

**p- Co₃O₄/ n- In₂O₃ HETEROEKLEM DİYOTUNUN ÜRETİMİ ve
KARAKTERİZASYONU**

ESRA ZEYBEKOĞLU

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Evren TURAN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Temmuz 2018

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1406F318 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Esra ZEYBEKOĞLU'nun "p- Co₃O₄/ n- In₂O₃ HETEROEKLEM DİYOTUNUN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezi 11/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. EVREN TURAN	
Üye	: Doç. Dr. METİN KUL	
Üye	: Doç. Dr. Filiz YILMAZ	
Üye	: Prof. Dr. FERHUNDE ATAY	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi SALİH KÖSE	

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

p- Co₃O₄/ n- In₂O₃ HETEROEKLEM DİYOTUNUN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Esra ZEYBEKOĞLU

Fizik Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2018

Danışman: Doç. Dr. Evren TURAN

Bu çalışmada, p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapı FTO kaplı cam tabanlar üzerine oluşturulmuştur. p-tipi tabaka olarak tercih edilen kobalt oksit filmler, kimyasal banyo depolama ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle elde edilmiştir. n-tipi malzeme olarak In₂O₃ yarıiletken filmler ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. Numunelerin yapısal özellikleri x- ışını kırınım desenlerinden ve yüzeysel özellikleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden belirlenmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları UV-Vis-NIR absorpsiyon spektrumları yardımıyla belirlenmiştir. Filmlerinin dielektrik sabitleri (n , k , ϵ_1 ve ϵ_∞), plazma frekansı ω_p ve taşıyıcı yoğunluğu N_{opt} gibi optik parametreleri zarf yöntemi yardımıyla saptanmıştır. Bazı fiziksel özellikleri incelenen filmlerden püskürtme yöntemi kullanılarak FTO/ p-Co₃O₄ / n-In₂O₃ heteroeklem yapı ultrasonik püskürtme yöntemiyle oluşturulmuş ve bu yapının ideal olmayan diyot özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Heteroeklemin akım-voltaj karakteristiğinden; diyotun idealite faktörü (n), engel yüksekliği (ϕ_b), doyma akımı (I_0) ve seri direnç (R_s) değerleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kobalt oksit, İndiyum Oksit, Kimyasal Banyo depolama, Ultrasonik püskürtme, FTO/ p-Co₃O₄ / n-In₂O₃ heteroeklem diyot

ABSTRACT

PRODUCTION and CHARACTERIZATION of p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 HETEROJUNCTION DIODE

Esra ZEYBEKOĞLU

Department of Physics
Anadolu University, Graduate School of Sciences, July 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Evren TURAN

In this study, p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heterojunction has been fabricated on FTO coated glass substrates. Cobalt oxide p-type layer has been produced by chemical bath deposition and ultrasonic spray pyrolysis methods. In_2O_3 n-type layer has been produced by ultrasonic spray pyrolysis method. Structural and morphological properties of the samples were investigated via x-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy, respectively. The optical band gap of the films was determined using the UV-Vis-NIR absorption spectra. The optical parameters of the films such as dielectric constants (n , k , ε_1 ve ε_∞), plasma frequency ω_p and carrier density N_{opt} were evaluated by the envelope method. The FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heterojunction structure has been produced by the ultrasonic spray pyrolysis method and it is determined that the structure has showed non-ideal diode behaviour. From the current-voltage characteristic, ideality factor (n), barrier height (ϕ_b), saturation current (I_0) and series resistance (R_s) values of the diode have been determined.

Keywords: Cobalt oxide, Indium oxide, Chemical bath deposition, Ultrasonic spray pyrolysis, FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heterojunction diode

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Yaptığım çalışmalar süresince bilimsel tecrübelerini benimle paylaşan, manevi desteğini ve yol göstericiliğini benden esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Evren TURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her aşamada yardım, destek ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Metin KUL'a ve Sayın Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK'e teşekkür ederim. Tez İzleme Komitesi'ndeki değerli katkıları için ve kimyasal denklemlerin belirlenmesi konusundaki yardımları için Sayın Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Elektriksel ölçümlerin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mustafa KULAKÇI'ya teşekkür ederim. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkür ederim. Ayrıca doktora tezi çalışmalarına katkıda bulunan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a ve Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca varlıklarını hissettiren, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, sabırla ve özenle yanımda olan çok değerli aileme teşekkür ederim. Özellikle bana göstermiş oldukları destek ve sabır için sevgili annem Mukatdes ZEYBEKOĞLU, sevgili babam Kerim ZEYBEKOĞLU, sevgili kardeşlerim Büşra ZEYBEKOĞLU ve Düriye UYARCAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Esra ZEYBEKOĞLU

2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Esra ZEYBEKOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Geçirgen İletken Oksitler.....	2
1.3. Geçiş Metal Oksitler	4
1.4. Kobalt Oksit.....	8
1.5. İndiyum Oksit	14
1.6. Amaç.....	17
2. YARIİLETKENLER.....	18
2.1. Giriş	18
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	18
2.3. Has Yarıiletkenler	21
2.4. Katkılı Yarıiletkenler	25
2.4.1. p-tipi yarıiletkenler	25
2.4.2. n-tipi yarıiletkenler	27
2.4.3. İletkenlik ve mobilite.....	30
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	32
3.1. Film Kalınlığının Belirlenmesi	32

5.6.1. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi	119
5.6.2. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi	125
5.6.3. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi	127
5.6.4. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi	134
6. YARIİLETKEN p-n EKLEM YAPILAR	137
6.1. İdeal Diyotlarda Akım-Voltaj Karakteristiği	141
6.2. Norde Fonksiyonları Yardımıyla Diyot Karakteristiği	143
7. FTO/ p-Co_3O_4/ n-In_2O_3 HETEROEKLEM YAPININ ELDE EDİLMESİ.....	144
7.1. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 Yapının Yapısal Özellikleri.....	145
7.2. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 Yapının Optiksel Özellikleri	146
7.3. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 Yapının Akım-Voltaj Karakteristiği	149
8. TARTIŞMA ve SONUÇ	155
KAYNAKÇA.....	158
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1.	Bazı geçiş metallerinin oksidasyon durumları	6
Çizelge 1.2.	GMO'ların yapısal sınıfları	7
Çizelge 5.1.	Yarıiletken filmlerin elde edilme yöntemleri	59
Çizelge 5.2.	Co ₃ O ₄ filmlerinin KBD yöntemiyle elde edilme parametreleri ve üretilen filmlerin kalınlıkları	65
Çizelge 5.3.	KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ yarıiletken filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması	75
Çizelge 5.4.	KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ yarıiletken filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması	76
Çizelge 5.5.	KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ yarıiletken filmlerinin yapısal parametreleri	77
Çizelge 5.6.	KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ yarıiletken filmlerinin yapısal parametreleri	77
Çizelge 5.7.	KBD yöntemiyle üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ yarıiletken filmlerinin kristalcik boyutları	78
Çizelge 5.8.	KBD yöntemiyle üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ filmlerinin optik bant aralığı enerjileri (E _{opt}) ve yüksek enerjili geçişler (E)	88
Çizelge 5.9.	KBD yöntemiyle üretilen tavllanmış Co ₃ O ₄ filmlerinin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri	100
Çizelge 5.10.	Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı tabanlar üzerine elde edilen Co ₃ O ₄ filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması	107

Çizelge 5.11. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yapısal parametreleri	108
Çizelge 5.12. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin kalınlıkları ve kristalcik boyutları.....	118
Çizelge 5.13. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 yarıiletken filminin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması	122
Çizelge 5.14. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 yarıiletken filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması	123
Çizelge 5.15. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin yapısal parametreleri	124
Çizelge 5.16. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri	136

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Metal ve geçiş metallerin periyodik tabloda gösterimi	4
Şekil 1.2.	Co_3O_4 'ün kristal yapısı	10
Şekil 1.3.	Co_3O_4 'ün kristal alan yarıılma modelleri	11
Şekil 1.4.	Co_3O_4 'ün bant yapısı	12
Şekil 1.5.	In_2O_3 'ün cisim merkezli kübik ve rombohedral kristal yapısı	15
Şekil 2.1.	Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu.....	20
Şekil 2.2.	(a) Yarıiletkenle bağ modeli ve (b) basit bant yapısı	21
Şekil 2.3.	Fermi-Dirac dağılımının iki farklı sıcaklık için şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.4.	Isıl dengede has yarıiletkenler için sırasıyla durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve serbest taşıyıcı yoğunluğu.....	23
Şekil 2.5.	Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin konumu.....	28
Şekil 2.6.	Ge kristaline In atomu katkılanması.....	29
Şekil 2.7.	p-tipi bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) $T > 0$ K'de enerji bant diyagramı	27
Şekil 2.8.	Ge kristaline As atomu katkılanması.....	28
Şekil 2.9.	n-tipi bir yarıiletkenin a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve b) $T > 0$ K'de enerji bant diyagramı	29
Şekil 2.10.	Isıl dengede (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenler için sırasıyla durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve serbest taşıyıcı yoğunluğu.....	30
Şekil 3.1.	Spektroskopik elipsometrede deneysel ve model Ψ arasındaki uyumu gösteren spektrum	33

