TÜBİTAK

Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nadir Toprak Elementi ve Geçiş Metali Katkılı Seyreltik Manyetik Yarı-İletken Nano Parçacık ve Filmlerin Mikro-Yapı, Elektrik, Optik Ve Mikro-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Program Kodu: 3001

Proje No: 114F259

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Lütfi ARDA
Bahçeşehir Üniversitesi

Prof. Dr. Şükrü ÇELİK
Sinop Üniversitesi

Bursiyer:

Fatih BULUT
Kastamonu Üniversitesi

EKİM 2016
KASTAMONU

TÜBİTAK

ÖNSÖZ

Bu projede, sol-gel metodu kullanılarak ZnO tabanlı yarıiletkenlere geçiş metali (Co, Cu, Cd vb.) ve nadir toprak elementi (La, Er, Yb vb.) katkılanarak ikili ve üçlü yapıya sahip seyreltik manyetik (DMS) yarıiletken ince film ve bulk (yığın) nano malzemelerin üretilmesi ve üretilen bu malzemelerin mikroyapı, elektrik, optik, mikromekanik özelliklerinin incelenmesi ve katkının DMS' ler üzerindeki rolünün araştırılması amaçlanmıştır.

Bugün karşılaştığımız bilgi devriminde bilginin işlenmesi için daha hızlı, daha küçük, düşük güçle çalışan ve yüksek depolama kapasiteli cihazların önemi artmıştır. Bilim adamları, özellikle fizikçiler moleküler elektronik, magneto-elektronik, spin-elektronik ve polimer-elektronik gibi yeni alanlarda radikal girişimler hedeflenmektedir. İleri teknoloji birikimlerinin kazanılmasıyla katma değeri yüksek ürün teknolojilerini geliştirecek bilim insanı ve araştırmacı personelin yetiştirilmesi ve ülkenin katma değeri yüksek mal ve hizmetler sunma kapasitesinin artırılması elde edilecek proje çıktıları arasında olacaktır. Projenin hayata geçirilmesiyle ($Zn_{1-x}B_xO$) ikili ve ($Zn_{1-x-y}B_xC_yO$) üçlü manyetik yarıiletken nano parçacık ve film tabanlı elektronik ve spintronik aygıtlar için yeni olan bir sahada araştırmalar başlatılacaktır.

Bu proje 'TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı (ARDEB)' tarafından 114F259 proje numarası ile kabul edilmiş olup proje ekibimiz tarafından belirtilen sürede ve iş takvimine bağlı kalarak başarıyla tamamlanmıştır. Projenin 1. gelişme raporunda; ZnCoO, ZnCuO, ZnErO ikili yapıya ve ZnMgAlO üçlü yapıya sahip ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken nano parçacıkların (bulk ve ince film) sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve hazırlanan nano parçacıkların mikro-yapı ve optik özellikleri incelenerek detaylı bir şekilde rapor edilmiştir. 2. proje gelişme raporunda ise ZnErO ince filmlerine ait atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm sonuçlarının yanı sıra ZnCoO ve ZnErO bulk malzemelerinin Vickers mikrosertlik analizleri sunulmuştur. Gelişme raporlarıyla birlikte proje kapsamında yapılacağı belirtilen mikroyapı, optik ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu tamamlanmıştır. Sonuç raporunda ise malzemelerin elektriksel özelliklerini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Projemiz başladığı günden bu yana çalışma takviminde belirtilen şekliyle ilerlemiştir. 1. proje gelişme rapor dönemine kadar çalışmayla ilgili literatür taraması yapılmıştır. Deneyler için gerekli deney setleri kurulmuş, kimyasalllar ve gerekli sarf malzemeler temin edilmiş, malzeme üretiminin ilk basamağı olan solüsyonlar hazırlanmıştır. Takvimde 14. aya kadar malzeme üretiminin tamamlanacağı belirtilmiş olmasına rağmen tüm bulk ve ince filmler sol-gel yöntemi ile belirtilen süreden daha kısa zamanda üretilmiştir. Bunun yanı sıra bu dönemde 1 makalemiz

“Journal of Material Sci: Mater Electronics” dergisinde kabul edilmiştir. Ayrıca 1 uluslararası bildirimiz “American Physical Society” tarafından düzenlenen “March Meeting 2015” kongresinde Texas-ABD’ de sunulmuştur.

2. proje gelişme rapor dönemine kadar malzemelerin hemen hemen tüm karakterizasyonları yapılmıştır. Bu dönemde de 1 makalemiz “Ceramics International” dergisinde kabul edilmiştir. Bunun yanı sıra 2 uluslararası bildirimiz “American Physical Society” tarafından düzenlenen “March Meeting 2016” kongresinde Baltimore-ABD’ de sunulmuştur.

Projenin son aşamasında ise tüm malzeme karakterizasyonları tamamlanmış olup 2. proje gelişme raporundan bu yana yapılan analizler ve elde edilen veriler sonuç raporunda detaylı bir şekilde açıklamıştır. Proje ile ilgili son olarak 3 makale SCI kapsamında taranan üç farklı dergide inceleme aşamasındadır. Buradan yola çıkarak şunu söyleyebiliriz ki sonuna geldiğimiz projemizden elde ettiğimiz çıktılar projenin başarılı bir şekilde yürütüldüğünün bir göstergesidir. Bu bağlamda akademik çalışmalarımıza vermiş oldukları destek için proje ekibim adına ‘TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı (ARDEB)’ na teşekkürü bir borç bilirim.

TÜBİTAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ……i

İÇİNDEKİLER……iii

ŞEKİLLER DİZİNİ……iv

TABLOLAR DİZİNİ……vi

ÖZET……vii

ABSTRACT……viii

1.GİRİŞ……1

2. LİTERATÜR ÖZETİ……2

2.1 Çinko Oksit (ZnO) Kristal Yapısı……2

2.2 Çinko Oksitin (ZnO) Elektriksel Özellikleri……3

2.3 Çinko Oksitin (ZnO) Optik Özellikleri……4

2.4 ZnO Nanoyapıların Yapısal Özellikleri……5

2.5 ZnO tabanlı Nanoyapıların Mekanik Özellikleri……7

3. GEREÇ VE YÖNTEM……8

3.1 Sol-Jel Yöntemi……8

3.2 Yapısal Karakterizasyon……11

3.2.1 X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)……11

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskop Analizi (SEM)……12

3.2.3 Enerji Dağılım Spektrometre Analizi (EDS)……13

3.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskop Analizi (AFM)……13

3.3 Elektriksel Karakterizasyon……14

3.4 Optik Karakterizasyon……15

3.5 Mekanik Karakterizasyon……16

4. BULGULAR VE TARTIŞMA……17

4.1 ZnO Tabanlı Bulk ve İnce Film Malzemelerin Üretim Prosedürü……17

4.2 Üretilen Bulk Malzemeler……18

4.2.1 Geçiş Metali Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Co) Bulk Malzemelerin Analiz Sonuçları……18

4.2.2 Nadir Toprak Elementi Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Er) Bulk Malzemelerin Analiz Sonuçları……23

4.3 Üretilen İnce Filmler……26

4.3.1 Geçiş Metali Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Cu) İnce Film Malzemelerin Analiz Sonuçları……26

4.3.2 Nadir Toprak Elementi Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Er) İnce Film Malzemelerin Analiz Sonuçları……32

4.4 Geçiş Metali Katkılı $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ Bulk Malzemelerin Analiz Sonuçları……37

4.5 Nadir Toprak Elementi Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Er) İnce Filmlerin Elektriksel Ölçüm Sonuçları……42

KAYNAKLAR……45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. ZnO‘ nun değişik kristal yapıları (a) kaya tuzu (b) wurtzite (c) çinko blendi……. ..3
Şekil 2. Nano ince filmler için daldırmalı kaplama sistemi……10
Şekil 3. Daldırmalı kaplama sisteminin şematik diyagramı……..11
Şekil 4. X-Işınları Difraktometresi (XRD)....……....12
Şekil 5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……...13
Şekil 6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)……..14
Şekil 7. Hall Etkisi Ölçüm Sistemi……15
Şekil 8. UV-VIS Spektrofotometre……15
Şekil 9. Mikrosertlik Cihazı…….. ……...16
Şekil 10. $Zn_{1-x}Co_xO$ numunelerine ait XRD analizi……19
Şekil 11. Katkısız ve Co katkılı ZnO bulk malzemelerine ait SEM görüntüleri……..20
Şekil 12. Co01 ve Co10 numunelerine ait EDS analizleri……21
Şekil 13. Mikrosertliğin yüke bağlı değişimi……..22
Şekil 14. $Zn_{1-x}Er_xO$ numunelerine ait XRD analizleri……23
Şekil 15. Er katkılı ZnO bulk malzemelerine ait SEM görüntüleri……24
Şekil 16. Er01 ve Er10 numunelerine ait EDS analizleri……24
Şekil 17. Mikrosertliğin yüke bağlı değişimi……25
Şekil 18. $Zn_{1-x}Cu_xO$ ince filmine ait XRD analizleri……27
Şekil 19. ZnCuO ince filmlerine ait SEM görüntüleri……28
Şekil 20. Cu01 ve Cu05 ince film numunelerine ait EDS analizleri……29
Şekil 21. ZnCuO ince filmlerine ait geçirgenlik-dalgaboyu değişimi.....30
Şekil 22. Filmlere ait $(\alpha h\upsilon)^2$-foton enerji değişimi……...31
Şekil 23. ZnCuO nano ince filmlerine ait AFM analizleri……32
Şekil 24. $Zn_{1-x}Er_xO$ ince filmine ait XRD analizleri……33
Şekil 25. ZnErO ince filmlerine ait SEM görüntüleri……...34
Şekil 26. Er01 ve Er05 ince film numunelerine ait EDS analizleri……34
Şekil 27. ZnErO ince filmlerine ait geçirgenlik-dalgaboyu değişimi……35
Şekil 28. Filmlere ait $(\alpha h\upsilon)^2$-foton enerji değişimi……..36
Şekil 29. ZnErO nano ince filmlerine ait AFM analizleri……..37
Şekil 30. $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ numunelerine ait XRD pikleri……38
Şekil 31. $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ nanoparçacıklarının SEM görüntüleri……..39

Şekil 32. Al10 ve Mg10 numunelerine ait EDS analizleri……..40
Şekil 33. Mikrosertliğin yüke bağlı değişimi……41
Şekil 34. Er içeriğinin elektrik direnci, taşıyıcı konsantrasyonunu ve Hall mobilitesine bağlılığı……43

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. PSR, EPD modeli, HK yaklaşımı ve IIC modeline göre elde edilen mikrosertlik değerleri……..22
Tablo 2. PSR, EPD modeli, HK yaklaşımı ve IIC modeline göre elde edilen mikrosertlik değerleri…….…….26
Tablo 3. PSR, EPD modeli ve HK yaklaşımına göre elde edilen mikrosertlik değerleri…….....41

ÖZET

Çinko oksit (ZnO) dejenere bir yarıiletkendir ve geniş bir band aralığına (~3.3 eV), büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve görünür bölgede transparan özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, düz panel ekranlarda ve diğer opto-elektronik uygulamalarda geniş çapta kullanılması dikkat çekici bir konu olmasını sağlamıştır. ZnO‘ nun fiziksel özelliklerinin, farklı türlerdeki metalik iyonlarla katkılanması ile önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. ZnO Sn, Ga, In, Sn, Al, Sc ve Y gibi metalik iyonlarla katkılandığında n-tipi iletkenliği gelişirken, N ya da Sb ile katkılandığında p-tipi iletkenliği gelişmektedir.

Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri ile katkılanan çinko oksitler seyreltik manyetik yarıiletkenler olarak isimlendirilmektedirler (DMS). ZnO’ ya Fe, Cr, Co ve Ni gibi manyetik iyonlar katkılandığında ev sahibi malzemeye bir spin özelliği eklenir ve spintronik uygulamalarda bir potansiyel olarak kullanılan yarıiletkenler elde edilir. DMS‘ ler özellikle spintronikte gelecek vaad eden, transistor, sensor, spin temelli ışık yayan diyotlar, Dev Manyetik Direnç (GMR) ve Tünel Manyetik Direnç (TMR) aygıtlarda kullanılmaktadırlar. Bu manyetik malzemeler (DMS) elektron spinini manyetik alanla kontrol edebildiği için spintronik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. DMS’ ler $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Co, Mn, Cr, Fe, Cu, Ni, Al, Mg vb.) veya $Zn_{1-x}R_xO$ (R= La, Y, Er, Cd, Yb, Ce vb.) formülüne ve wurtzide yapısına sahip ferromanyetik yarıiletken malzemelerdir.

Bu projede, sol-jel metoduyla öncelikle ZnO tabanlı $(Zn_{1-x}B_x)O$ ikili ve $(Zn_{1-x-y}B_xC_y)O$ üçlü yapıya sahip seyreltik manyetik yarıiletken ince filmler ve nano parçacıklara farklı katkı oranlarında geçiş metali (Co, Cu, Cd vb.) ve nadir toprak elementi (La, Er, Yb vb.) katkılanması hedeflenmiştir. Farklı katkılarda üretilmiş olan geniş bant aralıklı seyreltik manyetik yarıiletkenlerin mikroyapı, elektrik, optik ve mikro mekanik özelliklerini detaylı bir şeklide analiz edilmiştir. $(Zn_{1-x}B_x)O$ ve $(Zn_{1-x-y}B_xC_y)O$ yapısına sahip DMS’ lerin bant aralığını değiştirerek bant aralığının yapılar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İlaveten katkı ile bulk DMS’ lerin mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği belirlenmiş ve dolayısıyla ikili ve üçlü katkının Vickers mikro sertlik üzerindeki rolü araştırılarak ucuz, uzun ömürlü ve teknolojik uygulamalar açısından elverişli DMS malzemelerin üretimi gerçekleştirilecektir.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel Metodu, Seyreltik Manyetik Yarıiletken, Vickers Mikrosertlik, XRD, SEM, AFM

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a degenerate semiconductor and has a wide band gap (~3.3 eV),large excitonic binding energy (60 meV), and transparent properties in the visible range. Due to these properties, it has attracted considerable attention due to its wide applications in solar cells, flat panel displays, and other optoelectronic applications. It has been observed that the physical properties of ZnO can be greatly influenced by doping it with different types of metallic ions. Doping ZnO with metallic ions like Sn, Ga, In, Sn, Al, Sc, and Y, improves its n-type conductivity whereas doping it with N or Sb make it a p-type semiconductor.

ZnO is one of the diluted magnetic semiconductor (DMS) formed by doping with a small amount of magnetic transition metal and rare earth element ions. Doping ZnO with magnetic ions such as Fe, Cr, Co, and Ni adds a spin property to the host material, which gives the semiconductor a potential use in spintronics applications. DMS's are used Giant Magnetic Resistance (GMR), tunnel magnetic resistance (TMR), spin-based light-emitting diodes, sensors and transistors devices that are promising especially in spintronic. This magnetic materials (DMS) are widely used on spintronic devices because of the electron spin is controlled with magnetic field. DMS‘s are ferromagnetic semiconductor materials that have the formula of $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Co, Mn, Cr, Fe, Cu, Ni, Al, Mg) or $Zn_{1-x}R_xO$ (R= La, Y, Er, Cd, Yb, Ce) and wurtzide structure.

In the proposed project, firstly doping transition metal (Co, Cu, Cd etc.) and rare earth element (La, Er, Yb etc.) with different doping ratios in thin films and nano-particles of diluted magnetic semiconductors which have in the ZnO based dual structure of $(Zn_{1-x}B_x)O$ and ternary structure of $(Zn_{1-x-y}B_xC_y)O$ are aimed by using sol-gel method. Microstructure, electric, optic and micromechanic properties of diluted magnetic semiconductors that produced with doping ratios with wide band gap analyzed as detail. DMS‘s with structure of $(Zn_{1-x}B_x)O$ and $(Zn_{1-x-y}B_xC_y)O$ band gap changed and effect of band gap on structures. Besides variation of mechanic properties of DMS‘s with doping ratios investigated thus role of double and ternary doping on Vickers microhardness investigated so production of cheap, long life and suitable in terms of technological applications DMS materials will be produced.

Keywords: Sol-Gel Method, Diluted Magnetic Semiconductor (DMS), Vickers Microhardness, XRD, SEM, AFM

1. GİRİŞ

Elektronik aygıtların işlevselliği ve performansını artırmak amacıyla yeni arayışlar sürmektedir. Günümüz teknolojisinde, bir bilgisayarın işleyişi üç temel birime dayanır: işlemci, bellek ve sabit disk. Bunlardan ilk ikisi çok büyük ölçüde yarıiletken silisyum teknolojisine dayalı tümleşik (entegre) devreler olup, olup, bilgileri elektronların oluşturduğu zayıf akımlarla hızlı bir şekilde işlerler. Bilgisayarı kapattığımızda işlemci ve bellekteki tüm bilgiler silinir. Öte yandan, bilgilerin saklanması için kullandığımız 'sabit disk' ise demir ve krom gibi manyetik metal elementlerin etkin olarak kullanıldığı bir birimdir. Bilgiyi yazıp okuma hızı işlemci ve bellekteki elektronik işlemler kadar hızlı olmasa da, sabit diski vazgeçilmez kılan özelliği 'kalıcılık'. Sabit diskte manyetik olarak depolanan bilgiler, bilgisayarın 'fişini çektiğimizde' bile kaybolmaz. Geleceğin üstün bilgisayarlarında acaba elektronik ve manyetik birimlerin avantajlarını, yani hız ve kalıcılığı aynı birimde kaynaştırmak mümkün olabilir mi? Bunu gerçekleştirmek için, 'manyetik yarıiletkenler' gibi yeni malzemelere, nanometre boyutlarındaki yapıların elektronik ve manyetik özelliklerini daha iyi anlamaya gereksinim vardır. Bu çerçevede, kısaca *spintronik* denilen, elektronların sadece yüklerinin değil *spin* olarak adlandırılan başka bir temel özelliğinin de kullanıldığı bir çalışma alanı, gerek temel bilimsel, gerek teknolojik bağlamda giderek önem kazanmaktadır.

Son zamanlarda seyreltik manyetik yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri üzerine çalışmalar hız kazanmıştır (Arda vd. (2012), Asikuzun vd. (2015), Behan vd. (2008), Caglar (2010)). 3d geçiş metalleri ile birleşik oluşturan ZnO'nun spintronik uygulamalar için oda sıcaklığında ferromanyetik olması seyreltik manyetik yarıiletken (DMS) olarak fazlaca dikkat çekmesine neden oldu (Sato vd. (2002), Dietl vd. (2000)). DMS' ler yarıiletkendirler ve geçiş metallerinin iyonları yarıiletken malzemenin katyonları ile yer değiştirir. Manyetik iyonların d elektronları yarıiletken banttaki elektronlar ile çift oluşturur. Bu çiftler magneto-optiksel ve magneto-elektriksel gibi ilginç özelliklere sahiptir.

Seyreltik manyetik yarıiletkenler (DMS) çok ilgi çeken ve elektronların hem spin hem de yüklerinin kullanılmasını amaçlayan çalışmaları doğuran önemli malzemelerdir. Manyetik olmayan malzemelere spin injection işlemi, spintronik cihazların yeni sınıflarını oluşturmak için bir potansiyel olarak görülmesi nedeniyle pek çok çalışma grubu tarafından çalışılmaktadır. Önceki çalışmalarda metal-yarıiletken eklemi üzerine metal kaplanmış bir ferromanyetik malzeme kullanılarak spinpolarize elektronların direkt elektriksel yollarla enjekte edilmesi üzerine odaklanılmıştır. Ancak bu etkiler ölü tabaka olarak isimlendirilen metal-yarıiletken ara yüzeyinin Schottky bariyerinde spin-polarize taşıyıcılarının saçılmasından zarar görür. Ölü tabakanın

üstesinden gelmek amacıyla spin polarizasyonu ile ilgili son gelişmeler seyreltik manyetik yarıiletkenlerin tanıtılmasıyla ilişkilidir.

