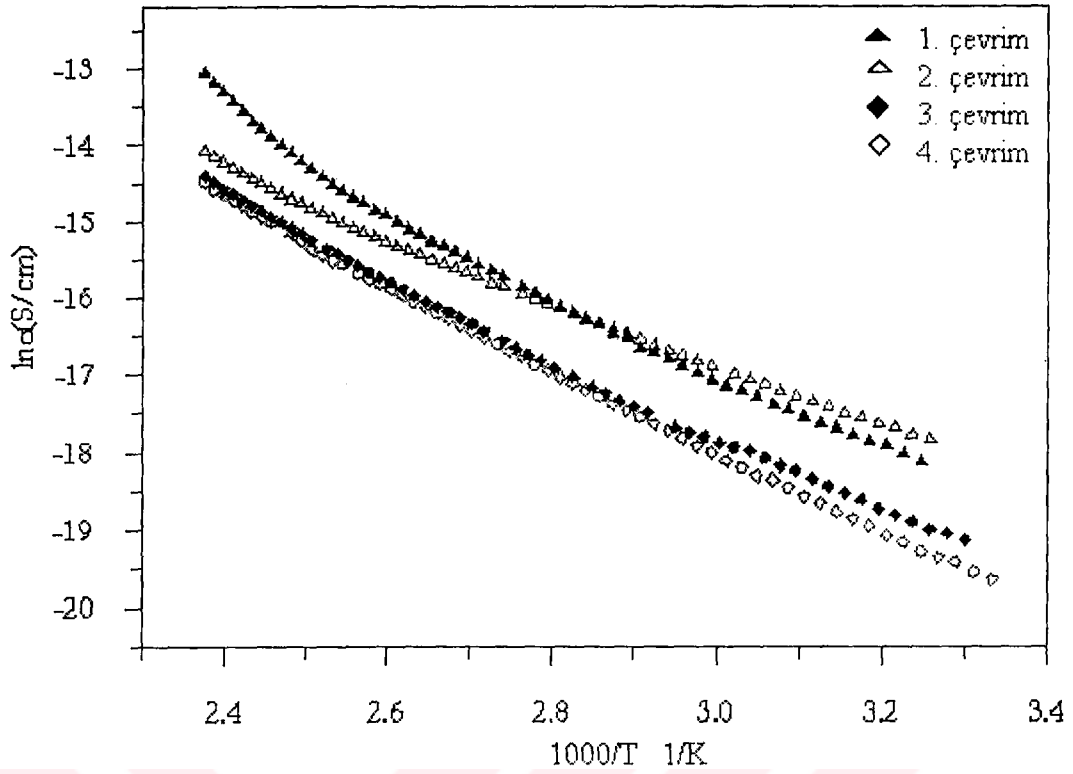
Şekil 7.9. Isıtılmamış Z1 numunesinin $\ln\sigma- 1000/T$ grafiği.



Şekil 7.10. Isıtılmamış Z2 numunesinin $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.



Şekil 7.11. Isıtılmamış Z3 numunesinin $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.



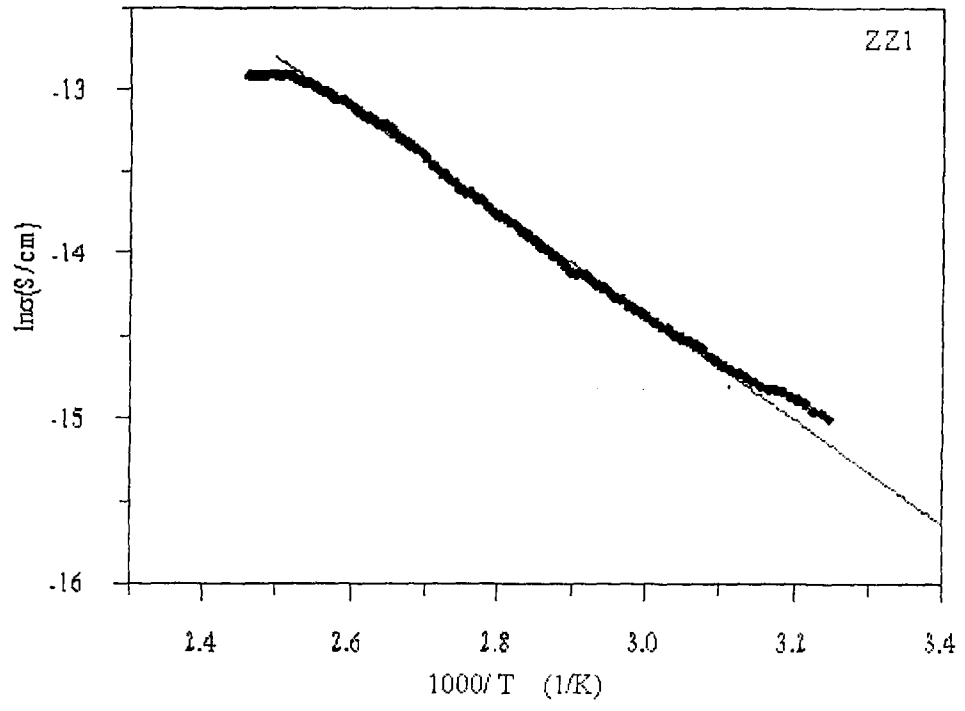
Şekil 7.12. Isıtılmamış Z4 numunesinin $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.