Şekil 3.2.	X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması.....	35
Şekil 3.3.	SEM’de elektron-numune etkileşimi.....	38
Şekil 3.4.	Zeiss Ultra Plus FESEM cihazının iç yapısı	40
Şekil 3.5.	Yarıiletken malzemede temel absorpsiyon spektrumu.....	43
Şekil 3.6.	Yarıiletkende direkt bant geçişi.....	48
Şekil 3.7.	Yarıiletkende indirekt bant geçişi.....	46
Şekil 3.8.	Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişimi ile optik bant aralığının belirlenmesi	48
Şekil 4.1.	$\phi_m > \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluşmadan önce bant yapısı	50
Şekil 4.2.	$\phi_m > \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluşuktan sonra bant yapısı	51
Şekil 4.3.	$\phi_m < \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluşmadan önce bant yapısı	52
Şekil 4.4.	$\phi_m < \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluşuktan sonra bant yapısı	53
Şekil 4.5.	Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	56
Şekil 5.1.	KBD yönteminin şematik gösterimi.....	60
Şekil 5.2.	Damlacık boyutuna bağlı çeşitli püskürtme yöntemleri.....	62
Şekil 5.3.	KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavlanmamış numunelere ait XRD desenleri	69

Şekil 5.4. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavlanmamış numunelere ait XRD desenleri	70
Şekil 5.5. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında üretilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerine ait XRD desenleri	71
Şekil 5.6. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında üretilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerine ait XRD desenleri	72
Şekil 5.7. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin FESEM görüntüleri ...	80
Şekil 5.8. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin FESEM görüntüleri ...	81
Şekil 5.9. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin absorbans spektrumları	83
Şekil 5.10. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin absorbans spektrumları	84
Şekil 5.11. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralıkları ...	86
Şekil 5.12. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralıkları ...	87
Şekil 5.13. KBD yöntemiyle (a) 65°C ve (b) 95°C banyo sıcaklıklarında üretilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin yansıma spektrumları	90
Şekil 5.14. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında, 8 saat depolama süresinde üretilen tavlanmış Co_3O_4 filminin yansıma spektrumundan çizilen zarf eğrisi	91

Şekil 5.15. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında, 8 saat depolama süresinde üretilen tavllanmış Co_3O_4 filmi için dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden (a) kırılma indisi, (b) sönüm katsayısı	92
Şekil 5.16. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde elde edilen tavllanmış Co_3O_4 filmi için $\epsilon_1 - \lambda^2$ grafiği	95
Şekil 5.17. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken kontağın şematik gösterimi	96
Şekil 5.18. 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavllanmış Co_3O_4 filmlerinin akım-voltaj karakteristiği	98
Şekil 5.19. 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavllanmış Co_3O_4 filmlerinin akım-voltaj karakteristiği	99
Şekil 5.20. Sıcak uç yönteminin şematik gösterimi.....	101
Şekil 5.21. Ultrasonik püskürtme deney seti	102
Şekil 5.22. Ultrasonik püskürtme yönteminde kullanılan bakır blok üzerine yerleştirilen cam tabanların dizilişi	103
Şekil 5.23. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında cam taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filmine ait x-ışını kırınım deseni	104
Şekil 5.24. (a) FTO tabana ve (b) FTO/ p- Co_3O_4 yapıya ait x-ışını kırınım deseni	105
Şekil 5.25. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin FESEM görüntüsü.....	109
Şekil 5.26. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin FESEM görüntüsü.....	109
Şekil 5.27. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında (a) cam (b) FTO taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filmine ait absorban spektrumları.....	111

Şekil 5.28. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında (a) cam (b) FTO taban üzerine elde edilen Co ₃ O ₄ filmine ait geçirgenlik spektrumları.....	112
Şekil 5.29. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile cam taban üzerine elde edilen Co ₃ O ₄ filminin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği	114
Şekil 5.30. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile FTO taban üzerine elde edilen Co ₃ O ₄ filminin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği	114
Şekil 5.31. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine üretilen Co ₃ O ₄ yarıiletken filminin akım- voltaj karakteristiği	115
Şekil 5.32. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO üzerine üretilen Co ₃ O ₄ yarıiletken filminin akım- voltaj karakteristiği	116
Şekil 5.33. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında üretilen In ₂ O ₃ filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri	120
Şekil 5.34. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine (a) 300°C, (b) 350°C ve (c) 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen In ₂ O ₃ filmlerinin FESEM görüntüleri.....	126
Şekil 5.35. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine elde edilen In ₂ O ₃ filmlerinin absorbans spektrumları	127
Şekil 5.36. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine elde edilen In ₂ O ₃ filmlerinin geçirgenlik spektrumları	128
Şekil 5.37. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle (a) 300°C, (b) 350°C ve (c) 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen In ₂ O ₃ filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri	130
Şekil 5.38. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında üretilen In ₂ O ₃ filmlerinin yansıma spektrumları	131
Şekil 5.39. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 400°C taban sıcaklığında üretilen In ₂ O ₃ filmi için zarf eğrileri oluşturulmuş yansıma spektrumu	132

Şekil 5.40. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 400°C taban sıcaklığında üretilen In ₂ O ₃ filmi için dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden kırılma indisi ve sönüm katsayısı.....	133
Şekil 5.41. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 400°C taban sıcaklığında üretilen In ₂ O ₃ filmi için $\epsilon_1 - \lambda^2$ grafiği	134
Şekil 5.42. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile (a) 300°C, (b) 350°C ve (c) 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In ₂ O ₃ yarıiletken filmlerinin akım voltaj karakteristikleri	135
Şekil 6.1. p-tipi bir yarıiletkenin n-tipi bir yarıiletken ile bir araya getirilmesinin şematik gösterimi	137
Şekil 6.2. p-n eklemine ve engelin oluşmasını gösteren enerji bant diyagramı	139
Şekil 6.3. İleri besleme durumunda bir p-n eklemi ve enerji bant diyagramı	140
Şekil 6.4. Ters besleme durumunda bir p-n eklemi ve enerji bant diyagramı.....	140
Şekil 6.5. Ge ve Si yarıiletkenlerinden oluşan diyotların ileri ve ters besleme durumunda akım-voltaj karakteristiği.....	141
Şekil 7.1. ITO/ p-Co ₃ O ₄ (KBD)/ n-In ₂ O ₃ (Ultrasonik Püskürtme) yapının akım- voltaj karakteristiği	144
Şekil 7.2 FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ yapının XRD deseni.....	146
Şekil 7.3. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ yapıya ait absorbands spektrumu	148
Şekil 7.4. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ yapıya ait geçirgenlik spektrumu.....	148
Şekil 7.5. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ / In aygıtının şematik gösterimi	149
Şekil 7.6. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ heteroeklem yapının akım- voltaj karakteristiği ..	150

Şekil 7.7. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ heteroeklem yapının karanlık ortamda yarı logaritmik I-V grafiği.....	151
Şekil 7.8. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ heteroeklem yapının F(V)-V grafiği	152
Şekil 7.9. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ heteroeklem yapının ileri besleme logI- logV grafiği	153
Şekil 7.10. FTO/ p-Co ₃ O ₄ / n-In ₂ O ₃ heteroeklem yapının karanlıkta ve aydınlıkta yarı logaritmik I-V grafiği.....	154

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 3.1. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu.....	41
Görsel 3.2. Shimadzu SolidSpec 3700 DUV UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı....	43
Görsel 4.1. Leybold-Heraus 300 Univex System Au buharlaştırma cihazı	57
Görsel 5.1. KBD yönteminde kullanılan Nabertherm marka fırın.....	64
Görsel 5.2. KBD yöntemiyle cam taban üzerine elde edilen tavlanmış Co_3O_4 yarıiletken filmi.....	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\text{\AA}$: Angstrom

A^* : Richardson sabiti

a : Kristal yapının örgü parametreleri

d : Kristal düzlemleri arası mesafe

E : Enerji

E_a : Katkılı yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi

E_c : İletim bandı enerji seviyesi

E_d : Katkılı yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi

E_F : Fermi enerji seviyesi

E_{Fi} : Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi

E_{Fm} : Metalin Fermi enerjisi

E_{Fs} : Yarıiletkenin Fermi enerjisi

E_g : Yasak enerji aralığı

E_H : Hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisi

E_v : Valans bandı enerji seviyesi

$f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

h : Planck sabiti

k : Boltzman sabiti

I' : Işın şiddeti

I_0' : Malzemeye gelen ışının şiddeti

m_e : Elektronun kütlesi

m_e^* : İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi

m_h : Holün kütlesi

m_h^* : Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi

n : İletim bandındaki elektronların yoğunluğu

p : Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
 n' : Kırılma indisi
 N_a : Katkılı yarıiletkenlerde akseptör yoğunluğu
 N_d : Katkılı yarıiletkenlerde donör yoğunluğu
 n_i : Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
 $N(E)$: E enerji seviyesindeki durumların yoğunluğu
 T : Kelvin cinsinden sıcaklık
 α : Lineer absorpsiyon katsayısı
 Δx : Numunenin kalınlığı
 λ_g : Gelen fotonun dalga boyu
 θ : Bragg açısı
 (hkl) : Bir kristal düzleminin miller indisleri
 $\%T$: % Geçirgenlik
 TC : Yapılanma katsayısı
 J : Akım yoğunluğu
 I : Akım
 I_0 : Doyum akımı
 V_{OC} : Açık devre voltajı
 V_r : Ters besleme voltajı
 V_f : İleri besleme voltajı
 V_{bi} : Kontak potansiyeli
 I_{SC} : Kısa devre akımı
 n : İdealite faktörü
 ϵ_r : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
 ϵ : Ortamın statik dielektrik sabiti
 ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti

ϕ_b : Potansiyel engel yüksekliği

ϕ_m : Metalin iş fonksiyonu

ϕ_s : Yarıiletkenin iş fonksiyonu

q : Elektronun yükü

σ : Elektriksel iletkenlik

W : Kıtlık bölgesinin genişliği

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Yarıiletken terimi ilk kez Alessandro Volta tarafından 1782 yılında kullanılmıştır (Bush, 1989). Belgelenmiş yarıiletken etkisini ilk kez gözleyen Micheal Faraday 1833'teki çalışmasında, metallerin davranışından farklı olarak gümüş sülfürün direncinin sıcaklık ile azaldığını ortaya koymuştur. 1851 yılında Johann Hittrof, Ag_2S ve Cu_2S malzemelerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığını analiz eden kapsamlı bir çalışma yapmış ve literatüre yarıiletkenlerle ilgili önemli katkıda bulunmuştur. 1947-48 yıllarında Bell Telefon Laboratuvarları'nda Bardeen, Brattain ve Shockley tarafından yarıiletken malzemelerle elde edilen transistörlerin icat edilmesi yeni teknolojilere önemli bir kapı açmıştır (Łukasiak ve Jakubowski, 2010). Yarıiletken teknolojisindeki bu gelişmeler yarıiletkenlerin özellikleri, elde edilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalarla birlikte hızla büyümüştür. Yarıiletken endüstrisi bu gelişmelerle birlikte oldukça önemli bir hacme sahip hale gelmiştir.

Yarıiletkenler birçok endüstri dalında ve günlük hayatta elektronik uygulamalarda kullanılması bakımından oldukça önemli malzemelerdir. Yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar, katıların teorilerine dayanan uygulamaların yapılmasına ve bu uygulamaların sınanmasına olanak sağlamıştır. Ayrıca yalnız metallerle çalışarak elde edilemeyen taşınım özellikleriyle ilgili bilgiler, yarıiletken malzemeler sayesinde ulaşılabilir hale gelmiştir. Elektronik uygulamalarda yarıiletkenlerle yapılan çalışmaların metal ve diğer kristallere göre daha kolay olmasının iki temel nedeni vardır. Bunlardan birincisi yarıiletken kristallerin, metal ve yalıtkanlara göre daha fazla saflıkta üretilmesidir. İkincisi ise yarıiletkendeki hareketli taşıyıcı yoğunluğu düşük olduğundan taşıyıcılar, ideal bir gaz molekülündeki ayırt edilebilen, etkileşimsiz parçacıklar gibi davranabilir (Tyagi, 1991).

Yarıiletken malzemelerin amacı yalıtkan ve iletken malzemeler arasında bağlantı kurmaktır. Çünkü yarıiletkenlerin iletkenliği metaller ile yalıtkanlar arasındadır. Yarıiletken kristallerin farklı saflık derecelerinde elde edilebilmesi, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinin de değiştirilebileceğini gösterir. Dolayısıyla yarıiletken malzemeler, elektriksel iletkenlikleri bu şekilde kontrol edilerek transistörlerde ya da fiber optik ağlarda bilgi taşınması gibi uygulamalarda kullanılabilir.

Yarıiletken malzemeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Akım taşıyıcıların doğasına göre yarıiletkenler, iyonik ve elektronik yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır.

İyonik yarıiletkenlerde iletim iyonların hareketiyle gerçekleşir ve bu duruma kütle taşınımı eşlik eder. Elektronik yarıiletkenlerde ise akım elektronların hareketiyle sağlanır ve kütle taşınımı gerçekleşmez. Ayrıca yarıiletkenler, elementel ve bileşik yarıiletken şeklinde sınıflandırılabilir. Tüm atomları aynı olan yarıiletkenlere elementel yarıiletkenler ve iki ya da daha fazla atoma sahip şekilde üretilen yarıiletkenlere ise bileşik yarıiletkenler denir. Başka bir sınıflandırma yönteminde ise yarıiletkenler yapılarına göre amorf, polikristal ve tek kristal olarak sınıflandırılmaktadır. Tek kristal yarıiletken filmlerin üretimi yüksek maliyetli ve ileri teknoloji gerektirmektedir. Bu nedenle genellikle daha düşük maliyetli ve kolay elde edilebilen polikristal yapıya sahip yarıiletkenlerin üretimi tercih edilmektedir. Polikristal filmler elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, fotodedektörler, fotovoltaiik piller, lazerler, transistörler ve diyotlar gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

1.2. Geçirgen İletken Oksitler

Geçirgen iletken oksitler (GİO) ile ilgili ilk bilgiler 1907’lerde ortaya konulmuştur ve yapılan çalışmalarla GİO malzemeleri listesi oldukça genişlemiştir. 1907’de yayınlanan ilk çalışmada Badeker, Cd metalinin yakarak boşaltma yöntemiyle ince film olarak elde edildikten sonra oksitlenerek CdO formuna dönüştüğünü ve bu malzemenin elektriksel olarak iletken kalırken aynı zamanda geçirgen bir özelliğe sahip olduğunu ortaya koymuştur. 1960’lı yıllarda ise GİO’lar optoelektronik aygıt uygulamalarında kullanılmaya başlamıştır (Lewis ve Paine, 2000). Yarıiletkenlerin bir sınıfı olan GİO’lar iletkenliklerinin yüksek ve görünür ışığa karşı geçirgenliklerinin oldukça iyi olması gibi karakteristik özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanlarda ilgi çeken malzemelerdir.

GİO malzemeler, tipik olarak dalgaboyları morötesi bölgede olan radyasyonu soğurur, görünür bölgedeki radyasyona karşı geçirgendir ve kızılötesi radyasyonu yansıtır. GİO’lar kimyasal banyo depolama (Chemical Bath Deposition, CBD) (Molefe, vd., 2014) ultrasonik püskürtme yöntemi (spray pyrolysis) (Turgut ve Sonmez, 2014) ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR) (Yıldırım vd., 2012), sol-jel yöntemi (Baqiah vd., 2013) RF manyetron sıçratma (Reshmi vd., 2015), lazer darbeleri depolama (pulsed laser deposition) (Tarsa vd., 1993), aktifleştirilmiş reaktif buharlaştırma (activated reactive evaporation) (Yuvaraj vd., 2008) ve filtrelenmiş vakum ark depolama (filtered vacuum arc deposition)

(Zhitomirsky vd., 2006) gibi birçok farklı yöntem kullanılarak üretilmektedir. GİO filmlerin taşıyıcı yoğunlukları 10^{20} cm^{-3} civarındadır (Tadatsugu, 2005). %50 gibi düşük bir geçirgenliğe sahip olan ilk GİO yarıiletken malzemelerin günümüzde görünür bölgedeki geçirgenlikleri %90'ın üzerinde seyretmektedir (Lane, 2001). Bununla birlikte oldukça yüksek olan elektriksel iletkenlikleri $10^3\text{-}10^4 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ mertebesinde. En kullanışlı oksit temelli bu malzemeler, genellikle n-tipi iletkenliğe ve 3 eV' dan büyük bant aralığına sahiptirler. Literatürde p-tipi iletkenliğe sahip GİO filmlerle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. 1993'te yapılan bir çalışmada RF sıçratma yöntemi ile p-tipi NiO yarıiletken filmleri elde edilmiştir Daha sonra yeni GİO' lar kullanarak birçok p-tipi yarıiletken film üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Kawazoe vd., 1997; Tate vd., 2002; Windisch vd., 2001; Suzuki vd., 2003). Fakat bu malzemelerin geçirgenlik özellikleri ve uygulamalarıyla ilgili bir çalışma kaydedilmemiştir.

GİO'lar, fotovoltaik aygıt bileşeni olarak elektrot elementleri, difüzyon engelleri gibi davranışlar sergilediğinden ve iş fonksiyonları aygıtların açık devre voltajını kontrol edebildiğinden giderek artan bir öneme sahiptir. GİO malzemeler, has ince tabaka hücreli kristal-Si heteroekleminde organik polimer güneş pillerine kadar birçok uygulamada kullanılmaktadır. Fotovoltaik teknolojiler ve düz panel ekran uygulamalarında kullanılan malzemelerin geniş bir spektrumda düşük öz direnç ve yüksek optik geçirgenlik gibi özellikleri içermesi gerekmektedir. Buna ek olarak fotovoltaik uygulamalarda kullanılan yarıiletkenlerin düşük maliyetli olması ve aygıt teknolojisi ihtiyaçlarını karşılaması beklenir. Bu özellikleri nedeniyle GİO'lar fotovoltaik uygulamalarda arzu edilen önemli malzemelerdendir. Ayrıca GİO yarıiletken filmleri elektro-optik bilgi depoları ve nano aygıtlar (Choi vd., 2009), foto transistörler (Su vd., 1984), gaz sensörleri (Korotcenkov vd., 2004), düz panel ekranlar (Ko, 2011) ve yansıtmayan kaplamalar (Chopra vd., 1983) gibi geniş kullanım ve uygulama alanına sahiptirler. Ayrıca lityum-iyon bataryalarda (Han vd., 2013), süperkapasitörlerde (Ramadoss ve Kim, 2013), geçirgen iletken elektrotlarda (Lee ve Park, 2004), fotovoltaik güneş pillerinde pencere malzemesi olarak ve ısı yansıtıcılarında da kullanılmaktadır (Mazloom ve Ghodsi, 2013). In_2O_3 , SnO_2 ve ZnO gibi ikili bileşikler halindeki GİO malzemeler yaygın olarak üretilmektedir (Tadatsugu, 2005). Bunun yanı sıra, Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 ve CdIn_2O_4 gibi üçlü bileşik formunda GİO malzemeleri de elde etme çalışmaları yapılmaktadır (Dawar ve Joshi, 1984; Enoki vd., 1992).