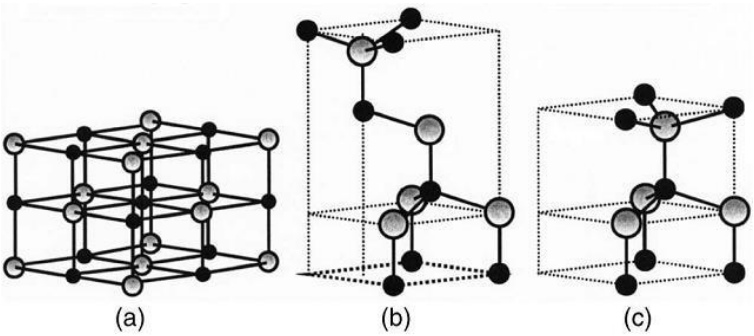
Seyreltik manyetik yarıiletkenler (DMS) taşıyıcıların yük ve spininin aynı anda kullanılabildiği gelecek nesil yarıiletken cihazları için spin polarize kaynağı olarak dikkat çekmektedir. GaMnAs ve InMnAs ile kıyaslandığında oda sıcaklığı ferromanyetizması olasılığı nedeniyle geçiş metali katkılı ZnO oldukça önemlidir (Senol vd. (2015),Tosun vde. (2014)). ZnO ucuzluğu, çokluğu ve çevre ile uyumlu olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca 3.3 eV geniş bant boşluk enerjisine ve 60 meV geniş eksiton bağlanma enerjisine sahiptir, bu nedenle optoelektronik uygulamarda en umut verici malzemelerden biridir. III-V grubu yarıiletken tabanlı DMS' lerde geçiş metali atomlarının düşük çözünürlüğü ile büyük manyetizasyon meydana getirmek için elverişsizdir (Fukumura vd. (1999), Kapsar vd.. (2008)). Son zamanlarda Fukumura ve grubu, Jin ve grubu deneysel olarak gösterdi ki 3d geçiş metallerinin ZnO içinde % birkaç çözünürlüğü vardır. Bu nedenle bu noktada ZnO çok umut vericidir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Çinko Oksit (ZnO) Kristal Yapısı

Çoğu II-VI grubu ikili bileşik yarıiletkenler, her anyonun bir dörtyüzlünün köşelerinde olacak şekilde yerleşmiş kübik çinko blendi veya wurtzite yapısında kristallenir. Bu dörtyüzlü yerleşim tipik sp3 kovalent bağlanmasıdır ancak özünde bu malzemelerin ayrıca iyonik karakteri de vardır. ZnO iyonikliği kovalent ve iyonik yarıiletken sınırında bulunan bir II-VI bileşiği yarıiletkendir. ZnO' nun kristal yapısı wurtzite (B4), cinko blendi (B3) veya kaya tuzu (B1) yapısındadır. Oda koşullarında kararlı olan yapı wurtzite yapısıdır. Cinko blendi yapısı sadece kübik kristal yapılı altlıklar üzerinde büyütüldüğünde kendini gösterir ve kaya tuzu yapısında kristaller için yüksek basınç uygulanmalıdır.

Wurtzite yapısının birim hücresi parametreleri a ve c olan altıgen yapıdadır ve c/a oranı (8/3)^1/2'dir. Wurtzite yapının örgü parametreleri a=3.2475 ile 3.2501Å, c=5.2042 ila 5.2075 Å' dur. Wurtzite yapıdaki ZnO, dış basıncın altında kaya tuzu yapısında dönüştürülebilir. Bu dönüşümün nedeni, örgü boyutlarındaki düşüşün iyonlar arası Coulomb etkileşiminin iyonikliğin kovalent yapıya baskın gelecek şekilde kuvvetlenmesidir. Çinko blendi ZnO yapısı yarı kararlı bir haldir ve ancak ZnS, GaAs/ZnS ve Pt/Ti/SiO2 gibi kübik yapıdaki altlıklar üzerinde büyütüldüğünde kararlı olabilir. ZnO ile yüksek uyumsuzluğa sahip altlıklarda wurtzite yapıyla birlikte bir miktar çinko blendi yapısında oluşmaktadır.



Şekil 1. ZnO‘ nun değişik kristal yapıları (a) kaya tuzu (b) wurtzite (c) çinko blendi (Ozgur vd. (2005))

2.2 Çinko Oksitin (ZnO) Elektriksel Özellikleri

Geniş bant aralığına sahip olan ZnO‘ nun bu özelliği, ona yüksek kırılma gerilimi, yüksek elektrik alanlara dayanıklılık, düşük gürültü üretimi ve yüksek sıcaklıkta yüksek güçte kullanım gibi avantajlar sağlar. Yarıiletkenlerde elektron taşınımı yüksek ve alçak elektrik alanlar için ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Düşük elektrik alanlarda elektronların uygulanan elektrik alandan kazandığı enerji elektronların ısıl enerjilerinden düşüktür. Bu nedenle elektronların enerji dağılımı düşük alanlardan etkilenmez. Elektron mobilitesinin ölçütü olan saçılma oranı elektron dağılım fonksiyonuna bağlı olduğundan elektron mobilitesi uygulanan alandan bağımsızdır ve malzeme Ohm kanununa uyar. Elektrik alan şiddeti, elektronların uygulanan dış alandan kazandığı enerjinin ısıl enerjiye oranla ihmal edilemeyeceği kadar yüksek bir değere ulaştığında, elektron dağılım fonksiyonu denge durumuna göre kayda değer şekilde değişir. Bu elektronlar, orgu sıcaklığından daha büyük elektron sıcaklığıyla tanımlanan “sıcak elektronlar” olurlar. Bunun yanında üretilen cihazların boyutları mikron seviyesinin altına indikçe, örgü noktaları civarında, çok kısa bir zaman dilimi içerisinde çok az enerji kaybolduğu veya hiç enerji kaybı olmayan geçiş taşınımı oluşur. Düşük elektrik alanlarında ZnO’ da elektron taşınımını etkileyen elektron saçılım kaynakları şunlardır:

i) İyonize olmuş safsızlık saçılımı, örgü kusurlarından veya yapılan katkılamaların oluşturduğu yük merkezlerinin sebep olduğu uzun erimli Coulomb potansiyelinden dolayı serbest yüklerin sapmasıyla oluşur.

ii) Kutupsal boyuna fonon saçılımı, polar yarıiletkenin bağlarının iyonik yapısından dolayı oluşan orgu titreşiminden kaynaklı elektrik polarizasyonun oluşturduğu elektrik alanla, hareket halindeki yukun etkileşimi ile oluşur.

iii) Deformasyon potansiyeli kaynaklı akustik fonon sacılımı, akustik fononların sebep olduğu gerilmenin oluşturduğu bant sınırlarındaki enerji değişikliğinden kaynaklanır.

iv) Piezoelektrik saçılma, donuşum simetrisi olmayan bir kristaldeki fononların sebep olduğu gerilmenin oluşturduğu elektrik alanlardan kaynaklanır.

v) Eğer bir yarıiletkende orgu yerleşim bozukluğu ve yerel kusurlar çoksa, yerleşim bozukluğu saçılımı ve kusur saçılımı olası saçılma nedenlerindendir. Yerleşim bozukluğu saçılımı, bir n-tip yarı iletkende iletim bandından elektronları tutan alıcı merkezlerin yerleşim bozukluğu hattında bulunmasıyla ortaya çıkar. Yerleşim bozukluğu çizgisi negatif yüklenir ve çevresinde bir uzay yükü bölgesi oluşur. Bu da yerleşim bozukluğu hattı boyunca hareket eden elektronları saçarak mobiliteyi düşürür.

Katkısız, wurtzite yapısındaki ZnO‘ da, kendinden veya dış kaynaklı kusurların bulunmasından dolayı n-tip bir yarıiletkendir. Bu kusurlar, oksijen atomunun bulunması gereken yerde çinko atomunun bulunması, çinko arayer atomları ve örgüde oksijen eksikliği olarak sayılabilecek malzemenin kendinden kaynaklanan kusurlardır.

Ayrıca ZnO‘ nun geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı yüksek bozunma voltajı, elektriksel iletimde daha düşük gürültü ve yüksek sıcaklıkta çalışabilme gibi bazı üstünlükleri vardır (Senguptaa vd. (2012)). Bu sebeple gaz sensörleri, LED (Light Emitting Diode), foto direnç gibi opto-elektronik cihazların yapımında tercih edilen bir materyal olmuştur. Bu özelliklerinden dolayı ZnO üzerinde çalışıldığı ilk zamandan bu yana çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak kullanım amaçlarına hizmet edecek biçimde, en kaliteli ve en ucuz olacak şekilde üretilmeye çalışılmıştır. Bugüne kadar çeşitli yöntemler kullanılarak üretilen ZnO‘ nun foto iletkenliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı Hall ve elektriksel özdirenç ölçümleri katkılama, taşıyıcı tipi ve iletkenlik mekanizmalarını belirlemek için kullanılmıştır. Aşağıda; proje önerimizde araştırmacı olarak bulunan grubumuz elemanlarının bu konuda yaptığı bazı çalışmalar örnek olarak verilmiştir (Kilinç vd. (2012), Arda vd. (2013), Arda vd. (2009)). Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnMgO (29.72-22.43 nm büyüklüğünde) nano parçacıkların Dc ve Ac iletkenlikleri çalışılarak SCI kapsamındaki bir dergide daha önce yayınlanmıştır.

2.3 Çinko Oksitin (ZnO) Optik Özellikleri

Bir geniş bant yarı iletkeni olan ZnO’ nun ince filmleri, bu özelliğiyle görünür bölgede oldukça geçirgen özelliktedir. Kalınlığa ve üretim yöntemlerine göre farklılık göstermekle birlikte ince filmlerin görünür bölgede ortalama geçirgenliği %80–90 seviyesindedir. Bununla birlikte soğurma sınırı geniş bant aralığı sayesinde elektromanyetik spektrumun UV bölgesindedir. Soğurma sınırı bant aralığını düzenlemek için yapılan katkılamalarla düzenlenebilir. Eğer yapılan katkılama bant aralığını genişletecek nitelikte ise, soğurma sınırı UV bölgenin daha küçük dalga boylu kısmında olur. Fakat bant aralığını daraltacak bir katkılama yapılırsa soğurma sınırı bu sefer

daha büyük dalga boylarına doğru kayar. Soğurma sınırında bu kaydırma işlemi eğer daha küçük dalga boylarına doğru oluyorsa buna “maviye kayma”, eğer daha büyük dalga boylarına doğru oluyorsa buna “kırmızıya kayma” denir.

2.4 ZnO Nanoyapıların Yapısal Özellikleri

Pei ve grubu ise 2006 yılında polikristal $Zn_{1-x}Ni_xO$ seyreltik manyetik yarıiletkenini auto-combustion metodu ile başarılı bir şekilde sentezlediler (Pei vd. (2009). X-ray analizleri %5 Ni katkısında püre wurtzite yapının olduğunu gösterildi. X-ray kırınım verilerinden hesaplanan hücre parametrelerinde ise $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ yapısına ait parametrelerin ZnO’ nun parametrelerinden bir parça daha büyük olduğu görüldü. TEM ölçümleri de tanecik boyutlarının yaklaşık olarak 60 nm civarında olduğunu gösterdi. Manyetik analizler ise $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ nanokristalinin 0.1 emu/g (0.29μB/Ni^{+2}) manyetik moment saturasyonu ile oda sıcaklığında ferromanyetik olduğu rapor edildi. 2004 yılında yapılan bir çalışmada Kim ve grubu sol-jel metoduyla hazırlanan ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektrometresi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD) ve süperiletken kuantum girişim cihazı (SQUID) kullanılarak analizleri yapılan $Zn_{1-x}Mg_xO$ filmlerinin ferromanyetik karakterizasyonları rapor edildi (Kim vd. (2004)). Manyetik ölçümler x=0.02 katkısında Curie sıcaklığını (T_c) 39 K ve coercive (zorlayıcı) alanin (H_c) 2100 Oe olduğunu, EDS ve SEM analizleri ise ara yüzeydeki Mn oranının $Zn_{0.8}Ni_{0.2}O$ filminin merkezinden oldukça yüksek olduğu gösterdi. Bu deneysel sonuçlara dayanılarak ferromanyetik presipitatlar (tortu) içeren manganoksitin filmin ferromanyetik davranış göstermesiyle ilişkili olabileceği belirtilmiştir. Kaplan ve grubunun 2011 yılında yaptığı çalışmada Co katkısının ZnO’ nun mikroyapı ve iletkenlik üzerine etkileri incelenmiştir (Kaplan vd. (2011)). Yapılan XRD analizlerinde sinterleme ve Co katkılarının bütün ZnO+Co numunelerinde ZnO‘ nun aynı kristal kafes yapısını koruduğu ancak sadece pik boylarında değişmelere veya şiddet artışına yol açtığı ve sinterlenen numuneler içerisinde yeni sayılabilecek herhangi bir faz ya da bileşiğin oluşmadığını göstermiştir. SEM incelemelerinde ise yüksek sinterleme sıcaklıklarının tüm numunelerde tane büyümesine sebep olduğu, çok az miktarda porozitenin var olduğu ancak sinterleme sıcaklığının yükselmesine bağlı olarak bunun düştüğü tespit edilmiştir. Noktasal analiz (EDS) çalışmalarından, genelde Co elementinin ZnO içerisinde homojen dağıldığı ancak bazı yerlerde homojenliğin bozulduğu görülmüş olup bu durumunda iletkenlikte bazı dengesizliklere sebep olabileceği belirtilmiştir. Nagar ve grubu ZnO ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerine fosfor ışımasının etkisi rapor edilmiştir (Nagar vd. (2012)). Yapılan yapısal analizlerle filmlerde yüksek oranda c-eksenine ([002]) yönelim olduğu görülmüştür. [001] piklerinin varlığı ZnO filmlerinin düşük düzey

enerjisinden dolayı yalnızca [001] yönünde büyüdüğünü göstermiştir. Işınlama bu filmlerde kusur ürettiği için ışınlama yapılmış fakat tavlanmamış filmin FWHM değerleri en büyüktür. Bu demek oluyor ki tavlama ışınlamadan kaynaklanan kusurları azaltır. ZnO' nun MgO ile katkılanarak bant genişliğinin 4.05 eV kadar artığı ve örgü uyumsuzluğunun artığı gözlenmiştir. Örgü uyumsuzluğundan dolayı oluşan residual stress (artık direnç) ve dislocation (örgü kusuru) opto-elektronik aygıtların performansını düşürmektedir. Aynı problemler UV opto-elektronikte yaygın olarak kullanılan nitrat yarıiletkenlerde de vardır. Özellikle kaplamalarda ana problemlerin başında çatlaklar gelmektedir. Çatlakların oluşmasının ana problemleri malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinden ve kaplamanın elde edildiği sıcaklık rejimi ve kaplama yöntemi ön plana çıkmaktadır. Grubumuzun şu ana kadar yaptığı çalışmalarla bu problemleri aşacağımızın göstergesidir (Heiba vd. (2013), Rode vd. (2003)). Sol-jel yöntemi ile üretilen Co katkılı ZnO nano tanecik ve filmlerin yapısal ve mikroyapısal analizleri XRD ve Reitveld yöntemi ile yapıldı. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x \leq 0.12$) tekli faz yapıda olduğunu XRD ve XPS incelenerek tespit edildi ve Co^{+2} ile Zn^{+2} yerdeğiştirmesi sonucu a örgü parametresinin artığını c örgü parametresinin ve wurtzite ZnCoO' ın c/a oranın da genel olarak azaldığı tespit edildi.

Grubumuz tarafından ilk defa Sol-jel yöntemi ile üretilen ZnMgAlO üçlü DMS' lerin yapısal analizleri XRD ve Reitveld yöntemi ile yapılarak tek fazlı yapının koşulları tespit edildi. Mg ve Al iyonları Zn ile yerdeğiştirmesi ile (001) düzlemde Frenkel kusurları üretildiği gözlendi. ZnO da Mg ve Al katkılandığında ortaya çıkan kusurlar sebebiyle ZnMgAlO sistemi oda sıcaklığında ferromanyetiklik gösterdi. Ayrıca bu üçlü seyreltik manyetik yarıiletken ile altlık arasında kaplanarak (tampon tabaka olarak) ince film ile altlık arasındaki örgü uyumsuzluğunun giderileceği ilgili yayında çalışılmıştır.

İlaveten grubumuzun ZnCoCuO, ZnNiO, ZnCoO, ZnMgO ve benzeri ikili ve üçlü ZnO tabanlı sistemlerin üretimi, yapısal, elektriksel, optiksel, mekaniksel ve manyetik özelliklerinin incelenmesi araştırmaları mevcuttur. Özellikle kaliteli DMS ince filmlerin çatlaksız, pürüzsüz, homojen, yoğun ve tek fazlı olarak üretilmesi uygulamalardaki performansını artırmanın başlıca sebebidir. Bu sebeple kaplanacak ince film ile altlık arasındaki örgü uyumsuzluğunun ve çatakların giderilmesi gerekmektedir. Grubumuzun bu konuda yapmış ve yapmakta olduğu çalışmalar mevcuttur.

2.5 ZnO Tabanlı Nanoyapıların Mekaniksel Özellikleri

Son yıllarda, yeterince açıklanamamış eski bir problem olan manyetomekanik etkiye karşı yeniden bir ilgi uyanmıştır. Uygulanan strese bağlı olarak manyetik malzemenin manyetizasyonu

ile değişen magnetomekaniksel etki, teknolojik problemlerin varlığından dolayı dikkat çekmektedir. Magnetomekaniksel model Sablik ve Jiles tarafından bulk malzemelerin manyetik özellikleri üzerinde gerilme etkisini tanımlamak için geliştirilmiştir (Sablik vd. (1987), Jiles (1995)). Magnetomekaniksel etki sorununa en özgün yaklaşım sürecin tersinir olduğunu varsaymak olmuştur. Bu yaklaşımda, manyetik malzeme mıknatıslandığında malzemenin uzunluğu değişir. Malzeme gerildiğinde manyetizasyonu değişecektir. Dolayısıyla bunun olması olasıdır. Ferromanyetik malzemelerde manyetizasyon süreçlerinin model teorisinin gelişmesi üzerine yapılmış çalışmalarda histerezis tanımı üzerinde yoğunlaşılmıştır ve sabit uygulanan stres sonucundan elde edilen histerezis eğrileri değişim göstermiştir. Uygulanan sabit bir alan altında gerilmede meydana gelen değişiminden kaynaklanan bir manyetik malzemenin manyetizasyonundaki değişim olarak tanımlanan magnetomekaniksel etki zaman zaman rapor edilmiştir. Fakat etkileri çok karmaşık olarak ortaya çıkmıştır. Örneğin, Craik, Wood, Birss, Faunce ve Isaac tarafından yapılan çalışmalarda, küçük bir sabit manyetik alanın varlığında, çeşitli polikristal manyetik malzemelere uygulanan stress deneysel sonuçlar ışığında açıklanmıştır.

Grubumuz tarafından farklı sıcaklıklarda sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnMgO ve Co, Cr, Ni, Mn katkılı ZnMgO nano parçacıkların mekaniksel özellikleri belirlemek için Vickers mikrosertlik ölçümleri yapıldı ve bu çalışmaların bazıları rapor edildi, bazıları da çalışılmaya devam edilmektedir (Tosun vd. (2014), Asikuzun vd. (2015). Bu çalışmalarda Vickers mikrosertlik (H_v), elastik modülü (E), gerilme (Y) ve kırılma dayanımı (K_{IC}) değerleri tüm numuneler için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ayrıca sertlik ölçümlerinin deneysel sonuçları, Meyer Yasası, PSR Modeli, EPD Modeli ve Hays Kendal yaklaşımı kullanılarak analiz edildi, Elde edilen bazı sonuçlar aşağıdaki grafiklerde verildi. Indentation Size Effect (ISE) davranışı gösteren ZnMgNiO, ZnMgCoO, ZnMgMnO ve ZnMgCrO numunelerinde HK yaklaşımının, RISE davranışı gösteren ZnMgO numunesinde ise IIC modelinin en uygun sonuç verdiği bulundu. Sonuç olarak, RISE davranışı sadece plastik deformasyonun baskın olduğu malzemelerde, ISE davranışı ise hem elastik hem de plastik deformasyonun baskın olduğu malzemelerde görülmüştür. Elde edilen bu çalışmalardan da gözüktüğü gibi bu alanda grubumuzun bilgi birikimi mevcuttur. Bu proje ile üretilen $(Zn_{1-x}B_x)O$ ikili ve $(Zn_{1-x}B_xC_y)O$ üçlü yapıda DMS nano taneciklerin mekanik özellikleri incelenmiş var olan problemlerin giderilmesi, daha dayanımlı ve uzun ömürlü DMS üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu projede geçiş metali ve nadir toprak elementi katkılı $(Zn_{1-x}B_x)O$ ikili ve $(Zn_{1-x-y}B_xC_yO)$ üçlü yapıya sahip seyreltik manyetik yarıiletkenler malzemelerin üretimi ve karakterizasyonları

gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken ince filmler ve bulk (yığın) malzemeler kolay hazırlanabilmesi, solüsyonların ve kaplamaların yapılması esnasında kolayca kontrol edilebilir olması, ucuz bir yöntem olması, altlığın her iki tarafının da kaplanabilmesi gibi önemli avantajları olması sebebiyle sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olup, hazırlanan örneklerin mikroyapı, elektrik, optik ve mikromekanik karakterizasyonları yapılmıştır. Aşağıda bu yöntemle ilgili detaylı bir açıklama yer almaktadır.

3.1 Sol-Jel Yöntemi

Sol-Jel yönteminin tanımı 160 yıl önce "çözelti içerisinde kolloidal (homojen görünümlü heterojen karışım) faz üzerinden seramik veya cam gibi anorganik polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal bir kural" olarak tanımlanmıştır. Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme kullanılacak malzemelerin aranan özellik ve performanslarında da artışa neden olmuştur. Klasik üretim metotlarıyla üretilmesi ve şekillendirilmesi mümkün olmayan malzemelere (kaplama ve fiberler) olan ihtiyacın artması ile bunların imalini mümkün kılan üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle yeni üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları

- CVD (Chemical Vapor Deposition)
- Sol-Jel
- Polimer pirolizi yöntemleridir.

