

GRAFEN KATKILANDIRILMIŞ YARIİLETKEN NANOKOMPOZİTLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİSTİĞİ

Handan AYDIN 1, Hamit ALIÇ 2, Cihat AYDIN 3

Original scientific paper

Bu çalışmada sol-jel metodu ile üretilen ZnO:Ti nanokompozitleri içerisinde, Hummers metodu ile sentezlenen grafen oksit farklı oranlarda katkılanmasıyla nano elektroseramik üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katkılı ve katkısız numuneler XRD, SEM ve EDX, UV-VIS-NIR spektroskopisi, sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümler yardımıyla karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarından, üretilen numunelerin nano boyutta oldukları ve kristal boyutlarının grafen oksit katkısı ile değiştiği görülmüştür. SEM görüntüleri ve EDX spektrumları, nano elektroseramiklerin yapısının küçük boyutlu tanelerin birleşmeleri ile oluşan büyük tanelerden meydana geldiğini göstermektedir. Numunelerin yasak enerji aralıkları, optik soğurma yöntemiyle bulunmuştur. Grafen oksit katkısı numunelerin yasak enerji aralıklarını değiştirmiştir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri numunelerin yarıiletken davranış gösterdiğini doğrulamıştır. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen elektroseramiklerin elektronik ve nanoyapı özelliklerinin elektronik ve enerji uygulamalarında kullanılmak üzere çeşitli grafen içeriği ile kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, Elektroseramik, Sol-Jel, Optik Özellikler, SEM

1 Giriş

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletkenler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada “mineral zinkit” olarak bulunur. ZnO bileşiği, hegzagonal yapıda kristalleşmektedir ve örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ \AA}$, $c=5,20661 \text{ \AA}$ dur. ZnO birim hücresinin hegzagonal yapısında her Zn atomu, birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. II-VI bileşiklerinin çoğu ya kübik, ya “zinc blende” ya da “hegzagonal wurtzite” yapısına sahiptir. ZnO bileşiği de II-VI grubuna ait bir yarıiletkenidir. Sınırdaki iyonizitesi, kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasındadır. ZnO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV’ luk direkt bant geçişli yasak enerji aralığı bulunur. Yaklaşık 60 meV’ luk eksiton bağlanma enerjisine sahip ZnO yarıiletken ince filmler, elektronik ve optik aygıtlar için uygun malzemelerdir. Geniş bant aralığına sahip bir malzeme kullanılarak üretilen aygıtlar, yüksek kırılma voltajına ve düşük gürültüye sahip olurlar. Ayrıca bu aygıtlar yüksek sıcaklıklarda ve yüksek güçlerde çalıştırılabilirler. Yarıiletkenlerdeki elektron geçiş performansları, düşük ve yüksek elektrik alanda farklılıklar gösterir. Düşük elektriksel alanda, ZnO’ in sahip olduğu elektronların enerji dağılımı, fazla değişime uğramaz. Çünkü elektronlar uygulanan elektrik alandan fazla enerji alamazlar. Bu nedenle elektron mobiliteleri sabittir. Saçılma oranı, elektron mobilitesi ile belirlendiğinden, fazla değişime uğramayacaktır. Yüksek elektrik alanda, uygulanan elektrik alandan dolayı, elektronların enerjileri kendi termal enerjileriyle karşılaştırılabilir. Elektron dağılım fonksiyonu dengede sahip olduğu değerden daha uzak bir değere doğru sapacaktır. Bu elektronlar, örgü sıcaklığından daha yüksek sıcaklığa sahip sıcak elektronlar olmaktadır.[9] Elektron sürüklenme hızları, kararlı durumda sahip oldukları sürüklenme hızından büyüktür. Bu nedenle yüksek frekansa sahip aygıtlar yapmak olasıdır. ZnO, ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektro mekanik çiftlenme katsayısına sahiptir.

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit maliyetini düşürmektedir.

Çinko oksit görünür dalgaboyu bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} - 10^{+2} \Omega\text{cm}$ elektriksel dirence sahiptir. ZnO kendi doğasından dolayı n-tipi yapıya sahiptir. n-tipi iletkenlik, stokiyometriden sapmadan dolayı oluşur. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri, olası alıcı düzeyleri yaratabilmesine karşılık, serbest yük taşıyıcılar, oksijen boşlukları ve kusurlar çinko ile bağlantılı olarak verici düzeylerden kaynaklanır.

Katkılanmamış ZnO, kararsız elektriksel özelliklere sahiptir. p-tipi ZnO elde etmek için n-tipi ZnO materyalleri katkılanması gerekir. p-tipi ZnO elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadır. Amfoterik bir bileşik olan çinko oksit organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girer. Çinko oksit, amonyak çözeltisi içerisinde de çözünerek çinko asetat oluşturur. Beyaz renkli olan çinko oksit, 300 °C sıcaklıkta sarı renge döner. [1] Çinko oksit, düşük maliyetli, kolay üretilen, toksik olmayan, optik özellikleri iyi ve düşük elektriksel direnç gibi özelliklerinden dolayı üzerinde en çok çalışılan metal oksitlerden biridir [4-6]. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, fotodetektörler, sensörler ve sıvı kristal ekranlarda sıklıkla kullanılmaktadır [7-9].

