

**KOBALT OKSİT FİLMİNİN
PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMESİ VE BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Halil EŞGİN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Eylül 2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1306F269**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Halil EŞGİN'in “**Kobalt Oksit Filminin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 17.07.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Evren TURAN
Üye	: Prof. Dr. İdris AKYÜZ
Üye	: Doç. Dr. Metin KUL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOBALT OKSİT FİLMİNİN PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Halil EŞGİN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Evren TURAN

İkinci Danışman: Doç. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER

2014, 112 sayfa

Bu çalışmada, Co_3O_4 yarıiletken filmleri püskürtme yöntemiyle, cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Filmler, 50 °C'lik adımlarla 300 °C'den 450°C'ye kadar değişen taban sıcaklıklarında üretilmiştir. Co_3O_4 filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri araştırılarak taban sıcaklığının elde edilen filmlere etkisi incelenmiştir. Elipsometre ölçümleri ile Co_3O_4 filmlerinin kalınlıkları 600 nm civarında bulunmuştur. X-ışını kırınım desenlerinden numunelerin polikristal yüzey-merkezli kübik yapıda oldukları belirlenmiş, örgü sabiti ve tanecik boyutları hesaplanmıştır. Numunelerin kristalcik boyutları 300°C, 350°C ve 400°C taban sıcaklıkları için sırasıyla 55 nm, 56 nm ve 54 nm olarak hesaplanmıştır. Yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları 190-3300 nm dalgaboyu aralığındaki absorpsiyon ölçümlerinden bulunmuştur. Co_3O_4 filmlerinin direk bant geçişine sahip olduğu, yasak enerji aralıklarının $E_{\text{opt1}}=1,77-2,13$ eV ve $E_{\text{opt2}}=1,41-1,48$ eV aralıklarında olduğu belirlenmiştir. Sıcak uç yöntemi kullanılarak filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Düzlemsel yapıdaki numunelerin elektriksel özellikleri karanlıkta, oda sıcaklığında 0,01 V– 100 V aralığında gerilim uygulanarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Co_3O_4 , Ultrasonik Püskürtme Tekniği, FESEM, X-ışını Kırınımı, Optik Özellikler, Elektriksel Özellikler

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF COBALT
OXIDE FILMS PRODUCED BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE****Halil EŞGİN****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Departments of Physics****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Evren TURAN****Second Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Burcu Erdoğan ALVER****2014, 112 pages**

In this study, Co_3O_4 semiconductor films have been deposited onto glass substrates by spray pyrolysis method. Films have been produced at different substrate temperatures that ranging from 300 °C to 450 °C in 50 °C steps. Effect of substrate temperatures on the deposited films have been examined via studying structural, optical and electrical properties of the films. The thicknesses of the Co_3O_4 samples have been determined to be about 600 nm by ellipsometer measurements. X-ray diffraction spectra have revealed that the samples were polycrystalline with face-centered cubic phase. Lattice constant and crystallite size of the films were calculated by means of x-ray diffraction spectra. The crystallite size of the samples was estimated to be 55, 56, and 54 nm at 300 °C, 350 °C and 400 °C substrate temperatures, respectively. Surface morphology was investigated using field emission scanning electron microscopy (FESEM). The optical band gap values of the films were evaluated from the absorbance measurements in the wavelength range 190–3300 nm. Co_3O_4 samples have direct band gap with the band gap values varying between $E_{\text{opt}1}=1.77\text{-}2.13$ eV and $E_{\text{opt}2}=1.41\text{-}1.48$ eV. The type of the electrical conductivity of the films has been determined to be p-type characteristic using hot probe method. The electrical properties of the samples having planar structures have been measured in dark at room temperature by applying the voltage values between 0.01 and 100 V.

Keywords: Co_3O_4 , Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, FESEM, X-ray Diffraction, Optical Properties, Electrical Measurement

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sürecinde bilimsel tecrübelerini benimle paylaşan, manevi desteğini ve yol göstericiliğini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Evren TURAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm, deneysel çalışmalarında büyük katkıları olan, bilgi ve birikimleriyle beni yönlendiren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR, Sayın Doç. Dr. Metin KUL ve Sayın Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK ve Sayın Araş. Gör. Turan TAŞKÖPRÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sürecinde gerekli kimyasal malzemelerin temininde yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden hocalarım Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY ve Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince ilgisini üzerimde hissettiğim, yardımlarını gördüğüm değerli hocam Sayın Doç. Dr. Burcu Erdoğan ALVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, çalışmam sırasında sabırla yanımda duran sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Son olarak benim bu günlere gelmemi sağlayan, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak maddi ve manevi her türlü desteklerini bana sunan ve başarılarımın asıl sahipleri olan canım dedem Halil EŞGİN'e ve canım babaannem rahmetli Emine EŞGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Halil EŞGİN

Temmuz 2014



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Geçiş Metal Oksitleri	2
1.3. Kobalt Oksit Bileşiğinin Özellikleri	6
1.4. Amaç	11
2. YARIİLETKENLER	12
2.1. Giriş.....	12
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı.....	12
2.3. Has Yarıiletkenler	17
2.4. Katkılı Yarıiletkenler	21
2.4.1. p-tipi yarıiletkenler.....	21
2.4.2. n-tipi yarıiletkenler.....	23
2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	25
3. Co₃O₄ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	29
3.1. Giriş.....	29
3.2. Püskürtme Yöntemi.....	31
3.3. Püskürtme Tekniği ile Co ₃ O ₄ Filmlerinin Elde Edilmesi	35
3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanışı.....	35
3.3.2. Püskürtme Kabini	36
3.3.3. Isıtıcı, Sıcaklık Kontrolü ve Taban Sıcaklıkları	37
3.3.4. Püskürtme Başlığı.....	38

3.3.5. Püskürtme Basıncı	40
3.3.6. Çözelti Akış Hızı	41
3.3.7. Deneyin Yapılışı	41
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	45
4. Co₃O₄ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	47
4.1. Giriş	47
4.2. X-Işını Kırınımı	49
4.3. Co ₃ O ₄ Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri	52
5. Co₃O₄ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI	61
5.1. Giriş	61
5.2. Temel Absorpsiyon	62
5.2.1. Doğrudan bant geçişi	63
5.2.2. Dolaylı bant geçişi	66
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	68
5.4. Co ₃ O ₄ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları	69
6. Co₃O₄ FİMLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ	77
6.1. Giriş	77
6.2. Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Co ₃ O ₄ Filmlerinin Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX) Analizleri	82
7. Co₃O₄ FİMLERİNİN DC İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ	88
7.1. Giriş	88
7.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar	88
7.2.1. Ohmik Kontak	89
7.3. Space-Charge-Limited (SCL) Akımı ve Ohmik Akım	91
7.3.1. Sığ Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim	93
7.3.2. Sığ Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim	95

7.4. Hot Probe Yöntemi Kullanarak Co_3O_4 Filmlerinin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi	96
7.5. Metal-Yarıiletken Yapıların Oluşturulması	97
7.6. Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Co_3O_4 Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri	98
8. TARTIŞMA VE SONUÇ	104
KAYNAKLAR	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Periyodik tabloda geçiş metalleri	2
1.2. İlk sıra geçiş metalleri için oksidasyon durumları	4
1.3. Co^{2+} tetrahedral ve Co^{3+} oktahedral durumlarının gösterimi	7
1.4. Kobalt oksit bileşiğinin birim hücresi	8
1.5. Kobalt iyonlarının tetrahedral ve oktahedral durumlarındaki kristal alan yarılmalari	9
1.6. Kobalt oksit yarıiletkeninin bant yapısı	10
2.1. Karbon kristalinde enerji bantlarının oluşumu.....	14
2.2. Bir katıdaki elektronların bantlara yerleşimi, izinli ve yasak enerji bantlarının gösterimi	15
2.3. Yalıtkanlarda, iletkenlerde ve yarıiletkenlerde bant gösterimi	16
2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	18
2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerjisinin gösterimi.....	21
2.6. Bor ile katkılanan silisyum yarıiletkeninin şematik bağ gösterimi.....	22
2.7. p-tipi bir yarıiletkende elektron ve hollerin hareketi, akseptör enerji seviyesinin gösterimi	23
2.8. Arsenik ile katkılanan silisyum yarıiletkeninin şematik bağ gösterimi	24
2.9. n-tipi bir yarıiletkende elektron ve hollerin hareketi, donör enerji seviyesinin gösterimi	25
3.1. Püskürtme yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının taban sıcaklığına ($t_A < t_B < t_C < t_D$) göre değişen aerodinamiği.....	33
3.2. Püskürtme deney seti şematik gösterimi	35
3.3. Film üretimine hazırlanmış cam tabanların görüntüsü.....	38
3.4. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi	39
3.5. Püskürtme yöntemiyle üretilen filmlerin alt tabanlarının dizilişi ve incelenen numunelerin gösterimi.....	44
3.6. Elipsometre cihazının şematik gösterimi	45

3.7. Angstrom Advanced marka PHE 101 model ayırık dalga boylu elipsometre.....	46
3.8. Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin kalınlıkları.....	46
4.1. Katı cisimlerin sınıflandırılması.....	47
4.2. Wilhelm Conrad Röntgen tarafından kullanılan x-ışını sisteminin şematik gösterimi.....	48
4.3. Kristalde x-ışını kırınımı.....	51
4.4. Bruker D8 Advance x-ışını kırınım cihazı.....	53
4.5. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 5a kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	55
4.6. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 5b kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	56
4.7. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 1a kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	57
4.8. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 1b kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	58
5.1. Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon spektrumu.....	63
5.2. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişinin şematik gösterimi.....	64
5.3. Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi.....	67
5.4. Yarıiletkenlerde $(ah\nu)^{1/n} \propto h\nu$ grafiğinden yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	69
5.5. Shimadzu Solidspec-3700 DUV model UV-NIS-NIR Spectrophotometer cihazı.....	70
5.6. (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C taban sıcaklıklarında elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları.....	73
5.7. (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C taban sıcaklıklarında elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin $(ah\nu)^2 \propto h\nu$ grafikleri.....	75
6.1. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopunun şematik gösterimi.....	79
6.2. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu.....	80

6.3.	300 °C taban sıcaklığında elde edilen Co ₃ O ₄ filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri	84
6.4.	350 °C taban sıcaklığında elde edilen Co ₃ O ₄ filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri	85
6.5.	400 °C taban sıcaklığında elde edilen Co ₃ O ₄ filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri	86
6.6.	450 °C taban sıcaklığında elde edilen Co ₃ O ₄ filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri	87
7.1.	Bir metal ile p-tipi bir yarıiletken den oluşan ohmik kontakın enerji-bant diyagramları ($\Phi_m > \Phi_s$). (a) kontak öncesi, (b) kontak sonrası.....	90
7.2.	Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	94
7.3.	Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	96
7.4.	Sıcak uç yönteminin şematik gösterimi	97
7.5.	Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken yapının şematik gösterimi	98
7.6.	300°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co ₃ O ₄ -Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği.....	99
7.7.	350°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co ₃ O ₄ -Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği.....	100
7.8.	400°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co ₃ O ₄ -Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği.....	100
7.9.	450°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co ₃ O ₄ -Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği.....	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Kimyasal ince film depolama yöntemleri	29
3.2. Co_3O_4 yarıiletken filmlerin püskürtme yöntemi ile elde edilme özellikleri....	43
4.1. X-ışını kırınım deseni oluşturmak için kullanılan difraksiyon metotları	51
4.2. Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin standart ve gözlenen d değerlerinin karşılaştırılması, a (örgü sabiti) ve grain size (kristal boyutu) değerleri	59
7.1. Bazı metallerin iş fonksiyonu	86
7.2. Au- Co_3O_4 -Au yapısındaki filmlerin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

\AA	: Angström
A	: Absorbans
a	: Örgü sabiti
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
c	: Işık hızı
D	: Kristal tanecik boyutu
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
e	: Elektronun yükü
\vec{E}	: Elektrik alan
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
E_c	: İletim bandı enerji seviyesi
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_f	: Fermi enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_t	: Valans bandı üzerindeki tuzak enerji seviyesi
E_v	: Valans bandı enerji seviyesi
eV	: Elektron volt
$f(E)$: Fermi-Dirac olasılık fonksiyonu
$g_e(E)$: Elektron durum yoğunluğu
h	: Planck sabiti
I	: Akım
I	: Materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddeti
I_o	: Materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddeti
\vec{J}	: Toplam akım yoğunluğu
\vec{J}_e	: Elektronların oluşturduğu akım yoğunluğu
\vec{J}_h	: Hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu
K	: Kelvin
k_b	: Boltzman sabiti
\vec{k}_e	: Elektronu eşlik eden dalga vektörü

\vec{k}_h	: Hole eşlik eden dalga vektörü
\vec{k}_{ft}	: Fotona eşlik eden dalga vektörü
\vec{k}_{fn}	: Fonona eşlik eden dalga vektörü
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	: Holün etkin kütlesi
N_t	: Tuzak yoğunluğu
n	: Elektron yoğunluğu
n_o	: Kırılma indisi
n_i	: Taşıyıcı yoğunluğu
p	: Hol yoğunluğu
T	: Mutlak sıcaklık
V	: Uygulanan voltaj
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
ϵ_r	: Malzemenin bağıl dielektrik sabiti
ϵ_o	: Boşluğun dielektrik sabiti
Φ_m	: Metalin iş fonksiyonu
Φ_s	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
ν	: Frekans
θ	: Bragg açısı
λ	: X-ışını dalgaboyu
σ	: Elektriksel iletkenlik
μ_e	: Elektronun mobilitesi
μ_h	: Holün mobilitesi
\vec{v}_e	: Elektronun sürüklenme hızı
\vec{v}_h	: Holün sürüklenme hızı
ρ_e	: Elektronların yük yoğunluğu
ρ_h	: Hollerin yük yoğunluğu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Teknolojinin bugünkü halini almasında yarıiletkenlerin payı oldukça büyüktür. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte elektronik aletler günlük yaşantımızın bir parçası haline gelmiştir. Elektronik cihazların temelini oluşturan yarıiletkenlerin kolay ve ucuz yöntemlerle üretilmesi, yeni teknolojinin maliyetini düşürerek kullanımlarını yaygınlaştıracaktır.

Yarıiletken filmler günümüze dek birçok yöntemle üretilmiştir. Yüzyıllar öncesinde üretilen ince filmler dekorasyon amaçlı kullanılmaktayken, bilimsel amaçlı olarak kullanılan ilk ince film 1838 yılında elektroliz yoluyla elde edilmiştir. Bu yıllardan itibaren ince film üretimi konusunda hatırı sayılır gelişmeler yaşanmıştır. Bunsen kimyasal reaksiyon yöntemiyle, Grove glow-discharge sputtering yöntemiyle 1852 yılında, Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemiyle ince filmler elde etmişlerdir. Daha sonrasında vakum kullanarak 1857’de Nahrwold ve 1858’de Kundt, Joule ısıtması yöntemiyle metal filmler elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmalar, vakum teknolojisinin gelişerek yeni cihazların kullanılmasına kadar laboratuvar çalışması olarak kalmış ve akademik ilgiden öteye geçememiştir (Zor, 1982).

Son yıllarda yarıiletken ince filmler modern tekniklerle üretilmeye başlanmıştır. Bu filmlerin optiksel, elektriksel ve yüzeysel özelliklerinin araştırılmasıyla ve bu araştırmaların endüstriyel uygulamalarda yer edinmesiyle birlikte günlük yaşamı kolaylaştıracak yeni elektronik cihazlar icat geliştirilmiştir. Teknolojideki bu gelişmeler sayesinde birçok kullanım alanı oluşan ince filmler enerji kullanımını artırmış, bununla birlikte enerji sorunu da ortaya çıkmıştır. Yeni enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar, yarıiletken ince filmlerin güneş pili olarak yaygın kullanılması konusunda yoğunlaşmıştır.

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial), çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) ve polikristal filmler olmak üzere üç temel grupta elde edilirler. Tek katlı ve çok katlı epitaksiyel filmlerin elde edilme süreci ileri teknoloji gerektirmesinden dolayı yüksek maliyetler ortaya çıkar. Polikristal

filmler ise büyük yüzeyli cam ve mika gibi yalıtkan tabakalar üzerine büyütülebilen, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, dedektör ve sensör gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve birçok farklı yöntemle elde edilebilen yarıiletken materyallerdir. Polikristal filmlerin elde edilme süreci hem pratik hem de ileri teknoloji gerektirmeyen düşük maliyetli sistemlerle gerçekleştirildiği için bu filmler üzerine yapılan araştırmalar yoğunlaşmıştır.

1.2. Geçiş Metal Oksitleri

Geçiş elementleri olarak da adlandırılan geçiş metalleri, periyodik tablonun IIA ve IIIA grupları arasında kalan B grubu elementlerinden oluşur (Şekil 1.1). IIA ve IIIA arasında bir köprü görevi görmesinden dolayı, bu metalleri tarif ederken “geçiş” kelimesi kullanılır. Kendi içerisinde d ve f bloğu olarak iki sınıfa ayrılırlar. d bloğu asıl geçiş metallerini belirtirken, f bloğu da iç geçiş metallerini (lantanitler-aktinitler) belirtir.

2 2A											13 3A	
4 Be											5 B	
12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B		9	10	11 1B	12 2B	13 Al
20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	
38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	
56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	
88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	

Şekil 1.1. Periyodik tabloda geçiş metalleri (Chang, 2012)

d-bloğunda bulunan asıl geçiş metalleri 3d, 4d, 5d, olmak üzere üç sıradan oluşur. Bu sıralardaki geçiş metalleri kısmen dolu d orbitallerine sahiptir ve böylece kolayca katyon oluşturabilirler. 2B grubu metaller (Zn, Cd ve Hg) bu

karakteristik elektron dizilişine sahip olmasına rağmen bazen geçiş metali olarak adlandırılırlar. Fakat bu elementler geçiş metali kategorisinde değildir.

Geçiş metallerinin kısmen dolu olan d orbitalleri, kendilerine ait birçok özelliklerinin olmasını sağlar. Kendine özgü renkleri, paramanyetik bileşiklerin oluşturulmasındaki katalitik aktiviteleri ve kompleks iyon oluşturabilme eğilimi gibi özellikleri bunlardan bazılarıdır. Geniş kullanım alanları ve şaşırtıcı özellikleri bulunan bu geçiş metallerinden en yaygın kullanılanları Skandiyum'dan (Sc) Bakır'a (Cu) kadar olan 3d sırasındaki elementlerdir.

Periyodik cetvelin herhangi bir periyodunda soldan sağa doğru gidildikçe elektronlar en dış kabuğa yerleşirler. Proton sayısının artmasından dolayı çekirdek yükü de artar. Örneğin, periyodik cetvelde IA grubunda bulunan sodyumdan (Na) VIIIA grubunda bulunan argona (Ar) doğru gidildikçe atomik yarıçap hızlı biçimde düşerken, elektronegativiteleri ve iyonlaşma enerjileri sabit oranda yükselir. Geçiş metalleri için bu durum farklıdır. Örneğin, skandiyumdan (Sc) bakıra doğru gidildikçe çekirdek yükü artarken elektronlar 3d alt kabuğuna yerleşir. Kalkan elektronları da denilen bu elektronlar, valans elektronlarıyla çekirdek arasında yer alır. Kalkan elektronları, 4s elektronlarını artan pozitif çekirdek yükünün çekim kuvvetinden korur. Bu koruma kuvveti 4s dış kabuk elektronlarının kendi aralarındaki perdeleme kuvvetlerinden daha etkilidir. Bu sebeple atomik yarıçap olması gerekenden daha düşük bir hızla küçülür. Yine bu sebepten dolayı, elektronegativite ve iyonlaşma enerjisi periyodik cetvelde soldan sağa doğru gidildiğinde sabit oranda yükselirken, geçiş metallerinde bu artış miktarı daha düşük olur.

Geçiş metalleri, alkali ve toprak alkali metallere göre daha elektronegatifdir. Buna rağmen, geçiş metallerinin standart indirgenme potansiyellerine bakıldığında bakır (Cu) hariç hepsinin hidrojen gazı oluşturmak için hidroklorik asit (HCl) gibi güçlü asitlerle reaksiyona girmesi beklenir. Fakat birçok geçiş metali, oksit koruyucu tabakasından dolayı asitlerle ya çok az reaksiyona girerler ya da hiç tepki vermezler.

Geçiş metallerinin büyük bölümü koordinasyon sayısı on iki olan yüzey merkezli sıkı paketlenmiş yapıya (fcc) sahiptir. Ayrıca bu elementler görece küçük bir atom yarıçapına sahiptir. Küçük atom boyutları ve sıkı paketlenmenin

etkisi ile güçlü metalik bağlar olarak ortaya çıkar. Buna ek olarak geçiş metalleri, 1A, 2A ve 2B metallerinden daha yüksek yoğunluğa, erime ve kaynama noktalarına, daha düşük füzyon ve buharlaşma ısısına sahiptirler. Bu sebeple birçoğu sert olan geçiş metalleri, saf veya alaşım halinde yapı malzemesi olarak kullanılır (Chang, 2012).

Herhangi bir geçiş metali O^{-2} formundaki oksit iyonuyla bağ yaparak bileşik oluşturduğunda geçiş metal oksiti adını alır. Bu tür yapılarda oksijen (-2) oksidasyon sayısına sahip olurken, bileşikteki metal farklı oksidasyon durumlarına sahip olabilir. Geçiş metalleri, farklı oksidasyon sayılarına sahip olmaları sebebiyle birçok tipte bileşik oluşturabilirler.

Metal oksitler “Metal (oksidasyon sayısı) Oksit” biçiminde isimlendirilir. Şekil 1.2’de ilk sıra geçiş metalleri için oksidasyon durumları verilmiştir. Şekilde, kırmızı renkle gösterilen oksidasyon durumları o element için en uygun ve sık gerçekleşen oksidasyon sayısını vermektedir. Her element için +2 ya da +3 oksidasyon durumlarının gerçekleştiği görülmektedir.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

Şekil 1.2. İlk sıra geçiş metalleri için oksidasyon durumları

Geçiş metal oksitleri, optik ve elektriksel özelliklerinin çok geniş bir yelpazede değişkenlik gösterdiği, iyonik bir katı grubunu oluştururlar (Deb, 1968). Metallerle oksijenlerin yaptığı bağlar, yaklaşık iyonik bağlanmadan yüksek kovalent bağlanmaya veya metalik bağlanmaya kadar değişkenlik gösterir. Geçiş metal oksitlerinin sıra dışı olan bu özellikleri d kabuğundaki elektronların davranışlarından kaynaklanmaktadır. Geçiş metal oksitler, elektronik ve manyetik özelliklerinin büyük bir aralıkta değişkenlik göstermesiyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Örneğin, RuO_2 , ReO_3 , LaNiO_3 gibi geçiş metal oksitleri iletken iken, BaTiO_3 gibi geçiş metal oksitleri ise yalıtkan özellik sergiler. Bunun yanı sıra, sıcaklık, basınç gibi etkilerin değişmesiyle bu iki özelliği de sergileyen V_2O_3 , $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ gibi geçiş metal oksitleri de bulunmaktadır. Geçiş metal oksitlerin manyetik özelliklerinin ferromanyetiklikten ($\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), antiferromanyetikliğe (CrO_2 , $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$) kadar olan skalayı kapsadığı da bilinmektedir. Birçok oksit, kabuk durumlarının değiştirilmesiyle ferroelektrik (BaTiO_3) ve ferroelastik ($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$) özellikler gösterebilir.

Kuprit (CuO_2) gibi yüksek sıcaklık süperiletkenleri keşfedildiğinde katıhal biliminde yeni bir dönem açılmıştır. 13 K sıcaklıklarında süperiletken olan geçiş metal oksitleri bilinmesine rağmen, artık 130 K sıcaklığında yeni oksit süperiletkenleri de literatüre katılmıştır. Yeni yüksek sıcaklık süperiletken oksitlerin keşfi dünya çapında bilim adamlarının dikkatini metal oksitlerin kimyasına çekmiş ve bu ilginç malzemeler hakkındaki bilgilerimizin ne kadar sınırlı olduğunu ortaya çıkarmıştır.

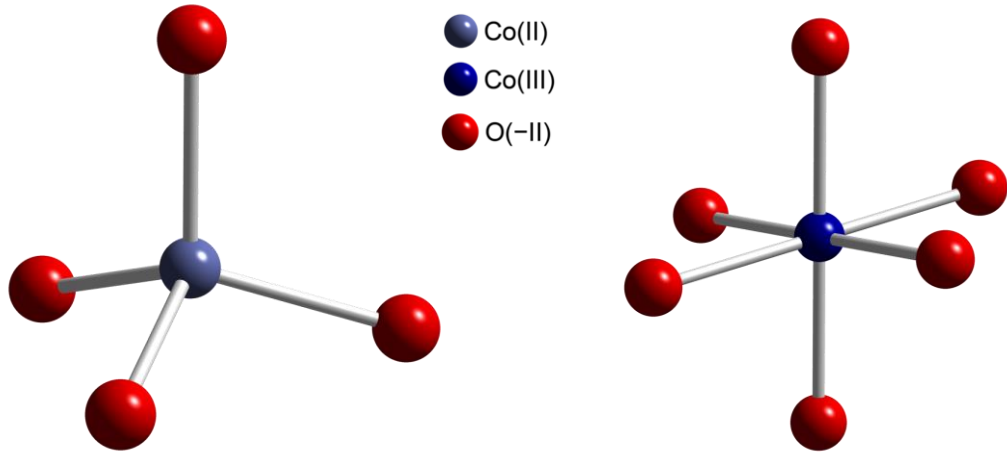
Oksitlerin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için öncelikle valans elektronlarının davranışlarına uygun bir açıklama getirmek gereklidir. Katı malzemelerde, band teorisi ve ligand-alan teorisi olmak üzere dış elektronları sınırlayıcı iki teori vardır. Bant modeli, toplu elektron sistemlerine ya da komşu atomların elektronları arasındaki örtüşmenin büyük olduğu elektron sistemlerine uygulanabilir. Ligand alan teorisi ise lokalize elektron durumlarında uygulanabilir. Geçiş metal oksitlerinde dış s ve p elektronları komşu atomlar ile güçlü etkileşime girer. d elektronları ise seyyar elektron özelliklerinin yanı sıra geçiş metal oksitleri içinde lokalize elektron özellikleri gösterirler. Basit oksitlerin (CoO ve NiO gibi) elektronik özellikleri temel band teorisinin beklentilerine

uyum göstermez. Çünkü bu basit oksitler kısmen dolu olması gereken bantları yüzünden metal olması beklenir fakat yalıtkan bir özellik sergilemektedirler. Geçiş metal oksitlerinin bu durumları çeşitli faktörlere bağlıdır.

1.3. Kobalt Oksit Bileşiğinin Özellikleri

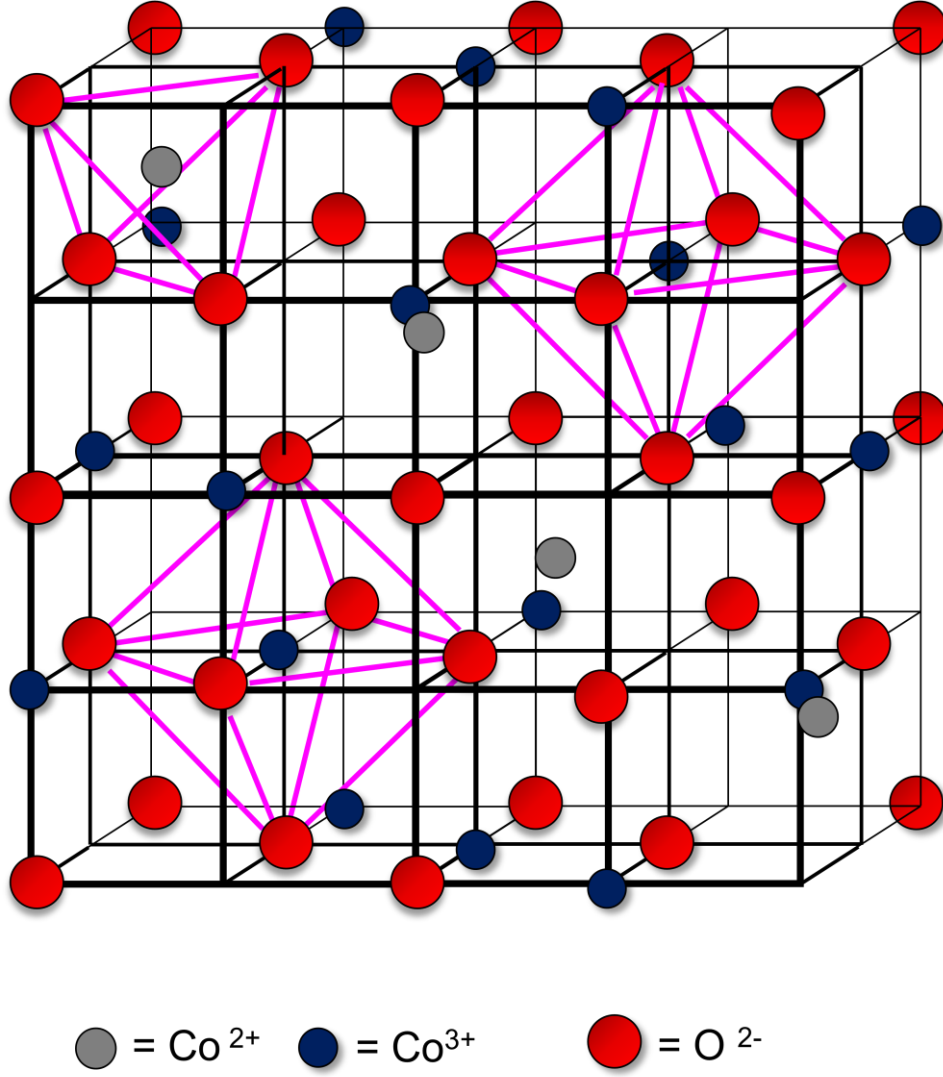
Geçiş metal oksitler arasında kobalt oksit, termoelektrik veya multiferroizm gibi yeni araştırma alanları yaratan, son yıllarda birçok bildiriye konu olan ve birçok uygulama alanına sahip bir geçiş metal oksitidir. Elektrokimyasal pillerde elektrot, işlenmemiş yakıtların hidrokarbon işleminde katalizör, cam ve seramiklerde renk pigmenti olarak kullanılmasının yanında süper kapasitörlerde ve elektrokromik uygulamalarda da sıklıkla kullanılan Co_3O_4 filmi teknolojiye önemli katkılarda bulunmuştur.

3d geçiş metali grubundan olan kobalt elementi periyodik tablonun 8B grubunda yer alır. İlk sıra geçiş metallere olan mangan (Mn), demir (Fe) ve bakır (Cu) gibi birçok oksidasyon durumlarına ve ayrıca tetrahedral, piramidal ve oktahedral olmak üzere farklı koordinasyon tiplerine de sahiptir. Oksidasyon durumlarından en bilinenleri Co^{2+} ve Co^{3+} olmasına rağmen Co^{4+} olarak da oksidasyona uğrayabilir. Bunun bir sonucu olarak kobalt oksit bileşiği, kobalt (II) oksit (CoO), kobalt (III) oksit (Co_2O_3) ve kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) fazlarında bulunabilir. Bunlardan en çok bulunanı Co_3O_4 fazıdır. Kobalt elementi oda sıcaklığında bile oksijenle bağ yapabilir. Bu sebeple CoO bileşiği elde etmek için çok düşük sıcaklıklara ihtiyaç vardır. CoO bileşiğine göre daha yüksek sıcaklıklarda oluşan Co_2O_3 bileşiği, 573 K' den büyük sıcaklıklarda, yeterli miktarda oksijen alarak örgü yapısında hiçbir değişiklik olmaksızın Co_3O_4 'e dönüşür (Shinde, et. al., 2006; Young, et. al., 1960).



Şekil 1.3. Co^{2+} tetrahedral ve Co^{3+} oktahedral durumlarının gösterimi

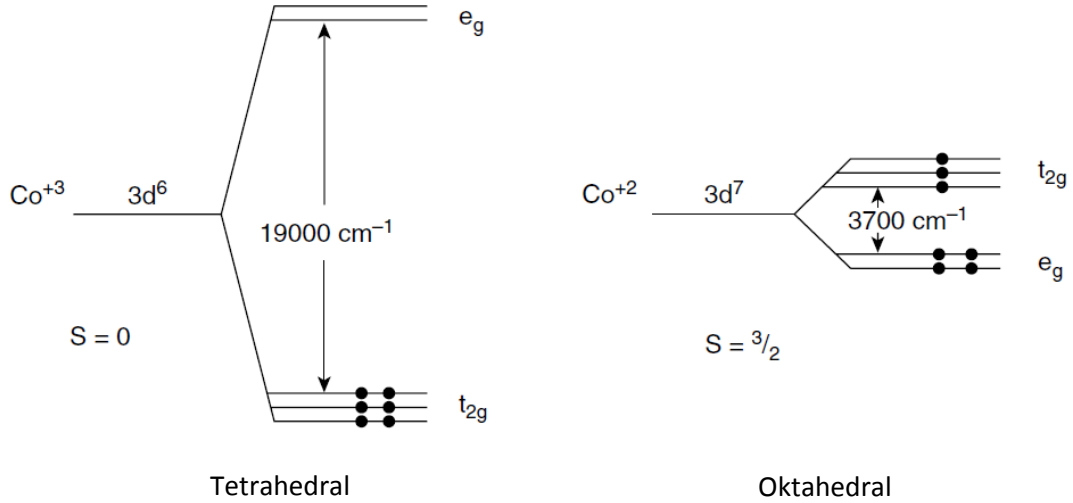
Co_3O_4 normal kübik spinel yapıda, $Co^{2+}(Co_2^{3+})O_4^{2-}$, kristallenir (Tareen, 1984). İyonik kristallerin yapıları sıkı paketlenme düzeniyle açıklanır. Sıkı paketlenmiş yapıda tanecikler, aralarında en az boşluk kalacak biçimde yerleşir. Burada kristallerin anyonlar tarafından kurulduğu, anyonların aralarındaki boşlukların da katyonlar tarafından doldurulduğu kabul edilir. Katyonların doldurduğu iki tür boşluk bulunur. Bunlardan ilki altı oksijen atomu arasında kalan oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) boşluklar, diğeri ise dört oksijen atomu arasında kalan tetrahedral (düzgün dört yüzlü) boşluklardır (Şekil 1.3 ve 1.4). Oksijen iyonlarının oluşturduğu sıkı paketli kübik yapının (fcc), tetrahedral konumlarına Co^{2+} iyonları, oktahedral konumlarına ise Co^{3+} iyonları yerleşmiştir.



Şekil 1.4. Kobalt oksit bileşiğinin kristal yapısı

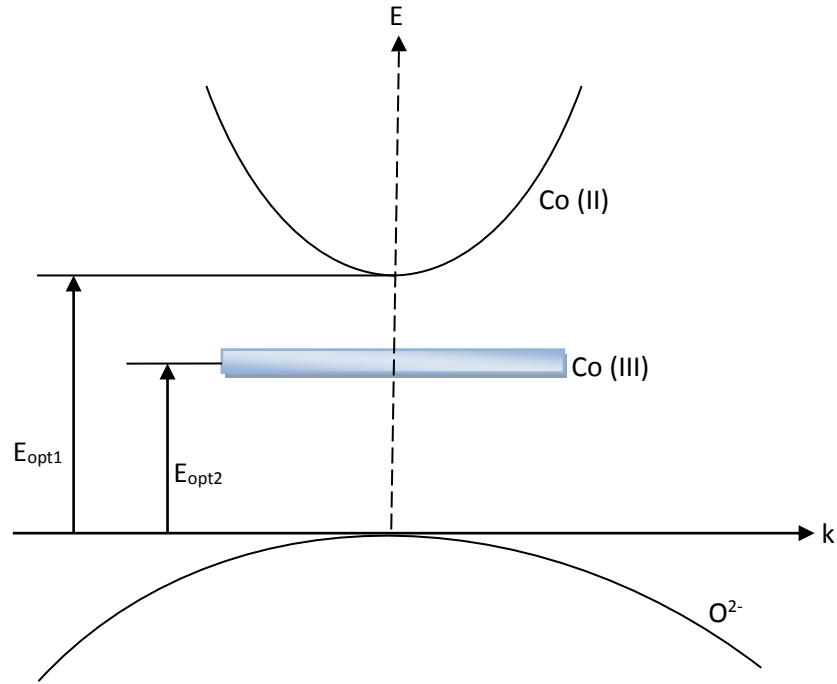
Kobalt oksiti diğer 3d metal oksitlerden ayıran önemli özelliği, kobaltın düşük spin, yüksek spin gibi farklı spin durumlarında bulunabilmesidir. Bu muhtemel spin durumları kobalt oksitin fiziğini tamamiyle anlayamayacak kadar karmaşık hale getirmiştir. Şekil 1.5'te kobalt iyonlarının yarıma modeli gösterilmiştir. Düşük spinli ($S=0$) tetrahedral Co^{3+} iyonları için bu yarıma 19000 cm^{-1} seviyesindeyken, yüksek spinli ($S=3/2$) oktahedral Co^{2+} iyonları için 3700 cm^{-1} dir. Kristal alanları, dejenere atomik d orbitallerini iki gruba ayırır. Co^{2+} iyonunda üç tane çiftlenmemiş d elektronu bulunurken, Co^{3+} iyonundaki d elektronlarının tamamı çiftlenmiştir. Sonuç olarak Co^{3+} iyonları manyetik özellik göstermezken, Co^{2+} iyonları bir manyetik moment taşırlar. Oda sıcaklığında

paramanyetik özellik gösteren Co_3O_4 , 40K'in altındaki sıcaklıklarda anti ferromanyetik özellik gösterir ve bu davranışı asıl olarak en yakın komşu Co^{2+} iyonları arasındaki zayıf çiftlenimden kaynaklanır. (Chen, 2011)



Şekil 1.5. Kobalt iyonlarının tetrahedral ve oktahedral durumlarındaki kristal alan yarılmaları (Raveau ve Seikh, 2012)

Kobalt oksit için yapılan optik spektroskopi çalışmalarına bakıldığında tetrahedral durumdaki yüksek spinli Co^{2+} ve oktahedral durumdaki düşük spinli Co^{3+} bantlarının oluştuğu görülür (Şekil 1.6). Kobalt oksitteki Co^{3+} merkezleri yasak enerji aralığında bir alt bant olarak kendini göstermektedir. Şekil 1.6'daki bant yapısına bakıldığında E_{opt1} ve E_{opt2} olarak adlandırılan iki geçiş olduğu görülür. Burada E_{opt1} valans bandından, yüksek spinli ve kuvvetli Co^{2+} 3d karakterinde ve tetrahedral durumdaki iletim bandına doğru olan geçişi göstermektedir ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$). E_{opt2} olarak adlandırılan geçişte ise kuvvetli O^{2-} 2p karakterinde olan oktahedral yapıdaki valans bandından, yasak enerji aralığındaki düşük spinli ve oktahedral durumdaki Co^{3+} merkezlerine geçişi gerçekleşmiştir ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$). Bu optik geçişler $2,00 \pm 0,05$ eV ve $1,50 \pm 0,05$ eV olan iki farklı değere karşılık gelir. (Murad ve ark., 1988; Barreca, 2001; Shinde, 2006)



Şekil 1.6. Kobalt oksit yarıiletkeninin bant yapısı (Barreca, 2001)

Kobalt oksit yarıiletkeni p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren bir malzemedir ve oda sıcaklığında elektriksel özdirenç değerleri 10^2 - 10^4 Ωcm arasında değişmektedir (Kadam ve Patil, 2001b; Patil ve ark., 1996). Literatürde Co_3O_4 ince filmlerinin kırılma indisi değerleri ise 1,6-2,8 arasında verilmektedir (Barrera-Calva ve ark., 2006).

