T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

METALİK ALAŞIM SİSTEMLERİNİN KARAKTERİZASYONUNUN BİLEŞİME VE SICAKLIĞA BAĞLI DEĞİŞİMİN İNCELENMESİ

Proje No: **FBA-07-41**

ARAŞTIRMA

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Mehmet ARI
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Araştırmacı
Doç. Dr. Buket SAATÇİ
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Mart 2010

KAYSERİ

ÖNSÖZ

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir (Proje Numarası: FBA-07-41). Proje Kapsamındaki X ışını çalışmaları Erciyes Üniversitesi bünyesinde bulunan Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TEKMER) tarafından gerçekleşmiştir. Proje kapsamında deneylerin yapılmasında katkı veren doktora öğrencisi Semra DURMUŞ'a özel teşekkürlerimizi sunarız. Çalışmalar esnasında bu TEKMER müdürü sayın prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE' ye çalışmalarda verdiği katkı ve yardımlardan dolayı çok teşekkür ederiz. Ayrıca, TEKMER'de çalışan ve XRD,SEM ve EDAX ölçüm sonuçlarını almamızda bizlere yardım eden Uzm. İhsan AKŞİT'e ve Uzm. Altunay BOYRAZ 'a teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
Özet	5
Abstract	6
1. Giriş	7
2. Genel Bilgiler	10
2.1. Alaşım örneklerin hazırlanması	10
2.2. Elektriksel İletkenlik özellikler ve deneysel ölçümler	10
2.2.1. Özdirencin Ölçülmesi	11
2.3. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)	13
2.4. Kristal Yapı Analizi	15
2.5. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Ölçümleri	16
3. Amaç ve Kapsam	20
4. Gereç ve Yöntem	20
5. Bulgular	21
6. Tartışma ve Sonuç	21
7. Kaynaklar	22

ÖZET

Bu çalışma da, farklı metalik alaşım ve diğer bazı alaşımlarının bileşime bağlı termo-elektriksel ve yapısal özellikleri araştırlmıştır. SEM, EDAX ve XRD ölçümleri, örneklerin yapısal özelliklerini elde etmek için yapılmıştır. Ayrıca proje kapsamında örneklerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta metodu kullanılarak belirlenmiştir ve bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirlerek uluslararası SCI yayınlanan dergilerde 10(on) ayrı yayın olarak yayınlanmıştır. Yine proje sonucunda elde edilen araştırma sonuçları bazı uluslararası kongrelerde sunulmuş ve kongre kitapçığında yer almıştır. Bu çalışmaların bir listesi kaynaklar bölümünde verilmiştir [8-17]. Birçok alaşım için elde edilen sonuçlar, 30-1000 C sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Buna ek olarak örneklerin SEM mikrografikleri alınarak mikroyapıları başarılı bir şekilde belirlenmiştir. İncelen alaşım sistemleri için bileşime bağlı elektriksel iletkenlik değerleri ilk defa tarafımızca bu proje kapsamında ölçülmüştür. Bu alaşım sistemlerine ait X-ışını kırım (XRD) çalışmaları yapılarak kristal yapıları belirlenmiştir. Hazırlanan örneklerin bileşim değerleri tam olarak EDAX deneysel yöntemle belirlenmiştir. Bu proje kapsamında oluşturulan ölçüm sistemleri kullanılarak başka birçok malzeme çeşidinin özelliklerinin araştırılmasına devam etmektedir. Çalışmanın devamı şeklinde düşülenin yeni malzemelerin özelliklerinin incelenmesi ve iletkenlik ölçümlerinin sürekli olarak yapılmaya devam edilmesinden elde edilen araştırma sonuçları değerlendirilerek yayın aşamasına gelinecektir.

Anahtar Kelimeler: Elektriksel İletkenlik; XRD; SEM; EDAX; Alaşımlar.