Bu yöntemler arasında yarıiletken elde etmede sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metot düzenli ve uygun şartlarda yapıldığı takdirde malzeme hazırlama da kullanılan diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar verir. Çünkü karıştırılan materyal sıvılaşmış formda olduğu için moleküler seviyede homojen yapı elde edilir. Bu yöntemde toz hazırlama birkaç kademede gerçekleşir. Başlangıç nitratları ya da asetatları 2-10 saat karıştırılır ve 60-1200^{o}C de ısıl işleme tabi tutulur. Elde edilen yapı viskoz halde sol şeklindedir. Daha sonra 90-1500^{o}C de tekrar ısıtılır. Bu durumda elde edilen malzeme jel halindedir. Sol-Jel araştırmaları oksit jellere dayanmaktadır. Bu proseste bir veya birkaç bileşenin "sol" yapıcı özelliğe sahip olması gerekir. Genellikle sol-jel metodunda metal alkotsit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Çözeltideki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması, var olan uzaklıkların korunması için sol-jel iyi bir metottur. Bu işlemler sonunda ulaşılan tanecik boyutu oldukça küçüktür ve reaksiyonlar açısından daha uygundur. 250–5000^{o}C de 10-5 saat ısıl işlem ile yapıdaki su, nitratlar ve asetatlar ayrılır. Bu yöntemde nitratlarının/asetatlarının

kullanılması malzemenin ince toz haline gelmesi açısından sisteme ekstra oksijen sağlaması ve erime sıcaklığını düşürmesi bakımından avantajlıdır. Fakat nitratların/asetatların kullanılması, sıvı olması ve uzun hazırlama süresi gerektirmesi ve stokiyometrik oranlara ulaşmanın zorluğu açısından da dezavantajlıdır.

- **Sol Nedir?**

Sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır. Gerçekte bu tanecikler ne kadar küçük ise çözelti o kadar iyi demektir.

- **Kolloid Nedir?**

Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm (1 nm= 10^{-9} m) ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

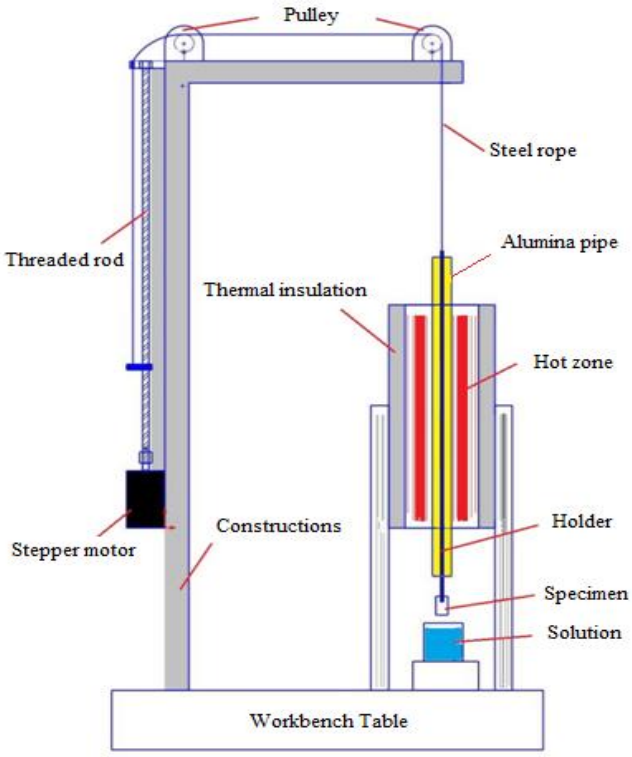
- **Jel Nedir?**

Kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel katı ve sıvı arasında bir ara fazdır.

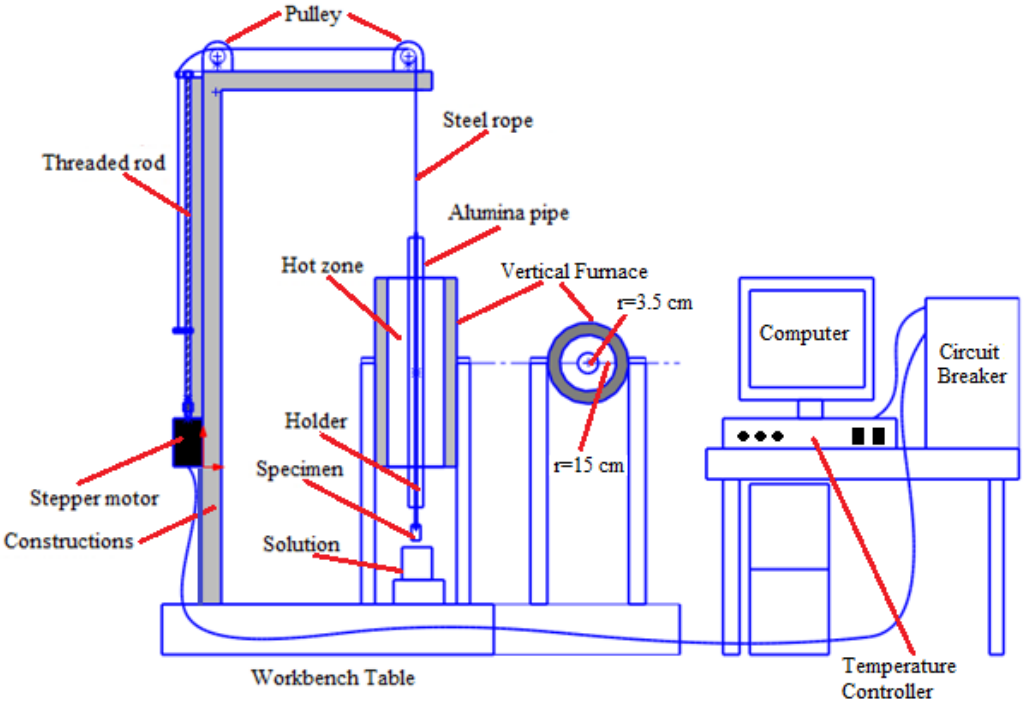
Kaplamalar Kastamonu Üniversitesi Süperiletkenler ve Yarıiletkenler Araştırma Lab. da ekibimiz tarafından tasarlanıp kurulan daldırmalı kaplama sistemi ile yapılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Nano ince filmler için daldırmalı kaplama sistemi



a)



b)

Şekil 3. Daldırmalı kaplama sisteminin şematik diyagramı

Sol-jel yöntemi ile grubumuz tarafından seyreltik manyetik yarıiletkenler ZnCoO, ZnMgO, ZnMgAlO, ZnYO, ZnMgCrO, ZnMgCoO, ZnMgMnO, ZnMgNiO nano tozlar ve filmler üretilmiştir. Hazırlanan film ve bulk malzemelerin yapısal, elektrik, optik ve mekanik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu karakterizasyonlar ile ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

3.2 Yapısal Karakterizasyon

Proje kapsamında hazırlanan ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken malzemelerin yapısal analizleri XRD, SEM, EDS ve AFM cihazları kullanılarak yapılmıştır.

3.2.1 X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)

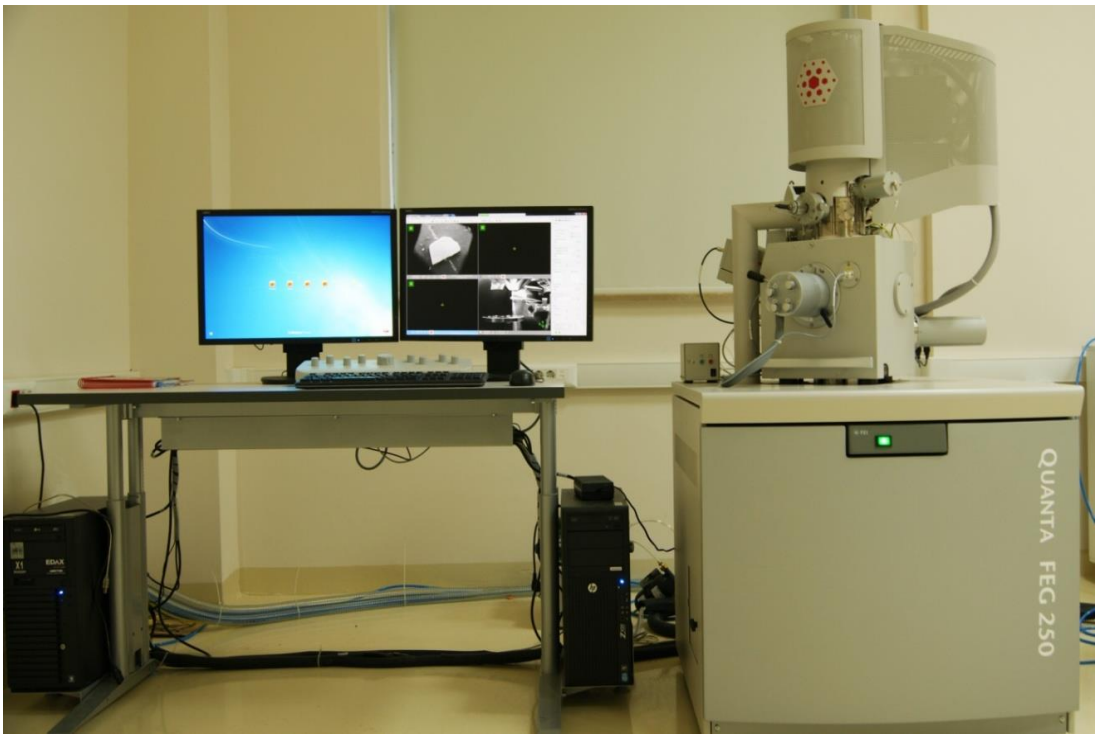
Kristal yapıların incelenmesinde oldukça önemli bir teknik olan X ışınları difraksiyon analizi, yarıiletken numunede bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanında piklerin genişliğinden de kristal boyutunun ölçülmesi imkânını sağlar. Çalışma süresince Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda mevcut olan bilgisayar kontrollü CuKα (λ=1.5405 Å) ışımasına sahip Bruker marka D8 Advance model difraktometre kullanılmıştır (Şekil 4). Alınan bu difraktogramlar bilinen indisleme metodları kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 4. X-Işınları Difraktometresi (XRD)

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu analizi (SEM) üretimi yapılan nano ince film ve bulk malzemelerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Ölçüm için Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda mevcut olan Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 5). Bu ölçümden yararlanılarak farklı elementlerle katkılanan yarıiletken numunelerin tanecik sayılarındaki ve büyüklüklerindeki değişimler incelenmiştir.



Şekil 5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.2.3 Enerji Dağılım Spektrometre Analizi (EDS)

Hazırlanan tüm nano yarıiletken numuneler için enerji dağılım spektrometresi kullanılarak farklı katkılamalar ile değişen iyon miktarları belirlenmiştir. Tüm elemental analizler bu ölçümle yapılabilir. Bu analizler için de Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobuna entegre olarak çalışan spektrometreyle kullanılmıştır.

3.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi (AFM)

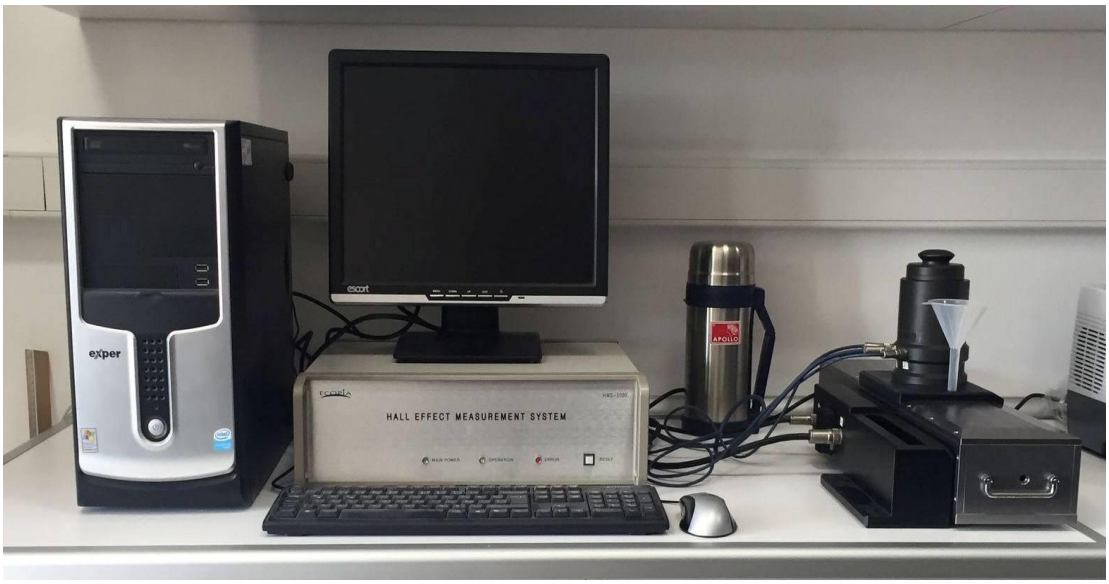
Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisinin 2 boyutta ve 3 boyuttaki görüntüleri atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Ölçüm için Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda bulunan Bruker marka AFM cihazı kullanılmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

3.3 Elektriksel Karakterizasyon

Hall etkisi olarak da bilinen Hall olayı temel olarak iki amaç için kullanılır. Birinci olarak en temel amacı yarıiletkenlerin türünü belirlemek, ikinci temel amacı ise taşıyıcı yoğunluğunun ölçümüdür. Yarıiletken malzemelerin transistör gibi bir elektronik aygıt olarak kullanımında bu aygıtın performansının yüksek olması beklenir. Bu tür bir aygıtın performansını belirleyen en önemli ölçütler o aygıtın taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesidir. Hall etkisi ölçüm cihazı ile yarıiletken ince filmlerin direnç, magnetodirenç (mak. 0.5 T), iletkenlik, mobilite, bulk konsantrasyonu, ortalama Hall katsayısı gibi temel özellikleri değişebilen sıcaklıklarda (77- 350 K) hassas bir şekilde belirlenir. Üretilecek ince film numunelerin karakterizasyonu yine Kastamonu Üniversitesi Süperiletkenler ve Yarıiletkenler İleri Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Equpia marka HMS-5000 model Hall Etkisi Ölçüm Sistemi ile yapılmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. Hall Etkisi Ölçüm Sistemi

3.4 Optik Karakterizasyon

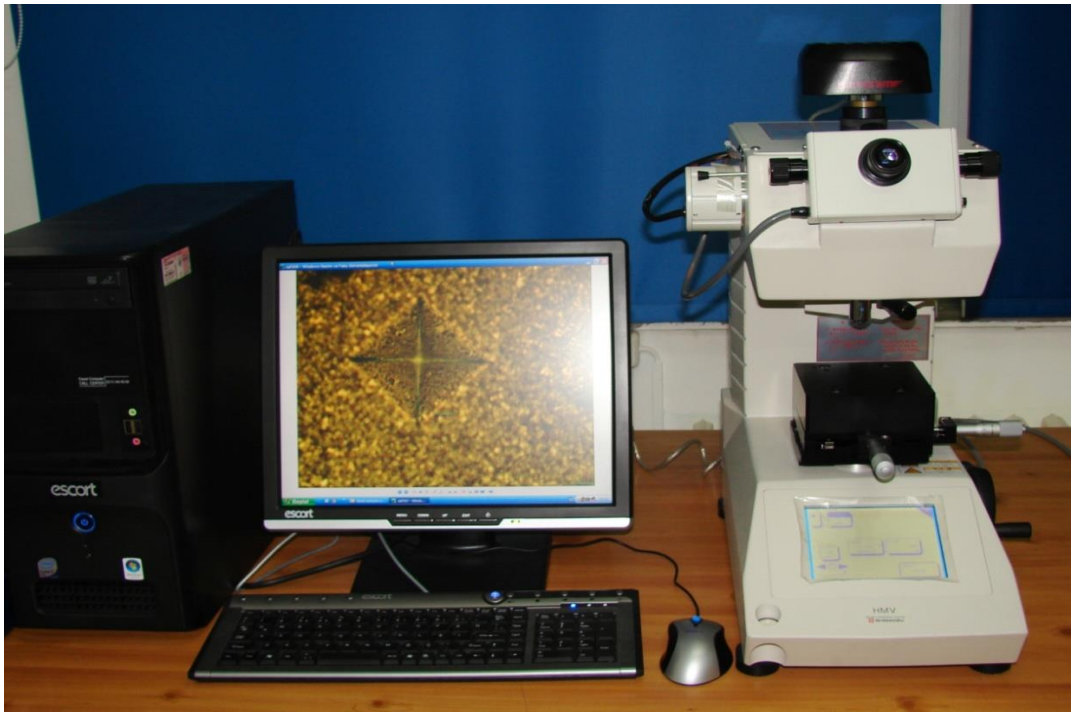
Cam üzerine kaplanacak olan ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri, UV–VIS spektrofotometre kullanılarak, 1100–300 nm dalga boyu aralığında 0.1 nm hassasiyetle ve yavaş tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Optik ölçümlerde kaplamaların optik geçirgenliğinin tespitinin yanı sıra bant aralığının tayini de yapılmıştır. Malzemelerin optik özelliklerinin karakterizasyonunda Kastamonu Üniversitesi Süperiletkenler ve Yarıiletkenler İleri Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU marka UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. UV-VIS Spektrofotometre

3.5 Mekanik Karakterizasyon

Üretilen bulk malzemelerin mekaniksel ölçümlerinin belirlenmesi için malzeme yüzeyine bastırılarak yapılan sertlik ölçme yöntemlerinden biri olan Vickers mikrosertlik testi kullanılmıştır. Vickers sertlik ölçme tekniği, Brinell sertlik ölçme tekniğinin çalışma prensibine çok benzemektedir. Brinell sertlik ölçmede batıcı uç olarak sert küresel bilye kullanılırken, Vickers sertlik ölçme yönteminde tabanı kare olan piramit şeklindeki 136^{o} uç açısına sahip elmas bir uç kullanılmaktadır. Vickers sertlik deneyinde piramit şeklindeki elmas uç malzeme yüzeyine belirli bir yük ile batırılır ve belirli bir süre bekletildikten sonra kaldırılır. Yük kaldırıldıktan sonra meydana gelen izin köşegenleri ölçülür. Vickers sertlik değerini bulmak için geliştirilen eşitlikten yararlanarak Vickers sertlik değeri hesaplanır. Bu çalışmada, yük değerleri 0.245, 0.490, 0.980, 1.960, 2.94 Newton (N) arasında değiştirilerek 10 saniye süre ile numune yüzeyine uygulanmıştır. Ölçümler Kastamonu Üniversitesi Süperiletkenler ve Yarıiletkenler İleri Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU marka mikrosertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Mikrosertlik Cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yürütücülüğünü yaptığım 114F259 numaralı ve "Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nadir Toprak Elementi ve Geçiş Metali Katkılı Seyreltik Manyetik Yarı-İletken Nano Parçacık ve Filmlerin Mikro-Yapı, Elektrik, Optik Ve Mikro-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı projemizin 1. gelişme raporunda ZnCoO, ZnCuO, ZnErO ikili yapıya ve ZnMgAl üçlü yapıya sahip ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken malzemelerin (bulk ve ince film) sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlandığı ve hazırlanan bu malzemelerin mikro-yapı ve optik özelliklerine ait sonuçlar rapor edilmişti. 2. proje gelişme raporunda ise ZnErO ince filmlerine ait atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm sonuçlarının yanı sıra ZnCoO ve ZnErO bulk malzemelerinin Vickers mikrosertlik analizleri sunulmuştur. Gelişme raporlarıyla birlikte proje kapsamında yapılacağı belirtilen, malzemelerin mikroyapı, optik ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Bu sonuç raporunun en sonunda ise, üretilen ince film malzemelere ait elektriksel karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Bu ölçüm ve değerlendirme ile proje bünyesinde yapılması planlanan tüm analizler başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Elektriksel ölçüm sonuçlarına geçmeden önce proje kapsamında üretilen tüm ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken ince film ve bulk malzemelerin üretim aşaması ve karakterizasyonlar sonucunda elde edilen bulgular bir kez daha kısaca aşağıda özetlenmiştir.

4.1 ZnO Tabanlı Bulk ve İnce Film Malzemelerin Üretim Prosedürü

Geçiş metali ve nadir toprak elementi katkılı ZnCoO, ZnCuO, ZnErO ve ZnMgAlO ikili ve üçlü yapıya sahip ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken malzemeler (bulk ve ince film) sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Solüsyonlar hazırlanırken başlangıç maddesi olarak zinc acetate, cobalt (II) acetate tetrahydrate, copper (II) acetate monohydrate, erbium 2-4 pentanedionate, aluminium acetate ve magnesium acetate kullanılmıştır. Çözücü olarak methanol ve monoethanolamine (MEA) kullanılmıştır. Ön malzemeler, çözücüler ve MEA uygun oranlarda tartıldıktan sonra hepsi oda sıcaklığında sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda 8 saat boyunca şeffaf bir solüsyon elde edilene kadar karıştırılmıştır. Ardından bulk malzemeler için beherlerin ağzı açılarak solüsyonun buharlaşması sağlanmıştır. Buharlaşma ile birlikte jelleşme oluşmuş ve bu haliyle beherler kül fırına konularak organiklerin yanmasını sağlamak amacıyla ilk ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Tüm malzemeler ortalama 300 ^{o}C' de 5 dk süreyle tavlanmıştır. Ardından tozların optimum tavlama sıcaklıkları tespit edilmiş ve tüm katkı oranları bu sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuştur.

