T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ÜRETİM KOŞULLARINDA SENTEZLENEN ZnFeO BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONUNUN DERLENMESİ

İbrahim Polat KÖLÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

İbrahim Polat KÖLÜK tarafından yapılan "Farklı Üretim Koşullarında sentezlenen ZnFeO bileşiklerinin Karakterizasyonunun Derlenmesi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM

Üye : Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Arzu EKİNCİ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 08/07/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının araştırılması planlanması ve yürütülmesinde her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen bilgilendirme ve yönlendirmeleriyle çalişmamin şekillenmesini sağlayan Sayın Hocam **Gülten KAVAK BALCI**'ya sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İbrahim Polat KÖLÜK

Diyarbakır 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR I

İÇİNDEKİLER II

ÖZET VI

ABSTRACT VIII

ÇİZELGE LİSTESİ IX

ŞEKİL LİSTESİ XI

KISALTMA VE SİMGELER XVI

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ÖZETLERİ 5

3. MATERYAL VE METOT 7

3.1 Katıların Özellikleri 7

3.1.1. Amorf Katılar 7

3.1.2. Kristal Katılar 7

3.2. Yarıiletkenler 8

3.2.1. Katkısız Yarıiletkenler 8

3.2.2 Katkılı Yarıiletkenler 9

3.2.2.1. N-Tip Safsızlık 9

3.2.2.2. P-Tip Safsızlık 10

3.3. Sıcaklığın Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etkisi 11

3.4. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri 12
3.4.1. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri 12
3.4.2. Yarıiletkenlerin Taşıyıcı Konsantrasyonu 13
3.4.2.1. Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu 13
3.4.2.2. Katkılı Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu 14
3.4.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri 15
3.5. Temel Soğurma Olayı 16
3.6 Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri 17
3.6.1. Doğrudan Bant Geçişi 17
3.6.2. Dolaylı (Indirect) Bant Geçişi 18
3.7. Manyetik Maddelerdeki Sistemlerin Özellikleri 19
3.7.1. Diamanyetizma 21
3.7.2. Ferromanyetizma 21
3.7.3. Antiferromanyetizma 22
3.7.4. Ferrimanyetizma 22
3.7.5. Paramanyetizma 23
3.8. Histerezis Eğrisi ve Manyetik Özellikler 24
3.9. Geçirgenlik 26
3.10. (ZNO) Çinko Oksit 27

3.11. Çinko Oksitin Özellikleri 28
3.11.1. ZnO'nun Kristal Yapısı 30
3.11.1.1. ZnFeO ve ZnO'nun Kristal Yapısı 30
3.11.2. Latis Parametreleri 31
3.12. Termal Özellikler 32
3.13. Stokiyometrik ve Stokiyometrik Olmayan Kusurlu Yapılar 33
3.14. Sol-Jel Metodu 35
3.15. Kullanılan Analiz Yöntemleri 35
3.15.1. Optik Soğurma 35
3.15.1.1. UV-Vis Spektrofotometreleri 35
3.15.1.2. İnce Filmlerde Kalınlık Hesabı 36
3.16. X-Işını Kırınımı ve Yansıması (XRD VE XRR) 37
3.17. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 39
3.18. Taramali Elektron Mikroskobu (SEM) 40
3.19. Miknatislanma Ölçümtekniği 41
3.20. Termal Analiz Yöntemleri 42
3.20.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) 42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 45
4.1 İnce Filmleri Hazırlanması 46
4.2 Elde Edilen İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri 47

4.2.1. Yapısal Özelliklerin XRD ile Tespit Edilmesi 47

4.3 Yüzeysel Analizlerin Afm İle Tespit Edilmesi 49

4.4 Optik Özelliklerin Uv-Vis Tekniği İle Tespit Edilmesi 52

4.5. DTA ve Gtanalizleri 59

4.6 Yapısal Analiz 60

4.7. Yüzey Morfolojisi ve Elemental Kompozisyonanalizi 61

4.8. Manyetik Analiz 64

4.9 M-H Histerezis Analiz Sonuçları 65

4.10. M-T Analiz Sonuçları 69

4.11. 1. /χ-T Analizsonuçları 70

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 73

5.1. X-Işını Difraksiyon Analizleri 73

5.2. Afm Analizleri 75

5.3. Uv-Vis Analizleri 76

5.4. Sem ve Eds Analiz Sonuçları 78

5.5. Manyetik Sonuçlar 78

6. KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 87

ÖZET

FARKLI ÜRETİM KOŞULLARINDA SENTEZLENEN ZnFeO BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONUNUN DERLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim Polat KÖLÜK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ
2019

60 MeV yüksek eksiton bağlama enerjisine ve 3,37 eV geniş band aralığına sahip olan çinko oksit (ZnO) yarı iletken malzemeler, optoelektronik adını verdiğimiz cihaz uygulamaları için literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Bu üstün elektriksel/optik özellikleri sebebiyle ZnO'nun fotodedektörler, lazer diyotlar ve LED' ler gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

ZnO ince filmlerin üretilmesi için sol-jel, sprey piroliz, buharlaştırma, atomik tabaka biriktirme, spin coating ve püskürtme gibi çeşitli teknikler kullanılır.

Bu derleme çalışması, sol-jel yöntemiyle hazırlamış, 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C sıcaklıklarında tavlanarak, taramalı elektron mikroskonu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak karakterize edilen ZnFeO nanoparçacıkların manyetik özellikleri güncel gelişmeler ışığında tartışılmıştır. Katkısız ve Fe katkılı ZnO'nun farklı oranlarda hazırlanmış olan ince filmlerinin optik, yapısal ve yüzey filmlerinin etkileri belirlenip yorumlanmıştır. X-ışını difraksiyon deseni sonuçlarından Fe katkılanması sonucu oluşan kristalin kalitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri ile yüzey pürüzlülüğü ve ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojisi hakkında yapılan çalişmalar incelenmiştir. Filmlerin yüzeyinin tekdüze yani homojen bir dağılıma sahip olduğu ve

arttırılan Fe katkısı ile taneciklerin büyüklüklerinde azalma eğilimi olduğu görülmektedir. 10-320 K aralığındaki olan yasak enerji değerleri 10K adımlarla sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca artan Fe katkısı ile yasak enerji aralığının azaldığı, ultraviyole ve görünür ışık (*UV-Vis*) soğurma spektroskopisi ölçümleri ile gözlemlenmiştir.

Ayrıca titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile sıcaklığın manyetik alana bağlı mıknatıslanmalarıyla ölçümleri araştırılmıştır. Bunun yanında sıcaklığın fonksiyonu olan sıfır manyetik alanda soğutma ölçüm sonuçları parçacık büyüklüğü ve parçacık morfolojisine göre yorumlar yer almaktadır.

Anahtar Kelimeler: ZnFeO, ZnO, Sol-jel yöntemi, İnce film, Optik ve manyetik özellikler, Fe katkılama, Tavlama, Termal buharlaştırma, XRD, SEM, ZFC, FC, VSM

ABSTRACT

ZnFeO SYNTHESIS IN DIFFERENT PRODUCTION CONDITIONS
COMPARISON OF CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS

DİCLE UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL APPLIED SCIENCES
PHYSICS DEPARTMENT

Zinc oxide (ZnO) semiconductor materials having a high excitatory bonding energy of 60 MeV and a wide band range of 3.37 eV have an important place in the literature for the device applications we call optoelectronics. Due to these superior electrical / optical properties, ZnO is used in many applications such as photodetectors, laser diodes and LEDs.

Various techniques such as sol-gel, spray pyrolysis, evaporation, atomic layer deposition, spin coating and spraying are used to produce ZnO thin films.

In this review, the magnetic properties of ZnFeO nanoparticles, which were prepared by sol-gel method, annealed at temperatures of 400, 450, 500, 550 and 600 oC, using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), were discussed in light of recent developments. The effects of optical, structural and surface films of thin films prepared in different ratios of ZnO with and without doped were determined and interpreted. From the X-ray diffraction pattern results, it was observed that the quality of the crystal formed by Fe addition decreased. In addition, atomic force microscopy (AFM) measurements and surface roughness and surface morphology of ZnO thin films were investigated. It is seen that the surface of the films has a uniform, ie homogeneous distribution and the tendency to decrease in the size of the particles with the increased Fe addition. It is seen that the forbidden energy values in the range of 10-320 K are calculated as a function of temperature in 10K steps. In addition, it was observed that ultraviolet and visible light (UV-Vis) absorption spectroscopy

measurements showed that the forbidden energy range decreased with increasing Fe contribution.

In addition, the measurements of temperature by magnetization due to magnetic field were investigated with vibrating sample magnetometer (VSM). Besides, the results of cooling measurement in zero magnetic field, which is the function of temperature, are interpreted according to particle size and particle morphology.

Keywords: ZnFeO, ZnO, Sol-gel method, Thin film, Optical and magnetic properties, Fe doping, Annealing, Thermal evaporation, XRD, SEM, ZFC, FC, VSM

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 3.1.	Kristal sistemin üç boyuttaki parametreleri	6
Çizelge 3.2.	Çinko oksitin fiziksel özellikleri	27
Çizelge 3.3.	Çinko oksit için u ve Latis parametreleri	30
Çizelge 4.1.	Ferrimanyetk malzemeleri de içeren ferromanyetik malzemelerin listesi	65
Çizelge 4.2.	Tavlama sıcaklığına bağlı M_s, M_r ve H_c değerleri verilmektedir	67
Çizelge 4.3.	Farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 C**)** ZnFeO nanoparçacıkların sıcaklık sabiti, curie sabiti ve etkin manyetik moment değerleri	70
Çizelge 5.1.	002' yönelim için hesaplanmış düzlemin ince filmlerin parametreleri	73
Çizelge 5.2.	%2, %4 ve %6 demir (Fe) katkılanmış çinko oksit (Fe: ZnO) ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmler için oluşturulan yasak enerji bant aralık değerlerine sıcaklığın etkisi	75

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 3.1.	Farklı sıcaklık değerlerindeki katkısız yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı a) T=0 K, b) T>0 K	7
Şekil 3.2.a)	n-tip yarıiletkenlerin kovalent bağ oluşturması b) n-tip yarıiletkenlerde enerji düzeyi	8
Şekil 3.3.a)	p-tip yarıiletkenlerde için kovalent bağ oluşturması, b) p-tip yarıiletkenlerde enerji düzeyi	8
Şekil 3.4.	p ve n tipi yarıiletkenlerde elektron, boşluk konsantrasyonu ve Fermi seviyesi	13
Şekil 3.5.	Alt ve üst band aralıklarındaki enerji	14
Şekil 3.6.	Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu	14
Şekil 3.7.	Doğrudan bant geçişleri	16
Şekil 3.8.	Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi	17
Şekil 3.9.	Ferromanyetikve ferrimanyetik maddeler için sıcaklıkla değişim (1/χ)-T grafiği	21
Şekil 3.10.	Tipik bir histerezis eğrisi	23
Şekil 3.11.	Birinci bölgedeki tipik bir histerisiz eğrisi	24
Şekil 3.12.	Birbirlerinden farklı iki madde için B/H eğrisi	25
Şekil 3.13.	Çinko oksitin kristal yapıların gösterimi a) kübik kayatuzu, (b) kübik çinko sülfit, (c) hekzagonal wurtzit yapı (siyah küreler O atomlarını, gri küreler ise Zn atomlarını göstermektedir)	28
Şekil 3.14.	Hegzagonal (Altıgen) wurtzite ZnFeO kristal yapısı	29

Şekil 3.15. XRD metodu ile çinko oksit kristalinin latis parametreleri 4.2K-296 K aralığındaki sıcak değişimi 31

Şekil 3.16. Eşit sayıdaki anyon ve katyonlu serbest elektronsuz stokiyometrik ZnO kristali 32

Şekil. 3.17. Çok sayıda ara bölgelerde Zn^{2+} atomu bulunduran ve stokiyometrik olmayan ZnO kristali 32

Şekil 3.18. Sol-jel metodu ve basamakları 34

Şekil 3.19. Döndürme metodu ile numune hazırlama projesinin aşamaları 35

Şekil 3.20. Bir UV-Vis spektrometresini oluşturan materyaller 35

Şekil 3.21. a. Yarıiletkenlerin ışık soğurmasını ölçen diyagram 36

Şekil 3.21.b Maksimum UV-Vis spektrumu noktaları 36

Şekil 3.22. X-ışınlarının kırınım oluşumunda katettiği mesafeler arasındaki fark 38

Şekil 3.23. XRD'nin çalışma mekanizması 39

Şekil 3.24. 200 nm'de ölçülmüş Fe katkılı ZnO nanofiberleri 41

Şekil 3.25 Diferansiyel termal analiz (DTA) sistemlerinin şematik diyagramı 43

Şekil 4.1. Çinko oksit (ZnO) ince film XRD görüntüsü 46

Şekil 4.2. %2 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü 47

Şekil 4.3. %4 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü 47

Şekil 4.4. %6 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü 47

Şekil 4.5. %8 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü 48

Şekil 4.6. %10 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü 48

Şekil 4.7. Katkısız ve demir (Fe) katkılı ince film XRD görüntüsü 48

Şekil 4.8. AFM mikroskobundaki ince filmleri a) Katkısız ZnO , b) %2 Fe katkılı ZnO, c) %4 Fe katkılı ZnO, d) %6 Fe katkılı ZnO, e) % 8 Fe katkılı ZnO, f) %10 Fe katkılı ZnO ince filmlerin görüntüsü 49

Şekil 4.9. Demir (Fe) katkılı çinko oksit (ZnO) ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü a) Katkısız ZnO, b) %2 Fe katkılı ZnO, c) %4 Fe katkılı ZnO, d) %6 Fe katkılı ZnO, e) % 8 Fe katkılı ZnO, f) %10 Fe katkılı ZnO ince filmlerin görüntüsü 50

Şekil 4.10. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 10K' deki soğurulma spektrumları 52

Şekil 4.11. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 80 K' deki soğurulma spektrumları 53

Şekil 4.12. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 160 K' deki soğurulma spektrumları 54

Şekil 4.13. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 240 K' deki soğurulma spektrumları 55

Şekil 4.14. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 320 K' deki soğurulma spektrumları 56

Şekil 4.15. Katkısız çinko oksit ince filmin yasak enerji band aralığındaki sıcaklık değişimleri 57

Şekil 4.16. ZnFeO için DTA ve TG eğrilerini göstermektedir 58

Şekil 4.17. 400- 600 ^{o}C aralığında tavlanmış ZnFeO nano parçacıklarının XRD desenleri görülmektedir. 59

Şekil 4.18. 400 ve 450 ^{o}C sıcaklıklarında tavlanmış ZnFeO örneklerine ait SEM ve EDX analizleri görülmektedir. 60

Şekil 4.19. 500 ve 550 ^{o}C sıcaklıklarında tavlanmış ZnFeO örneklerine ait SEM ve EDX analizleri görülmektedir. 61

Şekil 4.20. 600^{o}C sıcaklıkta tavlanmış ZnFeO örneğine ait SEM ve EDX analizleri görülmektedir. 62

Şekil 4.21. ±3 kOe Manyetik alan altında mıknatıslanma davranışları .. 63

Şekil 4.22. 300 K sıcaklığında Maksimum Manyetizasyon karşı sıcaklık grafiği 64

Şekil 4.23. Tüm ZnFeO örnekleri için ±6 kOe manyetik alan altında mıknatıslanma davranışları 66

Şekil 4.24. 10 K sıcaklığında Maksimum Manyetizasyon karşı sıcaklık grafiği 67

Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 C**)** ZnFeO nanoparçacıkların 500 kOe manyetik alan altında ZFC ve FC olarak Manyetizasyona karşı sıcaklık grafikleri 68

Şekil 4.26. ZnFeO örnekleri için 1/χ'ye karşı T grafikleri 69

Şekil 4.27. 400 ^{o}C de ZnFeO nanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği 71

Şekil4.28. 500 ^{o}C'de ZnFeO nanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği 71

Şekil 4.29. 550 ^{o}C'de ZnFeOnanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği 71

Şekil 4.30. 600 ^{o}C"de ZnFeO nanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği 71

KISALTMA VE SİMGELER

DTA	Diferansiyel Termal Analiz.
GTA	Termogravimetrik Analiz.
DMSs	Seyreltik manyetik yarı iletkenler
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	XRD
XRR	X-ışını yansıması
PLD	Darbeli Lazer Kaplama
VSM	Titreşen Örnek Manyetometresi
LP-MOCVD	Düşük basınç metal organik kimyasal buhar çökeltme
RF	Magnetron sputter
TEM	Transmiyon elektron mikroskobu
ZFC	Sıfır alanda soğutma
FC	Alanda soğutma
UV	Ultraviyole
LED	Işık yayan diyot
PVD	Fiziksel buhar kaplama
UV-VIS	Ultraviyole-VISIBLE (Mor ötesi görünür bölge)

ZnO	Çinko Oksit
ZnO: Fe	Demir katkılı ZnO
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Ge	Germanyum
Si	Silisyum
E_g	Enerji bandı
S	Spin açısal momentumu
T_N	Neel sıcaklığı
k_B	Bolzman sabiti
V	Hacim
C_p	Boşlukların kristalde bozunma sabiti
C_n	Elektronların kristalde bozunma sabiti
p	kristalin öz ağırlığı
m*	Etkin kütle
ϑ	Sesin kristalde yayılma hızıdır
M	Mıknatıslanma
H	Dış manyetik alan
C	Curie sabiti.
G_d	Gadalonyum.
ΔEMS	Manyetostatik enerji.
ΔEdw	Domain duvar enerjisi.
D_c	Kritik çap.
Keff	Anizotropi sabiti.
μ_0	Boşluğun geçirgenliği.

$\mathbf{M_s}$	Doyum manyetizasyonu.
$\boldsymbol{\kappa}$	Çiftleşme sabiti.
$\boldsymbol{\mu}$	Örneğin manyetik momenti.
$\boldsymbol{A}$	Salınımın genliği.
$\boldsymbol{\nu}$	Salınım frekansı
(hkl)	Düzlem indisleri
$\mathbf{*e_m}$	Elektronların etkin kütlesi
$\mathbf{*h_m}$	Boşlukların etkin kütlesi
°C	Santigrat biriminden sıcaklık
μ	Mobilite
$\boldsymbol{\mu_n}$	Eksi yük taşıyıcıların mobilitesi
$\boldsymbol{\mu_p}$	Artı yük taşıyıcıların mobilitesi
Å	Angstrom
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
c	Işık hızı
CVD	Kimyasal buhar kaplama
D	Düzlemler arası mesafe
DMS	Seyreltilmiş Yarı İletkenler
$\mathbf{E_f}$	Fermi seviyesi
Eg	Yasak eneri aralığı
$\mathbf{E_p}$	Fononun enerjisi
FWHM	Yarı Şiddet Genişliği
$\mathbf{g_e(}\boldsymbol{E}\mathbf{)}$	Elektronların durum yoğunlukları
$\mathbf{g_h(}\boldsymbol{E}\mathbf{)}$	Boşlukların durum yoğunlukları
h	Planck sabiti

I, I_o	Işık şiddeti
K	Kelvin sıcaklığ
M	Molarite veya molar
n_i	Katkısız yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu
n_n	Elektron yoğunluğu
n_p	Boşluk yoğunluğu
Ppm	Milyonda Bir Ölçek
d	Materyalin kalınlığı
T	Sıcaklık (Kelvin cinsinden)
α	Soğurma katsayısı
θ	Bragg Açısı
λ	Dalga boyu
σ	İletkenlik
υ	Frekans

1. GİRİŞ

Madde fiziğinin araştırma çeşitleri günümüz koşullarında ince yarıiletken teknolojisinin özelliklerinin belirlenip kullanılması önem taşımaktadır. Bu yarıiletkenler küçük hacimli hızlı ve daha birçok işleve sahiptirler. Periyodik cetvelin ikinci grubunda olan Zn ve altıncı gruptaki O elementi çinko oksit yarıiletken bileşiğini oluştururlar (Ueda ve ark. 2001). Bu bileşik 3.4 eV geniş bant aralığında bulunur ayrıca oldukça yüksek erime noktasına ve kırılma gerilimine sahiptir. Bu nedenle bilimsel çalışmalarda ve teknolojilerde önemlidir. ZnO bileşiği diğer yarı iletken bileşiklerine göre büyük enerjiye sahip elektron radyasyonunu karşısında yüksek direnç etkisi gösterdiklerinden dolayı atomik madde radyasyonunun fazla olduğu nükleer santraller ve uzay araştırmaları gibi alanlarda kullanılabilirler (Ateş ve ark. 1987). Yarıiletkenlerin manyetik ve optik alanlarda kullanılmaları açısından da günümüzde önemli bir yere sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca yüksek ekskiton enerjisine sahip olmaları nedeniyle de ışık üretme potansiyeli diğer pek çok yüksek enerjili yarı iletkenlerden fazladır. Bu sebeple lazerlerde, LED panellerinde ve gösterge panellerinde kullanımı oldukça yaygındır. Bunların dışında temel enerji kaynaklarından olan doğal gaz ve petrolün yakın gelecekte tükenmesinin muhtemel olması muadil olan enerji kaynaklarının araştırılması ve bulunması bir zorunluluk halini almıştır. Günei enerjisi gibi tükenmesi beklenmeyen enerji kaynağına, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş pilleri örnek gösterilebilir. İnce film araştırmalarının ve çalışmalarının hızlandırılmasının nedeni güneş pilleri olduğu söylenebilir. Güneş pilleri dar ve geniş optik filtrelerin üretiminde, düşük akım ve yüksek gerilim gibi gerilim düzenleyici uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Savunma sanayisinde kullanılan ısıl termal gece görüş sistemleri ve kamera düzeneklerinde de kullanılırlar (Tüzemen ve ark. 2000). Sonuç olarak teknolojideki ilerlemeler ve bilimin ilerlemesi yeni malzemelerin bulunmasını zorunlu kılmakta ve eldeki mevcut kaliteli malzemelerin gelişimine odaklanmamıza neden olmaktadır (Tozlu ve Kılınç 2011, 2006).

Yarıiletkenler elektriksel iletim özellikleri bakımından kristal kusurlara ve buna benzer küçük değişimlere karşı oldukça hassas yapıdadır. Farklı malzemelerde kullanılan yarıiletkenler, yüksek oranda elektrik özellikleri bakımından ortak özelliklere sahiptir (Örneğin: ömür süresi, özdirenç hareketlilik vb.). Ayrıca yapısal ve kimyasal olarak kusursuz sayılırlar (Yıldırım 2000).

Genel anlamda yarıiletken olan çinko blende yapı, wurtzite yapı, kaya tuzu ve kübik elmas yapı gibi dört temel kristal yapıdan birine sahiptir. Bu yapılar 2.-4. ve 3.-5. bileşenlerin birçoğu wurtzite yapısına benzer ve çok kristallidir. Yarıiletken malzemeler iletkenlik olarak bir iletken ve bir yalıtkan malzeme arasında bir iletkenliğe sahiptir. Silikon ve germanyum gibi çeşitli yarıiletken malzeme mevcuttur. Ancak elektronik malzeme yapımında en fazla silikon ve germanyum kullanılır. Germanyum ve Silikon atomları bağ yapabilen 4. grup elementi olup dört valans elektronuna sahiptir. Esasında slikon atomunun her bir elektronu başka bir slikon atomuyla kovalent bağ oluşturduğundan hareketsiz yapıdadır (Ateş 2000). Dolayısıyla bu madde bir yalıtkan özellik gösterir ve yapısında serbest elektron bulunmaz. Ancak oda sıcaklığındaki ısıl çalkalanma bir elektronun serbest kalmasına yetecek güce sahiptir. Yani bağlardan kopan bir elektron, maddenin kristal yüzeyi içerisinde dolaşarak elektriği iletebilmektedir. Elektronların belirttiğimiz gibi ısıl uyarılma şekli pozitif yüke sahip bir bölgenin oluşmasını sağlar bu oluşuma boşluk adı verilir. Bu boşluk silikon atomunu belirtir ki boşluk zaten hareketlidir ve elektriğin iletimine yardımcı olur. Boşluktaki hareket kademeli olarak tekerrür eder. Yani elektronun az olduğu bölgeye komşu slikon atomundan bir elektron gelir ve belirtilen elektronun bıraktığı boşluk pozitif olarak kalır. Ardından bu boşluğa yanındaki başka bir atomdan yeniden elektron atlayarak gelir ve bu böyle devam eder. Bu şekilde elektronların boşluk oluşturması ters yönde olacak şekilde devam edecektir (Tüzemen ve ark. 2000).

Bu çalışmada, ZnFeO çözeltilerinin sol-jel metoduyla nasıl hazırlandığı, ZnFeO nanoparçacıklarının neden belirli sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) tavlandığı, tavlama sıcaklıklarının yapısal ve manyetik özellikler üzerine olan etkileri X-ışınları (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak parçacık büyüklüğü ve kristal yapısının hangi yöntemlerle karakterize edildiği, titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile nanoparçacıkların sıcaklık ve manyetik alan bağımlı mıknatıslanmalarıyla ne amaçla ölçüldüğü, sıcaklığın fonksiyonu olarak sıfır manyetik alanda soğutma (ZFC) ve alanda soğutma (FC) ölçümleri hangi şartlarda planlandığı belirlenecek olup; yapı, parçacık büyüklüğü, parçacık morfolojisi ve nanoparçacıkların manyetik özellikleri farklı katkı oranlarında ve tavlama sıcaklık çalışmalarıyla ne alanda yapıldığı incelenecektir.

Bunun yanında, Sol jel metodu altında yer alan spin coating metoduyla, ince filmler ve katkısız ZnO'nun farklı oranlarda Fe katkılanarak ZnO ince filmlerinin optik, yapısal ve yüzey filmlerinin etkileri araştırılacak ve X-ışını difraksiyon deseni sonuçlarından Fe katkılanması sonucu oluşan kristalin kalitesinin ne ölçüde değiştiği incelenecektir. Ayrıca, AFM ölçümleri ile yüzey pürüzlülüğü ve ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojisi hakkında yapılan çalışmalar ve Fe katkısı ile yasak enerji aralığının UV-Vis soğurma ölçümleri irdelenecektir.

1. GİRİŞ

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Demir tabanlı çinko oksitlerin hem toz hem de ince filmlerinin bilimsel çalışmalar ve teknolojik uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Fe ve ZnO katkı oranlarına bağlı olarak ZnFeO nanoparçacıklarının sergilemiş olduğu farklı fiziksel özellikleri sayesinde bilim adamları için yeni uygulama alanları keşfinde heyecan uyandırmaktadır. Bu alandaki sayısız çalışmaların bazıları özetle verilmiştir.

A.Baranowska-Korczyc ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptığı çalışmada Fe katkılı ZnO nanofiberler hava ortamında elektrospin ve kalsinasyon ile elde edildi. Bu malzemelerin oda sıcaklığında yapısal ve ferromanyetik özellikleri incelenmiştir. Fe atomları ZnO yapısına nüfuz ettiğinde wurtzite kristal yapısının bozulmadığı gözlemlenmiştir (Korczyc ve ark. 2013). X-ışını kırınımı ölçümlerinden herhangi bir ikincil faz olmadığı saptanmıştır. Manyetik özelliklerin belirlenmesinde kristal çapının etkisi ortaya çıkarılmıştır (Baranowska ve ark. 2013).

S. Y. Seo, C. H. Kwak ve arkadaşlarının 2010 yılı çalışmalarında ZnFeO ince filmlerinin yapısal, manyetik ve optik özellikleri incelenmiştir (Growth 2010). Bu çalışmada ZnFeO ince filmleri safir alttaş üzerine radyo frekansı (RF) magnetron sputter tekniği ile kaplanmıştır. Film içinde Fe iyonlarının temel olarak Zn sitesi içinde yerleştiği incelenmiştir. 5-300 K aralığında, DC mıknatıslanma ölçümleri ferromanyetik özelliklerini ortaya çıkarmıştır. 15 K' de fotolüminians ölçümleri 3.35 eV enerjide keskin bir geçiş piki ile safsızlıktan kaynaklanan 2.45 eV da bir pik ortaya çıkmıştır.

D.Z. Shen, Q.J. Feng, B.H. Li, J.Y. Zhang ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışmalarda oda sıcaklığında termal oksidasyon yöntemi ile hazırlanmış ZnFeO ve ZnFeS ince filmlerinin ferromanyetik özellikleri incelenmiştir (Zhang 2008). Yapılan çalışmada ZnFeO ve ZnFeS ince filmleri c düzleminde safir olan alttaş üzerine kimyasal buhar yardımıyla organik ve metal kaplama teknolojisi kullanılarak kaplanmıştır. Alınan X-ışını ölçümlerinde optimum kaplama sıcaklığının 800 °C olduğu saptanmıştır. Yapıda Fe artışı ile birlikte d (002) yönelim uzunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarına göre yapıda Fe katkı oranı arttığında tanecik büyüklüğünde de artış gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığı üzerinde ZnFeO ince filmleri ferromanyetik özellik göstermektedir. Literatürde ZnO tabanlı çalışmalar oldukça önemli ve geniş bir çalışma alanıdır.

3. MATERYAL VE METOT

Temel Bilgiler

3.1 Katıların Özellikleri

Katı maddeler atomları arasında bulunan boşluğun yok denecek kadar az olduğu durumdur. Maddenin şekli, hacmi ve kütlesi bellidir. Bu durumlar dış etkiye maruz kalmadıkça değişmez. Katılar iki durumda bulunurlar. Bunlar amorf katılar ve kristal katılardır (Chen ve ark. 2006).

3.1.1. Amorf Katılar

Kararlı bir kristal yapı sergilemeyen atom veya moleküllere amorf katı denir. Plastik ve cam amorf katılara örnek gösterilebilir. Kristal olmayan katılara düzensiz yapılar ya da hiç bir ölçekte olmayan yapı denilir. En yakın komşu uzaklığının sabit oluşu düzenli yapının başlıca parametresidir (Chen ve ark. 2006).

3.1.2. Kristal Katılar

Kristal yapılar, moleküllerin, atomların ya da atom gruplarının düzenli olarak üç boyutta tekrar etmesi durumudur. Birbiriyle özdeş yapıtaşlarının ardarda eklenmesiyle kristal yapının kararlı bir ortamda büyüdüğü anlaşılır. Bu yapı atom grupları ya da sadece bir atom olur. Bu durumda kristal yapılara atomlardan oluşan üç boyutlu örgüler de denilebilir. Bütün kristallerin yapısı bir örgü ile şifrelenebilir. Örgü, uzaydaki noktalar dizisidir şeklinde tanımlanır (Chen ve ark. 2006).

Çizelge 3.1. Kristal sistemin üç boyuttaki parametreleri (Look 1999)

Sistem	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açıların Özellikleri
Triklinik	1(P)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2(P,C)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha=\gamma=90^o \neq \beta$
Ortorombik	4(P,C,F,I)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90^o$
Tetragonal	2(P,I)	$a_1= a_2 \neq a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90^o$
Kübik	3(P,I,F)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90^o$
Trigonal	1(P)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha=\beta=\gamma<120^o$, $\neq 90^o$
Hekzagonal	1(P)	$a_1= a_2 \neq a_3$ $\alpha=\beta=90^o$ $\gamma=120^o$

P, yalnızca köşelerindeki noktalarda molekül veya atom bulunduran örgü dizisidir ve basit bir yapıdır.

C, köşelerinde atomlar bulundurur. Ayrıca tavan ve taban merkezlerinde de atom barındıran bir örgüdür ve taban merkezlidir.

F, köşelerinde atomlar bulundurur. Ayrıca yüzey merkezlerinde de atomlar barındırır ve yüzey merkezlidir.

I, köşelerde atomlar bulundurur. Ayrıca merkezinde de atomlar barındıran bir örgüdür ve cisim merkezlidir.