ABSTRACT

In this study, thermo-electrical and structural properties of different metallic and other type alloys which depend on concentration have been investigated. The SEM, EDAX and XRD measurements have been carried out to obtain the structural properties of the samples. In the scope of this project, electrical conductivities of the samples have also been determined by using the four-point probe methods. The obtained results have been published 9(nine) different articles on the SCI journals. The research results obtained by this project have also submitted as proceeding of international conferences. The articles list of this study has been given in references section [8-17]. The obtained results of electrical conductivies of the many alloys have been measured in the temperatures range of 30-1000 C. In addition, the SEM micrographs of the samples were taken and the microstructure of tha samples were succefully determined. For the first time, the concentration dependence of electrical conductivies of the investigated samples has been determined. The X-ray diffraction (XRD) examination shave been carried out to determine the crystal structure of the alloy systems. In order to determine the exact concentration of the elements in the alloys, the EDAX measuremnts were carried out. As a scope of this project, the measurements setup systems which have been used to obtain the properties of the samples are still in usage to eximine the properties of the other kinds of materials. The continuity of this study, to investigate the properties and measure the electrical conductivity of the new materials, the investigations are continue and the ontaining results will be published as articles in scientific journals.

Keywords: Electrical conductivity, SEM, XRD, EDAX, Alloys

1. GİRİŞ

Metalik alaşım ve diğer bazı alaşım sistemlerinin elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişim ve yapısal özelliklerin ortaya çıkarılması çalışmaları konusunda proje kapsamı dışında daha önce Cd-Sn, CdS, ZnSe/SnO_2, CdS/SnO_2, GaN, InN, LaSrFeNi/$SrTiO_3$ şeklinde adlandırılan ve farklı oranlar kullanılarak hazırlanan farklı bir çok alaşım deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar kullanılarak ve uluslararası hakemli bir dergide yayınlanmıştı.

Bu yayınlar aşağıdaki gibidir:

1- Metin H., Durmus S., Erat S., and Arı M., "Characterization of chemically deposited ZnSe/SnO2/glass films: Influence of annealing in Ar atmosphere on physical properties", Applied Surface Science, (2011).,

2- Metin H, Erat S., Durmuş S., Ari M., "Annealing effect on CdS/SnO2 Films Grown by Chemical Bath Deposition", Applied Surface Science, 256, 5076-5081, 2010.

3- Metin H., Arı M., Erat S., Durmuş S., Bozoklu M., Braun A., 'The effect of the annealing temperature on the structural, optical, electrical properties of CdS films', J. Materials Research, 25 (1), 189-196), 2010.

4- Metin H., Erat S., Emen F. M., Kafadar V., Yazici A. N., Arı M., Kulcu N., "The thermoluminescence properties of CdS films under the nitrogen atmosphere", Journal of Luminescence, 130, 1531-1538, 2010.

5- Arı M.,, Metin H., Dağdemir Y., 'Electrical transport properties of n-type GaN', Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, Vol. 3, no. 8,p. 763-770, 2009.

6 Arı M., Metin H., Karaaslan T., Erat S., 'Electron-phonon interactions and electron mobility of HEMT at low electron temperatures', Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, Vol. 3, no.8, p.771-775, 2009.

7- Arı M., Metin H., 'Energy relaxation mechanisms and mobility of electrons in n-type InN', J. optoelectronics and advanced materials, Vol. 11, No. 5, p. 648-654, 2009.

8- Braun A., Zhang X., Sun Y., Müller U., Liu Z., Erat S., Arı M., Grimmer H., Mao S.S., Graule T., 'Correlation of high temperature x-ray photoemission valence band spectra and conductivity in strained LaSrFeNi oxide on SrTiO3 (110)', Applied Physics Letters, 95, 022107.1 - 022107.3., 2009.

9- Arı M., Saatçi B., Gündüz M., Meydaneri F., Bozoklu M., 'Microstructure and thermo-electrical transport properties of Cd-Sn alloys' , Materials Characterization, 59, 624-630, 2008.

10- Erat S., Metin S., Arı M., 'Influence of nitrogen anneling on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films', Mater. Chem & Phys., 111 / 114-120.