7.3.2. Isıtılmış Numunelerin (ZZ1-ZZ4) Elektriksel İletkenliği

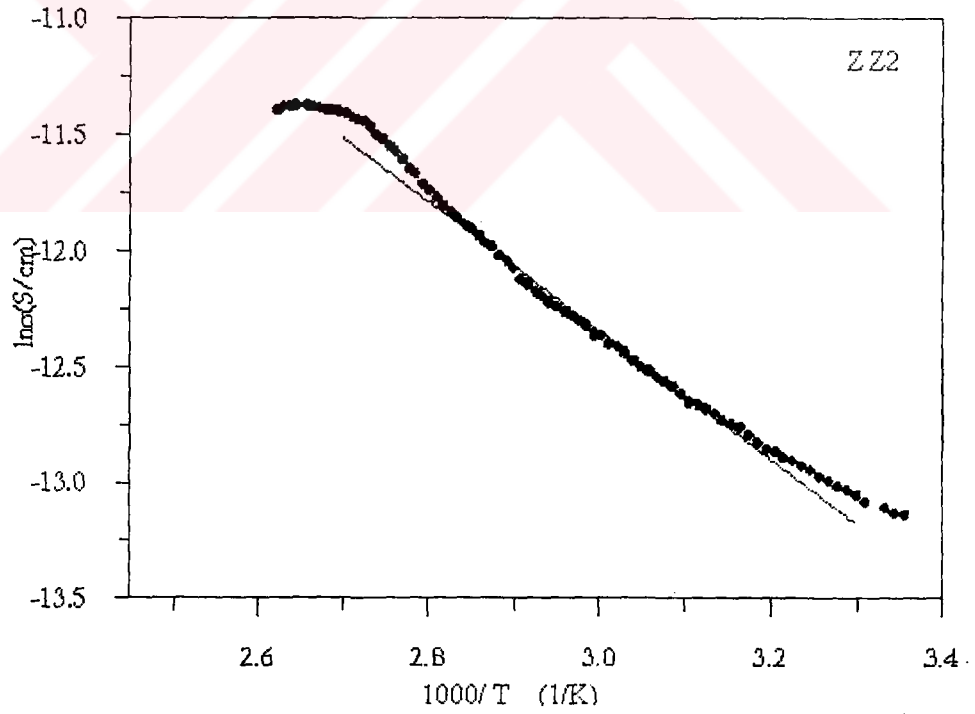
1000 °C de ısıt işlem görmüş numunelerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için 25-150 °C sıcaklık aralığında iletkenlik değerleri alındı. Sıcaklık artışına bağlı olarak iletkenlik değerlerinin de arttığı görüldü. Elde edilen değerler kullanılarak her numune için ayrı ayrı $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafikleri çizildi (Şekil 7.13-7.16). Grafiklerin eğiminden ZZ1-ZZ4 numunelerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla $E_a=0.27$ eV, $E_a=0.24$ eV, $E_a= 0.20$ eV ve $E_a= 0.21$ eV olarak bulundu.

Tablo 7.1. Numunelerin termal çevrim uygulanması durumunda sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri.

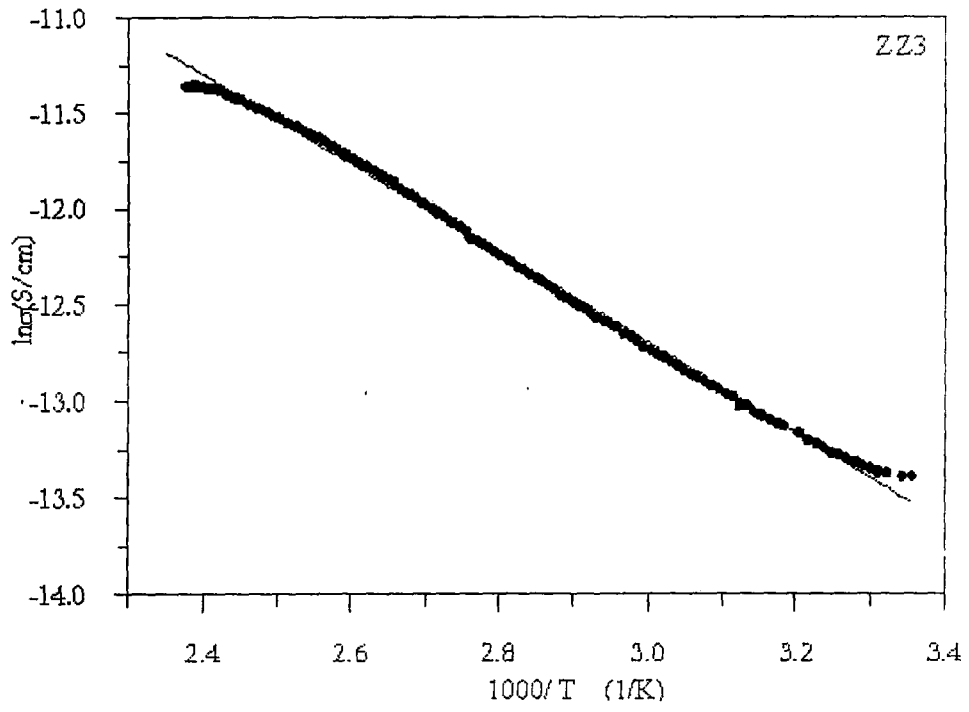
	Z1	Z2	Z3	Z4
Termal çevrim	E_a (eV)	E_a (eV)	E_a (eV)	E_a (eV)
1. çevrim	0.45	0.42	0.47	0.44
2. çevrim	0.47	0.46	0.45	0.36
3. çevrim	0.53	0.50	0.43	0.44
4. çevrim	0.52	0.48	0.42	0.46



