

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEĞİŞİK METAL KATKILI II-VI TİPİ YARI
İLETKENLERİN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Hakan ÇOLAK**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU**

**Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

**Nisan 2010
KAYSERİ**

Prof. Dr. Orhan TÜKOĞLU danışmanlığında **Hakan ÇOLAK** tarafından hazırlanan **“Değişik Metal Katkılı II-VI Tipi Yarı İletkenlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi”** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

18.03.2010

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Tevfik Rıza KÖK

Üye : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 06/04/2010 tarih ve 2010/13-02 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

06/04/2010



N. Ayyıldız

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

“Değişik Metal Katkılı II-VI Tipi Yarıiletkenlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi” başlıklı tez konusunun seçiminde, yürütülmesinde, sonuçlandırılmasında ve sonuçların değerlendirilmesinde maddi ve manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU’na teşekkür ederim.

Tezi olumlu yönlendiren tez izleme komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Tevfik Rıza KÖK’e ve sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK’a teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarında katkıları olan Mehmet BOZOKLU’ya, Doktora öğrencileri Handan ÖZLÜ’ye ve Semra DURMUŞ’a, yüksek lisans öğrencileri Caner BİLİR’e ve Ersay ERSOY’a teşekkür ederim.

Sentezlenen örneklerin XRD, SEM ve TG/DTA ölçümlerinin yapılması konusunda yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Geliştirme Merkezi çalışanlarından Uzman İhsan AKŞİT ve Uzman Altınay BOYRAZ ile diğer çalışanlara teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalışmasını destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, bu günlere getiren anneme ve babama teşekkür ederim. Kardeşlerim Mustafa Burak ve Yusuf Kaan’a teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca bana verdiği manevi destek, göstermiş olduğu sabır ve anlayıştan dolayı değerli eşim Tülay ÇOLAK’a ve gülücükleri ile beni neşelendiren, sıkıntımı gideren kızım Zehra ÇOLAK’a teşekkür ederim.

DEĞİŞİK METAL KATKILI II-VI TİPİ YARIİLETKENLERİN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Hakan ÇOLAK
Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Nisan 2010
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada, katı hal reaksiyon yöntemiyle metal katkılı çinko oksit ve kadmiyum oksit (kobalt, bakır, nikel, vanadyum ve demir) örnekleri yüzde 0.25- 15 mol stokiometrik aralığında sentezlendi. Katkısız çinko oksit ve kadmiyum oksit örneklerinin XRD toz desenleri sırasıyla hekzagonal (würtzit kübik birim hücre tipinde) indislendi. Katkısız çinko oksit katkısız kadmiyum oksit örneklerine birim hücre sabitlerinde ısıtma işlemi birlikte bir artış olduğu gözlemlendi. SEM görüntülerinden katkısız çinko oksit örneklerinin ortalama tanecik boyutları yaklaşık 0.7- 1 mikrometre olarak belirlendi. Katkısız kadmiyum oksit örneklerinin SEM görüntülerinden taneciklerin homojen dağılımda olduğu, ısıtma işlemi birlikte erime ve kümeleşme olduğu gözlemlendi. XRD analizleri ile katkılı çinko oksit ve kadmiyum oksit örneklerinin tekli faz bölgeleri sırasıyla hekzagonal (würtzit) ve kübik birim hücre tipinde indislendi. Tekli faz bölgesindeki katkılı çinko oksit ve kadmiyum oksit örneklerinin birim hücre sabitlerinde metal katkısıyla genelde azalma olduğu gözlemlendi. Tekli faz bölgelerindeki katkılı çinko oksit ve kadmiyum oksit örneklerinin dört nokta d.c. ölçüm yöntemi ile elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Katkısız çinko oksit örneğinin 100 ve 950 derece celsius’ler deki iletkenlik değerleri sırasıyla 3.02 ohm üzeri eksi altı ve 2.1 simens’dir. yüzde 3 mol vanadyum katkılı çinko oksit için 100 ve 950 celsius’ler deki iletkenlik değerleri sırasıyla 7.9 ohm üzeri eksi beş ve 55 simens’dir. Katkısız kadmiyum oksit örneğinin 100 ve 850 celsius’ler deki iletkenlik değerleri sırasıyla 32 ve 269 simens iken yüzde 3 mol demir katkılı kadmiyum oksit için aynı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri sırasıyla 1349 ve 3236 simens olarak ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: II-VI tipi yarıiletkenler, Çinko oksit, Kadmiyum oksit, X-ışınları difraksiyonu, Taramalı elektron mikroskobu, Dört nokta d.c. yöntemi

**SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY
MEASUREMENTS OF DIFFERENT METAL DOPED II-VI TYPE
SEMICONDUCTORS**

Hakan ÇOLAK
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ph. D. Thesis, April 2010
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ABSTRACT

In this work, metal doped zinc oxide and cadmium oxide (cobalt, copper, nickel, vanadium and iron) were synthesized in the stoichiometric range of 0.25- 15 percent mol by the solid state reaction method. XRD patterns of undoped zinc oxide and cadmium oxide samples were indexed as hexagonal (wurtzite) and cubic structure respectively. It was observed that unit cell constants of undoped zinc oxide and cadmium oxide samples increased with heat treatment. From SEM images, average grain sizes of undoped zinc oxide samples were determined to be about 0.7- 1 micrometer. It was observed that undoped cadmium oxide with homogeneous grain size distribution was started melted and agglomerated at 900 degree celcius. The single phase ranges of metal doped zinc oxide and cadmium oxide samples were indexed as hexagonal (wurtzite) and cubic structure respectively. In the range of single phase, it was observed unit cell constants of metal doped zinc oxide and cadmium oxide samples decreased usually with doping metal concentration. The electrical conductivity of metal doped zinc oxide and cadmium oxide samples was measured by four point d.c. method in the range of single phase. For undoped zinc oxide samples, the electrical conductivity values were 3.02×10^{-6} and 2.1×10^{-6} siemens at 100 and 950 degree celcius respectively. The electrical conductivity values of 3 percent mol V doped ZnO were 7.9×10^{-5} and 55 siemens at 100 and 950 degree celcius respectively. The electrical conductivity values of undoped CdO at 100 and 850 degree celcius were found to be 32 and 269 siemens respectively and for 3 percent mol Fe doped CdO this values were measured as 1349 and 3236 siemens respectively.

Key words: II-VI type semiconductors, Zinc oxide, Cadmium oxide, X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Four point d.c. method

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2. 1. Genel Bilgiler.....	3
2. 1. 1. Yarıiletkenler	3
2. 1. 2. Enerji Seviyeleri ve Bant Yapıları	5
2. 1. 3. Yarıiletken Türleri	7
2. 1. 3. 1. Öz Yarıiletkenler.....	7
2. 1. 3. 2. Katkılı Yarıiletkenler.....	9
2. 1. 3. 3. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi.....	11

2. 1. 4.	Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması.....	14
2. 1. 4. 1.	Grup II-VI Yarıiletken Bileşikler.....	15
2. 1. 4. 1. a.	Çinko Oksit (ZnO) ve Özellikleri.....	16
2. 1. 4. 1. b.	Kadmiyum Oksit (CdO) ve Özellikleri.....	22
2. 2.	Literatür Özeti.....	24
3. BÖLÜM		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		41
3. 1.	Numunelerin Hazırlanması.....	41
3. 1. 1.	<i>M</i> -ZnO İkili Sistemleri.....	41
3. 1. 1. a.	Co-ZnO Sistemi.....	41
3. 1. 1. b.	Ni-ZnO Sistemi.....	42
3. 1. 1. c.	Cu-ZnO Sistemi.....	42
3. 1. 1. d.	V-ZnO Sistemi.....	42
3. 1. 1. e.	Fe-ZnO Sistemi.....	43
3. 1. 2.	<i>M</i> -CdO İkili Sistemleri.....	44
3. 1. 2. a.	Co-CdO Sistemi.....	44
3. 1. 2. b.	Ni-CdO Sistemi.....	44
3. 1. 2. c.	Cu-CdO Sistemi.....	45
3. 1. 2. d.	V-CdO Sistemi.....	45
3. 1. 2. e.	Fe-CdO Sistemi.....	46

3. 2.	Çalışılan İkili Sistemlerin Karakterizasyonları ve XRD Ölçümleri.....	46
3. 3.	Mikroyapı ve Yüzey Özelliklerinin SEM Ölçümleri ile İncelenmesi....	47
3. 4.	Termal Özelliklerin Belirlenmesi.....	48
3. 5.	Elektriksel İletkenlik Ölçümleri ve Örneklerin Hazırlanması.....	49
3. 5. 1.	Dört Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Yöntemi (Four Point Probe).....	49
3. 5. 1. 1.	Yarıiletken malzemelerde özdirenç ölçümü.....	52
3. 5. 1. 2.	Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	52
4. BÖLÜM		
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....		58
4. 1.	Saf ZnO ve Saf CdO.....	58
4. 2.	<i>M</i> -ZnO İkili Sistemleri.....	63
4. 2. 1.	Co-ZnO Sistemi.....	67
4. 2. 1. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	67
4. 2. 1. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	72
4. 2. 1. c.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	75
4. 2. 2.	Ni-ZnO Sistemi.....	77
4. 2. 2. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	77
4. 2. 2. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	83
4. 2. 2. c.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	84

4. 2. 3.	Cu-ZnO Sistemi.....	87
4. 2. 3. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	87
4. 2. 3. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	92
4. 2. 3. c.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	93
4. 2. 4.	V-ZnO Sistemi	96
4. 2. 4. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	96
4. 2. 4. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	100
4. 2. 4. c.	Termal Analiz Sonuçları.....	102
4. 2. 4. d.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	102
4. 2. 5.	Fe-ZnO Sistemi.....	105
4. 2. 5. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	105
4. 2. 5. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	110
4. 2. 5. c.	Termal Analiz Sonuçları.....	111
4. 2. 5. d.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	112
4. 3.	M-CdO İkili Sistemleri	115
4. 3. 1.	Co-CdO Sistemi	115
4. 3. 1. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	115
4. 3. 1. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	120
4. 3. 1. c.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	122
4. 3. 2.	Ni-CdO Sistemi	124

4. 3. 2.a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	124
4. 3. 2. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	129
4. 3. 2. c.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	130
4. 3. 3.	Cu-CdO Sistemi.....	133
4. 3. 3. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	133
4. 3. 3. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	137
4. 3. 3. c.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	138
4. 3. 4.	V-CdO Sistemi.....	141
4. 3. 4. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	141
4. 3. 4. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	146
4. 3. 4. c.	Termal Analiz Ölçüm Sonuçları.....	147
4. 3. 4. d.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	148
4. 3. 5.	Fe-CdO Sistemi.....	150
4. 3. 5. a.	XRD Ölçüm Sonuçları.....	150
4. 3. 5. b.	SEM Ölçüm Sonuçları.....	155
4. 3. 5. c.	Termal Analiz Ölçüm Sonuçları.....	156
4. 3. 5. d.	Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	157
5. BÖLÜM		
SONUÇLAR.....		160

KAYNAKLAR.....	163
EK.....	173
ÖZGEÇMİŞ.....	193

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2. 1.	Grup II-VI Yarıiletken Bileşikleri.....	15
Tablo 2. 2.	II-VI Yarıiletken Maddelerinin Kristal Özellikleri ve Enerji Bant Aralığı Değerleri.....	16
Tablo 2. 3.	Würtzit ZnO'in Özellikleri.....	18
Tablo 2. 4.	Kübik CdO'in Özellikleri.....	23
Tablo 3. 1.	İletkenliğin Sınıflandırılması.....	49
Tablo 4. 1.	900 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Saf ZnO İçin XRD Toz Deseni Verileri.....	60
Tablo 4. 2.	Isıl İşlem Uygulanmamış ve değişik sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış saf ZnO'e ait birim hücre sabitleri değerleri.....	60
Tablo 4. 3.	850 °C'de 48 saat Isıl İşlem Uygulanmış saf CdO için XRD toz deseni verileri.....	62
Tablo 4. 4.	Isıl İşlem Uygulanmamış ve Değişik Sıcaklıklarda Isıl İşlem Uygulanmış Saf CdO'e Ait Birim Hücre Sabiti Değerleri.....	62
Tablo 4. 5.	Co-ZnO Sisteminde $0.25 \text{ mol} \leq x \leq 0.15 \text{ mol}$ ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	67
Tablo 4. 6.	950 °C'de Sentezlenmiş 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	69
Tablo 4. 7.	950 °C'de Sentezlenmiş 3 mol Co Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	69
Tablo 4. 8.	Co Katkılı ZnO / Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri	75

Tablo 4. 9.	Ni-ZnO Sisteminde $\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq \% 15 \text{ mol}$ ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	78
Tablo 4. 10.	1200 °C’de Sentezlenmiş $\% 0.75 \text{ mol}$ Ni Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	80
Tablo 4. 11.	1200 °C’de Sentezlenmiş $\% 3 \text{ mol}$ Ni Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	80
Tablo 4. 12.	Ni Katkılı ZnO <i>I</i> Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri	84
Tablo 4. 13.	Cu-ZnO Sisteminde $\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq \% 15 \text{ mol}$ ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	87
Tablo 4. 14.	1000 °C’de Sentezlenmiş $\% 4 \text{ mol}$ Cu Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri	89
Tablo 4. 15.	1000 °C’de Sentezlenmiş $\% 5 \text{ mol}$ Cu Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	89
Tablo 4. 16.	Cu Katkılı ZnO <i>I</i> Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri.....	93
Tablo 4. 17.	V-ZnO Sisteminde $\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq \% 15 \text{ mol}$ ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar	96
Tablo 4. 18.	950 °C’de Sentezlenmiş $\% 0.50 \text{ mol}$ V Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri	98
Tablo 4. 19.	950 °C’de Sentezlenmiş $\% 3 \text{ mol}$ V Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	98
Tablo 4. 20.	V Katkılı ZnO <i>I</i> Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri.....	103

Tablo 4. 21.	Fe-ZnO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	105
Tablo 4. 22.	950 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	107
Tablo 4. 23.	950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Fe Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri	107
Tablo 4. 24.	Fe Katkılı ZnO <i>I</i> Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri	112
Tablo 4. 25.	Co-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	115
Tablo 4. 26.	900 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Co Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	117
Tablo 4. 27.	900 °C’de Sentezlenmiş % 6 mol Co Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	117
Tablo 4. 28.	Co Katkılı CdO <i>I</i> Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri	122
Tablo 4. 29.	Ni-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	124
Tablo 4. 30.	900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Ni Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri	126
Tablo 4. 31.	900 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Ni Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri	126
Tablo 4. 32.	Ni Katkılı CdO <i>I</i> Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri	130

Tablo 4. 33.	Cu-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	133
Tablo 4. 34.	900 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Cu Katkılanmış CdO I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	134
Tablo 4. 35.	900 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Cu Katkılanmış CdO I Fazının XRD Toz Deseni Verileri	135
Tablo 4. 36.	Cu Katkılı CdO I Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri.....	139
Tablo 4. 37.	V-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar	141
Tablo 4. 38.	850 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılanmış CdO I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	143
Tablo 4. 39.	850 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol V Katkılanmış CdO I Fazının XRD Toz Deseni Verileri	143
Tablo 4. 40.	V Katkılı CdO I Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri.....	148
Tablo 4. 41.	Fe-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar.....	150
Tablo 4. 42.	850 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	152
Tablo 4. 43.	850 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Fe Katkılanmış CdO I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	152
Tablo 4. 44.	Fe Katkılı CdO I Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri.....	157

Ek- Tablo 1.	700 °C' de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	174
Ek- Tablo 2.	850 °C' de Sentezlenmiş % 2 mol Co Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	174
Ek- Tablo 3.	700 °C' de Sentezlenmiş % 0.50 mol Ni Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	176
Ek- Tablo 4.	900 °C' de Sentezlenmiş % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	176
Ek- Tablo 5.	750 °C' de Sentezlenmiş % 0.50 mol Cu Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	178
Ek- Tablo 6.	850 °C' de Sentezlenmiş % 2 mol Cu Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	178
Ek- Tablo 7.	800 °C' de Sentezlenmiş % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	180
Ek- Tablo 8.	900 °C' de Sentezlenmiş % 2 mol V Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	180
Ek- Tablo 9.	700 °C' de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	182
Ek- Tablo 10.	850 °C' de Sentezlenmiş % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	182
Ek- Tablo 11.	700 °C' de Sentezlenmiş % 1 mol Co Katkılanmış CdO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	184
Ek- Tablo 12.	750 °C' de Sentezlenmiş % 2 mol Co Katkılanmış CdO	
	<i>I</i> Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....	184

Ek- Tablo 13. 750 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol Ni Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	186
Ek- Tablo 14. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 2 mol Ni Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	186
Ek- Tablo 15. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.25 mol Cu Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	188
Ek- Tablo 16. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 1 mol Cu Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	188
Ek- Tablo 17. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	190
Ek- Tablo 18. 800 °C’ de Sentezlenmiş % 0.75 mol V Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	190
Ek- Tablo 19. 750 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	192
Ek- Tablo 20. 800 °C’ de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe Katkılanmış CdO	
<i>I Fazının XRD Toz Deseni Verileri.....</i>	192

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1.	Katı Cisimlerin Bant Teorisine Göre Enerji-Bant Diyagramı.....	4
Şekil 2. 2.	Enerji Bantlarının Oluşumu.....	6
Şekil 2. 3.	Atomlar Arası Uzaklığın Fonksiyonu Olarak Silisyumun Enerji-Bant Diyagramı	6
Şekil 2. 4.	(a) Si Saf Yarıiletkeni İçin 0 K'deki İki Boyutlu Kristal Yapısı, (b) Si Saf Yarıiletkeni İçin Oda Sıcaklığındaki İki Boyutlu Kristal Yapısı	8
Şekil 2. 5.	(a) Si Saf Yarıiletkeninde Boşluk-Elektron Çifti Oluşumu, (b) Si Saf Yarıiletkeninde Boşluk-Elektron Çiftinin Uygulanan Dış Potansiyelle Sağlanan Hareketi	9
Şekil 2. 6.	N-Tipi Yarıiletken, As Katkılanmış Si Kristali.....	10
Şekil 2. 7.	P-Tipi Yarıiletken, As Katkılanmış Si Kristali.....	11
Şekil 2. 8.	Elektriksel Alan Etkisi Altında Elektron ve Boşlukların Sürüklenişi.....	12
Şekil 2. 9.	Katkılı Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenliğin Sıcaklığın Tersine Göre Değişimi.....	13
Şekil 2. 10.	Yarıiletken Tipleri.....	14
Şekil 2. 11.	Bileşik Yarıiletkenler.....	14
Şekil 2. 12.	Hekzagonal Sıkı İstiflenmenin Oluşumu, (b) ZnO'ın Hekzagonal (Würtzit) Yapısı.....	17
Şekil 2. 13.	ZnO'deki Kusurların Enerji Seviyeleri.....	20
Şekil 2. 14.	ZnO Kristalinde Olan ve İletkenliğe Katkısı Olan İki Tip Kusur.....	21

Şekil 2. 15.	ZnO İçindeki Bazı Geçiş Metallerinin Enerji Seviyeleri.....	21
Şekil 2. 16.	CdO'in (fcc) Birim Hücre Tipindeki Kristal Örgüsü.....	22
Şekil 2. 17.	Würtzit ZnO Yapısına Katkılama İle Yerleşen Geçiş Metallerinin Elektronik Yapıda Meydana Getirdikleri Değişimle İlgili Model Yaklaşım.....	35
Şekil 3. 1.	Karışımların Hazırlanması ve Öğütme İşleminin Yapıldığı Agat Havan.....	43
Şekil 3. 2.	Ön Isıl İşlemlerin Yapıldığı ve Katı Hal Reaksiyonlarının Gerçekleştirildiği Nabertherm Marka L 9 /12 B 170 ve L 9 /11 B 170 Model Kül Fırımlar.....	45
Şekil 3. 3.	X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.....	46
Şekil 3. 4.	Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.....	47
Şekil 3. 5.	Specac Marka Hidrolik Pres Aleti.....	48
Şekil 3. 6.	Termal Ölçümlerde Kullanılan TG/DTA Ölçüm Sistemi.....	49
Şekil 3. 7.	İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.....	50
Şekil 3. 8.	Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.....	51
Şekil 3. 9.	(ln σ - 1/T) Grafiği	53
Şekil 3. 10.	İletkenlik Ölçüm Kiti.....	54
Şekil 3. 11.	Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.....	55
Şekil 3. 12.	Ölçümlerde Kullanılan Keithley Marka Güç Kaynakları ve Elektrometreler.....	56

Şekil 4. 1.	Isıl İşlem Uygulanmamış ve 900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Saf ZnO Maddesinin XRD Toz Desenleri.....	59
Şekil 4. 2.	Saf CdO’in Ölçülen XRD Toz Desenleri: a. Isıl İşlem Uygulanmamış, b. 750 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası, c. 850 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası	61
Şekil 4. 3.	(a) Isıl İşlem Uygulanmamış, (b) 950 °C’de 48 Saat Süreyle Isıl İşlem Uygulanmış Saf ZnO Örnekleri.....	63
Şekil 4. 4.	(a) Isıl İşlem Uygulanmamış, (b) 900 °C’de 48 Saat Süreyle Isıl İşlem Uygulanmış Saf CdO Örnekleri.....	63
Şekil 4. 5.	Katkısız ZnO Örneğine Ait TG/DTA Grafiği.....	64
Şekil 4. 6.	Katkısız CdO Örneğine Ait TG/DTA Grafiği.....	65
Şekil 4. 7.	Isıl İşlem Uygulanmamış Katkısız ZnO Örneğinin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Değişimi.....	66
Şekil 4. 8.	Isıl İşlem Uygulanmamış Katkısız CdO Örneğinin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Değişimi.....	66
Şekil 4. 9.	Co-ZnO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO, b. % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol Co Katkılanmış ZnO.....	68
Şekil 4. 10.	Co Katkılanmış ZnO sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 5 mol Co Katkılanmış ZnO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Co Katkılanmış ZnO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası.....	70
Şekil 4. 11.	950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Co Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	71

Şekil 4. 12.	950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>c</i> ’nin % mol Co Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi	71
Şekil 4. 13.	950 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50 ve (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2, (f) % 3, (g) % 4, (i) % 5, (j) % 6, (k) % 7, (l) % 8, (m) % 9, (n) % 10, (o) % 11, (ö) % 12, (p) % 13, (r) % 14 ve (s) % 15 mol Co Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	73
Şekil 4. 14.	950 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	76
Şekil 4. 15.	950 °C’de Sentezlenmiş % 5 mol Co Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	76
Şekil 4. 16.	950 °C’de Sentezlenmiş % 15 mol Co Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	76
Şekil 4. 17.	950 °C’de Sentezlenmiş Co-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	77
Şekil 4. 18.	Ni-ZnO İkili Sisteminde 1200 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO.....	79
Şekil 4. 19.	Ni Katkılanmış ZnO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 10 mol Ni Katkılanmış ZnO (1200 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Ni Katkılanmış ZnO (1200 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	81
Şekil 4. 20.	1200 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Ni Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi	82

Şekil 4. 21.	1200 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>c</i> ’nin % mol Ni Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi	82
Şekil 4. 22.	1200 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50 ve (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	83
Şekil 4. 23.	1200 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Ni Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	84
Şekil 4. 24.	1200 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Ni Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	85
Şekil 4. 25.	1200 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Ni Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	85
Şekil 4. 26.	1200 °C’de Sentezlenmiş Ni-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	86
Şekil 4. 27.	1200 °C’de Sentezlenmiş Ni-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının <i>E_a</i> Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi.....	86
Şekil 4. 28.	Cu-ZnO İkili Sisteminde 1000 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 4 mol Cu Katkılanmış ZnO, c. % 5 mol Cu Katkılanmış ZnO.....	88
Şekil 4. 29.	Cu Katkılanmış ZnO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 10 mol Cu Katkılanmış ZnO (1000 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Cu Katkılanmış ZnO (1000 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	90
Şekil 4. 30.	1000 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Cu Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	91

Şekil 4. 31.	1000 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>c</i> ’nin % mol Cu Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	91
Şekil 4. 32.	1000 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2, (f) % 3, (g) % 4 ve (h) % 5 mol Cu Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	92
Şekil 4. 33.	1000 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Cu Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	94
Şekil 4. 34.	1000 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Cu Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	94
Şekil 4. 35.	1000 °C’de Sentezlenmiş % 4 mol Cu Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	94
Şekil 4. 36.	1000 °C’de Sentezlenmiş Cu-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	95
Şekil 4. 37.	1000 °C’de Sentezlenmiş Cu-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının <i>E_a</i> Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi.....	95
Şekil 4. 38.	V-ZnO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçüle Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol V Katkılanmış ZnO.....	97
Şekil 4. 39.	950 °C’de Sentezlenmiş % 6 mol V Katkılanmış ZnO Fazının XRD Toz Desenleri.....	99
Şekil 4. 40.	950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol V Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	100

Şekil 4. 41.	950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>c</i> ’nin % mol V Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	100
Şekil 4. 42.	950 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve (f) % 3 mol V katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri	101
Şekil 4. 43.	950 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol V-ZnO <i>I</i> Fazına Ait TG/DTA Grafiği	102
Şekil 4. 44.	950 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	103
Şekil 4. 45.	950 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol V Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	103
Şekil 4. 46.	950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol V Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	104
Şekil 4. 47.	950 °C’de Sentezlenmiş V-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	104
Şekil 4. 48.	950 °C’de Sentezlenmiş V-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi.....	105
Şekil 4. 49.	Fe-ZnO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol Fe Katkılanmış ZnO.....	106
Şekil 4. 50.	Fe Katkılanmış ZnO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 5 mol Fe Katkılanmış ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Fe Katkılanmış ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	108

Şekil 4. 51.	950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Fe Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	109
Şekil 4. 52.	950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>c</i> ’nin % mol Fe Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi	109
Şekil 4. 53.	950 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve (f) % 3 mol Fe Katkılanmış ZnO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	110
Şekil 4. 54.	950 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe-ZnO <i>I</i> Fazına Ait TG/DTA Grafiği	111
Şekil 4. 55.	950 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol Fe Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	112
Şekil 4. 56.	950 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Fe Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	113
Şekil 4. 57.	950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Fe Katkılı ZnO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi	113
Şekil 4. 58.	950 °C’de Sentezlenmiş Fe-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	114
Şekil 4. 59.	950 °C’de Sentezlenmiş Fe-ZnO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının <i>E_a</i> Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi.....	114
Şekil 4. 60.	Co-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 1 mol Co Katkılanmış CdO, c. % 6 mol Co Katkılanmış CdO.....	116

- Şekil 4. 61. Co Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 11 mol Co Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Co Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....118
- Şekil 4. 62. Co-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri a. % 2 mol Co Katkılanmış CdO, b. % 5 mol Co Katkılanmış CdO, c. % 7 mol Co Katkılanmış CdO....119
- Şekil 4. 63. 900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi *I* Fazlarının Birim Hücre Sabiti *a*’nın % mol Co Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi120
- Şekil 4. 64. 900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2, (f) % 3, (g) % 4, (h) % 5, (i) % 6 ve (j) % 7 mol Co Katkılanmış CdO *I* Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri121
- Şekil 4. 65. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılı CdO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....122
- Şekil 4. 66. 900 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Co Katkılı CdO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....123
- Şekil 4. 67. 900 °C’de Sentezlenmiş % 4 mol Co Katkılı CdO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....123
- Şekil 4. 68. 900 °C’de Sentezlenmiş Co-CdO Sisteminde *I* Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....124
- Şekil 4. 69. Ni-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.25 mol Ni Katkılanmış CdO, c. % 2 mol Ni Katkılanmış CdO.....125

Şekil 4. 70.	Ni Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 7 mol Ni Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 10 mol Ni Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	127
Şekil 4. 71.	Ni-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 5 mol Ni Katkılanmış CdO, b. % 7 mol Ni Katkılanmış CdO, c. % 10 mol Ni Katkılanmış CdO.....	128
Şekil 4. 72.	900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Ni Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi	129
Şekil 4. 73.	900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve (f) % 3 mol Ni Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	130
Şekil 4. 74.	900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Ni Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	131
Şekil 4. 75.	900 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol Ni Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	131
Şekil 4. 76.	900 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Ni Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	131
Şekil 4. 77.	900 °C’de Sentezlenmiş Ni-CdO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	132
Şekil 4. 78.	900 °C’de Sentezlenmiş Ni-CdO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının <i>E_a</i> Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi.....	132

Şekil 4. 79.	Cu-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 1 mol Cu Katkılanmış CdO, c. % 2 mol Cu Katkılanmış CdO.....	134
Şekil 4. 80.	Cu-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri a. % 1 mol Cu Katkılanmış CdO, b. % 2 mol Cu Katkılanmış CdO, c. % 5 mol Cu Katkılanmış CdO.....	135
Şekil 4. 81.	Cu Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 4 mol Cu Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 10 mol Cu Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	136
Şekil 4. 82.	900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Cu Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi	137
Şekil 4. 83.	900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1 ve (e) % 2 mol Cu Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	138
Şekil 4. 84.	900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Cu Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	139
Şekil 4. 85.	900 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Cu Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	139
Şekil 4. 86.	900 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Cu Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	140
Şekil 4. 87.	900 °C’de Sentezlenmiş Cu-CdO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	140
Şekil 4. 88.	900 °C’de Sentezlenmiş Cu-CdO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının <i>E_a</i> Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi.....	141

Şekil 4. 89.	V-CdO İkili Sisteminde 850 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.25 mol V Katkılanmış CdO, c. % 1 mol V Katkılanmış CdO.....	142
Şekil 4. 90.	V-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.75 mol V Katkılanmış CdO, b. % 2 mol V Katkılanmış CdO, c. % 3 mol V Katkılanmış CdO, d. % 5 mol V Katkılanmış CdO, e. % 7 mol V Katkılanmış CdO, f. % 8 mol V Katkılanmış CdO.....	144
Şekil 4. 91.	V Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 7 mol V Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 10 mol V Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	145
Şekil 4. 92.	850 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol V Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	146
Şekil 4. 93.	900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75 ve (d) %1 mol V Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	147
Şekil 4. 94.	850°C’de Sentezlenmiş % 1 mol V-CdO <i>I</i> Fazına Ait TG/DTA Grafiği	147
Şekil 4. 95.	850 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	148
Şekil 4. 96.	850 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol V Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	149
Şekil 4. 97.	850 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol V Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	149

Şekil 4. 98.	850 °C’de Sentezlenmiş V-CdO Sisteminde <i>I</i> Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	150
Şekil 4. 99.	Fe-CdO İkili Sisteminde 850 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO, c. % 2 mol Fe Katkılanmış CdO.....	151
Şekil 4. 100.	Fe-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri a. % 0.25 mol Fe Katkılanmış CdO, b. % 1 mol Fe Katkılanmış CdO, c. % 3 mol Fe Katkılanmış CdO, d. % 4 mol Fe Katkılanmış CdO.....	153
Şekil 4. 101.	Fe Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 4 mol Fe Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 6 mol Fe Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası).....	154
Şekil 4. 102.	850 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi <i>I</i> Fazlarının Birim Hücre Sabiti <i>a</i> ’nın % mol Fe Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	155
Şekil 4. 103.	900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1 ve (e) % 2 mol Fe Katkılanmış CdO <i>I</i> Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri.....	156
Şekil 4. 104.	850°C’de Sentezlenmiş % 1 mol Fe-CdO <i>I</i> Fazına Ait TG/DTA Grafiği.....	157
Şekil 4. 105.	850 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Fe Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	158
Şekil 4. 106.	850 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe Katkılı CdO <i>I</i> Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	158

Şekil 4. 107.	850 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Fe Katkılı CdO I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi.....	158
Şekil 4. 108.	850 °C’de Sentezlenmiş Fe-CdO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi.....	159
Ek- Şekil 1.	Co-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 2 mol Co Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 8 mol Co Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası).....	173
Ek- Şekil 2.	Ni-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol Ni Katkılanmış ZnO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol Ni Katkılanmış ZnO (950 °C 48 saat sonrası).....	175
Ek- Şekil 3.	Cu-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol Cu Katkılanmış ZnO (750 °C 48 saat sonrası), b. % 2 mol Cu Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO (950 °C 48 saat sonrası).....	177
Ek- Şekil 4.	V-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO (800 °C 48 saat sonrası), b. % 0.75 mol V Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol V Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası).....	179
Ek- Şekil 5.	Fe-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.75 mol Fe Katkılanmış ZnO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol Fe Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası).....	181
Ek- Şekil 6.	Co-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 1 mol Co Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 2 mol Co Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası), c. % 3 mol Co Katkılanmış CdO (850 °C 48 saat sonrası).....	183

- Ek- Şekil 7. Ni-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
- a. % 0.50 mol Ni Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası),
 - b. % 1 mol Ni Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası),
 - c. % 2 mol Ni Katkılanmış CdO (850 °C 48 saat sonrası).....185
- Ek- Şekil 8. Cu-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
- a. % 0.25 mol Cu Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası),
 - b. % 0.75 mol Cu Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası),
 - c. % 1 mol Cu Katkılanmış CdO (850 °C 48 saat sonrası).....187
- Ek- Şekil 9. V-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
- a. % 0.25 mol V Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası),
 - b. % 0.50 mol V Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası),
 - c. % 0.75 mol V Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası).....189
- Ek- Şekil 10. Fe-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
- a. % 0.25 mol Fe Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası),
 - b. % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası),
 - c. % 0.75 mol Fe Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası).....191

1. BÖLÜM

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

1947 yılında ilk yarıiletken transistörün icadından beri yarıiletken teknolojisi inanılmaz hızlı bir şekilde gelişmiş, daha hızlı, daha küçük, daha güçlü, daha düşük maliyetli üretimler yapılmaya başlanmıştır. İlk yarıiletken transistör germanyumdan (Ge) yapılmıştır. Ge düşük erime sıcaklığına sahip olduğu için yüksek sıcaklık işlemleri için uygun değildir ve bu nedenle daha yüksek erime sıcaklığına sahip silisyum (Si) germanyuma tercih edilir hale gelmiştir. Si, bilgisayar entegre devreleri, bilgi depolama sistemleri ve iletişim teknolojisinde bir yere sahiptir. Yüksek hız entegre devreleri ve lazer diyotlar gibi optoelektronik cihazlar için galyum arsenit (GaAs) tercih edilen bir yarıiletken malzemedir. Bu malzeme özel optik özellikler ve daha iyi elektron iletim özelliklerine sahiptir. GaAs, Si'ye göre daha yüksek taşıyıcı hızı ve daha yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahiptir. GaAs, optoelektronik cihazlar için daha uygun bir malzemedir. Buna rağmen yüksek güç, yüksek sıcaklık elektroniği ve mor ötesi/mavi ışık (UV/blue light) yayıcı uygulamaları için gereken fiziksel özellikler Si ve GaAs'nin sahip olduğu özelliklerin ötesindedir. Bu cihazların yapılabilmesi için alternatif malzemelerin araştırılması gerekmektedir [1].

Geniş band aralıklı II-VI yarıiletken malzemeleri, lazer diyotlar ve ışık yayıcı diyotlarda ki (LED) uygulamaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir [2].

II-VI bileşik yarıiletkenler ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdSe, CdS, CdTe, HgTe gibi yarıiletkenler olarak gösterilebilir. II-VI bileşik yarıiletkenlerin çoğu würtzit kristal yapısındadırlar ve genellikle geniş yasak enerji aralığına sahiptirler. Geniş yasak enerji

aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımında kullanılırlar [3].

Würtzit ZnO ve kübik CdO, kristal yapılarında var olan arayer atomları (Zn ve Cd) ile oksijen boşluklarının varlığından dolayı stokiometrik olmama durumu sebebiyle hem elektronik hem de optik özelliklere sahiptirler. Ayrıca bu doğal kusurlar nedeniyle her iki bileşikte n-tipi yarıiletken özelliği gösterirler [4, 5]. Ancak bu özellikler iletkenliğin azalmasına sebep olan atmosferik oksijenin adsorbe edilmesi nedeniyle katkısız ZnO için pekte kararlı değildir ve bu halleriyle uygulamalarda kullanılamazlar. Bu gibi değişimlere karşı kararlı hale getirmek ve özelliklerini geliştirmek için katkılama yapmak gerekmektedir [6-9]. Bu nedenle geçiş metallerinin yarıiletkenler içine katkılanma çalışmaları son yıllarda oldukça artış göstermiştir [10].

Yapılan bu çalışmada; Co, Ni, Cu, V ve Fe geçiş metallerinin ZnO ve CdO içerisine katı hal reaksiyonları ile katkılamaları (doping işlemi) yapıldı. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen örneklerin kristallografik özellikleri XRD yöntemi ile incelendi. Araştırılan her ikili sistemde oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlendi. Tek fazlı örneklerin birim hücre tipleri belirlenerek, kristal örgü sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimleri araştırıldı. Ayrıca tek fazlı örneklerin mikroyapısal ve termal özellikleri SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve DTA/TG (diferansiyel termal analiz/ termal gravimetri) yöntemleri ile bulgulanmaya çalışıldı. Elektriksel iletkenlik karakterizasyonları dört nokta d.c. tekniğinden faydalanılarak yapıldı. Elektriksel iletkenlikler sıcaklığa ve doping konsantrasyonuna bağlı olarak ölçülerek fazların sahip oldukları iletkenliğin niteliği ve özellikleri belirlenmeye çalışıldı.

2. BÖLÜM

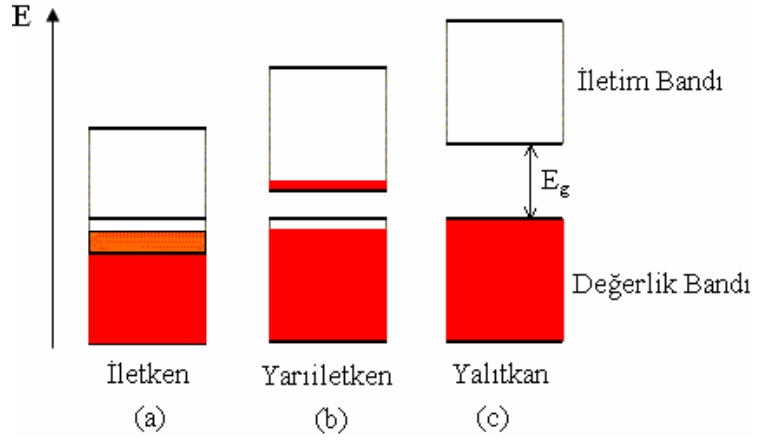
GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

2. 1. Genel Bilgiler

2. 1. 1. Yarıiletkenler

Katılar, elektriksel ve optik özelliklerine göre; iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere sınıflandırılırlar. Bu katı maddelerin enerji-bant yapıları arasında temel farklılıklar vardır. Enerji-bant yapıları iletkenlerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların arasındaki farklılıkları açıklayabilir (şekil 2. 1). Kimyasal reaksiyonlar atomların dış kabuklarındaki elektronların alış verişi ile gerçekleşir. En iç kabuklardaki elektronlar çekirdek tarafından daha kuvvetli bir şekilde çekildiklerinden kimyasal reaksiyonlara katılmazlar. Buna benzer şekilde, bir kristalde atomlar arasındaki bağlar ve elektriksel iletim en dış kabuktaki elektronlar tarafından sağlanır. Atomlar arası bağları oluşturan elektronlar dolu bantlarda bulunurlar ki bu elektronlar temel halde bulunan atomlar için en yüksek enerji düzeylerine sahiptir. Bu şekilde çok sayıda enerji bandları vardır. En düşük enerjili bantlarda atomlara sıkı sıkıya bağlı 1s elektronlar yer alır. En yüksek enerjili bantlarda elektron yoktur. Elektronların bulunduğu bu bantlar valens (değerlik) bandı olarak adlandırılır. Valens bandının hemen üzerinde bulunan bant iletim bandıdır. 0 K'de bir yarıiletkende bu bant boştur yani elektronlar yoktur. Daha yüksek sıcaklıklarda bir kısım elektronlar yeterince ısısal enerjiyle atomlar arası bağı kopartarak iletim bandına sıçrayarak geçiş yaparlar ve iletim bandında serbest bir şekilde hareket ederler. Valens bandının en üst kısmı ile iletim bandının en alt kısmı arasında kalan enerji aralığı yasak aralık veya bant aralığı olarak adlandırılır ve E_g sembolize edilir [11]. Valens bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş ise böyle katılara yalıtkanlar adı verilir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniştir ve oda sıcaklığında elektronların valens bandından iletim bandına geçmeleri imkansızdır. Bu

nedenle yalıtkan materyaller elektriği iletmezler. Valens ve iletim bantları üst üste binen yani yasak enerji aralığı olmayan katılara iletkenler denir. İletken materyaller elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerin ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda bile elektriksel iletkenlik özelliği gösterirler [12-14].



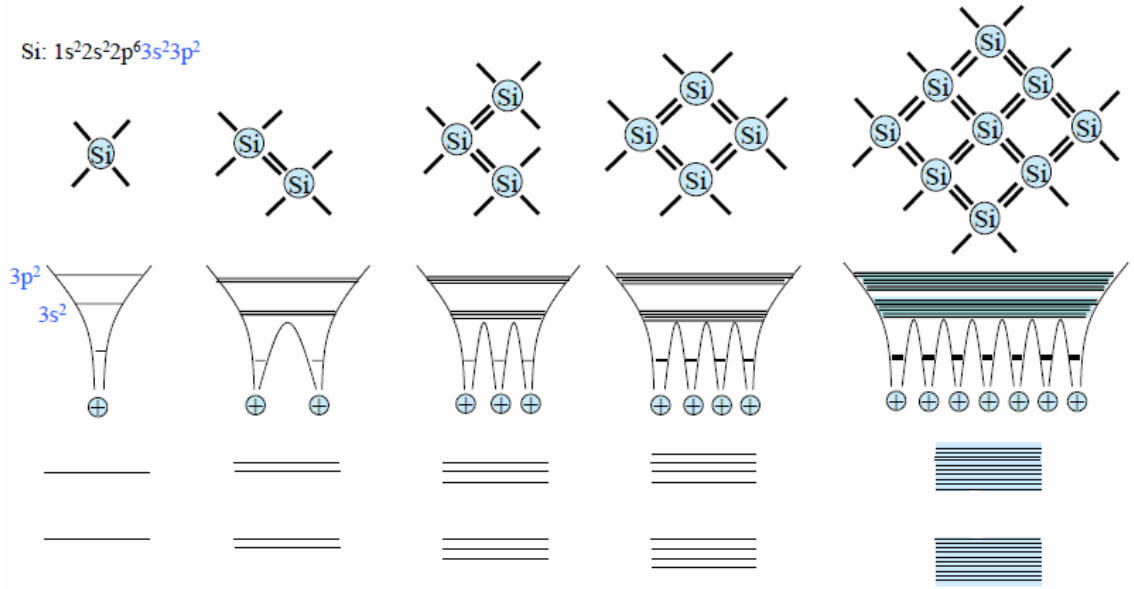
Şekil 2. 1. Katı Cisimlerin Bant Teorisine Göre Enerji-Bant Diyagramı [10]

Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça valens bandındaki elektronlar iletim bandına ısı olarak uyarılırlar. Sonuçta, iletim bandındaki elektronlar ile valens bandındaki elektronlar tarafından geride bırakılan yüklü boşluklar iletkenliğe katkıda bulunurlar [13, 14]. Yarıiletkenlerin en belirgin özelliği, sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel özdirençlerinin azalmasıdır. Bu özellik, metalik iletkenlikte ki durumun tamamen tersidir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik artmasına rağmen, metallerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu durum yarıiletkenleri metalik iletkenlerden ayıran en önemli özelliktir. Ayrıca yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0$ K'de) iyi bir yalıtandır. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin, yalıtkanların ve iletkenlerin özdirençleri sırasıyla 10^{-2} - 10^9 , 10^{14} - 10^{22} ve 10^{-6} Ω .cm mertebesinde [13].

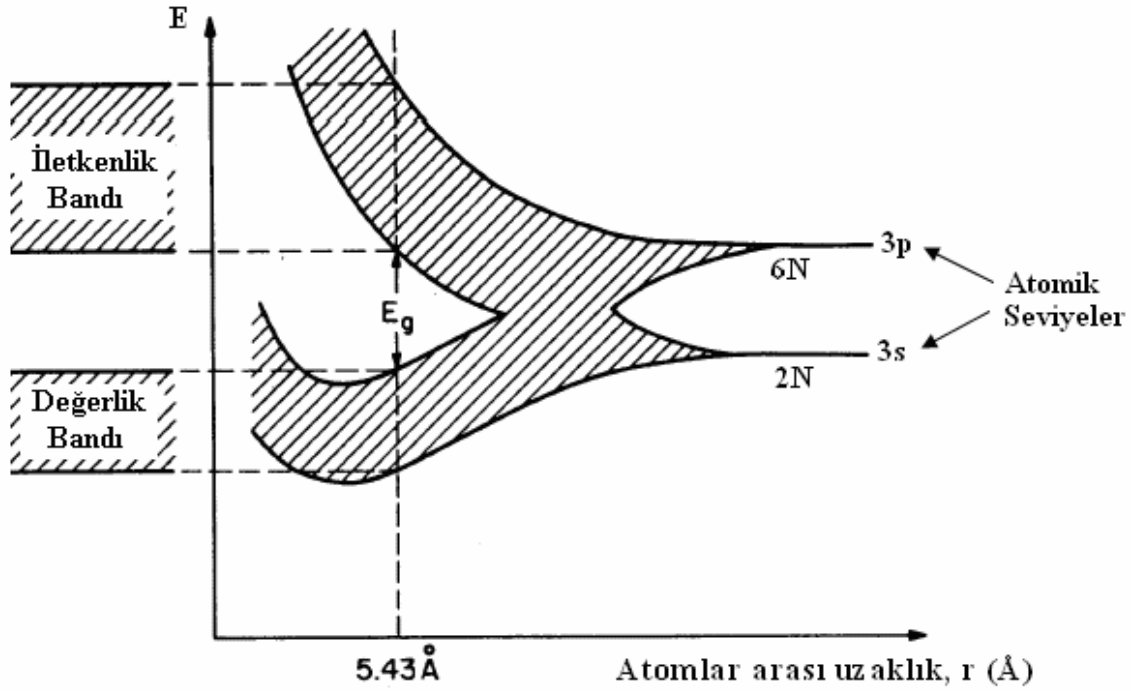
2. 1. 2. Enerji Seviyeleri ve Bant Yapıları

Katıların elektriksel iletkenlik özellikleri bant teorisi ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre; madde gaz veya buhar halinde iken, atomlar arası uzaklık katılara göre oldukça büyük, atomlar arası etkileşmeler ise yok denecek kadar azdır. Birbirinden bağımsız ve serbest haldeki her atom için uygun olarak belirlenmiş bir elektron düzeni ve elektronların bulundukları belirli enerji seviyeleri vardır. Maddenin katı hali için ise durum oldukça farklıdır. Atomlar arası uzaklıkların azalması karşılıklı bağ kuvvetlerinin etkinlik kazanmasına, bu durum ise maddeye özgü bir kristal yapının ve belirli bir simetri düzeninin oluşmasına yol açmaktadır. Böyle bir durumda kristal örgü içindeki elektriksel alan etkisinde kalan elektronların belirli bir enerji bandına sahip olduğu görülür [13].

Bir atomda elektronlar kuantum koşullarına uygun kesikli seviyelerde ve bu seviyelerde Pauli ilkesine uygun olarak dizilirler. Örneğin silisyum atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede 2 tanesi s seviyesinde, 2 tanesi de p seviyesinde 4 elektronu bulunmaktadır. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluştururlarken karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Bu durumda enerji düzeyleri yarılmalara uğrayarak enerji bantlarını oluştururlar (şekil 2. 2). Bu enerji düzeyleri arasındaki fark çok küçük olduğu için (10^{-19} eV) sürekli band olduğu söylenebilir. Bu yapıya da enerji bandı denir. Şekil 2. 3’de silisyum için, N sayıda atomun bir araya gelmesi ile oluşan enerji-bant diyagramı gösterilmiştir. Dolayısıyla N sayıda atomun bir araya gelmesiyle enerji düzeyleri N kadar yarılmış olacaktır. Atomun yapısında yer alan ve daha iç kabuklarda bulunan elektronlar, çekirdeğe yakın olmaları nedeniyle, atoma daha sıkı bağlıdırlar. Diğer taraftan bu elektronlar üzerine öteki komşu atomların etkileri de ihmal edilebilecek kadar az olur. Bu nedenle iç kabuklardaki bu seviyelerin yarılmaları çok daha küçük boyutlarda olacağından iç kabuk elektronlarının enerji değerleri, pratik olarak atomunkiler ile aynıdır [11, 13].



Şekil 2. 2. Enerji Bantlarının Oluşumu [11]



Kristalde bulunan elektronlar bu enerji bantlarında hareket edebilirler. Kristalin örgü noktalarında bulunan atomların sahip oldukları potansiyel alanları, serbest elektronların ya da boşlukların hareketini belirler. Eğer kristal yapıda herhangi bir düzensizlik

mevcutsa elektronlar ya da boşlukların hareketi bundan etkilenir. Kristal içerisinde meydana gelen bu düzensizliklere kristal yapı kusurları denir. Örgü kusurları yarıiletkenin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [15].

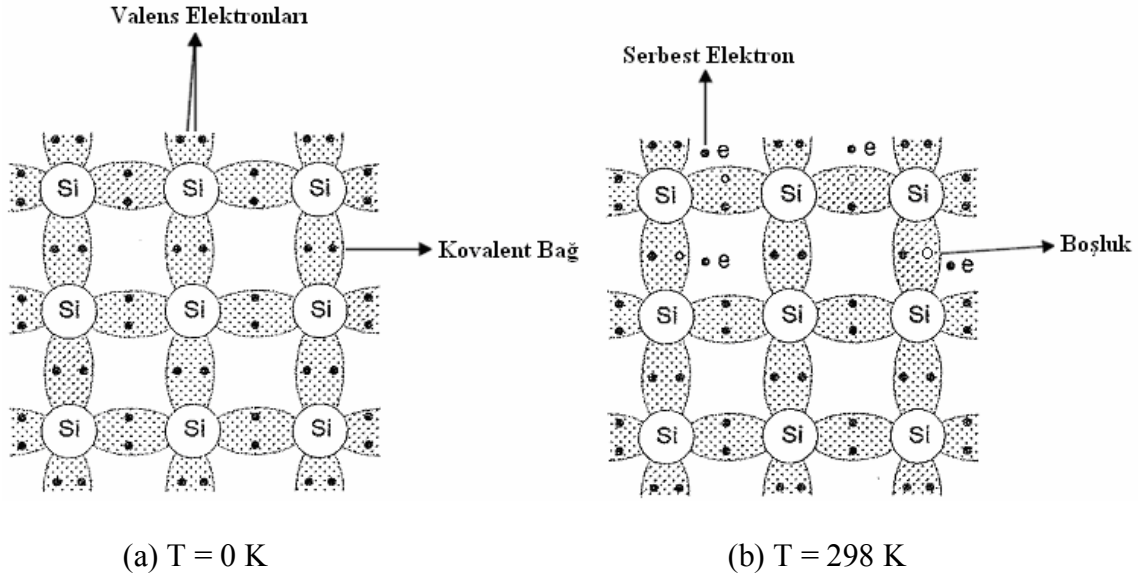
2. 1. 3. Yarıiletken Türleri

Genellikle, yarıiletkenlerin elektriksel ve optiksel özellikleri kimyasal bileşimi ve kristalografik yapısı ile alakalıdır. Kimyasal bileşim ve kristalografik yapı yarıiletkenin özellikleri üzerinde önemli etkisi olan elektronik bant yapısını tayin eder. Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valens bandındaki boşluklar ile sağlanır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu (n_0 konsantrasyonlu), valens bandındaki boşluk yoğunluğuna (p_0 konsantrasyonlu) eşit ise; böyle yarıiletkenlere öz (saf, intrinsic) yarıiletkenler denir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu, valens bandındaki boşluk yoğunluğuna eşit değil ise; böyle yarıiletkenlere de katkılı (saf olmayan, extrinsic) yarıiletkenler adı verilir [12].

2. 1. 3. 1. Öz (saf, intrinsic) Yarıiletkenler

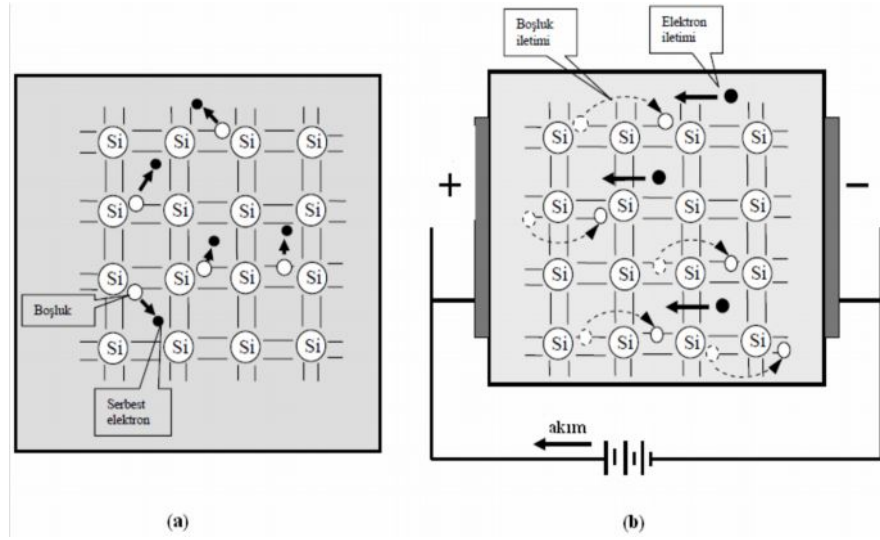
Bir saf yarıiletkende valens elektronları, bir metalin valens elektronları gibi rastgele dolaşamazlar. Yarıiletkenin valens elektronları komşu iyonlarla sıkı bir şekilde bağlıdır. Silisyumun 14 elektronu çekirdek etrafına dağılmış vaziyettedir. Ancak en dış kabuktaki durum düşünüldüğünde, her atomun 4 valens elektronu vardır yani atom 4 değerlidir. Her valens elektronu en yakın dört komşu silisyum atomu ile ortaklaşa kullanılması sonucu, komşu atomlar arasında bağlayıcı bir kuvvet oluşur. Her atomu komşusuna bağlayan bu elektron çifti veya kovalent bağ iki tane kesik çizgi ile gösterilmektedir (şekil 2. 4. a). Valens elektronları, bir atomu yanındaki bir başka atoma bağladıklarından çekirdeklerine oldukça sıkı bir şekilde bağlıdır [11, 12].

Safsızlık veya kusur içermeyen bir saf yarıiletkende 0 K'nin üzerinde ki sıcaklıklarda ısısal olarak uyarılmış elektronlar valens bandından değerlik bandına geçerler. Geride valens bandında elektron tarafından doldurulmamış konumlar oluşur bu konumlar boşluk olarak adlandırılır ve bu boşluk elektriksel olarak pozitif yüklüdür (şekil 2. 4. b).



Şekil 2. 4. (a) Si Saf Yarıiletkeni İçin 0 K'deki İki Boyutlu Kristal Yapısı, (b) Si Saf Yarıiletkeni İçin Oda Sıcaklığındaki İki Boyutlu Kristal Yapısı [16]

İletim olayı düşünülürse, iletimi iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklar birlikte gerçekleştirirler. 0 K' de yarıiletkenlerde Si yarıiletkeninin kristal yapısı içinde, serbest taşıyıcı bulunmadığından bir yalıtkan özelliği mevcuttur. Bununla beraber oda sıcaklığında kristalin kazandığı ısı enerjisi sebebi ile bazı kovalent bağlar kopar ve iletim mümkün olur. Elektron, yerinden ayrılarak kristal içinde rast gele dolaşan bir serbest elektron haline gelir. Oda sıcaklığında kovalent bağı koparmak için gerekli enerji yasak bant aralığı enerjisi kadardır. Ge için 0.72 eV ve Si için 1.1 eV kadardır. Boşluklar, elektrik akımının taşınması bakımından, serbest elektronlarınkine yakın bir etkinliğe sahip olduklarından önemlidir. Komşu atomdaki bir valens elektronu kolaylıkla kovalent bağdan ayrılarak bir boşluğu doldurabilir. Bir kovalent bağdan ayrılarak bir boşluğu dolduran elektron kendi yerinde bir boşluk bırakır. O halde boşluk, elektrona ters yönde hareket eder. Herhangi bir yönde bir boşluğun ilerlemesi ters yönde negatif bir yükün ilerlemesine eşdeğerdedir. Böylece boşluk bir elektron yüküne eşit bir pozitif yük olarak düşünülebilir (şekil 2. 5) [12].



Şekil 2. 5. (a) Si Saf Yarıiletkeninde Boşluk-Elektron Çifti Oluşumu, (b) Si Saf Yarıiletkeninde Boşluk-Elektron Çiftinin Uygulanan Dış Potansiyelle Sağlanan Hareketi [15]

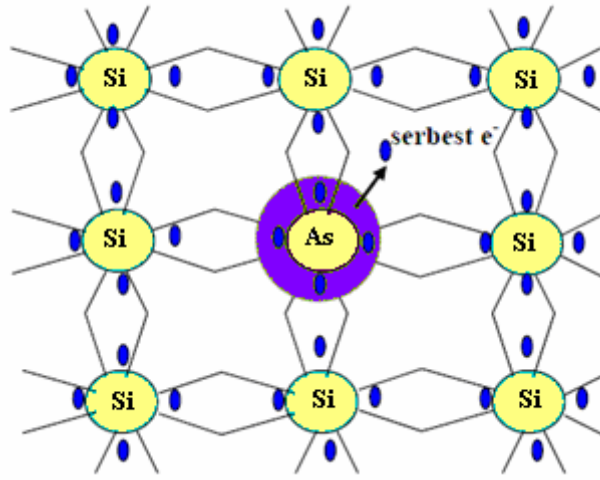
Saf yarıiletkende hem elektronlar hem de boşluklar akıma katkıda bulunurlar. Kristal örgüsünden ayrılp iletkenlik bandına çıkan elektronlar malzeme içinde hareket ederler. Buna ek olarak, diğer elektronlar da örgü pozisyonları arasında hopping (sıçrama) şeklinde elektronlar tarafından boşalan yerleri doldurarak hareket ederler. Elektronlara ters yönde gerçekleşen bu harekete boşluk iletimi denir [15].

2. 1. 3. 2. Katkılı (saf olmayan, extrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri de içerisine katkılanan uygun katkı atomları (impurity) ile elektriksel özelliklerinin büyük ölçüde değişim göstermesidir. Bir yarıiletkene uygun katkı atomları katkılандığında, çoğunluk taşıyıcıları ya elektronlar, ya da boşluklar olur. Burada yarıiletkene katkılanan atomlara safsızlık (impurity) atomları denir. Katkılama oranı, arzu edilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak değişir. Yarıiletken kristale katkılanan safsızlık atomları ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar. Yarıiletkenler, katkılama işlemi sonucunda n- tipi veya p- tipi özellik gösterirler [17].

a) N- Tipi Yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal donör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Böyle yarıiletkenlere n- tipi yarıiletkenler denir. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli yöntemlerle V. Grup elementlerinden (As, P, Sb, N) herhangi birisinin katkılanması ile n- tipi yarıiletkenler elde edilir [14, 18].



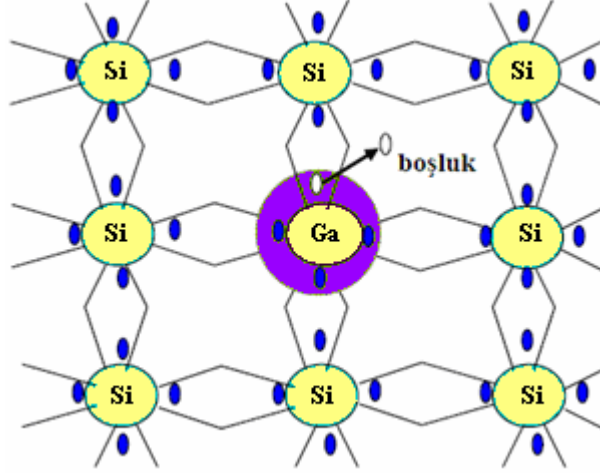
Şekil 2. 6. N-tipi Yarıiletken, As Katkılanmış Si Kristali

Yarıiletken endüstrisinde kullanılan Si % 99.9999999 mertebesinde saflıktadır. Si kristaline bir As atomu katkılanırsa bu As atomu ile bir Si atomu yer değiştirir ve kristaldeki komşu Si atomlarıyla dört elektron paylaşarak dört bağ oluşturur (şekil 2. 6). As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektronu, bağlı olduğu atomundan koparmak için gerekli olan enerji Ge için 0.01 eV, Si için 0.05 eV mertebesinde. As atomunun yapıya girmesiyle Si kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur. Bu beşinci elektron iletkenlik bandındadır ve kristal içinde serbest halde hareket etmektedir ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur [11, 19].

b) P – Tipi Yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal akseptör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olur. Böyle yarıiletkenlere p- tipi yarıiletkenler denir. Periyodik tablonun IV. grup

elementlerinden olan Si veya Ge kristaline, belirli yöntemlerle III. grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) herhangi birisinin katkılanması ile p- tipi yarıiletkenler elde edilir (şekil 2. 7) [14, 18].



Şekil 2. 7. P-tipi Yarıiletken, Ga Katkılanmış Si Kristali

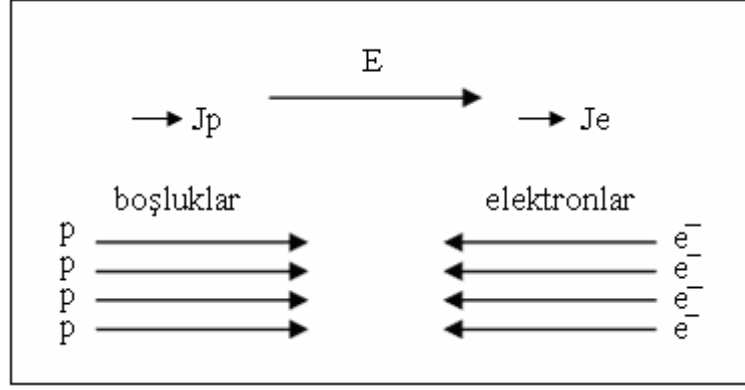
Si kristaline bir Ga atomu ile katkıldığında bir Si atomu ile yer değiştirir ve neticede bir elektron eksikliği meydana gelir. Ga atomu, Si atomlarıyla dördüncü bağı oluşturmak için kolaylıkla bir elektron yakalayabilir ve bu şekilde negatif yüklü Ga atomu oluşur. Bu durum kristalde değerlik bandına yakın bir boşluk (hol) oluşmasına sebep olur. Bu boşluk bir başka bağdan kapılan bir elektron tarafından doldurulur ve boşluk bu elektronun yerine geçer. Böylece boşluk kristal içerisinde hareket eder. Buna karşılık, iletim bandına bir elektron çıkmaz. Boşluğun hareketi sayesinde iletkenlik sağlanmış olur. Burada Ga atomu akseptör (alıcı) görevi yapmaktadır [11, 19].

2. 1. 3. 3. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenliğin Sıcaklık ile Değişimi

Elektriksel iletkenlik, yarıiletkenlerin en önemli özelliğidir. Elektronlar ve boşlukların her ikisi birden elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Yarıiletkenlerde her elektron-boşluk çiftinin meydana gelmesi iki tane yük taşıyıcısının ortaya çıkması demektir. Bunlardan biri hareket yeteneği μ_e olan negatif yüklü bir taşıyıcı (serbest elektron), diğeri de hareket yeteneği μ_p olan pozitif yüklü bir taşıyıcı (boşluk)'tur. Bu tanecikler E elektriksel alanın etkisi altında, aynı doğrultuda fakat ters

yönde hareket ederler. Bunların yükleri de birbirinin tersi olduğundan, iletcekleri akımlar aynı yönde olur [20].



Şekil 2. 8. Elektriksel Alanın Etkisi Altında Elektron ve Boşlukların Sürüklenişi [20]

Elektriksel iletkenlik (σ), birim elektrik alan başına düşen akım yoğunluğu olarak tanımlandığından, $\sigma = \frac{J}{E}$ şeklinde yazılır.

Saf yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik σ_i , $\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ olarak yazılır. Burada σ_{oi} ; yarıiletkenin yapısına bağlı bir sabittir.

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik, $\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}}$ bağıntısı ile verilir. Burada; E_k , katkı atomlarının enerji seviyesini, σ_{ok} , katkı yarıiletkenine bağlı bir sabiti göstermektedir. Genel olarak herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_T ,

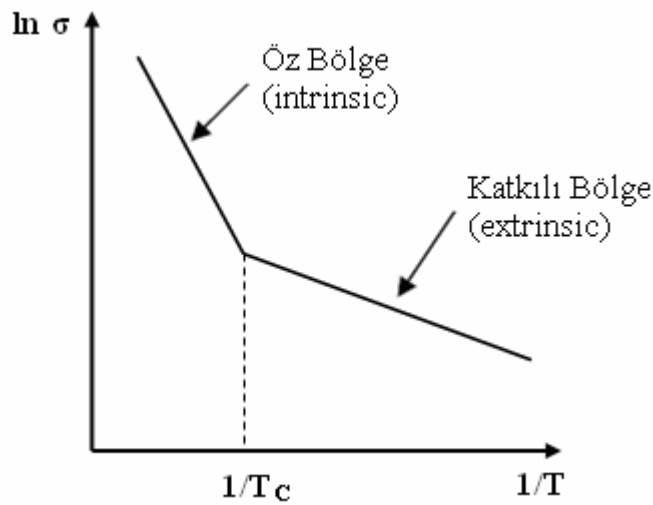
$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \text{ bağıntısıyla verilir.}$$

Bu denklemde E_g ve E_k , farklı sıcaklık bölgelerinde, farklı büyüklüklere sahiptirler. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda bu son denklemin sol tarafındaki birinci terim etkili olur ve yarıiletken öz yarıiletken özelliği taşır. Düşük sıcaklıklarda ise bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim etkili olur ve yarıiletken katkı yarıiletken özelliği taşır.

Yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi şekil 2. 9’da gösterilmiştir. Bu şekil sıcaklığa bağlı olarak incelenirse iki durum ile karşılaşılır:

a- Oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda katkı atomları hemen iyonlaşır. Bu durumda elektronlar, donör enerji seviyesinden iletim bandına veya valens bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Bu nedenle elektriksel iletkenlikteki artış, katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve düşük sıcaklıklardan T_c sıcaklığına kadar olan bu bölge katkılı (extrinsic) bölge olarak adlandırılır. Sıcaklığın daha da artmasıyla donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilirler veya akseptör enerji seviyeleri elektrona doyabilirler. Bu durumda elektriksel iletkenlikte durgunluk dönemi başlar yani elektriksel iletkenlik sıcaklığa karşı duyarsızlaşır. Bu sıcaklık kritik sıcaklık T_c olarak adlandırılır.

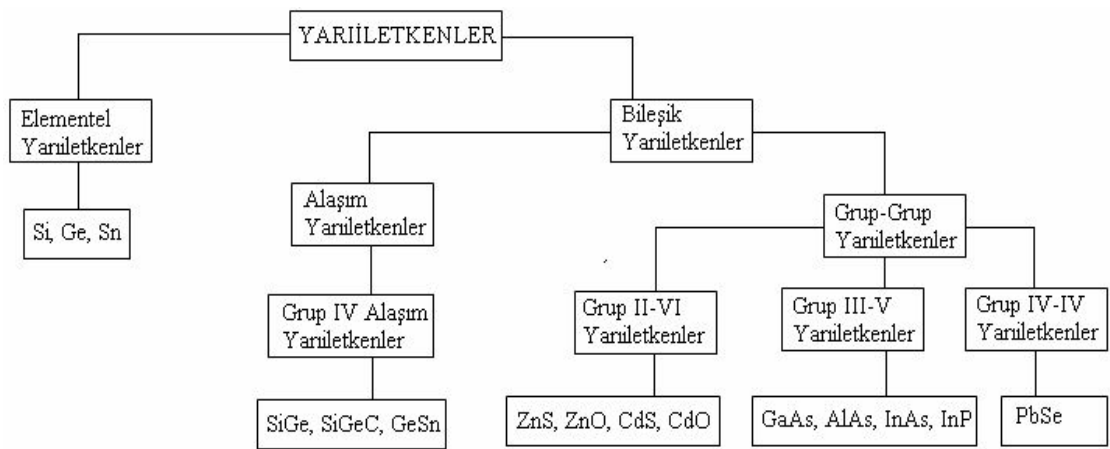
b- T_c kritik sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise, katkı atomları tamamen iyonlaşır, elektronlar yeterli ısı enerjisi nedeniyle valens bandından iletim bandına geçerler. Bu nedenle elektriksel iletkenlik, iletim bandına geçen elektronlar ve bu elektronların valens bandında bıraktıkları boşluklarla sağlanır. Bu durumda T_c sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda ki bu bölgeye öz (intrinsic) bölge adı verilir. Ayrıca grafikten iki bölgenin eğimleri bulunarak has yarıiletkenler için E_g , katkılı yarıiletkenler için E_k hesaplanabilir [12].



Şekil 2. 9. Katkılı Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenliğin Sıcaklığın Tersine Göre Değişimi [12]

2. 1. 4. Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması

Yarıiletkenler, özellikleri ve uygulama alanlarına göre değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Örneğin elektronik bant yapılarına, periyodik tablodaki yerlerine, kristal yapılarına veya elektriksel özelliklerine göre sınıflandırmalar yapılabilir. Yarıiletkenler genellikle iki ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır (şekil 2. 10). Şekil 2.11’de ise bileşik yarıiletkenler görülmektedir.



Şekil 2. 10. Yarıiletken Tipleri

		III	IV	V	VI	VII
		B	C	N	O	F
I	II	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

III-V Bileşik Yarıiletkenler

II-VI Bileşik Yarıiletkenler

Şekil 2.11. Bileşik Yarıiletkenler [21]

2. 1. 4. 1. Grup II-VI Yarıiletken Bileşikleri

Kimyasal formülü AB olan bir yarıiletken bileşikte A iki valensli, B altı valensli ise bu bileşiğe II-VI bileşiği denir. Periyodik cetvelin II. Grup elementleri olan Zn, Cd, Hg, VI. Grup elementleri olan O, S, Se ve Te ile 12 adet ikili bileşik oluştururlar (tablo 1. 1). Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dörtlü hatta beşli bileşiklerde oluşturulmaktadır. Bu bileşiklerde bağlanma iyonik ve kovalent olabilir. Bu gruba ait materyaller iki önemli sebepten dolayı ilgi çekmektedir. Birincisi gelişmiş optoelektronik aletlerin yapımında kullanılmaları, ikincisi ise elde edilmelerinde kullanılan hızlı ve gelişmiş tekniklerdir. II-VI bileşik yarıiletkenleri geniş yasak enerji aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzeme olarak kabul edilmektedirler. Yasak enerji aralığı 1.8- 4 eV olan bu bileşikler kızılötesi dedektörlerde, güneş pillerinde, lazer yapımında, çeşitli diyotlar... v.b. bir çok alanda kullanılmaktadırlar. II-VI yarıiletkenlerinin ucuz ve daha basit yöntemlerle elde edilmeleri, film haline getirilmeleri ve tek kristal olarak büyütülmeleri kolaylaştıkça bu bileşiklere olan ilgi artmıştır ve bunların değişik oranlarda büyütülmelerine ve istenilen yasak enerji aralığına göre bileşikleri elde edilmeleri başarılmıştır [22, 23].

Tablo 2. 1. Grup II-VI Yarıiletken Bileşikleri

Grup VI A→ Grup IIB↓	O	S	Se	Te
Zn	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd	CdO	CdS	CdSe	CdTe
Hg	HgO	HgS	HgSe	HgTe

II-VI bileşikleri kübik (sphalerite), hekzagonal (würtzit) ya da kaya tuzu (sodyum klorür) yapıda kristallenir, fakat çoğu würtzit kristal yapısına sahiptir. Würtzit kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir bunların ikisi anyon diğer ikisi katyondur [2, 24]. II-VI bileşiklerinden ZnO hekzagonal (würtzit) kristal yapısına sahiptir. Bu yapıda bir atom, diğer türün dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmiştir ki atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-istiflenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur [1]. II-VI bileşiklerinden CdO, kaya tuzu yapısına sahiptir. Kaya tuzu (NaCl) yapısı ise, iki tane iç içe geçmiş paralel yüzey

merkezli örgü olarak tanımlanabilir [25]. Tablo 1. 2. II-VI türü yarıiletken maddelerin kristal yapılarını, birim hücre sabitlerini ve enerji bant aralıklarını toplu olarak göstermektedir.