Kobalt oksit filmleri farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir (Kadam ve Patil, 2001b; Varkey ve Fort, 1993; Barrera-Calva ve ark., 2006; Shim ve ark., 2008; Cook ve Van Der Meer, 1986; Barreca ve Massignan, 2001; Wöllenstein ve ark., 2003; Kim ve ark., 2010; Kandalkar ve ark., 2011; Burriel ve ark., 2005). Geniş alanlar üzerine, ekonomik cam ve esnek plastik tabanlar kullanılarak üretilbilmeleri nedeniyle ince film elektroniği ve optoelektronik uygulamalarda ilgi çekici malzemelerden biri olan kobalt oksit, literatürde, seramiklerde ve camlarda (Seike, et. al., 1991), elektrokimyasal aygıtlarda (Xia, et. al., 2008), gaz sensörlerinde (Wöllenstein ve ark., 2003), süperkapasitörlerde (Kim, et. al., 2001; Liu, et. al., 1999; Li, et. al. 2009; Shinde, et. al., 2006), akıllı camlarda (Patil, et. al., 1998), elektrokromik aygıtlarda (Wang, 2012), kullanıma uygun olduğu görülmüştür. Endüstrideki bu kullanım alanlarından dolayı umut

vaat eden geçiş metal oksit materyallerdendir. Bununla birlikte, literatürde kobalt oksit filmlerinin güneş kolektörlerinde seçici yüzey olarak kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Kobalt oksitin sınırlı sayıdaki oksitli p-tipi yarıiletkenlerden olması, güneş pili uygulamalarında absorplayıcı tabaka olarak kullanımında ilgi çekmektedir (Kadam, et. al., 2001; Mcdonald, 1980).

1.4. Amaç

Bu çalışmanın amacı, pratik ve ekonomik bir sistem olan püskürtme yöntemi kullanılarak geçiş metal oksitlerinden olan Co_3O_4 yarıiletken filmlerini elde etmek ve bazı fiziksel özelliklerini incelemektir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapısı, oda sıcaklıklarındaki optik absorpsiyon spektrumlarından bant yapısı, bant içi geçişleri ve yasak enerji aralıkları, taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden (FESEM) filmlerin yüzey morfolojisi, akım-voltaj ölçümlerinden ise elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca Co_3O_4 filmleri farklı taban sıcaklıklarında üretilerek film üretim sıcaklığının filmin kristal yapısına, optik, yüzeysel ve elektriksel özelliklerine nasıl etki ettiği araştırılmıştır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Malzemeler iletkenliklerine göre iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılırlar. Yarıiletkenler iletkenlikleri bakımından metaller ile yalıtkanlar arasında yer alırlar. İletkenlik değerleri $10^2 - 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ arasındadır. Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan elementler yarıiletkenlerdir. Bununla birlikte II ve VI. grup ile II ve V. grup elementlerinin bileşimiyle de oluşan yarıiletkenler vardır (Neamen, 2007).

Yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0 \text{ K}$) yalıtkan olmasına rağmen ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında valans elektronlarının bir kısmını serbest hale geçirerek iletken duruma geçerler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Yani aynı malzemeyle hem iletken hem de yalıtkan özellik gösteren malzeme elde edilebilir. İletkenlerde yalnızca elektronlarla gerçekleşen yük taşınımı, yarıiletken malzemeye farklı atomlar katılarak hem elektronlarla hem de hollerle gerçekleştirilebilir. Bunların bir sonucu olarak diyot, transistör gibi kontrol işlevli devre elemanları yapmak mümkün hale gelmiştir. Elektronik devrelerde kullanılan üç uçlu mantık elemanlarının oluşmasını sağlayan yarıiletkenler, yüksek devingenlikleri sayesinde hızlı elektronik cihazların yapımında da öncü olmuştur.

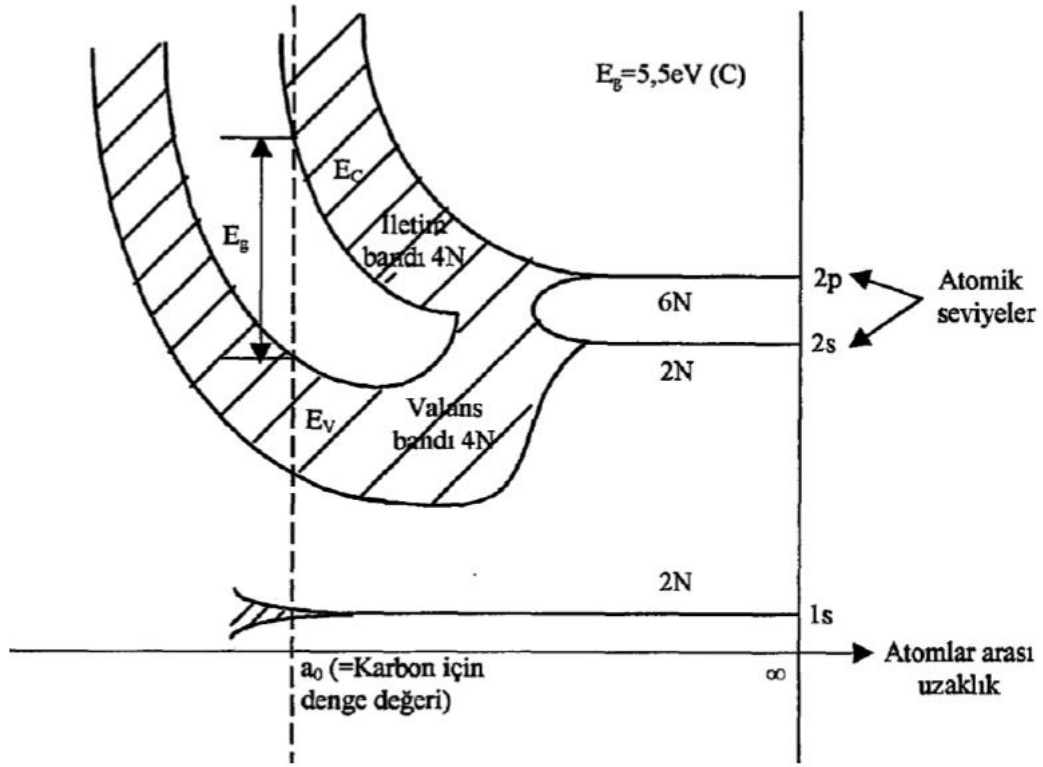
2.2. Katılarda bant oluşumu ve bant yapısı

Bir katıyı oluşturan atomlar ve bu atomların malzeme içerisindeki dizilişleri, malzemenin fiziksel özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Bu dizilişlerin anlaşılabilmesi için katıların bant yapılarının bilinmesi önemlidir. Bant yapıları ayrıca malzemenin elektriksel ve optik özellikleri hakkında da bilgi edinmemizi sağlar.

Her atomun kendine ait elektronik enerji düzeyleri vardır. Birbirinin aynı olan ve sonsuz sayılabilecek kadar uzak mesafelerde bulunan atomların enerji

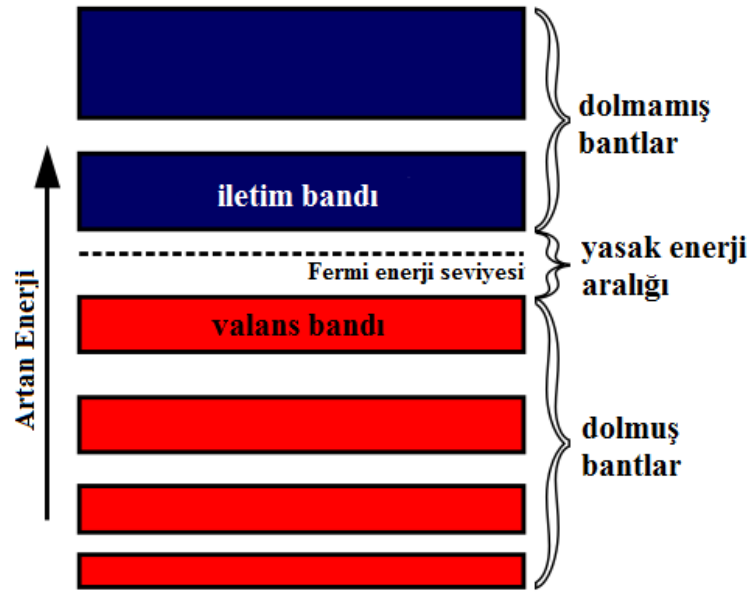
düzeyleri de aynıdır. Uzak mesafede bulunan atomlar birbirleriyle etkileşmez ve her birinin elektronik enerji düzeyleri diğerinin etkisiyle değişmez. Bu enerji düzeylerindeki elektronlar, aynı atomda aynı kuantum sayılarına sahip tek elektron bulunabileceğini söyleyen Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler.

Eş atomlar arasındaki mesafe yeteri kadar küçültüldüğünde aralarında etkileşmeye başlar. Bu atomlar içerisinde aynı enerji düzeylerinde aynı kuantum sayılarına sahip elektronlar bir yapı oluşturmak için bir araya geldiğinde, elektronların dalga fonksiyonları en dış yörüngeden başlayarak üst üste biner ve atomlar artık birbirinden bağımsızmış gibi düşünülemez. Pauli dışarlama ilkesine göre atomda aynı kuantum sayısına sahip iki elektron bulunamayacağı gibi bir katıda da aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Bu durumda Pauli dışarlama ilkesi çerçevesinde enerji seviyelerinde yarılmalar gerçekleşir. Bu yarılmalar yaklaşık 10^{-19} eV değerinde enerji farklarına sahiptir. Bu uzaklığın çok küçük olması nedeniyle, N tane atomun bir araya gelerek katıyı oluşturduğu bir yapıda, yarılmış olan enerji seviyelerinin oluşturduğu enerji aralıkları ayırt edilemez hale gelir. Bu yapı, sürekli olduğu kabul edilerek “*enerji bandı*” adını alır. Şekil 2.1’ de atomlar arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak karbon atomunun enerji-bant diyagramı verilmiştir.



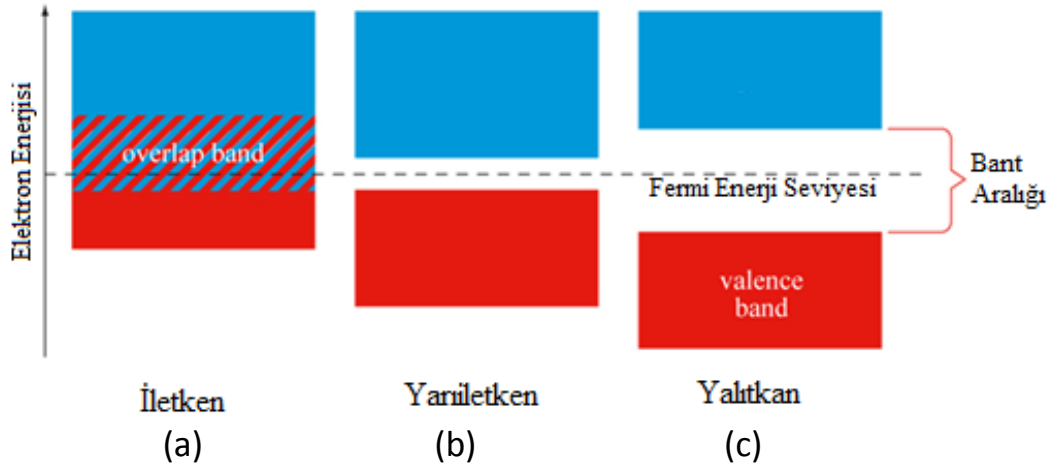
Şekil 2.1. Karbon kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey, 1966)

Elektronlar, atomlarda enerji düzeyleri arasındaki enerji değerlerinde bulunamadığı gibi katılarda da enerji bantlarının arasında bulunamaz. Yani bant araları elektronlar için yasak bölgedir. Elektronlar enerji bantlarına bantların en altından başlayarak yerleşir. Şekil 2.2.' de kırmızı renkle gösterilen bantlar elektronların bulunduğu bantlardır. Valans bandının alt tarafındaki bantlar iç bantlar olarak adlandırılır ve tamamen doludur.



Şekil 2.2. Bir katıdaki elektronların bantlara yerleşimi, izinli ve yasak enerji bantlarının gösterimi

Elektronların bulunmadığı en düşük enerji değerindeki bant iletkenlik bandı, elektronların bulunduğu en yüksek enerji değerindeki bant ise valans bandı olarak isimlendirilir. Bu iki bant arasındaki aralığa “yasak enerji aralığı” veya “bant aralığı” denir. Valans bandı atomların dış kabuk elektronlarının bulunduğu banttır. Nasıl ki valans elektronları atomların birbirleriyle yaptığı kimyasal bağlarda önemli rollere sahipse, valans bandı da katıların elektriksel, optik ve manyetik özelliklerini etkiler. Valans bandı, kristaldeki her bir atomdan gelen valans elektronlarının sayısına bağlı olarak tamamıyla veya kısmen dolu olabilir. Valans bandın dolu olması ve valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasak enerji aralığının büyüklüğü, bir kristalin elektriksel iletim karakterini tanımlar.



Şekil 2.3. Yalıtkanlarda, iletkenlerde ve yarıiletkenlerde bant gösterimi

İletken malzemelerde Şekil 2.3a` da görüldüğü gibi valans bandı ile iletim bandı ile iç içedir. Herhangi bir yasak bandın bulunmadığı ve iletim bandının bir kısmında zaten taşıyıcıların bulunduğu malzeme iletkendir.

Yalıtkan maddelerde ise çok büyük olan yasak enerji aralığı, dolu valans bandını boş iletim bandından ayırır. Bu enerji aralığının büyük olması sebebiyle yapıya dışarıdan verilen enerjiler valans banttaki taşıyıcıların iletim bandına geçmesini sağlayamaz. İletim bandında herhangi bir taşıyıcı bulunamadığı için de malzeme herhangi bir elektriksel iletim gözlenmez (Şekil 2.3c).

Yarıiletken malzemelerde yasak enerji aralığı yalıtkanlara göre küçük değerdedir. Mutlak sıfırda, yarıiletken maddelerin tüm elektronları valans bandında bulunur. Bu elektronlar ışık veya ısıyla uyarıldıklarında çok sayıda elektron yasak enerji aralığını atlayarak iletim bandına geçmesine yetecek enerjiyi kazanmış olur. Kazandıkları bu enerjiyle iletim bandına geçen elektronlar, valans bandında holler (boşluklar) bırakırlar. Bu durumda yarıiletkenlerdeki elektriksel iletim hem pozitif yüklü kabul edilen holler hem de elektronlar tarafından sağlanmış olur (Şekil 2.3b).

Yarıiletkenler uygun şartlar altında uygun katkı atomlarıyla katkıldıklarında elektriksel ve optik özelliklerinde önemli değişiklikler olmaktadır. Katkı durumlarına göre has ve katkılı olarak iki grupta incelenen yarıiletkenlerin hangi gruba dâhil olduğu, enerji bantlarındaki elektron ve hol yoğunlukları karşılaştırılarak öğrenilebilir.

2.3. Has Yarıiletkenler

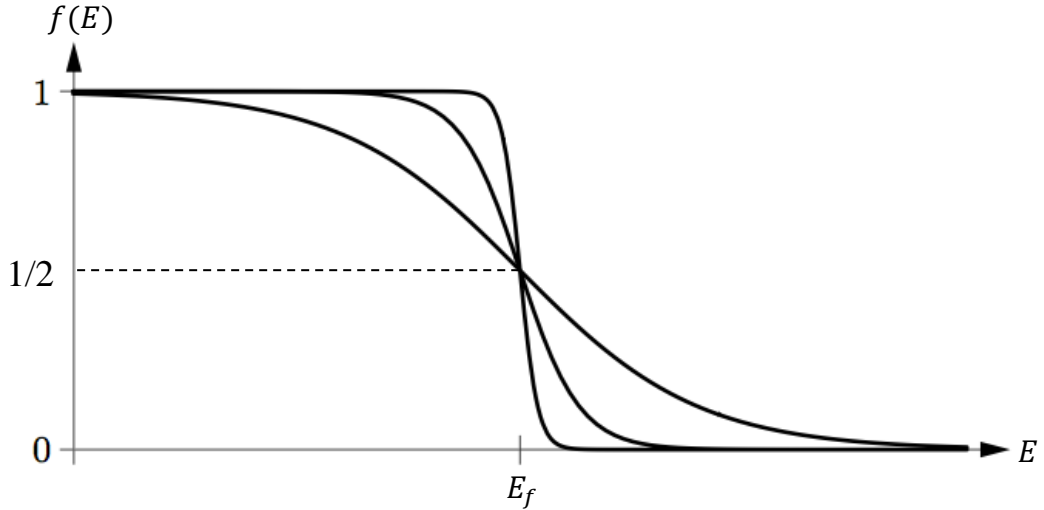
Yarıiletkenlerde, genelde serbest taşıyıcı olarak adlandırılan elektron ve hollerin sayısı malzemenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcıların sayısı, taşıyıcı yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Herhangi bir yarıiletkene yeterli miktarda enerji göndererek valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkartıldığında, valans bantta bu elektronun boş bıraktığı yerde sadece bir hol oluşur. Yani iletim bandına çıkan elektronların sayısı ile valans bantta oluşan hollerin sayısı birbirine eşit olacaktır. Bu da valans banttaki hol yoğunluğu (p) ile iletim bandındaki elektron yoğunluğunun (n) birbirine eşit olduğunu gösterir. Ayrıca denklem (2.1) de gösterildiği gibi bu iki değerın çarpımları sabittir ve sadece sıcaklığa bağlı olan taşıyıcı yoğunluğunun karesine eşittir.

$$np = n_i^2(T), \quad (n = p = n_i(T)) \quad (2.1)$$

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun istatistiksel sonuçlarından faydalanılarak taşıyıcı yoğunluğu belirlenebilir. Fermi-Dirac fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_f}{k_b T}\right)}} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemde, E_f Fermi enerji seviyesini, k_b Boltzman sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı belirtir. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, T sıcaklığındaki sistemin E enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığını verir. Şekil 2.4' te $f(E)$ olasılık fonksiyonunun E enerjisine göre değişimi gösterilmiştir. Bu grafikte, sıcaklığın artmasıyla birlikte elektronların Fermi enerji seviyesinin üst kısımlarına geçme olasılığının arttığı görülmektedir. Aynı zamanda sıcaklıkla birlikte Fermi enerji seviyesinin alt kısımlarında elektronlar tarafından işgal edilen bölgelerin de artması söz konusudur. Sıcaklık artışı sistemin bütün enerjisini artırdığından, elektronlar tarafından yüksek enerjili bölgeler tercih edilmektedir denilebilir.



Şekil 2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

Şekil 2.4' e göre mutlak sıcaklığın sıfır olduğu durumda,

$$E < E_f \quad \text{için} \quad f(E < E_f) = 1 \quad (2.3)$$

$$E > E_f \quad \text{için} \quad f(E > E_f) = 0 \quad (2.4)$$

olacaktır. Burada olasılık yoğunluğunun 1 değerine eşit olması elektronların kesinlikle o bölgede bulunduğunu, 0 değerine eşit olması ise o bölgede hiç elektron bulunmadığını gösterir. Sıcaklığın $T=0$ K den daha büyük olduğu durumlarda ise,

$$E = E_f \quad \text{için} \quad f(E = E_f) = 1/2 \quad (2.5)$$

olur. Yani olasılık yoğunluğu Fermi enerjisi seviyesinde yüzde elliye eşittir. $E > E_f$ ve $(E - E_f) \gg kT$ olması durumunda denklem (2.2)' deki Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu denklemi, Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna yaklaşılarak denklem (2.6)' daki halini alır.

$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_f}{k_b T}\right)} \quad (2.6)$$

Yarıiletkenlerin iletim bandındaki elektronları ve valans banttaki holleri için yapılan yoğunluk hesaplamalarında denklem (2.6) kullanılır.

İletim bandındaki elektronların yoğunluk değeri, sonsuz küçük dE kadar enerji aralığında bulunan elektron sayısının iletim bandı yüksekliğince integrali alınmasıyla bulunur. Elektron durum yoğunluğunun $g_e(E)$ olduğu durumda $(E, E + dE)$ aralığındaki durumlarının sayısı $g_e(E)dE$ ifadesine, $f(E)g_e(E)dE$ ifadesi ise elektron sayısına eşit olur. Böylece, E_{c1} iletim bandı alt sınırı, E_{c2} iletim bandı üst sınırı olmak üzere, iletim bandındaki birim hacim başına düşen elektron sayısı (elektron yoğunluğu),

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f(E)g_e(E) dE \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanır. Elektron durum yoğunluğu ise,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right]^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.8)$$

denklemleriyle verilir. Bu denklem ancak $E > E_g$ için sonlu bir değere sahiptir. Referans sistemini valans bandının üst sınırı sıfır enerjiye sahip olacak şekilde alırsak denklem (2.7)'de E_{c1} ve E_{c2} sınırlarını sırasıyla E_g ve ∞ değerleri yazılabilir. Denklem (2.8)'i denklem (2.7)' de yerine yazıp integral işlemi gerçekleştirildiğinde,

$$n = \frac{1}{4} \left[\frac{2m_e^*k_bT}{\pi\hbar^2} \right]^{3/2} e^{-\left(\frac{E_c - E_f}{k_bT}\right)} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Benzer şekilde valans banttaki hollerin yoğunluğu ise,

$$p = \frac{1}{4} \left[\frac{2m_h^*k_bT}{\pi\hbar^2} \right]^{3/2} e^{-\left(\frac{E_f - E_v}{k_bT}\right)} \quad (2.10)$$

ile verilir. Bu denklemlerde, m_e^* elektronun etkin kütleini, m_h^* holün etkin kütleini, E_v valans bandı enerji seviyesini, E_f Fermi enerji seviyesini, E_g yasak enerji aralığını belirtir.

Denklem (2.9) ve (2.10)' daki n ve p değerlerini, has yarıiletkenler için belirtilen denklem (2.1)' de yerine yazdığımızda toplam taşıyıcı yoğunluğu,

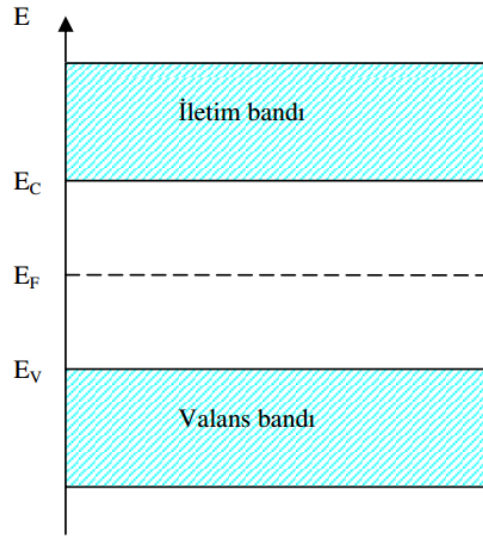
$$n_i(T) = 2 \left[\frac{2\pi(m_e^*m_h^*k_bT)}{h^2} \right]^{3/2} e^{\left(\frac{-E_g}{2k_bT}\right)} \quad (2.11)$$

olarak bulunur. Bu denklemde taşıyıcı yoğunluğunun, elektronun ve holün etkin kütleine, yasak enerji aralığı E_g değerine ve sıcaklığa bağlı olduğu görülür. Bir yarıiletken için etkin kütle değerleri ve yasak enerji aralığı sabit varsayıldığında taşıyıcı yoğunluğu sadece sıcaklığa bağlı olur.

Mutlak sıfır sıcaklığındaki katı bir malzemede, Pauli Dışarlama ilkesine bağlı olarak yerleşen elektronların doldurduğu enerji seviyelerinden en üstteki seviyeye Fermi enerji seviyesi (E_f) denir. Has yarıiletkenlerde $n = p$ eşitliği kullanılarak n ve p değerleri E_f enerjisini bulmak için yerine yazıldığında,

$$E_f = \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_bT \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)^{3/2} \quad (2.12)$$

sonucu elde edilir. Has yarıiletkenlerde $m_h^* = m_e^*$ olduğunda Fermi enerji seviyesinin yasak enerji aralığının tam ortasında olduğu görülür (Şekil 2.5). $n \neq p$ olduğu durumlarda ise hangi taşıyıcı yoğunluğu değeri daha büyükse Fermi enerjisi o tarafa doğru yaklaşır.



Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerjisinin gösterimi

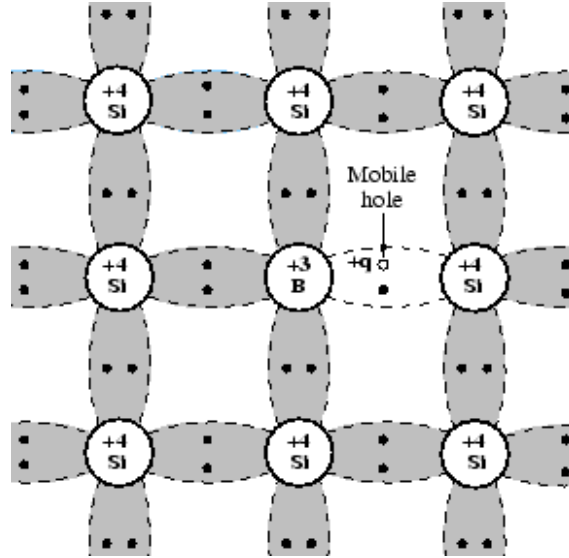
2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemelere, uygun atomlar belirli oranlarda farklı teknikler kullanılarak katıldığında katkılama işlemi yapılmış olur. Bu katkılama işlemi malzemenin elektriksel ve optik özellikleri istenilen düzeye getirebilir. Katkılama işleminde kullanılan katkı atomlarına safsızlık (impurity) atomları da denir. Safsızlık atomları elde edilmek istenen yarıiletkenin niteliğine göre akseptör (elektron alıcı) veya donörlerden (elektron verici) oluşur. Has yarıiletkenlerde hem elektronlar hem holler iletme katılırken, katkılama sonrasında malzemede taşıyıcı olarak ya elektronlar (n-tipi) ya da holler (p-tipi) kullanılır. Bu sayede katkılanmış malzeme tek tip taşıyıcılı yarıiletkenlere ihtiyaç duyan uygulamalarda kullanılabilir.

2.4.1. p-tipi yarıiletkenler

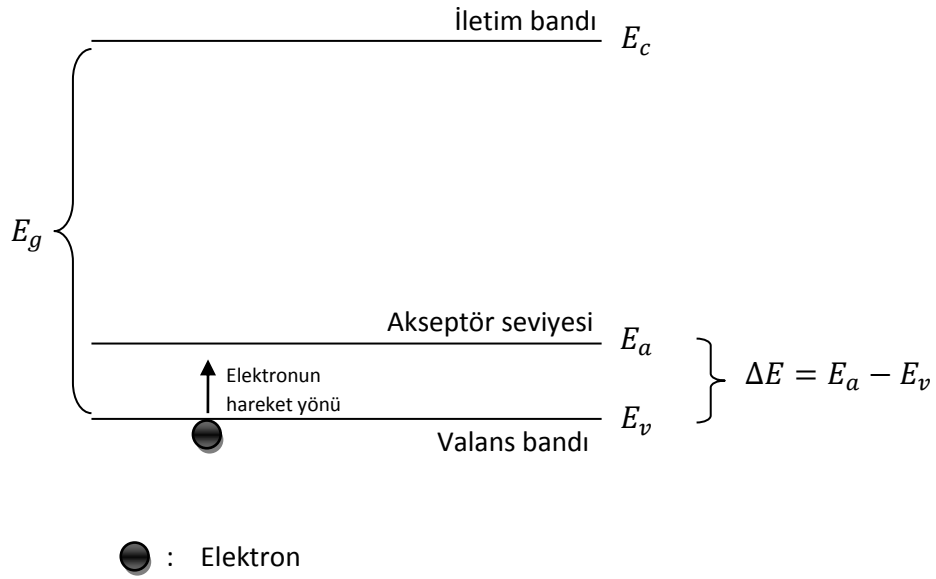
p-tipi yarıiletkenlerde hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan daha fazladır. Böyle bir yarıiletken elde edebilmek için has yarıiletkeni akseptör atomlarıyla katılamak gerekir. Silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi periyodik tablonun IV. grubunda bulunan yarıiletkenleri, periyodik tablonun III. grubunda

yer alan bor (B), galyum (Ga) gibi elementlerle katkıladığımızda p-tipi yarıiletken elde etmiş oluruz.



Şekil 2.6. Bor ile katılan silisyum yarıiletkeninin şematik bağ gösterimi

Silisyum yarıiletkenini bor atomlarıyla (akseptör) katkıladığımızı düşünelim. Silisyum atomlarının dört valans elektronu, bor atomlarının da üç valans elektronu vardır. Şekil 2.6' da gösterildiği gibi bor atomu silisyum atomları ile bağ yaptığında kovalent bağlarını tamamlayabilmek için bir elektron eksikliği olacaktır. Elektron eksikliği akseptör enerji seviyesinde hol denilen boşluğu oluşturacaktır. Akseptör atomlarının enerji seviyeleri, akseptör atomlarıyla katılan has yarıiletkenlerde valans bandına çok yakın enerji düzeyinde gösterilir. ΔE enerji farkı yani iyonlaşma enerjileri çok düşüktür ve oda sıcaklığında bile iyonlaşmış haldedirler. ΔE kadar enerjiyi alan akseptör iyonlaşır. Bu süreçte valans banttaki bir elektron aldığı enerjiyle akseptör enerji seviyesine gelir. Akseptör atomu valans bandından bir elektron yakalamış olur. Akseptör enerji seviyesindeki hol ise valans banda iner. Bu durumda hol elektronun, elektron da holün yerine geçer. Bu durum Şekil 2.7' de gösterilmiştir.

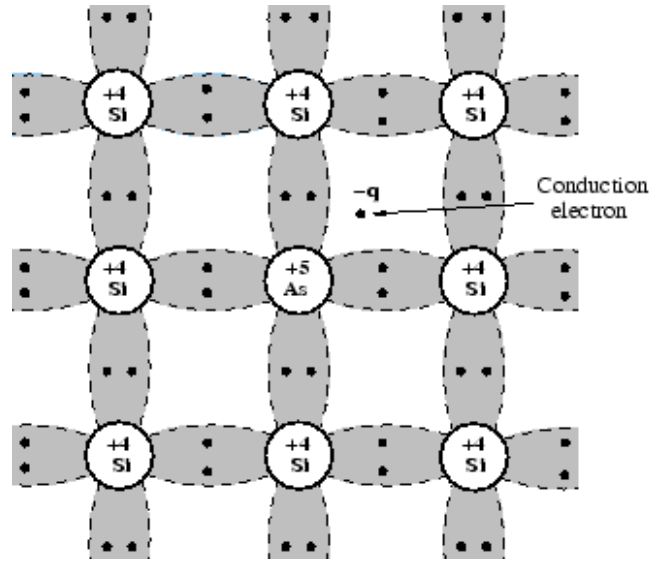


Şekil 2.7. p-tipi bir yarıiletkende elektronun hareketi, akseptör enerji seviyesinin gösterimi

Has bir yarıiletkendeki akseptör atomlarının yoğunluğuyla doğru orantılı olarak olarak hol yoğunluğu da artar. Uygun atomlarla ve yeterli miktarda katkılama işlemi yapıldığında yarıiletkendeki çoğunluk taşıyıcıları holler olacaktır. Has bir yarıiletken olan malzememiz bu durumda p-tipi iletkenlik gösteren bir yarıiletken halini alır. p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi de has yarıiletkenlerden farklı olarak valans banda daha yakın bir seviyede bulunur.

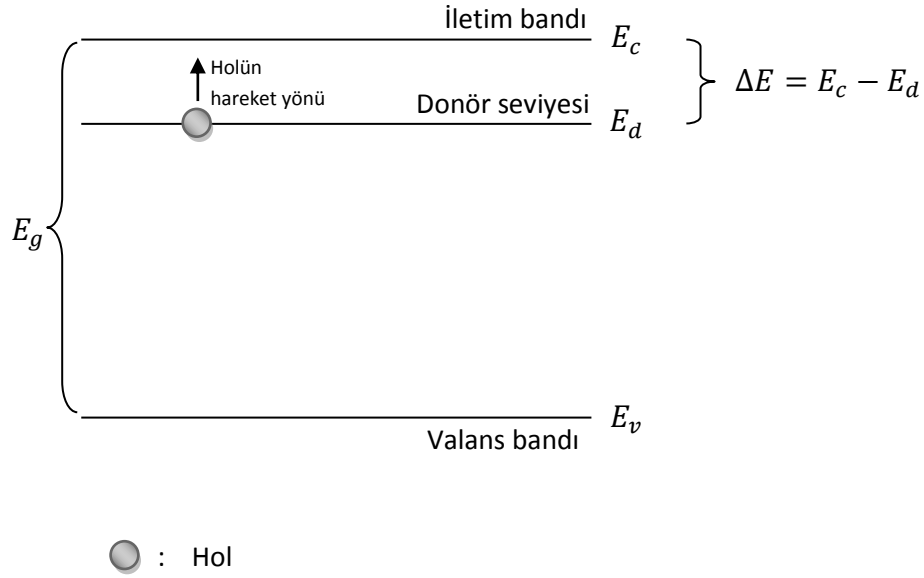
2.4.2. n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerde ise elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha fazladır. Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan yarıiletkenler donör atomlarıyla katkılanarak n-tipi yarıiletken elde edilebilir.



Şekil 2.8. Arsenik ile katkılanan silisyum yarıiletkeninin şematik bağ gösterimi

Silisyum yarıiletkenine donör atomu olarak V. grup elementlerinden olan ve beş valans elektronuna sahip olan arsenik atomlarıyla (akseptör) katkıladığımızı düşünelim. Silisyum atomlarının dört valans elektronu, arsenik atomlarının dört valans elektronuyla bağ yapar. Örgü içerisinde, silisyum atomlarından birinin yerine örgüde arsenik atomu yer alırsa Şekil 2.8’deki gibi bir durum oluşur. Bu durumda arsenik atomunun bir valans elektronu kovalent bağa katılamaz fakat çok zayıf bir kuvvetle arsenik atomuna bağlı kalır. Bu fazla sayılabilecek elektronlar donör enerji seviyesinde iletme katkıda bulunur. n-tipi yarıiletkenlerde donör atomlarının enerji seviyeleri, p-tipi yarıiletkenlerdekine aksine iletim bandına çok yakın enerji düzeyinde bulunur. Şekil 2.9’da gösterilen ΔE enerji farkı yani iyonlaşma enerjileri çok düşüktür ve oda sıcaklığında bile iyonlaşmış haldedirler. Donörler, akseptörlerin aksine pozitif iyonlaşırlar. ΔE kadar enerji verilen donör iyonlaşarak elektronunu iletim bandına aktarır. İletim bandındaki bu elektron iletimi sağlar.



Şekil 2.9. n-tipi bir yarıiletkende holün hareketi, donör enerji seviyesinin gösterimi

Has bir yarıiletkene katılan donör atomlarının yoğunluğuyla doğru orantılı olarak elektron yoğunluğu da artar. Malzeme, çoğunluk taşıyıcılarının elektronlar olduğu bu durumda n-tipi iletkenlik gösterir. n-tipi yarıiletkenlerde ise Fermi enerji seviyesi p-tipi yarıiletkenlerden farklı olarak iletim bandına daha yakın bir seviyede bulunur.

2.5. Elektriksel iletkenlik ve mobilite

Yarıiletkenlerde önemli bir nicelik olan taşıyıcı sayısının yanında taşıyıcıların mobiliteleri de önemlidir. Mobilite kavramı direkt olarak iletkenliğe de etki ettiği için yarıiletkenin kullanım alanlarını belirleyen faktörlerdendir.