İnce filmler için ise bulk malzemelerde olduğu gibi ön malzemeler, çözücüler ve MEA uygun oranlarda tartıldıktan sonra hepsi oda sıcaklığında sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda 8 saat boyunca şeffaf bir solüsyon elde edilene kadar karıştırılmıştır. Kaplama öncesi camlar sülfirik asit çözeltisinde ultrasonik banyoda 5 dk yıkanmıştır. Ardından camlar saf su ile yıkanıp sıcak hava akımı ile kurutulmuştur. Ardından dip coating yöntemi ile cam altlıklar 400^{o}C' ye ayarlanan fırında solüsyonlar ile kaplanmıştır. Kaplanan filmler fırın içerisinde 2 dk bekletilmiş ve diğer daldırma işleminden önce de 3 dk soğutulmuştur. Bu süreç homojen, sık ve daha yoğun kaplamaya ulaşmak amacıyla 10 kez tekrarlanmıştır. Kaplama işleminin ardından filmler 600^{o}C' de 30 dk son ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Üretimi yapılan malzemelerin mikroyapı özelliklerinin tespiti için XRD, SEM, EDS ve AFM ölçümleri; optik özelliklerinin tespiti için UV-Vis spektrofotometre ölçümleri; mekanik özelliklerinin tespiti için ise Vickers mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır ve son olarak elektriksel özelliklerinin tespiti için Hall etkisi ölçüm sistemi kullanılmıştır. Elektriksel ölçüm dışındaki analizler 1. PGR ve 2. PGR' lerde detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Bunun yanı sıra proje kapsamında üretilen malzemelere ek olarak ve proje imkanları kullanılarak ZnMgAlO üçlü yapıya sahip ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken bulk numuneler de üretilmiştir. Bu bulk malzemelere ait mikyoyapı ve mikromekanik analizler tamamlanmış olup 1. PGR' de rapor edilmiştir. Ayrıca bu çalışmamız makale olarak da "Journal of Material Science: Materials in Electronics" dergisinde 2015 yılında yayınlanmıştır.

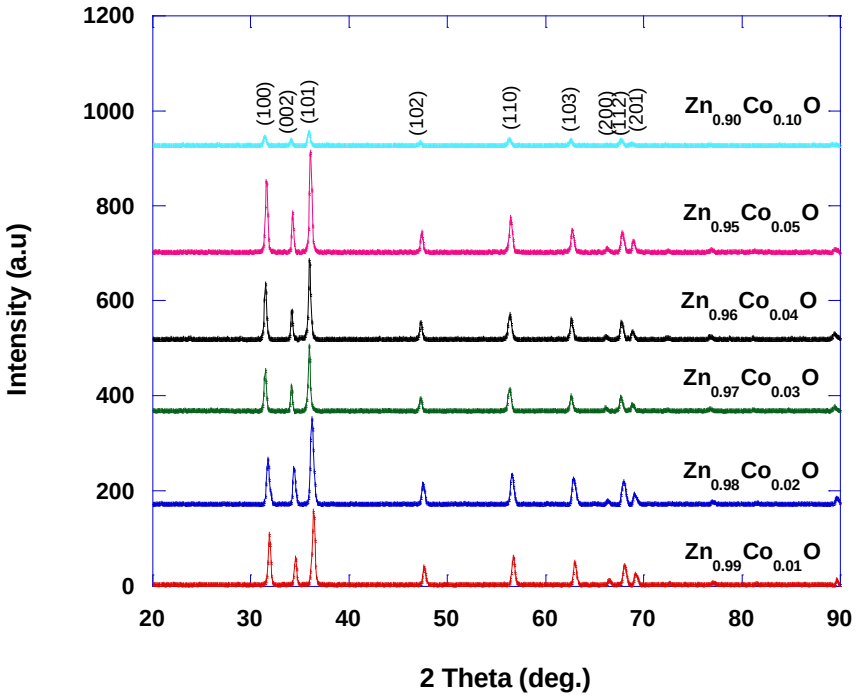
Ayrıca proje kapsamında yapılacak ölçümler içerisinde belirtilmediği halde analiz etme imkanımız olduğu için üretilen tüm ince filmlerin yapısal özelliklerini daha detaylı belirlemek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümleri de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar 1. PGR ve 2. PGR' de sunulmuştur. 1. ve 2. proje gelişme raporunda detaylı olarak açıklanan analiz sonuçları tekrar özetlenecek olursa;

4.2 Üretilen Bulk Malzemeler

4.2.1 Geçiş Metali Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Co) Bulk Malzemelerin Analiz Sonuçları

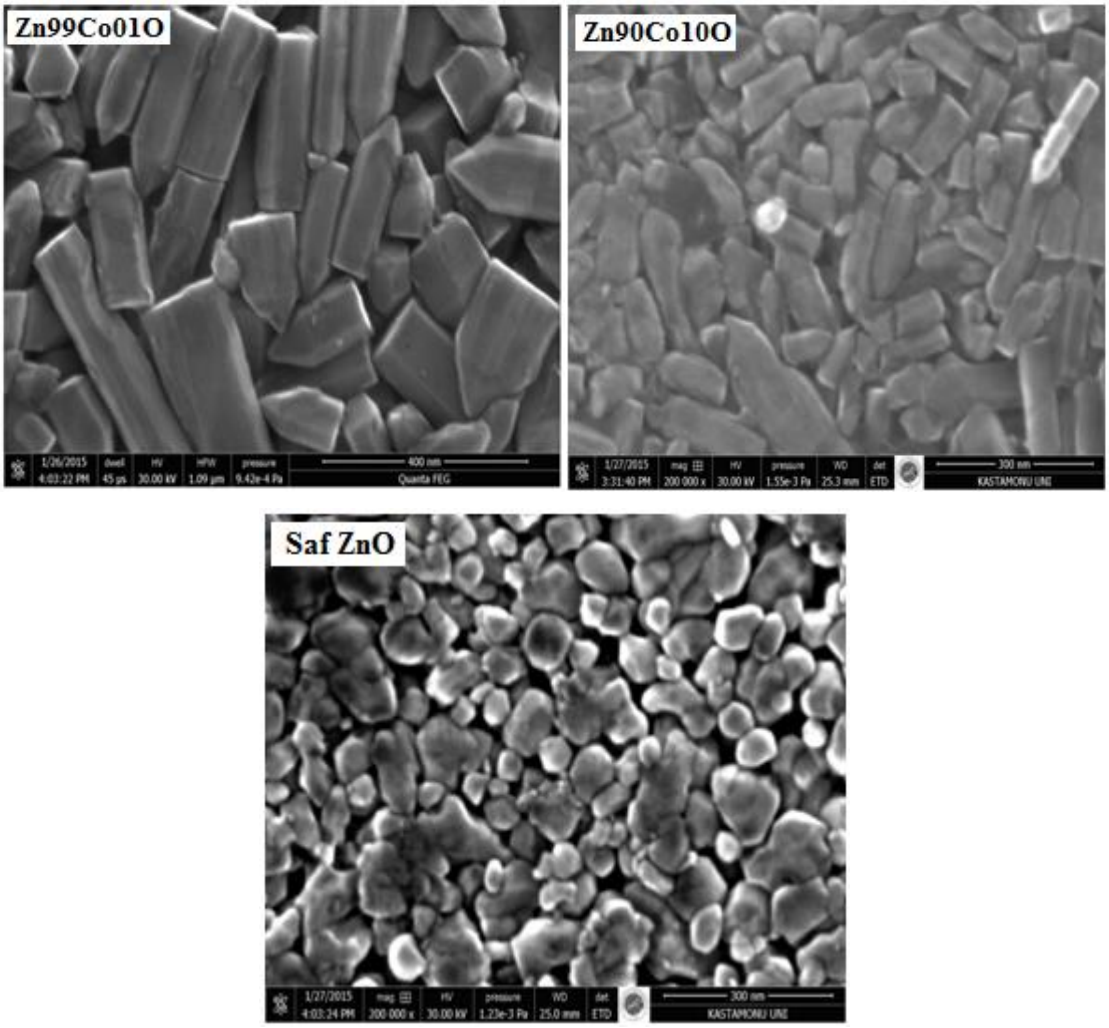
1- Öncelikli olarak $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.05) numuneleri 5 Bar argon akışında optimum sıcaklığın tespiti için 400^{o}C, 450^{o}C, 500^{o}C, 550^{o}C ve 600^{o}C' de 30 dk süre ile tavlanmıştır. Yapılan XRD analizleri ile optimum tavlama sıcaklığının 500^{o}C olduğu tespit edilmiştir. Ardından farklı katkı oranlarında (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 ve 0.10) hazırlanan $Zn_{1-x}Co_xO$ bulk numuneleri 500^{o}C' de 5B Argon akışında 30 dk tavlanmıştır.

2- XRD analizlerine göre Co katkısının artmasıyla pik şiddetleri azalmıştır (Şekil 10). Pik şiddetlerinin azalması tanecik boyutunun azaldığının bir göstergesidir. FWHM değerleri kullanılarak Warren-Sherrer bağıntısı ile hesaplanan tanecik boyutuları da bu sonucu desteklemektedir. Aynı zamanda pik şiddetlerinin azalmasıyla ZnO örgü yapısının deforme olduğunu söyleyebiliriz.

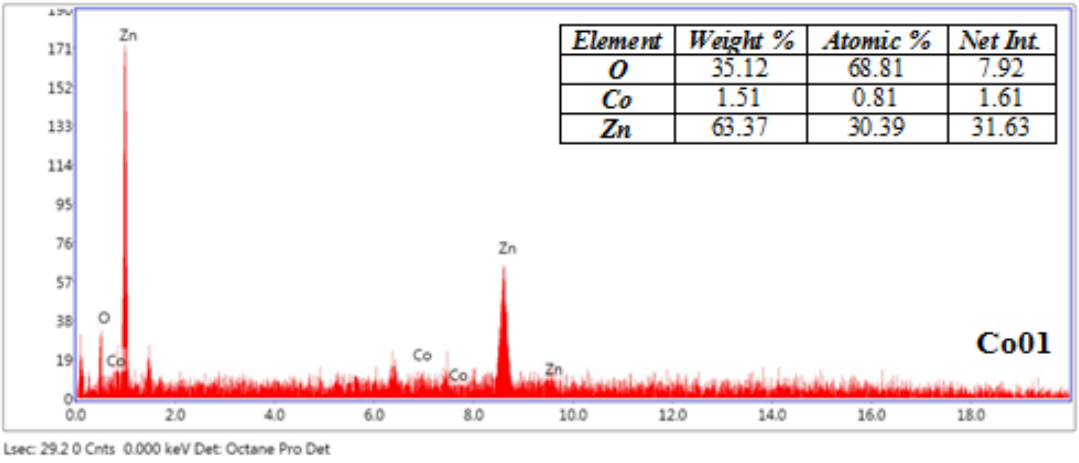


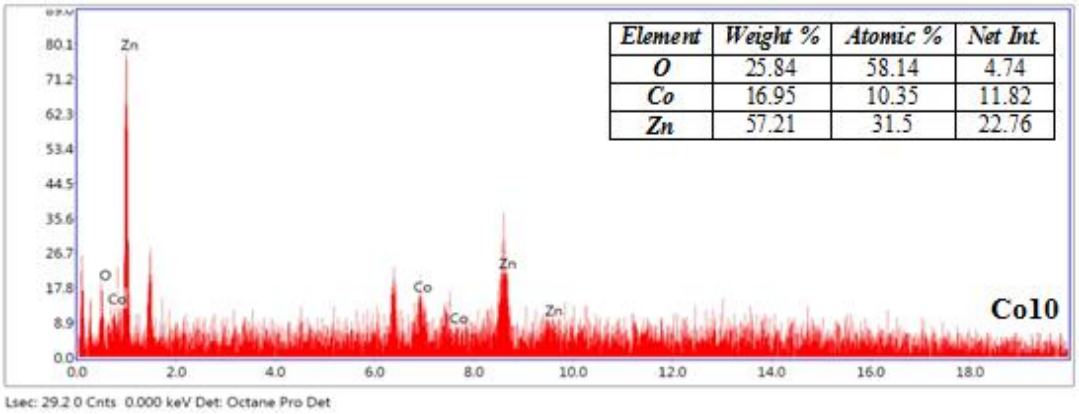
Şekil 10. $Zn_{1-x}Co_xO$ numunelerine ait XRD analizi

3- Alınan SEM görüntüleri analiz edildiğinde Co katkısının artmasıyla tanecik boyutunun azaldığı görülmüştür (Şekil 11). Fakat katkısız ZnO ile kıyaslandığında Co katkısı tanecik boyutunu artırmıştır. Bu boyut farkı katkı elementi (Co) ile Zn'nin iyonik yarıçapı arasındaki farktan kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 11. Katkısız ve Co katkılı ZnO bulk malzemelerine ait SEM görüntüleri

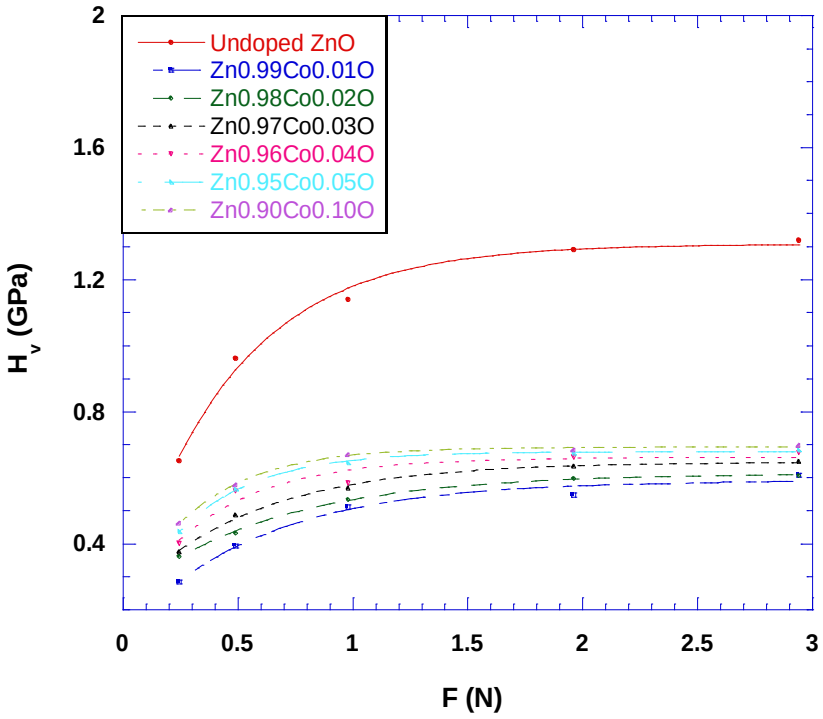




Şekil 12. Co01 ve Co10 numunelerine ait EDS analizleri

4- EDS sonuçları ise Co katkısının artmasıyla Zn atomik yüzdesinde bir azalmanın olduğunu göstermiştir. Bu beklenen bir sonuçtur. XRD analizlerinde de yorumlandığı gibi Co^{+2} (0.79Å) iyonik yarıçapı Zn^{+2} (0.74 Å) iyonik yarıçapından büyük olduğundan Zn iyonları ile kısmı yerdeğiştirmiştir. Bu nedenle XRD piklerinde de Co atomuna ait bir pike rastlanılmamıştır. EDS sonuçlarında da Co miktarının artmasıyla Zn miktarının azaldığı bu yorumu desteklemektedir. Yani Zn atomları yapı içerisinde Co atomlarıyla yer değiştirmiştir. Daha önceki gelişme raporlarında EDS verilerine ait tablolar verilmemişti, bu durum proje gelişme raporunu inceleyen hakem tarafından eleştirilmişti. Bu sebeple bu sonuç raporunda tüm EDS ölçümlerine ait sonuçlar tablo olarak da sunulmuştur.

5- Yapılan Vickers mikrosertlik analizlerine göre malzemenin mikrosertlik değerleri katkısız ZnO numunesi ile kıyaslandığında Co katkısı ile azalmıştır. Co katkısının kendi içinde artarken mikrosertlik değerleri artmıştır (Şekil 13). Ayrıca uygulanan yük ile de mikrosertlik değerleri artmıştır. Bu sonuç tüm malzemelerde ters çentik boyutu etkisi davranışının (RISE: Reverse Indentation Size Effect) görüldüğünü ifade eder. Malzeme davranışı Co katkısıyla değişmemiştir, yalnızca mikrosertlik değerleri katkı ile değişmiştir.



Şekil 13. Mikrosertliğin yüke bağlı değişimi

6- Yüke bağlı sertlik değerlerine en yakın değerler farklı modeller uygulanarak hesaplanmıştır. Bu modeller içerisinde IIC modeli Co katkılı malzemelerin yükten bağımsız mikrosertlik değerlerinin belirlenmesinde en uygun model olduğu görülmüştür.

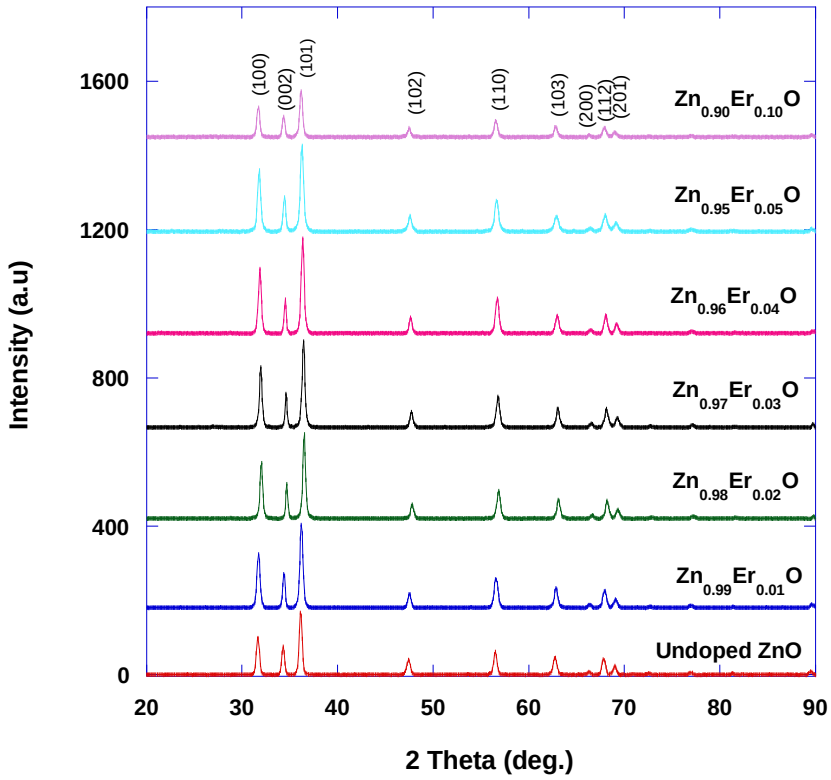
Tablo 1. PSR, EPD modeli, HK yaklaşımı ve IIC modeline göre elde edilen mikrosertlik değerleri

Numuneler	H_{PSR} ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***	H_{HK} ***(GPa)***	H_{IIC} ***(GPa)***	H_V ***(GPa)***
Katkısız ZnO	1.753	1.863	1.448	**1.125**	1.140-1.320
$Zn_{0.99}Co_{0.01}O$	0.818	0.881	0.666	**0.526**	0.511-0.608
$Zn_{0.98}Co_{0.02}O$	0.768	0.794	0.654	**0.535**	0.534-0.606
$Zn_{0.97}Co_{0.03}O$	0.817	0.849	0.698	**0.588**	0.568-0.649
$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$	0.820	0.841	0.716	**0.691**	0.584-0.675
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	0.812	0.825	0.718	**0.669**	0.645-0.684
$Zn_{0.90}Co_{0.10}O$	0.815	0.825	0.728	**0.667**	0.670-0.698

4.2.2 Nadir Toprak Elementi Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Er) Bulk Malzemelerin Analiz Sonuçları

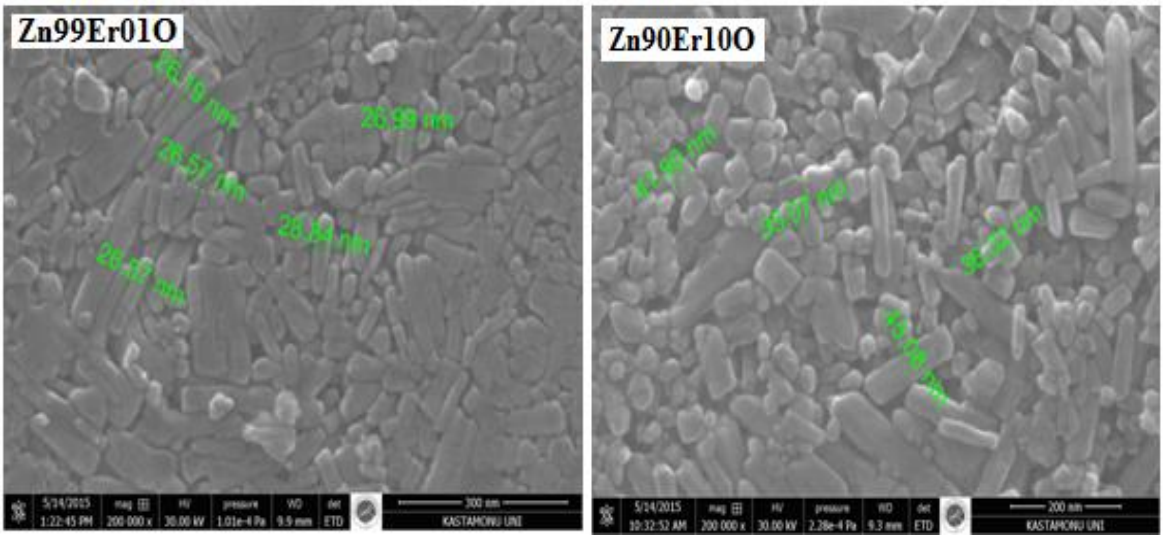
1- Öncelikli olarak $Zn_{1-x}Er_xO$ (x=0.05) bulk numuneleri optimum sıcaklığın tespiti için 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C' de 30 dk süre ile tavlanmıştır. XRD analizlerine göre $Zn_{1-x}Er_xO$ numuneleri için 400°C optimum tavlanma sıcaklığı olarak belirlenmiş ve diğer katkı oranları (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 ve0.10) ise bu sıcaklıkta 30 dk süre ile ısıl işleme tabi tutulmuştur.