Tablo 2. 2. II-VI Yarıiletken Maddelerin Kristal Özellikleri ve Enerji Bant Aralığı Değerleri [26]

Bileşik	Kristal Yapısı	Birim hücre sabiti(Å) 300K	Bant aralığı (eV) 300K
CdS	Z	5.83	2.42
CdS	W	a = 4.16, c = 6.76	2.42
CdSe	Z	6.050	1.70
CdTe	Z	6.48	1.56
ZnO	R	4.58	3.35
ZnO	W	a=3.25, c=5.20	3.3
ZnS	Z	5.42	3.68
ZnS	W	a = 3.82, c = 6.26	3.68
ZnSe	Z	5.69	2.71
ZnTe	Z	6.10	2.39

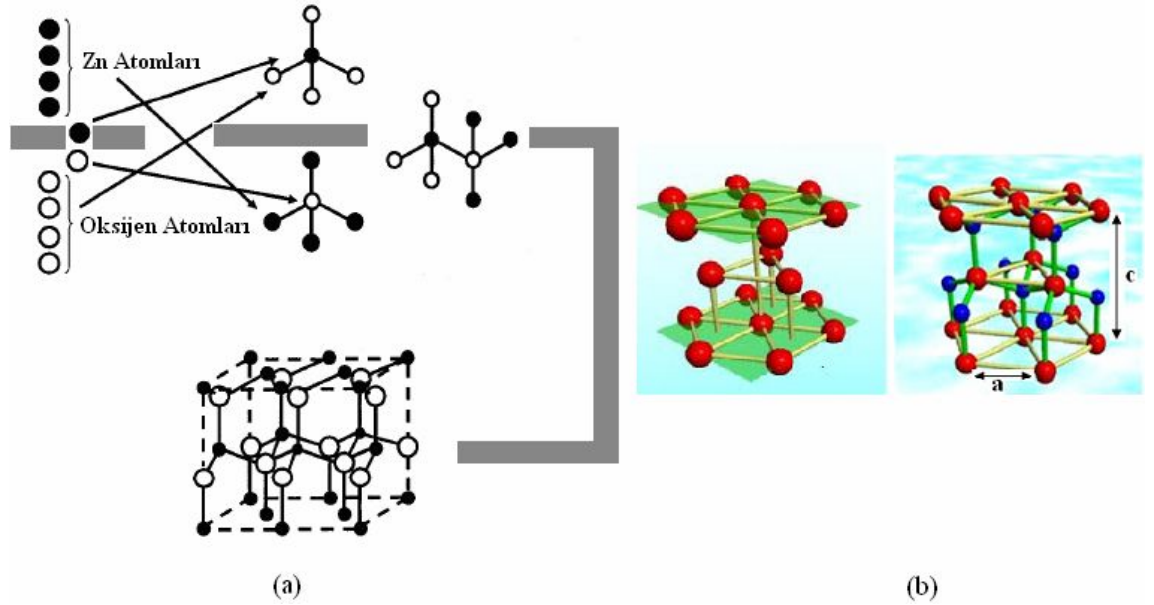
W: Würtzit yapı, Z: Çinko blent yapı, R: Kaya tuzu yapısı

2. 1. 4. 1. a. Çinko Oksit (ZnO) ve Özellikleri

ZnO, bağları itibariyle kovalent ve iyonik sınırında yer alan bir II-VI yarıiletken bileşiğidir. Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarıiletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral geometrik yapı görünümündedir. Zn atomları, O atomları tarafından tetrahedral olarak çevrelenmiştir. Zn atomlarının d orbitalleri O atomlarının p orbitallerinde ki elektronlarla hibritleşmeye uğrarlar [27]. Genellikle; metal oksit yarıiletkenlerin iletkenlik bandı metal katyonlarında ki en düşük enerjili boş veya yarı dolu bir orbital tarafından oluşturulurken valens bandı ağırlıklı olarak O^{2-} anyonlarının 2p orbitali tarafından oluşturulur. 3d geçiş metali oksit bileşiklerinde ki iletkenlik bandı büyük ölçüde metal katyonlarının 3d orbitallerinden etkilenir. Buna rağmen, ZnO'nin iletkenlik bandı ağırlıklı olarak Zn^{2+} 'nın en düşük enerjili boş 4s ve 4p orbitalleri tarafından oluşturulur ve böylelikle iletkenlik bandı elektronları daha fazla hareketli

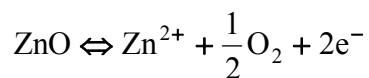
olur [1]. ZnO'nin kristal yapısı würtzit (hekzagonal), çinko-blent (kübik) veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Normal şartlar altında termodinamik olarak kararlı olan fazı würtzit fazıdır. Çinko-blent faz kübik yapıların büyümesi ile kararlı hale gelir. Kaya tuzu fazı ise yüksek basınç altında oluşabilmektedir [28].

Şekil 2. 12'de gösterildiği gibi çinko oksit birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu, ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir O^{2-} iyonları hekzagonal konumlara yerleşirken oluşan tetrahedral boşluklara da Zn^{2+} iyonları yerleşir. Sonuç olarak, ZnO yapısı oldukça açıktır, oktahedral boşlukların tamamı boştur, tetrahedral boşlukların ise yarısı boştur. Bu nedenle ZnO kristal örgüsü içine dışardan gelen katkı atomları oldukça kolay yerleşirler. Bu açık yapı ayrıca kusurların çeşidini ve difüzyon mekanizmasını da etkiler [24].



Şekil 2. 12. (a) Hekzagonal Sıkı İstiflenmenin Oluşumu, (b) ZnO'nin Hekzagonal Würtzit Yapısı [29]

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir [30]. Ancak 300 °C'ye kadar ısıtıldığında aşağıdaki reaksiyon denklemine göre oksijen kaybeder ve rengi beyazdan sarıya döner.



Bu denklemde oluşan fazla Zn^{2+} iyonları, arayer boşlukları tarafından ve komşu arayer elektronları tarafından tutulur. Her iki halde de kristal yarıiletken özelliği gösterir [31]. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler de alabilir. Bu renk farklılıkları kristal yapıdaki % 0.02- 0.03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. Çinko oksite ait diğer özellikler aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 2. 3. Würtzit ZnO'in Özellikleri [32]

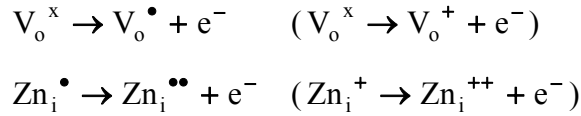
Özellik	ZnO
Molekül Ağırlığı (g/mol)	81.39
Mineral İsmi	Zinkit
Renk (300 K'de)	Beyaz
Kristal Yapısı	Hekzagonal (wurtzit)
Birim Hücre Sabitleri (Å)	a= 3.25, c= 5.21
Yoğunluk (g/cm ³)	5.67
Erime Noktası (°C)	1975
Band Aralığı Enerjisi, 300 K'de(eV)	3.4
Eksiton Bağlanma Enerjisi, 300 K'de (meV)	60
Elektron Etkin Kütlesi	0.24
Elektron Hareketi, 300 K'de (cm ² /Vs)	200
Boşluk Etkin Kütlesi	0.59
Boşluk hareketi, 300 K'de (cm ² /Vs)	5-50

Elektriksel özellikleri açısından çinko oksit, II-VI grup n-tipi yarıiletken bileşiğidir ve elektriksel özellikleri ısıtılma işlemi veya uygun katkı ile değiştirilebilmektedir. Tek veya üç değerli bir atom kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür. Çinko oksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık % 80- 90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3} - 10^2 Ω.cm değerleri arasında bir elektriksel direnç sahiptir [22, 33].

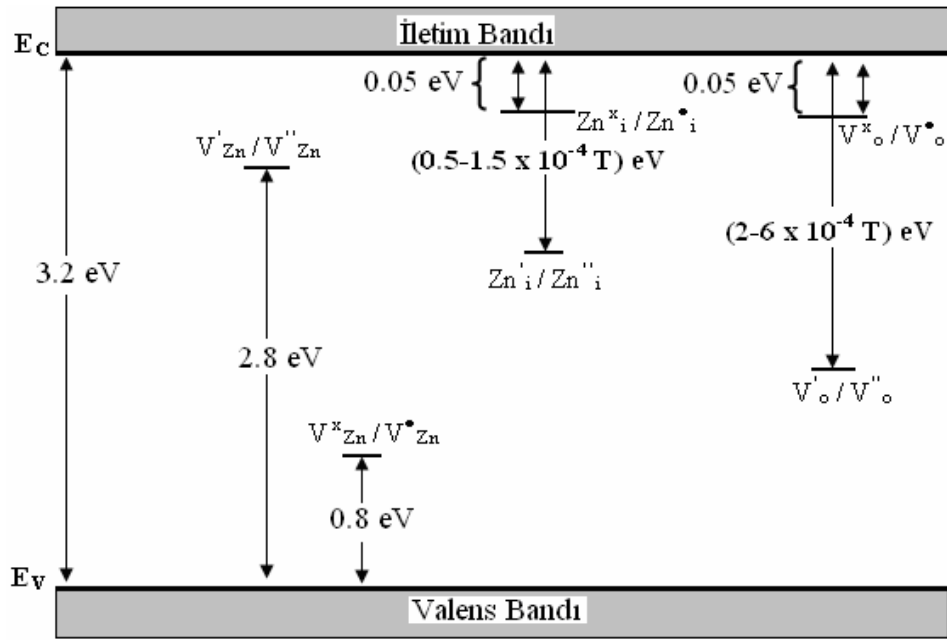
ZnO'in elektriksel özelliklerini anlamak için ZnO'de oluşan kusurları incelemek önemlidir. ZnO, açık hava basıncı altında çinko fazlalığından dolayı n-tipi iletkenlik

gösterir. Bu fazlalık stokiyometrinin bozulmasına ve kristal örgü noktalarında kusurların oluşmasına neden olur yani çinko fazlalığı ara yer atomu çinkonun (Zn_i) ya da oksijen boşluğu (V_o) diye adlandırılan intrinsic donör kaynağı olan kusurların oluşumundan sorumludur [3].

ZnO'in elektronik yapısı, tamamen dolu bir 2p (O^{2-}) bandı ve boş bir 4s bandı (Zn^{2+}) içermektedir. Şekil 2. 13'de, yasak bölgenin genişliği ve ZnO'deki kusurların elektronik enerji seviyeleri şematik olarak gösterilmektedir. Kusurların yerleri sıcaklıkla bağlantılıdır. Bu şekilde de Zn_i , arayer çinkosunu, V_o ve V_{Zn} oksijen ve çinko boşluklarını göstermektedir, x ise elektriksel nötralityi ifade etmektedir. ZnO'in elektriksel iletim karakterizasyonunu iki yapısal kusurun kontrol etmektedir. Bunlar oksijen boşlukları ve arayer Zn atomlarıdır. Donör seviyelerinin iletim bandına yaklaşabilmesi için, oda sıcaklığında aşağıdaki reaksiyonlara göre iyonlaşmanın tam olarak oluşması gerekmektedir:



Bununla birlikte, ZnO'de ki kusurların üzerine yapılan araştırmaların pek çoğu ana kusurun $Zn_{(1+x)}O$ formülü ile gösterilen stokiyometrik olmayan Zn fazlası sonucu oluşan arayer Zn olduğunu göstermektedir [30].



Şekil 2. 13. ZnO'de ki Kusurların Enerji Seviyeleri [30, 36, 37]

V'_{Zn} : Bir elektron vermiş kristal örgüde ki Zn boşluğu (V_{Zn}^+)

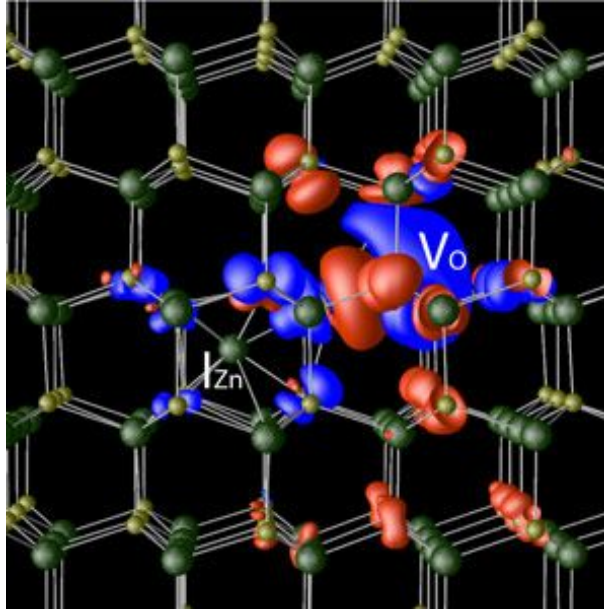
V''_{Zn} : İki elektron vermiş kristal örgüde ki Zn boşluğu (V_{Zn}^{++})

$V^{\bullet}_o$: Bir elektronla doldurulmuş kristal örgüde ki O boşluğu (V_o^-)

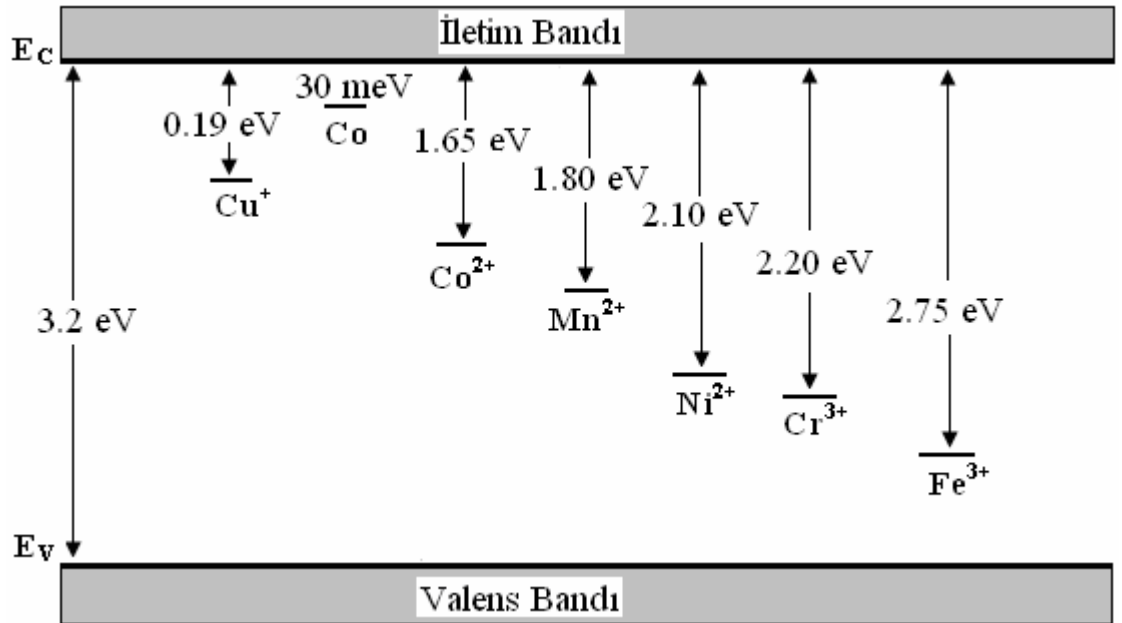
V^x_o : İki elektronla doldurulmuş kristal örgüde ki O boşluğu (V_o^{--})

Zn'_i : Bir elektron vermiş kristal örgüde ki Zn arayer atomu (Zn_i^+)

Zn^x_i : İki elektron vermiş kristal örgüde ki Zn arayer atomu (Zn_i^{++})



Şekil 2. 14. ZnO Kristalinde Olan ve İletkenliğe Katkısı Olan İki Tip Kusur; V_O (oksijen boşluğu) ve I_{Zn} (Zn_i , arayer Zn atomu). Mavi Bölge Pozitif Yük, Kırmızı Bölge Negatif Yük Varlığını Temsil Ediyor [38]



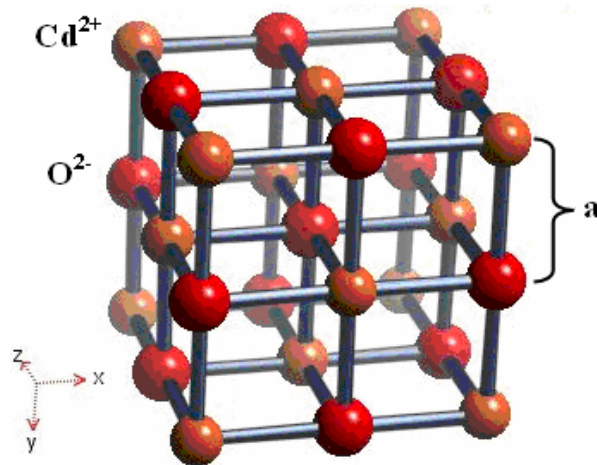
Şekil 2. 15. ZnO İçindeki Bazı Geçiş Metallerinin Enerji Seviyeleri [37]

Şekil 2. 15’de ZnO içine katılan bazı geçiş metallerinin elektronik enerji düzeyleri görülmektedir. Şekilde Cu^+ iyonunun oldukça sıkı donör özelliği gösterdiği Fe^{3+} iyonunun da oldukça derin donör özelliğine sahip olduğu görülmektedir.

2. 1. 4. 1. b. Kadmiyum Oksit (CdO) ve Özellikleri

CdO, II-VI yarıiletkenlerinin önemli örneklerinden diğer bir tanesidir. Oda sıcaklığında 2.2-2.8 eV'luk bir enerji band aralığına sahiptir. Genellikle katkısız saf CdO bileşiği n-tipi, dejenere yarıiletken özelliği gösterir. n-tipi iletkenliğin kaynağı olarak oksijen boşlukları ($V^{\bullet\bullet}_O$) ve donör olarak davranan arayer Cd atomları ($Cd^{\bullet\bullet}_i$, interstitial) gösterilir. Kristal örgüde var olan arayer Cd atomlarından dolayı stokiyometrik ($Cd_{(1+x)}O$, non-stokiyometrik) olmayan bir durum söz konusudur. Saf CdO içine In, Sn, F elementlerinin katkılanmasıyla iletkenlik değeri artırılabilir. CdO, oda sıcaklığında koyu kahverengi bir renge sahiptir. Katkısız kadmiyum oksit oda sıcaklığından itibaren 400°C'ye kadar kahverengi rengini korumaktadır ancak 800°C'den itibaren uygulanan ısı işlem sonrası siyah bir renge dönüştüğü ancak kristal yapısında bir değişiklik olmadığı XRD ölçümleri ile belirlenmiştir. CdO, vakum ortamında 350°C'de, açık hava ortamında 900 °C'de termal parçalanmaya uğrayarak süblimasyon başlar ve kristal yapı bozulması meydana gelir [39-50].

CdO yarıiletken maddesi, kaya tuzu NaCl tipi (*fcc*) kübik birim hücre tipine sahiptir ve birim hücre sabiti $a = 4.66 \text{ Å}$ 'dur [25, 46, 48]. Şekil 2. 16'da (*fcc*) kübik birim hücre tipi gösterilmiştir [51].



Şekil 2. 16. CdO'in (*fcc*) Birim Hücre Tipindeki Kristal Örgüsü [51]

CdO yarıiletken bileşiği görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir. Mobilitesi $64\text{cm}^2 / \text{Vs}$, özdirenci $4.87 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ dir [1]. Yüksek elektriksel iletkenlik; elektron mobilitesine ($\sim 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ve doğasında var olan non-stokiyometri nedeniyle oluşmuş sığ donörlere bağlıdır. Katkısız halde bile oldukça yüksek bir taşıyıcı yoğunluğuna sahiptirler. Taşıyıcı yoğunluğu sıcaklığa duyarlıdır ve sıcaklık arttığında taşıyıcı yoğunluğu azalırken elektron mobilitesi ~ 1 'den $\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'ye çıkar [44]. CdO yarıiletken maddesi aynı zamanda SnO_2 , ZnO gibi saydam iletken oksit (transparent conducting oxide, TCO) grubunda yer alır [46, 48]. Çeşitli saydam iletken oksit ince filmler arasında CdO en az dikkat çekenidir. Bunun sebebi olarak, Cd atomlarının insan sağlığı için zararlı olması ve CdO'nin düşük yasak enerji aralığı gösterilebilir [44]. Bununla birlikte, şu anki saydam iletken oksitlerden 5-10 kat daha fazla elektron mobilitesine sahip olmaları bu filmler için önemli bir avantajdır. CdO, uygun elektriksel iletkenlik ve optiksel geçirgenlik özellikleri ile görünür bölgeden kızıl ötesine kadar bir dalga boyu aralığında kullanım potansiyeli olan bir malzemedir. Spektrumunun görünür bölgesinde yüksek elektriksel iletkenlik ve optiksel geçirgenlik özellikleri ile güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadırlar [44].

Tablo 2. 4. Kübik CdO'nin Özellikleri

Özellik	CdO
Molekül Ağırlığı (g/mol)	128.41
Kristal Yapısı	Kaya tuzu NaCl (<i>fcc</i>)
Birim Hücre Sabitleri (Å)	4.66
Yoğunluk (g/cm^3)	8.15
Süblimasyon başlangıcı ($^{\circ}\text{C}$)	900
Band Aralığı Enerjisi, 300 K'de (eV)	2.2- 2.8
Eksiton Bağlanma Enerjisi, 300 K'de (meV)	60
Elektron Etkin Kütlesi	0.24
Elektron Hareketi, 300 K'de (cm^2/Vs)	200
Boşluk Etkin Kütlesi	0.59
Boşluk hareketi, 300 K'de (cm^2/Vs)	5- 50

2. 2. Literatür Özeti

Yapılan bir çalışmada, % 2 mol Co katkılanmış ZnO filmleri sentezlenmiştir. XRD ölçümlerinden kristal yapının würtzit olduğu ve XRD desenlerinde safsızlık piklerinin oluşmadığı gözlenmiştir. Vakum ortamında kalsine edilen Co katkılı ZnO filminin yüzey morfolojisinde katkı ile birlikte herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Filmlerin, açık hava atmosferinde 150- 300 K ve vakum ortamında 10- 300 K sıcaklık aralıklarında sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Sıcaklık artışı ile dirençteki azalma filmlerin yarıiletken özellikte olduğunu göstermiştir. Açık hava atmosferinde yapılan ölçüm sonuçlarından faydalananarak çizilen $\ln\sigma-1000/T$ grafiklerinden iletkenlik mekanizmasının düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde olmak üzere farklılık gösterdiğinden bahsedilmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde, aktive edilmiş band iletkenlik mekanizmasının baskın olduğu düşük sıcaklık bölgelerinde ise değişken aralık sıçrama mekanizmasının (VRH, variable range hopping) baskın olduğu belirlenmiştir. Termal olarak aktive edilmiş band iletkenliğinde, iletkenlik (σ), $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ formülü ile tanımlanmıştır. E_a , aktivasyon enerjisi değerleri açık hava atmosferinde ki ZnO filmi için 16.87 meV, vakum ortamında ki ZnO ve % 2 mol Co katkılanmış ZnO filmleri için sırasıyla 6.4 meV ve 9.2 meV olarak bulunmuştur. Termal olarak aktive edilmiş band iletkenliği için aktivasyon enerjisi; donör (verici) taşıyıcı konsantrasyonuna ve safsızlık enerji düzeylerine bağlıdır. Donör taşıyıcı konsantrasyonunda ki artış, E_g enerji aralığında ki Fermi enerji düzeyini yükseltir ve buda aktivasyon enerjisinde azalmaya sebep olur. Düşük sıcaklık bölgelerinde, katkılı bir yarıiletken için serbest elektronların çoğunun donör tarafından tekrar tutulduğu belirlenmiştir. Ayrıca, “elektronlar donör düzeyinden iletim bandına sıçramak için yeterli enerjiye sahip değildir. Bu yüzden elektronlar safsızlık bandında ki bir donör düzeyinden bir diğerine sıçrama yaparak iletimi sağlarlar. Hopping (sıçrama) iletim mekanizmasında, elektron dolu bir düzeyden boş bir düzeye sıçrama yapar, bunun gerçekleşmesi için de donör ve akseptör (alıcı) düzeyleri gerekmektedir. İki tür hopping iletim mekanizması vardır: En yakın komşu noktaya sıçrama (NNH, Nearest- Neighbor Hopping) ve değişken aralık sıçrama (VRH) mekanizmalarıdır. En yakın komşu bölgeye sıçrama iletiminde, elektron en yakın boş bölgeye sıçrar. İletimin bu tipinde aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır fakat bu aktivasyon enerjisi termal olarak aktive edilen band iletimi için gerekli olan enerjiden çok daha düşük bir değere sahiptir.

Değişken aralık sıçrama iletiminde ise elektronlar Fermi düzeyine yakın düzeyler arasında sıçrarlar [52].

Yapılan bir başka çalışmada, % 1 mol den % 25 mole kadar değişen konsantrasyon aralığında Co katkılanmış ZnO örnekleri sentezlenmiştir. % 5 mol Co katkılanmış ZnO örneğine ayrıca % 1 mol Ga katkılanmıştır. Hazırlanan filmlere 500 °C ve 650 °C’lerde 3 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır. 500 °C’de ısıtılan örneğin XRD deseni incelendiğinde, % 7 mole kadar olan Co katkı oranları için würtzit kristal yapıya ait *a* birim hücre sabitinde azalma, *c* birim hücre sabitinde bir artış meydana gelmiştir. Yani, düşük Co katkı konsantrasyonları için ZnO kristal örgüsünde ki Zn^{2+} ile Co^{2+} iyonlarının yer değiştirdikleri öngörülmüştür. 650 °C gibi daha yüksek ısıtıl işlem sıcaklıklarında, 3 saatten daha uzun ısıtılma sürelerinde veya daha yüksek Co katkı konsantrasyonlarında XRD deseninde Co_3O_4 veya $ZnCo_2O_4$ spinellerine ait yeni difraksiyon piklerinin oluşumu gözlenmiştir. Bu ikinci fazların bir veya ikisinin birlikte varlığı kristal örgüye kobaltın Co^{2+} veya Co^{3+} olarak her iki yükseltgenme basamağında girebilecekleri şeklinde yorumlanmıştır [53].

Yapılan bir başka çalışmada, katı hal reaksiyon yöntemiyle % 6 mol Co katkılanmış ZnO toz örneği sentezlenmiştir. Örnekler palet haline getirilerek 12 saat süreyle sinterlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan toz örnekler daha sonra 600 °C’de ve 1000 °C’de hava atmosferinde ısıtılmıştır. Hidrojenasyon işlemi 1 ve 3 saat süreyle 600 °C’de gerçekleştirilmiştir. XRD ölçüm sonuçları, % 6 mol Co katkılı örnekler için würtzit ZnO fazı ve Co_3O_4 fazının bir arada olduğu gözlenmiştir. Hidrojenasyon işleminden sonra Co_3O_4 piklerinin yerine zayıf Co piklerinin olduğu gözlenmiştir [54].

Yapılan bir başka çalışmada, % 3, 8 ve 16 mol Co katkılanmış ZnO örnekleri sentezlenmiştir. Örneklerin XRD desenlerinde pik yerlerinin daha yüksek 2θ değerlerine doğru kaydığı gözlenmiştir. Kristal örgüye giren ve iyonik yarıçapı 0.74 Å olan Zn^{2+} ile yer değiştiren Co^{2+} ve Co^{3+} iyonları için yarıçap sırasıyla 0.65 Å ve 0.55 Å olmasından dolayı birim hücre sabitlerinde azalma gözlenmiştir. Raman çalışmalarında % 13 mol Co katkı konsantrasyonuna kadar würtzit yapı gözlenmiştir. XRD desenlerinde ise % 3 ve 6 mol Co katkılı ZnO örnekleri için würtzit ZnO fazı gözlenmiş, % 16 mol katkısında ise ilave zayıf ikinci fazlara ait pikler gözlenmiştir. Bu piklerin, Co_3O_4 veya $ZnCo_2O_4$ spinellerine ait pikler olduğu belirlenmiştir [55].

Yapılan bir başka çalışmada, % 5, 10 ve 15 mol V katkılanmış ZnO nanoboyutlu toz örnekleri sentezlenmiştir. XRD desenlerinden würtzit ZnO fazının olduğu gözlenmiştir. % 15 mol V katkılı ZnO için würtzit faz yanında VO_2 , V_2O_3 ve V_2O_5 fazlarının da varlığı bulunmuştur. V katkısıyla birim hücre sabitlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Scherrer formülü kullanılarak kristal boyutları hesaplanmış % 5, 10 ve 15 mol V katkılı ZnO örnekleri için sırasıyla 55 nm, 60 nm ve 43 nm olarak hesaplanmıştır. SEM ve TEM ile yapılan yüzey morfolojisi analizlerinde V katkısından morfolojinin çok etkilenmediği sonucuna varılmıştır [56].

Yapılan bir başka çalışmada, Cu ve Mn katkılı ZnO örneklerinin manyetik elektronik yapısı B3LYP hibrid yoğunluk fonksiyonel yöntemi kullanılarak teorik olarak çalışılmıştır. Mn ve Cu atomlarının 3d orbitallerinin Zn atomunun 3d orbitallerine göre O atomunun 2p orbitalleriyle daha kuvvetli hibritleştiği belirlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak, Mn ve Cu atomlarının 3d orbitallerinin Zn atomunun 3d orbitallerinden daha yüksek enerjili olduğu ve buna bağlı olarak Mn ve Cu atomlarının 3d orbitalleriyle O atomunun 2p orbitalleri arasında ki enerji farkının Zn atomunun 3d orbitalleriyle O atomunun 2p orbitalleri arasında ki enerji farkından daha düşük olması gösterilmiştir. X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi ölçümlerin de bakırın +1 yükseltgenme basamağında olduğu belirtilirken, B3LYP program hesaplamaları neticesinde ise metalik bakırın saf ZnO kristal örgüsü içine Cu^{2+} veya Cu^+ olarak her iki şekilde de girebilme ihtimalinin birbirine yakın olduğu sonucuna varılmıştır [57].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, Fe katkılanmış ZnO örnekleri 1200 °C’de 2, 4, 8 ve 32 saat fırınlanarak sentezlenmiştir. Magneto-optik ölçümlerle ZnO içinde ki Fe’nin 3+ yükseltgenme basamağında olduğu belirlenmiştir. 30- 40 K’den daha yüksek sıcaklıklarda iletkenlik 40 meV’luk bir aktivasyon enerjisi ile sağlanırken daha düşük sıcaklıklar için iletkenlik ~5 meV’luk bir aktivasyon enerjisiyle sıçrama şeklinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. İletkenliğin değişebilir aralıklı sıçrama (VRH, variable range hopping) mekanizması şeklinde gerçekleştiği öngörülmüştür [58].

Bir başka çalışmada, Ar atmosferinde ^{57}Fe tozu ve ZnO tozu kullanılarak % 3.06, 5.09, 7.08 ve 9.89 mol Fe katkılanmış ZnO örnekleri sentezlenmiştir. Benzer başka çalışmalarda Fe’nin ZnO’da ki çözünürlük sınırı % 2 mol iken bu çalışmada XRD ölçümleriyle % 7.08 mol dahil çözünme olurken, % 9.89 mol katkı oranında ikinci faz

olarak Fe metaline ait pikler gözlenmiştir. Fe iyonlarının kristal örgüye girmesiyle birim hücre sabitlerinde artış gözlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda ortalama tanecik boyutu 25 nm civarında bulunmuştur. Manyetik ölçümler sonucunda da, ikinci fazın Fe, Fe_3O_4 veya $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ olabileceği sonucuna varılmıştır. Mössbauer spektroskopisi ile yapılan çalışmalar neticesinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} olarak ZnO kristal örgüsüne girdiği belirlenmiştir [59].

Diğer bir çalışmada, % 0- 7 mol aralığında Fe katkılanmış ZnO filmleri hazırlanarak 750 °C’de 1 saat süreyle ısıtılma işlemi uygulanmıştır. XRD ölçüm sonuçlarından % 4 mol Fe katkı konsantrasyonuna kadar ikinci fazın oluşmadığı gözlenmiştir. Fe katkılı ZnO film örneklerine ait XRD deseninde yer alan piklerin saf ZnO piklerine göre daha düşük açı değerlerine doğru kaydığı gözlenmiş ve bu durum würtzit ZnO içinde Fe çözünmesinin gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. SEM fotoğraflarından ısıtılma işlemi tanecik boyutunu artırdığı gözlenmiştir. Başka deney şartlarında Fe’in ZnO içindeki çözünürlük sınırı % 7 mol olarak bulunmuştur. Würtzit ZnO fazı yanında ikinci fazın Fe_3O_4 olduğu sonucuna varılmıştır. XPS ölçümleri sonucunda Fe’nin kristal örgüsüne 2+ ve 3+ yükseltgenme basamaklarında girdiği, fakat Fe^{3+} ’nın daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır [60].

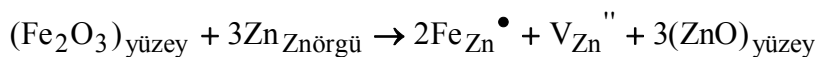
Başka bir çalışmada, başlangıç maddeleri olarak Fe tozu ve ZnO tozu kullanılarak vakum ortamında % 0.1- 5 mol katkı aralığında örnekler sentezlenmiştir. Vakum ortamında Fe katkılı ZnO örnekleri yeşil renkli iken Fe katkısı arttıkça yeşil rengin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Örnekler açık hava atmosferinde 800°C’de birkaç saat ısıtıldığında yeşil rengin kırmızıya döndüğü gözlenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde, % 3 mol Fe katkı konsantrasyonuna kadar sadece würtzit yapı varken % 3 molün üzerinde ki Fe katkılarıyla hem ZnFe_2O_4 hem de Fe metaline ait pikler gözlenmiş. SEM çalışmalarından Fe katkılı ZnO örneklerinde taneciklerin ~20 μm çapında olduğu belirlenmiştir. Fe katkısı ile tanecik boyutunda azalma gözlenmiş ve bu durumun aynı katkı oranlarında ikinci fazların da oluşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Uygulanan değişik basınçlar altında iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Basınç artışı ile iletkenlikte kısmi artış meydana gelmiş, iletkenlikte ki artışında toz yoğunluğunda ki artışın etkili olduğu belirlenmiştir. Katkılanan Fe konsantrasyonuyla iletkenlik değerlerinde değişim olmamıştır. Her hazırlama şartı altında, aynı şekilde sentezlenmiş katkısız ZnO de dahil tüm örneklerde 4 ton/cm²’lik basınç altında

iletkenlik $0.3 (\pm 0.1) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Mössbauer spektroskopisi ile yapılan çalışmalar neticesinde ZnO'nun tetrahedral boşluklarında ki demirin Fe^{2+} ve Fe^{3+} şeklinde olduğu tespit edilmiştir. ZnO içine Fe^{3+} 'nın girmesiyle bozulan yük dengesinin arayer oksijen atomu veya katyon boşluğu şeklinde kusurların oluşumu ile dengelenebileceği tahmin edilmiştir [61].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, katı hal reaksiyon yöntemiyle katkısız ZnO ve değişik Fe katkı oranlarında (% 5, 10, 30 ve 50 mol) ZnO örnekleri sentezlenmiştir. Örnekler 900°C 'de 12 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra her katkı oranından iki tane olacak şekilde 1 cm çapında 0.5 cm kalınlığında palet örnekler preslenerek hazırlanmıştır. Palet örnekler 1000°C 'de 8 saat sinterlenmiştir ve her katkı oranından bir palet sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına ani soğutulurken diğer örnek oda sıcaklığına yavaşça soğutulmuştur. 300- 523 K gibi yüksek sıcaklık aralığında ve $20\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ gibi düşük sıcaklık aralığında örneklerin d.c. elektriksel dirençleri ölçülmüştür. ZnO'in elektriksel iletkenliğinin yüksek sıcaklıklarda oluşan doğal kusurlar ve katkılanan madde varlığı ile sağlandığı belirtilmiştir. Soğuma esnasında, kusurların tanecik sınırlarına doğru göç etme eğiliminde olduğu ve bu kusurların bozularak tekrar doğal kusurlar haline dönüşmeye başladığı belirtilmiştir. Nihai olarak, katkı konsantrasyonlarının ZnO'in elektriksel özelliğini önemli derecede etkileyeceği belirtilmiştir. Bu durumu engellemek için oda sıcaklığına ani soğutma yapılmıştır. Bu yapılırken oda sıcaklığında kusurların homojen dağıldığı ve sinterleme sıcaklığında ki ile aynı olduğu kabul edilmiştir. Karşılaştırma için birde yavaş soğutama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde, hem ani soğutulan hem de yavaş soğutulan örneklerin iletkenlikleri Fe katkısı ile azalmıştır. Fakat sıcaklık etkisiyle oda sıcaklığında aniden artarak çok yüksek değerlere çıkmıştır. Buna rağmen Fe katkısı ile örneklerin yoğunluğunun azalırken fazlaca gözeneklilik oluştuğu ve bunun iletkenlikte ki azalmanın başlıca nedeni olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan sabit Fe katkı miktarında, sıcaklıkla iletkenliğin arttığı belirtilmiştir. Yani üç değerlikli iyonlar ZnO içinde çözüldüğünde derin olmayan donör özelliği göstererek ZnO'in iletkenliğini artırdığı belirlenmiştir. Buna rağmen iletkenlik ölçüm sonuçları, Fe'in ZnO içinde çözüldüğünde derin donör gibi davrandığını ve sinterleme sıcaklığında oluşan doğal donörlerin konsantrasyonunu azalttığını göstermiştir. Örnekler ani veya yavaş soğutulduğunda oda sıcaklığında ki doğal (intrinsic) kusurların azaldığı belirtilmiştir.

Bu nedenle oda sıcaklığında iletkenliğin Fe katkısıyla daha da azaldığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklık artışıyla Fe derin donörünün iyonlaşmaya başlayabileceği ve bununla oda sıcaklığında iletkenliği artıracakları öngörülmüştür. Ayrıca sıcaklık artışıyla doğal kusurların (yani doğal donör kusurlarının) konsantrasyonunun artacağı ve bununla iletkenliği artıracakları belirtilmiştir. Çoğu araştırmacının 3d geçiş metallerinin ZnO'nin elektriksel iletkenliğine etkisini araştırdığı, bu çalışmalarda geçiş metallerinin tanecik sınır bölgesinde bulunan fazladan oksijen konsantrasyonunu artırdığını ve bunun potansiyel bariyer oluşturduğu belirtilmiştir. Bahsedilen bu sebepten dolayı Fe katkılı ZnO örneklerinin elektriksel iletkenliklerinin katkısız ZnO'nin elektriksel iletkenliğinden daha düşük olduğu ve tanecik sınırının taneciğin kendisinden daha fazla direnç gösterdiği belirtilmiştir. Fe katkısı ile gözlenen düşük iletkenliğin fazla gözeneklilik ve küçük tanecik boyutunun bir sonucu olduğu düşünülmüştür. $\ln\sigma-1000/T$ grafiklerinde ani sıçramaların olduğu gözlenmiştir. Bu sıçramaların oksijen adsorbsiyonu ve desorbsiyonu ile alakalı olduğu belirtilmiştir. Bu sıçramalar saf ZnO örneklerinde gözlenmemiştir. Bu durum, fazla gözenekliliğin sebep olduğu oksijen adsorbe edilmesi ve bunun sonucu olarak da tanecikler arası bariyer yüksekliğinin artışı ve iletkenliğin düşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Katkılanan Fe konsantrasyonu arttıkça bu sıçrama davranışları artmıştır. Bu sıçramaların ayrıca, Fe katkılı ZnO kristal örgüsünde ki noktasal kusurların varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir [62].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, % 1 ve 6.67 mol oranlarında Fe katkılanmış ZnO örnekleri sentezlenmiştir. Örnekler preslendikten sonra 1350 °C'de 24 saat sinterlenmiştir. Daha sonra Fe'nin ZnO içinde ki çözünürlüğünü ve difüzyonunu belirlemek için değişen sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemleri yapılmıştır. Fe³⁺'nin ZnO içerisinde ki çözünürlüğünün oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi olarak, Fe'nin ZnO içine Fe²⁺ ve Fe³⁺ şeklinde çok değerlikli olarak girmesi gösterilmiştir. ZnO içinde ki Fe³⁺ difüzyonunun elektriksel yük dengesini korumak için çinko veya oksijen iyonlarının difüzyonu ile birlikte olacağı belirtilmiştir. Zn²⁺ iyonları Zn örgü noktalarından (Zn_{Znörgü}) yüzeye doğru göç ederken Fe³⁺ iyonları yüzeyden ZnO kristal örgüsü içine doğru difüze olabilecekleri düşünülmüştür. Her iki iyon türü de hem Zn boşluklarına hem de arayer konumlarına difüze olur. Bu durum aşağıdaki reaksiyonla gösterilmiştir:



Yük denkliliğini koruma gerekliliğinden dolayı;

- a. Zn konumlarında ki Fe^{3+} iyonları ($\text{Fe}_{\text{Zn}}^{\bullet}$) ZnO kristalinde fazladan bir pozitif yük taşır,
- b. iki Fe^{3+} iyonunun birleşmesiyle Zn konumlarında ki boşluktan ($\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$) iki tane negatif yük taşınır. Aynı zorunluluktan dolayı ZnO'de ki Fe^{3+} iyonları ile ZnO'da ki Zn^{2+} iyonlarının difüzyon katsayılarının yakın olması gerektiği öngörülmüştür [63].

Diğer bir çalışmada, farklı katkı konsantrasyonlarında geçiş metalleri (Sc, Ti, Cr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) katkılanarak ZnO filmleri sentezlenmiştir. Geçiş metallerinin ZnO içinde ki çözünürlük sınırlarına yönelik yapılan çalışmada, katkılanan metalin ZnO içinde ki yükseltgenme basamağı ve oluşan ikinci faz bileşenleri belirlenmiştir. Sonuçta çözünürlük sınır değerleri yaklaşık olarak; Sc için % 2 mol, Ti için % 2 mol, V için % 3 mol, Cr için % 6 mol, Mn için % 21 mol, Fe için % 5 mol, Co için % 36 mol, Ni için % 2 mol bulunmuş, Cu içinse net olarak belirlenememiştir. Malzeme sentezleri 500 °C-600 °C arası sıcaklık ve 10^{-6} - 10^{-9} torr arası basınç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Geçiş metallerinin ZnO içinde ki yükseltgenme basamakları; Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} - Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^+ olarak belirlenmiştir. Geçiş metalleri çözünürlük limiti üzerinde ZnO içine katkıldıklarında, würtzit ZnO fazı yanında bulunan ikinci fazlar; Sc için belirlenememiş, Ti için ($\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, ZnTiO_3 , ZnTi_2O_4), V için (VO_2), Cr için (Cr_2O_3), Mn için (ZnMn_2O_4), Fe için (Fe_2O_3), Co için (CoO), Ni için (NiO) ve Cu için (metalik Cu) olarak belirlenmiştir. Katkılanan maddenin ZnO içinde ki çözünürlüğünde etkili olan faktörler olarak iyon yarıçapı ve yükseltgenme basamağı gösterilmiştir [64].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, % 2 mol ve % 6 mol Mn ve Co katkılanmış ZnO örnekleri sentezlenmiştir. Hazırlanan örneklerin XRD ölçümleri yapılmıştır. Mn katkılı örneklerde, katkı konsantrasyonuyla *c* birim hücre sabitinde artış varken *a* birim hücre sabiti neredeyse değişmeden kalmıştır. Co katkılı örneklerde, katkı konsantrasyonuyla birim hücre sabitlerinde bir değişiklik olmamıştır. Mn katkılı örneklerin *c* birim hücre sabitinde ki artış iyonik yarıçap farklılığıyla izah edilmiştir. XRD desenlerinde ikinci fazlara ait piklerin gözlenmemesi nedeniyle çalışılan % 2 ve 6 mol katkı konsantrasyonlarının Co ve Mn katkılı ZnO örneklerinin çözünürlük sınırı

içinde olduğu belirtilmiştir. XPS ile yapılan ölçümler sonucunda Mn^{2+} ve Co^{2+} şeklinde ZnO kristal örgüsüne girdiği belirlenmiştir [65].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, çinko oksit'e % 0.5 ve % 2 mol B_2O_3 katkısının, malzemenin elektriksel özelliklerine ve mikroyapısına etkisi incelenmiştir. Klasik seramik üretim yöntemi ile hazırlanan numuneler 1000, 1100, 1200 ve 1250 °C'de 1 ve 5 saat sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerin oda sıcaklığındaki direnç değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar saf çinko oksite yapılan bor katkısının daha düşük sinterleme sıcaklıklarında öz direncin azalmasına ve iletkenliğin artmasına neden olduğunu göstermiştir. Örneğin 1000 °C'de 1 saat sinterlenen saf çinko oksit'in ortalama öz direnci 55000 $\Omega.m$ ölçülmüş ancak çinko oksit'e % 0.5 ve % 2 mol B_2O_3 donör katkısı yapıldığında öz direnç değerlerinin yaklaşık 1 $\Omega.m$ 'ye düştüğü saptanmıştır. 1250 °C'de 1 saat sinterlenen numunelerde ise bu değerler sırasıyla saf çinko oksit için 175 $\Omega.m$ ve % 0.5 ve %2 mol B_2O_3 donör katkılı numuneler için 0.06 $\Omega.m$, 0.15 $\Omega.m$ olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda sinterlenen saf çinko oksit numuneleri beyaz renkte iken, yüksek sıcaklıkta sinterlenen numunelerin gri renkte olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen saf çinko oksitin iletkenliğinin artmasının ve gri renk almasının sebebi eşitlik 1'de belirtilen arayer çinko atomlarının oluşumu ve eşitlik 2 ve 3'de belirtilen arayer çinkonun iyonize olarak serbest elektron sağlaması ile açıklanmıştır [66] :



Literatürde var olan bir başka çalışmada, sentezlenen Al ve Mn katkılı ZnO toz örnekleri 10 mm çapında ve 1-2 mm kalınlığında palet halinde önce 100 MPa ve daha sonra 200 MPa basınç altında preslenerek elde edilmiştir. Değişen sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak her iki palet örneğinin oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçülmüştür. 1100 °C'de sinterlenen örneklerin ölçülen iletkenliklerinde Al katkısı ile iletkenlikte azalma olmuştur. Düşük Al katkı konsantrasyonlarında (% 0.08 ve % 0.32 mol) iletkenliğin katkısız ZnO'nin iletkenliğinden yüksek olduğu fakat daha yüksek katkı konsantrasyonlarında iletkenliğin katkısız ZnO'nin iletkenlik değerinden daha düşük

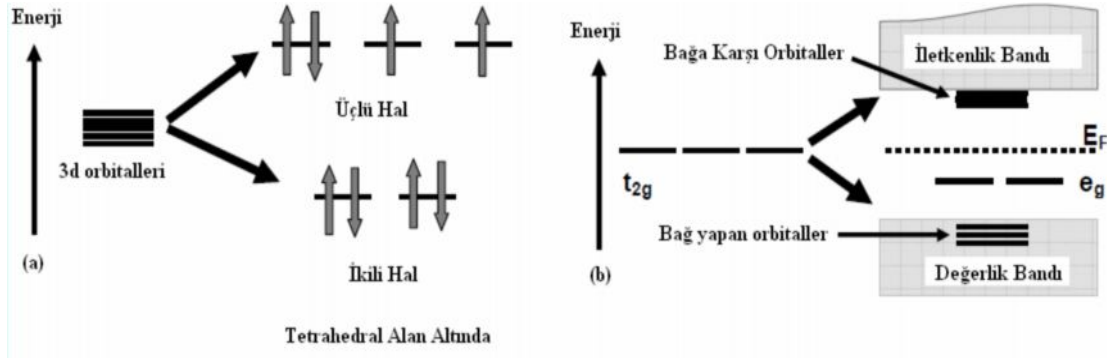
olduğu belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1100 °C'den 1200 °C ve daha yukarısına çıkarıldığında Al katkılı ZnO örneklerinin iletkenliği önemli ölçüde artmış ve katkısız ZnO'in iletkenlik değerinden oldukça yüksek iletkenlik değerine ulaşmıştır. Daha önceki başka bir çalışmada 1100 °C'de sinterlenmiş Al katkılı ZnO örneklerinin yoğunluklarının, 1100 °C'nin üzerinde ki sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin yoğunluklarından çok düşük olduğu ve Al katkısıyla yoğunlukların azaldığı belirlenmiştir. Fazla miktarda gözenekliliğin varlığı, 1100 °C'de sinterlenen yüksek konsantrasyonlarda Al katkılı ZnO örneklerinde iletkenliğin düşmesinin sebebi olarak gösterilmiştir. Buna rağmen sinterleme sıcaklığının 1100 °C'den 1200 °C ve daha yüksek sıcaklıklara çıkmasıyla Al katkılı ZnO örneklerinin yoğunluğu artmış ve bu Al katkılı ZnO örneklerinde ki iletkenliği etkileyen esas faktör olabilir denmiştir. ZnO içinde çözünen 3+ yükseltgenme basamağında ki Al'nin sığ donör özelliği gösterdiği ve bununda iletkenliği artırdığından bahsedilmiştir. 1200 °C ve 1400 °C'lerde sinterlenen Al katkılı ZnO örneklerinin katkısız ZnO örneklerine göre oldukça yüksek iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen Al katkı konsantrasyonu artışıyla iletkenlik çok fazla bir artış göstermemiş ve nerdeyse sabit kalmıştır. Bunun nedeni olarak, hazırlanan farklı konsantrasyonlarında Al katkılı ZnO örneklerinde ki Al miktarının Al'nin ZnO içinde ki çözünürlük sınırını aşmış olması gösterilmiştir. Daha önceki çalışmalarında Al'nin ZnO içinde ki çözünürlüğü 1200 °C'de % 0.06 mol olarak bulunmuştur. Ayrıca, 1200 °C'de sabit sinterleme sıcaklığında sinterleme süresine bağlı olarak iletkenlik ölçümü yapılmıştır. 1 saatten 2 saate kadar olan sürelerde iletkenlik artmış fakat daha fazla geçen sürelerde iletkenlik çok değişmemiştir. Burada da Al katkısı ile ZnO'in iletkenliğinin arttığı fakat % 0.08 -1.2 mol katkılı ZnO örneklerinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Önceki çalışmalarında, Al katkılı ZnO örneklerinin yoğunluğu 1200 °C'de sinterleme süresiyle artmıştır. Al katkılı ZnO örneklerinin yoğunluğu 1 saat sinterlemede kısmi olarak düşükken ve iletkenliğin üzerine gözenekliliğin etkisi daha fazlayken sinterleme süresi artışıyla daha yoğun örnekler elde edilmiş ve bu durum iletkenliğe etki eden esas sebep olarak gösterilmiştir. 2 saat süreyle farklı sinterleme sıcaklıklarında ki Mn katkılı ZnO örneklerinin de oda sıcaklığında ki iletkenlikleri ölçülmüştür. Mn katkısıyla iletkenlik azalmıştır. Sinterleme sıcaklığı artınca iletkenlik artmıştır. % 0.6 mol Mn katkılı örnekte iletkenlik değeri $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ iken katkısız ZnO'da iletkenlik değeri $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur ve iletkenlik önemli ölçüde düşmüştür. Katkılama ile yoğunluk neredeyse hiç

değişmemiştir. Würtzit ZnO fazının yanında ikinci fazın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durumda yoğunluk ve ikinci faz haricinde iletkenliği etkileyen başka faktörler olabileceği düşünülmüş ve ZnO içinde ki kusurlar hesaplanmıştır. Sonuç olarak, ZnO içinde çözünen Mn'ın, sinterleme sıcaklığında derin donör olarak davranacağı ve doğal donörlerin konsantrasyonunu azaltacağı belirtilmiştir. Sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına ani soğutma yapıldığında doğal kusurların konsantrasyonunun azalacağı düşünülmüştür. Böylece, oda sıcaklığında elektriksel iletkenlik Mn katkısıyla azaltılmış olur (oda sıcaklığı iletkenliği doğal kusurların iyonlaşması sonucu meydana gelir) denmiştir. Buna rağmen Mn katkısının ZnO'ın oda sıcaklığında ki iletkenliğine doğrudan bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Çünkü, Mn derin donörleri $\sim 2\text{eV}$ 'luk bir iyonlaşma enerjisinden dolayı oda sıcaklığında iyonlaşamazlar denmiştir. Başka bir deyişle sinterleme sıcaklığının artışıyla yerli (native) kusurların yani doğal (intrinsic) donör kusurlarının konsantrasyonu artmasına ve bununla oda sıcaklığında elektriksel iletkenliğinin artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır [67].

Başka bir çalışmada, katkısız ve Ni katkılı ZnO film örnekleri sentezlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak saf ZnO ve Ni katkılı ZnO için tanecik boyutları sırasıyla $\sim 3\text{ nm}$ ve $\sim 10\text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. XPS ölçümleri sonucunda, Ni^{2+} 'nın ZnO içinde ki Zn^{2+} ile kısmen yer değiştirdiği ve ayrıca metalik Ni veya Ni^{3+} şeklinde de ZnO kristal örgüsünde bulunabildiği belirlenmiştir. Ni katkılı ZnO filmlerinin direnç değerleri, katkısız ZnO filminin direnç değeriyle kıyaslandığında önemli derecede bir azalma gözlenmiştir. Saf ZnO filminin direnci $\sim 1\ \Omega\cdot\text{cm}$ iken Ni katkılı ZnO filminin direnci $9 \times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ölçülmüştür. Ni^{3+} varlığı düşük katkı oranlarında dirençde azalma olmasının sebebi olarak gösterilmiştir. Ayrıca metalik Ni varlığı da direnci düşürmüştür. Elektronik bant hesaplamalarına göre, Ni-ZnO, Fe-ZnO, Co-ZnO örneklerinin E_F (Fermi Enerjisi) değerlerinin değerlik bandının hemen üstünde olduğunu ve E_F enerji seviyesinde ki Fe, Co, Ni'nin kısmi hal yoğunluğu (PDOS, partial density of states) değerlerinin nispeten daha geniş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca: “nikelin 3d orbitalleri E_F enerji seviyesine yakındır ve ZnO'ın tetrahedral kristal alanı etkisiyle bu 3d orbitalleri yarılmaya uğrayarak e_g ve t_{2g} düzeylerine yarırlar. Ayrıca t_{2g} düzeyinde ki 3d orbitalleri değerlik bandının p orbitalleriyle hibritleşmesi sonrasında bağ yapan (bonding) ve bağa karşı (anti-bonding) orbitaller olarak yarırlar. Buna bağlı olarak ta bağa karşı orbitallerin daha yüksek enerjili olduğu, hareketli (gezgin) elektronların

iletkenlik bandının hemen altında bulunduğu ve bu hareketli elektronların varlığıyla iletkenliğin arttığı öngörölmüştür [68].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, Ni katkılanmış ZnO toz örnekleri sentezlenmiştir. Toz örneklere 600 °C’de 24 saat ve 900 °C’de 24 saat ısıtım uygulanmıştır. Daha sonra toz örnekler preslenerek ~ 8 mm çapında ve ~ 2 mm kalınlığında paletler haline getirilmiştir. Örnekleri daha yoğun hale getirmek için paletler 1200 °C’de 24 saat sinterlenmiştir. Nikelin ZnO içinde ki çözünürlük sınırı % 3 mol olduğu için bu çalışmada % 1- 2.5 mol katkı konsantrasyonu aralığı çalışılmıştır. Difüzyon reflektans spektroskopisi ile yapılan analizler neticesinde Ni^{2+} ile Zn^{2+} ’nın yer değıştirdiğı belirlenmiştir. Değışik sıcaklıklarda örneklerin dirençleri ölçölmüştür. % 1 mol Ni katkılı ZnO örneklerinin direnci katkısız ZnO örneğinin direnciyle kıyaslandığında önemli bir azalma olduğu gözlenmiştir. % 2 mol Ni katkılı ZnO örneğinin direncinin daha da düşük bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. Ni katkılanmasıyla dirençde ki azalma řu şekilde açıklanmıştır: nikelin d orbitallerinin ZnO tetrahedral kristal alanının etkisiyle yarılmaya uğrayarak düşük enerjili ikili e_g orbitallerini ve yüksek enerjili üçlü t_{2g} orbitallerini oluşturacakları bildirilmiştir. t_{2g} orbitalleri, değerlik bandının p orbitalleriyle hibritleşmeye uğrayarak bağ yapan (bonding) ve bağa karşı (anti-bonding) orbitaller olarak ayrışacakları belirtilmiştir (şekil 2. 17). Bağ yapan orbitallerin bağ yapımına katıldıkları için yerleşik konumda oldukları buna karşın bağa karşı orbitallerin yüksek enerjili oldukları ve hareketli (gezgini) elektronları bulundurdıkları belirtilmiştir. Bağa karşı orbitallerin enerjisinin iletkenlik bandının hemen altında yer aldığı belirtilmiştir. Bu nedenle sıcaklık artışıyla yüksek enerjili bu bağa karşı orbitallerde bulunan gezgini elektronların termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına sıçrayabilecekleri belirtilmiştir. Katkılanan Ni konsantrasyonu ile daha fazla elektronun üst iletkenlik bandına geçerek iletkenliği daha da artıracığı yorumu yapılmıştır [69, 70].



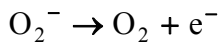
Şekil 2. 17. Würtzit ZnO Yapısına Katkılama İle Yerleşen Geçiş Metallerinin Elektronik Yapıda Meydana Getirdikleri Değişimle İlgili Model Yaklaşım [70].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, yakma yöntemiyle % 0.5, 1, 2, 3 ve 4 mol katkı konsantrasyonlarında Fe katkılanmış ZnO örnekleri sentezlenmiştir. İki nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü yapabilmek için toz örnekler 10 mm çapında ve 1- 2 mm kalınlığında olacak şekilde 120 MPa basınç altında preslenerek palet haline getirilmiştir. Palet halindeki örnekler termal kararlılık kazanmaları için 300 °C’de 3 saat süreyle sinterlenmiştir. İki nokta d.c. yöntemiyle 300- 650 K sıcaklık aralığında iletkenlik ölçümü yapılmıştır. XRD ölçümleri sonunda Fe katkılı ZnO örneklerinin elde edilen desenlerde en şiddetli pik yerinin katkısız ZnO örneğinkine göre çok daha düşük 2θ değerine doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, ZnO kristal örgüsüne Fe^{3+} olarak giren ve Zn^{2+} iyonlarıyla yer değiştiren demir iyonlarının yarıçapının çinko iyonlarınınkinden daha büyük olmasından kaynaklanıyor şeklinde açıklanmıştır. Fe^{3+} ’nın iyonik yarıçapı 0.64 Å ve Zn^{2+} ’nın iyonik yarıçapı 0.60 Å olduğu için bu yarıçap farklılığından dolayı birim hücre sabiti a' ’da artış olduğu, birim hücre sabiti c' ’de ise azalma olduğu görülmüştür. Saf ZnO örneğinin, 10- 30 nm çapında taneciklere sahip olduğu SEM fotoğraflarından belirlenmiştir. Fe katkılı ZnO örneklerinde fazlaca gözenekli yapı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, örneklerin nitratlarından yakma ile hazırlanması ve yakma sonrasında oluşan H_2O , CO_2 ve N_2 gazlarının yapıdan uzaklaşması olduğu belirtilmiştir. Oda sıcaklığında ölçülen iletkenliklerde, saf ZnO örneğinkine göre Fe katkılı ZnO örneklerinin iletkenliklerinde azalma gözlenmiştir. Oda sıcaklığında ki ZnO elektriksel iletkenliğinin kaynağının oksijen boşlukları tarafından oluşturulan doğal (intinsic) kusurlar olduğu belirtilmiştir. Bu kusurların, iletkenlik bandının biraz altında ki yasak bant bölgesinde bulunan donör konumlarına girerek ZnO’ün elektriksel

iletkenliğini sağlayacağı belirtilmiştir. Bu elektriksel iletkenlik, katkı maddesinin varlığı nedeniyle ve sentezleme işlemi esnasında oluşturulan doğal (intrinsic) kusurlar tarafından kontrol edilir denmiştir. 1000 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta ki fırınlama işleminde, elektriksel iletkenliği sağlayan oksijen iyon boşluklarının oluştuğu öngörülmüştür. Fe katkısıyla ZnO'nin iletkenliğinde ki azalma Fe katkısının ZnO'nin kusur kimyasını değiştirdiği şeklinde yorumlanmıştır. ZnO içinde ki Fe'in, bir derin donör gibi davranarak doğal (intrinsic) donör konsantrasyonunun azalmasına sebep olabileceği, buna bağlı olarak da Fe miktarı ile iletkenliğin düşmüş olabileceği tahmin edilmiştir. Bunun sonucu olarak da Fe katkısıyla elektriksel iletkenlikte azalma izah edilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Fe katkılı ZnO örneklerinin elektriksel iletkenliklerinde ki değişim de incelenmiştir. Sıcaklığın artışıyla iletkenliğin arttığı ve katkısız ZnO örnekleri ile Fe katkılı örneklerin yarıiletken davranışı gösterdiği gözlenmiştir. $\ln\sigma-1000/T$ grafiklerinde iki farklı eğime sahip değişim gözlenmiştir. Bu durumda iki farklı iletkenlik mekanizmasının var olduğu yorumu yapılmıştır. Saf ZnO için 400 K sıcaklığına kadar sıcaklıkla iletkenlik şiddetli bir şekilde artış göstermiştir fakat Fe katkılı ZnO örnekleri için 550 K sıcaklık değerine kadar iletkenlikte ki değişimin az olduğu ve daha sonra önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Örnekler için düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. ZnO örneklerinin düşük sıcaklık aktivasyon enerjisinin, iki donörün iyonlaşma reaksiyonlarından birisi ile ilgili olabileceği belirtilmiştir:



Zn_i^+ 'in, iletkenlik bandının altında 0.47 eV'luk bir donör enerji düzeyinde oluştuğu belirtilmiştir. Katkılı ZnO örnekleri için bu iki reaksiyondan birisinin, iletkenlik bandının altında 0.52- 0.61 eV'luk bir donör enerji düzeyinde meydana geleceği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklık aktivasyon enerjisi değeri ise O_2^- türlerinin desorpsiyonu ile ilişkilendirilmiştir,



Fe katkılı ZnO örneklerinin aktivasyon enerjilerinde ki artış şu şekilde açıklanmıştır: ZnO içinde ki Fe^{3+} , arayer Zn atomlarının (Zn_i) konumlarına yerleşir ve Zn ile yer değiştiren Fe atomları 2 eV gibi yüksek bir iyonlaşma enerjisine sahip olduğu için Zn atomları gibi kolayca iyonlaşamazlar ve Fe katkısıyla donör konsantrasyonu azalarak elektriksel iletkenliğin düşmesine sebep olacağı yorumu yapılmıştır. Bu nedenle, Fe

katkılı ZnO örnekleri için daha yüksek aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur ve bu değerler Fe katkısıyla artmıştır [71].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, katkılanmamış CdO filmi sentezlenmiştir. Sentezlenen filmler 200 °C- 450 °C sıcaklık aralığında fırınlanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının bir fonksiyonu olarak yapısal, optik ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. XRD desenlerinden saf polikristalin CdO filmlerinin NaCl (*fcc*) kübik yapısında olduğu belirlenmiştir. Scherrer formülü ile hesaplanan tanecik boyutlarının fırınlama sıcaklığı ile arttığı gözlenmiştir. 450 °C tavlama sıcaklığında taneciklerin ortalama yarıçapları ~ 150 nm olarak belirlenmiştir. Fırınlama sıcaklığı 200 °C'den 300 °C'ye çıktığında, CdO filmlerinin direncinde azalma olmuştur ve $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ gibi minimum bir direnç değerine düşmüştür. 350 °C'nin üzerinde ki ısıl işlem sıcaklıklarında ki örneklerin direnç değerleri artmıştır ama yinede direnç değerinin $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 'den daha düşük bir değere sahip olduğu bulunmuştur. $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 'lik direnç değerinin literatürde ki katkılı ve katkısız CdO örnekleri için ölçülen en düşük direnç değerleri içinde olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen bütün CdO örnekleri n-tipi iletkenliğe sahip olduğu ve bunun da katkısız CdO'de ki yerli (native) kusurlardan (oksijen boşlukları ve arayer kadmiyum atomları) kaynaklandığı belirtilmiştir [72].

Literatürde var olan bir başka çalışmada, başlangıçta rengi kahverengi olan CdO'in uygulanan 400 °C ve 800 °C gibi farklı sıcaklıklar sonrası renginde değişim olduğu belirtilmiştir. XRD desenlerinde bir farklılık olmamasına rağmen bu değişimin non-stokiyometrik durumdan kaynaklandığı belirtilmiştir. DTA/TG çalışmalarından, Cd fazlalığının çoğu non-stokiyometrik metal oksit bileşiklerinde olduğu gibi yaygın bir durum olduğu belirtilmiştir. Orta dereceli ısıtma işlemleri sonrası Cd kaybı ve daha yüksek dereceli ısıtma işlemlerinde O kaybı meydana geldiği belirtilmiştir. 125 °C, 400 °C ve 800 °C ısıl işlem sıcaklıklarında 36 saat süreyle CdO örneğine ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemler sonrasında elde edilen toz örnekler preslenerek 14 mm çapında paletler haline getirilmiştir ve bu palet örnekler 5 saat süreyle tekrar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu palet örneklerin XRD ölçümleri ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. 400 °C'de kahverengi olan CdO örneği 800 °C sonrası siyah renge dönüşmüştür. 400 °C ve 800 °C sonrası CdO örneklerinin XRD desenlerinde değişiklik olmadığı gözlenmiştir. 125 °C sonrası paletlenen örneklerin oda sıcaklığında ki ölçülen direnç değeri 760 mΩ cm bulunmuştur. 400 °C'de 36 saat ısıl işlem sonrası direnç

değeri 6.76 mΩ.cm'ye düştüğü gözlenmiştir. 800 °C'de 36 saat ısıtıl işlem sonrası bu değer 0.57 mΩ.cm'ye kadar düşmüştür. Elektriksel iletkenlikte ki çok büyük artışın paletlenen örnekte ki tanecikler arası iletkenliğin artışıyla açıklanamayacağı belirtilmiştir. Bu yüzden tanecikler arası iletkenliğin etkisini azaltmak için CdO tozlarına ısıtıl işlem uygulanmıştır. XRD ve SEM analiz sonuçları 800 °C'de ki ısıtıl işlemle birlikte oluşması mümkün yapısal kusurların katkısıyla elektriksel iletkenliğin arttığı belirlenmiştir [73].

Başka çalışmada, Al katkılı CdO filmleri sentezlenmiştir. Elde edilen filmleri daha iyi bir kristal kalitesinde elde etmek için 350 °C'de 1 saat süreyle ısıtıl işlemi yapılmıştır. XRD desenlerinden % 10 mol Al katkılı CdO filmlerinin kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak kristal boyutu ~ 37.4 nm olarak hesaplanmıştır. SEM fotoğraflarından, iyi bir kristallenme olduğu ve ortalama tanecik boyutunun 0.5 μm olduğu belirlenmiştir. Dört nokta d.c. yöntemiyle farklı konsantrasyonlarda Al katkılı CdO örneklerinin 300- 500 K sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. $\ln\sigma-1000/T$ grafiğinden 300 K'den daha yüksek sıcaklıklarda sıcaklık artışıyla iletkenlik artmıştır. Bu sonuç, bu sıcaklıklarda termal olarak uyarılmış iletkenliğin varlığını göstermektedir. Al katkı konsantrasyonu arttıkça oda sıcaklığında ölçülen iletkenlik de artış göstermiştir. % 1.32 molden % 5.22 mole kadar artan Al katkı konsantrasyonlarında iletkenlik $2.25 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'den $2.81 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'e çıkmıştır. Fakat Al katkı konsantrasyonu % 7.24 mole çıktığında iletkenlik $1.91 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'e düşmüştür. Al katkısı ile başlangıçta meydana gelen artış şu şekilde açıklanmıştır: Al katkısı ile CdO içinde ki serbest yük taşıyıcılarının konsantrasyonun artacağı, çünkü Al atomu Cd'den bir fazla değerlik elektronuna sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, Al atomlarının Cd atomları ile yer değiştirerek kristal örgüye gireceği ve arayer konumlarını dolduracağı bildirilmiştir. Her iki durumda da Al atomları bir donör gibi davranacağı belirtilmiştir. Fakat fazla Al katkısının kristal yapıyı bozarak serbest elektronları absorbe edeceği ve Al katkılı CdO örneklerinin iletkenliğinin belli bir Al katkısından sonra düşmeye başlayacağı belirtilmiştir. $\ln\sigma-1000/T$ grafiklerinden, aktivasyon enerjisi değerlerinin % 5.22 mole kadar Al katkısıyla azaldığı fakat daha sonra arttığı bulunmuştur [74].

Literatürde bir başka çalışmada, polikristalin CdO filmlerinin XRD desenlerinden kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. Ayrıca $2\theta = 37.3^\circ$, 40.6° ve 56.5° değerlerinde ilave

pikler gözlenmiştir. Bu piklerin hazırlama sırasında okside olmayan Cd taneciklerine ait olduğu belirtilmiştir. 573 K’de uygulanan ısıtma işlem sonrası kristalinite artmış ve Cd taneciklerine ait pik şiddetlerinde de artış gözlenmiştir. Bu durum ısıtma işlem süresince filmlerin stokiometrik yapıda olduğunun göstergesi olarak yorumlanmıştır. CdO’nin bu yapısal özelliğinin elektriksel özelliklerini de etkileyeceği belirtilmiştir. 300- 573 K sıcaklık aralığında ısıtma ve soğutma sırasında CdO filmlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Isıtma işlem uygulanmaksızın cam substrat üzerine hazırlanan CdO filmlerinin elektriksel iletkenliğinin yaklaşık 365 K üzerinde ki ısıtma işlem başlangıcında neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir. Bunun fazla Cd atomlarının varlığından olabileceği varsayılarak bu durumun metalik özellik olduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın artışıyla iletkenliğin azalmaya başlaması Cd atomlarının oksitlenmesi ile açıklanmıştır [75].

Diğer bir çalışmada, Cd^{2+} iyonunun yarıçapından daha küçük yarıçaplı iyonların CdO içine katkılanmasıyla elektriksel iletkenliğin artacağından bahsedilmiştir. Katkısız ve % 0.5, 1, 2 ve 2.5 mol Dy katkılı CdO filmleri sentezlenmiştir. XRD desenlerinden tüm filmlerin kübik yapıda olduğu gözlenmiştir. Scherrer formülünden hesaplanan tanecik boyutlarının Dy katkısından genelde etkilenmediği ve 25- 30 nm aralığında olduğu bulunmuştur. Dy katkısıyla en şiddetli pik yerinde daha yüksek 2θ değerine doğru yavaşça bir kayma olduğu gözlenmiştir. Dy^{3+} katkısıyla birim hücre sabitinde yavaşça bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Ölçülen CdO direnç değerlerinin, literatürde verilen direnç değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak da kullanılan farklı yöntem ve hazırlama şartları gösterilmiştir. Dy katkı konsantrasyonunun artması ile yük taşıyıcı sayısı ve mobilitesi artarak % 2 mol Dy katkılanmış malzemede en yüksek elektriksel iletkenliğe ulaştığı gözlenmiştir. Bu durum, taşıyıcı konsantrasyonunda ki değişim, mikro yapı kusurların, tanecik sınırlarının ve iyonlaşmış safsızlıkların sebep olduğu taşıyıcı saçılmalarında ki değişim ile açıklanmıştır. Dy^{3+} ile iyonunun Cd^{2+} iyonu ile yer değiştirmesi sebebiyle katkı konsantrasyonu arttıkça iletkenlik bandında bulunan elektronların konsantrasyonunun artacağı belirtilmiştir. % 2 mol Dy katkısının katkısız CdO filmine göre, taşıyıcıların hareketliliğinde 3.5 katlık bir artışa, iletkenlikte 35 katlık bir artışa ve taşıyıcı konsantrasyonunda 10 katlık bir artışa neden olduğu öngörülmüştür [76].

Başka bir çalışmada, katkısız ve % 1, 2.5 ve 5 mol katkılı Ti CdO örnekleri üretilerek film haline getirilmiştir. XRD ölçümlerinden katkısız ve katkılı CdO filmlerinin *fcc* kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. Ti katkısıyla tanecik boyutu azalmıştır. Oda sıcaklığı iletkenliğinin Ti katkı konsantrasyonu artışıyla arttığı bulgulanmıştır. Elektriksel iletkenlikte ki bu artışın taşıyıcı konsantrasyonunda ki artışın bir sonucu olduğu ifade edilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunda ki artış şu şekilde açıklanmıştır: CdO kristal örgüsüne giren Ti^{4+} iyonları ile Cd^{2+} iyonları yer değiştirmesi ve bu şekilde yapıya giren fazladan iki elektronun iletkenliğe katkıda bulunabileceği ile açıklanmıştır [77].