ZnO’ in, n-tipi bir yarı iletken olması ve stokiyometri eksikliği nedeniyle son zamanlarda özelliklerini iyileştirmek ve potansiyel uygulama alanlarındaki performansını arttırmak için çeşitli katkılanmalar yapılmaktadır. Bu katkılanma elementlerinden Titanyum, optik, elektrik ve yapısal özelliklerini değiştirmek için ZnO’ ya sıklıkla katkılanmaktadır. Çünkü Ti^{+4} iyonları ZnO kafes yapısı içerisinde Zn^{+2} iyonlarıyla değiştirilirse ekstra serbest elektronlar verir ve böylece elektriksel iletkenlikte artışa neden olur. Ti katkısının, ZnO’ nun tane boyutunu küçültmesi, iletkenlik ve optik bant aralığındaki sebep olduğu olumlu değişiklikler çeşitli bilimsel çalışmalarda bildirilmiştir.

Ayrıca yüzyılın malzemesi olarak nitelendirilen hem akademik, hem de endüstriyel alanda mikroelektriksel cihazların üretimi, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, kataliz gibi uygulamaların yanı sıra, biyosensörler ve biyoelektronikler gibi popüler uygulamalarda büyük ilgi çeken grafenin, yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal iletkenlik, büyük ve spesifik yüzey alanı, kimyasal kararlılık, üstün elektriksel ve optiksel özellikler gibi ilgi çekici özellikleri nedeniyle üretilen nano kompozitlerin yapısına katılarak ortaya çıkacak sonuçların irdelenmesi amaçlanmaktadır.

Son zamanlarda yüksek saflıkta katkısız veya katkılı çinko oksit nano tozları elde etmede çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar; sol-jel yöntemi, birlikte çöktürme metodu, hidrotermal metot, mikrodalga sentezi ve termal buharlaştırma metodu olarak sıralanabilir. Bu metotlar içerisinde yüksek saflıkta malzeme üretilmesi, malzemelerin homojen olması, üretilen toz boyutunun mikron altında olması gibi avantajları olan Sol-Jel yöntemi önemli bir üretim metodu olarak bilinir.

Sol-jel üretim metodu laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metot olmasının yanında, büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır. Sol-jel yöntemi, başlangıç malzemesi olarak metal bazlı hammaddeler; çoğunlukla da alkoksit çözeltileri kullanılarak metal oksitlerin hazırlanması için uygulanan bir metot olarak bilinir. [2] Sol, çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Sıvı içerisindeki parçacıkların boyutu 1µm den daha küçüktür. Sollar parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Eğer parçacık çözücü etkileşimi zayıf ise liyofobik sol, değilse yani kuvvetli ise liyofilik sol olarak adlandırılır. Jel, sıvı bileşen içeren içyapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip durumudur. Bütün sollar jel olmayabilir. Jel için önemli ölçüt en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır. Sol-jel yönteminde, saf bileşikler içeren inorganik veya metal organik bileşikler kullanılır. Bu bileşiklerin sulu çözeltileri veya organik çözücüleri M-O-M (metal-oksijen-metal) bağları içeren inorganik polimer formuna hidroliz edilir. Bazı metal oksitleri elde etmek güç olduğundan dolayı bunların tuzlarını reaksiyonlarda kullanmak daha avantajlıdır. Örneğin I ve II. grup elementlerinin uçuculuğu az ve çözünürlükleri iyi değildir. Bu nedenle onların tuzları kullanılır ve bu grup elementlerinin metal tuzları ısıtılarak veya oksitlenme yoluyla kolay bir biçimde dönüştüklerinden dolayı bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilirler. Organik asit tuzları olarak, asetatlar, nitratlar, formatlar ve sitratlar kullanılır. Nitratlar daha yaygın olarak kullanılır fakat başlangıç maddesi olarak asetatlar daha uygundur. Çünkü asetatlar daha iyi çözünür ve bazik olduklarından dolayı jelleşme daha hızlı meydana gelir. Sol-Jel çözeltilerini tuz kullanarak hazırlamak için önce alkoksit bileşiklerin çözeltileri elde edilir veya birkaç tuzun bileşiği alkol içerisindeki çözeltileri ilk çözelti ile karıştırılarak jel elde edilir. Sol-jel Metodu sade bir biçimde üç kimyasal reaksiyondan meydana gelir. Bunlar kompleks üretme, hidroliz ve polikondensasyon (kondensasyon iki atomun birleşerek bağ oluşturması ve beraber serbest hareket etmeleri) reaksiyonlarıdır. İlk aşamada oksit karışımını meydana getirecek olan kimyasal

bileşiklerin başlangıç maddeleri ile bir karışım hazırlanır, ardından karışımında meydana gelen hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürüne termal işlem uygulanarak oksit meydana getirilir. İki çeşit sol-jel yöntemi vardır; ilki metal tuz çözeltilerini kullanarak hazırlanan sıvı bazlı ikincisi ise metal oksit kullanarak hazırlanan alkol bazlı sistemdir. Bu sistem inorganik ve metal organik bileşiklerin organik çözücüler içinde metal-oksijen-metal bağlarından oluşan inorganik polimerlerin meydana gelmesiyle gerçekleşir. Bu işlemlerde en çok kullanılan metal organik bileşiği metal oksittir. Alkoksit, alkol içerisinde çözünerek, baz yada asit içerisinde çözünerek hidroliz olur. Alkoksit çözeltilerinin hidrolizi ve yoğunlaşması sayesinde sıvı fazdan daha yoğun sıvı faza geçişi yani jel oluşumu meydana gelir. Bu metotla hazırlanan ürünler homojen ve saf olmaktadır. [3]