1.3. Geçiş Metal Oksitler

Geçiş metalleri periyodik tablonun 2A ve 3A grupları arasında kalan B grubu elementlerinin oluşturduğu elementler dizisidir (Şekil 1.1). 2A ve 3A grupları arasında köprü görevi görmesinden dolayı bu elementler için ‘geçiş’ kelimesi kullanılmaktadır. Geçiş metalleri elektronlar tarafından d orbitallerinin kademeli olarak doldurulduğu elementlerdir. Bu metaller elektronların d ve f orbitallerini doldurmalarına bağlı olarak ikiye ayrılırlar. Elektronların d orbitallerini doldurduğu elementler asıl geçiş metallerini, f orbitallerini doldurduğu elementler ise iç geçiş metallerini (lantanitler-aktanitler) oluştururlar.

Periodic table showing transition metals (green) and other groups. The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with Lanthanides and Actinides shown below the main table. A legend at the bottom identifies various metal groups: Alkali Metals, Alkaline Earth Metals, Transition Metals, Inner Transition Metals, Semi-Metals, Non-Metals, Halogens, Noble Gases, Lanthanides, and Actinides.

Şekil 1.1. Metal ve geçiş metallerin periyodik tabloda gösterimi

Asıl geçiş metalleri kısmen dolu d orbitallerine sahiptirler ve kolayca iyonlaşabilme yetenekleri vardır. Periyodik tabloda 2B grubunda yer alan Zn, Cd ve Hg metalleri bu karakteristik elektron dizilişine sahip değildirler. Bazen geçiş metali olarak adlandırılırsalar da bu elementler geçiş metali kategorisinde değildir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitalleri bu metallerin birçok karakteristik özelliğini ortaya çıkarmaktadır. Bunlardan bazıları kendilerine özgü renkleri, paramanyetik bileşikler oluşturabilme yetenekleri, katalitik aktiviteleri ve özellikle mükemmel bir kompleks iyon oluşturabilme eğilimidir. Birçok kullanım alanı olan ve ilginç karakteristik özellikleri bulunan bu geçiş

metallerinden en yaygın şekilde kullanılanları periyodik tabloda Skandiyum' dan (Sc) Bakır'a (Cu) kadar olan ve 3d sırasında bulunan ilk sıra elementlerdir.

Geçiş metalleri elektron dizilişlerine bakıldığında, her zaman d yörüngesinde farklı sayıda elektron bulundurur. Kimyasal tepkimelerde etkin elektronlar da d yörüngesindeki elektronlardır. d-bloğu geçiş elementlerinin değerlik elektronları 2B ve 3B dışındaki gruplarda oldukça çeşitlilik göstermektedir. Bunun sebebi d bloğundaki elektronların çeşitli şekillerde bağ oluşturabilme özelliğine sahip olmalarıdır. d-bloğu geçiş elementlerinin çoğunda s-yörüngesi tam doludur. Geçiş metallerinden Fe (demir), Co (kobalt) ve Ni (nikel) ferromanyetik maddeler olduğu halde, diğer geçiş metalleri paramanyetik özellik gösterirler (Lao, 2006).

Periyodik tabloda herhangi bir periyot boyunca soldan sağa doğru giderken elektronlar en dış kabuğa yerleşirler. Böylece proton sayısı artarken çekirdek yükü de artar. 1A grubu elementlerinden Na (Sodyum)'dan 8A grubunda bulunan Ar (Argon) elementine doğru gidildikçe dış kabuk elektronlarının birbirini artan çekirdek yükünün çekim kuvvetinden koruma gücü zayıflar. Bu nedenle atomik yarıçap hızla azalırken elektronegatiflikleri ve iyonlaşma enerjileri sürekli yükselir. Geçiş metallerinde ise durum farklı gelişir. Periyodik tabloda Sc' den Cu'a doğru gidildikçe benzer şekilde çekirdek yükü artarken elektronlar en dış kabuk yerine 3d alt kabuğuna yerleşirler. 3d alt kabuğundaki elektronlar, 4s elektronlarını artan çekirdek yükünün çekim kuvvetinden korur. Bu koruma kuvveti 4s elektronlarının kendi aralarındaki koruma kuvvetinden daha etkilidir. Bu nedenle artan çekirdek yüküne göre atomik yarıçap daha yavaş şekilde azalırken elektronegativite ve iyonlaşma enerjisi artışı da daha düşük olur.

Geçiş metalleri, alkali ve toprak alkali metallerden daha elektronegatif olmasına rağmen standart indirgenme potansiyellerinden dolayı, Cu hariç tamamının hidrojen gazı oluşturmak için güçlü asitlerle reaksiyona girmesi beklenir. Fakat birçok geçiş metali, koruyucu oksit tabakasından dolayı güçlü asitlerle reaksiyona ya çok az girer ya da herhangi bir tepki göstermez (Chang, 2010).

Bir geçiş metali O^{2-} (oksit) iyonu ile bağ yaparak bileşik oluşturuyorsa bu formdaki bileşiklere geçiş metal oksit (GMO) adı verilir. Geçiş metalleri, farklı oksidasyon sayılarına sahiptirler. Bu nedenle geçiş metalleri birçok tipte bileşik oluşturabilirler. GMO'lar 'Metal (oksidasyon sayısı) Oksit' şeklinde bir forma sahiptir. Çizelge 1.1'de ilk sırada bulunan geçiş metallerinin oksidasyon durumları verilmektedir. Çizelgeden de

görüldüğü gibi Sc elementi hariç tüm elementlerin +2 ve +3 oksidasyon durumu gerçekleşmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı geçiş metallerinin oksidasyon durumları (Chang, 2010)

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

Farklı stokiometriye sahip kompleks oksitler, çok bileşenli bileşikler ve sadece yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sabit olabilen oksitler hariç birçok GMO'nun kristal yapısı bilinmektedir. Yapıyı stokiometriye veya periyodik tablodaki konumuna bağlayan basit bir genelleme yoktur. Sıradan sıcaklıklarda yüksek aktivasyon enerjisinin dönüşüm işlemi az termodinamik malzemeden daha sabit yapıya doğru gerçekleştiğinden temel bir oksitte birden fazla kristal yapısı bulmak mümkündür. Geçiş metallerinin iyon yarıçapı O^{2-} 'nin iyon yarıçapından daha küçüktür. Bu nedenle yapıda oksijen iyonları boyunca bulunan tetrahedral ve oktahedral boşluklar metal iyonları ile doludur.

Çizelge 1.2'de çoğu ikili GMO'ların kristal yapıları verilmiştir. Yaygın olarak çalışılan metal oksitlerin yapısal sınıfları korindon, kaya tuzu, wurtzit, spinel, perovskit, rutil ve katman yapısıdır (Kung, 1989).

İdeal bir spinel yapıda tetrahedral ve oktahedral boşlukların yarısı doludur. Bu yapıdaki bileşiklerin formu ise M_3O_4 (örneğin Fe_3O_4) şeklindedir. Yük nötrlüğü için katyonların iki farklı oksidasyon durumunda olması gerektiği açıkça görülmektedir. En

yaygın oksidasyon durumları +2 ve +3 şeklindedir ve formülleri $M^{II}M_2^{III}O_4$ olarak yazılabilir. Denge dağılımları katyonların doğasına ve sıcaklığa bağlıdır. $ZnFe_2O_4$ yapısında olduğu gibi normal spinel yapıda, tüm M^{II} iyonları tetrahedral boşluklarda ve tüm M^{III} iyonları oktahedral boşluklarda bulunmaktadır. Fe_3O_4 gibi ters spinel yapıya sahip bileşiklerde ise M^{II} iyonları oktahedral boşluklarda bulunurken M^{III} iyonları eşit bir şekilde tetrahedral ve oktahedral boşluklara dağılmaktadır (Kung, 1989).

