

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN ZnO
TOZLAR İLE SERAMİK ÜRETİMİ

Gökhan KÜÇÜKTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. A. Yavuz ORAL

GEBZE
2003

ÖZET

Katkılı ve katkısız ZnO seramikler jel kurutma ve çökeltme yöntemiyle üretilmiştir. Katkılandırılmanın genellikle ZnO seramiklerin yoğunluğu üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlenmiştir. Jel kurutma yöntemiyle en yüksek yoğunluklu üretilen seramik Mn katkılı olup Al katkısı ise saf seramiklerden daha düşük yoğunlukta seramiklerin üretilmesine yol açmıştır. Bilyeli değirmende tane boyutu küçültüldükten sonra 1 μm üretilen seramiklerin yoğunluğu teorik yoğunluğa yakındır. Çökeltme yöntemiyle elde edilen saf seramikler katkı elementine yada öğütmeye gereksinim kalmadan yoğunlaşmıştır. Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları yoğunluk ölçümlerini desteklemiştir. X-ışını kırınımı çalışmaları sonucunda Bi_2O_3 katkılı seramikler dışında tek fazlı ZnO fazının (zincite yapısında) olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

Both doped and undoped ZnO ceramics were prepared by gel drying and solution precipitation method. Generally doping increased the density of ZnO ceramics. Among the gel dried ceramics, the highest density were achieved by Mn doped ceramics while Al doped ceramics had a density lower than undoped samples. When ball mill was used for particle size reduction, 1 μm high density ceramics (close to theoretical density) were able to be prepared. Solution precipitation method enabled preparation of high density ceramics without the need of grinding or doping. Scanning electron microscope studies supported the results of density measurements. X-ray diffraction studies show that ceramics were crystalline and single phase with zincite structure except for Bi_2O_3 doped ceramics.

TEŞEKKÜR

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesinde bizleri yetiştiren saygıdeğer tüm hocalarımıza, Enstitümüzü Üniversite-Sanayi işbirliği çerçevesinde yönlendiren değerli Rektörümüz Prof. Dr. Sayın Alınur Büyükaksoy’a değerli katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

“Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen ZnO Tozlar ile Seramik Üretimi” adlı tezimi yazarken değerli katkılarını esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ahmet Yavuz Oral’a ve Yrd. Doç. Dr. Hasan Aslan’a, Bölüm Başkanımız Doç. Dr. Orhan Şahin’e teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarında İstanbul Teknik Üniversitesi laboratuvarlarını kullanma imkanı sağlayan, tez çalışmalarım süresince değerli katkılarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Yılmaz Karakaş hocama nazik yardımları için teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman maddi manevi destekleriyle yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKO OKSİTİN TEMEL ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ	4
2.1. Çinko Oksitin Temel Özellikleri	4
2.1.1. Kristal Yapısı	4
2.1.2. Çinko Oksitin Band Yapısı	5
2.1.3. Çinko Oksitin Hata Kimyası	5
2.2. Üretim Yöntemleri	6
2.2.1. Değişik Metodlarla Çinko Oksit Hazırlanması	6
2.2.2. Çinko Oksit Tozların Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması	8
2.3. Nanoteknoloji	9
2.3.1. Malzeme Tipleri ve Özellikleri	9
2.3.2. Nanoteknolojinin Tarihi	9
2.3.3. Dünyada Nanoteknoloji	13
2.4. ZnO'nin Uygulamaları	14
3. ZnO VARİSTÖRLER	16
3.1. ZnO Varistör Malzemelerin Elektriksel Özellikleri	16
3.1.1. İletkenlik Malzemesi	19
3.2. ZnO Varistörün Mikro Yapısı	24
3.2.1. Tipik ZnO Varistör Malzemesinin Mikro Yapısı ve Kimyasal Bileşimi	24
3.2.2. Mikro Yapının Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi	27
3.3. ZnO Varistörlerde Tane Büyümesi	29

3.4. ZnO Varistörlere Katkı Maddesinin Etkisi	31
3.5. ZnO Varistörlerin Üretimi	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	36
4.1.1. Jel Kurutma Yöntemi	36
4.1.2. Çözelti Çöktürme Yöntemi	39
4.2. Sinterlenmiş Numuneler Üzerinde Yapılan Çalışmalar	42
4.2.1. Yoğunluk Ölçümleri	42
4.2.2. SEM Numunelerinin Hazırlanması	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
5.1. Jel Kurutma Yöntemiyle Elde Edilen Sonuçlar	44
5.1.1. Jel Kurutma Yöntemiyle Elde Edilen Katkılı ZnO Tozlarının Analizi	
5.1.1.1. XRD Analizleri	44
5.1.1.2. SEM Çalışması	44
5.1.2. Jel Kurutma Yöntemiyle Elde Edilmiş Seramiklerin Sonuçları	54
5.1.2.1. Yoğunluk Analizleri	54
5.1.2.2. SEM Çalışması	54
5.2. Çökeltme Yöntemiyle Elde Edilen Seramiklerin Sonuçları	68
5.2.1. Çözeltinin Titrasyon Analizleri	68
5.2.1.1. Çöktürme Reaksiyonları	68
5.2.2. Yoğunluk Analizleri	69
5.2.3. SEM Çalışması	69
5.3. Öneriler	69
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	Latis Sabiti
PVA	Poli Vinil Alkol
J	Akım Yoğunluğu
F	Elektrik Alanı
α	Lineer Olamayan Katsayı
μA	Mikroamper
I	Akım
V	Voltaj
R_g	Tane Öz direnci
C	Sınır Voltajı
E	Elektrik Alanı
E_{FM}, E_F	Fermi Seviyesi
ϕ_M, ϕ_s	İş Fonksiyonu
eV	Elektrovolt
D	Varistör Yoğunluğu
d	Tane Boyutu
t	Yalıtkan Bariyer Boyutu
F_b	Ortalama Bozulma Alanı
V_B	Voltaj Akımı
V_{gb}, V_{GB}	Taneler Arası Bariyerin Bozulma Voltajı
n	Akım Yoğunluğunu Sabitleyen Bariyer Sayısı
r_g	ZnO tane direnci
C_p	Kapasitör
R_p	Rezistör
G	Ortalama Tane Boyutu
n	Eşitlik Sabiti
t	Zaman
G_o	İlk Tane Boyutu
Q	Tane Büyümesinin Aktivasyon Enerjisi
R	Gaz Sabiti
T	Sıcaklık
K_o	Eşitlik Sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. ZnS'ün Kristal Yapısı (Wurtzite)	4
2.2. ZnO'in Enerji Bandları	5
2.3. (a) Düzgün Kaplanmış İnkülyasyon Partiküller ve (b) Geleneksel Karıştırılmış Tozlardan Oluşmuş Tozların Şematik Diyagramı	7
3.1. Tipik Bir ZnO Varistörün akım - Voltaj Grafiği	16
3.2. Schottky Bariyerlerin şematik tasviri (a) Metal ve Yarıiletkenin Fiziksel Teması (b) İzole Edilmiş Metal ve Yarıiletken İçin Enerji Diyagramı (c) Metal ve Yarıiletkenin Temas Halindeyken Enerji Diyagramı	20
3.3. ZnO Varistörü İçin Tane Sınırı Band Diyagramı	22
3.4. ZnO Varistörlerde Tane Sınırlarında İletkenlik Mekanizması	23
3.5. ZnO Varistörün Şematik Yapısı	25
3.6. ZnO Varistörün Gerçek Mikroyapısı	26
3.7. Tane Sınırlarının Şematik Yapısı	27
3.8. ZnO Varistörün Blok Modeli	28
3.9. Bir ZnO Varistörünün, Voltaja Bağımlı ve Birbirine Paralel Bir Güç Devresi Olarak Sunan Basit Eşitlik Devresi	29
3.10. ZnO Varistör Üretimi İçin Akış Diyagramı	34
4.1. Jel Kurutma Yöntemiyle Çözelti Hazırlama	37
4.2. Jel Kurutma Yöntemiyle Seramik Üretiminin Akış Şeması	38
4.3. Çökelti Yöntemiyle Seramik Üretiminin Akış Şeması	41
5.1. Li ₂ O Katkılı ZnO Toz Numunesinin XRD Grafiği	46
5.2. Bi ₂ O ₃ Katkılı ZnO Toz Numunesinin XRD Grafiği	47
5.3. ZnO- Bi ₂ O ₃ Faz Diyagramı	48
5.4. Bi ₂ O ₃ Katkılı Toz Numunesinin SEM Mikrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	49
5.5. Li ₂ O Katkılı Toz Numunesinin SEM Mikrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	50
5.6. V ₂ O ₅ Katkılı Toz Numunesinin SEM Mikrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	51
5.7. CuO Katkılı Toz Numunesinin SEM Mikrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	52

5.8. MnO Katkılı Toz Numunesinin SEM Mikrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	53
5.9. Eleme Sonrası Elde Edilen Tozların Parçacık Boyut Analiz Sonucu	59
5.10. A (Saf) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	60
5.11. B (Li_2O Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	61
5.12. C (Al_2O_3 Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme	62
5.13. D (V_2O_5 Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	63
5.14. E (CuO Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Düşük Büyütme	64
5.15. F (MnO Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	65
5.16. G (Li_2O Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	66
5.17. M (Bi_2O_3 Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	67
5.18. Çöktürme Tekniği Solüsyonunun Titrasyon Eğrisi	70
5.19. H (Saf) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme	71
5.20. L (Saf) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme	72

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ticari Nanoteknoloji Ürünleri İçin Bir Zaman Çizelgesi	12
3.1. Tıpk Bir Varistörün Kompozisyonu	32
3.2. ZnO Varistör Üretiminin Özeti	35
4.1. Katkı Malzemelerinin Seramik İçindeki Molekül ve Ağırlık Yüzdeleri	40
4.2. Seramik Numunelerin Üretim Şartları	40
5.1. Üretim Şartları ve Katkı Malzemesi Türünün Yoğunluk Üzerine Etkisi	58

1. GİRİŞ

Geçen yirmi yıl boyunca bilimsel kominite ve malzeme endüstrisi literatürüne, nano, nano-yapılı, nano-kristal, nano-ölçekli vb alışılmamış ve yeni değişik terimlerin girmiş olduğu görülmüştür. Yine bu son yirmi yıla paralel olarak bu yeni terminolojiyle tanımlanmış malzemelerin akademik ve endüstriyel alanda kullanımının büyük artışlar gösterdiği gözlemlenmiştir. Mikro-teknolojideki gelişmeler bu piyasanın hızla büyümesini sağlamıştır. Ancak bu ürünlerin üretiminde kullanılan malzemelerdeki temel sınırlar ve üretim yolları, çok uzak olmayan bir gelecekte tıkanma noktasına gelineceği gerçeğini ortaya koymaktadır. Bu uygulamaları bulmak için, teknolojinin sınırlarını nano-gerçeğine doğru kaydırmak zorunda olduğumuz ortaya çıkmaktadır [Ayhan, 2002]. Bu nano-yapılı malzemeler onları oluşturan kristallerin boyutları nedeniyle geleneksel çok kristalli malzemelerden daha kullanımlıdır. Nano ölçekli malzemelerde tipik bir kristalin çapı santimetrenin milyonda biri civarındadır ve bu kristal seramik, metalik veya yarıiletken malzeme olabilir.

Çinko oksit benzersiz özelliklere sahip beyaz bir tozudur. Özgül ağırlığı $5,6 \text{ g/cm}^3$ ve molekül ağırlığı $81,4 \text{ g/mol}$ 'dür. 1800°C de süblimleşen çinko oksit su ortamında çözünmez. Ancak güçlü alkali solüsyonlarla ve asitlerle çözünür. Çinko oksitin bu farklı özelliklerinden bir çok uygulamalarda yararlanılmaktadır [Perl, 1997]

Çinko oksit üretiminin % 60 gibi büyük bir kısmı kauçuk ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko oksitin büyük bir kısmının lastik teknolojisinde kullanılmasının yanı sıra geride bırakılan otuz yıl boyunca da kimya endüstrisi çinko oksit için yeni piyasalar açmıştır. Çinko oksit, ikinci büyük tüketim alanı olarak boyama ve kaplama sektöründe boy göstermiştir. Ayrıca ileri seramik endüstrisi çinko oksit konusunda büyük ilerleme potansiyellerine sahiptir. Yüksek düzeyde bilimsel keşif ve uygulama hızının, nano-teknolojinin dünya çapında büyük paralarla desteklenmesindeki artış ile birlikte çinko oksidin bir çok alanda kullanımının hızlandığı görülmektedir [Perl, 1997].

Çinko Oksidin ileri teknoloji seramikleri alanındaki en yaygın uygulaması varistörlerdir. Varistörün kelime olarak tanımı gerilime bağlı direnç anlamındadır. ZnO esaslı varistörler yarı iletken seramik malzemelerdir ve esas görevleri geçici voltaj yükselmelerini ve bundan doğacak hasarları önlemektir [Grupta, 1990]. Varistörlerin temel özelliği voltaja bağlı olarak yüklü tane sınırları boyunca gerçekleşen elektron hareketidir [Clarke, 1999].

Akıllı malzemeler çevrelerine yararlı bir yolla cevap verme yeteneği olan malzemeler olarak tanımlanır. Varistörler akıllı malzemelere bir örnektir. Bir varistör çevresel şartlara cevap veren doğrusal olmayan yüksek akım voltaj ilişkisiyle tanımlıdır. Fonksiyonel olarak, varistörler genellikle onları voltaj dalgalanmalarından koruyacak devrelerle paralel bağlanırlar. Normal durumlarda kendi karakteristik akım kesici voltajlarının altındaki bir voltajda kullanılır ve sadece sızıntı akımı geçirebilirler. Eğer voltaj, akım kesici voltajı bir an için geçerse varistör yüksek iletken olur ve akımı genellikle toprağa verir. Voltaj normale döndüğünde, varistör eski yalıtkan haline döner [Clarke, 1999].

Günümüzde varistörler, devreleri çok geniş bir voltaj değeri aralığında koruyabilmektedir. Öyle ki yarıiletken devredeki düşük voltajda da güç dağıtım şebekesindeki yüksek voltajda da kullanılırlar. Ayrıca birkaç joule'dan, megajoule'a kadar olan enerjileri taşıyabilirler. Sonuç itibariyle varistörler iletken durumundan yalıtkan duruma sadece nanosaniye kadar bir sürede geçebilir. Bu malzemelerin kullanılması ve çalışması elektronik oksit seramiklerin teknolojisinde hızlı bir gelişme alanı göstermiştir [Banarje et al, 2001].

Varistörlerin üretildiği ZnO tozlar da piezoelektrik, pyroelektrik, yarı iletkenlik, akusto-optik, optik, elektro optik, lineer olmayan optik, fotoelektrokimyasal ve elektriksel özelliklerinden ötürü çok önemli malzemelerdir. ZnO varistörlerin üretimi, geleneksel seramik üretim yöntemleriyle aynıdır. İşlem sırası, karıştırma, yaş öğütme, kurutma, presleme ve ısıtma hızının kontrol edilebildiği bir fırında sinterlenmesidir. [Chu et al, 1999; Banerjee et al 1999].

Tez çalışmamın amacı varistör üretmek değil, varistör üretiminde kullanılan katkı malzemelerinin teker teker sinterleme hızına ve mikro yapıya etkilerini ölçmektir. Bu arada iki farklı üretim yolu kullanarak (jel ve çökeltme), bunların karşılaştırılması da yapılmıştır. Bütün seramikler nano boyutta kristallerden oluşan tozların sinterlemesi ile üretilmiştir.

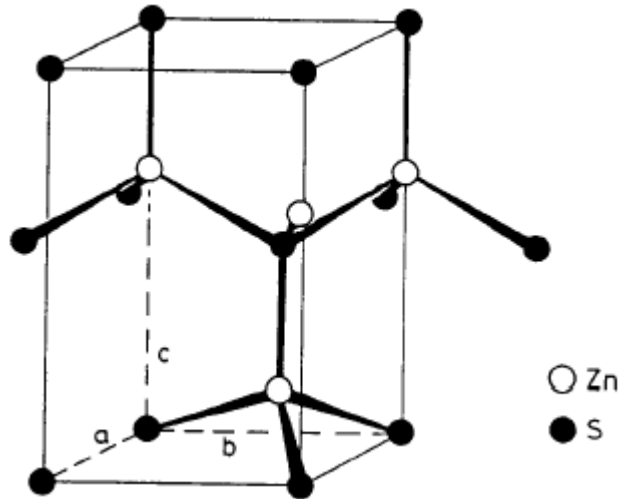
2. ÇİNKO OKSİTİN TEMEL ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Çinko Oksitin Temel Özellikleri

2.1.1. Kristal Yapısı

Çinko oksit (ZnO), yarım tetrahedral konumları işgal eden çinko atomlarıyla, latisin sıkı paket hegzagonal tipinde dizilen oksijen atomlarından oluşan Wurtzite yapısına sahiptir. Bu iki tip atom (ZnO ve O), kendileriyle ve birbiri içinde tetrahedral olarak sıralanmışlardır (Şekil 2.1). Latis sabitleri $a=3.250 \text{ \AA}$ ve $c=5.206 \text{ \AA}$ 'dur. $c/a = 1.60$ değeri 1.633 olan ideal değerden çok az küçüktür. c eksenine paralel olarak Zn-O arası uzaklık $1.992 \text{ \AA}$ ve tetrahedral dizilmiş diğer üç yöne uzaklığı $1.973 \text{ \AA}$ 'dur [Hirschwald, 1981].

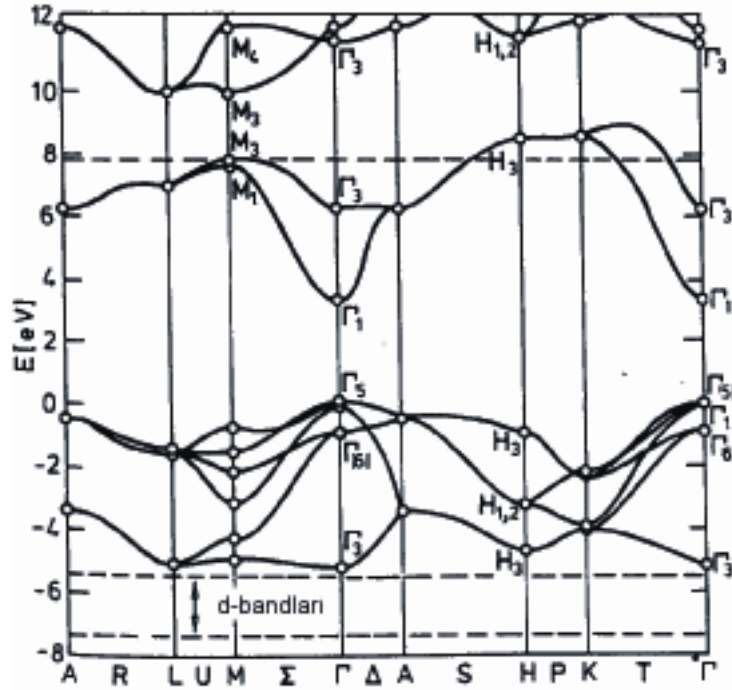
ZnO yapısı, yarım tetrahedral konum boşlukları ve bütün oktahedral boşluklar ile oldukça açıktır. O halde, atomlar veya iyonlar bu arayer boşluklarda oldukça kolay dizilebilirler [Özhendekçi 1999].



Şekil 2.1. ZnS 'ün Kristal Yapısı (Wurtzite) [West, 1984]

2.1.2. Çinko Oksitin Band Yapısı

Saf çinko oksit (intrinsic) bir yarıiletkenidir. ZnO'nin band aralığı, 3.1-3.3 eV'tur. Zn 3d-band aktif şekilde valans bandının hemen altında bulunmaktadır. Şekil 2.2 ZnO'nin enerji bandlarının dalga vektörüne göre değişimini göstermektedir [Hirschwald, 1981].



Şekil 2.2. ZnO'nin Enerji Bandları [Hirschwald, 1981]

2.1.3. Çinko Oksidin Hata Kimyası

ZnO, kristal yapısında oktahedral ve tetrahedral boşluklar içerir. Bu nedenle ZnO kafes içine dış katkıların dahil edilmesi oldukça kolaydır. Bu açık yapı doğal hatalar ve difüzyon mekanizmasında etkilidir [Gupta, 1990]. ZnO'nun tek kristalleri n-tipi iletkenlik sergiler, bu yüzden ZnO, katkısız bir yarıiletkenden daha çok bir n-tipi yarıiletkenidir. Bunun nedeni bir donör gibi hareket eden aşırı miktarda çinko atomu olmasıdır. Bu yüzden ZnO'te görülen iki hata tipi: Katkı maddeleri yüzünden katkıdan gelen ve ZnO'nin yapısında var olan saf haldeki hatalardır [Shim, 1988, Mahan, 1983].