Bu bilimsel araştırma makalesinde, farklı kütle oranlarında (0, 25 mg, 50 mg ve 100 mg) grafen oksit katkılı ZnO:TiO₂ nanokompozit malzemelerin sol-jel metodu ile tane boyutu kontrollü, ucuz ve kolayca başarılı bir şekilde üretilmesi rapor edilmiştir. Elde edilen nano kompozitler, XRD, SEM, Optik ve Sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümler yardımıyla ayrıntılı olarak karakterize edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

2 Materyal ve Metot

Bu çalışmada yüksek saflıkta malzeme üretilmesi, malzemelerin homojen olması, üretilen toz boyutunun mikron altında olması gibi avantajları olan Sol-Jel yöntemi ile metal oksit katkılı yarıiletken malzeme üretilmeye çalışılmıştır. Bunun için başlangıç hammaddesi olarak Çinko Asetat ((ZnCH₃COO)₂.2H₂O) tozu kullanılmıştır. Titanyum kaynağı olarak TiO₂ tozu çinko asetat içerisinde tüm numunelerde aynı olacak şekilde molce %10 oranında eklenmiştir. Her bir çözelti 2 Molar 10 ml olacak şekilde $M = \frac{n}{V}$ formülünden mol miktarı(n) hesaplanmıştır. Daha sonra hesaplanan mol miktarı $n = \frac{m}{Ma}$ yerine koyulmuş ve esas matris için katı madde miktarı hesaplanmıştır. Yapılacak katkı miktarları için ise esas matrise göre hesaplanan mol miktarının katkı oranına göre yüzdesi alınarak katılacak madde miktarları hesaplanmıştır. Madde miktarları hesaplanan tozların ayrı ayrı tartımları alınmış ve her bir toz karışımı deney tüpleri içine koyulmuştur. Katı halde 5 dakika titreşimli karıştırıcıda karıştırılarak kısmen de olsa bir homojenlik elde edilmiştir. Ardından her bir deney tüpüne çözücü olarak 10 ml yi tamamlayacak şekilde N,N-Dimetilformamid ((CH₃)₂NOCH) koyulmuştur. Deney tüpleri içerisinde tartımları tamamlanan numuneler yarım saat titreşimli karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojenleştirilen çözeltiler daha sonra oda sıcaklığında Ultrasonik karıştırıcı da 5 dakika karıştırılmıştır. Ultrasonik karıştırıcıdan alınan deney tüpleri sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcı üzerine alınarak 2 saat karıştırılmıştır. Bu arada 0, 25, 50 ve 100 mg olarak tartılan grafen oksit 2 saat ultrasonik kalem yardımıyla iyice disperse edilmiş ve ana çözelti içerisinde dökülmüştür. Bu işlemin ardından tozların çözücüde iyice çözünmesini sağlamak amacıyla son olarak yine manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında her bir çözelti 10 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemiyle iyice

homojenleşen çözeltiler içindeki çözücünün uzaklaştırılması için Kalsinasyon ısı işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon için fırın kademeli olarak 400 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilmiş ardından deney tüpleri fırın içinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan deney tüpleri fırından alınarak içindeki tozlar 5 dakika öğütülmüş ve

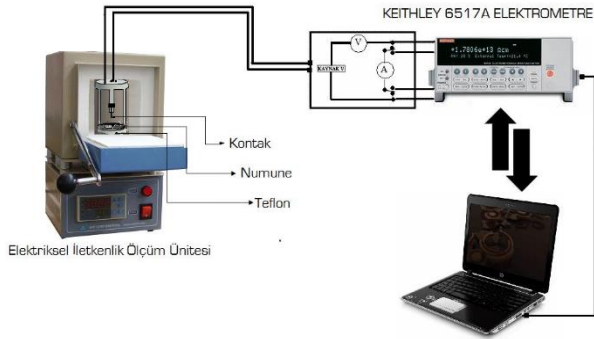
hidrolik preste 5 ton basınç uygulanarak 1,2 cm çapında tabletler halinde şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler 600°C de yarım saat ısı işlemi tabii tutulmuştur. Üretilen numuneler için deney akım şeması Şekil 1. de verilmiştir.