Çizelge 1.2. GMO'ların yapısal sınıfları (Kung, 1989)

Sc ₂ O ₃	cs	TiO	r*	VO	r	Cr ₂ O ₃	cr	MnO	r	FeO	r	CoO	r	NiO	r	CuO	s	ZnO	w
		Ti ₂ O ₃	cr	V ₂ O ₃	cr	CrO ₂	t	Mn ₃ O ₄	sp*	Fe ₂ O ₃	cr,sp	Co ₃ O ₄	sp			Cu ₂ O	c		
		TiO ₂	t,a,b	VO ₂	t*	CrO ₃	or	Mn ₂ O ₃	cs*	Fe ₃ O ₄	sp								
				V ₂ O ₅	or			MnO ₂	t*										
Y ₂ O ₃	cs	ZrO	r	NbO ₂	t*	MoO ₂	m,(t*)	TcO ₂	m,(t)	RuO ₂	t	Rh ₂ O ₃	cr*	PdO	s	Ag ₂ O	c	CdO	r
		ZrO ₂	m,tet	Nb ₂ O ₅	mt	MoO ₃	l,(or)	Tc ₂ O ₇	or			RhO ₂	t						
La ₂ O ₃	mt	HfO ₂	m	TaO ₂	t	WO ₂	m,(t*)	ReO ₂	m,(t)	OsO ₂	t	IrO ₂	t	Pt ₃ O ₄	cub			HgO	or
				Ta ₂ O ₅	or	WO ₃	m	ReO ₃	cub	OsO ₄	m			PtO ₂	t				
								Re ₂ O ₇	or										

r: kaya tuzu

w: würtzit

a: anataz

c: kaplanmış kristobalit

cr: korundum

cs: C yapısı

or: ortorombik

m: monoklinik

mt: çoklu değişim

s: PtS yapısı

t: rutil

b: brokit

f: florit

sp: spinel

l: tabaka

tet: tetragonal

cub: kübik

*:bozulmuş ya da kusurlu

Valans elektronlarının davranışlarına uygun bir açıklama getirmek oksitlerin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlayabilme olanağı sağlamaktadır. Katı malzemelerde dış elektronları sınırlayan iki teori vardır. Bunlardan birincisi bant modelidir ve tüm yapıya ait elektron sistemlerine veya komşu atomların örtüşen elektronlarının oluşturduğu sisteme uygulanabilir. İkinci teori ise ligand-alan teorisidir ve lokalize elektron durumlarına uygulanabilir. GMO'larda s ve p kabuğundaki dış elektronlar, komşu atomlar ile etkileşime girer. Hareketli elektron özellikleri gösteren d elektronları ise aynı zamanda GMO'lar için de sınırlandırılmış elektron özellikleri sergilerler. CoO, NiO gibi basit GMO'lar temel bant teorisine uymazlar. Bunun nedeni bu malzemelerin

kısmen dolu olan bantlarıyla metal özelliği göstermesi beklenirken yalıtkan bir özellik ortaya koymalarıdır.

Malzemelerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebildiği yapısal çalışmalarda bir temel oluşturan GMO'lar teknolojik uygulamalarda oldukça tercih edilmektedir. GMO'ların elektriksel ve manyetik özellikleri yalıtkan, yarıiletken, metalik, süperiletken, ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik gibi geniş bir spektruma sahiptir. LaNiO_3 gibi bazı geçiş metal oksitler iletken özellik gösterirken, BaTiO_3 gibi bazı GMO'lar ise yalıtkan özellik sergilemektedir. Sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin değiştirilmesiyle V_2O_3 gibi hem iletken hem de yalıtkan özellik sergileyen GMO'lar da bulunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle bu bileşikler uzun süreden beri bilinmesine rağmen son yıllarda özellikle Katıhal Fiziği ve Malzeme Bilimi alanında geniş ve ilginç bir araştırma sahası oluşturmuştur.

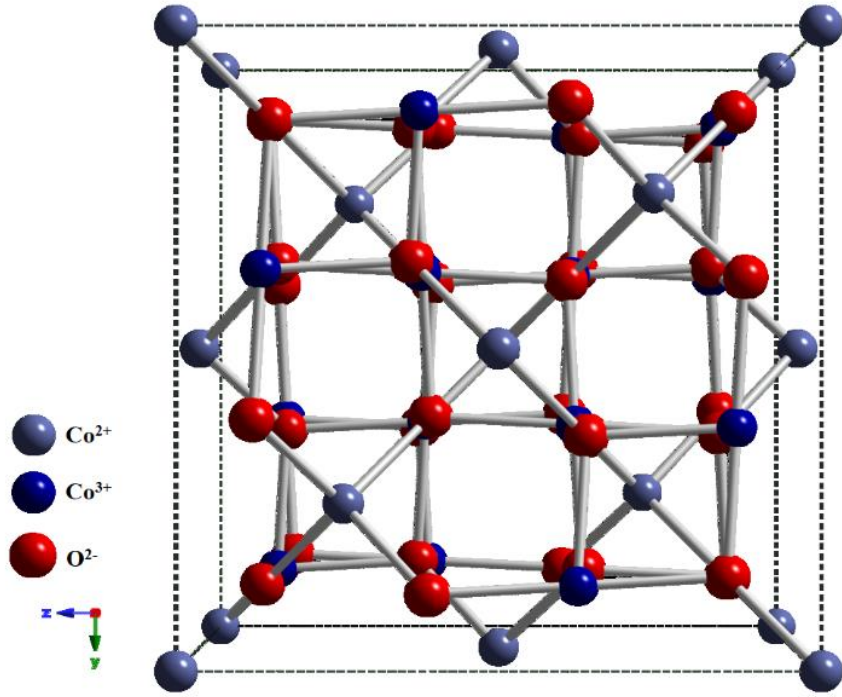
GMO'lar güneş enerjisi ve fototermal dönüşüm (Kim vd., 2010), enerji korunumlu pencere kaplamaları (Burriel vd., 2005) ve kromojenik kaplamalar (Geotti-Bianchini, 1984) gibi diğer fotonik uygulamalarda da kullanışlı malzemelerdir. GMO'lar kataliz, gaz sensörleri, sensörler, yakıt hücreleri, manyetik hafıza, mikroelektronik devreler gibi uygulama alanlarında ve metal-oksit-yarıiletkenli kapı kapasitörleri için yüksek k -dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır (Xie vd., 2009; Ando vd., 1997; Kim vd., 2006; Gordon vd., 2001). Ayrıca Rutenyum oksit, mangan oksit, nikel oksit ve kobalt oksit gibi GMO'lar yüksek kapasitansları sayesinde süperkapasitörler için de önemli malzemeler olarak kullanılmaktadır (Kadam ve Patil, 2001; Noguchi ve Mizuhashi, 1981; Svegl vd., 1996; Louardi vd., 2011; Li vd., 2011; Shinde vd., 2006).

1.4. Kobalt Oksit

Periyodik tabloda 8B grubunda bulunan ve 3d geçiş metallerinden olan kobalt (Co) elementi ile 6A grubunda yer alan oksijen (O) elementinin bir araya gelmesi sonucu kobalt oksit bileşiği meydana gelir. Kobalt, bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni) ve mangan (Mn) gibi ilk sıra geçiş metallerinin sahip olduğu birçok oksidasyon durumlarına ve tetrahedral, oktahedral ve piramidal gibi farklı koordinasyonlara sahip bir elementtir. Kobalt, sıklıkla karşılaşılan Co^{2+} ve Co^{3+} oksidasyon durumlarının yanı sıra Co^{4+} oksidasyon durumuna da sahip olabilir. Bu nedenle kobalt, oksijen ile bileşik oluşturduğunda 3 farklı oksit meydana gelmektedir. İyi bilinen 3 fazı; kobalt (II) oksit (CoO), kobalt (III) oksit (Co_2O_3) ve kobalt (II, III) oksit (Co_3O_4)'tir. Bu bileşiklerden en

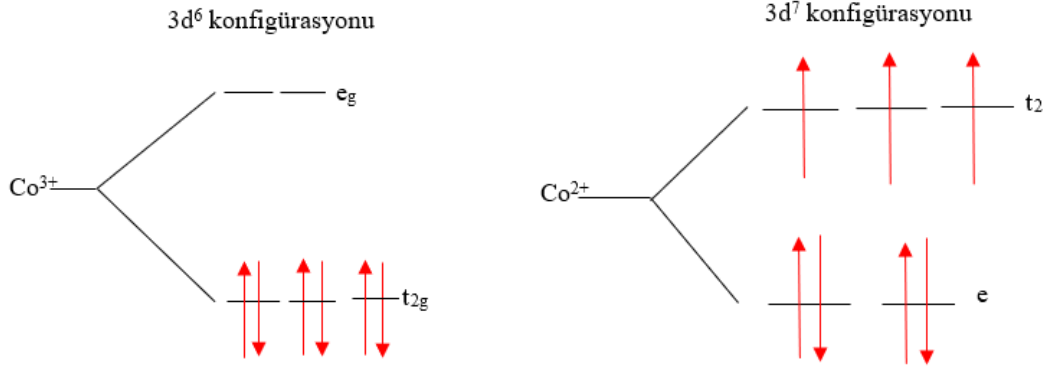
çok karşılaşılanı Co_3O_4 fazıdır. CoO bileşiği, Co bileşenin ya da diğer oksitlerinin yeterince yüksek sıcaklığa (1173 K) kadar ısıtılma (thermal treatment) tabii tutulması ile elde edilebilecek bir üründür. Co, oda sıcaklığında bile oksijen (O) ile bağ yapabildiği için saf CoO elde etmek zordur. Hava ortamında Co bileşeni düşük sıcaklıkta ısıtılırsa Co_2O_3 bileşiği meydana gelir. Co_2O_3 bileşiği, 538 K'den büyük sıcaklıklarda örgü yapısında herhangi bir değişiklik olmaksızın yeteri kadar oksijenle bağ yapar ve tamamen daha fazla oksitli bir bileşik olan Co_3O_4 'e dönüşür (Shinde vd., 2006; Young, 1961).

Tipik katalitik oksidasyon koşullarında kobalt oksitin termodinamik olarak en kararlı fazı $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})\text{O}_4^{2-}$ formundaki Co_3O_4 halidir. Co_3O_4 normal kübik spinel yapıda kristallenir (Pinnell, 2014). Bu şekilde oluşan iyonik kristaller sıkı paketlenme düzenine sahiptir ve tanecikler örgüye aralarında en az boşluk kalacak şekilde yerleşir. Örgünün anyonlar tarafından meydana getirildiği, katyonların ise anyonların oluşturduğu boşlukları doldurduğu kabul edilmektedir. Anyonların (oksijen iyonları) oluşturduğu sıkı paketli kübik örgüde, katyonların doldurabileceği iki tür boşluk bulunur. Bunlardan ilki altı oksijen atomu arasında kalan oktahedral boşluklar, ikincisi ise dört oksijen atomu arasında kalan tetrahedral boşluklardır. şekil 1.2'de Co_3O_4 'ün kristal yapısı gösterilmiştir. şekilden de görüldüğu gibi oksijen iyonlarının oluşturduğu sıkı paketli yüzey merkezli kübik (fcc) örgüde, kobaltın farklı oksidasyon durumlarına bağlı olarak oluşan Co^{2+} iyonları tetrahedral (8a) konumlara, Co^{3+} iyonları ise oktahedral (16d) konumlara yerleşmektedir.