Bu metalik alaşım ve alaşım örneklerin bir çoğu laboratuvarımızda hazırlanmış bazıları ise diğer üniversitelerde işbirliğinde bulunduğumuz bilim insanları ile birlikte hazırlanmıştır. Bazı alaşımların özellikleri ise proje kapsamında alınan cihazlar kullanılarak numerik analizi yapılarak incelenmiş ve sonuçlar yayınlanmıştır.

Hazırlanan alaşım örneklerinin kristal yapıları x-ışınları kırınım deneyleri ortaya çıkarılırken, mikroyapısal özellikleri ise taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan, alaşım örneklerin yapısal karakteristikleri tam olarak ortaya çıkarılmıştır.

Bunlara ek olarak, alaşım örneklerin elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği, 4-nokta prob yöntemi ile 30-1000 C aralığında araştırılmıştır. İletkenlik değişimlerini etkileyen parametre ve fiziksel niceliklerin neler olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Elde edilen bütün deneysel sonuçların değerlendirilmesi ve tartışması bilimsel yöntemle yapılarak 9 adet ayrı yayıon şeklinde uluslararası SCI dergilerinde yayınlanmıştır.

Bütün alaşım örneklerinin kristal yapı analizinin yapılması için birim hücre parametreleri (*a, b, c*), Miller indisleri (*h*, *k*, *l*) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri X ışınları toz difraktometresi ile alınan difraksiyon desenlerinde XRD Evaluation paket programı kullanılarak kristal sistemi belirlenmeye kırınım deseni indislenmeye çalışıldı. Literatürle uyumu incelenmiştir..

Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile grain yapılarının görüntülerinin resmi çekildi. Çalışılan malzemelerde döküm esnasında malzemelerin istenilen kompozisyonda ayarlanmış olduğu EDAX Analizi yapılarak doğrulandı.

Elde edilen sonuçlar, kullanılan malzeme ve alaşım kompozisyonları hakkında literatüre yeni katkılar sağlamakla birlikte, yapılacak yeni çalışmalar için bu öngörüler ışığında yeni farklı ilerlemelere basamak olacağı kanısına varıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Alaşım örneklerin hazırlanması

Örneklerin hazırlanmasıda farklı yöntemler kullanılmıştır. Bazı örnekler katıhal reaksiyonu ile hairlanırkan, bazıları sol-gel yöntemi ile hairlanmıştır. Bazı örneklerin pres aleti ile 13 mm çapında palet biçimine getirldikten sonta karakterizasyonu yapılmış bazıları ise sıvı daldırma yöntemi ile ince film şeklinde hazırlanması gerçekleştirlmiştir. Bu alaşım malzemelerden bazılarının yapısal özellikleri incelendiğinde nano parçacık boyutlarında oldukları gözlenmiştir.

2.2. Elektriksel İletkenlik özellikler ve deneysel ölçümler

Elektrik yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli yüklü taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve şu şekilde gruplandırılır ve Tablo 2.1 deki gibi gösterilebilir [1].

Tablo 2.1. İletkenliğin sınıflandırılması

ELEKTRİKSEL İLETKENLİK		
Elektronik İletkenlik (Yük taşıyıcılar elektronlar)	**İyonik İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar O^{2-}, Li^{+})	**Karma İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar + elektronlar)
1.Metalik İletkenlik (Au,Cu)	1.Katı Elektrolitler (Zirkonyum tabanlı katı elektrolit)	δ-Bi_2O_3 Fazı
2.Yarıiletkenlik (Si, Ge, polimer)	2.Süper İyonik İletkenlik (SrF_2)	
3.Süper İletkenlik (Hg, Al, MgB_2)	3.Hızlı İyon İletkenliği ($Tl_3Cu_2Cl_5$)	

Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile gerçekleşebilir. Yarıiletkenlik, süperiletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik

iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir (Tablo 2.2) [1].