2- XRD analizlerine göre Er katkısının artmasıyla pik şiddetleri, tanecik boyutu ve c örgü parametresi artmıştır (Şekil 14). FWHM değerleri ise azalmıştır. Örgü parametrelerindeki artış ZnO örgüsündeki Zn atomlarının Er iyonları ile yer değiştirdiğini gösterir. İyonik yarıçapı 0.74 Å olan Zn^{+2} iyonları ile iyonik yarıçapı 0.88 Å olan Er^{+3} iyonlarının yer değiştirmesinin atomlar arası boşlukları önemli ölçüde büyütmesi beklenir.

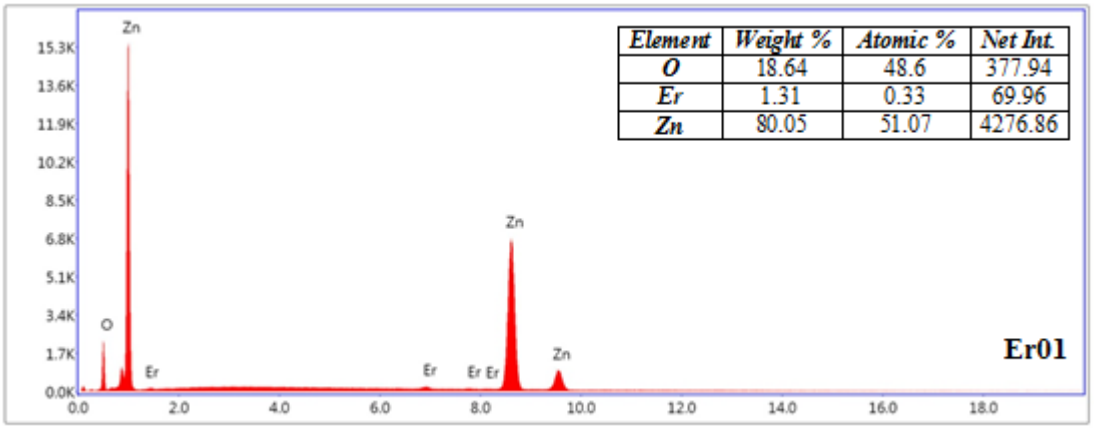


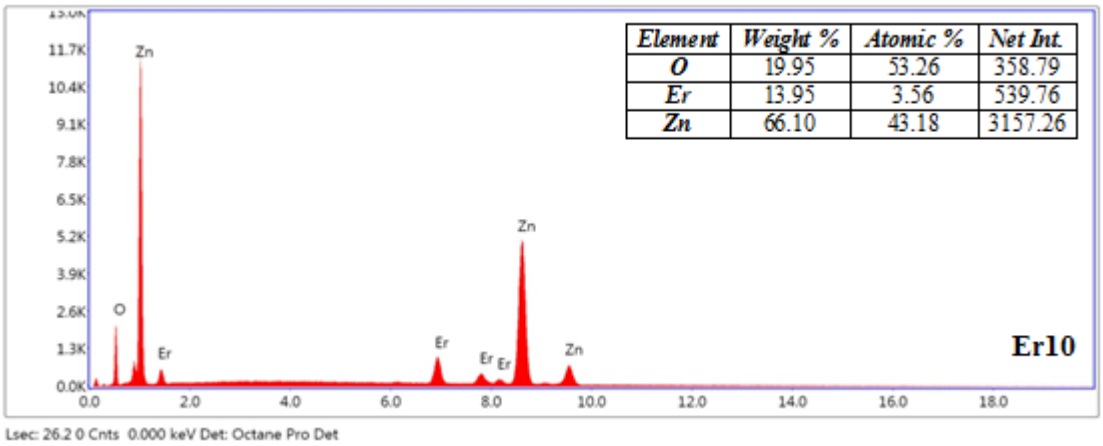
Şekil 14. $Zn_{1-x}Er_xO$ numunelerine ait XRD analizleri

3- SEM analizlerine göre Er katkısının artmasıyla tanecik boyutunun arttığı görülmüştür (Şekil 15). Katkısız ZnO ile kıyaslandığında da Er katkısı ile tanecik boyutunu artırmıştır.



Şekil 15. Er katkılı ZnO bulk malzemelerine ait SEM görüntüleri

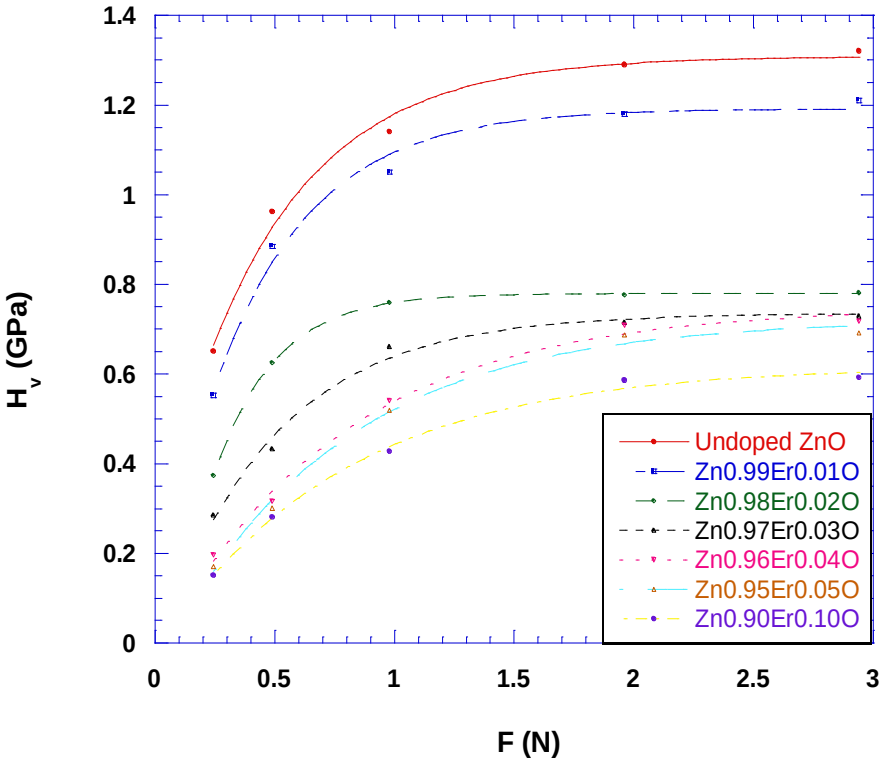




Şekil 16. Er01 ve Er10 numunelerine ait EDS analizleri

4- EDS analizleri ile Er katkısı ile Zn miktarında meydana gelen değişim incelenmiştir. Er katkısının artmasıyla Zn atomik yüzdesinde bir azalma gözlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur. XRD analizlerinde de yorumlandığı gibi Er^{+3} (0.88Å) iyonik yarıçapı Zn^{+2} (0.74 Å) iyonik yarıçapından büyük olduğundan Zn iyonları ile kısmı yer değiştirmiştir.

5- ZnO tabanlı DMS malzemelerinin mekanik özellikleri üzerine Er katkısının etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen mikrosertlik ölçümlerinin sonuçlarına göre malzemelerin mikrosertlik değerlerindeki artış uygulanan yükün artmasına bağlıdır. Bu sonuç tüm malzemelerde RISE (Reverse Indentation Size Effect) davranışının olduğunu göstermektedir (Şekil 17). Yani uygulanan yükün artmasıyla mikrosertlik değerleri artmıştır. Katkısız ZnO numunesi ile kıyaslandığında Vickers mikrosertlik değerleri (H_v) uygulanan yükün (F) artmasıyla artarken Er katkısıyla azalmıştır.



Şekil 17. Mikrosertliğin yüke bağlı değişimi

6- Literatürde malzemelerin mikrosertlik analizlerinde kullanılan modeller ile yüke bağlı olarak hesaplanan sertlik değerleri karşılaştırıldığında ise IIC (Indentation-Induced Cracking) modelinin Er katkılı ZnO tabanlı yarıiletken malzemelerin mikrosertlik analizleri için en uygun model olduğu belirlenmiştir.

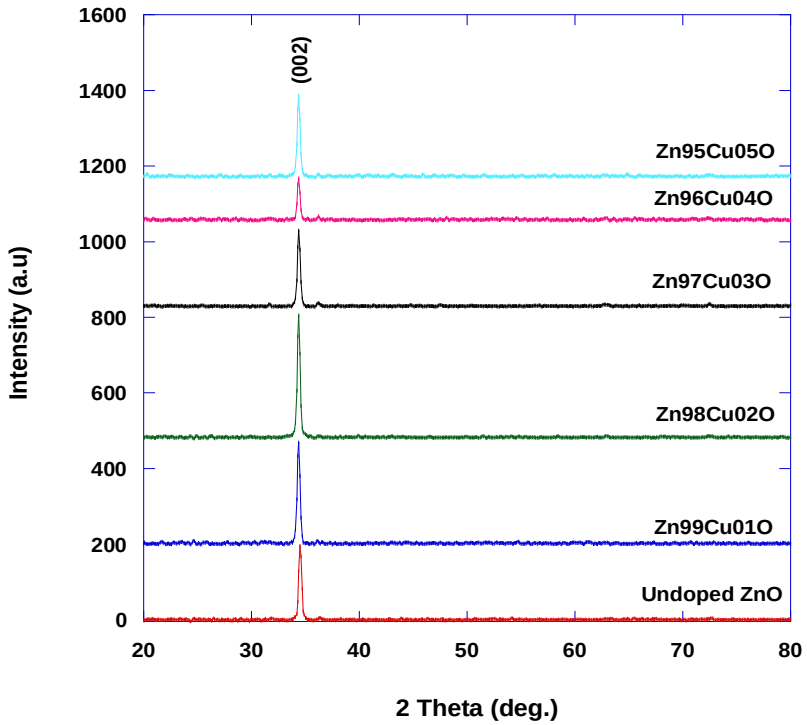
Tablo 2. PSR, EPD modeli, HK yaklaşımı ve IIC modeline göre elde edilen mikrosertlik değerleri

Numuneler	H_{PSR} ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***	H_{HK} ***(GPa)***	H_{IIC} ***(GPa)***	H_V ***(GPa)***
Katkısız ZnO	1.753	1.863	1.448	**1.125**	1.140-1.320
$Zn_{0.99}Er_{0.01}O$	1.753	1.863	1.338	**1.065**	1.180-1.210
$Zn_{0.98}Er_{0.02}O$	1.638	1.747	0.844	**0.739**	0.777-0.781
$Zn_{0.97}Er_{0.03}O$	1.006	1.059	0.843	**0.606**	0.715-0.730
$Zn_{0.96}Er_{0.04}O$	1.091	1.215	0.958	**0.539**	0.708-0.717
$Zn_{0.95}Er_{0.05}O$	1.387	1.805	0.949	**0.498**	0.688-0.692
$Zn_{0.90}Er_{0.10}O$	1.395	1.863	0.795	**0.401**	0.586-0.592

4.3 Üretilen İnce Filmler

4.3.1 Geçiş Metali Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Cu) İnce Film Malzemelerin Analiz Sonuçları

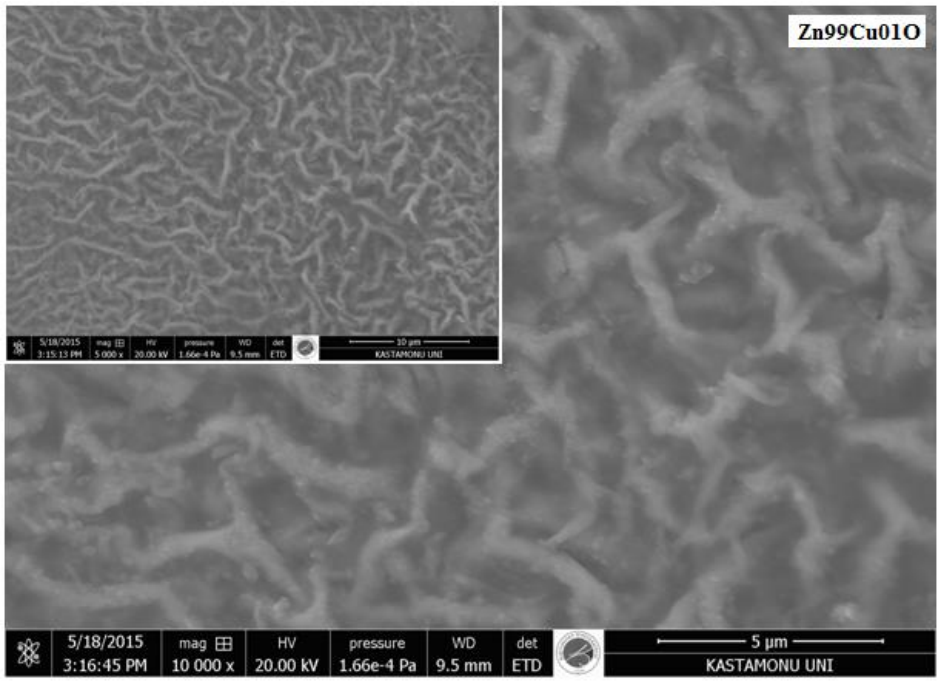
1- Cu katkılı $Zn_{1-x}Cu_xO$ ikili yapıya sahip ince filmler sol-jel yöntemi ile üretilmiş olup Cu katkılı bulk malzemeler için belirlenen optimum tavlama sıcaklığında ısıl işlem uygulanmıştır (500^oC 30 dk).
2- XRD sonuçlarına göre Cu iyonuna ait hiçbir faz görülmemiştir (Şekil 18). Wurtzide yapı değişmeksizin ZnO içindeki Zn^{+2} iyonları ile Cu^{+2} iyonları yer değiştirmiştir. Katkı miktarının artmasıyla (002) pik pozisyonu kaymıştır. Katkısız ZnO ile kıyaslandığında (002) pik değeri kısmen daha küçük açılara kaymıştır. Bu demektir ki Er katkısı ile örgü parametresi artmıştır.

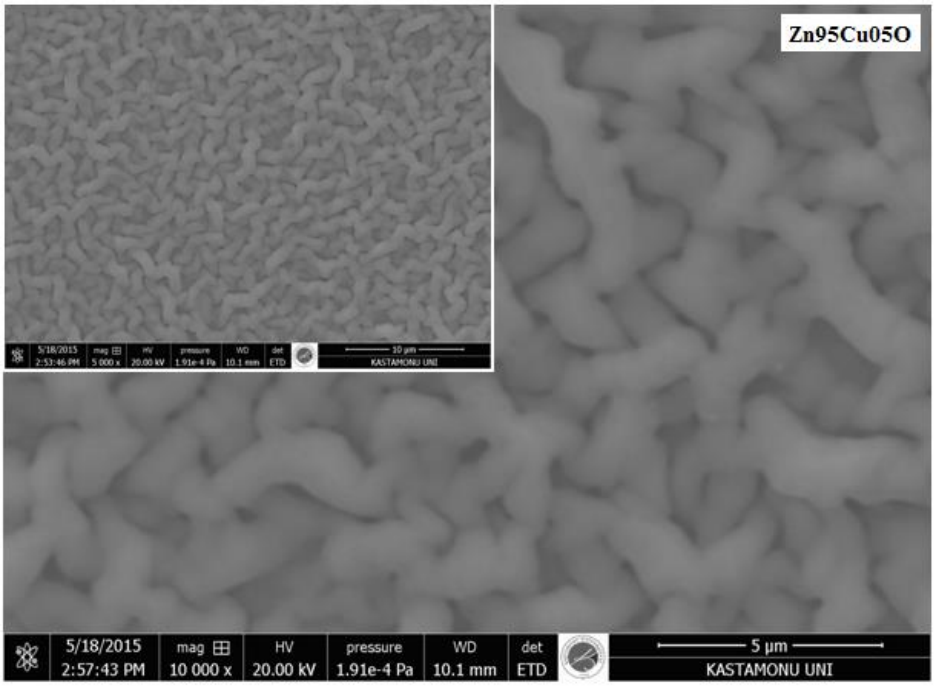


Şekil 18. $Zn_{1-x}Cu_xO$ ince filmine ait XRD analizleri

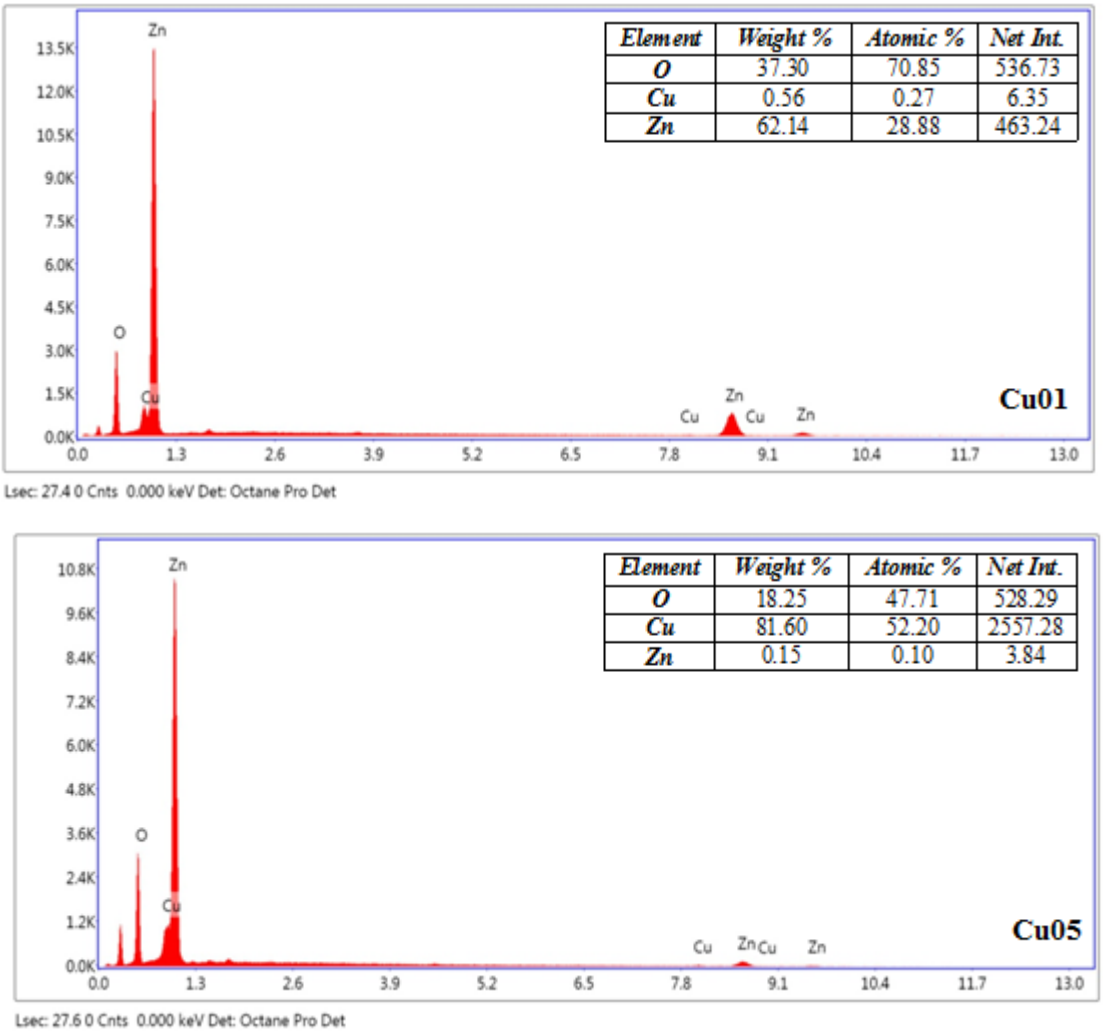
3- Tüm Cu katkılı ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken ince filmleri (002) düzlemi boyunca yönelmiştir. FWHM değerleri ise katkılı filmlerde katkısız ZnO filmine göre daha geniştir. Bu sonuç gösteriyor ki katkılı ZnO ince filmleri katkısız ince filmden daha iyi kristal boyutuna sahiptir.

4- SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar analiz edildiğinde $Zn_{95}Cu_{05}O$ ince filmine ait tanecik boyutu 28.74 nm civarında tespit edilmiştir, bu sonuç diğer numunelerin tanecik büyüklükleriyle kıyaslandığında diğer tüm numunelerden daha büyüktür (Şekil 19). Bu durum Cu katkısı ile ince filmlerinin tanecik boyutunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç XRD dataları ile hesaplanan tanecik boyutu değerlerini de desteklemektedir. Bunun yanı sıra literatürde yer alan ve MEA kullanılarak sol-gel yöntemi ile hazırlanan ZnO tabanlı ince filmlerin SEM analizleri ile de uyum içerisindedir. Katkı ile değişen iyon miktarlarının tespiti için yapılan EDS ölçümleri ile Zn iyonları ile Cu iyonlarının kısmi yer değiştirdiğini söyleyebiliriz.



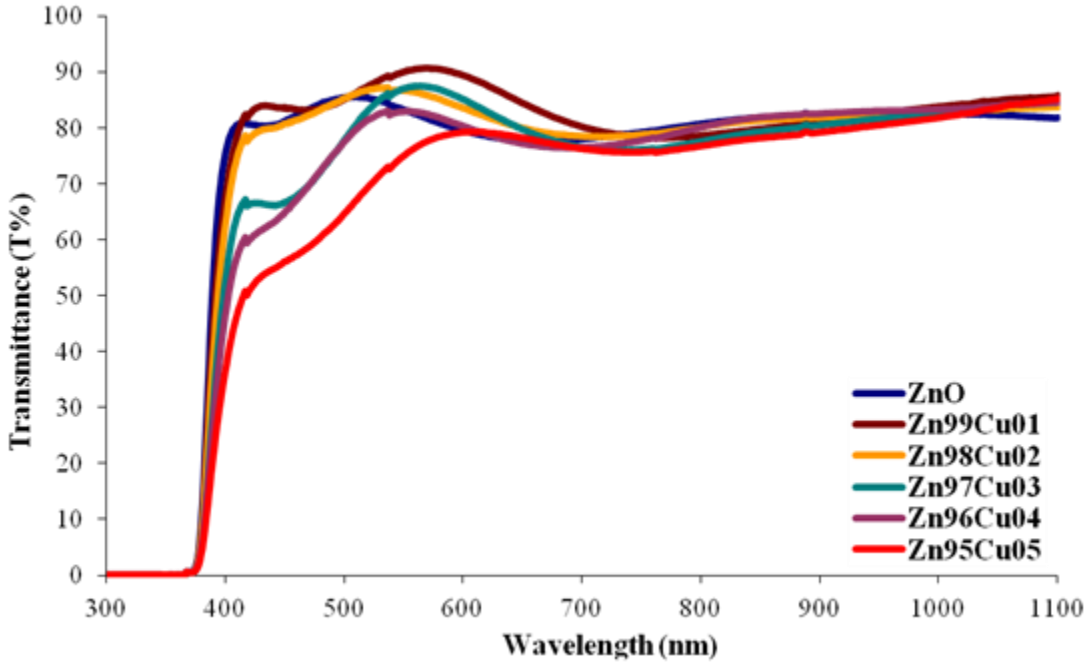


Şekil 19. ZnCuO ince filmlerine ait SEM görüntüleri



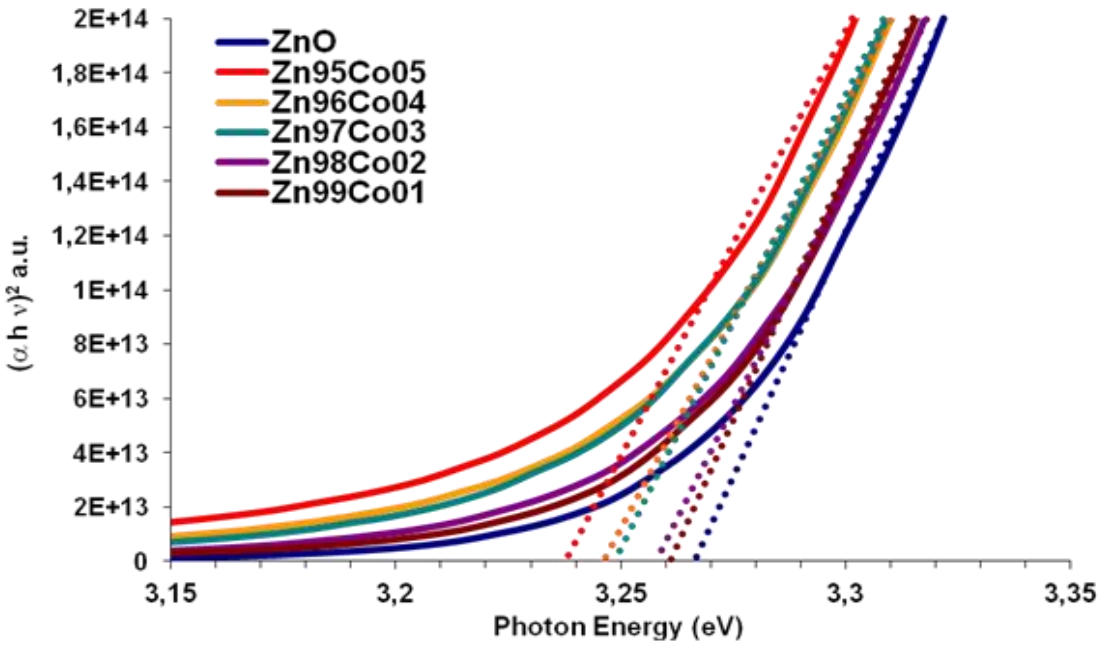
Şekil 20. Cu01 ve Cu05 ince film numunelerine ait EDS analizleri

5- Optik geçirgenlik sonuçlarına göre $Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$ ince filmi UV bölgesinde geniş bir geçirgenlik bandına sahiptir. Geçirgenlik değerleri Cu katkısı arttıkça azalır (Şekil 21). Gözlenen zayıf geçirgenlik, malzemede geniş kusurların olduğunu gösterir. Daha fazla kusur görünür bölgede emilimi artırır ve böylece geçirgenlik azalır.



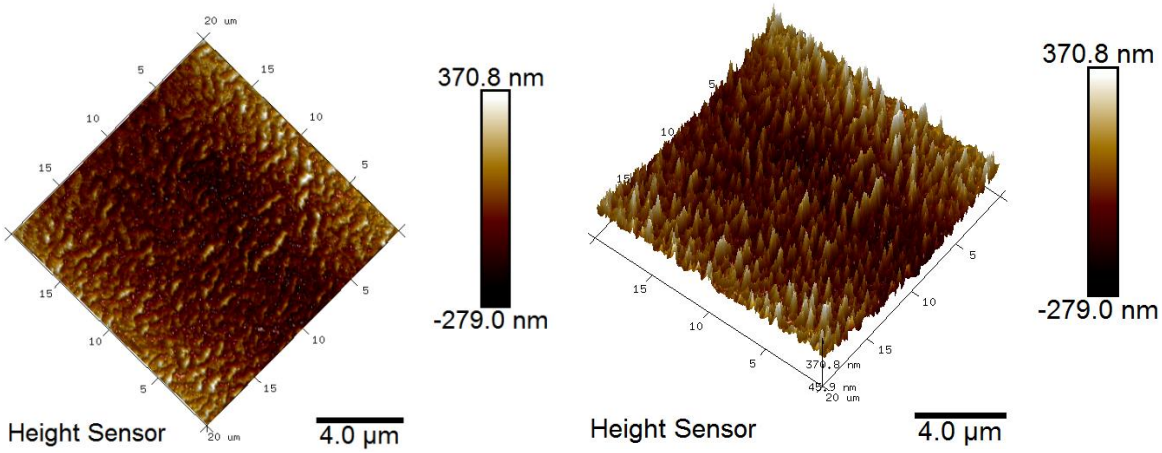
Şekil 21. ZnCuO ince filmlerine ait geçirgenlik-dalga boyu değişimi

6- Filmlerin optik bant aralığı Cu katkısı ile azalmıştır (Şekil 22). Bu azalma artan tanecik boyutu ile daha iyi bir kristalliğin oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Cu iyonları substitution bölgelerine yerleştiği zaman taşıyıcı konsantrasyonu artar ve sonuç olarak bant boşluk enerjisi azalır. Bu çalışmada, ince filmlerin tanecik boyutu Cu katkısı ile artmıştır. Sonuç olarak bant boşluğu ortalama tanecik boyutunun artması ile azalmıştır. $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ ince filminin kristalitesi diğer ince filmlere göre daha iyi çıkmıştır.

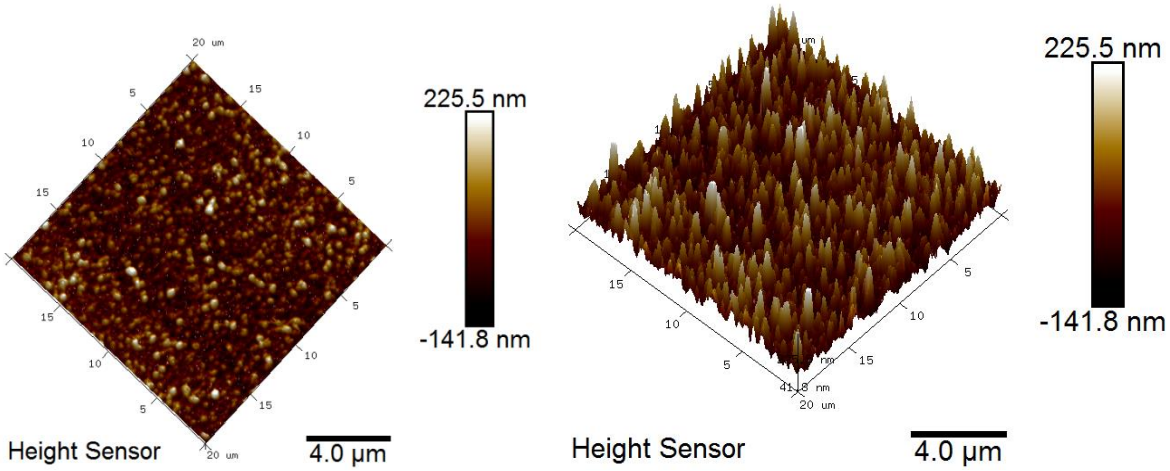


Şekil 22. Filmlere ait $(\alpha h\upsilon)^2$-foton enerji değişimi

7- AFM görüntüleri analiz edildiğinde Cu katkısının artmasıyla yüzey morfolojisini değiştirdiği gözlenmiştir (Şekil 23). En düşük katkı olan Cu01 numunesinde film yüzeyi daha pürüzsüz iken en yüksek katkı olan Cu05 numunesinde film yüzeyi daha pürüzlüdür. Bu sonuç tanecik boyutunun artmasıyla doğru orantılıdır. ZnO tabanlı ince filmlerde yüzey düzgünlüğü (surface flatness) filmlerin geçirgenliğini önemli ölçüde etkiler.



a) $Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$



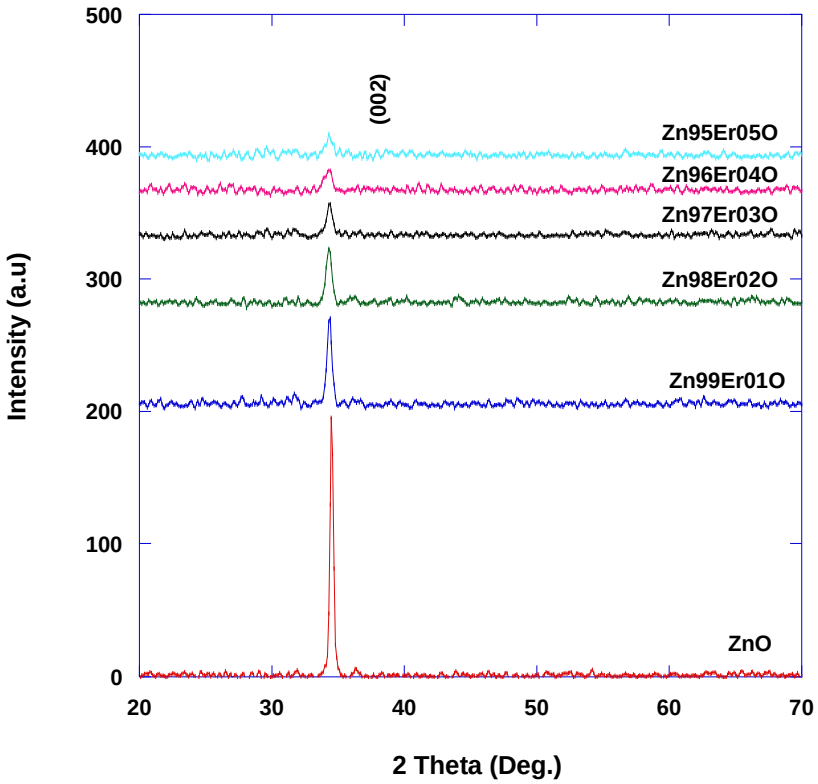
b) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$

Şekil 23. ZnCuO nano ince filmlerine ait AFM analizleri

8- Filmlerin zayıf geçirgenliğinin en temel sebebi, filmin pürüzlü yüzeyinden saçılan ve yansıyan ışık olabilir. Dolayısıyla Cu katkısı ile artan yüzey pürüzlülüğü geçirgenlik değerlerini de azaltmıştır.

4.3.2 Nadir Toprak Elementi Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Er) İnce Film Malzemelerin Analiz Sonuçları

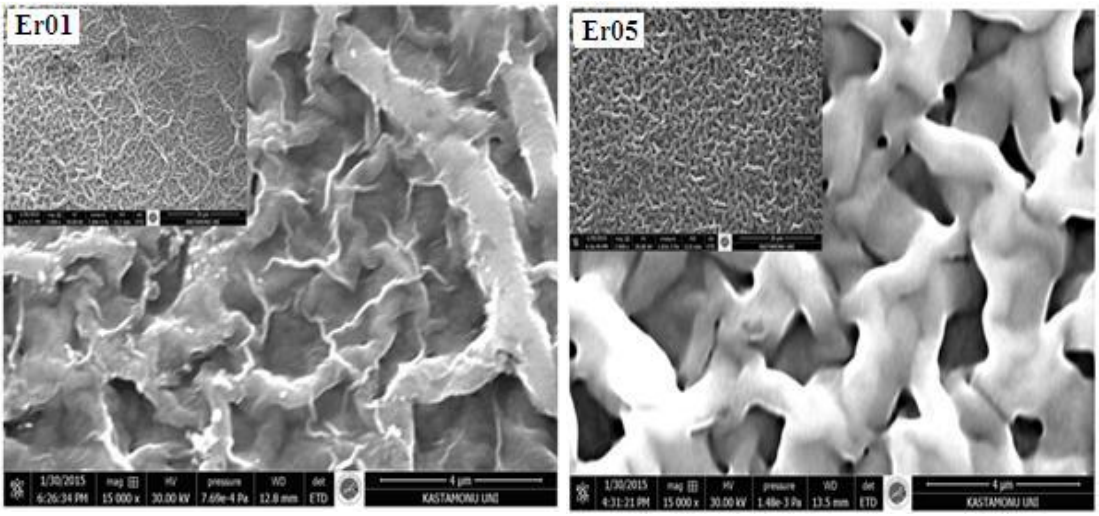
1- Er katkılı $Zn_{1-x}Er_xO$ ikili yapıya sahip ince filmler sol-jel yöntemi ile üretilmiş olup Er katkılı bulk malzemeler için belirlenen optimum tavlama sıcaklığında ısıl işlem uygulanmıştır (400^oC, 30 dk).
2- XRD verilerine göre burada da katkısız ve Er katkılı tüm filmler (002) düzlemi boyunca yönelmiştir (Şekil 24) ve hexagonal wurtzide tip yapıya sahiptir. Ayrıca Er katkı oranının artması ile (002) pik şiddeti azalmıştır. Er konsantrasyonunun artması ZnO' nun kristal yapısının bozulmasına neden olmuştur. Bu durum amorf yapının formasyonu ile ilişkilidir.



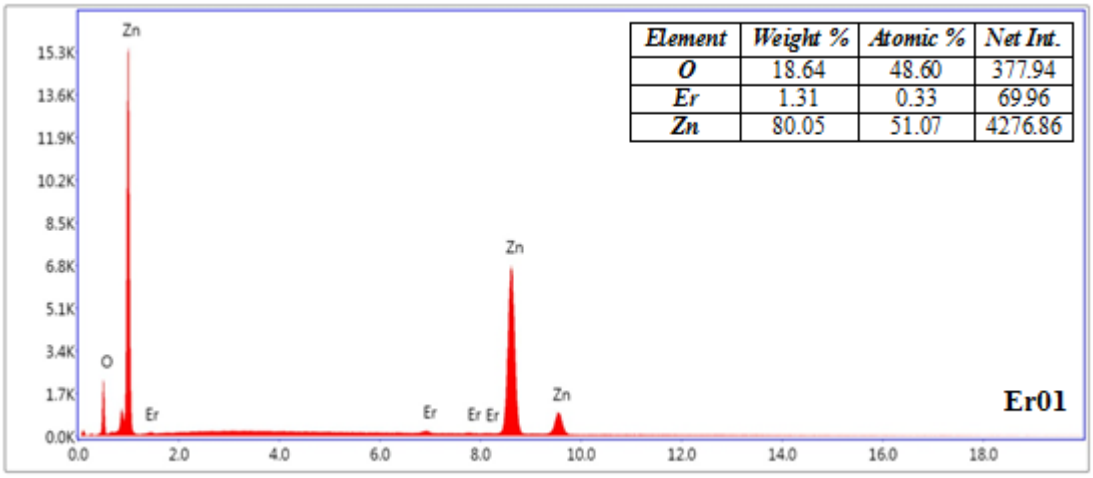
Şekil 24. $Zn_{1-x}Er_xO$ ince filmine ait XRD analizleri

3- (002) pikine ait FWHM değerleri katkılı filmlerde katkısız ZnO filmine göre daha geniştir. Bu sonuç gösteriyor ki Er katkılı ZnO filmleri katkısız ince filmden daha iyi kristal boyutuna sahiptir.

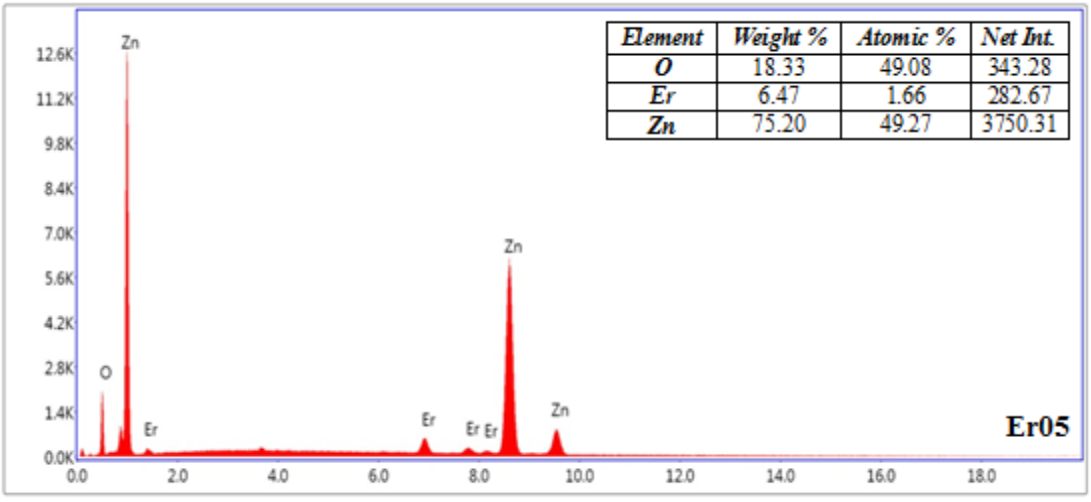
4- SEM analizlerine göre filmlerin ortalama tanecik boyutu 17.046 nm' dir (Şekil 25). ZnO örgüsü içerisine giren her bir Er atomu, taneciklerin küçülmesine sebep olmaktadır. Er katkısının artmasıyla tanecik boyutunda meydana gelen bu azalma Er^{+3} iyonlarının tanecik büyümesini önleyici bir rol oynadığını göstermektedir. EDS sonuçları da Er katkısının artmasıyla Zn elementinin atomik yüzdesinde bir azalmanın olduğunu göstermiştir.