Şekil 1. Üretilen numunelerin deney akım şeması

3 Karakterizasyon

Sol-jel metodu ile hazırlanan toz haldeki numunelerin kristal yapı ve özelliklerinin karakterizasyonu, Bruker Advance D8 model X- ışınları difraksiyon cihazı (XRD) ile $0,02^\circ$ tarama hızında $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrolik pres ile tablet olarak şekillendirilen numunelerin yüzeyleri temizlenip, ardından Denton Vacuum Desk V model kaplama cihazı ile 20 saniye boyunca altın ile kaplanmıştır. Numunelerin nano boyuttaki yüzey morfolojileri ve oluşan nanoyapıların karakterizasyonu Jeol JSM-7001F model Taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla yapılmıştır. Filmlerin soğurma $T(\lambda)$, yansımaya $R(\lambda)$ ve geçirgenlik $A(\lambda)$ ölçümleri Shimadzu UV-VIS-NIR 3600 model spektrofotometre ile 200–1000 nm dalga boyu aralığında alındı. Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapıldı. 12 mm çapında 5 ton basınç altında şekillendirilen tablet haldeki numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümleri 150 V'luk DC gerilim uygulanarak yapılmıştır. Bilgisayar kontrollü, sıcaklık ayarlı olarak tasarlanan deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçüm ünitesi (Keithley 6517 A)

4 Sonuçlar

4.1 XRD Sonuçları

Hazırlanan toz halindeki numunelerden elde edilen X-ışını difraksiyon desenleri yardımıyla, piklerin şiddetlerine ve yarı pik genişliklerine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilmiştir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin X-ışını kırınım spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Eğer yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin iyi olmadığı söylenebilir.

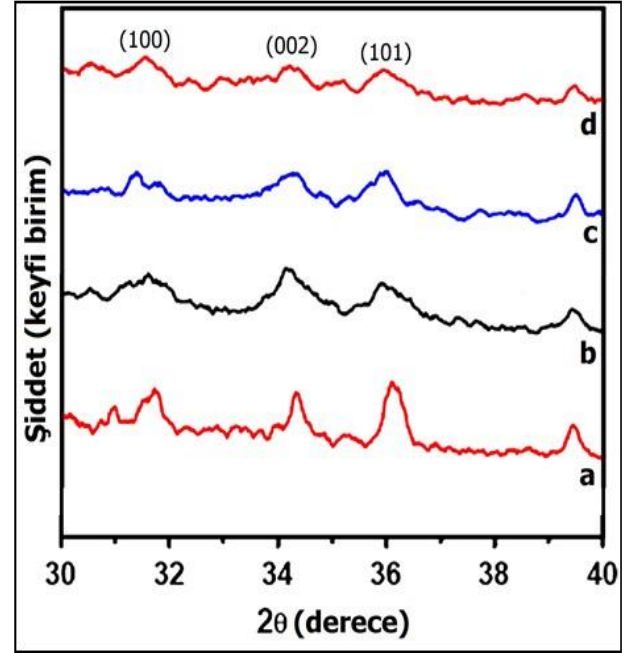
Bu çalışmada elde edilen numunelerin kırınım spektrumları incelenerek malzemelerin kristal yapıları belirlenmiştir.

X-ışını kırınımı sonuçları kullanılarak numunelerin kristal büyüklükleri, Debye-Scherrer denklemi olarak bilinen,

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplanmıştır. Denklem 1'de ki; D kristal boyutu, β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı

pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ kullanılan ışının dalga boyudur.



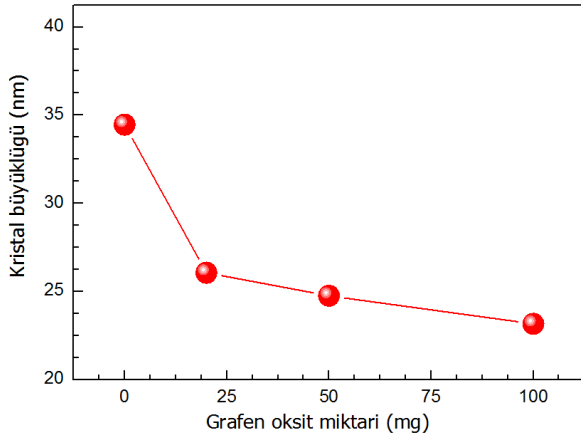
Şekil 3. a) ZnO:TiO₂ b) ZnO:TiO₂:25GO c) ZnO:TiO₂:50GO d) ZnO:TiO₂:100GO numunelerinin X-ışını kırınım analiz sonuçları

Şekil 3'te katkısız ve Grafen oksit katkı ZnO:TiO₂ numunelerine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Hazırlanan numunelerin X-ışını kırınım desenleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiş, tespit edilen muhtemel fazlar şekil üzerinde belirtilmiştir. Numunelerin kırınım spektrumları incelendiğinde, hazırlanan nano yapıları numunelerin polikristal yapıda olduğu, pik şiddetleri ve genişlikleri arasında ise farklılıklar olduğu görülmektedir. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan piklerde kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde ise kristalleşmenin iyi olmadığı görülmektedir. Numunelerin tamamında kristal atomları (100), (002) ve (101) düzlemlerinde tercihli yönelime sahiptir. Şekil 10'daki X-ışını kırınım desenlerine ait veriler kullanılarak tüm numuneler için hesaplanan kristal büyüklükleri Tablo 1'de sıralanmıştır. ZnO:TiO₂ serisi numuneler için kristal boyutunun katkı miktarına göre değişimi ise Şekil 4'te gösterilmiştir.