Tablo 2.2. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri

Malzeme		**İletkenlik $(\Omega.cm)^{-1}$**
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller	$<10^{-16} - 10^{-2}$
	Katı Elektrolitler	$10^{-1} - 10^{3}$
	Sıvı Elektrolitler	$10^{-1} - 10^{3}$
Elektronik İletkenler	Metaller	$10^{3} - 10^{7}$
	Yarıiletkenler	$10^{-3} - 10^{4}$
	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

2.2.1. Özdirencin Ölçülmesi

İletkenlik ve özdirenç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır [2]. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu;

$$\frac{V}{I} = R \qquad (2.1)$$

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [3].

Malzemelerin özdirençlerinin 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 belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.

$$R = \frac{V}{I} \qquad (2.2)$$

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

Direncin elde edilmesi numunenin özdirencini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin özdirenci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Özdirenç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [4].

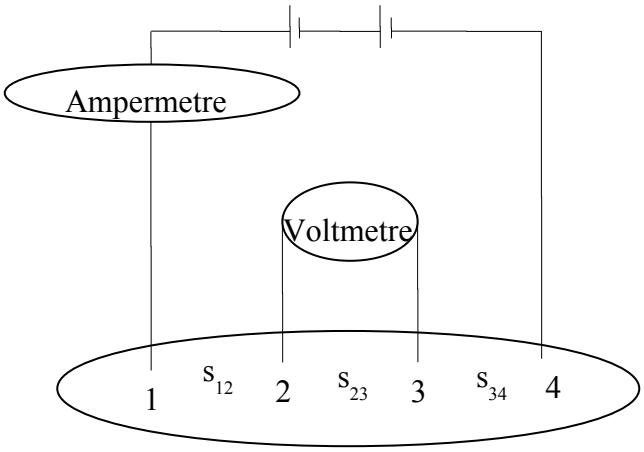
$$\rho = \frac{V}{I}.G \qquad (2.3)$$

Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır ve *"Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü"* (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır.

2-nokta ölçümü (two point probe) ile elde edilen R_{toplam} direnç değeri numunenin direncinin dışında başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iğne uçların (probe, pin) (R_{prob}), gerekirse probları numuneye tutturan iletken lehimin (R_{pasta}), kontak ucu ve numune temas ara yüzeyinin dirençlerinin (R_{kontak}) toplamıdır. Bu nedenle numunenin hesaplanan ρ özdirenci olması gerekenden daha yüksektir. Numuneye kontak olarak kullanılan iletken teller genel olarak iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli kontak kullanmak demektir. Bu kontakların bir kısmı ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan problardır. Problar genelde ihtiyaca uygun farklı metalden yapılır. Bunun nedeni numunenin cinsine göre numuneye sert ve sağlam temasın sağlanması ya da yüksek sıcaklığa dayanıklı olan metal başlar kullanmaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin belirlenmesinde ortaya çıkar.

Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Dört nokta d.c. (four point probe) elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin özdirencidir. Bu sebeple ölçümlerde dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniği kullanılmıştır.

Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, diğer ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi 1.ve 4. problardan akım ve 2.ve 3. problardan



Şekil 2.3. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için İki 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.