2.2. Üretim Yöntemleri

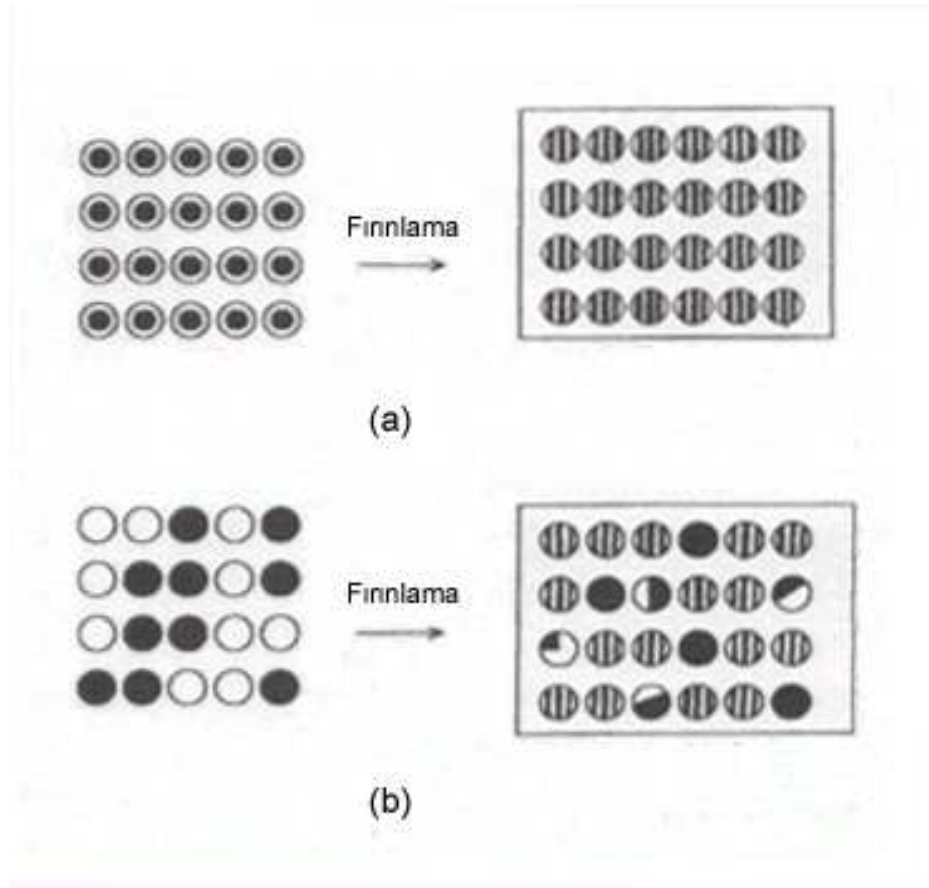
2.2.1. Değişik Metodlarla ZnO Tozu Hazırlanması

Elektronik ve yapısal seramiklerin özellikleri, seramik tozun partikül boyutu, yapısı, saflığı ve kimyasal kompozisyonu gibi teknolojik parametrelere önemli derecede bağlıdır. Ticari varistör tozları genellikle ZnO ve başlangıç malzemesi olarak kullanılan diğer metal oksit katkıları ile oluşturulan geleneksel karışım oksit teknikleri kullanılarak üretilir. İki farklı çeşit ticari üretim yöntemi kullanılır.

Bunlardan ilki direkt (Amerikan) yöntemidir. Bu yöntem genellikle tozun beyazlığının önemli olduğu durumlarda kullanılır ve ZnO, franklinite adı verilen cevherden direkt olarak üretilir. Bu cevher içeriğinde demir ve mangan elementlerinin oksitlerini içerir. Cevher kömürle karıştırıldıktan sonra özel olarak dizayn edilmiş bir fırına yerleştirilir. Burada karbon ve karbon monoksit önce ZnO'ı metalik çinkoya indirger. İndirgenen metalik çinko buharlaşır ve yüksek sıcaklıkta havayla teması sırasında tekrar ZnO halinde oksitlenir. Burada oluşan ürün filtrelenir ve büyük parçalar işleme geri yollanır.

ZnO'ın ticaretinde uygulanan ikinci yöntem Fransız yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde çinko indirek ısı ve karbon monoksit ilavesiyle buharlaştırılır. Daha sonra çinko buharı ve karbon monoksit ısıtılmış hava verilerek bir yanma çemberi içinde oksitlenir. Burada daha önce indirgeme gazı olarak kullanılan karbon monoksit çinkonun buharlaşmasına yardımcı olur ve karbondioksit olarak yandığında çinko buharında ZnO'e dönüşür [Karakaş, 1995].

ZnO tozlarının üretiminde kullanılan oldukça yeni tekniklerden biri olan partikül yüzeyi kaplama tekniği, kimyasal çökertme yöntemiyle kaplanan tozların hazırlanmasında kullanılır. Bu yöntem, tozların yüzeyindeki tek tip tabakayı izole etmek için bir heterojen çökeltmedir. Bu aynı zamanda mikroencapsulation metodu olarak da adlandırılır. Toz teknolojisinin uygulamasında ve seramik aşamasında önemli bir yeri vardır .



Şekil 2.3. (a) Düzgün Kaplanmış İnkülüzyon Partikülleri (b) Geleneksel Karıştırılmış Tozların Şematik Diyagramı

Şekil 2.3'te (a) partikül yüzeyi kaplanmış tozları, (b) ise geleneksel mekanik karıştırma tozları için pişirme şartlarının şematik diyagramını göstermektedir. Partikül yüzeyi kaplama tekniği, her partikülün üzerini tek tip tabakalarla kaplar. Böylece, partiküller pişirme sırasında homojen bir şekilde sentezlenmiş olur. Geleneksel mekanik karıştırma metodu kullanılarak sentezlenmiş tozlar pişirildikten sonra bile tam olarak homojen olmazlar. İyi bir varistör seramik oluşturmak için doğru oksijen konsantrasyonu ve katkıların homojen dağılımını elde etmek gerekmektedir. Çünkü oksijen eksikliği ZnO 'ın iletkenliğine etki eder.

Genelde bir seramiği sentezlemek için, katı malzemeler arasındaki difüzyonu artırmak için çok yüksek ısı uygulaması gerektirir. Gereğinden yüksek ısı ise genellikle partiküllerinin istenmeyen bir biçimde tane büyümesi ile sonuçlanır. Bu da tozun zor sinterlenmesine sebep olur.

Katı-durum reaksiyonlarını dezavantajlarını iyileştirmek için, değişik çözüm yöntemleri araştırılmıştır. Çözümler arasında, son günlerde hidrotermal aşama küçük seramik tozu sentezlemede etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Hidrotermal proses genelde yüksek basınçta kapalı sistemlerde yapılır. Yüksek basınçlı kapalı sistem sayesinde, küçük partiküller elde edilebilir. Bununla birlikte çok az çalışma hidrotermal sentez üzerinde yoğunlaşmıştır.

2.2.2. ZnO Tozların Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması

Sol-jel metoduyla ZnO tozu elde edilebilir. Burada, varistör uygulaması için, çinko asetat dihidrat, etil glikol, n-propil alkol ve gliserol gibi pahalı olmayan kaynak malzemelerinin kullanıldığı, sol-jel tozunun üretimi geleneksel olmayan bir yoldur. Geleneksel oksit-karıştırma metotlarına kıyasla, tozlar daha düşük bir ısıda karıştırılabilir ve daha düşük bir tane boyutu elde edilebilir.

Bu yöntemde sol, çinko asetat dihidrat, etilen glikol, n-propil alkol ve gliserol kullanılarak hazırlanır. Yuvarlak altlı yassı bir şişe içindeki çinko asetat dihidrata etilen glikol ilave edilir. Transparan bir solüsyon elde etmek için, sıcak bir levha üzerinde 150 °C'de 15 dak. muhafaza edilir. Şişe içindeki karışım oda sıcaklığında soğutulduğunda, 200 ml n-propil alkolde çözülebilen transparan kolay kırılabilir bir sertlikte katılaşır. Elde edilen büyük ölçüde suya duyarlı solüsyona birkaç damla su ilave edilmesiyle kolayca jelleştirilir. Çinko asetatın hidrolizine yardım etmesi için 1 mol değerinde trietilamin eklenir ve elde edilen solüsyon renksiz ve transparan bir hale dönüşür. Daha sonra solüsyon bir kaç saat, 500-700 °C arasında yavaşça ısıtılarak ağırlıkça % 1 PVA ilave edilir ve sonunda taneleşmiş ve plastize ZnO tozları elde edilir.

Yukarıda sözü edilen aynı metot kullanılarak, varistör uygulamaları için birkaç farklı metaloksit içeren ZnO bazlı seramikler hazırlanabilir. Üretilmiş oksit tozlarının dopant bileşimi şöyledir : % 96.99 mol ZnO, % 1 mol Sb₂O₃, %0.5 mol Bi₂O₃, CO₃O₄, MnO₂, Cr₂O₃, %0.25 mol B₂O₃, % 0.01 mol Al₂O₃. Saf ZnO ve ZnO bazlı tozlar, 900-1200 °C de 2 saat sinterlenir. Geleneksel oksit karıştırma teknikleriyle

kıyaslandığında bu teknikte sinterleme sıcaklığı 200 °C'den 1000 °C arasında düşürülebilir. Aynı zamanda daha üstün elektriksel özellikler göstermesi beklenen tane boyutu çok daha küçüktür ($< 2 \mu\text{m}$) [Chu, 2000].

2.3. Nanoteknoloji

2.3.1. Malzeme Tipleri ve Özellikleri

Nano kristal yapısına sahip metaller, alaşımlar, yarı iletkenler, kompozit malzemeler ve seramiklerin bir çok tipleri sentezlenmiştir. Bunların yaygın olan örnekleri oksit, karbit ve nitrit seramikler, kromlu geçiş metalleri, demir ve nikel temelli alaşımlar, silikon, çinko sülfat ve kadmiyum selenid yarı iletkenler, nano partiküllü polimer kompozitlerdir. Nano yapıli malzemeler hem toz formunda çok yaygın üretilir, hem de bulk veya yüksek yoğunluklu tabakalar halinde bulunabilir. Bu toz formundaki nano kristaller özel uygulamalar için çoğu kez suda veya organik ortamda ayrıştırılır.

Bu malzemelerdeki makroskobik özellikler mikro-yapıdaki değişikliklerle kontrol edilebilir. Nano kristaller içindeki varolan özellikler, diğer geleneksel malzemelerden oldukça farklıdır. Nano parçacıklar ve nano yapılar, malzemelere onları daha güçlü, daha hafif ürünler yapmak veya yeni işlevsel etkiler gerçekleştirmek için katılabilir [Ayhan, 2002].

2.3.2. Nanoteknolojinin Tarihi

Nano yapıli malzemeler alanındaki yakın zamandaki araştırmalar; çok küçük taneli partiküllerin gerçekte, on yıl gibi kısa bir zaman diliminde çalışıldığı ve üretildiği iddaalarını yalanlamaktadır Kolloidal altın 1857'de Michael Faraday tarafından sentezlenmiştir ve bu nano yapının özellikleri ve üretimi yetmiş yıldan daha fazla zamandır geniş olarak araştırılmaktadır [Faraday 1857]. 1930'larda ABD'de A. H. Pfung ve Almanya da H. C. Burger tarafından şu anda yaygın olarak

kullanılan gaz yoğunlaştırma tekniğiyle nano partikül sentezlenmesine öncülük etmişlerdir

Nano kristallerin bilinen tipleri yarım asırdan daha fazladır yaygın olarak üretilmektedir. 1940'ların başında çözelti ve buhar silika nanopartiküller ABD ve Almanya'da üretilmeye ve satılmaya başlanmıştır. İkinci Dünya Savaşı esnasında tanklar için petrole ihtiyaç duyulduğunda lastik takviyesinde kullanılan çok küçük taneli karbon partiküller için altlık olarak eritilmiş silika malzemesinin geliştirildiği Almanya'nın kayıtlarında bulunmaktadır. Bundan sonra nano boyuttaki amorf silika partiküller günden güne tüketici ürünlerinde kullanma maksadıyla geniş ölçekte uygulama imkanı bulmuştur.

1960'lı yıllarda Japonya'da nano partikül sentezlenmesi ve özellikleri geliştirilmeye başlanmıştır [Kubo, 1962]. 1970'lerde Japonya'nın Araştırma Geliştirme Enstitüsü manyetik kayıt kasetleri için metalik nano boyutta toz üretimi üzerinde çalışmıştır. 1974'lerde de Japonya'daki Vacuum Metallurgical Co. Ltd. şirketi tarafından bakır, gümüş, alüminyum, nikel, kobalt ve demir tozları nano ölçekte üretilmeye başlanmıştır. Bu on yıllık süre zarfında NASA tarafından 1960'lı yılların sonunda gelişen teknolojinin giderek yaygınlaşmasıyla manyetik akışkan içerisinde asılı duran demir oksit nano partiküller ABD piyasasına girmiş durumdadır [Granqvist, 1976].

Yakın Geçmişteki Durumlar

1981'de Japonya'da çok küçük partikül projelerine başlandı. 1980'lerde de bu esnada Almanyadan H. Gleiter'in yeni ufuklar açan çalışması yayımlandı. Bu çalışma ilk kez vakum ortamında nano kristalleri birleştirmeyi kapsamaktaydı. Yine aynı çalışmada bulk nano fazlı malzemelerin özellikleri rapor edildi.

Bu on yıllık süre zarfında daha öteye giden gelişmeler ise aşağıdaki gibi sıralanmaktadır :

- Nano kristal tozların mekanik olarak öğütülmesi anlamında çalışmalar
- Bulk nano kristal malzemelerin elektro kimyasal ve amorf kristalizasyon metodlarıyla üretimi
- Yarı iletken nano kristal malzemelerin özellikleri, yapısı ve sentezlenmesi çalışmalarının başlatılması

Yeni teknolojiler, laboratuvar ortamlarından Nanophase Technologies Corp. ve Nanodyne Inc. gibi şirketlerin oluşmasıyla endüstriye doğru transfer çabaları başlamıştır.

Nano Teknolojide Bugünkü Durum

1960’larda nano yapılı malzemelerde hızlı bir artış görülmüştür. 1991’den bu yana nano malzemelerle alakalı 2775’ten fazla araştırma yayınlanmıştır. 1996’da ise sadece 925 makale bu konuda bilimsel literatürlere geçmiştir. 1991’den bu yana Amerikan Hükümeti nano yapılı malzemelerin ticari üretimi ve geliştirilmesi için 20 milyon dolar bütçe ayırmıştır. Bu alanda geçmiş altı yıl içinde bireysel ve enstitü bazında 300’den fazla patent ödül almıştır.

Ayrıca büyümekte olan birkaç şirket yeni ve varolan marketlerde nano yapılı ürünlerin üretim kapasitesini yükseltme amaçlı çalışmaktadırlar. Yine Amerika’da nano yapılı malzemelerin üretimi ve gelişiminde değişik seviyelerde elliden fazla şirket aktif olarak çalışmaktadır. Bu şirketlerin onundan fazlası bu nano yapılı malzemelerin üretimini yapmaktadır. Diğer tipik girişimci şirketler küçük ölçekli nano malzeme üreticiler olarak rol almaktadır. Değişik endüstrilerdeki bir çok büyük şirket kendi birimlerinde kullanmak ve diğer uygulama işleri için ar-ge çalışmaları yapmaktadırlar.

Japonya yıllardır nano-malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesinde büyük yer almaktadır. Asya ve Avrupa ülkelerinde bu konuda endüstriyel aktiviteler bulunmaktadır.

Yakın Gelecekteki Durumlar

Yakın bir zamanda nanoteknolojide ticari fırsatlar düşük fiyatlı, yüksek performanslı nanoteknoloji ürünlerini ortaya çıkaracak ve mevcut ürünlerin yerini alacak veya geliştirecektir. Uzun dönemde bazı devrim yapacak ürünler üretmeyi vadeden nanoteknoloji için yatırım fırsatları oldukça fazla olacaktır (Tablo 2.1.) [Ayhan, 2002].

Tablo.2.1 Ticari Nanoteknoloji Ürünleri İçin Bir Zaman Çizelgesi [Ayhan, 2002]

Sektörler	Şimdi	2 Yılda	5 Yılda	10-25 Yılda
Elektronik		-Nano bölgede çipler -Daha küçük disk sürücüler -Görüntü teknolojisi	-Moleküler manipülasyonla basit parçalar -Organik yarı iletkenler -Yüksek yoğunluklu bellekler	-Yüksek performanslı moleküler parçalar -Kendi-toplanmış moleküler elektronik cihazlar
Malzeme	-Nanokatalizler -Güneş camları& kozmetikler -Nanokaplamalar	Akıllı malzemeler	-Antikorozyon kaplamaları -Nano tüpler kullanan yakıt hücreleri	-Önkodlu protein katalizleri -Tasarımcı katalizler
Hayat Bilimler		-Biyosensörler veya biyocipler -Çip teşhisinde laboratuvar	-Protein bilimi için biyoçipler -İlaç verme sistemleri -Gelişmiş tıbbi implantlar	-Gerekli noktaya çipler üzerinden biyoteşhis
Sensörler ve Enstrumentasyon	-Çevrenin gözlenmesi için sensörler	-Daha dayanıklı ve daha sert kesme aletleri		

2.3.3. Dünyada Nanoteknoloji

Özellikle İngiltere, Almanya, Fransa, İsveç ve Hollanda'nın güçlü gözüktüğü Batı Avrupa; İngiltere Ulusal Fizik Laboratuvarı ve DTI tarafından 1986'da başlatılan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NION) ile nanoteknolojide erken bir başlangıç yaptı. Nanoteknoloji Ekim 2000 yılında öncelikli araştırma alanı olarak belirlenen Avrupa birliğinde 1998-2002 arasında 82 milyon Euro ayrılmış, 2002-2006 yılları arasını kapsayan 6. çerçeve programında ise 1.3 milyar Euro'luk kaynak kullanılacaktır [Ayhan, 2002].

Teknik piyasa araştırma çalışmalarına göre 1996 için bütün Amerika piyasalarında nano yapıli malzemeler ve kaplamalar olarak tahmini 42 milyon dolar pazar payı olduğu Business Communication Co. tarafından yayınlanmıştır. Sıvı ayrıştırılmış ve kuru tozların oluşmasıyla üretilmiş nano yapıli partiküller toplamın % 98'ini oluşturması veya 41,3 milyon dolarlık bir hacmi kaplamasıyla baskın olduğu görölmektedir.

Bu yüzyılın sonunda nano yapıli malzemelerin bir çok büyük endüstri alanında önemli artışta rol oynaması beklenmektedir. Şimdiden ticari gelişme göstermiş yeni birçok piyasa alanında önemli bir büyüme beklenmektedir.

Japonya uzun yıllardır nanoteknolojiyi koordineli bir şekilde desteklemektedir. Son yıllarda nanoteknolojiye mali destek ciddi oranda artmaktadır. Bilim ve Teknoloji Bakanlığı (MITI) nanoteknoloji talebiyle 2002 bütçesini yüzde 49.3 artışla 31.8 milyar Yen'e çıkardı.

Ayrıca şirketlerin bu konu ile gün geçtikçe daha fazla ilgilendikleri gözlenmektedir. 194 teknoloji şirketinde yapılan son araştırmaya göre, yüzde 43'ü nanoteknolojide AR-GE çalışmalarına başlamıştır [Başaran 2002]

Türkiye’de Nanoteknoloji

Türkiye’de bazı üniversitelerde daha ziyade kişisel çabalarla nano ve mikro ölçekli malzeme, yapı ve cihazlarla çalışmalar yapmaktadır. Doğrudan nanoteknoloji adı altında olmasa bile bu konularda çalışma yapılan başlıca üniversiteler arasında ODTÜ, Bilkent, Sabancı, Balıkesir, GYTE sayılabilir. Ayrıca TÜBİTAK-MAM’daki YİTAL (Yarıiletken Teknolojileri Araştırma Laboratuvarları) henüz mikro düzeyde çip üretimi yapmakla birlikte nanometre seviyesindeki üretime yönelik çalışmalar sürdürmektedir [Ayhan, 2002].

2.4. Çinko Oksitin Uygulamaları

Çinko oksit üretiminin % 60 gibi büyük bir kısmı kauçuk ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko oksit, kükürtle sertleştirme prosesinde katalizör etkisi yapmaktadır.

Radyal, uzun ömürlü lastik ve küçük yedek lastiklerden ötürü çinko oksit büyümesi geçmişe oranla hızlı değildir. Geçen otuz yıl boyunca kimya endüstrisi çinko oksit için yeni piyasalar açmıştır. Bu yeni uygulamaların örnekleri yağlama yağı ilaveleri, su işleme ve katalisttir. Bu uygulamalardaki eğilim güçlü ve yükselen bir çizgi yakalamıştır.

Çinko oksitin ikinci büyük tüketim alanı boyama ve kaplama sektörü olmuştur. Geçen on yıl boyunca lateksten dış boyalara kadar olan ilerlemiş endüstride kullanılan ürünlerde bir azalma olmuştur. Lateksler civa bileşikleri içeren ve kolay şekil verilebilen boyalardır. Bu lateksler içinde çinko oksit bulunmaz. Son zamanlarda civanın yasaklanmasıyla çinko oksit içeren bir çok lateks boya şu anda elde edilebilmektedir. Çinko oksit ultraviyole ışınları absorbe ederek güneş ışığından, boyanmış araçları korur. Ayrıca çinko sabunların oluşmasıyla filmleri sertleştirir.

İleri seramik endüstrisi çinko oksit konusunda büyük ilerleme potansiyellerine sahiptir ki bu konuda Japonya ve Amerika daha fazla ısı direncine sahip seramik otomobil motorlarında araştırmalarını sürdürmektedirler. Ticari seramik alanında çinko oksit camların, cam hamurların, cilaların, porselen sırların ve magnetik ferritlerin üretiminde kullanılır.

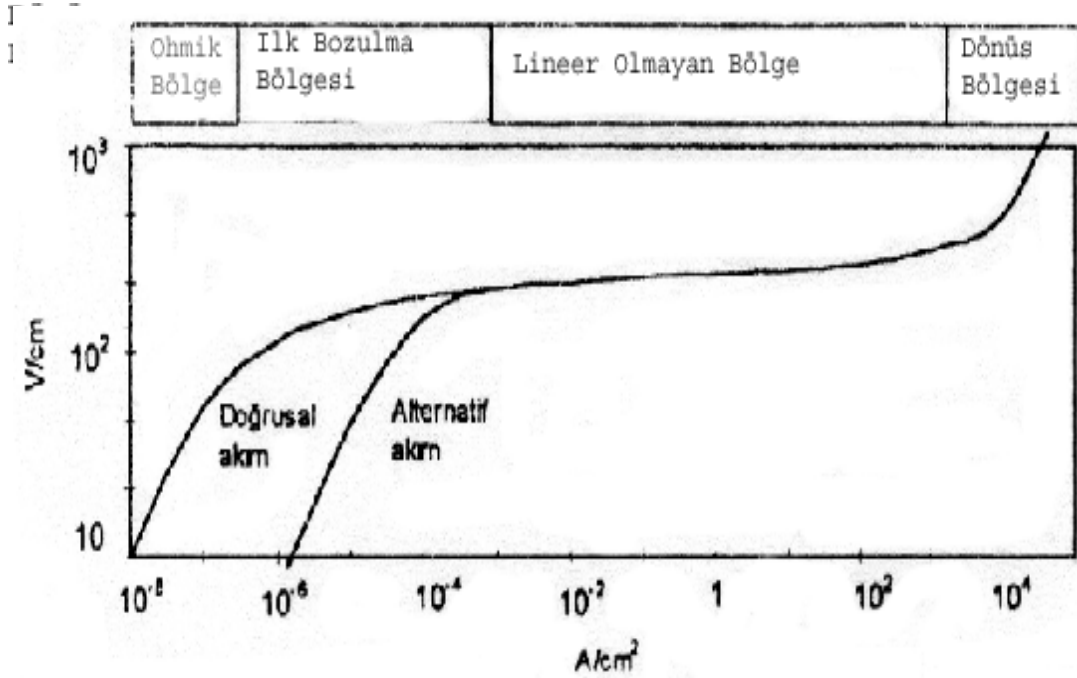
Denzox, beyaz eşya piyasasının %80'indeki uygulamalarda kullanılmakta olan çinko oksitin özel bir sınıfıdır. Ayrıca seramiklerin beyazlığını ve parlaklığını artırmada, sır çatlamasını engellemede bu sınıfın iri taneli akışkan tozları önerilir.