Tablo 1. Üretilen nanokompozitlerin kristal büyüklükleri

NUMUNE	Kristal Boyutu (nm)
ZnO:TiO ₂	34.46
ZnO:TiO ₂ :25GO	26.06
ZnO:TiO ₂ :50GO	24.75
ZnO:TiO ₂ :100GO	23.16

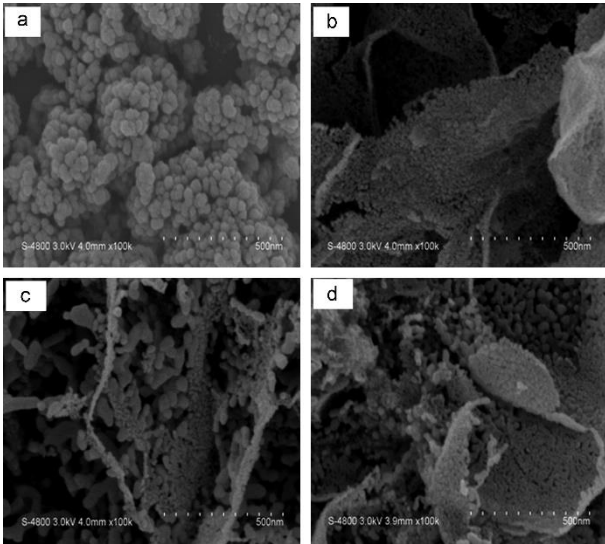
Tablo 1'de görülen kristal büyüklükleri, artan grafen oksit miktarına paralel olarak azalmaktadır.



Şekil 4. Numunelerin kristal büyüklüklerinin katkı oranıyla değişimi

4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Şekil 5' de sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olan katkısız ve farklı oranlarda grafen oksit katkılı ZnO:TiO₂ nanokompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde, grafen oksit katkısız ZnO:TiO₂ numunesinde (a) küçük boyutlu tanelerin tabakalar halinde kendi aralarında gelişmiş güzel yönelimli oldukları, herhangi bir yönelim ilişkisine bağlı kalmaksızın rastgele dağılmış olduğu izlenmektedir. Grafen oksit ilavesi ile birlikte yapının yaprağımsı şekilde tabakalı hale büründüğü ve tane boyutunun katkısız numuneye oranla ciddi oranda küçüldüğü görülmektedir. Numunelerin tamamının nano boyutlu taneciklerden oluşan kompozit yapıda olduğu açıktır. Numunelerin yüzey yapısı genel olarak farklı boyut ve morfolojilere sahip tanelerden oluşmaktadır.



Şekil 5. a) ZnO:TiO₂ b) ZnO:TiO₂:25GO c) ZnO:TiO₂:50GO d) ZnO:TiO₂:100GO numunelerinin SEM görüntüleri

4.3 Optik Ölçüm Sonuçları

Sol-jel yöntemiyle elde edilen katkısız ve grafen oksit katkılı numunelerin oda sıcaklığında yansımaları 200-1200 nm tarama bölgesinde UV-VIS-NIR spektrofotometre

cihazıyla alınmıştır. Nano elektroseramiklerin E_g değerlerini belirleyebilmek için Şekil 6' da verilen dağınık yansımalar spektrumlarından yararlanılmıştır. Bunun için Kubelka-Munk teorisi kullanılmıştır. Bu yöntemle, reflektans değerleri Kubelka-Munk fonksiyonu yardımıyla absorpsiyon değerlerine dönüştürülebilir. Kubelka-Munk fonksiyonu

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

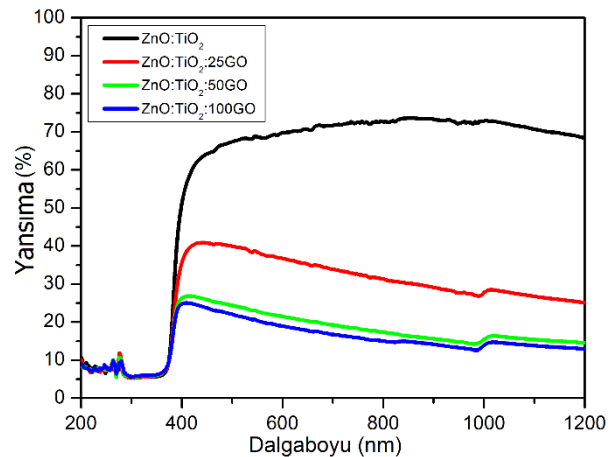
ile tanımlanır. Denklem 2'de verilen, R dağınık yansımalar, $F(R)$ ise Kubelka-Munk fonksiyonudur. $F(R)$ değeri absorpsiyon katsayısına aşağıdaki denklem ile dönüştürülmüştür:

$$\alpha = \frac{F(R)}{t} = \frac{\text{Absorbance}}{t} \quad (3)$$

Burada α ; soğurma katsayısı, t ; numune kalınlığıdır. Bu durumda numunelerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan denklem aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left(\frac{F(R)hv}{t}\right) = A \cdot (hv - E_g)^n \quad (4)$$