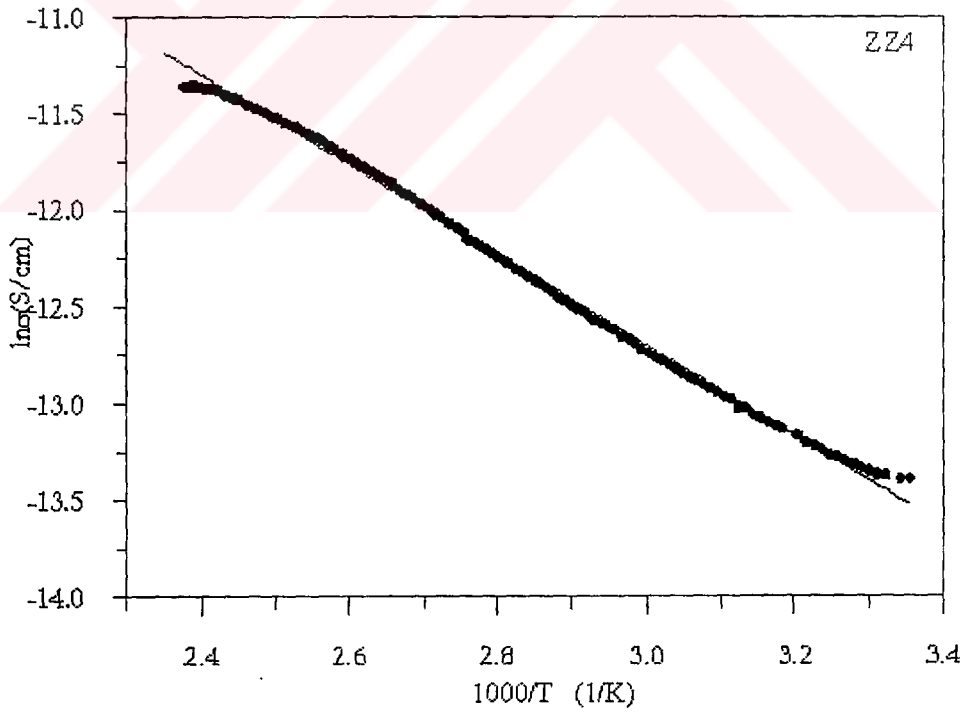
Şekil 7.13. ZZ1 numunesinin $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.



Şekil 7.14. ZZ2 numunesinin $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.



Şekil 7.15. ZZ3 numunesinin $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.



Şekil 7.16. ZZ4 numunesinin $\ln\sigma$ -1000 T grafiği.



7.3.3. Elektriksel İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik tipini belirlemenin birkaç yolu vardır. Bu çalışmada sıcak uç metodu kullanıldı. Sıcak uç metodunda sıcaklık farkı ile meydana gelen voltajın işaretine göre iletkenlik tipi belirlenir. Sıcak uç metodunda iki elektrot kullanılır. Bunlardan biri sıcak öteki ise soğuk uçtur. Sıcaklık farkı oluşturulduğunda elektrotlar arasında potansiyel farkı $V > 0$ ise materyal n-tipi, $V < 0$ ise materyal p-tipidir. Ölçümler sonucunda, numunelerin n-tipi yarıiletken özellik sergilediği bulundu.

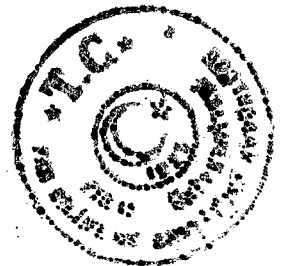
7.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi

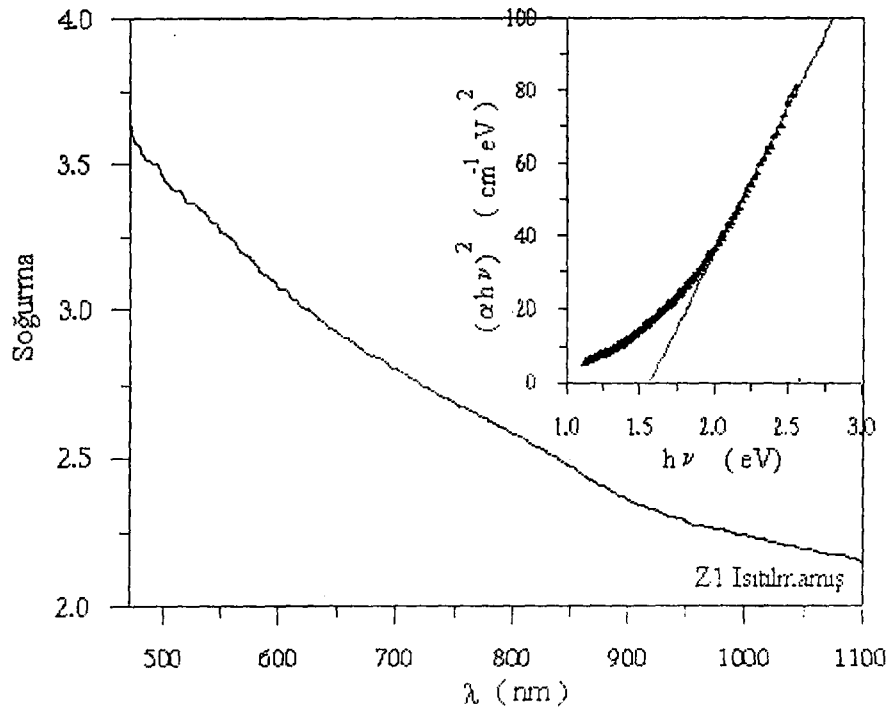
Isıl işlem görmemiş toz halinden pelet haline getirilen Z1-Z4 numunelerinin soğurma spektrumları, oda sıcaklığında 200-1100 nm dalga boyu aralığında tarandı. Elde edilen soğurma spektrumlarından numunelerin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için 6.1 eşitliği kullanıldı. Z1 numunesinin soğurma spektrumu $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ grafiğine uymaktadır (Şekil 7.17). Bu ise Z1 numunesinin direkt bant yapısına sahip olduğunu ve izinli direkt geçiş sergilediğini gösterir. Yasak enerji aralığı $h\nu$ enerjisine karşılık çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiğinin lineer kısmının eğiminin $h\nu$ eksenini, $(\alpha h\nu)^2 = 0$ da kestiği noktanın değerinden $E_g = 1.58$ eV olarak belirlendi.

Z2 numunesi için bulunan soğurma spektrumu $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ grafiğine uymaktadır (Şekil 7.18). Z2 numunesi de direkt bant yapısına sahip olup izinli direkt geçiş sergilemektedir ve yasak enerji aralığı $E_g = 1.68$ eV olarak bulundu.

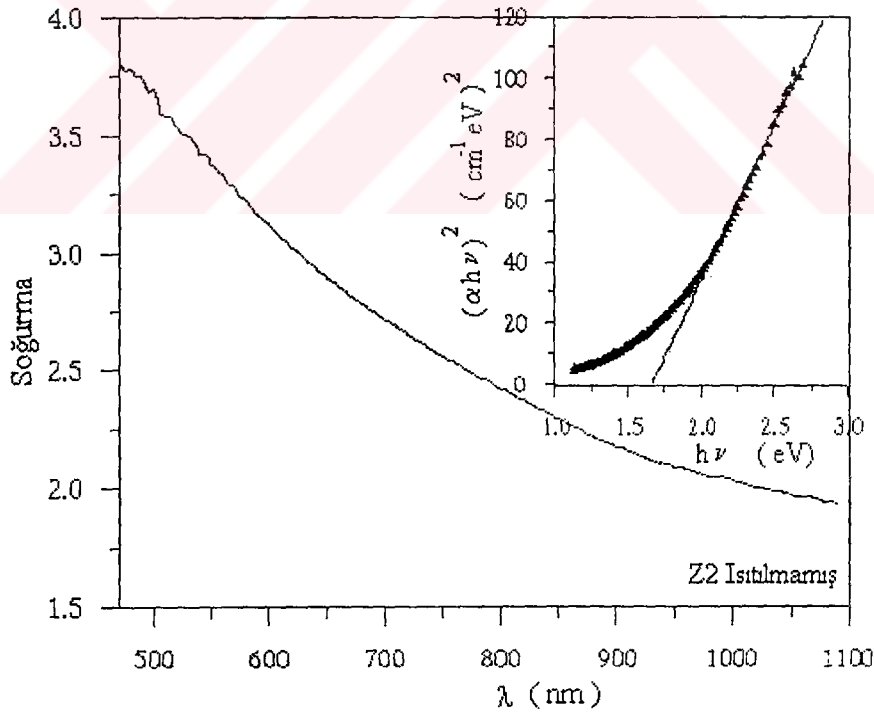
Z3 numunesinin soğurma spektrumu da $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ grafiğine uyduğundan (Şekil 7.19). Z3 numunesinin de direkt bant yapısına sahip olduğu görüldü ve yasak enerji aralığı $E_g = 2.5$ eV olarak hesaplandı.

Benzer durum Z4 numunesi içinde görüldü (Şekil 7.20). Z4 numunesinin yasak enerji aralığı izinli direkt geçiş için $E_g = 1.64$ eV olarak bulundu.