Literatürde başka bir çalışmada, katkısız ve % 2, 5, 7 ve 10 mol Al katkılı CdO film örnekleri sentezlenmiştir. Filmlerin XRD desenlerinden, CdO'in *fcc* kübik yapıda olduğu ve birim hücre sabitinin 4.695 Å olduğu belirlenmiştir. Scherrer formülünden tanecik boyutları hesaplanmıştır. Al katkısıyla tanecik boyutlarının azaldığı gözlenmiştir. AFM görüntüsünden % 5 mol Al katkılı CdO filminin küçük tanecikli, kaba, tırtıklı bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. AFM'den ortalama tanecik boyutu 40 nm olarak belirlenmiştir. CdO filminin n-tipi bir yarıiletken ve katkı yapılmaksızın da yüksek bir iletkenlik değerine sahip olan bir malzeme olduğu belirtilmiştir. Yüksek elektriksel iletkenliğin kaynağı olarak, oksijen boşlukları ve arayer Cd atomları gösterilmiştir. Al katkısıyla, elektriksel iletkenliğin değiştiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığı d.c. elektriksel iletkenlik (σ_{RT}) değişimi Al katkı konsantrasyonuna karşı grafik haline getirilmiştir. % 1- 5 mol Al katkı konsantrasyonlarında Al katkısı arttıkça iletkenlik artmıştır. % 5 molün üzerinde % 6 ve 7 mol Al katkı konsantrasyonlarında ise iletkenliğin azaldığı görülmüştür. Al, Cd'den bir fazla değerlik elektronuna sahip olduğu için Al katkısıyla CdO'de ki serbest yük taşıyıcıların konsantrasyonunun artacağı belirtilmiştir. Al^{3+} iyonları Cd^{2+} iyonlarıyla yer değiştirince ya Cd^{2+} iyonlarının konumlarına yerleşir ya da arayer konumlarını doldurur denmiştir ve her iki durumda da alüminyumun bir donör gibi davranarak elektriksel iletkenliği artıracağı ifade edilmiştir. Aşırı Al varlığında ise kristal yapının bozulacağı ve serbest taşıyıcıların absorpsiyonunda artış olmasının elektriksel iletkenliği azaltacağı bildirilmiştir. Ayrıca yine aşırı Al varlığında Al_2O_3 oluşmasının da elektriksel iletkenliğin azalmasına sebep olacağı belirtilmiştir [78].

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3. 1. Numunelerin Hazırlanması

3. 1. 1. *M-ZnO* İkili Sistemleri

3. 1. 1. a. *Co-ZnO* Sistemi

Katı hal reaksiyon yöntemi [79, 80] ile metalik kobaltın çinko oksit içine katkılanarak sentezleme çalışmaları yapıldı. Bunun için, başlangıçta $0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) stokiometrik aralığında olacak şekilde toz ZnO (Fluka, % 99.9) ve toz halde ki metalik Co (Fluka, > % 99.8) tartılarak alındı. Bu başlangıç toz maddeleri agat havan içinde homojen bir karışım olacak şekilde yaklaşık on dakika süreyle karıştırılarak öğütüldü ve bu şekilde stok toz katı karışımları hazırlandı. Başlangıç toz maddelerinden alınırken AND marka analitik terazi kullanıldı ve tartımlar 10^{-4} g hassasiyetle yapıldı. Hazırlanan stok katı karışımlar porselen kayık krozeler içine konularak açık hava atmosferinde, 600 ve 650 °C’lerde 24 saat süreyle ön ısıtma işlemi tabi tutuldu. Porselen kayık krozelere reaksiyon işlemlerine başlanmadan önce sabit tartıma gelene kadar 900 °C’de 48 saat süreyle ısıtma işlemi uygulandı. Örneklerin ön ısıtma işlemi için Nüve marka MF 120 model kül fırını kullanıldı. Ön ısıtma işlemleri öncesinde ve sonrasında her bir katı karışımın homojenliğini sağlamak için agat havan içinde yaklaşık on dakika süreyle tekrar öğütme işlemi yapıldı. Bu şekilde ön ısıtma işlemleri gerçekleştirilen katı karışımların daha sonra sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C ısıtma işlem sıcaklıklarında her bir ısıtma işlem basamağında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Katı hal reaksiyon ısıtma işlemleri, Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ve L 9 /11 B 170 model kül fırınları içinde açık hava atmosferinde gerçekleştirildi. Uygulanan her ısıtma işleminden sonra fırın kendiliğinden oda sıcaklığına soğutuldu. Her ısıtma işlemi öncesi ve sonrası analitik terazi ile tartım yapılarak

örneklerin kütle değişimleri olup olmadığı kontrol edildi. Ayrıca yine her ısıtım işlemi sonrası karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütme işlemleri yapıldı.

3. 1. 1. b. Ni-ZnO Sistemi

Bu ikili sistemde de $0.0025 \leq x \leq 0.15$ ($\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq \% 15 \text{ mol}$) stokiometrik aralığında çalışıldı. Toz çinko oksit (Fluka, $\% 99.9$) ve toz halde ki metalik nikel (Fluka, $> \% 99$) başlangıç maddeleri kullanılarak Ni katkılanmış ZnO örnekleri katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlendi. Co-ZnO sisteminden farklı olarak; 600 ve 650 °C'ler de 24 saat süreyle ön ısıtım işlemleri sonrası sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900, 950 ve 1200 °C'lerde 48 saat süreyle ısıtım işlemleri gerçekleştirildi. Ön ısıtım işlemi için ve daha sonra ki ısıtım işlemleri için Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ile L 9 /11 B 170 model kül fırınları kullanıldı. Her ısıtım işlemi öncesinde ve sonrasında örneklerin kütle değişimleri kontrol edildi ve karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütme işlemi yapıldı.

3. 1. 1. c. Cu-ZnO Sistemi

Başlangıç maddeleri olarak toz çinko oksit (Fluka, $\% 99.9$) ve toz halde ki metalik bakırdan (Fluka, $> \% 99$) alınarak $0.0025 \leq x \leq 0.15$ ($\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq \% 15 \text{ mol}$) stokiometrik aralığında çalışıldı. Katı hal reaksiyon yöntemiyle Cu katkılanmış ZnO örnekleri sentez çalışmaları gerçekleştirildi. Hazırlanan karışımlara 600 ve 650 °C'ler de 24 saat süreyle ön ısıtım işlemi uygulandıktan sonrası sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900, 950 ve 1000 °C'lerde 48 saat süreyle ısıtım işlemi uygulandı. Ön ısıtım işlemi için ve daha sonra ki ısıtım işlemleri için Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ile L 9 /11 B 170 model kül fırınları kullanıldı. Her ısıtım işlemi öncesinde ve sonrasında örneklerin kütle değişimleri kontrol edildi ve karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütme işlemi yapıldı.

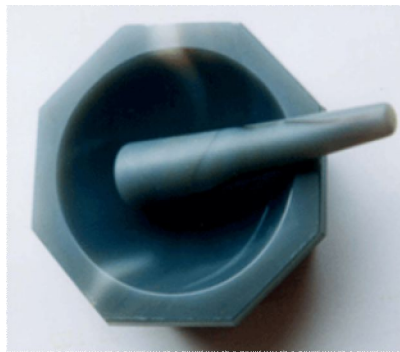
3. 1. 1. d. V-ZnO Sistemi

Bu ikili sistemde toz çinko oksit (Fluka, $\% 99.9$) ve toz halde ki metalik vanadyum (Fluka, $> \% 99$) başlangıç maddeleri kullanılarak $0.0025 \leq x \leq 0.15$ ($\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq$

% 15 mol) stokiyometrik aralığında karışımlar hazırlandı. Hazırlanan karışımlara 600 ve 650 °C'ler de 24 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulandı. Daha sonra sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C ısıtma işlem sıcaklıklarında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonları gerçekleştirilerek sentez çalışmaları yapıldı. Ön ısıtma işlemi için ve daha sonra ki ısıtma işlemleri için Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ile L 9 /11 B 170 model kül fırınları kullanıldı. Her ısıtma işlemi öncesinde ve sonrasında örneklerin kütle değişimleri kontrol edildi ve karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütme işlemi yapıldı.

3. 1. 1. e. Fe-ZnO Sistemi

$0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) stokiyometrik aralığında toz çinko oksit (Fluka, % 99.9) ve toz halde ki metalik demir (Fluka, > % 99) başlangıç maddeleri kullanılarak katı karışımlar hazırlandı ve 600 ve 650 °C'ler de 24 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulandı. Bundan sonra sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonları gerçekleştirilerek sentez çalışmaları yapıldı. Ön ısıtma işlemi için ve daha sonra ki ısıtma işlemleri için Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ile L 9 /11 B 170 model kül fırınları kullanıldı. Her ısıtma işlemi öncesinde ve sonrasında örneklerin kütle değişimleri kontrol edildi ve karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütme işlemi yapıldı.



Şekil 3. 1. Karışımların Hazırlanması ve Öğütme İşleminin Yapıldığı Agat Havan

3. 1. 2. *M*-CdO Sistemi

3. 1. 2. a. Co-CdO Sistemi

Başlangıç maddeleri olarak metalik kobalt (Fluka, > % 99.8) ve kadmiyum oksit (Fluka, % 99.9) maddelerinden çalışılan stokiometrik aralıkta olacak miktarlarda alındı ve agat havan içinde stok toz karışımlar hazırlandı. Stokiometrik aralık olarak $0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) aralığı seçildi. Başlangıç stok karışımları hazırlanırken homojenliği sağlamak için agat havan içinde yaklaşık on dakika süreyle karıştırılarak öğütüldü. Başlangıç toz maddelerinden alınırken AND marka analitik terazi kullanıldı ve tartımlar 10^{-4} g hassasiyetle yapıldı. Hazırlanan toz katı karışımları porselen kayık krezeller içine konuldu ve açık hava atmosferinde, 600 ve 650 °C’lerde 24 saat süreyle ön ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Ön ısıtılma işlemler sonrasında katı karışımlarına sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonlarına tabi tutuldu ve sentezleme çalışmaları yapıldı. CdO örneğinin 900 °C’den itibaren daha yüksek sıcaklıklarda termal parçalanmaya uğradığı bilinmektedir [49]. Fakat karşılaştırma yapmak, meydana gelen değişimi gözlemek için *M*-CdO sisteminde ki örnekler en yüksek ısıtılma sıcaklığı olarak 900 ve 950 °C’lerde sentezlendi. Ön ısıtılma işlem ve katı hal reaksiyon ısıtılma işlemleri, Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ve L 9 /11 B 170 model kül fırınları içinde açık hava atmosferinde gerçekleştirildi. Uygulanan her sıcaklık işleminden sonra fırın kendiliğinden oda sıcaklığına soğutuldu. Her ısıtılma işlem öncesi ve sonrası örneklerin kütle değişimleri kontrol edildi. Ayrıca yine her ısıtılma işlem sonrası karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütülme işlemleri yapıldı.

3. 1. 2. b. Ni-CdO Sistemi

Co-CdO sisteminde anlatıldığı gibi $0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) stokiometrik aralığında toz kadmiyum oksit (Fluka, % 99.9) ve toz halde ki metalik nikel (Fluka, > % 99) başlangıç maddelerinden hazırlanan karışımlar 600 ve 650 °C’lerde 24 saat ön ısıtılma işlemler sonrası sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C ısıtılma işlem sıcaklıklarında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Ön ısıtılma işlem için ve daha sonra ki ısıtılma işlemler için Nabertherm marka L 9 /12 B 170 ile L 9 /11 B 170 model kül fırınları kullanıldı. Her ısıtılma işlem öncesinde ve sonrasında örneklerin kütle

değişimleri kontrol edildi ve karışımların homojenliğinin sağlanması için agat havan içinde on dakika süreyle öğütme işlemi yapıldı.

3. 1. 2. c. Cu-CdO Sistemi

Başlangıçta, $0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) stokiometrik aralığında olacak şekilde gerekli miktarlarda toz kadmiyum oksit (Fluka, % 99.9) ve toz metalik bakırdan (Fluka, > % 99) alınarak stok toz katı karışımları agat havan içinde öğütülerek hazırlandı. Katı karışımlara 600 ve 650 °C'ler de 24 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulandı ve daha sonra sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarında 48 saat süreyle ısıtma işlemi uygulanarak katı hal reaksiyonları ile örneklerin sentezleme çalışmaları gerçekleştirildi.



Şekil 3. 2. Ön Isıl İşlemlerin Yapıldığı ve Katı Hal Reaksiyonlarının Gerçekleştirildiği Nabertherm Marka L 9 /12 B 170 ve L 9 /11 B 170 Model Kül Fırımlar

3. 1. 2. d. V-CdO Sistemi

Bu ikili sistemde de $0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) stokiometrik aralığında çalışıldı. Başlangıç maddeleri olarak toz CdO (Fluka, % 99.9) ve toz metalik vanadyumdan (Fluka, > % 99) sentez çalışmalarına başlandı. Agat havan içinde öğütülerek hazırlanan stok hazırlanan karışımlara 600 ve 650 °C'ler de 24 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulandı. Daha sonra sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C ısıtma

işlem sıcaklıklarında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonları uygulanarak örneklerin sentezlenme çalışmaları gerçekleştirildi.

3. 1. 2. e. Fe-CdO Sistemi

Bundan önce ki bahsedilen sistemlerde anlatıldığı gibi $0.0025 \leq x \leq 0.15$ (% 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol) stokiometrik aralığında toz kadmiyum oksit (Fluka, % 99.9) ve toz metalik demir (Fe) (Fluka, > % 99) başlangıç maddeleri kullanılarak stok katı karışımları hazırlandı. Katı karışımlara 600 ve 650 °C’ler de 24 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulandıktan sonra sırasıyla 700, 750, 800, 850, 900 ve 950 °C ısıtma işlemi sıcaklıklarında 48 saat süreyle katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi.

3. 2. Çalışılan İkili Sistemlerin Karakterizasyonları ve XRD Ölçümleri

Uygulanan ısıtma işlemi sıcaklık aralığında sentezlenen maddelerin hangi tür birim hücre tipinde kristallendiğini belirlemek, ilgili birim hücre sabitlerini hesaplamak ve birim hücre sabitlerinin katılan metalin % mol miktarına bağlı olarak değişimini bulgulamak için x-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. Ölçümler için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (ERTAM) bulunan Bruker marka AXS D8 Advance model XRD sisteminden faydalandı.



Şekil 3. 3. X-İşınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre

Şekil 3. 3.'de görülen XRD sistemi, Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de elde edilen Cu K α ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize x-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.002° (2θ cinsinden)'lik açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişinde 1 mm'lik ve çıkışında da 0.1 mm'lik filtre bulunmaktadır. Numuneden difrakte olan x-ışınları NaI (TI) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir.

Ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Diffrac Plus Eva paket programı [81] ve toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indislenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı [82]. Ayrıca, XRD ölçüm sonuçları ile PDF-Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı verileri ile karşılaştırılarak değerlendirmeleri yapıldı [83].

3. 3. Mikroyapı ve Yüzey Özelliklerinin SEM Ölçümleri İle İncelenmesi

Tek faz olarak en geniş çözünme aralığına sahip ısıtıl işlem sıcaklığında ki örneklerin mikroyapı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapıldı. Ölçümler için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (ERTAM) bulunan LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.



Şekil 3. 4. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi

SEM ölçümleri için tek fazlı toz örnekler, 13 mm çapında pres kalıpları içine kondu ve *M-ZnO* sistemi için ~ 5 ton basınç (bu basınç değeri, 1.33 cm^2 yüzey alanına sahip daire şeklinde ki örnek için ~ 3638 atm dir), *M-CdO* sistemi için ~ 4 ton basınç (~ 2910 atm) altında preslenerek ~1 mm kalınlığında palet örnekler haline getirildi. Presleme işlemi için Specac marka pres aleti kullanıldı. Palet haline getirilen örnekler sentez sıcaklığında kül fırın içinde ve açık hava atmosferinde 12 saat sinterlendi. Sinterleme sonrası örneklerin sertliklerinde artış olduğu gözlemlendi. SEM ölçümleri yapılan örneklerin tanecik boyutlarının ölçümü için, SEM fotoğraflarında rastgele seçilen 10 farklı tanecik üzerinden ortalama tanecik boyutu bulundu. Tanecik boyutunun belirlenmesi için Image-Pro Plus 5.0 programı kullanıldı [84].



Şekil 3. 5. Specac Marka Hidrolik Pres Aleti

3. 4. Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Toz halde ki katkısız ZnO ve CdO örnekleri ile toz halde ki katkılı bazı ZnO ve CdO örneklerinin termal davranışlarını belirlemek için açık hava atmosferinde TG/DTA ölçümleri yapıldı. Ölçümler için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (ERTAM) bulunan DIAMOND TG-DTA PERKIN ELMER marka TG/DTA sisteminden faydalandı.



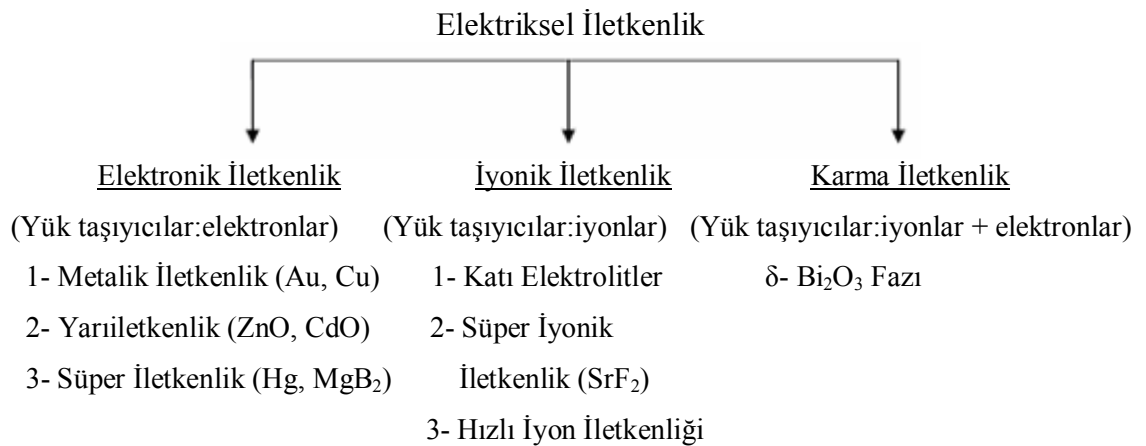
Şekil 3. 6. Termal Ölçümlerde Kullanılan TG/DTA Ölçüm Sistemi

3. 5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

3. 5. 1. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Yöntemi (Four Point Probe)

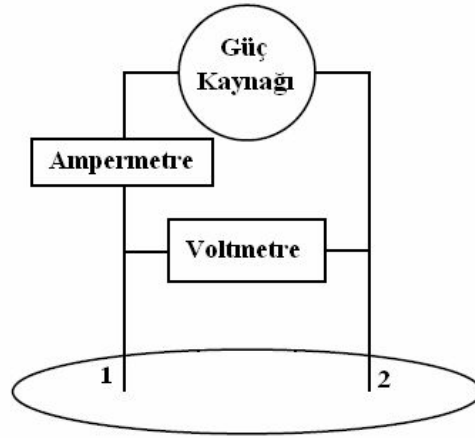
Elektriksel yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türünün de etkili olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve şu şekilde gruplandırılır [85].

Tablo 3. 1. İletkenliğin Sınıflandırılması [85]



İletkenlik ve öz direnç bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan öz direnç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle öz direncin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu; $R = V/I$ eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü değeri ilave edilerek öz direnç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına, geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir.

Malzemelerin öz dirençlerinin belirlenebilmesi için tipik olarak numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir akım kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının şiddeti ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin ölçülmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.

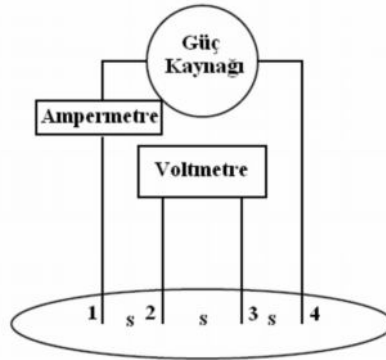


Şekil 3. 7. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (şekil 3. 7). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri en azından kontakların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır.

Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Öz direnç ifadesi şu şekilde verilebilir: $\rho = \left(\frac{V}{I}\right).G$, burada G numunenin boyutlarını yani yüzey şeklini, kalınlığını, elektrik bağlantı uçlarının numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir geometrik faktördür.

Standart iki nokta iletkenlik ölçümü ile elde edilen toplam direnç (R_{toplam}) değeri numunenin direncinin dışında kalan başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin direnci (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iletken uçların (prob) direnci (R_{prob}), bağlantı ucu ve numune temas noktasındaki ara yüzeyin direncinin toplamıdır. Bu nedenle numunenin bu yöntemle hesaplanan ρ öz direnci aslında gerçek değerden daha yüksektir. Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniğinin kullanılması daha uygun olacaktır. Bu durum özellikle bağlantı uçlarının direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Dört nokta öz direnç ölçme tekniğinde kullanılan bağlantı uçlarının dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir. Bu amaçla kurulan düzenekte bağlantı uçlarından ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, diğer ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkını ölçmek için kullanılır. Şekil 3. 8 'de görüldüğü gibi 1. ve 4. problardan akım ve 2. ve 3. problardan ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için iki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir düzeydedir.



Şekil 3. 8. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği [12]

Bu ölçüm tekniğinde özdirenç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber aşağıdaki şekildedir:

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} G$$

Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada s ardışık kontaklar arası mesafedir (şekil 3. 8). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ özdirenç denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır [12].

3. 5. 1. 1. Yarıiletken Malzemelerde Özdirenç Ölçümü

Birçok yarıiletken malzeme yüksek özdirence sahiptir. Ancak yüksek sıcaklık ortamında ya da uygun deney şartlarında yapılan özdirenç ölçümünde yarıiletkenin direnci hızla azalabileceğinden, bağlantı uçlarının direnci önemli hale gelebilir.

Malzemelerin özdirenç ölçümünde malzeme ile çok iyi bağlantı temasının sağlanması, bütün malzemelerin ölçümlerinde olduğu gibi burada da önemli bir durumdur. Bu amaç için özel bağlantı uçları tasarlanmıştır. Bu bağlantı uçları tipik olarak sivri uçlu ve küçük malzemelerdir. Bağlantı uçlarının oldukça küçük olması durumunda mekanik olarak zayıf ve yüksek sıcaklığa karşı mekanik dayanımı hassas olacaktır. Pratikte bu amaç için oldukça sert olan ancak direnci yüksek olan Tungsten ya da Osmiyum alaşımlı metaller kullanılır. Bağlantı uçlarının çok ince ve küçük olması durumunda metal olan tellerin direnci yüksek olur. Ayrıca yüksek sıcaklıkta ölçüm alınması durumunda sıcaklığın yüksekliği bu metal bağlantıların dirençlerinin artmasına neden olur. Metal bağlantı uçlarının bu şartlar altındaki direnci hesaba katılması gereken büyüklüktedir. Bu nedenle yarıiletkenlerin özdirençlerinin belirlenmesinde 4 nokta iletkenlik ölçüm tekniği kullanılması her zaman için en uygun durumdur.

3. 5. 1. 2. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

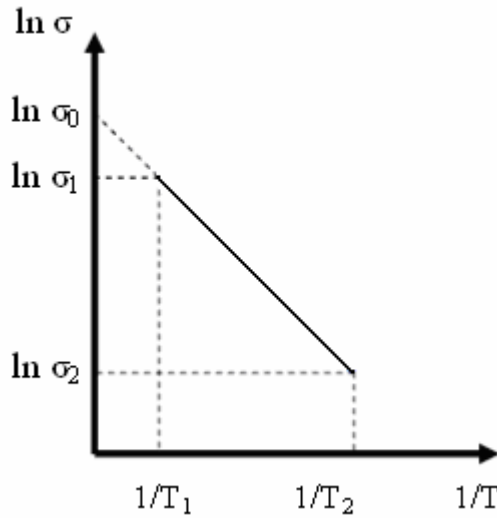
Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılarına ait iletkenlik denklemi Arrhenius eşitliği ile verilir:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{R.T}}$$

Burada σ iletkenlik, σ_0 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8.63 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1}$ dir. Yine iletkenlik denklemindeki E_a gösterimi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır:

$$\ln(\sigma) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad \text{ve} \quad \ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

elde edilir. Bu denklemdaki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle ile çizilecek $(\ln \sigma - 1/T)$ grafiği şekil 3. 9'daki gibidir.



Şekil 3. 9. $(\ln \sigma - 1/T)$ Grafiği

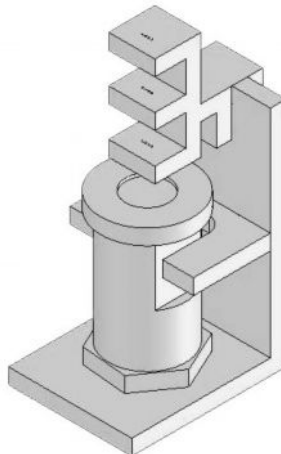
Bu hesaplama da T_1 ve T_2 sıcaklıkları mutlak (K) sıcaklık cinsinden olup numunenin ölçülen sıcaklık aralığıdır. σ_1 ve σ_2 ise bu sıcaklık değerlerine ait iletkenlik değerleridir. İletkenlik ise genellikle $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ birimi ile verilir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri eV cinsindendir.

3. 5. 2. Örneklerin Hazırlanması

Tek faz olarak en geniş çözünme aralığına sahip ısıtılabilir sıcaklığında ki örneklerin elektriksel iletkenlikleri 4 nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçüm için aynen SEM ölçümlerinde olduğu gibi toz örnekler $M\text{-ZnO}$ sistemi için ~ 5 ton basınç altında, $M\text{-CdO}$ sistemleri için ~ 4 ton basınç altında preslenerek 13 mm çapında ~ 1 mm kalınlığında palet haline getirildi.

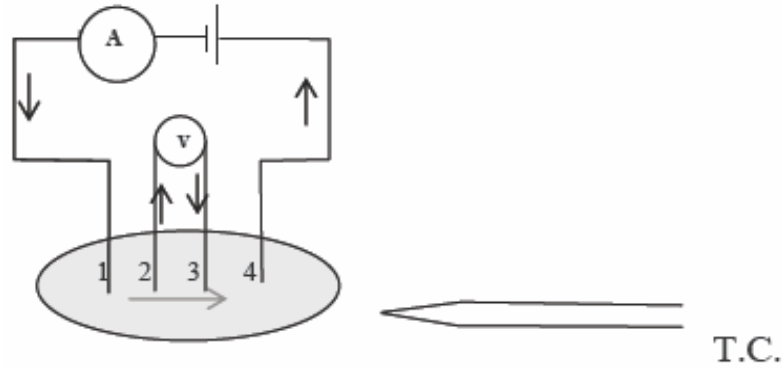
Birbiriyle eşit aralıklarla yan yana dizilmiş ve daire şeklinde ki numunelerin merkezine ortalanmış dört uçtan oluşan özel iletkenlik ölçüm kiti ile kurulan düzeneğe ölçüm deneyleri yapıldı. Ölçümlerde bu amaç için özel olarak tasarlanan ve alüminadan imal edilmiş özel bir iletkenlik ölçüm kiti kullanıldı. Şekil 3. 10.'da görülen kit 4 parçadan oluşmaktadır. Dört adet bağlantı telini numune üzerinde yukarıdan aşağı doğru tutan bağlantı taşıyıcı, numunenin içine yerleştirildiği numune taşıyıcı, numunenin bağlantı uçlarına tam temasını sağlamak için numune taşıyıcısını yukarı bağlantı uçlarına doğru istenilen miktarda kaldıran hareketli mekanizma ve gövde. Kitin tamamının alüminadan yapılmasının nedeni, alümina malzemesi yüksek sıcaklığa dayanıklı ve bu sıcaklıkta iletken hale geçmeyen ve kalıplarla şekil verilebilir sert bir malzeme olmasıdır. Fırın içine sabit olarak yerleştirilen ölçüm kitine bağlantı telleri 4 oluklu alümina boru ile fırın içinden fırın dışına uzanan bir hat şeklinde yerleştirildi. Bağlantı teli olarak kullanılan 0.5 mm çaplı ve paletle değecek olan ucu sivriltilmiş platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi. Bu amaç için paletler el yordamıyla yükseltilerek paletin bağlantı uçlarına tam olarak temas ettiğinden emin olundu. Ayrıca her seferinde tek tek bütün bağlantı uçlarının palet üzerine ne kadar sağlam bastığı kontrol edildi.

Fırın olarak programlanabilir kontrolcüye sahip Nabertherm marka L 9/11/ P 320 model kül fırını kullanıldı. Isıl işlem basamakları programlanarak sıcaklık yükselmeleri fırın tarafından belirlenen süreler içerisinde, sabit ısıtma hızında yükseltildi ve dışarıdan müdahale edilmedi. Numune ve kit fırının tam orta noktasına gelecek şekilde yerleştirildi ve bütün ölçümlerde kitin yeri sabit tutuldu.



Şekil 3. 10. İletkenlik Ölçüm Kiti

Elektrometre görevi görecek olan cihazın yüksek hassasiyette olması gerekir. Ancak bu yapıdaki ölçüm cihazlarından doğruya en yakın değerler okunur. Kullanılacak cihazların nitelikleri bu amaç doğrultusunda belirlendi.



Şekil 3. 11. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi

Burada I elektrometreden, V multimetreden okunur. Numuneye yakın konumda duran termal çift (T.C.) ise o anki sıcaklığı belirler. I akışı her durumda palet üzerinde 1. bağlantıdan 4. bağlantı ucuna doğrudur. I geçişi esnasında numune üzerine düşen gerilim 2. ve 3. bağlantı uçlarından okunur. Bu yöntemde ölçülen numunenin öz direncidir (ρ), iletkenlik (σ) ise öz direncin tersidir ($\sigma = 1/\rho$). İletkenliğin birimi $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ dir. Öz direnç ise ölçülen madde de voltaj, akım ve malzemenin geometrik şeklinden kaynaklanan geometrik yapı faktörünün bilinmesiyle bulunabilir. Geometrik yapı faktörü numunede ki kontaklar arası mesafe, numune kalınlığı, kontakların yapım şekli gibi parametrelere bağlıdır. Elektriksel iletkenlik aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$\sigma_T = \left(\frac{I}{V}\right) \cdot \frac{1}{G} \quad G = 2\pi s$$

Burada I numuneden geçen akım (A), V numune üzerinde gözlenen potansiyel fark (V), G geometrik düzeltme katsayısı (cm), s kontaklar arası mesafedir (cm) [12, 90, 91].

M-ZnO ve M-CdO sistemlerinde ki tek fazlı örneklerin toplam elektriksel iletkenliği (σ_T) dört nokta d.c. metodu ile sıcaklığa ve katkı maddesinin miktarına bağlı olarak ölçüldü. İletkenlik ölçüm kitine yerleştirilen tabletler üzerine platin bağlantı uçlarının güvenilir teması sağlandıktan sonra güç kaynağı ile 1. ve 4. bağlantılar arasına gerilim uygulandı. Kurulan iletkenlik ölçüm sisteminde güç kaynağı olarak dijital kontrolcüye

sahip Keithley 2400, veri toplamak için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 dijital elektrometre, verilerin bilgisayara aktarılması ve cihazların uzaktan kontrolü için Keithley 488.2 Interface kart ve IEEE-488.2 bus kablo kullanıldı. Verilerin scanner kart üzerinden toplanması için Keithley Integra Up&Running yazılımı, güç kaynağının istenilen değerde akım uygulamasının sağlanması için de Pascal programlama dilinde oluşturulmuş bir yazılım kullanıldı.



Şekil 3. 12. Ölçümlerde Kullanılan Keithley Marka Güç Kaynakları ve Elektrometreler

Kapalı fırın içinde 100 °C de 1 saat bekletilen örnekler; 100 °C- 400 °C aralığında 100 °C'lik sıcaklık artışıyla, 400 °C'den sonra ki sıcaklıklarda 50 °C'lik sıcaklık artışlarıyla ısıtılarak iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. 900 °C'de sentezlenen Co-ZnO sisteminde ki örnekler için çıkılan en yüksek sıcaklık değeri 900 °C'dir. Ni-ZnO sisteminde 950 °C'de sentezlenen örnekler için çıkılan en yüksek sıcaklık değeri 950 °C, 1200 °C'de sentezlenen örnekler için çıkılan en yüksek sıcaklık değeri 1200 °C'dir. 1000 °C'de sentezlenen Cu-ZnO sisteminde ki örnekler için çıkılan en yüksek sıcaklık değeri 1000 °C'dir. 950 °C'de sentezlenen V-ZnO ve Fe-ZnO sistemlerinde ki örnekler için çıkılan en yüksek sıcaklık değeri 950 °C'dir. CdO örneğinin 900 °C'den itibaren daha yüksek sıcaklıklarda termal parçalanmaya uğradığı bilindiği için, *M*-CdO sisteminde ki örnekler 900 °C ve 950 °C'lerde sentezlendi ve her iki sıcaklıkta da sentezlenen örneklerin iletkenlik ölçümlerinde çıkılan en yüksek sıcaklık 950 °C oldu. *M*-ZnO sisteminin elektriksel iletkenlik ölçümleri sabit 5 V gerilim altında, *M*-CdO sisteminin elektriksel iletkenlik ölçümleri sabit 0.1 V gerilim altında gerçekleştirildi.

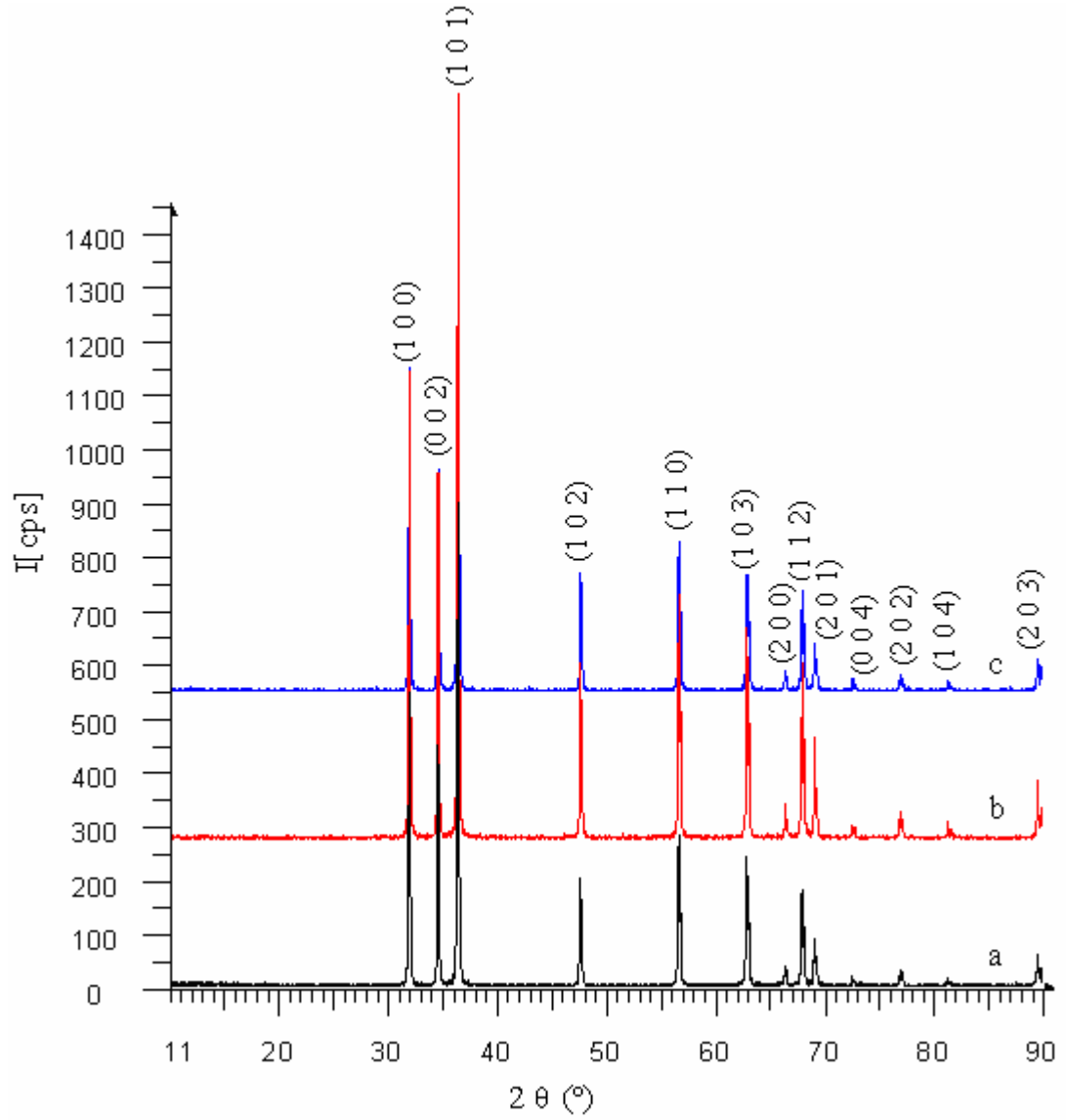
Her sıcaklığa ait 10 farklı I-V değeri alınarak ölçüm verileri toplandı. Bu değerler kullanılarak numunenin her ölçüm sıcaklığına ait elektriksel iletkenliği hesaplandı. Daha sonra bu değerler ile toplam iletkenlik (σ_T) ve ait olduğu sıcaklık (T) ilişkisini ortaya koyan $\log(\sigma_T)$ - 1000/T grafikleri çizildi. Çizilen $\log(\sigma_T)$ - 1000/T grafiklerinin hepsi birbirleri ile karşılaştırılarak iletkenlik özellikleri incelendi.

4. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4. 1. Saf ZnO ve Saf CdO

Şekil 4. 1’de saf ZnO’in ısıtıl işlem yapılmamış ve değişik sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ölçülen XRD toz desenlerinden bazıları görülmektedir. Toz desenlerinden de anlaşılacağı gibi toz desenlerinde ki difraksiyon piklerinin tamamına yakını örtüşmektedir. Bu yüzden bütün XRD toz desenlerinde ki difraksiyon piklerinin würtzit (hekzagonal) birim hücre tipinde indislemeleri yapıldı. Isıtıl işlem uygulanmamış ve değişik sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış saf ZnO maddesinin indislemeler sonrasında hesaplanan birim hücre sabitleri tablo 4. 2’de topluca görülmektedir. Genelde ısıtıl işlem uygulanması ile kristal örgüde meydana gelen gerilimden dolayı, ısıtıl işlem sıcaklığının artışı ile birlikte birim hücre sabitlerinde azda olsa artış gözlenmiştir. Saf ZnO için elde edilen veriler literatür ile uyum içindedir [87]. Ayrıca, ısıtıl işlemler öncesi beyaz renkli olan saf ZnO’in ısıtıl işlemler sonrası renginin sarımsı olarak gözlenmesi ve uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça sarımsı rengin şiddetinin arttığının gözlenmesi de literatür ile uyumludur [71].



Şekil 4. 1. Saf ZnO'in Ölçülen XRD Toz Desenleri: a. Isıl İşlem Yapılmamış, b. 800 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Yapılmış, c. 900 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Yapılmış

Tablo 4. 1. 900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Saf ZnO İçin XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}$ [Å]	d $_{hes}$ [Å]	I/I $_0$
1	1	0	0	31.765	31.766	2.8148	2.8146	61.5
2	0	0	2	34.425	34.424	2.6031	2.6032	41
3	1	0	1	36.252	36.252	2.4759	2.4759	100
4	1	0	2	47.541	47.539	1.9111	1.9111	23.8
5	1	1	0	56.589	56.591	1.6251	1.6249	32.9
6	1	0	3	62.861	62.859	1.4772	1.4772	27.8
7	2	0	0	66.369	66.371	1.4074	1.4073	4
8	1	1	2	67.945	67.945	1.3785	1.3785	21
9	2	0	1	69.081	69.082	1.3586	1.3586	10.1
10	0	0	4	72.563	72.571	1.3017	1.3016	1.9
11	2	0	2	76.955	76.956	1.2381	1.2381	3.6
12	1	0	4	81.393	81.389	1.1813	1.1814	1.7
13	2	0	3	89.616	89.611	1.0931	1.0932	7

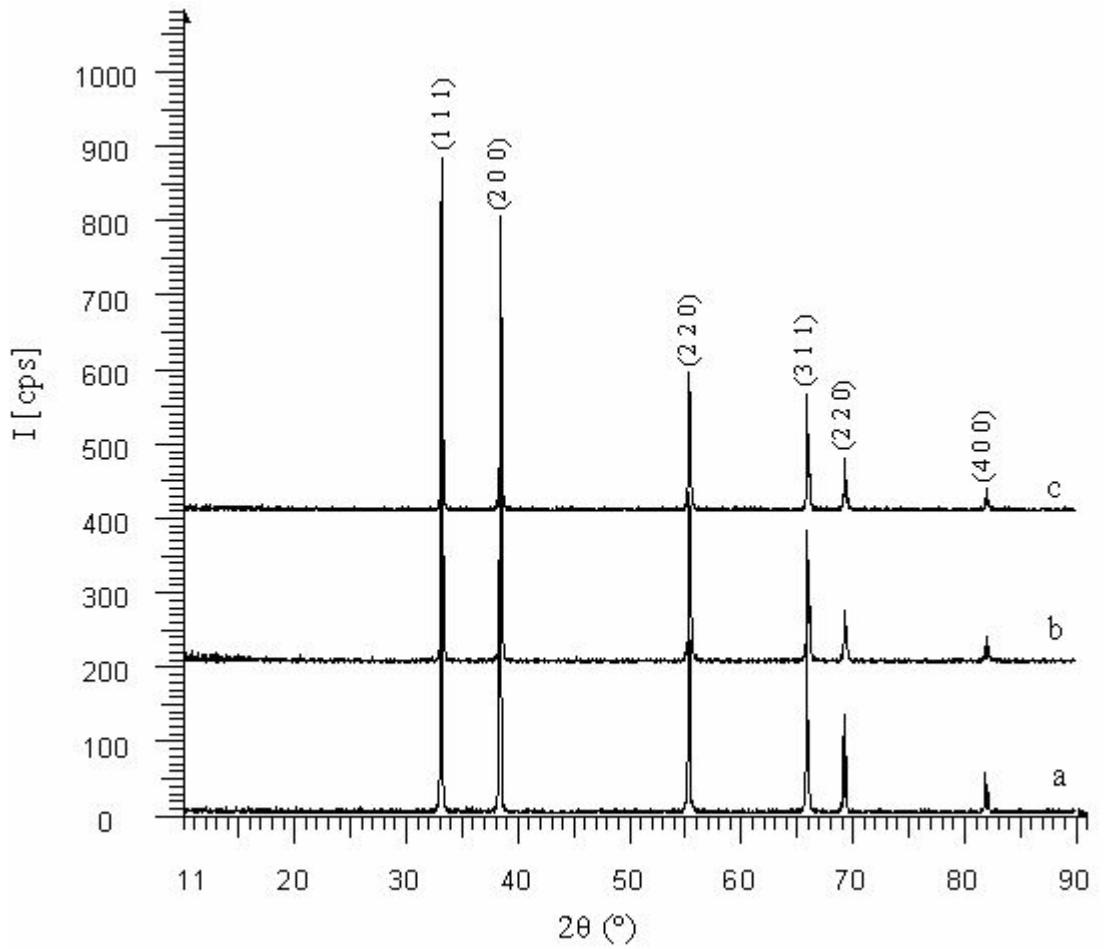
Tablo 4. 2. Isıl İşlem Uygulanmamış ve Değişik Sıcaklıklarda Isıl İşlem Uygulanmış Saf ZnO’ye Ait Birim Hücre Sabiti Değerleri

Saf ZnO	Oda sıcaklığı	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
a=b (Å)	3.2417	3.2477	3.2493	3.2499	3.2501	3.2501	3.2501
c (Å)	5.1971	5.2024	5.2035	5.2063	5.2064	5.2069	5.2069

Saf ZnO için elde edilen deneysel verilerin değerlendirilmesi sonucunda; 700- 950 °C arasında yapılan ısıl işlem denemelerinde saf ZnO’in birim hücre tipinde herhangi bir değişim olmadığı ve würtzit yapısının korunduğu anlaşıldı. Diğer taraftan ısıl işlemler sonrasında oluşan renk değişimi, kristal örgüde bazı renk merkezlerinin var olabileceklerine de işaret etmektedir. Kristal örgülerde ki renk merkezleri ile non-stokiyometri ve dolayısıyla da kristal yapı kusurları arasında doğrudan ilişki vardır.

Şekil 4. 2’de görüldüğü gibi saf CdO’e ısıl işlem uygulanması toz desenlerinde herhangi bir değişime yol açmamakta olup, bütün toz desenleri birbiriyle çakışmaktadır. Isıl işlem uygulanmayan ve değişik sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış saf CdO maddesinin XRD toz desenleri NaCl tipi kübik (*fcc*) indislendi. Isıl işlem uygulanmamış saf CdO maddesi oda sıcaklığından itibaren 400 °C’ ye kadar kahverenkli iken daha yüksek ısıl işlem sıcaklıklarında rengin siyahlaştığı gözlemlendi. XRD desenlerinde ve kristal yapıda bir değişim olmamasına rağmen saf CdO’in renginde ki değişim; kristal örgüde ki

oksijen kusurları, renk merkezlerinin oluşması ve arayer konumlarında bulunan Cd atomlarından kaynaklandığı doğrultusunda yorumlandı. Yaptığımız yorumun, daha önceden verilen literatür bilgileri ile uyumlu olduğu anlaşıldı [78]. Isıl işlemler sonrasında gözlenen renk değişimleri maddenin kristal örgüsünde oluşması muhtemel yapısal kusurların varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4. 2. Saf CdO'in Ölçülen XRD Toz Desenleri: a. Isıl İşlem Uygulanmamış, b. 750 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası, c. 850 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası

Tablo 4. 3. 850 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Saf CdO İçin XRD Toz Deseni Verileri

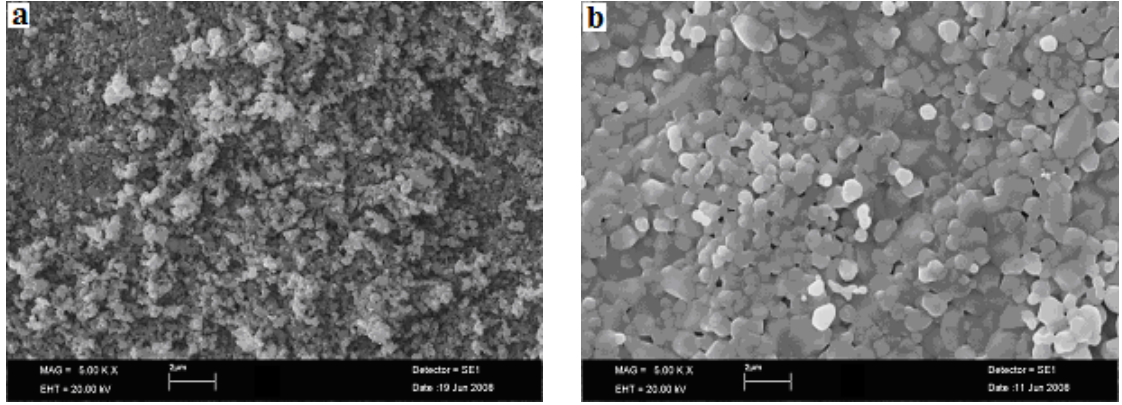
No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.041	33.032	2.7089	2.7096	100
2	2	0	0	38.339	38.327	2.3459	2.3466	84.9
3	2	2	0	55.323	55.321	1.6592	1.6593	39.1
4	3	1	1	65.964	65.962	1.4151	1.4152	34.1
5	2	2	0	69.303	69.301	1.3548	1.3548	15.6
6	4	0	0	82.065	82.071	1.1734	1.1733	6.4

Isıl işlem uygulanmamış ve değişik sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış saf CdO maddesinin birim hücre sabiti değerleri tablo 4. 4’de verilmiştir. Tabloda yer alan değerler incelendiğinde ısıtıl işlem uygulanması ile kristal örgüde meydana gelen gerilimden dolayı, ısıtıl işlem sıcaklığının artışı ile birlikte birim hücre sabitlerinde azda olsa artış olduğu görülmektedir.

Tablo 4. 4. Isıl İşlem Uygulanmamış ve Değişik Sıcaklıklarda Isıl İşlem Uygulanmış Saf CdO’e Ait Birim Hücre Sabiti Değerleri

Saf CdO	Oda sıcaklığı	750 °C	850 °C
a (Å)	4.660	4.672	4.676

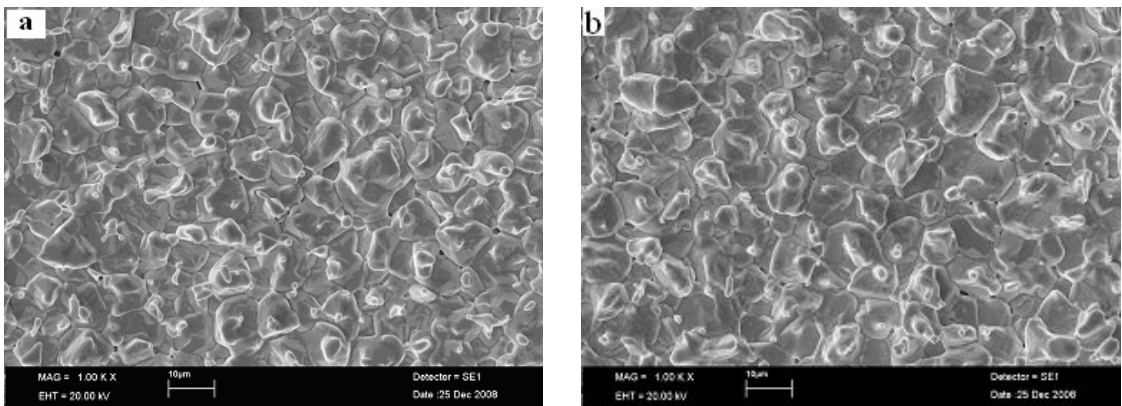
Katkısız ZnO örneğine ait iki farklı uygulama sonrası SEM görüntüleri alındı: (a) ısıtıl işlem uygulanmadan preslenerek palet haline getirilen katkısız ZnO, (b) 950 °C’de 48 saat süreyle ısıtıl işlem sonrası preslenerek palet haline getirilen katkısız ZnO. Her iki ZnO örneğine ait SEM görüntüleri şekil 4. 3’de görülmektedir.



Şekil 4. 3. (a) Isıl İşlem Uygulanmamış, (b) 950 °C’de 48 Saat Süreyle Isıl İşlem Uygulanmış Saf ZnO Örnekleri

SEM görüntülerine bakıldığında taneciklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Isıl işlem uygulanmamış saf ZnO için ortalama tanecik boyutu $\sim 0.7 \mu\text{m}$ ve ısıtıl işlem uygulanmış saf ZnO örneği için ortalama tanecik boyutu $\sim 1 \mu\text{m}$ olarak belirlendi. Isıl işlem uygulanması ile tanecik boyutunda az da olsa bir artış olduğu görüldü ve bu durumun literatür ile uyumlu olduğu belirlendi [60]. Yine ısıtıl işlemle birlikte taneciklerin kümeleşmeye başladığı ve tanecikler arası boşlukların oluşmaya başladığı sonucuna varıldı.

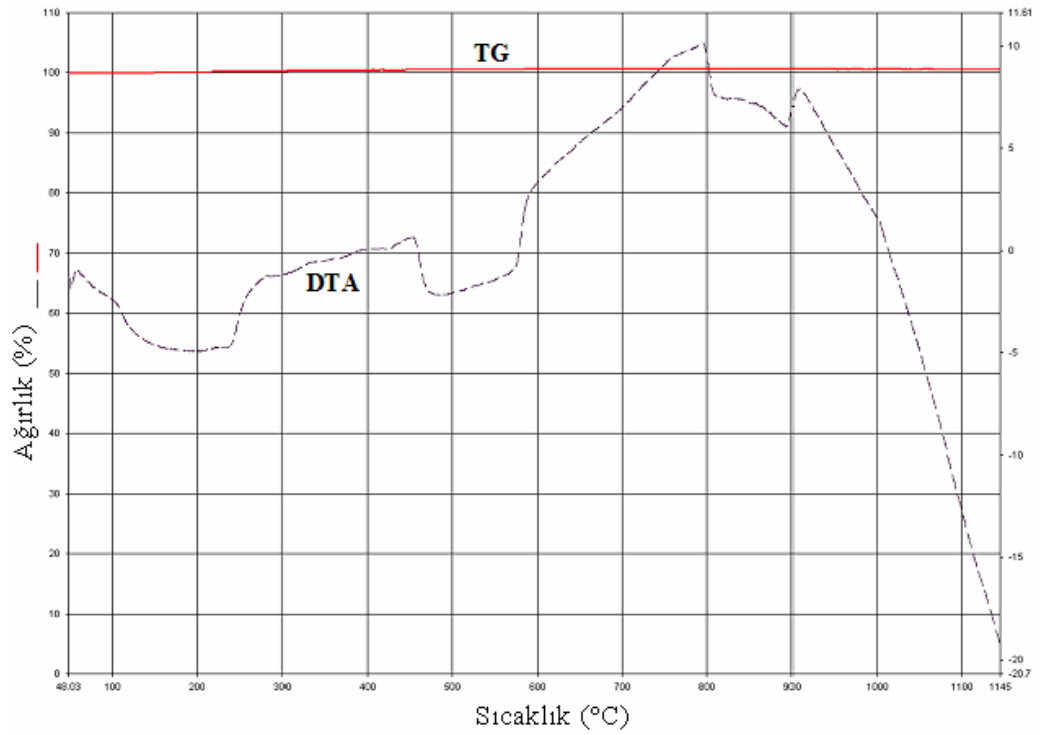
Katkısız CdO örneği için de iki farklı uygulama sonrası SEM görüntüleri alındı: (a) ısıtıl işlem uygulanmadan preslenerek palet haline getirilen katkısız CdO, (b) 900 °C’de 48 saat süreyle ısıtıl işlem sonrası preslenerek palet haline getirilen katkısız CdO. Her iki CdO örneğine ait SEM görüntüleri şekil 4. 4’de görülmektedir.



Şekil 4. 4. (a) Isıl İşlem Uygulanmamış, (b) 900 °C’de 48 Saat Süreyle Isıl İşlem Uygulanmış Saf CdO Örnekleri

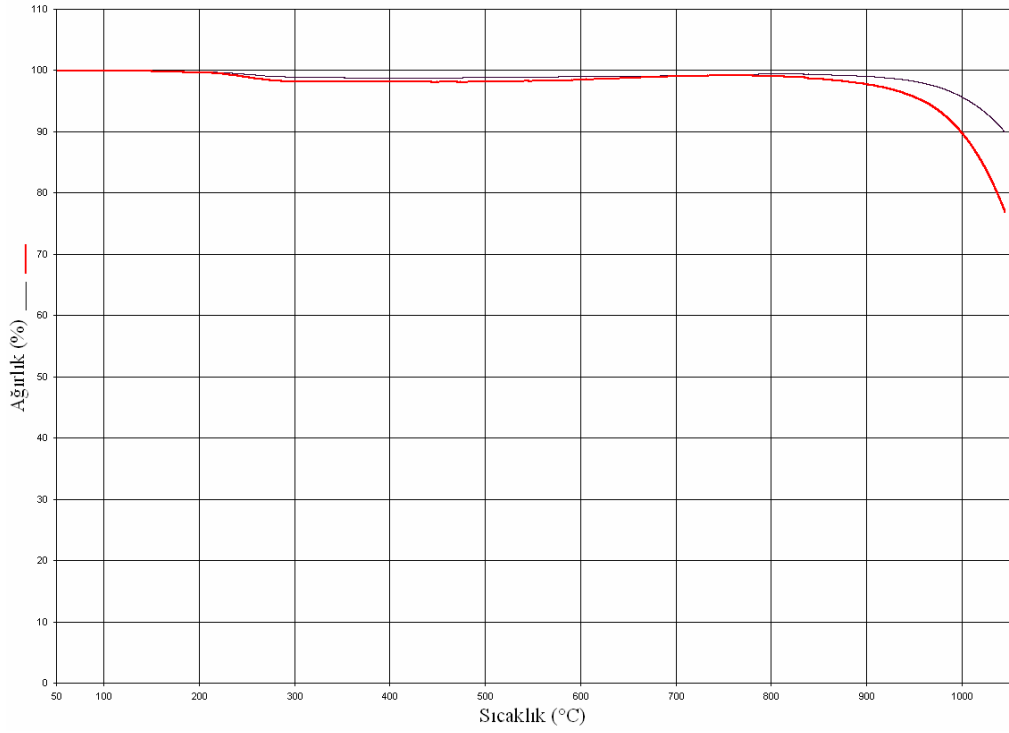
CdO örneklerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, taneciklerin neredeyse homojen bir dağılıma sahip olduğu fakat uygulanan ısı işlem etkisiyle erime olduğu, taneciklerin birbirlerinin içine girerek bir topaklaşma meydana getirdiği görülmektedir.

Toz halde ki katkısız ZnO ve CdO örnekleri ile toz halde ki katkılı bazı ZnO ve katkılı bazı CdO örneklerinin termal davranışlarını belirlemek için oda sıcaklığı ile 1050/1150 °C aralığında TG/DTA ölçümleri yapıldı.



Şekil 4. 5. Katkısız ZnO Örneğine Ait TG/DTA Grafiği

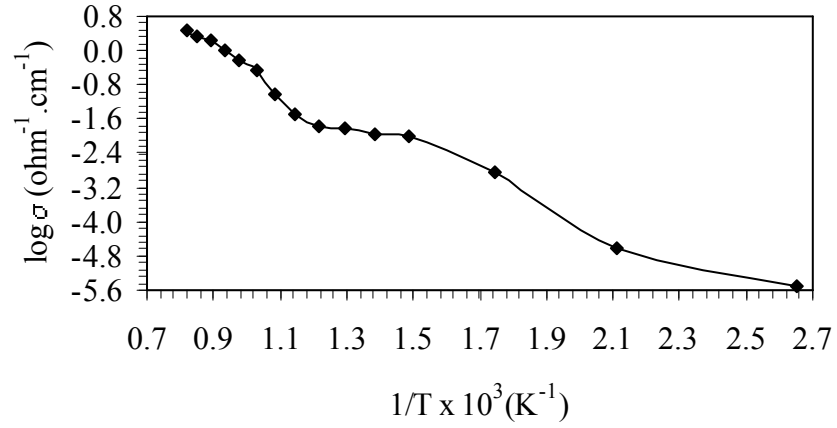
Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi katkısız ZnO örneğinde kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı belirlendi.



Şekil 4. 6. Katkısız CdO Örneğine Ait TG/DTA Grafiği

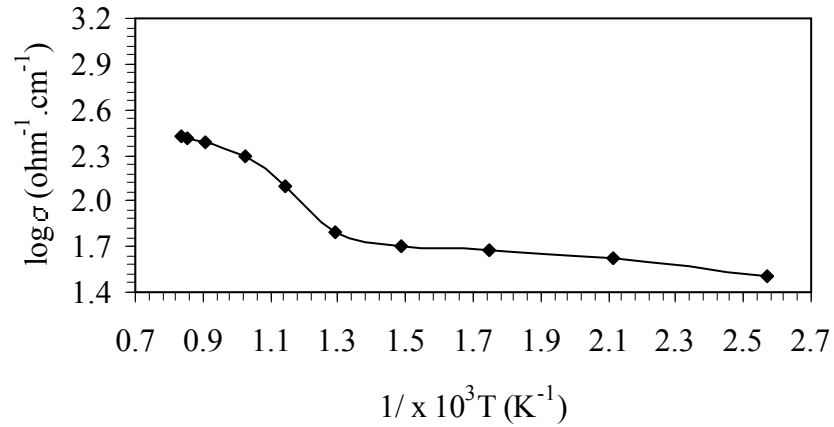
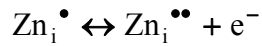
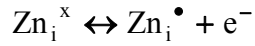
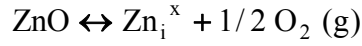
Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi 100- 900 °C aralığında katkısız CdO örneğinde kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı, 900 °C'nin üzerinde ise kütle kaybı başladığı belirlendi.

Katkısız ZnO örneği için 100- 950 °C aralığında 5 V gerilim altında ve katkısız CdO örneğinin 100- 850 °C aralığında 0.1 V gerilim altında ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçlarından elde edilen $\log \sigma \cdot 1000/T$ grafikleri şekil 4. 7 ve 4. 8'de görülmektedir. Grafiklerde, katkısız ZnO için [62] ve katkısız CdO için [73] sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı gözlemlendi. Katkısız ZnO ve CdO örnekleri n-tipi yarıiletken malzemelerdir. ZnO'da kristal örgüde ki oksijen boşlukları ve arayer Zn atomları [62], CdO'te de yine oksijen boşlukları ve arayer Cd atomları iletkenlikten sorumlu olan faktörlerdir [72].



Şekil 4. 7. Isıl İşlem Uygulanmamış Katkısız ZnO Örneğinin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Değişimi

Katkısız ZnO örneğinin 100°C’de ki iletkenliği $3.02 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ iken 500°C ve 950°C’lerde ki iletkenlik değerleri sırasıyla 0.02 ve $2.1 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ’dir. Yarıiletkenlerin karakterisitik bir özelliği olduğu üzere sıcaklıkla iletkenlik artmıştır. Bu artış, gösterilen eşitliklerde ki iyonlaşma sonrasında ortama fazladan elektron sağlanarak yük taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile izah edilebilir [66].



Şekil 4. 8. Isıl İşlem Uygulanmamış Katkısız CdO Örneğinin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Değişimi

Katkısız CdO örneğinin 100 °C’de ki iletkenliği $32 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ iken 500 °C ve 850 °C’lerde ki iletkenlik değerleri sırasıyla 62 ve $269 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ’dir. ZnO’de olduğu gibi sıcaklıkla iletkenlik artmıştır. Çünkü sıcaklık artışıyla oksijen boşlukları ve ara yer Cd atomlarından oluşan yapısal kusurların konsantrasyonu artar ve bunlar birer donör gibi davranarak iletkenliğin artışına sebep olurlar [73].

4. 2. M-ZnO İkili Sistemleri

4. 2. 1. Co-ZnO Sistemi

4. 2. 1. a. XRD Ölçüm Sonuçları

XRD ölçüm sonuçlarına göre, Co-ZnO ikili sisteminde ısıtma işlemleri sonrasında elde edilen tekli ve çoklu faz bölgeleri aşağıdaki tabloda toplu olarak görülmektedir. Tekli faz bölgeleri (aralıkları) için *I* sembolü, çoklu faz bölgeleri için I+II sembolleri kullanılmıştır.

Tablo 4. 5. Co-ZnO Sisteminde $0.25 \text{ mol} \leq x \leq 15 \text{ mol}$ ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>

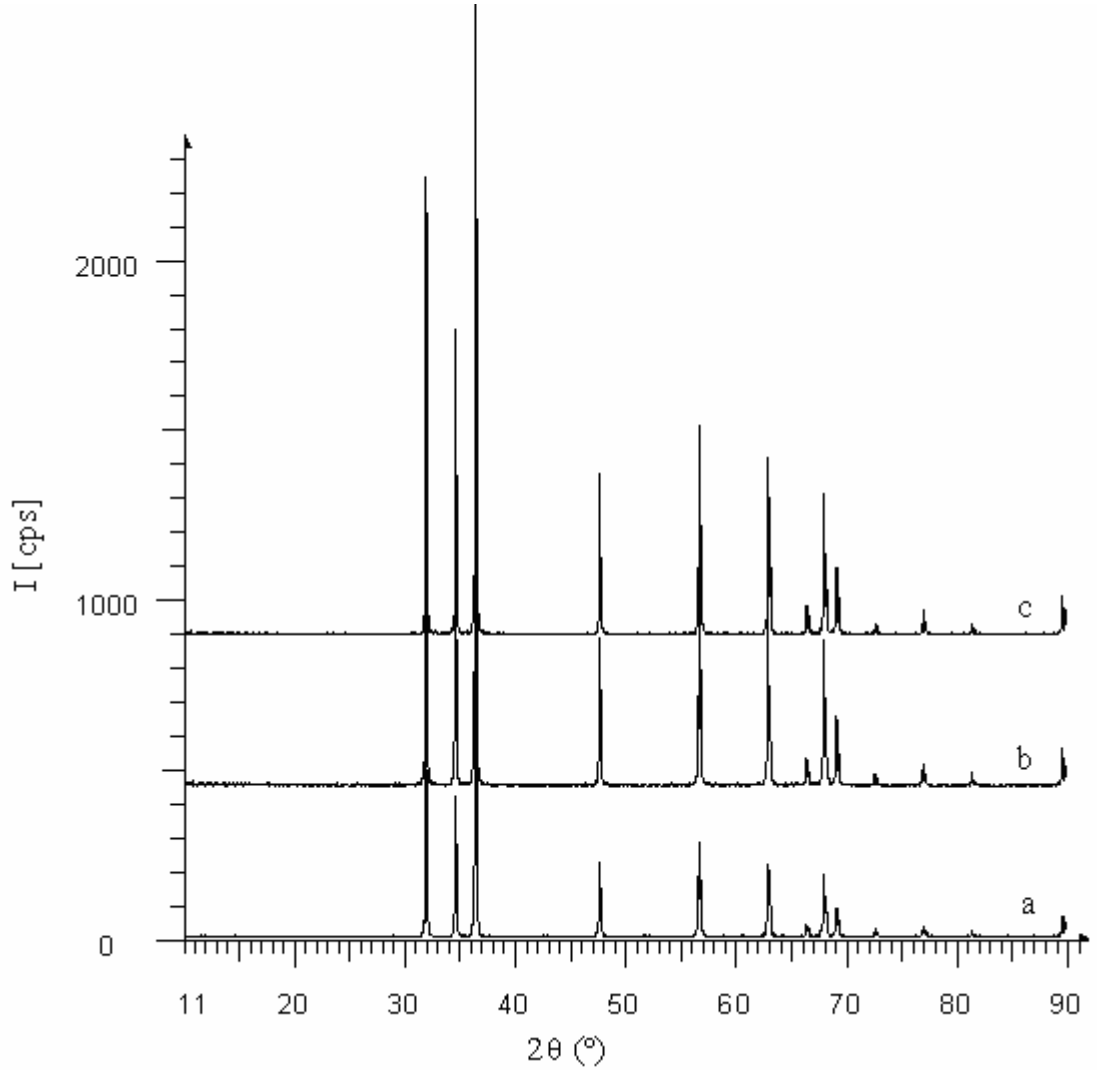
I: $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (hekzagonal katı çözelti)

II: Co_3O_4 (Kübik kristal sistemi) [83]

Tabloda görüldüğü gibi uygulanan düşük ısıtma sıcaklıklarında metalik kobaltın saf ZnO içinde ki çözünürlük sınırı çok düşüktür, buna karşın uygulanan ısıtma sıcaklığının artışı ile çözünürlük sınırında da bir artış meydana gelmektedir. Co katkılanmış ZnO sisteminde en geniş çözünürlük aralığı 950 °C’de % 15 mol olarak elde edilmiştir. Literatürde Co-ZnO sistemi için en geniş çözünürlük sınırı % 16 mol [55] ve % 36 mol [64] olarak belirlenmiştir. Bu farklılıkların sentez yöntemi ve sentez esnasında ki hazırlık aşamalarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Heterojen katı karışım bölgelerinde $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ile Co_3O_4 fazları (I+II) bir arada

bulunmaktadır. Gözlenen ikinci faz olarak Co_3O_4 varlığı, XRD paket programı verileri (Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı) ile karşılaştırılarak belirlenmiştir [83]. Ayrıca belirlenen fazın, Co_3O_4 fazı olduğu literatür bilgisi ile de uyumludur [53-55, 68].

950 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış saf ZnO ve 950 °C’de sentezlenmiş Co katkılı ZnO örneklerine ait XRD toz desenlerinden bazıları şekil 4. 9’da görülmektedir. Ölçülen diğer bazı XRD toz desenleri ve verileri tezin ekler bölümünde verilmiştir. Co-ZnO sisteminde ki diğer *I* fazlarının XRD desenlerinin şekil 4. 9’da verilen XRD toz desenleri ile benzer olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4. 9. Co-ZnO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO, b. % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol Co Katkılanmış ZnO

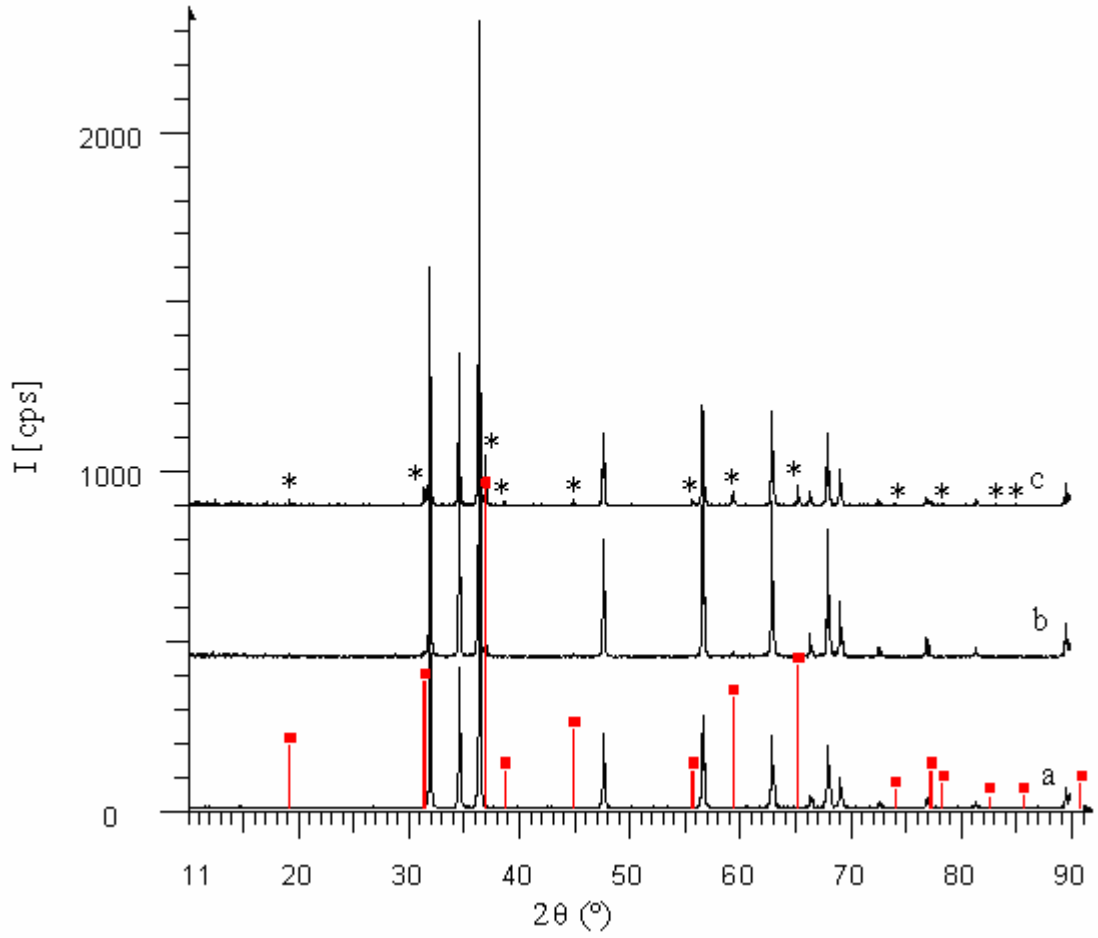
Tablo 4. 6. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.772	31.772	2.8142	2.8142	62.7
2	0	0	2	34.426	34.426	2.6030	2.6030	44.5
3	1	0	1	36.258	36.258	2.4756	2.4756	100
4	1	0	2	47.545	47.545	1.9109	1.9109	20.8
5	1	1	0	56.603	56.603	1.6247	1.6247	34.3
6	1	0	3	62.865	62.865	1.4771	1.4771	24.8
7	2	0	0	66.385	66.385	1.4071	1.4071	4.4
8	1	1	2	67.957	67.957	1.3783	1.3783	2.8
9	2	0	1	69.095	69.096	1.3583	1.3583	10.6
10	0	0	4	72.576	72.576	1.3015	1.3015	2.3
11	2	0	2	76.971	76.971	1.2378	1.2378	3.1
12	1	0	4	81.397	81.397	1.1813	1.1813	2.2
13	2	0	3	89.627	89.626	1.0929	1.0929	5.4

Tablo 4. 7. 950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Co Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

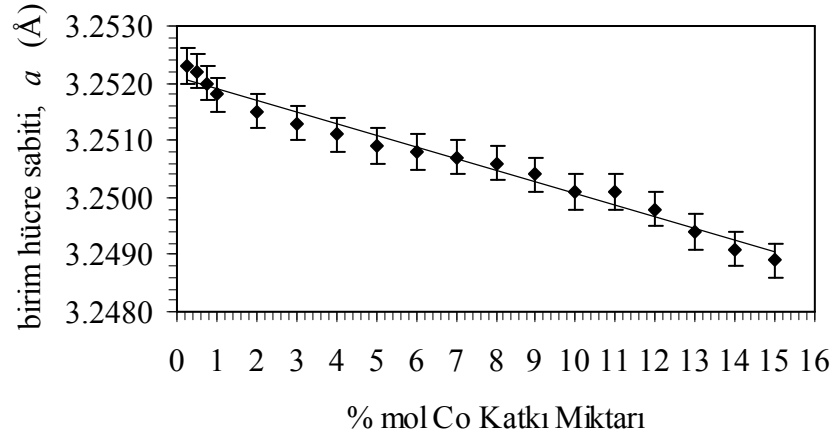
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.773	31.772	2.8141	2.8141	61.1
2	0	0	2	34.441	34.441	2.6019	2.6019	42.5
3	1	0	1	36.262	36.258	2.4753	2.4755	100
4	1	0	2	47.557	47.556	1.9105	1.9105	20.6
5	1	1	0	56.603	56.603	1.6247	1.6247	29.4
6	1	0	3	62.888	62.887	1.4766	1.4767	24.5
7	2	0	0	66.386	66.385	1.4071	1.4071	3.4
8	1	1	2	67.972	67.971	1.3781	1.3781	19.7
9	2	0	1	69.099	69.096	1.3583	1.3581	11.4
10	0	0	4	72.622	72.562	1.3008	1.3009	1.2
11	2	0	2	76.982	76.981	1.2377	1.2377	2.9
12	1	0	4	81.433	81.431	1.1809	1.1811	1.4
13	2	0	3	89.647	89.644	1.0928	1.0931	4.5

(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklere ait XRD desenleri şekil 4. 10’ da görülmektedir. Co-ZnO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de benzerdir.