Çinko oksit, bu benzersiz özelliklerinden dolayı lastik endüstrisi ve sürekli büyüyen ileri seramik piyasalarında daima aranan bir malzeme çeşidi olacaktır [Perl 1997].

3. ZnO VARİSTÖRLER

3.1. ZnO Varistör Malzemelerinin Elektriksel Özellikleri

Günümüzde, ZnO varistörler sahip oldukları lineer olmayan akım - voltaj özellikleri ile elektronik seramikler arasında önemli bir yer almışlardır. Şekil 3.1 ZnO varistörlerde; lineer olmayan akım-voltaj ilişkisi, elektrik alanı - akım yoğunluğu grafiği ile gösterilmektedir.



Şekil.3.1. Tipik Bir ZnO Varistörün Akım - Voltaj Grafiği [West, 1984]

Grafikte akım yoğunluğunun geniş bir aralıkta (10⁻⁶ – 10²) değişirken elektrik alanının ise hemen hemen sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Bu bölge, eşitlik (3.1) ile ifade edilebilir [Levinson, 1986, Tohver et al, 2002].

$$J_2 / J_1 = (F_1 / F_2)^\alpha \quad (3.1)$$

Buradaki J akım yoğunluğunu, F elektrik alanını ve α 'da lineer olmayan katsayıyı ifade eder. α değeri arttıkça varistör özelliği de artar. $\alpha = 1$ olması durumunda ohmik bir devre, α 'nın sonsuza gitmesi durumunda ise mükemmel varistör elde edilmiş olur. Tipik varistörlerde α değeri 25 - 50 arasında veya biraz daha üstündedir. Diğer taraftan yaygın olan lineer olmayan rezistörler olarak bilinen SiC varistörlerinde α değeri 10'dan küçüktür. SiC varistörlerin ZnO varistörlerine oranla enerji tutma kapasiteleri ve elektriksel özelliği daha düşüktür [Lagrange,1991]

ZnO varistörlerin en önemli özelliği yüksek lineer olmayan I-V özelliklerinin olmasıdır. ZnO varistörlerin I-V eğrisi dört kısma bölünebilir [Gupta, 1990]:

1. Akım – voltaj ilişkisinin lineer ve akım yoğunluğu değerleri birkaç $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olduğu ohmik bölgedir. Varistörün ohmik özellik gösterdiği bu bölgede malzeme yalıtkan gibi düşünülebilir.

2. Sınır voltajı altında kalan (tipik olarak $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) düşük akımlı lineer bölgedir. Bu bölge ön bozulma bölgesi olarak tanımlanır ve kaçak akım alanı olarakta bilinmektedir. I-V özellikleri bu bölgede lineerdir. AC akımı altında tipik çalışma voltajı DC akımı altındakinden yaklaşık olarak iki kat daha yüksektir. Bu farkın AC uygulanması üzerindeki dielektrik kaybından kaynaklandığı söylenebilir. Bu bölgedeki I-V karakteristiği sıcaklığa bağlıdır ve ZnO'in mikro yapısındaki tane sınırlarının empedansı tarafından belirlenir [Eda, 1989].

3. Sınır voltajı ve $10^2 - 10^3 \text{ A}/\text{cm}^2$ değerlerindeki akımlar üzerindeki akım voltaj arasındaki lineer olmayan orta bölgedir. Bu orta bölge ZnO varistörlerin en önemli özelliğini içerir. Burada voltajda çok küçük artışlara karşın akımın büyük oranda arttığı görülmektedir. Bu bölgedeki I-V özellikleri de çoğunlukla sıcaklığa bağlıdır. Bu bölge için akım-voltaj ilişkisi şu şekildedir :

$$I = K.V^\alpha \quad (3.2)$$

Burada I akım, V voltaj, α , lineer olmayan katsayı, K ise geometri ve üretim şekline bağlı katsayıyı göstermektedir.

4. Yaklaşık olarak $10^2 - 10^3 \text{ A/cm}^2$ üzerindeki yüksek akım bölgesidir. Düzeltme bölgesi diye bilinen bu bölgede; I - V özellikleri düşük akım bölgesine benzer şekilde, lineer olmayan bölgede artan akım sebebiyle yükselen voltajdan ötürü tekrar lineer olur. Bu bölge ZnO 'ın mikro yapısındaki tanelerin empedansları tarafından kontrol edilir. ZnO içindeki kristallerin tane direnci yüksek akım yoğunluğuna karşı engel oluşturarak akımı sınırlandırır. Bu bölgedeki akım voltaj ilişkisi aşağıdaki gibi ifade edilir :

$$V = R_g I \quad (R_g = \text{tane öz direnci}) \quad (3.3)$$

Lineer Olmayan Katsayı α :

ZnO varistörün en önemli parametresi lineer olmayan bölgedeki I - V eğrisinin eğimini veren α değeridir ve aşağıdaki formülle tanımlanır [Gupta, 1990]:

$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (3.4)$$

Önemli bir parametre değeri olan α değerinin artması cihazı daha kullanımlı hale getirir. α 'nın sonsuz değeri alması mükemmel bir varistörü ifade eder. Cihazın kalitesini belirtmede α değerlerinin kaynak olmasının yanında akım oranlarının da açıkça belirtilmesi gerekir. Genelde 0.1-100 mA arası akım değerleri kullanılır. 1 kA gibi yüksek akım değerleri için literatürden α değerinin seçimi dikkatle yapılmalıdır. Buna ek olarak α değeri cihazın uygulama sırasında maruz kaldığı sıcaklık ve basınçtan etkilenir. Bu nedenle uygulama esnasında dış çevrenin kontrol edilmesi gerekmektedir.

Sınır Voltajı

ZnO varistör lineer durumdan lineer olmayan duruma geçişi işaret eden bir voltaj tarafından karakterize edilir. I-V eğrisinin üzerindeki bükümde yani lineer olmayan başlangıç noktasındaki voltaj, cihazın voltaj derecesini belirleyen sınır voltajıdır. I-V eğrisindeki geçişte keskinliğin eksikliği yüzünden, bir çok varistörde voltajın kesin yerini belirlemek zordur. Bununla birlikte eşitlik (3.4)'ten teorik olarak sınır voltajı şu şekilde tanımlanabilir:

$$C = \frac{V}{I^{1/\alpha}} \quad (3.5)$$

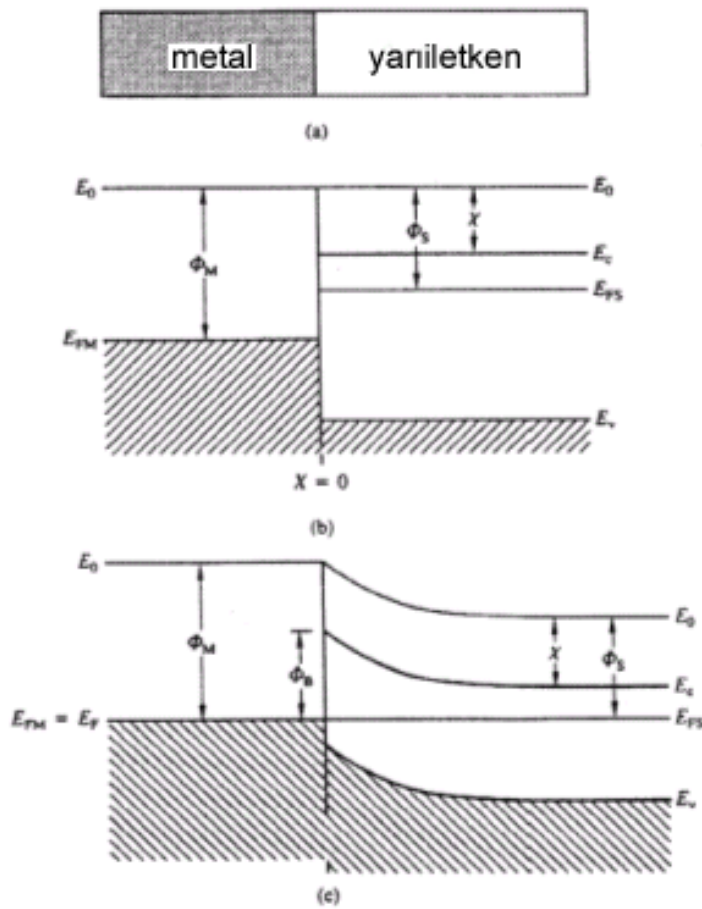
Bu denklem kullanılarak, genellikle varistörün sınır voltajı 1 mA (V_{1mA})'deki voltaj hesaplanmış ve literatürlere geçmiştir. Diğer bazı literatürlerde 10 mA (V_{10mA}) deki voltaj referans olarak alınmıştır. Bununla birlikte bu hesaplamaların hiçbiri cihazın geometrisinin etkisini hesaba katmaz. Bu normalize edilmiş voltaj ve akım değerlerinin kullanılmasıyla yapılabilir. Bu normal voltaj 0.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ölçülmüş ve $E_{0.5}$ elektrik alanı olarak tanımlanmıştır. Yapılan deneyler de değerlerin lineer olmayan başlama noktasına yakın olduğunu göstermiştir [Gupta, 1990].

3.1.1. İletkenlik Mekanizması

Varistörlerdeki iletkenlik mekanizması, mikro yapı özelliklerinden çok taneler arasındaki bağlantı noktalarının davranışından etkilenmektedir. İletkenlik mekanizmaları ile ilgili olarak bir çok model ortaya atılmıştır. Halihazırda, ZnO varistördeki iletim mekanizması hala tam olarak açık değildir ve literatürde uzun bir tartışma konusu olmuştur. Bunların bir çoğu, varistör birleşiminin bütün modelleri için genellikle başlama noktası olarak kabul edilen tanenin taneye temas bölgesi yani çift yalıtım tabakası olarak bilinen kavrama dayandırılır [Levinson 1988; Levinson 1987; Pike 1982].

Schottky Bariyeri Modeli

Yalıtım tabakasının Schottky Bariyeri gibi tanımlanması pratikte yaygın olarak yapılır. Bu isim yarıiletken metalle temas kurduğu zaman oluşan bölge için kullanılır (Şekil 3.2.) [Eda, 1989; Levinson, 1988; Gupta, 1990, Pike, 1982; Hower, 1979; Smith, 1989].



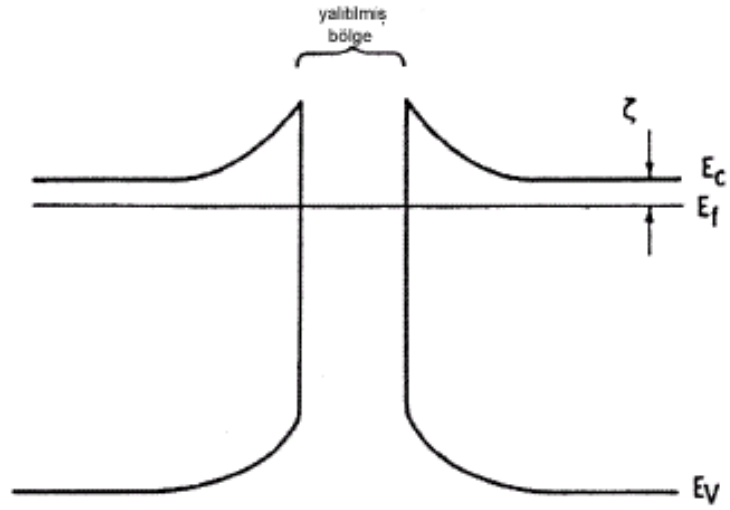
Şekil 3.2. Schottky Bariyerlerin şematik tasviri (a) Metal ve Yarıiletkenin Fiziksel Teması (b) İzole Edilmiş Metal ve Yarıiletken İçin Enerji Diyagramı (c) Metal ve Yarıiletkenin Temas Halindeyken Enerji Diyagramı [Neudeck, 1989]

Schottky bariyer bağlantısının özelliklerinin anlaşılabilmesi için şekil 3.2 incelenmiştir. Şekilde metalin fermi enerji seviyesi E_{FM} ile gösterilmektedir. Ayrıca

bir elektronu serbest vakum ortamına atmak için gerekli enerji (iş fonksiyonu) ϕ_m olarak gösterilmektedir. Yarıiletkende, yarıiletkenin fermi seviyesi (E_{FS}) ile birlikte vakum seviyesi ve iş fonksiyonu görülmektedir. Bir metal için fermi seviyesi bir yarı iletkendeki fermi seviyesinden düşüktür. Bundan dolayı yarı iletkenlerde bulunan ortalama elektron enerjisi metalde bulunandan büyüktür. Malzemeler tam temasa geçirildikleri zaman ortalama elektron enerjisindeki değişiklik olur ve yarıiletkenden metale ortalama elektron enerjileri eşitleninceye kadar elektron transfer eder. Elektronların n-tipi yarı iletkeniden metale olan transferiyle, yarıiletkenin yüzeyi elektronlardan arındırılmış olur ve geride bazı pozitif verici iyonlar bırakır. Bu yüzden bu bölgeye arınmış tabaka denir. Elektronları alan metal, yarıiletkene göre negatif olarak şarz olur [Neudeck, 1989].

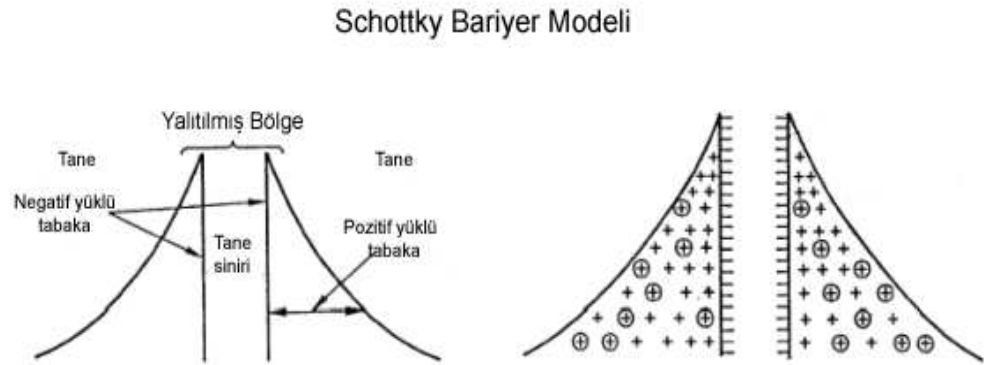
Şekil 3.2’de de görüldüğü gibi bir schottky bariyeri gerçekte yarı iletken ve metal arasındaki enerji bariyerlerine benzer. $E=E_f$ enerjisi ile metalden yarı iletkene hareket eden serbest bir elektron potansiyel ϕ_B bariyeri ile karşılaşır. Bir yarı iletkeniden metale hareket eden $E=E_c$ enerjili serbest bir elektron x potansiyel bariyeri ile karşılaşır [Neudeck, 1989]

Bir ZnO bazlı seramik varistörde, her iki ZnO tanesinin yüzeyindeki arınmış tabaka arka arkaya bağlanmış iki Schottky bariyeri gibi tanımlanabilir (Şekil 3.3). ZnO varistörlerindeki çift Schottky bariyerinin tipik değeri, 0.7 eV’tur [Gupta, 1990].



Şekil 3.3. ZnO Varistörü İçin Tane Sınırı Band Diyagramı [Hower, 1979]

Schottky bariyer modeli, tane sınırlarının fiziksel tanımıyla alakalıdır. İki bileşenin oluşturduğu yalıtım tabakası bu modelin temel kavramına dayandırılmaktadır [Gupta, 1990]. Şekil 3.4 herhangi bir elektrik alanının uygulanmadığı durumu göstermektedir ZnO taneleri arasında yer alan bölge elektriksel olarak alıcı konumdadır ve komşu tanelerden elektronları çekerek yüzeye yakın bölgelerde pozitif yüklü elektron boşlukları yaratmaktadır. Böylece komşu tanelerde karşılıklı olarak Schottky engelleri oluşturulmuş olur. Bu engeller ise herhangi bir yönden elektron akımına karşı direnç gösterir. Düşük elektrik alanında elektronların engelleri aşması için ısısal olarak aktive edilmeleri yeterlidir. Böylece bir taneden diğerine sıcaklığa duyarlı kaçak akımlar oluşur. Elektrik alanının yükseltilmesi durumunda ise birinci tanedeki engeli geçen elektronlar ikinci tanedeki pozitif yüklü bölgedeki engeli tünel oluşturarak aşarlar [Buchanan, 1986]



Şekil 3.4. ZnO Varistörlerde Tane Sınırlarında İletkenlik Mekanizması [Gupta, 1990]

ZnO varistörler üzerinde yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak malzemenin elektriksel özelliklerini araştırmaya yönelik olmuştur. Varistörler için genel özellikler şu şekilde sıralanabilir [Levinson M., 1986]:

1. Bozulma olayı sıcaklık değişimlerinden etkilenmez.
2. Varistör bozulma voltajı ZnO taneleri içindeki taşıyıcı konsantrasyonundan bağımsızdır.
3. Sıcaklık ve ZnO miktarı artışları kaçak akımın artmasına neden olur.
4. Varistördeki her bir taseknenin bozulma voltajı yaklaşık 3-3,5 volt civarındadır ve bu değer çeşitli katkı maddelerinin miktarından ve üretim kademelerindeki proseslerden etkilenmemektedir.
5. Varistörlerin kapasitansı uygulanan doğru akımla azalır ve daha sonra bozulma bölgesine gelindiğinde ani bir şekilde artış gösterir.

İletkenlik mekanizması, varistörlerin mikroyapı özelliklerinden çok taneler arası temas bölgelerinin davranışından etkilenmektedir.

3.2. ZnO Varistörün Mikroyapısı

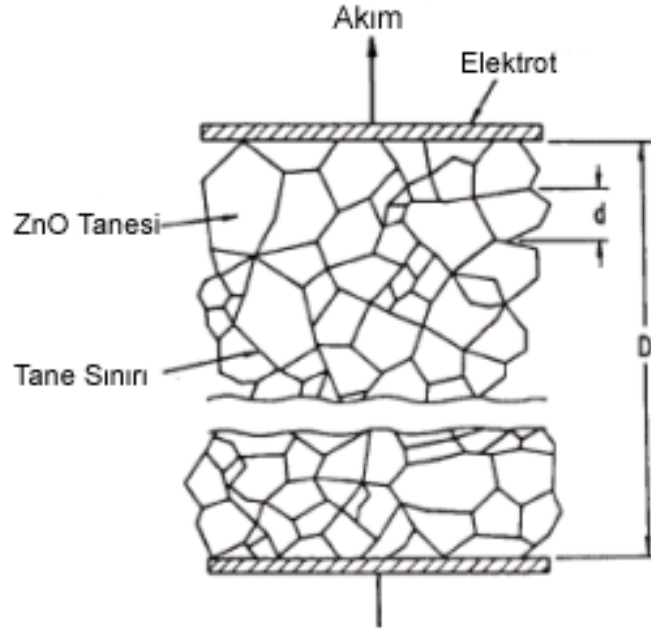
3.2.1. Tipik ZnO Varistör Malzemesinin Mikroyapısı ve Kimyasal Bileşimi

ZnO varistörler, ZnO tane sınırlarıyla birleşmiş yarıiletken tanelerden oluşan çok kristalli malzemeledir. Araştırmacılar tarafından oluşturulmuş birçok iletkenlik modeline göre varistörlerde tane sınırları, komşu ZnO taneleri arasındaki elektrik iletimine engel oluşturmaktadır. Böylece varistörlerin en önemli özelliği olan lineer olmayan akım - voltaj ilişkisi tane sınırlarının engelleyici özelliği sayesinde meydana gelmektedir. Bu nedenle ZnO esaslı seramik varistörlerin mikro yapı özellikleri, malzemenin elektriksel özelliklerini etkileyen başlıca faktörlerdendir.

Bir ZnO varistör yapısında üç faz mevcuttur

- ZnO taneleri
- Taneler arası Bizmutça zengin fazlar
- Spinel fazı

ZnO taneler iletken olup bizmutça zengin fazlar tarafından çevrelenmişlerdir. Taneler yapılarında, spinel faz partiküllerini ve çözünmüş halde bulunan kobalt, nikel, mangan, bizmut, antimuan metalik elementlerini porozitelerle birlikte içermektedir [Ollson, 1985].



Şekil 3.5. ZnO Varistörün Şematik Yapısı

Şekil 3.5'te ZnO varistörün şematik yapısı gösterilmektedir. D uzunluğundaki makroskopik örneğinde elektrotlar arasındaki tane sınırlarının sayısı ortalama tane büyüklüğünün fonksiyonudur. Burada akım elektrotlar arasından akmaktadır [Levinson, 1988].