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

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}}.G \qquad (2.4)$$

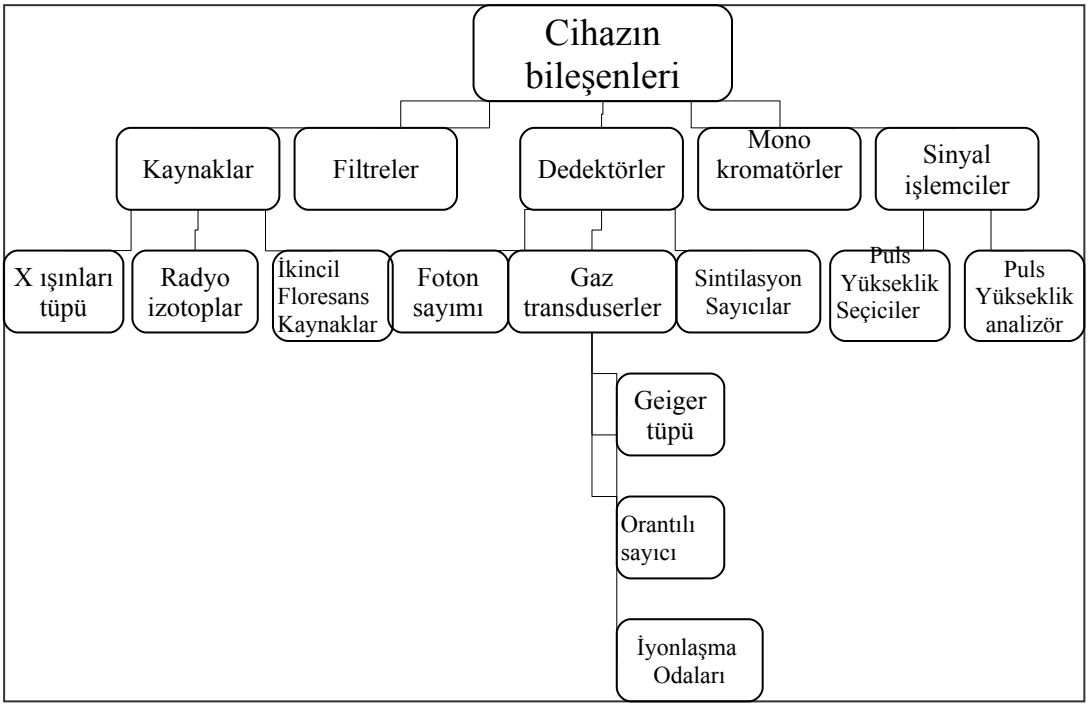
Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada *s* ardışık kontaklar arası mesafedir (Şekil 2.1). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ özdirenç denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34}$ =s olan eşit aralıklı düzendir [2].

2.3. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki

bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 2.2' deki blok diyagramına sahiptir.

Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılmasında; bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [5,6].



Şekil 2.2. X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri

Ayrıca XRD çalışmaları, metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. X-ışınları difraksiyonu son

zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyonu kristallin bileşiklerinin kalitatif (hangi element veya bileşiklerden meydana geldiğini bulmaya yarayan analiz dalıdır) olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif (bileşenlerden her birinin ne yüzdede olduğunu bulmaya yarayan analiz dalıdır) bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+, Na^+, Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için x-ışını difraksiyon modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin difraksiyon deseni literatürde karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile tam uyarsa (difraksiyon açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [5,6].

2.4. Kristal Yapı Analizi

Toz difraksiyon yönteminde, analitik difraksiyon çalışmaları için kristal numune, homojen durumda olur, çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlenirler; böylece bir x-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansıması için Bragg şartını (2.5) yerine getirecek şekilde yönlenmiş olması beklenir.

Bu çalışmada numunelerin ölçüme hazırlanması, dökümü yapılan numunenin kesilip, kalın ve ince parlatma aşamalarından geçirilmesi şeklindedir.

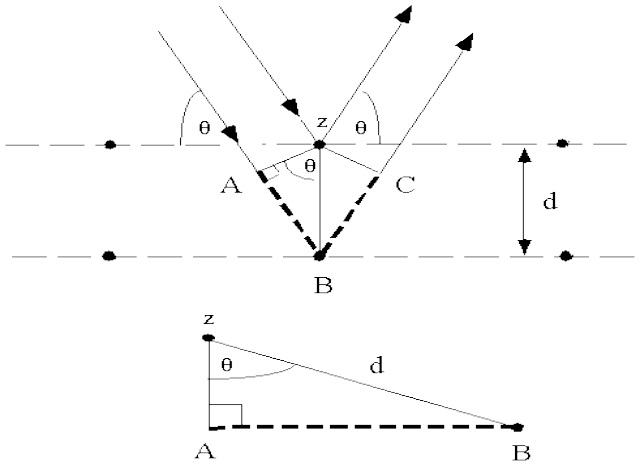
Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, monokromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıkla sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar. Kristali tanıtacak olan difraksiyon deseninin olması için Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapmaları gerekir. Şekil 2.5'de örgü yüzeyinin bir parçası gösterilmiştir.