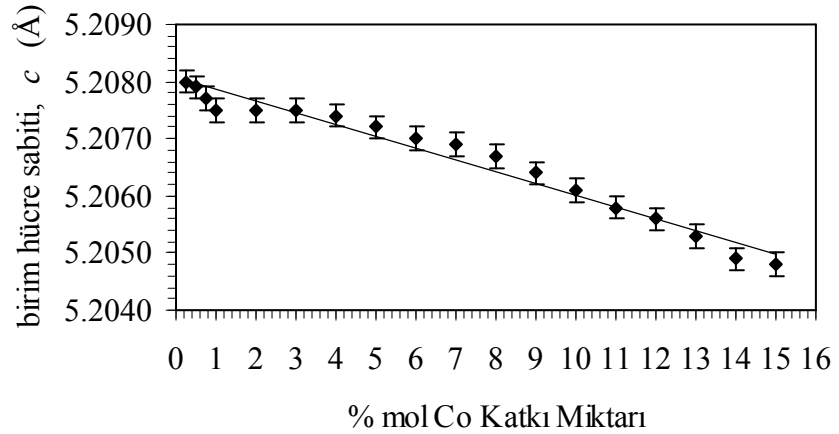


Şekil 4. 10. Co Katkılanmış ZnO sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
 a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 5 mol Co Katkılanmış ZnO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Co Katkılanmış ZnO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
 (*, II: Co₃O₄ Fazı PDF-09-0418)

Şekil 4. 11 ve şekil 4. 12’de verilen verilen grafiklerde ZnO içine katılanan % mol Co miktarı arttıkça birim hücre sabitleri *a* ve *c*’de azalma olduğu görülmektedir. Literatür bilgileri ışığında, ZnO içerisine katılanan kobaltın katı hal reaksiyonları esnasında hekzagonal kristal örgüsüne Co²⁺ veya Co³⁺ katyonları şeklinde girebilecekleri, örgüdeki Zn²⁺ katyonları ile yer değiştirerek örgü noktalarına yerleşmiş olabilecekleri sonucuna varıldı. Öngörülen yer değiştirme mekanizması aynı zamanda iyonik yarıçaplardan dolayı birim hücre sabitlerinde artan katkı konsantrasyonuyla düşmeye neden olabileceği şeklinde yorumlandı. Literatürden edinilen iyonik yarıçaplarla ilgili verilerin yukarıda yapılan yorumlamaları destekler nitelikte oldukları anlaşıldı.



Şekil 4. 11. 950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol Co Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi



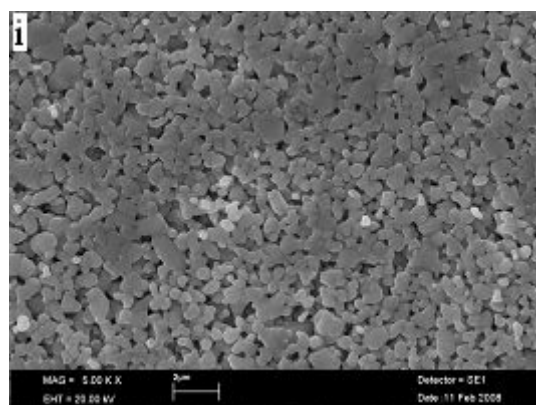
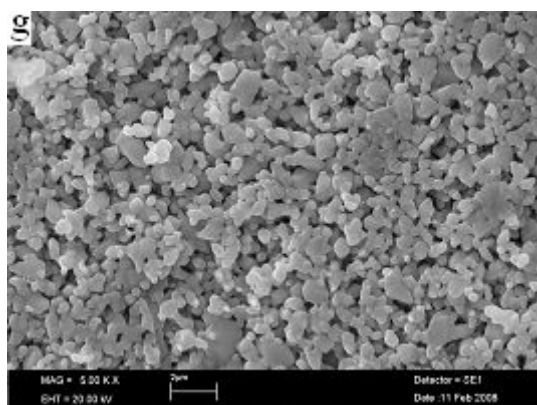
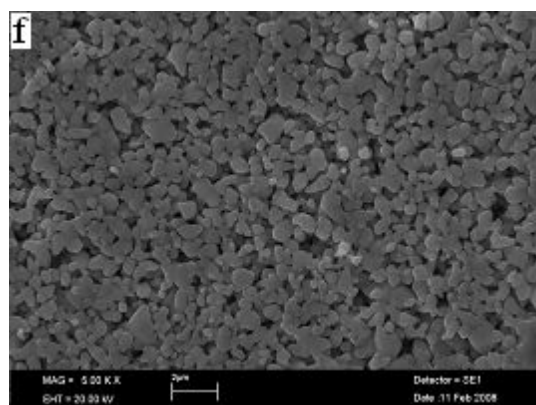
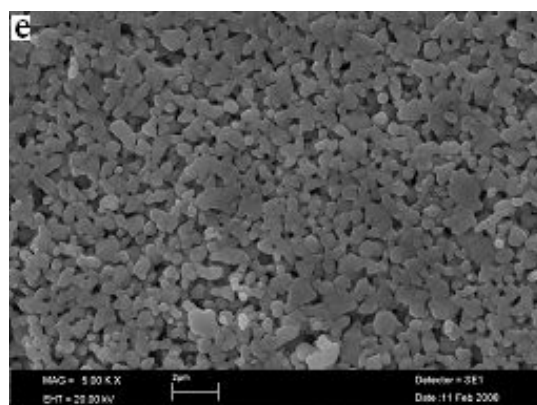
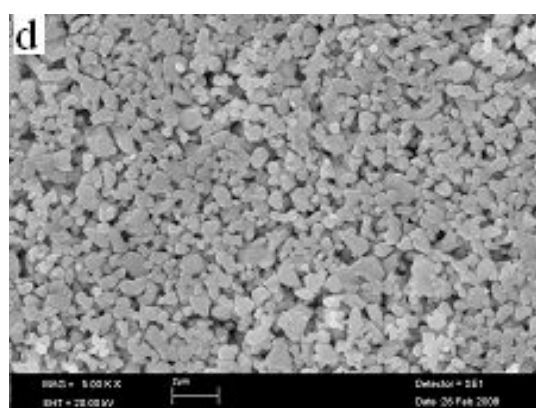
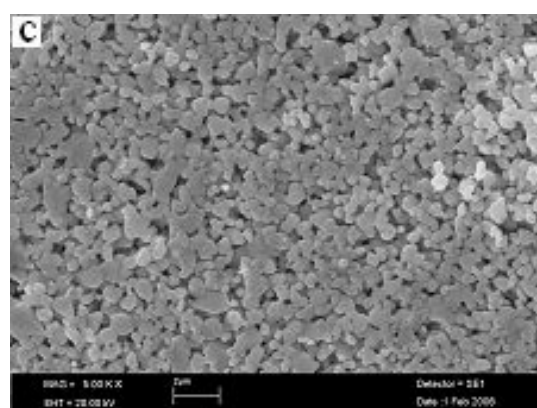
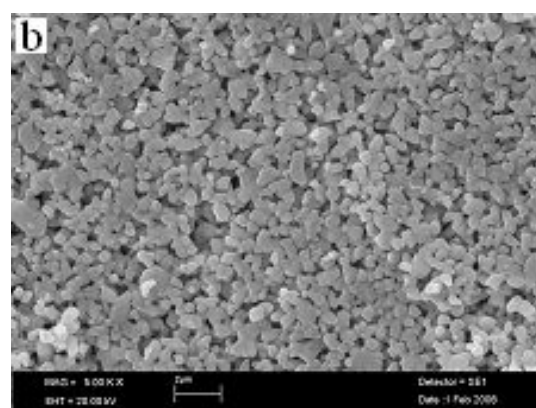
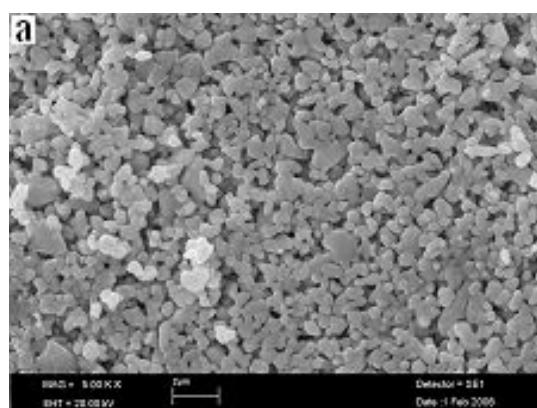
Şekil 4. 12. 950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti c ’nin % mol Co Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

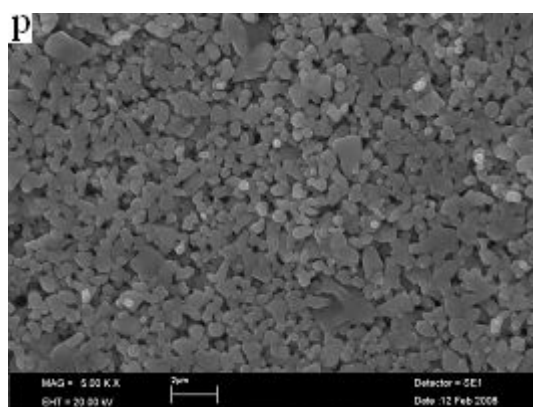
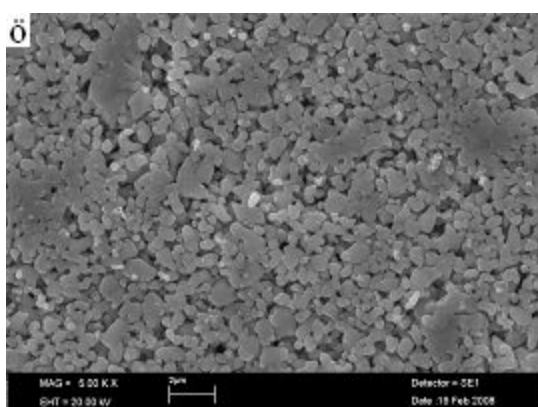
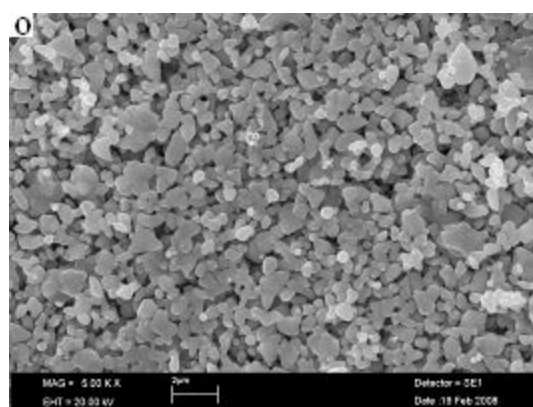
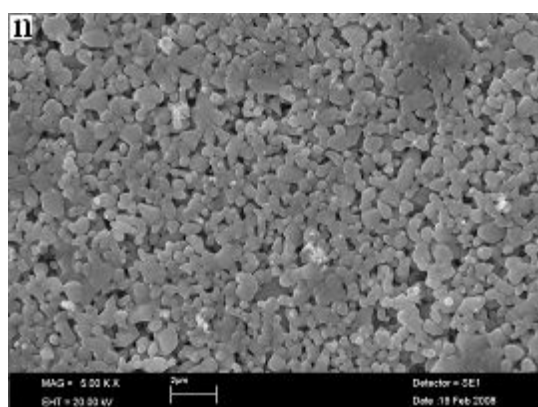
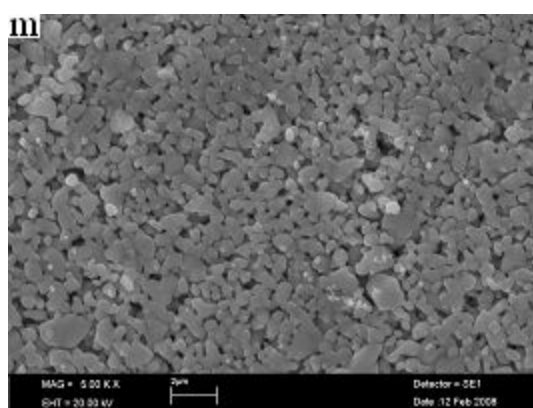
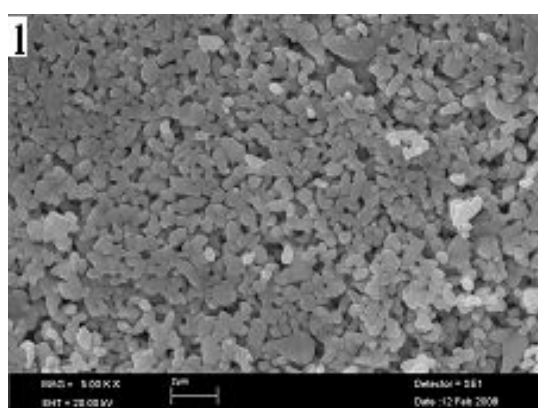
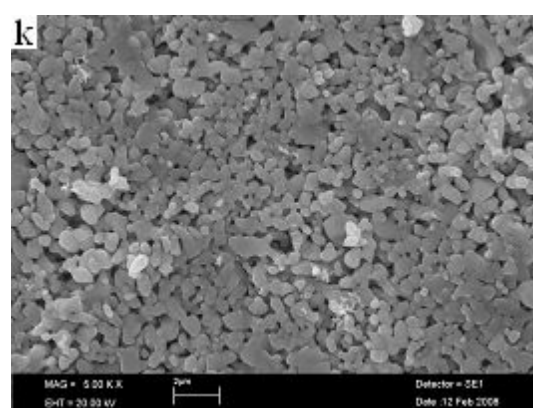
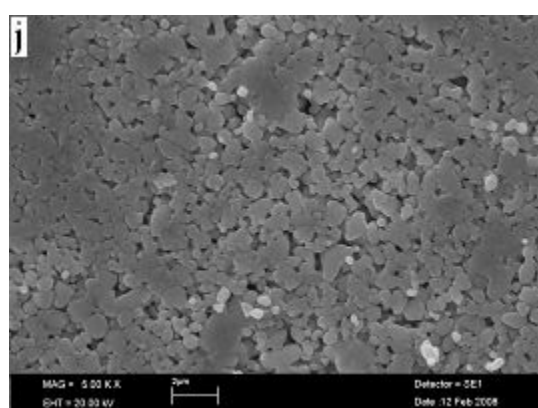
Literatürde Co^{2+} , Co^{3+} ve Zn^{2+} katyonları için iyonik yarıçaplar 0.72, 0.63 ve 0.74 Å olarak verilmektedir [87]. Diğer taraftan, daha önce verilen faz tablosundan da (tablo 4. 5) görülebileceği gibi toz Co toz ZnO arasında oluşan katı hal reaksiyonlarının ve bahsedilen yer değiştirme mekanizmasının gerçekleşebilmesi için yüksek ısı işlem sıcaklıkları ve reaksiyon süreleri gerekmektedir. Bu durum düşük reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyona giren taneciklerin yeterli olmayan düşük difüzyon hızlarına sahip olabileceklerine işaret etmektedir. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında (özellikle 700 °C ve daha düşük ısı işlem sıcaklıkları) tek fazlı aralığın dar olmasının, reaksiyon sıcaklığı arttığında tek faz aralığının daha da genişlemesinin tanecik difüzyon hızlarının

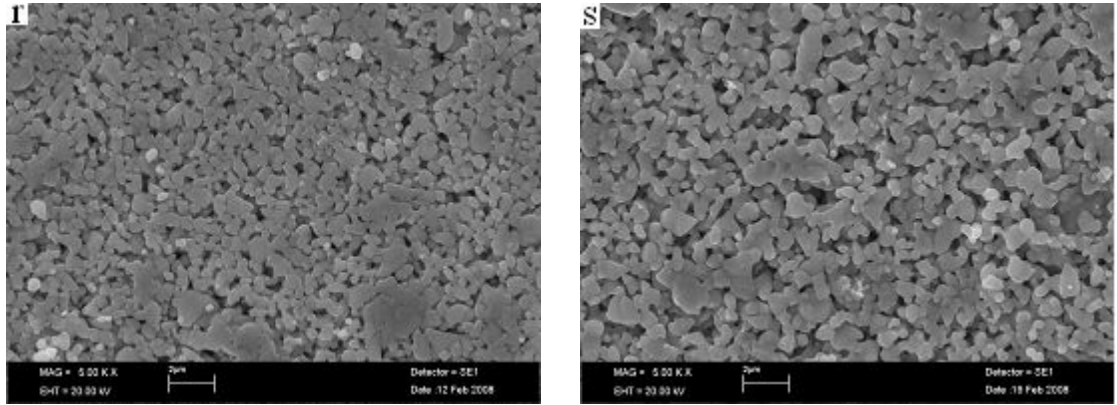
artışından kaynaklandığı sonucuna varıldı. Literatür bilgileri doğrultusunda tabloda görülen tek fazlı örnekler için bileşiğin formülü: $Zn_{1-x}Co_xO$ olarak öngörüldü. x değeri örgüye yerleşen kobalt katyonlarının miktarını göstermektedir. Buna göre; Co-ZnO ikili sisteminde hekzagonal birim hücre tipinde (ZnO tipinde) kristallenen x değerinin; 950°C reaksiyon sıcaklığı için $0.0025 \leq x \leq 0.15$ olduğu stokiyometrik katkı aralığında homojen bir katı karışım (katı çözelti, tek faz) oluşmaktadır. Isıl işlem sıcaklığının düşük olması Co'nın ZnO içerisinde ki çözünürlüğünü azaltmaktadır. İncelenen ikili sistemde en yüksek çözünürlük (limit çözünürlük) 950 °C'de $x= 0.15$ olarak gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının düşmesi veya katkı konsantrasyonunun artırılması $Zn_{1-x}Co_xO$ hekzagonal tipi katı çözeltiden ve Co_3O_4 bileşiğinden oluşan heterojen katı karışım (çok fazlı) aralıkların oluşumuna yol açmaktadır. Diğer taraftan şekil 4. 11 ve 4. 12'de görülen birim hücre sabitlerinin % mol Co miktarı ile yavaşça düşmesi (düşük şiddette azalma) hekzagonal kristal örgüsünde Zn^{2+} örgü noktalarına yerleşen Co katyonlarının büyük bir olasılıkla Co^{2+} katyonları olarak yerleşebileceklerine işaret etmektedir. Çünkü kobalt iyonları 3+ yükseltgenme basamağına sahip katyonlar olarak örgüye yerleşmeleri durumunda daha şiddetli düşme şeklinde gözlenmesi gerekirdi. Bu yüzden deneysel bulgular kobalt atomlarının Co^{2+} katyonları halinde yerleşme ihtimalinin Co^{3+} iyonuna göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.

4. 2. 1. b. SEM Ölçüm Sonuçları

950 °C'de sentezlenen Co katkılanmış ZnO I fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. Co katkılanmış ZnO hekzagonal tipi tek fazlı örneklerine ait SEM görüntüleri şekil 4. 13'de görülmektedir. Görüntülerden taneciklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldü. Boyut skalasından da anlaşıldığı gibi ortalama tanecik boyutlarının $\sim 1- 1.5 \mu m$ civarında olduğu belirlendi. Katkılanan Co miktarında ki artışın tanecik boyutunu fazla etkilemediği görüldü. Ölçülen mikroyapılardan, tanecikler arasında düzgün grainlerin (grain bağlarının) oluşmadığı, taneciklerin gelişigüzel kümeleştikleri ve buna bağlı olarak da tanecikler arasında zayıf çekim etkilerinin (agregasyon çekim etkisi) var olabilecekleri sonuçlarına varıldı. İkili sistemde ki tek fazlı örneklerin SEM görüntüleri benzer olduğu için Co-ZnO ikili sisteminde ki tek fazlı örneklerin birbirine çok yakın benzer mikroyapısal özelliklere sahip oldukları bulguları.







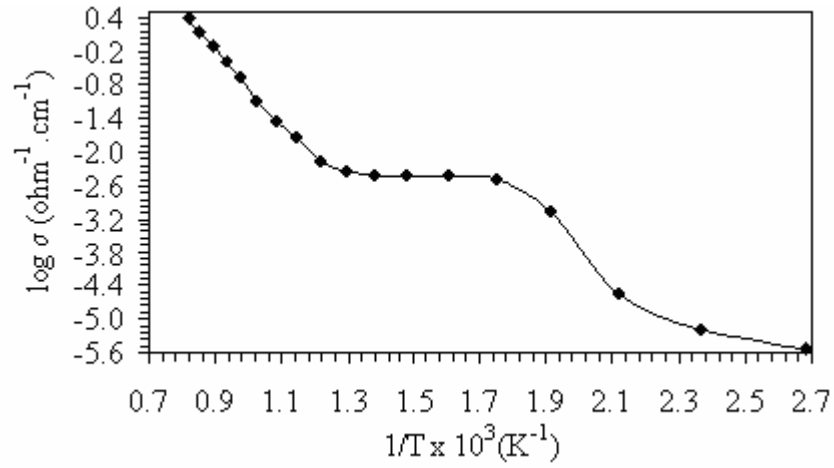
Şekil 4. 13. 950 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50 ve (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2, (f) % 3, (g) % 4, (i) % 5, (j) % 6, (k) % 7, (l) % 8, (m) % 9, (n) % 10, (o) % 11, (ö) % 12, (p) % 13, (r) % 14 ve (s) % 15 mol Co Katkılanmış ZnO *I* Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 2. 1. c. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

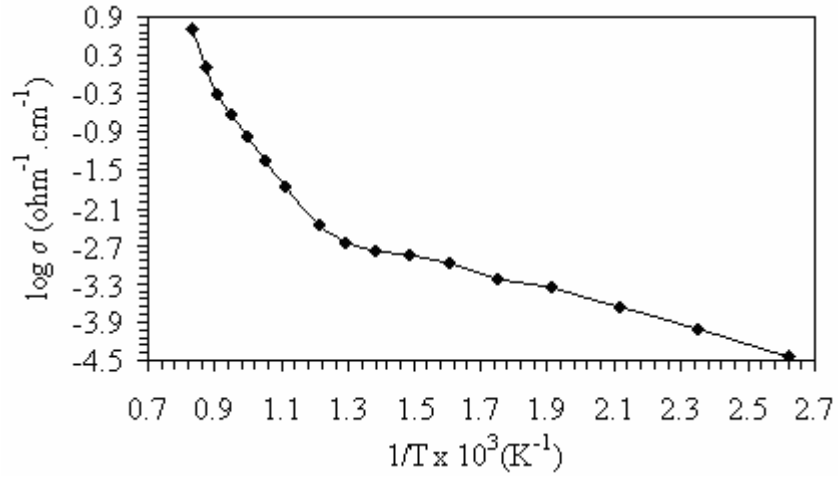
950 °C’de sentezlenen Co katkılı ZnO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler şekil 4. 14, 4. 15 ve 4. 16’da verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 8. Co Katkılı ZnO *I* Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

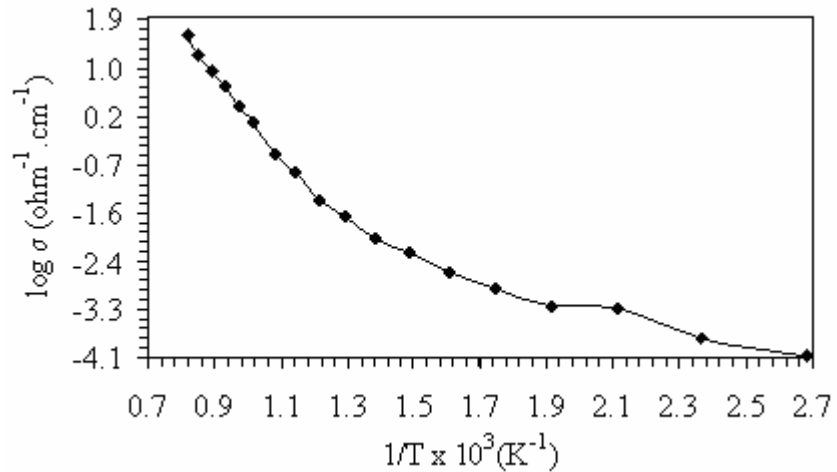
% mol	İletkenlik Değerleri (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	100 °C	500 °C	950°C
0.25	6.8 x 10 ⁻⁶	3.3 x 10 ⁻⁶	2.5
5	3.8 x 10 ⁻⁶	2.3 x 10 ⁻⁶	5
15	8.91 x 10 ⁻⁶	0.02	37



Şekil 4. 14. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

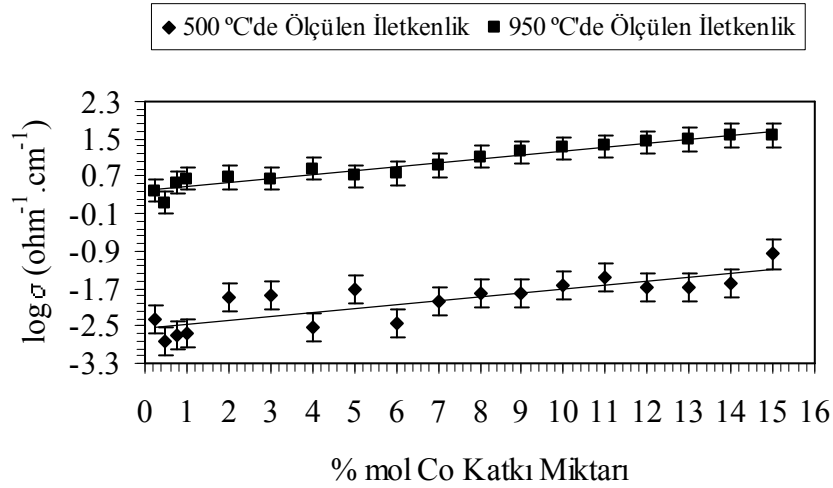


Şekil 4. 15. 950 °C’de Sentezlenmiş % 5 mol Co Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



Şekil 4. 16. 950 °C’de Sentezlenmiş % 15 mol Co Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

ZnO içine katkılanan % mol Co katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 17'de verilmektedir ve katkılanan Co miktarı arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. Sato ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada belirtildiği gibi Co gibi geçiş metali katkılanmış ZnO örneklerinde geçiş metallerinin d orbitalleri tetrahedral kristal alanı etkisiyle e_g ve t_{2g} orbitalleri olarak yarılırlar. t_{2g} orbitalleri değerlik bandının p orbitalleriyle hibritleşerek düşük enerjili bağ yapan ve yüksek enerjili bağa karşı orbitalleri oluşur. Bağa karşı orbitallerin enerjileri iletim bandının hemen altındadır ve bu orbitallerde hareketli elektronlar bulunmaktadır (şekil 2. 17). Isısal olarak uyarılan elektronlar sıçrama yaparak iletim bandına rahatlıkla geçiş yapabilirler ve bu şekilde iletkenliğin artmasına sebep olurlar. Burada gerçekleşen iletkenlik mekanizması sıçrama (hopping) mekanizmasıdır [69].



Şekil 4. 17. 950 °C'de Sentezlenmiş Co-ZnO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

4. 2. 2. Ni-ZnO Sistemi

4. 2. 2. a. XRD Ölçüm Sonuçları

XRD ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, Ni-ZnO ikili sisteminde ısıtma işlemleri sonrasında elde edilen tekli ve çoklu faz bölgeleri aşağıdaki tabloda toplu olarak görülmektedir. Tekli faz bölgeleri (aralıkları) için I sembolü, çoklu faz bölgeleri için I+II sembolleri kullanılmıştır.

Tablo 4. 9. Ni-ZnO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$)
Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

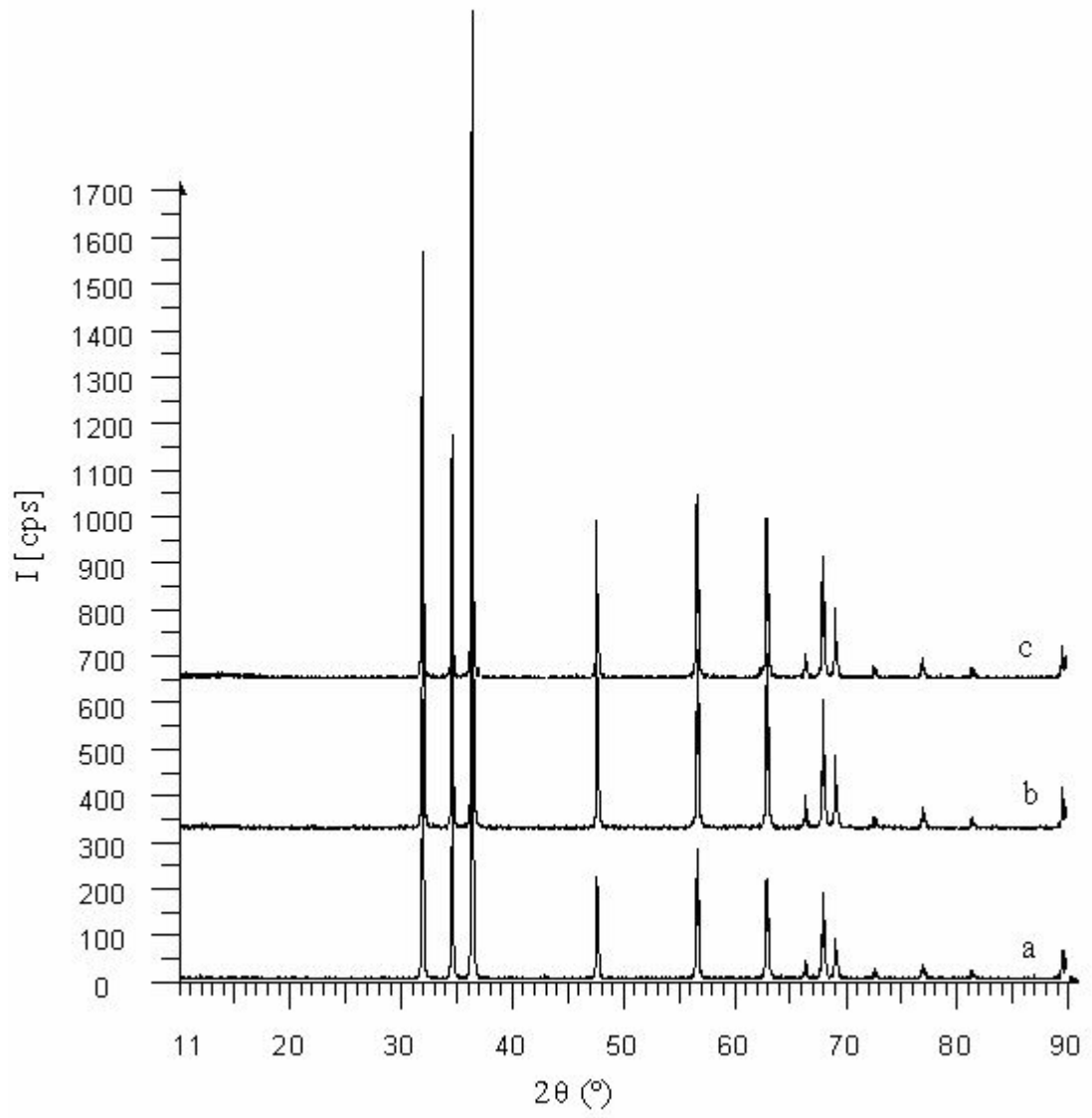
mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
1200	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II

I: $Zn_{1-x}Ni_xO$ (hekzagonal katı çözelti)

II: NiO (Kübik kristal sistemi) [83]

Tabloda görüldüğü gibi uygulanan düşük ısıtma işlem sıcaklıklarında metalik nikelin saf ZnO içindeki çözünürlüğü düşüktür, buna karşın uygulanan ısıtma işlem sıcaklığının artışı ile çözünürlükte de artış meydana gelmektedir. Ni katkılanmış ZnO sisteminde en geniş çözünürlük aralığı 1200 °C'de % 0.25- 3 mol Co aralığı olarak gözlemlendi. Çözünürlük sınırı literatür ile de uyum içindedir [65, 66, 72]. Heterojen katı karışım bölgelerinde $Zn_{1-x}Ni_xO$ ile NiO fazları (I+II) bir arada bulunmaktadır. Gözlenen ikinci faz olarak NiO varlığı, XRD paket programı verileri (Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı) ile karşılaştırılarak belirlendi [83]. Ayrıca belirlenen fazın NiO fazı olduğu literatür bilgileriyle de doğrulandı [64, 88, 89].

950 °C'de ısıtma işlemi uygulanmış saf ZnO ve 1200 °C'de sentezlenmiş Ni katkılı ZnO örneklerine ait XRD toz desenlerinden bazıları şekil 4. 18'de görülmektedir. Ni-ZnO sisteminde üretilen diğer tek fazlı örneklerle ait XRD desenlerinin şekil 4. 18'de verilen XRD toz desenlerine çok yakın benzer oldukları gözlemlendi. İkili sisteme ait diğer XRD toz desenlerinden bazıları tezin ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4. 18. Ni-ZnO İkili Sisteminde 1200 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO

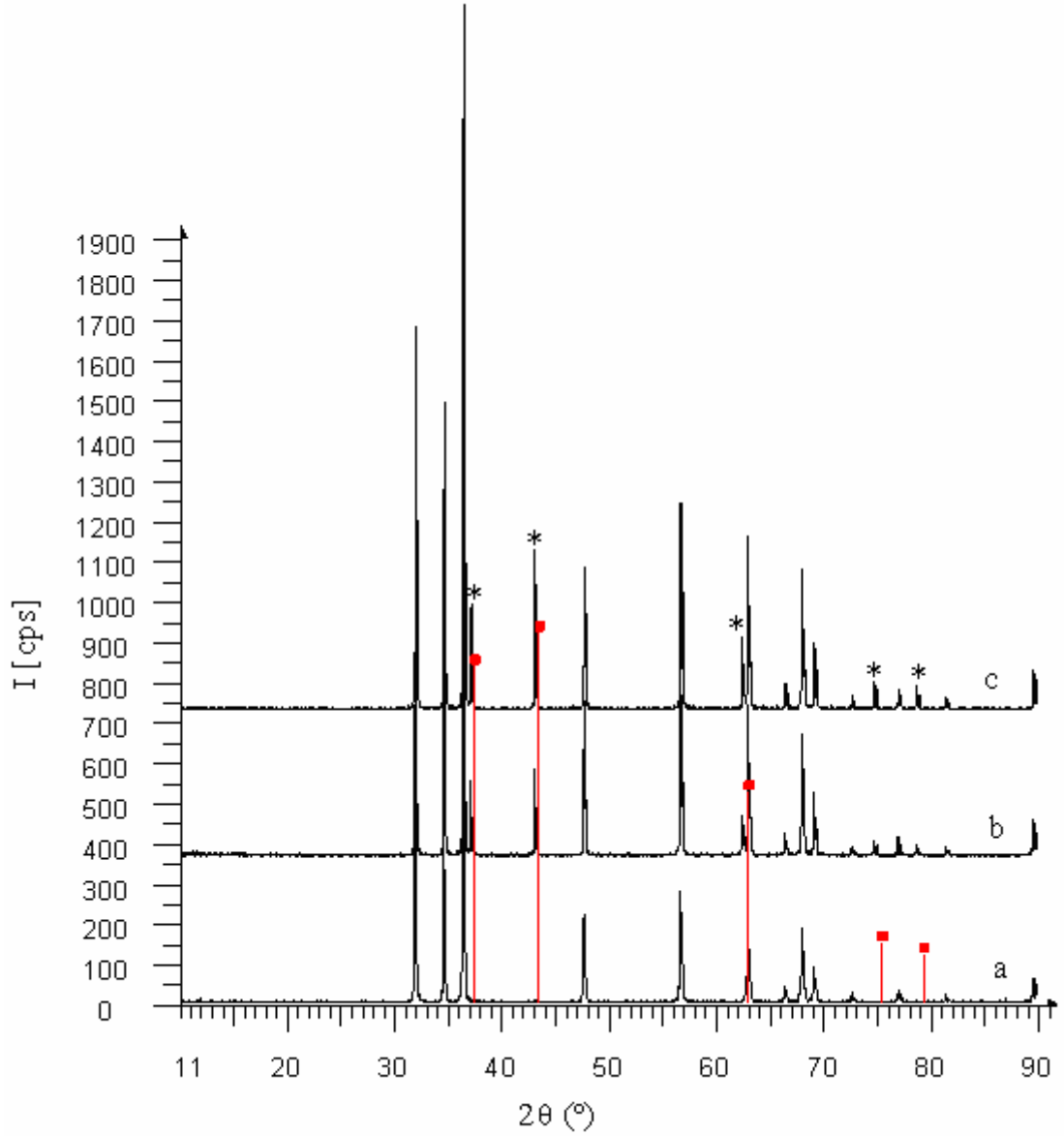
Tablo 4. 10. 1200 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.757	31.757	2.8154	2.8155	59.2
2	0	0	2	34.457	34.452	2.6008	2.6011	44.1
3	1	0	1	36.257	36.251	2.4757	2.4761	100
4	1	0	2	47.558	47.554	1.9104	1.9106	22.5
5	1	1	0	56.572	56.573	1.6255	1.6256	29.3
6	1	0	3	62.894	62.894	1.4765	1.4765	23.9
7	2	0	0	66.354	66.349	1.4076	1.4077	4.2
8	1	1	2	67.946	67.946	1.3785	1.3788	20.8
9	2	0	1	69.064	69.064	1.3589	1.3589	9.6
10	0	0	4	72.639	72.638	1.3006	1.3006	1.6
11	2	0	2	76.951	76.952	1.2381	1.2381	2.1
12	1	0	4	81.449	81.449	1.1807	1.1807	2
13	2	0	3	89.622	89.626	1.0929	1.0929	4.3

Tablo 4. 11. 1200 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.751	31.751	2.8159	2.8159	63
2	0	0	2	34.457	34.451	2.6007	2.6012	45.9
3	1	0	1	36.245	36.245	2.4765	2.4765	100
4	1	0	2	47.549	47.549	1.9108	1.9107	20.1
5	1	1	0	56.563	56.562	1.6258	1.6258	27.8
6	1	0	3	62.889	62.889	1.4766	1.4766	23.4
7	2	0	0	66.336	66.336	1.4079	1.4079	3.7
8	1	1	2	67.936	67.936	1.3787	1.3787	20.9
9	2	0	1	69.052	69.052	1.3591	1.3591	10.1
10	0	0	4	72.635	72.636	1.3006	1.3006	1.6
11	2	0	2	76.939	76.939	1.2382	1.2382	3.5
12	1	0	4	81.443	81.443	1.1807	1.1807	1
13	2	0	3	89.613	89.613	1.0931	1.0931	5.2

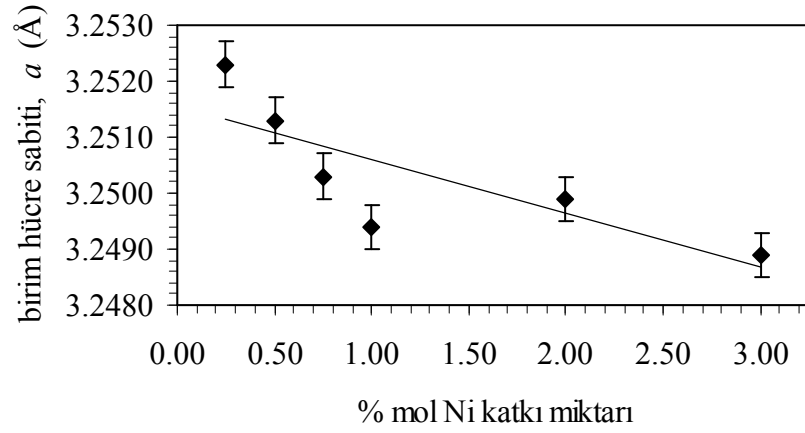
(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklere ait XRD desenleri şekil 4. 19’da görülmektedir. Ni-ZnO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de benzerdir.



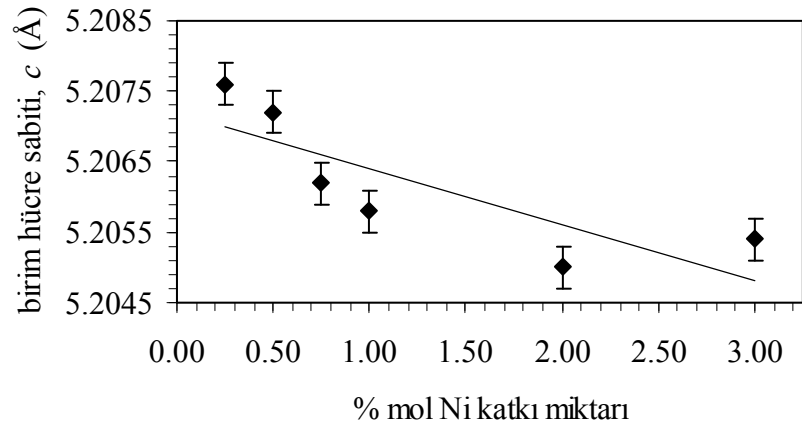
Şekil 4. 19. Ni Katkılanmış ZnO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 10 mol Ni Katkılanmış ZnO (1200 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Ni Katkılanmış ZnO (1200 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
(*, II: NiO Fazı PDF-04-0835)

Şekil 4. 20 ve şekil 4. 21’de verilen grafiklerde ZnO içine katılanan % mol Ni miktarı arttıkça birim hücre sabitleri a ve C' ’de azalma olduğu görülmektedir. Literatürden edinilen bilgiler ışığında ZnO içine katılanan nikelin hekzagoanl kristal örgüsüne Ni^{2+} katyonu olarak gireceği ve örgüdeki Zn^{2+} katyonu ile yer değiştirmiş olabileceği yorumu yapıldı. Ni^{2+} katyonunun iyonik yarıçapı 0.69 Å iken Zn^{2+} katyonunun ki

0.74Å'dur [87]. ZnO kristal örgüsüne giren nikel katyonunun iyonik yarıçapı kristal örgüde bulunan çinko katyonunun iyonik yarıçapından küçük olduğu için birim hücre sabitlerinde azalma olmuştur. Birim hücre sabitlerinde ki değişimin literatür bilgileriyle de uyumlu olduğu görüldü [92]. Ayrıca yine literatür bilgileri doğrultusunda nikel katkılanmış ZnO ikili sisteminde elde edilen bileşiğin $Zn_{1-x}Ni_xO$ formülüne sahip olduğu ve hekzagonal tipinde katı çözelti olduğu gözlemlendi. Elde edilen hekzagonal tipi katı çözeltinin oluşabildiği en geniş stokiometrik aralık 1200 °C ısıtma işlem sıcaklığı için $0.0025 \leq x \leq 0.03$ olarak gözlemlendi.



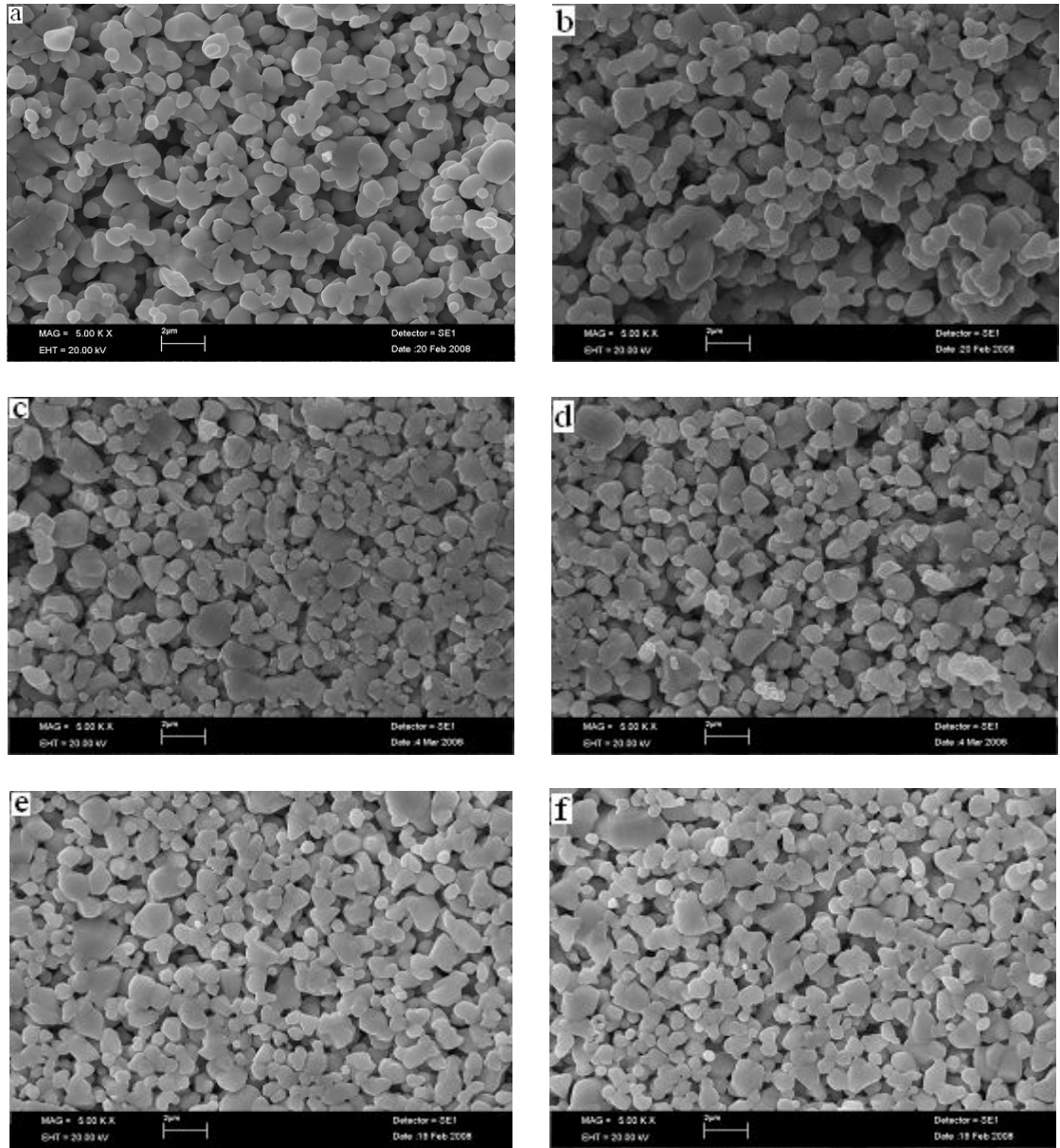
Şekil 4. 20. 1200 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a 'nın % mol Ni Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi



Şekil 4. 21. 1200 °C'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti c 'nin % mol Ni Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 2. 2. b. SEM Ölçüm Sonuçları

1200 °C’de sentezlenen Ni katkılanmış ZnO tek fazlı toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM yüzey ölçümleri yapıldı. Ni katkılanmış ZnO tek fazlı örneklerine ait SEM yüzey görüntüleri şekil 4. 22’de görülmektedir. Görüntülerde taneciklerin neredeyse homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldü. SEM yüzey görüntülerinden tanecik sınırlarının (grain boundaries) oluşumu gözlenmedi.



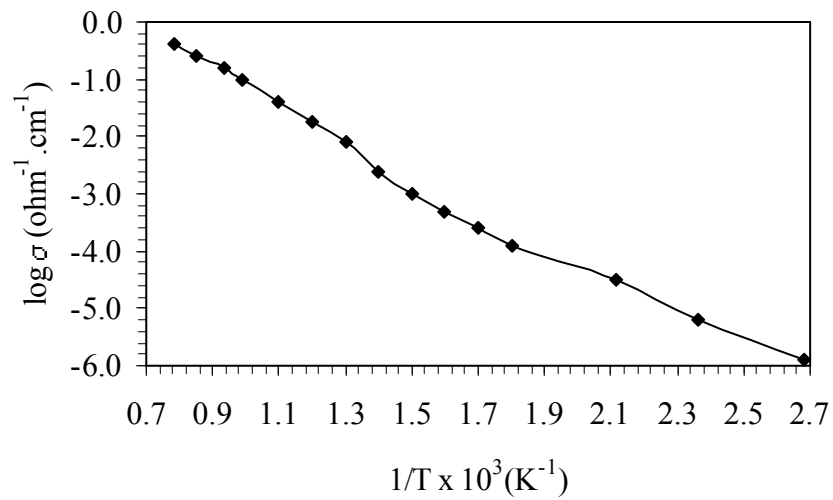
Şekil 4. 22. 1200 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50 ve (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO / Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 2. 2. c. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

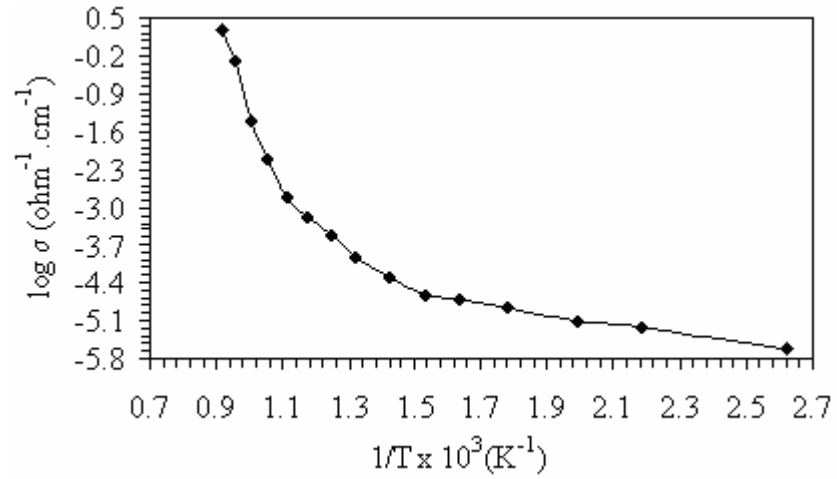
1200 °C’de sentezlenen Ni katkılı ZnO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler şekil 4. 23, 4. 24 ve 4. 25’de verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir. Sıcaklık artışıyla ZnO’de yapısal kusurlar oluşur ve bu yapısal kusurlar birer donör gibi davranırlar. Yük taşıyıcıları bu donörler arasında sıçrama yaparak iletkenliğe katkıda bulunurlar [62]. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 12. Ni Katkılı ZnO *I* Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

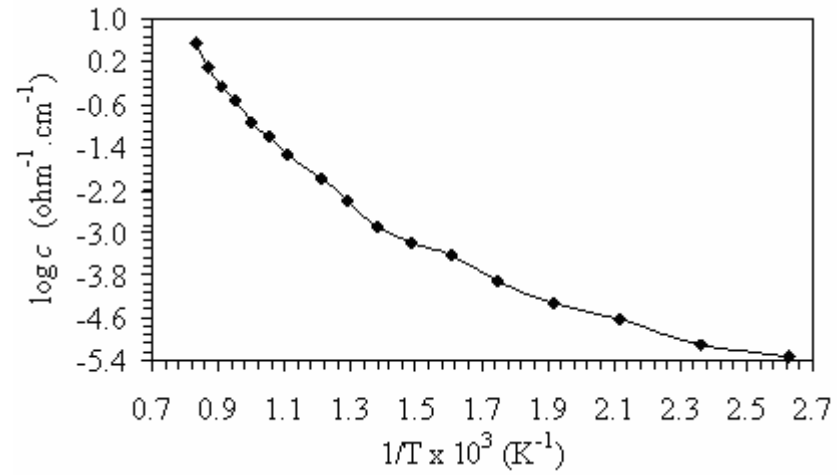
% mol	İletkenlik Değerleri (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	100 °C	500 °C	950°C
0.25	1.3 x 10 ⁻⁶	7.9 x 10 ⁻³	0.4
1	2.5 x 10 ⁻⁶	3.2 x 10 ⁻⁴	2.1
3	4.8 x 10 ⁻⁶	3.9 x 10 ⁻³	3.6



Şekil 4. 23. 1200 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Ni Katkılı ZnO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

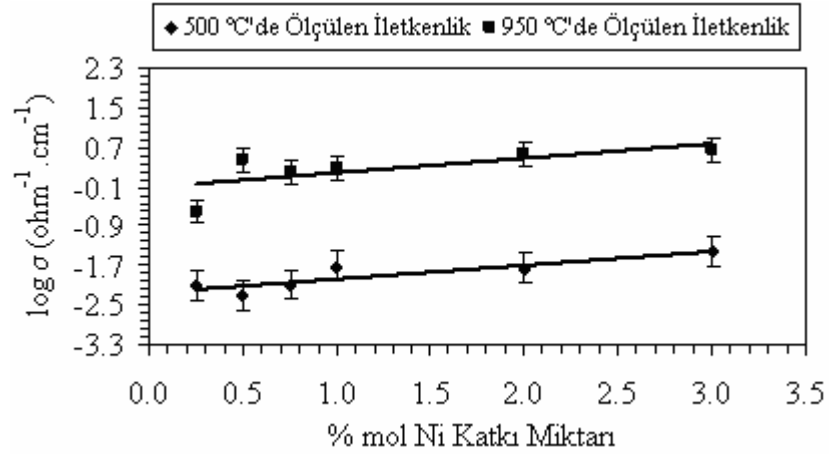


Şekil 4. 24. 1200 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Ni Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



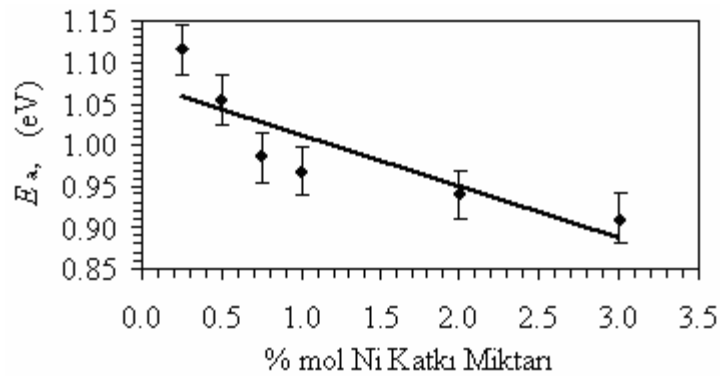
Şekil 4. 25. 1200 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Ni Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

ZnO içine katkılanan % mol Ni katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 26’da verilmektedir ve katkılanan Ni miktarı arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. Sonucun literatür ile uyumlu olduğu görüldü [69, 71].



Şekil 4. 26. 1200 °C'de Sentezlenmiş Ni-ZnO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de hesaplandı. Katkılı yarıiletkenlerde sıçrama iletkenliği katkılama konsantrasyonuna ve ölçüm sıcaklığına bağlıdır. Geçiş metali katkılanmış ZnO gibi katkılı bir yarıiletken için düşük sıcaklıklarda elektronların çoğu donörler tarafından tekrar tutulurlar ve elektronlar donörler arasında sıçrama yaparak iletkenliğe katkıda bulunurlar. Yüksek sıcaklıklarda ise oluşan yapısal kusurların iletkenliği artırıcı etki yaptığı belirtilmiştir. E_a , yük taşıyıcılarının donörler veya donör gibi davranan yapısal kusur konumları arasında sıçrama yaparak hareket etmesi için gereken enerjidir [95]. Bu nedenle aktivasyon enerjisi değeri arttıkça yük taşıyıcılarının hareketi zorlaşır ve elektriksel iletkenlik azalır. Ni katkı miktarına karşılık E_a değerleri grafik halinde şekil 4. 27'de görülmektedir. Katkı ile E_a değeri azalır ve iletkenlik artar.



Şekil 4. 27. 1200 °C'de Sentezlenmiş Ni-ZnO Sisteminde I Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi

4. 2. 3. Cu-ZnO Sistemi

4. 2. 3. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Cu-ZnO ikili sisteminde, yapılan XRD ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen tekli ve çoklu faz bölgeleri aşağıdaki tabloda toplu olarak görülmektedir. Tekli faz bölgeleri (aralıkları) için *I* sembolü, çoklu faz bölgeleri için I+II sembolleri kullanılmıştır.

Tablo 4. 13. Cu-ZnO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

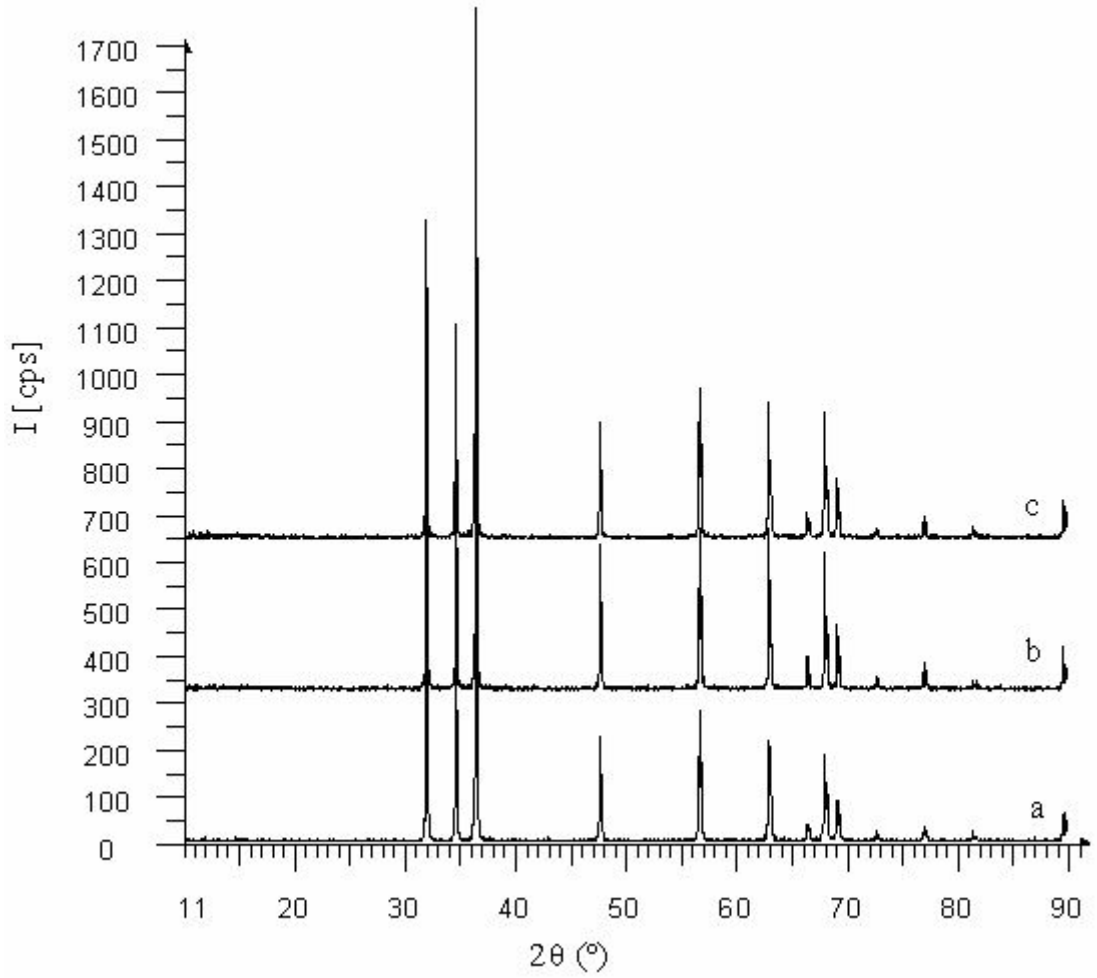
mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
1000	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II

I: $Zn_{1-x}Cu_xO$ (hekzagonal katı çözelti) II: CuO (monoklinik kristal sistemi) [83]

Tabloda görüldüğü gibi uygulanan düşük ısı işlem sıcaklıklarında metalik bakırın saf ZnO içindeki çözünürlük limiti düşüktür, buna karşın uygulanan ısı işlem sıcaklığının artışı ile çözünürlük sınırında da bir artış meydana gelmektedir. Cu katkılanmış ZnO sisteminde en geniş çözünürlük aralığı 1000 °C'de % 0.25- 5 mol olarak gözlemlendi. Çözünürlük sınırının literatürde tam olarak tespit edilmediği görüldü [59]. Heterojen katı karışım bölgelerinde $Zn_{1-x}Cu_xO$ ile CuO fazları (I+II) bir arada bulunmaktadır. Gözlenen ikinci faz olarak CuO varlığı, XRD paket programı verileri (Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı) ile karşılaştırılarak belirlendi [83]. Literatürde, farklı sentez ve hazırlık aşamalarından kaynaklı olarak ikinci faz olarak metalik Cu varlığından da bahsedilmektedir [59].

950 °C'de ısı işlem uygulanmış saf ZnO ve 1200 °C'de sentezlenmiş Cu katkılı ZnO örneklerine ait XRD toz desenlerinden bazıları şekil 4. 28'de görülmektedir. Cu-ZnO sisteminde üretilen diğer tek fazlı örneklerle ait XRD desenlerinin şekil 4. 28'de verilen

XRD toz desenlerine çok yakın benzer oldukları gözlemlendi. İkili sisteme ait diğer XRD toz desenlerinden bazıları tezin ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4. 28. Cu-ZnO İkili Sisteminde 1000 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 4 mol Cu Katkılanmış ZnO, c. % 5 mol Cu Katkılanmış ZnO

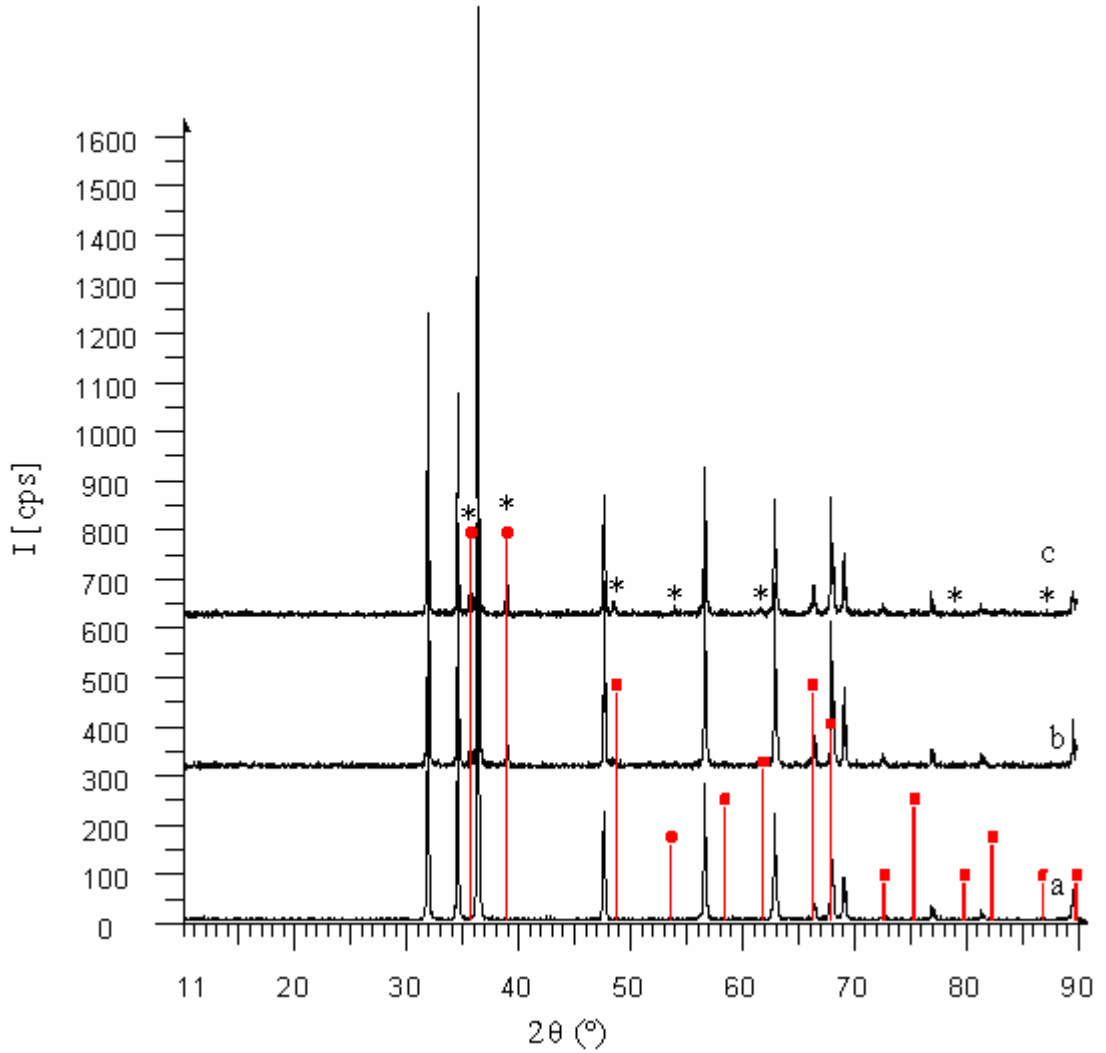
Tablo 4. 14. 1000 °C’de Sentezlenmiş % 4 mol Cu Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.762	31.766	2.8151	2.8148	62.8
2	0	0	2	34.446	34.446	2.6016	2.6016	40.1
3	1	0	1	36.258	36.257	2.4756	2.4757	100
4	1	0	2	47.556	47.556	1.9105	1.9105	26.3
5	1	1	0	56.601	56.591	1.6248	1.6251	29
6	1	0	3	62.998	62.891	1.4764	1.4766	29.3
7	2	0	0	66.367	66.369	1.4074	1.4073	5.8
8	1	1	2	67.957	67.958	1.3783	1.3783	24.7
9	2	0	1	69.082	69.084	1.3586	1.3585	12
10	0	0	4	72.623	72.624	1.3008	1.3008	2.4
11	2	0	2	76.966	76.968	1.2379	1.2378	4.9
12	1	0	4	81.438	81.439	1.1808	1.1808	1.6
13	2	0	3	89.636	89.638	1.0928	1.0928	6.3

Tablo 4. 15. 1000 °C’de Sentezlenmiş % 5 mol Cu Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.773	31.772	2.8141	2.8141	61.1
2	0	0	2	34.441	34.441	2.6019	2.6019	42.5
3	1	0	1	36.262	36.258	2.4753	2.4755	100
4	1	0	2	47.557	47.556	1.9105	1.9105	20.6
5	1	1	0	56.603	56.603	1.6247	1.6247	29.4
6	1	0	3	62.888	62.887	1.4766	1.4767	24.5
7	2	0	0	66.386	66.385	1.4071	1.4071	3.4
8	1	1	2	67.972	67.971	1.3781	1.3781	19.7
9	2	0	1	69.099	69.096	1.3583	1.3581	11.4
10	0	0	4	72.622	72.562	1.3008	1.3009	1.2
11	2	0	2	76.982	76.981	1.2377	1.2377	2.9
12	1	0	4	81.433	81.431	1.1809	1.1811	1.4
13	2	0	3	89.647	89.644	1.0928	1.0931	4.5

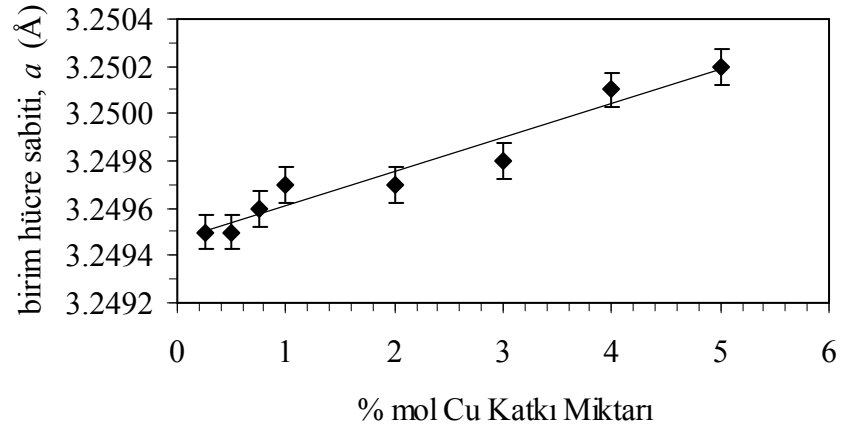
(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklerle ait XRD desenleri şekil 4. 29’da görülmektedir. Cu-ZnO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de şekil 4. 29’da görülen desenlere benzerdir.



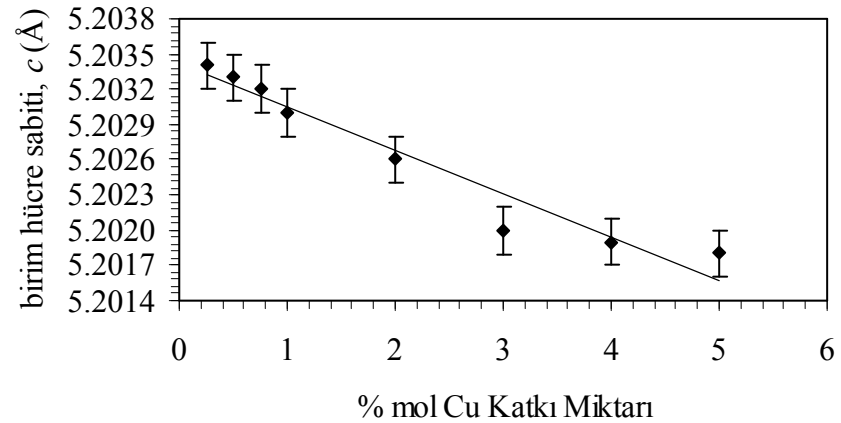
Şekil 4. 29. Cu Katkılanmış ZnO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
 a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 10 mol Cu
 Katkılanmış ZnO (1000 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Cu
 Katkılanmış ZnO (1000 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
 (*, II: CuO Fazı PDF-02-1040)

Şekil 4. 30 ve şekil 4. 31’de görüldüğü üzere, a birim hücre sabitinde % mol Cu katkı oranı ile bir artış meydana gelirken c birim hücre sabitinde azalma meydana gelmektedir. Literatürde bakırın ZnO kristal örgüsüne Cu^{2+} ve Cu^+ olarak girebileceği belirtilmiştir [48]. Bakır iyonları ZnO içine girdiğinde örgüde bulunan Zn^{2+} iyonları ile bir yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşeceği öngörülmektedir. Cu^{2+} , Cu^+ ve Zn^{2+} iyonlarının yarıçaplarının sırasıyla 0.72, 0.96 ve 0.74 Å olduğu literatürden belirlendi. Birim hücre sabiti c ’de azalma olması sebebiyle ZnO içine bakır iyonlarının $2+$ yükseltgenme basamağında girdiği şeklinde düşünüldü. Birim hücre sabiti a ’da

meydana gelen artış ile de bakır iyonlarının ZnO örgüsüne aynı zamanda 1+ yükseltgenme basamağında da girebileceği şeklinde düşünüldü. Elde edilen bu deneysel sonuçlar ve literatür bilgilerinin birlikte değerlendirilmesi ile bakır iyonlarının ZnO kristal örgüsünde ki Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan bileşiğin $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ formülüne sahip hekzagonal tipi katı çözelti olduğu öngörüldü. Cu-ZnO ikili sisteminde hekzagonal tipi katı çözeltinin gözlemlendiği en geniş stokiometrik aralığın $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ısıtım işlem sıcaklığında $0.0025 \leq x \leq 0.05$ olduğu belirendi.