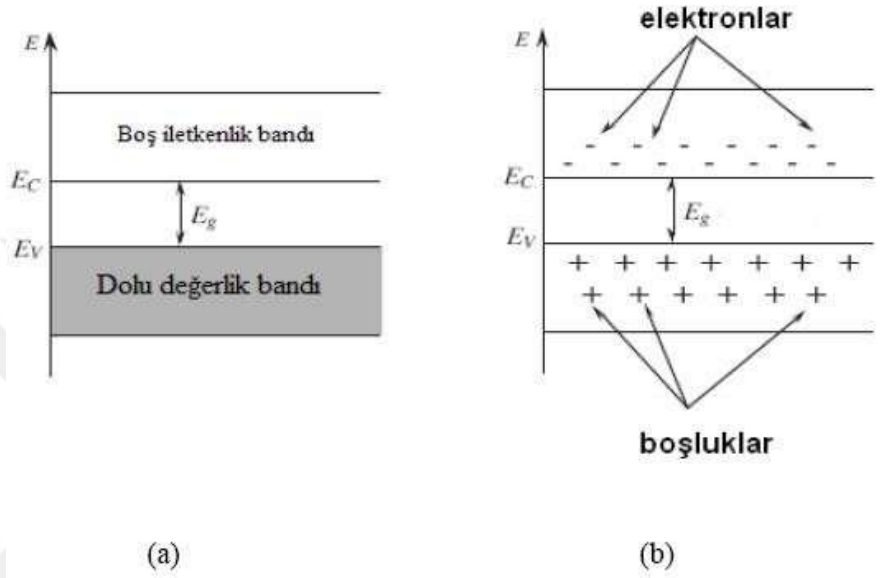
3.2. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, normal şartlar altında 10^9 ohm.cm ve $\rho=10^{-2}$ ohm.cm özdirenç değerlerine sahip materyallerdir (Chen 2006). Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri ısıl işlem, katkılandırma ve optiksel uyarılma gibi yöntemlerle değiştirilebilir. Bu sebeple yarıiletkenler sensor, dedektör, anahtar, transistor, diyot, termistör gibi çok sayıda aygıtın yapımında kullanılır (Liu ve ark 2012).

3.2.1. Katkısız Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde, iletkenlik bandı mutlak sıfır sıcaklığında (0 K' de) boştur. İletkenlik bandı yasak enerji bandı aracılığıyla değerlik bandından ayrılmıştır. Bu durumda 0 K sıcaklığında tam bir yalıtkan gibi davranan yarıiletkenler sıcaklığın artmasıyla elektronların ısıl enerjileri artar. Isıl enerjileri yasak enerji noktasına ulaştığı

zaman elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına doğru hareket ederler. Hareketleri sonrasında geride hole denilen boşluklar bırakırlar. Bu boşluğun değeri pozitif yüklü ve yeri değiştiren elektronlarla aynıdır. Değerlik bandında oluşan bu boşluk farklı olmayan bantta bulunan diğer elektronlarla işgal edilir. Elektronlar ve boşluk serbest taşımacılar şeklinde davranır ve elektriksel iletkenlik sağlanır.

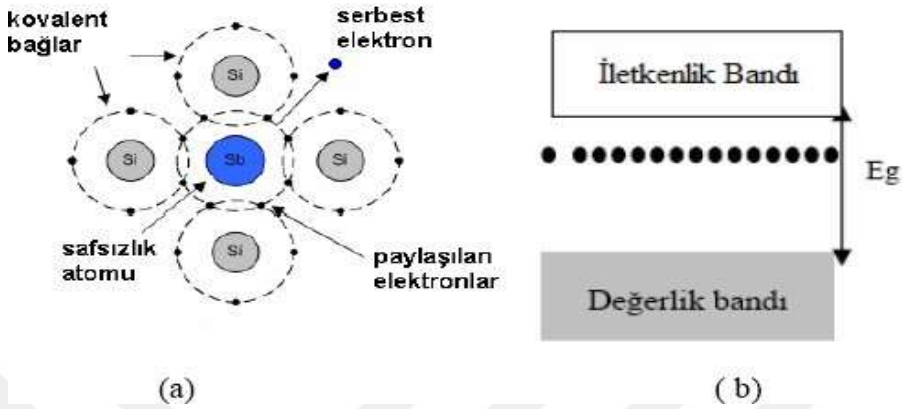


Şekil 3.1. Farklı sıcaklık değerlerindeki katkısız yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı a) T=0 K, b) T>0 K (Reynold 1969)

3.2.2 Katkılı Yarıiletkenler

3.2.2.1. N-Tip Safsızlık

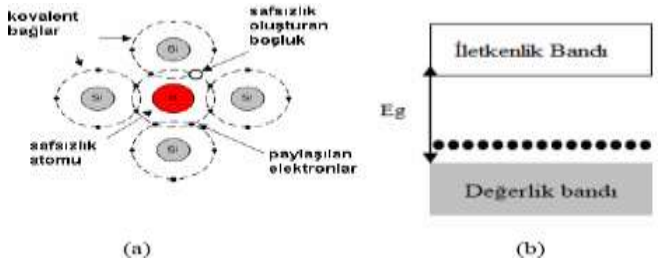
Beşinci grupta bulunan bir atomun kristal örgüsü içersindeki bir slikon atomuyla yer değiştirerek mevcut sisteme bir adet bağımsız elektron eklenmiş olur ki bu da elektronun kristal içerisinde dolaşmasına çok az bir ısıl çalkalanmaya gerek duyar. Bahsettiğimiz elektronun ayrılması sonucunda geride kalan 5. grup elementinin pozitif atomu boşluk görevi yapamaz. Çünkü elektronun oluştuğu kovalent bağlı bileşikte slikon bağından, bağımlı olmayan bir yere geçme eğilimi oldukça azdır. N tipi yarıiletkenlerde doping uygulanmış bir yarıiletken bağlı olmayan elektron içerdiğinden negatif tip yarıiletkenler de denir. Çünkü akımın başlıca taşıyıcıları elektronlardır. Bu tip yarıiletkenler pozitif boşluklar içerirler. Fakat sayıları elektronlara oranla çok azdır. Yani negatif bir yarıiletkenlerde ya da n tipi yarı iletkenlerde akımın azınlık taşıyıcıları boşluklardır.



Şekil 3.2.a) n-tip yarıiletkenlerin kovalent bağ oluşturması b) n-tip yarıiletkenlerde enerji düzeyi (Reynold 1969).

3.2.2.2. P-Tip Safsızlık

Silikon atomu 3. grup elementi olup üç valans elektronu bulunan atom tarafından doping uygulanması durumunda pozitif üç tip yarıiletken ve p tipi yarıiletken oluşur. Saf atomun boş olan orbitallerine komşu slikon atomlarından elektronların geçmesiyle pozitif yüklü boşluklar meydana gelir. Bundan dolayı 3. grup atomu pozitif yüklenir. Bu şekilde elektronların silikondan slikona doğru atlamasıyla devam ederek ilerler. Dolayısıyla çoğunluğu pozitif yüklü olan bir akım oluşur. Bu bilgi dâhilinde pozitif yüklü boşluklar elektronlardan daha hareketsiz olup n tipi yarıiletkenler p tipi yarı iletkenlere oranla daha güçlü iletkendirler denebilir (Miyake ve ark. 2000).



Şekil 3.3. a) p-tip yarıiletkenlerde için kovalent bağ oluşturması, b) p-tip yarıiletkenlerde enerji düzeyi (Miyake ve ark. 2000)

3.3. Sıcaklığın Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etkisi

Dış etkilerle yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları değiştirilebilir. Bu etkiler manyetik alan, basınç, sıcaklık, elektrik alan ya da kusurların konsantrasyonları şeklinde sıralanabilir. Sıcaklık arttıkça yasak enerji aralığı küçülür, kristal örgü genişler ve örgünün titreşimi artar. Tüm bunlar temel soğurma olayının yüksek dalga boyu tarafına gitmesine sebep olur. Ayrıca sıcaklıktaki yükseliş, kristalin içerisinde bulunan elektro-fonon etkileşmesini arttırır. Aşağıda yasak enerji bandında yaşanan termal değişim değerleri verilmiştir (Fornari ve ark. 1990).

$$\frac{\mathbf{dE_g}}{\mathbf{dT}} = \left(\frac{\mathbf{dE_g}}{\mathbf{dT}}\right)_{\mathbf{p}} + \left(\frac{\mathbf{dE_g}}{\mathbf{dT}}\right)_{\mathbf{e-f}} \tag{3.1}$$

Denklemi verilen eşitliğin sağ tarafında bulunan sabit basınç altındaki 1. terimde kristal örgünün değişmesiyle kristalde bozulma meydana gelir. Bu nedenle yasak enerji aralığı farklı değerlere sahip olabilir. 2. terimde ise fonon-elektron etkileşmesiyle sıcaklığın farklı değer aldığı belirtilmektedir.

Bu değişim,

$$\left(\frac{\mathbf{dE_g}}{\mathbf{dT}}\right)_{\mathbf{e-f}}\mathbf{c} = \frac{\mathbf{4k_B}}{\mathbf{9h^2m^*j^2}}[\mathbf{6p^{-4}V^2}]^{\frac{1}{3}}\left(\mathbf{m_n c_n^2} + \mathbf{m_p c_p^2}\right) \tag{3.2}$$

şeklindedir. Bu ifadedeki k_B Bolltzman sabiti olup, V ise hacmi temsil eder.

$$\left(\frac{\mathbf{dE_g}}{\mathbf{dT}}\right)_{\mathbf{p}} = \left(\pm\mathbf{c_n} \pm \mathbf{c_p}\right) \tag{3.3}$$

Buradaki c_n; elektronların bozunma sabitlerini, c_p ise boşluklarda bulunan kristalin bozunma sabitleridir.

$$c_{n,p}^2 = 7.2 \times 10^{-5} \frac{c}{\mu_{n,p}} \left(\frac{m^*}{m_{n,p}}\right)^{\frac{5}{2}} T^{\frac{-3}{2}} \tag{3.4}$$

$\mu_{n,p}$ boşluğun ve elektronların mobilitesini belirtirken

$$c = \rho\vartheta^2 \quad \text{ve} \tag{3.5}$$

$$\rho = mg/V \tag{3.6}$$

bağıntıları, kristalde bulunan öz ağırlığı; m^*, etkin olan kütleyi; ϑ, ise sesin kristalde olan yayılma hızını ifade eder.

3.4. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

3.4.1. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Iletkenlik (Ohm kanununa gore):

$$J = \sigma . E \tag{3.7}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n\frac{e^2}{m_e}\tau = n\mu e \tag{3.8}$$

Elektronların iletkenliğe katkısı:

$$\sigma_n = n_n \mu_n e \tag{3.9}$$

Hollerin (deşiklerin) katkısı:

$$\sigma_p = n_p \mu_p e \tag{3.10}$$

eşitlikleriyle verilir.

Boşluk ve electron miktarı saf yarıiletkenlerde aynıdır. Dolayısıyla değerlik elektron bandında bulunan her bir boşluk yalnızca bir tane elektronun iletkenlik bandını uyarmasıyla meydana gelir (Doğan 2001).

$$n_n = n_p \tag{3.11}$$

eşitliğine gore toplam iletkenlik;

$$\sigma = n_n(\mu_n + \mu_p)e \tag{3.12}$$

eşitliğiyle verilir.

Katkılı yarıiletkenlerde boşlukların ve elektronların sayısı eşit olmadığından elektriksel iletkenlik:

$$\sigma = (n_n \mu_n + n_p \mu_p)e \tag{3.13}$$

şeklindedir.

$n_n =$ Elektronun aktif yoğunluğu

$\mu_n =$ Negatif yükün taşıma mobilitesi

$n_p =$ Deşme yoğunluğu

$\mu_p =$ Pozitif yükün taşıma mobilitesi

3.4.2. Yarıiletkenlerin Taşıyıcı Konsantrasyonu

3.4.2.1. Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Boşluklar ve elektronlar yarıiletkenlerde serbest taşımacı yükler şeklinde bilinir.

Elektrik iletkenliği serbest yükler tarafından sağlanır. Katkı yapılmamış yarıiletkenlerde boşlukların ve hollerin sayısı eşittir (Liu ve ark. 2009).

İletkenlik bandında bulunan elektron konsantrasyonu:

$$n = 2\left(\frac{2\pi m^{*} keT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-(E_c - E_f)kT} \quad (3.14)$$

Değerlik bandındaki hollerin konsantrasyonu:

$$n = 2\left(\frac{2\pi m^{*} hkT}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-(E_f - E_\vartheta)kT} \quad (3.15)$$

şeklindedir.

Burada:

E_f = Fermi seviyesi

E_ϑ = üst sınır (valans bandı)

E_C = Alt sınır (iletkenlik bandı)

m_e^* = Etkin kütle (elektron)

m_h^* = Etkin kütle (boşluk)

Katkı yapılmamış bir yarıiletkenin n=p bağıntısından, 3.14 ve 3.15 deki bağıntıları eşitlersek Fermi seviyesi enerjisi;

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kTIn\frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (3.16)$$

şeklinde olacaktır.

Görüldüğü gibi E_F, etkin kütle ve T değerlerine bağlıdır.

$m_h^*=m_e^*$ olursa,

$$E_g/2 = E_F \quad (3.17)$$

olur (Kittel 1986).

Fermi seviyesi, katkısız yarıiletkenlerde yasak enerji (Eg) bant aralığında ortada bulunur.

Katkı yapılmamış bir yarıiletkenin taşıma yoğunluğu n_i ise;

$$n_i = 2\left(\frac{kT}{2\pi\eta}\right)^{3/2}\left(\frac{m_e^*}{m_h^*}\right)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (3.18)$$

şeklindedir. Boşlukların ve elektronların yoğunlukları katkısız yarıiletkenlerde:

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2m_e^*}{\eta^2}\right)^{3/2}(E - E_c)^{1/2}, E > E_c \quad (3.19)$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2m_h^*}{\eta^2}\right)^{3/2}(E_v - E)^{1/2}, E < E_v \quad (3.20)$$

şeklindedir.

3.4.2.2. Katkılı Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

N-tip bir malzemede electron yoğunluğu önemlidir. Bundan dolayı boşluklar azınlık taşıyıcılar, elektronlar ise çoğunluk taşıyıcılardır. Donor (verici) atomların iyonlaşma enerjisi düşük olup bütün donor atomlar iyonlaştığı zaman elektronlar iletkenlik bandına atlar. Bundan dolayı N_d=n olur (Liu ve ark 2009).

n-tip yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu:

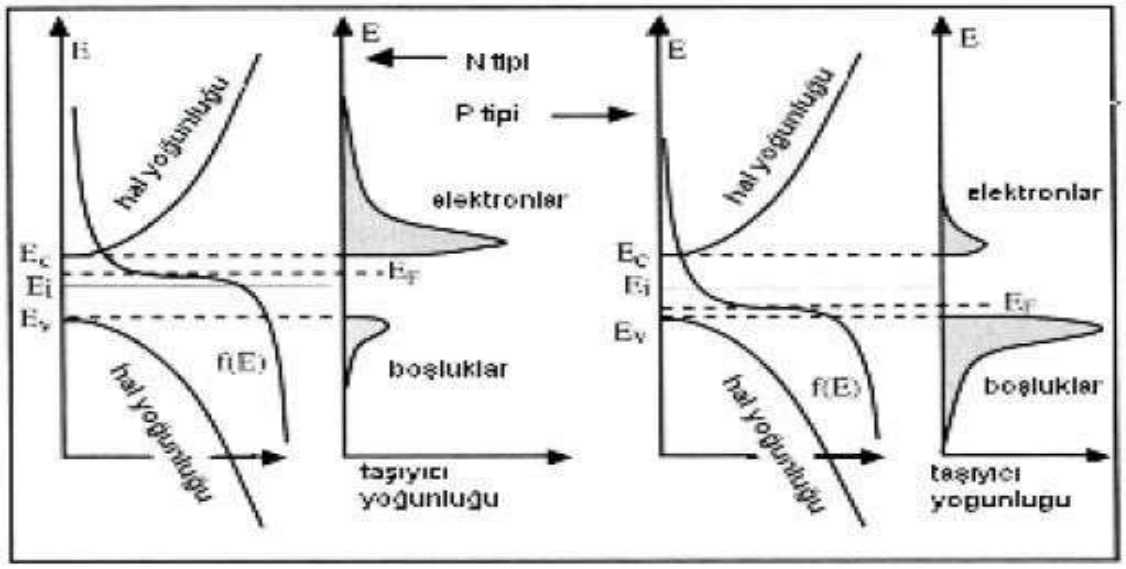
$$n = 2\left(\frac{kT}{2\pi\eta}\right)^{3/2}(m_e^*)^{3/2} \quad e^{(E_F - E_g)/kT} \quad (3.21)$$

şeklindedir.

p-tip yarıiletlerde çoğunluk taşıyıcıları boşluklardır. P-tip yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu;

$$p = 2\left(\frac{kT}{2\pi\eta}\right)^{3/2}(m_h^*)^{3/2} \quad e^{-E_F/kT} \quad (3.22)$$

şeklinde verilir.



Şekil 3.4. p ve n tipi yarıiletkenlerde elektron, boşluk konsantrasyonu ve Fermi seviyesi (Nian 2009)

3.4.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletkene foton gönderdiğimiz zaman fotonlarla atomların elektronları etkileşir. Bunun sonucunda yansıma, kırılma, geçirgenlik ve soğurma (absorption) gibi birtakım optiksel oluşumlar meydana gelebilir. Değerlik band aralığında bulunan elektronlar iletkenlik band aralığını optiksel ve termal şekilde uyarır. Burada esas olan gönderilmiş olan fotondaki enerjinin yasak enerji band enerjisine eşit veya büyük olmasıdır.

Fotonun dalga boyu λ ve frekansı υ ise;

Fotondaki enerji:

$E = hc / \lambda = h\upsilon$ şeklindedir ve bu fotoiletkenlik olarak adlandırılır.

Dalga boyunda bulunan ışık demeti boşlukları ve çok sayıda iletkenlik elektronunu oluşturur. Böylece önemli miktarda iletkenlik arttırılmış olur. Bu işlemin tersi de gerçekleşebilir. Yani iletkenlik bandındaki elektronlar değerlik bandındaki boşlukla birleşir ve enerjisini foton yayınımı şeklinde dışarı iletir. Bu, ışıma yapa yarıiletken lazerlerin ve diyotların temelinde meydana gelen olaylar dizisidir (Darshan 2006).

3.5. Temel Soğurma Olayı

Temel soğurma olayı bantdan banda geçişi temsil eder. Bu işlem valans band araıkğında bulunan elektronların, gelmekte olan ışının bir fotonunu soğurmasıyla iletkenlik bandına atlamasıdır. Ancak bu işlemde temel şart gelmekte olan fotonun enerjisinin yasak enerji band aralık değerinden büyük ya da bu değere eşit olmasıdır (Gürbulak 1986). Bu durum şekil 3.5' de gösterilmektedir.≥

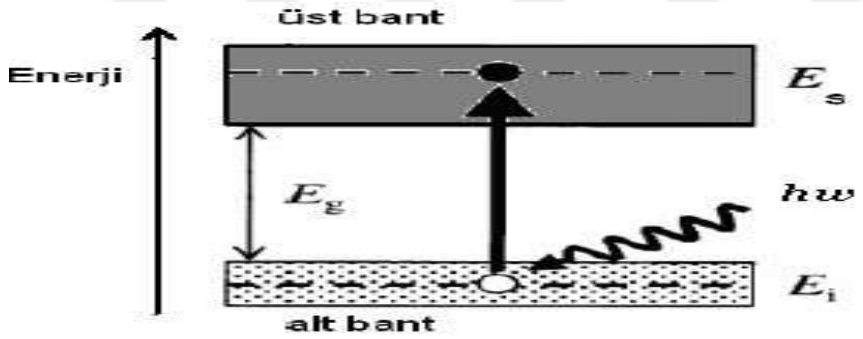
Gönderilen fotonun enerjisi (hυ), frekansı (υ) ise,

$E_g \leq h\upsilon$

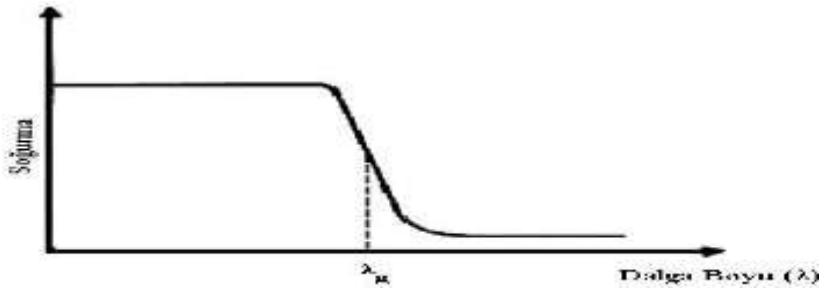
eşitliği ile verilir. Gönderilen fotonun dalga boyu (λ_g) ise,

$hc / E_g \geq \lambda_g$

bağıntısı ile verilir. Bağıntılarda Planck sabiti (h); ışık hızı (c); yasak enerji aralığı (Eg) ile belirtmektedir.



Şekil 3.5. Alt ve üst band aralıklarındaki enerji (Gürbulak 1987)



Şekil 3.6. Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu (Gürbulak 1987)

Yasak enerji aralığını geçmek için büyük dalga boylu ışınlar gerekli enerjiyi sağlayamadıklarından bu ışınlar yarıiletkenler için şeffaftır. Şekil 3.6'da görüldüğü üzere λ_g, kendisinden düşük enerjili ve daha yüksek dalga boylu ışınlarda soğurma yapmaz. Gelmekte olan ışının dalga boyu (λ_g) değerine geldiğinde soğurulma ani bir şekilde yükselir ve belirli bir değere geldiğinde ise değişmez. Yani büyük dalga boyuna sahip yarıiletken materyaller geçirgen bir özellik gösterirken λ_g dalga boyundan daha küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucudur. Temel soğurma sınırı bu iki bölgeyi ayıran sınırdır.

3.6 Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

3.6.1. Doğrudan Bant Geçişi

Valans band aralık değerinin maksimum ve iletkenlik band değerinin minimumu enerji düzeyine sahip momentum uzayında benzer k' ya sahip ise bu tip geçişler doğrudan bant geçişi olarak adlandırılır. GaAs, CdS ve ZnS gibi yarıiletkenler doğrudan bant yapısına sahiptirler.

Yarıiletkenlerde ilk durum enerjisi (E_i); son durum enerjisi (E_s) ise değerlik band aralığık değerinden iletkenlik band aralık değerine doğru hυ enerjili fotonlar soğurularak enerjinin korunumu yasasından,

$E_s = E_i + h\upsilon$

eşitliği yazılabilir (Göktaş 2013).

Parabolik bantlarda;

$$E_s - E_g = \frac{h^2k^2}{2m_e^*} \tag{3.23}$$

$$E_i = \frac{h^2k^2}{2m_h^*} \tag{3.24}$$

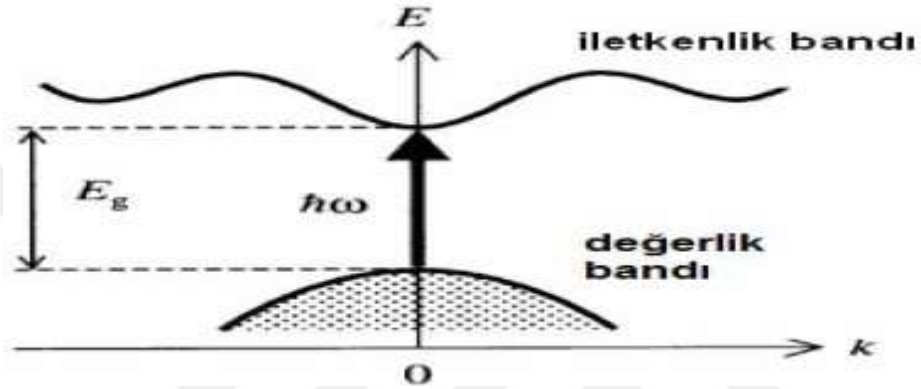
$$h\upsilon - E_g = \frac{h^2k^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{3.25}$$

şeklinde verilir.

Bir yarıiletken için bant aralıklı soğurulma katsayısı;

$$A^* \approx \frac{q^2\left(2\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)}{nch^2 m_e^*} \quad (3.26)$$

şeklindedir. Burada n, yasaklı ve direk geçişlerde 3/2 değerini alırken, izinli direk geçişlerde ise 1/2 değerlerini alır.



Şekil 3.7. Doğrudan bant geçişleri (Göktaş 2013)

3.6.2. Dolaylı (Indirect) Bant Geçişi

Valans bandının maksimumu ve iletkenlik band aralık değerinin minimum noktasında enerji düzeyine sahip momentum uzayında benzer k' ya sahip değil ise bu geçişler bant geçişi olarak isimlendirilir (Şekil 3.8). Elektron, iletkenlik band aralığına geçmek isterse momentum değerinin korunabilmesi amacıyla ya bir fonon salması ya da bir fotonu soğurması gerekir.

Bu band geçişleri,

Es=hυ Ep+Ei (fonon salınması durumunda)

Es Ei=hυ Ep (fonon soğurması durumunda)

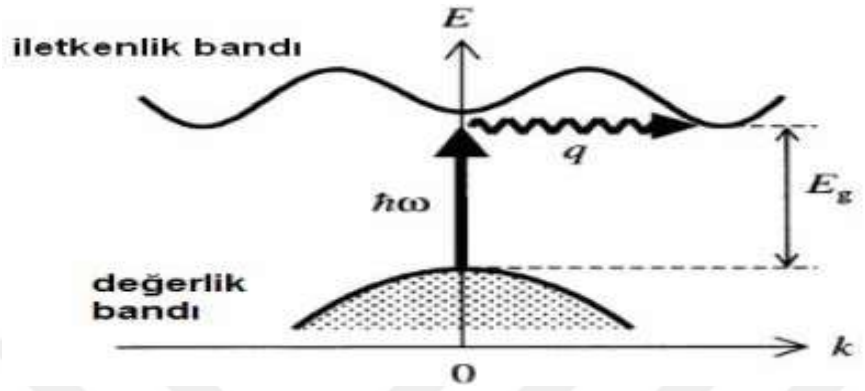
şeklindedir. Fononun enerjisi Ep'dir.

Geçiş sırasında fonon soğuruluyorsa, soğurma katsayısı: hυ>(Eg - Ep) olmak üzere;

$$\alpha_a = \frac{A(h\upsilon - E_g + E_p)^n}{\exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right] - 1} \quad (3.27)$$

Geçiş sırasında fonon salınıyorsa, soğurma katsayısı: hυ> (Eg + Ep) olur ve,

$\alpha_a = \frac{A(h\upsilon - E_g - E_p)^n}{1-\exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]}$ bağıntısı ile verilir. (3.28)



Şekil 3.8. Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi (Göktaş 2013)

3.7. Manyetik Maddelerdeki Sistemlerin Özellikleri

Maddelerin manyetik sistemleri ve manyetik dipol momentleri arasında çok keskin bir ilişki bulunur. Maddedeki mıknatıslanmışlık manyetik moment atomik iç akımlardan kaynaklanır. Bu akım elektronların eksenlerinde ve çekirdek etrafında; protonların ise sadece kendi ekseninde dönmesinden dolayı oluşur. Manyetik moment (μ) atomik teoriye göre üç kaynaktan meydana gelir;

1- Elektronlar eksenleri çevresinde dönmesiyle oluşan spin açısal momentumu [S]

2- Atomun dış katmanında bulunmakta olan elektronların, çekirdeğin etrafında dönmesiyle meydana gelen açısal momentum [L]

3- Uygulanmakta olan ve magnetik alandan oluşan katmansal açısal değişmeler.

Bir elektronun, manyetik momente olan yörüngesel katkısı o katmanın açısal momentumuyla doğru orantılıdır. Belirtilen bu oran $e/2m_e$ şeklinde olup elektronun kütlesine ve yüküne bağlıdır. Elektronun yükü negatif olduğundan dolayı **L** ve **μ** iki vektör birbirleri ile ters yönlüdür. Bir maddenin manyetik özellikleri, mevcut katıdaki manyetik dipol momentinin sıcaklığa ve dış alanla olan ilişkisindeki etkileşimlere ve bu etkileşimden kaynaklı uzaysal yönelimlerine bağlıdır. Tüm bu özellikler manyetik dipol momentlerinin genel davranışlarının maddeye dışardan uygulanan manyetik alanın ve sıcaklığın bir fonksiyonel türevi olduğunu belirtir.

Manyetik momentlerin hareketleri bir faz aralığı ile senkronize edilecek olursa, bu madde ne tür faz aralığında ise belirtilen o fazın en alttaki enerji basamağında olduğu anlaşılmalıdır. Ayrıca manyetik olan maddeler belirli faz değerinde olup manyetizasyon, elektriksel iletim, duygunluk oranı, ses iletilmesi gibi bir takım fiziksel değişimler o maddenin başka bir faz değerine geçtiğinin göstergesidir. Manyetik maddelerdeki faz değişmeleri ya da geçişleri belirli bir Tc değerine sahip olan kritik geçiş sıcaklığında karakterizasyonlaşır. Bu faz değerlerini sınıflandıracak olursak bu işlem χ duygunluk oranı dikkate alınarak yapılmalıdır.

Ortamdan ortama göre değişen manyetik duygunluk maddesel ortamın bir ölçüsüdür. Manyetik moment oluşturan atomlar manyetik alan ile aynı yönde ya da bu manyetik alana zıt yönlüdür. Bundan dolayı ya çekilir ya da itilirler. Bir maddenin duygunluğu manyometre adı verilen cihaz aracılığı ile ölçülerek manyetik maddenin hangi sınıfta olduğunu saptanabilir. Bu ölçümün sonucunda bulunan duygunluk işareti ve duygunluktaki büyüklük o maddenin hangi türden özellik gösterdiğini belirler. Mıknatıslanma vektörü yardımıyla maddedeki manyetik durum anlatılabilir. Birim hacimde bulunan net manyetik momente mıknatıslanma (M) denilir. Mıknatıslanma işareti ve büyüklüğü kadar H değeri de maddenin manyetik özelliklerini karakterize etmek için önemlidir (Pang ve ark. 2012). Manyetik sistemler, paramanyetik, antiferromanyetik, ferromanyetik, diamanyetik ve ferrimanyetik olarak sınıflandırılırlar. Bu kısımda manyetik maddelerde yapılan bu sınıflandırmanın temelinde olan kavramlar verilecektir.

3.7.1. Diamanyetizma

Net manyetik momente sahip olmayan birçok malzeme vardır. Bunun nedeni elektronik yapılarıdır. Bu malzemelerin mıknatıslanmasının sıfır olmasının nedeni her ne kadar katı ya da sıvı oluştursa bile dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulamasının olmayışıdır. Ancak az da olsa manyetik moment oluşursa bunun kaynağı dıştan manyetik alan uygulanmasıdır. Bu manyetik momenti indükleyen ise dışarıdan uygulanan manyetik alandır. İndüklenmiş manyetik moment, uygulanmış olan manyetik alanla ters yöndedir. Bundan dolayı manyetik alanla ters yönde bir mıknatıslanma meydana gelir. Böyle maddelere diamanyetik madde adı verilir. Dışarıdan uygulanan manyetik alanı hangi yönde olursa olsun diamanyetik maddeler bu alana zıt yönde mıknatıslanma özelliği gösterip alandaki zayıf tarafa yönelme eğilimi gösterirler. Uygulanan manyetik alan karşısında her madde atomlar ve moleküllerinden oluştuğundan esasında diamanyetiktir. Diamanyetizmayı bütün yörüngeleri dolu olan maddelerde görmemiz mümkündür (Toplan 1998).

3.7.2. Ferromanyetizma

Diprosyum, kobalt, godolinyum, nikel ve demir oldukça güçlü manyetik maddelerdir ve bu maddeler ferromanyetiktir. Bu ferromanyetik maddeler dışarıdan uygulanan zayıf olan manyetik alanda dahi spinleri paralel yönelmiş şekilde çalışmakta olan atomik dipol momentlere sahiptirler. Dışarıdan uygulanmakta olan manyetik alan değişirse ya da kaldırılırsa birbirlerine paralel yönelmiş dipol momentler konumlarını değiştirmezler. Bu durum dipol momentlerin birbirleriyle olan etkileşimlerinden ileri gelir. Bu etkileşimin nedeni kuantum mekaniksel etkileşimden kaynaklanır. Bu durum komşu dipol momentlerin paralel biçimde konumlanmasına izin verir. Ferromanyetik maddelere etki eden çekme kuvveti oldukça fazladır. Bundan dolayı paramanyetik ve diamanyetik maddelere etki eden çekim kuvveti, dışarıdan uygulanan alanın karesiyle doğru orantılı olmasına karşın ferromanyetik maddeler de manyetik alanın şiddetiyle orantılıdır. Bundan dolayı ferromanyetik maddeler diğer manyetik maddelere kıyasla dışarıdan uygulanan değişimlerden pek etkilenmezler (Toplan 1998).