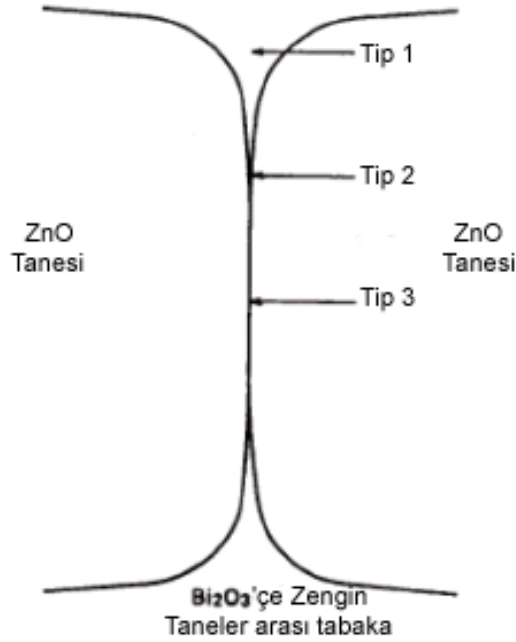
Şekil 3.6. ZnO Varistörün Gerçek Mikroyapısı [Lagrange, 1991]

Varistörlerin mikro yapısındaki tane sınırları oldukça karmaşıktır. Kabaca üç çeşit yapıda sınıflandırılabilir (Şekil 3.7) [Eda, 1989; Olsson, 1985; Sun et al, 1993]:

I. çeşit tane sınırları oldukça kalın (100-1000 nm) Bi_2O_3 'ça zengin taneler arası tabakaya sahiptir.

II. çeşit tane sınırlarının ince (1-100 nm) Bi_2O_3 'ça zengin taneler arası tabakası vardır.

III. çeşit tane sınırları, aralarında taneler arası tabaka olmadan tanelerin direk temasına dayanarak karakterilize edilebilir. Bi, Co ve aşırı miktardaki oksijen iyonları, birçok nanometre boyutundaki bu tane sınırlarının ara yüzeyinde oluşturulabilir.



Şekil 3.7.Tane Sınırlarının Şematik Yapısı [Eda, 1989]

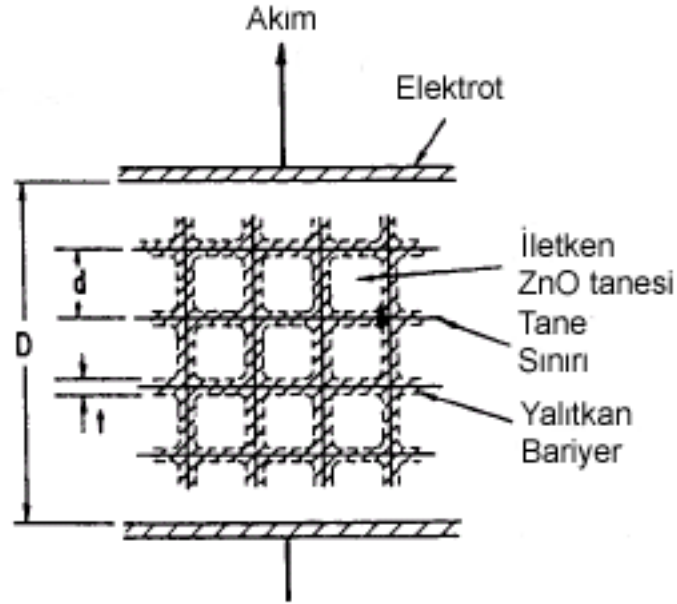
3.2.2. Mikroyapının Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi

Bir varistörün makroskobik davranışını incelemek için en küçük yapıyı blok model vasıtasıyla göstermek yararlıdır [Levinson, 1988]. t kalınlıklı yalıtkan bariyerlerle birbirinden ayrılmış iletken d boyutlu ZnO taneleri birbirinden ayrılmıştır. Akım ZnO taneler içinden geçerken aşağıda verilen formül gereğince ara bölgelerde tutulur.

$$V_{gb} = F_b \times d \quad (3.6)$$

Burada V_{gb} taneler arası bariyerin bozulma voltajı, d tane boyutunun ve F_b , küp boyutunun ortalama makroskobik bozulma alanıyla çarpılarak hesaplanabilir. Bu yolla hesaplanmış değer her bir tane sınır için gerçek bozulma voltajından daha düşüktür. Bunun nedeni akımın daima elektrotlar arasındaki en kolay (en az bariyerli) yolu tercih etmesidir. Bu yüzden akım yolu için tanelerin sayısı, elektrotlar arasındaki ortalama tane sayısından daha düşüktür. Cihaz üretimindeki ve

kompozisyonundaki önemli değişiklikler V_{gb} üzerinde oldukça küçük etkilere sahiptir.



Şekil 3.8. ZnO Varistörün Blok Modeli [Levinson, 1988]

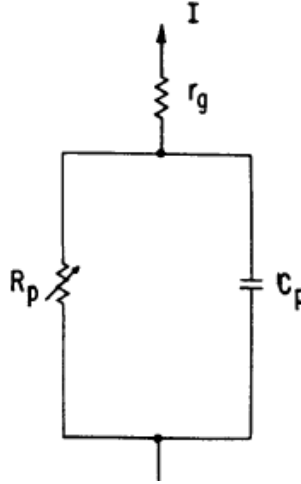
Blok model ZnO varistörlerin elektriksel özelliklerinin malzemenin kütlesiyle alakalı olduğunu göstermektedir (Şekil 3.8). Örnek vermek gerekirse cihaz, çeşitli ZnO tane sınırları arasında paylaşılan bir çok eklemlidir. Bu, düşük voltaj akımının yani V_B 'nin değiştirilmesinin, elektrodlar arasındaki seri halindeki uygun sayıda tanenin varistör üretiminde kullanılması kadar basit bir işlem olduğunu vurgulamaktadır. Düşük voltaj aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir [Levinson, 1988] :

$$V_B = n \times V_{GB} = \frac{D \times V_{GB}}{d} \quad (3.7)$$

120 V AC enerji hattındaki malzemelerin korunması için tipik varistör değerleri $V_b = 200$ V, $d = 20$ μ m, $D = 1.6$ mm ve $n = 80$ 'dir.

Varistör Eşdeğer Devre :

Varistörün taneler arası bariyerleri bir eşdeğer devreyle açıklanabilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Bir ZnO Varistörünün, Voltaja Bağımlı ve Birbirine Paralel Bir Güç Devresi Olarak Sunan Basit Eşitlik Devresi [Levinson, 1988]

Eşdeğer devrenin basit bir şekli, paralel bir kapasitör (C_p) ve bir resistörden (R_p) oluşur. R_p 'nin değeri voltaja bağlıdır ve hem R_p hem de C_p 'nin değeri frekans ve ısıyla değişir. ZnO tanelerin direnci (r_g), R_p ve C_p ile seri halde bağlıdır. Genellikle r_g çok yüksek varistör akımları yada yüksek varistör frekansları dışında önemsenmeyebilir [Elayyan, 1993].

3.3. ZnO Varistörlerde Tane Büyümesi

ZnO varistör malzemelere, doğrusal olmayan kararlılığı artırmak için eklenen katkı maddelerinin yanı sıra, tane büyümesini artırmak veya sınırlamak içinde katkı maddesi ilave edilir. Çünkü birim alana düşen tane sayısındaki artışa paralel olarak elektrotlar arasında hem akım kesici voltaj hem de enerji uygulama kabiliyeti artar. Tane büyüklüğünün kontrolü yüksek ve alçak voltaj varistörlerinin üretiminde önemli bir rol oynar. Diğer seramiklerde olduğu gibi tane büyümesi kontrolü hem kusur yapısını hem de tane sınırlarındaki partikül içnelenmesi değiştirilerek yapılabilir. Tane büyümesini

kontrol etmek ve tane sınırının potansiyel bariyerini kontrol etmek için kullanılan karışımlar farklıdır [Clarke, 1999].

Sinterleme sıcaklığının artmasıyla ortalama tane boyutu büyük ölçüde artar. Elektriksel özellikler, sıvı faz oluşumu ve taneler arası morfolojide de belli değişikliklere neden olur [Clarke, 1999].

Yapılan araştırmalar neticesi varistörlerin bozulma voltajının direkt olarak tane boyutuyla ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu sebepten dolayı katkı maddesi ilave edilmiş ZnO sistemlerinin tane büyüme kinetiği üzerine yapılan çalışmalar önem taşımaktadır. Tane boyutundaki artışın sıcaklığa bağımlılığı eşitlik 3.8’de verilmiştir

$$G^n - G_0^n = K_0 \cdot t \cdot \exp (-Q/RT) \quad (3.8)$$

Bu formülde;

G=Ortalama tane boyutu,

t = Zaman,

G_0 = İlk tane boyutu

n = Eşitliğin sabiti

Q = Tane büyümesinin aktivasyon enerjisi

R = Gaz sabiti

T = Sinterleme sıcaklığı

K_0 = Eşitlik sabiti

ile ifade edilir. Bu kinetik formülde başlangıç tane boyutu G_0 ortalama tane boyutu olan G’den çok küçük değerde olduğundan dolayı ihmal edilebilir ve denklem şu şekilde indirgenir:

$$G^n = K_0 t \cdot \exp (-Q/RT) \quad (3.9)$$

3.4. ZnO Varistörlerine Katkı Maddelerinin Etkisi

Katkı maddeleriyle oluşturulan karışımlar, sinterleme sırasında tane büyümesini ve bütün varistör özelliklerini etkileyen elektronik hataları denetlerler [Clarke, 1999].

Matsuoka [1971] tarafından geliştirilen varistör, beş çeşit ilave oksit içerir. Bu oksitlerin ZnO varistörlere olan etkisi aşağıdaki gibi özetlenebilir [Matsuoka, 1971].

Bi₂O₃ Etkisi : ZnO'e az miktarda Bi₂O₃ eklendiğinde yalıtkanlık artar ve I-V karakteristiklerinin doğrusal olmayan davranışlarına neden olur.

Sb₂O₃ Etkisi : Sb₂O₃ etkisi doğrusal olmayan davranışı iyileştirmez, sadece tane büyüklüğünün kontrolünde önemli bir rol oynar. ZnO'e Sb₂O₃ eklenmesi hacim yoğunluğu artırır ve 900-1200 °C arasında tane büyümesini engeller. Sb₂O₃, ayrıca ZnO yalıtkanlığını artırır.

CaO Etkisi : CaO katkısı Bi₂O₃ ve Sb₂O₃ içeren seramiklerde doğrusal olmayan I-V karakteristiklerini iyileştirir.

MnO₂ Etkisi : Yüksek sinterleme sıcaklığında Bi₂O₃'in buharlaşmasını önler

Cr₂O₃ Etkisi : Doğrusal olmayan özellikleri etkilemeden bozulma voltajını artırır [Kuo, 1998]. Matsuoka aynı zamanda ZnO varistör özelliklerine, oksitlerin etkisinin yanı sıra, tek tek elementer halde etkileri üzerine de araştırmalar yapmıştır [Matsuoka, 1971].

Bi : ZnO taneleri arasında yalıtkan fazların oluşmasına yardımcı olur.

Ba, Sr, Pb : Yalıtkanlık için gerekli elementlerin (Ca, Zn, O₂ vb) taşınımını sağlar.

Ca, Sb : Arayüzey yapılarının oluşmasını sağlar.

Al, Ga, Z, Fe, Cr : ZnO içerisindeki vericilerin oluşumunu sağlar.

Sb, Cam, B > Ni, Cr : Kararlılığı artırır.

Sn, Si, Al, K : Tane büyümesini sınırlar.

Be > Ti, Ba Bi, Pr, Sn : Tane büyümesini artırır [Matsuoka, 1971].

3.5. ZnO Varistörlerin Üretimi

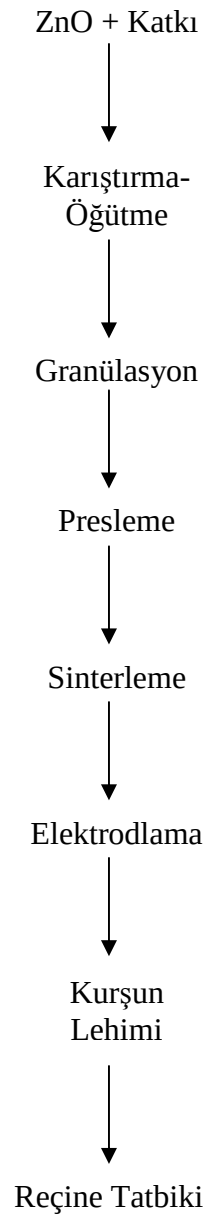
ZnO esaslı varistörler çok bileşenli malzemelerdir. Varistörün ana bileşeni ZnO'dur. Varistör ZnO'e ek olarak diğer metaloksit bileşenlerinden az miktarda içerir. Tablo 3.1'de tipik bir varistörün bileşimi verilmektedir. ZnO varistörlerinin üretimi standart seramik tekniklerini takip eder (Şekil 3.10). ZnO ve diğer metaloksit ilaveler yaş olarak öğütülürler ve homojen olarak karışmaları sağlanır. Öğütme işleminden sonra karışım kurutulur ve granüle hale getirilir. Karışım istenilen şekil verilmek üzere preslenir ve daha sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenir. Sinterleme sıcaklığı 1000 – 1400 °C arasındadır ve varistörün bileşimine göre değişim gösterir [Toplan, 2000].

Tablo 3.1. Tipik Bir Varistörün Kompozisyonu [Toplan, 2000]

Bileşenler	% Mol
ZnO	97
Sb ₂ O ₃	1
Bi ₂ O ₃	0,5
CoO	0,5
MnO	0,5
Cr ₂ O ₃	0,5

Varistör seramiklerinin üretimi dört safhada gerçekleştirilir. Birinci adımda tozların ısıtılması sırasında bir sıvı faz oluşur. Zamana, sıcaklığa ve şekillenmeye bağlı olarak piroklar ve spinel gibi ikincil fazlar bu safhada meydana gelebilir. Ancak esas proses ikinci faz içindeki karışımların çözünmesidir. Bu aşama karışımların ZnO taneleri içine homojen bir karışım dağılımı oluşturmak için difüzyona uğraması ve sıvı faz yoğunlaşması olarak devam eder. Aynı zamanda tane büyümesi de meydana gelir. Sinterleme sıcaklığı ve süresi bileşimin homojenliğini, yoğunluğunu ve tane büyüklüğünü optimize edecek şekilde seçilir.

Üçüncü adım sinterleme sıcaklığından soğutma sırasında, mikroyapı değişiminin gözlendiği adımdır. Potansiyel bariyerleri üçüncü adım sırasında tane sınırlarında oluşur, fakat asıl elektriksel özellikler dördüncü, adımda orta derecedeki sıcaklık aralığında yapılan yumuşatmayla ortaya çıkar. Bu ısı işlem özellikle yüksek voltaj uygulamalarında varistör üretiminde çok önemli bir yer tutar [Clarke, 1999].



Şekil 3.10. ZnO Varistör Üretimi İçin Akış Diyagramı [Levinson, 1987]

Kütle (Bulk) tipi varistörlerin üretiminde kullanılan farklı teknikler ve malzemeye olan etkileri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. ZnO Varistör Üretiminin Özeti

Proses	Maddeler ve Süreç	Etki
Hammaddeler (partikül boyu = 1 μ m).	İncepartiküller(<0.1 μ m)	Homojenlik
	İri partiküller(>50 μ m)	Tane büyümesi
Karıştırma (bilyalı değirmen)	Sol-jel	Homojenlik
	Üre	Homojenlik
	EDS	Homojenlik
	Buhar fazında oksitlenmiş ZnO	Homojenlik
Presleme (kalıp)	Soğuk izostatik presleme (CIP)	Homojenlik
	Şerit	Çok katmanlı
Sinterleme (havada)	Isıl işlem	Kararlılık
	Sıcak Presleme	Homojenlik
	Mikrodalga	Homojenlik
	Sıcak izostatik presleme (HIP)	Homojenlik

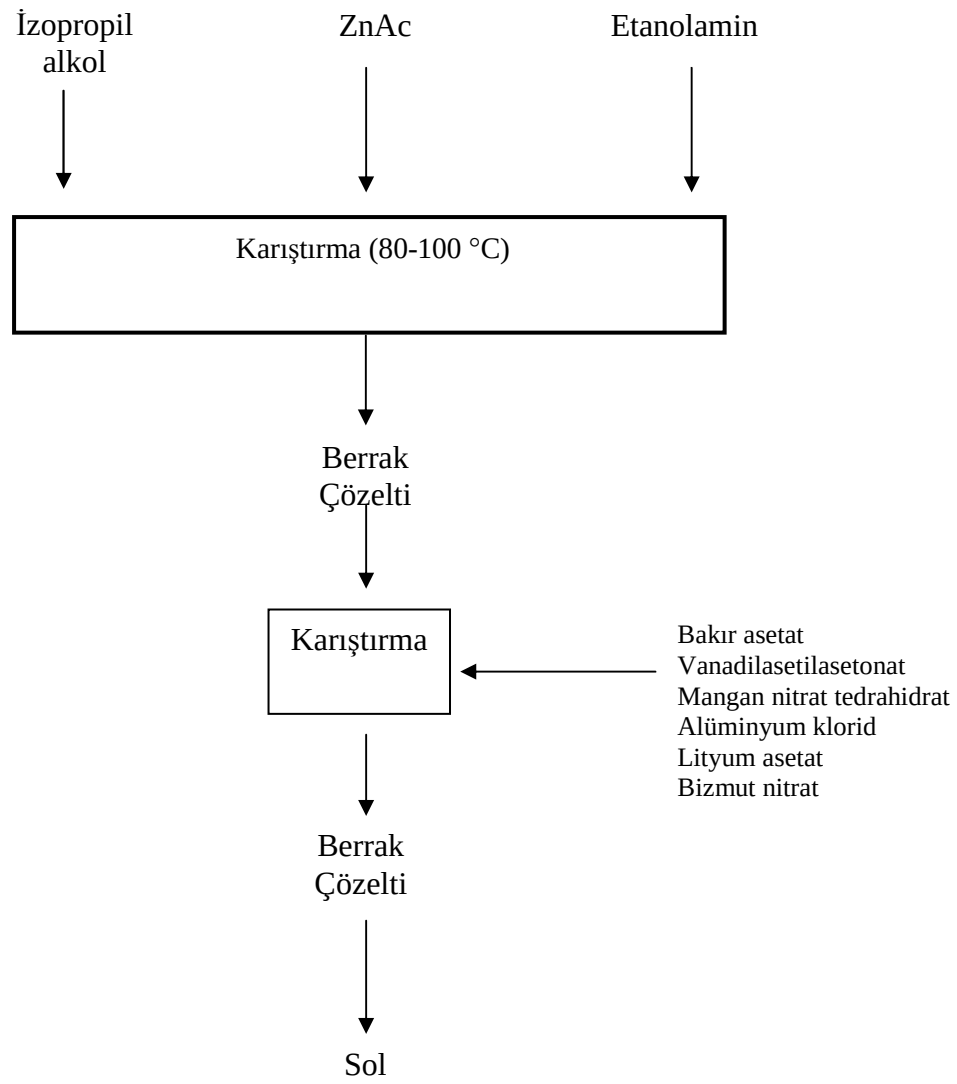
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

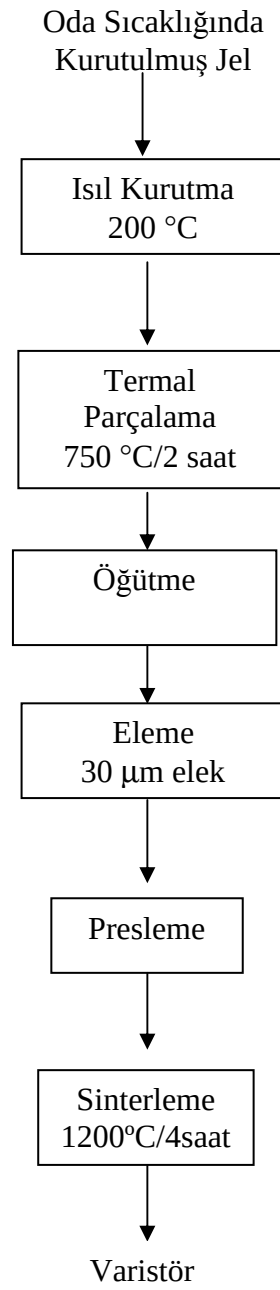
4.1.1. Jel Kurutma Yöntemi

20 ml izopropil alkol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) ve 10,05 ml etanolamin içerisine 22gr. ZnAc ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda 100°C ' de homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Hazırlanan homojen çözeltiler içerisine katkılandırma amacıyla CuAc $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CuH}_2\text{O}]$, mangan-nitrat-tetrahidrat $[\text{MnN}_2\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Vanadilasetilasetonat $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}]$, Alüminyum klorid $[\text{AlCl}_3]$, Lityum asetat $[\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, (Zn:Me, 0.95:0.05) Bizmut nitrat $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (Zn:Bi, 0.97:0.03) ilave edilir (Şekil 4.1). Manyetik karıştırıcıda katkılar homojen olacak şekilde çözünene kadar karıştırılır. Elde edilen sol daha sonra yüzey alanı geniş cam kaplara dökülür. Oda sıcaklığında jel haline gelmesi beklenir.

Cam kaplarda jelleşen numune etüvde 200°C 'de içerisinde kurutulur. Kurutulan numuneler tüp fırında $4^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 750°C 'ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta 2 saat tavllanır. Elde edilen tozlardan bir kısmı $30\ \mu\text{m}$ altı elekten geçirildikten sonra ball mill ile öğütme yapılır. Ball mill ile öğütmede kap hacminin $1/3$ 'ü bilya, $1/3$ 'ü toz ve etanol diğer $1/3$ 'te boş kalacak şekilde hazırlanır. $1\ \mu\text{m}$ ' lik tane boyutu elde edilene kadar öğütme işlemine devam edilir. Elde edilen toz granül haline getirildikten sonra preslenir. Diğer bir yolla havanda toz öğütülür. $30\ \mu\text{m}$ altı elekten geçirilir. $8\ \mu\text{m}$ ' luk tane boyutu elde edilir. Granül yapılarak elde edilen tozlar $74,75\ \text{MPa}$ basınçta preslenir. Elde edilen tüm peletler tüp fırında $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 1200°C ' ye çıkartılır ve bu sıcaklıkta 4 saat sinterlenir (Şekil 4.2).