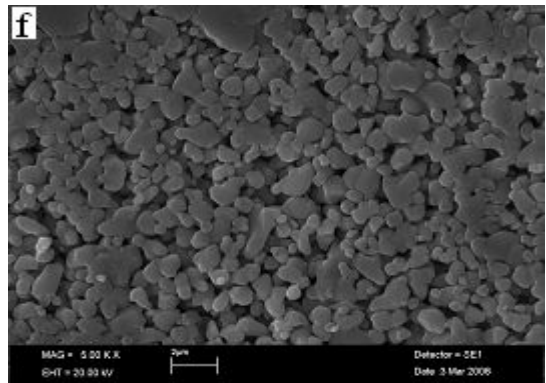
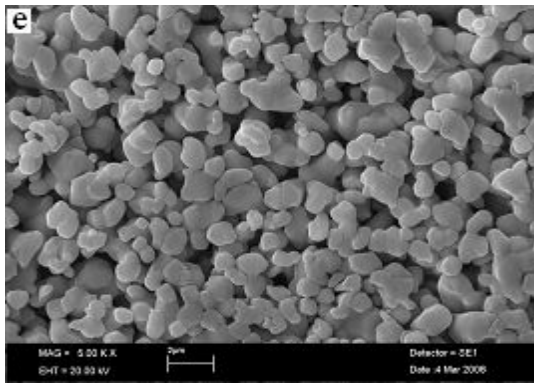
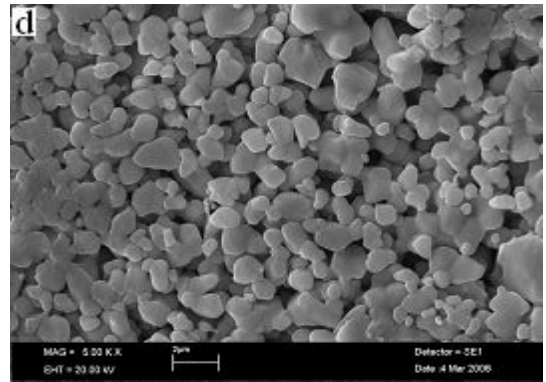
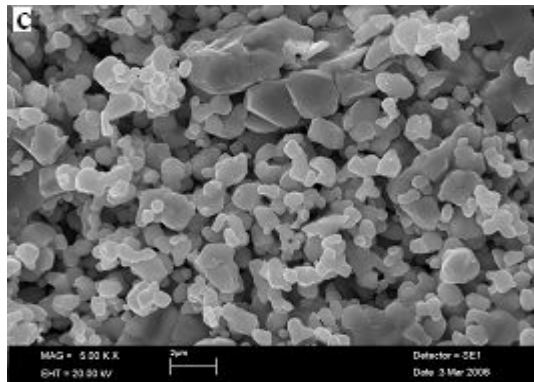
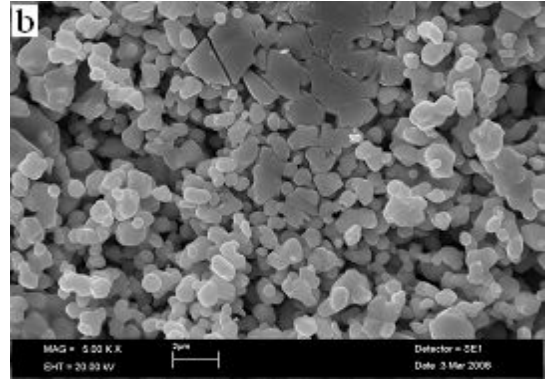
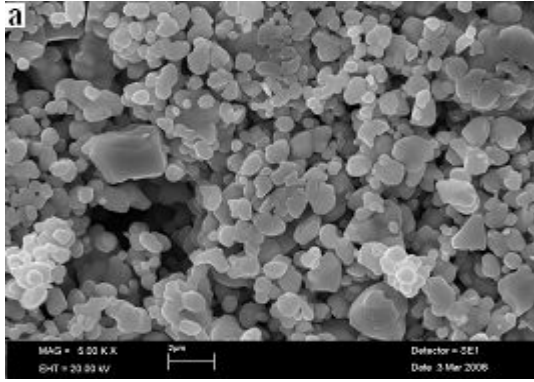
Şekil 4. 30. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a 'nın % mol Cu Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

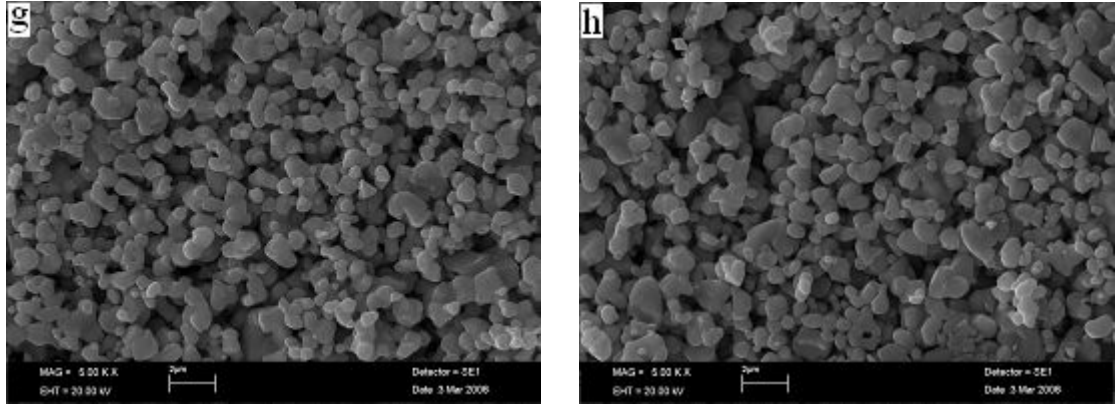


Şekil 4. 31. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti c 'nin % mol Cu Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 2. 3. b. SEM Ölçüm Sonuçları

1000 °C’de sentezlenen Cu katkılanmış ZnO tekli fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. Cu katkılanmış ZnO fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 32’de görülmektedir. Görüntülerde taneciklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldü. Tanecik boyutlarının $\sim 1-2 \mu\text{m}$ aralığında olduğu belirlendi. Katkılanan Cu miktarı arttıkça tanecik boyutunda bir artış olduğu gözlemlendi ve bu sonucun literatür bilgileriyle uyum içinde olduğu görüldü [49]. Bu sistemde ki SEM yüzey görüntülerinde de tanecik sınırlarının (grain boundaries) oluşmadığı gözlemlendi.





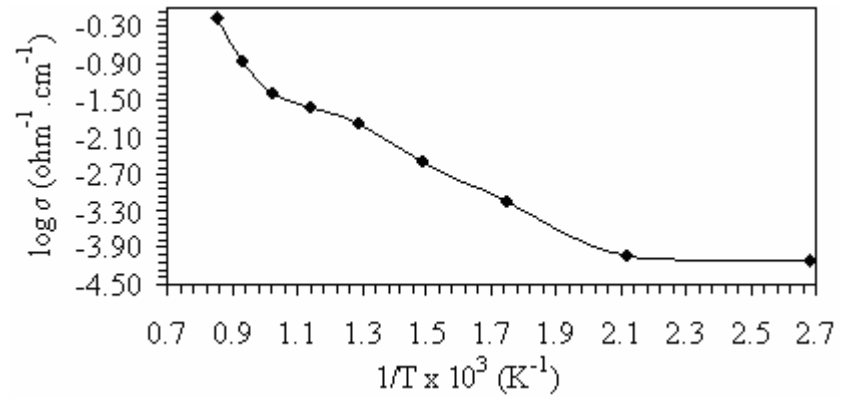
Şekil 4. 32. 1000 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2, (f) % 3, (g) % 4 ve (h) % 5 mol Cu Katkılanmış ZnO *I* Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 2. 3. c. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

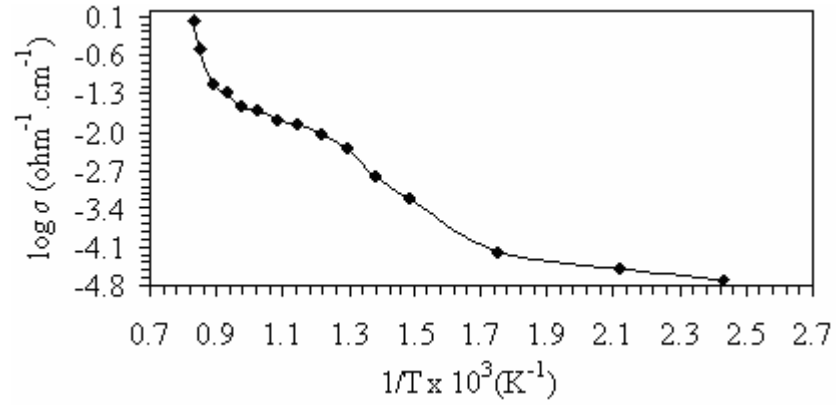
1000 °C’de sentezlenen Cu katkılı ZnO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler şekil 4. 33, 4. 34 ve 4. 35’de verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 16. Cu Katkılı ZnO *I* Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

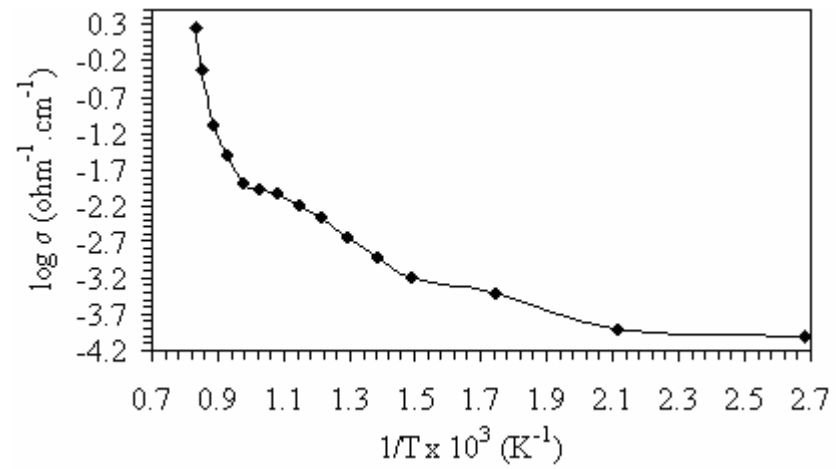
% mol	İletkenlik Değerleri ($\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		
	100 °C	500 °C	950°C
0.25	7.9×10^{-5}	0.01	0.69
2	2.1×10^{-5}	5×10^{-3}	1.05
4	9.8×10^{-5}	9.8×10^{-3}	1.77



Şekil 4. 33. 1000 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Cu Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

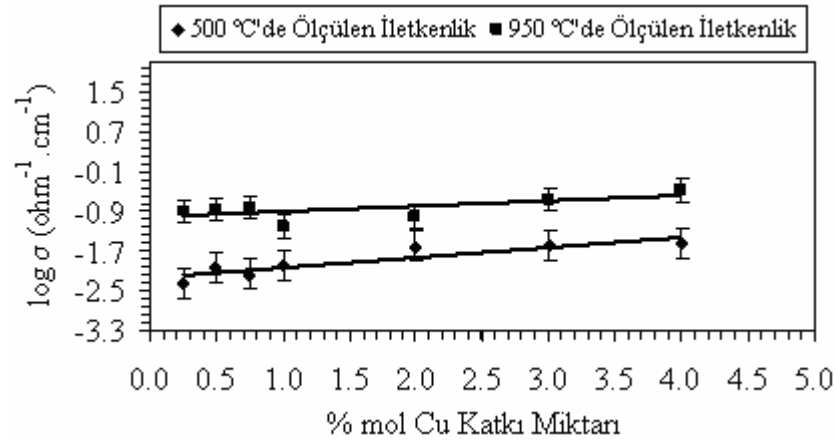


Şekil 4. 34. 1000 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Cu Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



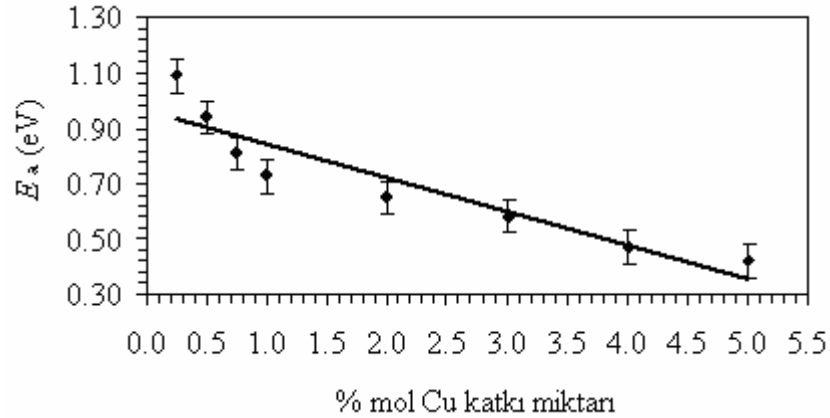
Şekil 4. 35. 1000 °C’de Sentezlenmiş % 4 mol Cu Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

ZnO içine katkılanan % mol Cu katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 36'da verilmektedir ve katkılanan Cu miktarı arttıkça iletkenliğin az da olsa arttığı görülmektedir. Şekil 2. 14'de görüldüğü gibi ZnO kristal örgüsü içinde ki Cu atomu ZnO'nin yasak enerji aralığında iletim bandına yakın bir enerji seviyesine sahiptir ve derin olmayan donör özelliği gösterir. Cu atomu 0.19 eV'luk düşük bir enerjiyle kolaylıkla iyonlaşarak serbest elektron sağlar ve iletkenliği artırıcı etki gösterir [37].



Şekil 4. 36. 1000 °C'de Sentezlenmiş Cu-ZnO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de hesaplandı. Cu katkı miktarına karşılık E_a değerleri grafik halinde şekil 4. 37'de görülmektedir. Katkı ile E_a değeri de azalmaktadır.



Şekil 4. 37. 1000 °C'de Sentezlenmiş Cu-ZnO Sisteminde I Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi

4. 2. 4. V-ZnO Sistemi

4. 2. 4. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Yapılan çalışmada diğer bir ikili sistem olarak V-ZnO sistemi incelendi. Aşağıda ki tabloda ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak ikili sistemde gözlenen tekli, çoklu fazlar ve oluşukları stokiometrik aralıklar görülmektedir.

Tablo 4. 17. V-ZnO Sisteminde $\% 0.25 \text{ mol} \leq x \leq \% 15 \text{ mol}$ ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiometrik Aralığında Oluşan Fazlar

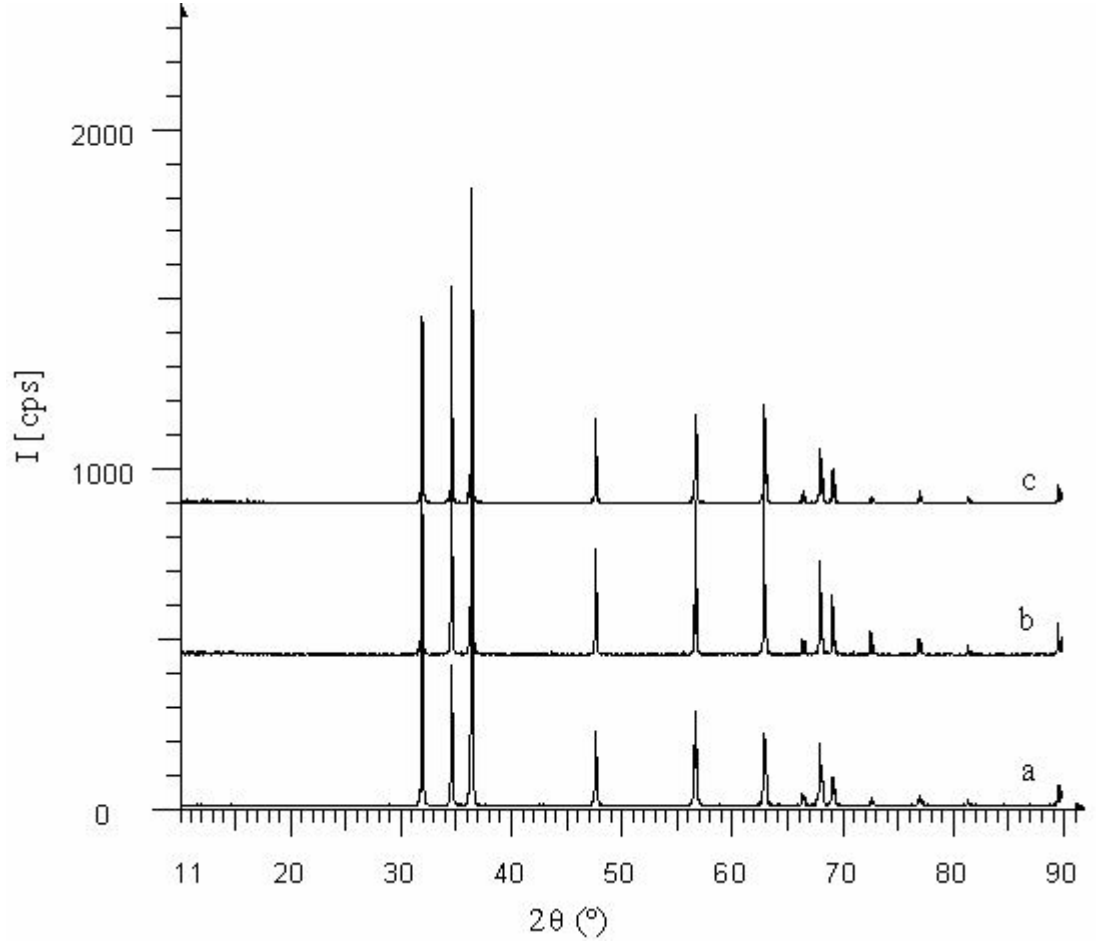
$\frac{\text{mol}}{^\circ\text{C}}$	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II

I: $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ (hekzagonal katı çözelti)

II: ZnV_2O_6 (ortorombik kristal sistemi), V_2O_5 (ortorombik kristal sistemi) ve V_2O_3 (monoklinik kristal sistemi) fazlarının karışımı [83]

Tabloda görüldüğü gibi uygulanan düşük ısıtıl işlem sıcaklıklarında metalik vanadyumun saf ZnO içinde ki çözünürlüğü düşüktür, buna karşın uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığının artışı ile çözünürlükte de bir artış meydana gelmektedir. V katkılanmış ZnO sisteminde en geniş çözünürlük aralığı 900 ve 950 $^\circ\text{C}$ 'de $\% 3$ mol olarak elde edildi. Literatürde benzer çözünürlük sınırı değerini içeren sonuçların yer aldığı görüldü. [64]. Heterojen katı karışım bölgelerinde $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ile ZnV_2O_6 , V_2O_5 ve V_2O_3 fazlarının karışımı (I+II) bir arada bulunmaktadır. Gözlenen ikinci faz olarak ZnV_2O_6 , V_2O_5 ve V_2O_3 faz karışımlarının varlığı, XRD paket programı verileri (Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı) ile karşılaştırılarak belirlendi [83]. Literatürde, farklı sentez ve hazırlık aşamalarından kaynaklı olarak ikinci faz olarak VO_2 , V_2O_5 ve V_2O_3 [56] varlığından bahsedilmektedir. 950 $^\circ\text{C}$ 'de ısıtıl işlem uygulanmış saf ZnO ve 950 $^\circ\text{C}$ 'de sentezlenmiş V katkılı ZnO örneklerine ait XRD toz desenlerinden bazıları şekil 4. 38'de görülmektedir. V-ZnO sisteminde sentezlenen diğer tek fazlı örneklerle ait

XRD desenlerinin şekil 4. 38’de verilen XRD toz desenlerine çok yakın benzer oldukları gözlemlendi. İkili sisteme ait diğer XRD toz desenlerinden bazıları tezin ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4. 38. V-ZnO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol V Katkılanmış ZnO

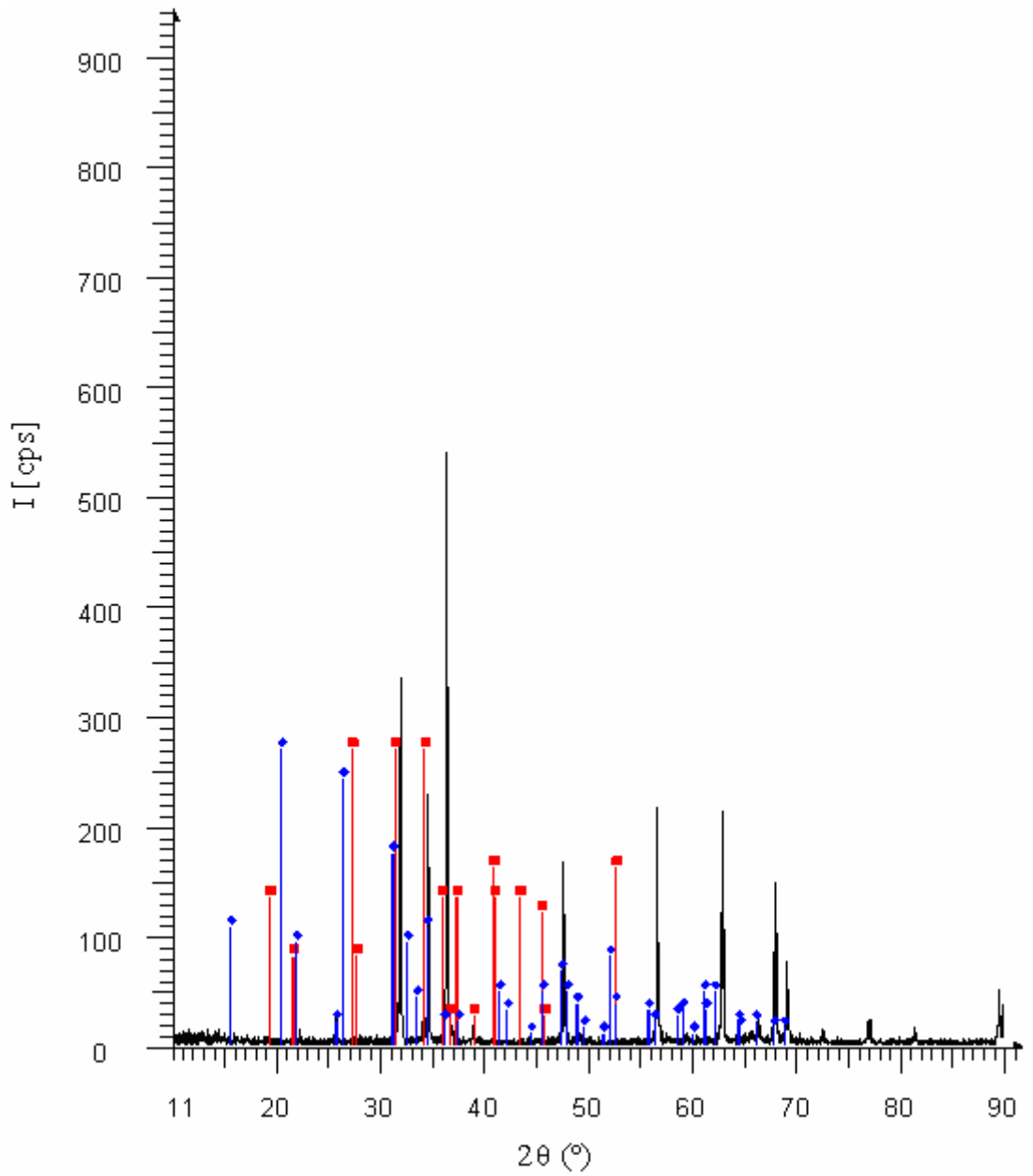
Tablo 4. 18. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}[\text{Å}]$	d $_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.768	31.771	2.8145	2.8143	58.2
2	0	0	2	34.438	34.429	2.6021	2.6028	84.3
3	1	0	1	36.256	36.256	2.4757	2.4757	100
4	1	0	2	47.541	47.546	1.9111	1.9109	24.4
5	1	1	0	56.597	56.598	1.6249	1.6249	36.3
6	1	0	3	62.868	62.868	1.4771	1.4771	36.8
7	2	0	0	66.378	66.379	1.4072	1.4072	3.8
8	1	1	2	67.954	67.954	1.3783	1.3783	21.8
9	2	0	1	69.091	69.092	1.3584	1.3584	13.8
10	0	0	4	72.581	72.583	1.3014	1.3014	5.7
11	2	0	2	76.966	76.967	1.2379	1.2379	3.5
12	1	0	4	81.401	81.402	1.1813	1.1812	1.6
13	2	0	3	89.629	89.624	1.0929	1.0931	7

Tablo 4. 19. 950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol V Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}[\text{Å}]$	d $_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.798	31.781	2.8119	2.8134	58.2
2	0	0	2	34.457	34.444	2.6008	2.6017	42.6
3	1	0	1	36.269	36.271	2.4749	2.4748	100
4	1	0	2	47.565	47.566	1.9101	1.9101	27.3
5	1	1	0	56.627	56.618	1.6241	1.6243	28.6
6	1	0	3	62.898	62.897	1.4764	1.4764	32
7	2	0	0	66.402	66.404	1.4067	1.4067	3.3
8	1	1	2	67.981	67.983	1.3779	1.3779	17.1
9	2	0	1	69.116	69.118	1.3581	1.3581	11.2
10	0	0	4	72.621	72.621	1.3008	1.3008	2.3
11	2	0	2	76.998	77.001	1.2374	1.2374	3.7
12	1	0	4	81.444	81.444	1.1807	1.1807	2.2
13	2	0	3	89.666	89.668	1.0926	1.0925	5.1

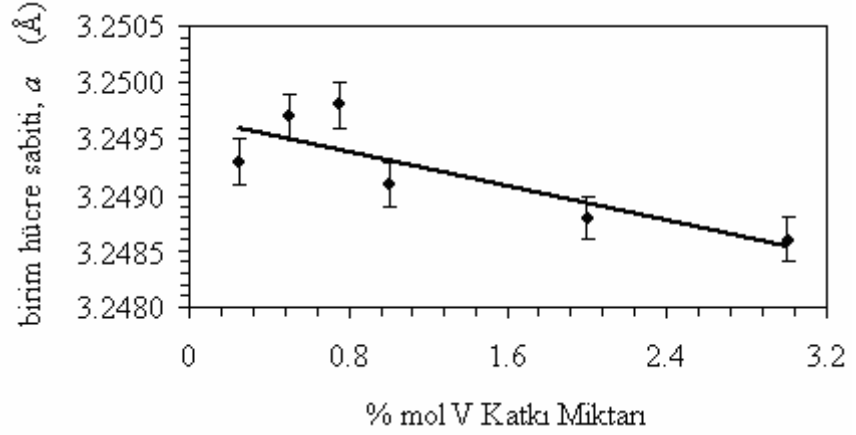
(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklerle ait XRD desenleri şekil 4. 39’da görülmektedir. V-ZnO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de şekil 4. 39’da görülen desenlere benzerdir.



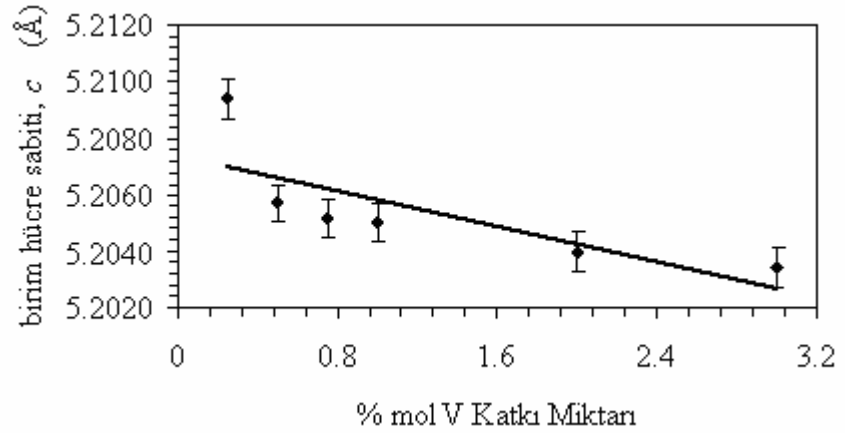
Şekil 4. 39. 950 °C’de Sentezlenmiş % 6 mol V Katkılanmış ZnO Fazının XRD Toz Desenleri

Şekil 4. 40 ve şekil 4. 41’de görülen grafiklere bakıldığında çinko oksit içine katkılanan vanadyum miktarı arttıkça birim hücre sabitlerinde bir azalma olmaktadır. Literatürden edinilen bilgiler ışığında ZnO örgüsüne giren vanadyum iyonunun 3+ veya 4+ yükseltgenme basamağında olabileceği fakat V^{4+} iyonu halinde girme ihtimalinin daha yüksek olduğu ve V^{4+} iyonunun ZnO örgüsünde ki Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirme yaparak örgüye gireceği de belirlendi [90]. V^{4+} ve Zn^{2+} iyonlarının yarıçapları sırasıyla 0.63 Å ve 0.74 Å’dur [87]. İyonik yarıçap farklılığının birim hücre sabitlerinde

azalmaya sebep olduğu düşünöldü. V-ZnO ikili sisteminde oluşan hekzagonal tipi örneklerin $Zn_{1-2x}V_xO$ formölüne sahip olduğu öngörüsü yapıldı.



Şekil 4. 40. 950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol V Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

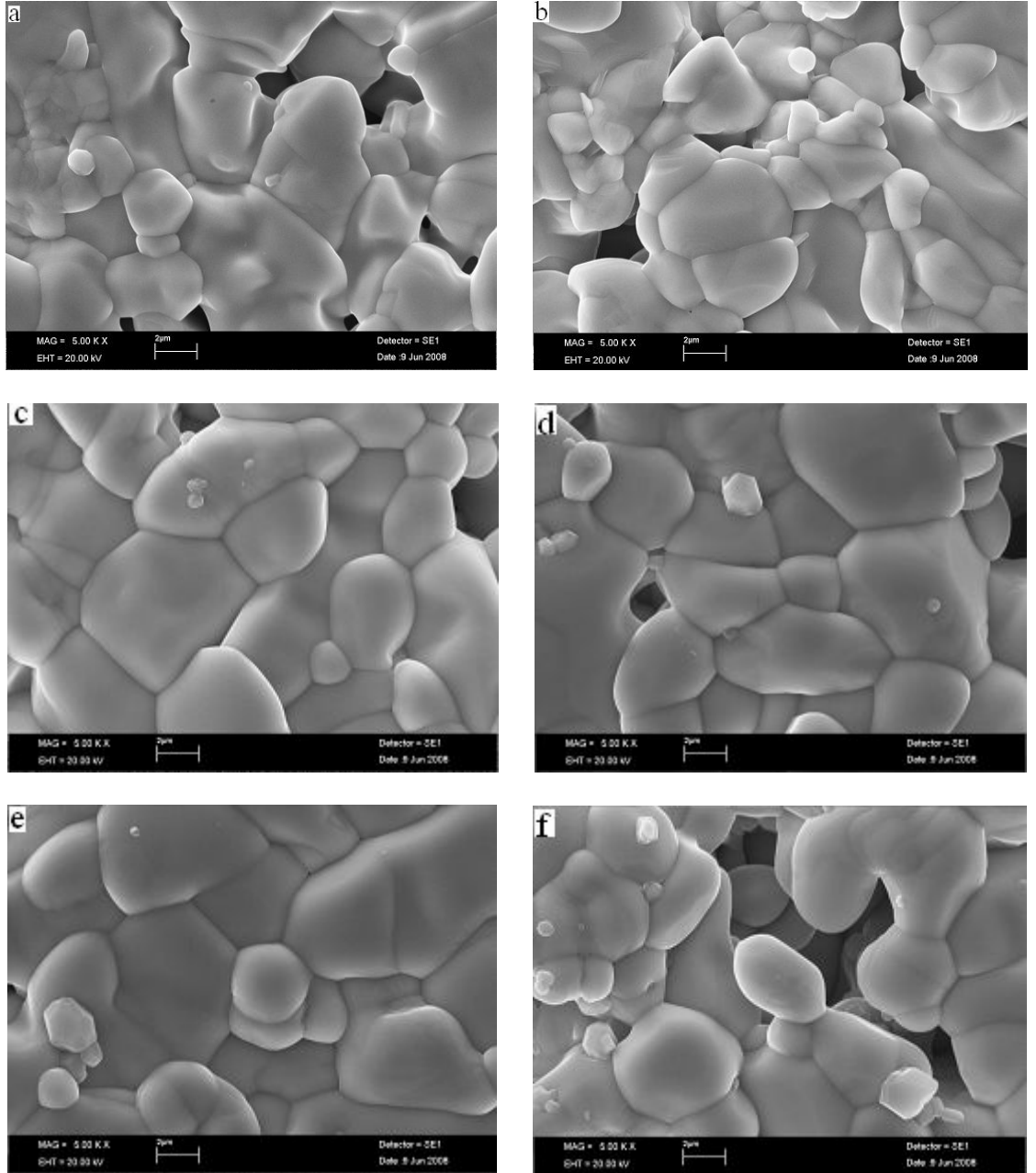


Şekil 4. 41. 950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti c ’nin % mol V Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 2. 4. b. SEM Ölçüm Sonuçları

950 °C’de sentezlenen V katkılanmış ZnO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. V katkılanmış ZnO I fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 42’de görölmektedir. Görüntülerden sinterleme ile taneciklerin topaklaştığı göröldü ve katkı miktarının artışı

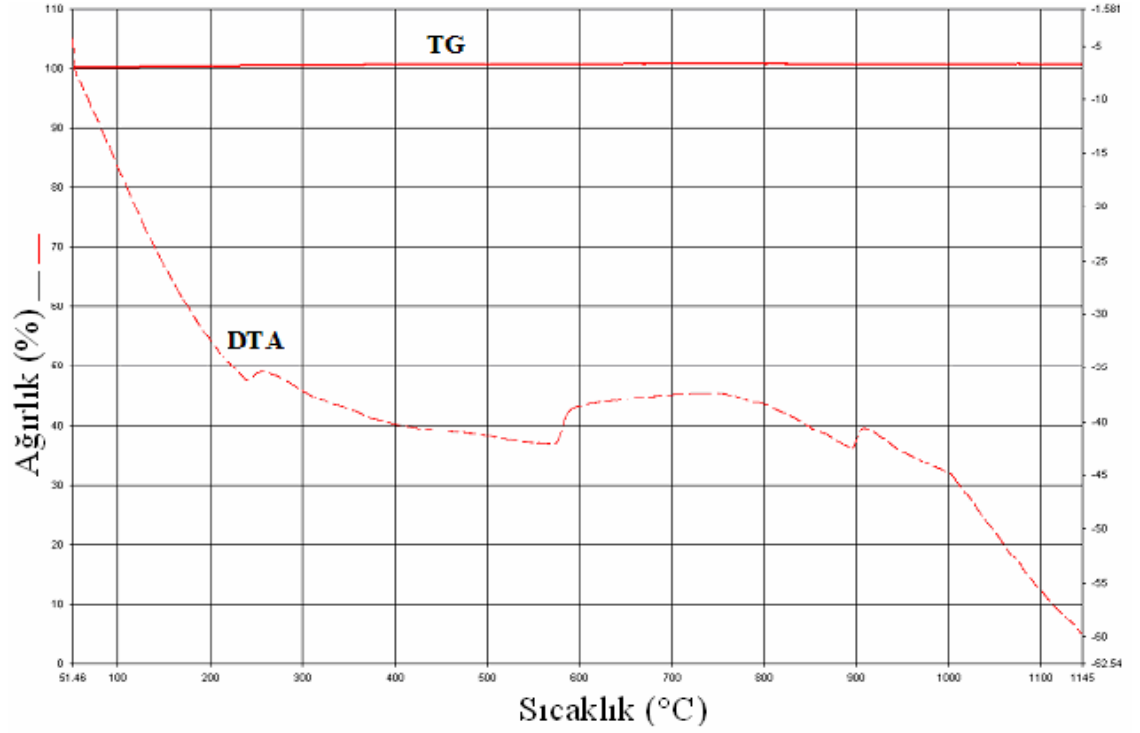
ile tanecik boyutlarında bir artış olduğu belirlendi. % 0.25 mol V katkılı ZnO *I* fazı için ortalama tanecik boyutu $\sim 3.3 \mu\text{m}$, % 3 mol V katkılı *I* fazı için $\sim 7.2 \mu\text{m}$ hesaplandı. Katkılama ile birlikte tanecikler arasında bulunan tanecik sınırlarının (grain boundaries) oluşmaya başladığı görüldü. Vanadyum katkısı arttıkça tanecik keskinliğinin azda olsa arttığı gözlemlendi. Ayrıca yine katkılama ile tanecikler arası boşlukların (gözenekliliğin) oluştuğu da görülmektedir.



Şekil 4. 42. 950 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve (f) % 3 mol V katkılanmış ZnO *I* Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 2. 4. c. Termal Analiz Sonuçları

Şekil 4. 43’de % 0.75 mol V katkılı ZnO örneğine ait TG/DTA eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı belirlendi.



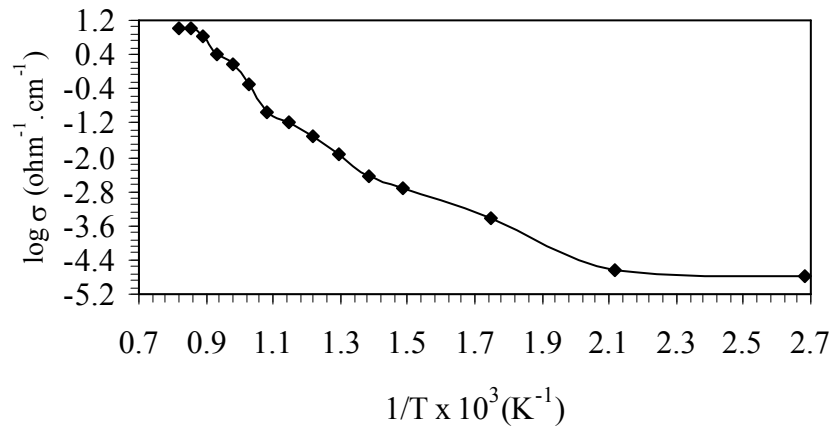
Şekil 4. 43. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol V-ZnO *I* Fazına Ait TG/DTA Grafiği

4. 2. 4. d. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

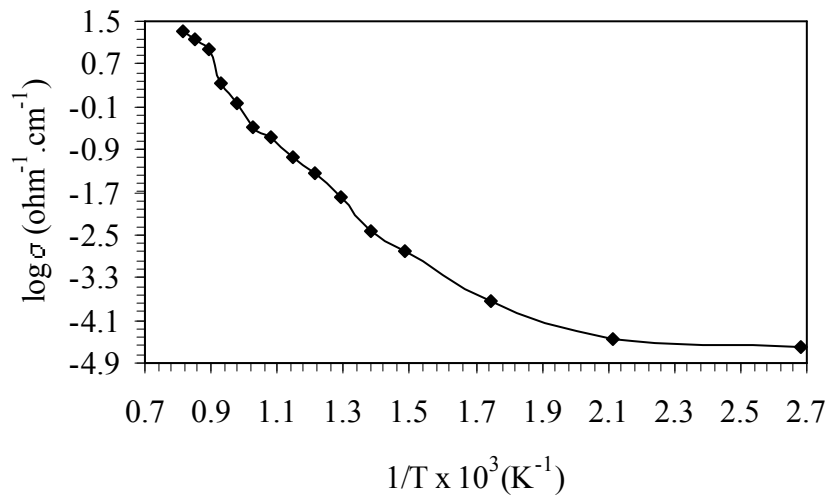
950 °C’de sentezlenen V katkılı ZnO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma - 1000/T$ grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarının ait grafikler şekil 4. 44, 4. 45 ve 4. 46’da verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 20. V Katkılı ZnO / Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

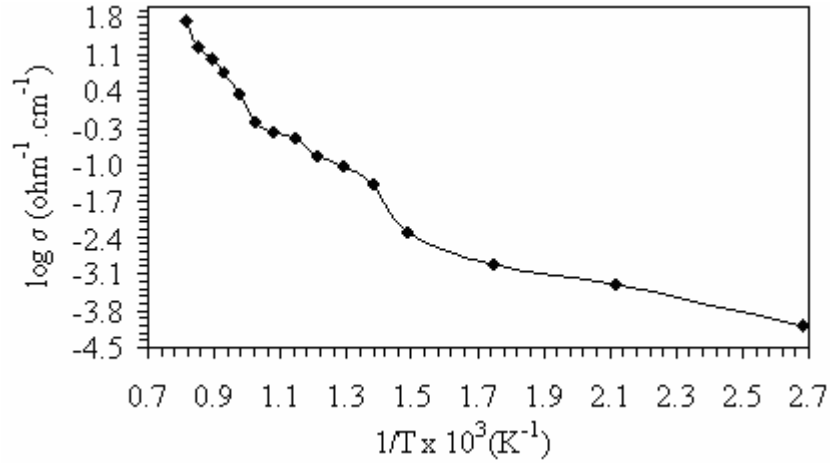
% mol	İletkenlik Değerleri ($\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		
	100 °C	500 °C	950°C
0.25	1.6×10^{-5}	0.11	11
0.75	2.5×10^{-5}	0.22	21
3	7.9×10^{-5}	0.41	55



Şekil 4. 44. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

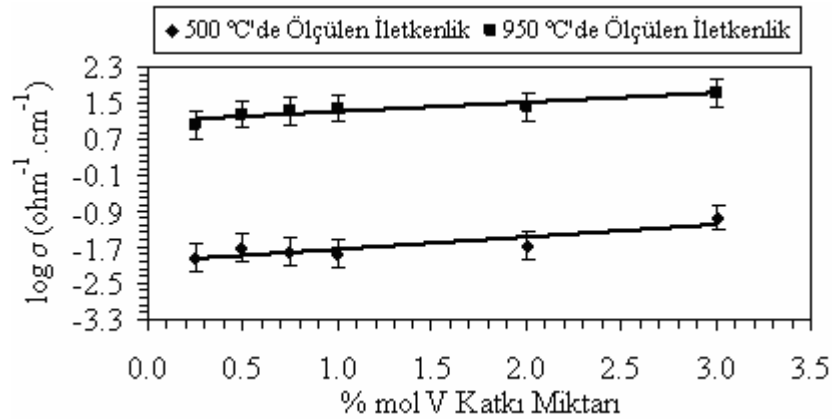


Şekil 4. 45. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol V Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



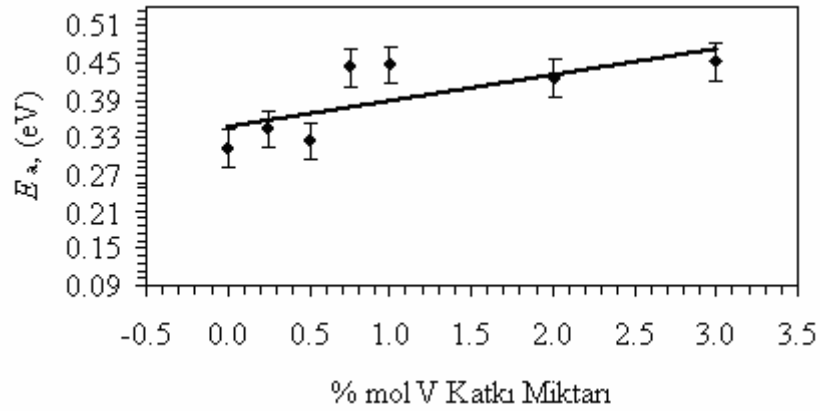
Şekil 4. 46. 950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol V Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

Katkılanan V miktarı ile iletkenlikteki değişim grafiği şekil 4. 47’de görülmektedir ve katkılanan V miktarı arttıkça iletkenlik az da olsa artmaktadır. Vanadyum atomu ZnO kristal örgüsüne 4+ yükseltgenme basamağında girer ve Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirir. Kristal örgüye giren V atomu ortama fazladan 2 elektron sağlayarak iletkenliğin artışına katkıda bulunur [62, 69]. V^{4+} iyonunun kristal örgüye girmesiyle bozulan yük dengesi ara yer oksijen atomları ve katyon boşlukları tarafından dengelenir [61].



Şekil 4. 47. 950 °C’de Sentezlenmiş V-ZnO Sisteminde / Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de hesaplandı. V katkı miktarına karşılık E_a değerleri grafik halinde şekil 4. 48’de görülmektedir. Katkı ile E_a değeri artmaktadır.



Şekil 4. 48. 950 °C’de Sentezlenmiş V-ZnO Sisteminde *I* Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi

4. 2. 5. Fe-ZnO Sistemi

4. 2. 5. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada incelenen bir diğer ikili sistem Fe-ZnO sistemidir. Bu sistemde değişen ısıtıl işlem sıcaklığı ve demir katkı konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen tekli ve çoklu faz bölgeleri tablo 4. 21’de görülmektedir.

Tablo 4. 21. Fe-ZnO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

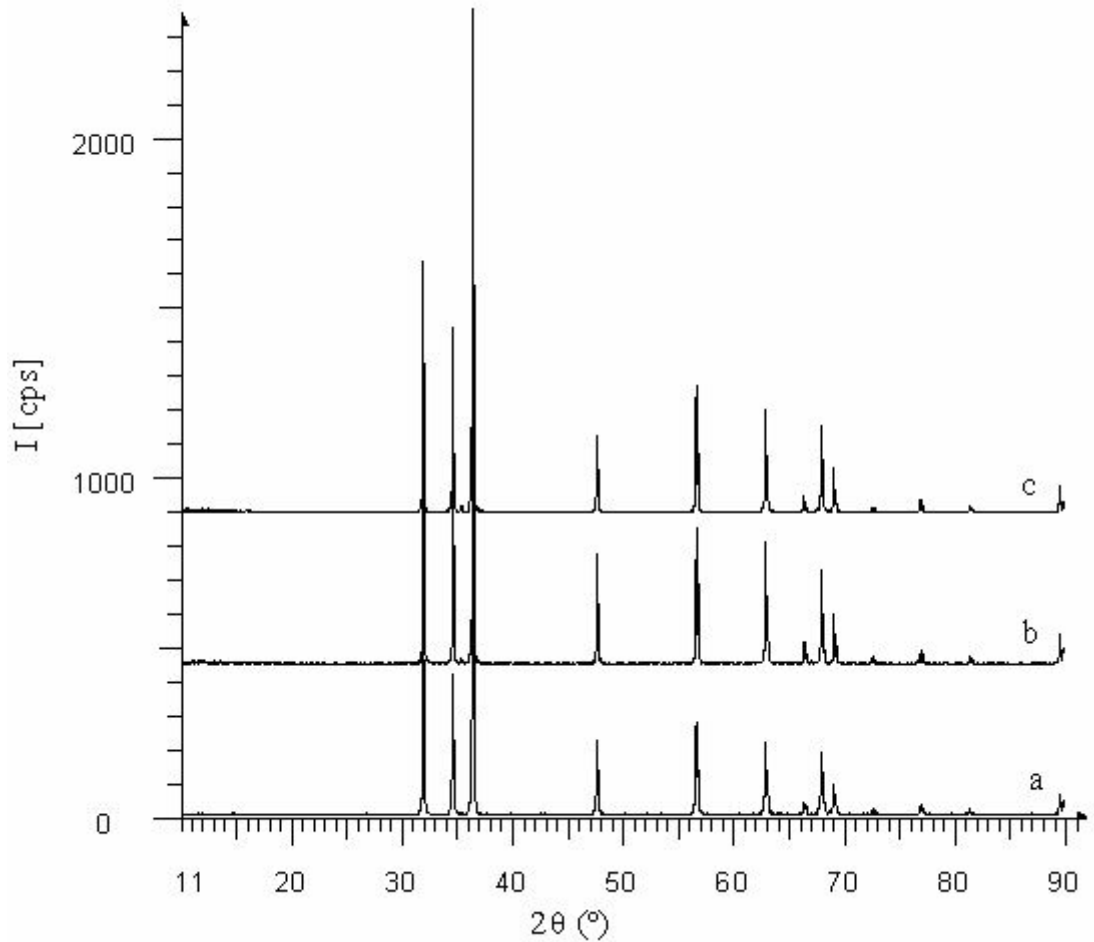
mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II

I: $Zn_{1-x}Fe_xO$ (hekzagonal katı çözelti)

II: $ZnFe_2O_4$ (kübik kristal sistemi) [83]

Literatürden edinilen bilgiler ışığında 700 °C ve altında ki düşük sıcaklıklarda demir iyonlarının ZnO kristal örgüsünde ki difüzyon hızları düşük olduğu için sıcaklık artışıyla çözünürlük limiti artmaktadır. Fe katkılanmış ZnO sisteminde en yüksek çözünürlük limiti 950 °C’de % 3 mol olarak gözlemlendi. Literatürde var olan benzer

çalışma sonuçları ile karşılaştırma yapıldığında aynı veya yakın çözünürlük limitleri olduğu görüldü [60, 61]. Heterojen katı karışım bölgelerinde $Zn_{1-x}Fe_xO$ ile $ZnFe_2O_4$ fazlarının karışımı (I+II) bir arada bulunmaktadır. Gözlenen ikinci faz olarak $ZnFe_2O_4$ fazının varlığı, XRD paket programı verileri ile karşılaştırılarak ve literatür bilgileri ile doğrulandı [60, 83, 91]. Ayrıca, literatürde farklı sentez ve hazırlık aşamalarına bağlı olarak ikinci fazın metalik Fe, Fe_2O_3 , ve Fe_3O_4 olabileceği de belirtilmektedir [59, 50, 64]. 950 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış saf ZnO ve 950 °C’de sentezlenmiş Fe katkılı ZnO örneklerine ait XRD toz desenlerinden bazıları şekil 4. 49’da görülmektedir. Fe-ZnO sisteminde ki diğer I fazlarının XRD desenlerinin şekil 4. 49’da görülen XRD desenleri ile benzer olduğu gözlemlendi ve bu desenlerden bazıları da tezin ekler kısmında verildi.



Şekil 4. 49. Fe-ZnO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO, c. % 3 mol Fe Katkılanmış ZnO

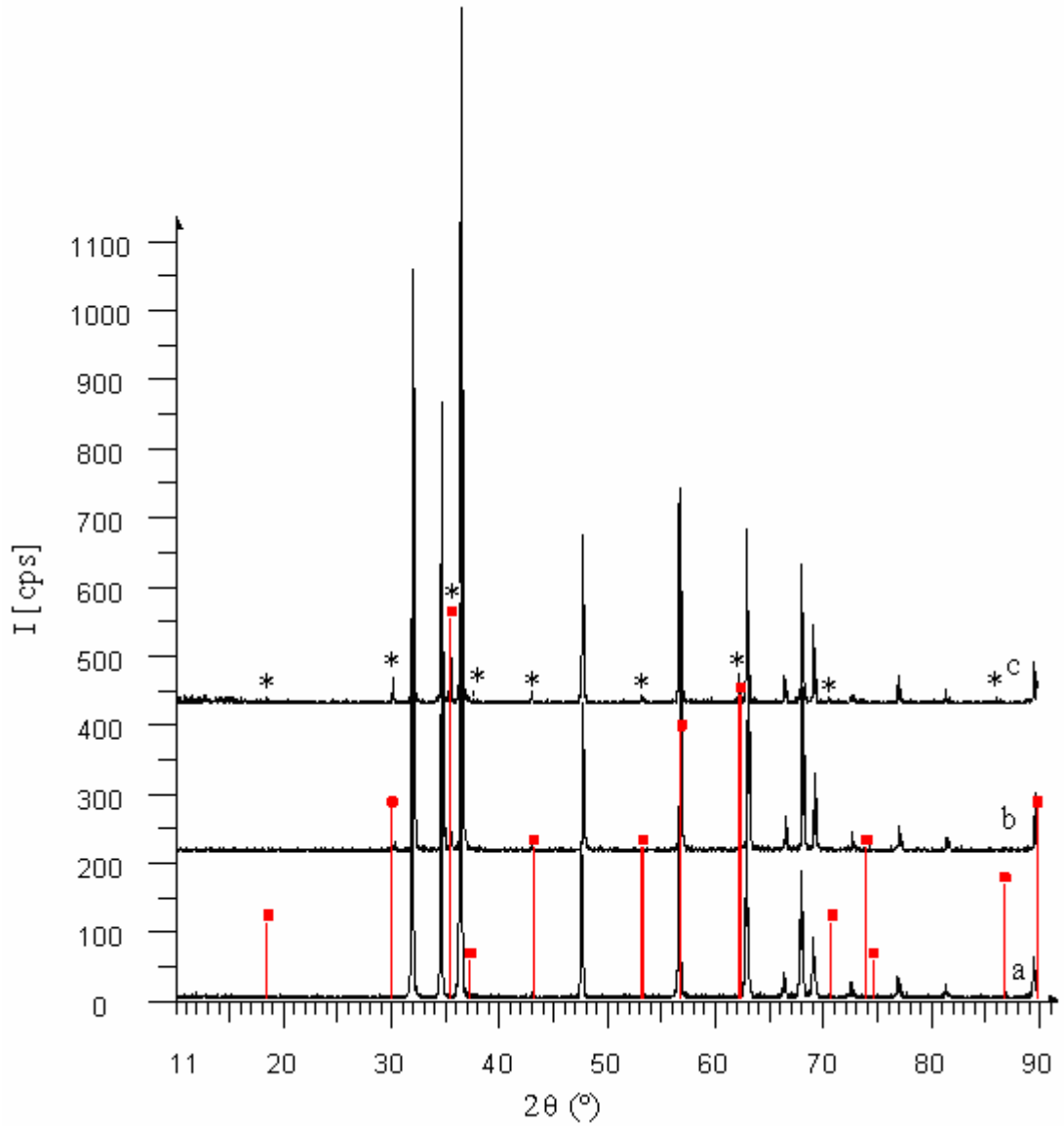
Tablo 4. 22. 950 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.783	31.779	2.8132	2.8136	59
2	0	0	2	34.458	34.451	2.6006	2.6013	38.9
3	1	0	1	36.278	36.272	2.4743	2.4748	100
4	1	0	2	47.575	47.569	1.9098	1.9101	22.5
5	1	1	0	56.614	56.615	1.6244	1.6244	27.4
6	1	0	3	62.904	62.904	1.4763	1.4763	24.7
7	2	0	0	66.399	66.401	1.4068	1.4068	3.8
8	1	1	2	67.982	67.983	1.3778	1.3778	19.1
9	2	0	1	69.118	69.114	1.3579	1.3581	10.3
10	0	0	4	72.634	72.634	1.3006	1.3006	1.6
11	2	0	2	76.998	76.999	1.2374	1.2374	3
12	1	0	4	81.456	81.456	1.1806	1.1806	1.5
13	2	0	3	89.668	89.671	1.0925	1.0925	5.5

Tablo 4. 23. 950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Fe Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.769	31.768	2.8144	2.8145	47.8
2	0	0	2	34.446	34.445	2.6016	2.6017	40.9
3	1	0	1	36.259	36.259	2.4755	2.4755	100
4	1	0	2	47.557	47.557	1.9105	1.9105	15.3
5	1	1	0	56.591	56.595	1.6251	1.6249	25.3
6	1	0	3	62.889	62.891	1.4766	1.4766	20.7
7	2	0	0	66.375	66.376	1.4072	1.4072	3.2
8	1	1	2	67.962	67.962	1.3782	1.3782	17
9	2	0	1	69.092	69.091	1.3584	1.3584	8.9
10	0	0	4	72.623	72.621	1.3008	1.3008	1.1
11	2	0	2	76.973	76.973	1.2378	1.2378	2.5
12	1	0	4	81.436	81.438	1.1808	1.1808	1.4
13	2	0	3	89.642	89.642	1.0928	1.0928	4.2

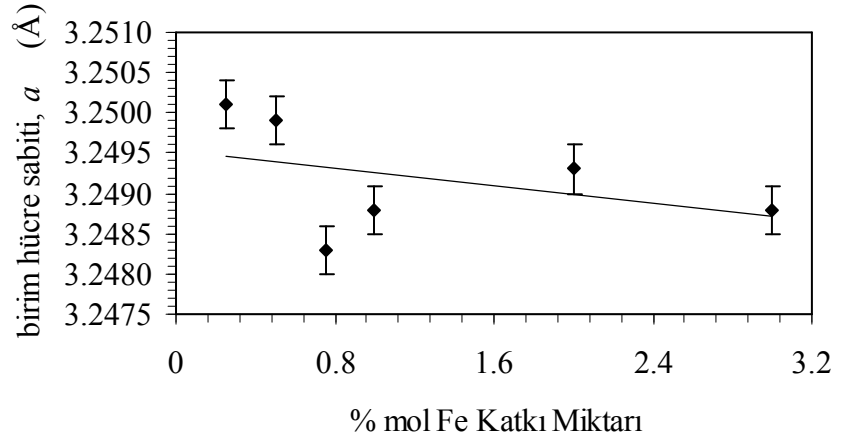
(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklere ait XRD desenleri şekil 4. 50’de görülmektedir. Fe-ZnO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de benzerdir.



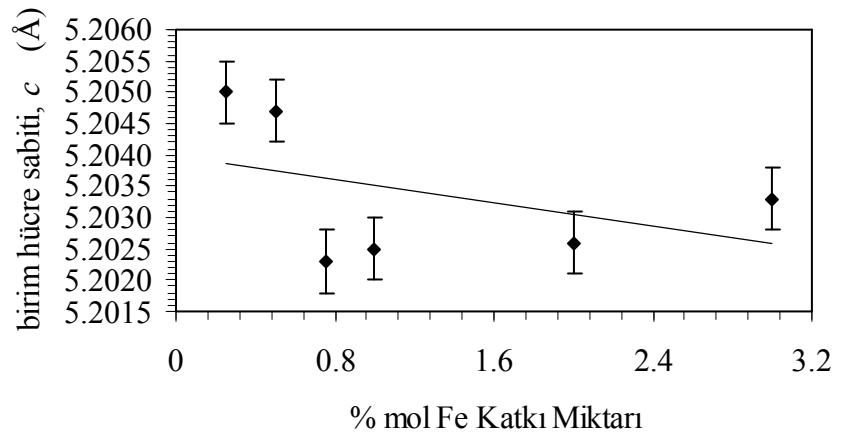
Şekil 4. 50. Fe Katkılanmış ZnO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
a. Saf ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 5 mol Fe Katkılanmış ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Fe Katkılanmış ZnO (950 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
(*, II: ZnFe₂O₄ Fazı PDF-01-1108)

Şekil 4. 51 ve şekil 4. 52’deki grafiklerde, demir iyonlarının ZnO krsital örgüsüne girişi ile birim hücre sabitlerinde az miktarda azalma olmaktadır. Literatürde var olan benzer çalışmalar incelendiğinde, ZnO örgüsüne giren demir iyonlarının 2+ ve 3+ yükseltgenme basamaklarında olduğu görüldü [59, 61, 63, 92]. Zn²⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının yarıçapları sırasıyla 0.74, 0.74 ve 0.64 Å’dur [87]. Birim hücre sabitlerinde

ki değişimin çok az olması (hemen hemen sabit kalması) Fe^{2+} iyonu şeklinde girdiği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Fe^{2+} iyonu krsital örgüde bulunan Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirerek ZnO içine girmektedir. Yer değiştirme sonrasında oluşan bileşimin literatür bilgileri ile de desteklenerek $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ formülünde hekzagonal tipi çözelti olduğu yorumu yapıldı.



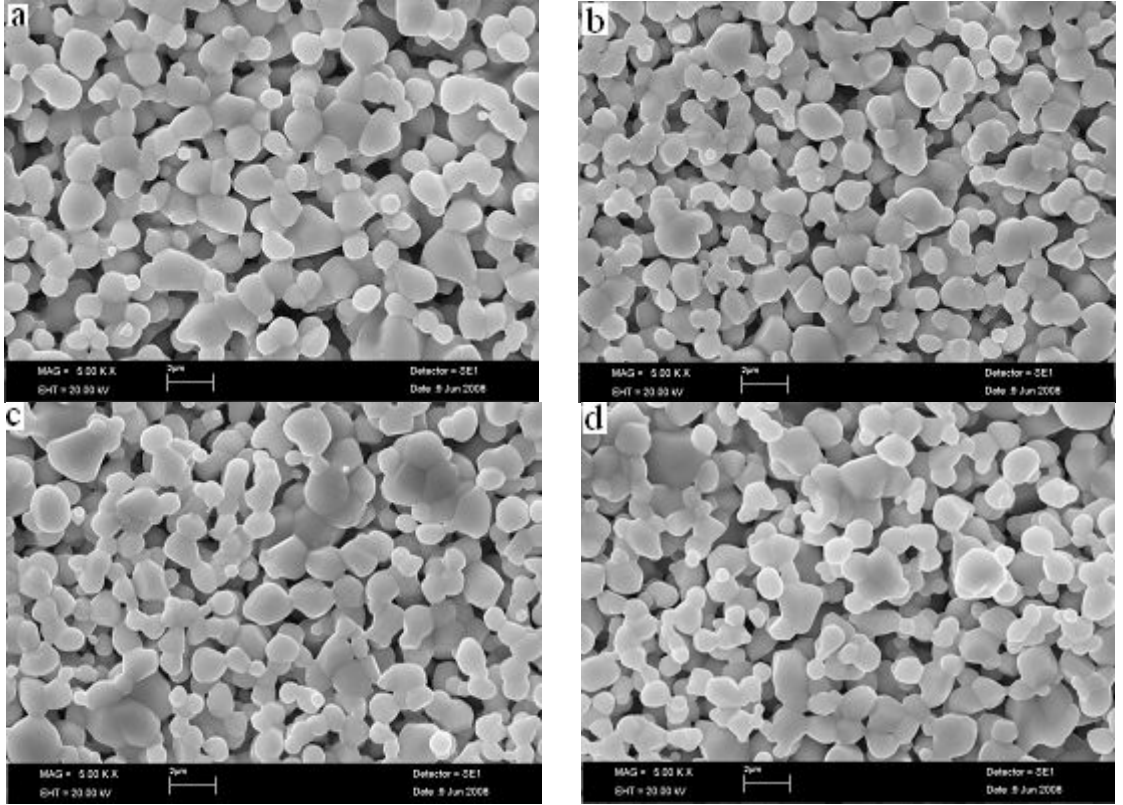
Şekil 4. 51. 950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol Fe Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

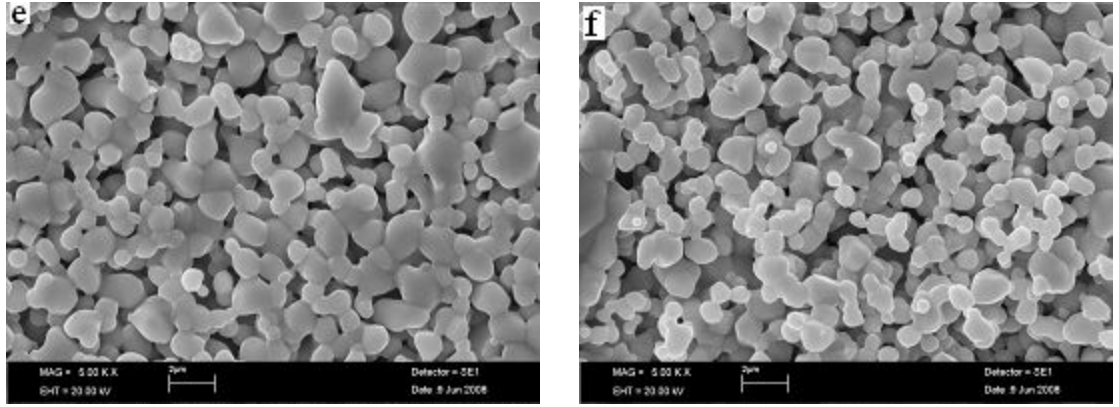


Şekil 4. 52. 950 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen ZnO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti c ’nin % mol Fe Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 2. 5. b. SEM Ölçüm Sonuçları

950 °C’de sentezlenen Fe katkılanmış ZnO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. Fe katkılanmış ZnO *I* fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 53’de görülmektedir. Görüntülerde taneciklerin homojen bir dağılıma sahip oldukları, katkı miktarının artışı ile tanecik boyutlarında azda olsa bir artış olduğu belirlendi ve % 0.25 mol Fe-ZnO *I* fazı için ortalama tanecik boyutu $\sim 1.3 \mu\text{m}$, % 2 mol Fe katkılı *I* fazı için de $2.5 \mu\text{m}$ hesaplandı. Literatürde ise Fe katkısıyla tanecik boyutunda azalma olduğu belirlenmiş [61]. Ayrıca tanecikler arası boşlukların (gözenekliliğin) varlığı da görülmektedir ve bu sonucun literatür ile uyumlu olduğu belirlendi [94].

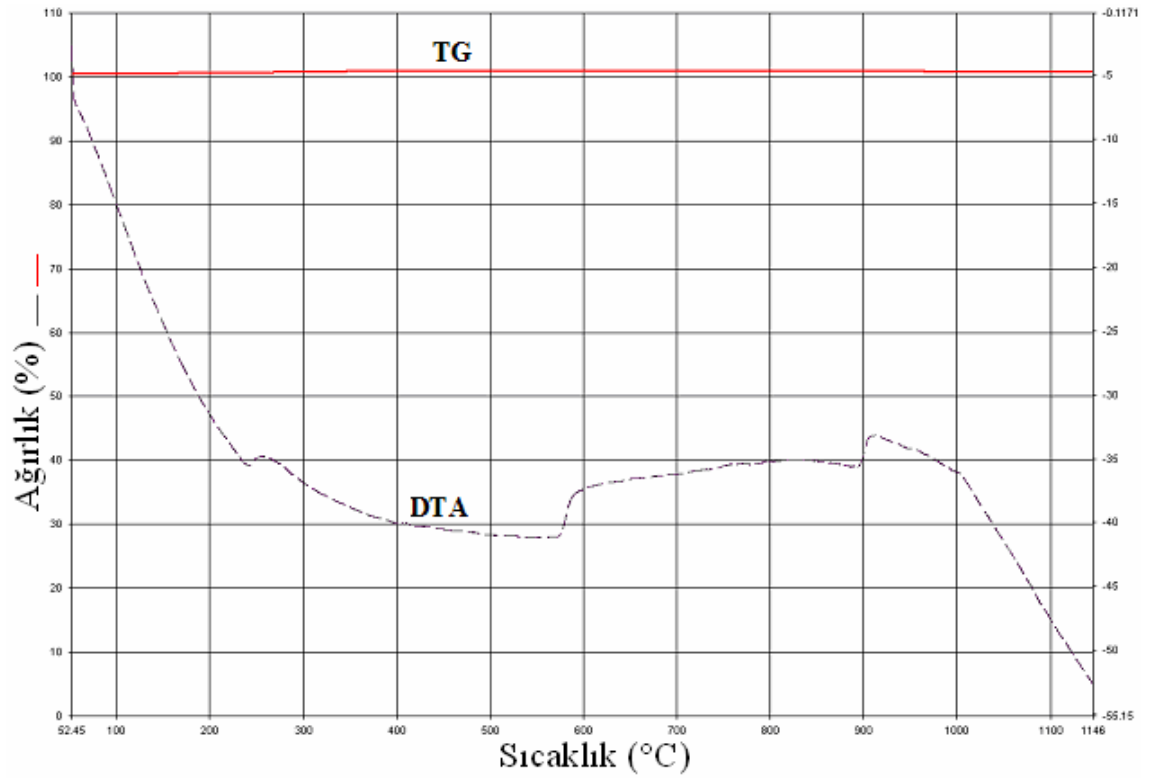




Şekil 4. 53. 950 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve (f) % 3 mol Fe Katkılanmış ZnO / Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 2. 5. c. Termal Analiz Sonuçları

Şekil 4. 54’de % 0.75 mol Fe katkılı ZnO örneğine ait TG/DTA eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı belirlendi.



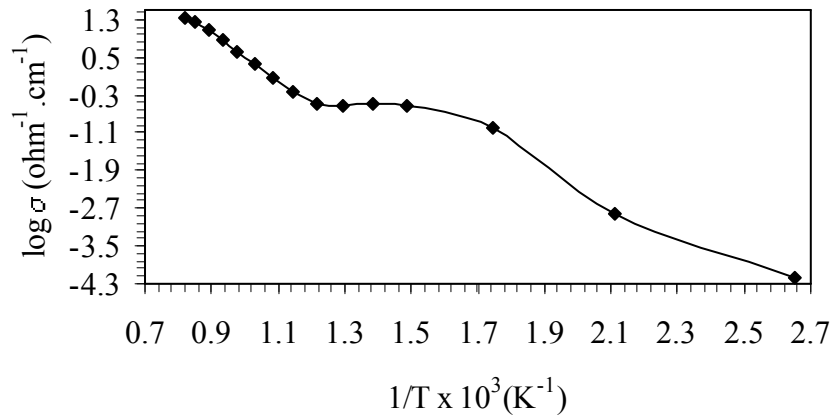
Şekil 4. 54. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe-ZnO / Fazına Ait TG/DTA Grafiği

4. 2. 5. d. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

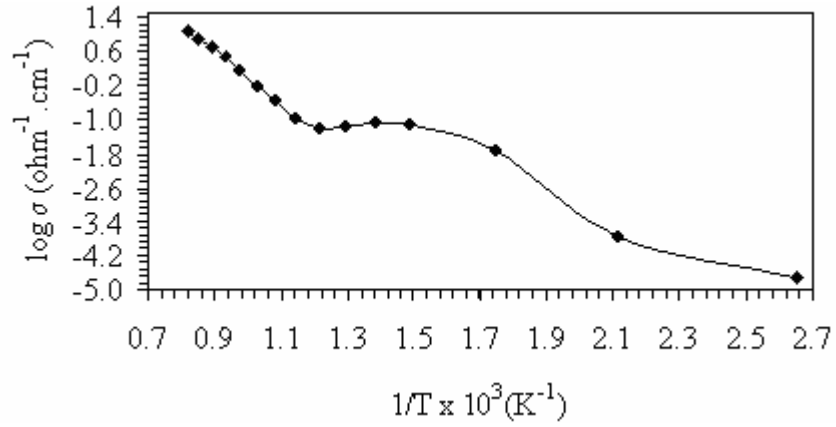
950 °C’de sentezlenen Fe katkılı ZnO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler şekil 4. 55, 4. 56 ve 4. 57’de verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir. Literatürde sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasının sebebi olarak yüksek sıcaklıklarda oluşan doğal kusurlar gösterilmektedir [62]. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 24. Fe Katkılı ZnO *I* Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

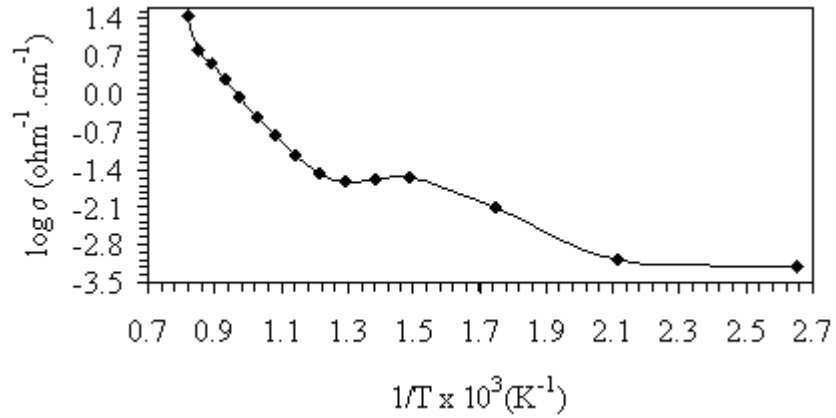
% mol	İletkenlik Değerleri (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	100 °C	500 °C	950°C
0.50	7.1×10^{-5}	0.23	28
1	1.9×10^{-5}	0.07	12
3	6.3×10^{-4}	0.13	4



Şekil 4. 55. 950 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol Fe Katkılı ZnO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

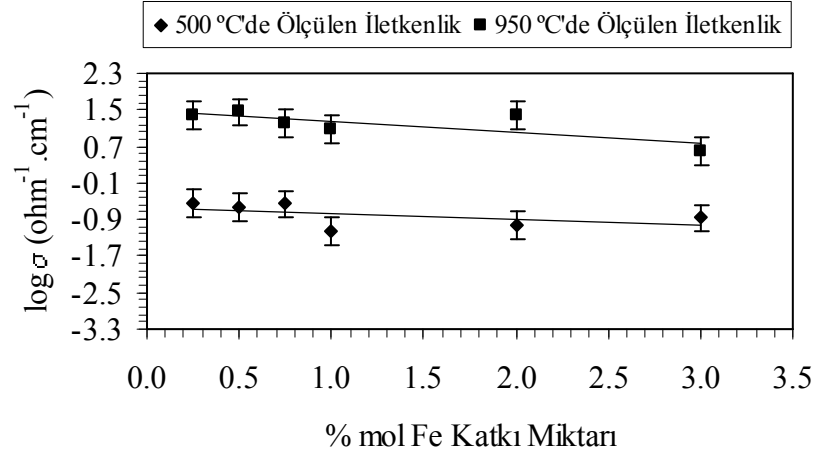


Şekil 4. 56. 950 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Fe Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



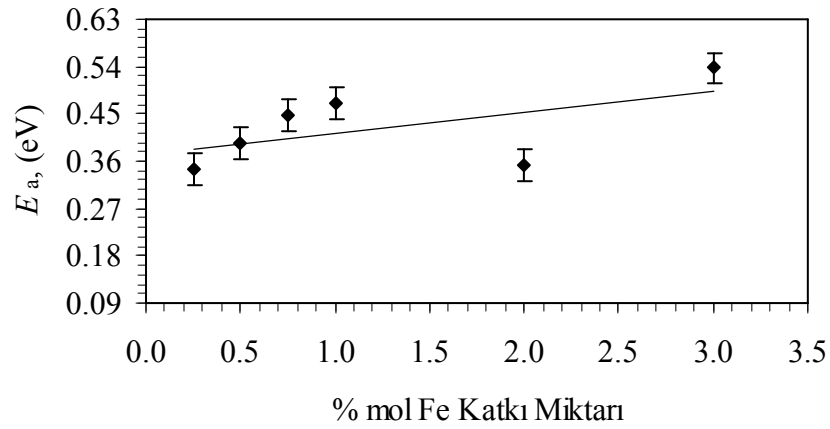
Şekil 4. 57. 950 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Fe Katkılı ZnO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

ZnO içine katkılanan % mol Fe katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 58’de verilmektedir ve katkılanan Fe miktarı arttıkça iletkenlikte azda olsa bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Fe atomu ZnO kristal örgüsüne 3+ yükseltgenme basamağında girmektedir. Şekil 2. 13’de görüldüğü gibi Fe^{3+} iyonu yasak enerji aralığında değerlik bandının üzerinde bir enerji seviyesinde bulunur ve derin donör gibi davranarak doğal kusur konsantrasyonunu azaltarak iletkenliğin azalmasına sebep olur [71]. Ayrıca literatürde SEM görüntülerinden elde edilen sonuçların yorumlanmasında yüzeyde ki gözenekli yapının elektriksel iletkenliği azaltacağından bahsedilmiştir [62]. Bu bilgiyle, şekil 4. 53’de ki Fe-ZnO sistemine ait SEM fotoğraflarında da görülen gözenekliliğin elektriksel iletkenliğin azalmasında etkili olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. 58. 950 °C’de Sentezlenmiş Fe-ZnO Sisteminde *I* Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de hesaplandı. Fe katkı miktarına karşılık E_a değerleri grafik halinde şekil 4. 59’da görülmektedir. Katkı ile E_a değeri artmaktadır ve elektriksel iletkenlik azalmaktadır. Ara yer konumlarına yerleşerek derin donör özelliği gösteren Fe atomlarının iyonlaşabilmesi için 2 eV kadar yüksek bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle E_a artar ve Fe atomları zor bir şekilde iyonlaşacağı için elektron salınımı zorlaşır, yük taşıyıcı sayısı fazlaca artmadığı içinde Fe katkısıyla iletkenlik azalır [71].