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB} + \overline{BC} = 2d\sin\theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, $n\lambda$, eşit olması gerekir.

Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı 2dsinθ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [5,6].

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \qquad (2.5)$$

(2.5) ifadesine göre difraksiyon meydana gelebilmesi için gelen ve yansıyan ışınların belli bir yüzeyle belli bir açı yapması gereklidir. Aynı zamanda gelen ışınların dalga boylarının d düzlemler arası mesafeden küçük olması ya da ona eşit olması gerekmektedir ($\lambda \leq 2d$). Bu da difraksiyon için gerekli şartları belirlemektedir.



Şekil 2.3. X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu.

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Yüzeyi parlatılmış metal örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır [5].

2.5. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Ölçümleri

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karekterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskoptur, ancak optik mikroskobunun sınırlı bir değeri vardır. Çalışılan numunelerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün üzerindedir. Bundan ötürü yüksek

çözme gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Bu mikroskoplar yüksek büyütmelerde (200000) ilginç yapısal özelliklerin incelenmesine imkan sağlar. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskobu (SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır.

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayarda toplanır [6].

Taramalı elektron mikroskobunda, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan x- ışını emisyonudur [6].

Şekil 2.4'de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak simetrik silindirik olup, 10 – 15 cm yüksekliğindedir.

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasında yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır.

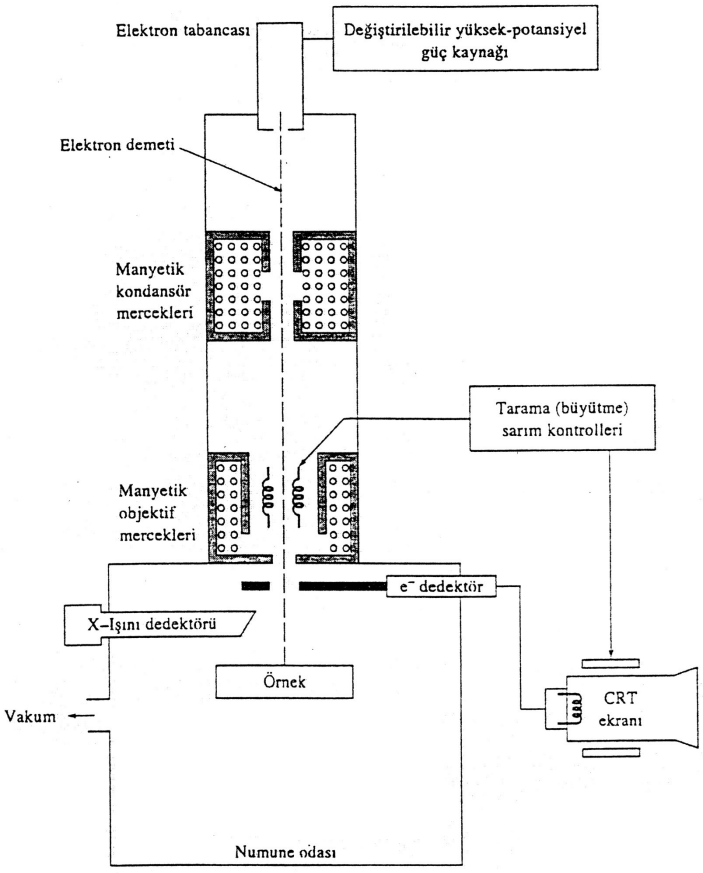
Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijin) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi

taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır [6].

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M)

$$M = W / w \qquad (2.6)$$

(2.6) denklemi ile verilir. Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M)



Şekil 2.4. Taramalı Elektron Mikroskobunun Blok Diyagramı.

arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10x) 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar [6].

Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır.

Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y, ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [6].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettiklerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser (elektriksel olmayan büyüklükleri elektriksel hale getiren eleman) tipi X-ışınları sintilasyon (parıldama) transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir foto çoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [6].