3.7.3. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddeler ferromanyetik maddelerin tersi olarak adlandırılır. Antiferromanyetik maddelerde spinlerin yönelimi ters yönlüyken ferromanyetik maddeler aynı yönlüdür. Antiferromanyetizma Neel tarafından çıkarılmıştır. Bu maddelerin duygunluğu bütün sıcaklık değerlerinde pozitiftir ve oldukça küçüktür. Ancak sıcaklık değerleri düştükçe duygunluğu önce artar sonrasında ise $T=T_N$ olarak verilen Neel sıcaklık bağıntısında maksimum sıcaklık değerine geçip azalmaya başlar. Bu madde T_N Neel sıcaklık bağıntısındaki değerin altında ise antiferromanyetik, üzerinde ise paramanyetiktir. Antiferromanyetik maddelerde, T_N Neel sıcaklık değerinin altındaki sıcaklıkta birbirine zıt yönelen spinlerin eğilimleri, bu sıcaklık değer aralığındaki termal enerjiye kıyasla fazladır. Bu sebeple bu maddeleri, iki alt örgüden meydana gelen, ters yönde mıknatıslanmış ve iç içe girmiş maddeler şeklinde düşünebiliriz. Bu alt örgüleri kendi kendine mıknatıslanmış olan örgüler olarak görebiliriz. Yani antiferromanyetik maddedler kendiliğinden mıknatıslanmazlar (Turhan 2012).

3.7.4. Ferrimanyetizma

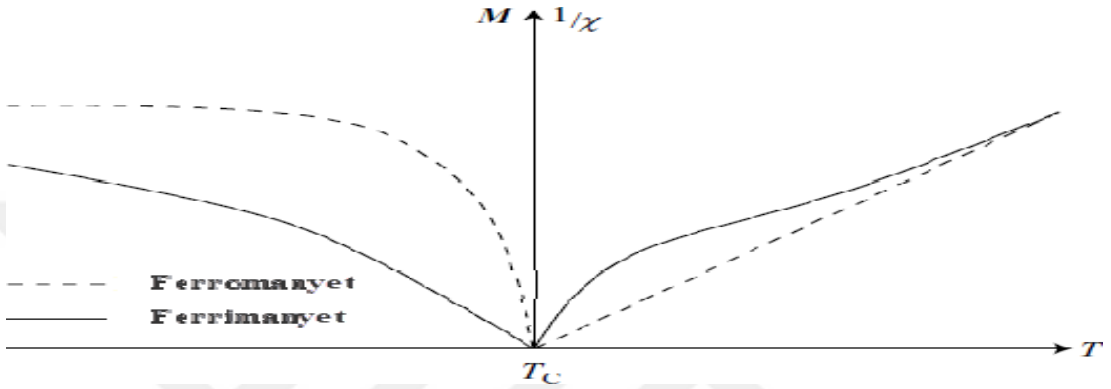
Ferrimanyetik maddeler kimyalarında farklı iki manyetik iyon bulundururlar. Bir takım seramik malzeme çeşitlerinde farklı tip iyonlar değişik manyetik olan momentlere içerir. Bu magnetik moment birbirlerine zıt ve paralel uzamış şekildedir. Bu momentlerin bileşkesi birbirlerine ters yönlü olan manyetik momentlerin farkıdır. Ferrimanyetik maddeler manyetik alan eşliğinde ferromanyetik maddelerle benzerlik gösterirler. Bir tür iç etkileşimle ferrimanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik maddeler şeklinde kendi içlerinde sıralanırlar. Manyetik dipol momentlerini paralel konumlandırmaya çalışan bu etkileşim, ferromanyetik maddelerde pozitif olmasına karşın antiferromanyetik ve ferrimanyetik maddelerde negatif haldedir (Toplan 1998).

Antiferromanyetik ve ferrimanyetik maddeler birbirlerine göre ters yönlü konumlanmış ve iç içe geçmiş manyetik dipol momentlere sahiptir. Ferrimanyetik olan maddelerde manyetik momentlerin boyutları farklı olduğundan dolayı ferromanyetik

maddeler gibi kendiliğinden oluşan mıknatıslanma özelliğine sahiptir. Buna karşın antiferromanyetik maddelerde böyle bir durum söz konusu değildir (Toplan 1998).

Antiferromanyetik, ferrimanyetik ve ferromanyetik maddelerde, her bir manyetik moment diğer bir manyetik momentten kaynaklanan bir alan görür.

Ferromanyetik ve ferrimanyetik maddelerin sıcaklık değişimlerine bağlı duygunluk grafikleri şekil 3.9' da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Ferromanyetikve ferrimanyetik maddeler için sıcaklıkla değişim (1/χ)-T grafiği (Scherrer 1998)

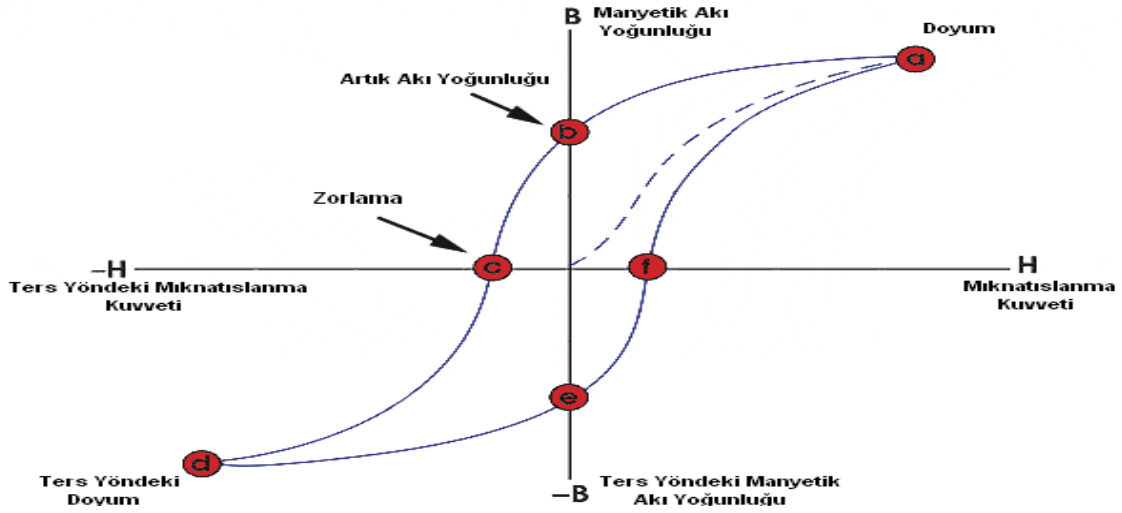
3.7.5. Paramanyetizma

Bulundukları malzemenin manyetik özelliklerine katkıda bulunan serbest elektronlar, bir ya da daha çok çiftlenmiş elektrona sahip moleküllerden oluşurlar ve kalıcı manyetik momentlere sahiptir. İçeriğinde bu tarz moleküller bulunduran bu maddelere manyetik alan uygulanmamışsa molekküllerin manyetik momentleri rastgele konumlanır ve mıknatıslanmasının vektörel şematiği sıfır olur. Çünkü birçok molekülün toplamı alınmaktadır. Fakat sisteme manyetik alan uygulandığında rastgele yönlerde konumlanmış olan dipol momentlerin yönleri değişim göstererek manyetik alanla aynı yönde olma eğilimi gösterirler. Ayrıca bu durumda dipollerin enerjisi düşer. Uygulanmakta olan manyetik alan geri çekilirse mıknatıslanma sıfır olacaktır. Böyle nitelikli maddelere paramanyetik madde adı verilir. Bu maddeler dış alanda uygulanan alanın daha fazla olduğu tarafa doğru yönelirler. Paramanyetik maddelerde manyetik alanın içine doğru çeken bir kuvvetin olduğu bilinir. Etkiyen bu kuvvetin büyüklüğü diamanyetik maddelere etkiyen kuvvetle hemen hemen aynıdır. Ancak paramanyetik maddelerdeki kuvvet sıcaklık azaldığında yükselir ve mutlak sıfır derecesinde maksimum değerlere ulaşır. Paramanyetik maddelerde mıknatıslanma manyetik alana

ve ortamdaki sıcaklık değerlerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu durum ilk olarak Pierre Curie tarafından gözlemlenmiş ve maddenin mıknatıslanma değişimlerinin mutlak sıcaklıkla ters; manyetik alanla doğru orantılı olduğu saptanmıştır. Curie yasasıyla verilen bu bağıntıyı; M=CH/T şeklinde formülüze edilmiştir. C, Curie sabitidir ve malzemeye has moleküllerin manyetik momentiyle ilişkilidir. Çok düşük sıcaklık değerlerinde veya çok yüksek manyetik alanlarda bütün moleküllerin mıknatıslanma konumları manyetik alanla aynı tarafa yönelir ve doyum değerine gelir. Böylece M ve H değerleri paramanyetik maddeye ters orantılı olur. Ayrıca manyetik maddelerin (ferrimanyetik ya da ferromanyetik) sıcaklık değerleri Curie'nin kritik sıcaklık noktasına geldiğinde veya bu sıcaklığı geçtiğinde paramanyetik madde konumuna ulaşır. Böylece manyetik olan faz geçişine işaret eder. Fe gibi atomların manyetik dipol momentleri Curie sıcaklık değerinin altında belirli şekilde paralel konumlandığı için ferromanyetiktir. Buna karşın geçiş sıcaklık değerinin üzerindeyse paramanyetik faz değerine sahip olurlar diyebiliriz (Tüzemen 2007).

3.8. Histerezis Eğrisi ve Manyetik Özellikler

Manyetik özellikler konusuyla ilgili histerezis eğrisi çalışılarak bir maddenin manyetikliği konusunda birçok bilgiye sahip olabiliriz. Histerezis eğrisi mıknatıslanma kuvveti (H) ile magnetik akı yoğunluğu (B) arasındaki bağlantıyı gösterir. Bu nedenle B-H eğrisi şeklinde de bilinmektedir (Zhao ve ark. 2006). Karekterizasyonik bir histerezis eğrisinden elde edilecek parametreler şekildeki gibidir.



Şekil 3.10. Tipik bir histerezis eğrisi (Zhao 2006)

Bu eğri manyetik akının ölçüm değerlerin sonuçlarıyla elde edilmiştir ve ferromanyetik bir maddede mıknatıslanmanın değiştiğini ifade etmektedir. İlk olarak mıknatıslanmaya maruz kalmamış veya diyamanyetik özelliklere dönüşmemiş ferromanyetik maddede H değeri yükselirken kesikli çizgiyle belirlenmiş yolu 'a' noktasına kadar izler. Bu kısımda yaklaşık olarak bütün manyetik bölgeler (domain) manyetik alan tarafında konumlanmıştır ve yükselmekte olan manyetik alan ve manyetik akıda çok az bir yükselme görülmektedir. Daha sonrasında maddede manyetik doyum değerleri görülür. Mıknatıslanma (H) sıfır noktasına doğru düşerken eğri a' konumundan b' konumuna haraket eder. Böylece manyetik alan sıfır olur. Ancak ortamda halen manyetik akı olduğuna vardır. Şekil 3.10'da remanence denilen ve retentivity (kalıcı mıknatıslık) olarak da bilinen B noktasını belirtmektedir. Böyle bir durumda birtakım domainler (bölge) alandan kaynaklı sapma görülürken bazılarında ise manyetik alan tarafında dizilmeler görülür. Manyetik alan kuvveti terslendirdiğinde indiksiyon akım değerleri sıfır olan 'c' noktasına doğru ilerler. Bu nokta Hc olarak sembolize edilir ve buna zorlayıcı alanın değeri denir. Buradaki manyetik alan değerleri, maddenin içerisinde bulunan manyetik alandaki dipol momentleri döndürüp manyetik indiksiyon değerini sıfır durumuna getirir. Madde tekrardan zıt taraftaki mıknatıslanma durumuna yaklaşırken, manyetik alan negatif tarafa doğru artar (d noktası). Sonrasında azalmakta olan mıknatıslanma (H) değeri ve eğri e konumuna gelir. Buradaki indüksıyon değeri pozitif olan kısma yönelmiş değer ile eşdeğerdir. Eğri artmakta olan manyetik alan ile birlikte daha önce izlediği yolu tekrar izlemeden 'f' noktasından

geçmek için 'a' noktasına giderek döngüsünü tamamlamış olur (Zhao ve ark. 2006).

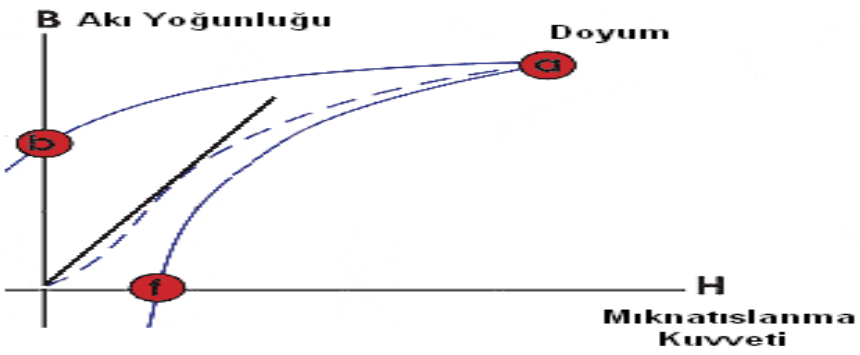
3.9. Geçirgenlik

Geçirgenlik maddelerin içerisinde bulunan manyetik akımın rahatça yerleşebildiğini gösteren bir özelliktir.

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{3.29}$$

eşitliğiyle gösterilir (Göktaş 2013).

Dikkat edecek olursak bu eşitlik histerezis eğrisindeki herhangi bir noktasında bulunan eğimi betimler.



Şekil 3.11. Birinci bölgedeki tipik bir histerisiz eğrisi (Paraguay 2000)

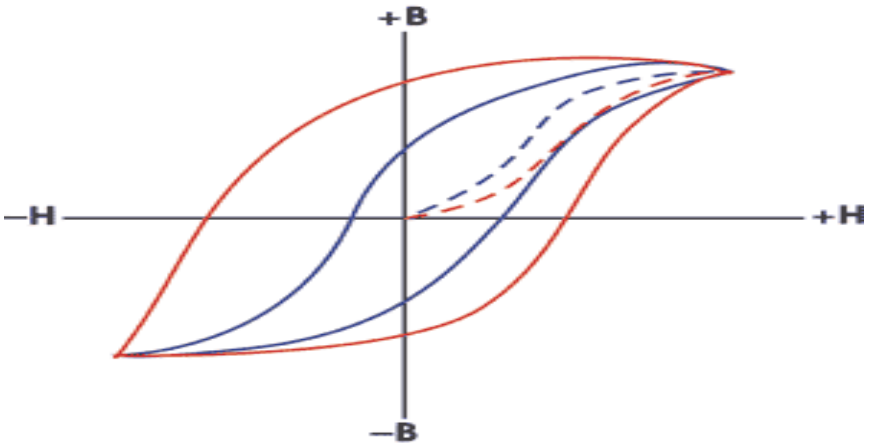
Maksimum geçirgenlik henüz manyetizeye maruz kalmamış B/H histerezis eğrisindeki en büyük eğim noktasıdır. Bu noktanın önemi orijinden eğimsiz bir doğru olarak ve histerezis eğrisine teğet olmasıdır. Bağıl geçirgenlik ise havanın madde geçirgenliğine oranıdır.

$\mu_{bağıl} = \mu_{materyal}/\mu_{hava}$ eşitliğiyle betimlenir.

Bu eşitlikteki havanın değeri ,

μ_{hava}=1.256X10^{-6} H/m'dır.

B/H eğrisindeki manyetik etkiye maruz kalmış madde hakkındaki bilgi yelpazesi oldukça geniştir. Birbirlerinden farklı iki madde ile ilgili B/H eğrisi aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 3.12. Birbirlerinden farklı iki madde için B/H eğrisi (Paraguay 2000)

Geniş olarak nitelendirilen B/H eğrisine olan sahip madde:

- Düşük olan geçirgenlik değerine
- Kalıcı ve yüksek mıknatıslanmaya
- Yüksek ve zorlayıcı alana sahiptir.

Dar olarak nitelendirilen B/H eğrisine sahip olan madde:

- Yüksek geçirgenlik değerine
- Kalıcı ve düşük mıknatıslanmaya
-Düşük ve zorlayıcı alana sahiptir.

3.10. (ZnO) Çinko Oksit

ZnO ince filmleri günümüzde artan öneme sahiptir. Bu önemin en büyük etkeni sahip olduğu 60 MeV olan eksiton bağlanma enerjisi ve 3.37 eV olan doğrudan geçişe izin veren yasak enerji bant aralığıdır (Reyes ve ark. 2011).

Çinko oksitin fotoelektrik uygulamalarda GaN (21MeV)'den büyük, eksiton bağlanma enerjisin yüksek ve tek kristal kullanılabilirliği olduğu için tercih edilmektedir (Nomoto ve Miyake 2001,2000).

Çinko oksit, direkt geçiş yasak enerji aralığı, yüksek bağlanma enerjisi, varistör, fotokondüktor, ince film transistor ve gaz sensörü için teknolojik faaliyete sahip bir tabaka niteliğinde olduğundan ekonomik pazarda ilgi görmektedir (Lin ve ark. 2011).

Çinko oksit optiksel nicelikleri; iletkenliklerindeki büyüklük, sıvı ortamındaki ekran faaliyetleri ve güneş enerjisiyle aktifleşen hücreleri ozellıkleri, yüksek iletkenlikleri ve sıvı krıstal olan ekran uygulamaları ile güneş hücreleridir (Hirahara ve ark. 2011).

Özellikleriyle ön plana çıkan ZnO filmlerinin büyütülebilmesi için 700 °C olan sıcaklık değerine ya da daha düşük bir değere ihtiyaç vardır. Yoğun yakın bant kenarı eksitonik yayınımına izin verilebilmesi için oda sıcaklığında değeri 60 MeV ya da daha düşük olan bir bağlanma enerjisine gereksinim vardır. Çünkü bu değer termal enerji değerinden k_BT=25 MeV olan oda sıcaklığından 2.4 kez daha küçüktü (Özgür ve ark. 2005).

Yapılan bir takım deneysel uygulamalar çinko oksitin uzay faaliyetleri için uygunluğunu kanıtlamıştır. Bu da ZnO'yu diğer yarıiletkenlerden ayıran özellikler arasında olduğu ispatlanmıştır (Look ve ark. 1999).

3.11. Çinko Oksitin Özellikleri

Oda sıcaklığında rengi beyaz olan katkısız ZnO' nun sıcaklığı 300°C değerine kadar ısıl işleme tabi tutulursa rengi sarı halini alır. Ayrıca çinko oksit farklı sıcaklıklarda ısıl işleme bırakılırsa rengi kırmızı, yesil, sarı ya da kahverengiye dönebilir. ZnO' nun ayrı renklere dönüşmesi kristalize yapısında bulunan boşlukların %0.03-%0.02 oranlarında olmasıdır (Toplan 1998).

Çizelge 3.2. Çinko oksitin fiziksel özellikleri (Steıner ve ark. 2003)

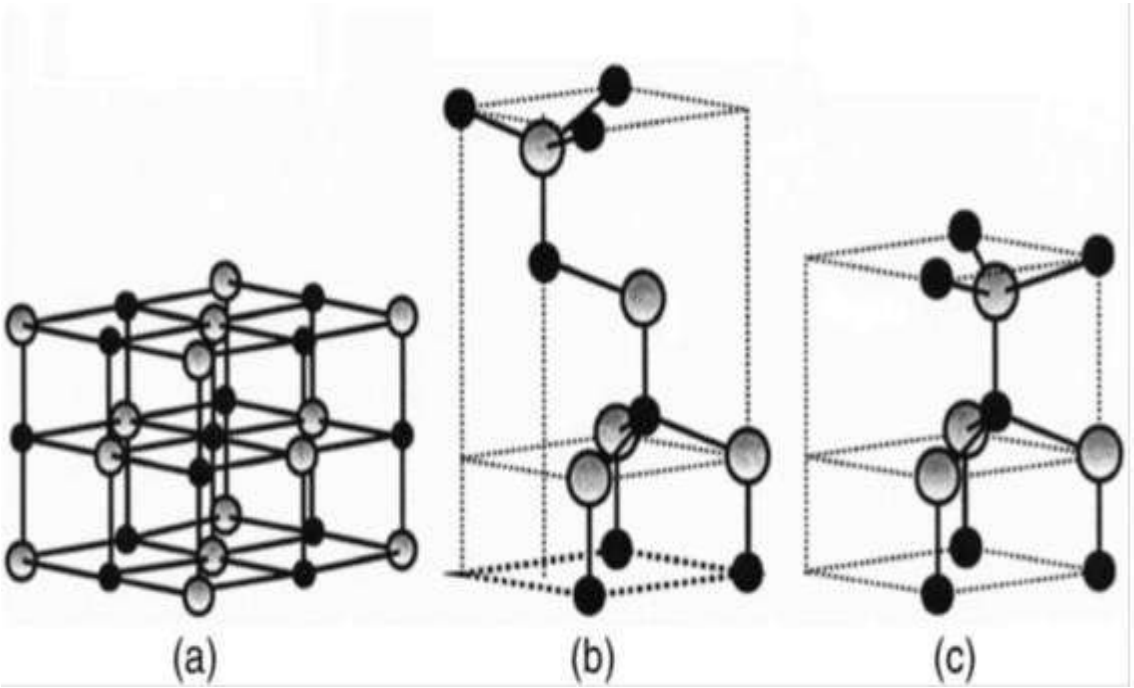
Latis sıcaklığı (T = 300 K)	
Ao	0.32469 nm
Co	0.52069 nm
Konsantrasyon	5.606 g/cm^3
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8.66
Enerji boşluğu	3.4 eV
Taşıyıcı yoğunluğu	10^6cm^{-3}
Uyarma enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0.24
Elektron haraketliliği (T = 300 K)	200 cm^2/V.s
Etkın boşluk kütlesi	0.59
Boşluk haraketliliği (T = 300 K)	5 - 50 cm^2/V.s

Kimyasal sensör çalışmaları ve band aralığı yapısında bulunan taşıma yoğunluğundaki tanecik yüzey nicelikleriyle büyük oranda etkilerinin olduğu ıspatlanmıştır. Böylece ZnO numunelerinin kimyasal ve fiziksel niceliklerinimn pekiştirilmesi sonraki çalışmalarda kullanılması bakımından önemlidir (Fan ve ark. 2005).

3.11.1. ZnO'nun Kristal Yapısı

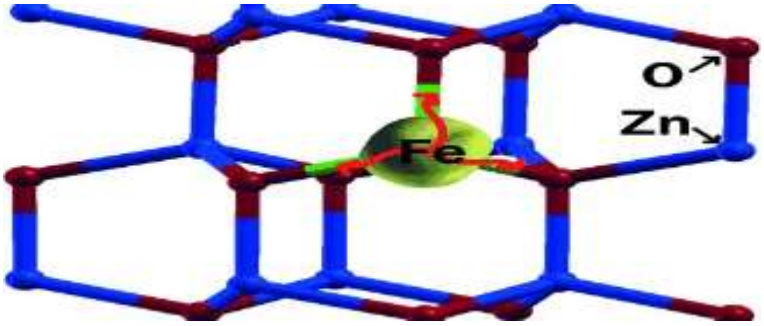
3.11.1.1. ZnFeO ve ZnO'nun Kristal Yapısı

ZnO bileşiğinin iyoniklik karakteri iyonik ve kovalent yarı iletkenler arasında olan ve periyodik cetvelin IV ve II gruplarında bulunan yarıiletken bileşiğidir. ZnO bileşiğinin kristal yapısı hegzagonal yapıdaki gibi sıkı pakettir. Altıgen yapıdaki örgüsel parametreler a = b = 90; γ= 120; a = b ≠c şeklinde gösterilmektedir (Erkoç 2007).



Şekil 3.13. Çinko oksitin kristal yapıların gösterimi a) kübik kayatuzu, (b) kübik çinko sülfit, (c) hekzagonal wurtzit yapı (siyah küreler O atomlarını, gri küreler ise Zn atomlarını göstermektedir) (Özgür ve ark. 2005)

Şekil 3.14'de II ve IV. grupta bulunan ve ikili halde olan birçok yarıiletken dört yüzlü tedrahedronun köşelerinde bulunan dört adet katyon tarafından sarılmış altıgen hegzogonal veya kübik zinc-blende şeklindedir. Bu kordinasyon tetrahedral yapı sp^3şeklindeki kovalent bağlanmanın sonucudur. Bundan dolayı böyle malzemeler iyonik karakterdedir. Ayrıca ZnO bileşiğinin kristal yapısı rolsalt, wurtzit ve zink-blend yapıdadır. Bu koşullarda dengeli termodinamiksel faz wurtzit yapıdadır.



Şekil 3.14. Hegzagonal (Altıgen) wurtzite ZnFeO kristal yapısı (Reynolds 1969)

3.11.2. Latis Parametreleri

Yarıiletken özelliklere sahip latis parametreleri şu faktörlere bağlıdır:

1.Elektronlarca işgale uğramış iletkenlik bandında bulunan serbest elektron konsantrasyonundaki hareketlilik ve iletkenlik bandının bozulma potansiyeli

2.Asıl atomla yerdeğiştirme, kusur konsantrasyonu ve yabancı atom ile birlikte iyon yarıçaplarında oluşan fark

3. Sıcaklık

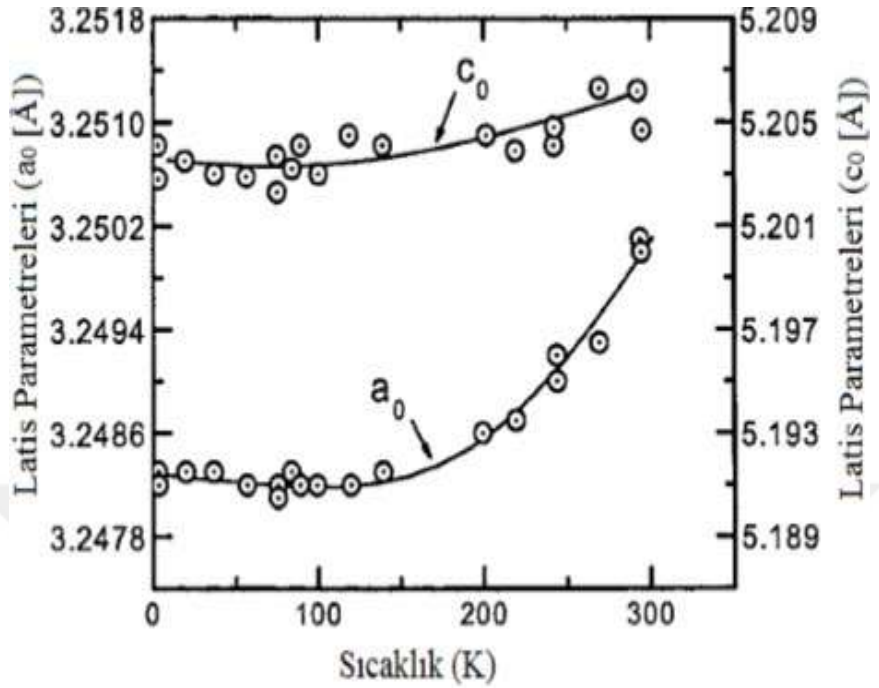
4.Gerilme. Latis parametreleri kristal materyal grubundadır. Bundan dolayı bond yöntemiyle asimetrik ve simetrik yansımalar X-ışını yöntemiyle çözünürlüğü yüksek şekilde ölçülebilir.

Çizelge 3.3. Çinko oksit için u ve Latis parametreleri (Reynolds and Collins 1969)

a (Å)	*c* (Å)	*c/a*	*u*
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
3.286	5.241	1.595	0.383
3.2498	5.2066	1.6021	
3.2475	5.2075	1.6035	
3.2497	5.206	1.602	
		1.593	0.3856
		1.600	0.383

3.12. Termal Özellikler

Yarıiletkenlerin latis parametreler sıcaklığa bağlıdır. Bu parametreler termal-genişleme sabiti ile ifade edilen Δc/c veya αc ve Δa/a veya αa şeklindedir. Bu oran serbest taşıyıcı konsantrasyonu, stokiyometrik kusurlar ve termal-genişleme sabitini etkiler (Rebeer 1970). ZnO kristalinin 4.2-296 K aralığında sıcaklığa bağlılığı X-ışını toz kırınım yöntemi kullanarak incelenmiş olup şekil 3.15.' de verilmiştir.

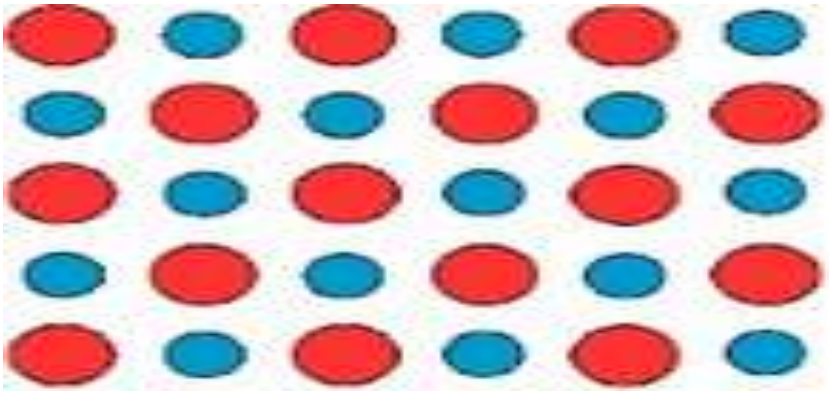


Şekil 3.15. XRD metodu ile çinko oksit kristalinin latis parametreleri 4.2K-296 K aralığındaki sıcak değişimi (Reber 1970)

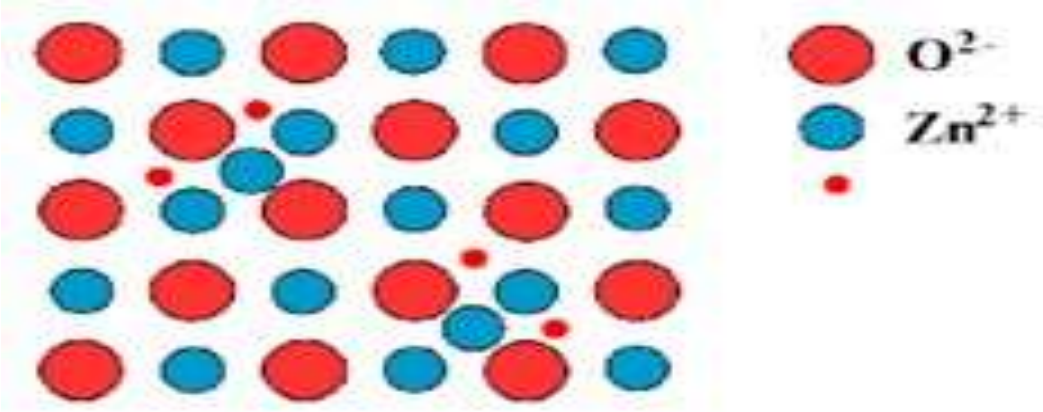
Elektronik ortamdaki ısısal iletkenlik serbestlik derecesi titreşim ve dönme ile değişkenlik gösterir. Numunelerin yüksek güç ve sıcaklık değerlerinde kullanılması günümüz ekonomi piyasası için önem ara etmektedir (Tüzemen 2007).

3.13. Stokiyometrik ve Stokiyometrik Olmayan Kusurlu Yapılar

Bileşik halindeki Stokiyometrik maddelerin kimyasal formülleri tamsayı ile ifade edilir. Örneğin CaF_2 molekül bileşiğinde iki adet Flor atomuna karşılık bir adet kalsiyum atomu bulunur. Buna benzer şekilde ZnO bileşiğini incelersek her oksijen atomuna karşılık bir o kadar da çinko atomu kristalimiz stokiyometrik olacaktır. Oksijen ve çinko atomlarımız eşit sayıdadır ve nötürdür.