Şekil 4. 59. 950 °C’de Sentezlenmiş Fe-ZnO Sisteminde *I* Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi

4. 3. *M*-CdO İkili Sistemleri

4. 3. 1. Co-CdO Sistemi

4. 3. 1. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Tez çalışmasının ikinci kısmında taban malzemesi olarak bu defa CdO içine değişik metallerin katkılanması yapıldı. CdO bileşiğinin 900 °C'den itibaren daha yüksek sıcaklıklarda termal parçalanmaya uğradığı bilinmektedir [49]. Bu nedenle karşılaştırma yapmak için *M*-CdO sisteminde ki örnekler en yüksek ısı işlem sıcaklığı olarak 900 °C ve 950 °C'lerde sentezlendi. 950 °C'de sentezlenen *M*-CdO örneklerinin XRD desenleri incelendiğinde zemin ışımlarının arttığı, difraksiyon piklerinin genişlediği ve yarılmaya başladığı görüldü. Bu sonuç kristalinitenin bozulduğu, termal bozunmanın başladığı şeklinde yorumlandı.

Co metali katkılanmış CdO ikili sistemiyle ilgili sentezlenen fazlar aşağıda ki tabloda görülmektedir.

Tablo 4. 25. Co-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$)
Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

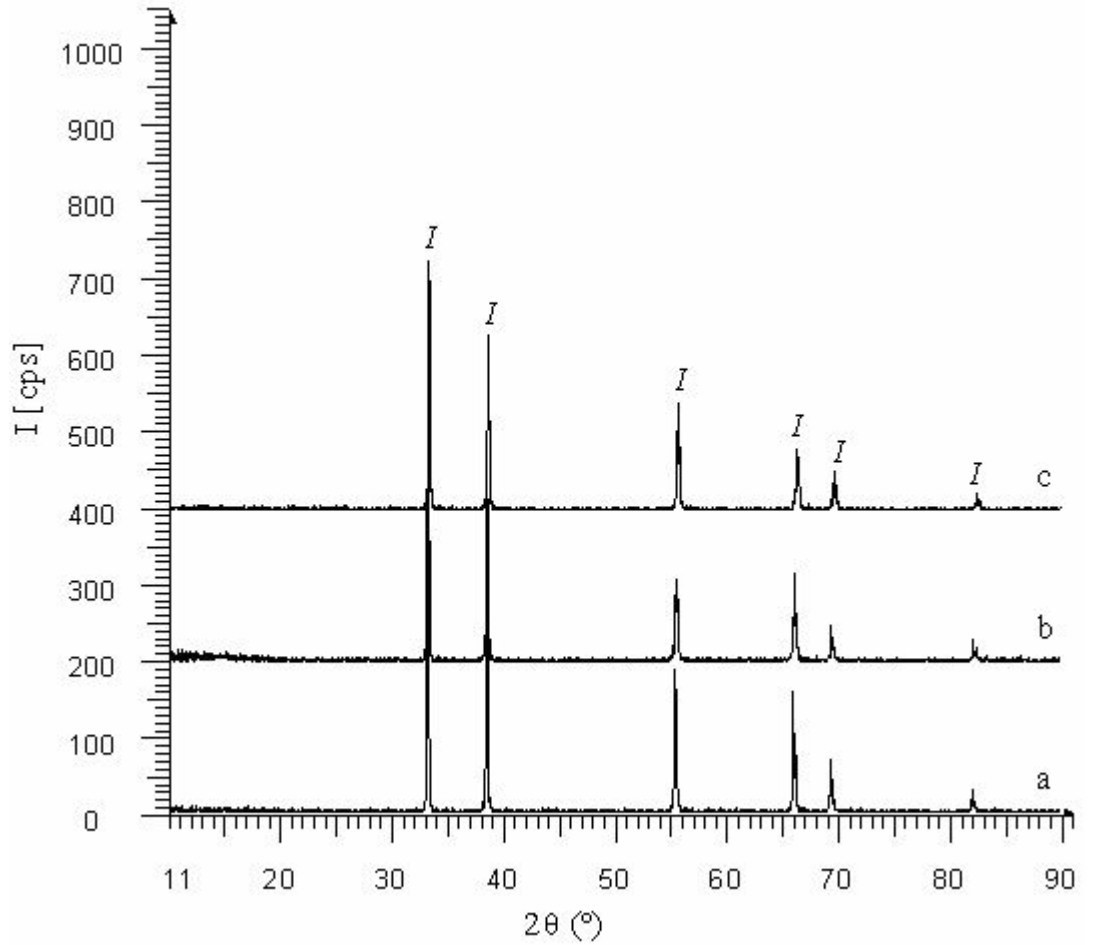
I: Cd_{1-x}Co_xO (kübik katı çözelti)

II: Co₃O₄ (kübik kristal sistemi) [83]

*: Kristalinite bozulması (termal parçalanma) [49]

Tabloda, düşük ısı işlem sıcaklıklarında kobaltın saf CdO içinde ki çözünürlüğünün düşük olduğu, buna karşın ısı işlem sıcaklığının artışı ile çözünürlüğün arttığı görülmektedir. Katkılanan kobalt iyonlarının 850°C ve altında ki sıcaklıklarda nispeten daha düşük difüzyon hızına sahip olması ve sıcaklık arttıkça difüzyon hızının da artması

sebebiyle kobaltın CdO içinde ki çözünürlüğü de artmaktadır. Kobaltın CdO içinde ki en yüksek çözünürlük limitinin 900 °C’de % 7 mol olduğu tespit edildi. 950°C sıcaklığında ise örneklerde erime başlangıcı gözlemlendi. Erime olayı örneklerin XRD desenlerinde de difraksiyon piklerinin yarılmaya başlaması ve zemin ışımalarının artışı şeklinde gözlemlendi. Gözlenen ikinci faz olarak Co_3O_4 fazının varlığı, XRD paket programı verileri (Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı) ile karşılaştırılarak bulgulandı [83]. 850 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış saf CdO ve 900 °C’de sentezlenmiş Co katkılı CdO örneklerinden bazılarının ait XRD toz desenleri Şekil 4. 60’de görülmektedir. Co-CdO sisteminde ki diğer *I* fazlarının da Şekil 4. 60’da ki XRD desenleriyle benzer olduğu gözlemlendi ve bu desenlerden bazıları tezin ekler kısmına verildi.



Şekil 4. 60. Co-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 1 mol Co Katkılanmış CdO, c. % 6 mol Co Katkılanmış CdO

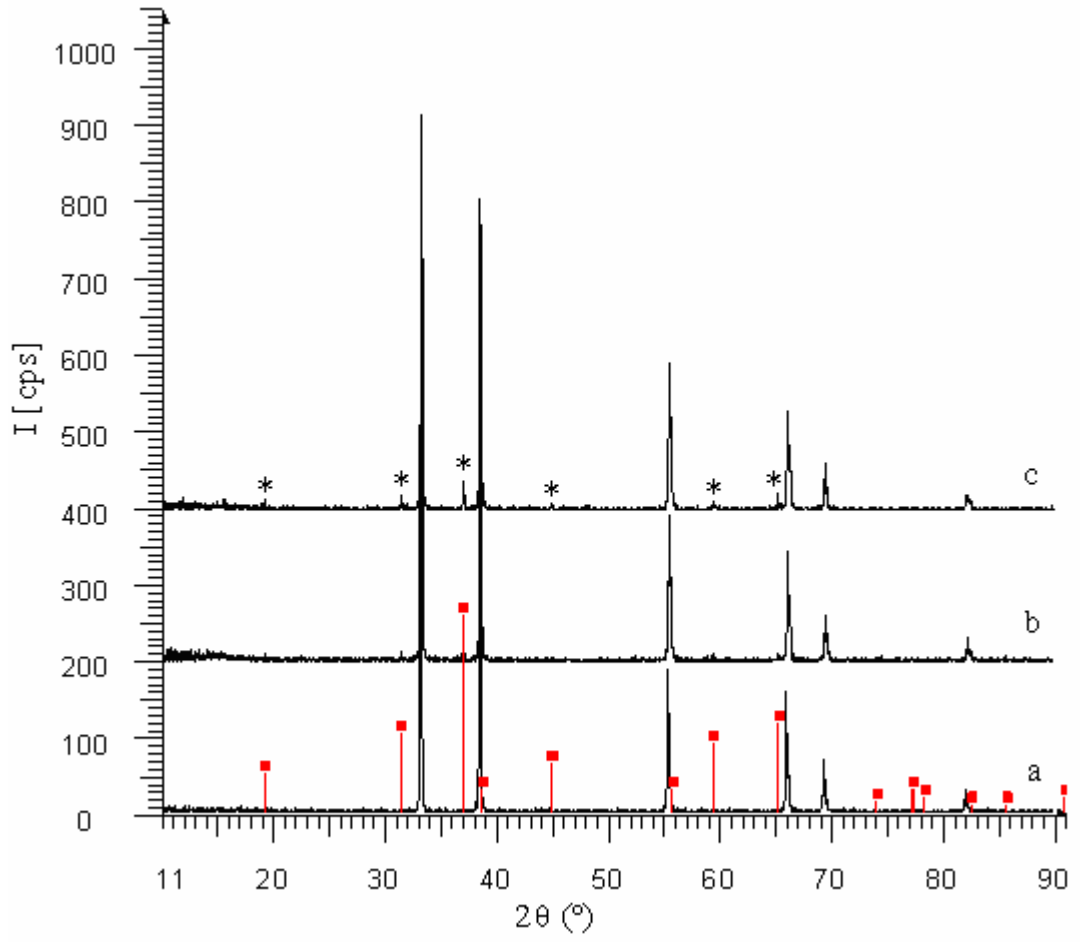
Tablo 4. 26. 900 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Co Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.098	33.069	2.7044	2.7067	83.8
2	2	0	0	38.388	38.371	2.3431	2.3441	100
3	2	2	0	55.386	55.387	1.6575	1.6575	26.2
4	3	1	1	66.042	66.044	1.4135	1.4135	22.6
5	2	2	0	69.386	69.388	1.3534	1.3533	11.1
6	4	0	0	82.177	82.181	1.1722	1.1721	5.4

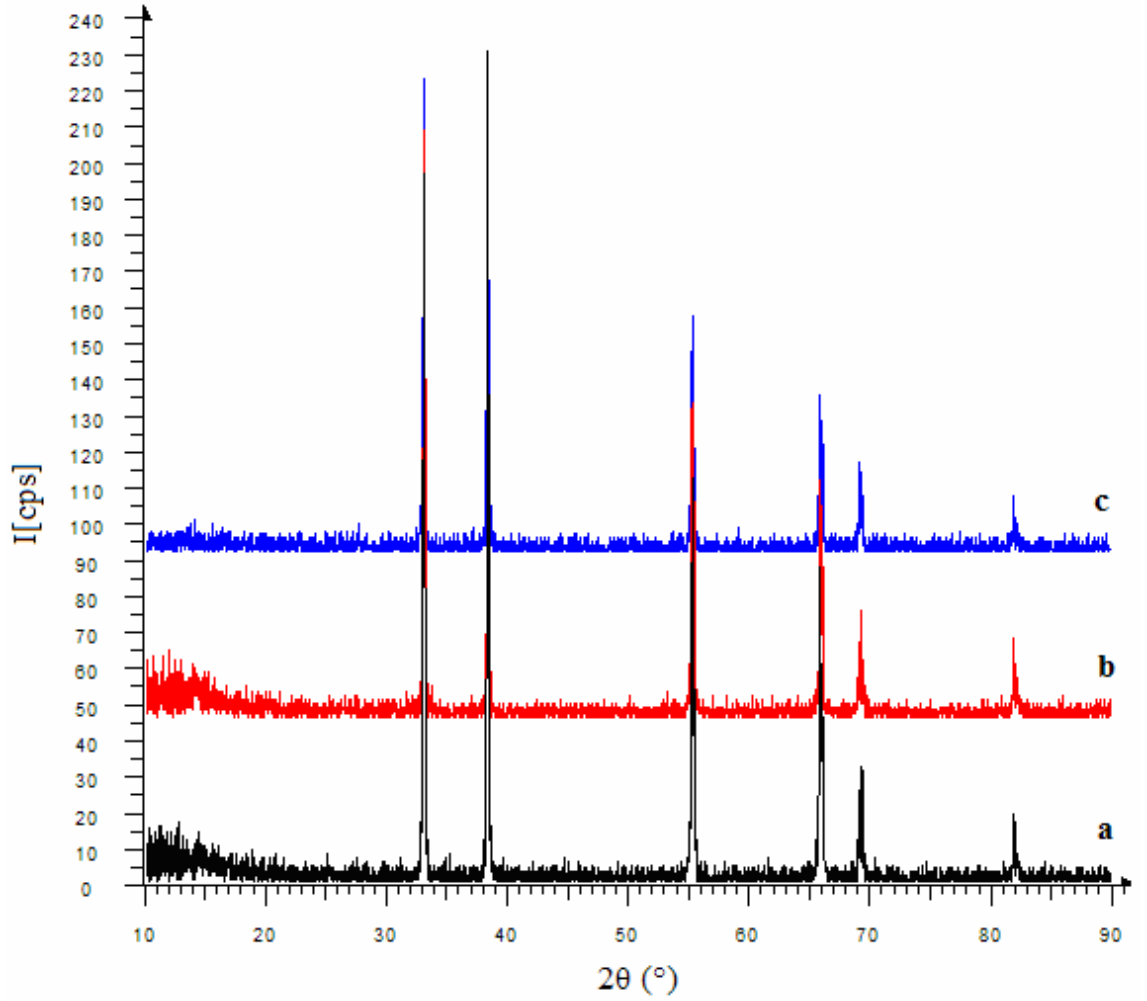
Tablo 4. 27. 900 °C’de Sentezlenmiş % 6 mol Co Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.092	33.072	2.7048	2.7064	64.2
2	2	0	0	38.375	38.374	2.3438	2.3439	100
3	2	2	0	55.393	55.392	1.6573	1.6574	14
4	3	1	1	66.053	66.049	1.4133	1.4134	12.2
5	2	2	0	69.383	69.394	1.3534	1.3532	11.4
6	4	0	0	82.188	82.188	1.1719	1.1719	5.7

(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örnekler için XRD desenlerinden bazıları Şekil 4. 61’de görülmektedir. Co-CdO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de benzerdir. Şekil 4. 62’de ise termal parçalanmanın olduğu 950 °C’de ısıtma işlemi uygulanmış örneklerden bazılarına ait XRD toz desenleri görülmektedir.

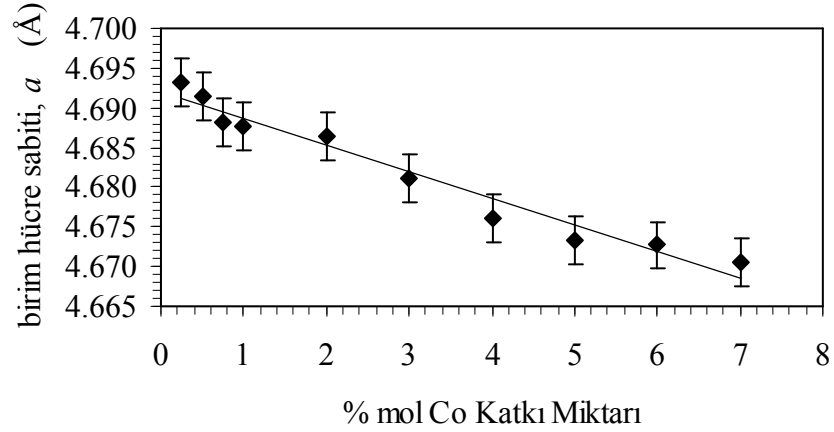


Şekil 4. 61. Co Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
 a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 11 mol Co Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 15 mol Co Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
 (*, II: Co₃O₄ Fazı PDF-09-0418)



Şekil 4. 62. Co-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri a. % 2 mol Co Katkılanmış CdO, b. % 5 mol Co Katkılanmış CdO, c. % 7 mol Co Katkılanmış CdO

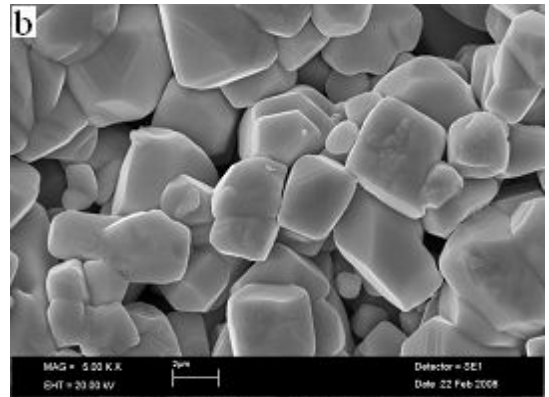
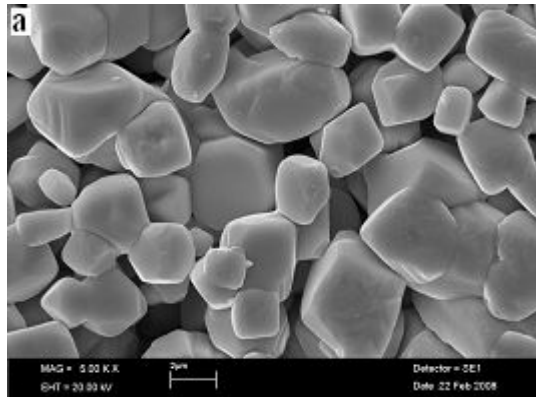
Şekil 4. 63’deki grafikte, kadmiyum oksit içine katkılanan kobaltın konsantrasyonu arttıkça birim hücre sabiti a ’nın azaldığı görülmektedir. CdO kristal örgüsüne giren kobalt iyonlarının $2+$ yükseltgenme basamağında olduğu tahmin edilmektedir. Co^{2+} iyonu Cd^{2+} iyonu ile yer değiştirme reaksiyonu ile CdO örgüsüne girmektedir. Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının yarıçapları sırasıyla 0.72 ve 0.97 Å’dur [87]. Kristal örgüde bulunan daha büyük yarıçaplı iyon çıkarak yerine daha küçük yarıçaplı iyon girmesi sebebiyle birim hücre sabitinde azalma olmaktadır. Kobalt iyonlarının CdO örgüsüne girmesi sonucunda oluşan kübik katı çözeltinin $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ formülünde olduğu öngörülmektedir.

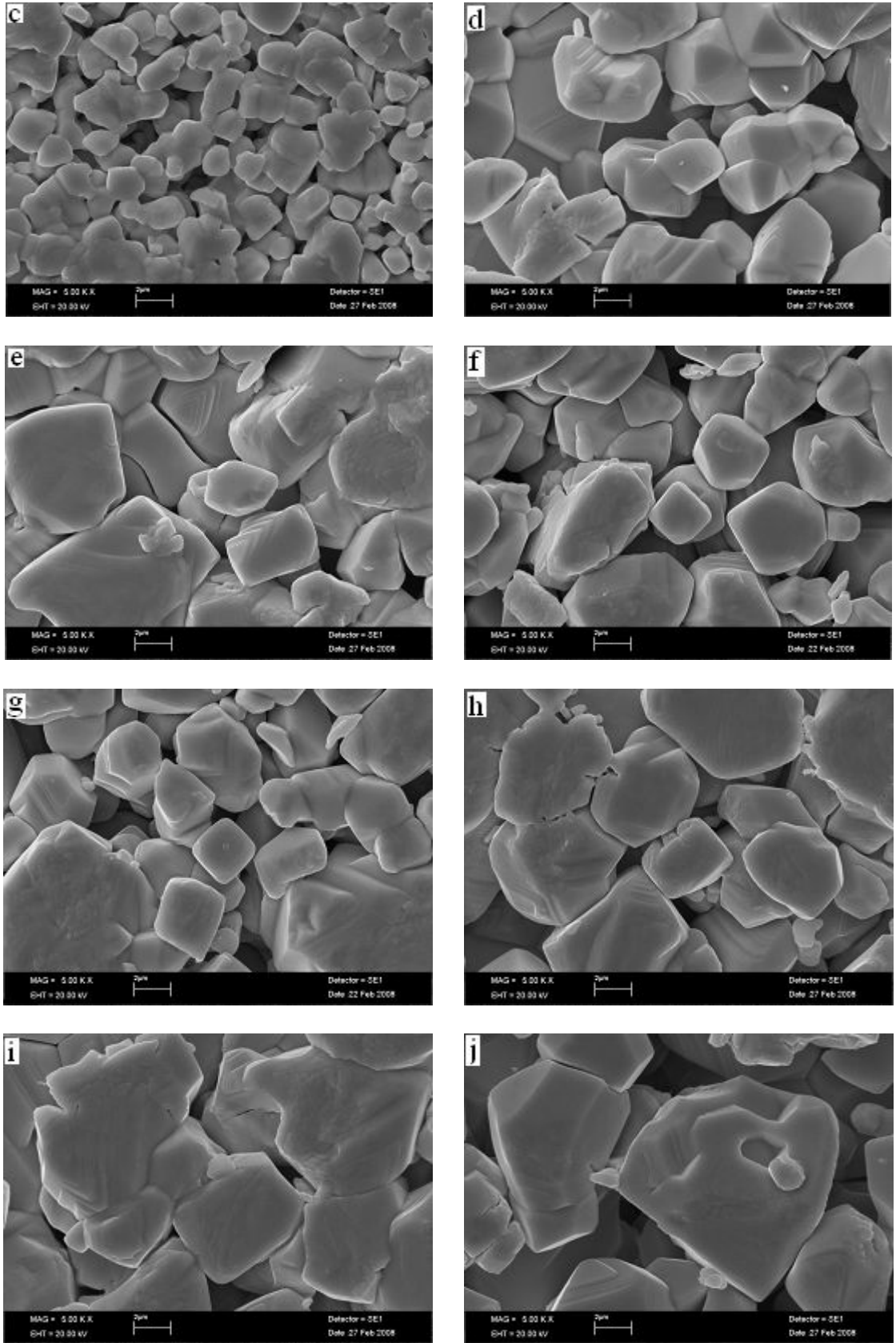


Şekil 4. 63. 900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi *I* Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol Co Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 3. 1. b. SEM Ölçüm Sonuçları

900 °C’de sentezlenen Co katkılanmış CdO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. Co katkılanmış CdO *I* fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 64’de görülmektedir. Görüntülerde sinterleme sıcaklığında taneciklerde erime başladığı görüldü. Katkılanan Co miktarı ile ortalama tanecik boyutunda artış olduğu ve tanecikler arası boşlukların da (gözenekliliğin) varlığı görülmektedir. Ortalama tanecik boyutlarının 2.5- 5 μm civarında olduğu gözlemlendi.





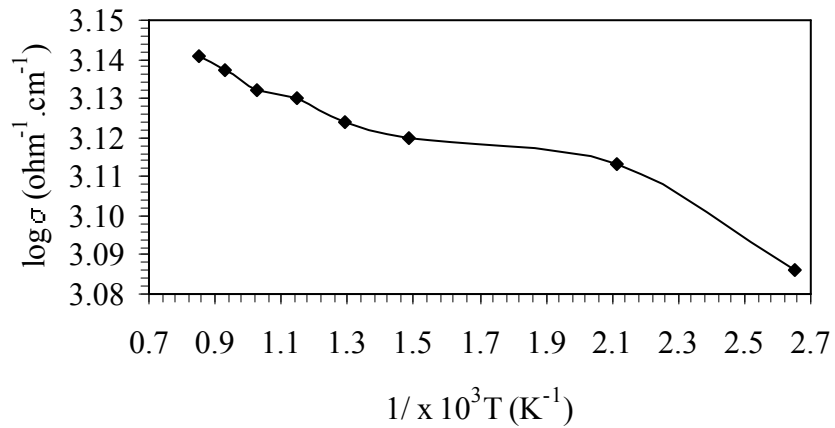
Şekil 4. 64. 900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2, (f) % 3, (g) % 4, (h) % 5, (i) % 6 ve (j) % 7 mol Co Katkılanmış CdO *I* Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 3. 1. c. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

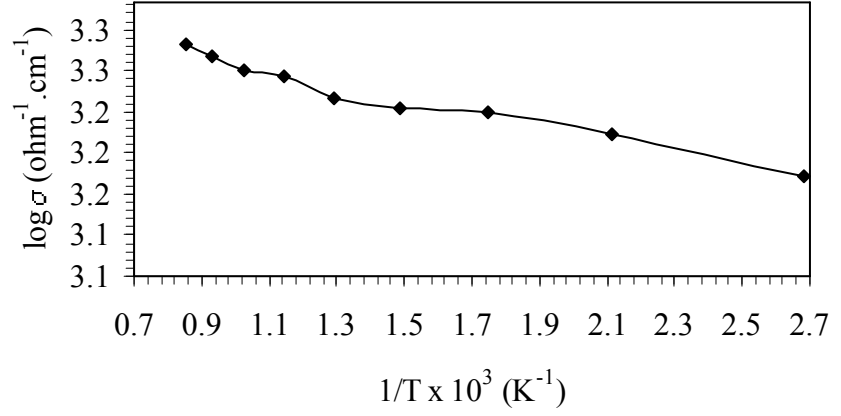
900 °C’de sentezlenen Co katkılı CdO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler şekil 4. 65, 4. 66 ve 4. 67’de verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir. CdO, yapısında ki oksijen boşlukları ve ara yer Cd atomlarının varlığı nedeniyle n-tipi yarıiletken özelliği gösterir. Sıcaklık artışıyla CdO kristal örgüsünde ki bu yapısal kusurların konsantrasyonu artar. Oksijen boşlukları ve ara yer Cd atomları birer donör gibi davranırlar ve iletkenliği artırıcı etki gösterirler [73]. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 28. Co Katkılı CdO *I* Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

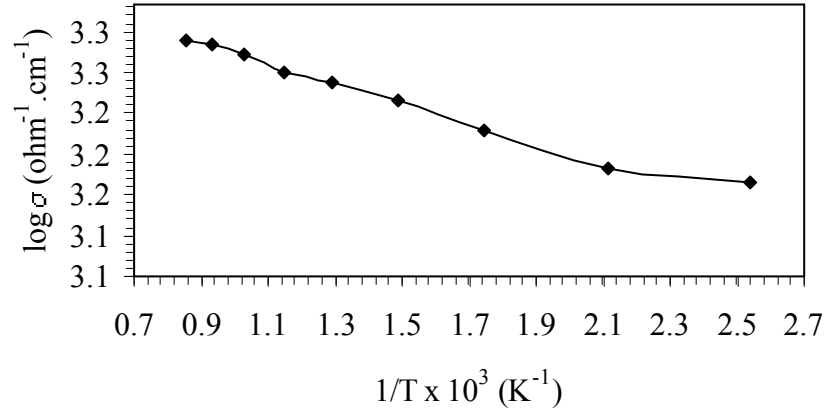
% mol	İletkenlik Değerleri (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	100 °C	500 °C	850°C
0.25	1219	1330	1383
3	1479	1698	1862
4	1445	1737	1874



Şekil 4. 65. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılı CdO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

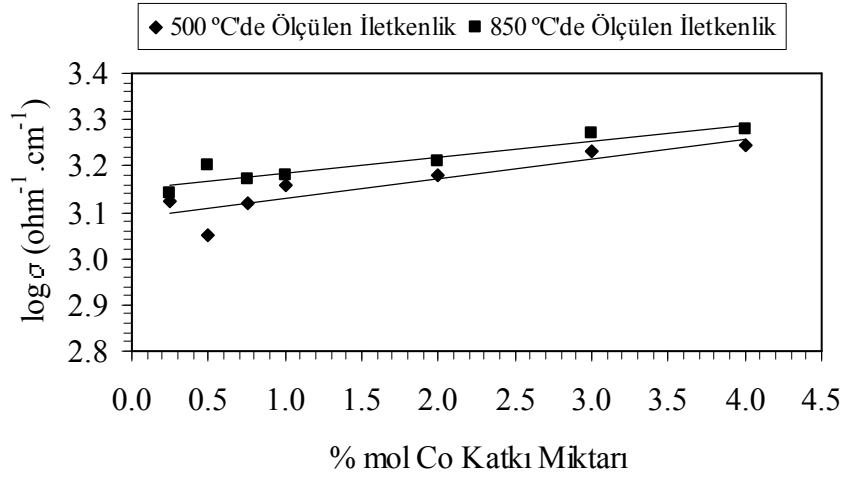


Şekil 4. 66. 900 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Co Katkılı CdO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



Şekil 4. 67. 900 °C’de Sentezlenmiş % 4 mol Co Katkılı CdO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

CdO içine katkılanan % mol Co katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 68’de verilmektedir ve katkılanan Co miktarı arttıkça iletkenliğin az da olsa arttığı görülmektedir. Co^{2+} iyonlarının CdO kristal örgüsü içinde derin olmayan donör özelliği göstermesinden dolayı iletkenlik artar.



Şekil 4. 68. 900 °C’de Sentezlenmiş Co-CdO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiklerinde ki değişim çok büyük oranlarda değildir ve eğrilerin eğimi fazla olmadığı için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanamadı.

4. 3. 2. Ni-CdO Sistemi

4. 3. 2. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Ni-CdO ikili sisteminde katkı konsantrasyonu ve ısıtım sıcaklığı değişimlerine bağlı olarak sentezlenen örneklerin XRD ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen tekli ve çoklu faz bölgeleri tablo 4. 29’da görülmektedir.

Tablo 4. 29. Ni-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

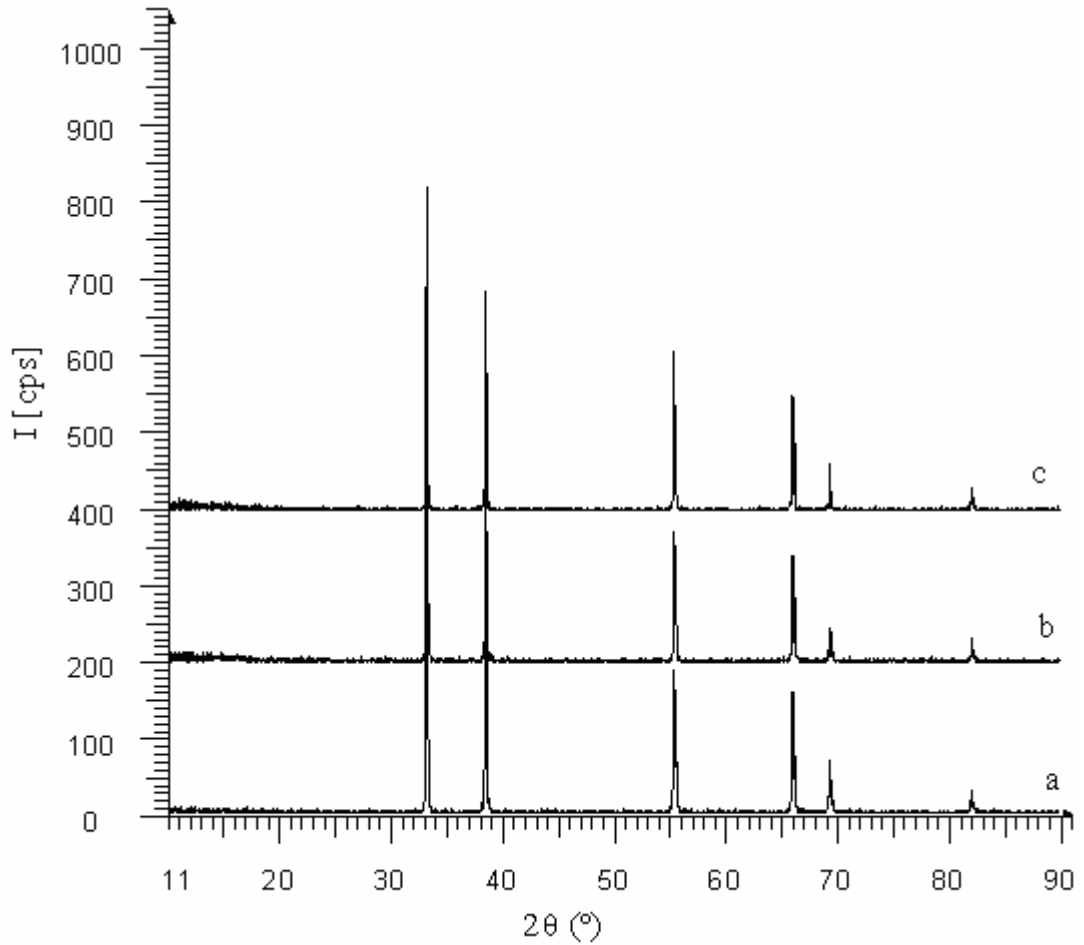
mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	I	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

I: $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (kübik katı çözelti)

II: NiO (kübik birim hücre tipi)

*: Kristalinite bozulması (termal parçalanma) [49]

Tablo 4. 29’da örneklerin sentezlendiği ısıtım sıcaklığı 700 °C’den 900 °C’ye çıktıkça metalik nikelin CdO içinde ki çözünürlüğü de artmaktadır. Katı hal reaksiyonları esnasında CdO kristal örgüsüne difüzyon yolu ile giren kobalt iyonlarının difüzyon hızları sıcaklıkla arttığı için çözünürlük limitinin de sıcaklıkla arttığı düşünülmektedir. Ni-CdO sisteminde elde edilen teli fazlar *I* sembolü ile, heterojen katı karışım bölgeleri ise I+II sembolü ile gösterilmiştir. XRD paket programı verileri kullanılarak Ni-CdO ikili sisteminde heterojen karışım bölgesinde yer alan II fazının NiO olduğu belirlendi. Ni katkılanmış CdO sisteminde en yüksek çözünürlük limiti 900 °C’de % 3 mol olarak gözlendi [83]. 850 °C’de ısıtım uygulanmış saf CdO ve 900 °C’de sentezlenmiş Ni katkılı CdO örneklerine ait XRD toz desenleri şekil 4. 69’da görülmektedir. Ni-CdO sisteminde ki diğer *I* fazlarının XRD desenleri de benzerdir.



Şekil 4. 69. Ni-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıtım Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıtım Sonrası), b. % 0.25 mol Ni Katkılanmış CdO, c. % 2 mol Ni Katkılanmış CdO

Tablo 4. 30. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Ni Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

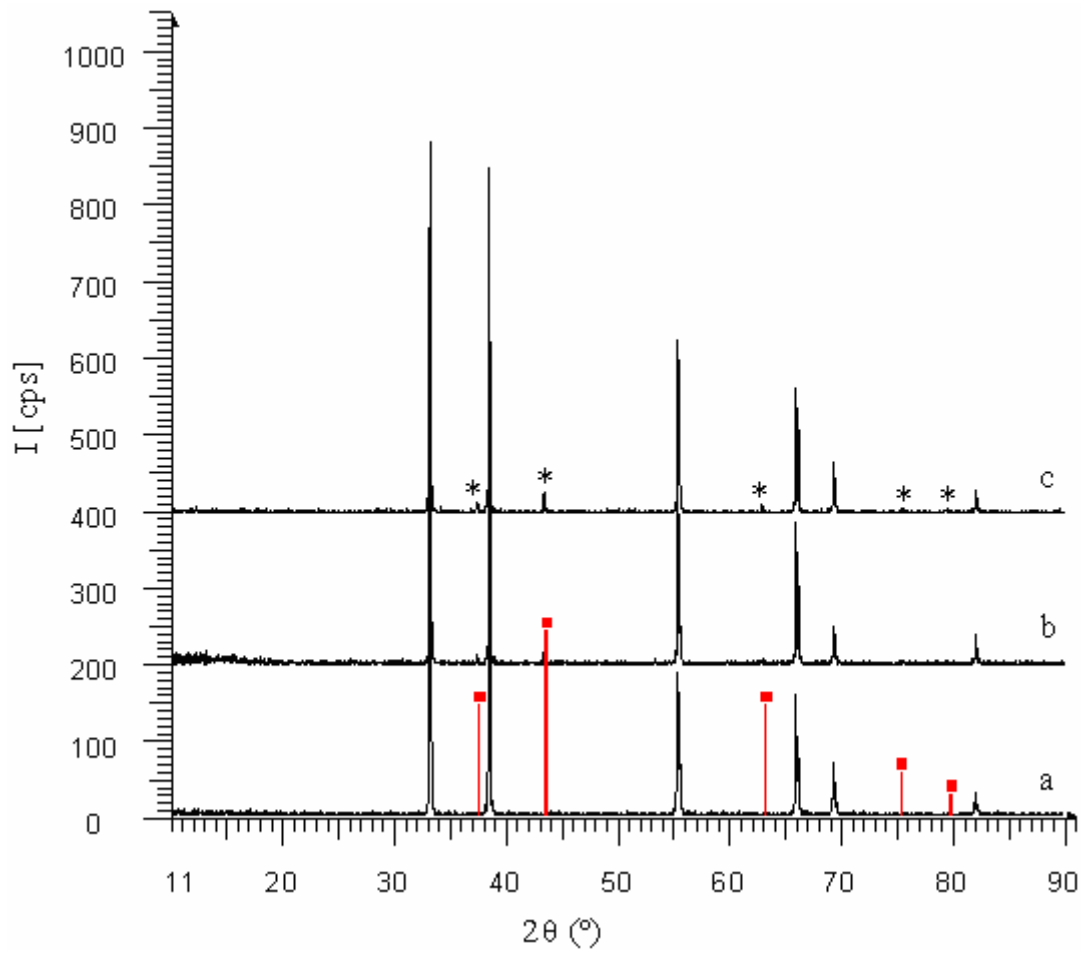
No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.029	33.026	2.709	2.709	79
2	2	0	0	38.321	38.321	2.347	2.347	100
3	2	2	0	55.318	55.311	1.659	1.661	48.4
4	3	1	1	65.949	65.951	1.415	1.415	39.7
5	2	2	2	69.286	69.288	1.355	1.355	13.5
6	4	0	0	82.053	82.054	1.174	1.174	5.9

Tablo 4. 31. 900 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Ni Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

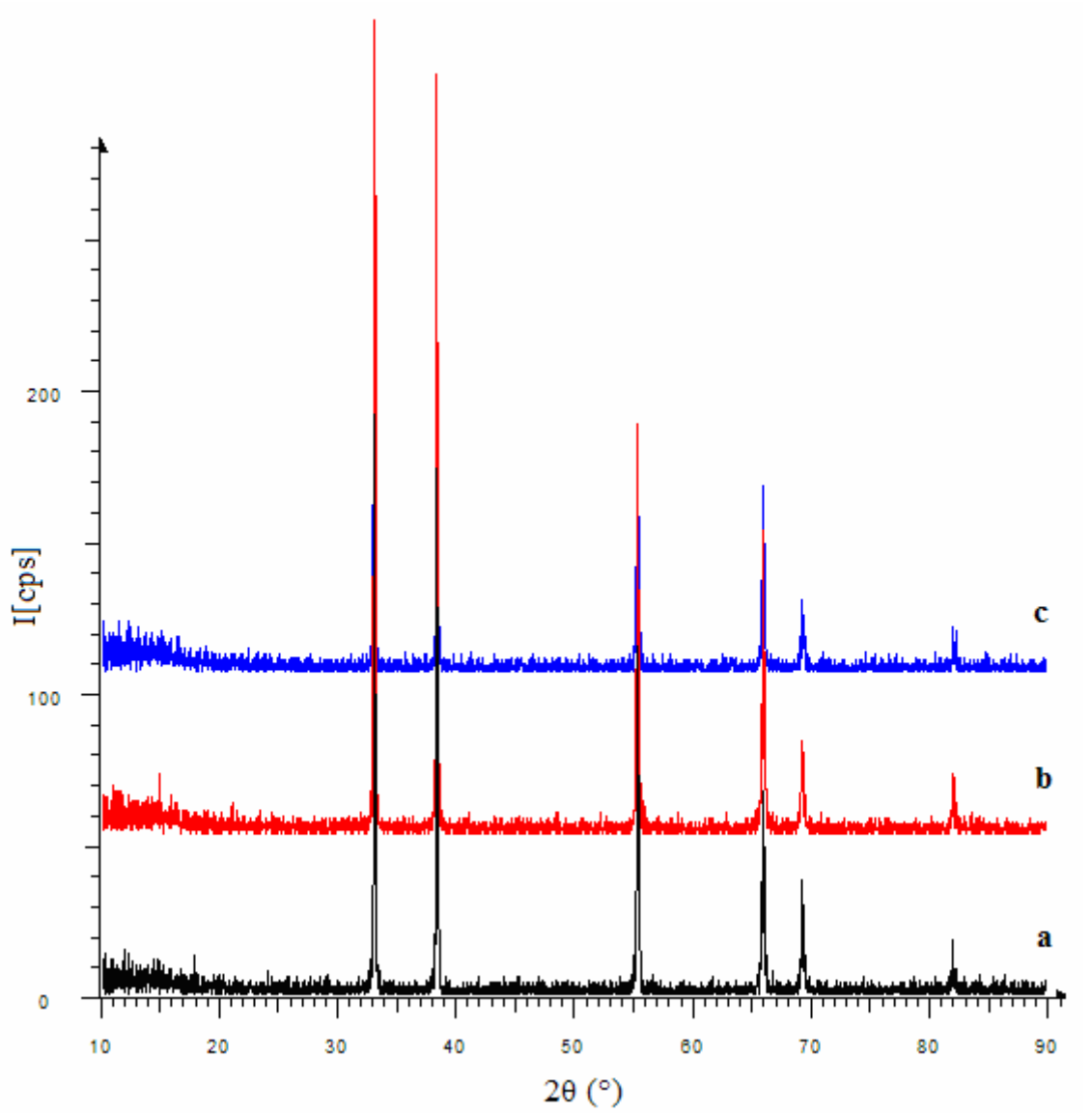
No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.029	33.037	2.709	2.706	100
2	2	0	0	38.332	38.332	2.346	2.346	94.7
3	2	2	0	55.339	55.331	1.659	1.659	49.6
4	3	1	1	65.971	65.972	1.415	1.415	37.8
5	2	2	0	69.311	69.312	1.355	1.355	10.6
6	4	0	0	82.083	82.085	1.173	1.173	6.6

(I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklerden bazılarına ait XRD toz desenleri şekil 4. 70’de görülmektedir. Ni-CdO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de benzerdir.

Şekil 4. 71’de ise 950 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış ve termal parçalanmaya uğramış örneklerden bazılarına ait XRD toz desenleri görülmektedir. Bu toz desenlerinde bulunan difraksiyon piklerinin yarılmaya başladığı ve zemin ışımlarının arttığı görülmektedir.



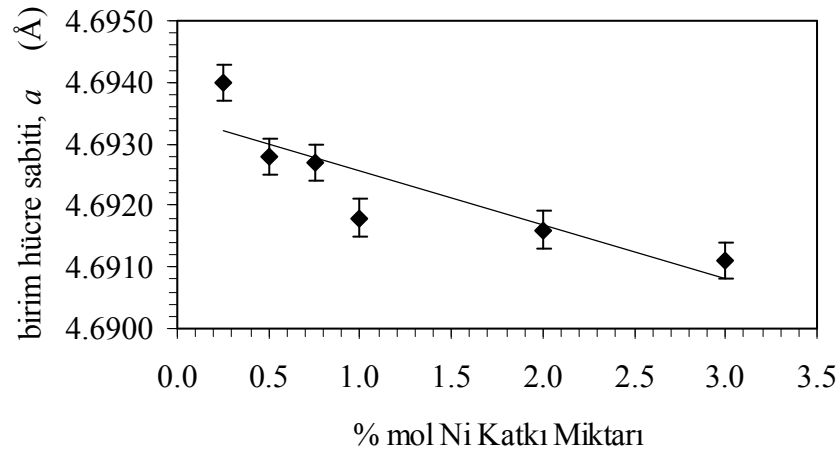
Şekil 4. 70. Ni Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
 a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 7 mol Ni Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 10 mol Ni Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
 (*, II: NiO Fazı PDF-01-1239)



Şekil 4. 71. Ni-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 5 mol Ni Katkılanmış CdO, b. % 7 mol Ni Katkılanmış CdO, c. % 10 mol Ni Katkılanmış CdO

Şekil 4. 72’deki grafikte, kadmiyum oksit içine katkılanan nikelin konsantrasyonu arttıkça birim hücre sabiti a' ’da da bir azalma olduğu görülmektedir. Katı hal reaksiyonları esnasında metalik nikelin CdO kristal örgüsüne Ni^{2+} iyonu şeklinde girdiği düşünülmektedir. Ni^{2+} iyonu CdO içine girerken Cd^{2+} iyonu ile yer değiştirmektedir. Kristal örgüye giren Ni^{2+} iyonunun yarıçapı 0.69 Å, kristal örgüden çıkan Cd^{2+} iyonunun yarıçapı ise 0.97 Å’dur [87]. Katı hal reaksiyonu ile yer değiştirme sonrasında örgüden daha büyük yarıçapa sahip iyon çıkıp buna karşılık daha küçük yarıçapa sahip

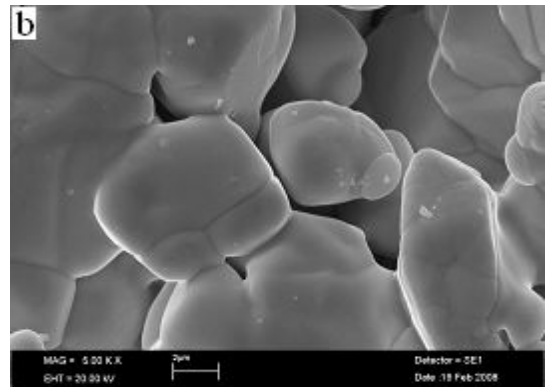
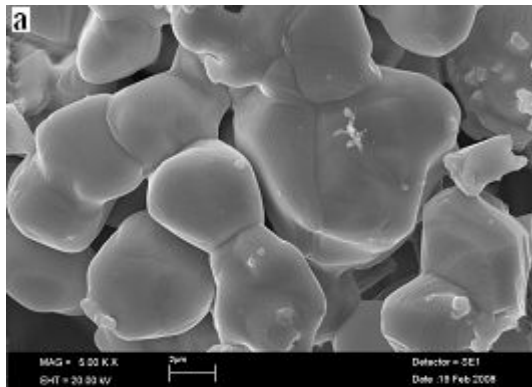
iyon girdiği için birim hücre sabitinde azalma olmuştur. Yer değiştirme ile Ni^{2+} iyonlarının CdO örgüsüne girmesi sonucunda oluşan bileşiğin $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ formülüne sahip olduğu düşünüldü.

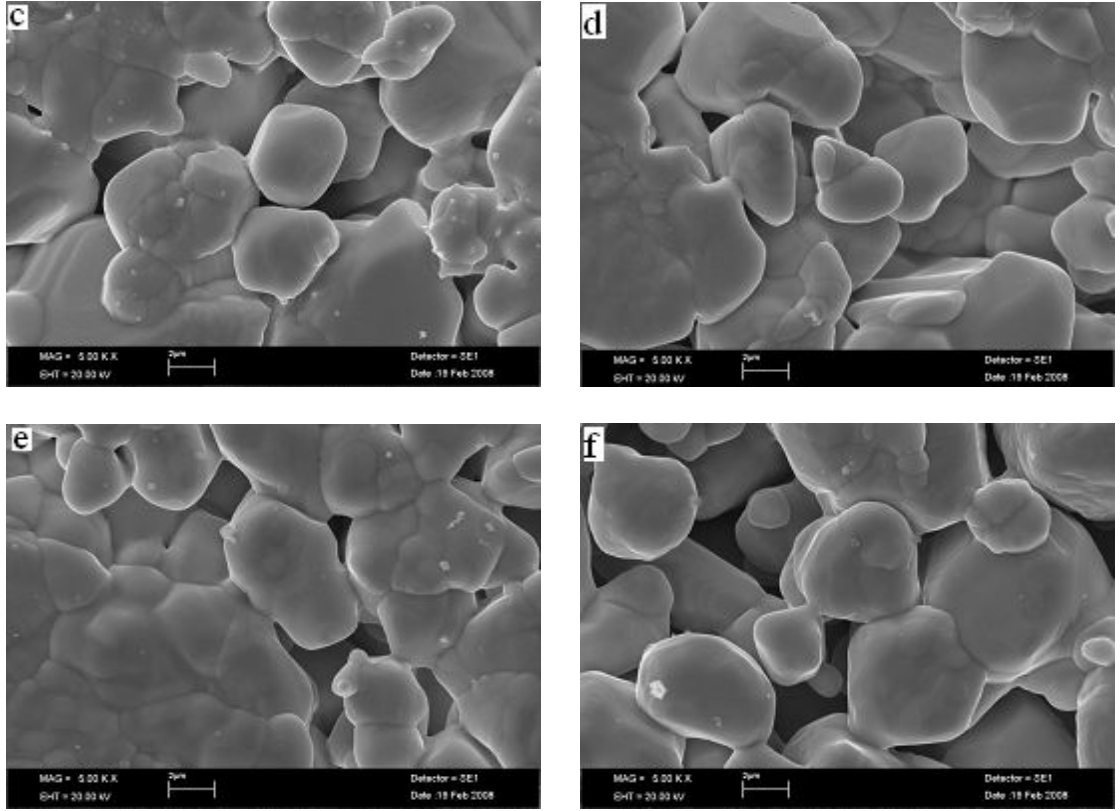


Şekil 4. 72. 900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol Ni Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 3. 2. b. SEM Ölçüm Sonuçları

900 °C’de sentezlenen Ni katkılanmış CdO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. Ni katkılanmış CdO I fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 73’de görülmektedir. Görüntülerde sinterleme sıcaklığında taneciklerde erime olduğu ve kümeleşerek taneciklerin içi içe geçtiği görüldü. Erime ve kümeleşme neticesinde katkı ile tanecikler arası boşlukların (gözenekliliğin) azaldığı görülmektedir.





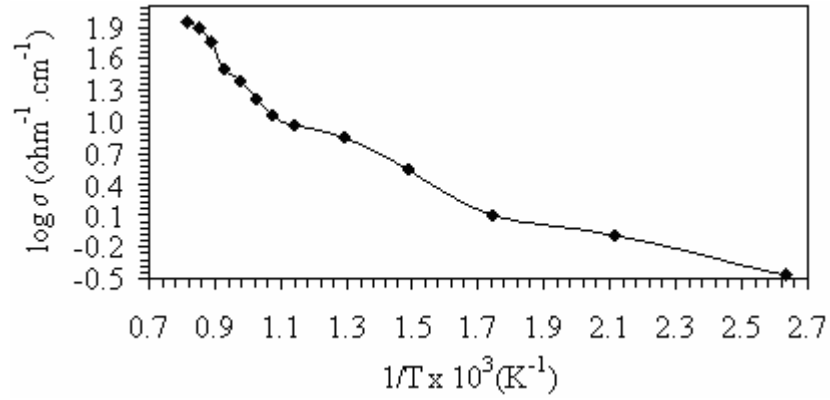
Şekil 4. 73. 900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1, (e) % 2 ve (f) % 3 mol Ni Katkılanmış CdO / Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 3. 2. c. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

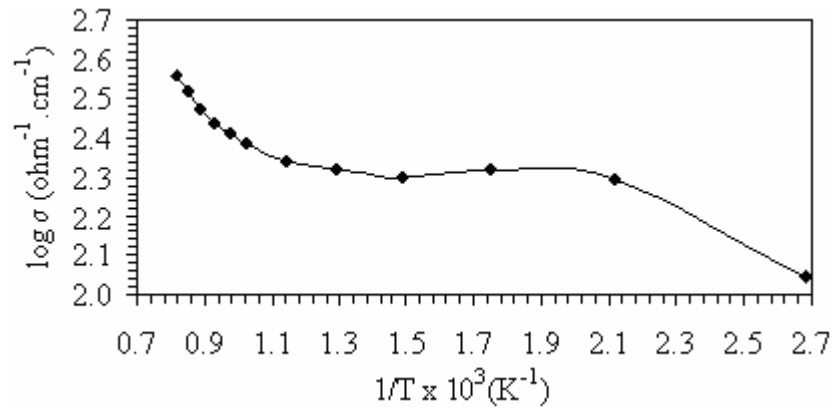
900 °C’de sentezlenen Ni katkılı CdO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler Şekil 4. 74, 4. 75 ve 4. 76’da verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir [73]. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 32. Ni Katkılı CdO / Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

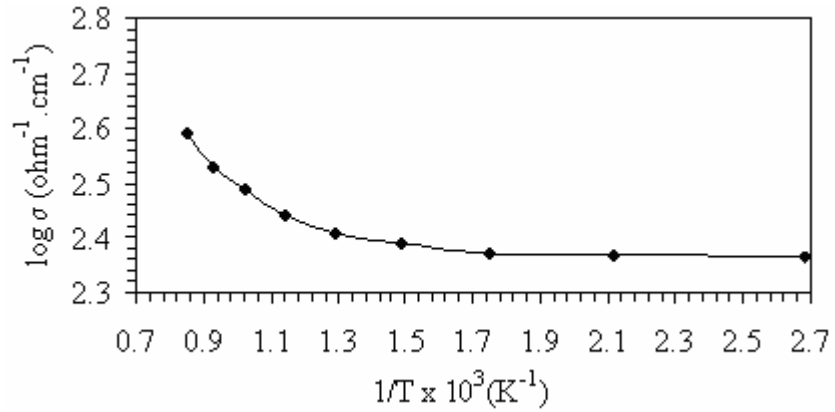
% mol	İletkenlik Değerleri ($\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		
	100 °C	500 °C	850°C
0.25	0.35	7	87
0.50	110	209	355
3	229	257	389



Şekil 4. 74. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Ni Katkılı CdO
I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

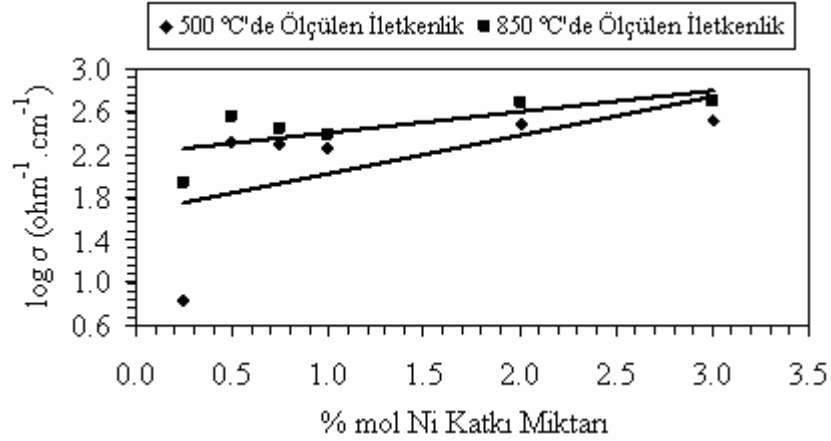


Şekil 4. 75. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol Ni Katkılı CdO
I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



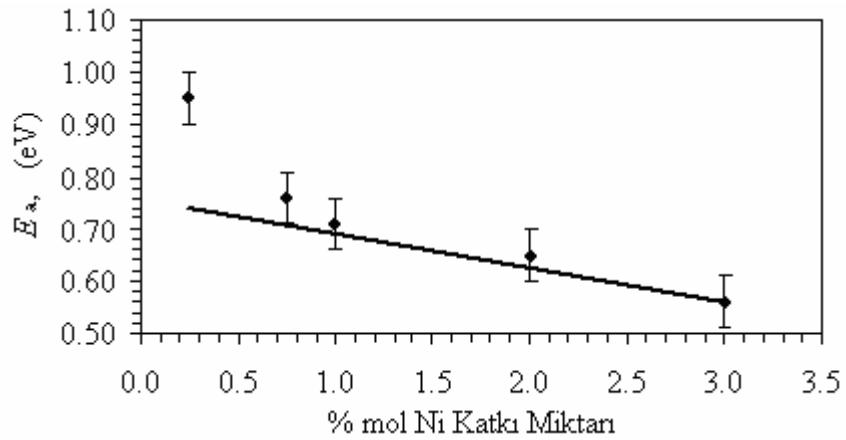
Şekil 4. 76. 900 °C’de Sentezlenmiş % 3 mol Ni Katkılı CdO
I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

CdO içine katkılanan % mol Ni katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 77'de verilmektedir ve katkılanan Ni miktarı arttıkça iletkenliğin az da olsa arttığı görülmektedir. Ni^{2+} iyonlarının derin olmayan donör gibi davranmasından dolayı iletkenlik artmıştır.



Şekil 4. 77. 900 °C'de Sentezlenmiş Ni-CdO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de hesaplandı. Ni katkı miktarına karşılık E_a değerleri grafik halinde şekil 4. 78'de görülmektedir. Katkı ile E_a değeri azalmaktadır.



Şekil 4. 78. 900 °C'de Sentezlenmiş Ni-CdO Sisteminde I Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi

4. 3. 3. Cu-CdO Sistemi

4. 3. 3. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Bakır katkılanmış CdO ikili sisteminde gözlenen tekli ve çoklu faz bölgelerini gösteren tablo aşağıda görülmektedir.

Tablo 4. 33. Cu-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$)
Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

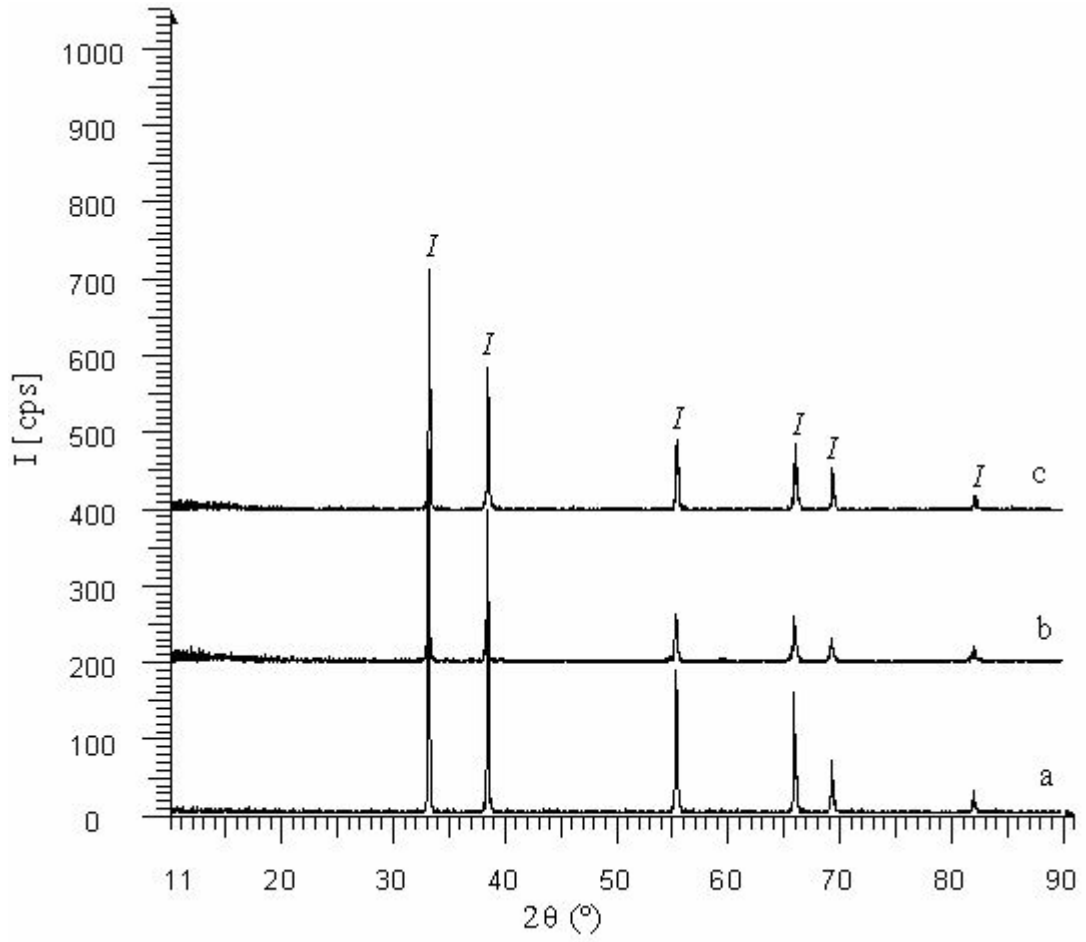
mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
950	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

I: $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ (kübik katı çözelti)

II: CuO (monoklinik birim hücre tipi) [83]

*: Kristalinite bozulması (termal parçalanma) [49]

Tablo 4. 33 incelendiğinde bakırın CdO içindeki çözünürlüğünün ısı işlem sıcaklığı ile değiştiği görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile bakırın çözünürlüğünde azda olsa bir artış vardır yani tekli faz bölgesi genişlemektedir. Tabloda en yüksek çözünürlük limitinin 850 ve 900 °C' lerde % 2 mol olduğu görülmektedir. Cu-CdO sisteminde heterojen karışım bölgesinde tekli I fazı ile birlikte var olan ikinci fazın CuO olduğu XRD paket programı (Maint Powder Diffraction Database Manager Software programı) yardımıyla belirlendi [83]. 950 °C'de sentezlenen örneklerde erime başladığı gözlemlendi. Erime olayı XRD toz desenlerinde difraksiyon piklerinin yarılması, pik genişliklerinin artması ve zemin ışımlarının artması şeklinde gözlemlendi ve kristalin termal parçalanmaya uğradığı öngörüsünde bulunuldu (şekil 4. 80). 850 °C'de ısı işlem uygulanmış saf CdO ve 900 °C'de sentezlenmiş Cu katkılı CdO örneklerine ait XRD toz desenlerinden bazıları şekil 4. 79'da görülmektedir. Cu-CdO sisteminde ki diğer I fazlarının XRD desenlerinin şekil 4. 79'daki desenlere benzer olduğu gözlemlendi.



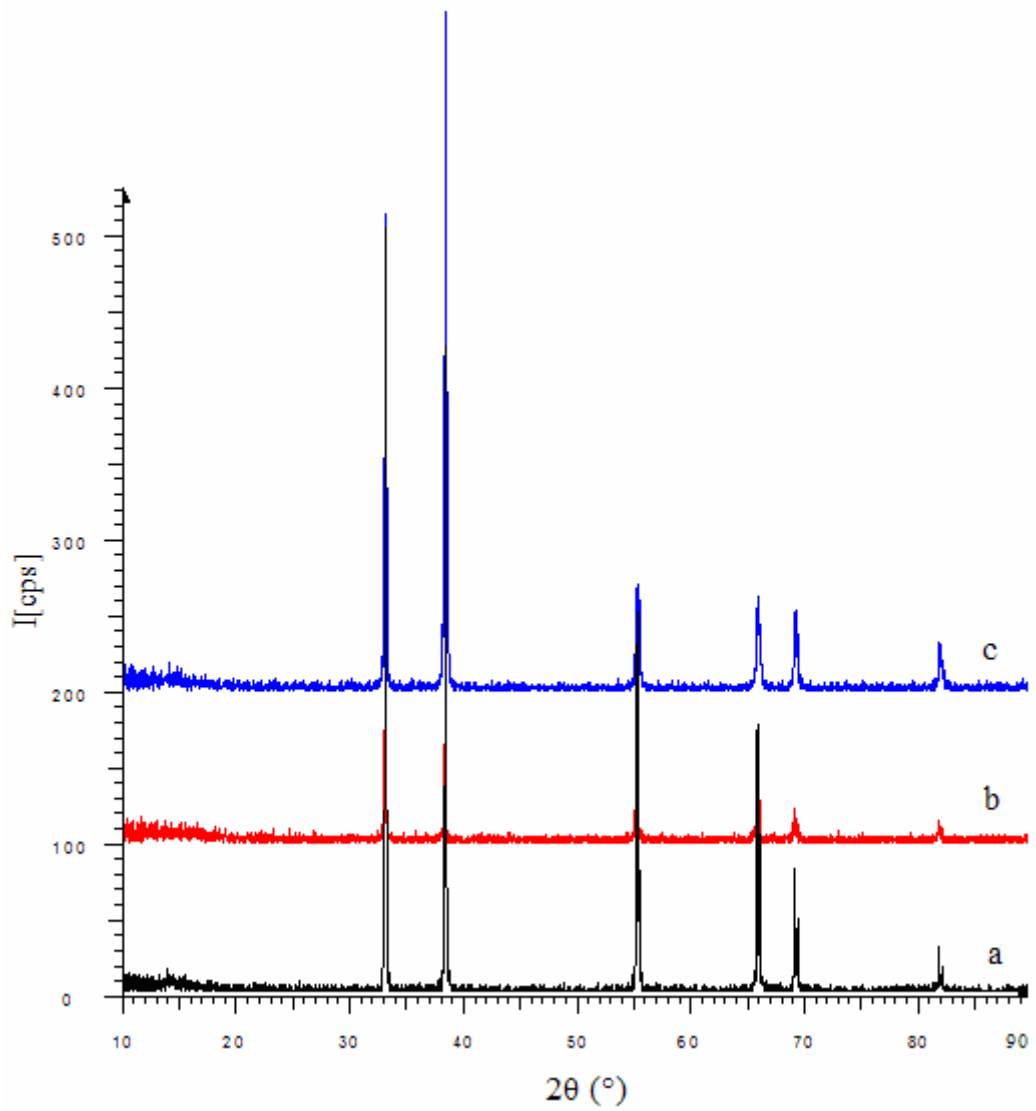
Şekil 4. 79. Cu-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 1 mol Cu Katkılanmış CdO, c. % 2 mol Cu Katkılanmış CdO

Tablo 4. 34. 900 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Cu Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[Å]$	$d_{hes}[Å]$	I/I_0
1	1	1	1	33.098	33.069	2.7044	2.7067	84.7
2	2	0	0	38.388	38.371	2.3431	2.3441	100
3	2	2	0	55.386	55.387	1.6575	1.6575	26
4	3	1	1	66.042	66.044	1.4135	1.4135	22.6
5	2	2	0	69.386	69.388	1.3534	1.3533	11.1
6	4	0	0	82.177	82.181	1.1722	1.1721	5.4

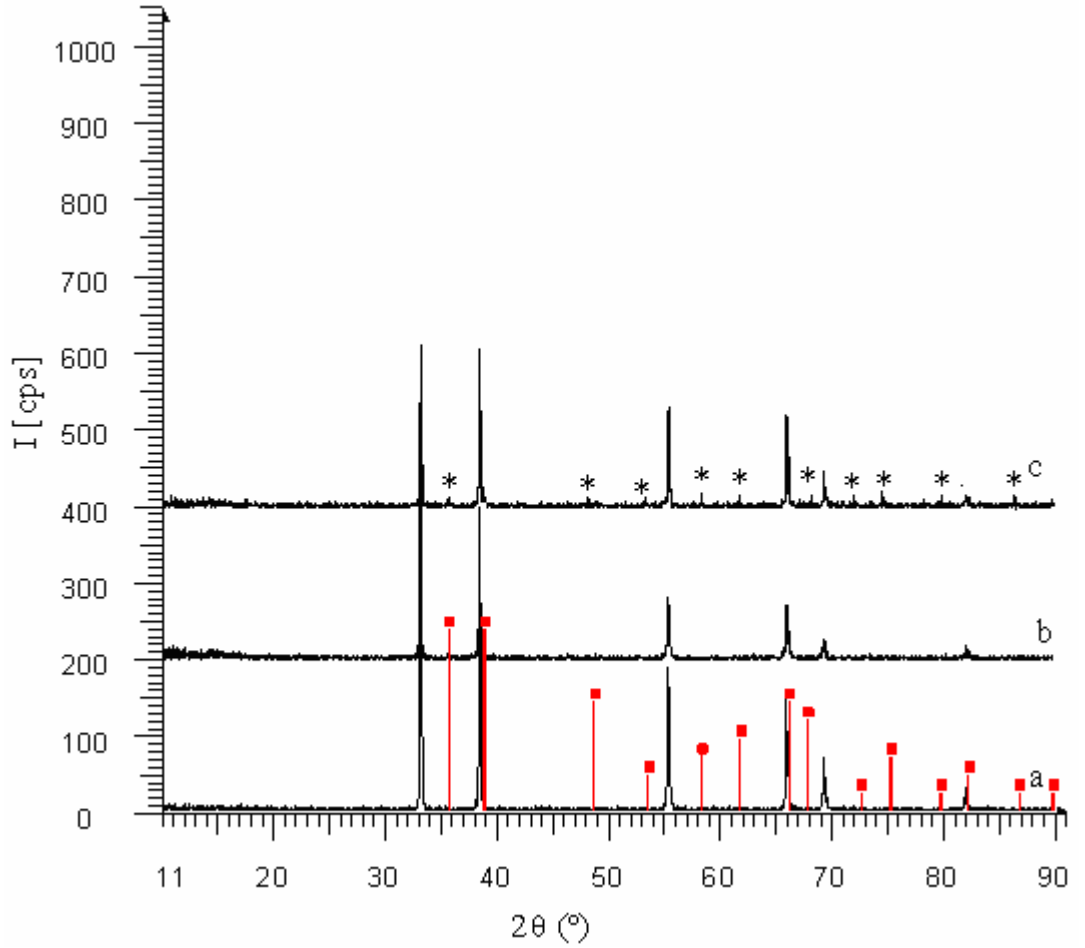
Tablo 4. 35. 900 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Cu Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.094	33.072	2.7047	2.7064	64.2
2	2	0	0	38.376	38.373	2.3437	2.3439	100
3	2	2	0	55.393	55.392	1.6573	1.6574	14
4	3	1	1	66.054	66.049	1.4133	1.4134	12.6
5	2	2	0	69.383	69.394	1.3534	1.3532	11.4
6	4	0	0	82.189	82.188	1.1719	1.1719	5.8



Şekil 4. 80. Cu-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri a. % 1 mol Cu Katkılanmış CdO, b. % 2 mol Cu Katkılanmış CdO, c. % 5 mol Cu Katkılanmış CdO

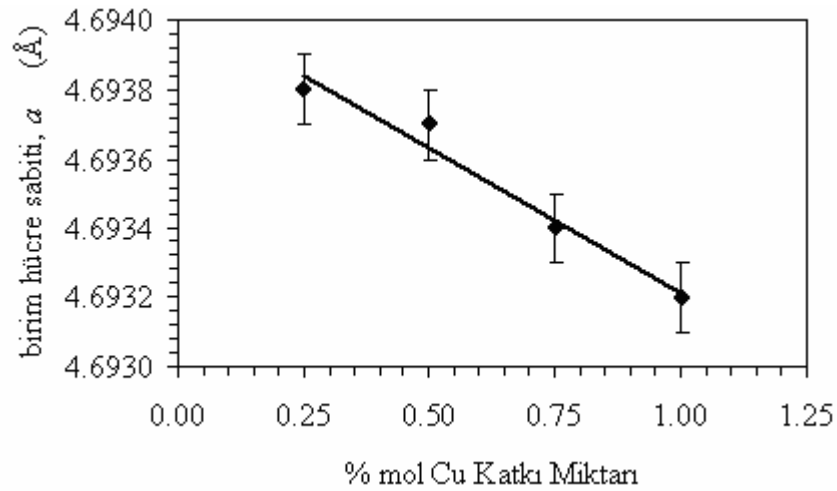
Cu-CdO ikili sisteminde ki (I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklerle ait XRD desenleri şekil 4. 81’de görülmektedir. Bu ikili sistemde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenlerinin de şekil 4. 81’de ki desenlere benzer olduğu gözlemlendi.