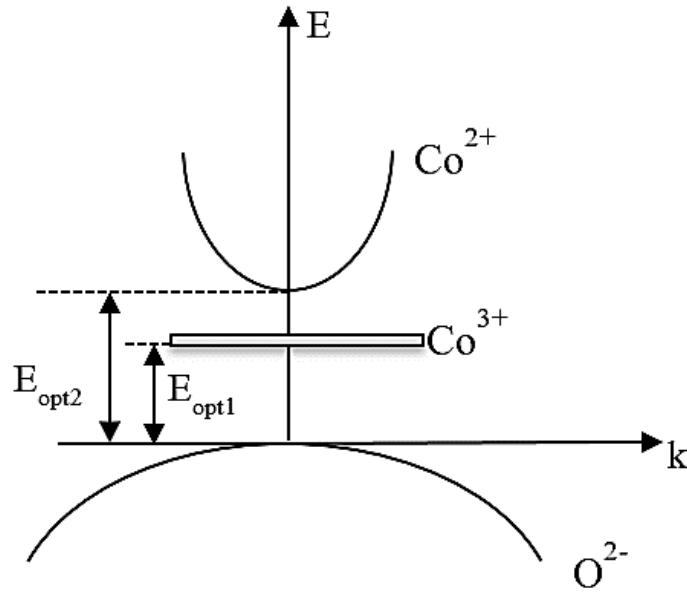
Şekil 1.2. Co_3O_4 'ün kristal yapısı (Chen vd., 2011)

3d geçiş metal oksitlerden farklı olarak kobalt oksite ait önemli bir özellik de kobaltın farklı spin durumlarında bulunabilmesidir. Bu düşük spin, yüksek spin gibi farklı spin durumları, kobalt oksitin fiziğini oldukça karmaşık hale getirmektedir. Şekil 1.3'te Co_3O_4 'ün spin durumlarına göre kristal alan yarıлма modelleri gösterilmektedir (Chen vd., 2011). Yüksek spinli ($S=3/2$), tetrahedral konumdaki Co^{2+} iyonlarına ait yarıлма 3700 cm^{-1} seviyesindedir. Düşük spinli ($S=0$) oktahedral konumdaki Co^{3+} iyonları için yarıлма ise 19000 cm^{-1} seviyesindedir (Lima, 2014). Şekil 1.3'te tetrahedral ve oktahedral konumlardaki kristal alanlar, beş dejenere atomik d orbitalini iki gruba ayırmaktadır. Co^{2+} iyonuna ait d orbitallerinde üç elektron çiftlenmemiştir. Co^{3+} iyonuna ait d orbitallerinde ise elektronların tamamı çiftlenmiş halde bulunmaktadır. Bu nedenle Co^{3+} iyonları manyetik özellik sergilemezken, Co^{2+} iyonları bir manyetik moment taşımaktadır. Deneyisel olarak Co_3O_4 oda sıcaklığında paramanyetik özellik gösterir. Ancak 40 K'den düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik özellik sergilemektedir. Bunun nedeni, yapıdaki en yakın komşu Co^{2+} iyonları arasındaki zayıf çiftlenimdir (Chen vd., 2011).



Şekil 1.3. Co_3O_4 'ün kristal alan yarılmaları modelleri (Lima, 2014)

Co_3O_4 'ün optik spektroskopik çalışmalarla bant yapısı incelendiğinde, karakteristik bir spektruma sahip olduğu görülmüştür. Şekil 1.4'te direkt bant aralığına sahip Co_3O_4 'ün bant yapısı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Co_3O_4 'ün valans ve iletim bandının yanı sıra yasak enerji aralığında yer alan bir de alt bant bulunmaktadır. Valans bandı kuvvetli, O^{2-} 2p karakterinde iken, iletim bandı yüksek spinli tetrahedral durumdaki Co^{2+} 3d karakterindedir. Temel absorpsiyon geçişi olan ve $E_{\text{opt}2}$ olarak adlandırılan geçiş, valans bandından iletim bandına doğru olup $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ şeklinde gerçekleşir. Valans bandından daha düşük spinli ve oktahedral durumdaki Co^{3+} iyonlarının oluşturduğu banda olan geçiş ise $E_{\text{opt}1}$ olarak adlandırılır ve $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ şeklinde gerçekleşir. Direkt bant aralıklı Co_3O_4 'e ait $E_{\text{opt}1}$ ve $E_{\text{opt}2}$ optik geçişleri sırasıyla, 1,5 eV ve 2 eV civarında olan değerlere karşılık gelmektedir (Barreca, 2001; Shinde, 2006; Kadam ve Patil, 2001).



Şekil 1.4. Co_3O_4 'ün bant yapısı (Barreca, 2001)

Bulk Co_3O_4 , elektriksel olarak p-tipi iletkenlik davranışı sergileyen, direkt ve indirekt bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. Literatürde Co_3O_4 'e ait indirekt bant aralığı değerleri yaklaşık 1,6 – 2,2 eV'dur (Varghese vd., 2012). Co_3O_4 gibi metal oksitlerin p-tipi iletkenlik göstermesinin nedeni, örgüde metal boşluklarının ya da ara durumlarda oksijen fazlalığının bulunmasıyla ortaya çıkan ve stokiyometrik olmayan formdur. Stokiyometrik formdaki geçiş metal oksitlerin iletkenlikleri oda sıcaklığında 10^{-10} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ civarındadır. Stokiyometrik Co_3O_4 yalıtkan özellik sergiler ve elektriksel özellikleri filmin yüzeyinde biriken oksijen miktarına bağlıdır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda elde edilen filmin yüzeyindeki oksijen miktarı azalarak stokiyometrik forma yaklaşır ve iletkenliği azalır. Co_3O_4 yarıiletken filmine ait elektriksel iletkenlik değerleri oda sıcaklığında 10^{-2} ile 10^{-4} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ aralığında değişmektedir (Kadam ve Patil 2001; Patil vd., 1996). Literatürde Co_3O_4 'ün kırılma indisi değerinin 1,4-3 arasında olduğu belirlenmiştir (Barrera-Calva vd., 2006; Yamamoto vd., 2004; Drasovean ve Condurache-Bota, 2009). Co_3O_4 yarıiletken filmleri, ekonomik camlar ve plastik tabanlar kullanılarak yüksek yüzey alanı, elde etme aşamasında kontrol edilebilir büyüklük, yapısal özelliklerinden dolayı yarıiletken film elektroniği ve optoelektronik uygulamalarda önem arz eden bir malzemedir. Literatürde Co_3O_4 filmlerinin, güneş kolektörlerinde seçici soğurucu tabaka (Avila vd., 2004; Chidambaram vd., 1982), seramik ve camlarda pigment (Seike ve Nagai, 1991), elektrokimyasal aygıtlarda (Shim

vd., 2008) ve Li⁺-iyon bataryalarında elektrot olarak (Xia vd., 2010; Du vd., 2007) uygulamalarına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca Co₃O₄ filmleri, gaz sensörleri (Wöllenstein vd., 2003), süperkapasitörler (Kandalkar vd., 2011; Li vd., 2011; Shinde vd., 2006) akıllı camlar (Pethkar vd., 1993) gibi endüstriyel alanlarda da kullanıldığından gelecek vaat eden GMO malzemelerden biridir.

Co₃O₄ yarıiletken filmleri farklı tekniklerle üretilmektedir. Bunlardan bazıları ultrasonik püskürtme, elektrokimyasal depolama, döndürerek kaplama, KBD ve SILAR gibi yöntemlerdir. Co₃O₄ yarıiletken filmleri elde etme sürecinde uygulanan yöntemler filmin yapısal, optik ve elektriksel gibi fiziksel özelliklerinin değiştirilmesine ve geliştirilmesine olanak sağlar.