Şekil 25. ZnErO ince filmlerine ait SEM görüntüleri



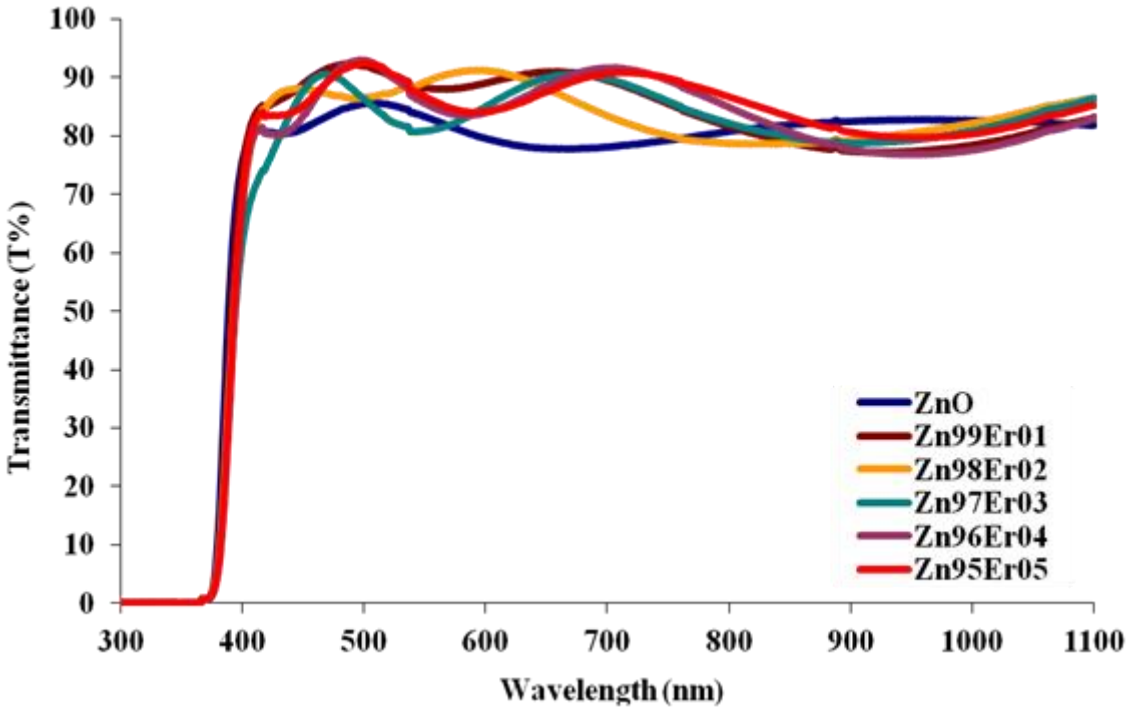
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
O	18.64	48.60	377.94
Er	1.31	0.33	69.96
Zn	80.05	51.07	4276.86



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
O	18.33	49.08	343.28
Er	6.47	1.66	282.67
Zn	75.20	49.27	3750.31

Şekil 26. Er01 ve Er05 ince film numunelerine ait EDS analizleri

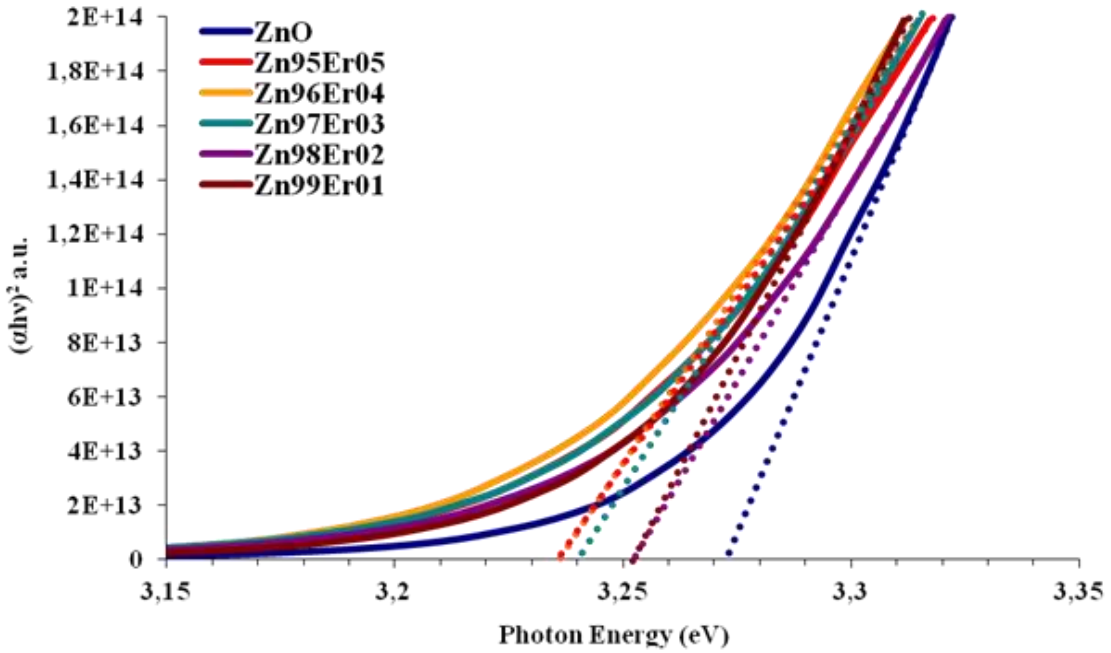
5- Optik geçirgenlik spektrumlarına göre tüm geçişlerde 360-400 nm dalga boyu aralığında keskin bir emilim görülmüştür (Şekil 27). ZnO ince filmlerine Er katkılandığında absorpsiyon kenarlarında önemli ölçüde bir kayma gözlemlenmemiştir.



Şekil 27. ZnErO ince filmlerine ait geçirgenlik-dalgaboyu değişimi

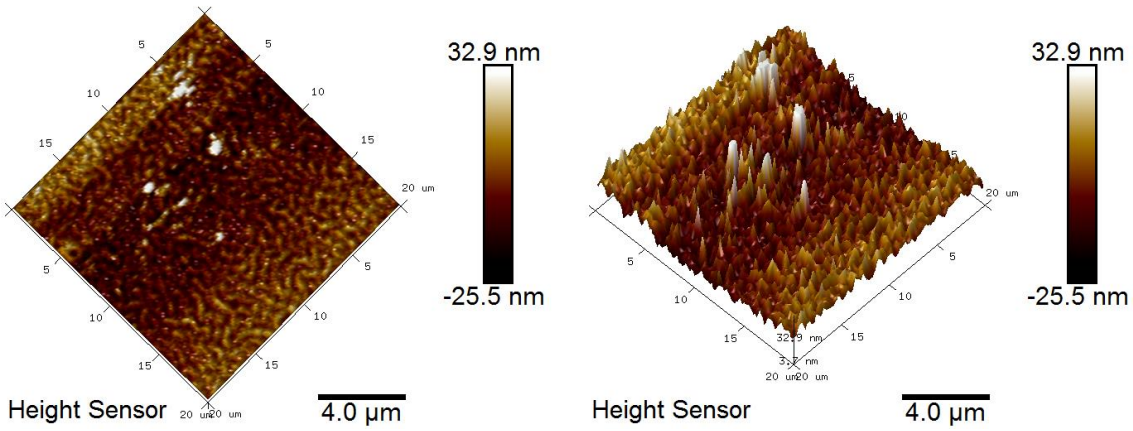
6- Katkısız ZnO film için görünür bölgede ortalama optik geçirgenlik yaklaşık %81, absorpsiyon kenarı ise yaklaşık 405 nm dalgaboyunda gözlenmiştir. Tüm katkılı ZnO filmlerin ortalama geçirgenlik değerleri %85 üzerindedir ve onların geçirgenlikleri katkısız ZnO numunesinden daha yüksektir. ZnO tabanlı ince filmlerin geçirgenlikleri; film kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, tanecik boyutu ve nano gözenekler gibi kusurlardan etkilenebilir.

7- Optik bant enerji aralığı katkısız film için yaklaşık 3.28 eV iken katkılı filmlerde 3.24-3.26 eV aralığındadır (Şekil 28). Katkılı filmlerin bandgap enerjileri katkısız filmden daha küçüktür. Bu bant aralığı daralması bant kuyruk genişliğinin artmasından dolayıdır. Dopantlar ile birleşen yarıiletken malzemeler bant aralığı içinde bant kuyruğunun oluşumuna sebep olur.

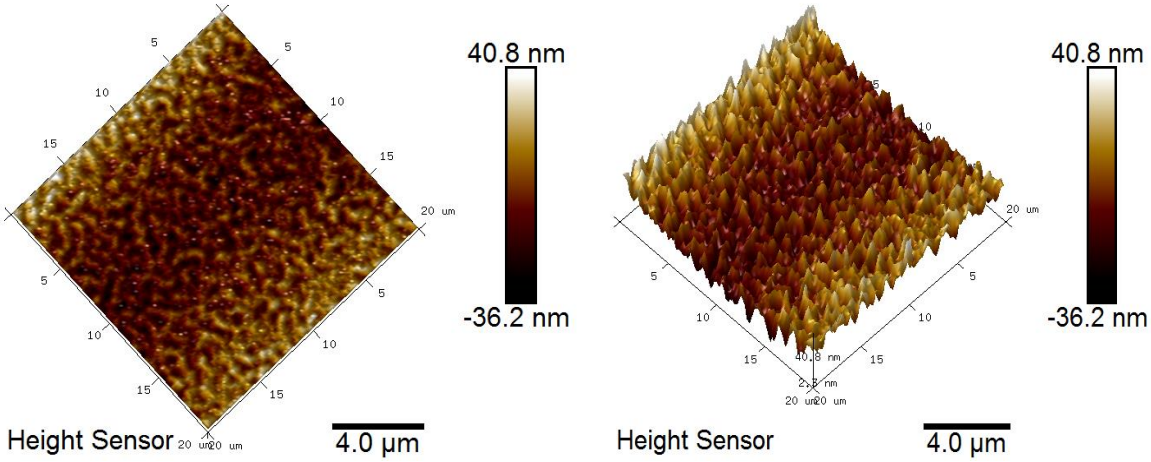


Şekil 28. Filmlere ait $(\alpha h\upsilon)^2$-foton enerji değişimi

8- AFM görüntülerine göre Er katkısının artmasıyla yüzey morfolojisi değişmiştir (Şekil 29). Bu malzemelerde ise geçirgenlik değerleri Er katkısı ile artmıştır. Er katkısı ile azalan yüzey pürüzlülüğü geçirgenlik değerlerini artırmıştır.



a) $Zn_{0.99}Er_{0.01}O$

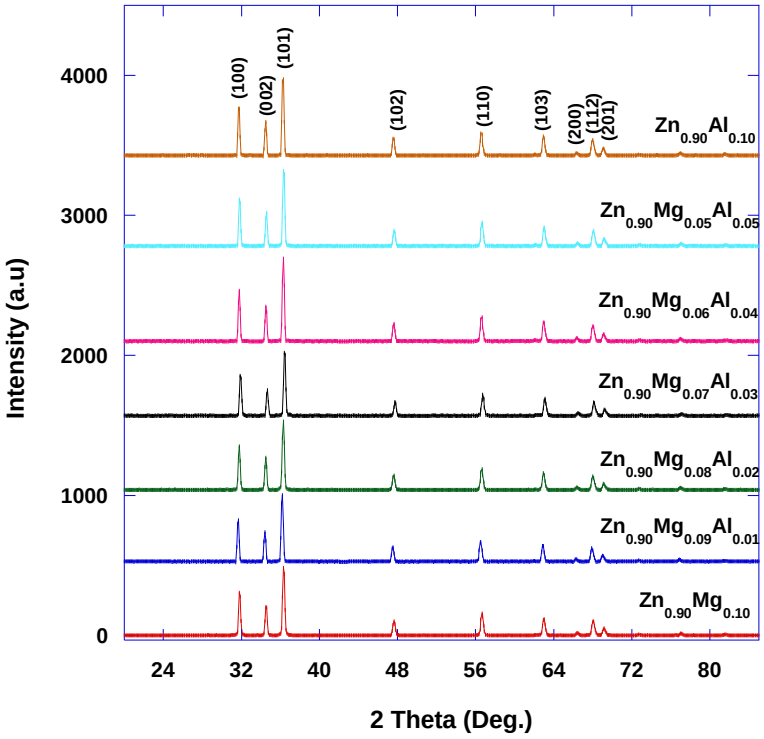


b) $Zn_{0.95}Er_{0.05}O$

Şekil 29. ZnErO nano ince filmlerine ait AFM analizleri

4.4 Geçiş Metali Katkılı $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ (3'lü Yapı) Bulk Malzemelerin Analiz Sonuçları

1- Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ve 700°C' de 30 dk tavlanan $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ numunelerine ait X ışınları kırınım sonuçlarına göre tüm numuneler ZnO' nun sahip olduğu wurtzite hexagonal yapıya sahiptir (Şekil 30).

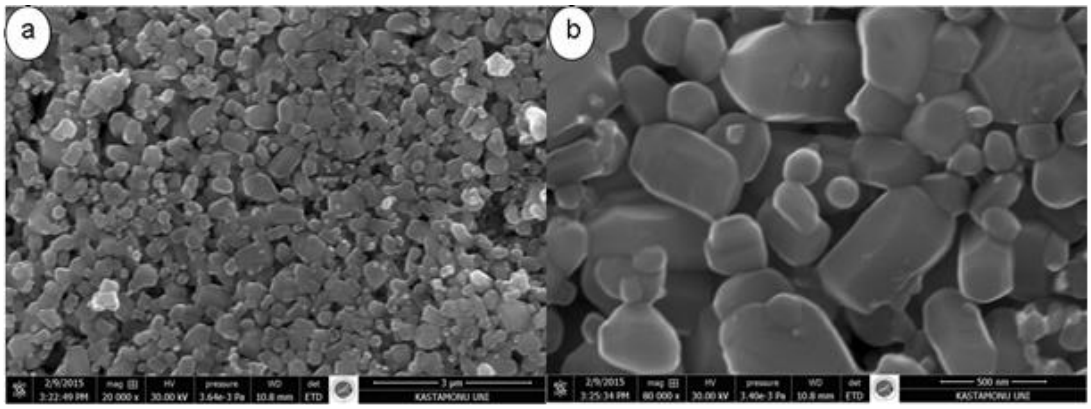


Şekil 30. $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ numunelerine ait XRD pikleri

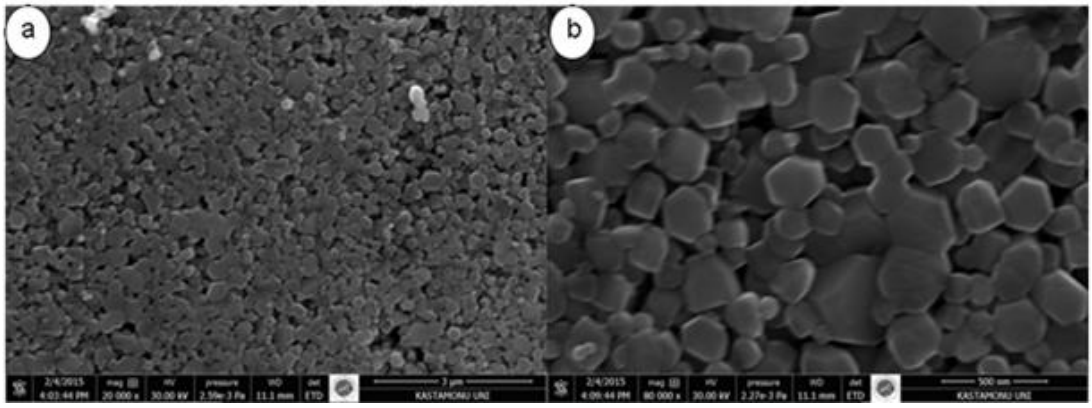
2- Tanecik boyutları Al konsantrasyonunun artmasıyla (Mg konsantrasyonunun azalması ile) artmıştır. Bunun yanı sıra Al miktarının artmasıyla (002), (100) ve (101) piklerinin pozisyonu daha küçük açılara kaymış ve pik şiddetleri değişmiştir. Çünkü kristallik ve nanopartiküllerin partikül boyutu katkı ile değişmiştir.

3- Mg ve Al katkılı ZnO bulk malzemelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde Al konsantrasyonu arttırıldığı zaman nanopartiküllerin aglomerasyonlar artmıştır (Şekil 31). Nanopartiküller daha dikdörtgen şekilde oluşmuştur. Mg konsantrasyonu arttığı zaman nanopartiküller daha altıgen

(hegzagonal) formda oluşmuştur. $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ (Al katkısız) numunesinin SEM görüntülerinde tamamen hegzagonal yapı elde edilmiştir.



a) $Zn_{0.90}Al_{0.1}O$

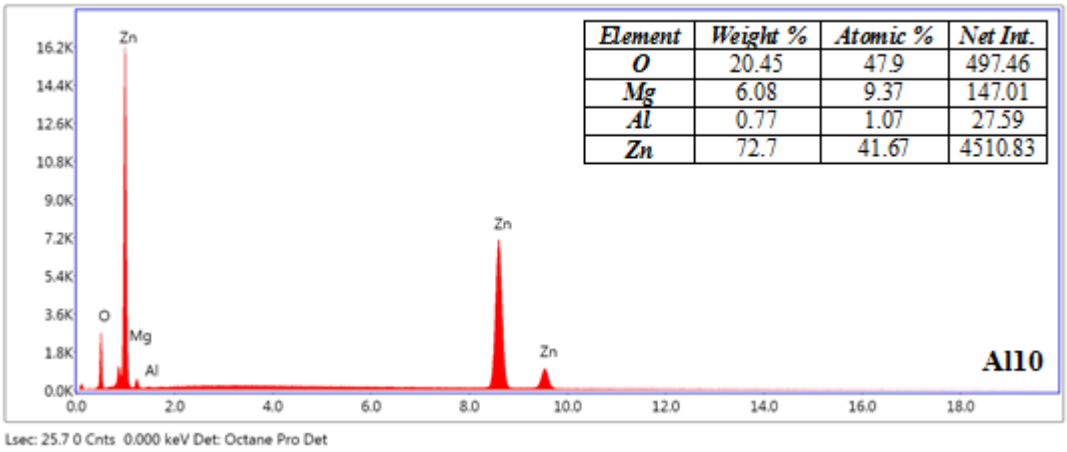


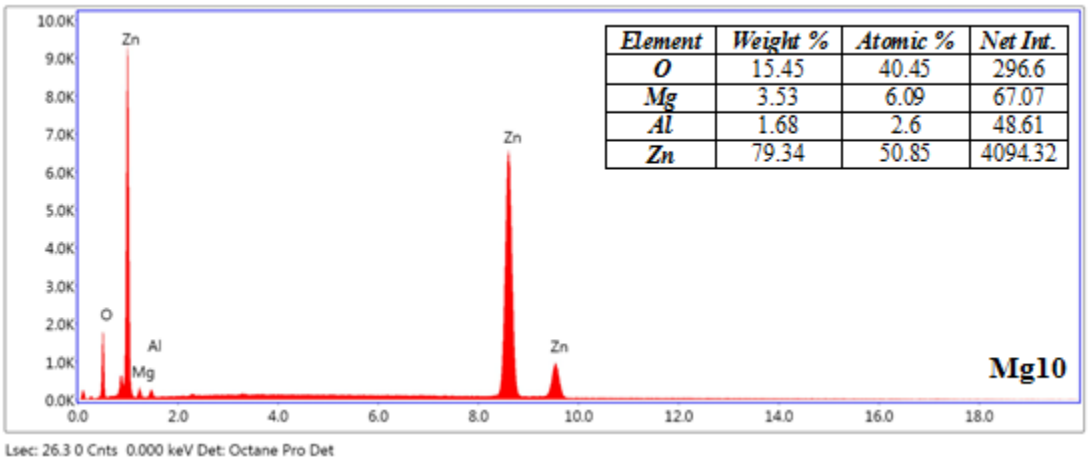
b) $Zn_{0.90}Mg_{0.1}O$

Şekil 31. $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ nanoparçacıklarının SEM görüntüleri

4- Nanoparçacık boyutları yaklaşık 100 nm civarındadır. Fakat nanoparçacıklar arasındaki yönelimden dolayı bu sonuç hesaplanan tanecik boyutundan farklıdır.