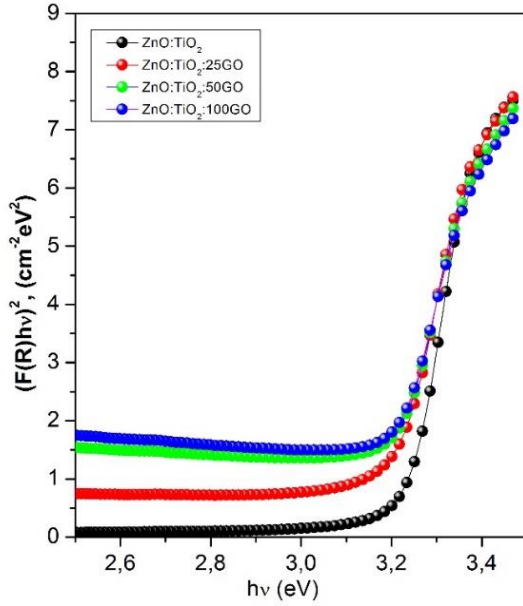
Denklem 4' te verilen, hv ; foton enerjisi, E_g ; Yasak Enerji Aralığı, $n = \frac{1}{2}$ (direkt geçişler için) ve A ; sabit' dir. Numune kalınlıkları yardımıyla numunelerin hv 'ye karşı $(ahv)^{1/n}$ grafikleri çizilmiştir. Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun hv eksenini $(ahv)^n = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. n değeri 2 ise materyal dolaylı bant aralığına sahiptir, n değeri $\frac{1}{2}$ ise materyal doğrudan bant aralığına sahiptir. Elde edilen grafiklerde n yerine $\frac{1}{2}$ konulduğunda en iyi lineerlik belirlenmiştir. Böylece numunelerin doğrudan bant geçişine sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 6. Katkısız ve grafen oksit katkılı ZnO:TiO₂ nanokompozitlerinin yansımaları

Sol-jel metoduyla hazırlanan ZnO:TiO₂ serisi nano elektroseramiklerden oda sıcaklığında elde edilen optik yansımalar spektrumları Şekil 6 'da görülmektedir. Spektrumlardan görüldüğü üzere, değişen grafen oksit miktarına bağlı olarak optik yansımalar da değişmiştir. Grafen oksit miktarının artması ile yansımalar da aynı oranda

azalmıştır. En yüksek yansıma değerine grafen oksit katkısız ZnO:TiO₂ numunesinde rastlanmıştır. Numunelerin yansıma eğrileri, dalgaboyu arttıkça optik yansımanın arttığını, kısa dalga boylarına kaydıka azaldığını göstermektedir. Bu durumun, fotonların enerjisinin azalmasından dolayı, fotonların elektronlar, atomlar veya kristal molekülleriyle daha az etkileşmesi ve geri yansımanın azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7. Katkısız ve grafen oksit katkılı nanokompozitlerin $(ahv)^2 - hv$ grafikleri

Hazırlanan ZnO:TiO₂ serisi numunelere ait $(ahv)^2 - E$ grafikleri Şekil 7' de gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerin lineer kısmının x eksenini kestiği nokta bulunarak, nanokompozitlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan E_g değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Grafen oksit ilavesinin numunelerin tamamında yasak enerji aralığını düşürdüğü görülmektedir. Tablo 2'den görüldüğü gibi, katkılanan grafen oksit'in kütlece oranı arttıkça numunelere ait E_g değerleri de azalmaktadır. Numunelerin yasak enerji aralığındaki bu düşüşün nedeni, kristal boyutunun değişmesiyle ve grafen oksit miktarının artması sonucu taşıyıcı konsantrasyonunun da buna bağlı olarak artmasıyla ilişkilendirilebilir. Çünkü nano yapıda değişen boyut doğrudan optik özellikleri etkilemektedir. Tane boyutu değiştiğinde, tane sınırlarının yoğunluğu ve miktarıda değişmektedir. Buna bağlı olarak tane boyutu, tane sınırlarının yüklü taşıyıcıların hareketine etkisi değişir. Katkılama ile yasak enerji aralığının değişimi Burstein-Moss etkisi olarak bilinir.