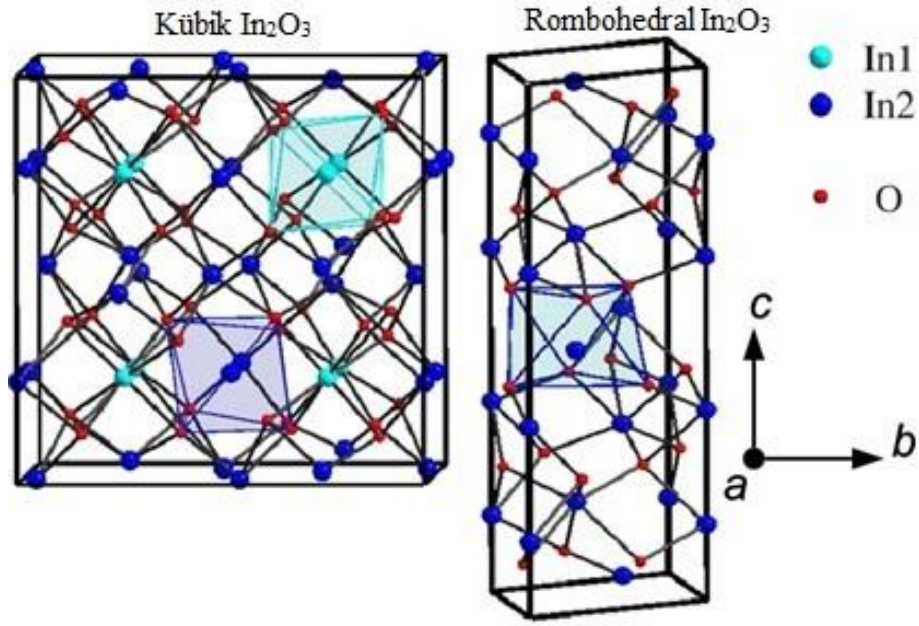
Literatürde Co₃O₄ yarıiletken filmleri farklı yöntemlerle üretilerek çok sayıda çalışmaya konu olmuştur. Bu çalışmalardan Chou vd. (2008) yaptıkları çalışmada Co₃O₄ ince filmleri elektrokimyasal banyo depolama yöntemi ile 300°C’de elde etmişlerdir. Hazırlanan filmlerin termogravimetrik analizleri yapılmış, XRD kırınım desenleri ve taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy, SEM) görüntüleri elde edilmiş ve filmin lityum iyon bataryalarındaki uygulamaları incelenmiştir. Patil vd.’nin (2012) yaptıkları başka bir çalışmada Co₃O₄ yarıiletken ince filmleri spin coating yöntemiyle 400-700°C taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine büyütmüşlerdir. Elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Unuma vd. (2004) yaptıkları bir çalışmada ise kimyasal banyo depolama yöntemiyle indiyum katkılı kalay oksit camlar (indium doped tin oxide, ITO) üzerine 323 K’de Co₃O₄ ince filmleri büyütmüşlerdir. Elde edilen filmlerin XRD desenleri ve optik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca filmlerin elektrokromik performansı ve katalitik aktifliğinin ısıtma işlemi uygulanarak değiştirilebileceğini ortaya koymuşlardır.

Co₃O₄ yarıiletken filminin heteroeklem diyot olarak kullanıldığı uygulamalarıyla ilgili literatürde az sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde Co₃O₄/TiO₂ p-n heteroeklemi elde edilmiştir. Yapı oluşturulurken Co₃O₄ filmi, anodik işleme tabii tutulan nanotübüler formdaki TiO₂ filmi üzerine aşılama–depolama–ayırıştırma yöntemiyle elde edilmiştir. Eklemenin foto-katalitik bozunma süreçleri ve elektrokimyasal oksidasyonları incelenmiştir (Dai vd., 2013). Başka bir çalışmada RuO₂/Co₃O₄ ince filmleri süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere flor katkılı kalay oksit (Flourine doped tin oxide, FTO) cam tabanlar üzerine ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen RuO₂/Co₃O₄ yapının kapasitif davranışları araştırılmış,

elektiriksel ve optik özellikleri incelenmiştir (Li vd., 2010). Güneş pili uygulamaları kapsamında yapılan bir çalışmada görünür ışık altında $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ heteroekleminin foto-elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Meydana gelen eklemin fotoakımı sabitleyerek verimi arttırılabileceği ortaya konmuştur (Long vd., 2008). Başka bir çalışmada ise plazma geliştirilmiş-kimyasal buhar depolama (Plasma enhanced–chemical vapor deposition, PECVD) yöntemi ile elde edilen $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ekleminin yapısal, morfolojik ve bileşen analizleri yapılmıştır. Oluşturulan yapının gaz sensörlerindeki uygulamaları araştırılmıştır (Bekermann vd., 2012).

1.5. İndiyum Oksit

Günümüzde indiyum oksit (In_2O_3), GfO malzemelerin büyük bir kısmının temelini oluşturan ve teknolojik olarak önemli olan geçirgen iletken oksitlerdendir. In_2O_3 , 3A grubu elementi In (indiyum) ile 6A grubu elementi O (oksijenin) bileşik yapması sonucu oluşan III-VI grubu yarıiletkenidir. In_2O_3 , cisim merkezli kübik (body centered cubic, bcc) ve rombohedral olmak üzere iki kararlı yapıda kristalize olur (Korotcenkov vd., 2002; Girtan ve Folcher, 2003; Shanmugan vd., 2012). Bununla birlikte, literatürde yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınç altında kararlı olmayan corundum yapısına sahip hekzagonal In_2O_3 kristal yapı çalışmaları yer almaktadır (Shannon, 1966; Prewitt vd., 1969; Yu vd., 2003). Şekil 1.5'te indiyum oksitin sırasıyla bcc ve rombohedral kristal yapısı verilmektedir. Bcc yapıdaki In_2O_3 'in stokiyometrik formu, birim hücresinde 48'i oksijen ve 32'si indiyum olmak üzere 80 atom bulundurmaktadır (Yaglioglu vd., 2011; Babu vd., 2016). Şekilden de görüldüğü gibi bcc yapıda In atomları O atomları tarafından çevrelenen sırasıyla oktahedral ve trigonal prizmatik düzene sahip iki farklı örgü pozisyonunu işgal etmektedir. Bcc yapıda kristallenen In_2O_3 'e ait standart örgü sabiti değeri yaklaşık 10,117 Å'dur. Rombohedral polimorf yapıdaki In_2O_3 örgü sabitleri değeri $a=5,487$ Å ve $c=14,510$ Å'dur (Karazhanov vd., 2007; Galazka vd., 2013).



Şekil 1.5. In_2O_3 'ün cisim merkezli kübik ve rombohedral kristal yapısı (Karazhanov vd., 2007)

In_2O_3 direkt bant aralığı değeri yaklaşık 3,5 eV ve indirekt bant aralığı değeri yaklaşık 2,5 eV olan geniş bant aralıklı bir yarıiletken (Beena vd., 2009; Li vd., 2003). Literatürde daha çok direkt bant aralığına sahip indiyum oksit filmler elde edilmiştir (Prince vd., 2002; Korotcenkov vd., 2004). In_2O_3 , herhangi bir katkılama olmaksızın stokiyometriye bağlı olarak metalik, yarıiletken veya yalıtkan özellik sergileyebilmektedir. Stokiyometrik formu yalıtkan olmakla birlikte, stokiyometrik olmayan formda, yüksek iletkenlik, görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve kızılötesi (IR) bölgede yüksek yansıtma özelliğine sahiptir. In_2O_3 filmlerin elektromanyetik spektrumunun görünür bölgesindeki optik geçirgenliği %90'nın üzerindedir (Babu vd., 2016). Ortamda yeteri kadar oksijen olmadığı zaman meydana gelen bileşik ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$), oksijen boşluklarının neden olduğu kusurlardan dolayı yüksek n-tipi yarıiletkenlik gösterir (Bender vd., 2001; Thilakan ve Kumar, 1998; Babu vd., 2016). İndiyum oksit bileşiği, Zn, F, Ge, Mo, Ti, Cd, Sn ve Ga gibi elementlerle katkılanırsa elektriksel ve optik özellikleri değiştirilebilir (Saxena vd., 1984; Tadatsugu, 2005).

In_2O_3 yarıiletken filmlerinin iletkenlikleri yüksek ve öz direnç değerleri 10^{-3} - 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$ mertebesinde (Senthilkumar ve Vickraman, 2010; Rao ve Kashyap, 2006; Prince vd., 2002). Tek kristal In_2O_3 yarıiletken filmlerinin, oda sıcaklığında taşıyıcı mobilitesi değeri 110-180 $\text{cm}^2/\text{V s}$ ve serbest taşıyıcı yoğunluğu değeri 10^{17} - 10^{20} cm^{-3} aralığındadır

(Galazka vd., 2013; Bierwagen ve Speck, 2010; Preissler ve Bierwagen, 2013). Literatürde In_2O_3 yarıiletken filminin kırılma indisi değeri 1,8- 2,2 aralığında bulunmuştur (Beena vd., 2009; Rao ve Kashyap, 2006; Medenbach vd., 2013).

Modern elektronik ve optoelektronikte kristalcik boyutu 5-100 nm aralığında olan In_2O_3 nanoparçacıklar, geçirgen iletken kaplamalarda ve elektriksel olarak iletken ince filmlerde kullanılmasıyla ilgi çeken bir malzeme haline gelmiştir (Beena vd., 2009). In_2O_3 yarıiletken filmler fotovoltaiik cihazlar, düz panel uygulamaları, gaz sensörleri, yansıtmayan kaplamalar, geçirgen elektrotlar gibi birçok farklı alanda kullanılan bir malzemedir (Shigesato vd., 1992; Prince vd., 2002; Korotcenkov vd., 2004; Brinzari vd., 2014). Ayrıca In_2O_3 filmleri geniş bant aralığı, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek geçirgenlik özelliklerinden dolayı güneş pili gibi fotovoltaiik uygulamalarda pencere malzemesi olarak kullanılması açısından önem taşımaktadır (Kobayashi vd., 2016; Sharma vd., 2009).

Film üretiminde tercih edilen her yöntem filmlerin farklı optiksel ve elektriksel özelliklerini açığa çıkarabilmektedir. Literatürde In_2O_3 ince filmler kimyasal buhar depolama (Kane vd., 1975), ultrasonik püskürtme (Rozati ve Ganj, 2004; Manifacier vd., 1979), atomik tabaka epitaksi (Timo vd., 1994), vakumda buharlaştırma (Murali vd., 1988), reaktif termal depolama (Salehi, 1998; Mizuhashi, 1980; Kraini vd., 2013) manyetron sıçratma (Sreenivas vd., 1985) ve sol-jel (Savarimuthu vd., 2007) gibi farklı yöntemlerle üretilmiştir.