Şekil 3.16. Eşit sayıdaki anyon ve katyonlu serbest elektronsuz stokiyometrik ZnO kristali (Chen 2009)



Şekil. 3.17. Çok sayıda ara bölgelerde Zn^{2+} atomu bulunduran ve stokiyometrik olmayan ZnO kristali (Chen 2009)

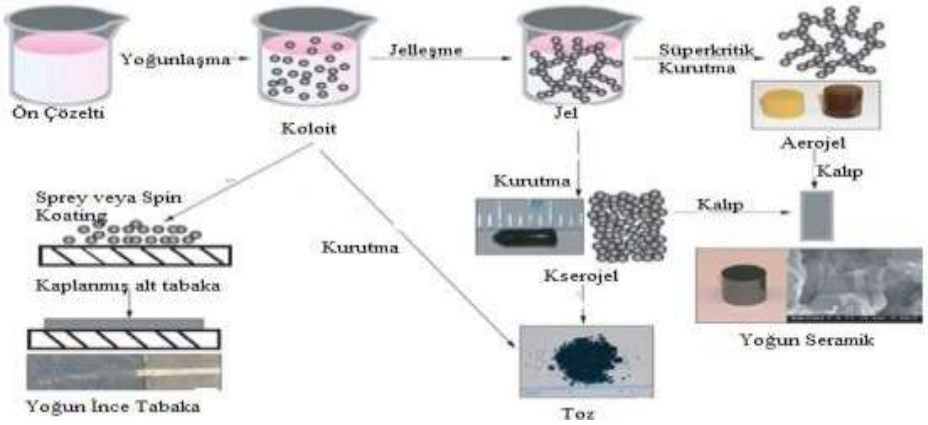
Stokiyometrik olmayan yapı, ZnO bileşiğinin içeriğinde bulunan stokiyometri dışı Zn fazlalığından ibarettir. Ayrıca içeriğinde yeterince O atomu olmayan ZnO bileşiği hazırlık aşamasında olsa bile yine de stokiyometrik olmayan yapı oluşturur. 0.14 nm yarıçaplı O^{2-}, 0.074 nm yarıçaplı Zn^{2+} den 1.7 kat daha büyük bir yarıçapa sahiptir. Bu boyutlardaki Zn^{2+} atomunun ara yer atomu olma şansı daha fazladır. Ara bölgelerde bulunan Zn atomları iyonize olduklarından kaybettikleri oksijen atomları tarafından kabul görmez. Çünkü O^{2-} atomlarının hepsi iyonizedir. Bu yüzden yapıdaki içerikte serbest elektronlar oluşur. Ancak nötrallik şartı için yapı içerisindeki Zn ve O sayılarının eşitliği gereklidir (Chen 2009).

3.14. Sol-Jel Metodu

Ebelmen, sol-jel yöntemi ile çeşitli karışımların hazırlanması metodunu 1846 yılında rastlantı sonucu keşfetmiştir. Ancak bu metod o dönemdeki fizikçilerin pek ilgisini çekmemiştir. Geffcken, bu yöntem ile 1939 yılında büyük bir adım atarak ince filmlerin büyütülebileceğini ortaya koymuştur. Solgel yöntemi konusunda 'Schott Glass' 1950'lerde araştırmalarına başladı. Ancak solgel yönteminin geniş kitlelere ulaşması 1953 yılından sonra olmuştur (Klein 1988).

Sol-jel metodu, metal tozları veya metal alkol-oksit çözeltilerinin oksitler, nitratlar, ve hidroksitler gibi organic olmayan bileşiklerin belirlenmiş oranlarda asit ile suyla birleşerek bir çözelti oluşturmasıdır. Sol-jel ifadesinde sol, süspansiyon şeklinde olan ve gözle görülemeyen '500nm' kolloidal yapıdaki kararlı katıların solisyonudur (Toplan 2010).

Belirli sıcaklık değerlerinde karıştırılan bu solisyon yapısında biri diğerini takip eden tanecikleri içerisindeki yüzey yüklerinin ve kimyasındaki reaksiyonlarla bir takım etkileşimler geçirerek jelleşme oluşturur. Bu jelleşme bir ağ gibi büyüyüp yapısındaki her noktaya ulaşır. Kollaidal şekilde olan bu jel içerisinde bulunan parçacıkların çökmesiyle meydana gelen ve yüksek oranda su içeren çökeltilerdir (Toplan 2010). Jelin oluşmasında en etkili olay kollaidal yapıdaki bu jelin çatlamadan kendini kurutmasıdır. Kollaidal ve solisyon şeklindeki bu maddedeki kurutmaki etken su veya alkol fazlalığından kurtulmasıdır. Kurutma işleminde büzüşen jel ve oluşan katıda gözenekler oluşur. Buna 'Xerojel' denir (Evcin 2010). Metal oksitler, alkoller ve katalizörler solgel metodunda kullanılmakta olan bileşenlerdir.



Şekil 3.18. Sol-jel metodu ve basamakları

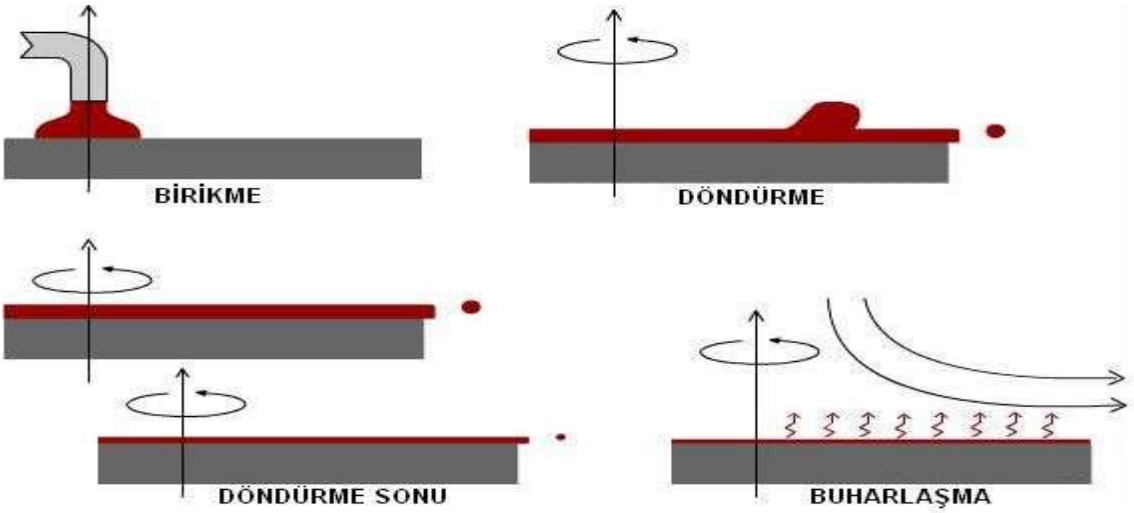
Kaplama ve döndürme işlemi dört kısımdan oluşur:

1) buharlaşma, 2) döndürme sonu, 3) döndürme ve 4) kaplama.

Numuneye sıvı aktarılır. Döndürme yapılırken sıvı merkezkaç kuvvetten dolayı taşıma yüzeyinden taşarak gider. Bu şekilde yüzeyden akan sıvının miktarı filmin kalınlığı azaldığında düşer. Bu, taşıma yüzeyinden akan sıvının taşma direnciyle açıklanır.

Bu işlemde alkol gibi uçuculuğu az olan maddelerin miktarındaki artış, taşma direncinin armasına sebep olur. Filmlerin incelmesi en son kısım olan buharlaşma aşamasında meydana gelir ki bu en önemli aşamadır (Turhan 2000).

Döndürme ve kaplama yönteminin en etkin özelliği numunenin kalınlığı değişmemesi ve filmin homojen olarak büyümesidir.



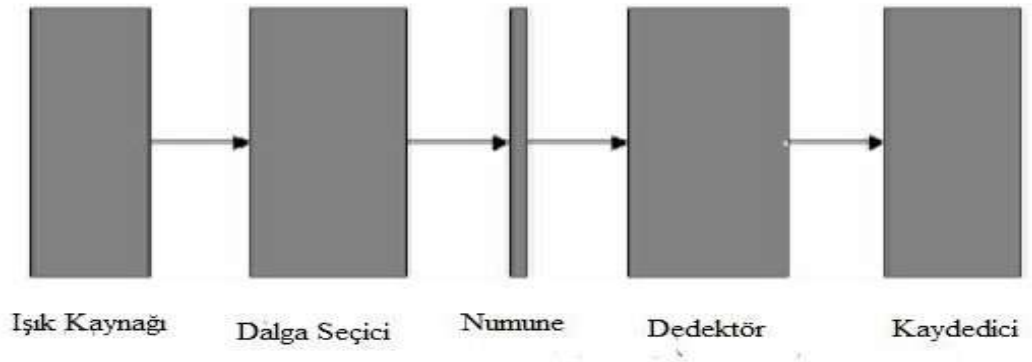
Şekil 3.19. Döndürme metodu ile numune hazırlama projesinin aşamaları

3.15. Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.15.1. Optik Soğurma

3.15.1.1. UV-Vis Spektrofotometreleri

UV-Vis spektrofotometreleri ışık kaynağı ve dedektörden meydana gelir. Dedektörün içerisine gönderilen ışınlar elektrik sinyaline çevrilerek optik sinyal kaydedici ile ölçülür.

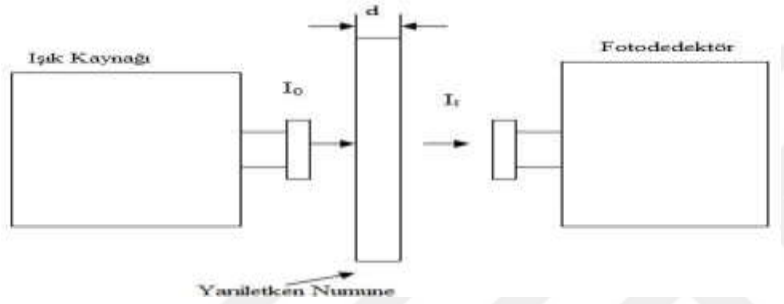


Şekil 3.20. Bir UV-Vis spektrometresini oluşturan materyaller

Işık kaynağı olarak tungsten telli lamba, xsenon ark lamba, hidrojen ve döteryum lamba kullanılır. Polikromatik ışık, kaynak tarafından gönderilerek gelen monokromatör

ile tek dalga boyu şeklinde ışın şeklinde gönderilir. Monokromatörde prizma ya da optik şeklindeki ağ olarak isimlendirilen materyaller kullanılır. Sonrasında numune üzerine tek bir dalga boylu ışık düşerek gelmekte olan fononun sahip olduğu enerji yasak enerji bant aralığından büyükse fonon soğrulur küçükse soğrulmadan geçer. Numuneden geçen ışının ne miktarda soğrulduğunu öğrenmek için düzeneğe geçmekte olan demet şiddetini ölçmek için dedektör yerleştirilir. Foto çoğaltıcı tüpler, fototüpler ve fotovoltaik dedektörler olmak üzere 3 tip dedektör vardır.

Yarıiletkenlerin foton enerjisinin enerji bant aralığını belirlemek için numunenin, soğurma katsayısına etkisi ölçülür.

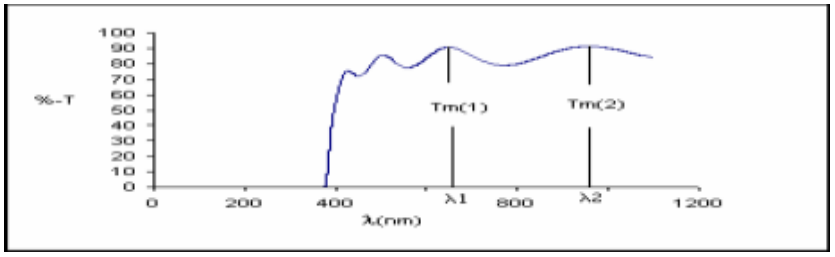


Şekil 3.21. Yarıiletkenlerin ışık soğurmasını ölçen diyagram

Diyagramda, t kalınlıklı mazlemeye λ dalga boylu bir ışık demeti ve I_0 ışık şiddeti gönderilir. Geçen ışığın şiddeti numunenin kalınlığına, fotondaki dalga boyuna ve gelen ışığın şiddetine bağımlıdır.

3.15.1.2. İnce Filmlerde Kalınlık Hesabı

İnce filmlerin kalınlığı UV-Vis spektrofotometresinden yararlanarak yapılabildiği gibi kalınlık ölçen cihazlarla da hesaplanabilir. UV-Vis spektrumundaki pik verici filmlerinde, piklerin minimum veya maksimumlarından yararlanılır (Bulun 2010).



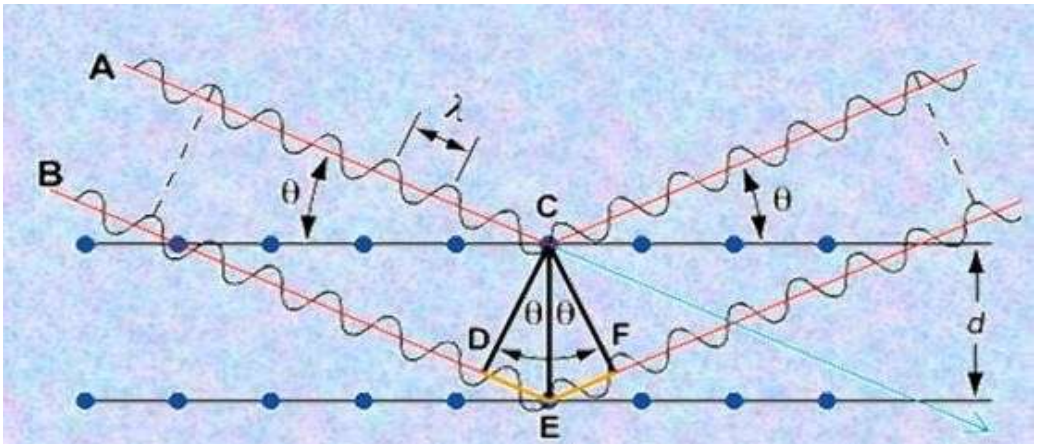
Şekil 3.21. Maksimum UV-Vis spektrumu noktaları (Zhang 2009)

3.16. X-Işını Kırınımı ve Yansıması (XRD ve XRR)

X-ışınları elektromanyetik radyasyon spektrumunda enerjileri 100 eV ile 100 keV arasında olan fotonlardır. X-ışınlarının dalgaboyları atomik uzunluk skalası ile karşılaştırılabilir. Bundan dolayı X-ışınları maddenin yapısal özellikleri için kullanılabilir. X-ışınlarının maddenin içine işleme (penetrasyon) derinliği çok fazladır. Bu nedenle X-ışını sayesinde, sadece ince filmler için değil ham malzemelerin incelenmesi de mümkün olmaktadır. X-ışınları, atomlardaki iç kabuk elektronlarının geçişi sayesinde üretilir ki bu, karakteristik X-ışınıdır. Ayrıca, nükleer enerjideki geçişten dolayıda oluşan ise sürekli X-ışınıdır. Yüksek enerjili bir ışın demeti kaynaktan dışarı çıkınca (Philips X_0 Pert sisteminde kaynak tungsten) 45 kV'luk yüksek bir voltajla ivmelenir ve katı bir X-ışını target'ı üzerine odaklanır. Sistemde X-ışını kaynağı bakır (Cu) bloktur. X-ışınları target'dan üretilir (Turhan 2000).

İvmelenmiş elektronların iç kısımda bulunan K kabuğu elektronlarını çıkartır. Bu sayede K kabuğunda mümkün boş durumlar oluşturulur. Elektronlar sonraki daha yüksek enerji seviyesi olan L'den K seviyesine geçerken X-ışını olarak enerji yayalar. Bu X-ışını yayılımına Kα denir ve atomlardan üretilen X-ışınları arasında en şiddetli olanıdır. Bu Kα çizgileri $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ gibi iki gruba ayrılır. Bunun nedeni K seviyesindeki spin dejenerasyonu ya da çok ince yarılmadır. Benzer şekilde atomik enerji seviyeleri gibi yüksek enerjili elektronlar çekirdek içinde geçişe sebep olurlar.

Kaynaktan gelen X-ışınları malzememizin üzerine düşerek atomlarla etkileşmeye başlar. X-ışınları ayrıca malzemeye çarptığında elastik olmayan saçılmaya uğrarlar, yani enerjilerini kaybederler. Bu nedenle dalga boylarında değişim olur. Buna örnek olarak Compton saçılması verilebilir. Malzeme içinde bulunan atomların periyodik dizilimlerine bakılacak olursa atomik mesafe X-ışını, dalgaboyu ile karşılaştırılır seviyede ise, herbir atomik tabakadan elastik saçılan X-ışını keskin kırınım şiddetleri (intensity) dedektör tarafından toplanır. Buna kırınım deseni de denir.



Şekil 3.22. X-ışınlarının kırınım oluşumunda katettiği mesafeler arasındaki fark (Turhan 2000)

Şekil 3.22'de gösterilmekte olan 'DEF' yol farkı yansıyan ışınların aynı fazda olması için λ'nın tam katlarına ya da λ dalga boyuna eşit olmalıdır. Bu keskin kırınım şiddetleri yâda pik pozisyonları atomlar arası mesafe ile ilgilidir ve aşağıda verilen Bragg kırınım yasası formülü ile tanımlanır (Zhang 2005).

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (3.30)$$

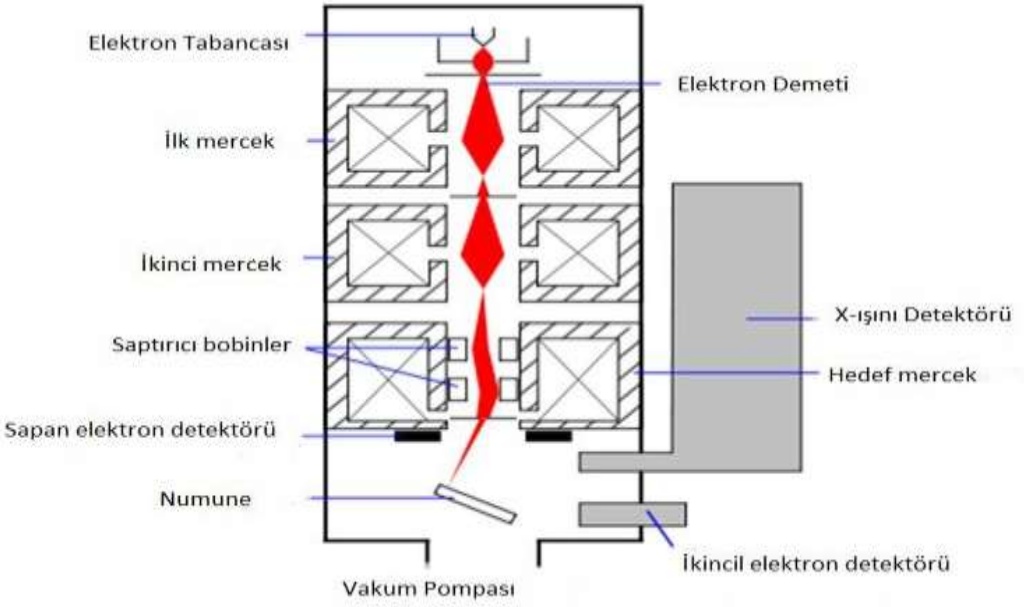
Burada d atomik mesafedir. λ ise X-ışını dalgaboyudur. (Kα kaynağı için dalga boyu $\lambda = 0.1542\,nm$). Difraktometrenin geometrisine bağlı olarak Bragg yasası kullanılarak kristalin farklı yönelimlerindeki atomik mesafe hesaplanabilir. Bu yolla düzlem içi ve dışı örgü parametreleri, film kalınlıkları, alttaş etkisinden kaynaklanan gerilme etkisi ve oluşan filmlerin yüzeyindeki parçacıkların büyüklüğü hesaplanabilir. X-ışınları küçük açılarda yüzey üzerine geldiklerinde X-ışını yansımasını inceleyebiliriz. Burada geliş açısı yansıma açısına eşittir. Geliş açısı bazı kritik θ_c açılarından daha büyük ise X-ışınları malzeme içine nüfuz eder (Wang 2009). Yansıyan X-ışınlarının şiddeti alttaş üzerine tek tabakalı olarak kaplanmış filmden yansır. Yansımış X-ışınının şiddeti geliş açısı, kalınlık, yüzeyin pürüzlülüğüne ve malzemenin yoğunluğuna bağlıdır. Bir alttaş üzerine kaplanmış tek tabakalı ince film durumunda, havadan/filme yansımış X-ışını ve film/alttaş ara yüzey farklılıklarından dolayı ölçüm esnasında 100 nm film kalınlığı seviyesine kadar yansımış X-ışını titreşimlerini (osilasyonları) görebiliriz. 100 nm film kalınlığını görebilmemiz için gelen ışının film yüzeyiyle yaptığı θ açısı maksimum 4 derece yani normal ile 86 derece olmalıdır.

Yüzey ile 4 dereceden fazla açı yapılırsa gelen X ışınları alttaş ile etkileşime girip kalınlık bilgisini ortadan kaldırır. Film kalınlığı t ile verilen yansımış dalgalar arasındaki yol farkı,

$$\Delta = 2t\sqrt{\mathrm{Sin}^2\theta_n - \mathrm{Sin}^2\theta_0} \quad (3.31)$$

burada n bir tamsayıdır, λ X-ışını dalga boyu, θ_n radyan cinsinden n. titreşimin pik pozisyonu ve θ_0 ise 0.dereceden pik pozisyonudur. Küçük geliş açıları için bu ifade:

$m^2(\lambda/2t)^2 = \mathrm{Sin}^2\theta_n - \mathrm{Sin}^2\theta_0$ şeklindedir. (3.32)



Şekil 3.23. XRD'nin çalışma mekanizması (Wang 2009)

3.17. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM bir mikroskop olup angstrom (Å) seviyelerinden 100 mikrona (μ) seviyelerine kadar görüntüleyebilir. Yüzey morfolojisini inceler. Atomik kuvvet mikroskobunun özelliklerinden en önemlisi örneklerin doğrudan ve her ortamda özel bir hazırlama işlemi uygulamadan görüntülemesidir. Kalın ve ince film kaplamaları, alaşımlar, camlar, alaşımlar, seramikler, polimerler, metaller, sentetik maddeler, biyolojik numuneler gibi malzemeleri inceler. Atomik kuvvet mikroskobu silisyumdan oluşan oksitler, nitrürler ya da keskin iğneler silisyum oksitten yapılmış bir denge çubuğuna iliştirilmiştir. Denge çubuğu çoğunlukla 20 m genişliğine, 0.1 m kalınlığa ve 100 m uzunluğuna sahiptir (Reyes 2011). Atomik kuvvet mikroskobunun özellikleri

denge çubuğunun niteliğine bağımlıdır. Malzeme yüzeyinin iğneyle taranması sonucunda kuvvetle olan etkileşimi sonucu denge çubuğunda az da olsa oynamalar meydana gelir. Bu oynamalar sonucunda optik araçların ölçülmesi sonucu yüzey yapısı belirlenir.

Lazer demetleri denge çubuğunda bulunan bir noktadan yansıtıldığında fotodiyota doğru gider. Denge çubuğu heraket ettiğinde yansımakta olan ışınlar fotodiyot malzemenin ayrı kısımlarıyla etkileşmesinden ötürü fotodiyod malzeme pazisyona karşı duyarlı olur. Ayrıca fotodiyod mazlemedeki çıkış, denge çubuğu aşağı yukarı haraket ettiğinde uç kısımdaki kuvveti kontrol eder ve kuvvetin sabit kalmasını sağlar (Reyes 2011). Atomik kuvvet mikroskobunun performans özellikleri denge çubuğuna ve uç kısmın fiziksel şartlarına bağımlıdır.

Atomik kuvvet mikroskobunun kullanımı, çalışması ve özelliklerini özetlemek gerekirse:

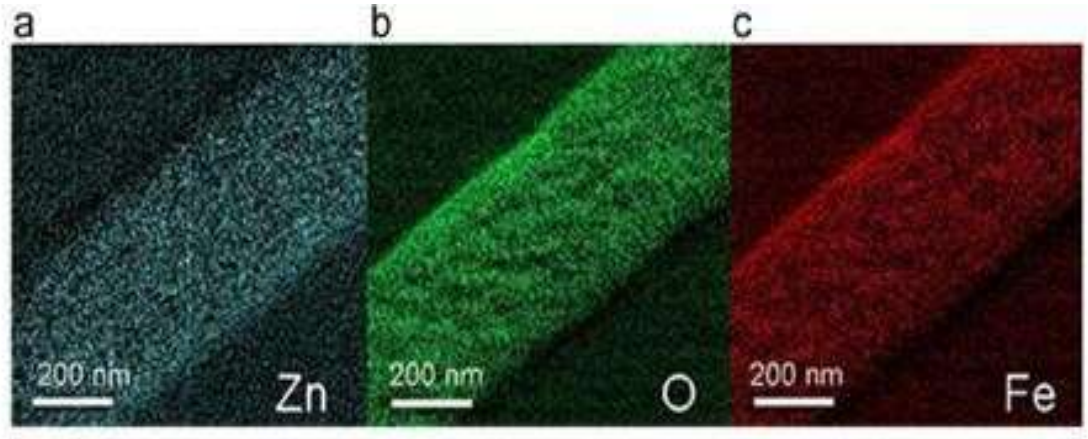
- Hassas olan iğnesinin yüzey kısmı tarandığında çözünürlüğü yüksek olan üç boyutlu görüntüsü görülür.
- İletkenlik şartlarını taşıması gerekmez.
- Vakum, hava ve sıvıda görüntü verebilir.
- Polimerler, camlar, seramikler, biyolojik örnekler, kaplamalar, kompozitler ve yarıiletkenler gibi metaryellerin özellikleri belirlenir ve yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilir.

3.18. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Görüntüleme için ışın yerine elektron kullanır. SEM ayrıca daha sonra açıklayacağımız elektron ışını litografisi ve örnek içindeki elementlerin miktarlarının anlaşılmasındada kendine bağlı EDX(electron dispersive X-ray) ünitesi ile kullanılır. Kullanılan küçük dalga boylu elektronlar ($0.2A^o$-$0.5A^o$) sayesinde SEM cihazında, optik mikroskopa göre daha yüksek çözünürlük elde edilir. Numune yani anot ve elektron kaynağı, katot arasına 2-30kV' luk yüksek voltaj uygulayarak çok yüksek vakum ortamı içinde elektron demeti oluşturur. JEOL JSM-7000F SEM sistemindeki elektron kaynağı tip çapı 100 nm altında ve zirkonyum kaplı tekil kristal tungsten teldir. Elektron demeti

manyetik lensler sayesinde numune üzerine odaklanır ve numune üzerinde tarama işlemi yapılır. Auger elektronları, ikincil elektronlar, backscatter elektronları ve karakteristik X-ışınları, numune içindeki elementler ve gelen elektron demeti arasındaki etkileşim sayesinde üretilir. Numunenin yüzey kısmında Auger süreci vuku bulur. İkincil elektronlar daha düşük seviyede enerjiye sahiptirler (0-50eV) bu nedenle ikincil elektron dedektörü numuneye daha yakın konulur. Geri saçılmış yani geri saçılan elektronlar numune içindeki çekirdekle gelen elektronlar arasındaki elastik saçılmanın bir sonucudur. Gelen elektronlar çekirdek seviyesi elektronları uyardığında daha yüksek enerji seviyesindeki elektronlar boş durumları doldurur ve bu süreçte karakteristik X-ışınları üretilir. Bu elektronlar ve x-ışınları numune hakkında bilgi almak için dedektörler tarafından toplanır.

Burada görüntüleme, üretilen ikincil ve geri saçılmış elektron sayısına göre üretilir. XPS'e benzer şekilde, üretilen X-ışınları elementi tanımlayan başlıca karakteristiktir. X-ışınlarından toplanmış sinyal elementin bilinen konsantrasyonu ile orantılıdır. Bundan dolayı elementlerin miktarları SEM aletinin dâhili bir parçası olan enerji ayırıcı X-ışını analiz cihazı (energy dispersive X-ray) EDX aleti sayesinde ölçülür. SEM cihazı aynı zamanda film kalınlığı ölçmek içinde kullanılır (Feng ve ark. 2010).



Şekil 3.24. 200 nm'de ölçülmüş Fe katkılı ZnO nanofiberleri (Feng 2010)

3.19. Mıknatıslanma ÖlçümTekniği

VSM sistemleri için sıvı, ince film ve toz numunelerini kullanılarak mıknatıslanma ölçümleri yapılabilmektedir.VSM sisteminin çalışma prensibi manyetik

alanda titreşebilen bir numunenin akıda oluşan değişimin ve bu değişen akı ile oluşan indiksiyon EMK'sının ölçülmesi mantalitesine dayanır. İndüklenen emk ile titreşen örneğin (numunenin) mıknatıslanması arasındaki bu ilişki malzemenin mıknatıslanmasının ölçümüne olanak sağlar. İndüklenen bu emk değeri VSM ölçüm sisteminde ölçüm sarımları tarafından algılanır. VSM'de mıknatıslanma ölçümlerine başlamadan önce sistemin kalibrasyonuna ihtiyaç vardır. VSM mıknatıslanma ölçümleri yaparken, ölçüm sarımlarına, içeride örnek varken ulaşan sinyaller ile içeride örnek yokken ulaşan sinyaller arasındaki farkı değerlendirir.

Bu değerlendirme uygulanan manyetik alan ile elde edilen mıknatıslanma arasındaki değişimdir. Bu değişimi bir standarda göre kıyaslayabilmek için sistemin kalibrasyonu yapılması gerekir. Bu kalibrasyon için genellikle Ni ve Pd gibi standart örneklerden faydalanılır. Bu standart örneklerin bilinen manyetik moment değerinin, VSM ile ölçülen manyetik moment değerine bölünmesi ile elde edilen sonuç kalibrasyon katsayısı olarak kullanılır ve bundan sonra yapılacak ölçümlerde bu değer sistem tarafından otomatik olarak kullanılır. VSM sabit sıcaklık değerinde ölçüm yaparken örneğe önce ölçüm yapılacak manyetik alan değerini uygular ve bu değerde titreşim hareketi yaptırarak örneğin mıknatıslanma değerini hesaplar.

3.20. Termal AnalizYöntemleri

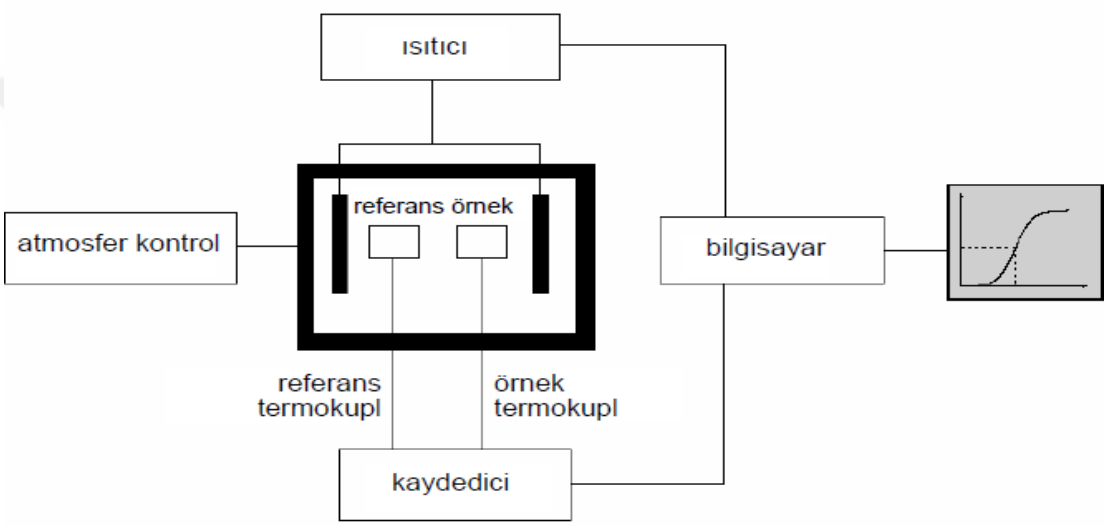
Termal analiz yöntemleri, hacim, reaksiyon hızı ve bir sistemin kütlesinin sıcaklıkla arasındaki dinamiklik bağının incelenmesi ilkesine dayanır. Birçok termal analiz yöntemi vardır ancak bu çalışmalarda kullanılan diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi incelenecektir.