SEM ve EDAX (enerji dispersif x ışınları analizi) ölçümleri yapılan numuneler için Scherrer -Warren eşitliği (2.7) kullanılarak, yapıyı karekterize edecek şekilde seçilen, en şiddetli piklerin pik profilleri hesaplandı.

$$D = 0.9\ \lambda / (B \cos\theta_B) \qquad (2.7)$$

Scherrer -Warren eşitliğinde D ortalama kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ_B Bragg difraksiyon açısı ve B ise pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. B değerini hesaplamak için (2.8) eşitliği kullanılır.

$$B^2 = B^2_m - B^2_s \qquad (2.8)$$

(2.18) eşitliğindeki B_m ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_s yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [7].

3. AMAÇ VE KAPSAM

Bu proje çalışma Cd-Sn, CdS, $ZnSe/SnO_2$, CdS/SnO_2, GaN, InN, $LaSrFeNi/SrTiO_3$ tabalı sistemler için dört nokta (Four Point Probe) d.c. elektriksel iletkenlik yöntemi kullanılarak elektriksel iletkenlik ölçümü amaçlanmıştır. Buna ek olarak örneklerin farklı kompozisyonları için birim hücre parametreleri (*a, b, c*), Miller indisleri (*h*, *k*, *l*) ve düzlemler arası uzaklık d değerleri X ışınları toz difraktometresi ile alınan difraksiyon desenlerinde XRD Evaluation paket programı kullanılarak kristal sistemi belirlenmesi ve kırınım deseninin indislenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu malzemelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak EDAX analizleri ve SEM görüntüleri çekildi. Ayrıca bazı örneklerin(gan, InN) bilgisayar ortamında nümerik analiz çalışmalarıda yapılmıştır

4. GEREÇ VE YÖNTEM

Cd-Sn,CdS, $ZnSe/SnO_2$, CdS/SnO_2, GaN, InN, $LaSrFeNi/SrTiO_3$ şeklinde kimyasal olarak adlandıralan alaşımlarının farklı kompozisyonlarındaki tüm alaşım örneklerinin, dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ile ölçümleri yapıldı. Gözlenen iletkenlik değerleri sıcaklığa ve kompozisyona bağlı olarak grafiklendi.

Hazırlanan bütütn metalik alaşım ve diğer alaşımlarının farklı kompozisyonlarındaki $2\Theta = 10^o–90^o$ tarama açısıyla 0,002°/dak. adım aralığında XRD toz desenleri alındı. XRD Evaluation paket programıyla karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri (*a, b, c*), Miller indisleri (*h*, *k*, *l*) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı

Ayrıca, bazı örneklerin SEM fotografları TEKMER deki cihaz kullanılarak elde edilmiş ve incelenmesi sonucunda mikroyapılarının ayrıntıları ortaya çıkarılmıştır.

5. BULGULAR

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar hepsi yukarda listenen yayınlarda ayrıntılı bir şekide verilmiştir. 9 ayrı çalışma olarak elde edilen bulguların burada ayrıntıları ile verilme mümkün olmadığından bu rapora yayınlar eklenmiştir. Gerekli bütün sonuç ve bulgular yayınlarda görülebilir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Daha önceden de belirtildiği gibi Cd-Sn, CdS, $ZnSe/SnO_2$, CdS/SnO_2, GaN, InN, $LaSrfeNi/SrTiO_3$ metalik alaşım ve diğer sınıf alaşımlarının farklı kompozisyonlarındaki tüm örneklerinin, dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ile ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bilimsel dergilerde yayınlanan makalelerde verilmiştir. Bütün alaşımlara ait sonuçlar değerlendirildiğinde sıcaklık ve bileşimin malzeme karakteristiği ve kristal yapısını etkileşen en önemli parametrelerden olduğu sonucuna varılmıştır. Sıacaklıkla elektriksel iletkenlik değerleri metalik alaşımlarda lineer olarak artarken, bazı yarıiletken alaşımlarda üstel olarak artığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar malzeme sınıflandırmalarındasında verilen beklenen değerlere uyumluluk göstermiştir.