Şekil 4. 81. Cu Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 4 mol Cu
Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 10 mol Cu
Katkılanmış CdO (900 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
(*, II: CuO Fazı PDF-02-1040)

Şekil 4. 82’deki grafikte, CdO içine giren bakırın katkı miktarı arttıkça *a* birim hücre sabitinde azalma olduğu görülmektedir. Bakır iyonlarının 2+ veya 3+ yükseltgenme basamağında CdO içine girdiği düşünülmektedir. Literatürden edinilen bilgiler ışığında, Cu^{2+} , Cu^{+} ve Cd^{2+} iyonlarının yarıçapları sırasıyla 0.72, 0.74 ve 0.97 Å’dur [87]. Bu

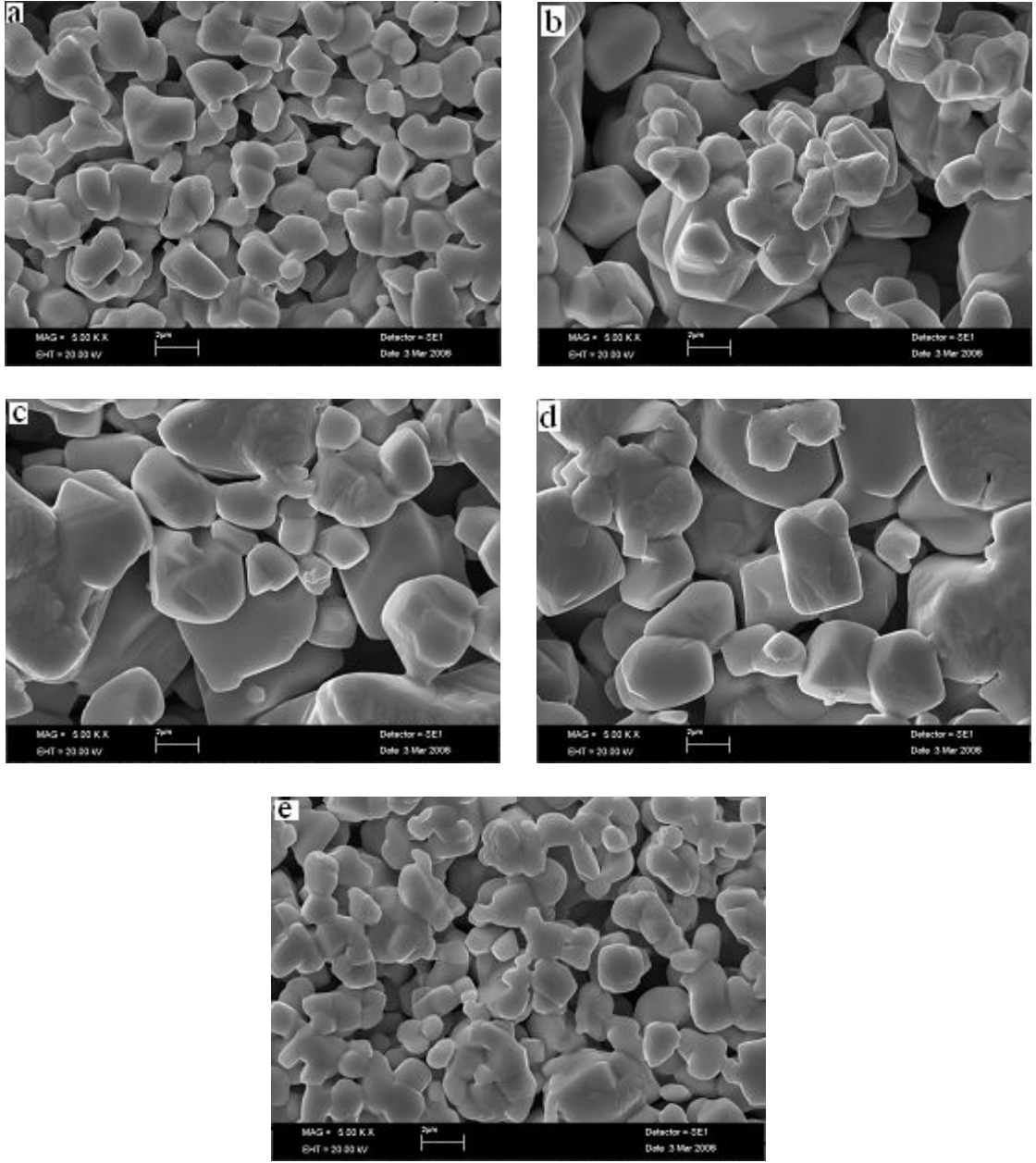
doğrultuda yapılan değerlendirme sonucunda birim hücre sabitinde ki azalmanın yarıçap farklılığından kaynaklandığı yorumu yapıldı. Bakır katkısıyla birim hücre sabitinde azalma olması bakırın CdO örgüsünde çözünerek katı çözelti oluşturduğuna da işaret etmektedir. Katı hal reaksiyonları esnasında bakır iyonları kristal örgüye girerken Cd^{2+} iyonu ile yer değiştirme gerçekleşmektedir. Cu-CdO ikili sisteminde elde edilen tek fazlı örneklerin $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ formülüne sahip oldukları düşünüldü.



Şekil 4. 82. 900 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi *I* Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol Cu Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 3. 3. b. SEM Ölçüm Sonuçları

900 °C’de sentezlenen Cu katkılanmış CdO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. Cu katkılanmış CdO *I* fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 83’de görülmektedir. Görüntülerde sinterleme sıcaklığında taneciklerde erime başladığı ve kümeleşme başladığı görüldü. Kümeleşmelerden dolayı tam olarak tanecik boyutu hesabı yapılamadı fakat boyut skalasından ortalama tanecik boyutunun 2-3 μm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca tanecikler arası boşlukların (gözenekliliğin) varlığı da görülmektedir.



Şekil 4. 83. 900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1 ve (e) % 2 mol Cu Katkılanmış CdO *I* Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

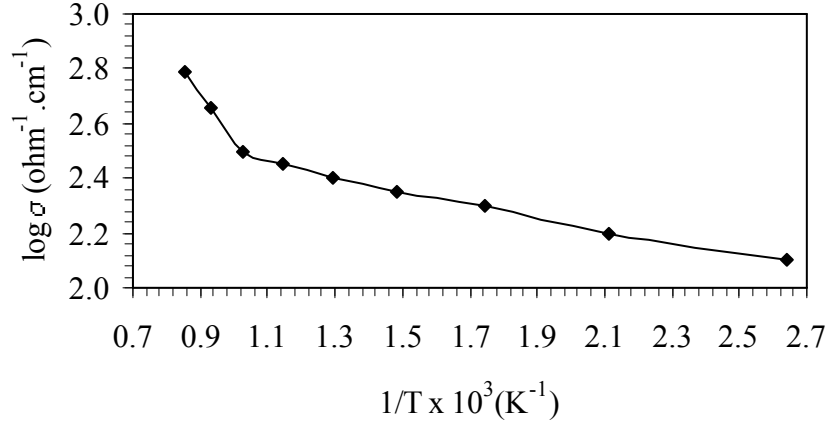
4. 3. 3. c. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

900 °C’de sentezlenen Cu katkılı CdO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma - 1000/T$ grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarının ait grafikler Şekil 4. 84, 4. 85 ve 4. 86’da verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı

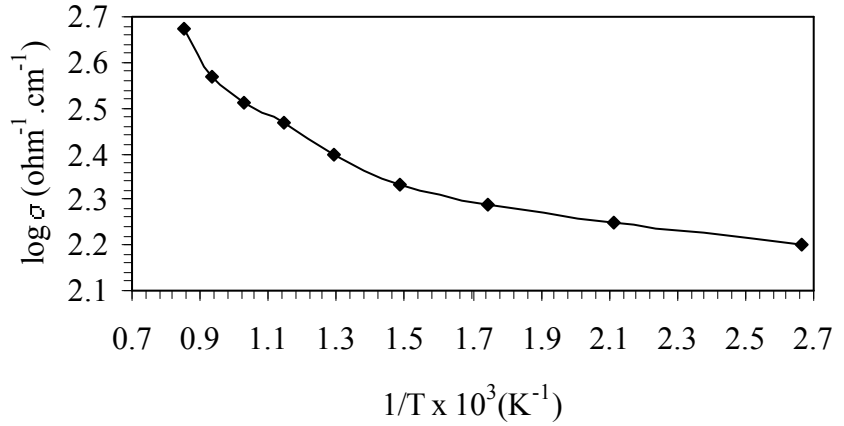
görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir [73]. Burada gösterilmeyen diğer I fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 36. Cu Katkılı CdO I Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

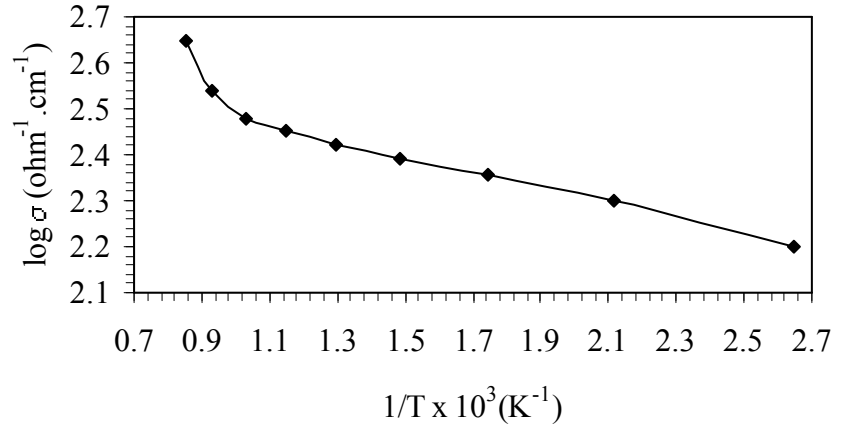
% mol	İletkenlik Değerleri ($\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		
	100 °C	500 °C	850°C
0.25	126	252	617
0.75	159	251	468
1	178	263	708



Şekil 4. 84. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Cu Katkılı CdO I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

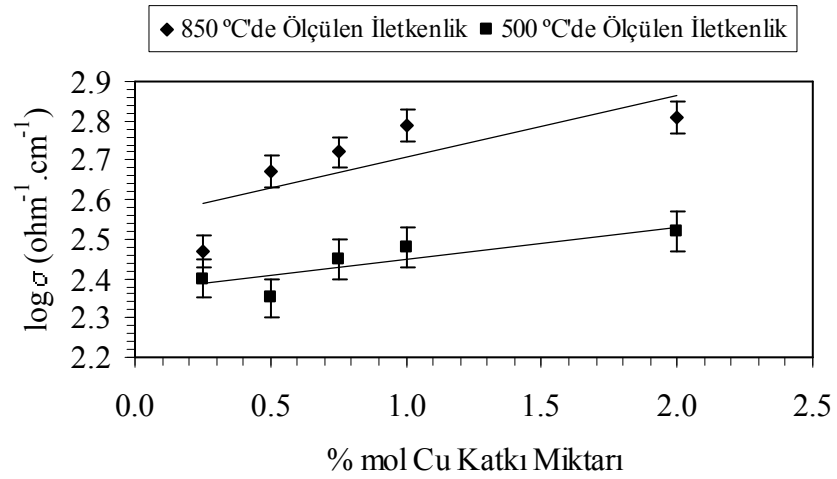


Şekil 4. 85. 900 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Cu Katkılı CdO I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



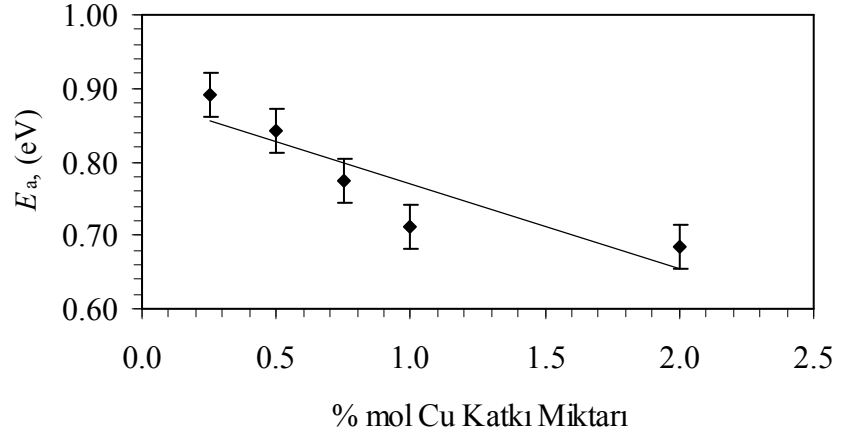
Şekil 4. 86. 900 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol Cu Katkılı CdO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

CdO içine katkılanan % mol Cu katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 87’de verilmektedir ve katkılanan Cu miktarı arttıkça iletkenliğin az da olsa arttığı görülmektedir.



Şekil 4. 87. 900 °C’de Sentezlenmiş Cu-CdO Sisteminde *I* Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri de hesaplandı. Cu katkı miktarına karşılık E_a değerleri grafik halinde şekil 4. 88’de görülmektedir. Katkı ile E_a değeri azalmaktadır.



Şekil 4. 88. 900 °C’de Sentezlenmiş Cu-CdO Sisteminde I Fazlarının E_a Değerlerinin Katkı Miktarı İle Değişimi

4. 3. 4. V-CdO Sistemi

4. 3. 4. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Isıl işlem sıcaklığına ve katkılanan miktarına bağlı olarak V-CdO ikili sisteminde oluşan fazları gösteren tablo 4. 37 aşağıda görülmektedir.

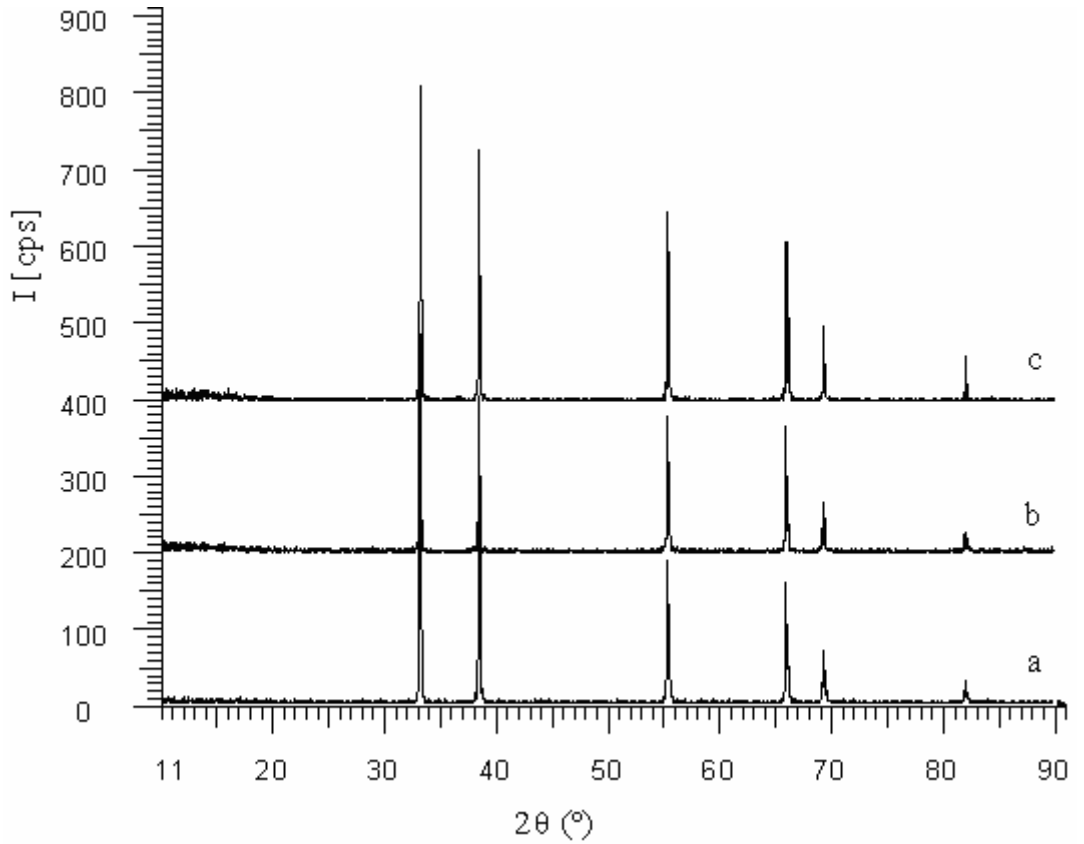
Tablo 4. 37. V-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
950	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

I: $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ (kübik katı çözelti) II: CdV_3O_7 (ortorombik birim hücre tipi) [83]

*: Kristalinite bozulması (termal parçalanma) [49]

Isıl işlem sıcaklığının artışı ile vanadyumun CdO örgüsünde ki çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile vanadyum iyonlarının CdO örgüsü içine difüzyon hızında artış olduğu ve bu nedenle de vanadyumun çözünürlüğünde azda olsa bir artış olduğu düşünüldü. V-CdO ikili sistemi için en yüksek çözünürlük limitinin 850 °C’de % 1 mol olduğu gözlemlendi. Sentezlenen örneklerin XRD toz desenlerinin XRD paket programı verileri ile karşılaştırılması ile tekli fazların yanında var olan fazın CdV_3O_7 olduğu belirlendi [83]. Tabloda, 900 ve 950°C sıcaklıklarında örneklerde erime olması sebebiyle termal parçalanmanın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıklarda sentezlenen örneklerin XRD desenlerinde ki difraksiyon piklerinin yarılmaya başladığı ve zemin ışımlarının arttığı gözlemlendi (şekil 4. 90). 850 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış saf CdO ve 850 °C’de sentezlenmiş V-CdO sisteminde ki tek fazlı örneklerden bazılarına ait XRD toz desenleri şekil 4. 89’da görülmektedir. Bu sistemde ki diğer tekli fazların XRD desenleri de şekil 4. 89’da görülen XRD desenleri ile benzer olduğu gözlemlendi ve bu desenlerden bazıları tezin ekler kısmında verildi.



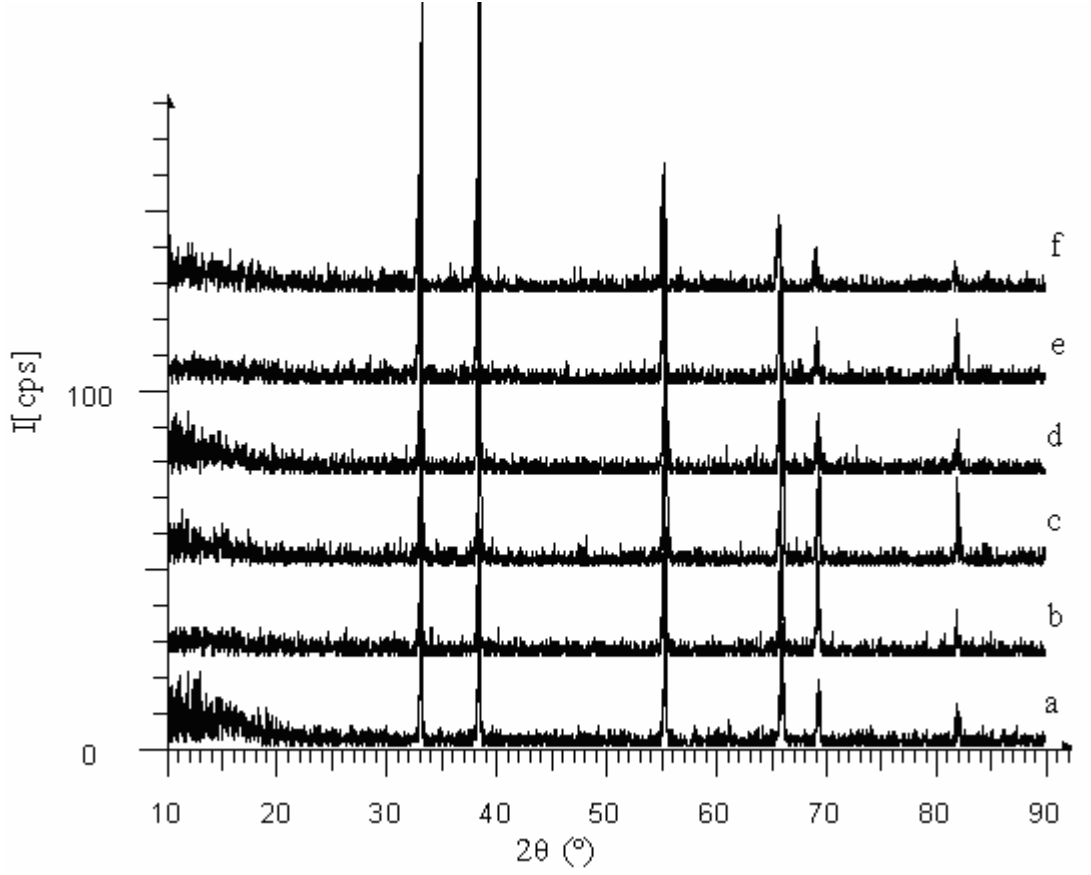
Şekil 4. 89. V-CdO İkili Sisteminde 850 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 0.25 mol V Katkılanmış CdO, c. % 1 mol V Katkılanmış CdO

Tablo 4. 38. 850 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	32.295	33.011	2.7126	2.7014	100
2	2	0	0	38.296	38.301	2.3484	2.3481	76.9
3	2	2	0	55.259	55.283	1.6611	1.6604	63.8
4	3	1	1	65.933	65.914	1.4156	1.4159	64.4
5	2	2	2	69.246	69.251	1.3557	1.3557	19.5
6	4	0	0	82.011	82.007	1.1741	1.1742	16.7

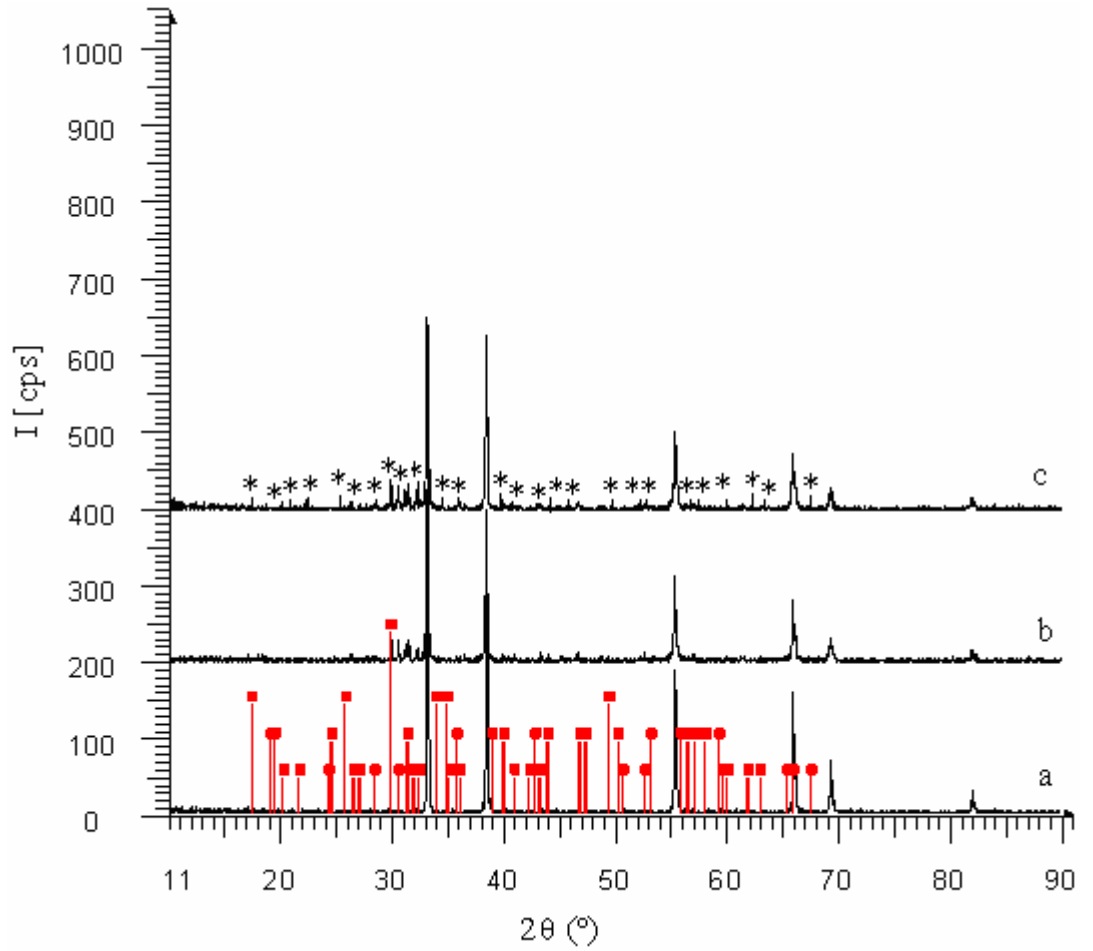
Tablo 4. 39. 850 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol V Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.002	33.021	2.7121	2.7106	100
2	2	0	0	38.312	38.313	2.3474	2.3474	76.7
3	2	2	0	55.275	55.299	1.6606	1.6599	54.3
4	3	1	1	65.935	65.936	1.4156	1.4155	34.3
5	2	2	2	69.269	69.273	1.3553	1.3553	17.4
6	4	0	0	82.051	82.036	1.1735	1.1737	7.4



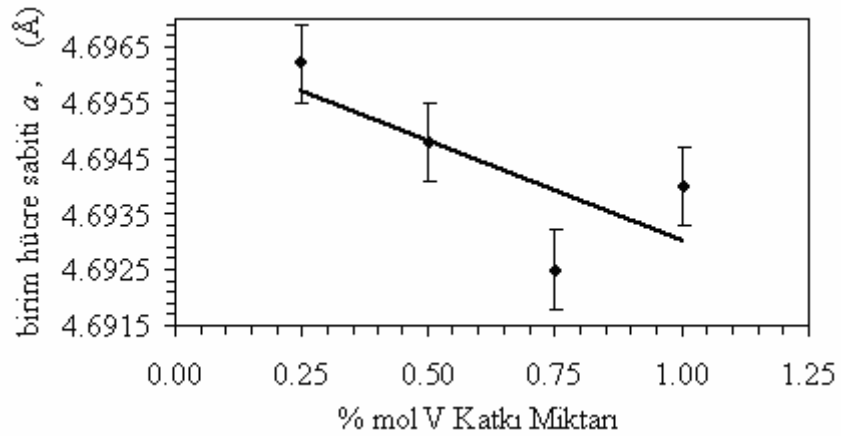
Şekil 4. 90. V-CdO İkili Sisteminde 950 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.75 mol V Katkılanmış CdO, b. % 2 mol V Katkılanmış CdO, c. % 3 mol V Katkılanmış CdO, d. % 5 mol V Katkılanmış CdO, e. % 7 mol V Katkılanmış CdO, f. % 8 mol V Katkılanmış CdO

V katkılanmış CdO sisteminde ki (I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklere ait XRD desenlerinden bazıları şekil 4. 91’de görülmektedir. Bu sistemde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de şekil 4. 91’de ki desenlere benzerdir.



Şekil 4. 91. V Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 7 mol V
Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 10 mol V
Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
(*, II: CdV₃O₇ Fazı PDF-23-0104)

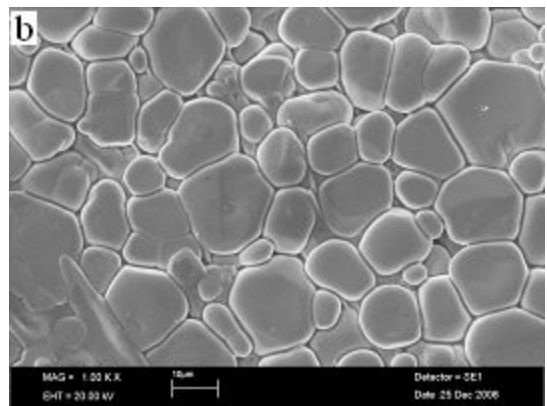
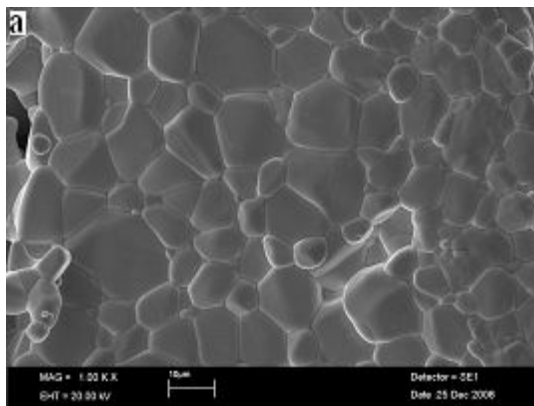
Şekil 4. 92’deki grafikte, kadmiyum oksit içine katılan metalik vanadyum miktarı arttıkça V-CdO sisteminde ki tekli faz örneklerinin *a* birim hücre sabitinde bir azalma olduğu görülmektedir. Çünkü katılan metalik vanadyum kristal örgü noktalarında bulunan Cd²⁺ katyonları ile yer değiştirmektedir ve vanadyumun kristal örgü içine V⁴⁺ olarak gireceği düşünülmektedir. V⁴⁺ iyonunun yarıçapı 0.63 Å iken Cd²⁺ iyonunun yarıçapı 0.97 Å’dur [87]. İyonik yarıçap farklılığı sebebiyle birim hücre sabitinde azalma olduğu düşünülmektedir. Birim hücre sabitinde ki azalma vanadyumun CdO içinde çözündüğüne de işaret eder. V-CdO sisteminde ki tek fazlı örneklerin Cd_{1-2x}V_xO formülüne sahip olduğu düşünülmektedir.

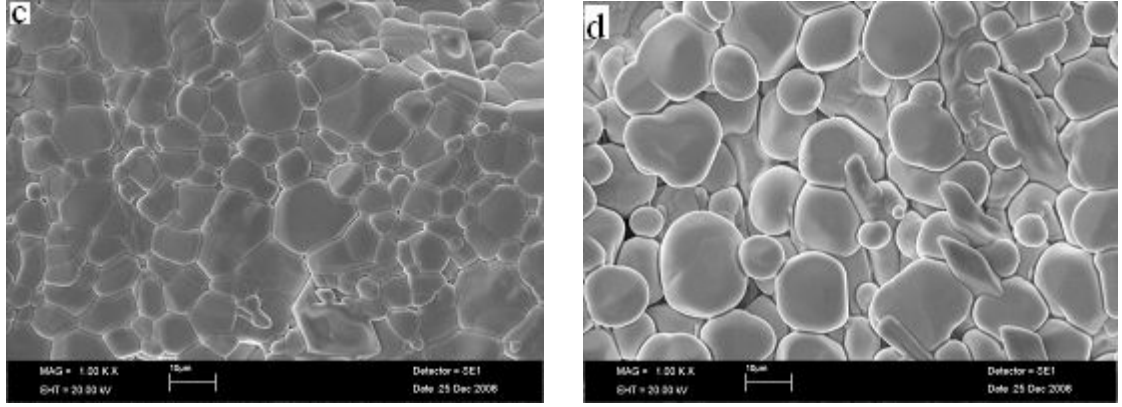


Şekil 4. 92. 850 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi I Fazlarının Birim Hücre Sabiti a' ’nın % mol V Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 3. 4. b. SEM Ölçüm Sonuçları

900 °C’de sentezlenen V katkılanmış CdO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. V katkılanmış CdO I fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 93’de görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde daha az katkı oranı için taneciklerin homojen bir dağılıma sahip oldukları görülürken katkı miktarının artışı ile bu homojen dağılım bozulmaya başlamaktadır. % 0.25 mol V katkılı I katı çözeltisi için ortalama tanecik boyutu 12.56 , % 0.50 mol için 12.15 ve % 0.75 mol için de 11.84 μm olarak hesaplanmıştır. Buradan, vanadyum katkısı ile tanecik boyutunun azaldığı görülmektedir. Ayrıca % 0.25 mol katkı oranı için tanecik sınırlarının (grain boundaries) oluştuğu gözlenirken katkı miktarı ile birlikte tanecik sınırları nispeten bozulmaktadır. Tanecikler arası boşluk neredeyse hiç görülmemektedir.

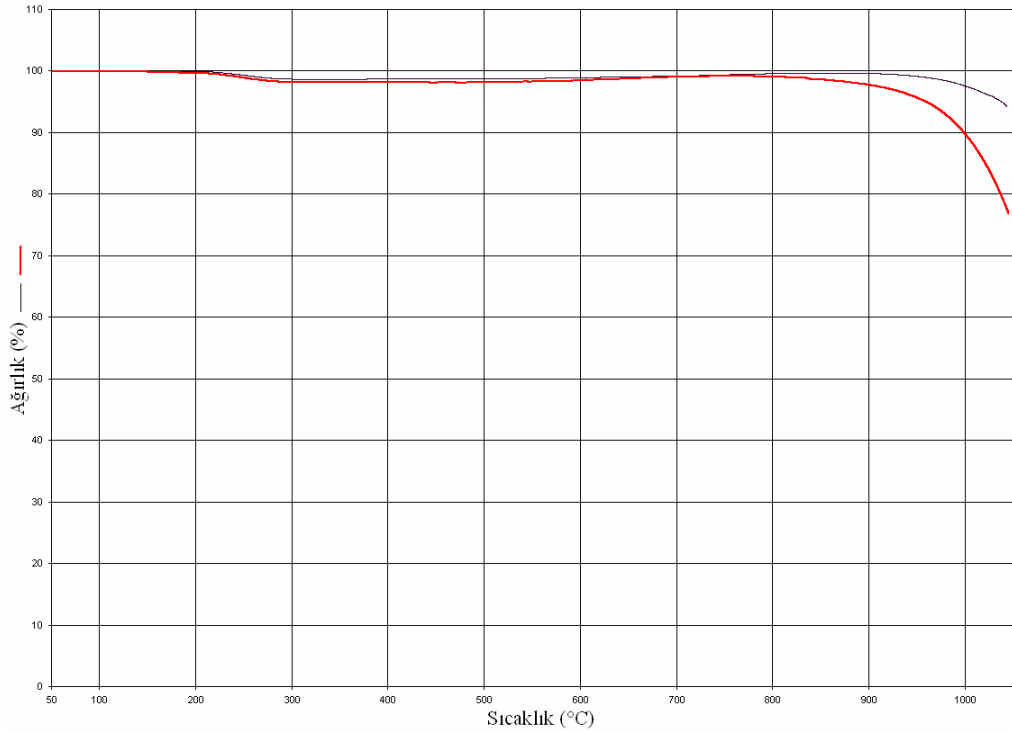




Şekil 4. 93. 900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75 ve (d) %1 mol V Katkılanmış CdO / Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 3. 4. c. Termal Analiz Ölçüm Sonuçları

Şekil 4. 94’de % 1 mol V katkılı CdO örneğine ait TG/DTA eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi 100- 900 °C aralığında katkısız ve katkılı CdO örneklerinde kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı, 900 °C’nin üzerinde ise kütle kaybı başladığı belirlendi.



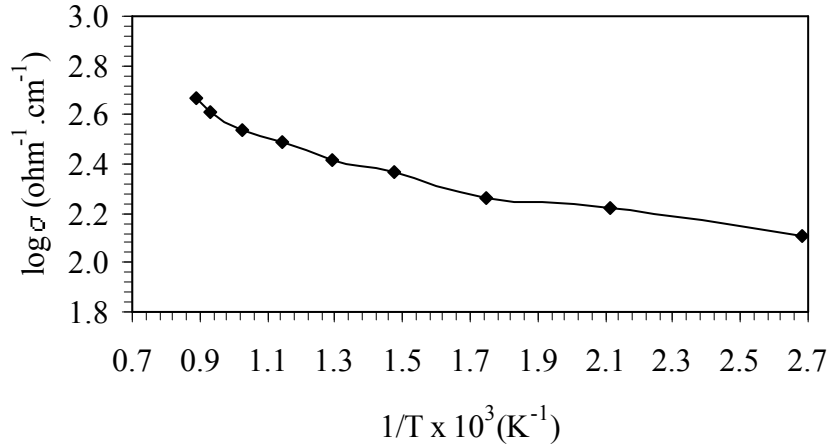
Şekil 4. 94. 850°C’de Sentezlenmiş % 1 mol V-CdO / Fazına Ait TG/DTA Grafiği

4. 3. 4. d. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

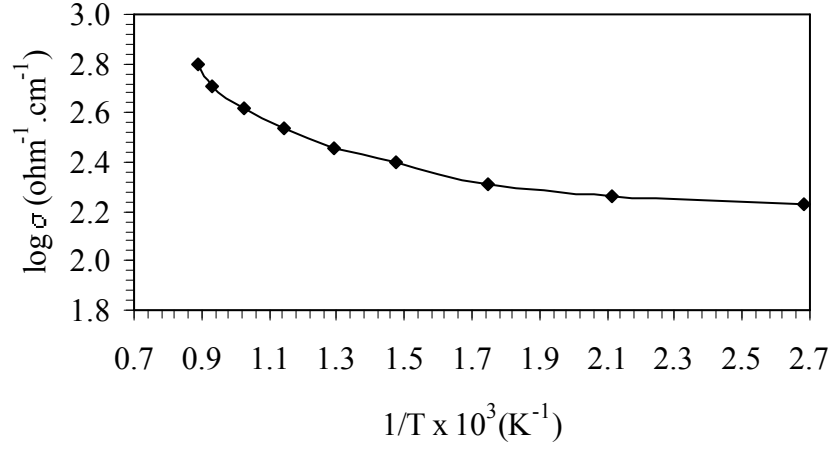
850 °C’de sentezlenen V katkılı CdO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler Şekil 4. 95, 4. 96 ve 4. 97’de verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir [73]. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 40. V Katkılı CdO *I* Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

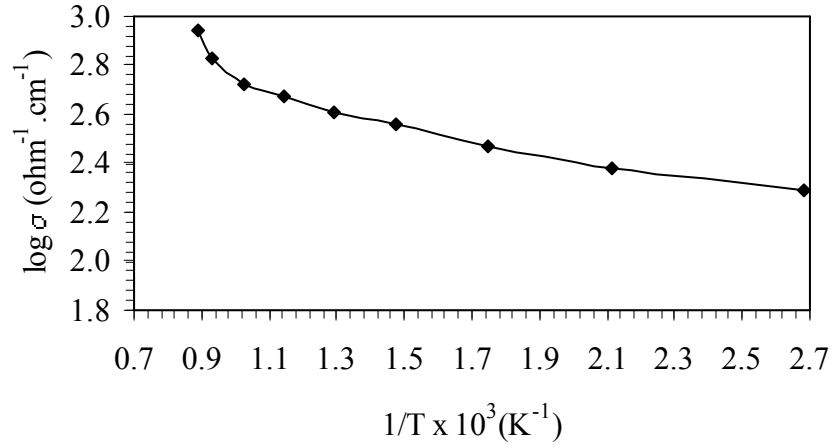
% mol	İletkenlik Değerleri (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	100 °C	500 °C	850°C
0.25	129	263	468
0.75	110	209	355
1	170	288	631



Şekil 4. 95. 850 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılı CdO *I* Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

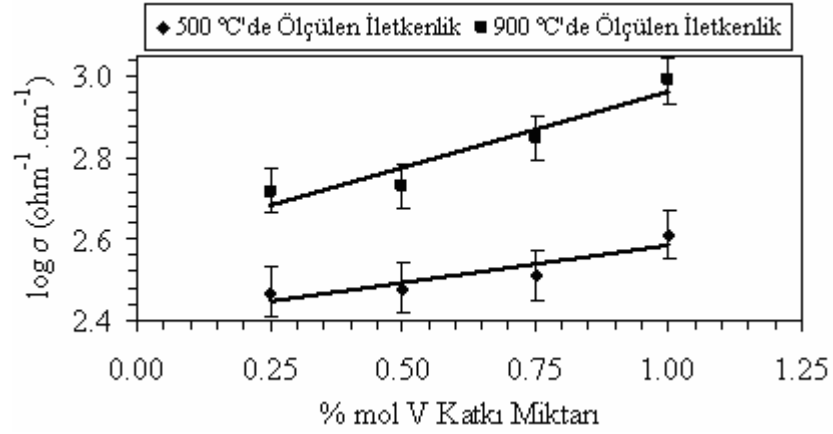


Şekil 4. 96. 850 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol V Katkılı CdO
I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



Şekil 4. 97. 850 °C’de Sentezlenmiş % 1 mol V Katkılı CdO
I Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

CdO içine katkılanan % mol V katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 98’de verilmektedir ve katkılanan V miktarı arttıkça iletkenliğin az da olsa arttığı görülmektedir. Vanadyum atomları CdO kristal örgüsüne 4+ yükseltgenme basamağında girer ve Cd^{2+} iyonlarıyla yer değiştirirler. Ortama sağlanan fazladan 2 elektron iletkenliğin artışına sebep olur [74, 76].



Şekil 4. 98. 850 °C’de Sentezlenmiş V-CdO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiklerinde ki değişim çok büyük oranlarda değildir ve eğrilerin eğimi fazla olmadığı için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanamadı.

4. 3. 5. Fe-CdO Sistemi

4. 3. 5. a. XRD Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada incelenen bir diğer sistem ise Fe katkılanmış CdO ikili sistemidir. Bu sistemde sentezlenen örneklerin XRD ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi ile ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri tablo 4. 41’de görülmektedir.

Tablo 4. 41. Fe-CdO Sisteminde % 0.25 mol $\leq x \leq$ % 15 mol ($0.0025 \leq x \leq 0.15$) Stokiyometrik Aralığında Oluşan Fazlar

mol °C	0.25	0.50	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
700	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
750	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
800	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
850	I	I	I	I	I	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II	I+II
900	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
950	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

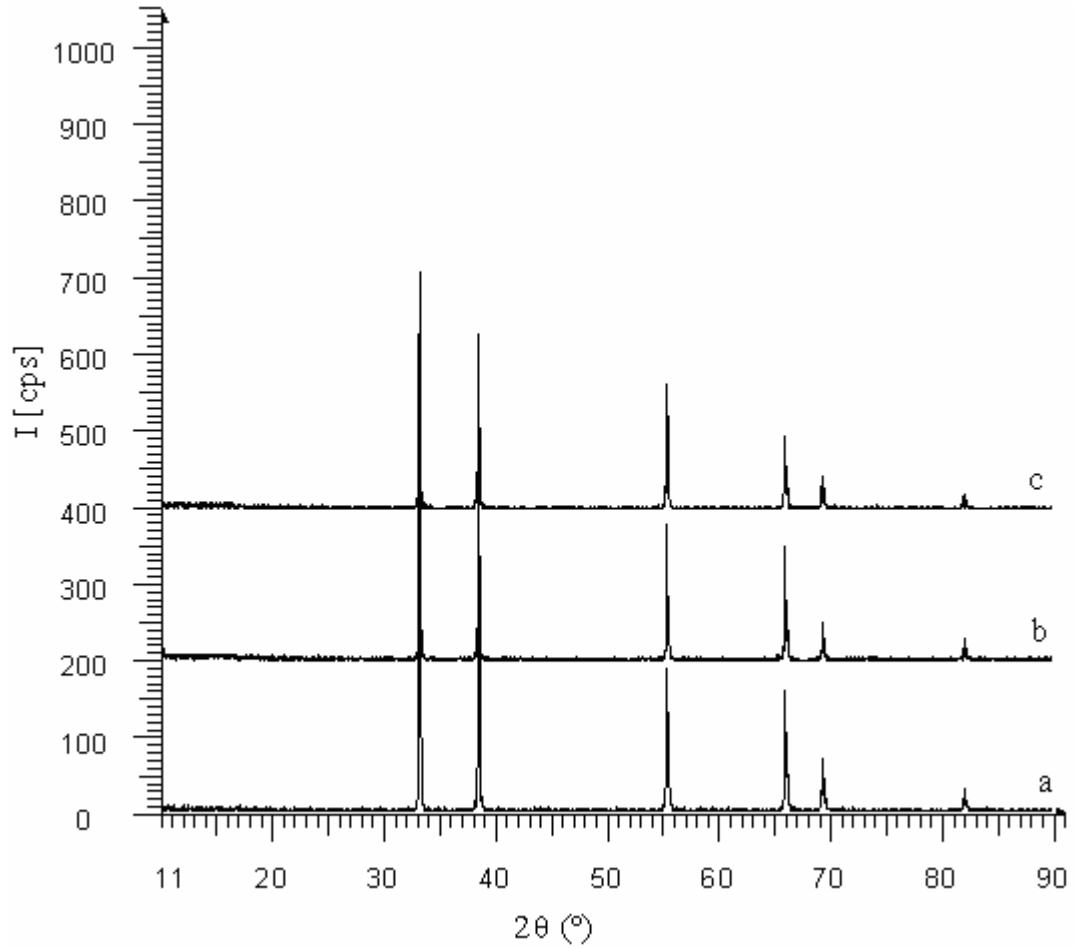
I: $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ (kübik katı çözelti)

II: CdFe_2O_4 (kübik birim hücre tipi) [88]

*: Kristalinite bozulması (termal parçalanma) [49]

Tablo incelendiğinde, ısıtım işlem sıcaklığının artışı ile demirin CdO içindeki çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi en yüksek çözünürlük limiti 850 °C’de % 2 mol olarak gözlemlendi. Heterojen katı karışım bölgelerinde I fazı ile birlikte var olan II fazı CdFe_2O_4 ’tür [93]. 900°C ve 950 °C’ lerde ki ısıtım işlemler sonrasında örneklerde erime olduğu gözlemlendi. Bu örneklerin XRD desenlerinde bulunan difraksiyon piklerinin yarılmaya başladığı ve zemin ışımlarının arttığı gözlemlendi (şekil 4. 101).

850 °C’de ısıtım işlem uygulanmış saf CdO ve 850 °C’de sentezlenmiş Fe katkılı CdO örneklerine ait XRD toz desenleri şekil 4. 99’da görülmektedir. Fe-CdO ikili sisteminde ki diğer I fazlarının XRD desenlerinin de şekil 4. 99’daki desenlere benzer olduğu gözlemlendi.



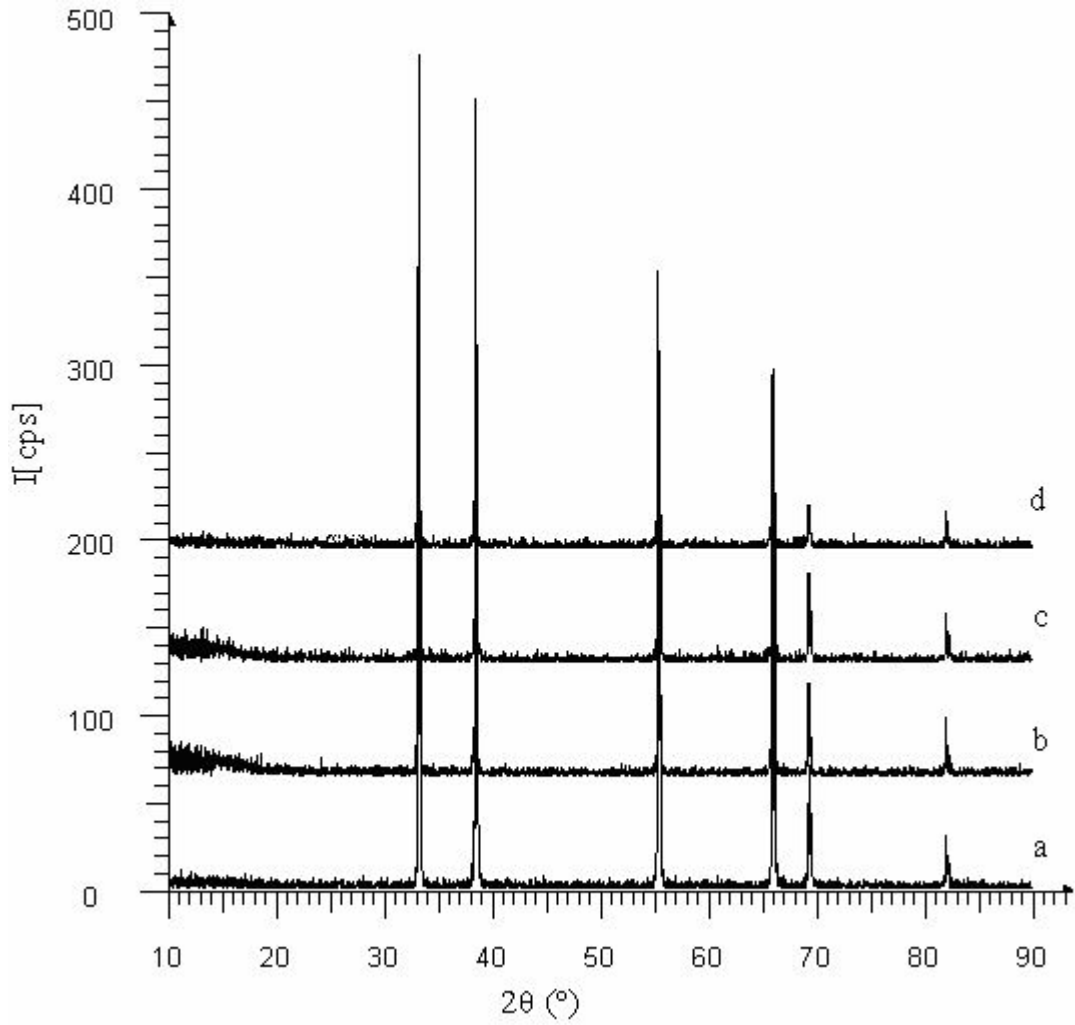
Şekil 4. 99. Fe-CdO İkili Sisteminde 850 °C’de Isıtım İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. Saf CdO (850 °C’de Isıtım İşlem Sonrası), b. % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO, c. % 2 mol Fe Katkılanmış CdO

Tablo 4. 42. 850 °C’de Sentezlenmiş % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.034	33.029	2.7095	2.7099	100
2	2	0	0	38.333	38.323	2.3462	2.3468	92
3	2	2	0	55.331	55.316	1.6591	1.6594	54.9
4	3	1	1	65.952	65.955	1.4152	1.4152	41.8
5	2	2	2	69.297	69.294	1.3549	1.3551	19.3
6	4	0	0	82.053	82.062	1.1735	1.1734	7.6

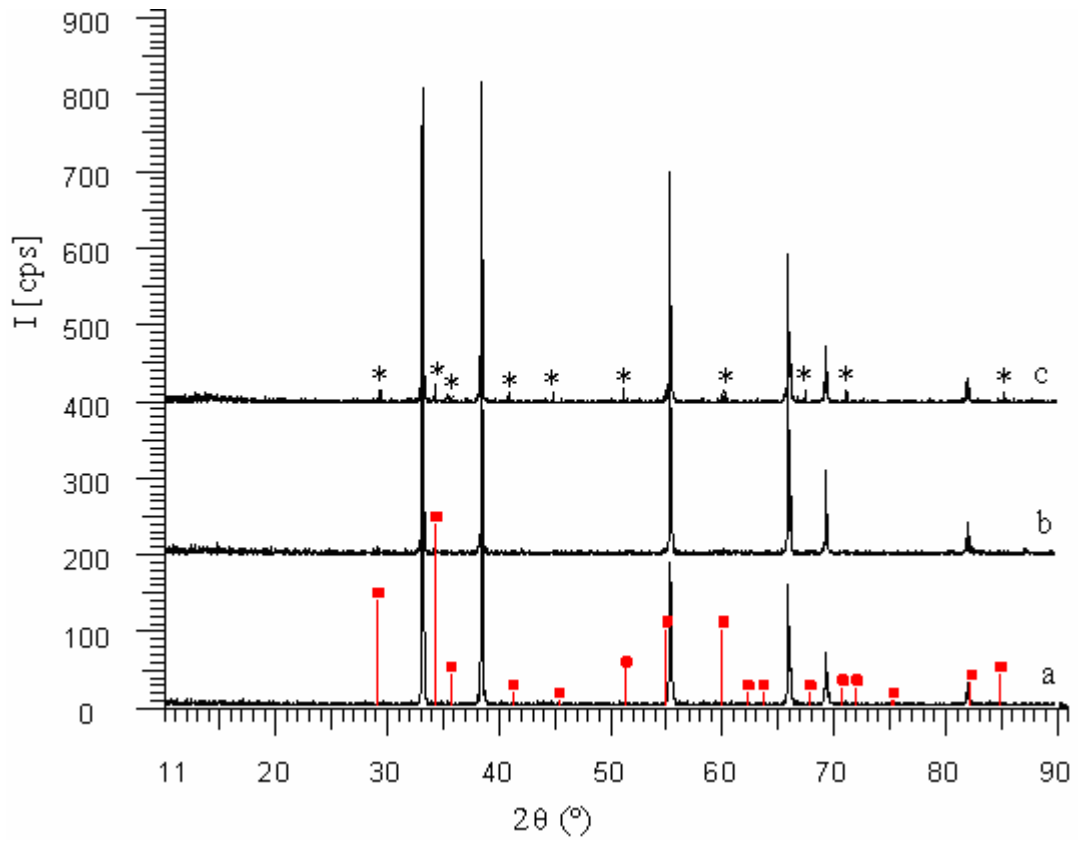
Tablo 4. 43. 850 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Fe Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.045	33.043	2.7086	2.7087	100
2	2	0	0	38.359	38.348	2.3455	2.3458	72.4
3	2	2	0	55.346	55.340	1.6586	1.6588	69.8
4	3	1	1	65.986	65.987	1.4146	1.4146	39.1
5	2	2	2	69.335	69.327	1.3542	1.3544	13
6	4	0	0	82.091	82.104	1.1732	1.1729	9.1



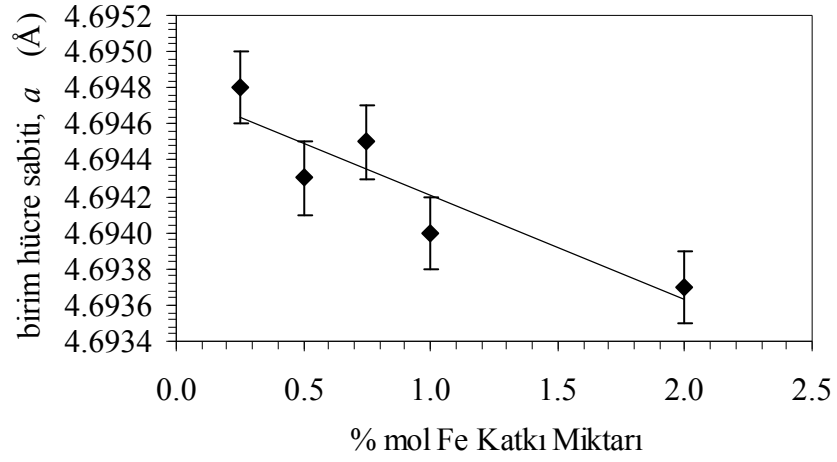
Şekil 4. 100. Fe-CdO İkili Sisteminde 900 °C’de Isıl İşlem Sonrası Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri a. % 0.25 mol Fe Katkılanmış CdO, b. % 1 mol Fe Katkılanmış CdO, c. % 3 mol Fe Katkılanmış CdO, d. % 4 mol Fe Katkılanmış CdO

Fe-CdO ikili sisteminde oluşan (I+II) heterojen katı karışım bölgesinde bulunan örneklere ait XRD desenlerinden bazıları şekil 4. 101’de görülmektedir. Fe-CdO sisteminde ki diğer (I+II) fazlarına ait XRD desenleri de şekil 4. 101’deki desenlere benzerdir.



Şekil 4. 101. Fe Katkılanmış CdO Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri:
 a. Saf CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), b. % 4 mol Fe
 Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası), c. % 6 mol Fe
 Katkılanmış CdO (850 °C’de Isıl İşlem Sonrası)
 (*, II: CdFe₂O₄ Fazı PDF-01-1083)

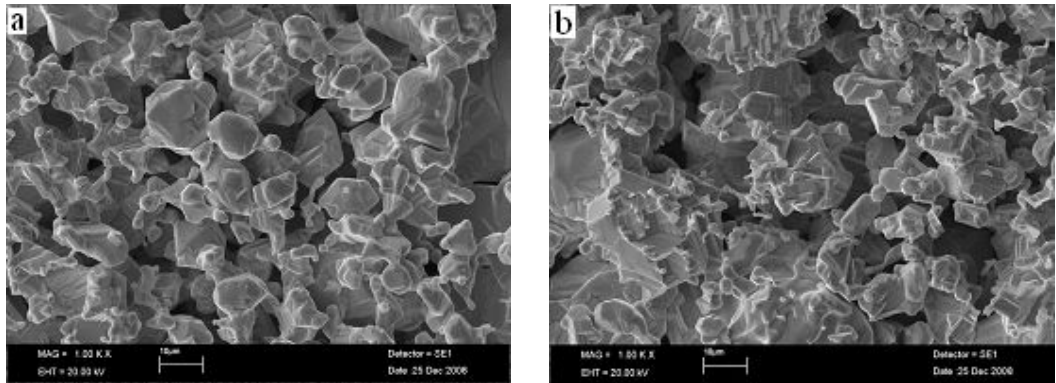
Şekil 4. 102’deki grafikte, demir katkı konsantrasyonu arttıkça CdO tipi fazların a birim hücre sabitinde de azalma olmaktadır. CdO içine giren demir iyonlarının 2+ yükseltgenme basamağında olduğu tahmin edilmektedir. Katı hal reaksiyonu esnasında Fe^{2+} iyonu ile Cd^{2+} iyonu yer değiştirmektedir. Fe^{2+} iyonunun yarıçapı 0.74 Å iken Cd^{2+} iyonunun yarıçapı 0.97 Å’dur [87] ve daha küçük yarıçaplı iyon ile daha büyük yarıçaplı iyonun yer değiştirmesiyle birim hücre sabitinde ki azalma izah edilebilir. Demir katkılanmış CdO katı çözeltilerinin formülünün $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ olduğu düşünülmektedir.

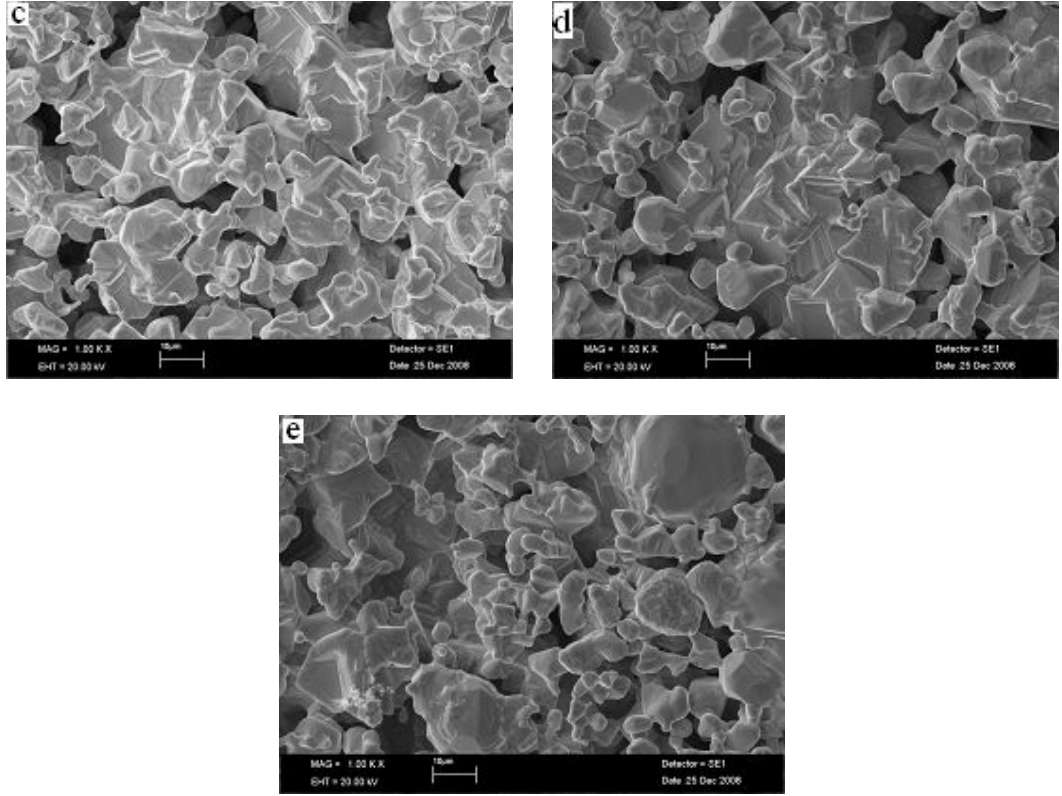


Şekil 4. 102. 850 °C’de 48 Saat Isıl İşlem Sonrası Sentezlenen CdO Tipi *I* Fazlarının Birim Hücre Sabiti a ’nın % mol Fe Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

4. 3. 5. b. SEM Ölçüm Sonuçları

900 °C’de sentezlenen Fe katkılanmış CdO fazında ki toz örnekler palet haline getirildikten sonra sentez sıcaklığında 12 saat sinterlendi ve SEM ölçümleri yapıldı. % 0.25, 0.50 ve 0.75 mol Fe katkılanmış CdO *I* fazlarına ait SEM görüntüleri şekil 4. 103’de görülmektedir. Katkı miktarının artışı ile homojen dağılımın tamamen bozulduğu ve taneciklerin bir topaklaşma meydana getirdikleri görülmektedir. Bu topaklaşmadan dolayı ortalama tanecik boyutları hesaplanamamıştır. Fakat SEM görüntüleri üzerinde yer alan boyut skalasından tanecik boyutlarının 10 μm civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca tanecikler arası boşluklar da görülmektedir.

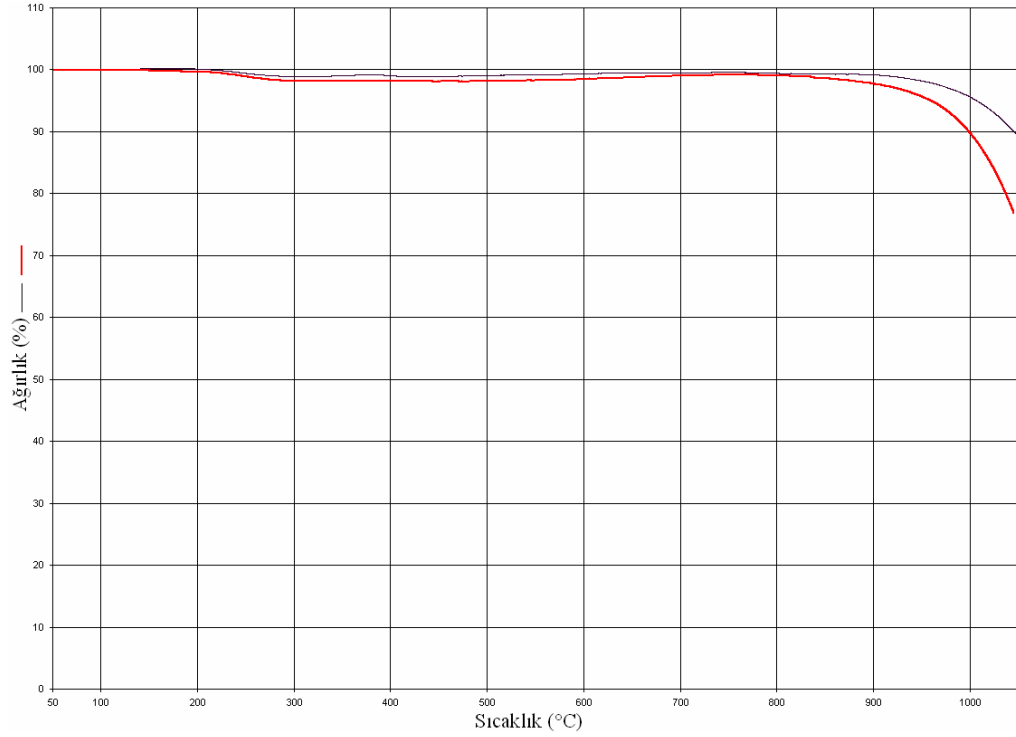




Şekil 4.103. 900 °C’de Sentezlenen (a) % 0.25, (b) % 0.50, (c) % 0.75, (d) % 1 ve (e) % 2 mol Fe Katkılanmış CdO / Fazlarının SEM Yüzey Görüntüleri

4. 3. 5. c. Termal Analiz Ölçüm Sonuçları

Şekil 4. 104’de % 1 mol Fe katkılı CdO örneğine ait TG/DTA eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi 100- 900 °C aralığında katkısız ve katkılı CdO örneklerinde kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı, 900 °C’nin üzerinde ise kütle kaybı başladığı belirlendi.



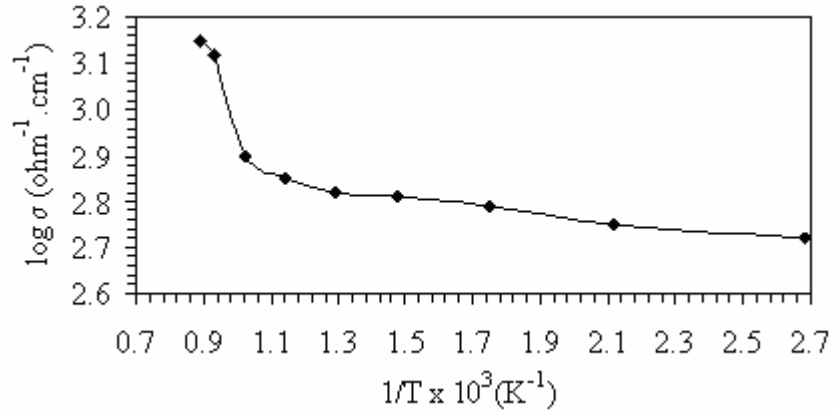
Şekil 4. 104. 850°C’de Sentezlenmiş % 1 mol Fe-CdO / Fazına Ait TG/DTA Grafiği

4. 3. 5. d. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

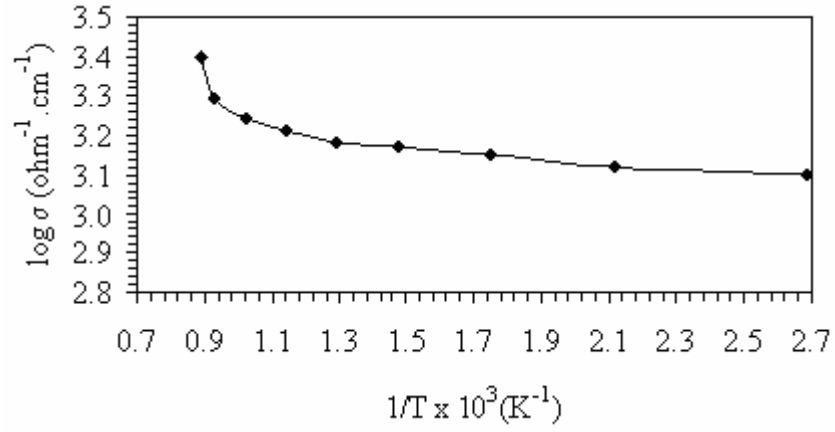
850 °C’de sentezlenen Fe katkılı CdO sisteminden *I* fazı olarak elde edilen örneklerin ölçülen elektriksel iletkenlik sonuçları kullanılarak $\log \sigma$ -1000/T grafikleri çizildi. Elde edilen *I* fazlarından bazılarına ait grafikler Şekil 4. 105, 4. 106 ve 4. 107’de verilmektedir. Grafiklerde ölçüm yapılan sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir, bu değişim tipik yarıiletken malzeme davranışını gösterir [73]. Burada gösterilmeyen diğer *I* fazlarının grafiklerinde ki değişimlerde benzer şekildedir.

Tablo 4. 44. Fe Katkılı CdO / Fazlarının Değişen Sıcaklıklardaki İletkenlik Değerleri

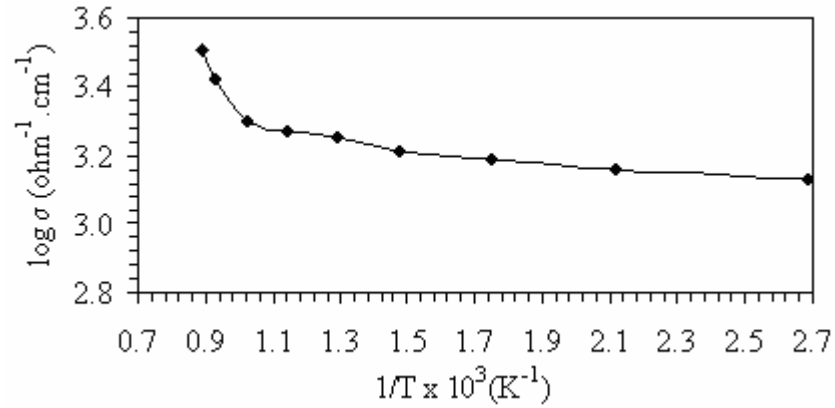
% mol	İletkenlik Değerleri (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	100 °C	500 °C	850°C
0.25	525	661	1413
0.50	1259	1514	2512
3	1349	1778	3236



Şekil 4. 105. 850 °C’de Sentezlenmiş % 0.25 mol Fe Katkılı CdO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

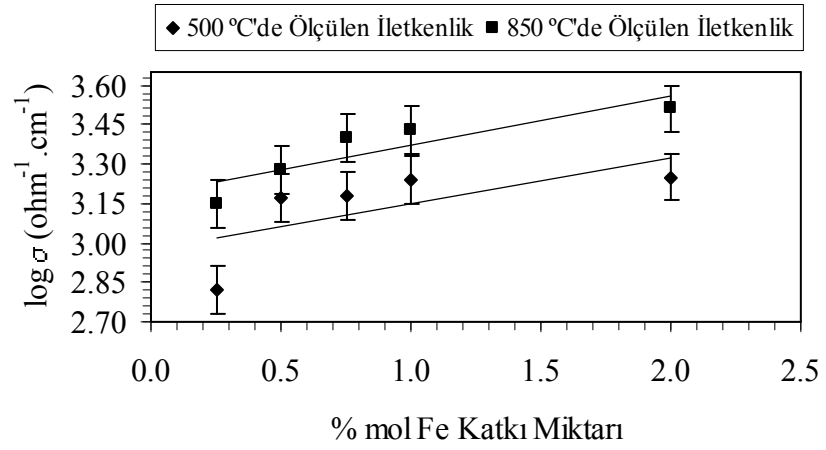


Şekil 4. 106. 850 °C’de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe Katkılı CdO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi



Şekil 4. 107. 850 °C’de Sentezlenmiş % 2 mol Fe Katkılı CdO / Fazının Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Değişimi

CdO içine katkılanan % mol Fe katkı miktarı ile iletkenlikte meydana gelen değişim grafiği şekil 4. 108'de verilmektedir ve katkılanan Fe miktarı arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. 3+ yükseltgenme basamağında CdO kristal örgüsüne giren Fe atomlarının sağlayacağı fazladan 1 elektron iletkenliği artışına sebep olur [74, 76].



Şekil 4. 108. 850 °C'de Sentezlenmiş Fe-CdO Sisteminde I Fazlarının Elektriksel İletkenliklerinin Katkı Miktarına Bağlı Değişimi

Log σ -1000/T grafiklerinde ki değişim çok büyük oranlarda değildir ve eğrilerin eğimi fazla olmadığı için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanamadı.

5. BÖLÜM

SONUÇLAR

Bu çalışmada, katı hal reaksiyon yöntemi ile değişen stokiometrik aralıkta ve değişen ısı işlem sıcaklıklarında Co, Ni, Cu, V ve Fe geçiş metalleri katkılanmış ZnO ve CdO örnekleri sentezlendi.

Sentezlenen örneklerin XRD ölçümleri yapıldı ve her bir geçiş metalinin ZnO ve CdO taban malzemeleri içinde ki çözünürlük sınırları yani tekli *I* fazlarının olduğu bölgeler belirlendi. Bu çözünürlük sınırları; Co katkılanmış ZnO sistemi için 950 °C’de % 15 mol, Ni katkılanmış ZnO sistemi için 1200 °C’de % 3 mol, Cu katkılanmış ZnO sistemi için 1000 °C’de % 5 mol, V katkılanmış ZnO sistemi için 900 °C ve 950 °C’lerde % 3 mol ve Fe katkılanmış ZnO sistemi için 950 °C’de % 3 mol olarak belirlendi. Ayrıca, Co katkılanmış CdO sistemi için 900 °C’de % 7 mol, Ni katkılanmış CdO sistemi için 900 °C’de % 3 mol, Cu katkılanmış CdO sistemi için 900 °C’de % 2 mol, V katkılanmış CdO sistemi için 850 °C’de % 1 mol ve Fe katkılanmış CdO sistemi için 850 °C’de % 2 mol olarak belirlendi.

M-ZnO ve *M*-CdO sistemlerinde (*M*= Co, Ni, Cu, V ve Fe) katılan metalin cinsine bağlı olarak *I* fazının yanında bulunan diğer fazlarda (II faz veya fazları) literatür ve PDF verileri ile karşılaştırma yapılarak belirlendi. Co-ZnO sisteminde II fazı olarak Co₃O₄ varlığı, Ni-ZnO sisteminde II fazı olarak NiO varlığı, Cu-ZnO sisteminde II fazı olarak CuO varlığı, V-ZnO sisteminde II fazı olarak ZnV₂O₆, V₂O₅ ve V₃O₅ fazlarından bir veya birkaçının karışımı halinde bulunduğu ve Fe-ZnO sisteminde II fazı olarak ZnFe₂O₄ varlığı belirlendi. Co-CdO sisteminde II fazı olarak Co₃O₄ varlığı, Ni-CdO sisteminde II fazı olarak NiO varlığı, Cu-CdO sisteminde II fazı olarak CuO varlığı, V-CdO sisteminde CdV₃O₇ varlığı ve Fe-CdO sisteminde CdFe₂O₄ varlığı belirlendi.

XRD analiz verileri kullanılarak ZnO ve CdO taban malzemeleri içine Co, Ni, Cu, V ve Fe metallerinin katkılanmasıyla birim hücre sabitlerinde meydana gelen değişimlerde incelendi. ZnO içine Co, Ni, V ve Fe metallerinin katkılanmasıyla *I* fazlarının *a* ve *c* birim hücre sabitlerinde azalma olduğu gözlenirken Cu katkılanması ile *a* birim hücre sabitinde artış *c* birim hücre sabitinde azalma olduğu gözlemlendi. CdO içine Co, Ni, Cu, V ve Fe metallerinin katkılanmasıyla elde edilen tüm *I* fazı örneklerinin birim hücre sabiti *a*'da azalma olduğu gözlemlendi.