Tablo 2. Üretilen nano kompozitler için hesaplanan E_g değerleri

NUMUNE	Numune Kalınlığı (mm)	E_g (eV)
ZnO:TiO ₂	0.612	3.26
ZnO:TiO ₂ :25GO	0.866	3.24
ZnO:TiO ₂ :50GO	0.690	3.23
ZnO:TiO ₂ :100GO	0.985	3.22

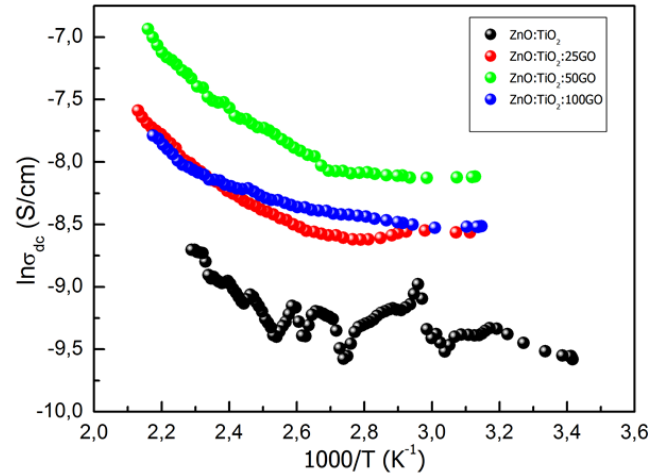
4.4. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları

Üretilen katkısız ve grafen oksit katkılı nanoelektroseramiklerin iletkenliklerinin sıcaklığa göre değişimi karanlık bir ortamda 10-50V akım uygulanarak 25-200 °C aralığında sıcaklık değerleri uygulanarak alınmıştır. Tüm numunelerin elektriksel taşınım mekanizmasını tespit etmek amacıyla, sıcaklığa bağlı iletkenlik eğrilerinden yararlanılmıştır. İletkenlik eğrileri;

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5)$$

Arrhenius eşitliği olarak bilinen denklem yardımıyla analiz edilmiştir. Denklem 5'te verilen σ_0 ; üstel fonksiyon, k ; Boltzman Sabiti ve E_a ise Aktivasyon enerjisini temsil etmektedir. Elde edilen değerler Denklem 5' te yerine koyularak hesaplamalar yapılmış ve buna bağlı olarak tüm numuneler için $\ln\sigma - 1000/T$ değişim grafikleri çizilmiş ve donör seviyesine karşılık gelen aktivasyon enerjileri saplanmıştır. Şekil 8'de verilen eğrilerin doğrusal kısımlarının eğiminden elde edilen aktivasyon enerjileri ve oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Hazırlanan ZnO:TiO₂ serisi nanoelektroseramiklere ait $\ln\sigma - 1000/T$ grafiği Şekil 8 'de verilmiştir.



Şekil 8. Numunelerin $\ln\sigma - 1000/T$ grafikleri

Grafen oksit miktarı değiştiğinde numunelerdeki elektriksel iletkenlik değişmiştir. Grafen oksit katkılı numunelerin tamamında sıcaklıkla iletkenlik artmıştır. En yüksek iletkenlik değerini ZnO:TiO₂:GO50 numunesi göstermiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin arttığı görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü gibi her bir numunede 2 iletkenlik mekanizması meydana gelmiştir. Numunelerdeki iletkenlik mekanizması, büyük oranda taşıyıcı yüklerin termal uyarılmasıyla meydana gelmektedir. Sıcaklık arttıkça, elektronlar donör seviyelerinden iletim bandına termal olarak uyarılırlar. Sıcaklığın artması ile, daha fazla yük taşıyıcısı aktivasyon enerji bariyerini aşarak elektrik iletimine katkıda bulunur. Numunelerin aktivasyon enerjisi, grafiğin eğiminden hesaplanıp Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Numuneler için aktivasyon enerjileri ve oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri

NUMUNE	σ_{dc} (S/cm)	Aktivasyon Enerjisi (ΔE_a)(eV)	
		(ΔE_{a1}) 1.Bölge için	(ΔE_{a2}) 2.Bölge için
ZnO:TiO ₂	8.48x10 ⁻⁵	0.046	0.152
ZnO:TiO ₂ :25GO	1.91x10 ⁻⁴	0.013	0.205
ZnO:TiO ₂ :50GO	2.96x10 ⁻⁴	0.011	0.162
ZnO:TiO ₂ :100GO	1.99x10 ⁻⁴	0.035	0.197

5 TARTIŞMA

Katkısız ve grafen oksit katkılı ZnO:TiO₂ elektro seramikler, hedeflenen doğrultuda basit ve düşük maliyetli olarak sol-jel prosesiyle yüksek saflıkta sentezlendi ve nano yapıyı destekleyen farklı tekniklerle karakterize edildi. X-ışını kırınım spektrumlarına bakılarak, sentezlenen numunelerin nano boyutta oldukları belirlendi. Grafen oksit katkısının kristal yapıyı değiştirmedığı fakat pik şiddetlerini ve kristal büyüklüklerini düşürdüğü tespit edildi. SEM görüntülerinden, ZnO:TiO₂ esaslı numunelerin nano boyutlu taneciklerden oluşan kompozit yapıda oldukları, grafen oksit ilavesinin tanelerin büyüklüğü ve şeklini değiştirdiği görüldü. Farklı atomik oranlarda katılan grafen oksit'in, numunelerin yansıma ve yasak enerji aralığı değerlerini düşürdüğü tespit edildi. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri, numunelerin iletkenliklerinin artan sıcaklık ile birlikte arttığını gösterdi. Bu artış, daha fazla yük taşıyıcısının, bileşiklerdeki aktivasyon enerji bariyerini aşması ve elektrik iletimine katılan yük taşıyıcılarının sayısının artmasına bağlandı. Numunelerin aktivasyon enerjileri, artan grafen oksit ilavesiyle önemli oranda düştü. İlâveten, grafen oksit ilavesi ile numunelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri artış gösterdi. Sonuç olarak, yapılan bu çalışma üretilen ZnO:TiO₂:GO üçlü nano kompozitlerinin elektriksel ve optik uygulamalarda kullanılabilirliğini ve bu malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin grafen oksit ve TiO₂ katkısı ile değiştirilebileceğini gösterdi.