Bir yarıiletkende taşıyıcılar hareket ettiğinde akım gözlenir. Bu elektriksel iletim holler ve elektronlarla gerçekleşmektedir. Elektron ve hollerin oluşturduğu bu akım yoğunluğu kendi hızları ile yüklerinin çarpımına eşittir. Yarıiletkene \vec{E} elektrik alanı uyguladığımızda elektronların ve hollerin toplam akım yoğunluğu,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h \quad (2.13)$$

$$\vec{J} = \rho_e \vec{v}_e + \rho_h \vec{v}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.14)$$

şeklinde gösterilir. Bu denklemlerde;

\vec{J}_e , elektronların oluşturduğu akım yoğunluğunu

\vec{J}_h , hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu

ρ_e , elektronların yük yoğunluğunu

ρ_h , hollerin yük yoğunluğunu

\vec{v}_e , elektronların sürüklenme hızını

\vec{v}_h , hollerin sürüklenme hızını

$-e$, elektronun yükünü

$+e$, holün yükünü

n , elektronların yoğunluğunu

p , hollerin yoğunluğunu göstermektedir.

\vec{E} elektrik alanı altında holler elektrik alan doğrultusunda hareket ederken, elektronlar elektrik alanın tersi yönde hareket ederler. Bu hareket esnasında bir akım oluşur. Hareket eden bu parçacıkların sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alanın büyüklüğüne bağlıdır ve sürüklenme hızının elektrik alanına oranı sabittir. Bu sabite mobilite denir ve birim elektrik alan başına yüklü parçacığın sürüklenme hızı olarak tanımlanır. Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığına bağlıdır. Elektron ve holün mobiliteleri sırasıyla,

$$\vec{v}_e = \mu_e \vec{E} \quad (2.15)$$

$$\vec{v}_h = \mu_h \vec{E} \quad (2.16)$$

İfadeleri ile verilir. Bu durumda denklem (2.14),

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.17)$$

halini alır. Birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanan elektriksel iletkenlik,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.18)$$

denklemleriyle gösterilir. Denklem (2.17) ve denklem (2.18) göz önüne alındığında elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_e) \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemden de görüleceği üzere elektriksel iletkenlik, taşıyıcıların mobilitelerine ve yoğunluklarına bağlıdır.

Has bir yarıiletken için düşünüldüğünde, elektron ve hol yoğunlukları birbirine ve toplam taşıyıcı yoğunluğuna eşit ($n = p = n_i$) olduğundan denklem (2.19),

$$\sigma = en_i(\mu_e + \mu_e) \quad (2.19)$$

şeklini alır. Burada n_i yerine denklem (2.11) deki değeri yazılırsa,

$$\sigma = 2e(\mu_e + \mu_e) \left[\frac{2\pi(m_e^*m_h^*k_bT)}{h^2} \right]^{3/2} e^{\left(\frac{-E_g}{2k_bT}\right)} \quad (2.20)$$

ifadesi elde edilir. Burada exponansiyel terimin dışındaki değerler yarıiletkenin yapısına bağlı bir sabit olan σ_{oi} ile gösterilirse has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_{oi} e^{\left(\frac{-E_g}{2k_bT}\right)} \quad (2.21)$$

halini alır. Katkılı yarıiletkenler için ise σ_k elektriksel iletkenlik değeri,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{\left(\frac{-E_k}{2k_bT}\right)} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Katkılı yarıiletkenler için geçerli olan bu denklemde σ_{ok} yarıiletkenin yapısına bağlı olan bir sabiti, E_k ise katkı atomlarının enerji seviyesini gösterir. Bu durumda herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

$$\sigma_t = \sigma + \sigma_k = \sigma_{oi}e^{\left(\frac{-E_g}{2k_bT}\right)} + \sigma_{ok}e^{\left(\frac{-E_k}{2k_bT}\right)} \quad (2.22)$$

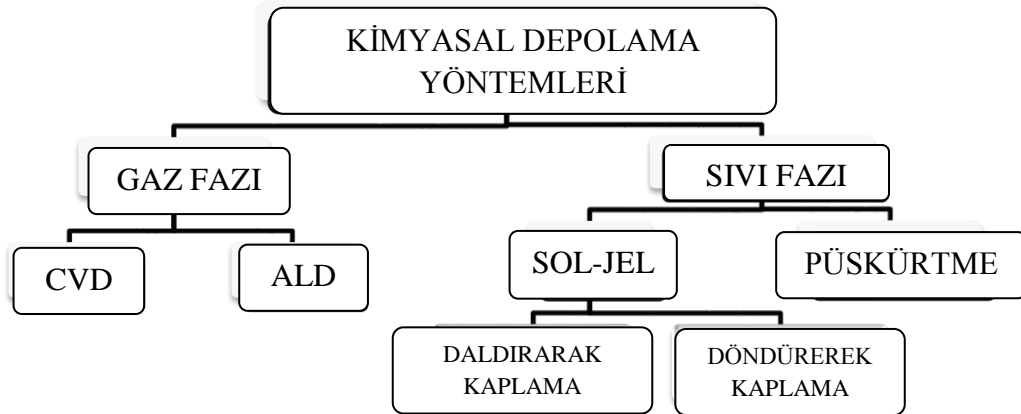
şeklinde gösterilir. Bu denklemde E_g ve E_k farklı sıcaklıklarda farklı değerlere sahip olduğu için yüksek sıcaklıklarda denklemin sağ tarafındaki birinci terim, düşük sıcaklıklarda da denklemin sağ tarafındaki ikinci terim baskın olacaktır.

3. Co_3O_4 FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Günümüz teknolojisine ulaşılmasında büyük pay sahibi olan yarıiletkenler, fiziksel ve kimyasal temellere dayanan birçok yöntemle elde edilmektedirler. Fiziksel depolama yöntemleri, fiziksel buhar depolama (PVD), laser ablation, molecular beam epitaxy ve sputtering gibi yöntemleri içerirken kimyasal yöntemler ise Çizelge 3.1’ de görüldüğü gibi gaz ve sıvı faz depolama yöntemleri olarak iki grubu içerir. Gaz fazı depolama, kimyasal buhar depolama (CVD), atomik katman depolama (ALD) gibi tekniklerden oluşur. Sıvı fazı depolama ise püskürtme, sol-jel, döndürme ve daldırarak kaplama yöntemlerini içerir (Perednis, 2003).

Çizelge 3.1. Kimyasal ince film depolama yöntemleri (Perednis, 2003)



Polikristal Co_3O_4 yarıiletken filmleri elde etmede ise ultrasonik püskürtme (Kadam ve Patil, 2001a), kimyasal depolama (Varkey ve Fort, 1993), sol-gel (Barrera ve ark., 2006), sputtering (Shim ve ark., 2008), RF sputtering (Cook ve Van Der Meer, 1986), kimyasal buhar depolama (Barreca ve Massignan, 2001), elektron demeti buharlaştırma (Wöllenstein ve ark., 2003), pulsed laser deposition (Kim ve ark., 2010), electrodeposition (Kandalkar ve ark., 2011), pulsed injection metal organic chemical vapor deposition (Burriel ve ark., 2005) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yarıiletken film büyütmede her tekniğin kendine ait öne çıkan

avantajları bulunmaktadır. Fakat ekonomik, büyük yüzey büyütmeleri için uygun, homojen, alt tabana iyi tutunan, tek fazlı, film içerisinde tanecik boyutunun eşit dağılımını sağlayan teknikler araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu tekniklerin çoğu karmaşık aletler veya vakum koşulları gerektirir. Ultrasonik püskürtme yöntemi gibi vakum gerektirmeyen yöntemler ise teknolojik imkânların sağlamış olduğu elektronik cihazların temelini teşkil eden yarıiletken materyallerin ekonomik ve kolay bir yöntemle elde edilerek yaygın olarak kullanılması sağlar. Bu teknikle 1940'lı yıllarda üretilen ilk film, saydam ve iletken olan SnO_2 filmidir. Püskürtme yöntemi ilk kullanıldığında ikili (binary) bileşikler üretilirken, 1970 yılından itibaren üçlü (ternary), daha sonraları dördü (quaternary), ve son zamanlarda beşli (quinary) yarıiletken bileşiklerin ince filmlerinin elde edilmesinde başarılı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Zor, 1982).

Kullanılan yöntem ve üretim parametreleri, elde edilen yarıiletken ince filmlerin elektriksel, yapısal, yüzeysel ve optik özelliklerine direkt etki eder. Filmlerin, uygulamalarda istenilen performansı verebilmesi, seçilen üretim yöntemine bağlıdır. Üretilen bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlılığının fark edilmesiyle bu filmlerin güneş pili olarak üretilmesi düşünülmüş ve ilk güneş pili Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından püskürtme tekniğiyle CdS/CdTe olarak elde edilmiştir (Aybek 1996).

Üretilen yarıiletkenlerin teknolojik uygulamalarda ve güneş pillerinde kullanımı söz konusu olduğunda ekonomik üretim teknikleri ile elde edilmesi önem arz eder. Bu çalışmada Co_3O_4 filmleri, pratik, ekonomik ve geniş alanlara film üretilebilmesi gibi avantajlara sahip olan ultrasonik püskürtme yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntem istenilen incelikte pürüzsüz ve homojen ince film üretmek için elverişlidir (Patil, 1999). İstenildiği takdirde üretimin durdurulabilmesi ve filmlere dışarıdan müdahale edilebilme olanağı sağlaması da püskürtme yönteminin yarıiletken ince film üretimine daha uygun olduğunun göstergelerindedir.

3.2. Püskürtme Yöntemi

Püskürtme yöntemi, spray pyrolysis yöntemi, çözelti püskürtme yöntemi veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da bilinen bir kimyasal çöktürme yöntemidir (Pamplin, 1979). Püskürtme yönteminde çöktürülmüş materyallerin özellikleri püskürtme şartlarının uygun bir şekilde kullanılması ile kontrol edilebilir ve değiştirilebilir. Püskürtme parametrelerindeki değişimler çöktürülen filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bundan dolayı standart püskürtme şartları dikkatli bir şekilde önceden ayarlanmalıdır. Ayrıca püskürtme yöntemi, özellikle düşük maliyetli bir yöntem olmasından dolayı, diğer yöntemlere göre de oldukça caziptir. Püskürtme yönteminin basit ve ekonomik oluşunun yanında başka avantajları da vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- i. **Katkılı film üretebilme:** Püskürtme çözeltisine istenilen oranda katkı elementi yada elementleri eklenerek katkılı ince film elde edilebilir.
- ii. **Endüstriyel çalışmalar için uygunluk:** Film elde etmede uygun sıcaklıklarda (200°C - 500°C), diğer yöntemlere göre yüksek dayanıklılık gerektirmeyen, daha uygun maliyetli taban kullanımına izin vermesi ve vakum gerektirmemesi endüstriyel çalışmalarda avantaj sağlar.
- iii. **Üretim esnasında sisteme müdahale:** Püskürtme hızı ve süresi, taşıyıcı gaz basıncı, taban sıcaklığı gibi önemli parametreler üretim esnasında değiştirilebilir. Bu değişimlerden faydalanılarak film kalınlığı kolayca kontrol edilebilir. Ayrıca püskürtme esnasında püskürtme çözeltisinin kompozisyonunun değiştirilmesiyle tabakalı filmler üretilebilir (Patil, 1999).

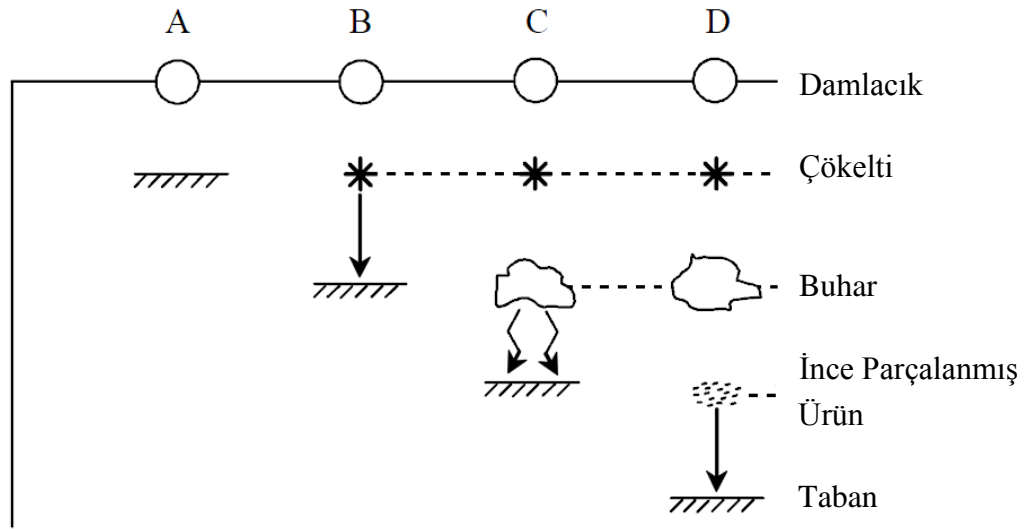
Metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesi ise bu tekniğin dezavantajlarından biridir.

Bu yöntemin çalışma prensibi, oluşturulacak ince filmin içeriğine göre hazırlanan çözeltinin, püskürtme başlığı (atomizer) tarafından atomize edilerek, basınçlı azot gazı (N₂) veya kuru hava yardımıyla uygun sıcaklıktaki taban üzerine, belirli bir süre püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme yönteminde,

kullanılan çözeltilerin molaritesi, kullanılan miktarı ve akış hızı, kullanılan taşıyıcı gaz cinsi ve basıncı, taban cinsi ve sıcaklığı, püskürtme başlığı ve taban arasındaki uzaklık, püskürtme süresi, gibi deneysel değişkenler elde edilen yarıiletken malzemenin yapısal ve yüzeysel gibi bazı fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Filmin özellikleri sadece bu deneysel değişkenlere bağlı kalmayıp, depolama oranı, başlangıç çözeltilerinin anyon-katyon oranı, üretimden sonra tabanların soğuma zamanı, damlacıkların aerodinamiği ve damlacıkların boyutlarına da bağlıdır. Hazırlanan filmin kalınlığı doğrudan püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, taban sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve püskürtme miktarına bağlıdır (Patil, 1999).

Çöktürme işleminde püskürtülecek çözeltiyi tabana ulaştırabilmek için gereken taşıyıcı gazın seçiminde filmlerde oluşacak oksitlenmeyi dikkate almak gerekir. Bu oksitlenmeyi engellemek veya en alt seviyeye çekebilmek için genellikle taşıyıcı gaz olarak azot gazı (N_2) tercih edilmektedir. $100^\circ C$ ' den daha yüksek taban sıcaklıklarında filmlerin sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Uygun sulu çözeltiyi oluşturabilmek için çözücü olarak distile veya deiyonize su ile etil alkol (ethanol) kullanılabilir. $200^\circ C$ taban sıcaklığına kadar etil alkol kullanılabilirken daha yüksek sıcaklıklarda deiyonize su kullanılmalıdır (Bougnot ve ark. 1986).

Bu yöntem ile film üretilirken, püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği dikkat edilmesi gereken en önemli husustur. Uygun film oluşumu için çözelti damlacıklarının tabana yaklaştığında tamamen buharlaşmış olması gerekir ve bu durum ideal taşınma olarak adlandırılır. Fakat damlacıklar oluşturulurken homojen damlacık büyüklüğü elde edilemeyebilir. Damlacıkların ısıl davranışları doğrudan kütleleriyle ilişkili olması nedeniyle, damlacık boyutuna göre farklı birikim (depozisyon) durumları gerçekleşecektir. Şekil 3.1 de artan taban sıcaklığıyla birlikte damlacıkların durumları gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Püskürtme yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının taban sıcaklığına ($T_A < T_B < T_C < T_D$) göre değişen aerodinamiği (Viguie ve Spitz 1975; Siefert 1984)

A durumunda, damlacık boyutları oldukça büyüktür. Sıcaklık düşük olduğu için çevreden soğurulan ısı, damlacığın tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasını sağlamaz. Bu durumda damlacık buharlaşmadan tabana çarpar ve tabanda çökelti oluşur. Damlacığın taban üzerinde buharlaşması taban ısısında kayıplara yol açar. Böylece taban sıcaklığı düşer ve film oluşması için gerekli kimyasal reaksiyon oluşmaz. Uygun film oluşumu gerçekleşmez.

B durumunda, A durumundaki damlacık boyutundan daha küçük damlacık boyutları gözlenir. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce kururlar. Yüzeğe çarpan damlacıkların bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı da yoğunlaşır. Parçacıkların buharlaşması ısı kaybına yol açar, ancak bu ısı kaybı A sürecindeki kayıba göre daha azdır. Bununla birlikte, tabana ulaşmadan önce bazı parçacıkların buharlaşması söz konusudur. Fakat ısı bütün damlacıkları buharlaştırmaya yetmediği için bu süreçte A durumuna göre daha iyi bir film elde edilir. Film yüzeyinde delikler, çatlaklar ya da kavlamalar oluşur.

C durumunda, damlacıkların boyutu A ve B durumlarındaki damlacık boyutuna göre daha da küçüktür. Püskürtme yönteminin sağlıklı işleyebildiği bu optimum durumda, en iyi filmler elde edilir ve depolama süreci gerçekleşir. Hemen hemen bütün damlacıklar yüzeğe ulaşmadan önce etrafındaki ısıyı absorplayip buharlaşarak heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve yüzeğe yapışırlar.

Bu heterojen reaksiyon, yüzeyde bulunan moleküllerin tabana difüzyonunu, yüzeydeki bazı reaksiyon moleküllerin soğurulmasını veya yayılmasını, örgü içerisinde birleşmeyi ve tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşmasını sağlayan fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D durumundaki damlacık boyutu bütün durumlar arasındaki en küçüğüdür. Bu durumda damlacıklar o kadar küçüktür ki tabana ulaşmadan erir ve buharlaşırlar. Buhar fazında olan damlacıklar homojen bir reaksiyon meydana getirir. Tabana toz halde tutunan moleküller, elde edilen filmlerin fiziksel olarak yapılarını bozar (Siefert 1984). Bu toz oluşumları çökme verimliliğini de etkileyerek yüzeyde iyi film oluşmamasına ve moleküllerin iletiminin önemli ölçüde azalmasına neden olur.

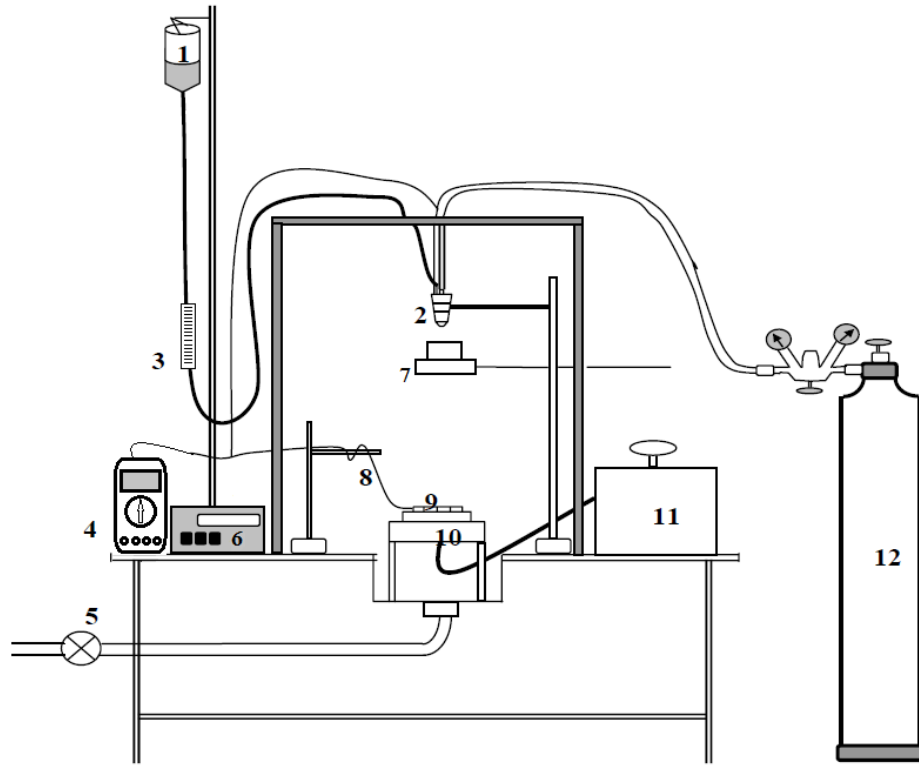
A, B, C, D süreçleri sonucunda polikristal film oluşumu gerçekleşir, fakat bu dört süreç içerisinde en ideal film C durumunda oluşmaktadır. Deney şartlarının sürekli ve kesin olarak C durumunu sağlayıp sağlamadığından emin olunamaz. Atomizasyon iyi gerçekleşmediğinde homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş olur. Film üretiminde, ideal filmi elde edebilmek için çoğu damlacıkların C sürecine maruz kalması gerekir (Viguie ve Spitz 1975; Siefert 1984).

Püskürtme yönteminde üzerine ince film elde etmek için kullanılacak taban malzemeleri genelde iki türdedir. Bunlardan ilki silisyumlu cam tabanlar, ikincisi ise paslanmaz çelik, titanyum gibi metal tabanlardır. Cam tabanlar iletken değildir. Bu durum deposizyon sonrasında filmin bulk özellikleri inceleneceğinde kontak sağlanamaması gibi sorunlara sebep olur. Cam tabanların üzeri iletken ve saydam olan bir tabaka kaplandığında kontak oluşturulabilir. Metal tabanlar ise iletken ama saydam olmayan biçimdedir. Bu durum kontak oluşumunu kolaylaştırırken, oluşturulan filmin ışık geçirgenliği hakkında bilgi edinimini zorlaştırır. Bu iki tip taban dışında özel olarak üretilmiş payreks camlar (pyrex glasses) ile seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Kittel, 1986; Sze, 1981).

Bu çalışmada Co_3O_4 filmleri, amorf cam tabanlar üzerine aşağıdaki aşamalar izlenerek elde edilmiştir.

3.3. Püskürtme Tekniği ile Co_3O_4 Filmlerinin Elde Edilmesi

Kobalt oksit ince filmlerinin üretimi için kullanılan püskürtme tekniği Şekil 3.2' de detaylı olarak verilmiştir. Şekil 3.2' de (1) çözelti kabı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı (spray head), (3) ayarlanabilir flow-metre, (4) sıcaklık ölçümü için multimetre, (5) vantilatör çıkışı, (6) ultrasonik kontrol ünitesi, (7) sürgülü kap, (8) thermocouple, (9) cam tabanlar, (10) ısıtıcı, (11) akım kaynağı ve (12) azot gazı tüpü gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Püskürtme deney seti şematik gösterimi (Turan, 2007)

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanışı

Hazırlanacak çözelti, içerisindeki kimyasal maddeler ısısal olarak çözülerek tabana yerleştiğinde, oluşması istenen ince filmi meydana getirebilecek elementleri içermelidir. Dolayısıyla kobalt oksit filmlerini elde etmek için

içeriğinde kobalt elementi bulunan çözeltilere gereksinim vardır. Bu çalışmada Co_3O_4 filmlerinin üretilmesinde kobalt kaynağı olarak kobalt (II) klorür hegzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kullanılmıştır. Bu bileşiğin sulu çözeltisi aşağıda verilen molaritelerde hazırlanmıştır.

i. Kobalt klorür çözeltisinin hazırlanışı

Çözelti hazırlanırken %97 oranında saf olan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) kimyasal tuzu kullanılmıştır. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu suda çözünürlüğü oldukça yüksek olan ve formül ağırlığı 237,93 g/mol bir bileşiktir. Çözelti 0,05 M konsantrasyonunda ve 250 ml double distile saf su içerisinde 2,9741 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Çözelti açık kırmızı renkte ve saydam bir görünüme sahiptir.

Çözeltiler hazırlanırken kimyasalların tartım işlemleri için 0,1 mg hassasiyetli SHIMADZU marka AY220 model elektronik terazi kullanılmıştır. Homojenliği sağlamak için ilk önce 50 ml'lik beherlerde çözülen kimyasallara, yeterli miktarda double distile su eklenmiştir. Daha sonra çözelti balon jöjeye alınarak 250 ml' ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin manyetik karıştırıcılarda iyice çözünmesi sağlandıktan sonra belli bir süre dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenme sonrasında çözeltilerde çökme veya renk değişimi gözlenmemiştir. Bütün çözeltilerde kimyasal bir değişimin meydana gelmediği gözlemlendikten sonra süzülerek püskürtmeye hazır hale getirilmiştir.

3.3.2. Püskürtme Kabini

Şekil 3.2' de görülen püskürtme kabini, bir kenarı 80 cm olan küp şeklindeki profilin etrafının 2 cm kalınlığında suntayla kaplanmasından elde edilmiştir. Püskürtme kabini, paslanmaz çelikten yapılan ve ortasında atık gazların atılabileceği bir açıklık bulunan masanın üzerine yerleştirilmiştir. Bu açıklığın bir hortum vasıtasıyla aspiratöre bağlanmasıyla püskürtme sırasında oluşan atık gazlar dışarı atılabilmektedir. Film üretimini takip edebilmek için kabinin ön yüzeyi çift kanatlı, camlı, ayrı ayrı açılıp kapanabilen pencerelerden oluşmaktadır.

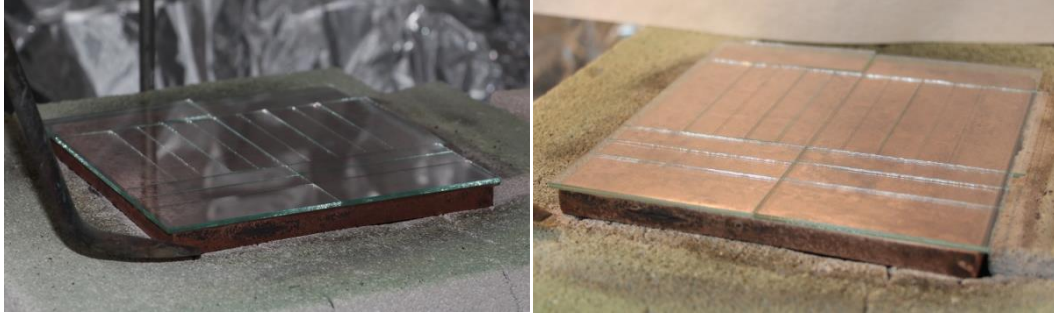
Kabinin sağ duvarında istenmeyen çözeltiler damlacıklarının tabana ulaşmasını engellemek için kullanılan sürgülü kap girişı bulunurken, sol duvarında ise termokupl giriş yeri bulunmaktadır. Çözelti, taşıyıcı gaz ve aydınlatma için kullanılan lambanın elektrik kablosu için kabinin üst yüzeyinde bir delik mevcuttur. Ayrıca bu delikten atomizerden ultrasonik kontrol ünitesine giden bir kablo da geçmektedir. Püskürtme kabininin iç yüzeyi kabinin ısı kayıplarını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.3.3. Isıtıcı, Sıcaklık Kontrolü ve Taban Sıcaklıkları

Taban sıcaklığı filmin fiziksel özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden biridir. İdeal film üretim sıcaklığında uygun film büyütmesi gerçekleşir. İdeal sıcaklık ise sabit bir sıcaklık değeri olmayıp üretilen film içeriğindeki elementlere göre değişkenlik gösterir. Örneğin; Turan (2007) tarafından üretilen ZnO ve ZnS yarıiletken filmleri için taban sıcaklığı sırasıyla 350°C ve 490°C olarak belirlenmiştir.

Tabanları ısıtma amacıyla ısıtıcı olarak etrafı korumalı direnç teli ve 5 kW gücünde ayarlanabilir bir akım kaynağı kullanılmıştır. Isı kayıplarının önlenmesi amacıyla, direnç teli kendisine uygun olarak şekillendirilmiş ytong bloklarının arasına yerleştirilmiştir. Film üretilen tabanlara ısı iletimini sağlamak için direnç teli üzerine 15x15x1,5 cm³ ölçülerinde bakır blok yerleştirilmiştir. Bakır bloğun üzerini tamamen kapatacak şekilde mikroskop camları konulmuştur. Önceden 76x13x1 mm³ ebadında kesilen 12 adet taban malzemesi (amorf camlar) mikroskop camlarının üzerine düzgün ve boşluksuz olarak dizilmiştir (Şekil 3.3). Diğer açıkta kalan kısımlar ise mikroskop camları ile kapatılmıştır.

Taban sıcaklığını ölçmek için kenarda kalan mikroskop camlarının üzerine sabitlenen ve BK Precision marka 2706A model multimetreye bağlanan thermocouple kullanılmıştır. Sıcaklık okurken yaşanacak hataları gidermek için mikroskop camı ile termokupl arasındaki temas noktasına indiyum (In) konulmuş ve ısı iletim sağlanmıştır.



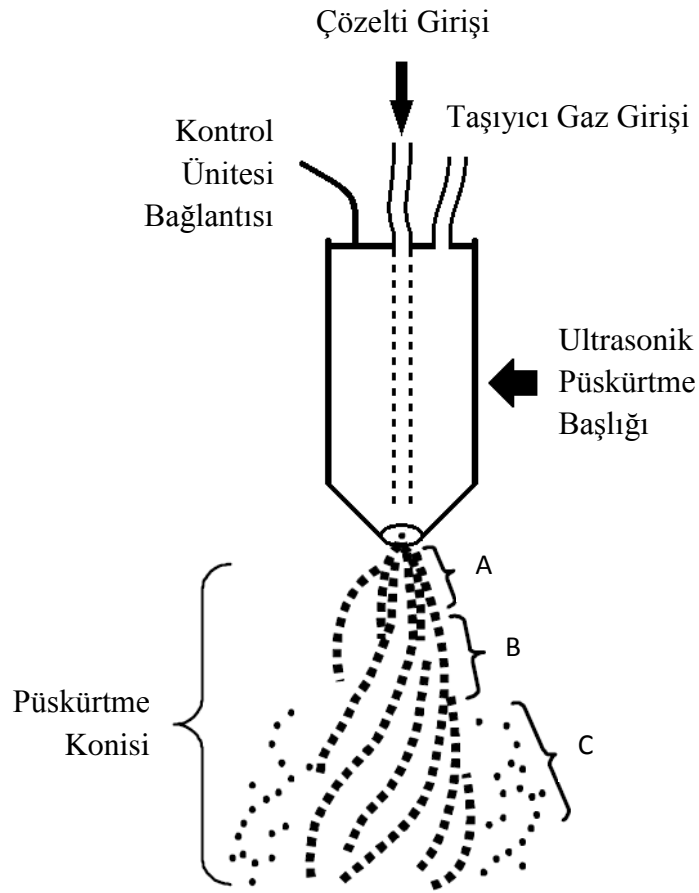
Şekil 3.3. Film üretimine hazırlanmış cam tabanların görüntüsü

Literatürde bu yöntemle kobalt oksit elde etme çalışmalarında kullanılan taban sıcaklıkları 150 °C ile 300 °C arasında değişen değerlerdedir (Shinde ve ark., 2006; Kadam ve ark., 2001a; Kadam ve Patil, 2001b; Pethkar ve ark., 1993; Vannier ve ark., 2012). Bu çalışmada ise farklı taban sıcaklıklarında püskürtme gerçekleştirilerek en iyi Co_3O_4 elde etme sıcaklığı belirlenmiştir. Filmler, amorf cam yüzeyler üzerine 50°C' lik adımlarla 250°C' den 450°C' ye kadar değişen taban sıcaklıklarında üretilmiştir.

3.3.4. Püskürtme Başlığı

Püskürtme başlığı (spray head), püskürtme çözeltisinin atomize olmasını sağlar. Çözeltiyi tabanlara taşımak için kullanılan basınçlı gaz püskürtme başlığının ucunda vakum oluşturur. Bu vakum sayesinde çözelti atomize edilir. Püskürtme yönteminde genellikle payreks cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlıkları kullanılmaktadır. Cam başlıkların zamanla aşınan ağız kısmı püskürtme konisinin şeklini bozabilir. Şekil 3.4' te deneylerde kullanılan Lechler marka US1 model paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı ve başlığın püskürtme aerodinamiği şematik olarak gösterilmiştir. Ultrasonik püskürtme başlığında kullanılan osilatör yardımıyla damlacıklar daha iyi atomize edilerek ince filmlerin uygun kalitede üretilmesi amaçlanmıştır. Deneyler esnasında taşıyıcı gaz olarak azot (N_2) gazı kullanılmıştır.

Şekil 3.4' te görüldüğü gibi başlıktan püskürtülen çözelti damlacıkları sıcak tabana ulaşınca kadar A, B ve C olarak adlandırılan üç farklı aşamadan geçer.



Şekil 3.4. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi

A bölgesinde, çözelti, basınçlı azot gazı yardımıyla başlık ucundan tabana doğru ivmelendirilir. Girdaplı ve koni şeklini alan çözelti sıkışık haldedirler. A bölgesinin uzunluğu çözeltinin akış hızı ile doğru orantılıdır (Lampkin, 1979).

B bölgesinde, püskürtme başlığından çıkan basınçlı azot gazı girdaplı akış yapan çözeltiyi kesme kuvveti uygular. Bunun sonucunda atomize olmuş damlacıklar oluşur. Bu bölgedeki damlacıklar A bölgesindekilere göre daha düşük hızdadırlar. Atomize olmuş damlacıklar, koni şeklini bozmayacak biçimde birbirlerinden uzaklaşarak C bölgesine doğru hareketlerine devam ederler.

C bölgesinde damlacıklar taban yüzeyinin çok yakınında bulunmaktadır. Yüzeğe yakın damlacık bulunması istenmeyen bir durumdur. Püskürtücü ucundaki aşınmalar veya çözeltilerin bıraktığı tortular sonucu bu bölgenin

oluşumu gözlenir. Bu durum sonucunda, C bölgesinde akış bozulmakta ve düşük hızlı damlacıklar meydana gelmektedir (Zor, 1982). Bu sebeple çözeltinin geçtiği hortumlar ve püskürtme başlığı her püskürtme sonrasında saf su ve saf alkolden geçirilerek temizlenmeli ve bu bölgelerde oluşabilecek tortuların önüne geçilmelidir. Ayrıca bu bölgelerdeki damlacıkların hızları A ve B bölgelerindekilere göre daha düşüktür. Damlacıklar daha küçük parçacıklara ayrılarak daha geniş bir yüzeye yayılırlar.

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu piroliz meydana gelir. Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe film oluşumuna direkt etki eder. Bu mesafenin kısa olması durumunda taban üzerinde tortular oluşabilir ve istenilenden kalın bir film elde edilebilir. Mesafenin uzak olması durumunda da atomize olan damlacıkların büyük bölümü daha tabana yaklaşmadan buharlaşır ve film üzerinde büyük boşluklar meydana getirir.

Bu çalışmada, Co_3O_4 filmlerini elde edebilmek için püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafenin literatürde 28 cm ve 30 cm değerlerinde olduğu görülmüş ve bu değerlerden yola çıkarak püskürtme başlığı yüksekliği 32 cm olarak belirlenmiştir.

3.3.5. Püskürtme Basıncı

Püskürtme yönteminde kullanılacak taşıyıcı gazın basıncı püskürtme süresince belli bir değerde sabit tutulmalıdır. Basınç belirlenmiş olan değer altına düştüğünde püskürtme başlığından çıkan çözelti atomize edilemez. Damlacıklar halinde sıcak tabana ulaşan çözelti ideal film elde edilmesine sebep olur. Gaz basıncının yüksek değerlerde olması ise kabin sıcaklığının sabitlenememesine ve tabanların soğumasına neden olur. Bu durumda atomize olmuş çözelti çevresinden yeterli ısı alamadığı için tabana ulaşana kadar istenen faz değişimlerini sağlayamaz.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak $0,2 \text{ kg/cm}^2$ basıncındaki azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Azot gazı basıncı, azot tüpünün gaz çıkışına bağlanan ve el ile kontrol edilebilen $0-1 \text{ kg/cm}^2$ arasında ölçüm yapabilen bir manometre ile

istenilen değer ayarlanarak sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı ise yine azot tüpüne bağlı olan 0-300 kg/cm² aralıklı bir diğer manometreden kontrol edilmiştir.

3.3.6. Çözelti Akış Hızı

Çözelti akış hızı da püskürtme basıncının etkisine benzer şekilde film oluşumuna etki eden parametrelerden birisidir. Uygun akış hızı kullanılmadığında sıcaklık kontrolü zorlaşacak, yüzeyleri tortulu veya gözenekli filmler meydana gelecektir. Çözelti hızını ayarlayabilmek için giriş ve çıkışı çözeltiyi taşıyan hortumlara bağlanmış bir flowmetre kullanılmıştır. Çözelti akış miktarının literatürde 1 ml/dk ile 10 ml/dk arasında değişen değerlerde olduğu görülmüştür (Patil, 1988; Kadam, 2001(b); Patil, 1996). Burdan yola çıkara çözelti akış miktarı 5 ml/dk olarak seçilmiş ve bu değer flowmetrenin alt kısmındaki vana yardımıyla bütün deneylerde sabit tutulmuştur.

3.3.7. Deneyin Yapılışı

Filmlerin temiz tabanlar üzerine büyüülmesi, elde edilmiş filmlerin analizinde yabancı maddelere rastlama ihtimalini azaltacaktır. Film üretiminde taban olarak kullanılacak amorf cam tabanlar temizleme işleminden önce 76x13x1 mm³ ebadında düzgün olarak kesilmiştir. Kesilen camlar önce deterjanlı saf suda 2-3 dk kaynatılmış sonrasında ise saf su ile durularak ultrasonik temizleyicide 15 dk bekletilmiştir. Amorf cam tabanlar bir sonraki aşamada sırasıyla izopropil alkol ve asetonla geçirilmiş ve her aşama sonunda basınçlı hava ile kurutulmuştur. Temizleme işlemi sonunda gözle kontrolü yapılan camlardan püskürtülmeye hazır olanlar püskürtme işlemine kadar kapalı kutularda muhafaza edilmiştir.

Üzerine cam tabanların konulacağı bakır blok her püskürtme işleminden önce zımparalandıktan sonra alkol ile temizlenerek düzgün ve temiz bir yüzeye kavuşturulmuştur. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra üzerine cam tabanlar ve thermocouple daha önce belirtildiği gibi yerleştirilmiştir.