Şekil 4.1. Jel Kurutma Yöntemiyle Çözelti Hazırlama



Şekil 4.2. Jel Kurutma Yöntemi ile Seramik Üretiminin Akış Şeması

4.1.2. Çözelti Çöktürme Yöntemi

88 gr. ZnAc 100ml saf su içerisine ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda 100 °C’de homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Çözeltinin P^H derecesinin aratarak çökmesi için içerisine 32 gr KOH ilave edilir ve bir süre beklenir. Çökelme meydana geldikten sonra filtrasyon ve yıkama işlemlerinden sonrası çökelti üzerindeki suyun uzaklaştırılması için 50°C etüvde kurutulur. Daha sonra toz 5°C/dk ile 300-500°C’de 24 saat kalsine edilir ve oksitlenmesi sağlanır. Oksitlenen toz granül haline getirilip 149,50 MPa preslenir. Elde edilen pelet 1200°C’de 4 saat sinterlenir ve yoğunluk ölçümü yapılır (Şekil 4.3).

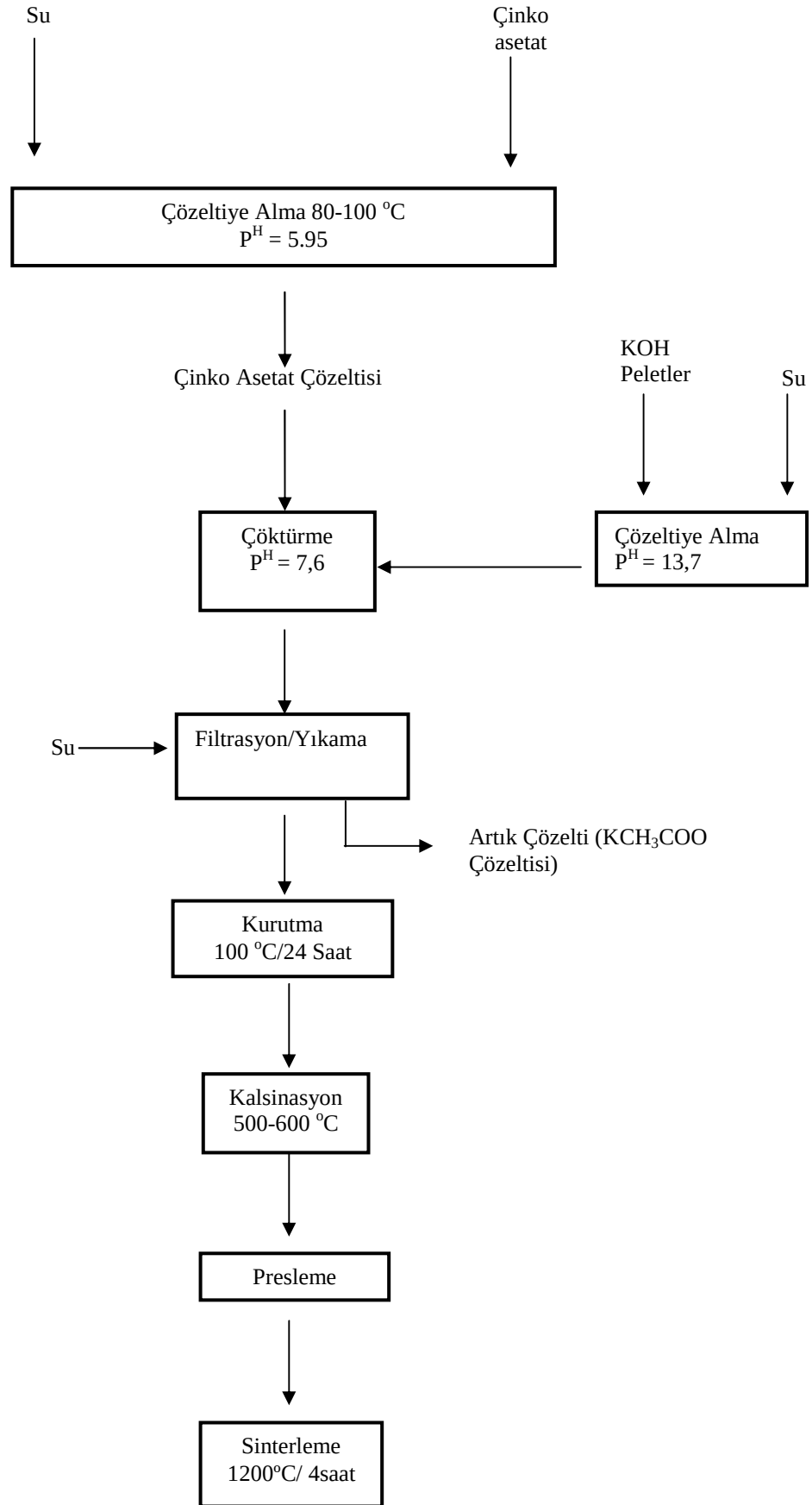
Üretilen katkılı ve katkısız numunelerin yüzde ağırlık ve yüzde mol miktarları Tablo 4.1’de verilmiştir. Üretilen bütün seramiklerin üretim şartları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Katkı Malzemelerinin Seramik İçindeki Molekül ve Ağırlık Yüzdeleri

Numune Kodu	% Mol Katkı Malzemesi	Başlangıçta Kullanılan Kimyasallar	% Ağırlık Katkı Malzemesi
A	Saf	–	–
B	Li ₂ O (% 2,5)	LiC ₂ H ₃ O ₂ .2H ₂ O	0.95
C	Al ₂ O ₃ (% 2,5)	AlCl ₃	3.05
D	V ₂ O ₅ (% 2,5)	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ V	5.25
E	CuO (% 5)	(CH ₃ COO) ₂ .CuH ₂ O	4,88
F	MnO (% 5)	MnN ₂ O ₆ .4H ₂ O	4,4
G	Li ₂ O (% 2,5)	LiC ₂ H ₃ O ₂ .2H ₂ O	0.95
H	Saf	–	–
K	Saf	–	–
L	Saf	–	–
M	Bi ₂ O ₃ (%1.5)	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	8

Tablo 4.2. Seramik Numunelerin Üretim Şartları

Numune Kodu	Katkı Malzemesi	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Toz Üretim Yöntemi
A	Saf	750	1200	Jel Kurutma
B	Li ₂ O	750	1200	Jel Kurutma
C	Al ₂ O ₃	750	1200	Jel Kurutma
D	V ₂ O ₅	750	1200	Jel Kurutma
E	CuO	750	1200	Jel Kurutma
F	MnO	750	1200	Jel Kurutma
G	Li ₂ O	750	1200	Jel Kurutma (Bilyalı Değirmen)
H	Saf	500	1200	Çözelti Çökeltme
K	Saf	400	1200	Çözelti Çökeltme
L	Saf	300	1200	Çözelti Çökeltme
M	Bi ₂ O ₃	750	1200	Jel Kurutma



Şekil 4.3. Çökelti yöntemiyle Seramik Üretiminin Akış Şeması

4.2. Sinterlenmiş Numuneler Üzerinde Yapılan Çalışmalar

4.2.1. Yoğunluk Ölçümleri

Yoğunluk ölçümleri arşimed prensibine göre yapılır. Arşimed prensibi bir kütle bir sıvı içine atıldığı zaman, sıvıdan dolayı olan malzemenin kütesindeki azalma, o kütlenin taşıdığı sıvının ağırlığına eşittir. Seramikler %100 yoğun malzemeler olmadıkları için içerisindeki açık poroziteler yoğunluk ölçümünde problem yaratabilir. Bu yüzden ölçüm öncesi seramikler saf suyun açık porozitelerini doldurması için 24 saat su içinde bırakılır. Bu metodta yoğunluk hesaplamalarında havada ve su içinde yapılan ağırlık ölçümleri arasındaki fark saf suyun öz ağırlığı 1 olduğu için seramiğin hacmine eşittir. Seramiğin yoğunluğu Eşitlik 4.6 ya göre hesaplanır.

$$\rho = m_h / (m_n - m_s) \quad (4.6)$$

m_h = Havadaki Ağırlık

m_n = Nemli Ağırlık

m_s = Sudaki Ağırlık

ρ = Yoğunluk

Katkılı seramiklerin teorik yoğunluğu (ρ_m) eşitlik 4.7 ile hesaplanır:

$$\rho = V_1\rho_1 + V_2\rho_2 + ... \quad (4.7)$$

V_i = Katkılı Seramiklerin Hacim Kesri

ρ_i = Katkılı Seramiklerin Yoğunluğu

4.2.2. SEM Numunelerinin Hazırlanması

Katkılı ve katkısız hazırlanmış numuneler sinterleme işleminden sonra SEM migrograflarından sağlıklı bir netice alınması için parlatma ve dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Parlatma işlemi; sırayla 500'lük zımparayla 20 dakika, 1200'lükle 30 dakika ve son olarakta 3 µm'luk elmas pastayla 45 dakika yapılır. Parlatılan numuneler, sinterleme sıcaklığının 150 °C altında 20 dakika (1050 °C) ısıtılmasına tabi tutularak dağlama yapılır. Dağlama işleminden sonra numuneler, SEM ile inceleme için hazır hale gelmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Jel Kurutma Yöntemi ile Elde Edilen Sonuçlar

5.1.1. Jel Kurutma Yöntemi ile Elde Edilen Katkılı ZnO Tozlarının Analizi

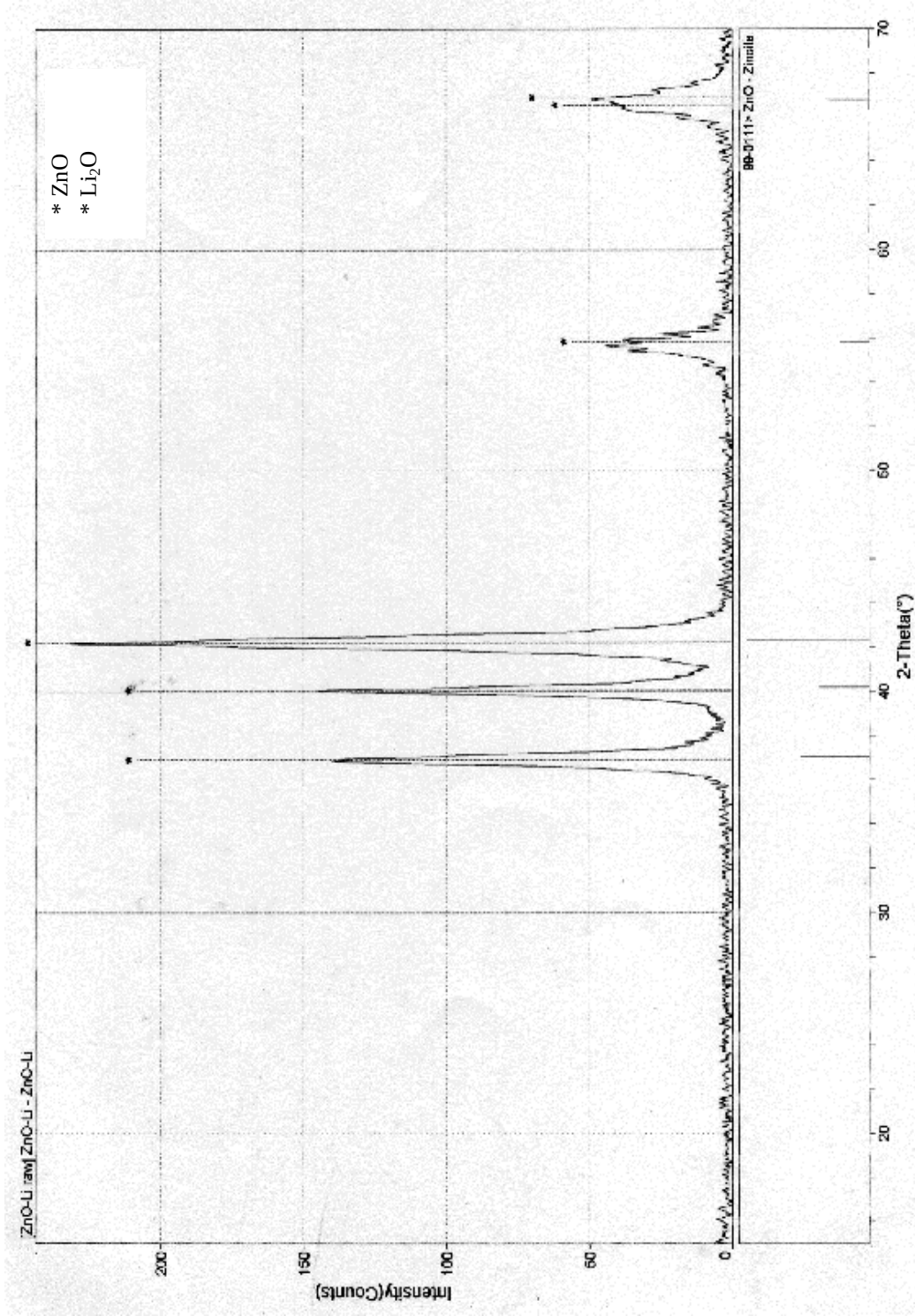
5.1.1.1. XRD Analizleri

Jel kurutma yöntemi ile elde edilen katkılı ZnO tozlarının Co-K α ışınması (20 KV-30 mA) ile elde edilen XRD grafikleri incelendiğinde Li₂O, CuO, MnO gibi ZnO içerisinde çözünebilen katkıların tek faz oluşturduğu (zincite-99-0111) görülmektedir. Şekil 5.1’de Li₂O katkılı tozdan elde edilen XRD grafikleri örnek olarak verilmektedir. Piklerin oldukça geniş olması bu tozun kristal boyutunun oldukça küçük olduğunu göstermektedir. Şekil 5.2’de Bi₂O₃ katkılı ZnO tozundan elde edilen grafiği ise 2 fazlıdır ve zincite yapısına ek olarak Bi₂O₃ fazının oluştuğunu göstermektedir. Bu ikinci fazın oluşumu Bi₂O₃’nin ZnO içindeki çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. ZnO-Bi₂O₃ sisteminin faz diyagramı incelendiğinde bu iki oksidin birbiri içindeki çözünürlüğünün çok düşük olduğu görülmekte ve yapılan XRD çalışması sonucunu desteklemektedir (Şekil 5.3). Aynı zamanda bu tozdan elde edilen piklerin çok dar olması kristal boyutunun Li₂O katkılı tozlara oranla daha büyük olduğunu göstermektedir.

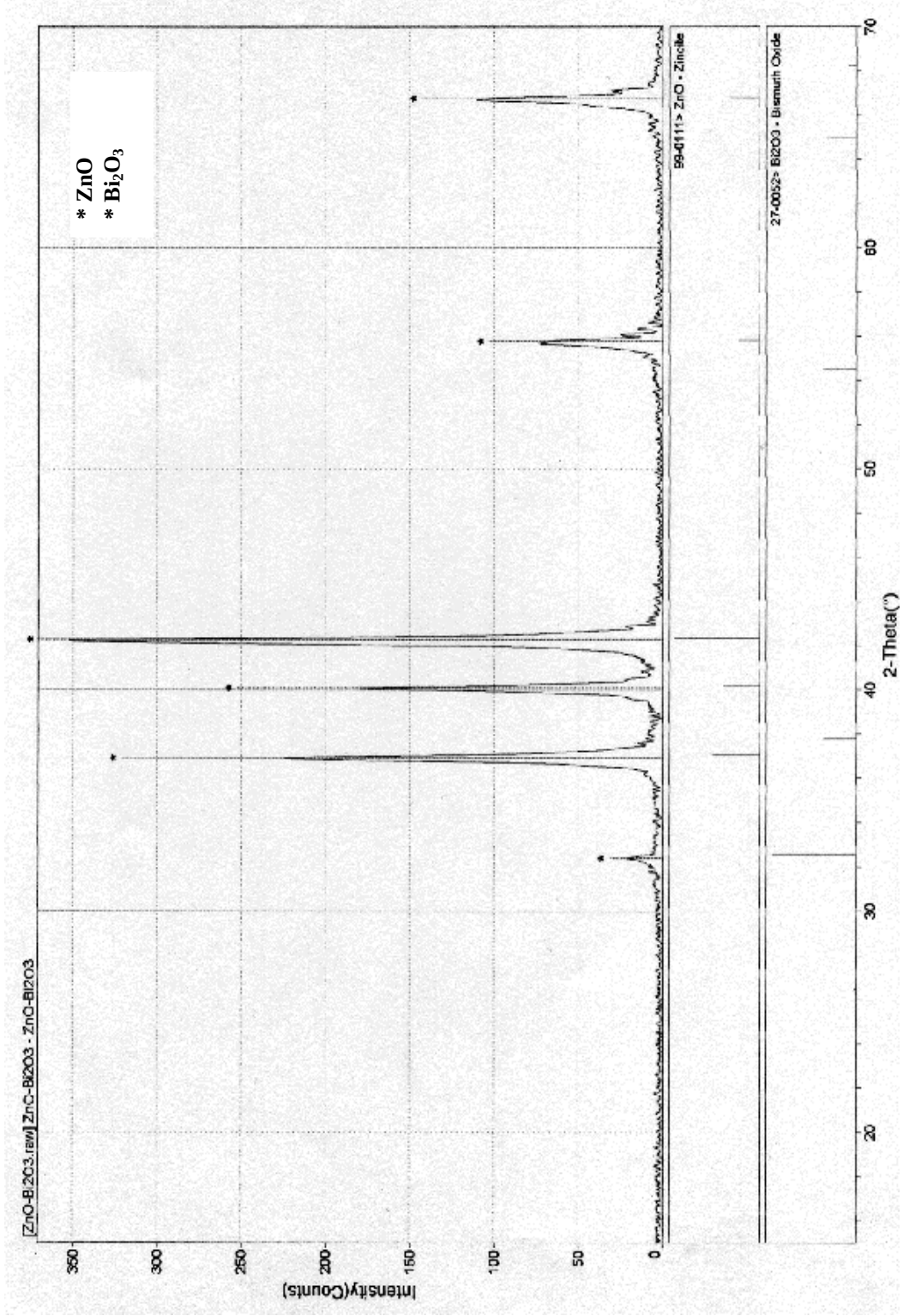
5.1.1.2. SEM Çalışması

V₂O₅, Li₂O, CuO, MnO₂ ve Bi₂O₃ katkılı tozlar SEM altında incelendiğinde kristal boyutunun katkı türünden önemli derecede etkilendiği görülmüştür (Şekil 5.4-5.8). Bi₂O₃ katkılı tozun ortalama kristal boyutunun 2 μ m civarında ve tanelerin şeklinin küresel olduğu görülmektedir (Şekil 5.4). Bu küreselleşmenin ZnO-Bi₂O₃ sisteminin faz diyagramının Bi₂O₃ zengin tarafında görülen (XRD analizi Bi₂O₃’in çökeldiğini göstermişti) düşük sıcaklıktaki ötektik faz dönüşümü sayesinde oluşmuş olması muhtemeldir.

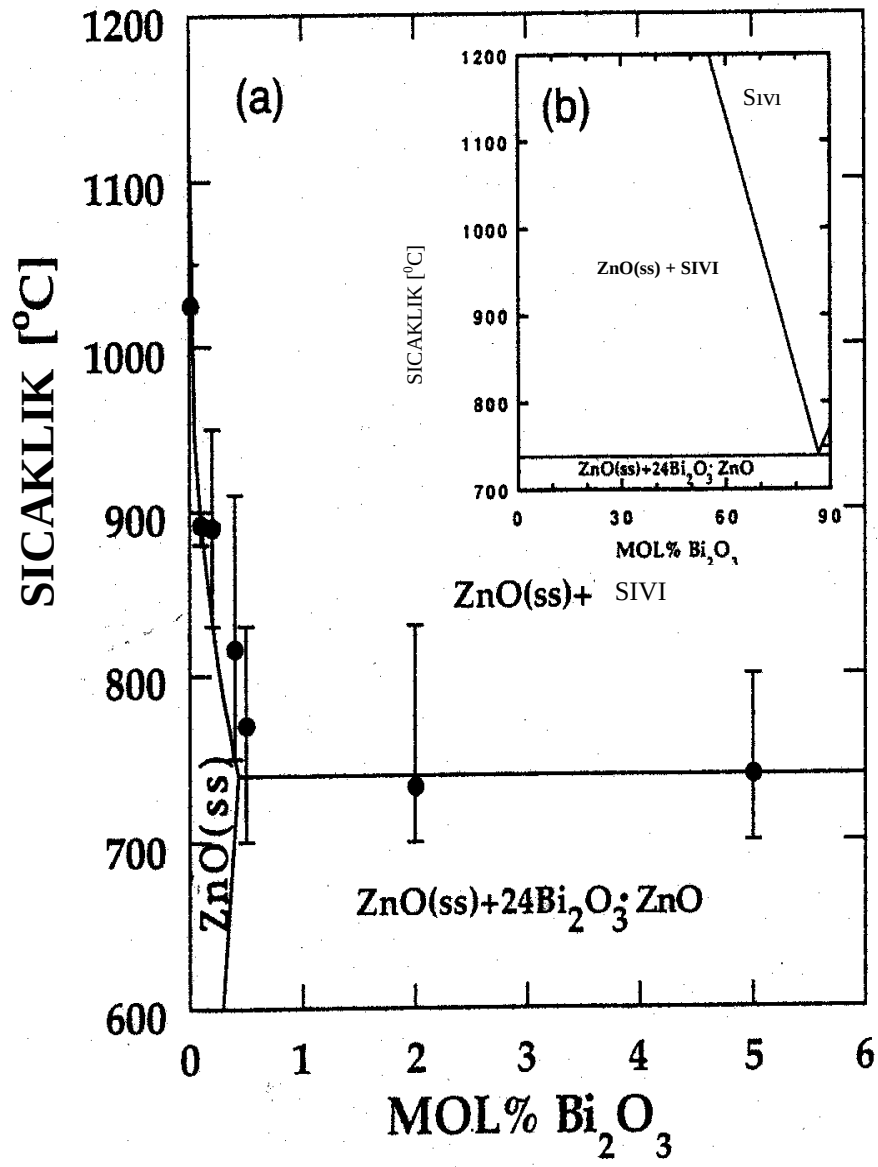
Li_2O katkılı tozlardan elde edilen SEM mikrografı kristal boyutunun $0.5\ \mu\text{m}$ dolayında olduğunu göstermektedir (Şekil 5.5). Bi_2O_3 ve Li_2O arasındaki bu kristal boyutu farkı XRD grafiklerindeki genişlik farkından daha önce tespit edilmişti. V_2O_5 katkılı tozun ortalama kristal boyutunda $0.5\ \mu\text{m}$ civarında olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.6). CuO katkısının V_2O_5 ve Li_2O katkısıyla karşılaştırıldığında kristal boyutunu arttırdığı ve tozun ortalama kristal boyutunun $1\ \mu\text{m}$ civarında olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.7). En küçük kristal boyutunun MnO katkılı tozlarda olduğu gözlenmiştir. Bu tozlardaki ortalama kristal boyutu $0.3\ \mu\text{m}$ dolaylarındadır (Şekil 5.8).