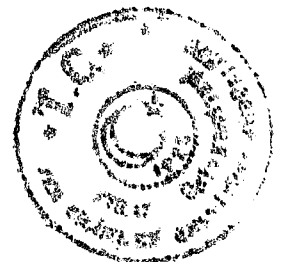


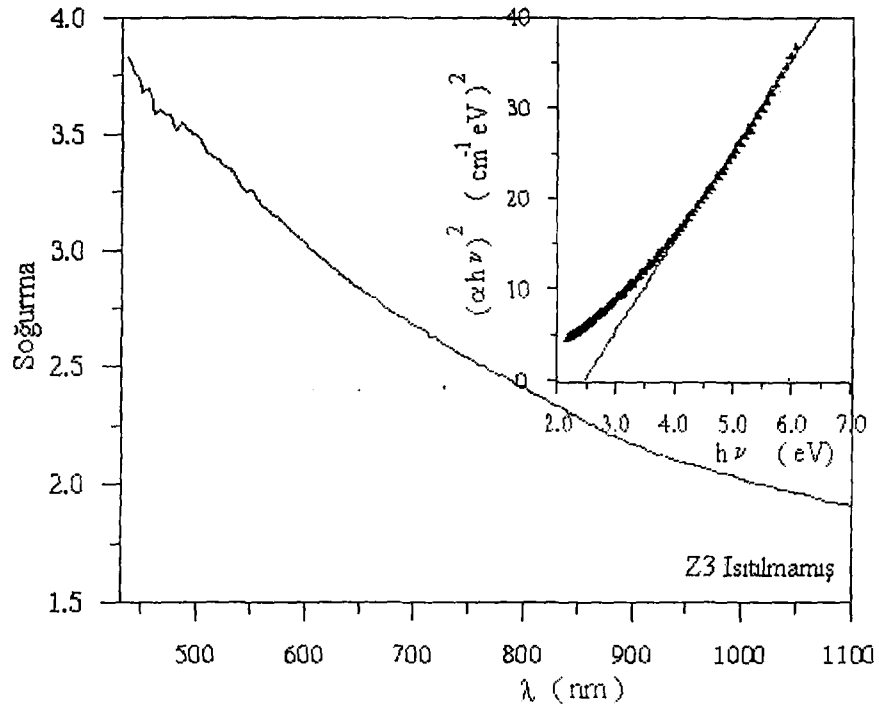


Şekil 7.17. Z1 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği..

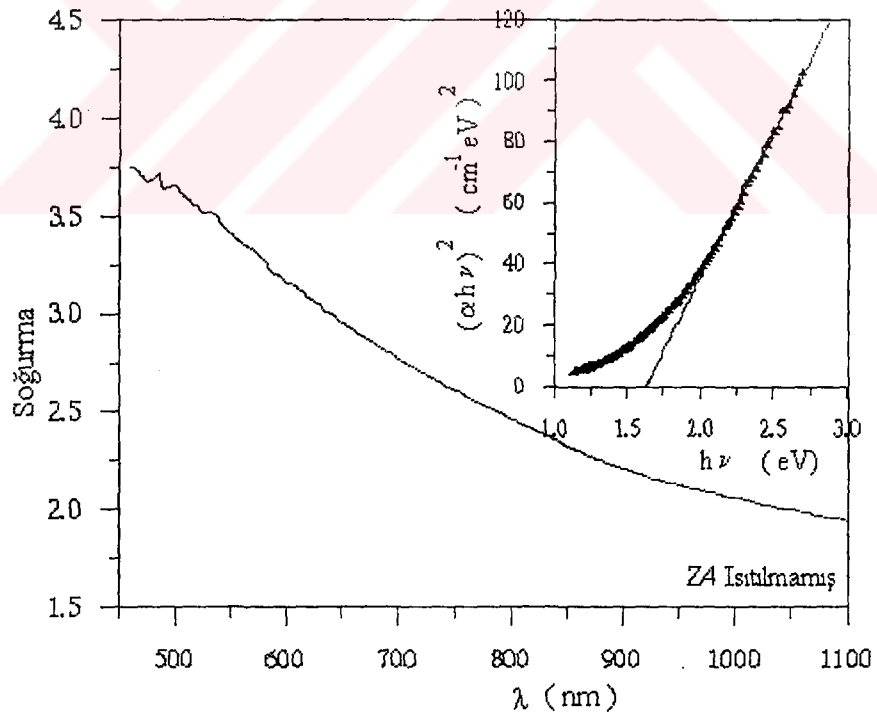


Şekil 7.18. Z2 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği.





Şekil 7.19. Z3 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği.



Şekil 7.20. Z4 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği.



8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, $\text{ZnO}-(50-x)\text{CuO}-x\text{NiO}$ ($X=30, 25, 20, 10$ ağırlıkça %) geçiş metal oksitlerinden elde edilen yarıiletken kompozitlerin termal, elektrik ve optik özellikleri araştırıldı.

Termal ölçümleri(TG/DTA) alınan numunelerin sıcaklık artışı ile kütle kayıpları belirlenerek bozulma sıcaklıkları araştırıldı. Düşük sıcaklıklarda numunelerin kütlelerinde meydana gelen kayıplar suyun kaybına ve asetonun dehidrasyonuna karşılık gelir. bunu hidroksil suyunun kaybı takip eder ve sonra yapısal yeniden düzenlenme (ekzotermik) ağırlık kaybı olmadan meydana gelir. Yüksek sıcaklıklardaki kütle kayıpları ise 850-1020 °C sıcaklık aralığında oluşmaktadır. Kompozit numuneyi oluşturan geçiş metal oksitler yüksek erime sıcaklığına sahiptir dolayısıyla numunelerimizdeki kütle kayıpları da buna bağlı olarak oksitlerin erime sıcaklıklarına yakın sıcaklık bölgelerinde meydana geldi. Oluşan bu kütle kayıpları, numunelerin ısı soğurmasıyla yapılarında meydana gelen bozunmayı gösterir. Ayrıca TG diyagramlarından, numunelerdeki NiO oranının artışına bağlı olarak toplam kütle kaybının azaldığı görüldü. Bunun nedeni ise NiO'ın erime noktası sıcaklığının CuO'den büyük olmasıdır. Diğer bir ifadeyle numune içindeki CuO oranı arttıkça CuO' in erime sıcaklığına bağlı olarak kütle kaybı artar.