Püskürtme başlığı ile tabanlar arası mesafe cetvel yardımıyla belirtilen değere ayarlanmış ve püskürtme başlığı bakır bloğun merkeziyle hizalanmıştır. Bütün deneylerin öncesinde deneme püskürtmesi yapılarak püskürtme konisinin bakır bloğun merkezine odaklı olması sağlanmıştır. Deneme püskürtmelerinde tabanlar ısıtılmamış ve çözelti yerine saf su kullanılmıştır. Fakat azot gazı basıncı ve çözelti akış hızı deneyde kullanılacak değerlerde ayarlanmıştır. Tabanın temiz kalması için taban üzerine koyulan temiz kâğıda püskürtme gerçekleştirilmiş ve kâğıt üzerinde biriken çözeltinin merkezde olup olmadığı kontrol edilmiştir. Herhangi bir sapma gözlenmesi durumunda püskürtme başlığının konumu değiştirilerek deneme püskürtmeleri tekrarlanmıştır.

Taban malzemesinin sıcaklığını ölçmek için yerleştirilen thermocouplenin üzeri camla kapatılarak damlacık teması önlenmiş ve okunacak sıcaklık değerindeki farklılık engellenmiştir. Püskürtme işlemi için hazırlanan çözelti, çözelti kabına aktarılıp sistemdeki hortumlar hava kalmayacak şekilde çözeltiyle doldurulmuştur. Püskürtme öncesinde atomizer ucundan çözelti damlacıklarının tabana düşmesini önlemek için sürgülü kap atomizerin tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlemler bittiğinde püskürtme kabının penceresi kapatılmıştır.

Taban malzemelerinin ısıtılması için varyak yardımıyla bakır bloğun altında bulunan direnç tellerine akım gönderilmiştir. Isınan tabanın sıcaklığı thermocouple bağlanan multimetre yardımıyla okunmuştur. Varyak üzerindeki voltaj ayar düğmesi yardımıyla voltaj değeri her 30 dakikada 20 volt yükseltılarak tabanların istenilen sıcaklık değerine ulaşması sağlanmıştır. Sıcaklığın kademeli olarak artırılması işlemi hem direnç telinin hasar görmemesini sağlamış hem de tabanlarda ani ısınmayla meydana gelebilecek yapı değişimlerine engel olmuştur. Cam tabanlar, daha önceden belirlenen taban sıcaklıklarından 25°C-30°C daha yüksek olan sıcaklıklara kadar ısıtılmıştır. Püskürtme işlemine başlandığında püskürtme çözeltisi ile taban arasındaki sıcaklık farkının büyük olması ve azot gazının direk yüzeye doğru püskürtülmesi sebebiyle tabanda bir anda sıcaklık düşmesi olacaktır. Tabanın bu ani sıcaklık düşmesinden etkilenmemesi için taban malzemeleri, her deney öncesi belirlenen sıcaklık değerinin 10°C-15°C üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtılmıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıncaya taşıyıcı gaz tüpü vanası açılarak azot gazının basıncı $0,2 \text{ kg/cm}^2$ ve flowmetre vanası açılarak da çözelti akış hızı 5 ml/dk değerine ayarlanmıştır. Ortamdaki gazı uzaklaştırmak için aspiratör çalıştırılmaya başlanmıştır. Ultrasonik kontrol ünitesi açılmış ve damlacıkların düzgün atomize olması sağlanmıştır. Çözelti damlacıklarının tabanla bağlantısını kesen sürgülü kabin püskürtme kabini kenarına çekilmesiyle birlikte bir süreölçer çalıştırılmış ve püskürtme işlemine başlanmıştır. Püskürtme süresi boyunca taban sıcaklığı, çözelti akış hızı, azot gazı basıncı göstergelerden sürekli kontrol edilmiş herhangi bir değişim görüldüğünde müdahale edilmiştir.

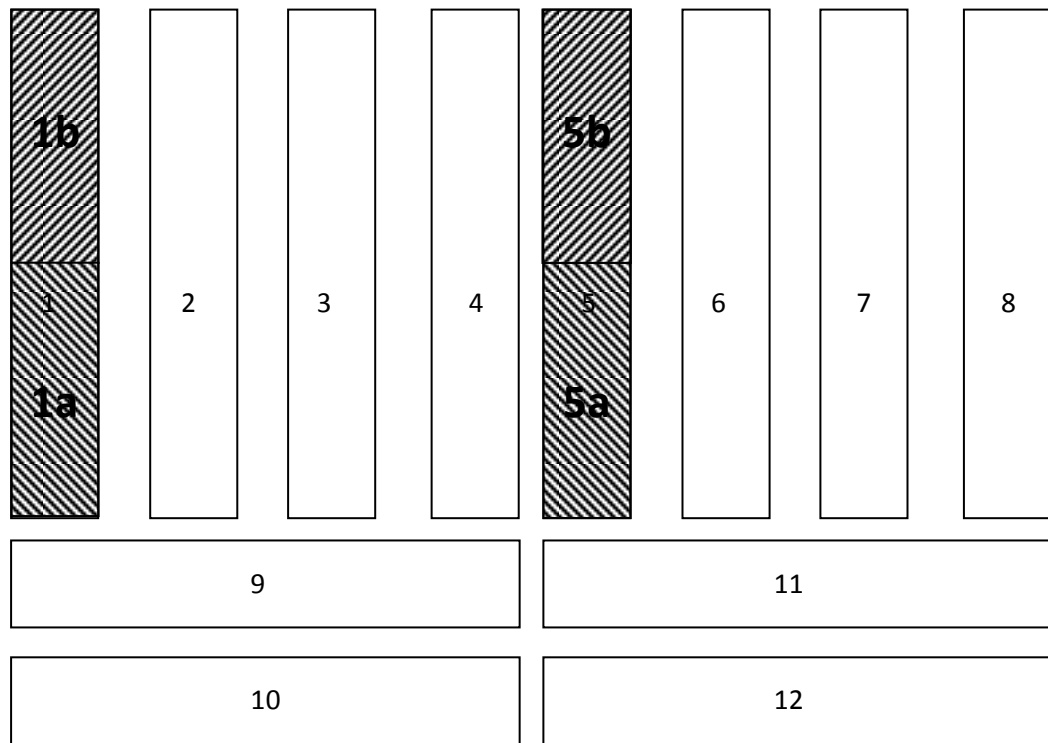
Belirlenen püskürtme süresine ulaşıldığında öncelikle sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilerek tabanla damlacıkların bağlantısı kesilmiştir. Sonrasında ise ultrasonik kontrol ünitesi kapatılmış, çözelti akışı durdurulmuş ve azot gazı kesilmiştir. Uygulanan voltaj kademeli olarak azaltılarak film kaplı cam tabanların soğutulma işlemi yapılmıştır. Taban sıcaklığı $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ye indiğinde varyak kapatılarak kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuma süresince de püskürtme kabinin atık gazlardan tamamen arındırılması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır. Soğutma işlemi sonucunda elde edilen filmler analiz edilmek üzere muhafazalı kutulara alınmıştır. Filmlerin elde edilme parametreleriyle ilgili bazı değerler Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Co_3O_4 yarıiletken filmlerin püskürtme yöntemi ile üretim parametreleri

Numune	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Kaynak	Molarite (M)	Akış hızı (ml/dk)	Süre (dk)	Mesafe (cm)
Co_3O_4	250	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05	5	10	32
	300					
	350					
	400					
	450					

Deney sonunda çözelti kabında kalan çözelti alınarak yerine saf su konulmuş ve bütün sistemden saf su geçirilmiştir. Bu işlem hortumlarda, flowmetrede ve bilhassa püskürtme başlığında oluşabilecek tortuları engellemek için yapılmıştır.

Elde edilen filmlerin, siyah renkte olduğu ve tabana iyi tutunduğu görülmüştür. Bununla birlikte, cam tabanların dizildiği püskürtme alanı göz önüne alındığında, film oluşumunun her yerde homojen olmadığı görülmüştür. Püskürtme başlığının tam olarak alt kısmına gelen bölge püskürtme merkezi olarak düşünülürse, bu bölgede daha yoğun bir film oluşumu görülmüştür. Merkezden kenarlara doğru gidildikçe, üretilen filmler koyu siyah renk yerine kahve rengindedir. Püskürtme merkezinin kenar kısımlarına doğru merkeze göre daha az yoğun film oluşumu gerçekleşmiştir. Bu sebeple hem püskürtme merkezindeki hem de merkeze uzak yerlerdeki filmlerin analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5’ te püskürtme alanındaki yerleşimine göre seçilen numuneler kodlarıyla birlikte gösterilmektedir. Bu bölgelerdeki numuneler farklı analizlerin yapılabilmesi için yaklaşık olarak 13x13x1 mm³ ebatlarında kesilmiştir.



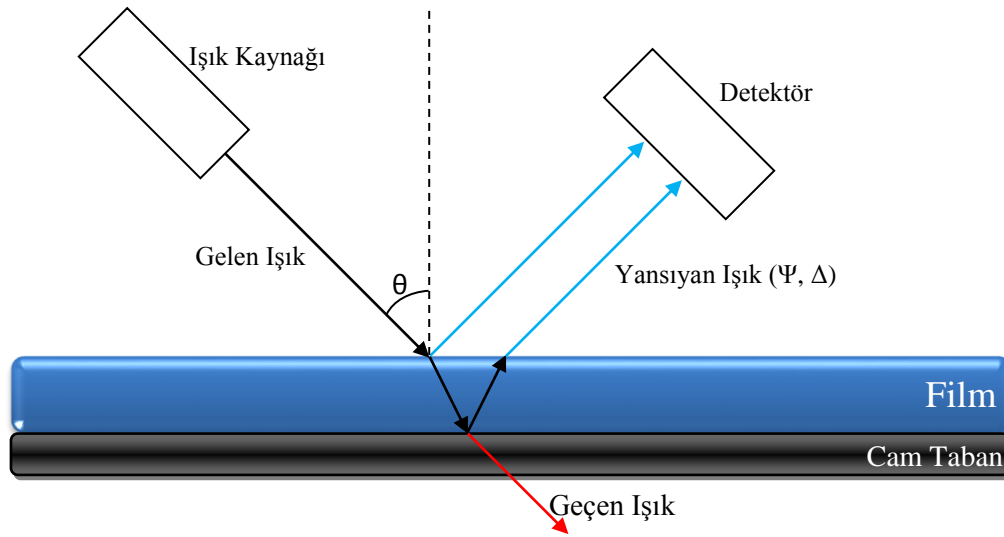
Şekil 3.5. Püskürtme yöntemiyle üretilen filmlerin alt tabanlarının dizilişi ve incelenen numunelerin gösterimi

Co₃O₄ filmleri üç farklı çözelti kullanılarak 250°C-450°C arasındaki taban sıcaklıklarında elde edilmişlerdir. En iyi film oluşumu, kobalt klorür çözeltisi

kullanıldığında 300°C sıcaklığında gerçekleşmiştir. Diğer sıcaklıklarda oluşturulan filmlerde ise kristallenme istenilenden daha düşük seviyede gerçekleşmiş ve filmler açık siyah renkte, gözenekli oluşmuştur.

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerin kalınlıkları Angstrom Advanced marka PHE 101 model Ayrık Dalgaboylu Elipsometre yardımıyla ölçülmüştür. Elipsometre cihazı Şekil 3.6' da şematik olarak, Şekil 3.7' de ise kullanılan elipsometre gösterilmiştir. Ölçümlerde elipsometrenin 633 nm dalgaboylu lazeri kullanılmıştır. Bu lazerden çıkan ışınlar numunenin üzerinden yansıtılarak kutuplanmasındaki değişimler bir detektör yardımıyla ölçülmüştür. Kutuplanmadaki değişim dalganın genlik oranı (Ψ) ve faz değişimi (Δ) ile ifade edilir. Detektörden elde edilen veriler bilgisayar programı kullanılarak fit edilmiş ve her bir malzemenin kalınlığı bulunmuştur. Fit işleminde Co_3O_4 filminin kırılma indisi 2,15 olarak alınmıştır (Gallant ve ark., 2006).

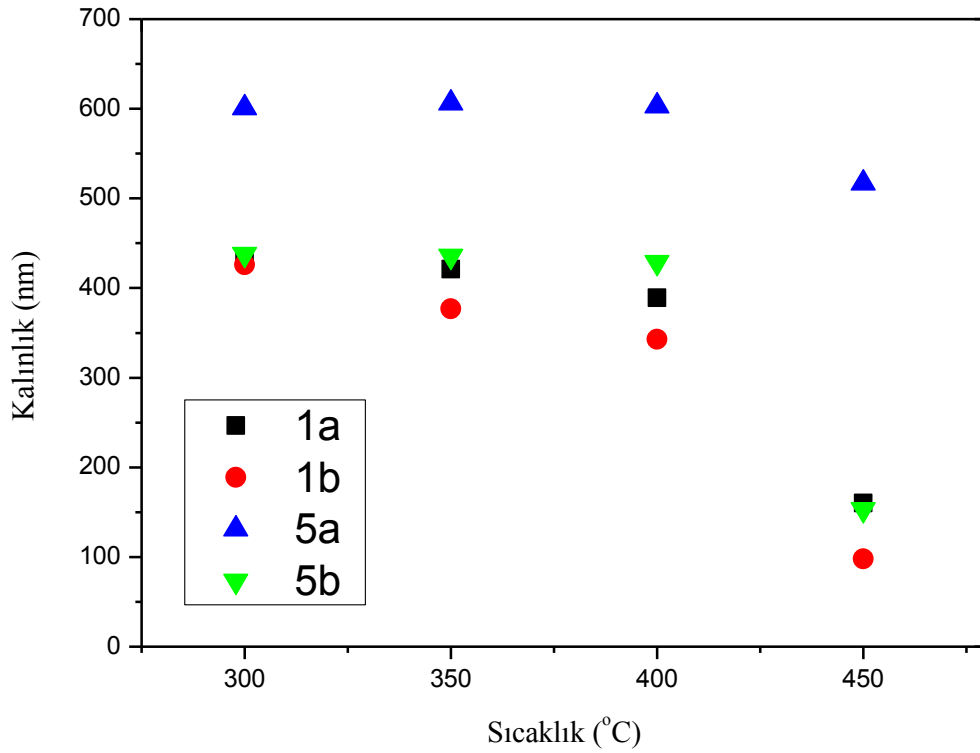


Şekil 3.6. Elipsometre cihazının şematik gösterimi



Şekil 3.7. Angstrom Advanced marka PHE 101 model ayrılc dalga boylu elipsometre

Ölçümlerde, her püskürtme sonunda taban malzemesinin 1a, 1b, 5a, 5b bölgelerinden alınan numuneler kullanılmıştır. Bulunan kalınlık değerleri Şekil 3.8’ de verilmiştir. Şekil 3.8’ de verilen değerler incelendiğinde püskürtme merkezinden uzak bölgelerde oluşan filmlerin daha ince olduğu görülmüştür.

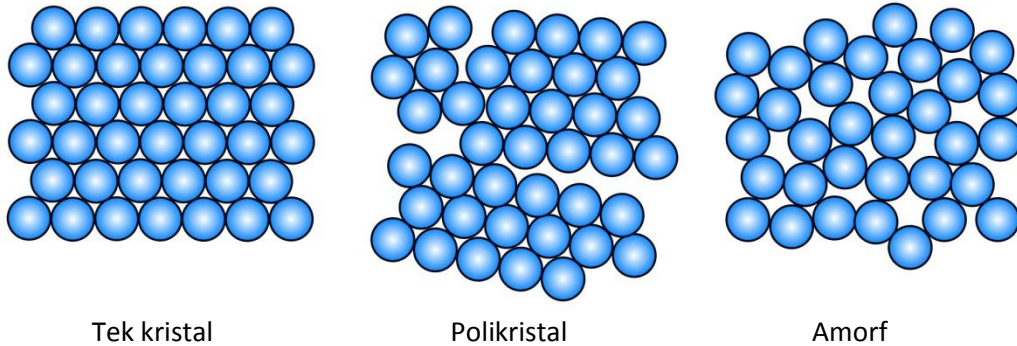


Şekil 3.8. Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin kalınlıkları

4. Co₃O₄ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

Katı cisimler kristal ve amorf olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Yapıyı oluşturan atomlar veya moleküller, üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desen oluşturmuşsa bu yapı *kristal* olarak adlandırılır. Kristaller de kendi içinde tek kristal ve polikristal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Tek kristal yapılarda atomların periyodikliği bütün hacim boyunca devam eder. Polikristal yapılarda ise kısa mesafeli düzenli atom dizilişleriyle karşılaşılırken yer yer düzensizlikler ve boşluklar da gözlenir (Şekil 4.1). Yani polikristallerin birçok kristalcikten meydana geldiği söylenebilir. İçerisinde tek kristal ve polikristal yapılardaki gibi periyodikliğe rastlanılmayan yapılar ise *amorf* olarak tanımlanabilir.

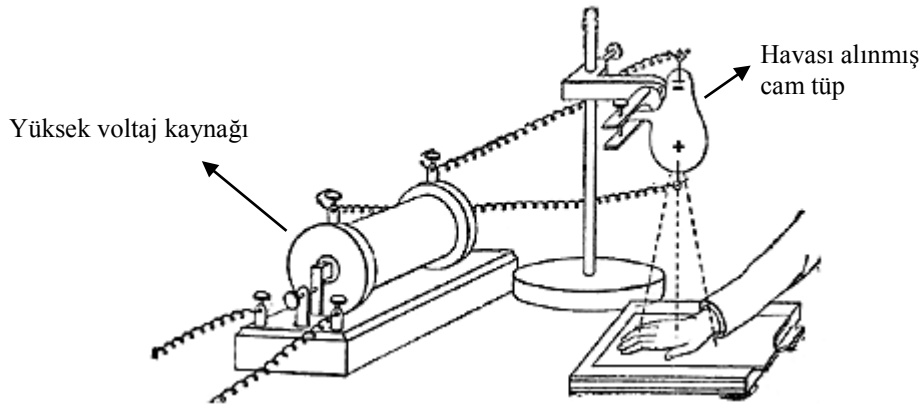


Şekil 4.1. Katı cisimlerin sınıflandırılması

Katıların yapısının belirlenmesi için atomların dizilişleri, var olan boşlukları ve düzensizlikleri bilinmelidir. Bunun için numuneye ışın gönderilir ve yayılan ışının kırınım deseni incelenerek gerekli bilgilere ulaşılır. Gönderilen ışının, katının dış yüzeyindeki atomları geçerek farklı yüzeylerden de yansıyabilmesi için gönderilen ışının dalgaboyu atomlar arası mesafeden daha kısa olmalıdır. Görünür ışığın dalgaboyu çok yüksek olduğundan katıların karakterizasyonunda kullanılamaz. Katı yapısını inceleyebilmek için dalgaboyları

görünür ışığa göre çok daha küçük olan x-ışını, nötron ve elektronlar kullanılır. Bunlardan en çok kullanılanı x-ışınlarıdır (Kittel, 1996; Blakemore, 1985).

1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen yaptığı çalışmalar esnasında hiç beklemediği ve tanımlayamadığı bir ışınla karşılaşmıştır. Daha sonra Röntgen bu ışınların, katodik ışınının tüp ile çarpıştığı noktada ortaya çıktığını belirlemiştir. O zamanlar yapısını bilemediği bu ışına “x” adını vermiştir. Röntgen, bu ışınların önüne koyduğu kurşun levhaların floresan ekrandaki görüntüsünü incelerken, kendi el kemiklerinin gölgesinin de levhaya düştüğünü farketmiştir. Bu keşifle birlikte, katı yapıların gözlenebilirliği artmış ve kristallerin incelenmesinde yeni bir yöntem ortaya çıkmıştır. 1912 yılında Max von Laue tarafından ilk kez bir kristal, x-ışınları kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışma Laue’ye 1914 yılında Nobel Fizik Ödülünü getirmiştir.



Şekil 4.2. Wilhelm Conrad Röntgen tarafından kullanılan x-ışını sisteminin şematik gösterimi

Şekil 4.2’ de gösterilen ve Röntgen tarafından kullanılan sistem günümüzde biraz daha geliştirilmiştir fakat çalışma prensibi aynıdır. Havasız alınmış tüp içine elektronlarını kolayca serbest bırakabilen metallere seçilmiş katot ve erime sıcaklığı yüksek olan platin, tungsten gibi metal anot yerleştirilir. Flamanından yüksek akım geçirilerek ısıtılan katottan elektronlar kopartılır. Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar, anottaki atomların iç enerji düzeylerinde bulunan elektronlara çarparak bu elektronları fırlatırlar ve büyük bir ivme kaybederek durdurulurlar. Dış enerji düzeylerindeki elektronlar boş kalan enerji düzeylerine düşerler. İvme kaybederek duran elektronlar ise elektromanyetik ışınmayı oluştururlar.

X-ışınları, anot-katot arasına uygulanan gerilim değiştirilerek farklı dalgalaboylarında, ısıtıcı gerilim değiştirilerek farklı şiddetlerde, kullanılan anot malzemesi değiştirilerek de farklı frekanslarda elde edilebilir. Tüm elektromanyetik dalgalarda olduğu gibi x-ışınlarında da enerji dalgalaboyu ile ters orantılıdır. X-ışınlarının enerjisi

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (4.1)$$

formülüyle verilir. Burada h Planck sabitini ($6,62 \times 10^{-34} \text{J.s}$), c ışık hızını, λ ise x-ışınının dalgalaboyunu vermektedir. X-ışının dalgalaboyu birim hücre boyutlarıyla karşılaştırılabilir seviyede olup, $0,1 \text{ \AA}$ ile 100 \AA arasında değişmektedir. Kristal yapı analizinde ise dalgalaboyları $0,2 \text{ \AA}$ ile $2,5 \text{ \AA}$ olan x-ışınları kullanılır (Kittel, 1986).

4.2. X-Işını Kırınımı

Kristal malzemeler karakterize edilirken, malzemeye zarar vermeyen yöntemlerin kullanılması çok önemlidir. X-ışını kırınımı yöntemi ise hem malzemeye zarar vermeyen hem de malzemenin birçok özelliği hakkında bilgi verebilen bir yöntemdir (Birkholz, 2006). X-ışını kırınımı ile malzemenin kimyasal bileşimi, kristallenip kristallenmediği, kalınlığı, kristal yapı bozuklukları, kristalografik yönelimi, örgü parametreleri, ortalama tanecik boyutu gibi birçok özelliği incelenebilmektedir (Thangaraju, 2002).

Küçük aralıklardan (yarıklardan), engellerden veya keskin kenarlı yerlerden geçen ışık doğrusal olan yolundan saparak kırılır. Numune üzerine gönderilen x-ışınları periyodik olarak dizilmiş çok sayıda atomla etkileştiğinde büyük bir kısmı malzeme tarafından soğurulur, bir kısmı tamamen geçer, bir kısmı da saçılır ya da kırılır. Işınların soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açığa bağlıdır. Kristaldeki atomlar belirli bir düzen içerisinde olduklarından saçılan ışınlar arasında belirli faz farkları vardır. Kırınımına uğrayan ışının dalga piklerinin küçük bir kısmı üst üste binerek aydınlık saçakları (yapıcı girişim), büyük bölümü de birbirlerini sönmüleyerek karanlık

saçakları (yıkıcı girişim) oluşturur ve kırınım desenini meydana getirir. Belli bir kristal yapıya sahip olan numunelerde kırınıma uğrayan dalgalar ancak belli doğrultularda yapıcı girişim yaparlar ve bu doğrultularda maksimumlar gözlenir. Bu doğrultuların dışında kırınıma uğrayan dalgalar birbirleriyle yıkıcı girişim yaparlar ve gözlemlenemezler.

Kristalin paralel düzlemlerinden saçılan x-ışınları yapıcı bir girişim oluşturduğu zaman kırınım deseninde bir difraksiyon piki gözlenir. Aralarındaki mesafe d_{hkl} olan paralel düzlemlerde meydana gelecek yapıcı girişim Bragg Yasası ile açıklanır.

W.L. Bragg, kristallerin, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel atom düzlemlerinden oluştuğunu göz önüne almış ve bu atom düzlemlerinden saçılan x-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu açıklamıştır. Aralarında d mesafesi bulunan paralel atom düzlemlerinden oluşmuş bir kristale, dalgaboyu λ olan x-ışınlarını θ açısıyla gönderdiğimizi düşünelim. Bragg, yaptığı çalışmalarda, gönderilen x-ışınlarının Şekil 4.3' de gösterildiği gibi her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğradığını öngörmüştür. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalgaboylu x-ışınları paralel düzlemlerden θ açısı yaparak yansiyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler.

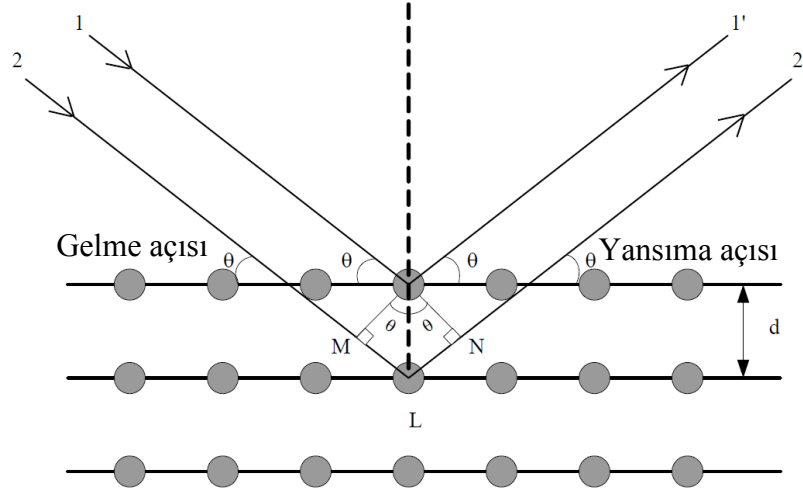
Girişimin yapıcı olabilmesi için düzlemden yansıyan ışınlar aynı fazda olmalıdırlar. Bu durumun gerçekleşebilmesi için, Şekil 4.3' e göre 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı, λ dalgaboyunun tam katları şeklinde olmalıdır. Bu durumda yol farkı,

$$\overline{ML} + \overline{LN} = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (4.2)$$

bağıntısı ile verilir. Buradan,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1,2,3,\dots) \quad (4.3)$$

yazılır. Burada λ gelen ışının dalgaboyu, d düzlemler arasındaki mesafe ve n ise bir tam sayı olup yansımanın mertebesini verir. Denklem (4.3) *Bragg Yasası* olarak adlandırılır (Hook and Hall, 1999).



Şekil 4.3. Kristalde x-ışını kırınımı (Cullity ve Stock 2001; Ladd ve Palmer, 1978; Hammond 2001)

λ ve θ üzerine sınırlayıcı şartlar koyan Denklem 4.3' deki Bragg Yasası koşullarının gerçekleştiği durumda kırınım meydana gelir. X-ışınları, bu şartlara dikkat edilmeksizin bir kristale gönderilirse, kırınımına uğrayan ışınlar yapıcı girişim oluşturmayabilir. Bragg Yasasındaki şartların sağlanabilmesi için farklı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar, deney süresince λ veya θ değerlerinden en az birinin sürekli değiştirilmesi esasına dayanır. Çizelge 4.1' de λ veya θ değerlerinin değiştirilme kombinasyonlarına göre ortaya çıkan üç esas difraksiyon metodu gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. X-ışını kırınım deseni oluşturmak için kullanılan difraksiyon metotları (Cullity ve Stock 2001)

Metot	λ	θ
Laue Metodu	Değişken	Sabit
Döner Kristal Metodu	Sabit	Değişken (Kısmen)
Toz Metodu	Sabit	Değişken

Kristal yapısı tayininde ilk kullanılan yöntem Laue yöntemidir. Bu yöntemde Bragg açısı θ sabit tutulur ve $0,2 \text{ \AA} - 2 \text{ \AA}$ aralığında değişen dalgalılarına sahip x-ışınları tek kristal üzerine ayrı ayrı düşürülür. Bragg yasasındaki d ve θ şartlarını sağlayan λ dalgalıboyundaki x-ışını kristale gönderildiğinde ise difraksiyon pikleri oluşur. Bunun sonucunda oluşan kırınım desenleri incelenerek yapı hakkında bilgi sahibi olunur.

Döner kristal yönteminde ise sabit dalgalıboylu x-ışınları kullanılır. Silindirik bir filmin merkezindeki dönme eksenine üzerine konulan tek kristal bu eksen etrafında üzerine x-ışını düşürülerek döndürülür. X-ışınları değişken açılarda tek kristal üzerine düşürülmüş olur. Film üzerindeki kırınım desenlerinden faydalanılarak analiz gerçekleştirilir.

Toz yönteminde diğer yöntemlerin aksine polikristal numuneler incelenir. Polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılan tek yöntem toz yöntemidir. Bu yöntemde, toz haline getirilen numuneler üzerine değişken açılarda sabit dalgalıboylu x-ışınları gönderilir. Kırınımına uğrayan ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı bir kırınım deseni elde edilir. Oluşan kırınım deseninde Bragg Yasası'nı gerçekleyen açı değerlerinde difraksiyon pikleri gözlenir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri ve genişlikleri kristallenme derecesini belirterek atomların dizilimi hakkında bilgi verir. Bu piklerin keskin ve dar olması kristallenmenin iyi olduğunu belirtir.

Püskürtme yöntemiyle üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin kristal yapısı, toz yöntemi kullanılarak oluşturulan x-ışını kırınım desenleri yardımıyla belirlenmiştir.

4.3. Co_3O_4 Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Farklı sıcaklıklarda ve farklı kobalt kaynakları kullanılarak üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi bünyesinde bulunan, Bruker marka D8 Advance x-ışını kırınım cihazında $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ dalgalıboylu CuK_α ışını kullanılarak oda sıcaklığında $10^\circ \leq$

$2\theta \leq 80^\circ$ açı aralığında incelenmiştir. Şekil 4.4’ te kullanılan cihaz ve x-ışını kaynağı ile dedektörün bulunduğu kısım gösterilmiştir.



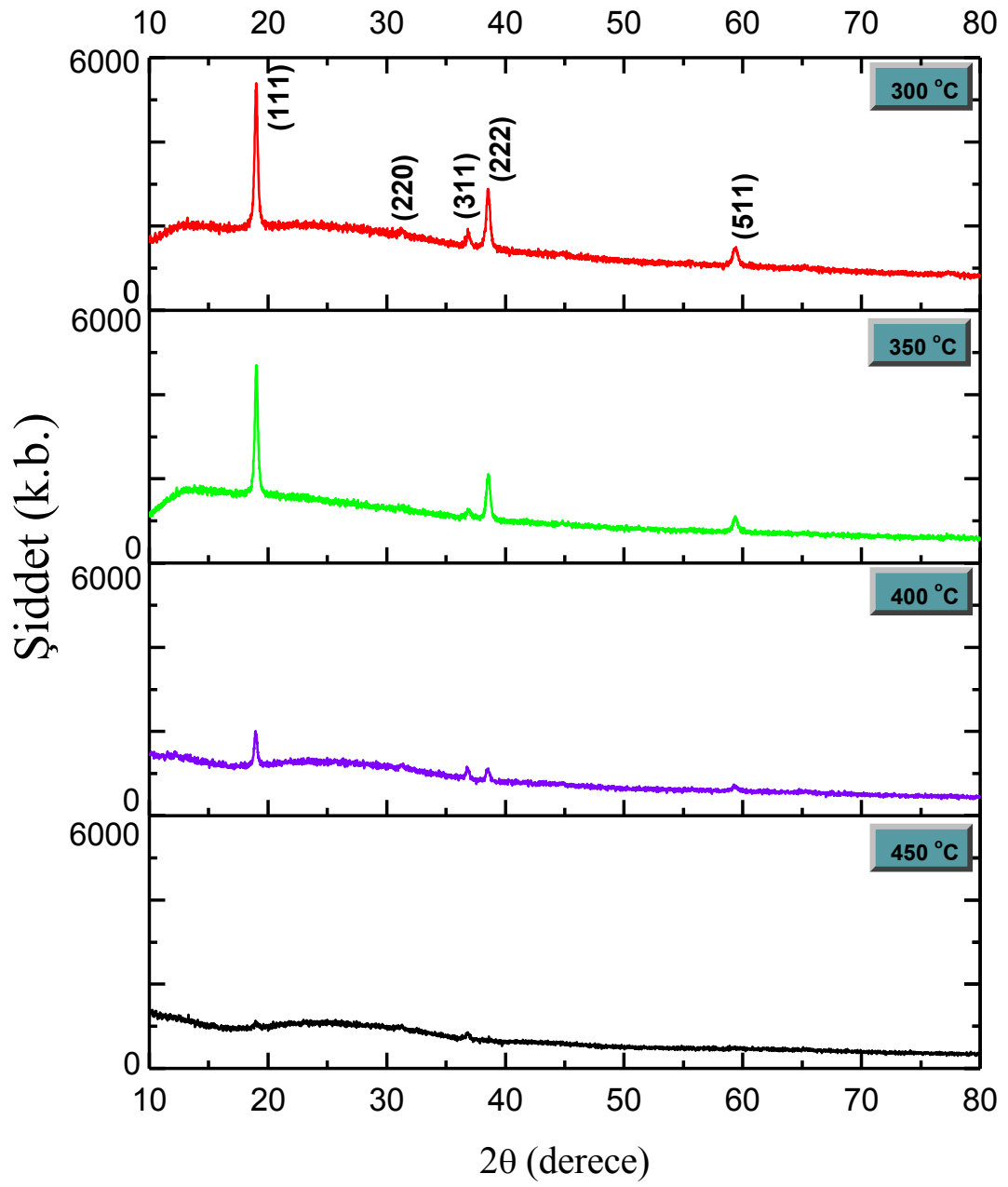
Şekil 4.4. Bruker D8 Advance x-ışını kırınım cihazı

Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıklar gözlenebilmektedir. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristallenmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

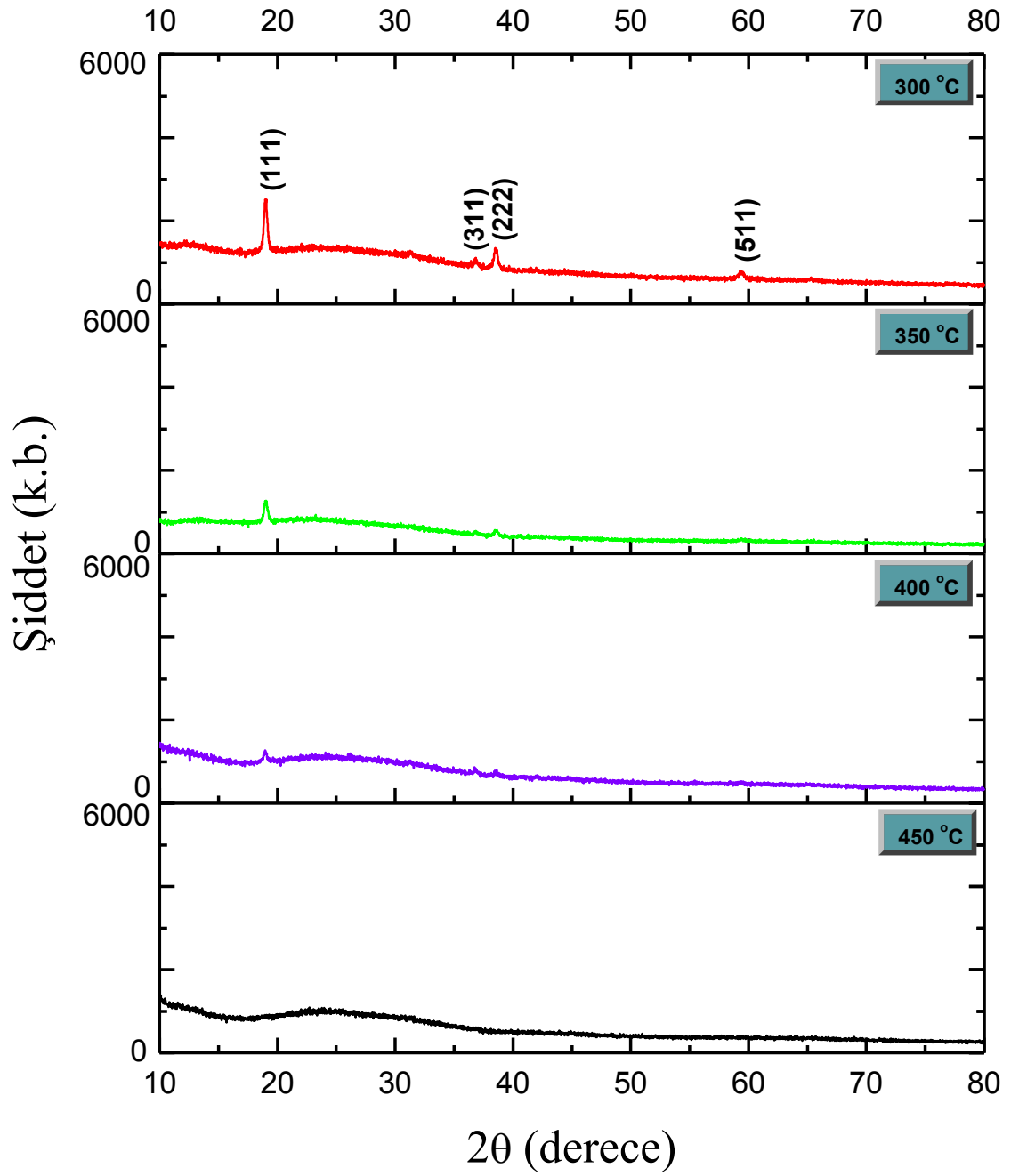
Şekil 4.5-4.8’ de amorf cam tabanlar üzerine 250°C , 300°C , 350°C , 400°C ve 450°C sıcaklıklarda elde edilen, 1a, 1b, 5a, 5b kodlu bölgelerdeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri verilmiştir.