M-ZnO ve *M*-CdO sistemlerinde elde *I* fazı örneklerinin SEM analizleri yapıldı, mikroyapı ve yüzey özellikleri incelendi. Katkısız ZnO örneğinin ısıtma işlemi uygulanmadan preslenen ve ısıtma işlemi uygulanarak preslenen örneklerinin SEM görüntülerinden taneciklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu ve ısıtma işlemi uygulanması ile tanecik boyutunda azda olsa artış olduğu belirlendi. Katkısız CdO örneği içinde her iki duruma ait SEM görüntüleri incelendiğinde ısıtma işlemi uygulanması ile erime olduğu ve taneciklerin birbirlerinin içine girerek bir topaklaşma meydana getirdikleri gözlemlendi. Co-ZnO sisteminde taneciklerin homojen bir dağılımda olduğu, ortalama tanecik boyutlarının $\sim 1-1.5 \mu\text{m}$ civarında olduğu ve katkıyla ile tanecik boyutunun fazla etkilenmediği gözlemlendi. Ni-ZnO sisteminde taneciklerin homojen dağılımda olduğu ve ortalama tanecik boyutlarının $\sim 1 \mu\text{m}$ olduğu belirlendi. Cu-ZnO sisteminde taneciklerin homojen dağılımda olduğu, ortalama tanecik boyutlarının $\sim 1-2 \mu\text{m}$ aralığında olduğu ve katkıyla ile tanecik boyutunda artış olduğu gözlemlendi. V-ZnO sisteminde homojen dağılımın varlığı ile birlikte ortalama tanecik boyutlarının $\sim 3.3-7.2 \mu\text{m}$ aralığında olduğu ve katkıyla ile tanecik sınırlarının oluşması ile yüzeyde ki gözenekliliğin varlığı gözlemlendi. Fe-ZnO sisteminde homojen dağılım yanında $\sim 1.3-2.5 \mu\text{m}$ aralığında değişen ortalama tanecik boyutu ve yüzeydeki gözenekliliğin varlığı gözlemlendi. Co-CdO sisteminde sinterleme sıcaklığında erime başladığı görülürken, katkıyla ile hem tanecik boyutunda artış hem de gözeneklilikte artış olduğu gözlemlendi. Ni-CdO sisteminde sinterleme sıcaklığında erime başladığı, taneciklerin kümeleşerek taneciklerin iç içe geçmeye başladığı ve kümeleşmeyle birlikte gözenekliliğin azaldığı gözlemlendi. Cu-CdO sisteminde sinterleme sıcaklığında erime başladığı, kümeleşmelerin olduğu ve gözenekli yapının varlığı gözlemlendi. V-CdO sisteminde ortalama tanecik boyutlarının $\sim 11.84-12.56 \mu\text{m}$ aralığında değiştiği ve katkıyla ile tanecik boyutlarının azaldığı gözlemlendi ayrıca tanecik sınırlarının oluştuğu gözlenirken

gözenekliliğin neredeyse hiç olmadığı gözlemlendi. Fe-CdO sisteminde katkılama ile homojen dağılımın tamamen bozulduğu ve taneciklerin kümeleşmeye başladıkları gözlenirken gözenekli yapının varlığı da gözlemlendi.

M-ZnO ve *M-CdO* sistemlerinde elde edilen *I* fazı örneklerinin dört nokta d.c. yöntemi kullanılarak sabit gerilim altında değişen sıcaklığa karşı elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Her iki sistem için de yarıiletken malzemelerden beklendiği gibi sıcaklıkla elektriksel iletkenlikte artış olduğu gözlemlendi. *M-ZnO* sisteminde Co, Ni, Cu ve V katkı miktarlarının artışı ile elektriksel iletkenliğin arttığı gözlemlendi. Fe katkılanması ile katkısız ZnO'ye göre iletkenlik değerinde bir artış olmasına karşın katkılanan miktarın artışı ile iletkenlikte bir azalma olduğu gözlemlendi. V katkısı ile ZnO'in elektriksel iletkenliğinde ki artış diğer metallere oranla daha fazladır. 100 °C'de ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri % 0.25 mol V katkılı örnek için $3.6 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, % 0.25 mol Cu katkılı örnek için $7.9 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ % 0.25 mol Co katkılı örnek için $7.3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, % 0.25 mol Ni katkılı örnek için $1.3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve % 0.25 mol Fe katkılı örnek için $6.8 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Aynı örneklerin 950 °C'de ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri ise V katkılı örnek için $10.47 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Cu katkılı örnek için $0.69 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Co katkılı örnek için $2.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ni katkılı örnek için $0.39 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve Fe katkılı örnek için $3.98 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Şekil 2. 15'de görülen söz konusu geçiş metallerinin ZnO içinde ki enerji seviyeleri göz önünde bulundurulduğunda bu metallerin kristal örgüde ki oksidasyon basamakları ve sığ donör/derin donör olmalarına bağlı olarak elektriksel iletkenliğe katkılarında ki farklılığın sebebi izah edilebilir. Benzer şekilde *M-CdO* sisteminde de Co, Ni, Cu, V ve Fe katkısı ile iletkenlikte meydana gelen artış izah edilebilir. Bu sistemde, Co ve Fe katkısı ile iletkenliğin diğer metallere göre daha da fazla arttığı gözlenirken elektriksel iletkenlik artışına katkısı en az olan metalin Ni olduğu belirlendi.

Ayrıca *M-ZnO* ve *M-CdO* örneklerinde ki bazı *I* fazı örneklerinin DTA/TG analizleri yapılarak termal davranışları incelendi ve her iki sistem içinde uygulanan ısıl işlemle kütle kaybı ve faz dönüşümü olmadığı gözlemlendi.

KAYNAKLAR

1. Jagadish C., Peraton S., Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier, 2006.
2. Calderon I. H., Optical Properties and Electronic Struture of Wide Band Gap II-VI Semiconductors, Cinvestav-Ipn, Meksika.
3. Güney H., Geniş Band Aralıklı ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2006.
4. Kılıç B., Çinko Oksit Yarıiletkeninin Karakterizasyonunda DLTS Tekniği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2006.
5. Akyüz İ., CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, Doktora Tezi, Osman Gazi Üniversitesi, Eskişehir, 2005.
6. Asadov A., Gao W., Li Z., Lee J., Hodgson M., Correlation Between Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films, Thin Solid. Films, 476, 201-205, 2005.
7. Nunes P., Fortunato E., Vilarinho P., Martins R., Effect of Different Dopants on The Properties of ZnO Thin Films, Vacuum, 64, 281-285, 2002.
8. Maity R., Kundoo S., Chattopadhyay K. K., Electrcial Characterization and Poole Frankel Effect in Sol-Gel Derived ZnO: Al Thin Films, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 86, 217-227, 2005.
9. Kul M., Zor M., Aybek A. Ş., Some Structural Properties of CdO:F Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, Thin Solid Films, 515, 8590-8593, 2007.
10. Luo M., Transition Metal Ions in II-VI Semiconductors: ZnSe and ZnTe, Ph. D. Thesis, West Virginia University, USA, 2006.

11. Colinge J. P., Colinge C. A., Physics of Semiconductor Devices, Kluwer Academic Publishers, USA, 2002.
12. Yacobi B. G., Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles, Kluwer Academic Publishers, USA, 2002.
13. <http://www.cityu.edu.hk/>, City University of Hong Kong, Semiconductor Materials and Physics, China, 2002.
14. Van Zeghbroeck B., Semiconductor Fundamentals, USA, <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/fundamen.htm>, 2004.
15. Karabay I., Yıldız Teknik Üniversitesi, <http://www.yifiz.com/bolum8.pdf>, 2006.
16. Kırmızıgül F., CdO İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması, Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2008.
17. Sze S. M., Physics of Semiconductor Devices, 2 nd. Edition, USA, 1981.
18. Zor M.(Editör), Modern Fizik, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1991.
19. Pierret R. F., Semiconductor Fundamentals, USA, 1988.
20. Yıldız G., $(\text{CuI})_x(\text{Si})_{1-x}$ Maddesinin Basın., Konsantrasyon, Sıcaklığa Göre Elektriksel İletkenlik Değişiminin İncelenmesi ve Yasak Enerji Aralığının Hesabı, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2006.
21. Sarı H., FM 561 Optoelektronik Ders Notları, ppt., Ankara Üniversitesi, 2005.
22. Tewksbury, S.K., Semiconductor Materials, West Virginia University, USA, <http://stewks.ece.stevens-tech.edu/sktpersonal.dir/TechReports/semiconds.pdf>, 1995.
23. Faschinger W., Doping Limits and Bandgap Engineering in Wide Gap II-VI Compounds, Germany, http://www.williamandrew.com/pdf/1439_chapter.pdf, 1997.

24. Grzanka E., Gierlotka S., Stelmakh S., Palosz B., Strachowski T., Sroda A. S., Kalisz G., Lojkowski W., Porsch F., Phase Transition in Nanocrystalline ZnO, Z. Kristallog. Supp., 23, 337-342, 2006.
25. Ashrafi A., Jagadish C, Review of Zincblende: Stability of Metastable ZnO Phases, J. Appl. Phys., 102, 071101-12, 2007.
26. Product by Technology.asp,http://www.veeco.com/learning/learning_lattice.asp, 2004.
27. Pearton S. J., Norton D. P., Ip K., Heo Y. W., Steiner T., Recent Progress in Processing and Properties of ZnO, Prog. Mater. Sci., 50, 293-340, 2005.
28. Grzanka E., Gierlotka S., Stelmakh S., Palosz B., Strachowski T., Sroda A. S., Kalisz G., Lojkowski W., Porsch F., Phase Transition in Nanocrystalline ZnO, Z. Kristallog. Supp., 23, 337-342, 2006.
29. Hezam S. M., Synthesis and Characterization of ZnO Thin Films, Thesis of Master of Science, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Saudi Arabia, 2007.
30. Tuncel B. K., Çinko Oksit (ZnO)'in Mikroyapısal Özelliklerine Nikel Oksit (NiO)'in Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007.
31. <http://www.tutorvista.com/content/chemistry-iv/solid-state/nonstoichiometric-defects.php>
32. Fan Z., Lu J. G., Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, University of California, USA, 2005.
33. Kuo S., Chen W, Lai F., Cheng C., Kuo H., Wang S., Hsieh W., Effects of Doping Concentration and Annealing Temperature on Properties of Highly-Oriented Al-Doped ZnO Films, J. Cryst. Growth, 287, 78-84, 2006.

34. Asadov A., Gao W., Li Z., Lee J., Hodgson M., Correlation Between Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films, *Thin Solid. Films*, 476, 201-205, 2005.
35. Howard R. Y., Electrical and Optical Properties of Doped and Undoped ZnO Powders, Ph. D. Thesis, Alfred University, USA, 1992.
36. Kwangsoo N., Electrical Switching of Some ZnO Based Ceramics, Ph. D. Thesis, Iowa State University, USA, 1986.
37. Pan H. C., Defects Structure of Undoped and Doped ZnO Thin Films, Ph. D. Thesis, Northwestern University, USA, 1990.
38. Zinc Oxide: Perfect Pair of Defects, <http://www.natureasia.com/asia-materials/highlight.php?id=460>, 2009.
39. De U., Chattopadhyaya M. K., Chaudhry S., Sarkar C., Electrical Conductivity, Thermo-Electric Power and Structure of Differently Heat-Treated CdO, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1955-1958, 2000.
40. Mane R. S., Pahtan H. M., Lokhande C. D., An Effective Use of Nanocrystalline CdO Thin Films in Dye-Sensitized Solar Cells, *Sol. Energ.*, 80, 185-190, 2006.
41. Liu Y., Synthesis of Cadmium Oxide Nanowires by Calcining Precursors Prepared in a Novel Inverse Microemulsion, *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, 137-139, 2002.
42. Leon- Gutierrez L. R., Cayente- Romero J. J., Peza- Tapia J. M., Some Physical Properties of Sn-Doped CdO Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition, *Mater. Lett.*, 60, 3866-3870, 2006.
43. Lane M. A., Charge Transport Properties of Thermoelectric and Transparent Conducting Oxide Materials, Ph. D. Thesis, Northwestern University, USA, 2001.

44. Ellis D. M., Irvine J. C., MOCVD of Highly Conductive CdO Thin Films, J. Mater. Sci. :Mater in Elect., 15, 369-372, 2004.
45. Leon- Gutierrez L. R., Cayente- Romero J. J., Peza- Tapia J. M., Some Physical Properties of Sn-Doped CdO Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition, Mater. Lett., 60, 3866-3870, 2006.
46. Zhao Z., Morel D. L., Ferekides C. S., Electrical and Optical Properties of Tin-Doped CdO Films Deposited by Atmospheric Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Thin Solid Films, 413, 203-211, 2002.
47. Ghosh P. K., Das S., Chattopadhyay K. K., Temperature Dependent Structural and Optical Properties of Nanocrystalline CdO Thin Films Deposited by Sol-Gel Process, J. Nano. Res., 7, 219-225, 2005.
48. Subramanyam T. K., Uthanna S., Naidu B. S., Preperation and Characterization of CdO Films Deposited by dc Magnetron Reactive Sputtering, Mater. Lett., 35, 214-220, 1998.
49. Inchem: Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations.
<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0117.htm>. Retrieved on 2007-02-16.
50. Neuberger M., Cadmium Oxide, Air Force Materials Laboratory Research and Technology Division Air Force System Command., AD486595, USA, 1966.
51. http://www.webelements.com/compounds/cadmium/cadmium_oxide.html.
52. Nguyen T. T. H., et al., Preperation and Characterization of Cobalt Doped ZnO Films, Proceedings of The Eighth German-Vietnamse Seminar on Physics and Engineering, Erlangen, April 3-8, 2005.
53. Wang Y., Sun L., Kong L. G., Kang J. F., Zhang X., Han R. H., Room Temperature Ferromagnetism in Co Doped ZnO Bulk Induced by Hydrogenation, J. Alloy. Compd., 423, 256-259, 2006.

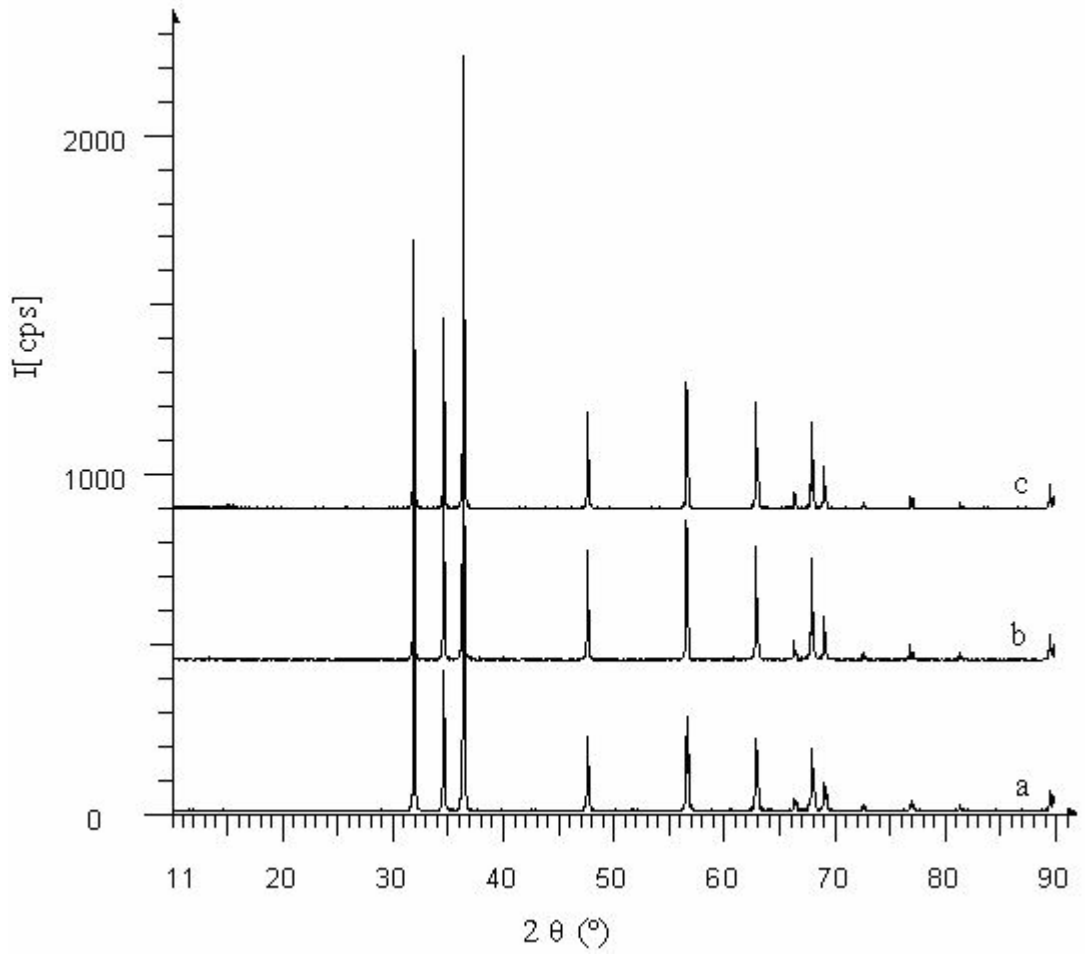
54. Wei M., Zhi D., Judith L., Macmanus D., Morphology and Magnetic Properties of Cobalt Doped ZnO Nanostructures Deposited by Ultrasonic Spray Assisted Chemical Vapour Deposition, *Scripta Mater.*, 54, 817-821, 2006.
55. Maensiri S., et al., Synthesis and Optical Properties of Nanocrystalline V-Doped ZnO Powders, *Opt. Mater.*, 29, 1700-1705, 2007.
56. Feng X., Electronic Structures and Ferromagnetism of Cu and Mn-Doped ZnO, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16, 4251-4259, 2004.
57. Bahşi Z. B., Oral A. Y., Effects of Mn and Cu Doping on the Microstructures and Optical Properties of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films, *Opt. Mater.*, 29, 672-678, 2007.
58. Lin Y., et al., Fe-Doped ZnO Magnetic Semiconductor by Mechanical Alloying, *J. Alloy. Compd.*, 436, 30-33, 2007.
59. Wei X. X., et al., Local Fe Structure and Ferromagnetism in Fe Doped ZnO Films, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18, 7471-7479, 2006.
60. Wang R., Sleight A. W., An Unusual Iron Site in Iron-Doped Zinc Oxide, *J. Solid State Chem.*, 125, 224-227, 1996.
61. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A., Electrical Conductivity Study in Pure and Doped ZnO Ceramic System, 404, 1326-1320, 2009.
62. Scherger O. K., Schmid H., Vanderschaeghe N., Wolf F., Mader W., ZnO with Additions of Fe₂O₃: Microstructure, Defects and Fe Solubility, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3984-3991, 2007.
63. Karmakar D., Mandal S. K., Kadam R. M., Paulose P. L., Rajarajan A. K., Nath T. K., Das A. K., Dasgupta I., Das G. P., Ferromagnetism in Fe-Doped ZnO Nanocrystals: Experiment and Theory, *Phys. Rev. B*, 75, 144404, 2007.

64. Jin Z., Murakami M., Fukumura T., Matsumoto Y., Ohtomo A., Kawasaki M., Koinuma H., Combinatorial Laser MBE Synthesis of 3d Ion Doped Epitaxial ZnO Thin Films, *J. Cryst. Growth*, 214-215, 55-58, 2000.
65. Rao C. N. R., Deepak F. L., Absence of Ferromagnetism in Mn- and Co- Doped ZnO, *J. Mater. Chem.*, 15, 573-578, 2005.
66. Yüksel B., Özkan T. O., Molce % 0.5 ve % 2 B₂O₃ Katkısının ZnO'ın Elektriksel Özelliklerine ve Mikroyapısına Etkisi, 13. Uluslararası Metalurji-Malzeme Kongresi, İstanbul, 2006.
67. Han J., Mantas P. Q., Senos A. M. R., Effect of Al and Mn Doping on the Electrical Conductivity of ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1883-1886, 2001.
68. Ghosh S., et al., Study of ZnO and Ni-Doped ZnO Synthesized by Atom Beam Sputtering Technique, *Appl. Phys. A.*, 90, 765-769, 2008.
69. Singh S., Rama N., Rao M. S. R., Influence of d-d Transition Bands on Electrical Resistivity in Ni Doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 222111-222113, 2006.
70. Katayama –Yoshida H., Sato K., Materials Design for Semiconductor Spintronics by Ab Initio Electronic structure Calculation, *Physica B.*, 327, 337-343, 2003.
71. Dinesha M. L., et al., Temperature Dependent Electrical Conductivity of Fe Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Solution Combustion Method, *J. Alloy. Compd.*, 485, 538-541, 2009.
72. Cruz J. S., Delgado G. T., Perz R. C., Dependence of Electrical and Optical Properties of Sol-Gel Prepared Undoped Cadmium Oxide Thin Films on Annealing Temperature, *Thin Solid Films* 493, 83-87, 2005.
73. De U., Chattopadhyaya M. K., Chaudhry S., Sarkar C., Electrical Conductivity, Thermo-Electric Power and Structure of Diffrently Heat-Treated CdO, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1955-1958, 2000.

74. Maity R., Chattopadhyay K. K., Synthesis and Characterization of Aluminum-Doped CdO Thin Films by Sol-Gel Process, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 90, 597-606, 2006.
75. Rusu R. S., Rusu G. I., On the Electrical and Optical Characteristics of CdO Thin Films, *J. Opto. Advanc. Mater.*, 7, 1511-1516, 2005.
76. Dakhel A. A., Influence of Dysprosium Doping On The Electrical and Optical Properties of CdO Thin Films, *Solar Energy*, 83, 934-939, 2009.
77. Saha B., Thapa R., Chattopadhyay K. K., Bandgap Widening in Highly Conducting CdO Thin Film by Ti Incorporation Through Radio Frequency Magnetron Sputtering Technique, *Solid State Commun.*, 145, 33-37, 2008.
78. Saha B., Das S., Chattopadhyay K. K., Electrical and Optical Properties of Al Doped Cadmium Oxide Thin Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering Technique, 91, 1692-1697, 2007.
79. Lu H. Y., Chu S.Y., The Mechanism and Characteristics of ZnS Based Phosphor Powders, *J. Cryst. Growth*, 265, 476-481, 2004.
80. Turkoglu O., Soylak M., Synthesis of The β and δ Phases of Bi_2O_3 Stabilized by Gd_2O_3 , *Asian J. Chem.*, 14, 3-4, 1698-1704, 2002.
81. Bruker AXS GmbH, Diffracplus EVA XRD Evaluation Software, Printed in The Federal Republic of Germany, 2000.
82. Bruker AXS GmbH, Diffracplus Win-Index Professional Powder Indexing Software, Printed in The Federal Republic of Germany, 1998.
83. Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manager Software, Printed in The Federal Republic of Germany, 2000.
84. Image-Pro Plus 5.0, InstallShield Software Corp., 2003.

85. Bozoklu M., Holmiyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2007.
86. Yılmaz S., Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 Katkılanmış β - Bi_2O_3 Tipi Katı Elektrolitleri Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2008.
87. Weast R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 56. ed., Crc Pres., 1975-1976.
88. Bhat S. V., Deepak F. L., Tuning The Bandgap of ZnO by Substitution with Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} , Solid State Commun., 135, 345-347, 2005.
89. Thota S., Dutta T., Kumar J., On The Sol-Gel Synthesis and Thermal, Structural and Magnetic Studies of Transition Metal (Ni, Co, Mn) Containing ZnO Powders, J. Phys.: Condens. Matter., 18, 2473-2486, 2006.
90. Faiz M., Tabet N., Mekki A., Mun B. S., Hussain Z., X-Ray Absorbption Near Edge Structure Investigation of Vanadium doped ZnO Thin Films, Thin Solid Films, 515, 1377-1379, 2006.
91. Han J., Shen M., Cao W., Senos A. M. R., Mantas P. Q., Hopping Conduction in Mn Doped ZnO, Appl. Phys. Lett., 82, 67-69, 2003.
92. Liu H., Yang J., Zhang Y., Wang Y., Wei M., Ferromagnetism and Exchange Bias in Fe-Doped ZnO Nanocrystals, Mater. Chem. Phys., 112, 1021-1023, 2008.
93. Ali H. M., et al., Properties of Transparent Conducting Oxides Formed From CdO Alloyed With In_2O_3 , Thin Solid Films, 515, 3024-3029, 2007.
94. Sedky A., Sawalha A., Yasin A. M., Enhancement of Electrical Conductivity by Al Doped ZnO Ceramic Varistors, Phys. B., 404, 3519- 3524, 2009.

95. Kekuda D., Property Modulation of Zinc Oxide Through Doping, Ph. D. Thesis, Indian Institute of Science, INDIA, 2007

XRD Toz Desenleri ve Verileri**Ek- 1. *M*-ZnO Sistemi****Ek- 1. a. Co-ZnO Sistemi**

Ek- Şekil 1. Co-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 2 mol Co Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 8 mol Co Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası)

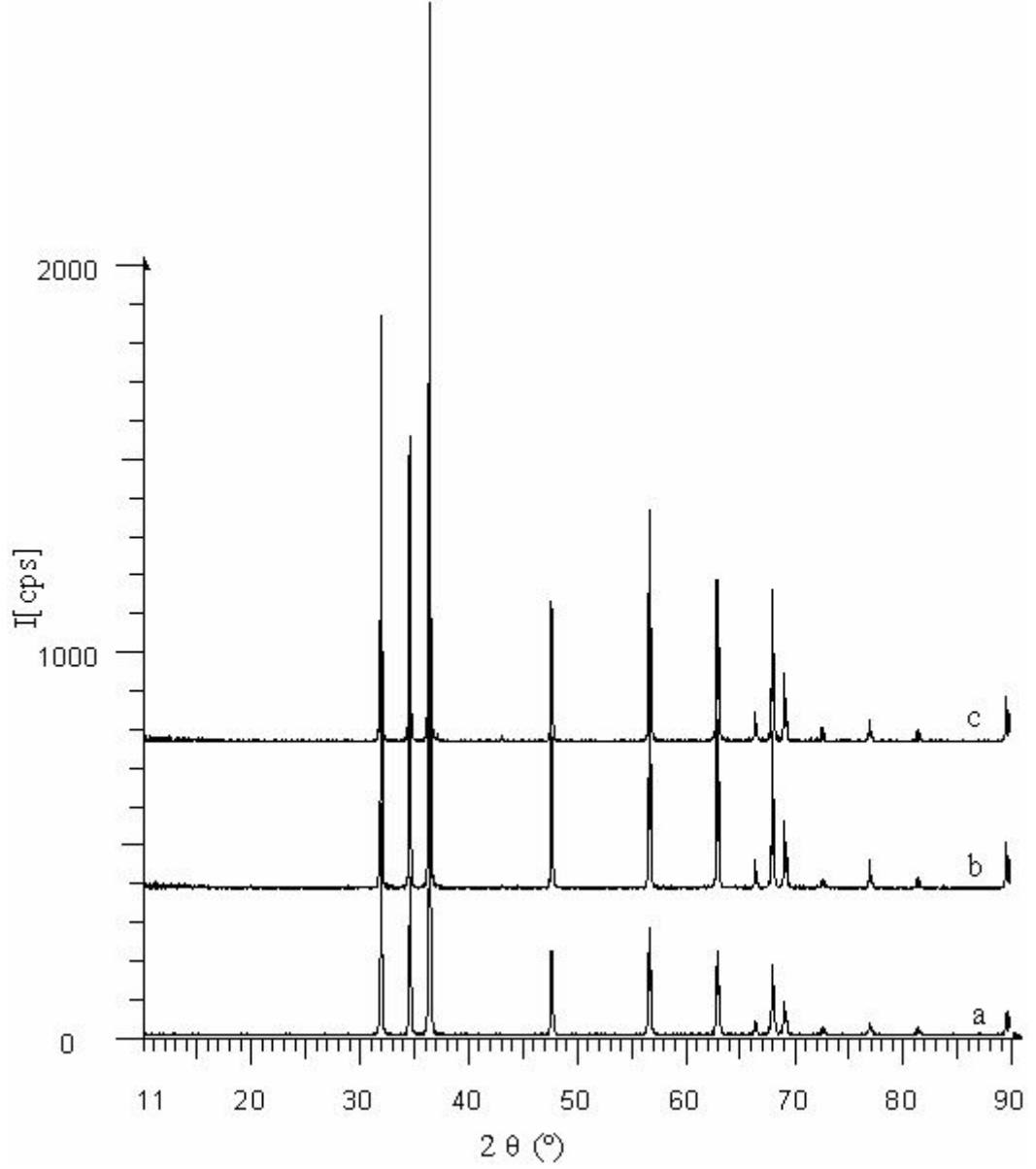
Ek- Tablo 1. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.25 mol Co Katkılanmış ZnO
/ Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.771	31.771	2.8142	2.8142	61.4
2	0	0	2	34.419	34.419	2.6033	2.6033	43.1
3	1	0	1	36.258	36.258	2.4756	2.4756	100
4	1	0	2	47.546	47.546	1.9109	1.9109	20.9
5	1	1	0	56.603	56.602	1.6247	1.6247	30.3
6	1	0	3	62.865	62.865	1.4772	1.4771	24.5
7	2	0	0	66.382	66.383	1.4071	1.4071	4.1
8	1	1	2	67.957	67.957	1.3784	1.3784	3
9	2	0	1	70.015	70.016	1.3579	1.3579	9.7
10	0	0	4	72.805	72.805	1.2995	1.2095	2.2
11	2	0	2	76.983	76.983	1.2372	1.2371	3.3
12	1	0	4	81.405	81.405	1.1806	1.1806	2.1
13	2	0	3	89.635	89.629	1.0927	1.0929	5.3

Ek- Tablo 2. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 2 mol Co Katkılanmış ZnO
/ Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.768	31.771	2.8143	2.8142	50.9
2	0	0	2	34.441	34.441	2.6019	2.6019	41
3	1	0	1	36.262	36.258	2.4753	2.4755	100
4	1	0	2	47.557	47.556	1.9105	1.9105	21.6
5	1	1	0	55.998	56.605	1.6245	1.6248	30.4
6	1	0	3	62.879	62.887	1.4781	1.4785	27.5
7	2	0	0	66.393	66.393	1.4071	1.4071	4.1
8	1	1	2	67.977	67.973	1.3775	1.3776	21.7
9	2	0	1	70.002	69.099	1.3578	1.3579	13.2
10	0	0	4	72.611	72.612	1.3008	1.3009	1.3
11	2	0	2	76.975	76.974	1.2386	1.2386	2.9
12	1	0	4	81.432	81.434	1.1809	1.1812	1.4
13	2	0	3	89.639	89.641	1.0929	1.0928	4.9

Ek- 1. b. Ni-ZnO Sistemi



Ek- Şekil 2. Ni-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol Ni Katkılanmış ZnO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol Ni Katkılanmış ZnO (950 °C 48 saat sonrası)

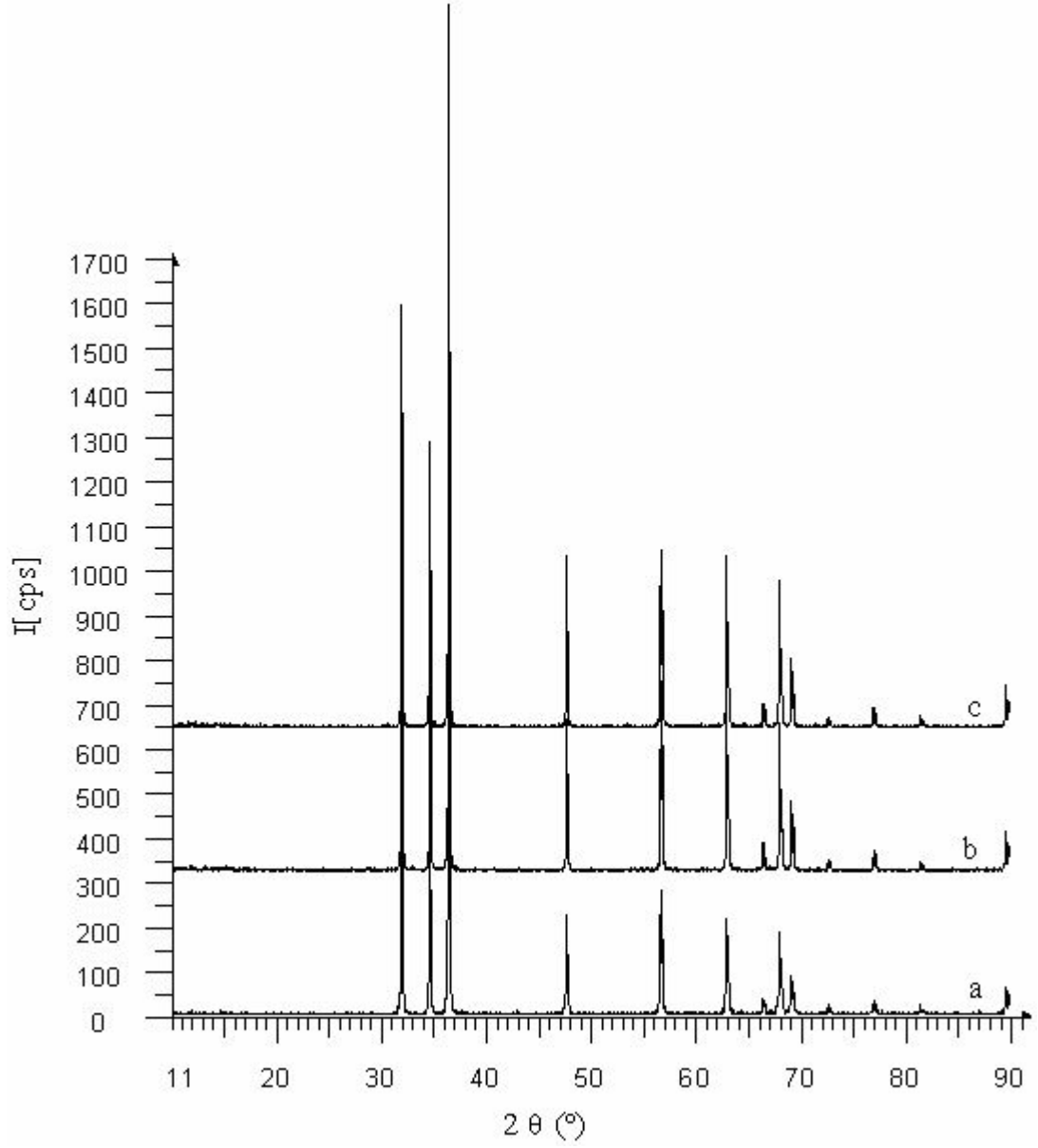
Ek- Tablo 3. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol Ni Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}$ [Å]	d $_{hes}$ [Å]	I/I ₀
1	1	0	0	31.871	31.846	2.8056	2.8078	59
2	0	0	2	34.515	34.487	2.5965	2.6985	43.1
3	1	0	1	36.367	36.338	2.4684	2.4703	100
4	1	0	2	47.602	47.649	1.9068	1.9071	24.5
5	1	1	0	56.744	56.742	1.6211	1.6212	28.2
6	1	0	3	63.006	62.987	1.4741	1.4743	20.7
7	2	0	0	66.562	66.554	1.4038	1.4039	2.3
8	1	1	2	68.087	68.121	1.3761	1.3754	2.7
9	2	0	1	69.302	69.271	1.3648	1.3653	3.6
10	0	0	4	72.741	72.722	1.2981	1.2984	1.1
11	2	0	2	77.142	77.165	1.2355	1.2352	2.2
12	1	0	4	81.561	81.577	1.1794	1.1791	1.1
13	2	0	3	89.579	89.592	1.0934	1.0936	3.5

Ek- Tablo 4. 900 °C’ de Sentezlenmiş % 0.75 mol Ni Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}$ [Å]	d $_{hes}$ [Å]	I/I ₀
1	1	0	0	31.762	31.766	2.8151	2.8148	62.9
2	0	0	2	34.446	34.446	2.6016	2.6016	40.1
3	1	0	1	36.258	36.257	2.4756	2.4757	100
4	1	0	2	47.556	47.556	1.9105	1.9105	26.3
5	1	1	0	56.601	56.591	1.6248	1.6251	29
6	1	0	3	62.998	62.891	1.4764	1.4766	29.3
7	2	0	0	66.367	66.369	1.4074	1.4073	5.8
8	1	1	2	67.957	67.958	1.3783	1.3783	24.7
9	2	0	1	69.082	69.084	1.3586	1.3585	12
10	0	0	4	72.623	72.624	1.3008	1.3008	2.4
11	2	0	2	76.966	76.968	1.2379	1.2378	4.9
12	1	0	4	81.438	81.439	1.1808	1.1808	1.6
13	2	0	3	89.636	89.638	1.0928	1.0928	6.3

Ek- 1. c. Cu-ZnO Sistemi



Ek- Şekil 3. Cu-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol Cu Katkılanmış ZnO (750 °C 48 saat sonrası), b. % 2 mol Cu Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 3 mol Ni Katkılanmış ZnO (950 °C 48 saat sonrası)

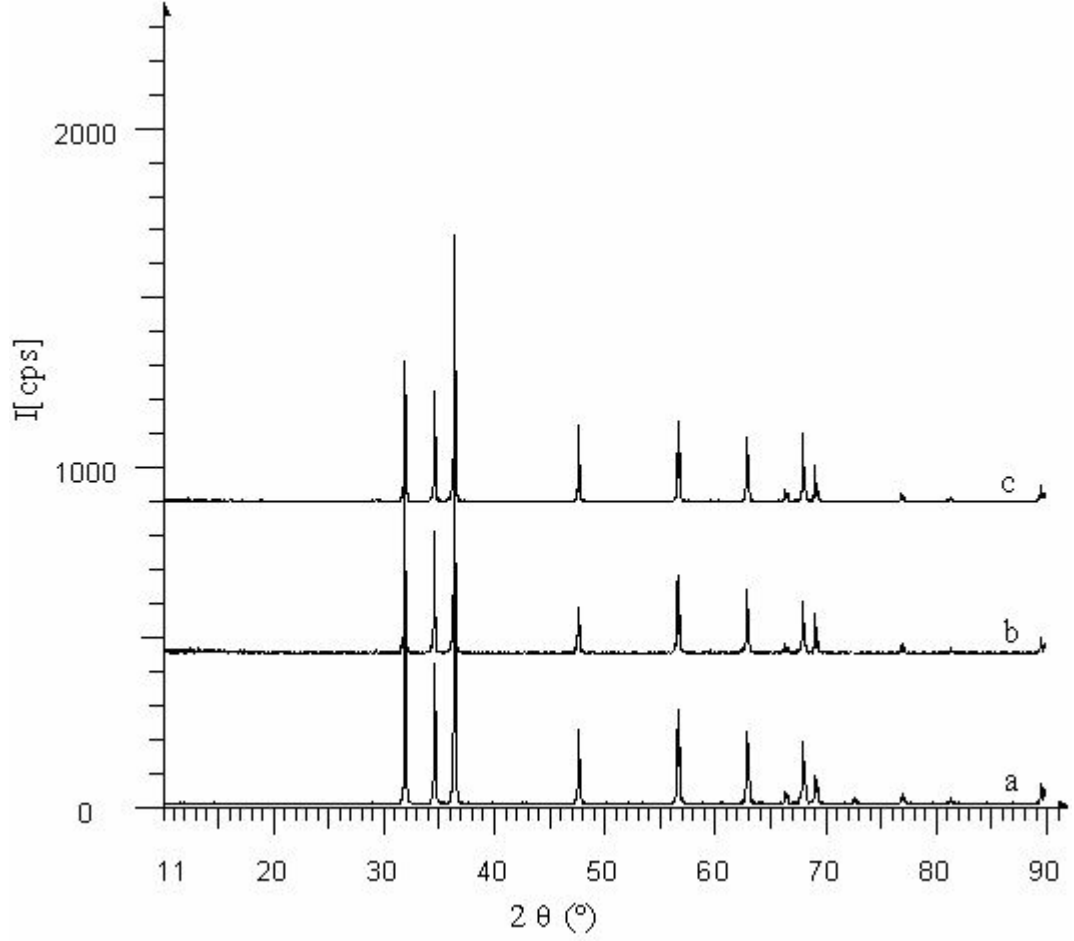
Ek- Tablo 5. 750 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol Cu Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[Å]$	$d_{hes}[Å]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.741	31.766	2.8168	2.8164	56.6
2	0	0	2	34.409	34.423	2.6042	2.6037	40.4
3	1	0	1	36.242	36.252	2.4766	2.4761	100
4	1	0	2	47.542	47.539	1.9111	1.9109	21
5	1	1	0	56.591	56.591	1.6256	1.6256	30.4
6	1	0	3	62.841	62.858	1.4776	1.4771	27.2
7	2	0	0	66.375	66.372	1.4072	1.4071	4.1
8	1	1	2	67.943	67.945	1.3786	1.3783	21.1
9	2	0	1	69.072	69.081	1.3587	1.3584	10.3
10	0	0	4	72.564	72.568	1.3017	1.3015	1.7
11	2	0	2	76.959	76.955	1.2379	1.2381	4
12	1	0	4	81.399	81.387	1.1813	1.1815	1.5
13	2	0	3	89.618	89.609	1.0931	1.0933	8

Ek- Tablo 6. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 2 mol Cu Katkılanmış ZnO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[Å]$	$d_{hes}[Å]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.773	31.772	2.8141	2.8141	61.1
2	0	0	2	34.441	34.441	2.6019	2.6019	42.5
3	1	0	1	36.262	36.258	2.4753	2.4755	100
4	1	0	2	47.557	47.556	1.9105	1.9105	20.6
5	1	1	0	56.603	56.603	1.6247	1.6247	29.4
6	1	0	3	62.888	62.887	1.4766	1.4767	24.5
7	2	0	0	66.386	66.385	1.4071	1.4071	3.4
8	1	1	2	67.972	67.971	1.3781	1.3781	19.7
9	2	0	1	69.099	69.096	1.3583	1.3581	11.4
10	0	0	4	72.622	72.562	1.3008	1.3009	1.2
11	2	0	2	76.982	76.981	1.2377	1.2377	2.9
12	1	0	4	81.433	81.431	1.1809	1.1811	1.4
13	2	0	3	89.647	89.644	1.0928	1.0931	4.5

Ek- 1. d. V-ZnO Sistemi



Ek- Şekil 4. V-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO (800 °C 48 saat sonrası), b. % 0.75 mol V Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol V Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası)

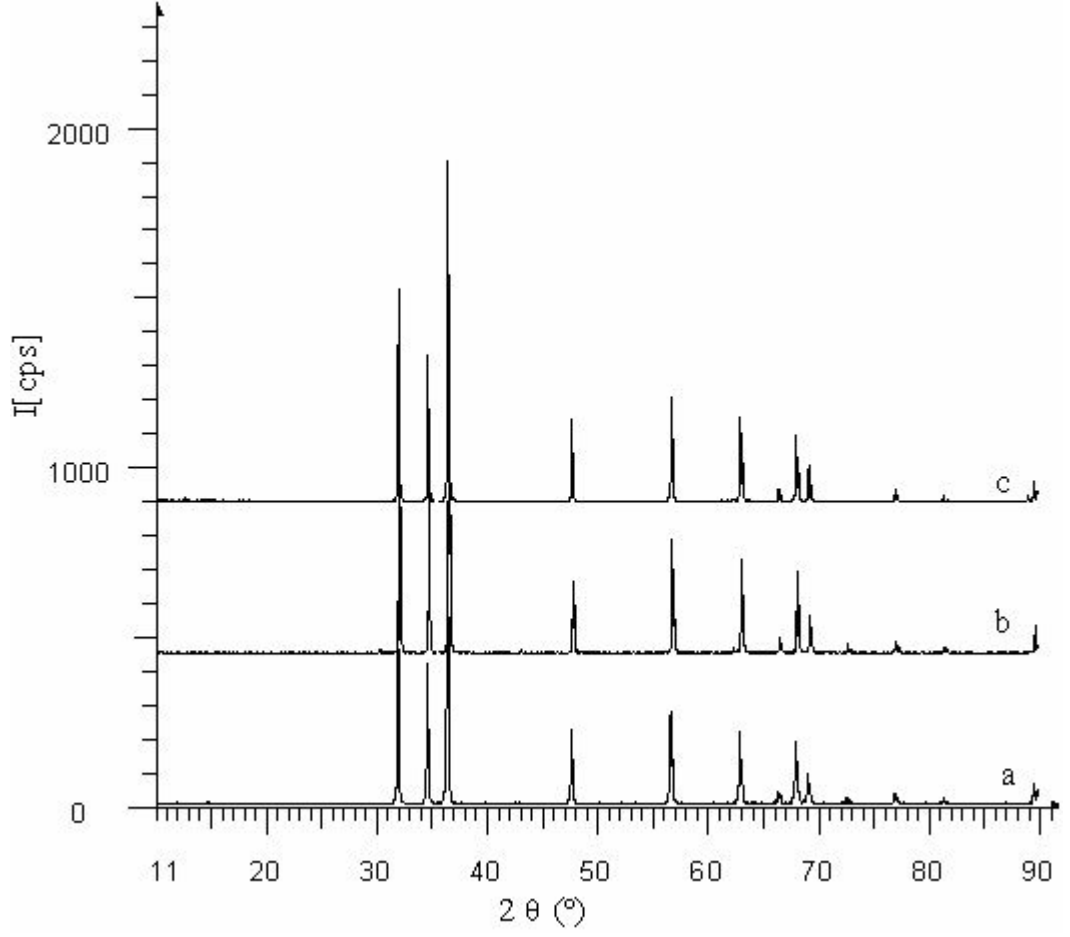
Ek- Tablo 7. 800 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol V Katkılanmış ZnO
/ Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}[\text{Å}]$	d $_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.782	31.777	2.8133	2.8135	60.8
2	0	0	2	34.458	34.461	2.6007	2.6004	48.8
3	1	0	1	36.277	36.279	2.4743	2.4742	100
4	1	0	2	47.574	47.574	1.9109	1.9109	21.5
5	1	1	0	56.611	56.609	1.6245	1.6247	30.9
6	1	0	3	62.894	62.895	1.4765	1.4764	26.1
7	2	0	0	66.413	66.411	1.4065	1.4066	3.9
8	1	1	2	67.967	67.965	1.3781	1.3782	22.9
9	2	0	1	69.101	69.099	1.3582	1.3583	11
10	0	0	4	72.604	72.601	1.3011	1.3014	2.2
11	2	0	2	76.991	76.989	1.2375	1.2376	3.9
12	1	0	4	81.426	81.427	1.1809	1.1808	1.9
13	2	0	3	89.641	89.642	1.0928	1.0927	6.1

Ek- Tablo 8. 900 °C’ de Sentezlenmiş % 2 mol V Katkılanmış ZnO
/ Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}[\text{Å}]$	d $_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	0	0	31.773	31.772	2.8141	2.8141	61.1
2	0	0	2	34.441	34.441	2.6019	2.6019	42.5
3	1	0	1	36.262	36.258	2.4753	2.4755	100
4	1	0	2	47.557	47.556	1.9105	1.9105	20.6
5	1	1	0	56.603	56.603	1.6247	1.6247	29.4
6	1	0	3	62.888	62.887	1.4766	1.4767	24.5
7	2	0	0	66.386	66.385	1.4071	1.4071	3.4
8	1	1	2	67.972	67.971	1.3781	1.3781	19.7
9	2	0	1	69.099	69.096	1.3583	1.3581	11.4
10	0	0	4	72.622	72.619	1.3008	1.3009	1.2
11	2	0	2	76.982	76.981	1.2377	1.2377	2.9
12	1	0	4	81.433	81.431	1.1809	1.1811	1.4
13	2	0	3	89.647	89.644	1.0928	1.0931	4.5

Ek- 1. e. Fe-ZnO Sistemi



Ek- Şekil 5. Fe-ZnO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.75 mol Fe Katkılanmış ZnO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO (850 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol Fe Katkılanmış ZnO (900 °C 48 saat sonrası)

Ek- Tablo 9. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe Katkılanmış ZnO
/ Fazının XRD Toz Deseni Verileri

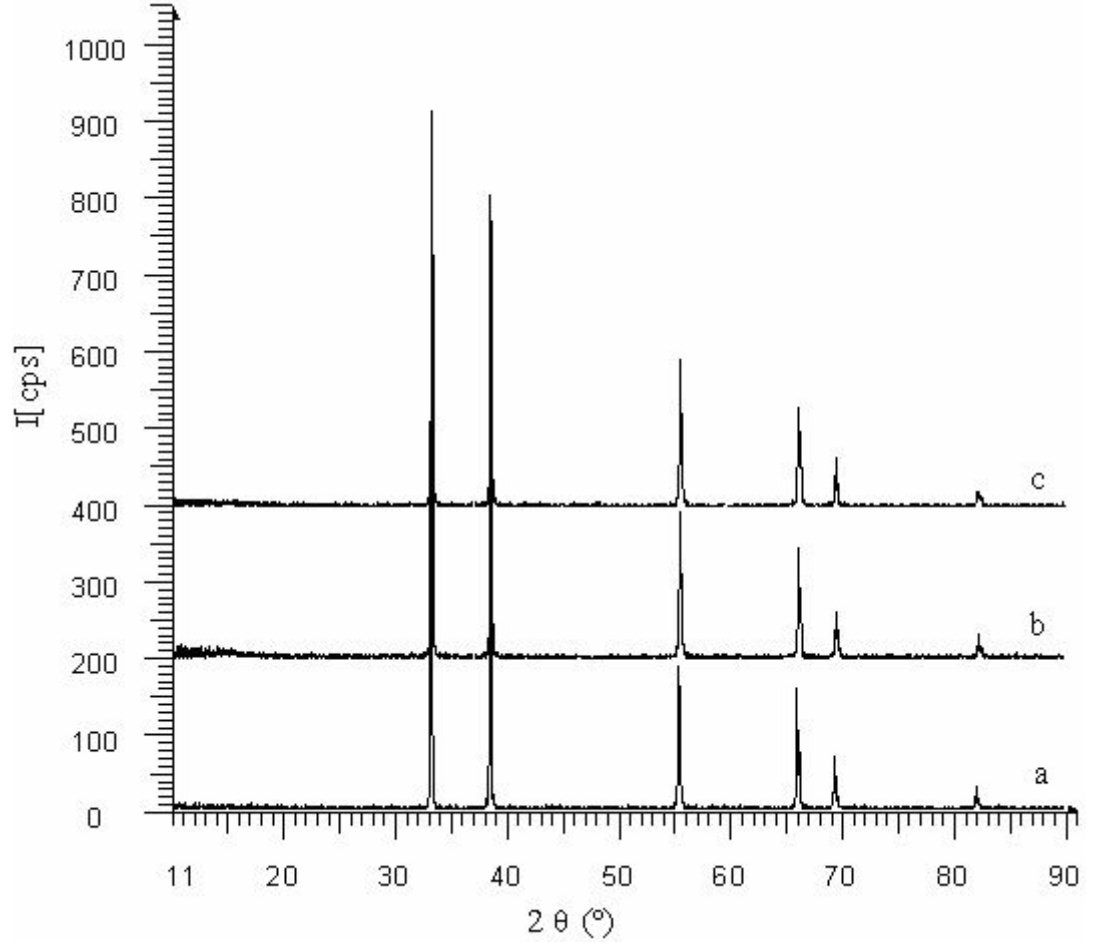
No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}$ [Å]	d $_{hes}$ [Å]	I/I $_0$
1	1	0	0	31.778	31.774	2.8136	2.8139	73.1
2	0	0	2	34.436	34.431	2.6023	2.6027	66.1
3	1	0	1	36.259	36.261	2.4755	2.4754	100
4	1	0	2	47.548	47.549	1.9108	1.9107	21.6
5	1	1	0	56.602	56.605	1.6248	1.6247	28.4
6	1	0	3	62.871	62.873	1.4771	1.4769	34.4
7	2	0	0	66.399	66.388	1.4068	1.4071	6.2
8	1	1	2	67.959	67.962	1.3783	1.3782	17.7
9	2	0	1	69.099	69.101	1.3583	1.3583	10.7
10	0	0	4	72.585	72.587	1.3014	1.3014	3.4
11	2	0	2	76.973	76.976	1.2378	1.2377	3.8
12	1	0	4	81.414	81.408	1.1811	1.1812	4
13	2	0	3	89.631	89.635	1.0929	1.0929	5.9

Ek- Tablo 10. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 1 mol Fe Katkılanmış ZnO
/ Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	2 $\theta_{göz}$	2 θ_{hes}	d $_{göz}$ [Å]	d $_{hes}$ [Å]	I/I $_0$
1	1	0	0	31.781	31.776	2.8135	2.8138	52.7
2	0	0	2	34.439	34.433	2.6021	2.6025	46.8
3	1	0	1	36.262	36.263	2.4753	2.4752	100
4	1	0	2	47.569	47.554	1.9101	1.9106	31
5	1	1	0	56.608	56.611	1.6246	1.6245	26.9
6	1	0	3	62.879	62.878	1.4768	1.4768	29.3
7	2	0	0	66.392	66.395	1.4069	1.4069	3.6
8	1	1	2	67.974	67.969	1.3781	1.3782	18.1
9	2	0	1	69.111	69.106	1.3581	1.3581	18.2
10	0	0	4	72.592	72.593	1.3013	1.3013	1.5
11	2	0	2	76.981	76.984	1.2377	1.2376	4.5
12	1	0	4	81.414	81.416	1.1811	1.1811	2.7
13	2	0	3	89.641	89.644	1.0928	1.0928	5.9

Ek- 2. *M*-CdO Sistemi

Ek- 2. a. Co-CdO Sistemi



Ek- Şekil 6. Co-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 1 mol Co Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 2 mol Co Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası), c. % 3 mol Co Katkılanmış CdO (850 °C 48 saat sonrası)

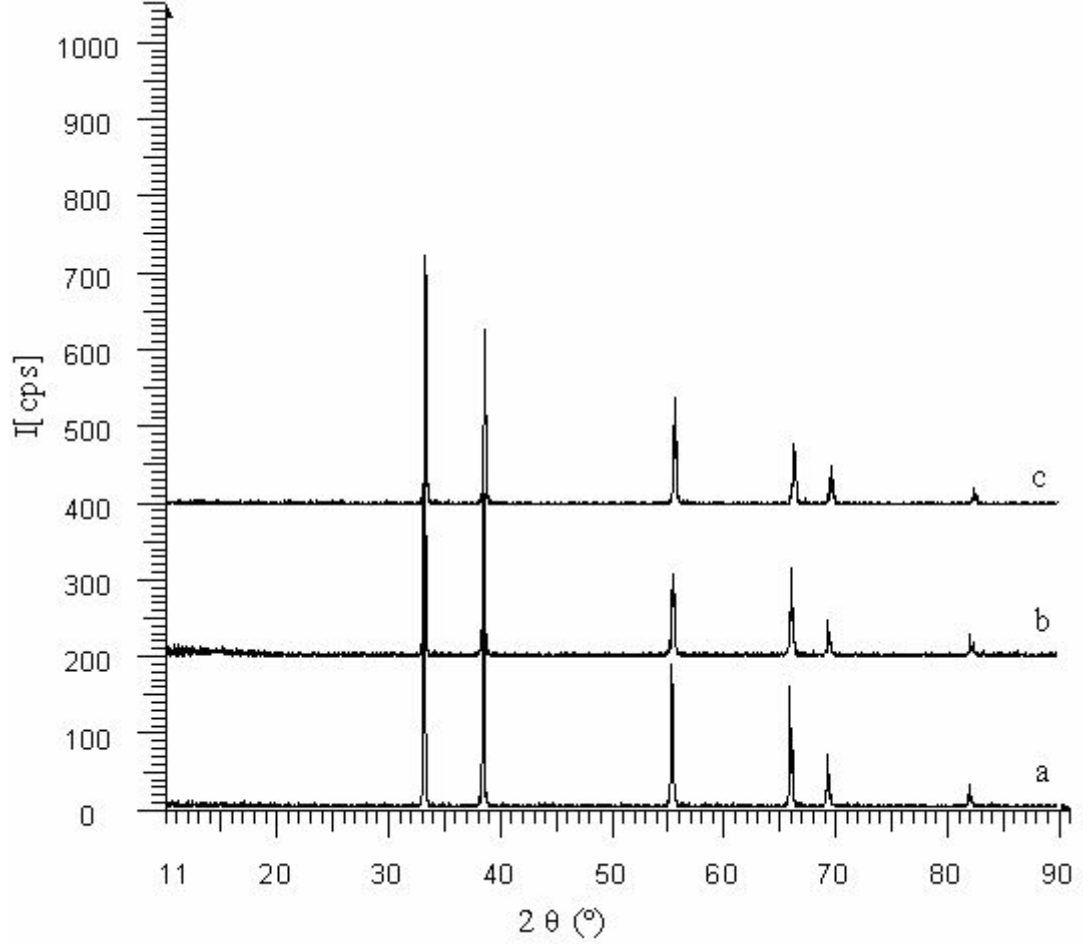
Ek- Tablo 11. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 1 mol Co Katkılanmış CdO
I Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.098	33.069	2.7044	2.7067	83.8
2	2	0	0	38.388	38.371	2.3431	2.3441	100
3	2	2	0	55.386	55.387	1.6575	1.6575	26.2
4	3	1	1	66.042	66.044	1.4135	1.4135	22.6
5	2	2	0	69.386	69.388	1.3534	1.3533	11.1
6	4	0	0	82.177	82.181	1.1722	1.1721	5.4

Ek- Tablo 12. 750 °C’ de Sentezlenmiş % 2 mol Co Katkılanmış CdO
I Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.029	33.026	2.709	2.709	79
2	2	0	0	38.321	38.321	2.347	2.347	100
3	2	2	0	55.318	55.311	1.659	1.661	48.4
4	3	1	1	65.949	65.951	1.415	1.415	39.7
5	2	2	2	69.286	69.288	1.355	1.355	13.5
6	4	0	0	82.053	82.054	1.174	1.174	5.9

Ek- 2. b. Ni-CdO Sistemi



Ek- Şekil 7. Ni-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.50 mol Ni Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası), b. % 1 mol Ni Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası), c. % 2 mol Ni Katkılanmış CdO (850 °C 48 saat sonrası)

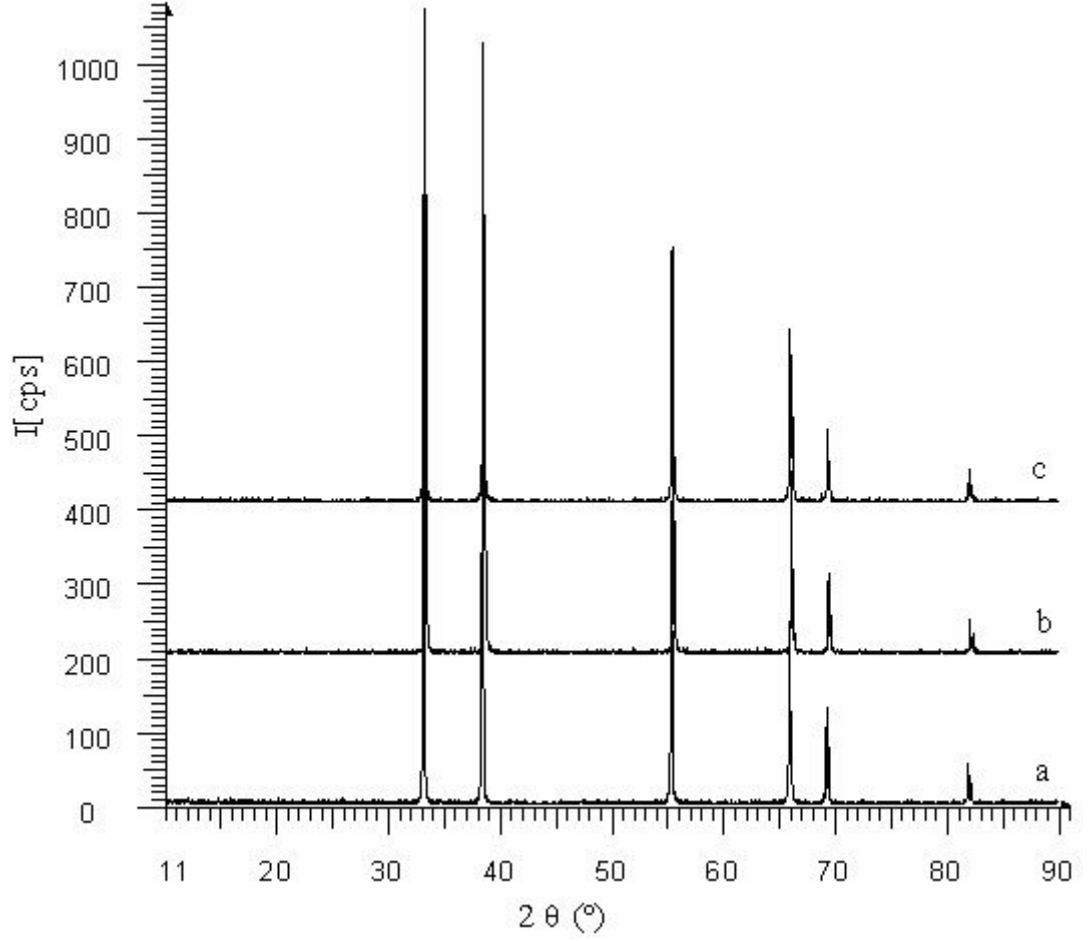
Ek- Tablo 13. 750 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol Ni Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.029	33.026	2.709	2.709	79
2	2	0	0	38.321	38.321	2.347	2.347	100
3	2	2	0	55.318	55.311	1.659	1.661	48.4
4	3	1	1	65.949	65.951	1.415	1.415	39.7
5	2	2	2	69.286	69.288	1.355	1.355	13.5
6	4	0	0	82.053	82.054	1.174	1.174	5.9

Ek- Tablo 14. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 2 mol Ni Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.029	33.037	2.709	2.706	100
2	2	0	0	38.332	38.332	2.346	2.346	94.7
3	2	2	0	55.339	55.331	1.659	1.659	49.6
4	3	1	1	65.971	65.972	1.415	1.415	37.8
5	2	2	0	69.311	69.312	1.355	1.355	10.6
6	4	0	0	82.083	82.085	1.173	1.173	6.6

Ek- 2. c. Cu-CdO Sistemi



Ek- Şekil 8. Cu-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.25 mol Cu Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 0.75 mol Cu Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası), c. % 1 mol Cu Katkılanmış CdO (850 °C 48 saat sonrası)

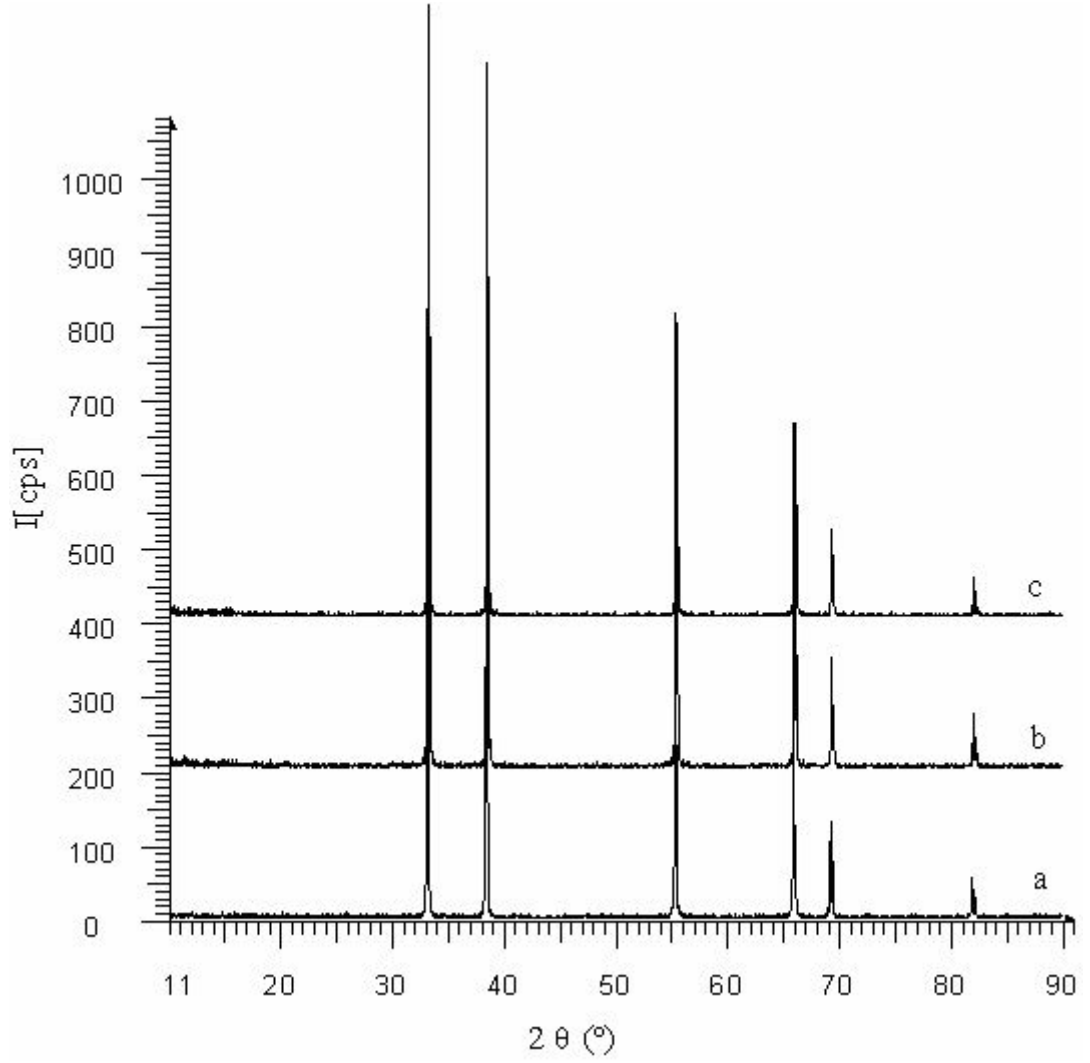
Ek- Tablo 15. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.25 mol Cu Katkılanmış CdO
I Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.061	33.043	2.707	2.709	100
2	2	0	0	38.342	38.341	2.346	2.346	94.8
3	2	2	0	55.344	55.341	1.659	1.659	62.5
4	3	1	1	65.977	65.987	1.415	1.415	36.2
5	2	2	2	69.331	69.327	1.354	1.354	20.6
6	4	0	0	82.104	82.104	1.173	1.173	9.7

Ek- Tablo 16. 850 °C’ de Sentezlenmiş % 1 mol Cu Katkılanmış CdO
I Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.042	33.042	2.709	2.709	88.8
2	2	0	0	38.333	38.339	2.346	2.346	100
3	2	2	0	55.338	55.341	1.659	1.659	64.2
4	3	1	1	65.983	65.985	1.415	1.415	50
5	2	2	0	69.323	69.325	1.354	1.354	18
6	4	0	0	82.105	82.101	1.173	1.173	12.6

Ek- 2. d. V-CdO Sistemi



Ek- Şekil 9. V-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.25 mol V Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 0.50 mol V Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası), c. % 0.75 mol V Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası)

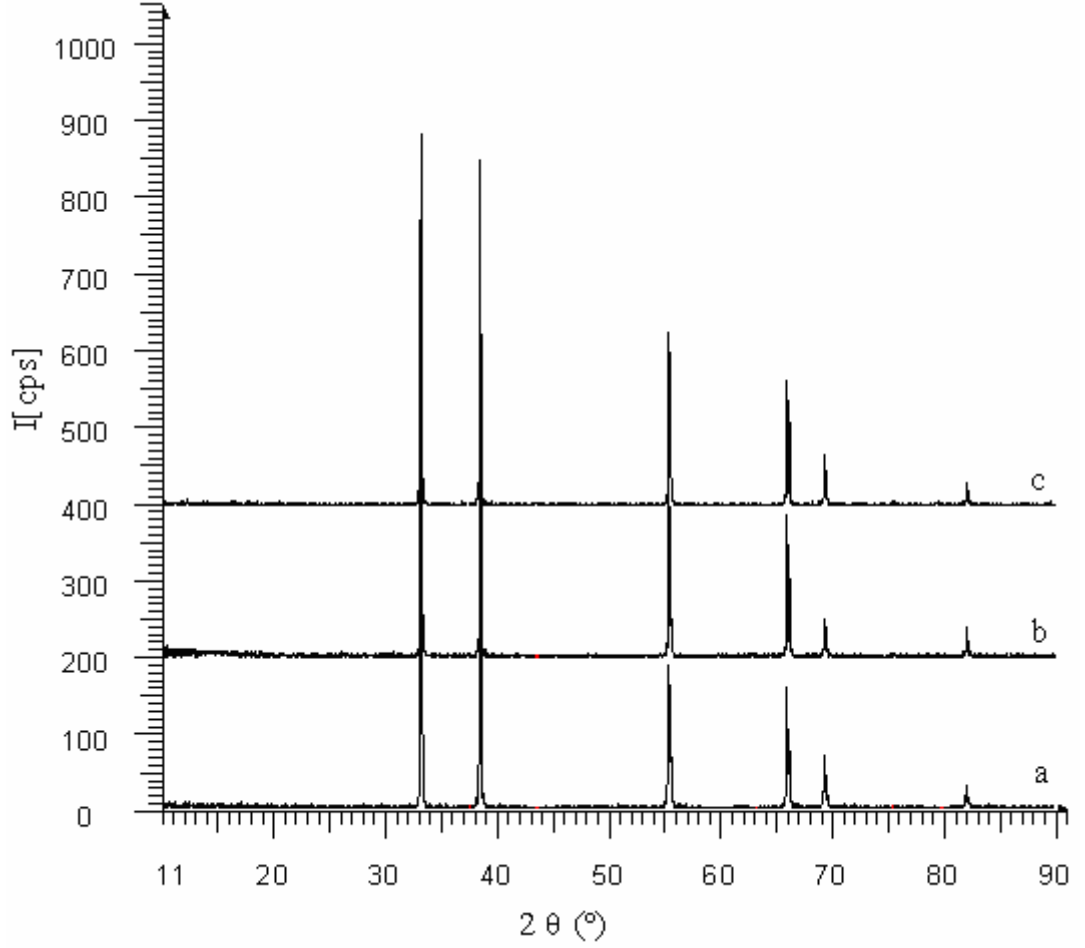
Ek- Tablo 17. 700 °C’ de Sentezlenmiş % 0.25 mol V Katkılanmış CdO
I Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.034	33.029	2.7095	2.7099	100
2	2	0	0	38.333	38.323	2.3462	2.3468	92
3	2	2	0	55.331	55.316	1.6591	1.6594	54.9
4	3	1	1	65.952	65.955	1.4152	1.4152	41.8
5	2	2	2	69.297	69.294	1.3549	1.3551	19.3
6	4	0	0	82.053	82.062	1.1735	1.1734	7.6

Ek- Tablo 18. 800 °C’ de Sentezlenmiş % 0.75 mol V Katkılanmış CdO
I Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.094	33.072	2.7047	2.7064	64.2
2	2	0	0	38.376	38.373	2.3437	2.3439	100
3	2	2	0	55.393	55.392	1.6573	1.6574	14
4	3	1	1	66.054	66.049	1.4133	1.4134	12.6
5	2	2	0	69.383	69.394	1.3534	1.3532	11.4
6	4	0	0	82.189	82.188	1.1719	1.1719	5.8

Ek- 2. e. Fe-CdO Sistemi



Ek- Şekil 10. Fe-CdO İkili Sisteminde Ölçülen Bazı XRD Toz Desenleri: a. % 0.25 mol Fe Katkılanmış CdO (700 °C 48 saat sonrası), b. % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO (750 °C 48 saat sonrası), c. % 0.75 mol Fe Katkılanmış CdO (800 °C 48 saat sonrası)

Ek- Tablo 19. 750 °C’ de Sentezlenmiş % 0.50 mol Fe Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.098	33.069	2.7044	2.7067	84.7
2	2	0	0	38.388	38.371	2.3431	2.3441	100
3	2	2	0	55.386	55.387	1.6575	1.6575	26
4	3	1	1	66.042	66.044	1.4135	1.4135	22.6
5	2	2	0	69.386	69.388	1.3534	1.3533	11.1
6	4	0	0	82.177	82.181	1.1722	1.1721	5.4

Ek- Tablo 20. 800 °C’ de Sentezlenmiş % 0.75 mol Fe Katkılanmış CdO / Fazının XRD Toz Deseni Verileri

No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	33.029	33.037	2.709	2.709	100
2	2	0	0	38.332	38.332	2.346	2.346	94.7
3	2	2	0	55.339	55.331	1.659	1.659	49.6
4	3	1	1	65.971	65.972	1.415	1.415	37.8
5	2	2	0	69.311	69.312	1.355	1.355	10.6
6	4	0	0	82.083	82.085	1.173	1.173	6.6

ÖZGEÇMİŞ

Hakan ÇOLAK 1977 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 1995 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılı Eylül ayında Erciyes üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladı ve 2003 yılında tamamladı. Aynı enstitüde 2001 yılı Şubat ayında araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2003 yılı Eylül ayında aynı enstitüde doktora eğitime başladı ve halen devam etmektedir. Ayrıca evli olup bir kız çocuğu babasıdır.

Adres: Erciyes Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

38039 KAYSERİ

Telefon: 0 352 437 49 01- 33187

e-posta: hakanc@erciyes.edu.tr