3.20.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Yöntemlerinde kaydediciler, ısıtma programları ve fırın termogravimetre sistemlerinde kullanılanlarla aynıdır. Bu sebepten dolayı ticari yöntemle kullanılan cihazların birçoğu her üç tip termal analizi yapacak şekilde konumlanır. DTA sisteminde kimyasal sistem ve inert olan referans bileşiğinin (cam parçacıkları, silisyum karbür alüminyum vb) aralarındaki sıcaklık değerlerinin arasındaki farklar ölçülerek sistemin emitlendiği ve absorblandığı ısı gözlemlenir. Çalışma olarak referansın ve sistemin sıcaklıkları ivmesiz olarak sabit bir şekilde arttırılır. Böylece referans ve örnek

arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlenir (Ren ve ark. 2008).

Şekil 3.25.'de, DTA sistemi görülmektedir. Ağırlığı tartılmış referans ve numune küçük tavalar içerisine konulur. Fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla kontrol edilmesini sisteme mensup olan bir programcıdaki kontrol termokuplu sağlar. Referans ve numune bu termokuplara seri bağlanmıştır. Bu numune referans sıcaklıkları arasındaki fark yeni bir akım oluşturur. Böylece akım yükseltilmiş olur ve programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir.



Bir diferansiyel termal sisteminde kullanılan cihazdaki referans ve numune odacıkları reaktif veya inert gazların rahatlıkla dolaşabileceği şekilde konumlandırılır. Bazı sistemlerin yüksek veya düşük basınç koşullarında çalişma olanağı bulunur. Sistemdeki diferansiyel termogramının ordinatı (konumu) milikalori/saniye veya kalori/saniye cinsinden belirlenir. ZnFeO bileşiğinin çözeltileri belirli bir boyunca kurutulacak şekilde bekletilip sonunda elde edilen nanoparçacıkların sıcaklık değişimlerini ve neden olabilecek etkilerini inceleyip araştırmak için DTA sistemi kullanılabilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

ZnO tabanlı yarı iletkenler hem bilimsel çalışmalarda hem de yüzey akustik dalga aletleri, lazer diyotları, transparent yüksek güçlü elektronik aygıtlarda, UV ışık yayıcılarında, kozmetik endüstrisinde, biyomalzemelerde, spintronik uygulamalarda ve birçok endüstriyel uygulamalarda zaten kullanılmaktadır (Heiba ve Ueda 2013,2001). Birçok araştırmacı ZnO tabanlı yarı iletkenler için hem parçacık hemde film formunda kimyasal buharla çökeltme, atımlı lazer depozisyonu ve sol-jel teknikleri ile birçok çalışma yapmıştır (Rusdi ve Kılınç 2011,2010). ZnO geniş band boşluğu enerjisi (3.3eV) ve nisbeten geniş baglanma enerjisi olan '60 MeV' ile bir tür potansiyel seyreltik manyetik yarıiletkendir (Göktaş, 2013). Bu malzeme ile çalışmalarda ileri motivasyon ZnO'nun fotosensivite ve toksit olmayan ZnO tabanlı fotokristaller ile sağlanmıştır (Hun ve ark. 2011). Ayrıca birçok araştırmacı ZnO″nun mekanik, elektrik, manyetik ve optik özellikleri üzerine birçok çalışmalar yapmaktadır (Muthukumaran, Gopalakrishnan ve Arda 2012, 2012, 2011).

DMSs malzemelerin manyetik özelliklerinin ortaya çıkarılması için son zamanlarda ZnO yarı iletkenine Ni, Co, V, Fe, Cr ve Mn gibi geçiş metalleri katkılanmıştır (Lee ve ark. 2002) ve ayrıca ZnO yarı iletkenine UV duyarlı malzemesinden görünür ışık radyasyon yayan malzemeye dönüşümü için N, S, C, Ag, Co, Au, Ru ve Pt elementleri katkılanmıştır (Dom ve Casber 2011, 2012). Sabit bir sıcaklıkta Al_2O_3 alttaş üzerine reaktif radyo frekansı (RF) magnetron sputter tekniği ile kaplanmış ZnFeO ince filmlerinin ferromanyetik özellikleri incelenmiştir (Seo ve ark. 2010). Farklı miktarda Fe kontentine sahip ZnFeO ince filmlerinin düşük basınç metal organik kimyasal buhar çökeltme metodu (LP-MOCVD) kaplama tekniğini kullanarak yüzey morfoloji, kristal yapısı ve manyetik özellikleri Q.J. Feng ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Masato ve ark. 2014). Quartz alttaş üzerine atımlı lazer kaplama (PLD) tekniği ile $ZnFe_2O_4$ ince filmeri kaplanarak manyetik özellikler, doku analizi, örgü gerilmesi ve yüzey özellikleri Jaison Joseph ve arkadaşları tarafından incelendi (Jaison ve ark. 2015). ZnFeO/ZnO çoklu katmanının mikroskobik kristal yapısı transmiyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelendi ve bu özellikler yapının manyetik özelliklerine Masato Yasumoto ve arkadaşları tarafından ilişkilendirilmiştir (Masto ve ark. 2014).

Bu derleme çalışmasında ele alınan ZnFeO çözeltileri sol-jel metoduyla hazırlanılmış, ZnFeO nanoparçacıkları çeşitli sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) tavlanılmış, tavlama sıcaklıklarının yapısal ve manyetik özellikler üzerine etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın deneysel kısmında sol-jel tekniği ile çok kristal (polikristalin) olarak ZnFeO nanoparçacıkları sentezlendiği görülmektedir. Deneysel detaylar ZnFeO nanoparçacıklarının hazırlanma aşamalarını rapor eden makalelerde bulunmaktadır (Seo ve Feng 2010, 2008). Hazırlanan toz numuneler 200-400 ^{o}C sıcaklık aralığında ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığında soğuyan numuneler agar mortar ile ezilerek hem daha homojen hemde daha küçük partiküllü hale getirilmiştir ve sırasıyla 400, 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıkta fırında tavlanmıştır. Nanoparçacıkların XRD ölçümleri Cu Kα radyasyonu ile Rigaku difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan örneklerin mikro yapıları SEM ile yapılmıştır. Sıcaklığın ve manyetik alanın fonksiyonu olarak örnek titreştiren manyetometre sayesinde manyetizasyon ölçümleri yapılmıştır. Manyetik alan ve sıcaklık bağımlı sıfır alanda soğutma (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) ölçümlerinin yapıldığı görülmüştür.

Bu bölümde Sol-jel methodu ile ZnFeO çözeltisindeki nanoparçacıkları 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C sıcaklık değerlerinde tavlanmasıyla manyetik özellikleri üzerine gösterdiği özellikleri ve Spin coating methodu, ince filmler ve katkısız ZnO'nun farklı oranlarda Fe katkılanarak ZnO ince filmlerinin optik, yapısal ve yüzey filmlerinin etkileri incelenerek demir katkılı çinko oksitin optiksel ve yapısal nicelikleri araştırılmış, demir katkısına sahip numunelerin yapı nicelikleri, AFM ve XRD ile karakterizasyonu incelenmis olup Fe katkısına sahip malzemelerin optiksel olan nicelikleri 'UV-Vis' spektrofotometresi ayrıldığında soğurma katsayısı (α) hesaplanıp (α^2-E) grafiklerinden hazırlanan filmlerin yasak enerji bant aralıkları (E_g) derlenmiştir.

4.1 İnce Filmleri Hazırlanması

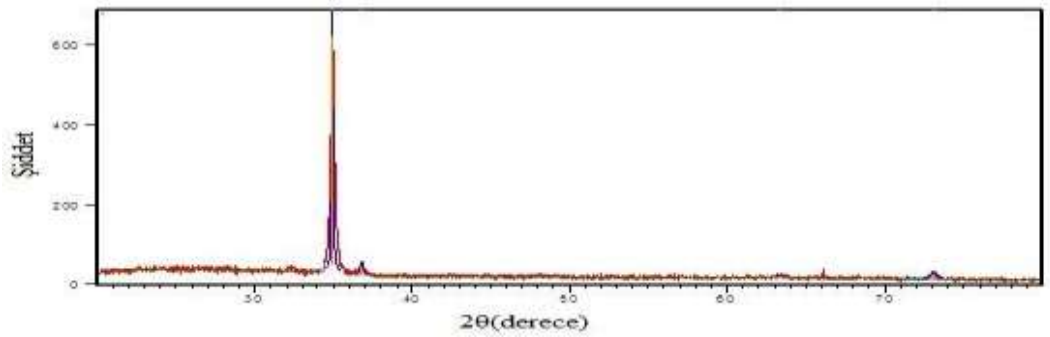
Çinko oksit ince filmler solgel'in döndürme ve kaplama metoduyla cam olan altlıkların üzerinde büyütülmüş, 0.5 M olan karışımı oluşturmak için, başlangıç numunesi olarak çinko katkılı asetat dihidrat malzemesi kullanılmış, çinko asetat dihidrat başlangıç malzemesi olarak kullanılmış, çözücü ve stabilizer için ise 50ml 2-

Methoxyethanol ve 10 ml Monoetnanolamine kullanılarak ZnO M.E.A oranları 1-1 şeklinde alınmıştır. Fe katkılanılarak kullanılmakta olan Fe katkılı nitrat çözeltisi hazırlanan ZnO karışımında (%2-%10) oranları arasında katkılanması incelenmiştir. İki saat altmış dakika boyunca manyetik karıştırıcılarla karıştırılan kompleks çözeltinin homojen çözeltisi elde edilebilir. Taban malzemesi kullanılan cam şeklindeki altlıklar önce asetonlu sıvıda ultrasonic şekilde kirlerinden arındırıldıktan sonra iyonize olmayan suyla durulanıp azot gazı ile kurutulurlar. Daha sonra hazırlanan bu karışım döndürme ve kaplama aletine konulan cam malzemeden yapılan altlıklar şeklindeki materyallerin üzerine mikro tipi pipet aracılığıyla damlatılırlar ve 2500 rpm hıza ulaşması için 30 saniye boyunca beklenir. Kaplanmış filmlerin ön tavlama işleminde 2 dakika boyunca 250°C'deki hazırlanan çözeltiyi buharlaştırılarak kurutmaya bırakılmıştır. Ayrıca bu işlem on kez tekrar edilip bir saat boyunca 550°C'de tavlama işlemi uygulanmıştır (Zhang ve ark. 2005).

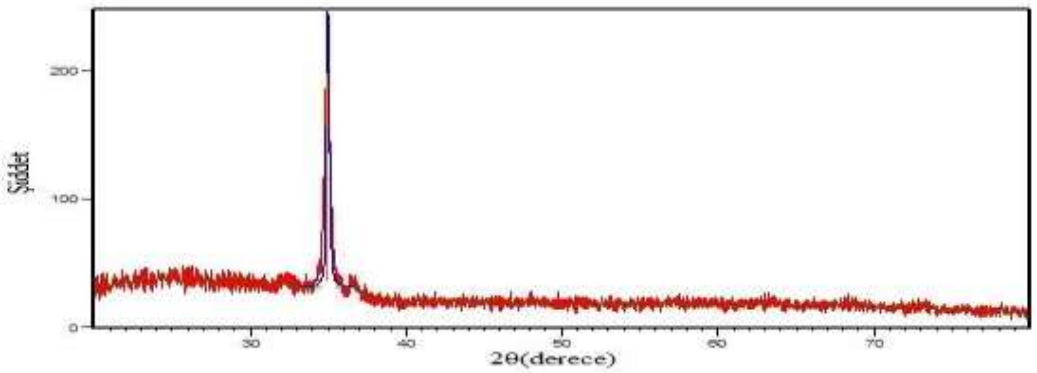
4.2 Elde Edilen İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.2.1. Yapısal Özelliklerin XRD ile Tespit Edilmesi

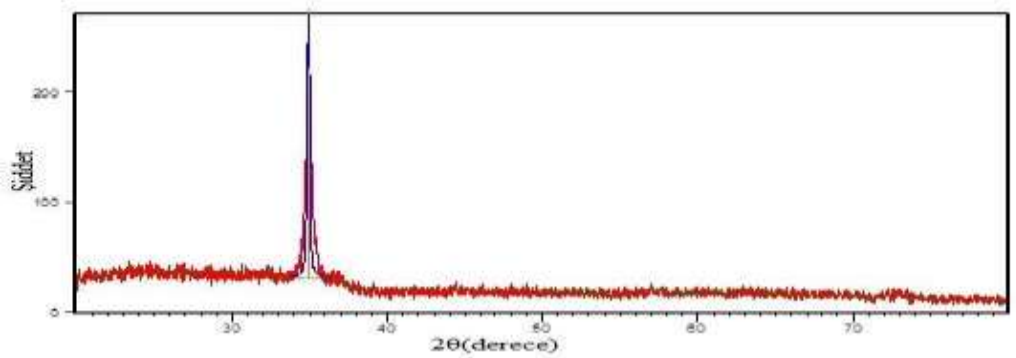
Demir (Fe) katkılı ZnO ve katkısız ZnO ince filmlerdeki XRD detayları alınmış; XRD deseneni sonuçlarından yarı şiddet genişliği (FWHM) ve Bragg açısı hesaplanmış ve bu sonuçlara göre de her bir malzeme için kristal boyutunun hesaplandığı görülmüştür. ZnO'nun XRD deseni Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Bu desen wurtzite yapıda olup '002' yönelimdedir. Ayrıca $2\theta=34.889°$ 'de çinko oksit pikine sahip olduğu yorumlanmıştır. Bu yorumlar ZnO ince filmlerinin tek bir Kristal olarak büyüdüğü sonucunu verir (Zhang 2005).



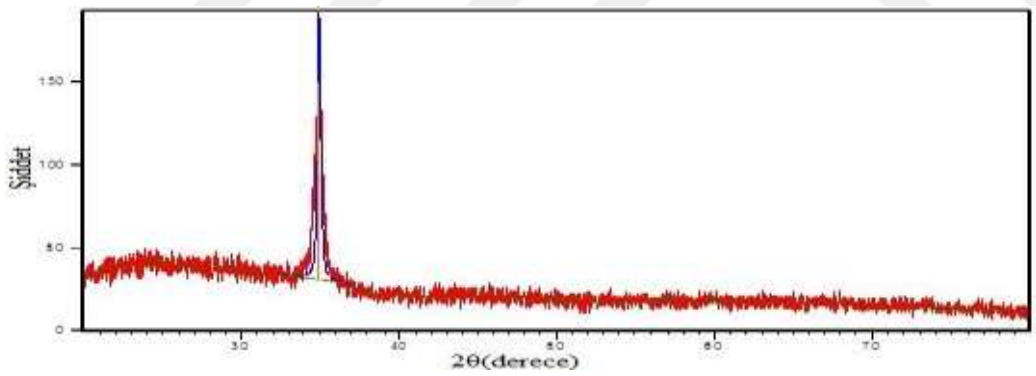
Şekil 4.1. Çinko oksit (ZnO) ince film XRD görüntüsü (Zhang 2005)



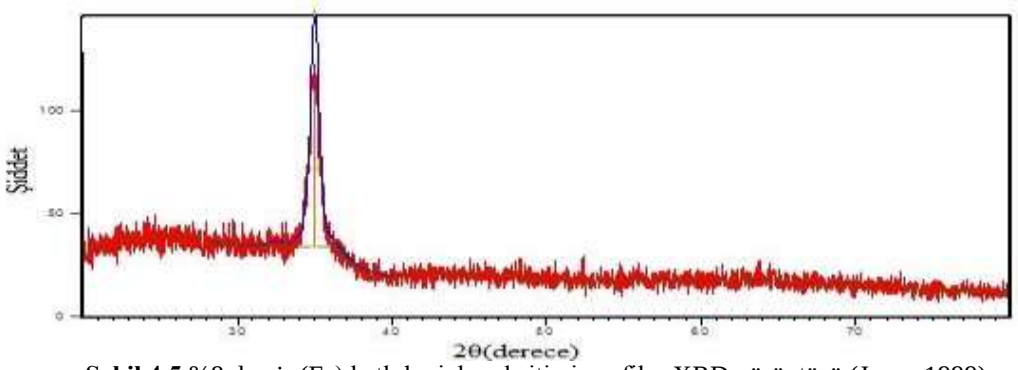
Şekil 4.2. %2 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü (Jones 1999)



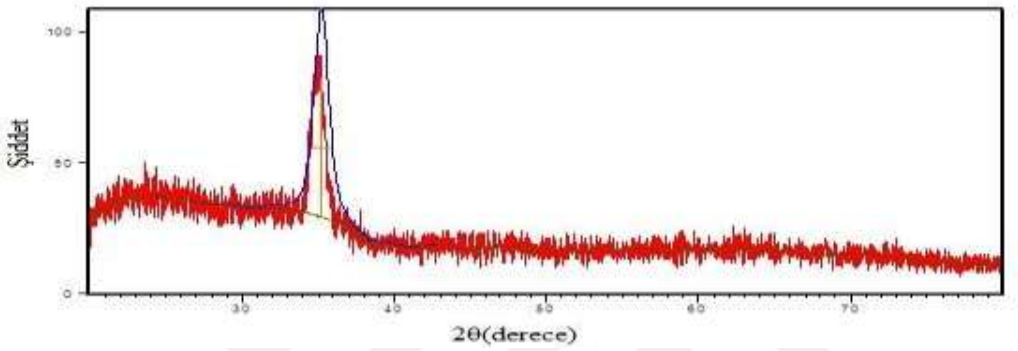
Şekil 4.3. %4 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü (Jones 1999)



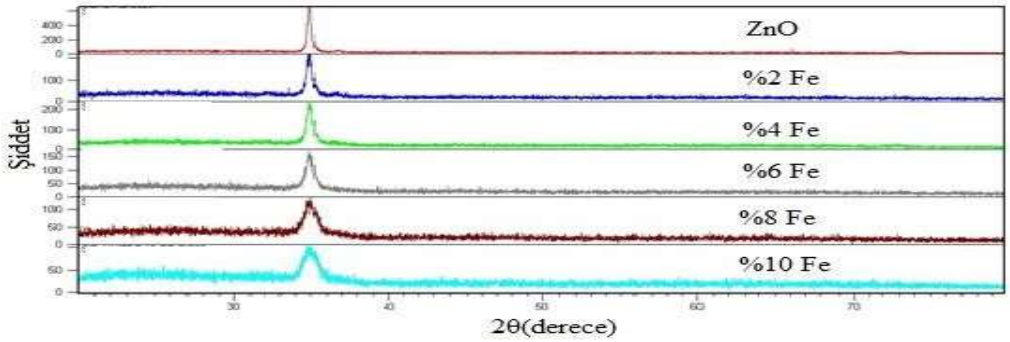
Şekil 4.4. %6 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü (Jones 1999)



Şekil 4.5.%8 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü (Jones 1999)



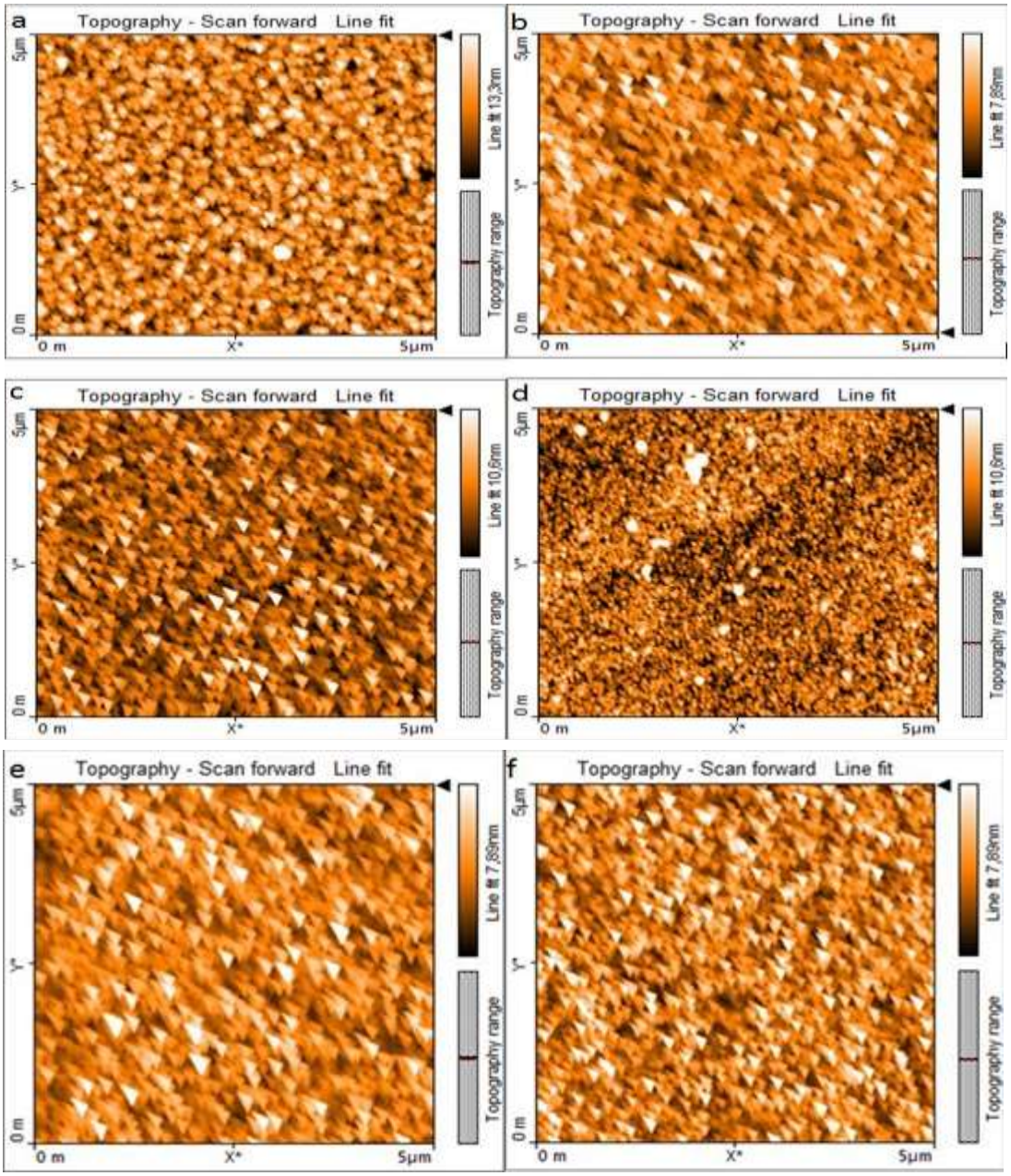
Şekil 4.6. %10 demir (Fe) katkılı çinko oksitin ince film XRD görüntüsü (Jones 1999)



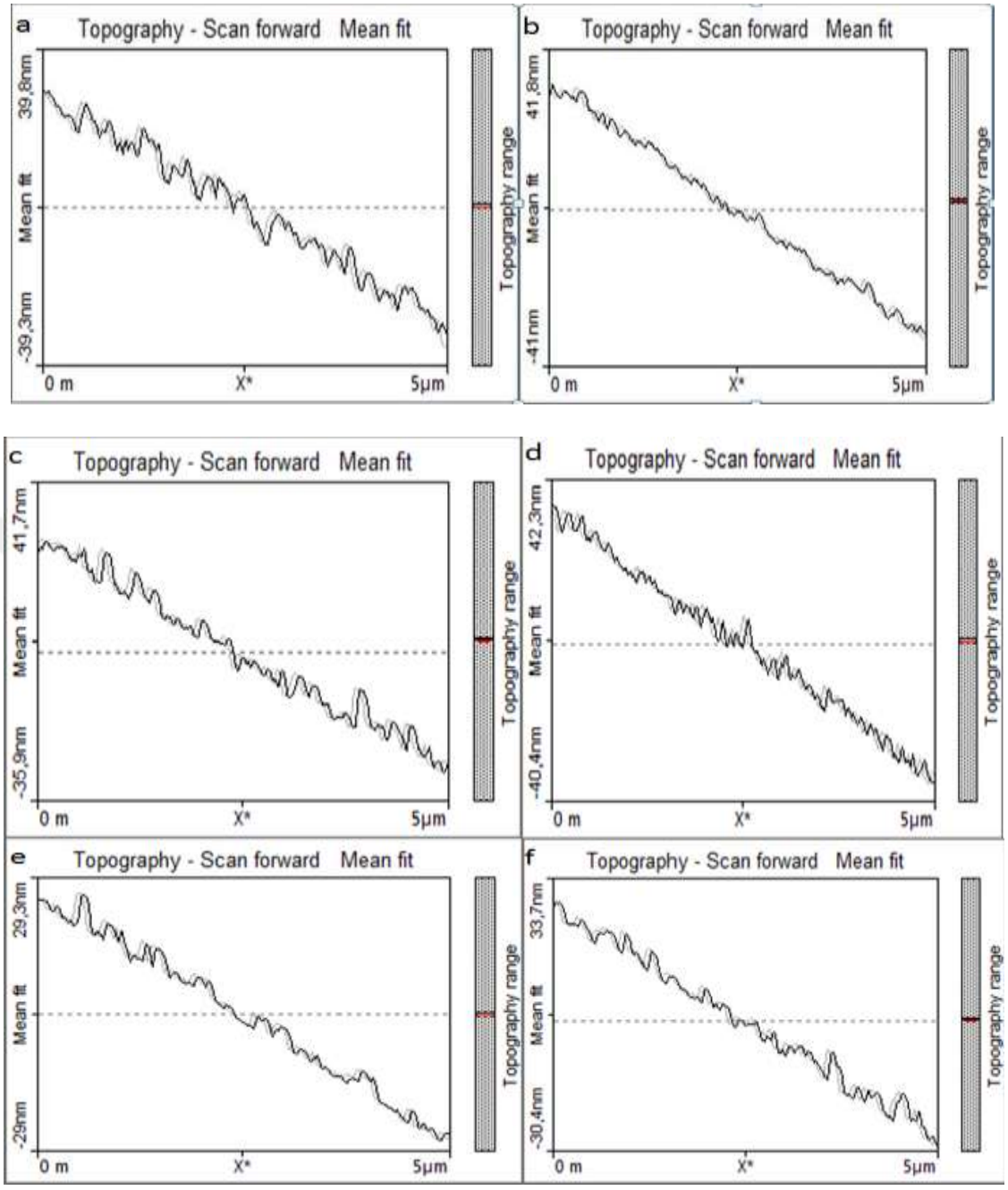
Şekil 4.7. Katkısız ve demir (Fe) katkılı ince film XRD görüntüsü (Jones 1999)

4.3 Yüzeysel Analizlerin AFM ile Tespit Edilmesi

Fe katkılı (Fe:ZnO) ve katkısız (ZnO) iki boyutlu olan yüzey morfolojisinin görüntüsü şekil 4.8'de gösterilmiştir. Yüzey prüzsüzlüğü ve yüzey morfolojisi AFM görüntüleri ile belirlendiği görülmektedir. Taranan alan 5×5 µm boyutundadır (Hahn 2009).



Şekil 4.8. AFM mikroskobundaki ince filmleri a) Katkısız ZnO , b) %2 Fe katkılı ZnO, c) %4 Fe katkılı ZnO, d) %6 Fe katkılı ZnO, e) % 8 Fe katkılı ZnO, f) %10 Fe katkılı ZnO ince filmlerin görüntüsü (Hahn ve ark. 2009)

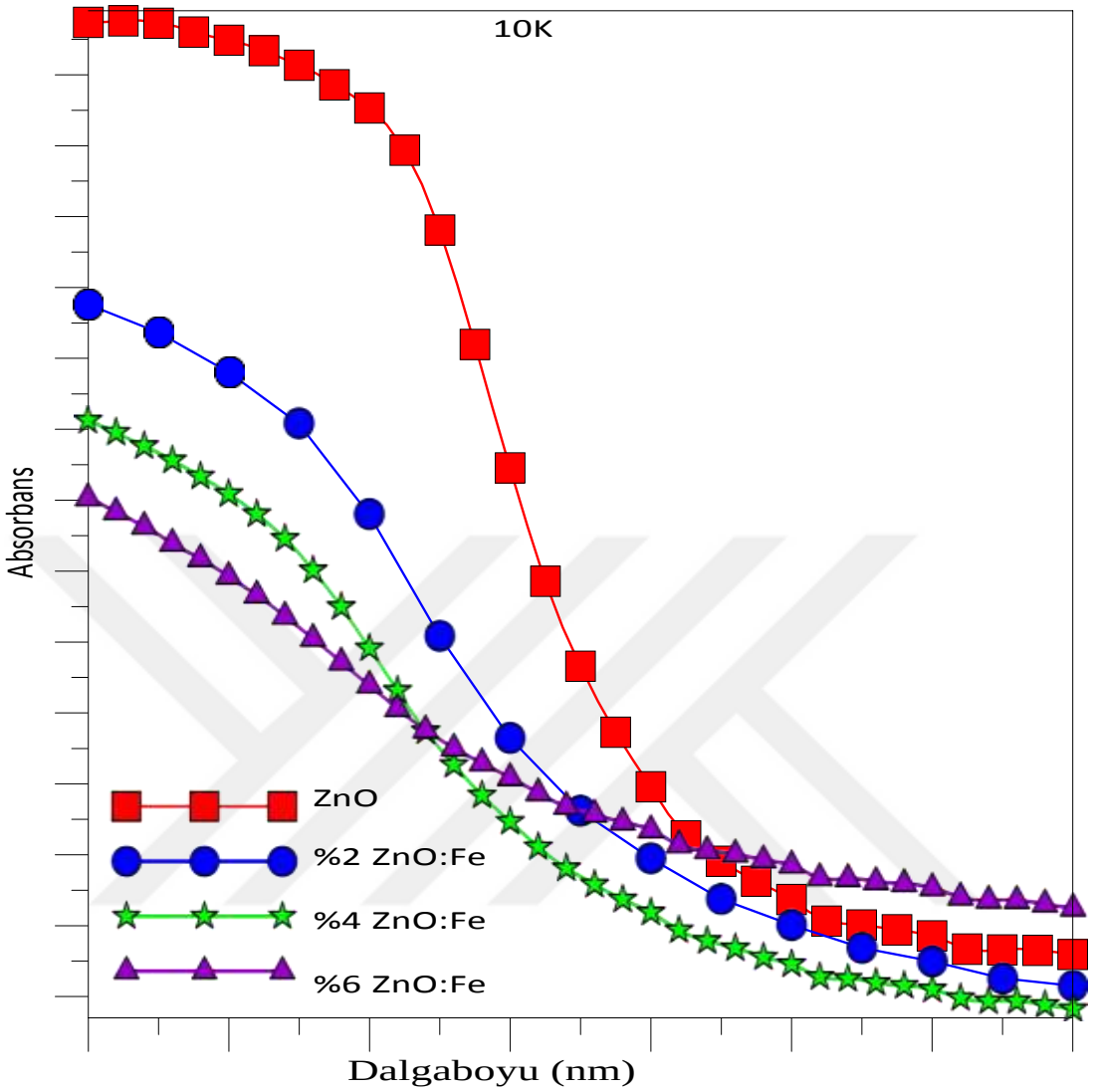


Şekil 4.9. Demir (Fe) katkılı çinko oksit (ZnO) ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü a) Katkısız ZnO , b) %2 Fe katkılı ZnO, c) %4 Fe katkılı ZnO, d) %6 Fe katkılı ZnO, e) % 8 Fe katkılı ZnO, f) %10 Fe katkılı ZnO ince filmlerin görüntüsü (Hahn ve ark. 2009)

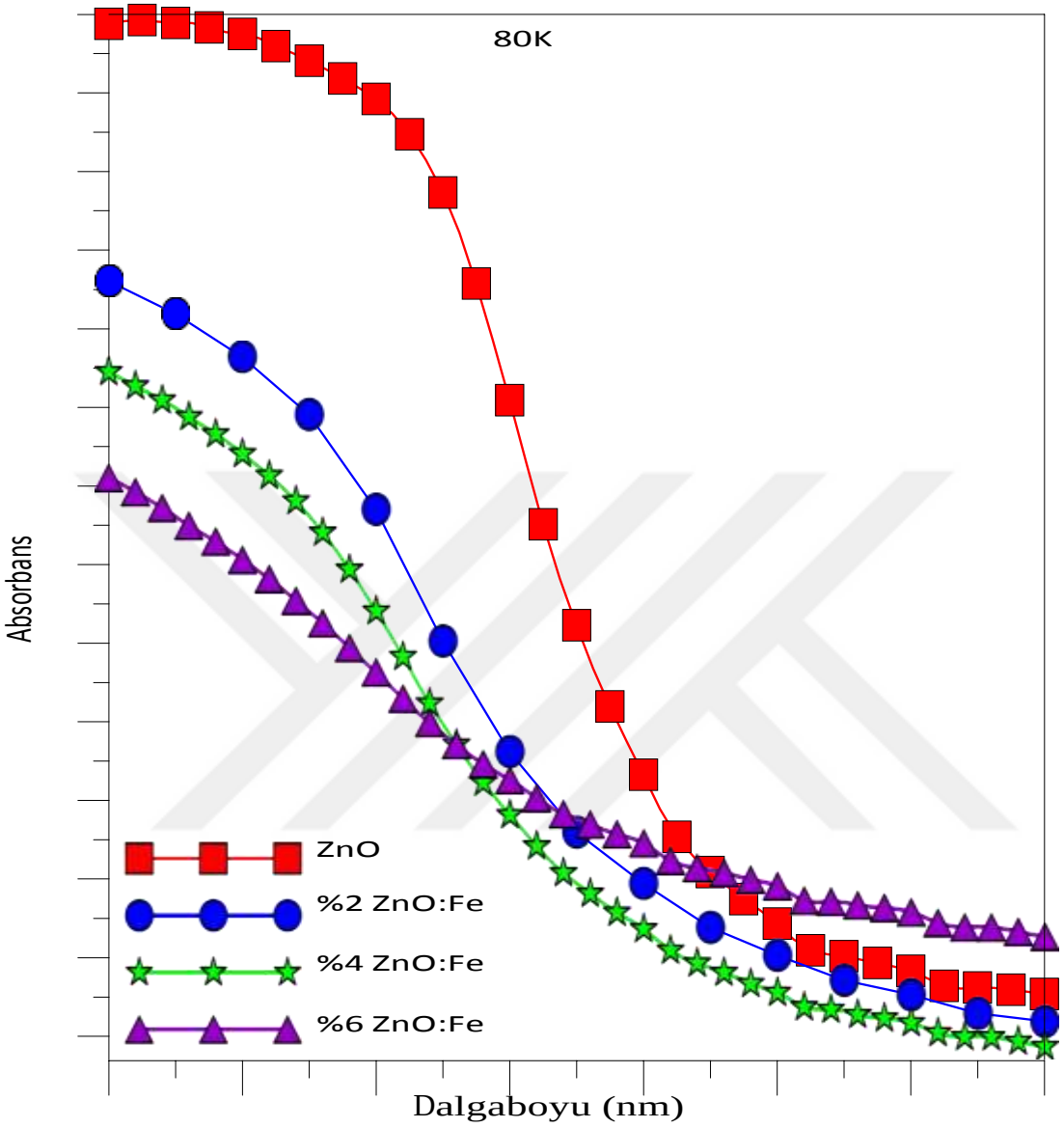
4.4 Optik Özelliklerin UV-Vis Tekniği ile Tespit Edilmesi

UV-Vis spektrofotometresinden faydalanarak ince filmlerin optik özellikleri incelenmiş, 10K-320 K aralıklarında 10 K değerinde sıcaklık fonksiyonu olarak tüm numunelerin optik özelliklerinin ölçümlerinin alındığı derlenmiştir. Bunun için soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$-hv grafiklerinden yararlanılarak optik özelliklerin belirlendiği gözlemlenmiştir.