İlk olarak farklı püskürtme bölgelerinde elde edilen Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, püskürtme başlığının alt kısmına gelen bölgeden, yani püskürtme merkezinden kenarlara doğru gidildikçe kristallenmenin değiştiği görülmektedir (Şekil 4.5-4.8). Püskürtme merkezine uzak olan bölgelerdeki 5b, 1a ve 1b kodları ile isimlendirilen numunelere ait x-ışını kırınım desenlerinde gözlenen pikler geniş ve şiddetleri küçüktür. Bununla birlikte püskürtme merkezinde bulunan 5a kodu ile verilen filmlere ait kırınım desenlerinde gözlenen pikler daha şiddetli ve keskindir. Bu durumda merkezde üretilen filmlerin daha iyi kristallendiği söylenebilir. Böylece, bu kısımdan sonra yapılacak incelemeler için merkezde elde edilen filmler kullanılacaktır. Bu nedenle, ilerideki kısımlarda konu içerisinde geçen “elde edilen numuneler veya Co_3O_4 filmleri” ifadeleri merkezde üretilen numuneler için kullanılmıştır.

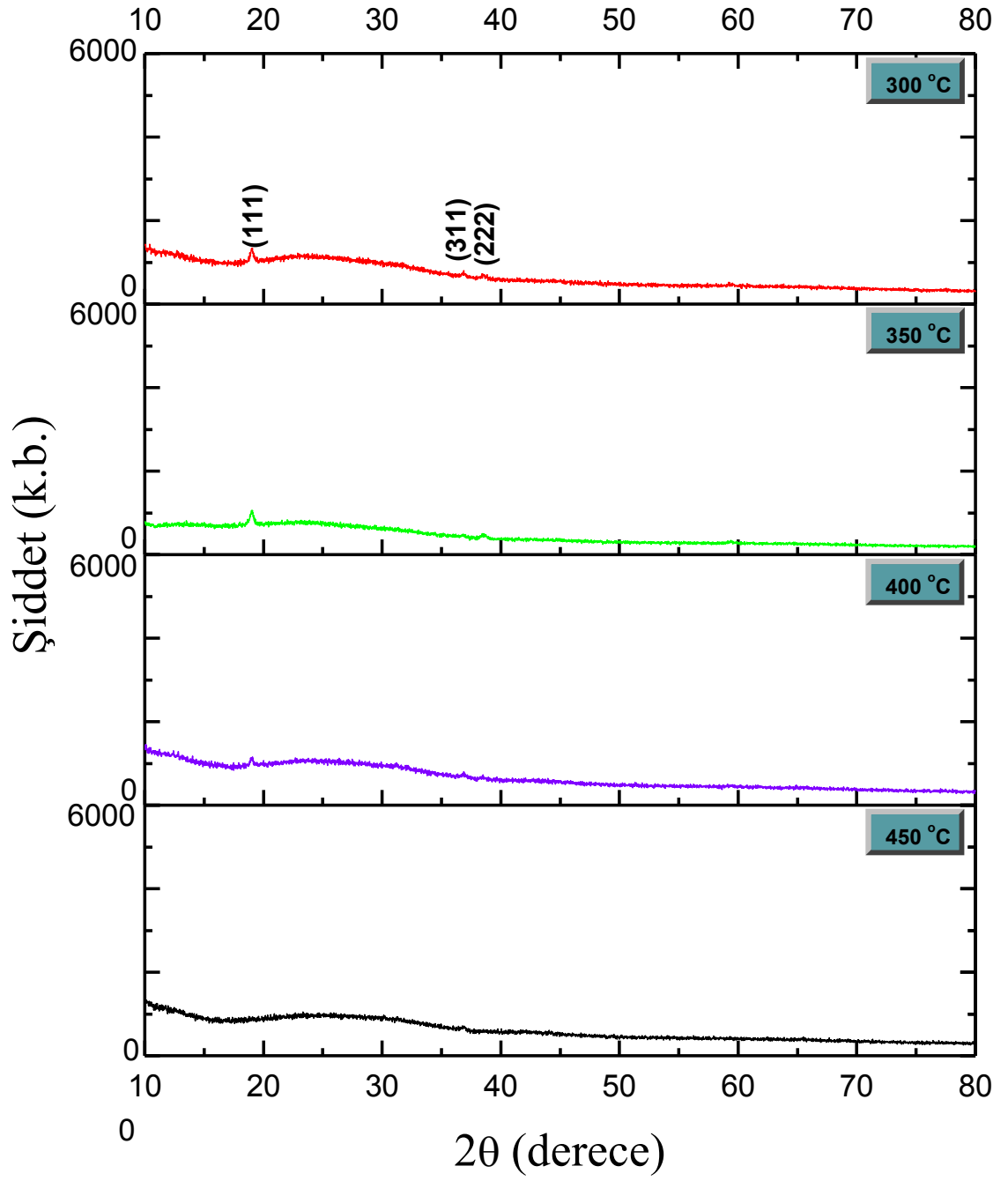
Farklı depolama sıcaklıklarına göre filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde ise sıcaklık değişiminin de pik şiddetini etkilediği görülmüştür. Şekil 4.5' te 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C taban sıcaklıklarında merkezde üretilen Co_3O_4 numunelerinin XRD desenleri verilmektedir. 300 °C ve 350 °C taban sıcaklıklarında oluşan filmlerin daha iyi kristallendiği görülmektedir. Bununla birlikte, 300 °C'den daha yüksek taban sıcaklıklarına ait kırınım desenlerinden, filmlerin kristallenmelerinde olumsuz yönde bir değişimin olduğu söylenebilir. Bu çalışmada, püskürtme yöntemi ile Co_3O_4 filmlerinin üretiminde, Çizelge 3.2' de verilen koşullar kullanıldığında taban sıcaklığına göre en iyi film oluşumunun 300 °C' de edildiği düşünülmektedir.



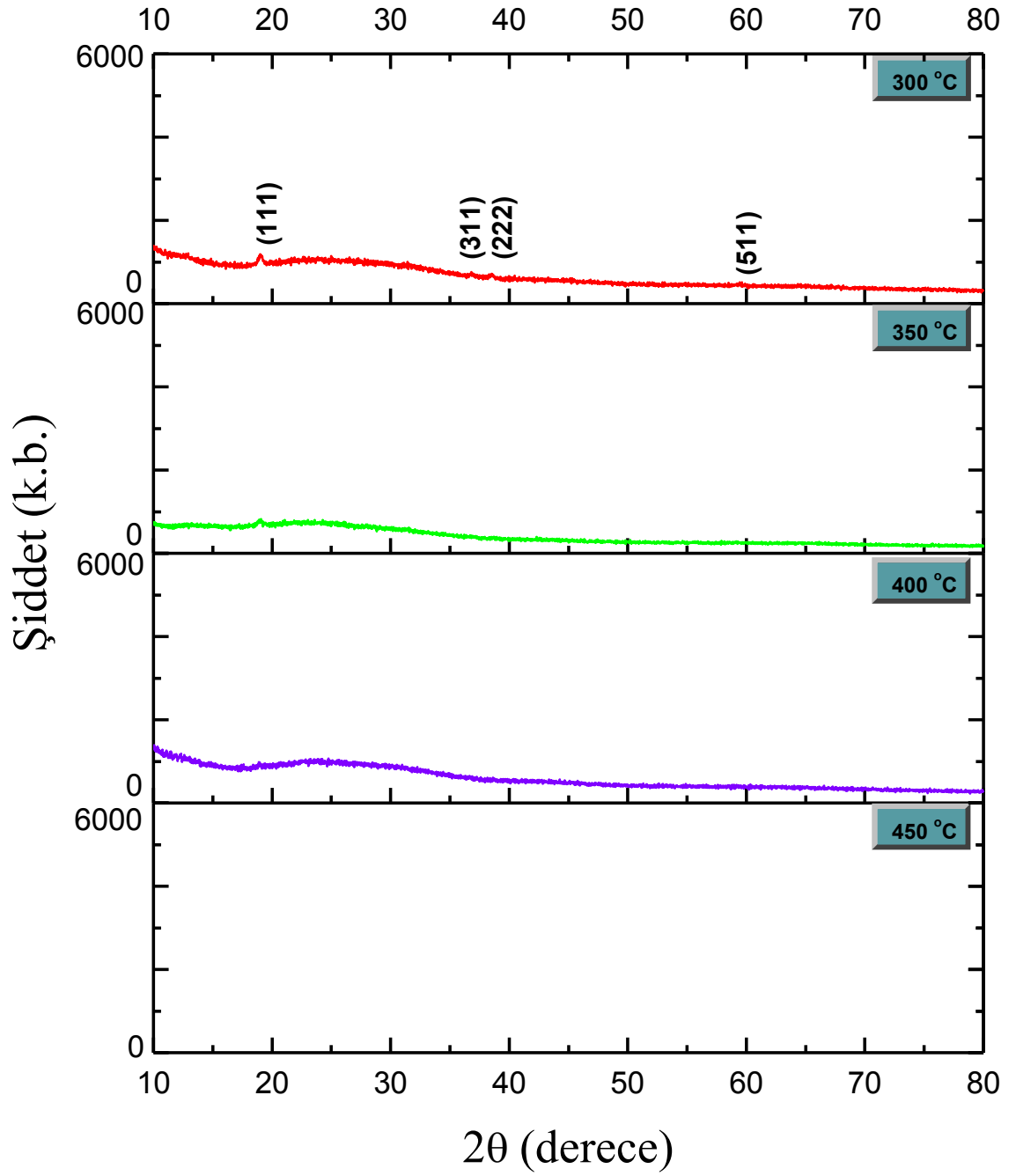
Şekil 4.5. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 5a kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.6. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 5b kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.7. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 1a kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.8. Amorf cam tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda elde edilen, 1b kodlu bölgedeki Co_3O_4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.2. Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin standart ve gözlenen d değerlerinin karşılaştırılması, a (örgü sabiti) ve grain size (kristal boyutu) değerleri

Co_3O_4	Gözlenen açı (2θ)	Standart d değeri (Å) (JCPDS 00-043-1003)	Gözlenen d değerleri	(hkl) düzlemi	a (Å)	Kristal tanecik boyutu (nm)
300°C	19.008	4.66700	4.66515	(111)	8.0802	55
	31.268	2.85800	2.85834	(220)		
	36.836	2.43740	2.43810	(311)		
	38.543	2.33370	2.33390	(222)		
	59.361	1.55580	1.55564	(511)		
350°C	19.008	4.66700	4.66515	(111)	8.0802	56
	31.268	2.85800	2.85834	(220)		
	36.836	2.43740	2.43810	(311)		
	38.543	2.33370	2.33390	(222)		
	59.361	1.55580	1.55564	(511)		
400°C	19.008	4.66700	4.66515	(111)	8.0802	54
	31.268	2.85800	2.85834	(220)		
	36.836	2.43740	2.43810	(311)		
	38.543	2.33370	2.33390	(222)		
	59.361	1.55580	1.55564	(511)		
450°C	19.008	4.66700	4.66515	(111)	8.0802	-
	31.268	2.85800	2.85834	(220)		
	36.836	2.43740	2.43810	(311)		
	38.543	2.33370	2.33390	(222)		
	59.361	1.55580	1.55564	(511)		

Farklı taban sıcaklıklarında üretilen Co_3O_4 filmlerinin XRD deseninde gözlenen (111), (220), (311), (222), (511) düzlemlerine ait gözlenen ve standart değerleri (JCPDS kart no: 00-043-1003) Çizelge 4.2' de verilmiştir. Bu değerler karşılaştırıldığında elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu görülmüştür.

Yüzey merkezli kübik yapıya sahip olan Co_3O_4 filminin örgü sabiti olan a değerini bulabilmek için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (4.4)$$

formülü kullanılır. Çizelge 4.2’de gözlenen d değerleri ile ait olduğu h,k,l değerleri Denklem 4.4’te yerine konularak a değerleri bulunmuştur. Bulunan değerler Çizelge 4.2’de gösterilmiş ve Co_3O_4 e ait standart (JCPDS kart no: 00-043-1003) değer $a = 8.0840 \text{ \AA}$ ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Oluşan filmlerde farklı düzlemlerden gelen yansımalar olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bu düzlemlerden gelen piklerin şiddeti ve yarı pik genişlikleri değişim göstermiştir. Co_3O_4 filmlerinin tanecik boyutları (grain size), kristallerin tercihli yönelimiyle oluşan pikin yarı pik genişliği kullanılarak Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanabilir (Cullity ve Stock, 2001). Bu eşitlikte tanecik boyutu,

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.5)$$

olarak verilir. Burada D , kristalin tanecik boyutunu; λ , gönderilen x-ışınının dalgaboyunu; B , yarı pik genişliğini (FWHM) ve θ_B , pikin maksimum değerine karşılık gelen açıyı gösterir. Kristallerin tanecik boyutları Denklem (4.6)’de verilen Debye Scherrer formülü ile hesaplanmış ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Verilen değerler incelendiğinde tanecik boyutu ile x-ışınları desenlerinden gözlenen kristallenme seviyesinin paralellik gösterdiği görülmüştür.

5. Co₃O₄ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant yapıları incelenirken kullanılan en yaygın yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını ve bant içindeki optik geçişleri en doğru biçimde öğrenmek bu yöntemle mümkündür.

Bir yarıiletkenin üzerine foton gönderildiğinde, atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorpsiyon), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir (Askeland, 1998). Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması “absorpsiyon” olarak adlandırılır. Buradaki kaybedilen enerji, materyaldeki elektronların düşük enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine çıkarılmalarında kullanılır. Malzeme üzerine gönderilen fotonların enerjisi malzemedeki bir elektronu yüksek bir enerji seviyesine çıkarmak için yeterli değilse bu fotonlar soğurulmadan malzemedен geçer ve malzeme saydam davranış sergiler. Bu sebeple yüksek enerjili kısa dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, düşük enerjili uzun dalgaboylu fotonlar soğurulmayabilir. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi, fotonun enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlıdır (Askeland, 1998). Enerjisi bilinen bir foton malzemeye gönderilerek yarıiletkenlerin bant yapıları hakkında bilgi sahibi olunabilir. x kalınlıklı herhangi bir materyal elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde absorpsiyon,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

bağıntısı ile verilir (Cullity ve Stock 2001). Burada;

I_0 : materyale gelen ışının şiddeti

I : yüzeyden x kadar mesafedeki ışının şiddeti

α : lineer absorpsiyon katsayısı

x : materyalin kalınlığı

olarak tanımlanır. Absorpsiyon katsayısı elektromanyetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Denklem (5.1)'den de görüldüğü gibi absorpsiyon katsayısının ve/veya kalınlığın artması materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini azaltacaktır.

5.2. Temel Absorpsiyon

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir fotonun enerjisini valans bandındaki bir elektron absorplayarak iletim bandına geçer. Bu geçiş temel absorpsiyon olarak tanımlanabilir. Geçiş esnasında elektron valans bandında bir hol (boşluk) bırakır. Fakat bu olayın gerçekleşmesi için yarıiletkenine gönderilen fotonun enerjisinin ($h\nu$), yarıiletkenin yasak enerji aralığı E_g ' ye eşit veya bu değerden daha büyük olmalıdır. Bu durumda gelen fotonun enerjisi;

$$h\nu \geq E_g \quad (5.2)$$

şeklinde yazılır. Burada h Planck sabiti, E_g yasak enerji aralığı, ν gelen fotonun frekansıdır. Foton frekansı,

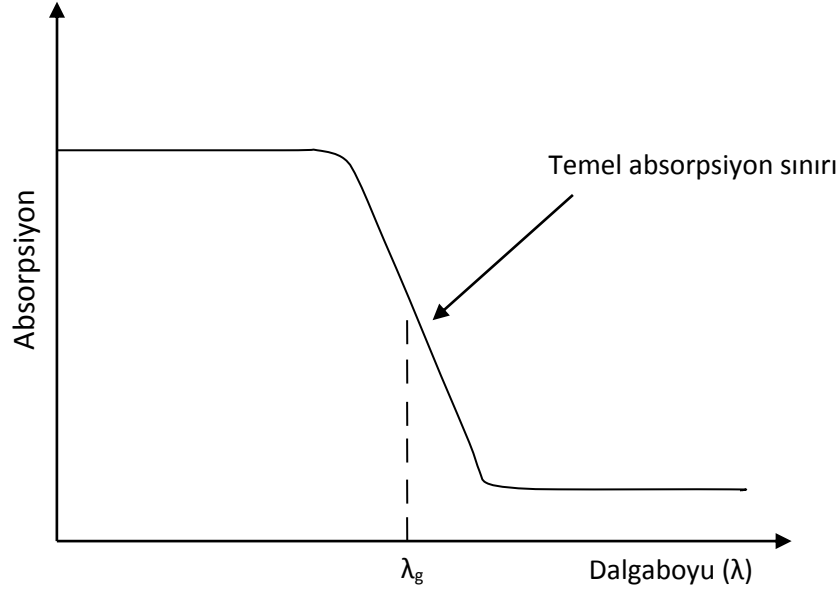
$$\nu = \frac{c}{\lambda_g} \quad (5.3)$$

olduğundan,

$$\frac{hc}{\lambda_g} \geq E_g \quad (5.4)$$

ifadesi elde edilir. Burada λ_g gönderilen fotonun dalgaboyudur ve *absorpsiyon sınırı* olarak da adlandırılır. Dalgaboyu değeri λ_g ' den daha küçük ise fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler. Şekil 5.1' de görüldüğü gibi λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarında absorpsiyon hızla değişirken, λ_g ' den büyük dalgaboylarında

malzeme geçirgen özellik, λ_g ' den küçük dalgalarda da kuvvetli absorplayıcı özellik gösterir.



Şekil 5.1. Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenlerde, temel absorpsiyon sınırında doğrudan ve dolaylı olarak adlandırılan başlıca iki tür geçiş meydana gelir. İki geçişte de, elektromanyetik dalgalar ile valans bandındaki elektronların etkileşmesi sonucu elektronların valans bandından iletim bandına geçmesi söz konusudur. Fakat izlenen yollar birbirinden farklıdır.

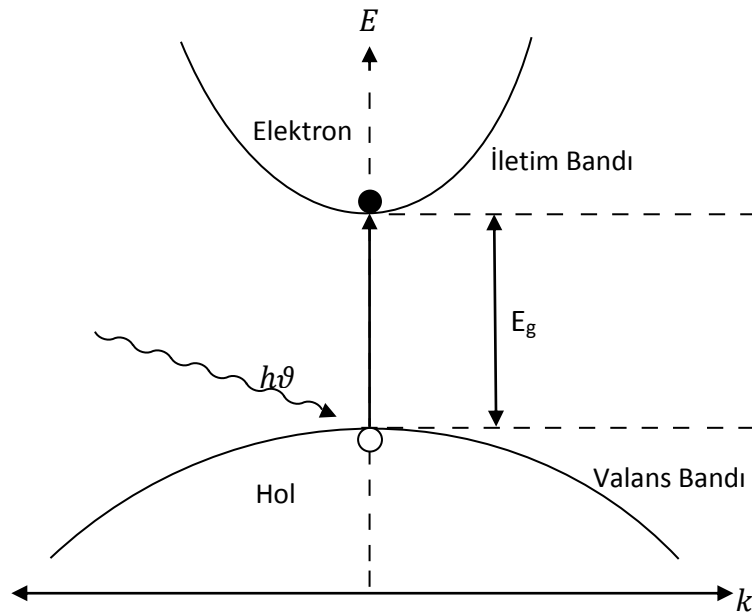
5.2.1. Doğrudan bant geçişi

Direk bant geçişi, yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu, enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} (dalga vektörü) değerine sahipse gerçekleşir. Valans bandında bulunan bir elektronun iletim bandına geçişinde elektronun momentumunda herhangi bir değişiklik gözlenmiyorsa bu geçişe doğrudan bant geçişi denir. Diğer bir ifadeyle doğrudan bant geçişi için $\Delta\vec{k} = 0$ ($\Delta\vec{k} = \vec{k}_{son} - \vec{k}_{ilk}$) olmalıdır. Şekil 5.2' de doğrudan bant geçişi şematik olarak gösterilmiştir.

Direk bant geçişinde valans banttaki bir elektron kendisini iletim bandına geçirebilecek enerjiye sahip olan bir fotonu soğurduğunda iletim bandına geçer. Elektron iletim bandına geçerken arkasında bir hol (boşluk) bırakır. Bu geçişte enerji ve momentum korunur. Momentumun korunumuna göre ilk momentum ile son momentum arasındaki bağıntı,

$$\hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k}_h \quad (5.5)$$

ile verilir. Burada $\hbar\vec{k}_e$ elektronun, $\hbar\vec{k}_h$ ise holün sahip olduğu momentumlarıdır. \vec{k}_e ve \vec{k}_h ise sırasıyla elektrona ve hole eşlik eden dalga vektörleridir.



Şekil 5.2. Bir yarıiletkenin doğrudan bant geçişinin şematik gösterimi

Şekil 5.2’de gösterildiği gibi ilk durum enerjisi E_i , son durum enerjisi E_s olan bir yarıiletken, frekansı ν olan bir foton ile etkileştiğinde, enerjinin korunumu ilkesinden yola çıkılarak,

$$E_s = h\nu - E_i \quad (5.6)$$

denklemini yazılabilir. Parabolik enerji bantlarında,

$$E_s - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.7)$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.8)$$

şeklinde verilir. Burada;

m_e^* : elektronun etkin kütesini

m_h^* : holün etkin kütesini göstermektedir.

Denklem (5.7) ve denklem (5.8)'i denklem (5.6) da yerine yazdığımızda,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.9)$$

ifadesi elde edilmiş olur. Eğer direk bant geçişinde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşmesi ihmal edilirse absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (5.10)$$

ifadesine bağlıdır. Buradaki A^* değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.11)$$

ile ifade edilen bir sabittir (Pankove, 1975). Direk bant geçişlerinde α ile $h\nu$ arasında,

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemden n_0 kırılma indisini ifade ederken, n ise izinli doğrudan geçişler için $1/2$, izinsiz doğrudan geçişler için $3/2$ değerlerini alan bir sabittir. Bununla birlikte denklem (5.12) de $n_0 ahv$ değerini sıfır yapan değer, yarıiletkenin yasak enerji aralığını verir.

5.2.2. Dolaylı bant geçişi

Dolaylı bant geçişi, yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu, enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} (dalga vektörü) değerine sahip değilse gerçekleşir. Bu durumda dolaylı bant geçişinde $\Delta\vec{k} \neq 0$ olur. Şekil 5.3' te dolaylı bant geçişi şematik olarak gösterilmiştir.

Dolaylı bant geçişinde valans banttaki bir elektron kendisini iletim bandına geçirebilecek enerjiye sahip olan bir fotonu soğurduğunda direkt olarak iletim bandına geçemez. Foton enerjisi elektrona bir üst seviyeye çıkarmak için gerekli enerji şartını sağlasa bile momentumun korunumu şartını tek başına sağlayamaz. Momentumun korunumu sağlanarak elektronun iletim bandına geçiş yapabilmesi için ortamdaki fononların soğurulması veya ortamda fonon oluşturulması gereklidir. Dolaylı geçişte de doğrudan geçişte olduğu gibi enerji ve momentum korunur. Momentumun korunumu,

$$\hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{k}_{ft} \pm \hbar\vec{k}_{fn} \quad (5.13)$$

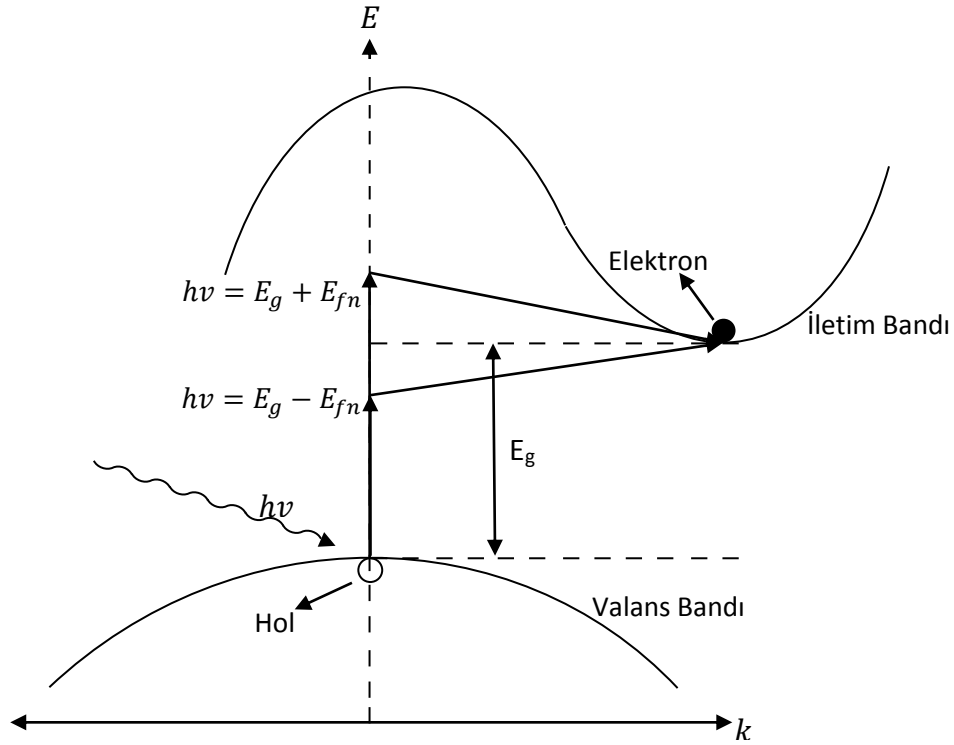
ile verilir (Kittel 1986). Burada $\hbar\vec{k}_{ft}$ ve $\hbar\vec{k}_{fn}$ sırasıyla fotona ve fonona eşlik eden dalga vektörleridir. \vec{k}_f ise, \vec{k} uzayında, valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki momentum farkıdır.

Frekans ν olan bir foton için enerji korunumu ifadesi ise,

$$\hbar\nu = E_g + E_{fn} \quad (\text{Fonon emisyonu}) \quad (5.14a)$$

$$\hbar\nu = E_g - E_{fn} \quad (\text{Fonon soğurulması}) \quad (5.14b)$$

ile belirtilir. Burada E_{fn} fonon enerjisini ifade eder.



Şekil 5.3. Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi (Pankove 1975)

Dolaylı bant geçişinde, fonon salımlı geçiş için ($h\nu > E_g + E_{fn}$ durumunda) absorpsiyon katsayısı,

$$\alpha_{sal}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5.15)$$

ile verilir.

Fonon soğurulan dolaylı geçişlerde ise ($h\nu > E_g - E_{fn}$ durumunda) absorpsiyon katsayısı,

$$\alpha_{soğ}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\frac{E_{fn}}{kT} - 1} \quad (5.16)$$

ile verilir. Denklem (5.15) ve denklem (5.16) da görülen n sabiti izinli dolaylı geçişler için 2, izinsiz dolaylı geçişler için 3 değerlerini alır.

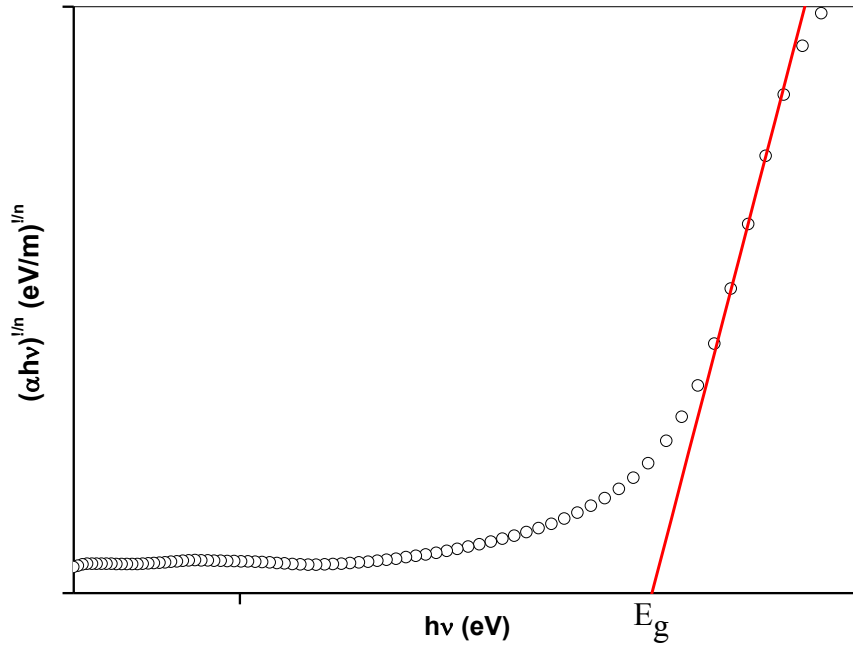
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerini belirlemek için bant yapılarının incelenmesi gerekir. Bu sayede malzemedeki elektronların ve hollerin ışıkla etkileşimi sonucu nasıl davranış sergiledikleri bilinebilir.

Absorpsiyon yöntemi ile malzemenin yasak enerji aralığı belirlenirken temel absorpsiyon spektrumundan yararlanır. Bu yöntemde absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki,

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (5.17)$$

ifadesinden yararlanır. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ nin $h\nu$ ' ye göre değişimini gösteren grafik çizilir (Şekil 5.4.). Grafikteki değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha=0$) malzemenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelir. İncelenen materyalde $n = 1/2$ ise izinli doğrudan geçiş, $n = 3/2$ ise yasaklı doğrudan geçiş, $n = 2$ ise dolaylı izinli geçiş, $n = 3$ ise dolaylı izinsiz geçiş gerçekleşir.



Şekil 5.4. Yarıiletkenlerde $(\alpha hv)^{1/2} \propto hv$ grafiğinden yasak enerji aralığının belirlenmesi

5.4. Co₃O₄ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Püskürtme yöntemi ile farklı taban sıcaklığında elde edilen Co₃O₄ yarıiletken filminin optik absorpsiyon spektrumu oda sıcaklığında alınmıştır. Absorbans ve geçirgenlik ölçümleri 165 nm ile 3300 nm dalgaboyu aralığını tarayabilen, üç dedektörü ile (ışıkçoğaltıcı UV-VIS, InGaAs dedektör NIR ve soğutulmuş PbS dedektör NIR) optik ölçümlerdeki tüm ihtiyaçlara cevap veren bir sistem olan Şekil 5.5'te gösterilen Shimadzu Solidspec-3700 DUV model UV-NIS-NIR Spectrophotometer cihazı yardımıyla elde edilmiştir.



Şekil 5.5. Shimadzu Solidspec-3700 DUV model UV-NIS-NIR Spectrophotometer cihazı

Şekil 5.6a-d'de farklı taban sıcaklıklarında elde edilen Co_3O_4 filmlerinin absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Co_3O_4 , elektronik konfigürasyonundan ($\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ ve $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$) dolayı, farklı optik geçişler sergilemektedir (Athey, 1996). Bu çalışmada üretilen numunelerde, 400-2000 nm dalgaboyu aralığında banttan banda geçişlerin yanı sıra, farklı foton enerjisine göre farklı optik geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler her spektrumun üzerinde numaralandırılmıştır.

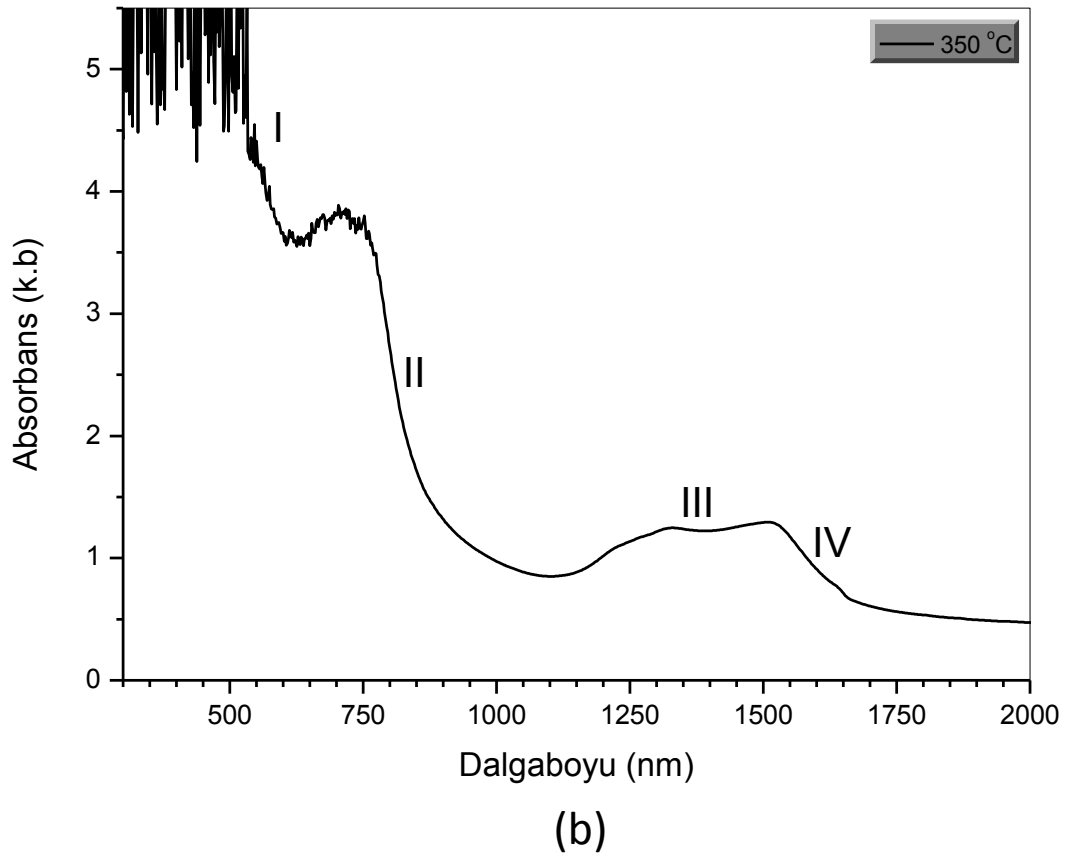
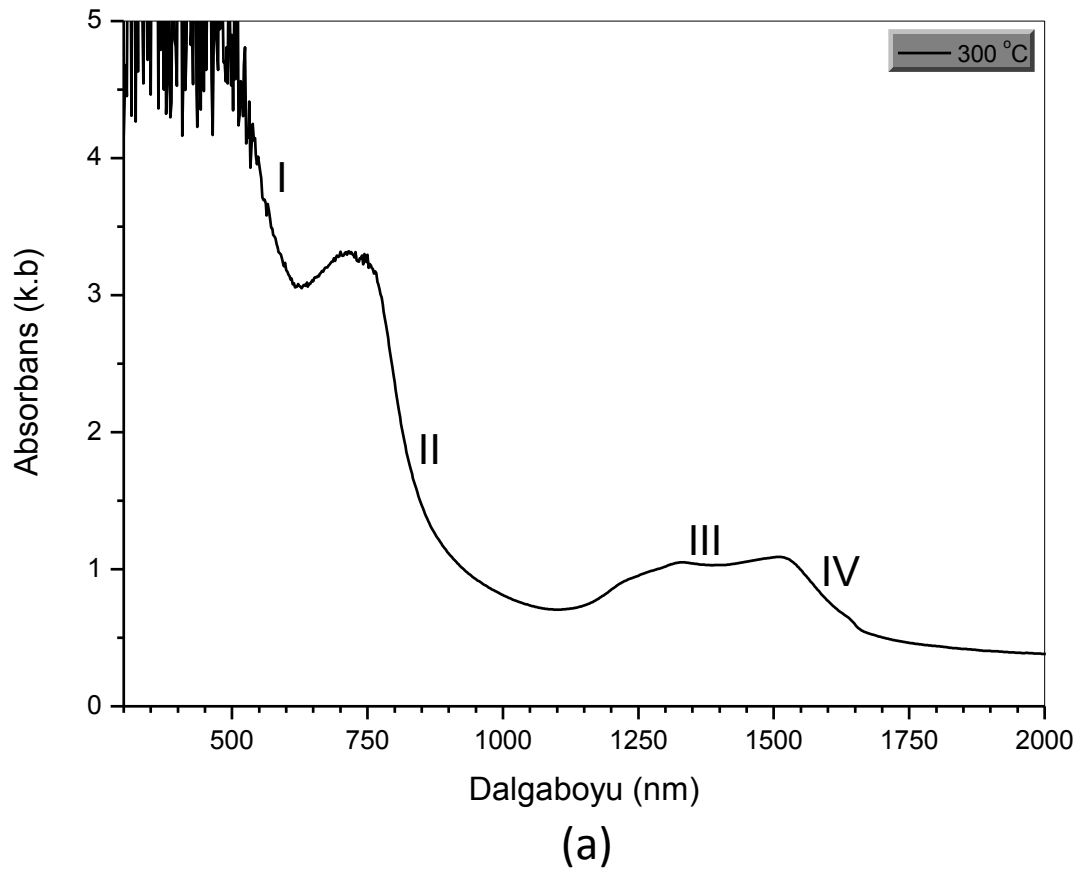
I ile gösterilen geçiş Şekil 1.6'da verilen valans bandından iletim bandına olan geçişi göstermektedir. Bu geçiş temel absorpsiyon geçiştir ve ligand ağırlıklı bir orbitalden, metal ağırlıklı bir orbitale geçişi içerir. “*Ligand to metal transfer (LMCT)*” olarak adlandırılan bu geçiş $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ şeklinde gerçekleşir. Bu geçiş literatürde optik bant geçişi olarak verilir ve $E_{\text{opt1}}=1,88-2,1$ eV aralığına karşılık gelir (Cheng ve ark., 1998; Vannier ve ark., 2012).