Elde edilen XRD sonuçlarına göre değerlendirme yapıldığında ise malzemelerin birim hücre parametrelerinin genellikle sıcaklıkla arttığı gibi beklene bir sonuç elde edilmiştir. Ayrıca, bileşimin değiştirlmeside kristal yapılarını belirleyen en önemli faktörlerden biri olduğu sonucu bulunmuştur. Örneklerdeki parçacık büyüklükleri yine XRD ölçüm sonuçlarından elde edilerek bazılarının nano parçacık şeklinde kristallendiği gözlenmiştir.

Ayrıca, örneklerin bazılarından elde edilen SEM fotograflarından malzemelerin mikroyapıları, grain boundary' leri açık ve net bir şekilde ortaya konulmuştur. Bu sonuçlara destek olarak örnek kompozisyonunu ortaya koyan EDAX ölçümleri yapılarak, bileşim oranları tam olarak belirlenmiştir.

Elde edilen bütün sonuçlar bu proje kapsamında SCI dergilerde yayınlanan makalerden [8-17] görülebilir.

7. KAYNAKLAR

1. Kane, P.F., Larrabee, G.B., “Characterization of Semiconductor Materials”,McGraw Hilll Book Co., U.S.A., 4, 1970.

2. Bozoklu M., Holmiyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.

3. Caignan A.G., Holt E.M.;New 1,4-dihydropyridine Derivates with Hetero , Saturated Rings, Journal of Chemical Crystallography 32, 315-323, 2002.

4. Yamashita, M., “Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method”, J.Phys. E: Sci. Instrum., 20: 1454-1456, 1987.

5. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A.; X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94,1966.

6. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; Enstürümental Analiz İlkeleri, 548, 549, 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.

7. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., “Synthesis and Crystallographics Properties of the Tetragonal Type Bi(III)2-2xHo(II)2xO3-x x Solid Solution”, The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 70, 2005.

8. Arı M., Saatçi B., Gündüz M., Meydaneri F., Bozoklu M., 'Microstructure and thermo-electrical transport properties of Cd-Sn alloys' , Materials Characterization, 59, 624-630, 2008.

9. Metin H, Erat S., Durmuş S., Ari M., "Annealing effect on CdS/SnO2 Films Grown by Chemical Bath Deposition", Applied Surface Science, 256, 5076-5081, 2010.

10. Metin H., Arı M., Erat S., Durmuş S., Bozoklu M., Braun A., 'The effect of the annealing temperature on the structural, optical, electrical properties of CdS films', J. Materials Research, 25 (1), 189-196), 2010.

11. Metin H., Erat S., Emen F. M., Kafadar V., Yazici A. N., Arı M., Kulcu N., "The thermoluminescence properties of CdS films under the nitrogen atmosphere", journal of Luminescence, 130, 1531-1538, 2010.

12. Arı M.,, Metin H., Dağdemir Y., 'Electrical transport properties of n-type GaN', Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, Vol. 3, no. 8,p. 763-770, 2009.

13. Arı M., Metin H., Karaaslan T., Erat S., 'Electron-phonon interactions and electron mobility of HEMT at low electron temperatures', Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, Vol. 3, no.8, p.771-775, 2009.

14- Arı M., Metin H., 'Energy relaxation mechanisms and mobility of electrons in n-type InN', J. optoelectronics and advanced materials, Vol. 11, No. 5, p. 648-654, 2009.

15- Braun A., Zhang X., Sun Y., Müller U., Liu Z., Erat S., Arı M., Grimmer H., Mao S.S., Graule T., 'Correlation of high temperature x-ray photoemission valence band spectra and conductivity in strained LaSrFeNi oxide on SrTiO3 (110)', Applied Physics Letters, 95, 022107.1 - 022107.3., 2009.

16- Erat S., Metin S., Arı M., 'Influence of nitrogen anneling on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films', Mater. Chem & Phys., 111 / 114-120.

17. Metin H., Durmus S., Erat S., and Arı M., "Characterization of chemically deposited ZnSe/SnO2/glass films: Influence of annealing in Ar atmosphere on physical properties", Applied Surface Science, (2011).