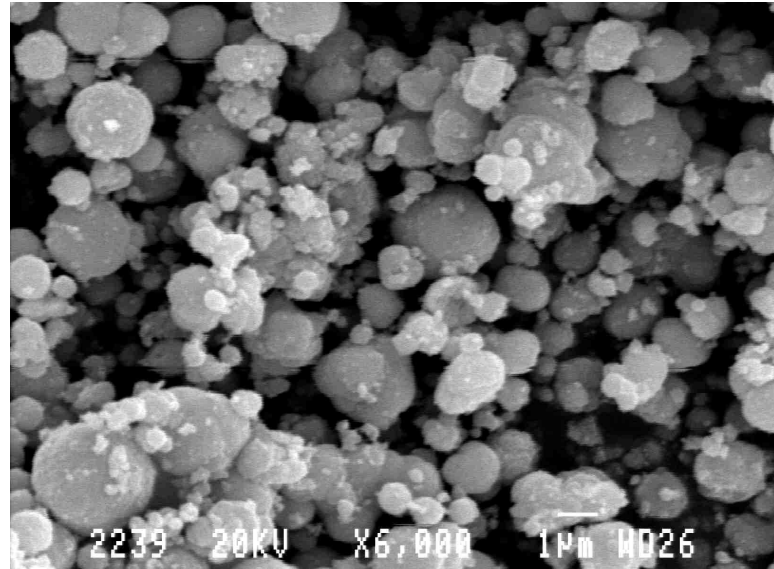
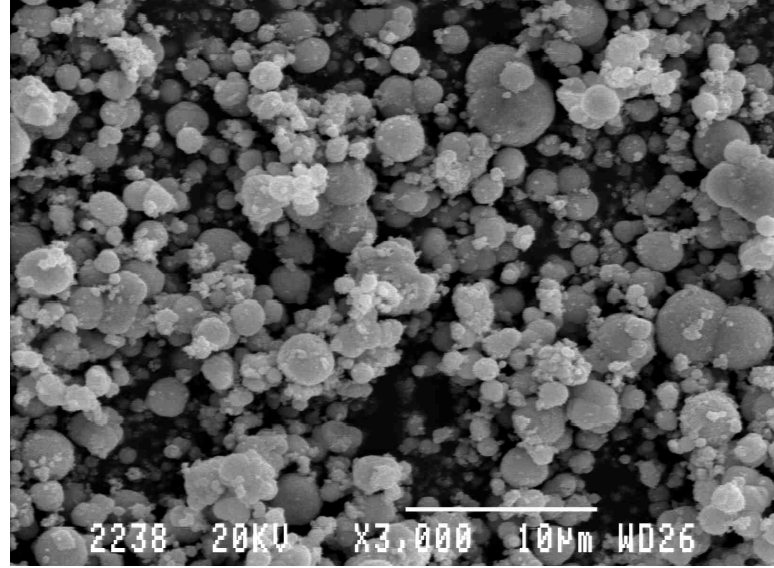
Şekil 5.1. Li₂O Katkılı ZnO Toz Numunesinin XRD Grafiği



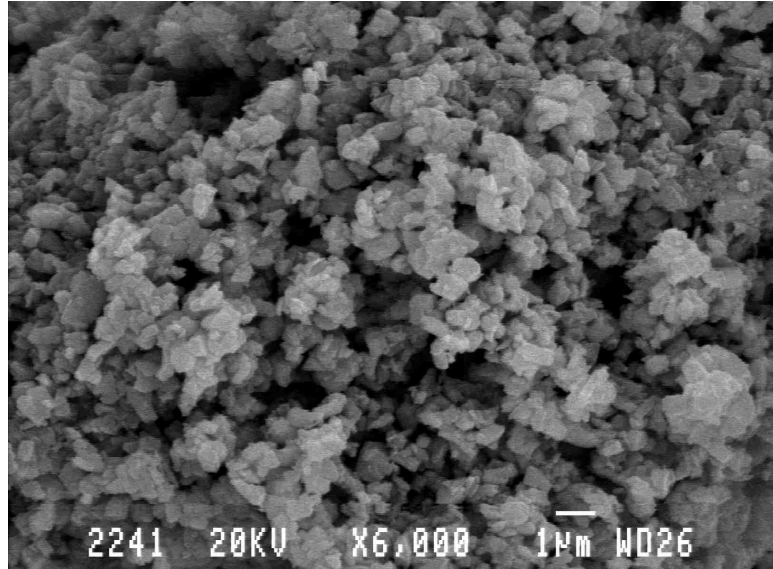
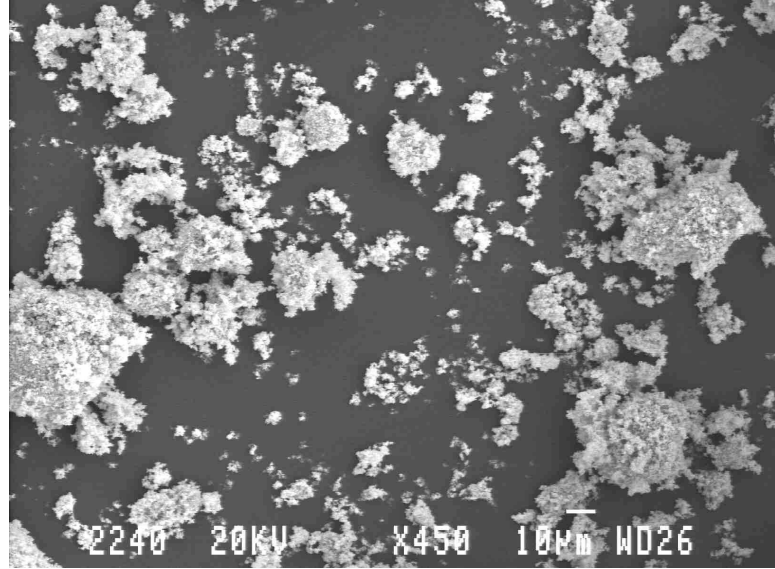
Şekil 5.2. Bi₂O₃ Katkılı ZnO Toz Numunesinin XRD Grafiği



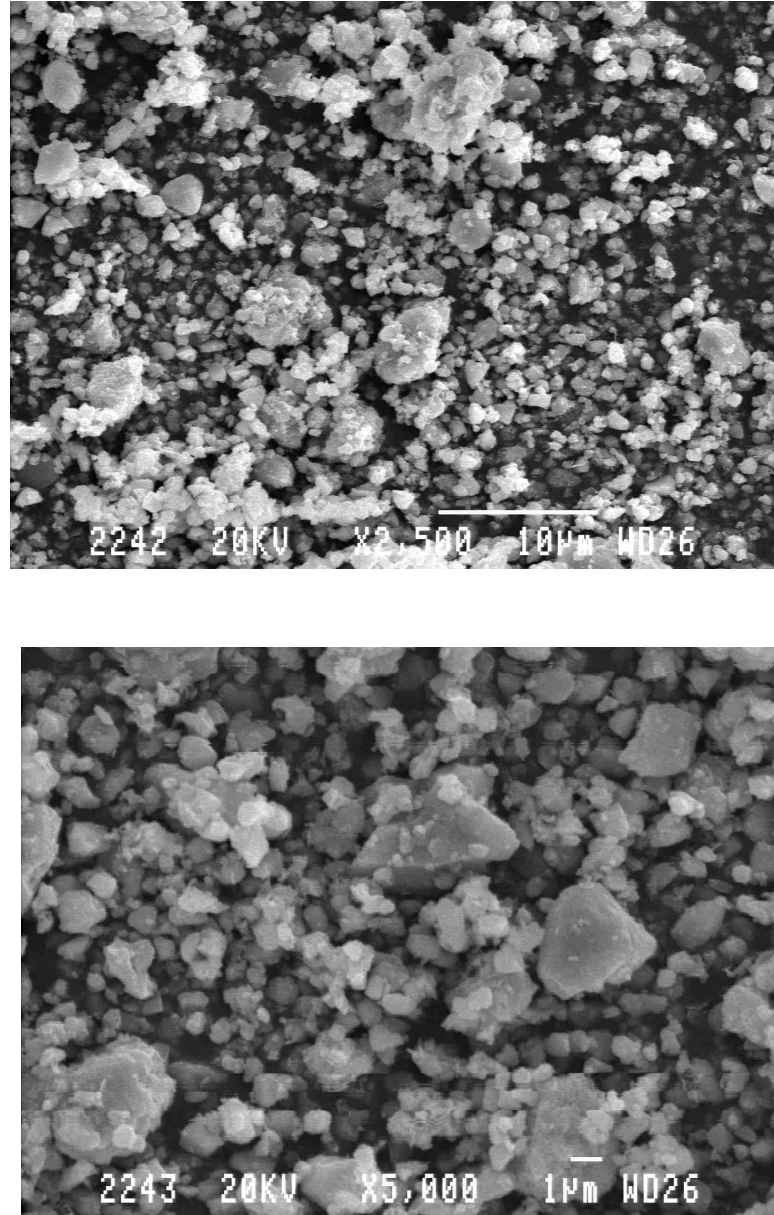
Şekil 5.3. ZnO - Bi_2O_3 Faz Diyagramı



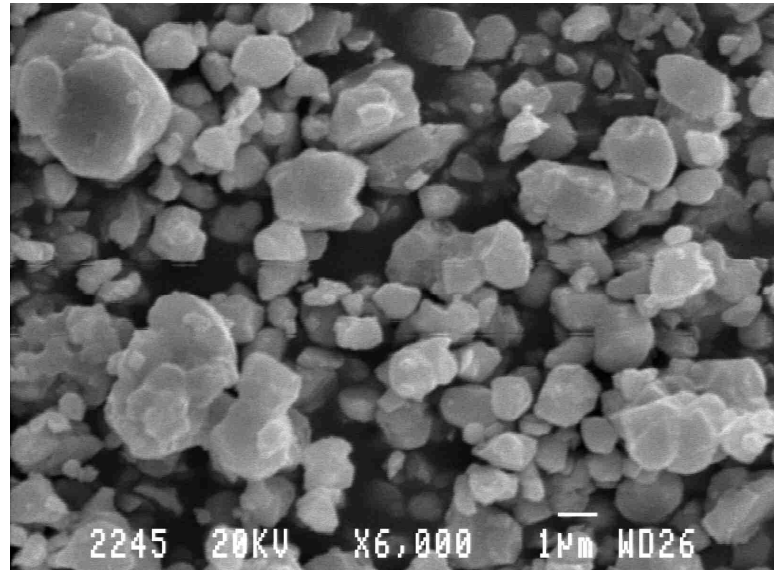
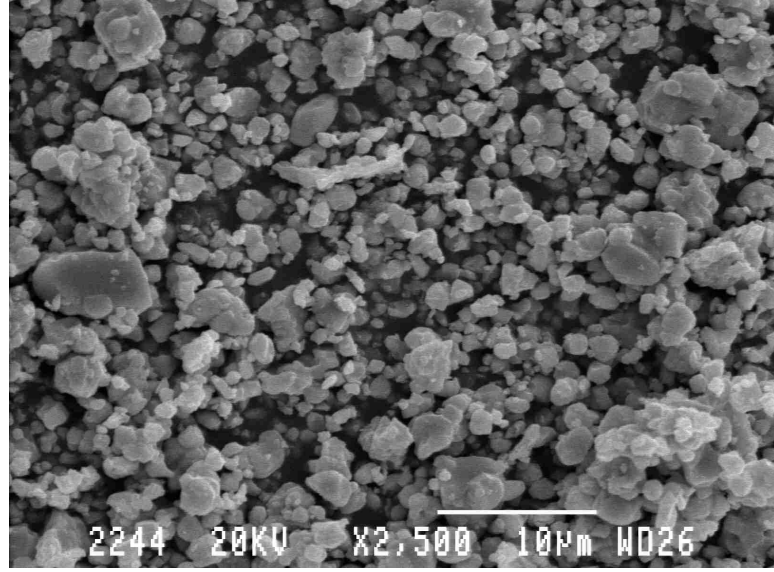
Şekil 5.4. Bi_2O_3 Katkılı Toz Numunesinin SEM Migrografı a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



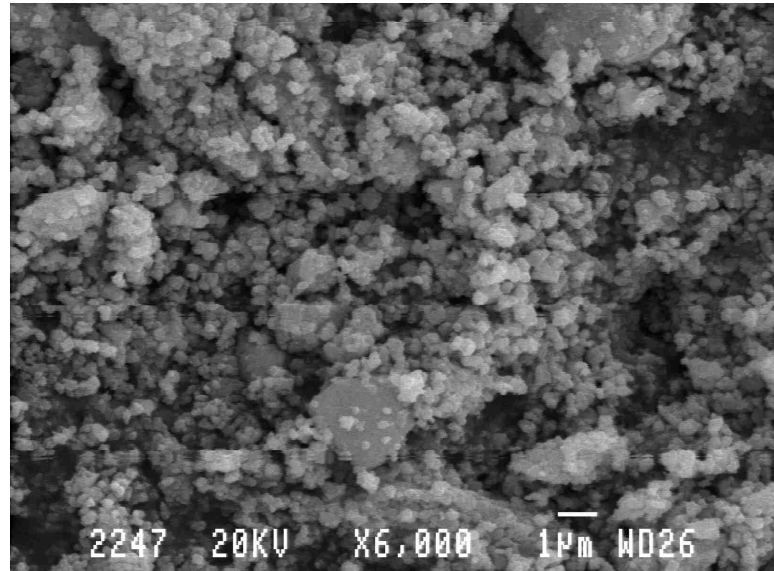
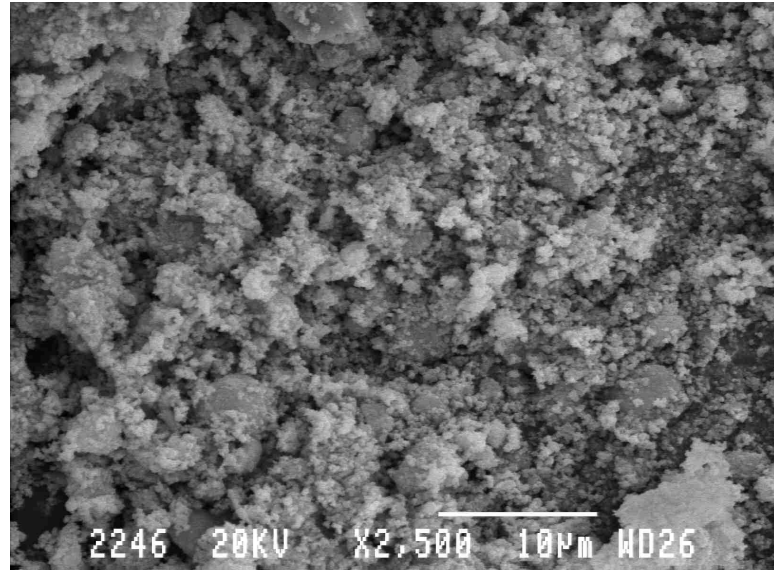
Şekil 5.5. Li_2O Katkılı Toz Numunesinin SEM Migrografı a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



Şekil 5.6. V_2O_5 Katkılı Toz Numunesinin SEM Migrografı a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



Şekil 5.7. CuO Katkılı Toz Numunesinin SEM Migrografı a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



Şekil 5.8. MnO Katkılı Toz Numunesinin SEM Migrografı a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme

5.1.2. Jel Kurutma Yöntemiyle Elde Edilmiş Seramiklerin Sonuçları

5.1.2.1. Yoğunluk Analizleri

Üretilen seramiklerin yoğunluk ölçümleri yapıp üretim şartları ve katkı malzemesi türünün yoğunluk üzerinde etkileri karşılaştırıldığında Tablo.5.1'deki sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçları yorumladığımızda en yoğun seramiklerin MnO katkısı ile ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,955$) elde edildiği gözlemlenmiştir. Saf seramiklerle karşılaştırıldığında ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,695$) Al_2O_3 hariç bütün oksit katkılarının sinterlemeyi hızlandırarak yoğunlaşmaya olumlu etki ettiği gözlemlenmiştir. Kullanılan katkı elementlerinin yoğunluğa etki mekanizmaları mikro yapıların SEM mikrograflarının incelenmesi sırasında tartışılacaktır.

Parçacık boyutu sinterleme hızını etkileyen çok önemli faktörlerden biridir. Jel kurutma yönteminde havanda inceltme ile 30 μm altı elenen tozun ortalama parçacık boyutu 8 μm civarında olduğu tane boyut analiz cihazından alınan sonuçlar göstermiştir (Şekil 5.9). Seramik yapımında kullanılmak üzere parçacık boyutu oldukça büyük olan bu toz saf seramiklerde sinterleme hızını çok düşük tuttuğu için bu seramiklerde yoğunlukta düşük olmaktadır. Li_2O katkılı değirmen kullanılmadan üretilen seramiklerde yoğunluğun oldukça düşük ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,804$) olduğu gözlenmiştir. Aynı kimyasal kompozisyona sahip toz bilyalı değirmen kullanılarak ortalama tane boyutu 1 μm civarına indirildiğinde sinterleme hızı yüzey alanının artması ve buna bağlı olarak yüzey difüzyonunun dominant hale gelmesi ($D_{yüzey} \gg D_{bulk}$) sonucu sinterleme hızı artarak teorik yoğunluğa yakın seramikler elde edilmiştir ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,998$).

5.1.2.2. SEM Çalışması

SEM analizlerini tam olarak yapabilmek için birçok seramik numunesinden tane boyutunu ölçmek için bir yüksek büyütme mikroskopu, genel gözeneklilik oranını görmek içinde bir düşük büyütme mikroskopu kullanılmıştır. Katkı elementlerinin sinterlemeye olan etkisi bu elementlerin matris çözündükleri takdirde

yapıda oluşturdıkları hatalara bağlıdır. Matris içinde çözünmeyen katkılar ya matris fazıyla yeni bir faz oluşturarak yada (genellikle tane sınırlarında) yalnız başına çökelme yaparak sinterleme hızını etkilerler. Çözünen katkılarının difüzyon katsayısına (dolayısıyla sinterleme hızına) etkisi genellikle yapısal boşlukların (vacancy) konsantrasyonlarını değiştirme yoluyla olurken, ikinci bir faz oluşturan katkılarının oluşturduğu yeni fazın erime sıcaklıkları çok etkilidir. Bu sıcaklık sinterleme sıcaklığından düşük ise ikinci faz sinterleme sırasında eriyerek sıvı faz yoluyla hızlı difüzyona sebep olurlar ve bu yüzden sinterleme hızını artırarak yoğunlaşmaya olumlu etkide bulunabilirler. Bütün seramik numunelerinden alınan SEM mikrografları yoğunluk ölçümlerini desteklemektedir.

A (saf) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,695$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin başlangıç aşamasında olduğunu toz parçalarının hala görünür olması ve yüksek porozite oranından açıkça görülmektedir (Şekil 5.10). Ortalama tane boyutunu sağlıklı bir biçimde ölçmek parçacıkların hala görünür olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

B (Li_2O katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,804$) alınan SEM mikrografları incelendiğinde sinterlemenin daha ileri seviyede olmasına ve toz parçalarının artık seçilebilir olmamasına rağmen kristaller arasında yüksek yoğunluklu ve mikro boyuttaki porozitenin, yoğunluğun düşük çıkmasına yol açtığı gözlenmiştir (Şekil 5.11). Ortalama tane boyutu 3 μm civarındadır. Genellikle elektriksel ve fotoluminesans özellikleri optimize etmek için kullanılan Li_2O katkısının [Haret, 1998] sinterleme üzerine etkisi oldukça sınırlı kalmaktadır.

C (Al_2O_3 katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,628$) alınan SEM mikrografları, sinterlemenin hemen hemen hiç ilerlememiş olduğunu yalnızca toz parçalarının yüzeyden yapışmış olduğunu ve bu parçalar arasında herhangi bir sinterleme sonrası ortak tane oluşumu olmadığını göstermektedir (Şekil 5.12). Çok yüksek erime sıcaklığına sahip olan Al_2O_3 fazının oluşmasının (erime sıcaklığı 2045 °C) sinterleme hızını düşürdüğü sanılmaktadır. [Maksuoka, 1971]'de yayınladığı çalışmasında Al katkısını tane büyümesini sınırlayan elementler içerisinde listelemesi bu tahmini desteklemektedir. Al_2O_3 katkısı genellikle ZnO ince film uygulamalarında elektriksel ve optik özellikleri iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [Kelly, 2002].

D (V_2O_5 katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,845$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin ileri seviyede olmasına rağmen arada sinterleme sonucu oluşmuş taneler arasında hala porozitenin kaldığını göstermiştir. ZnO taneleri arasında anizotropik ikinci bir faz olduğu görülmüştür. Daha önceden [Hng, 2002] tarafından da tespit edilen bu faz ZnO- V_2O_5 faz diyagramına dayanılarak 890 °C sıcaklıktaki ötektik reaksiyon sonucu oluşmuş $Zn_3(VO_4)$ fazı olarak karakterize edilmiştir. Çinko oksit tane sınırlarının pürüzsüz olması sinterleme sırasında bu fazın sıvı hale geçerek sıvı faz yardımlı difüzyon yoluyla ($D_{sıvı} \gg D_{katı}$) sinterleşmenin ilerlemesine yardımcı olduğu sanılmaktadır. Ortalama tane boyutunun 40µm civarında olduğu ölçülmüştür (Şekil 5.13).

E (CuO katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,857$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin ileri seviyede olduğu ve ortalama tane boyutunun 40µm olduğu gözlemlenmiştir. Tanelerin şeklinin dengeli şekil olan altıgene yakın olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.14).

F (MnO katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,950$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin hemen hemen tamamlanmış olduğunu ve tane boyutunun bakır katkısında olduğu kadar büyük olmamasına rağmen oldukça büyük (10µm) olduğunu göstermiştir (Şekil 5.15). MnO katkısının ZnO seramiklerde tane boyutunun büyümesine sebep olduğu ve sinterleme sonrası yavaş soğutmayla varistör etkisi yarattığı bilinmektedir [Han, 2001].