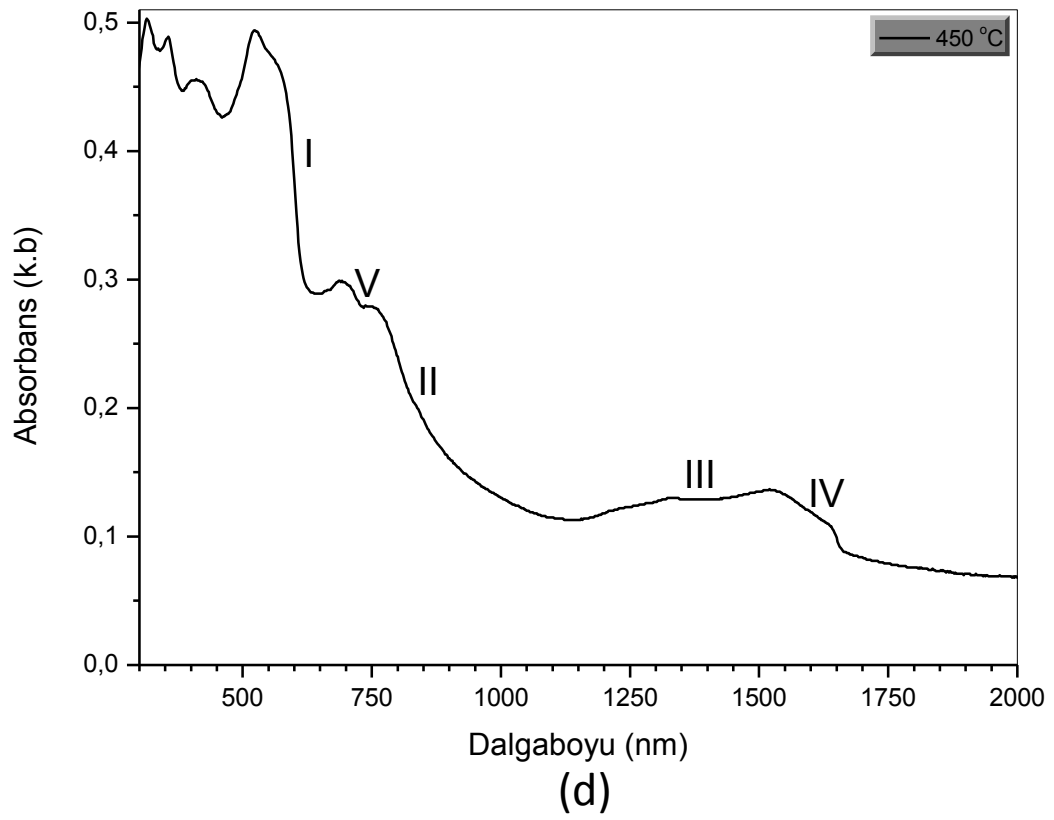
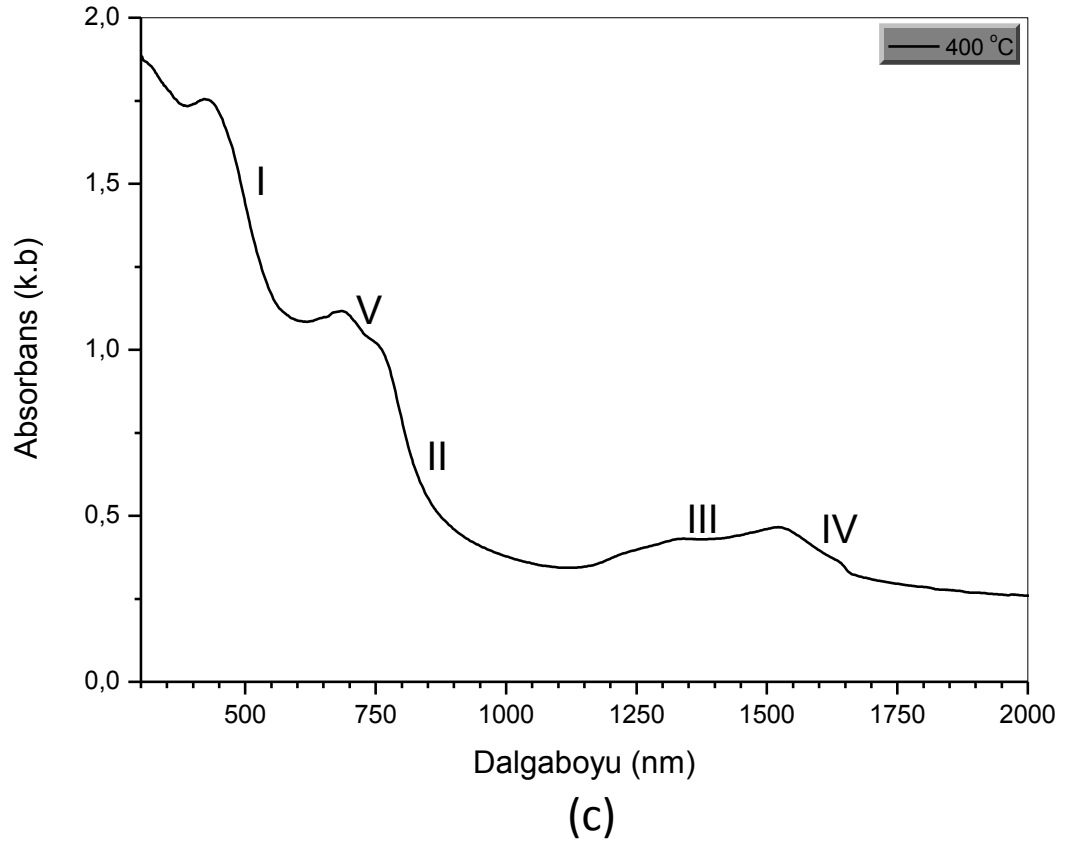
II ile gösterilen geçiş ise Şekil 1.6'da verilen O^{2-} bandından Co^{3+} bandına olan geçişi gösterir. Bu geçiş banttan banda olan temel absorpsiyon geçişi olmayıp I numaralı geçiştekine benzer şekilde ligand ağırlıklı bir orbitalden, metal ağırlıklı bir orbitale geçişi içerir ve $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ şeklinde gerçekleşir. Bu geçiş literatürde $E_{\text{opt2}}=1,4-1,6$ eV aralığına karşılık gelir (Patil ve ark., 1996; Cheng ve ark., 1998).

Absorpsiyon spektrumlarında III ve IV ile gösterilen geçişler sırasıyla 1360 nm ve 1580 nm dalgaboyları civarında gözlenmiştir. Sırasıyla 0,9 eV ve 0,8 eV foton enerjilerine karşılık gelen bu geçişler, ligand alan teorisine (ligand field theory) göre tetrahedral yapı oluşturan Co^{2+} iyonları arasındaki geçişleri göstermektedir. Literatürde, bu geçişler 1,03 eV ve 0,83 eV enerji değerlerinde gözlenmiştir ve bulunan sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Nkeng ve ark, 1995).

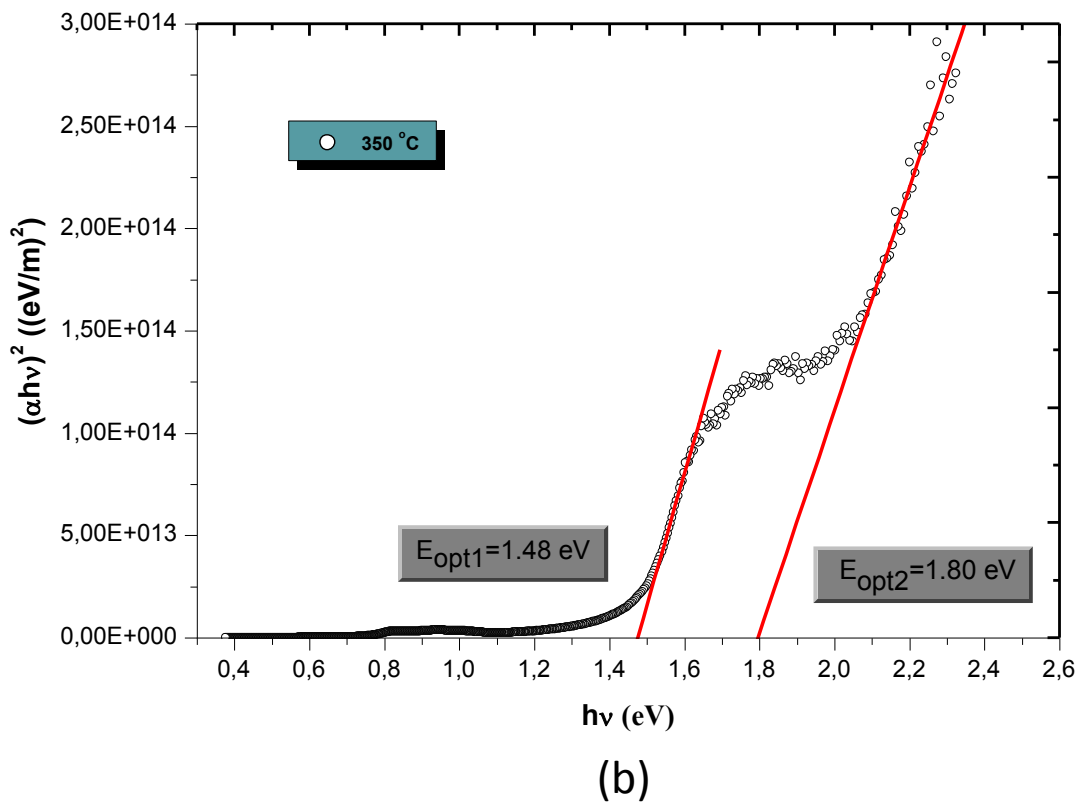
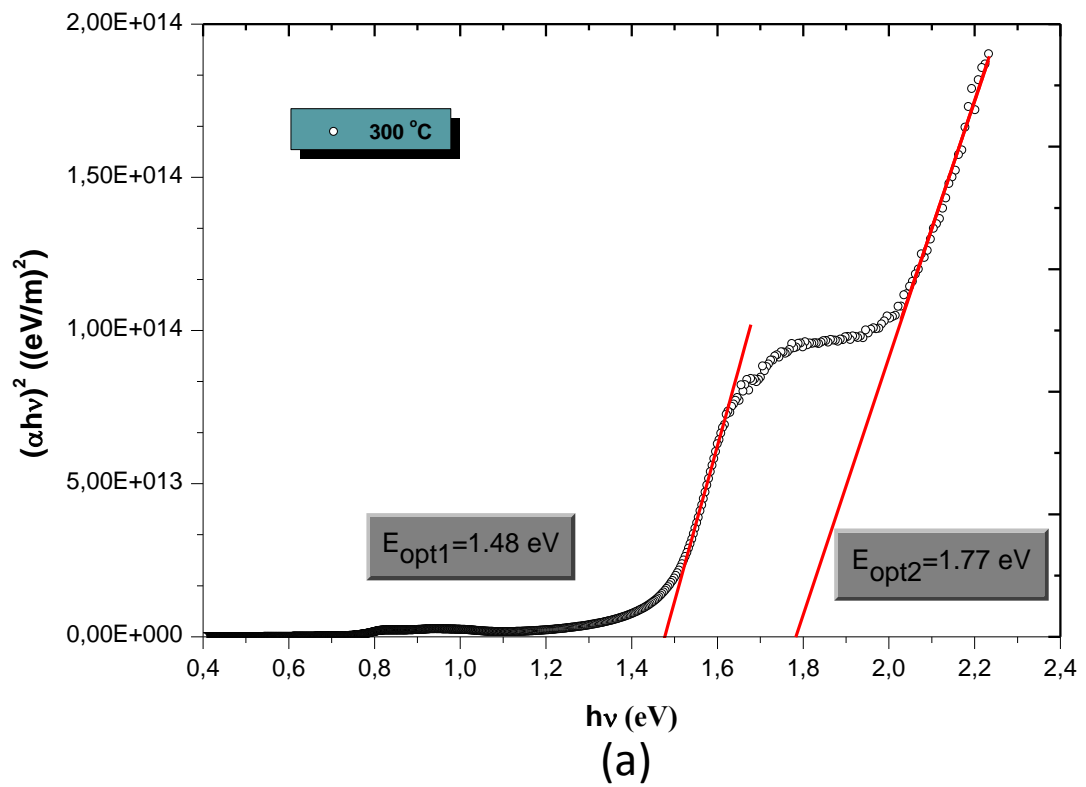
Ayrıca 400 °C ve 450 °C taban sıcaklıklarında üretilen numunelerde 710 nm (1,75 eV) civarında basamak şeklinde V numaralı bir geçiş gözlenmiştir. 300 °C ve 350 °C taban sıcaklıklarında üretilen filmlerde bu geçiş gözlenmemiştir. X-ışını kırınım desenleri ile birlikte değerlendirildiğinde, yani 400 °C ve 450 °C' deki numunelerin amorf yapıda olmaları da dikkate alındığında, bu geçişin metalik kobalt etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Literatürde 600-700 nm (2,07-1,77 eV) civarında gözlenen bu geçiş, kobalt iyonları arasındaki metal-metal yük transferi (MMCT) olarak atfedilmiştir (Nkeng ve ark., 1995; Cheng ve ark., 1998).

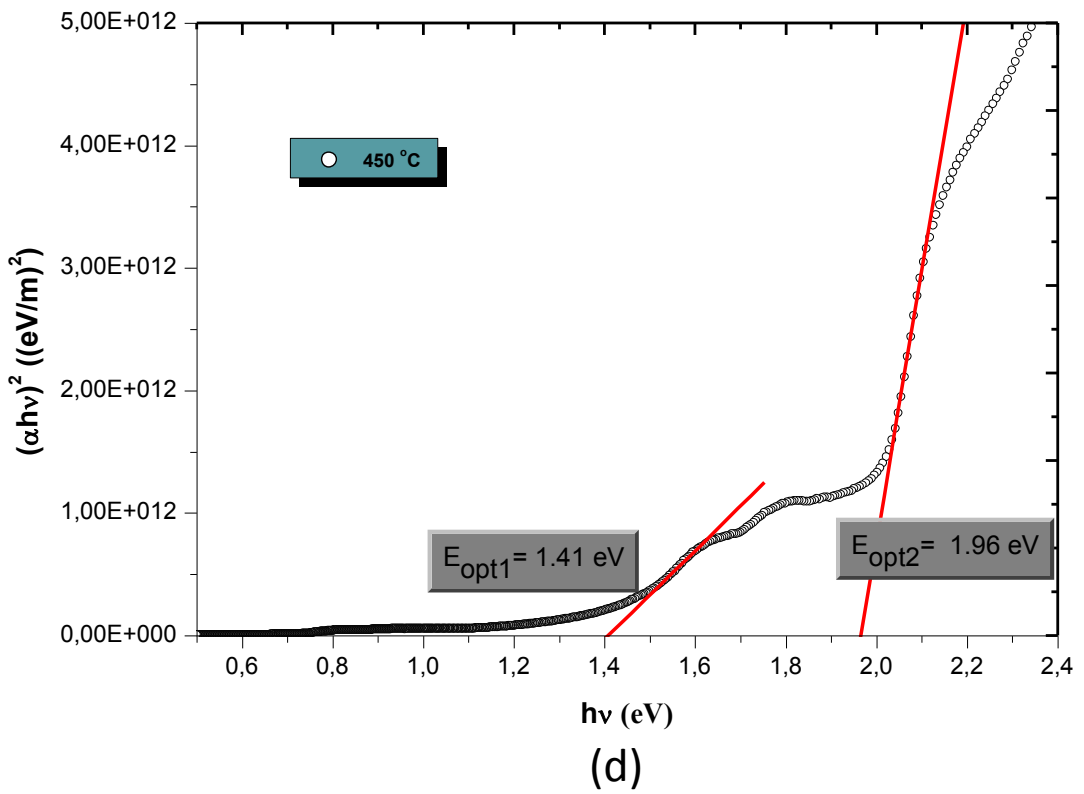
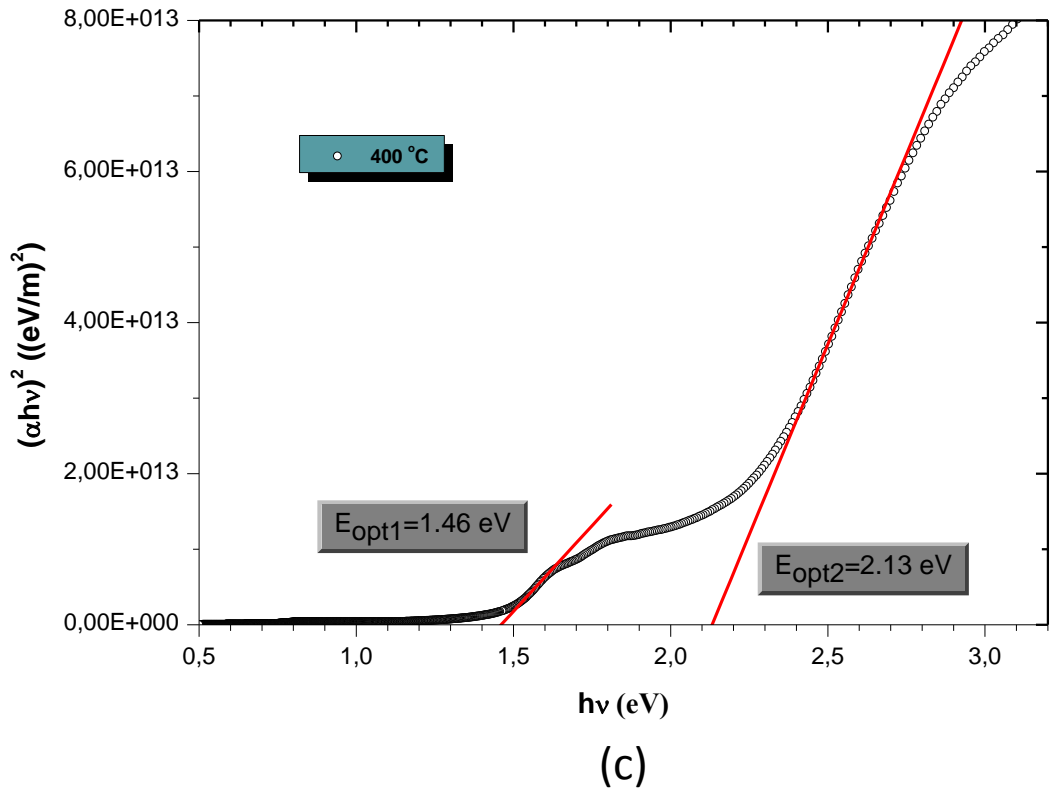
Bunun yanısıra, Co_3O_4 'ün bant yapısına göz önüne alındığında, 400 °C ve 450 °C' de üretilen numunelerde gözlenen V numaralı bu geçişin, $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ şeklindeki II numaralı geçişi takiben gözlenmesi dikkat çekicidir. Bu nedenle, bu numunelerde Co^{3+} seviyesinin, bir seviyeden ziyade genişlemiş bir bant şeklinde olabileceği akla gelmektedir. O^{2-} valans bandından, yasak enerji aralığındaki genişlemiş Co^{3+} seviyesine geçişin 1,5 eV' tan biraz daha büyük değerlerde, 1,75 eV civarında gözlenebileceği söylenebilir.





Şekil 5.6. (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C taban sıcaklıklarında elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları





Şekil 5.7. (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C ve (d) 450 °C taban sıcaklıklarında elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin $(\alpha hv)^2 \propto hv$ grafikleri

Ölçüm verileri ile yarıiletkenin geçiş mekanizması ve yasak enerji aralığı $(ahv)^{1/n} \propto hv$ grafikleri kullanılarak belirlenmiştir. Grafiklerde n değeri izinli doğrudan geçiş için $n = 1/2$, yasaklı doğrudan geçiş için $n = 3/2$, dolaylı izinli geçiş için $n = 2$ dolaylı izinsiz geçiş için $n = 3$ alınarak analiz gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda numunelerin bant yapılarının $(ahv)^2 \propto hv$ ilişkisine uyduğu ve Co_3O_4 filminin doğrudan geçişli bant aralığına sahip bir yarıiletken olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar ($E_{\text{opt1}}=2,1$ eV ve $E_{\text{opt2}}=1,40$ eV) literatürde bulunan değerler ile uyum içerisindedir (Patil, 1996; Kadam, 2001b).

6. Co₃O₄ FİMLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

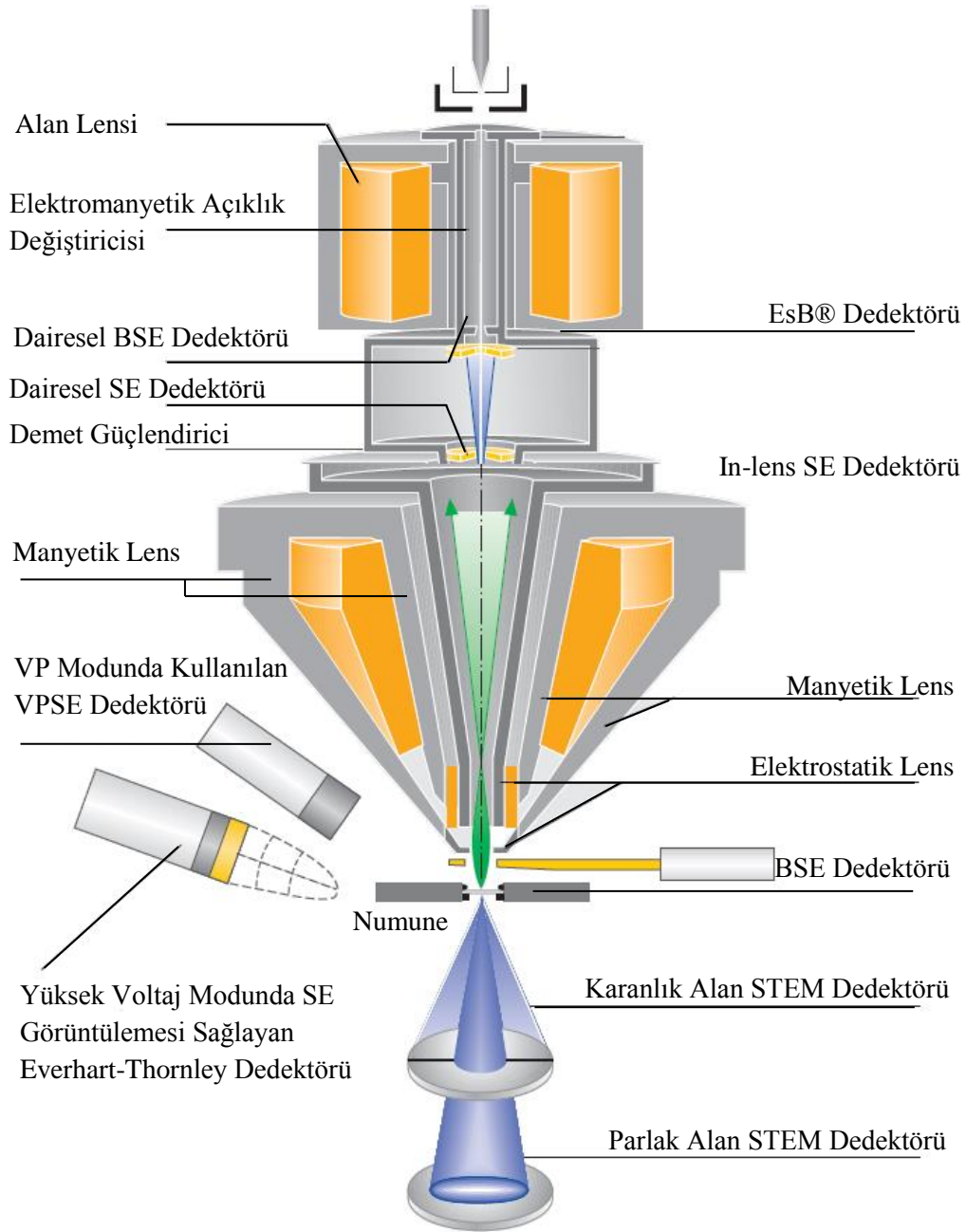
Günümüzde, teknolojik imkânların gelişmesiyle birlikte kullanılan yarıiletkenler ve aygıtları çeşitlenmiştir. Her yarıiletken ve yarıiletken aygıt farklı elektriksel, optik özelliklere sahip olabildiği gibi farklı yüzeysel özelliklere de sahip olabilmektedir. Malzemenin elektriksel ve optiksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen yüzey özelliklerinin bilinmesi yeni yarıiletken aygıtların keşfinde önemli konumdadır. Yüzey özellikleri yapılan aygıtın verimliliğine de önemli derecede etki etmektedir. Bu sebeple yarıiletken malzemelerin yüzey özellikleri detaylı bir biçimde incelenmelidir.

Numune yüzeyi, insan gözü ile gözlemlendiğinde sadece numunenin dış görünüşü hakkında bilgi edinilebilir. Daha ince ayrıntıların belirlenebilmesi için mercekler kullanılarak optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde, üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektronik ve optik prensipler çerçevesinde tasarlanan ve yüksek yüzey büyütmelerinde kullanılan cihazlardan birisi de taramalı elektron mikroskopudur (Scanning Electron Microscope-SEM). SEM bir yüzeydeki veya bütündeki nanometre mertebesindeki topoğrafik detayları görselleştirir. Bu özelliği sayesinde birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımının yanı sıra mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. SEM cihazının oluşması için 1935 yılında M. Knoll tarafından ilk çalışmalar başlatılmıştır. Daha sonrasında 1965 yılında ilk ticari SEM, Cambridge Instrument Company tarafından piyasaya sürülerek genel kullanıma sunulmuştur. SEM günümüze kadar birçok gelişmeye uğrayarak alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) halini almıştır.

Taramalı elektron mikroskobu optik mikroskoplardan farklı olarak ışık yerine elektronlarla çalışır. Bu çeşit mikroskoplarda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

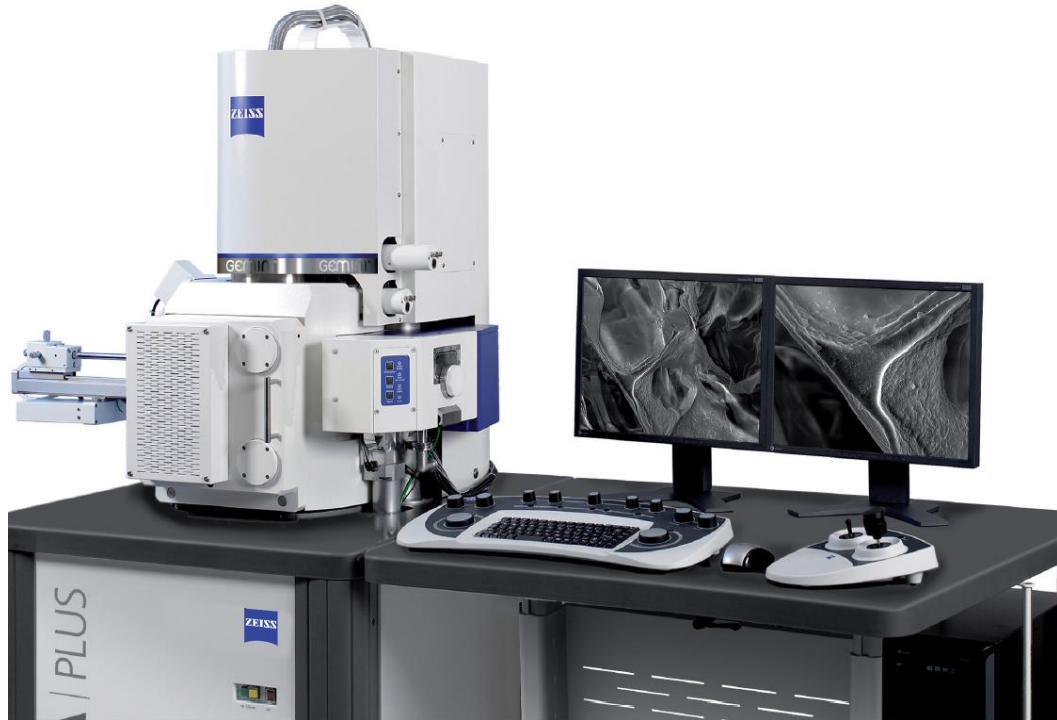
Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskoplarında ise elektronlar bir alan emisyon kaynağı tarafından serbest bırakılarak yüksek elektrik alan içerisinde hızlandırılırlar. Numune, programlanan modele uygun olarak elektronlar tarafından taranır. Yüksek vakum kolonundaki birincil elektronlar, manyetik lensler tarafından numuneyi dar bir tarama demeti ile tarayabilmek için saptırılırlar. Bunun sonucunda numune üzerindeki her noktadan ikincil elektronlar yayılırlar. Nesnenin yüzey yapısı bu ikincil elektronların açıları ve hızlarıyla doğrudan ilişkilidir. Bir dedektör ikincil elektronları yakalar ve elektronik bir sinyal oluşturur. Oluşturulan bu elektriksel sinyal, sinyal güçlendiricilerde güçlendirilir ve monitör üzerinde görüntülenebilen ve işlenebilen bir video taramasına dönüştürülür. Şekil 6.1 de FESEM cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.1. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi (Carl Zeiss Microscopy, 2004)

SEM ile FESEM arasındaki temel fark kullandıkları emitör (yayıcı) tiplerinin farklı olmasıdır. SEM’de termiyonik emitör kullanılırken, FESEM’de alan emitörü kullanılır. Termiyonik emitör, elektron emisyonu için elektrik akımını kullanarak filamentin ısıtılır. Filament ısıtılırsa, filamentin iş fonksiyonunu aştığı

anda elektronlar kendiliğinden malzemeden yayılırlar. FESEM’ de kullanılan, soğuk katod alan emitörü diye de isimlendirilen alan emisyon tabancası (FEG), termiyonik emitörler gibi flamenti ısıtmaz. Flamenti, büyük elektriksel potansiyel gradyeni altına yerleştirerek gereken elektron emisyonu elde edilir. Alan emisyonu sayesinde termiyonik emitörün, düşük parlaklık, katod buharlaştırması ve çalışma esnasındaki termal kaymalar gibi olumsuzluklar aşılmış olur.



Şekil 6.2. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Carl Zeiss Microscopy, 2004)

SEM ve FESEM cihazında incelenecek numunelerin vakum ortamında bozulmamaları ve iletken yüzeye sahip olması gerekmektedir. İncelenecek numune $10^{-10}\Omega$ değerinden daha küçük dirence sahipse herhangi bir hazırlık gerekmeksizin incelenebilir. $10^{-10}\Omega$ ’ dan daha büyük dirence sahip olup direkt olarak incelemeye alınan numuneler gönderilen elektronlar tarafından yüklenmiş olur. Bu da elektron demetinin farklı yerlere yansımaya ve oluşan görüntüde bozukluklara yol açar. Bu durumu engelleyebilmek için numuneleri Au, C, Au/Pd, Al gibi iletken malzemelerle 20-30 nm kalınlığında kaplamak yeterlidir. Bu tarz

kaplamalarda genellikle altın kullanılır. Bunun sebebi ise, altının ikincil yayılma katsayısının yüksek olması, yüksek iletkenliği ve oksitlenmezliğidir.

Bu çalışmada da rutin gözlem ve hata analizi yapmanın dışında çeşitli analitiksel özellikleriyle en gelişmiş teknolojiyi kullanarak yüksek çözünürlüklü görüntüler sunan Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Numuneler analiz ncesi Quorum Technologies K550X Sputter Coater cihazı yardımıyla 4 dk 20 s boyunca 40mA akımda altınla kaplanmıştır. Şekil 6.2 de kullanılan FESEM cihazının görüntüsü verilmiştir.

6.2. Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Co_3O_4 Filmlerinin Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizleri

Farklı taban sıcaklıklarında üretilen Co_3O_4 filmlerinin yüzey görüntüleri Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanılarak incelenmiştir. Üretim sıcaklığının artmasıyla filmlerin yüzey özelliklerinde değişimler meydana gelmiştir. Şekil 6.3-6.6'da her sıcaklıkta üretilen numuneler için 50 KX ve 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüleri verilmiştir.

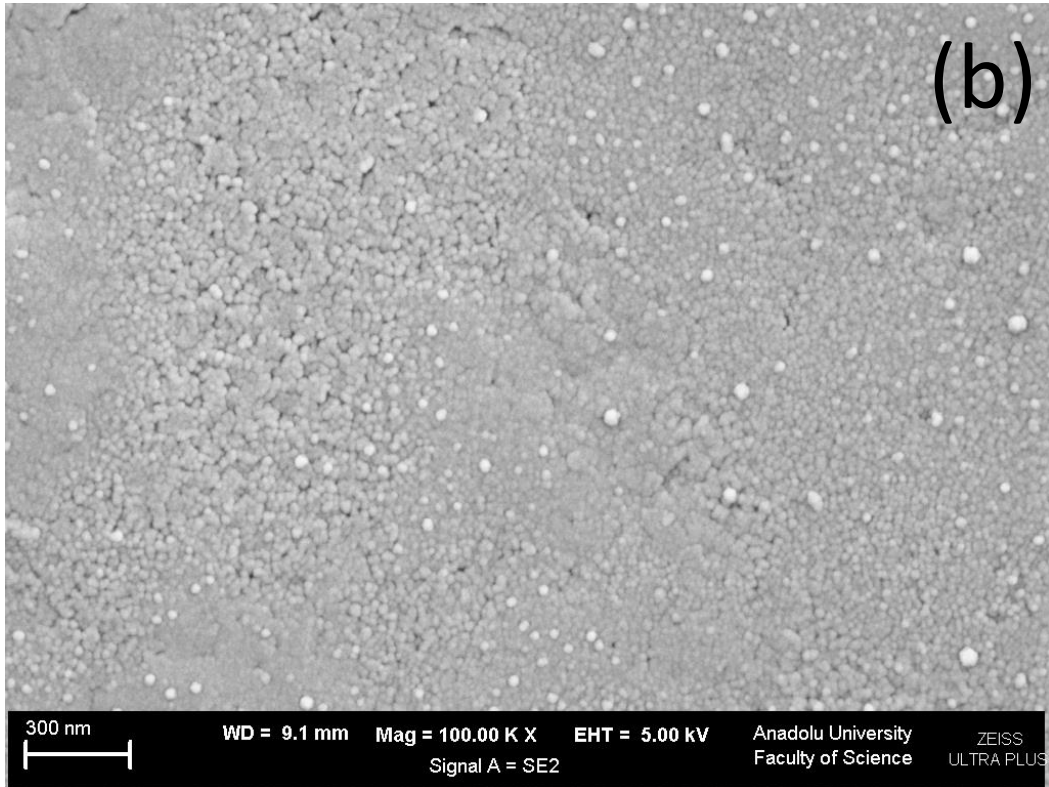
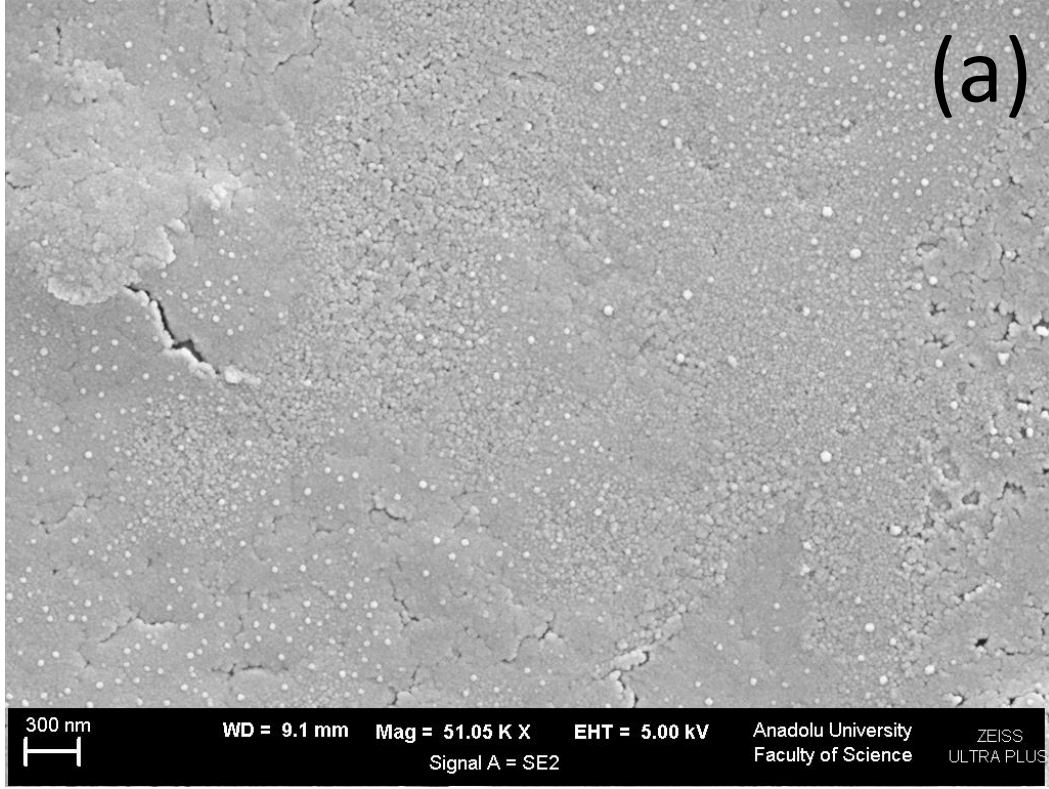
Şekil 6.3' te 300 °C taban sıcaklığında elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan FESEM görüntüleri verilmektedir. 50 KX, ve 100 KX büyütme oranlarındaki yüzey görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, numunenin tabanı tamamen kapladığı görülmektedir. Bununla birlikte, film yüzeyinde nano boyutta boşluklar, çatlaklar ve kristalcik kümeleri görülmektedir (Şekil 6.3a-b).