TEŞEKKÜR:

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1919B011602080 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar, destek için TÜBİTAK'a teşekkür eder.

6 REFERANSLAR

- [1] Karakız, M., 2008. Farklı çözeltiler kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerinin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [2] Kaya, T., 2006. Sol-gel yöntemi ile ZrO₂-Al₂O₃seramik kompozit oksit üretim karakterizasyonu ve ZrO₂'nin parametrik etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans

Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [3] Akyüz, H., 2008. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan seramik ince filmlerin dielektrik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- [4] Pawar, B. N., Ham, D.-H., Mane, R. S., Ganesh, T., Cho, B. W., Han, S. H.: Appl. Sur. Sci., 254, 2008, p. 6294.
- [5] Chouikh, F., Beggah, Y., Aida, M. S.: J. Mater. Sci: Mater., 22, 2011, p. 499. doi:10.1007/s10854-010-0167-y
- [6] Iribarren, A., Fernández, P., Piqueras, J.: Superlatt. Microstruc., 43, 2008, p. 600.
- [7] Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortizc, A., Zironi, E. P., Rickards, J.: Thin Solid Films, 333, 1998, p. 196.
- [8] Keskenler, E. F., Dogan, S., Turgut, G., Gurbulak, B.: Metall. Mater. Trans. A, 43A, 2012, p. 5088.
- [9] Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F.: Appl. Surf. Sci., 255, 2008, p. 2353.
- [10] Niu, X., W. Du, W. Du, Preparation and gas sensing properties of ZnM₂O₄ (M = Fe, Co, Cr). Sens. Actuators B 99(2), 405–409 (2004)
- [11] R.K. Chava, M. Kang, Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping. J. Alloys Compd. 692, 67–76 (2017)
- [12] C.-L. Hsu et al., Vertical Ti doped ZnO nanorods based on ethanol gas sensor prepared on glass by furnace system with hotwire assistance. Sens. Actuators, B 192, 550–557 (2014)
- [13] R. Sridhar et al., Spectroscopic study and optical and electrical properties of Ti-doped ZnO thin films by spray pyrolysis. Spectrochim. Acta Part A 120, 297–303 (2014)
- [14] Z. Yong et al., Ti-doped ZnO thin films prepared at different ambient conditions: electronic structures and magnetic properties. Materials 3(6), 3642–3653 (2010)
- [15] L.-W. Ji et al., Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires. J. Phys. Chem. Solids 70(10), 1359–1362 (2009)
- [16] Q. Shao et al., Ferromagnetism in Ti-doped ZnO thin films. J. Appl. Phys. 117(17), 17B908 (2015)
- [17] K. Zheng et al., The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods. Mater. Sci. Eng. B 166(1), 104–107 (2010)
- [18] Z.-Y. Ye et al., Structural, electrical, and optical properties of Ti-doped ZnO films fabricated by atomic layer deposition. Nanoscale Res. Lett. 8(1), 1–6 (2013)
- [19] J.J. Lu, Y.M. Lu, S.I. Tsai, T.L. Hsiung, H.P. Wang, L.Y. Jang Opt. Mater., 29 (2007), p. 1548
- [20] S.S. Lin, J.L. Huang, P. Şajgalik Surf. Coat. Technol, 191 (2005), p. 286
- [21] R. Lohmann, E. Österschulze, K. Thoma, H. Gärtner, W. Herr, B. Matthes, E. Broszeit, K.H. Kloos Mater. Sci. Eng. A, 139 (1991), p. 259
- [22] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang Sens. Actuators B, 115 (2006), p. 247
- [23] Y.M. Lu, C.M. Chang, S.I. Tsai Thin Solid Films, 447–448 (2004), p. 56
- [24] Z.H. Xiong, F.Y. Jiang J. Phys. Chem. Solids, 68 (2007), p. 1500

- [25] Y.R. Park, K.J. Kim Solid State Commun., 123 (2002), p. 147
- [26] J.L. Chung, J.C. Chen, C.J. Tseng J. Phys. Chem. Solids, 69 (2008), p. 535
- [27] M. Naeem, S. Qaseem, I.H. Gul, A. Maqsood J. Appl. Phys., 107 (2010), p. 124303

Authors' addresses

¹Handan AYDIN

*Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 62000 TUNCELI
haydin@munzur.edu.tr*

²Hamit ALIÇ

*Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23169, ELAZIĞ
hamitalc166@gmail.com*

³Cihat AYDIN

*Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 33100, MERSİN
cihataydin@mersin.edu.tr*