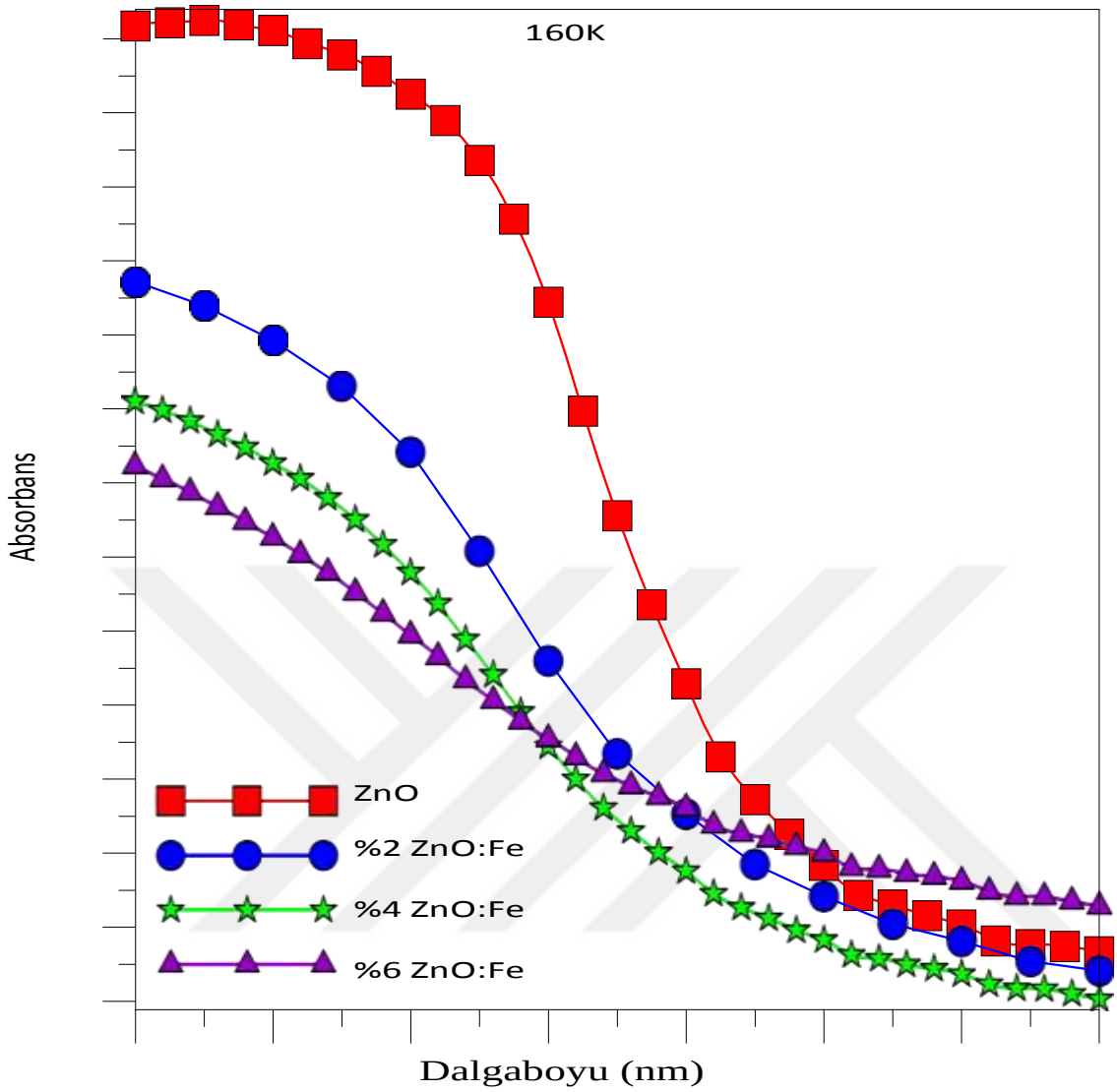
Demir (Fe) katkılanmış çinko oksit (ZnO) malzemelerinin artan demir katkısı ile malzemelerin yasak enerji band aralık değeri 3.273 eV' dan 3.250 eV'a kadar düştüğü görülmüştür (Soumahoro ve ark. 2007). Büyütülen malzemelerin normal şartlar altında artan demir katkısıyla çinko oksit ince filmlerinin yasak enerji band aralık değeri düşmektedir. Bu derleme çalışmamız, Soumahoro' nun 2007 yılındaki sonuçları ile paralellik gösterir. Farklı sıcaklıklardaki demir (Fe) katkılı ZnO (Fe:ZnO) ve katkısız çinko oksit (ZnO) malzemeler absorbandıktan sonra her bir numunenin karşılığındaki dalgaboyu grafikleri şekil 4.10-4.11-4.12-4.13-4.14'de verilmiştir.



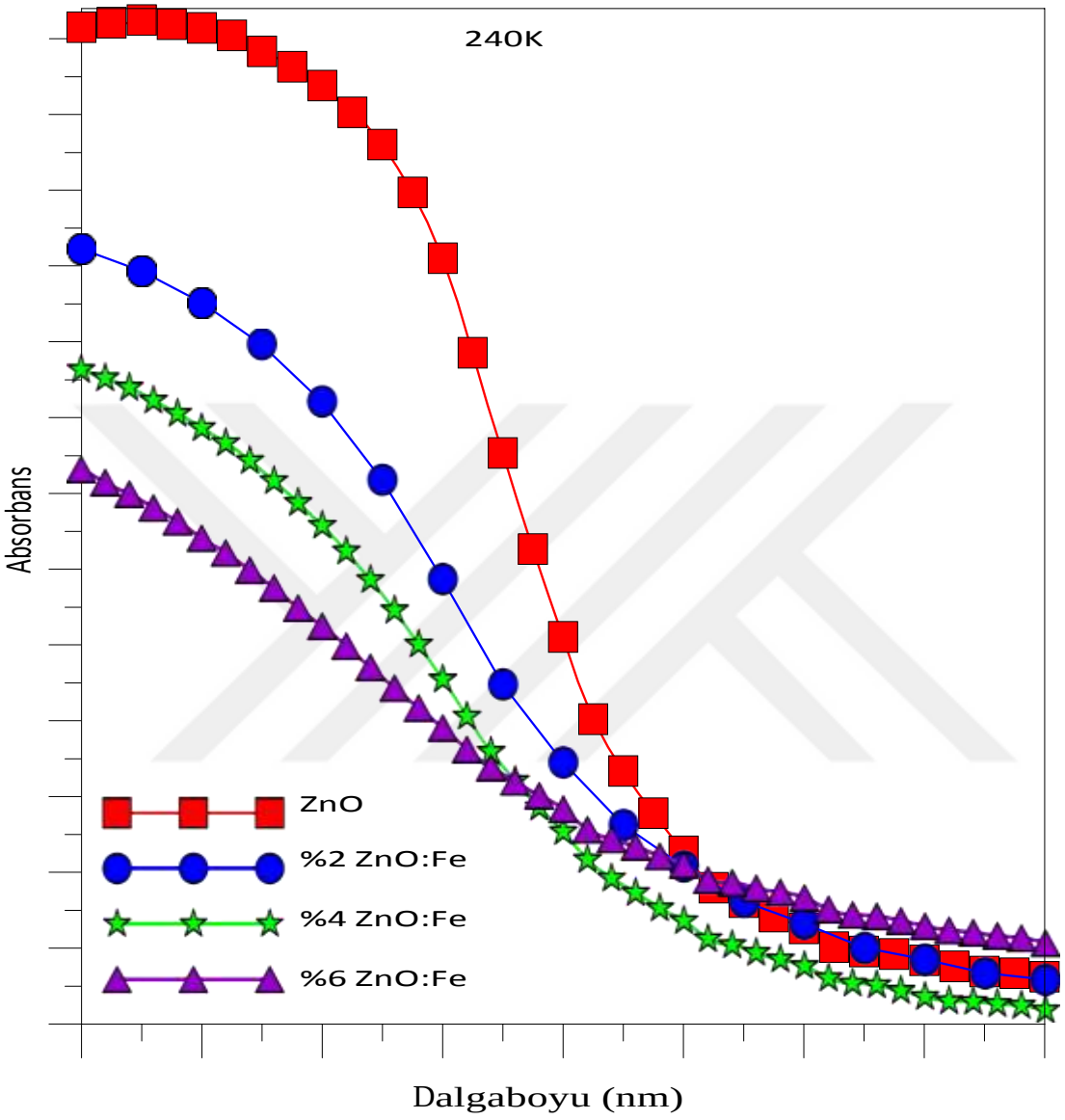
Şekil 4.10. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 10K' deki soğurulma spektrumları (Soumahoro ve ark. 2009)



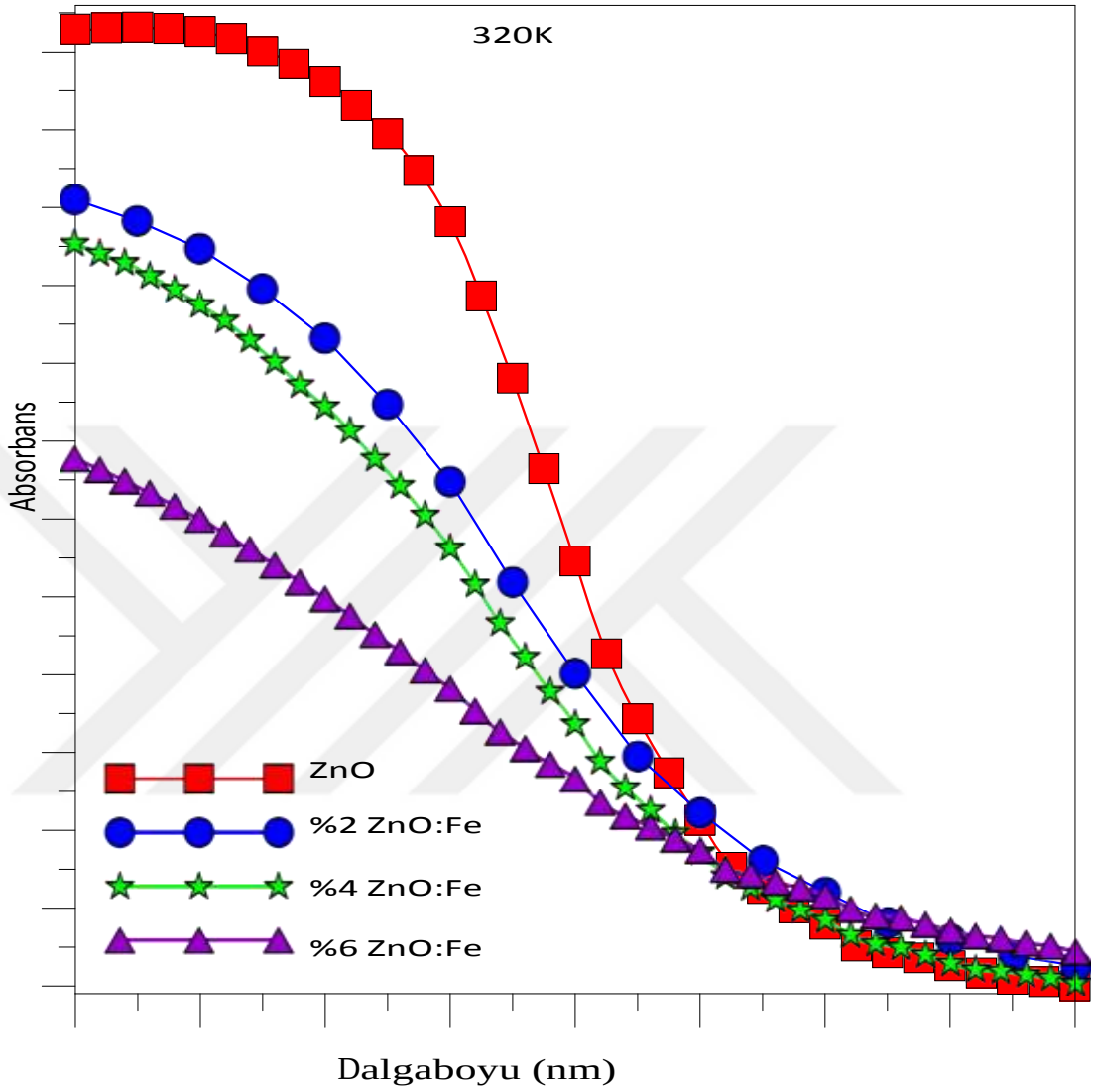
Şekil 4.11. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 80 K' deki soğurulma spektrumları (Soumahoro ve ark. 2009)



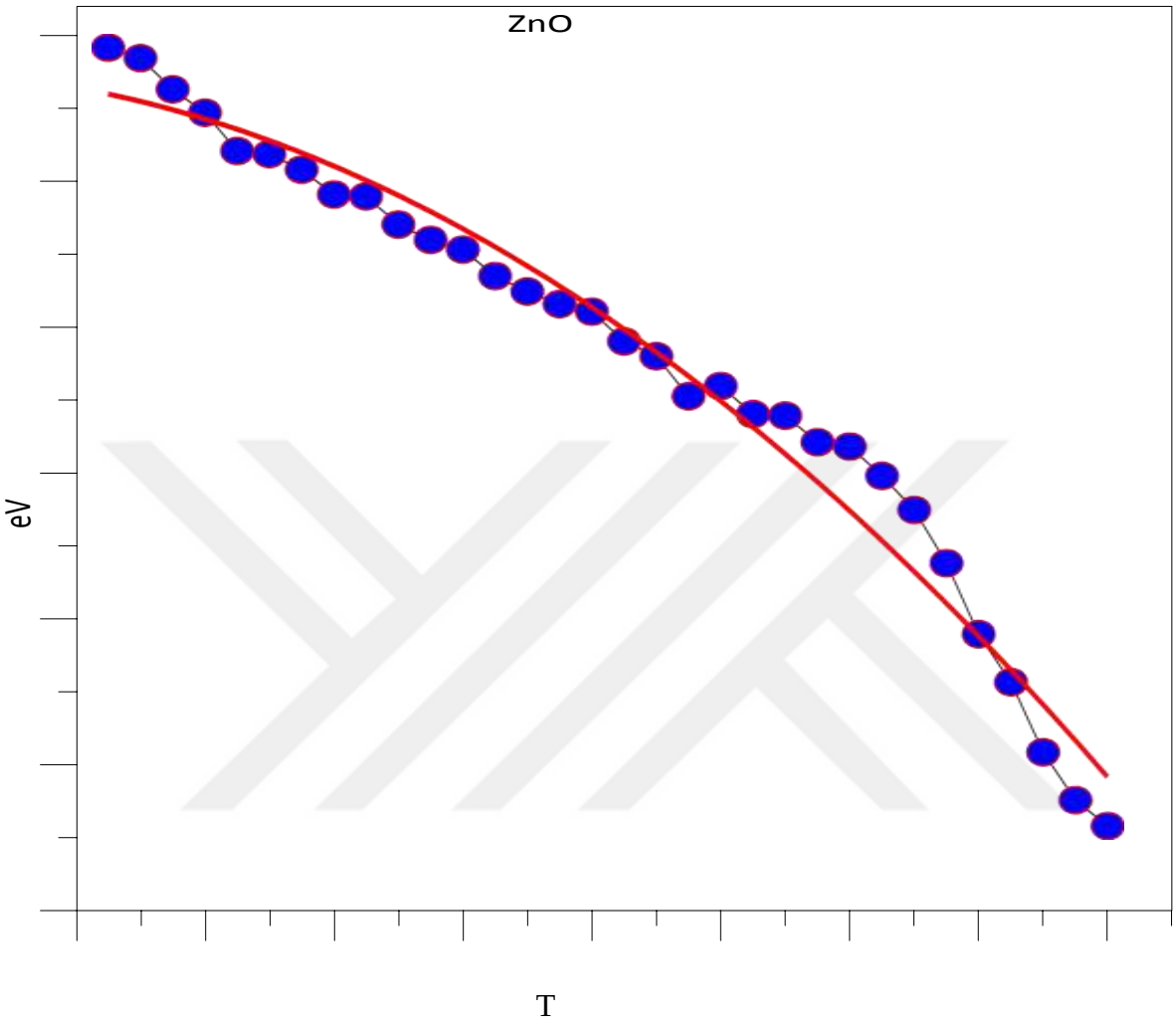
Şekil 4.12. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 160 K' deki soğurulma spektrumları (Soumahoro ve ark. 2009)



Şekil 4.13. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 240 K' deki soğurulma spektrumları (Soumahoro ve ark. 2009)

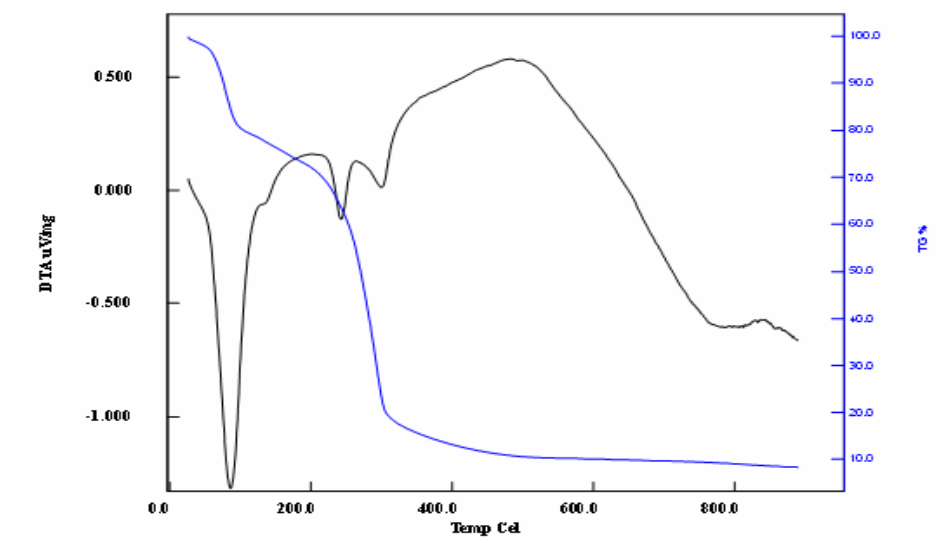


Şekil 4.14. Fe katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 320 K' deki soğurulma spektrumları (Soumahoro ve ark. 2009)



Şekil 4.15. Katkısız çinko oksit ince filmin yasak enerji band aralığındaki sıcaklık değişimleri (Soumahoro ve ark. 2009)

4.5. DTA ve GTAnalizleri

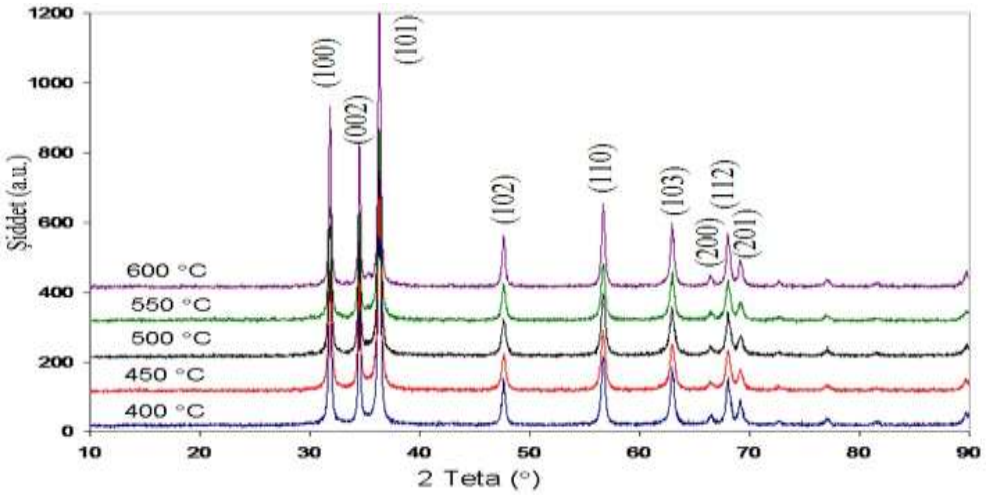


Şekil 4.16. ZnFeO için DTA ve TG eğrilerini göstermektedir (Wang ve ark. 2008)

ZnFeO nanoparçacıkları sol-jel tekniği ile hazırlanışı derlenmiş, DTA ve TG analizleri kullanılarak elde ettiğimiz malzemelerin sıcaklık davranışları yani ısıl işlemlerinin tespiti yapılmıştır. Şekilde 4.16.'da oda sıcaklığında 3 günde sol-jel çözeltisini kurutarak elde edilen ZnFeO nanoparçacıklarının DTA ve TG eğrileri görülmektedir.

ZnFeO nanoparçacıklarının analiz işlemi 0 ile 900^{o}C aralığında hava ortamında yapılmıştır. İlk ağırlık azalması çözücülerin atılması ve uçucu organik bileşenlerin buharlaşması ile 100 ^{o}C'de görüldü ve aynı sıcaklıkta DTA eğrisinde güçlü endotermik pik ortaya çıkmıştır. Bu durumda kayıp kütle %20 seviyesindedir. Sıcaklık yükseldiğinde 130 ile 360^{o}C aralığında DTA eğrisinde bir ana ekzotermik piki ile iki zayıf endotermik piki ortaya çıkmıştır. Bu pikleri rezüdal çözücülerin atılması ve uçucu organik bileşenlerin buharlaşması ile TG eğrisinde daha ileri seviye ikinci kütle kaybı anlamına gelmektedir. Bu durumda kütle kaybı %50 olarak gözlemlenmektedir. Yayvan bir ekzotermik piki 375^{o}C civarında başlayıp 650^{o}C'de sonlanmaktadır. Bu piki takiben TG eğrisinde uzun ve bellirli bir seviyede azalan bir pik ile karşılaşmaktayız. Bu pik üçüncü kütle kaybıdır ve karbon tabanlı malzemelerin atıldığı ve 650^{o}C'ye kadar oksidasyonun meydana geldiğini göstermektedir. Bu durumda kütle kaybı %10 olarak bulunmuştur.

4.6 Yapısal Analiz

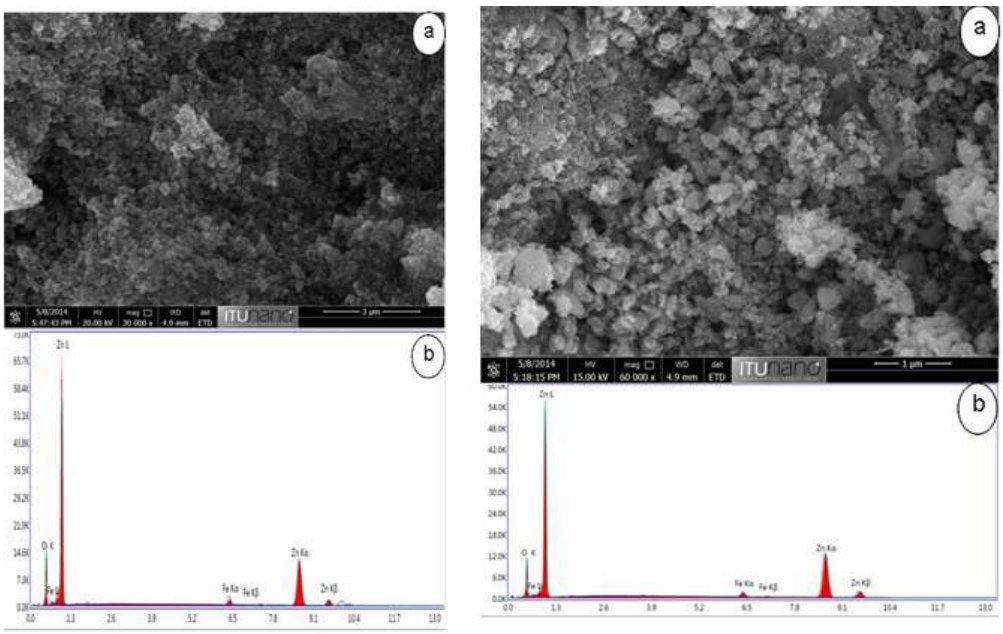


Şekil 4.17. 400- 600 ^{o}C aralığında tavlanmış ZnFeO nano parçacıklarının XRD desenleri görülmektedir (Miyake 2000)

Şekilde 4.17.'de 2θ'nın 10-90 derece arasında ölçümü alınmış, sol-jelyöntemi ile elde edilmiş 400-600^{o}C aralığında tavlanmış ZnFeO nanoparçacıklarının XRD desenleri düzlemleri indekslenmiş olarak görülmektedir. Düzlemleri belirlenmiş pikler literatür ile uyumlu olarak bulunmuştur (Feng ve ark 2008).

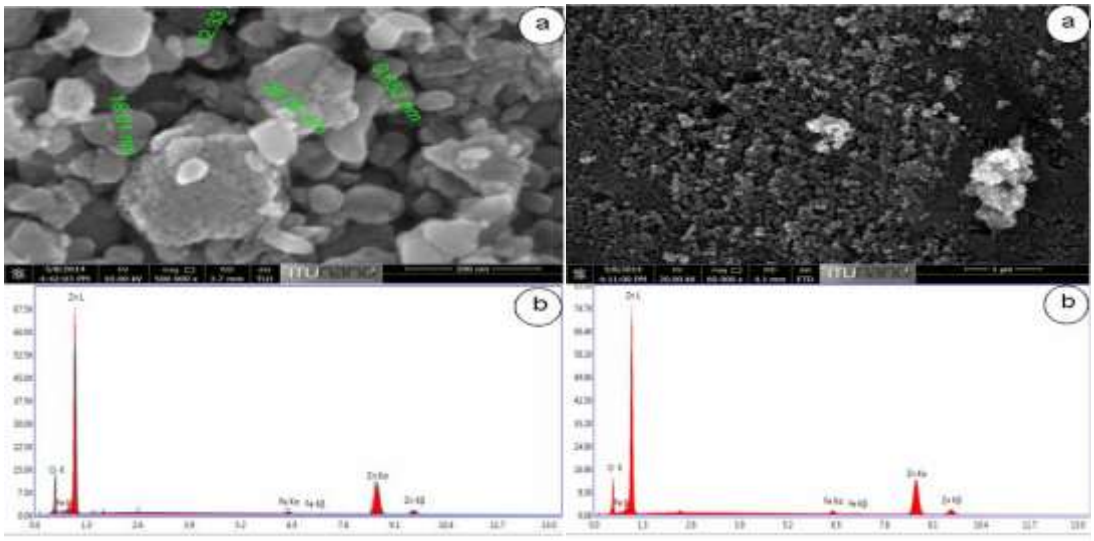
XRD deseninde 70° ile 90° arasında çok düşük şiddetli pikler bulunmaktadır. Bu pikler ikincil bir fazın göstergesi olabilir. Şekilde en şiddetli ana pik olan (101) pikini ele aldığımızda özellikle tavlama sıcaklığının artışı ile hem daha ince hemde daha yüksek şiddetli pik oluşumu olduğu görülmektedir. Tavlama sıcaklığı artışı ile piklerdeki keskinlik 600^{o}C'de tavlanmış ZnFeO örneğinde belirgin halde görülmektedir. Tüm kırınım desenindeki pikler karakterisktik hegzagonal wurtzite tipi ZnO'ya aittir. Seyreltik olarak ZnO yapısına eklenen ve iyonik yarıçapı 0.55Å olan Fe^{+3} iyonları, iyonik yarıçapı 0.74Å olan $Zn^{+2'}$ye göre daha düşük yarıçapa sahiptir ve ZnO hegzagonal matris yapısını bozacak bir etkiye sahip değildir (Bin ve ark. 2008). Fakat bu yapıda oluşabilme ihtimali olan ikincil fazları yakalamakta XRD tekniği tek başına yeterli olmayabilir (Feng ve ark. 2008).