Şekil 6.4' da 350 °C taban sıcaklığında üretilen filmin FESEM görüntüleri verilmektedir. 300 °C' de elde edilen numuneye göre bu taban sıcaklığında üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmin daha yoğun olarak oluştuğu söylenebilir. 300 °C'de üretilen numunede gözlenen nano boyutta boşlukların oldukça az olduğu gözlenmektedir (Şekil 6.4a). Ayrıca, numune üzerinde daha yoğun kristalcik kümelenmeleri görülmektedir (Şekil 6.4a-b). Şekil 6.3 ile karşılaştırıldığında, bu taban sıcaklığında elde edilen filmlerin daha yoğun bir oluşuma sahip olduğu ve tabana iyi tutunduğu söylenebilir.

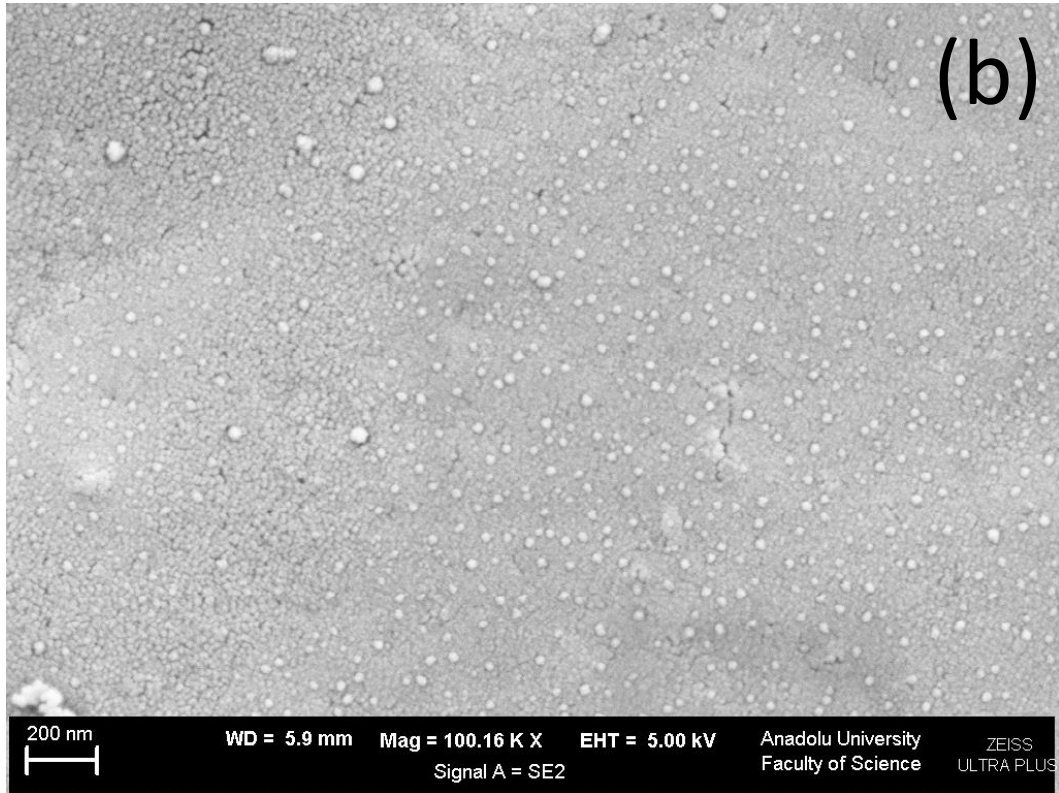
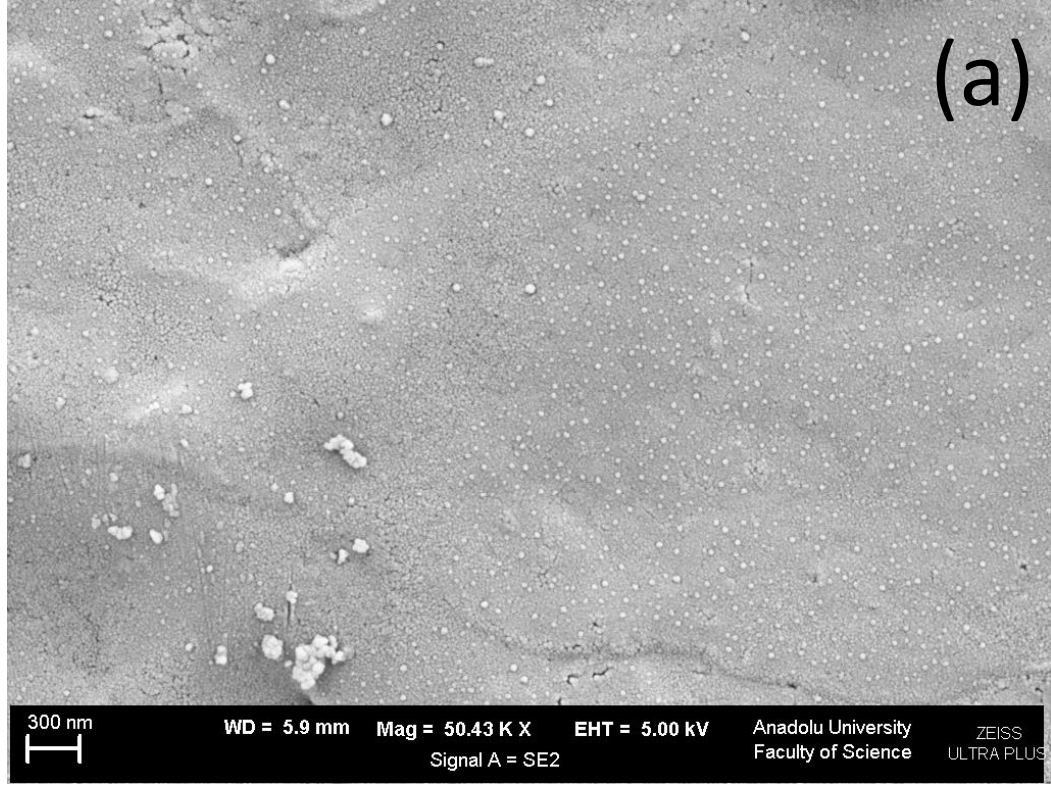
Şekil 6.5' de 400 °C taban sıcaklığındaki numuneye ait yüzey görüntüleri verilmektedir. Bu taban sıcaklığında üretilen filmlerin XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, filmin kristal yapısında gözlenen bozulma yüzey görüntülerinde de kendini göstermektedir. Film yüzeyinde nano boyutta boşluklar ve çatlakların bulunmasının yanı sıra bazı bölgelerde üst üste binmiş oluşumlar söz konusudur (Şekil 6.5a). 300 °C ve 350 °C' de üretilen numunelerin yüzeyinde gözlenen kristalcik kümelenmeleri bu numunede yerini zincirimsi şekilde bu

oluşumlara bırakmıştır. Bununla birlikte, 100 KX büyütme oranında filmin cam taban üzerindeki tutunmasının iyi olduğu söylenebilir (Şekil 6.5b).

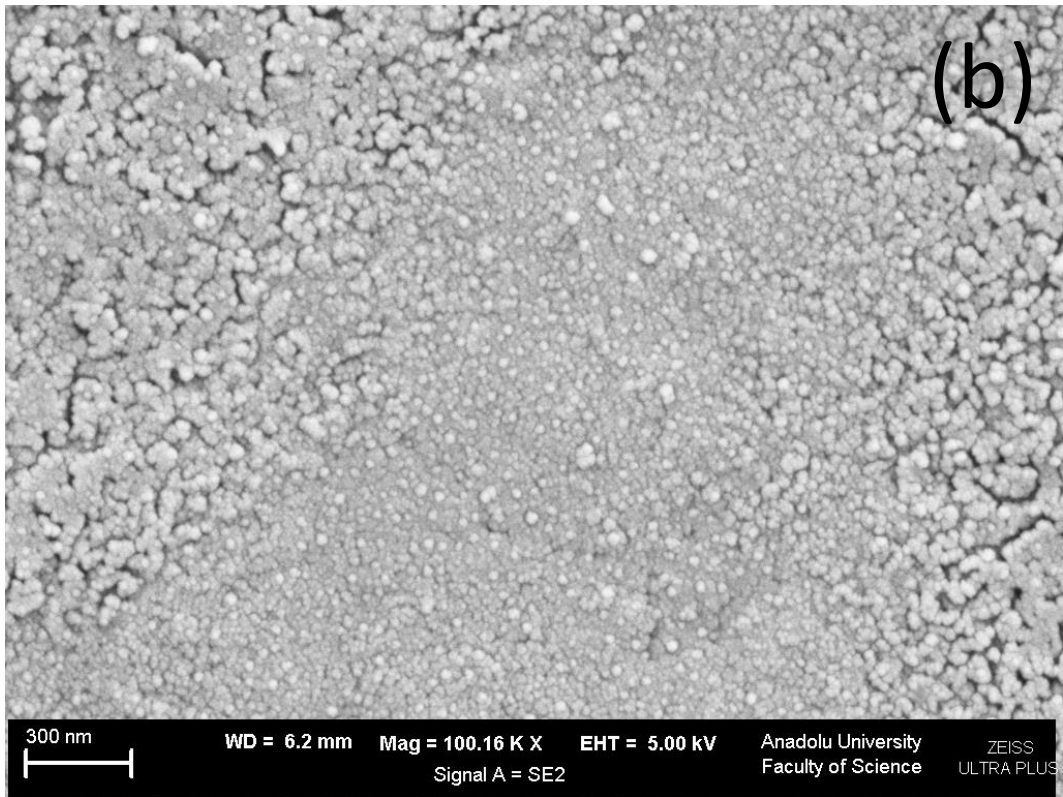
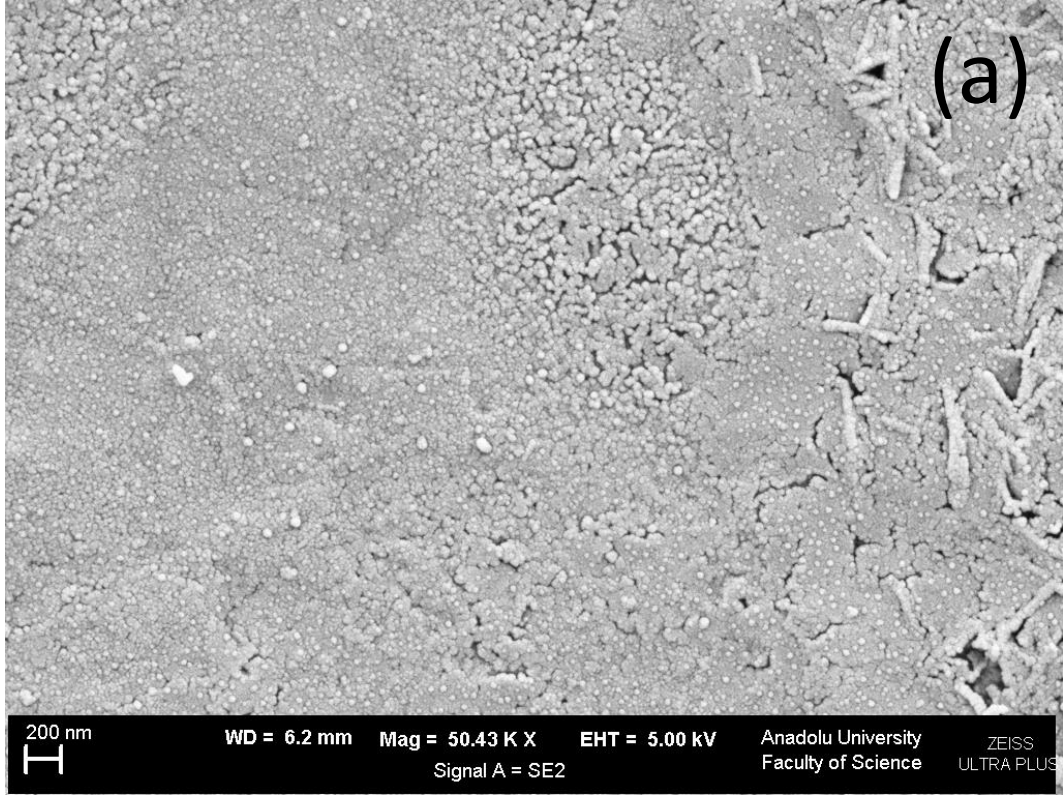
Şekil 6.6' de 450 °C' de elde edilen Co₃O₄ yarıiletken filminin yüzey görüntüleri verilmektedir. 400 °C' deki numunenin yüzey özelliklerinde kendini göstermeye başlayan kötüleşme, bu sıcaklıkta üretilen numune için de söz konusudur. Daha düşük taban sıcaklıklarına göre, film yüzeyinde boşlukların arttığı görülmektedir (Şekil 6.6a-b). 300 °C ve 350 °C' deki numunelerin yüzeyinde yer yer gözlenen kristalcik kümeleri, daha yoğun nano boyutlu kümelenmeler halini almıştır. Numunenin XRD deseni göz önüne alındığında, gözlenen bu nano boyutlu yoğun kümelenmelerin kristal yapıyı etkilediği söylenebilir. Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin elde edilme sıcaklığındaki artış yüzey özelliklerinde de bozulma ile sonuçlanmıştır.



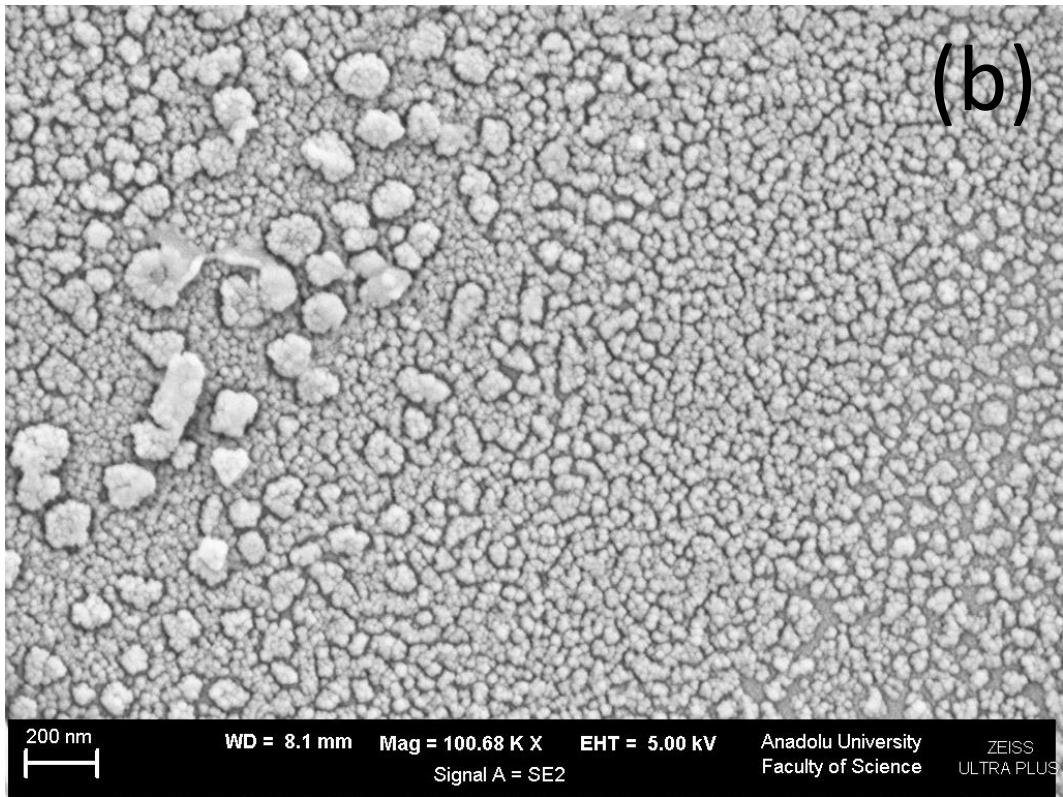
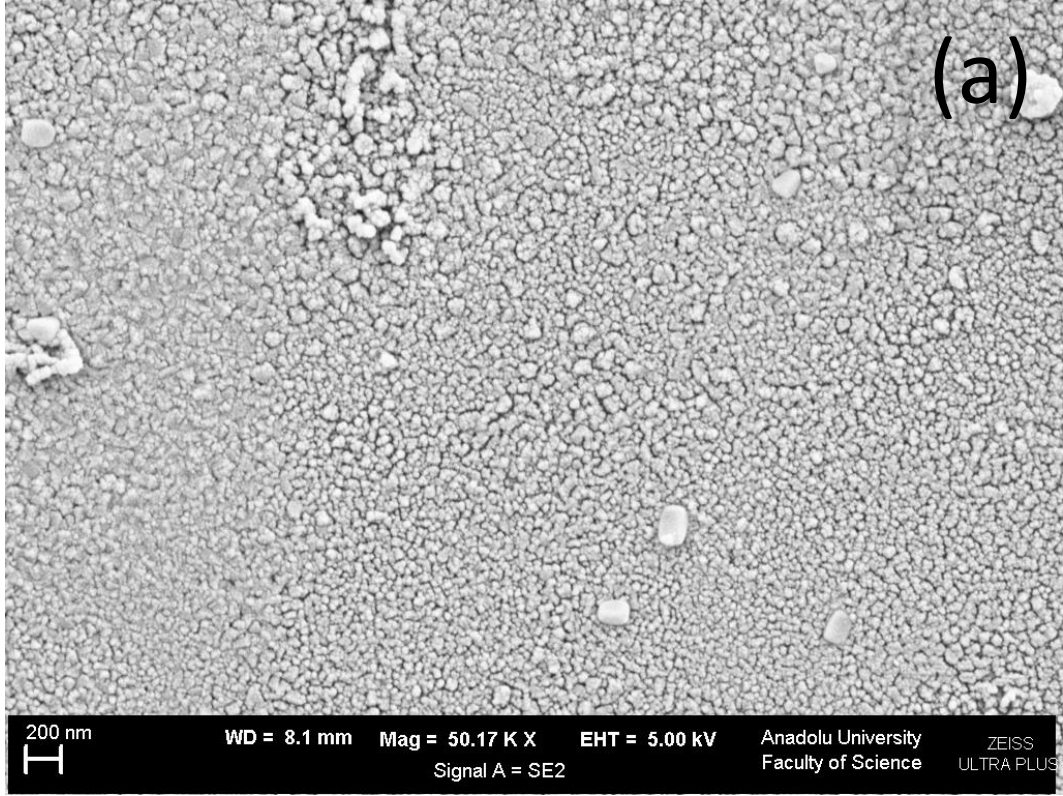
Şekil 6.3. 300 °C taban sıcaklığında elde edilen Co_3O_4 filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri



Şekil 6.4. 350 °C taban sıcaklığında elde edilen Co_3O_4 filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri



Şekil 6.5. 400 °C taban sıcaklığında elde edilen Co_3O_4 filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri



Şekil 6.6. 450 °C taban sıcaklığında elde edilen Co_3O_4 filmlerinin (a)50 KX ve (b)100 KX büyütme oranlarında FESEM görüntüleri

7. Co₃O₄ FİMLERİNİN DC İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

7.1. Giriş

Yarıiletkenler birbirlerinden farklı elektriksel özellikler gösterebilmektedir. Bu özelliklerin bilinmesiyle yarıiletken malzemeler için farklı kullanım alanları doğmakta ve malzemenin özelliğine göre çeşitli elektronik devreler kurulabilmekte, yeni cihazlar üretilebilmektedir.

Yarıiletken malzemelerin doğru akım karşısında gösterdiği tepkileri öğrenebilmek için malzemedan doğru akım geçirilmesi ve akım-voltaj ölçümlerinin yapılması gerekir. Malzemenin üzerinden doğru akım geçirebilmek için metal kontak kullanılarak metal-yarıiletken yapısının oluşturulması gereklidir. Metal kontak malzemesi, yarıiletkenin iş fonksiyonundan farklı iş fonksiyonuna sahip altın, gümüş, bakır gibi metallere seçilir. İş fonksiyonu, materyalden bir elektron koparabilmek için gerekli olan minimum enerji miktarıdır ve $e\Phi$ ile sembolize edilir. Bazı metallere iş fonksiyonları Çizelge 7.1’ de verilmiştir. Bu çalışmada kontak malzemesi olarak altın kullanılmıştır.

Çizelge 7.1. Bazı metallere iş fonksiyonu

Metal	İş Fonksiyonu
Altın	4,82
Bakır	4,70
Gümüş	4,33
Lityum	2,50
Kalsiyum	3,20
Sodyum	2,30
Platin	5,30
Potasyum	2,30

7.2. Metal-Yarıiletken Kontaklar

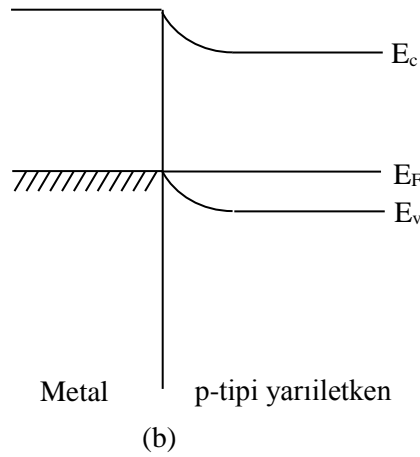
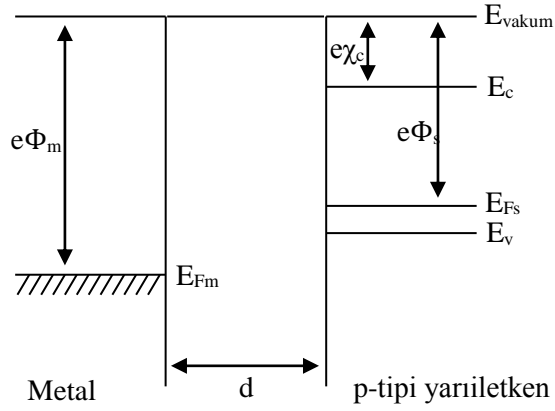
Yarıiletkenler, yarıiletkenlerle ya da metallere birçok şekilde kontak oluşturabilmektedir. Metal-yarıiletken kontaklar ise metalin yarıiletken ile yakından temas ettirilmesiyle oluşan bir kontak türüdür. Bu kontak türü aynı zamanda bilinen en eski yarıiletken aygıttır (DasGupta N. ve DasGupta A., 1994).

Metal-yarıiletken kontaklarda, iki metal bir araya getirildiğinde oluşacak dirençler kadar küçük dirençler beklenemez. Özellikle yarıiletken ve metalin Fermi enerji seviyeleri arasındaki büyük farklar yüksek dirençlere sebep olabilir. Uygun malzeme seçimiyle düşük dirençli bir kontak oluşturulabilir. (Zeghbroeck, 2009).

İş fonksiyonları birbirinden farklı yarıiletken ile metal malzeme bir araya getirilerek kontak oluşturulduğunda malzemeler arasında kısa süreli bir akım gözlenir. Kontak yapılan malzemelerin Fermi enerji seviyeleri arasındaki fark akımın yönünü ve büyüklüğünü belirler. Akımı oluşturan elektronlar daima yüksek Fermi enerji seviyesine sahip materyalden düşük Fermi enerji seviyesine sahip olana doğru akarlar. Fermi enerji seviyeleri eşitlenince akım kesilir. Akım kesildiğinde elektron veren tarafta pozitif, elektron alan tarafta ise negatif uzay yükü oluşacaktır. Kontak bölgesinde gözlenen bu fark, kontak potansiyeli olarak davranır. Bu potansiyel sayesinde oluşan elektrik alan, malzemeler arası fazladan yük geçişini durdurmaya çalışır.

7.2.1. Ohmik Kontak

Yarıiletken ile metal bir kontak oluşturulduğunda kontak direncinin önemsenmeyecek kadar küçük olduğu durumlar ohmik kontak olarak tanımlanır (Sze, 1981). Kontak türünün belirlenmesinde yarıiletkenin taşıyıcı tipi yanı sıra kontağı oluşturan materyallerin iş fonksiyonları da büyük önem taşır. P-tipi bir yarıiletken kullanarak bir ohmik kontak oluşturmak için seçilecek olan metalin iş fonksiyonu (Φ_m), yarıiletkenin iş fonksiyonundan (Φ_s) büyük olmalıdır ($\Phi_m > \Phi_s$). n-tipi bir yarıiletken kullanarak oluşturulacak bir ohmik kontakta ise seçilen metalin iş fonksiyonu (Φ_m), yarıiletkenin iş fonksiyonundan (Φ_s) küçük olmalıdır ($\Phi_m < \Phi_s$).



Şekil 7.1. Bir metal ile p-tipi bir yarıiletkenin oluşturduğu ohmik kontakın enerji-bant diyagramları ($\Phi_m > \Phi_s$). (a) kontak öncesi, (b) kontak sonrası.

Şekil 7.1.a’ da gösterilen metal-yarıiletken kontakta kullanılan metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için Fermi enerji seviyeleri arasında fark bulunmaktadır. Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi, metalin Fermi enerji seviyesinden $[e(\Phi_m - \Phi_s)]$ kadar yüksekte bulunur. Bu fark sayesinde yarıiletkenin metale elektron akışı gerçekleşmesi beklenmektedir. Fakat Şekil 7.1.a’ da belirtilen d mesafesi elektronların tünelleme yaparak diğer malzemeye geçmesine izin vermemektedir.

Materyaller arası uzaklık olan d , elektronların tünelleme yaparak geçiş yapmalarını sağlayacak kadar küçültüldüğünde, p-tipi yarıiletkenin metale doğru bir yük akışı başlar. Metaldeki çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, p-tipi yarıiletkenindeki yük taşıyıcıları ise hollerdir. Metal içerisindeki serbest yük sayısı oldukça fazladır. Yarıiletkenin metale geçen elektronlar, sayıca azınlıkta kalmalarından dolayı metalin Fermi enerji seviyesini değiştiremez. Geçiş yapan elektronlar ise yarıiletkenin kontak yüzeyine yakın kısmında holler bırakarak yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinin aşağı inmesine neden olur. Fermi enerji seviyesindeki değişim Şekil 7.1.b' de gösterilen kontak sonrası denge konumuna gelmiş enerji-bant diyagramında bir bükülmeye sebep olmuştur.

Fermi enerji seviyeleri eşitlendiğinde metal ile yarıiletken arasında bir potansiyel engeli oluşmaz ve böylece yarıiletkenin metale bir elektron akışı gözlenir. Elektronlar metale geçtiklerinde arkalarında holler bırakır. Bu sebepten dolayı yarıiletkenin kontak ara yüzeyi yakınındaki hol yoğunluğu iç kısımlardaki yoğunluğa göre oldukça fazlaşır. Akümülyasyon bölgesi olarak adlandırılan, w genişliğindeki bu bölgede çoğunluk taşıyıcıları (holler), yarıiletkenin iç kısımlarındaki çoğunluk taşıyıcılarından oldukça fazladır. Ayrıca bu bölge çoğunluk taşıyıcıları açısından zengin olduğu için taşıyıcı deposu olarak davranır ve istenilen taşıyıcıyı kolayca metale aktarabilir. Benzer şekilde metalin kantağa yakın ara yüzeyinde de metale gelen elektronlardan dolayı negatif yük fazlalığı oluşur. İki tarafta da taşıyıcı fazlalığı olduğu için kontakta taşıyıcılar için bir engel gözlenmez.

7.3. Space-Charge-Limited (SCL) Akımı ve Ohmik Akım

Metal-yarıiletken-metal yapılarında farklı iletim mekanizmaları gözlenir. Bu çalışmada, metal-yarıiletken-metal yapılarında gözlenen temel iletim olaylarından space-charge-limited (SCL) ve ohmik akım ele alınmıştır. Verilen bir yarıiletken malzeme için her iki iletim olayı da belli sıcaklık ve voltaj bölgelerinde baskın olabilir. Bu temel iletim olaylarından her ikisinin de diğerinden tam olarak bağımsız olduğu söylenemez (Sze, 1981; Hogarth ve Zor, 1986).

Metal-yarıiletken-metal yapıların akım-voltaj karakteristikleri $I \propto V^m$ ile gösterilen formda gözlenir. Burada I akımı, V voltajı ve m ise çizilen $\log I \propto \log V$ grafiğinin eğimini belirtir. m değeri malzemedeki iletimin nasıl gerçekleştiği hakkında bilgi verir. Şayet $m = 1$ ise iletim ohmik, $m \approx 2$ ise iletim mekanizması SCL şeklinde gözlenir (Zor ve Hogarth, 1987).

Space-charge-limited akımı ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenmektedir (Murgatroyd, 1970). SCL akımı yarıiletkene enjekte edilen taşıyıcılardan dolayı oluşur. Malzemeye yeterince büyük elektrik alanı uygulandığında, malzeme içerisine uzay yüklerinin miktarıyla sınırlandırılmış bir akım formunda elektronlar enjekte edilmiş olur. Bu akıma SCL akımı denir. Bu akımın teorikte büyük olması beklenir ancak pratikte nadiren büyük SCL akımları gözlenir. Bunun sebep olarak yarıiletkende bulunan tuzakların iletimi etkilediği düşünülür. Tuzakların bulunduğu bir materyalde akım-voltaj karakteristiği incelenmeden önce tuzak etkisinin olmadığı ve ısı dengede serbest taşıyıcı yoğunluğunun ihmal edildiği mükemmel yalıtkanlar dikkate alınır (Lampert ve Mark, 1970). Tuzak bulunmayan materyale enjekte edilen bütün taşıyıcılar iletim serbest kalarak uzay yüküne katkıda bulunur. Bu durumda SCL akım yoğunluğu,

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_h \epsilon_r \epsilon_0}{d^3} V^2 \quad (7.1)$$

eşitliği ile verilir. Bu denklem “Mott-Gurney Square Law” olarak bilinir. Denklemde, μ_h hol mobilitesini, ϵ_r malzemenin bağıl dielektrik sabitini, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabitini ve d iki metal kontak arasındaki mesafeyi belirtir.

Ohm Yasası'na göre uygulanan voltaj arttırıldığında materyale enjekte edilen serbest taşıyıcı yoğunluğu da artarak malzemenin serbest taşıyıcı yoğunluğuna yaklaşacaktır. p-tipi bir yarıiletkende, numuneye enjekte edilen serbest taşıyıcı yoğunluğu, numune içindeki p_0 serbest taşıyıcı yoğunluğuna eşit olduğu anda ohmik iletimden SCL iletime geçiş olur ve Ohm Yasası'ndan sapma meydana gelir. Bu geçişin gerçekleştiği noktada akım yoğunlukları birbirine eşit olacağından denklem (2.14) ile (7.1) birleştirilebilir. Bu durumda tuzaksız yapı için ohmik iletimde SCL iletime geçiş voltajı,

$$V_{tr} = \frac{8 \epsilon p_0 d^2}{9 \epsilon_r \epsilon_0} \quad (7.2)$$

ile verilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979; Zor ve Hogarth, 1987))

Üretilen yarıiletken malzemelerin saf halde bulunma olasılıkları çok düşüktür ve yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunur. Bu safsızlıklara ait enerji seviyeleri de, yasak enerji aralığında yer alarak taşıyıcılar için tuzak oluştururlar. Tuzaklar, Fermi enerji seviyesinin üstünde ise sığ tuzak (shallow trap), Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzak (deep trap) olarak isimlendirilir.

7.3.1. Sığ Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim

Denklem 7.1 ile verilen akım yoğunluğu ifadesi yarıiletkende tuzakların olmadığı veya tuzakların tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip olan sığ seviyede bir akseptör grubu olabilir. Bu aşamada derin hol tuzaklarının olmadığı kabul edilmiştir. Buna göre Fermi-Dirac istatistiğinden faydalanılarak serbest yük yoğunluğunun tuzaklanan yük yoğunluğuna oranı olarak bilinen θ_0 sabiti,

$$\theta_0 = \frac{p_0}{p_0 + p_t} \quad (7.3)$$

$$\theta_0 = \frac{N_v}{N_t} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (7.4)$$

şeklinde verilir (Zor ve Hogarth, 1987; Gould ve Hassan, 1990). Bu denklemlerde n_0 serbest taşıyıcı yoğunluğunu, n_t tuzaklanmış taşıyıcı yoğunluğunu, N_v valans bandındaki etkin durum yoğunluğunu, N_t tuzak yoğunluğunu ve E_t yarıiletkenin valans bandı üzerindeki tuzak enerji seviyesini gösterir. Tuzaksız durumda $p_t = 0$ ve $\theta_0 = 1$ olacaktır. Tuzakların varlığında $\theta_0 \ll 1$ durumu ortaya çıkar. Bu sığ

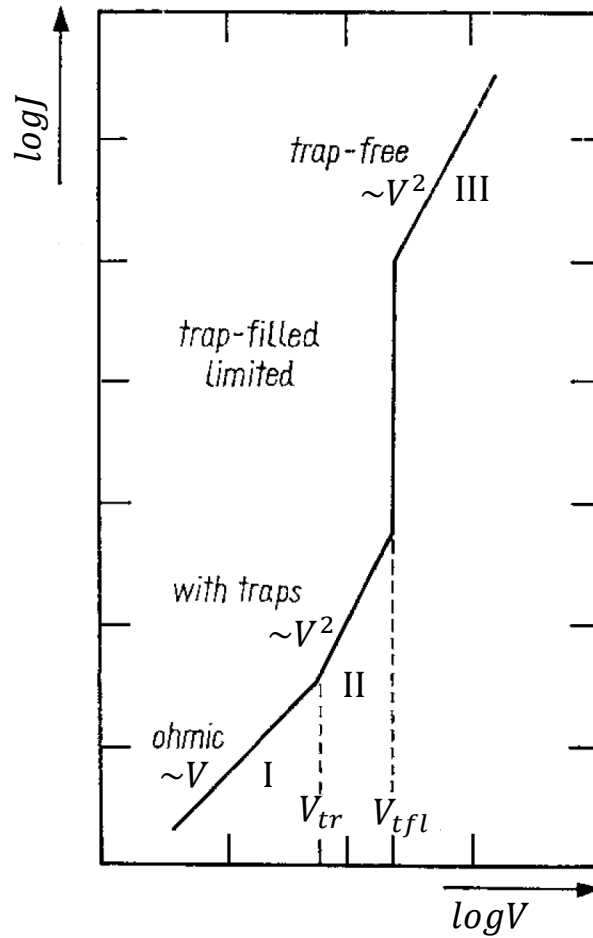
tuzakların varlığı SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda p-tipi yarıiletken için akım yoğunluğu,

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_h \epsilon_r \epsilon_0 \theta_0}{d^3} V^2 \quad (7.5)$$

halini alacaktır. Ohmik bölgeden SCL akımının gözleendiği bölgeye geçiş voltajı ise,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{e p_0 d^2}{\epsilon_r \epsilon_0 \theta_0} \quad (7.6)$$

şeklinde elde edilir. V_{tr} geçiş voltajı değeri ayrıca sıcaklığa da bağlıdır (Lampert ve Mark 1970; Kao ve Hwang, 1979).



Şekil 7.2. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği (Zor ve Hogarth, 1987)

Sıg tuzaklı yapıların SCL iletimi için akım voltaj karakteristiği Şekil 7.2’de verilmiştir. Bu şekilde verilen I. bölgede numuneye uygulanan düşük voltaj durumunu göstermektedir. Bu bölgede numune içerisine enjekte edilen taşıyıcı sayısı, numune içerisindeki serbest taşıyıcılara oranla ihmal edilebilecek kadar çok küçüktür. Bölge sınırları içerisinde akım Ohm Yasası’na uyar ve akım yoğunluğu (2.18) denklemi ile verilir. Bu bölge ohmik bölge olarak adlandırılır.

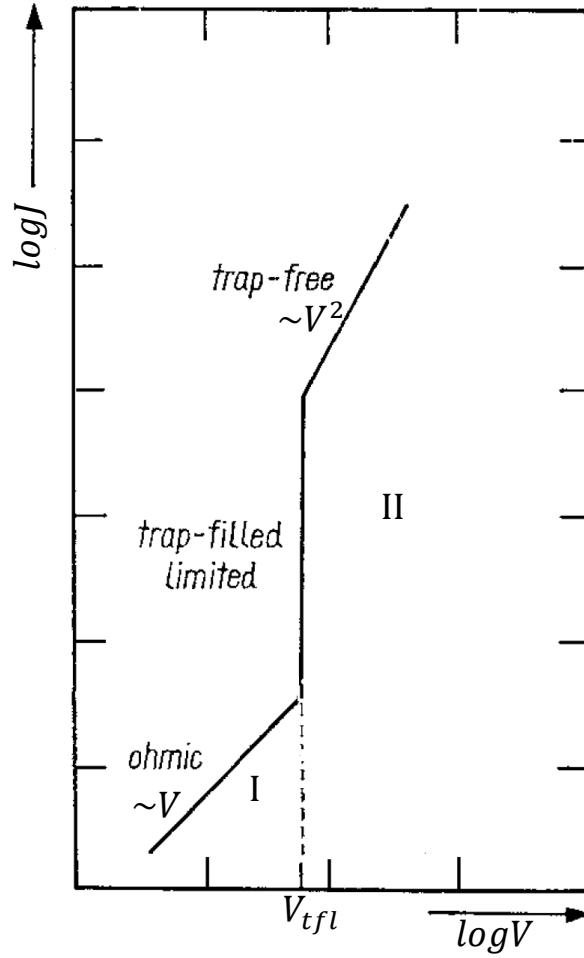
Şekil 7.2’deki II.bölgede voltaj değerleri daha yüksek durumdadır. Bu durumda enjekte edilen taşıyıcı sayısı I.duruma göre daha fazla olur. Enjekte edilen taşıyıcıların sayısı daha baskın durumda olur. Bu bölgede tuzaklar, serbest taşıyıcıları yakalayarak etkisini gösterir. Uygulanan voltaj arttırıldığında tuzaklar dolmaya başlar ve V_{TFL} değerinde bütün tuzaklar dolmuş olur. V_{TFL} voltajından itibaren akım yoğunluğunda keskin bir artış gözlenir. Akım değerindeki bu hızlı artış θ_0^{-1} katsayısına ulaşınca kadar devam eder. Bu artıştan sonra akım, şekildeki III. bölgede görüldüğü gibi Trap-Free Square Law’a uyar ve V^2 ile doğru orantılı olarak değişir. Tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen ve SCL bölgesinden TFL bölgesine geçişi gösteren V_{TFL} (trap-filled-limited) voltajı,

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (7.7)$$

olarak ifade edilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979; Zor ve Hogarth, 1987).