Numunelerin I-T ölçümlerinden faydalananarak $\ln \sigma = 1000/T$ grafikleri çizildi. İletkenliğin sıcaklığa bağlılığını ifade eden $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ denkleminde kullanılan E_a değerlerinden yararlanılarak numunelerin iletkenlik mekanizmaları ve elektronik parametreleri belirlendi. Herhangi bir ısıtılma işlemi tabi tutulmamış Z1, Z2, Z3 ve Z4 numunelerine 25-150 °C sıcaklık aralığında termal çevrim uygulandı. Termal çevrimin uygulandığı sıcaklık aralığında numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı ve ölçüm sonuçlarından yararlanılarak $\ln \sigma = 1000/T$ grafikleri çizildi. Elde edilen grafiklerden numunelerinin aktivasyon enerji değerleri hesaplandı ve iletkenliğinin her çevrimde daha kararlı bir duruma geldiği görüldü. Numunelerinin aktivasyon enerji değerleri 1., 2., 3. ve 4. çevrim için sırasıyla Z1($E_a=0.45$ eV, $E_a=0.47$ eV, $E_a=0.53$ eV, $E_a=0.52$ eV), Z2($E_a=0.42$ eV, $E_a=0.46$ eV, $E_a=0.50$ eV, $E_a=0.48$ eV), Z3($E_a=0.47$ eV, $E_a=0.45$ eV, $E_a=0.43$ eV, $E_a=0.42$ eV) ve Z4($E_a=0.44$ eV, $E_a=0.36$ eV, $E_a=0.44$ eV, $E_a=0.46$ eV) olarak bulundu. 1000 °C' de ısıtılma işlemi görmüş numunelerin iletkenlik-sıcaklık ölçümleri 25-150 °C sıcaklık aralığında yapıldı ve alınan ölçümler sonucunda her numune için $\ln \sigma = 1000/T$ grafikleri çizildi. İletkenliğin sıcaklıkla değişimini gösteren bu grafiklerden, numunelerin aktivasyon enerji değerleri hesaplandı. Z1, Z2, Z3 ve Z4 numunelerinin aktivasyon enerji değerleri sırasıyla $E_a=0.27$ eV, $E_a=0.24$ eV, $E_a=0.20$ eV ve $E_a=0.21$ eV olarak bulundu. 1000 °C'de ısıtılmış numunelerin $\ln \sigma = 1000/T$ grafikleri ısıtılma işlemi görmemiş numunelerin $\ln \sigma = 1000/T$ grafikleri ile

karşılaştırıldığında, pişirilmiş numunelerin aktivasyon enerjilerinin daha küçük olduğu görüldü. Bunun yanı sıra ısıtılma işlem görmüş numunelerdeki CuO oranının azalmasıyla aktivasyon enerji değerlerinin de düştüğü belirlendi. Numunelerin içeriğindeki oksit oranlarına bağlı olarak iletkenlik de değişim göstermiştir. Sıcak uç ölçüm metodu kullanılarak numunelerin n-tipi yarıiletken özellik sergiledikleri görüldü.

Optiksel ölçümler sonucunda, numunelerin yasak enerji aralıklarının sırasıyla 1.58 eV, 1.68 eV, 2.5 eV ve 1.64 eV olduğu ve direkt bant yapısına sahip oldukları bulundu. Her bir numunenin yasak enerji aralığı değerinin, içeriğindeki ZnO, CuO ve NiO oranına bağlı olarak değiştiği görüldü. İletkenlik eğrilerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi ile yasak enerji aralık değerleri karşılaştırılarak numunelerin iletkenlik mekanizmaları belirlendi.

Isıl işlem uygulanmamış ve ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunelerin mikroyapılarında kompozitteki oksitlerin yüzde oranına bağlı olarak değişimler gözlenmektedir ayrıca ısıtılma işleminin malzemelerin yüzey morfolojisini büyük şekilde değiştirdiği görüldü. Ni metalinin sertlik oranının yüksek olması nedeniyle Z1-Z4 numunelerinde NiO oranı arttıkça numunelerin sıkıştırılabilirliğinin azaldığı, ZZ1-ZZ4 numunelerinde ise NiO oranının artmasına bağlı olarak difüzyonun azaldığı ve boşlukların arttığı görüldü. Bunun nedeni ise artan NiO oranının erime sıcaklığının CuO'den yüksek olmasıdır.

Ayrıca, ısıtılma işlem uygulanmamış numuneler ile 1000 °C'de ısıtılmış numuneler karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda yarıiletken kompozitlerin yapılarındaki boşluk miktarının azaldığı görüldü. Boşluk miktarındaki bu azalma anafaz ile takviye fazlar arasındaki bağ kuvvetini artırır. Buna bağlı olarak da numunelerin dayanımı ve kararlılığı artar. Kompozit malzemeyi elde etme aşamasında ısıtılma işlemine tabi tutmadaki amaç da boşluk miktarını azaltıp dayanım ve kararlılığı artırmaktır. Yaptığımız ölçümlerde de bunu gözlemledik. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tuttuğumuz bu numuneleri karşılaştırdığımızda yapı içindeki difüzyonun sıcaklık artışı ile orantılı olduğu görüldü. Yani sıcaklık arttıkça numune içindeki boşluk miktarı azalır ve difüzyon artar.