4.7. Yüzey Morfolojisi ve Elemental KompozisyonAnalizi



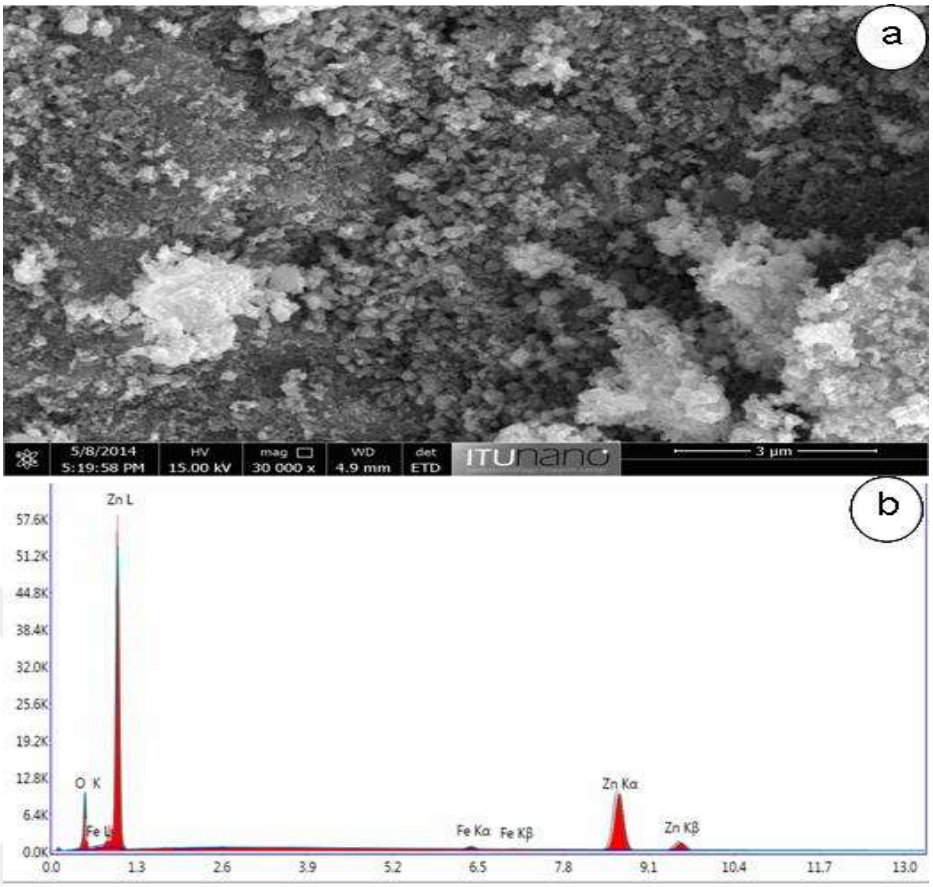
Şekil 4.18. 400 ve 450 ^{o}C sıcaklıklarında tavlanmış ZnFeO örneklerine ait SEM ve EDX analizleri görülmektedir (Ueda 2001)

Şekil 4.18.'de 400 ve 450^{o}C sıcaklıklarında tavlanmış ZnFeO örneklerinin her ikisi için alınan SEM ve EDX görüntülerinde 30.000 büyütme ile 3 mikronluk alanda ölçüm yapılmıştır. Bu büyütmede görüldüğü gibi düzensiz klaster yani salkımsal bir yapı hakimdir. Tavlama sıcaklığı arttığında resimlerdede görüldüğü gibi klaster yapıda erime ile ortaya çıkmış yapışmalar mevcuttur. EDX analizde ise Zn ve Fe için K ve L pikleri, O için ise yalnızca K piki mevcuttur. EDX analizinde diğer elementlere ait pikler ortaya çıkmamıştır. Bağıl elemental kompozisyonda stokiyomterik oran ZnFeO örneğine aittir.



Şekil 4.19. 500 ve 550 ^{o}C sıcaklıklarında tavlanmış ZnFeO örneklerine ait SEM ve EDX analizleri görülmektedir (Ueda 2001)

Şekil 4.19'da her iki SEM ve EDX görüntülerinden alınan 60.000 büyütme ile 200 nm ve 1 mikronluk alanlarda ölçüm yapıldığı görülmektedir. Bu büyütmede görüldüğü gibi düzensiz klaster yani salkımsal bir yapı hakimdir. Resimlerdede görüldüğü gibi tavlama sıcaklığına bağlı olarak klaster yapıda erime ile ortaya çıkmış yapışmalar mevcuttur. Soldaki resimde sağdakine nisbeten klaster yapısı daha net görülmektedir. EDX analizinde ise Zn ve Fe için K_{α} K_{β} ve L pikleri O için ise K piki mevcuttur. EDX analizinde diğer elementlere ait pikler ortaya çıkmamıştır. Bağıl elemental kompozisyonda stokiyomterik oran ZnFeO örneğine aittir.



Şekil 4.20. 600^{o}C sıcaklıkta tavlanmış ZnFeO örneğine ait SEM ve EDX analizleri görülmektedir (Ueda 2001)

Şekilde 4.20.'de SEM ve EDX görüntülerinde 30.000 büyütme ile 3 mikronluk alanlarda ölçüm yapılmıştır. Bu büyütmede görüldüğü gibi düzensiz klaster yani salkımsal bir yapı hakimdir. Resimde görüldüğü gibi tavlama sıcaklığına bağlı olarak klaster yapıda erime ile ortaya çıkmış yapışmalar mevcuttur. EDX analizde Zn ve Fe için K_{α} K_{β} beta ile L pikleri; O için ise K piki mevcuttur. Ayrıca diğer elementlere ait pikler ortaya çıkmamıştır. Bağıl elemental kompozisyonda stokiyometrik oran ZnFeO örneğine aittir.

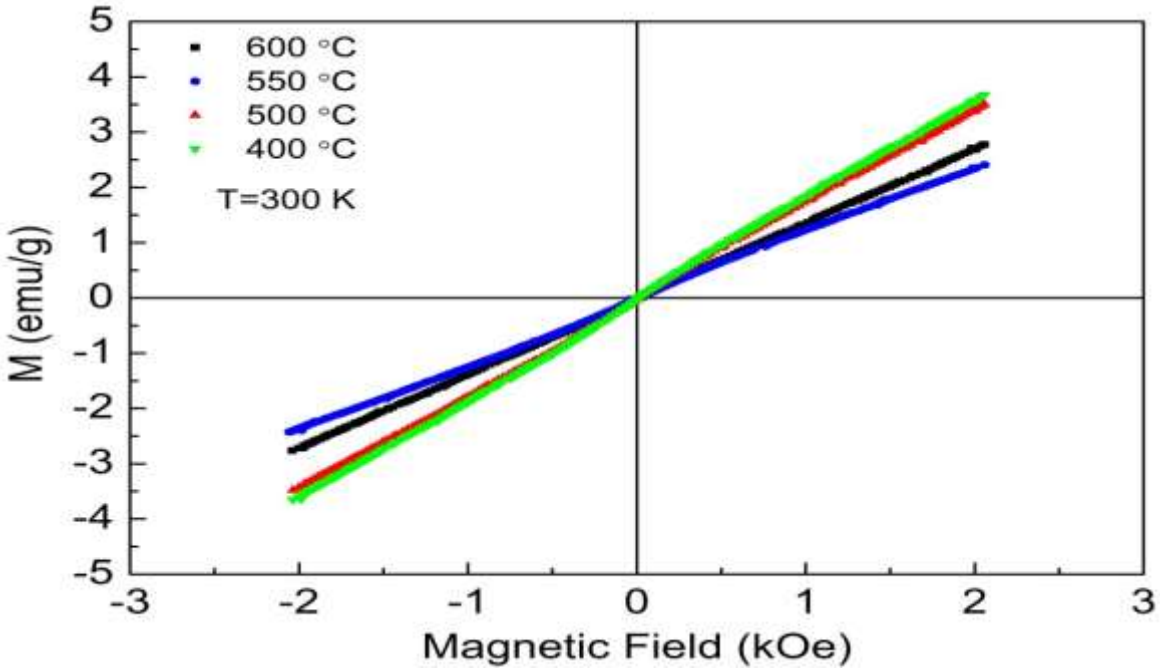
4.8. Manyetik Analiz

Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) seyreltik manyetik yarıiletkenler, manyetik olmayan (IIB-VIA grubundaki ZnO, CdTe, ZnS bileşikler) malzemedeki atomların az miktarda rastgele manyetik atomlarla 3d-geçiş metalleri ve 4f-lantanit metallerinin yer değiştirerek oluşturulmaktadır.

Bu derleme tezinde IIB-VIA grubundaki ZnO bileşiği 3d-metallerinden olan Fe elementi ile katkılanarak DMS sol-gel yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen ZnFeO nanoparçacıkları (400, 450, 500, 550 ve 600^{o}C) farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutularak sıcaklık etkisinin malzemelerin manyetik özellikler üzerine incelenmiştir (Darshan 2006).

1- 300K sıcaklığında 3 kOe manyetik alan aralığında ve 10K sıcaklığında 6 kOe manyetik alan aralığında M-H ölçümleri ve

2- Sıfır alanda soğutmalı (ZFC) ve alanda soğutmalı (FC) olarak 500 Oe manyetik alan altında M-T ölçümleri derlenmiştir.

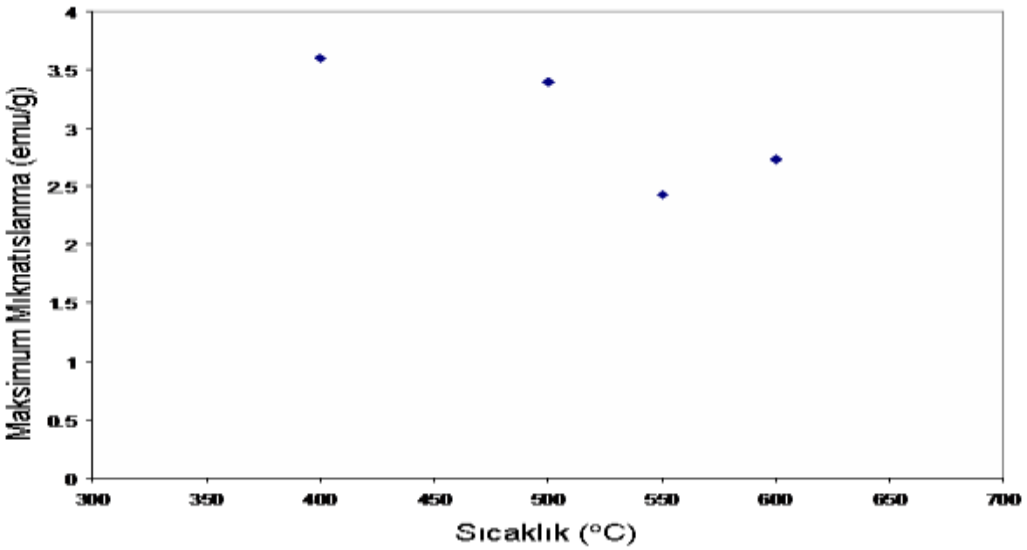


Şekil 4.21. ±3 kOe Manyetik alan altında mıknatıslanma davranışları (Bin 2008)

4.9 M-H Histerezis Analiz Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550, ve 600 ^{o}C) ısıl işleme tabi tutlan ZnFeO nanoparçacıkların M-H ölçümleri 10 K ve 300 K sıcaklıklarında ve sırasıyla 6 kOe ve 3kOe manyetik alan aralığında yapılmış, 10 K sıcaklıklarında ölçülen numuneler ferromanyetik özelik gösterirken 300 K sıcaklığında ölçülen numuneler paramanyetik özellik göstermektedir (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).

300 K sıcaklığında ölçülen ve paramanyetik özellik gösteren farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) numuneler sıcaklık azaldıkça mıknatıslanmanın arttığı görülmektedir. Fe elementi doğada ferromanyetik faza sahipken Zn elementi diamagnetik faza sahiptir ve ZnO bileşiği ise paramagnetik faza sahiptir. Dolayısıyla Fe atomlarının ZnO bileşiğindeki Zn atomlarının yerine geçmesi ve katkı miktarının artması ile sistemin ferromanyetik duruma geçmesi gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında ferromanyetik durumun ikinci fazdan veya sentezlenen yönteme bağlı olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarından nanoparçacıklar tek faz wurtzite kristal formundadırlar. Fe iyonlarının ZnO içerisinde homojen bir şekilde yerleştiğini ve bundan dolayı ikinci fazın oluşmamasıyla oda sıcaklığında paramanyetik davranış yani ferromanyetikliğin ortaya çıkmadığı gözlenmektedir.



Şekil 4.22. 300 K sıcaklığında Maksimum Manyetizasyon karşı sıcaklık grafiği (Zhao 2012)

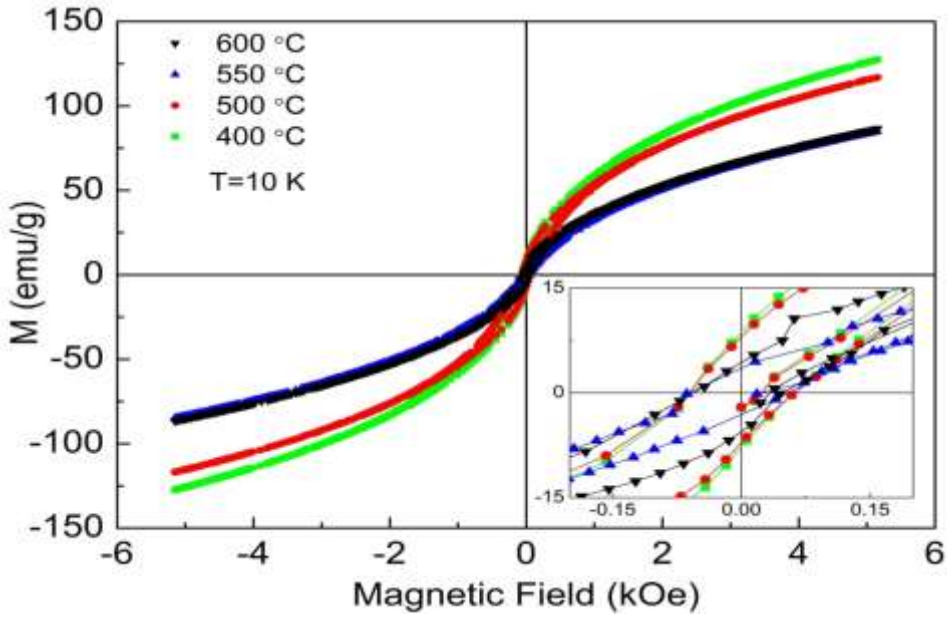
Çizelge 4.1. Ferrimanyetk malzemeleri de içeren ferromanyetik malzemelerin listesi (Ref:Katıhal Fiziği Kittel)

Malzeme	T_C (K)	M_m
Fe	1043	2.22
Co	1388	1.72
Ni	627	0.606
Gd	292	7.63
Dy	88	10.2
CrO_2	386	2.03
MnAs	318	3.4
MnAs	318	3.52
MnBi	630	+ 3.6 Mn
MnBi	630	–0.15 Bi
EuO	69	6.8
NiO / Fe [Ferrit]	858	2.4
$Y_3Fe_5O_{12}$	560	5

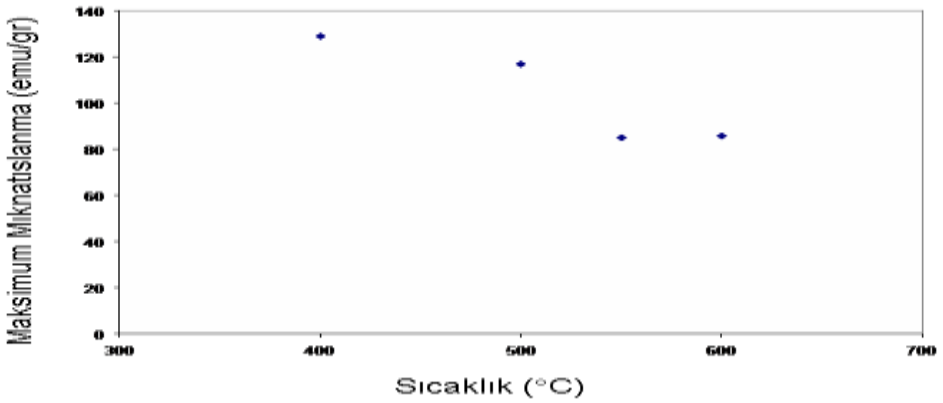
Çizelge 4.1.'de moleküllerin kimyasal formülü, Curie sıcaklığı ve manyetik momenti (Bohr magneton mB biriminde) listelenmiştir. Sıcaklık artıkça mıknatıslanmanın azalması, dışarıdan uygulanan alan (H) yönüne net manyetik momentlerin (M) azalmasından kaynaklanmaktadır. M' in, azalması numune içerisinde bulunan manyetik momentlerin sıcaklık etkisiyle farklı yönlere geçmesi ve dolayısıyla manyetik alanın yöneltme etkisinin azalmasını göstermektedir. 300 K sıcaklığında ölçülen numunelerin 3kOe manyetik alanda bile M-H ile doğru orantılıdır dolayısıyla doyum mıknatıslanması gerçekleşmemiş ve numuneler içerisinde uygulanan alan yönünde yönelmemiş çok fazla manyetik momentin olduğunu göstermektedir

Şekil 4.23'de farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) ZnFeO nanoparçacıkların 10 K sabit sıcaklık altında ±6 kOe manyetik alanda mıknatıslanma davranışları görülmektedir.

Çizelge 4.2.'den de görüldüğü gibi ZnFeO nanoparçacıklarda zorlayıcı alan değeri 62, 61, 58 ve 56 Oe olan histeresis döngüsünün olduğu, dolayısıyla düşük sıcaklıklrda ferromanyetik FM davranışının varlığı görülmektedir. Histerezis eğrisinin (Şekil 3.10) dar olması, sentezlenen örneklerin çok zayıf ferromanyetik olduklarını işaret etmektedir.



Şekil 4.23. Tüm ZnFeO örnekleri için ±6 kOe manyetik alan altında mıknatıslanma davranışları (Wei ve ark. 2012)



Şekil 4.24. 10 K sıcaklığında Maksimum Manyetizasyon karşı sıcaklık grafiği (Wei ve ark. 2012)

10 K sıcaklığında ölçülen farklı sıcaklıklrda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) numuneler sıcaklık azaldıkça mıknatıslanmanın artığı görülmektedir. Maksimum mıknatıslanma 400^{o}C'de tavlanan örneğe aittir Şekil 4.23'de XRD piklerinde ikincil fazlara rastlanmamasına rağmen ferromanyetik özelliğin ortaya çıkması detaylı literatürde bazı çalışmalarda verilmiştir. Bunun sebebi düşük sıcaklıklarda Zn ile Fe'nin yapı içerisinde yer değiştirmesi ya da bulunma pozisyonlarının sıcaklığa bağlı olarak değişebileceği fikrini ortaya çıkarmaktadır (Iu ve Shalendra 2015, 2009).

Çizelge 4.2. Tavlama sıcaklığına bağlı M_s, M_r ve H_c değerleri verilmektedir (Iu ve Shalendra 2015, 2009).

Tavlama Sıcaklığı (°C)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
400	129	8.7	62
500	117	7.9	61
550	85	3.4	58
600	86	4.4	56

Çizelge 4.2'de tüm ZnFeO örnekleri için 10 K sabit sıcaklık altında ±6 kOe manyetik alanda mıknatıslanma davranışlarından elde edilmiş M_s, M_r ve H_c değerleri

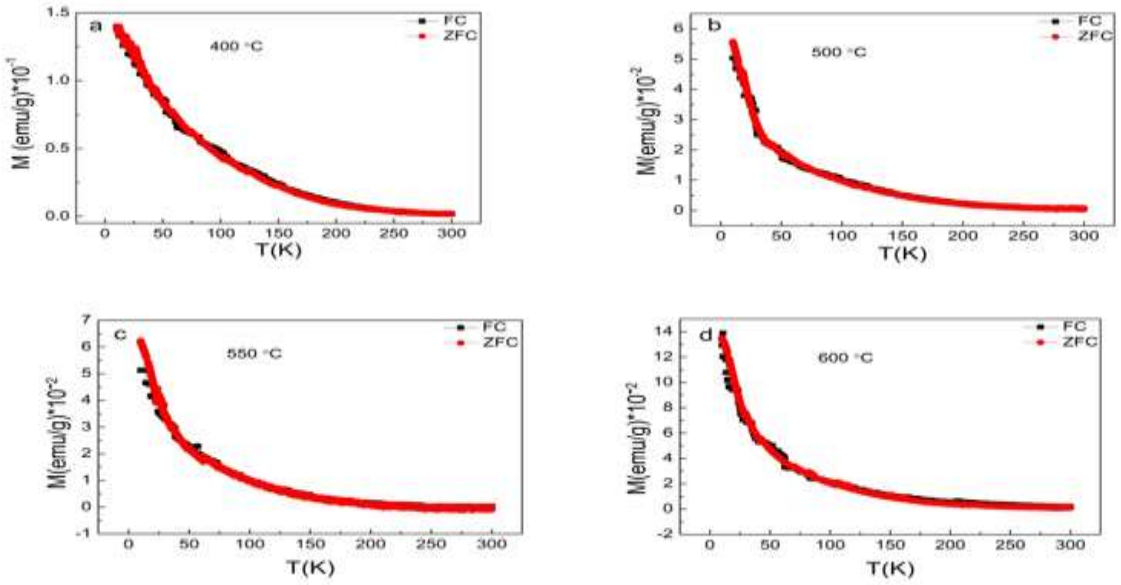
verilmektedir. Ayrıca tavlama sıcaklıkları arttıkça M_s, M_r ve H_c değerleri azalmaktadır (Iu ve Shalendra 2015, 2009)

4.10. M-T Analiz Sonuçları

Farklı sıcaklıklrda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^oC) ısıl işleme tabi tutulan ZnFeO nanoparçacıkların M-T ölçümleri ZFC ve FC olmak üzere 500'e manyetik alan altında 10K -300 K sıcaklık aralığında yapıldı. 300 K sıcaklığında M- H sonuçlarından elde edildiği gibi M-T ölçümlerinde numuneler paramanyetik özellik göstermektedir şekil 4.25'de ZFC ve FC durumlarında yaklaşık 100 K sıcaklığına kadar sıcaklık artıkça mıknatıslanma keskin bir şekilde azalmış, belirtilen sıcaklıktan sonra mıknatıslanmadaki azalış yumuşak bir şekilde olduğu şekil 4.10'da görülmektedir. Bu davranış paramanyetik özelliği göstermektedir (Lee 2002).

Şekil 4.25'deki grafiklere bakıldığında maksimum mıknatıslanma d) grafiğinde belirgindir.

Maksimum sıcaklıkta maksimum mıknatıslanma elde edilmiştir ve FC ve ZFC durumlarında maksimum mıknatıslanmada değişiklik olduğu görülmektedir.

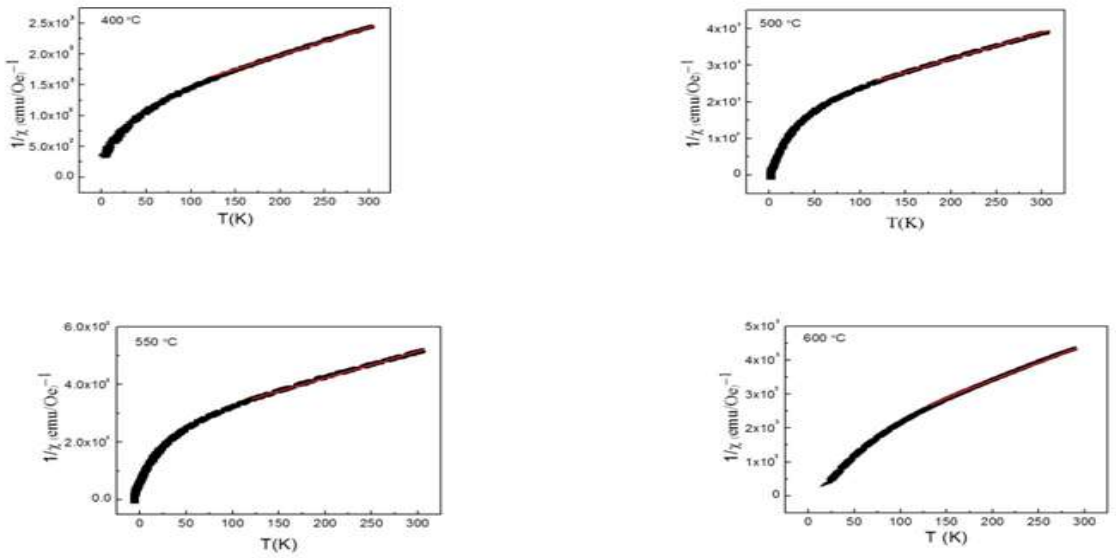


Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 C**)** ZnFeO nanoparçacıkların 500 kOe manyetik alan altında ZFC ve FC olarak Manyetizasyona karşı sıcaklık grafikleri (Lee ve ark. 2002)

4.11. 1/χ-T AnalizSonuçları

Numunelerin manyetik fazları hakkında bilgi edinebilmek için 1/χ-T grafikleri araştırılmış; formulüze etmek için eşitlik 5.1'den faydalanılmıştır.

$$1/\chi = H/M \tag{4.1}$$



Şekil 4.26. ZnFeO örnekleri için 1/χ'ye karşı T grafikleri (Bin 2008)

Şekil 4.26'daki grafiklerden de görüldüğü gibi 125K-300K aralığında doğrusallık görülmektedir. Dolayısıyla Curie-Weiss yasasını tanımlamaktadır (Bin 2008). Curei-Weiss yasasına gore duygunluk denklemi 4.2 eşitliğinde verilmiştir.

$$X = \frac{C}{T-\theta} \tag{4.2}$$

Burada C : Curie sabiti, T: herhangi bir andaki sıcaklık değeri ve θ: Curie-Wess paramanyetik sıcaklıktır. Curie-Wess paramanyetik sıcaklığı (θ);

- İyi bir paramanyetik malzeme için θ sıfırdır.
- Eğer (θ) değeri negatif ise geçiş sıcaklığı altında antiferromanyetik veya ferrimanyetik durumlardır.
- Eğer (θ) değeri pozitif ise Tc ile tanımlanan geçiş sıcaklığının altında ferromanyetik durumdur.

(θ)'nın sıfır olduğu durumlarda Curie yasası geçerlidir. (θ) nın pozitif veya negatif olduğu durumlarda ise Curie-Wess yasası geçerlidir. 1/χ 'ye karşı T grafiklerinden θ değerleri şekil 4.25.-4.28.'deki grafikler incelendiğinde negatif olarak bulunduğu görülmektedir ve sırasıyla 215, 234, 243 ve 275 değerleri 400, 500, 550 ve 600 ^{o}C'de tavlanmış numuneler içindir. Bu değerlerden, antiferromanyetik etkileşim olduğu görülmektedir. Curie sabitini hesaplamak 1/χ'ye karşı T grafiklerinden χ, T ve θ değerleri elde edilerek denklem 4.2 Curie-Wess denkleminden C(Curie sabiti) hesaplanmış ve çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Etkin manyetik moment (Meff) ise denklem 4.3'de hesaplanıp çizelge 4.3'de verilmektedir.

$$M_{eff} = \sqrt{\frac{3Mk_BC}{N_A}} \tag{4.3}$$

Burada M:Molekül ağrlığı(molekül/g) N_A: Avagadro sayısı ($6.02x10^{23}$ atom/mol), Boltzman sabiti ($1.38x10^{-16}$erg/K) ve C: Curie sabiti (emu K/g)

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 C**)** ZnFeO nanoparçacıkların sıcaklık sabiti, curie sabiti ve etkin manyetik moment değerleri (Bin ve ark. 2008)

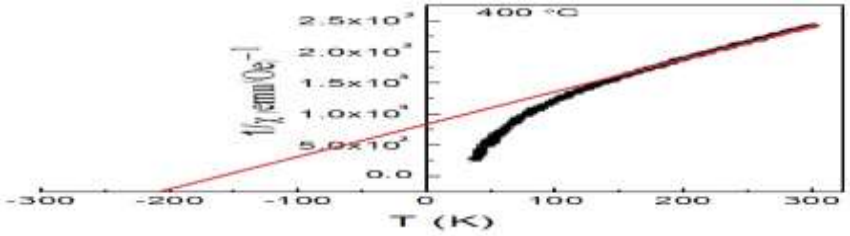
Isıl işlem sıcaklığı (^{o}C)	Sıcaklık sabiti θ(K)	CCurie sabiti C(Emu K/g)	Etkin manyetik moment μ_{eff} ($x\mu_B$)
400	-215	0.2371	7.20
500	-234	0.1377	5.36
550	-243	0.1433	5.41
600	-275	0.139	5.16

Hesaplanan etkin manyetik moment 400 ^{o}C de maksimum iken 500, 550 ve 600 ^{o}C de birbirine çok yakın oldukları görülmektedir.

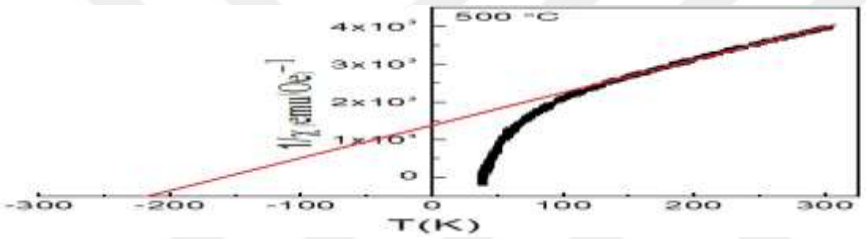
Kuantum Teorisi kullanılarak hesaplanmış olan M_{eff}=5.59 ve g=1.5 değerleri, tabloda deneysel olarak bulunan etkin manyetik momentlerden 400 ^{o}C de farklı

olmasına rağmen 400, 500, 550 ve 600 ^{o}C de ısıl işleme tabii tutulmuş, ZnFeO nanoparçacıklarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

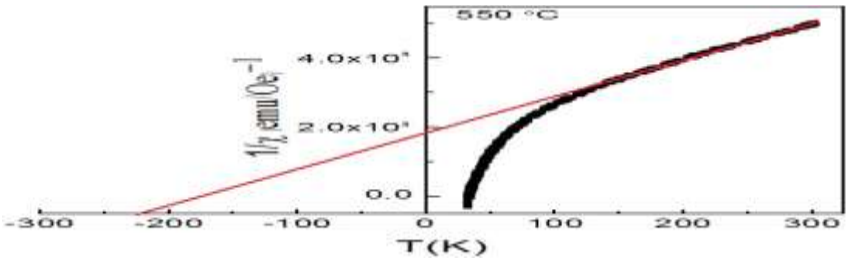
Sonuç olarak oda sıcaklığında (300 K) ZnFeO nanoparçacıkların saf paramanyetik fazda olmadıkları antiferromanyetik etkileşimlerin de olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



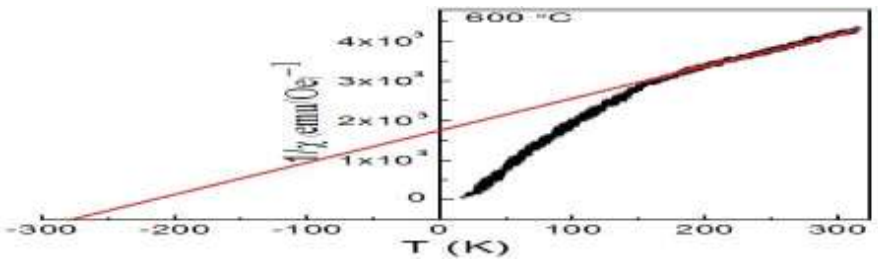
Şekil 4.27. 400 ^{o}C de ZnFeO nanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği (Liang ve ark 2008)



Şekil4.28. 500 ^{o}C'de ZnFeO nanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği (Liang ve ark. 2008)



Şekil 4.29. 550 ^{o}C'de ZnFeOnanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği (Liang ve ark 2008)



Şekil 4.30. 600 ^{o}C'de ZnFeO nanoparçacıkların 1/χ'ye karşı T grafiği (Liang ve ark 2008).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. X-Işını Difraksiyon Analizleri

Sıcaklık etkisinin kristal yapısı üzerine olan etkilerini araştırmak için farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 ^{o}C) üretilen ZnFeO nanoparçacıkların XRD analizleri incelenmişse de XRD analiz sonuçlarına göre hazırlanan örnekler tek fazda ZnO hegzagonal-wurtzite kristal yapıda oldukları, Fe iyonlarından ikinci bir fazın oluşmadıgı ve Fe iyonlarının ZnO içerisinde homojen bir şekilde yerleştigi gözlemlenmiştir.

Şekil 4.1. de gösterilen katkısız ZnO'nun XRD deseni, wurtzite yapıdaki '002' yönelimlerine sahip 2θ=34.889°’ de olan çinko oksit (ZnO) piki olduğu yorumlanmıştır. Bu nicelikler çinko oksit ince filminin tek kristal olarak büyümekte olduğunu gösterir.