7.3.2. Derin Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim

Yasak enerji aralığındaki tuzakların derin olması durumunda yani tuzak enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesinde veya bu seviyeden daha aşağıda ise akım-voltaj grafiğinde ohmik bölgeden sonra direkt olarak TFL bölgesi gelir. Bu durum Şekil 7.3’te gösterilmiştir. Derin tuzaklı SCL iletiminin söz konusu olduğu ve $N_t - N_0 \gg p$ durumunda, V_{TFL} voltajı sıg tuzaklı durumdakine benzer şekilde,



Şekil 7.3. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği (Zor ve Hogarth, 1987)

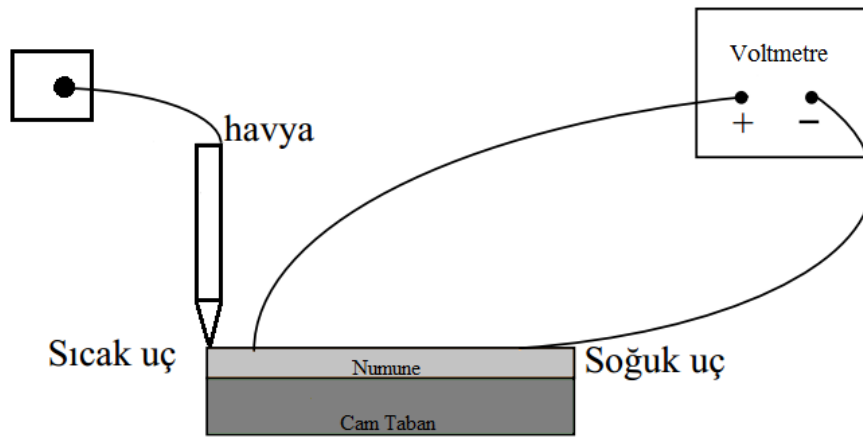
$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - p_0)d^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (7.8)$$

olarak elde edilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979).

7.4. Sıcak Uç Yöntemi Kullanılarak Co_3O_4 Filmlerinin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin iletkenlik tipi elektriksel ölçümleri alınmadan önce sıcak uç (hot probe) yöntemi ile belirlenmiştir. Yöntem şematik olarak Şekil 7.4' de gösterilmiştir. Bu yöntemde sadece havya ve voltmetre kullanılarak yarıiletkenin iletkenlik tipi kolayca belirlenebilir. Sıcak uç yönteminde öncelikle numune üzerinde iki metal kontak oluşturulur. Bu kontaklar

arasına bir voltmetre bağlanır. Oluşturulan metal kontaklardan voltmetrenin pozitif ucuna bağlanan kontak havya tutularak oldukça yakın mesafeden, değdirilmeden ısınması sağlanırken diğer kontağın sıcaklığı oda sıcaklığında tutulur. Bu durumda ısınan bölgedeki serbest yükler, kazandıkları termal hız sebebiyle soğuk bölgelere doğru hareket ederler. Böylelikle iki uç arasında potansiyel fark oluşur. Oluşan potansiyel farkın işareti bize malzemenin iletkenlik tipi hakkında bilgi verir. Okunan voltajın işareti pozitifse malzeme n-tipi, negatifse p-tipi bir yarıiletkenidir (Zeghbroeck, 2009).



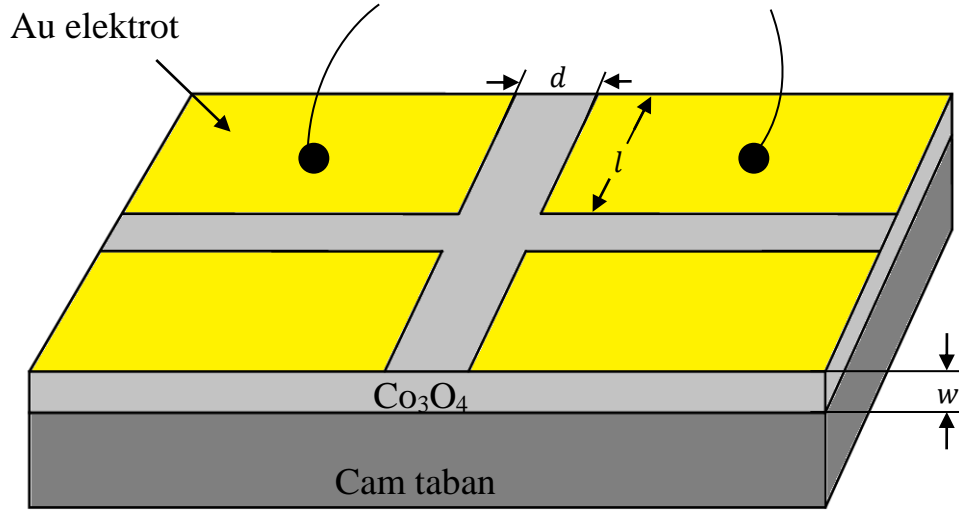
Şekil 7.4. Sıcak uç yönteminin şematik gösterimi

Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin iletim türü sıcak uç yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve p-tipi yarıiletken olduğu görülmüştür.

7.5. Metal-Yarıiletken Yapıların Oluşturulması

Üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin elektriksel özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla metal-yarıiletken şeklinde oluşturulmuştur. Bu yapıların şematik görüntüsü Şekil 7.5'te verilmiştir. Düzlemsel (planar) yapıda oluşturulan bu yapılar, Leybold-Heraus 300 Univex System cihazı kullanılarak vakum altında kimyasal buhar depolama yöntemiyle oluşturulmuştur. Sistemde elektrot materyali olarak altın (Au) kullanılmıştır. Buhar depolama sürecine girmeden önce Co_3O_4 yarıiletken filminin üst yüzeyinin altın ile kaplanması istenmeyen bölgeler alüminyum folyo ile kapatılarak maskelenmiştir. Böylece buhar

depolama sürecinde açıkta bırakılan bölgelere altın buharlaştırılarak kontaklar oluşturulmuştur. Kontaklar yaklaşık 2700 Å kalınlığındadır.



Şekil 7.5. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken yapının şematik gösterimi

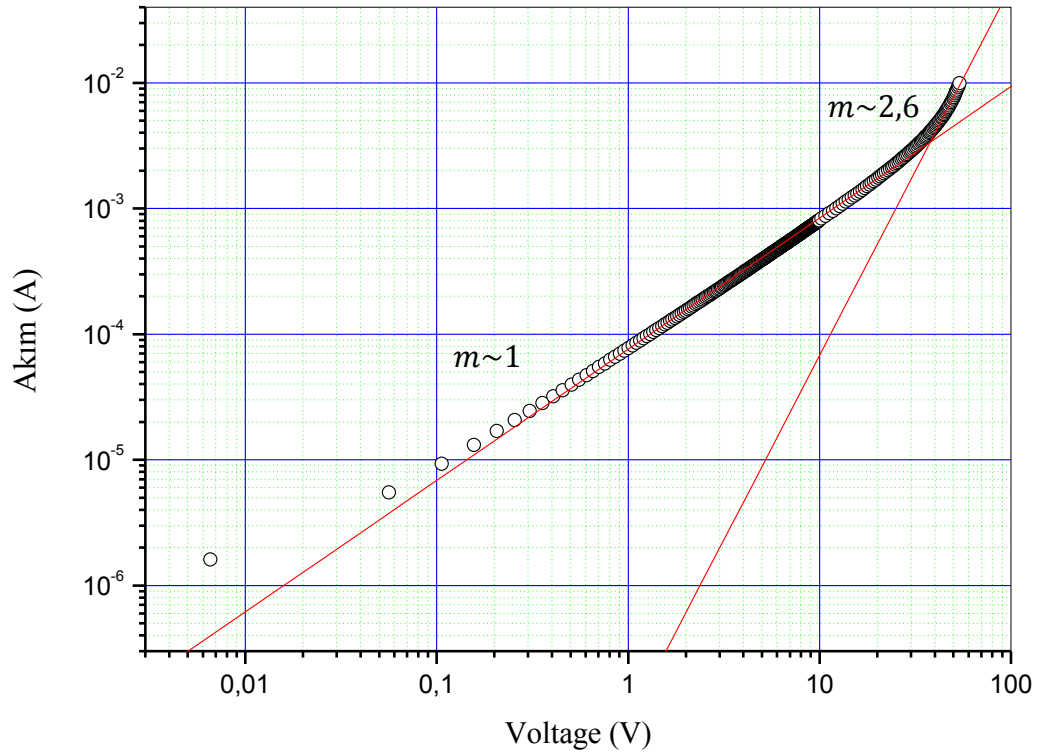
Şekil 7.5'te d elektrotlar arası uzaklığı, l elektrot boyunu ve w yarıiletken filminin kalınlığını göstermektedir. Malzemenin ölçümlere hazır hale gelebilmesi için altın kontaktardan gümüş yapıştırıcı (silver paste) kullanılarak ince bakır tellerle çıkış alınmıştır. Numuneler ölçüm öncesi kapalı karanlık kutularda kısa devre konumunda bekletilmiştir ve karanlık ortamda akım-voltaj ölçümleri alınmıştır.

7.6. Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Co₃O₄ Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

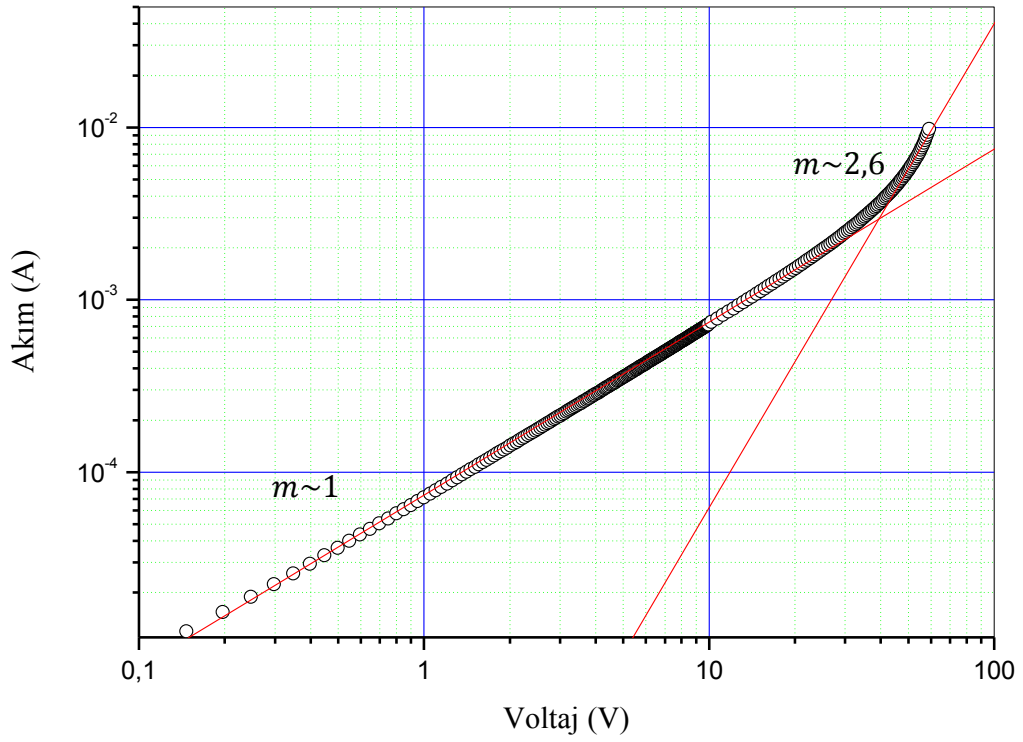
Au-Co₃O₄-Au planar yapısındaki numunelerin akım-voltaj ölçümleri karanlıkta ve oda sıcaklığında 0,01 – 100 V aralığında 0,01 V voltaj artışlarıyla gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerde Hewlett Packard marka 4140B pA Meter/DC Voltage Source cihazı ve Agilent 34401 dijital multimetre, VEE One Lab 6.1 bilgisayar programıyla birlikte kullanılmıştır.

300 °C'de elde edilen numunenin $I - V$ karakteristiği Şekil 7.6'da verilmiştir. Bu grafik artan voltaj değerlerine göre incelenmiş ve akımın, 38 V

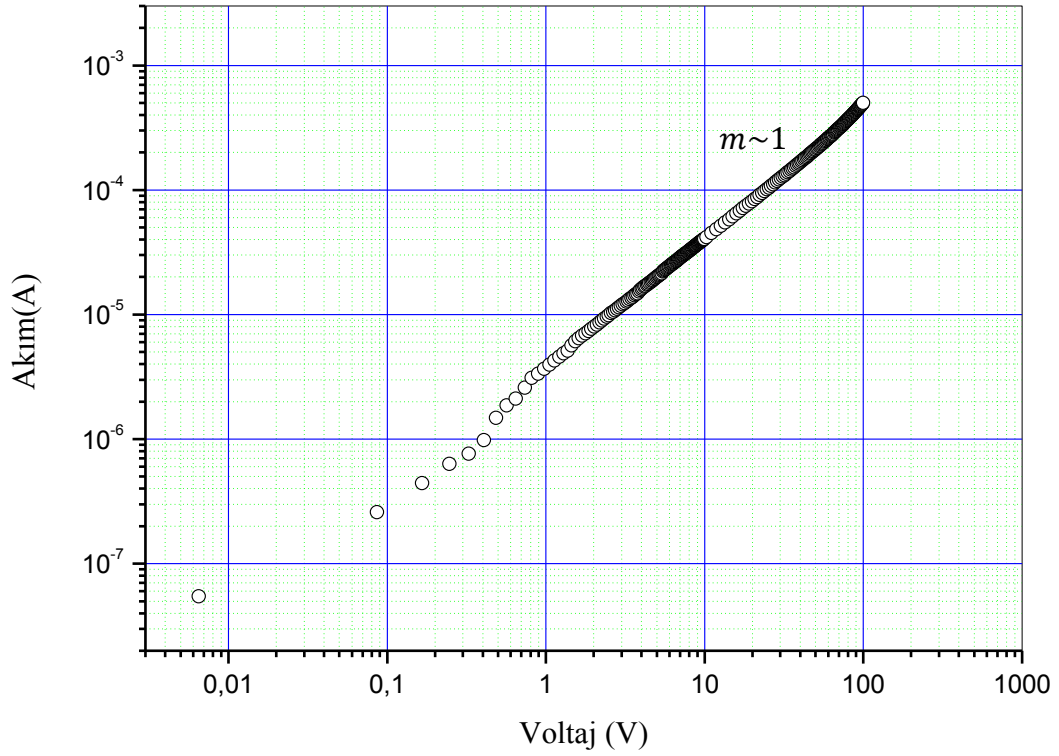
değerine kadar V^1 ile $38 V$ ' tan $54 V$ ' a kadar $V^{2,6}$ ile değiştiği görülmüştür. $54 V$ voltaj değerinden sonra, akım değerleri cihazın ölçüm sınırı olan $10^{-2} A$ mertebesini aştığından dolayı ölçümler alınamamıştır. Akımın V^1 ile orantılı olduğu ilk bölgede serbest taşıyıcıların iletme katkılarının daha baskın olduğu, bu sebeple de iletimin ohmik olduğu görülmüştür. Ohmik iletim bölgesinden sonra gelen SCL iletim bölgesinde serbest elektronların tuzaklanmasıyla numuneye enjekte edilen taşıyıcıların yoğunluğu artmış ve bu sebeple akım $V^{2,6}$ ile orantılı olarak değişmiştir. SCL iletim bölgesine geçiş voltajı $V_{tr} = 38 V$ olarak belirlenmiştir. SCL iletim bölgesinin nerede sona erdiği açık olarak ölçülemediğinden, V_{TFL} voltajı belirlenememiştir. Bu nedenle Co_3O_4 filmlerinin tuzak yoğunluğu ve tuzak enerji seviyeleri hesaplanamamıştır. Bu film için elektriksel iletkenlik değeri $\sigma = 6,34 \times 10^{-1} (ohmcm)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu yine aynı ifadeden $p_0 = 3,96 \times 10^{23} cm^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.3'te verilmiştir.



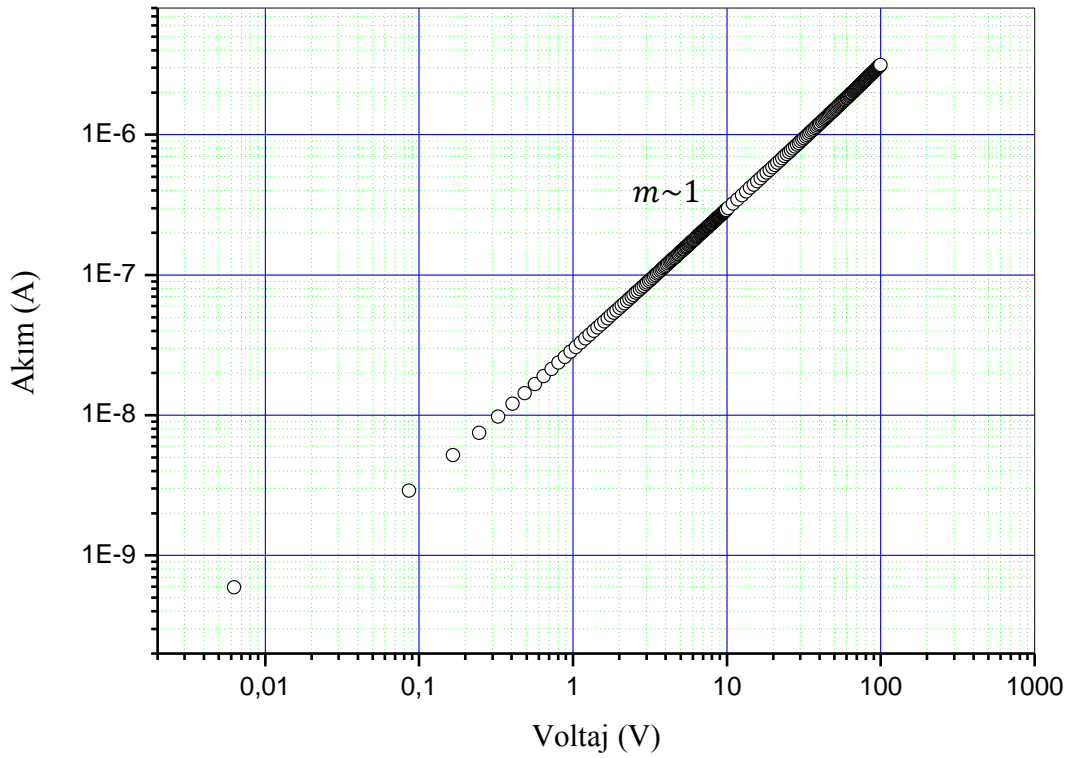
Şekil 7.6. $300^\circ C$, taban sıcaklığında elde edilen Au- Co_3O_4 -Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği



Şekil 7.7. 350°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co₃O₄-Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği



Şekil 7.8. 400°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co₃O₄-Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği



Şekil 7.9. 450°C, taban sıcaklığında elde edilen Au-Co₃O₄-Au yapısındaki numunenin akım-voltaj karakteristiği

350 °C’ de üretilen Co₃O₄ filminin akım-voltaj grafiği Şekil 7.7’de görülmektedir. Grafik artan voltaj değerlerine göre incelediğimizde, 0 – 100 V ile 40 V arasında ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik bölgeyi akımda hızlı artışın olduğu 40 – 60 V arasında SCL bölgesi izlenmektedir. Bu bölgede akımın voltaja bağlılığı $V^{2,7}$ şeklindedir. Bu bölgede tuzaklar hızla dolmaktadır. SLC iletim bölgesine geçiş voltajı $V_{tr} = 40 V$ ’ tur. Bu numune için 60 V’ tan sonraki yüksek akım değerleri ölçülememiştir. Bu nedenle TFL bölgesi gözlenemediği için, numunenin tuzak yoğunluğu ve tuzak enerji seviyesi SCL iletimi için verilen denklemlerden elde edilememiştir. Şekil 7.7’de verilen akım-voltaj grafiğinden yararlanarak Ohm Yasası’yla numunenin elektriksel iletkenlik değeri $\sigma = 5,21 \times 10^{-1} (ohmcm)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu yine aynı ifadeden $p_0 = 3,26 \times 10^{23} cm^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.3’te verilmiştir.

Şekil 7.8’ de 400 °C taban sıcaklığında üretilen numunenin akım-voltaj grafiği verilmiştir. 0,01 V – 100 V voltaj aralığında, artan voltaj değerlerine göre

elde edilen grafikte eğimin ~ 1 olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, iletimin ohmik olduğu görülmektedir. Numunedeki iletimi serbest hollerin oluşturduğu söylenir. Numunelerin iletkenliği $\sigma = 3,65 \times 10^{-2} (\text{ohmcm})^{-1}$ ve taşıyıcı yoğunluğu $p_0 = 2,28 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 7.9’da 450 °C’deki Co_3O_4 filmine ait akım-voltaj karakteristiği görülmektedir. 0,01 V ile 100 V arasında elde edilen ölçümlerde akımın V^1 ile değiştiği görülmektedir. Böylece 0,01 V – 100 V aralığında iletim ohmiktir. Bu sıcaklıkta elde edilen numunelerin iletkenliği $\sigma = 2,68 \times 10^{-4} (\text{ohmcm})^{-1}$ ve taşıyıcı yoğunluğu $p_0 = 1,68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan sonuçlar Çizelge 7.3’te verilmiştir.

Numunelerin iletkenlik hesaplamaları akım-voltaj grafiklerinin ohmik iletim özelliği gösteren bölgeden alınan veriler ile ve Ohm Yasası kullanılarak yapılmıştır. İşlemlerde voltaj değeri 10 V olarak belirlenmiş ve buna karşı gelen akım değeri kullanılmıştır. İletkenlik hesaplamaları için ise mobilite değeri literatürden $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak alınmıştır (Patil, 1996). Bulunan iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri Çizelge 7.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. Au- Co_3O_4 -Au yapısındaki filmlerin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Taban Sıcaklığı (°C)	İletkenlik (Ωcm) ⁻¹	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})
300	$6,34 \times 10^{-1}$	$3,96 \times 10^{23}$
350	$5,21 \times 10^{-1}$	$3,26 \times 10^{23}$
400	$3,65 \times 10^{-2}$	$2,28 \times 10^{22}$
450	$2,68 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{20}$

Çizelge 7.3’de verilen sonuçlar incelendiğinde, taban sıcaklığı arttıkça, Co_3O_4 filmlerinin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir. Numunelerin elektriksel iletim özelliklerine kristal yapıları etki etmektedir. Bulunan sonuçlar XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde,

FESEM sonuçlarında olduğu gibi artan taban sıcaklığı ile kristal yapıdaki kötüleşme numunelerin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerlerinde azalma olarak görülmektedir.

Literatürde Co_3O_4 filmlerinin iletkenlik değerlerinin $10^{-2} - 10^{-4}$ aralığında değiştiği belirtilmiştir (Tarasevich ve ark., 1981; Patil ve ark., 2012). Bulunan değerler literatür ile uyumludur. Co_3O_4 filmi için taşıyıcı yoğunluğu değerleri ise literatürde $2,60 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ile $4,32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ arasında bulunmuştur (Patil, 1999; Patil, 2012; Kim, 2010; Al-Tuwirqi ve ark., 2011). Bu çalışmada bulunan değerler ile farklılıklar göze çarpmaktadır. Ölçümler planar yapıda alındığı için yüzey durumlarının da etkili olduğu söylenebilir.

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma çerçevesinde, ekonomik ve büyük yüzey kaplamalarına uygun bir yöntem olan püskürtme yöntemi kullanılarak önemli geçiş metal oksitlerinden Co_3O_4 yarıiletken filmleri 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C taban sıcaklıklarında üretilmiştir. Üretilen filmlerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiş ve analiz sonuçlarının literatür ile uyum sağladığı görülmüştür.

Co_3O_4 filmlerinin kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüş ve kalınlık değerlerinin 98-617 nm arasında değiştiği saptanmıştır. Taban sıcaklığının yükselmesiyle birlikte film kalınlıklarında bir düşüş gözlenmiştir. Buna sebep olarak, artan sıcaklığın kristallenmeyi olumsuz yönde etkilediği ve bunun da film kalınlığını düşürdüğü düşünülmüştür. Ayrıca aynı sıcaklık değerinde farklı püskürtme bölgelerinde üretilen numunelerin kalınlıkları, üretim bölgelerine göre karşılaştırıldıklarında, püskürtme merkezinde en kalın filmlerin, kenarlarda ise nispeten daha ince filmlerin elde edildiği belirlenmiştir.

Co_3O_4 filmlerinin kristal yapılarını belirlemek üzere x-ışını kırınım desenleri oluşturulmuş ve incelemesi gerçekleştirilmiştir. X-ışınları sonuçlarından numunelerin *fcc* yapısında polikristal olduğu görülmüştür. Farklı taban sıcaklıklarında üretilen Co_3O_4 filmlerindeki kristallenmenin artan taban sıcaklığıyla birlikte kötü biçimde etkilendiği görülmüştür. Aynı taban sıcaklığında üretilen ve farklı püskürtme bölgelerinden alınan numunelerden, püskürtme merkezi ve yakınındaki numunelerin x-ışını kırınım desenlerinde yüksek şiddetli ve nispeten daha dar pikler gözlenirken, merkezden uzaktaki yerlerin kırınım desenlerinde oluşan piklerin daha az şiddetli ve geniş olduğu gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak püskürtme sisteminin merkezinde üretilen filmlerin, püskürtme merkezinin uzak bölgelerinde elde edilen filmlere göre daha iyi kristallendiği dolayısıyla da merkezde görece daha uygun film eldesi gerçekleştiği söylenebilir.

Co_3O_4 filmlerinin 400-2000 nm dalgaboyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumları çekilmiştir. Bu spektrumlardan faydalanılarak filmlerin bant yapısındaki optik geçişler tespit edilmiş ve bu geçişlere karşılık gelen yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Temel absorpsiyon spektrumlarında, 300 °C ve

350 °C de elde edilen numunelerde düşük dalgaboylarına doğru yaklaştıkça soğurma miktarı oldukça artmış, 400 °C ve 450 °C de elde edilen filmlerde ise soğurma değerlerinde daha düşük artışların gerçekleşmiştir. Buna ek olarak, görünür dalgaboylarında yüksek soğurma özelliğine sahip olan filmlerin, aynı dalgaboylarında düşük soğurma özelliğine sahip olan filmlere göre daha koyu renkli olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca Co₃O₄ filmlerinin valans bandı ile iletim bandı arasında Co³⁺ iyonlarına ait bir alt enerji seviyesi olduğu görülmüştür. Co₃O₄ filmlerinin bant yapısında iki farklı geçişin gerçekleştiği, bunlardan ilkinin valans banttan iletim bandına geçiş, diğerinin ise Co³⁺ iyonlarının oluşturduğu enerji seviyesinden iletim bandına geçiş olduğu belirlenmiştir. Doğrudan bant aralığına sahip Co₃O₄ filmlerinin $(ahv)^2 \propto hv$ değişim grafiği çizilerek bu geçişlere karşılık gelen yasak enerji aralıkları bulunmuştur. Bu değerler ilk geçiş için 1,77 eV - 2,13 eV arasında değişim göstermekteyken, diğer geçiş için ise 1,41 eV - 1,48 eV arasında değişen değerler bulunmuştur.

Numunelerin yüzeysel özelliklerinin incelenmesinde FESEM görüntülerinden faydalanılmıştır. Yüzey görüntüleri 50 KX ve 100 KX büyütmelerinde alınmış ve incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Düşük taban sıcaklıklarında az miktardaki boşluklara rağmen tabanın tamamen kaplandığı söylenebilir. Artan taban sıcaklığı ile birlikte ise film yüzeyindeki boşlukların arttığı görülmüştür.

Co₃O₄ filmlerinin elektriksel özelliklerini belirlemek için 0,01-100 V arasında 0,01 V voltaj artışlarında I-V ölçümleri alınmıştır. Ölçümler sonucunda 300 ve 350 °C' de elde edilen numunelerin belirli bir V_{tr} voltaj değerine kadar ohmik iletim sergilediği, bu voltaj değerinden sonra SCL iletimi gerçekleştirdiği görülmüştür. 400 ve 450 °C' de üretilen numunelerde ise iletimin bütün voltaj aralıklarında ohmik olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Afify, H.H., Nasser, S.A. and Demian, S.E. (1991), "Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, **2**, 152-156.
- Akyüz, İ. (2000), *Püskürtme tekniği ile elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Al-Tuwirqi, R. M., Al-Ghamdi, A. A., Al-Hazmi, F., Alnowaiser, F., Al-Ghamdi A., A., Aal N., A., Tantawy F., E. (2011), "Synthesis and physical properties of mixed Co_3O_4/CoO nanorods by microwave hydrothermal technique," *Superlattices and Microstructures*, **50**, 437-448.
- Askeland, D.R. (1998), *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri*, (Çev.M. Erdoğan), Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Aybek, A.Ş. (1996), *$Zn(In_2S_3)S$ Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Barreca, D. ve Massignan, C. (2001), "Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt(II) precursor by chemical vapor deposition," *Chem. Mater*, **13**, 588-593.
- Barreca, D., Massignan, C., Daolio, S., Fabrizio, M., Piccirillo C., Armelao, L., Tondello, E., 2001, composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt (II) precursor by Chemical Vapor deposition, *Chem., Mater.*, 13, 588-593.
- Barrera-Calva, E., Martinez-Flores, J.C., Huerta, L., Avila, A. ve Ortega-Lopez, M. (2006), "Ellipsometric spectroscopy study of cobalt oxide thin films

deposited by sol gel,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2523-2531.

Blakemore, J.S. (1985), *Solid State Physics*, Cambridge University Pres., Cambridge.

Bougnot, J., Duchemin, S. ve Savelli, M. (1986) “Chemical spray pyrolysis of CuInSe₂ thin films,” *Sol. Cells*, **16**, 221-236.

Burriel, M., Garcia, G., Sansito, J., Hansson, A.N., Linderoth, S. ve Figueras, A. (2005), “Co₃O₄ protective coatings prepared by pulsed injection metal organic chemical vapour deposition,” *Thin Solid Films*, **473**, 98-103.

Carl Zeiss Microscopy (2004), Detection Principles based on GEMINI® Technology.

Chang, R., (2012), *Chemistry, tenth edition*, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, A.B.D.

Chen, J., Wu, X., Selloni, A. (2011), “Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure,” *Physical Review B*, **83**, 245204.

Cheng, S.C., Serizawa, M., Sakata, H., Hirayama, T. (1998), “Electrical Conductivity of Co₃O₄ Films Prepared by Chemical Vapour Deposition,” *Material Chemistry and Physics*, **53**, 225-230.

Chynoweth, T.A. and Bube, R.H. (1980), “Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray pyrolysis”, *Journal Applied Physics*, **51**, 1844-1846.

Cook, J.G. ve Van Der Meer, M.P. (1986), “The optical properties of sputtered Co₃O₄ films,” *Thin Solid Films*, **144**, 165-176.

Cullity, B.D. (1966), *X-Işınlarının Difraksiyonu*, (Çev. A. SÜMER), İstanbul Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.

Cullity, B.D. ve Stock, S.R. (2001), *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, Upper Saddle River, US.

- DasGupta, N. ve DasGupta, A. (1994), *Semiconductor Devices: Modelling and Technology*, Prentice-Hall of India, New Delhi.
- Deb, S.K. (1968), "Physical Properties of a Transition Metal Oxide: Optical and Photoelectric Properties of Single Crystal and Thin Film Molybdenum Trioxide," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **304**, 211-231.
- Gallant, D., Pelozet, M., Simard, S. (2006), "Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media," *J. Phys. Chem.*, **110**, 6871-6880.
- Gould, R.D. ve Hassan A.K. (1990), "High Field Electronic Conduction Processes in Copper Phthalocyanine Thin Films Using Lead and Gold Electrode Combinations," *Thin Solid Films*, **193/194**, 895-904.
- Hogarth, C.A., ve Zor M. (1986), "Observations of the Anomalous Poole-Frenkel effect in Al-polyethylene-Al Thin Film Structures," *Phys. Stat. Sol. (A)*, **98**, 611-616.
- Hook, J. R. ve Hall, H.E. (1999), *Katıl Fiziği*, (Çev. Köksal F., Altunbaş M., Dinçer M., Başaran E.), Literatür.
- Kadam, L.D., Pawar, S.H., Patil, P.S. (2001a), "Studies on ionic intercalation properties of cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 280-282.
- Kadam, L.D. ve Patil, P.S. (2001b), "Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films," *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 225-232.
- Kandalkar, S.G., Lee, H.M., Chae, H. ve Kim, C.K. (2011), "Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications," *Materials Research Bulletin*, **46**, 48-51.
- Kao, K.C. ve Hwang, W. (1979), *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Manitoba, Kanada.

- Kim, S., Cianfrone, J.A., Sadik, P., Kim, K.-W., Ivill, M. ve Norton, D.P. (2010), "Room temperature deposited oxide p-n junction using p-type zinc-cobalt-oxide," *Journal of Applied Physics*, **107**, 103538.
- Kittel, C. (1986), *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, A. B. D..
- Lampert, M.A. ve Mark, P. (1970), *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, A.B.D..
- Lampkin, C. M. (1979), "Aerodynamics of nozzles used in spray-pyrolysis," *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **1**, 405-416.
- Murad W.A, Al-Shamari S.M., Misho R. H. (1988), "Band Gap Measurements of Co_3O_4 Thin Films Prepared by the Method of Chemical Spray Pyrolysis," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **106**, 143.
- Murgatroyd, P.N. (1970), "Theory of Space-Charge-Limited Current Enhanced by Frenkel Effect," *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **3**, 151-156.
- Neamen D. A., (2007), *Yarıiletken Fiziğine Giriş*, (Çev. Sağlam M., Ateş A.), Aktif Yayınevi, İstanbul, Türkiye.
- Nkeng P., Poillerat G., Koenig J. F., ve Charfier P. (1995), "Characterization of Spinel-Type Cobalt and Nickel Oxide Thin Films by X-Ray Near Grazing Diffraction, Transmission and Reflectance Spectroscopies, and Cyclic Voltammetry," *J Electrochem. Soc.*, **142**, 1777-1783.
- Pamplin, B. R., Kiyosawa T., Masumoto K. (1979), "Ternary Chalcopyrite Compounds", *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **1**, 331-387.
- Pankove, J. I. (1975), *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, A.B.D..

- Patil, P.S., Kadam, L.D. ve Lokhande, C.D. (1996) "Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films," *Thin Solid Films*, **272**, 29-32.
- Patil, P.S. (1999), "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", *Materials Chemistry and Physics*, **59**, 185-198.
- Patil V, Joshi P, Chougule M., Sen S. (2012), "Synthesis and Characterization of Co₃O₄ Thin Film," *Soft Nanoscience Letters*, **2**, 1-7.
- Perednis, D. (2003), *Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells*, Doktora Tezi, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zürich.
- Pethkar, S., Takwale, M.G., Agashe, C. ve Bhide, V.G. (1993), "Cobalt oxide selective coatings for all glass evacuated collectors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **31**, 109-117.
- Rao, K.V., Smakula, A. (1965), "Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals," *J. Appl. Phys.*, **36**, 2031.
- Raveau B., ve Seikh M. M. (2012), *Cobalt Oxides*, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, Germany.
- Shim, H.S., Shinde, V.R., Kim, H.J., Sung, Y.E. ve Kim, W.B. (2008), "Porous cobalt oxide thin films from low temperature solution phase synthesis for electrochromic electrode," *Thin Solid Films*, **516**, 8573-8578.
- Shinde, V.R., Mahadik, S.B., Gujar, T.P. ve Lokhande, C.D. (2006), "Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, **252**, 7487-7492.
- Siefert, W. (1984) "Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process," *Thin Solid Films*, **120**, 275-282.

- Sze, S. M. (1981), *Physics of semiconductor devices*, John Wiley and Sons, Inc, Canada, A. B. D..
- Tarasevich M.R., Efremov B.N., Trasatti S. (1981), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Parts A and B*, Elsevier, Amsterdam, Hollanda.
- Tareen, J.A.K., Malecki, A, Doumerc, J.P., Launay, J.C., Dordor, P., Pouchard, M., Hagenmuller, P. (1984) "Growth And Electrical Properties of Pure and Ni-Doped Co₃O₄ Single Crystals," *Mat. Res. Bull.*, **19**, 989-997.
- Thanganaju, B. (2002), "Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor," *Thin Solid Films*, **402**, 71-78.
- Turan, E. (2007), *Püskürtme yöntemiyle elde edilen ZnO filmlerinin sandviç ve düzlemsel formlarda elektriksel özellikleri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Wöllenstein, J., Burgmair, M., Plescher, G., Sulima, T., Hildenbrand, J., Böttner, H. ve Eisele, I. (2003), "Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures," *Sensors and Actuators B*, **93**, 442-448.
- Vannier, V., Schenk, M., Kohse-Höinghaus, K., Bahlawane, N. (2012), "Preparation and characterisation of chromium-doped cobalt oxide spinel thin films," *J. Mater. Sci.*, **47**, 1348-1353.
- Varkey, A.J. ve Fort, A.F. (1993), "A chemical method for preparation of cobalt oxide thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **31**, 277-282.
- Viguie, J.C. ve Spitz, J. (1975) "Chemical vapor deposition at low temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 585-588.
- Zeghbroeck, B. V. V., (2009) *Principles of Semiconductor Devices and Heterojunctions*

Zor, M. (1982), *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Zor, M., ve Hogarth, C.A. (1987), "High Field Electrical Conduction in Thin Films of Polyethylene," *Phys. Stat. Sol. (A)*, **99**, 513-519.