Elde edilen tüm ölçümler değerlendirildiğinde, çalışmada kullanılan kompozit numunelerin yarıiletkenlerin tipik özelliklerini sergiledikleri görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Warschauer, D. M., 1959, Semiconductor and Transistor. Mc Graw- Hill, New York.
2. El- Shekeil, A., Al- Maydama, H., Al- Karbooly, A. and Khalid M. A., 2001, DC Electrical Conductivity of Polydithiooxamide Metal Complexes, European Polymer Journal, 37 ,575, 579.
3. Natsume, Y., Sakata, H., 2002, Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Films post-annealed in H₂ After Fabrication by Sol- Gel Process, Materials Chemistry and Physics, 9594, 1- 7.
4. Lu, J., Hu, Y., Ye, Z., Wang, L., Zhao, B., Huang, J., 2003, P-type ZnO Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering at Different Ammonia Concentrations, Materials Letters 4331,1-4.
5. Zhang, J., Wang, D.J., Chai, X.D., Li, T.J., Mao, H.F., Tian, H.J., Zhou, Q.F., Xu, H.J., 1997, Optical and Electrical Properties of Organic-Inorganic Composite System, Synthetic Metals 86,1995-1996.
6. Cicka, R., Trnovcova, V., Starostin, M.Yu., 2002, Electrical Properties of Alumina-Zircona Eutectic Composites, Solid State Ionics 148,425-429.
7. Pokhrel, S. and K.S. Nagaraja, 2002, Solid State Electrical Conductivity and Humidity Sensing Properties of Cr₂O₃-MoO₃ Composites, Phy. Stat. Sol. (a) 194, No.1,140-146.
8. A.Khanna, S.S. Bhatti, K.J. Singh, 1996, Optical Properties of Some Heavy Metal Oxide Borate Glasses, Journal of Materials Science Letters 15, 815-816.
9. Kadam, L.D., Pawar, S.H. and Patil, P.S., 2001, Studies on Ionic Intercalation Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, Materials Chemistry and Physics 68, 280-282.
10. Cheng, C.-S., Serizawa, M., Sakata, H., Hirayama T.,1997, Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition, Materials Chemistry and Physics, 53,225-230.
11. Shu, K.M., G. C. Tu, 2002, The Microstructure and Thermal Expansion Characteristics of Cu / SiCp Composites, Materials Science and Engineering AOO, 1-2.

12. Smith, R. A.. 1978, Semiconductors, Second Edition, Cambridge, Universty of Press, Cambridge.
13. Dikici, M., 1993, Katıhal Fizikine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
14. Koca, M., Dağdelen, F., Aydoğdu, Y., 2004, Thermal and optical properties of benzofuran-2-yl 3-phenyl-3-methylcyclobutyl thiosemicarbazone, Materials Letters , 58, 22-23 , 2901-2905.
15. Mott, N. F. ve Davis, E. A., 1979, Electronic Process in Non – Crystalline Materials, Clarendon Press Oxford
16. McKelvey, J. P., 1966, Solid State and Semiconductor Physics, Harper and Row Publishers, New York.
17. Kittel, C. 1986, İntroduction to Solid State Physics, 6 Th Edition, John Wiley&Sons, Inc. New York
18. Serin, N., 1990, Entegre Devreler, Ankara Üni. Fen- Fak. Birinci Baskı, Ankara
19. Lubianiker, Y. ve Baberg, I., 1997, Observation of a Meyer – Neldel rule for hopping conductivity, Phys. Stat. Sol(b), 205,119-124.
20. Blatt, F.J., 1968, Physics of Conduction in Solids. Mc- Graw Hill, New York
21. Brune, A. ve Wagner, J.B., 1995, The electrical conductivity of single and polycrystalline copper(I) chloride, Materials Research Bullettin, 30, 5, 573-579.
22. Dağdelen, F. 2004, Metal Kompleks Yarıiletken Schottky Diyotların Elektronik Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
23. Yakuphanoglu, F. 2002, Geçiş Metal Komplekslerinin Elektrik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
24. Aydoğdu, Y., 1994, III-V Grubu bileşiklerin Elektrik/ Elektronik Özelliklerine Dislokasyonların Elastik Zorlanma Enerjisinin Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
25. Pankove, J.J., 1971, Optical proceses in semiconductors, Prentice- Hall, Inc. Englewood cliffs, New Jersey.