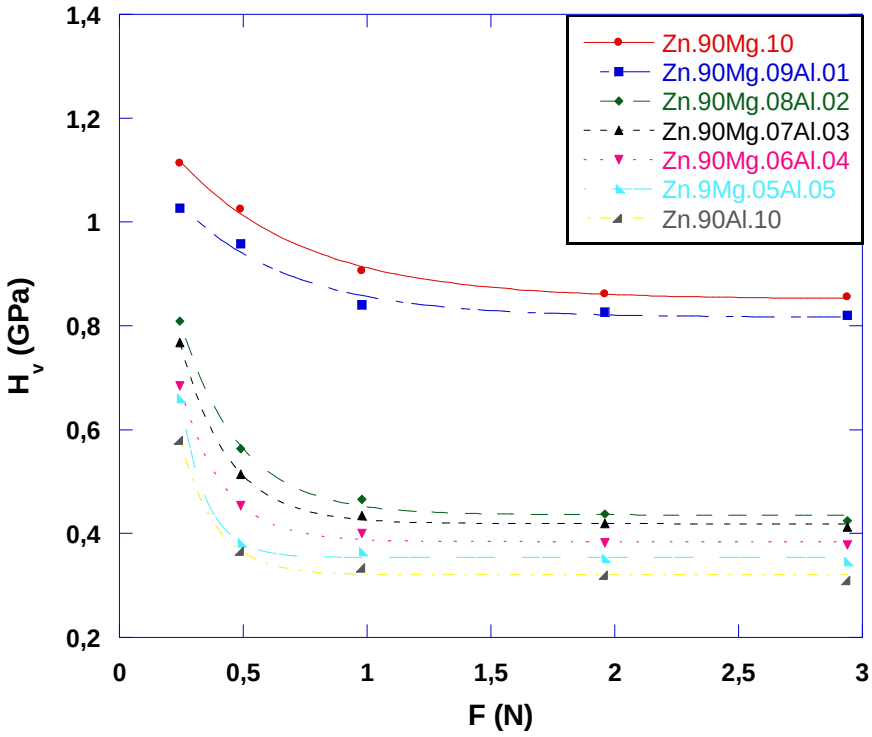
5- $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ numunelerinin elementel analizi EDS ölçümleriyle yapılmıştır (Şekil 32). $Zn_{0.90}Mg_{0.10-x}Al_xO$ (x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 ve 0.10) nanoparçacıklarının EDS sonuçları Zn, Mg ve Al piklerini net olarak göstermektedir. Al konsantrasyonunun artmasıyla Al piklerinde de beklenildiği gibi bir artış gözlenmiştir.





Şekil 32. Al10 ve Mg10 numunelerine ait EDS analizleri

6- Sertliğin (H_v) uygulanan yüke (F) göre değişimi incelendiğinde tüm numunelerde ISE davranışının gözlendiği açıktır (Şekil 33). Yani malzemelerin mikrosertliği uygulanan yükün artması ile azalmıştır. Bununla birlikte numunelerde ZnMg yapısına Al katkısı arttıkça sertlik azalmış, malzeme davranışı değişmemiştir.



Şekil 33. Mikrosertliğin yüke bağlı değişimi

7- Mikrosertlik analizlerinde kullanılan modeller analiz edildiğinde numunelerin plato bölgesindeki sertlik değerlerine en yakın olan sertlik sonuçları HK yaklaşımında elde edilmiştir. Sonuç olarak ZnMgAl numunelerinin Vickers mikrosertlik analizleri için en uygun modelin HK yaklaşımı olduğunu söyleyebiliriz (Tablo 3).

Tablo 3. PSR, EPD modeli ve HK yaklaşımına göre elde edilen mikrosertlik değerleri

Numuneler	***H_V (GPa) (Plato bölgesi)***	***H_{PSR} (GPa)***	***H_{EPD} (GPa)***	***H_{HK} (GPa)***
Zn90Mg10	0.862-0.855	0.757	0.741	0.831
Zn90Mg09Al01	0.826-0.820	0.741	0.741	0.802
Zn90Mg08Al02	0.438-0.425	0.329	0.313	0.407
Zn90Mg07Al03	0.420-0.412	0.324	0.313	0.396
Zn90Mg06Al04	0.382-0.378	0.302	0.313	0.363
Zn90Mg05Al05	0.352-0.346	0.278	0.267	0.335
Zn90Al10	0.320-0.310	0.248	0.224	0.299

Sonuç Raporunun bu son kısmında yapılan elektriksel ölçümler ve bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Hall etkisi ölçüm sistemini kullanarak (Şekil 7) ZnCuO ve ZnErO ince filmlerin elektriksel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. ZnCuO ince filmlerinden istenilen sonuçlar elde edilememiş fakat ZnErO ince filmlerinden beklenen sonuçlar alınmıştır. Aşağıda elde edilen ölçüm sonuçları sunulmuştur.

4.5 Nadir Toprak Elementi Katkılı $Zn_{1-x}B_xO$ (B=Er) İnce Filmlerin Elektriksel Ölçüm Sonuçları

$Zn_{1-x}Er_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 ve 0.10) ince filmlerin elektriksel özellikleri (özdirenç, iletkenlik tipi, taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite) HMS-5000 Hall etkisi ölçüm sistemi ile Van der Pauw tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Van der Pauw yöntemi numune etrafına dört kontak yapılarak ince tabakanın özdirenci ölçmek için kullanılır. HMS-5000 ölçüm sistemi başlıca "Ana gövde Sistemi", "Manyetik Kit ve Sıcaklık Kontrol Sistemi" ve "Yazılım Programı" ndan oluşmaktadır.

Filmlerin elektriksel özellikleri üzerine Er katkısının etkisi Van der Pauw Hall ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 34' te oda sıcaklığında Er konsantrasyonuna (%0-%5) karşı özdirenç (resistivity), taşıyıcı konsantrasyonu (carrier concentration) ve mobilite (mobility) değişimi verilmiştir. Hall mobilitesi taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$l = \frac{h}{2e}\left(\frac{3n_e}{\pi}\right)^{1/3}\mu_H \qquad (1)$$

Polikristal yarıiletkenlerdeki mobilite ise;

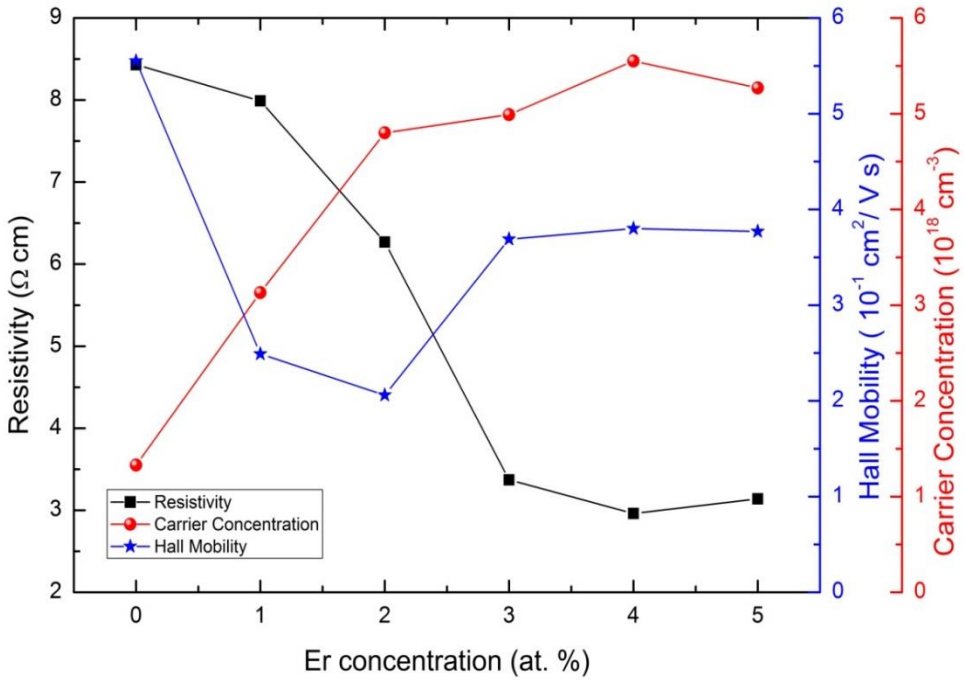
$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_c} \qquad (2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada μ_i, μ_n, μ_g, μ_l ve μ_c sırasıyla iyonize safsızlık saçılması, nötralizm saflık saçılması, tane sınır saçılması, kafes titreşim saçılması ve taneler arası kümelenme saçılmadır. Örneklerin direnci Van der Pauw denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_S = \frac{\pi R_A}{In2} \qquad (3)$$

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \qquad (4)$$

Burada I_{12} numunenin bir kenarı boyunca akan akım olup V_{43} numunenin karşı kenarı boyunca geçen voltajdır.



Şekil 34. Er içeriğinin elektrik direnci, taşıyıcı konsantrasyonunu ve Hall mobilitesine bağlılığı

Şekilden de görüldüğü gibi, Er konsantrasyonunun %0'dan %4'e artmasıyla filmlerin özdirenci $8.43\,\Omega.cm$' den $2.96\,\Omega.cm$' ye azalmış ardından %5 Er konsantrasyonunda aniden $3.14\,\Omega.cm$' ye artmıştır. Nokta ve yüzey kusurları, farklı saçılma merkezleri (safsızlık ve örgü saçılmaları), serbest taşıyıcı yoğunluğu filmlerin dirençleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Taşıyıcı konsantrasyonu başlangıçta %4 Er konsantrasyona kadar hızla artmaktadır. Bundan sonra %5 Er içeriğine kadar yavaş yavaş azalmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonundaki artış Er^{+3} iyonlarının Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesine ya da tanecikler arasına Er iyonlarının dahil edilmesine bağlı olabilir. %5 Er konsantrasyonunda taşıyıcı konsantrasyonun azalması serbest taşıyıcılar için tuzaklar olarak rol oynayan tanecik sınırlarındaki kusurların artışı ile açıklanabilir.

Ayrıca Şekil 34' den görüldüğü gibi filmlerin Hall mobilitesi katkısız ZnO için $5.55x10^{-1}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ iken %2 Er konsantrasyonunda $2.06x10^{-1}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ değerine düşmüştür. Ardından %3 Er konsantrasyonunda tekrar $3.69x10^{-1}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ değerine çıkmıştır. Daha yüksek Er konsantrasyonları için, Hall mobilitesi saturasyona ulaşmıştır. Hall mobilitesindeki ilk azalış Er

eklenmesiyle iletim elektronlarının iyonize safsızlık saçılması ile açıklanabilir. Taşıyıcı mobilitesi temel olarak yük taşıyıcılarının saçılması ile değiştiğinden iyonize safsızlık saçılması düşük sıcaklık bölgesinde dejenere yarı iletkenler için önemli bir mekanizmadır. Er katkılaması ile Hall mobilitesinin değişimi tanecik boyutu değişimi ile senkronize haldedir. Tanecik boyutlarındaki azalma tane sınırları sayısında bir artış ile sonuçlanır. %3 ve daha yüksek katkı oranlarında, özdirenç ve mobilitenin stabil bir bölgede olmasıyla taşıyıcı konsantrasyonu ve saçılma merkezlerinde artış birbirini dengeler.

Sonuç olarak; Proje ile elde edilen bilimsel, teknolojik, ekonomik ve sosyal kazanımlardan kısaca bahsedilecek olursak;

1- Tamamlanan proje; Türkiye' ye katma değer, verimlilik, rekabet gücü, sosyal refah açısından fayda sağlayacaktır. Çalışmalar sonucunda yayınlanan makaleler ve sunulan bildirilerle literatüre katkıda bulunulmuştur.

2- Yeni malzemelerin tasarımında ve bilgi teknolojilerinin araştırma geliştirme çalışmalarında gelecek vaad eden ve proje çerçevesinde elde edilen DMS nano tanecikler ve nano kalınlıkta filmler, gaz algılama sensörlerinde ve spintronik alanında kullanılabilecek alt yapıda malzemelerdir. Elektronik sektöründe de kullanılan bu tür ileri teknoloji malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesi ile ülkemizde bu alanda yapılan bilimsel çalışmalara da bir katkı sağlanmıştır. Proje çıktıları ihtiyaç duyulan alanlarda uygulama bulacaktır. Yurt dışında da DMS‘ lerin yapısal ve elektriksel özellikleri ile yapılan çalışmalar mevcuttur fakat hala devam eden problemler bulunmaktadır. Bunun yanı sıra ZnO tabanlı DMS malzemelerin mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi de literatürde mevcut olan bir açığı kapatmıştır.

3- Bunlara ilaveten üretilen nano ince filmler güneş pillerinde, FET vb. yerlerde de kullanılabilecektir. Bu nanoyapıların bugün ve gelecekteki uygulamalarının nanoyapıların küçük aygıtlara uygulanmasıyla elektronik ve manyetizma gibi dallarda büyük gelişmelere ve yeniliklere yol açacağına kesin gözüyle bakılmaktadır.

4- Proje ile elde edilen sonuçlar kullanılarak 3 uluslararası bildiri sunulmuştur. Bunun yanı sıra SCI tarafından taranan dergilerde 2 makalemiz yayınlanmıştır. Yine proje kapsamında üretilen malzemelerin analizleri neticesinde yazılan 3 makalemiz de şu an farklı dergilerde inceleme altındadır. Ulaşılan bu bilimsel sonuçlar da projemizin başarılı bir şekilde tamamlandığının bir göstergesidir.

KAYNAKLAR

Arda, L., Açıkgöz, M., Güngör, A. 2012. “Magnetic and Microstructure Properties of Ni-Doped ZnO Films and Powder by Sol–Gel Process”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 25, 2701-2705.

Arda, L., Acikgoz, M., Heiba, Z.K., Dogan, N., Akcan, D., Cakiroglu, O. 2013. “Synthesis, characterization and ESR studies of powder Zn0.95-xMg0.05AlxO (x=0, 0.01, 0.02, 0.05, and 0.1) nanocrystals”, Solid State Communications, 170, 14.

Arda, L., Ataoglu, S., Bulut, O. 2009. “Effect of Temperature and Film Thickness on Residual Stress and Texture of Re2O3 Buffer Layers for YBCO Coated Conductor”, IEEE Trans. Appl. Supercond., 19, 3, 3291-3294.

Asikuzun, E., Ozturk, O., Arda, L., Akcan, D., Senol, S.D., Terzioglu, C. 2015. “Preparation, structural and micromechanical properties of (Al/Mg) co-doped ZnO nanoparticles by sol–gel process”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26,147–8159.

Behan, A.J., Mokhtari, A., Blythe, H.J., Score, D., Xu, X.H, Neal, J.R., Gehring, G.A. 2008. “Two magnetic regimes in doped ZnO corresponding to a dilute magnetic semiconductor and a dilute magnetic insulator”, Physical Review Letters, 100,047206.

Caglar, M., Caglar, Y., Aksoy, S., Ilican, S. 2010. “Temperature dependence of the optical band gap and electrical conductivity of sol-gel derived undoped and Li-doped ZnO films”, Applied Surface Science, 256,4966-4971.

Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cubert, J., Ferrand, D. 2000. “Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors” Science, 287,1019-1022.

Fukumura, T., Zhengwu, Jin., Ohtomo, A., Koinuma, H., Kawasaki, M. 1999, “An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO”, Appl Phys Lett, 75,3366.

Heiba, Z.K., Arda, L., Mohammed Bakr, M., Mostafa Nasser, Y., Dogan, N. 2013. “Effect of Annealing Temperature on Structural and Magnetic Properties of Zn0.94Co0.05Cu0.01O”, J. Supercond. Nov. Magn., 10.1007/s10948-013-2197-1.

Jiles, D. C.1995. “Theory of the magnetomechanical effect”, J. Phys. D: Appl. Phys, 28, 1537-1546.

Kaplan, M., Çelik, Ö., Budak, S. 2011. “The effects of Co additions on the microstructure and conductivity properties of ZnO”, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS’11).

Kaspar, T.C., Droubay, T., Heald, S.M., Nachimuthu, P., Wang, C.M., Shutthanandan, V., Johnson, C.A., Gamelin, D.R., Chambers, S.A. 2008. “Lack of Ferromagnetism in n-Type Cobalt-Doped ZnO Epitaxial Nano thin films”, New J Phys, 10,055010.

Kilinc, N. Ozturk, S., Arda L., Altindal, A., Ozturk, Z. 2012. “Structural, electrical transport and NO2 sensing properties of Ydoped ZnO thin films”, J. Alloys and Compounds, 536, 138-144.

Kim, Y.M., Yoon, M., Park, I.-W., Park, Y.J., Lyou, Jong H. 2004. “Synthesis and magnetic properties of Zn1-xMnxO films prepared by the sol-gel method”, Solid State Com., 129, 175-178.

Nagar, S., Gupta, S.K., Chakrabarti, S. 2012.”Effect of phosphorus irradiation on the structural, electrical, and optical characteristics of ZnO thin films”, J. Luminescence, 132, 1089-1094.

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Morkoc, H. 2005 “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, Journal of Applied Physics, 98,041301.

Pei, G., Xia, C., Wu, F., Xu, J. 2009. “Absence of room-temperature ferromagnetism in Al-codoped $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ nanoparticles”, Journal of Alloys and Compounds, 467,539-542.

Rode, K., Anane A., Mattana R., Contour J.-P., Durand O. and Lebourgeois R. 2003. "Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO", J. Appl. Phys., 93, 10, 7676-7679.

Sablik, M. J., Kwun, H. and Burkhardt, G. L. 1987. “Model for the effect of tensile and compressive stress on ferromagnetic hysteresis”, J. Appl. Phys., 61, 8.

Sato, K., Katyama-Yoshida, H. 2002. “First principles materials design for semiconductor spintronics”, Semicond Sci Technol, 17,367.

Senol, S.D., Ozturk, O., Terzioğlu, C. 2015. “Effect of boron doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO nanoparticles produced by the hydrothermal method”, Ceramics International, 41,11194-11201.

Senguptaa, Joydip, Sahoob, R.K., Mukherjee, C.D. 2012. “Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol–gel derived ZnO and AZO thin films”, Materials Letters, 83, 84–87.

Tosun, M., Ataoglu, S., Arda, L., Ozturk, O., Asikuzun, E., Akcan, D., Cakiroglu, O. 2014. “Structural and mechanical properties of ZnMgO nanoparticles”, Materials Science and Engineering: A, 590,416-422.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. ÖZGÜR ÖZTÜRK
Proje No:	114F259
Proje Başlığı:	Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nadir Toprak Elementi Ve Geçiş Metali Katkılı Seyreltik Manyetik Yarı-İletken Nano Parçacık Ve Filmlerin Mikro-Yapı, Elektrik, Optik Ve Mikro-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	ŞÜKRÜ ÇELİK, LÜTFİ ARDA
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KASTAMONU Ü. FEN EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2014 - 01/10/2016
Onaylanan Bütçe:	81000.0
Harcanan Bütçe:	58500.0
Öz:	Çinko oksit (ZnO) dejenere bir yarıiletkendir ve geniş bir band aralığına (~3.3 eV), büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve görünür bölgede transparan özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, düz panel ekranlarda ve diğer opto-elektronik uygulamalarda geniş çapta kullanılması dikkat çekici bir konu olmasını sağlamıştır. ZnO` nun fiziksel özelliklerinin, farklı türlerdeki metalik iyonlarla katkılanması ile önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. ZnO Sn, Ga, In, Sn, Al, Sc ve Y gibi metalik iyonlarla katkılandığında n-tipi iletkenliği gelişirken, N ya da Sb ile katkılandığında p-tipi iletkenliği gelişmektedir. Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri ile katkılanan çinko oksitler seyreltik manyetik yarıiletkenler olarak isimlendirilmektedirler (DMS). ZnO? ya Fe, Cr, Co ve Ni gibi manyetik iyonlar katkılandığında ev sahibi malzemeye bir spin özelliği eklenir ve spintronik uygulamalarda bir potansiyel olarak kullanılan yarıiletkenler elde edilir. DMS` ler özellikle spintronikte gelecek vaad eden, transistor, sensor, spin temelli ışık yayan diyotlar, Dev Manyetik Direnç (GMR) ve Tünel Manyetik Direnç (TMR) aygıtlarda kullanılmaktadırlar. Bu manyetik malzemeler (DMS) elektron spinini manyetik alanla kontrol edebildiği için spintronik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. DMS? ler Zn1-xBxO (B=Co, Mn, Cr, Fe, Cu, Ni, Al, Mg vb.) veya Zn1-xRxO (R= La, Y, Er, Cd, Yb, Ce vb.) formülüne ve wurtzide yapısına sahip ferromanyetik yarıiletken malzemelerdir. Bu projede, sol-jel metoduyla öncelikle ZnO tabanlı (Zn1-xBx)O ikili ve (Zn1-x-yBxCy)O üçlü yapıya sahip seyreltik manyetik yarıiletken ince filmler ve nano parçacıklara farklı katkı oranlarında geçiş metali (Co, Cu, Cd vb.) ve nadir toprak elementi (La, Er, Yb vb.) katkılanması hedeflenmiştir. Farklı katkılarda üretilmiş olan geniş bant aralıklı seyreltik manyetik yarıiletkenlerin mikroyapı, elektrik, optik ve mikro mekanik özelliklerini detaylı bir şeklide analiz edilmiştir. (Zn1-xBx)O ve (Zn1-x- yBxCy)O yapısına sahip DMS? lerin bant aralığını değiştirerek bant aralığının yapılar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İlaveten katkı ile bulk DMS? lerin mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği belirlenmiş ve dolayısıyla ikili ve üçlü katkının Vickers mikro sertlik üzerindeki rolü araştırılarak ucuz, uzun ömürlü ve teknolojik uygulamalar açısından elverişli DMS malzemelerin üretimi gerçekleştirilecektir.
Anahtar Kelimeler:	Sol-Jel Metodu, Seyreltik Manyetik Yarıiletken, Vickers Mikrosertlik, XRD, SEM, EDS, AFM
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- High-quality c-axis oriented non-vacuum Er doped ZnO thin films (Makale - İndeskli Makale), 2- Preparation, Structural and Micromechanical Properties of (Al/Mg) co-Doped ZnO Nanoparticles by Sol-Gel Process (Makale - Diğer Hakemli Makale), 3- Microstructural and Optical properties of transition metal (Cu) doped ZnO diluted magnetic semiconductor nano thin films produced by sol gel method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TÜBİTAK