G (Li_2O katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,998$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin tamamlandığı görülmektedir. Tane boyutu oldukça büyük olan (10 µm) bu seramikte tane sınırlarında çökelmiş herhangi bir faz görülmemektedir. Araya serpiştirilmiş görünen çubuk şeklindeki tanelerin parlatma sırasında kirlenmenin sonucu olduğu sanılmaktadır. (Şekil 5.16). B numunesi ile aynı tozdan üretilmiş olan bu numenin yoğunluğunun diğerine oranla çok daha yüksek olması tozun toplu değirmenle öğütmeye tabi tutulup aglomere olmuş kristallerin parçacık boyutunun küçültülmesiyle (1 µm) tozun yüzey alanının artmış olmasıdır.

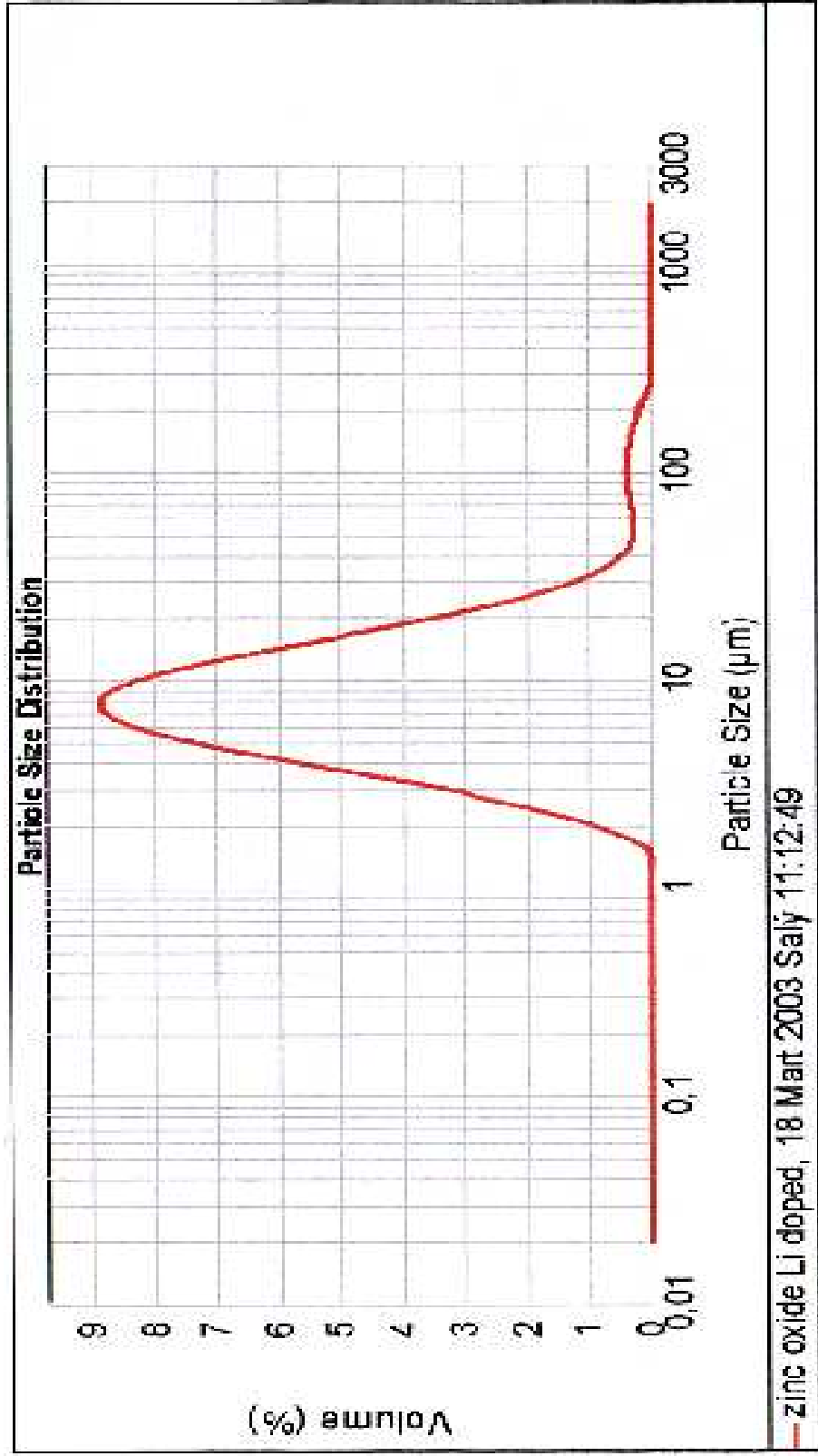
M (Bi_2O_3 katkılı) numunesinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,920$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin ileri düzeyde olduğu ve tane boyutunun 40µm olduğunu göstermektedir (Şekil 5.17). ZnO- Bi_2O_3 sisteminin faz diyagramı incelendiğinde

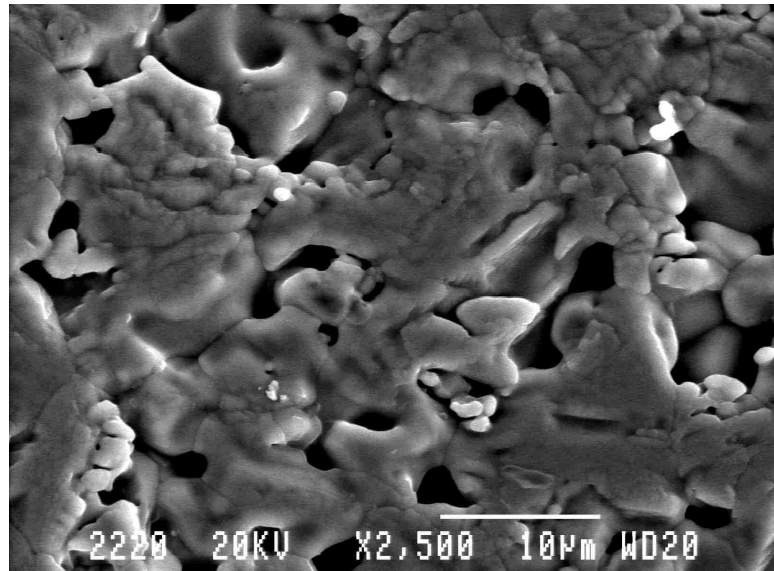
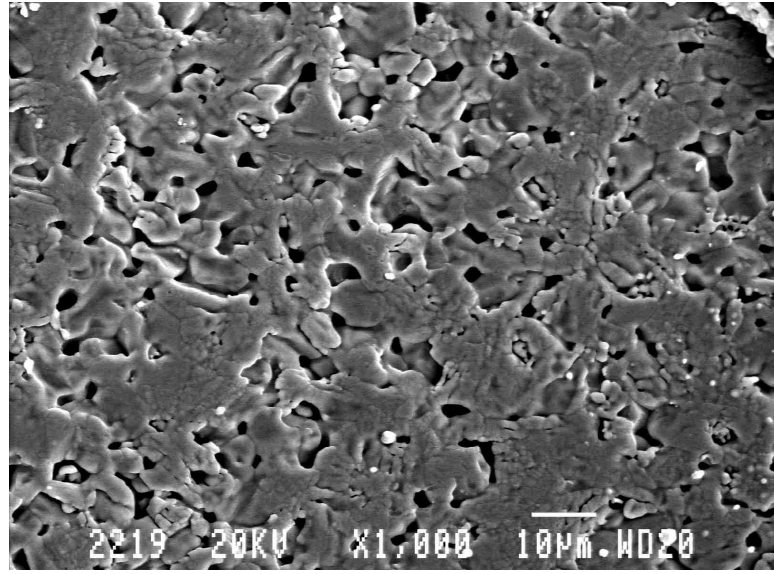
Bi_2O_3 e zengin tarafta 740 °C sıcaklıkta bir ötektik reaksiyon olduğu görülmektedir (Şekil 5.3). Sinterleme sırasında bu reaksiyon sıcaklığı aŐıldıėı için sıvı faz oluşmuş ve difüzyonu hızlandırarak yoğunluğun artmasına sebep olmuştur.

Tablo 5.1. Üretim Şartları ve Katkı Malzemesi Türünün Yoğunluk Üzerine Etkisi

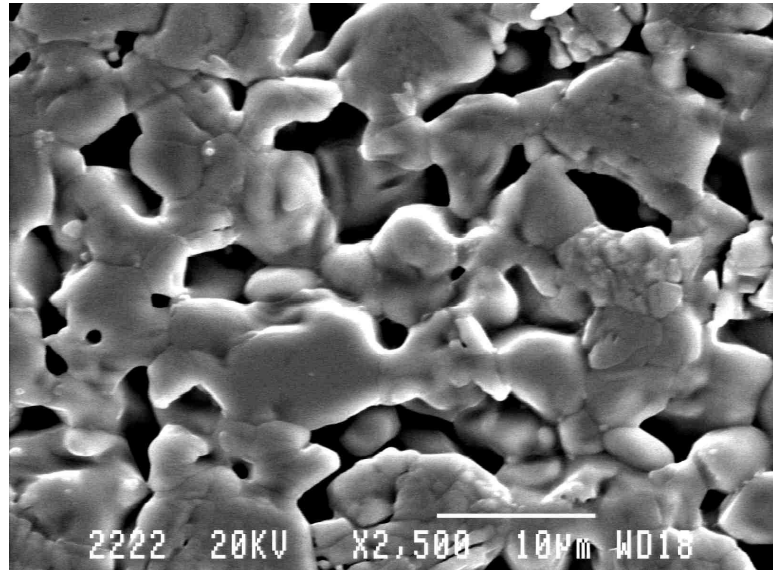
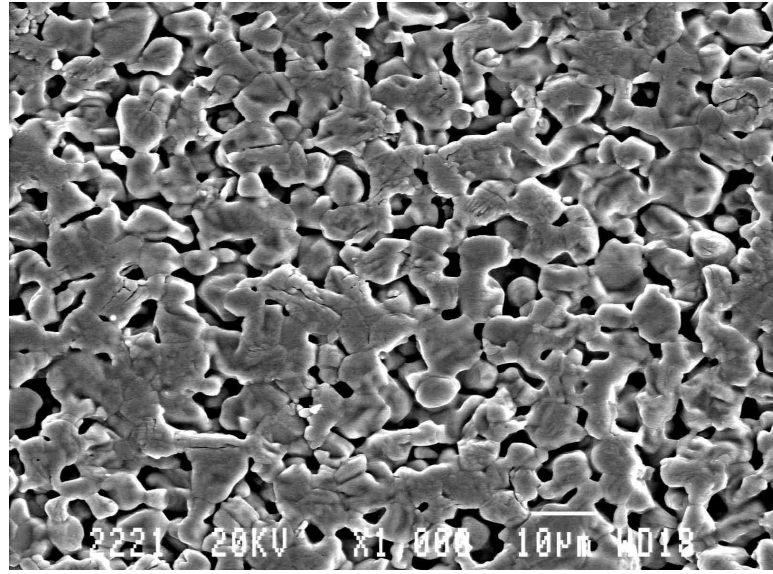
Nümunne Kodu	Katkı Malzemeleri	% Ağırlık Katkı Malzemesi	% Hacim	Katkı Malzemelerinin Teorik Yoğunluğu (g/cm ³)	Katkılı Seramiklerin Teorik Yoğunluğu (g/cm ³)	Deneysel Yoğunluk (g/cm ³)	Göreceli Yoğunluk (ρ_{ex} / ρ_{th})
A	Saf	-	-	5.62	5.62	3.91	0.695
B	Li ₂ O	0.95	2.6	2.01	5.52	4.44	0.804
C	Al ₂ O ₃	3.05	4.2	3.97	5.54	3.48	0.628
D	V ₂ O ₅	5.25	8.5	3.36	5.42	4.58	0.845
E	CuO	4.88	4.6	6	5.63	4.83	0.857
F	MnO	4.4	4.5	5.45	5.61	5.33	0.950
G	Li ₂ O	0.95	2.6	2.01	5.52	5.51	0.998
H	Saf	-	-	5.62	5.62	5.13	0.912
K	Saf	-	-	5.62	5.62	5.11	0.909
L	Saf	-	-	5.62	5.62	5.04	0.896
M	Bi ₂ O ₃	8	4.6	8.9	5.76	5.3	0.920

Şekil 5.9 Eleme Sonrası Elde Edilen Tozların Parçacık Boyut Analiz Sonucu

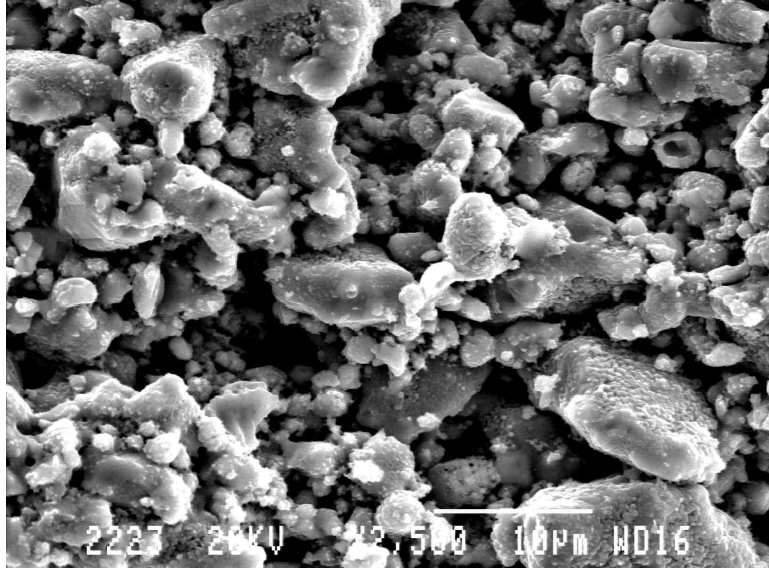




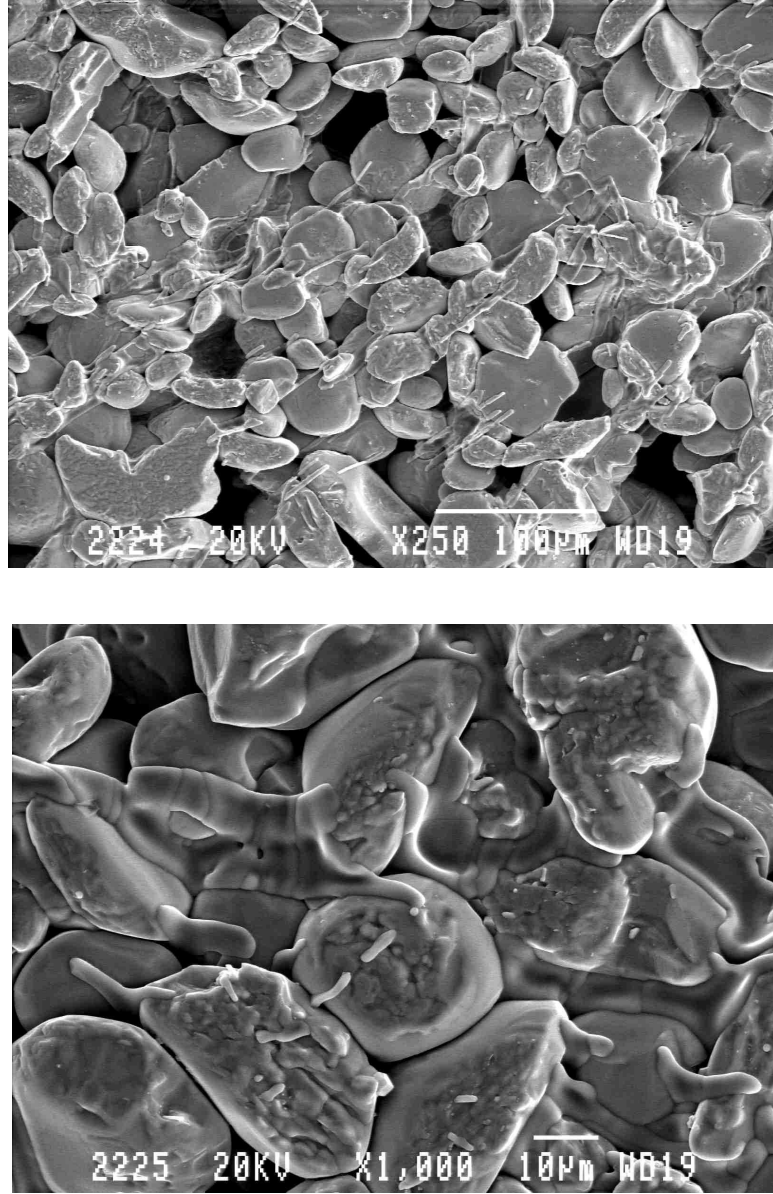
Şekil 5.10. A (Saf) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme
b) Düşük Büyütme



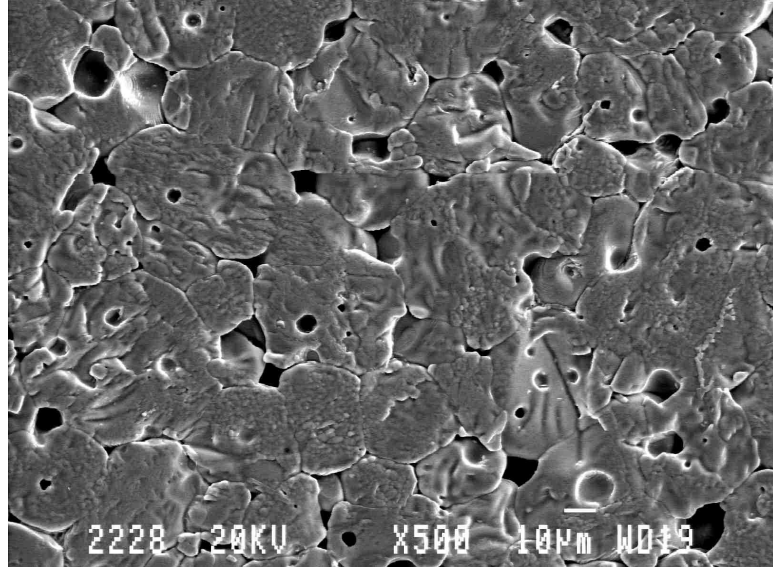
Şekil 5.11. B (Li_2O Katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



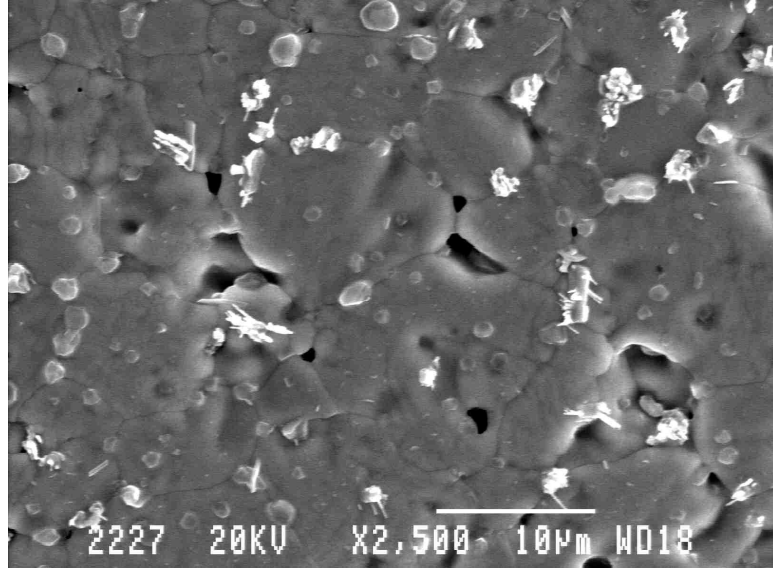
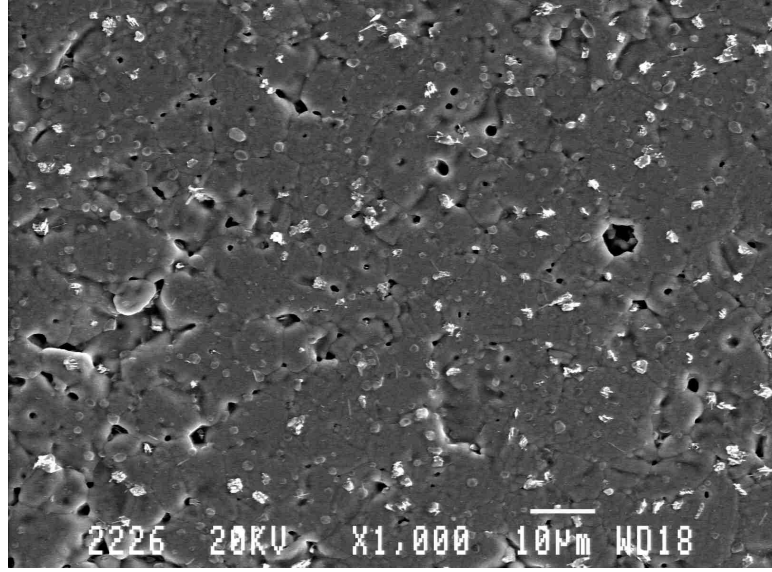
Şekil 5.12. C (Al₂O₃) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme



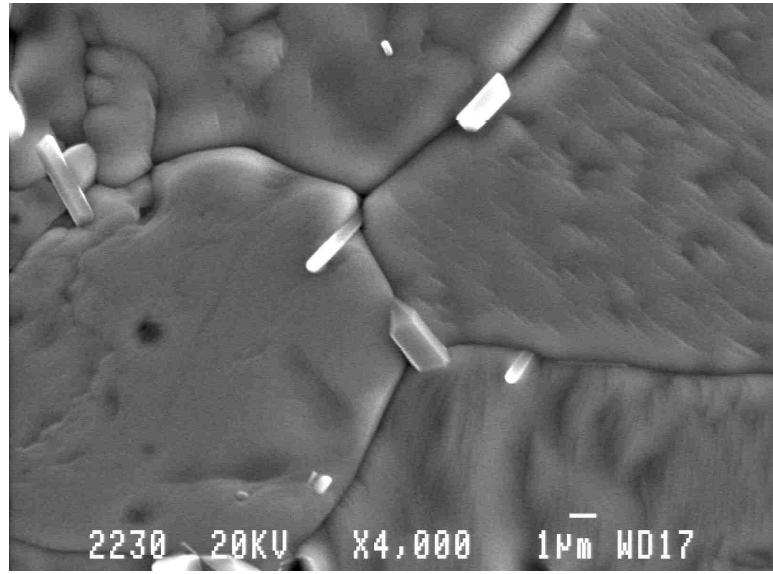
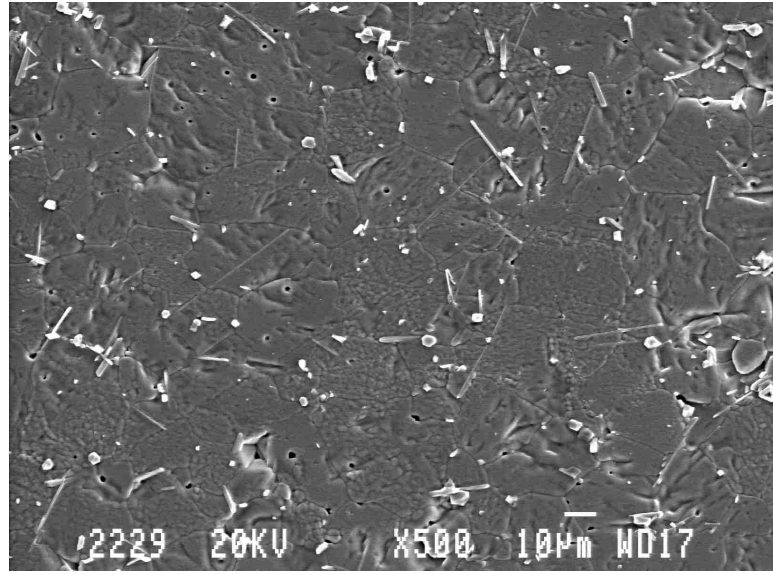
Şekil 5.13. D (V_2O_5 Katkılı) Numunesinin SEM Mirografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



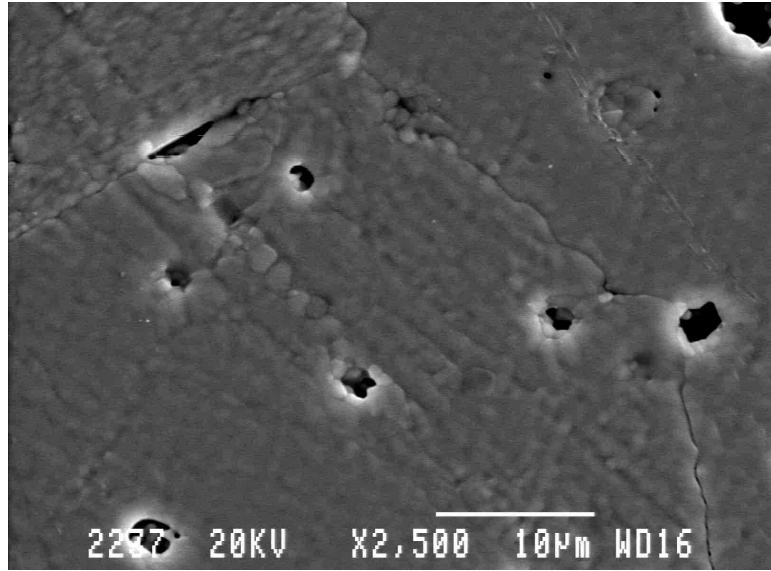
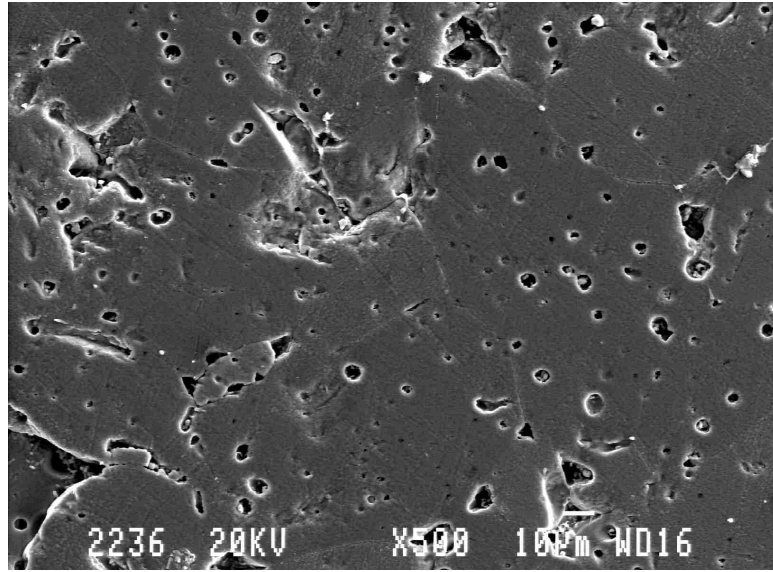
Şekil 5.14. E (CuO Katkılı) Numunesinin SEM Mirografları a) Düşük Büyütme



Şekil 5.15. F (MnO Katkılı) Numunesinin SEM Migrorafları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



Şekil 5.16. G (Li_2O katkılı) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



Şekil 5.17. M (Bi_2O_3 Katkılı) Numunesinin SEM Mirografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme

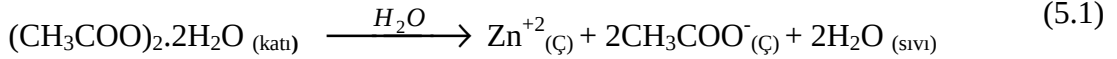
5.2. Çökeltme Yöntemiyle Elde Edilen Seramiklerin Sonuçları

5.2.1 Çözeltinin Titrasyon Analizi

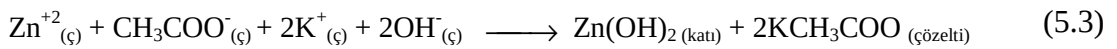
Eşitlik 5.2’de gösterilen reaksiyona göre hazırlanan 6 M’lik sulu KOH çözeltisinin, 88 gr çinko asetat içeren solun içine eklenmesiyle yapılan titrasyon deneyinde, P^H değerinin 100 ml KOH çözeltisi eklenmesinden sonra hızlı çıkışı çinko asetatın tamamen çökeltilmesi için gereken KOH miktarına ulaşıldığını göstermektedir (Şekil 5.18). 100 ml KOH çözeltisi 33.6 gr KOH içermektedir. Eşitlik 5.3’ü kullanarak yapılan hesaplamalar 88 gr çinko asetatı tamamen çöktürmek için 33.75 gr KOH gereksinimi olduğunu göstermektedir. Bu iki değer birbirine çok yakın olması çökeltme reaksiyonunun Eşitlik 5.3’te gösterildiği gibi olduğunu kanıtlamaktadır.

5.2.1.1. Çöktürme Reaksiyonları

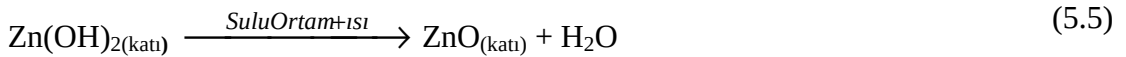
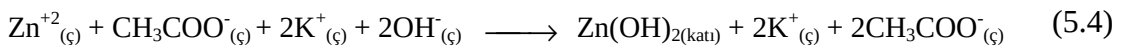
Çözeltiliye Alma



Çöktürme



Yada;



5.2.2. Yoğunluk Analizleri

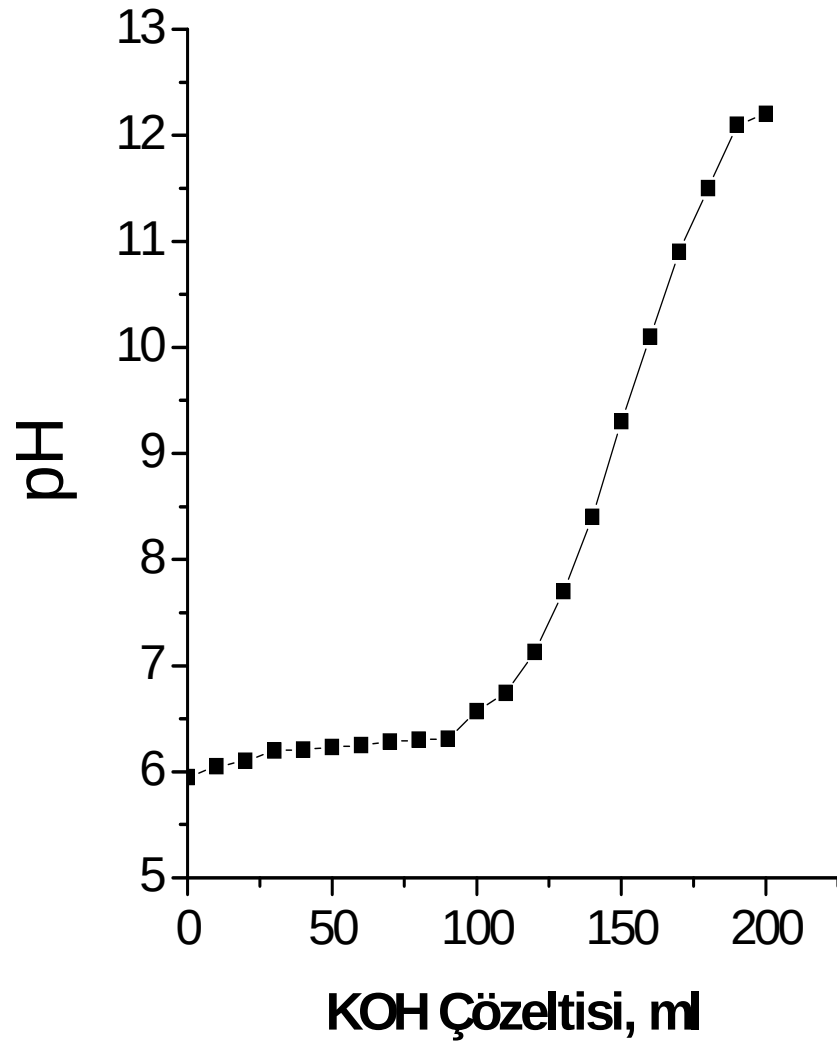
Çökeltme yöntemi ile elde edilen tozdan elde edilen saf seramiklerin yoğunlukları, jel kurutma yöntemi ile elde edilen saf seramiklere oranla çok daha yüksektir. Bunun sebebinin çökeltme yöntemiyle elde edilen seramiklerin başlangıç tozunun çinko asetat yerine çinko hidroksit olması sebebiyle bu tozun daha düşük sıcaklarda kalsine edilebilmesidir. Düşük sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon sırasındaki aglomerasyonun daha düşük olması hem kristal hem de parçacık boyutunun artmasını engellemektedir. Bu yolla üretilen seramiklerin aynı kimyasal bileşime sahip A numunesiyle karşılaştırıldığında çok daha yüksek yoğunlukta olması bu yöntemle elde edilen tozun parça ve kristal boyutunun çok düşük olması sebebiyle difüzyonun hızlı olmasıdır. Kalsinasyon sıcaklığının 300-500 °C derece arasında değiştirilmesi yoğunluk üzerinde önemli bir değişim yaratmadığı gözlenmiştir.

5.2.3. SEM Çalışması

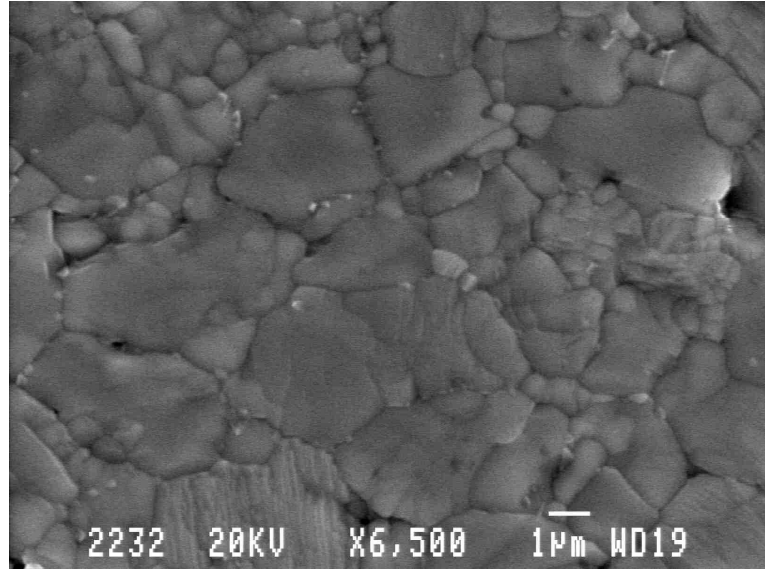
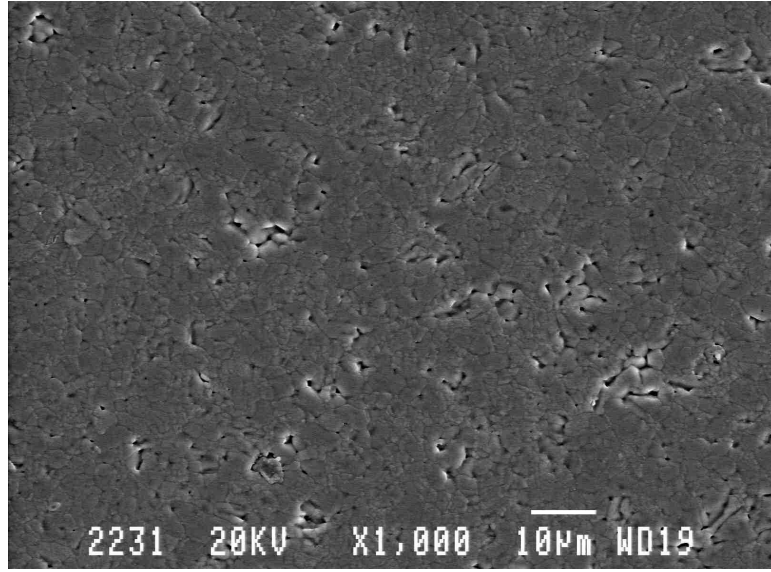
H ve L (saf) numunelerinden ($\rho_{ex}/\rho_{th}=0,912-0,896$) alınan SEM mikrografları sinterlemenin ileri düzeyde olduğunu göstermektedir. Ölçülen tane boyutu sinterlemenin ileri düzeyde olduğu diğer seramiklere oranla daha küçüktür (4 μm) (Şekil 5.19-5.20).

5.3. Öneriler

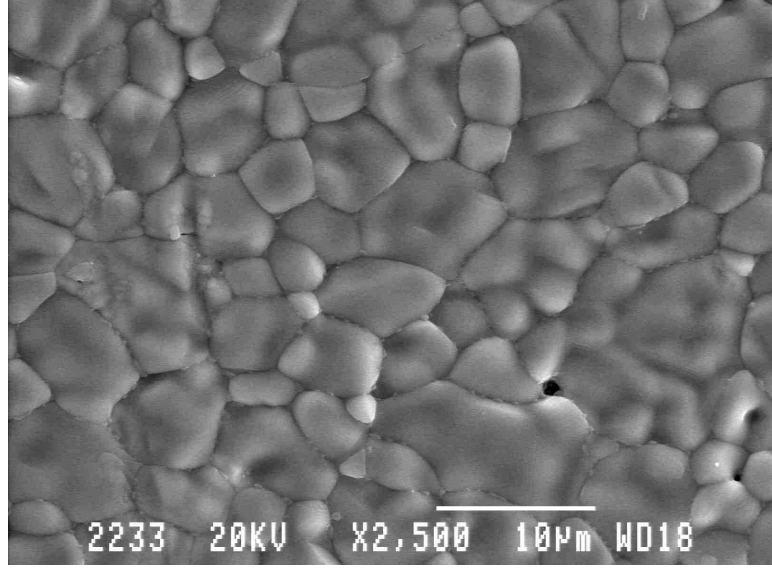
Bu çalışmanın ileride yeni öğrenciler tarafından devam ettirilmesi istendiğinde çökeltme metoduyla katkılı tozların üretilmesi ve katkı elementlerinin yoğunluk ve mikroyapıya etkilerinin araştırılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca basınç altında ZnO tozunun $Zn(OH)_2$ olarak değil de direk olarak ZnO şeklinde çökertilmesi $Zn(OH)_2$ tozlarına uygulanması gereken kalsinasyon sırasındaki aglomerasyonu önleyeceğinden daha yoğun seramiklerin daha düşük sinterleme sıcaklıklarında üretilmesini sağlayabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.18 Çöktürme Tekniği Solüsyonunun Titrasyon Eğrisi



Şekil 5.19. H (Saf) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme b) Düşük Büyütme



Şekil 5.20. L (Saf) Numunesinin SEM Migrografları a) Yüksek Büyütme

KAYNAKLAR

1. Ayhan, A, Dünden Bugüne Türkiye’de Bilim-Teknoloji ve Geleceğin Teknolojileri, (2002) 379-388
2. Banarje, A., Ramamohan, T. R., Patni, M. J.; Meterial Research Bulletin 36 (2001) 1259-1267
3. Buchanan R. C., Ceramic Meterials for Electronics (1986)
4. Chu, S.Y.,Yan T.M.,Chen, S.L., Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method; Cramics International 26 (2000) 733-737
5. Clarke, R. D.; Varistor Ceramics; Journal of American Society (1999) 485-502
6. Eda, K., Zinc Oxide Varistors (1989) 28-41
7. Elayyan, H. S. B.,Al-Refaie, S. N.,;The a.c. Equivalent Circuit of Dielectric Meterials; Journal of Materials Science (1993) 2233-2237
8. Faraday M., Experimental Relations of Gold and Other Metals (1857) 145
9. Granqvist, C.G., Buhrman, R.A., Ultrafine Metal Particles (1976) 47
10. Gupta, T. K., Application of Zinc Oxide Varistors; Journal of the American Ceramic Society, (1990) 1817-1840
11. Han J. et al; Varistor Behaviour of Mn-doped ZnO Ceramics; Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1653-1660
12. Haret-Ronfard, J. C., Konsanyi, J., Electro-and Photoluminescence of T_m^{3+} -and Li^+ -doped ZnO Ceramics. Influence of the Sintering Temperature; Chemical Physics 241 (1999) 339-349
13. Hirschwald, W. H. Et al, Zinc Oxide, Current Toppics in Meterials Science, (1981) 143-482
14. Hng, H. H., Halim, L.; Grain Growth in Sintered ZnO-1 mol% V_2O_5 Meterials Letters 57 (2003) 1411-1416
15. Hower, P. L., Gupta, T. K., A Barrier Model for ZnO Varistors; Journal of Applied Physics, (1979) 4847- 4855
16. H.-T. Sun et al; Electrical Nonuniformity of Grain Boundaries within ZnO waristors; Journal of the American Ceramic Society, (1993) 1391-1395
17. Karakaş Y; Chemical Processing, Phase Evolution, Grain Growth and Electrical Properties in ZnO Varistor Prepared by Oxide Coprecipitation Process, Doktora Tezi, The university of Sheffield, 1995

18. Kelly, P. J. et al; A Novel Technique for the Deposition of Aluminium-doped Zinc Oxide Films; Thin Solid Films 426 (2003) 111-116
19. Kubo, R., Electrical Properties of Metallic Fine Particles, (1962) 17
20. Kuo, C. Chen C., Lin I., Microstructuruel and Nonlinear Properties of Microwave, (1998)
21. Lagrange, A., Electronic Ceramics, Elsevier Applied Science, London and Newyork, (1991) 1-27
22. Levinson, L. M.; Philipp, H. R., Sonder E., Interface Effects in Oxide Varistors (Meterials Science Research), (1987) 665-678
23. Levinson, M., Philip H. R., Zinc Oxide Varistors, Rewiew A., Ceramic Bull, (1986) 639-646
24. Levinson, L. M., Electronic Ceramics – Properties, Devices, and Applications, (1988)
25. Mahan G. D., Intrinsic Defects in ZnO varistors, Journal of Applied Physics, (1983) 3825-3832
26. Matsuoka, M., Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, (1971) 737-746
27. Neudeck, G. W., The Pn Junction Diode (Volume II of the Modular Series on Solide State Devices) ,(1989)
28. Olsson, Falk, Dunlop; The Microstructure of a ZnO Varistor Meterial; J of Meterial Science,(1985) 4091-4098
29. Özhenekçi, T.; Kimyasal Yöntemle Üretilen ZnO-Bi₂O₃-MnO-CoO Varistör Sisteminin Mikroyapısal Özelliklerine Sb₂O₃'ün Etkisi, Sakarya Üniversitesi (1999)
30. Perl, A. S., Eagle Zinc company 140-143
31. Pike, G. E., Seager, C. H., Leamy, H. J., Grain Boundaries in Semiconductors; Elsevier Science Publishing Company, (1982) 369-379
32. ShimY. Cordaro, J. F., Effects of Dopands on the deep Bulk Levels in the ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ system, Journal of applied Phycsics, (1988) 1994-1998
33. Smith A., Baumard, J. F., Abelard, P., Denanot, M. F., ac Impedance Measurements and V-I characteristics for Co-, Mn-, Bi-doped ZnO; Journal of Applied Physics, (1989) 5119-5124)

34. Tohver, V., Morissette, S. L., Lewis, J. A., Tuttle, B. A., Voigt, J. A., Dimos, D. B.; Direct-Write Fabrication of Zinc Oxide Varistors, J. Am. Ceram. Soc., (2002) 123-128
35. Toplan, Ö. H., Özkan T. Ö.; ZnO Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özellikleri, (2000)
36. West, A. R., Solid State Chemistry and its Applications, (1984)

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Karaman’da doğan Gökhan Küçüktürk, ilk öğrenimini Karaman’da, orta öğrenimini Konya’da bitirdi.

2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini tamamladı. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevliliği ve Yüksek Lisans eğitime başladı.

2002 Kasımında atanmış oluğu, İller Bankası Genel Müdürlüğü, Yapı İşleri ve Teknik Dairesi Başkanlığında Makine Mühendisi olarak görev yapmaktadır.