26. Moss, T.S, 1959. Optical Properties of Semiconductors. Academic Press, New York.
27. Çetinkaya, B., 1992, Anorganik Kimya, Malatya.
28. Chang, R., Çeviri Editörleri, Soydan, A. B., ve Aroğuz, A. Z., 2000, Fen ve Mühendislikler için Kimya, Beta Yayınevi.
29. Gündüz, N., 1975, Temel Kimya, Ankara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları.
30. Smith, William F., 2001, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, üçüncü basımdan çeviri
31. Jastrzebski, Zbigniew D., 1959 The Nature and Properties of Engineering Materials second edition John Wiley&Sons, Inc New York.
32. Tekin, A, 1986 Malzemelerin Elektronik Özellikleri İ.T.Ü. Kimya, Metalurji Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümü Malzeme Ana bilim Dalı.
33. Look, D.C., Reynolds, D.C., Sizelove, J.R., Jones, R.L., Litton, C.W., Cantwell, G., Harsch, W.C., 1998, Electrical Properties of Bulk ZnO, PII:SOO38-1098(97)10145
- 34 Sun, Y., Wang, H.,2003, The Electronic Properties of Native Interstitials in ZnO, Physica B 325, 157-163.
35. Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M., Kebbab, Z., 1997, A Chemical Method For The Preparation of Thin Films of CdO and ZnO, Materials Chemistry and Physics 48, 119-123.
36. Lu, J., Ye, Z., Wang, L., Huang, J., Zhao, Binghui, 2003, Structural, electrical and optical properties of N- doped ZnO films synthesized by SS- CVD, Materials Science Semiconductor Processing.
37. Ayouchi, R., Martin, F., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R., 2002, Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon Journal of Crystal Growth,247, 497-504
38. Natsume, Y., Sakata, H., 2001, Electrical conductivity and optical properties ZnO films annealed in hydrogen atmosphere after chemical vapor deposition, Journal of Materials Science, 87-92.

39. Olvera, M.L., Maldonado, A., Asomoza, R., Tirado-Guerra, S., Characteristics of Transparent and Conductive Undoped ZnO Thin Films Obtained by Spray Using Zinc Pentanedionate, Article In Press.
40. Zeng, J. N., Low, J.K., Ren, Z.M., Liew, T., Lu, Y.F., Effect of Deposition Conditions on Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Article In Press.
41. Song, Shenhua , Xiao, Ping, 2001, Electrical properties of the oxide film formed on nickel during high- temperature oxidation, Materials Science &Engineering A,323,27-31
42. Patil, P.S.,Kadam, L.D., 2002, Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films , Applied Surface Science, 9394.1-11
- 43 Pejova, B., Kocareva, T., Najdoski, M., Grozdanov, I., 2000, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, Applied Surface Science, 165, 271 – 278.
44. Balamurugan, B., Mehta, B.R, 2001, Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation, Thin Solid Films 396, 90-96.
45. M.Soliman Selim, E. Metwalli, 2002, Optical and Transport Properties of Thin Sheets of CuO-PbO-B₂O₃ Glasses, Materials Chemistry and Physics 78-94-98.
46. Mangamma, G., Cnanasekora, T., Modelling of Atmosphere Sensitive Heterojunctions for Device Applications, Materials Chemistry Division Indira Gandhi Center for Atomic Research, Kalpakkam-603-102, Tamil Nadu, India, www.comppub.com.
47. Broutman, L.J. ;Krock, R. H.. 1967, Modern Composite Materials. Addison Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts.
48. Kelly, A. And Davies, G. J., 1965, The Principles of the Fibre Reinforced Materials, Met. Rev., 10-37.
49. Jones, M.J., 1975, Mechanics of Composite Materials, Scripta Book Company. Washington D.C., Mc Graw-Hill Book Company New York.
50. Şahin, Y., 2000, Kompozit Malzemelere Giriş, Gazi Üniversitesi.
51. Kreider, G.K., 1974, Metal Matrix Composites, Academic Press, New York.

52. Lubin, G.. 1982, Handbook of Composites. Van Nostrad Reinhold Co.. 196.
53. Paulton, K.T. and Salibehov, S.F., 1984, Structure of Composites, 4, 48.
54. Amstead, B.H. ,Ostwald F. Philip. ,Begeman l.m., 1984, Manufacturing Processes, SI Version, 7th Edition, John Willey and Sons, New York.
55. Cappleman, G. R. , Watts, J. T. And Clyne, T. W., 1985, The İnterface Region In The Squeeze Infiltrated Composites Alumina Fibre in an Al Matrix, J. Mate. Sci., 20, 2159.
56. Şahin, Y., 1996, Kompozit Malzemelere Giriş Ders Notları, Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi.
57. Şahin, Y., 1994, Metal Matriksli Kompozitlerin Fabrikasyon Teknikleri Üzerine Bir İnceleme, 2. Makine Tasarım ve İmalat Kongresi, ODTÜ, Makine Mühendisliği Bölümü, UMTİK, Ankara.
58. Gül, F., 1999, Seramik Parçacık Takviyeli Kompozitlerin Üretim Yöntemleri ve Özellikleri. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Sayı 15, İstanbul, Sayfa 101-113.
59. Gül, F., 1999, Doktora Tezi, Döküm Yoluyla Aliminyum Temelli Parçacık Takviyeli Kompozit Geliştirme, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
60. Baksan, B., Gürler, R., Toz Metalurjisinin Savunma Sanayiinde Uygulanması, Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, 26480 Eskişehir, www.ogu.edu.tr.
61. Kurt, A.O., Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fak.. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Ders Notları. www.sakarya.edu.tr.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Yozgat'ta tamamladım. 1998 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girerek 2002 yılında mezun oldum. 2002 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansa başladım. Halen Fırat Üniversitesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak devam etmekteyim.

CananAKSU CANBAY