Konsantrasyonun artmasıyla difraksiyon piklerinde değişim gözlenmemiştir. Demir (Fe) konsantrasyonu artması çinko oksitin (ZnO'nun) hegzagonal wurtzite yapısı değişmemiş ancak bütün çinko oksit (ZnO) malzemeleri c-ekseni boyunca altlık yüzeye dik olacak şekilde büyümüştür. Şekil 4.7' de görüldüğü üzere demir yoğunluğu yükseldiğinde yarı şiddet genişliğindeki büyüme; piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Ancak çizelge 5.1 incelendiğinde %4 Fe (demir) katkılı ZnO'nun (çinko oksitin) yarı şiddet genişliği (FWHM) ve ZnO piklerinin şiddeti %2 demir (Fe) katkılı ZnO' le kıyaslandığında kristalin kalite oranında büyüme olduğu görülmektedir. %10 demir katkı oranındaki ZnO ve %8 demir (Fe) ince filmlerde konsantrasyon artışı ile pik şiddetleri tekrar azalmış ancak yarı şiddet genişliğin arttığı gözlemlenmiştir. Çizelge 5.1' de tanecik boyutu artan konsantrasyon ve düzlemler arası mesafe d[Å] ile düşmesi gerilme ile neticelenir ve kafes yapısının bozulduğu gözlemlenmiştir. (0.072nm), (0.064nm) ve (0.074nm) olan iyon yarıçapların farklı olmasından kaynaklanan demir iyonlarının (Fe^{+2}veya Fe^{+3}) kafes noktalarında bulunmakta olan Fe^{+2} iyonuna girmesi ince filmler içinde gerilme neticelenen kusur oluşumuna veya kafeste zedelenmeye neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda demir yoğunluğu %2 oranından sonra Kristal yapının zedelendiği gözlemlenmiştir. (Xu ve ark.2010) Solgel yöntemi ile hazırlanan Fe ve ZnO ince filmlerinin XRD neticeleri uyumludur. Ayrıca çok küçük yarı şiddet genişliği (FWHM) ve %1 oranında Fe katkılı (Fe:ZnO) ince filmlerde

sağlam '002' yapıdaki pikler gözlemlenmiştir (Paraguay ve ark. 2000). Ayrıca katkı olarak $FeCl_3$ kullanılarak sprey proliz yöntemi ile büyümekte olan ZnO ince filmlerinin XRD neticelerine bakıldığında artan Fe oranıyla kristalin kalite oranı düşmüş, çok az yarı şiddet genişlik oranoı ve %3 demir katkılı çinko oksitin güçlü (002) pikleri gözlenmiştir.

D, 'nm' olarak kristalin ebatını; (λ =1.5418Å), X-ışını dalga boyunu, β, yarı şiddet tam genişliğini (FWHM) radyan cinsinden ifadesini ve θ kırınım açısını göstermek üzere çizelge 5.1 de yer alan parametreler verilmiştir.

Çizelge 5.1. '002' yönelim için hesaplanmış düzlemin ince filmlerin parametreleri (Liu 2009)

Numune Adı	2θ	FWHM	d[Å]	D(nm)
Katkısız ZnO	34.890	0.108	2.572	76.960
%2ZnO:Fe	34.943	0.192	2.566	43.380
%4ZnO:Fe	34.891	0.168	2.570	49.570
%6ZnO:Fe	34.930	0.240	2.567	34.700
%8ZnO:Fe	34.973	0.672	2.564	12.390
%10ZnO:Fe	35.181	0.152	2.549	7.230

5.2. AFM Analizleri

Şekil.4.8' de görüldüğü üzere Demir (Fe) katkılı (Fe:ZnO)'nun ve katkısız ZnO'nun yüzey morfolojisinin görüntüsü iki boyutlu olarak görülmektedir. Taranan alan 5x5 μm boyutundadır. ZnO tanecikleri oldukça yoğun ve homojen dağılıma sahiptir. Tanecikler üçgen şeklinde olup, eksendeki tercihli yönelimleri yüzey kısmına dik açı yaparak büyümüştür. Fe yoğunluğunun %2-%4 oranlarındaki durumlarında tanelerinin büyümekte olduğu ancak büyüyen katkı oranıyla taneciklerin %6 oranında azaldığı ve küre şeklini aldığı gözlemlenmiştir.

Katkısız ZnO ince filmlerin eş eksenli birbirinden ayrı iki yapısı vardır. Birincisi ortalama 30nm ebatındaki küçük tanecikler; ikincisi ise ortalama 100nm ebatında büyük taneciklerdir. Aynı zamanda küçük taneciklerin miktarı, büyük taneciklerin miktarından azdır. Fe miktarı yükseldikçe fazla sayıdaki küçük tanecik, büyük taneciklerin arasına yerleşirken; büyük tanelerin sayısı azalır (Wang ve ark. 2009).

Bu durum kristalin düzenli büyümesini engellemesi ve demir iyonlarının kristalinin kafes yapısını bozması ile açıklanabilir. Eş eksenli küçük taneciklerin sayısı arttıkça (Fe) demir konsantrasyonu %6 oranına yaklaşır. Büyüyen demir yoğunluğuyla tanelerin boyutları düşüş göstermiştir. Fe taneciklerinin yoğunluğu %8 oranlarında yeniden büyümekte olan Fe taneciklerinin katkı oranının %10'dan daha az bile olsa düşüş göstermesi ve bu numuneye iyonların giriş yapmasıyla fazlarının oluşması ve bu oluşumun içerisine yerleşebileceği gözlemlenebildiği gibi kusurların oluşmasına ve bu oluşumun zedelenmesine sebep olabileceği düşünülebilir.

Şekil 4.9 Ortalama yüzey pürüzlülüğünü ve Demir (Fe) katkı konsantrasyonunu verir. Yüzeyi pürüzlü olan katkısız çinko oksitin (ZnO) %2 oranında demir (Fe) katkısıyla büyüyen Fe katkı oranıyla yüzey pürüzsüzlük miktarındaki çok az artarken yüzey pürüzlülüğü azalmıştır. Ancak katkısız çinko oksitin (ZnO) yüzeyi ile kıyaslandığında yüzey pürüzlülüğünün gayet iyi durumda olduğu söylenebilir.

5.3. UV-Vis Analizleri

Demir katkılı çinko oksit ve katkısız çinko oksit ince filmlerin 10K-320K' deki soğurulma grafikleri Şekil 4.10-Şekil 4.14' de gösterilmektedir. Grafikler yorumlanırsa, 10K, 80K, 160K, 240 K ve 320 K sıcaklarında katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmine ait soğurma spektrumu yaklaşık olarak 370-380 nm değerlerindeki soğurulma ani büyüme göstermiştir. Ayrıca her bir sıcaklık değerlerinde büyüyen demir katkı yoğunluğunda büyüme gözlemlendiği ve bölümlerde yüksek dalga boyuna (düşük enerjiye) doğru kayma olduğu görülmektedir. Yani bütün numuneler 10K-320K değerlerindeki yasak enerji aralıkları ve azalan sıcaklık ile yüksek enerjili bölgeye doğru kaymaktadır.

Çizelge 5.2. %2, %4 ve %6 demir (Fe) katkılanmış çinko oksit (Fe:ZnO) ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmler için oluşturulan yasak enerji bant aralık değerlerine sıcaklığın etkisi (Jones ve ark. 1999)

Sıcaklık	**Malzeme ve Yasak Enerji Band Aralığı Verileri (eV)**			
	ZnO	**Fe:ZnO (%2)**	**Fe:ZnO (%4)**	**Fe:ZnO (%6)**
10K	3.309	3.306	3.303	3.269
80K	3.299	3.304	3.299	3.263
160K	3.291	3.283	3.282	3.249
240K	3.281	3.264	3.262	3.227
320K	3.263	3.246	3.240	3.196

Çizelge 5.2.'de görüldüğü üzere, hem aynı hem de bütün sıcaklıklarda Fe katkılanmış ZnO'nun yasak enerji aralık değerleri, katkılanmamış çinko oksitin yasak enerji band aralıklarına oranla küçüktür. Ayrıca sıcaklık ve büyüyen demir katkı oranıyla yasak enerji band aralığı azalmıştır. Chenn ve ark. (2009) ile yapılmış çalışmanın tablodaki sonuçların uyumluğu olduğu gözlemlenmiştir. Demir katkılama oranının yasak enerji bant aralığını düşürmesinin sebebi demir içerikli numunelerin konumlarında yasak enerji band aralığında büzülmeye (band gap shrinkage) ve kirlilik seviyeleri oluşturması gösterilebilir. Ayrıca Fornari ve ark. 1991 ile yapılmış çalışmanın demir katkısı yapılmış InP malzemelerinde de paralel sonuçlar gözlenmiştir. Hesaplanan bütün sonuçlar çoğunlukla XRD sonuçlarıyla da uyum göstermektedir. Ayrıca kristalin kalite oranı düştükçe yasak enerji band aralığında düşme olduğu gözlemlenenler arasındadır**.** Çalışma irdelendiğinde büyüyen demir katkı oranıyla yasak enerji band aralığının değerinin düşmesi, Fe^{+2}veya Fe^{+3} iyonlarının Zn^{+2} iyonunu yerine yerleşmesiyle açıklanabilir (Ahmed ve ark. 2012). Ayrıca yapılan çalışmada demir (Fe), krom (Cr) ve mangan (Mn) katkılı çinko oksit (Cr:Fe:Mn:ZnO) ince filmlerinin yasak enerji band aralık değerleri irdelendiğinde demir (Fe) katkısı yapılmış çinko oksit ince filmlerinin yasak enerji band aralık değerlerinin, krom (Cr) katkısı yapılmış çinko oksit ince filmlerinin yasak enerji band aralık değerinin büyüdüğü gözlenmiştir. Fe katkısı yapılmış çinko oksit (ZnO) ince filmlerin yasak enerji band aralık değerlerinin büyümesi orbitallerinde işgal edilen elektron miktarının yükselmesiyle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Zn^{+2} iyonunun, kendisinin yerine yerleşen Fe^{+2} veya iyonlarının etkisiyle oksijenle bağ oluşturması orbitalin işgal edilen elektron miktarının düşmesine sebep olur. Dolayısıyla demir katkısı yapılmış ZnO yoğunluğunun Zn^{+2} iyonunun yerine daha fazla yerleşen Fe^{+2} veya Fe^{+3} iyonlarının etkisiyle yasak enerji bant aralık değerinin düşmesi muhtemeldir.

Şekil 4.10-Şekil 4.14' deki grafikler, benzer malzeme için 10K değerinden 10K-320K sıcaklıklarındaki yasak enerji band aralık değerlerini göstermektedir. Sıcaklık değerlerinin düşmesiyle demir (Fe) katkılı ZnO ve katkısız ZnO ince filmlerinin yasak enerji band aralık değerleri yükselmiştir. Ayrıca %6 demir (Fe) katkısı yapılmış ZnO ve katkı yapılmamış ZnO %2- %4 ince filmlerin artan sıcaklık değerlerinin etkisiyle yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir.

Hesaplanmış bütün sonuçlar ve yorumlar değerlendirildiğinde sıcaklık değişiminin ve demir (Fe) katkısının yapı içerisinde hem yasak enerji aralığının değişmesine hem de kristal boyutlarına etki ettiği gözlenmiştir. Yapılan çalışmaların literatür ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir (Gurbulak, Wang, Ateş, Nian, Gurbulak ve Chen 2004, 2009, 2000, 2009, 1987, 2007).

5.4. SEM ve EDS Analiz Sonuçları

SEM sonuçlarından taneciklerin yaklaşık olarak 100 nm büyüklügünde oldukları görülmektedir. Bu da taneciklerin topaklandığından beklenen bir durumdur.

EDS şekillerinden O, Zn ve Fe elementlerinin oldugu ve başka elementin bulunmadıgı görülmektedir. Başlangıçta kullanılan ZnO miktarlarının EDS analiz sonucundan elde edilen miktarlarla uyumludur.

5.5.Manyetik Sonuçlar

Farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) ısıl işleme tabi tutlan ZnFeO nanoparçacıkların M-H ölçümleri 10 K ve 300 K sıcaklıklarında ve srasıyla ±6 kOe ve ±3 kOe manyetik alan aralığında yapıldığı görülmüş, 10 K sıcaklıklarında ölçülen numuneler, ferromanyetik özelik gösterirken 300 K sıcaklıgında ölçülen nümeler saf paramanyetik fazda olmadıkları ve antiferromanyetik etkileşimlerin de olduğu gözlenmiştir.

DTA ve GT analizleri (Şekil 4.16) incelendiğinde ilk ağırlık azalması çözücülerin atılması ve uçucu organik bileşenlerin buharlaşması 100 ^{o}C"de olduğu gözlenmiş, aynı sıcaklıkta DTA eğrisinde güçlü endotermik pik ortaya çıktığı grafikten yorumlanmıştır. Bu durumda kayıp kütle %20 seviyesindedir. Sıcaklık yükseldiğinde 130 ve 360 ^{o}C aralığında DTA eğrisinde bir ana ekzotermik piki ile iki zayıf endotermik piki ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu pikleri rezüdal çözücülerin atılması ve uçucu organik bileşenlerin buharlaşması ile TG eğrisinde daha ileri seviye ikinci kütle kaybı anlamına gelmektedir. Bu durumda kütle kaybı %50 olarak gözlemlenmektedir. Yayvan bir ekzotermik piki 375 ^{o}C civarında başlayıp 650 ^{o}C'de sonlanmaktadır. Bu piki takiben TG eğrisinde uzun ve bellirli bir seviyede azalan bir pik ile karşılaşmaktayız. Bu pik üçüncü kütle kaybıdır. Ayrıca karbon tabanlı malzemelerin atıldığı ve 650 ^{o}C'ye kadar oksidasyon meydana geldiğini göstermektedir. Bu durumda kütle kaybı %10 olarak

bulunur.

Yapılan çalışma incelendiğinde kuantum teorisi kullanılarak M_{eff}=5.59 ve g=1.5 degerleri hesaplanmış, hesaplanan etkin manyetik moment çizelge 4.3'de görüldüğü üzere tabloda deneysel olarak bulunan etkin manyetik momentler 400 ^{o}C den farklı olmasına rağmen 500, 550 ve 600 ^{o}C de ısıl işleme tabii tutulmuş ve ZnFeO nanoparçacıklarıyla uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Ancak oda sıcaklıgında (300 K) ZnFeO nanoparçacıkların saf paramanyetik fazda olmadıklarının yanısıra antiferromanyetik etkileşimlerin de oldugu görülmektedir.

Şekil 4.23 ve şekil 4.2 incelendiğinde 10 K sıcaklıgında ölçülen farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) numuneler sıcaklık azaldıkça mıknatıslanmanın arttığı görülmektedir. Maksimum mıknatıslanma şekil 4.23'de görüldüğü üzere 400 ^{o}C'de tavlanan örnege aittir. Ancak XRD piklerinde ikincil fazlara rastlanmamasına rağmen ferromanyetik özelliğin ortaya çıkması, literatürdeki bazı çalışmalarda detaylı olarak verilmiştir. Bunun sebebi düşük sıcaklıklarda Zn ile Fe'nin yapı içerisinde yer değiştirmesi ya da bulunma pozisyonlarının sıcaklıga bağlı olarak değişebileceği fikrini ortaya çıkarmaktadır.

XRD deseninde 70° ile 90° arasında çok düşük şiddetli pikler bulunmaktadır. Bu pikler ikincil bir fazın göstergesi olabilir. Şekil 4.17'de en şiddetli ana pik olan (101) pikini ele aldıgımızda özellikle tavlama sıcaklığının artışı ile hem daha ince hem de daha yüksek şiddetli pik oluşumu görülmektedir. Tavlama sıcaklıgı artışı ile piklerdeki keskinlik, 600 ^{o}C'de tavlanmış ZnFeO örneğinde en belirgin halde görülmektedir. Tüm kırınım desenindeki pikler karakteristik hegzagonal wurtzite tipi ZnO'ya aittir. Seyreltik olarak ZnO yapısına ekledigimiz iyonik yarıçapı 0.55 Å olan Fe^{+3} iyonları, yarıçapı 0.74 Å olan $Zn^{+2'}$ye göre yarıçapı daha düşüktür ve ZnO hegzagonal matris yapısının bozacak bir etkiye zaten sahip değildir. Fakat bu yapıdaki oluşma ihtimali olan ikincil fazları yakalamakta XRD tekniği tek başına yeterli olmayabilir.

Farklı sıcaklıklarda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) ZnFeO nano parçacıkların 10 K sabit sıcaklık altında ±6 kOe manyetik alanda mıknatıslanma davranışları şekil 4.23'de görülmektedir. Ancak şekilden de görüldüğü üzere ZnFeO nanoparçacıklarda zorlayıcı alan değeri 62, 61, 58 ve 56 Oe olan histerezis döngüsünün olduğu, dolayısıyla

düşük sıcaklıklarda ferromanyetikv avranışının varlığı görülmektedir. Histerezis eğrisinin dar olması, sentezlenen örneklerin çok zayıf ferromanyetik olduklarına işaret etmektedir.

Çizelge 4.1.'de görüldüğü üzere moleküllerin kimyasal formülü, Curie sıcaklıgı ve manyetik momenti (Bohr magneton mB biriminde) listelenmiştir. Sıcaklık arttıkça mıknatıslanmanın azalması, dışarıdan uygulanan alan (H) yönüne net manyetik momentlerin (M) azalmasından kaynaklanmaktadır. Manyetik momentlerin (M) azalması, numune içerisinde bulunan manyetik momentlerin sıcaklık etkisiyle farklı yönlere geçmesi ve dolayısıyla manyetik alanın yönelme etkisinin azaldığını göstermektedir. 300 K sıcaklıgında ölçülen numunelerin 3 kOe manyetik alanda bile M-H ile dogru orantılıdır.

Farklı sıcaklıklarda (400, 500, 550 ve 600 ^{o}C) sol-jel yöntemi ile üretilen ZnFeO nanoparçacıkların yapısal özellikleri için XRD, SEM ve EDS analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Sıcaklık etkisinin malzemelerin manyetik özellikleri üzerine etkileri incelenerek elde edilen sonuçlar belirlenmiştir.

Bu tezde, farklı sıcaklıklıda (400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C) ısıl işleme tabi tutulan ZnFeO nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Üretilen nanoparçacıkların yapısal analizleri XRD, SEM ve EDS ile yapıldığı gözlenmiştir. Ayrıca Manyetik özellikleri; histerisis, sıcaklıga karşı mıknatıslanma (FC ve ZFC) ve 1/z-T analizleri kullanılarak hesaplan sonuçlar incelenmiştir. Öneri olarak;

Bu derleme çalışmasında ele alınan nanoparçacıklar katıhal tepkime yöntemi ile de elde edilerek sonuçlar karşılaştırılmalıdır. İlaveten Co-precipitation yöntemi kullanılarak tane boyutunun 10 nm altına düşmesini sağlamak ve tane büyüklüğünün manyetik özellikleri üzerine etkisi belirlenmelidir. Bunun yanısıra Cu iyinlarının konsantrasyon"nun manyetik özellikleri üzerinde etkisi araştırılılmalıdır. Ayrıca, vakum altında ve vakumsuz olarak geçiş metalleri katkılı ZnO ince filmler kimyasal ve fiziksel yöntemlerle nano metre kalınlıkta elde edilerek yapısal ve manyetik özellikleri incelenmelidir.

6. KAYNAKLAR

Ateş, A., Gurbulak. B., Yıldırım, M., Doğan, S., Duman, S., Yıldırım, T., Tüzemen, S., 2000. Urbach's Rule and Optical properties for TIGa . Turk J Phs, 25240.

Ahmed. F.,Kumar. S., Arshi. N., Anwar. M.S., Heo. S.N., Koo. B.H.,2012. Direct relationship between lattice volüme, bang-gap, morphology and magnetization of transition metals (Cr, Mn and Fe)-doped ZnO nanostructures. Gyeongnam, 641-773.

Bulun, G., 2010. 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ Ve 4f-Lântanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal Ve Manyetik Özellikleri. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.

Chen. A.J., Wu. X.M., Sha. Z.D., Zhuge. L.J. and Meng. Y.D., 2006. Structure and. photoluminescence properties of Fe-doped ZnO thin films. Hefei, 230031

Chen. Z.C., Zhuge. L.J., Wu. X.M., Meng. Y.D., 2007. Initial study on the structure and optical properties of films. Suzhou 215006.

Doğan, S., 2001. Bazı III-V VE II-VI Bileşik Yarıiletkenlerde Elektriksel ve Optik Karakterizasyon. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Entstitüsü, Atatürk Üniversitesi.

Evcin, A., 2010. Toz üretim teknikleri sunumu. Afyon Kocatepe Üniversitesi. http://www.kimmuh.com/evcin (22.06.2010)

Fan, Z. ve Lu, J.G., "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1561-1573, 2005.

Fornari, R., and Kumar J., Appl. Phys. Lett. (1990), 56 (7), 638

Gurbulak. B., Duman, S., Ateş. A., 2004. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor TIGa and TIGa Single Crystals.

Gurbulak. B.,1987. İkili (InSe, InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve Üçlü (TIGa , TIGa ,:Gd) tek Kristallerin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Atatürk Üniversitesi.

Hirahara. N., Onwona-Agyeman. B., Nakao. M., 2012. Thin SolidFilms, 520,2123. Klein, Lisa C.,1988. Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics,

and specialty shapes, Noyes Publications.

Kumar. S., Mukherjee. S., Singh. R.K., Chatterjee. S. And Ghosh. A.A., 2011. Structural and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline Fe-doped Zno. Varanasi, 221005.

Liu. C., Meng. D., Pang. H., Wu. X., Xie. J., Yu. X., Chen. L., Liu. X., 2012. Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticle. Wuhan, 430068.

Lin. C.C., Young. S.L., Kung. C.Y., Jhang. M.C., Lin. C.H., Kao. M.C., Chen. H.Z.,

Ou. C.R., Cheng. C.C., Lin. H.H., 2012. Effect of Fe doping on the microstructure and electrical properties of transparent ZnD nanocrystalline films. Taiwan, 40277.

Liu. H., Yang. J., Zhang. Y.,Lili Y., Wei. M. and Ding. X.,2009. Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO prepared by the sol-gel method. Beijing, 145803.

Look, D. C., Reynolds, D. C., Hemskı, J. W.,.Jones, R. L., Sızelove, J. R.,1999, Appl. Phys. Lett., 75, 811.

Miyake. A.,Kominami. H., Tatsuoka. H., Kuwabara. H., Nakanishi. Y., Hatanaka. Y., 2000. Luminescent properties of ZnO thin films grown epitaxially on Si substrate.

Nian. H., Hahn. H.S., koo. K.K., kim. S.J., kim. S., Shin. W.E., Kim. J.E., 2009.

Preparation and characterization of so-gel Li and Al codoped ZnO thin films. Ulsan, 680-749.

Nomoto. J., Hirano. T., Miyata. T., Minami. T., 2011. Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable fort hin-flm solar cell applications by various types of magnetron sputterin depositions.

Özgür, U., ALlivov, Y., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J., Morkoc. H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and device. Journal of Applied Physicks. 98, 041301-103.

Paraguay. F.D., Morales. J., Estrada. W.L., Andrade. E., Miki-Yoshida. M., 2000. Thin solid Films, 366-16.

Reyes. P.I., Ku. C.J., Duan. Z., Lu. Y., Solanki. A., Lee. K.B.,2011. Appl. Phys. Lett 98,

173/207.

Reynolds, D. C., Collıns, T. C., 1969, Phys. Rev., 185, 1099.

S. J., Morkoçd, H., 2005, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal Of Applied Physics, 98, 041301

Saleh. R., Prokoso. S.P., Fishli. A., 2011. The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles. Depok, 16424. Santhosh. V.S., Rajendra Babu. K., Deepa. M., 2013. Influence of Fe dopant concentration and annealing temperature on the structural and optcal propertiesof ZnO thin films deposited by sol-gel method. New York.

Saumahoro. I., Moubah. R., Schmerber. G., Colis. S., Aouaj. M.A., Abd-lefdil. M., Hassanain. N., Berrada. A., Dinia. A., 2009. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method. Rue du Loess, 67034.

Scherrer, P., 1918. Gottinger Nachrichten Math. Phys., 2, 98-100.

Steiner, T., Nanostructures for Optoelectronic Applications, Artech House Inc., London, 2004.

Toplan, H.Ö.,1998. Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltajlı Varistörlerin Mikro yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri, Sakarya Üniversitesi

Toplan, N., 2010. Sol-gel metodu ile amorf malzeme üretimi sunumu. Sakarya Üniversitesi. http://web.sakarya.edu.tr/~toplan/amorf3.pdf, (18.06.2010).

Türhan, İ., 2000. TiO2 ve Katkılı TiO2 İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.

Tüzemen E., 2007. ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.

Wang. C., Chen. Z., He. Y., Li. L., Zhang. D., 2009, Structure, morphalogy and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system. Liaocheng, 252059.

Xu. L., Li. X., 2010. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of

ZnO thin films pepared by sol-gel method. Nanjing, 210094.

Xu. Q.A., Zhang. J.W., Ju. K.R., Yang. X.D.,Hou. X.,2005. ZnO thin film photocoductive ultraviolet detector with fast photoresponse. Xi'an, 71006.

Nihal Tozlu, "Yüksek Lisans Tezi, ZnO Tabanlı Yarı iletkenlerde Metal Kontak Özelliklerinin Araştırılması" Çukurova Üniversitesi 2011.

Tuba Kılınç, "Zn1-XFeXS İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi 2006.

A.Baranowska-Korczyc, K.Fronc,J.B.Pełka, K.Sobczak,D.Klinger,P.Dłużewski, D. Elbaum, Radiation Physics and Chemistry 93(2013)21–24.

S.-Y. Seo a, C.-H.Kwak a, S.-H.Kim a, B.-H.Kim b, C.-I.Park b, S.-H.Park, Journal of Crystal Growth, 312 (2010) 2093–2097.

Q.J. Feng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, B.H. Li, Z.Z. Zhanga, Y.M. Lu, X.W. Fan, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 1106–1109.

Fatma Emen Y.L tezi, +3 değerli demir ve nikel iyonları içeren $LiFe_{1-x}Ni_xO_2$ bileşiklerinin manyetik özellikleri.

Özçelik B., Y.L. tezi, Manyetizmada Deneysel Yöntemler 2009.

Cihat Boyraz Doktora Tezi, Mart (2012), " Coklu Ferroik Tek Kristal Film Tabanlı Aygıtların Yapımı ve Karakterizasyonu".

B. D. Cullity, Elements of X-ray di_raction, 3rd edition, pages 376-381

G. M. Argentina, IEEE Trans. Microwave Theory Tech 22 (1974), 652.

J. S. Baijal, S. Phanjoubam, D. Kothari, C. Prakash, and P. Kishan, Solid State Commun. 83 (1992), 679.

U. Lüders, A. Barthélémy, Jacquet, J.-P. Adv. Mater 18, (2006), 1733.

C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, Z. Xu, (2008), Europhys. Lett. 83, 67006.

Prof. Dr. Bilsen Beşergil, "Enstrümental Analiz Kitabı".

K.S. SyedAli, R. Saravanan, S. Israel, M. Açıkgöz, L. Arda, Localized ferromagnetic

charge ordering through charge density analysis in nano sized diluted magnetic semiconductor Co_2+:ZnO, Physica B 405 (2010) 1763–1769.

Z.K. Heiba, L. Arda, M. B. Mohammed, Y. M. Nasser, N. Dogan, Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of $Zn_{0.94}Co_{0.05}Cu_{0.01}O$, J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013) 3487–3493.

K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition- metal-doped ZnO films, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 988–990.

R. Rusdi, A. Abd Rahman, N. Mohamed, N. Kamarudin, N. Kamarulzaman, Powder Technology 210 (2011) 18–22.

R.A. Ismail, B.G. Rasheed, E.T. Salm, M. Al-Hadethy, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 18 (2007) 397–400.

N. Kilinc, L. Arda, S. Ozturk, Z.Z. Ozturk, Crystal Research and Technology 45 (2010) 529–538.

A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada, Superlattice Microstruct. 57 (2013) 139– 149.

S.T. Hung, C.J. Chang, M.H. Hsu, J. Hazard. Mater. 198 (2011) 307–316.

S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 23 (2012) 1393–1401.

L. Arda, M. Açıkgöz, A. Güngör, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2011), http://dX.doi.org/10.1007/s10948-011-1246-X.

C.C. Vidyasagar, Y.A. Naik, T.G. Venkatesh, R. Viswanatha, Powder Technology 214 (2011) 337–343.

S. Zhao, P. Li, Y. Wei, Powder Technology 224 (2012) 390–394.

H.J.Lee,S.Y.Jeong,C.R.Cho,C.H.Park, Appl.Phys.Lett.81(2002)4020–4022.

R. Dom, R. Subasri, K. Radha, P.H. Borse, Solid State Commun. 151 (2011) 470–473.

S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 17343–17345.

S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Appl. Energy

87(2010) 2230–2236.

E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Sep. Purif. Technol. 87 (2012) 1–14.

S.-Y. Seo, C.-H.Kwak, S.-H.Kim, B.-H.Kim, C.-I.Park, S.-H.Park, S.-W.Han, Journal of Crystal Growth 312 (2010) 2093–2097.

Q.J. Feng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, B.H. Li, Z.Z. Zhang, Y.M. Lu, X.W. Fan, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 1106–1109.

Jaison Joseph, R.B. Tangsali, V.P. Mahadevan Pillai, R.J. Choudhary, D.M. Phase, V. Ganeshan, Materials Research Bulletin 61 (2015) 475–480.

Masato Yasumoto, Isao Sakamoto, Hiro Nakayama, Ryosuke Kinoshita, Masaki Koike, and Shigeo Honda, Japanese Journal of Applied Physics 53, 05FB07 (2014).

Z. Bin, Z.S. Min, W.H. Wei, D.Z. Liang, Chin. Sci. Bull. 53 (2008) 1639–1643.

B.S. Reddy, S.V. Reddy, N.K. Reddy, Y.P. Reddy, Adv. Mater. Lett. 5 (2014) 199–205. Iu.G. Morozov, O.V. Belousova, D. Ortega, M.-K. Mafina, M.V. Kuznetcov Journal of Alloys and Compounds 633 (2015) 237–245.

Darsan C. Kundalia S. B. OGALE, S. E. Lofland, S. Dhar, C. J. Metting, S. R. Shinde, Nature Materials Vol 3 October 2004.

Darshan C. Kundaliya S. B. Ogale L. F. Fu S. J. Welz. J. S. Higgins, G. Langham, S. Dhar, N. D. Browning, T. Venkatesan, Journal of Applied Physics 99, 08K304 (2006).

Shalendra Kumar, Y. J. Kim, B. H. Koo, S. K. Sharma, J. M. Vargas, M. Knobel, S. Gautam,3 K. H. Chae,3 D. K. Kim,4 Y. K. Kim,4 and C. G. Lee, Journal of Applied Physics **105**, 07C520 (2009).

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Polat KÖLÜK 1983 yılında Malatya Yeşilyurtta doğdu; ilk ve orta öğretimini Malatya'da tamamladı. Malatya Lisesi Fen bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğrenimine başlayıp 2009 yılında mezun oldu.

2016 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü fizik bölümüne yüksek lisansa başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Selahattin Eyyübi Caddesi Ninova AVM Arkası Altan 3 Apt Kat:6 No:22

Tel : (532) 1710010

E-posta : polatkoluk@gmail.com

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	İbrahim Polat KÖLÜK
ÖĞRENCİ NO	16802012
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	
PROGRAM	Yüksek Lisans / ~~Doktora~~
TEZ KONUSU	Farklı üretim koşullarında sentezlenen ZnFeO bileşiklerinin karakterizasyonunun derlenmesi
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	86
BENZERLİK ORANI	%18
RAPORLAMA TARİHİ	05/08/2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 86 sayfalık kısmına ilişkin, 05/08/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 18'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(Öğrencinin Adı Soyadı)

İbrahim Polat Kölük

(İMZA/TARİH)
05.08.2019

Gülten KAVAK BALCI **Tez Danışmanı** 05.08.2019	Prof. Dr. M. Enver AYDIN. **Anabilim Dalı Başkanı V.** 05.08.2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.