Bu tez çalışmasında pn heteroeklem diyot üretiminde kullanmak üzere n-tipi malzeme olarak tercih edilen In_2O_3 yarıiletken filmleri ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Literatürde ultrasonik püskürtme yöntemiyle In_2O_3 yarıiletken filmlerin elde edilmesine ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır.

Golovanov vd., (2005) ultrasonik püskürtme yöntemini kullanarak elde ettikleri indiyum oksit filmlerin geometrilerini, yüzey enerjilerini ve yüzey yapılarını veren teorik modele deneysel metotları uygulama çalışmaları gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada üretilen filmlerin XRD, yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu (HRTEM) ve XPS analizleri yapılmıştır. Ayrıca In_2O_3 ile oluşturulan mekanizmanın ‘redoks’ ve katalitik etkileri içeren ince yüzey tabakalardaki gazları azaltma yönünde duyarlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Manoj vd., (2006) tarafından yapılan başka bir çalışmada ultrasonik püskürtme yöntemiyle In_2O_3 yarıiletken filmi üretilmiştir. Filmlerin XRD kırınım desenleri, taramalı

elektron mikroskobu (scanning electron microscopy, SEM) görüntüleri ve optik geçirgenlikleri gibi fiziksel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada taban sıcaklığı değiştirilerek optimum film kalınlığı, öz direnci ve %82'nin üzerinde geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

1.6. Amaç

Bu çalışmanın amacı; Co_3O_4 ve In_2O_3 yarıiletken filmlerinin üretilerek p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heteroeklem diyot aygıtının oluşturulması ve oluşturulan diyotun elektriksel özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu çalışmada p-tipi Co_3O_4 ve n-tipi In_2O_3 filmlerinin üretilmesinde pratik, ekonomik ve geniş alanlarda film oluşumuna imkân veren ultrasonik püskürtme ve kimyasal banyo depolama yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum film elde etme koşulları belirlenmiştir. Co_3O_4 yarıiletken filminin kullanıldığı heteroeklem diyot çalışmaları az sayıda olduğundan, bu konuda yapılan bilimsel çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülerek p-tipi tabaka olarak Co_3O_4 filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar iletkenliklerine göre üç sınıfta incelenmektedir. Bunlar iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlardır. Yarıiletkenler, iletkenliği metaller ve yalıtkanlar arasında olan ve elektronik yapılarından dolayı metaller ve yalıtkanlara göre farklı özellikler gösteren ayrı bir katı grubudur.

Elementel ve bileşik olmak üzere iki grupta incelenen yarıiletkenler elektronik ve optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Periyodik tablonun IV. grubunda yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementel yarıiletkenlerdir. Si entegre devrelerde yaygın olarak kullanılan önemli malzemelerden biridir (Neamen, 1997). Bu durum, Si elementinin doğada bol miktarda bulunabilir olması ve tüm fiziksel özelliklerinin biliniyor olmasından kaynaklanmaktadır. Teknolojik uygulamalarda kullanılan bileşik yarıiletkenler ise periyodik tabloda bulunan III-V grubu (GaAs, GaP, InP, InAs), II-VI grubu (ZnS, ZnSe, CdS, CdTe) ve IV-VI grubu (PbS, PbSe, PbTe) yarıiletkenlerdir. Bunların yanı sıra $Al_xGa_{1-x}As$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ gibi üçlü yarıiletkenler ve $Ga_xIn_{1-x}AsP_{1-y}$ gibi dörtlü yarıiletkenler de mevcuttur.

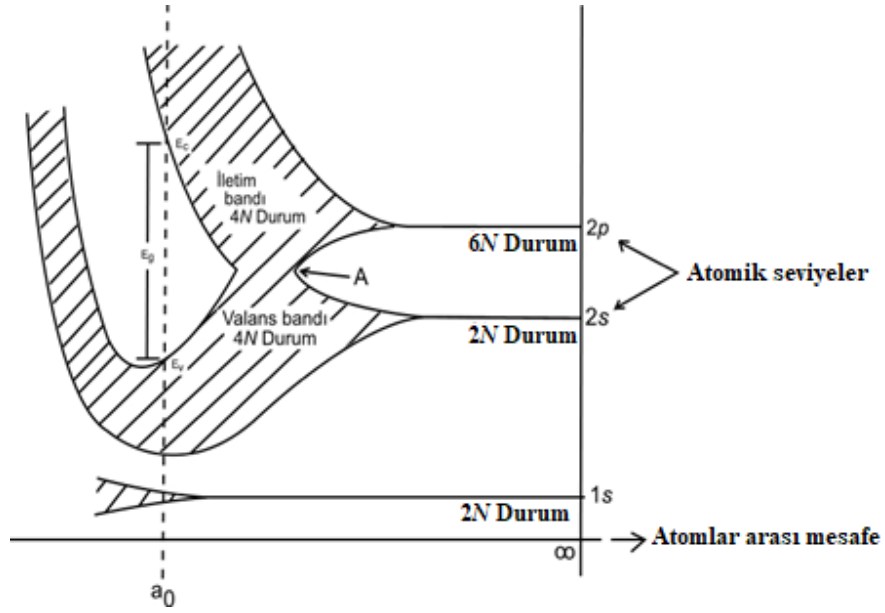
Oda sıcaklığında sınırlar keskin olmamakla beraber metallerin öz direnci 10^{-8} ile $10^{-4} \Omega.cm$ ve yalıtkanların öz direnci 10^9 ile $10^{20} \Omega.cm$ arasındadır. Yarıiletkenlerin öz direnci ise metaller ve yalıtkanlar arasında kalan değerlerdir (Tyagi, 1991). Metaller oda sıcaklığında iletkenlerdir. Sıcaklık arttıkça metallerin iletkenliği azalır. Çünkü akımı taşıyan çok sayıda elektronun iletken malzemedeki atomlarla çarpışma sıklığı ve bu çarpışmalar sonucunda ısıya dönüşen enerji miktarı artar. Yani sıcaklığı artan metalin direnci artar. Saf yarıiletkenler ise mutlak sıfır sıcaklığında ($T= 0 K$) yalıtkan özellik sergiler (Kittel, 1986). Yarıiletkenlerin iletkenliği ısı ya da ışık gibi etkiler uygulanarak değiştirilebilir. Artan sıcaklıkla birlikte yarıiletkenlerin iletkenlikleri de artmaktadır. Bu özelliğinden dolayı yarıiletken malzemeler; diyot, fotovoltaik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek elektron mobilitesine sahip olan yarıiletkenler, hızlı elektronik ve optoelektronik aygıt uygulamalarında da kullanılmaktadır.

2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Bir katının yapısal, elektriksel ve optik gibi fiziksel özellikleri o katıyı oluşturan atomların dizilişinden önemli ölçüde etkilenir. Bu nedenle katıların bant yapılarının

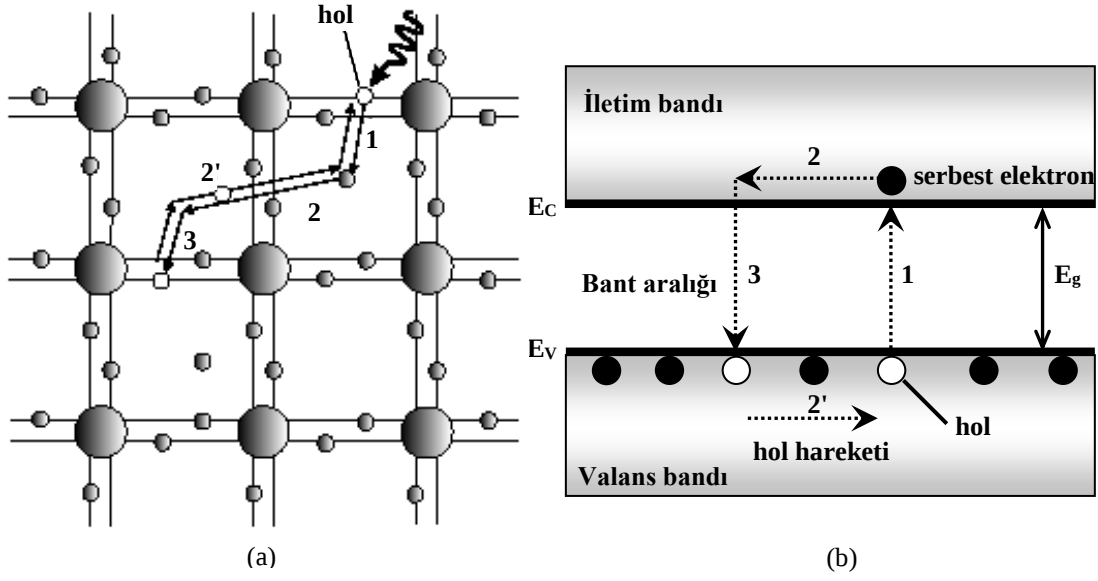
bilinmesi önemlidir. Katıyı oluşturan atomların izole haldeyken kendine özgü enerji seviyeleri vardır. Birbirinden oldukça uzak mesafelerde bulunan aynı atomların enerji seviyeleri de aynıdır. Bu nedenle atomlar birbirleriyle etkileşmez ve enerji seviyeleri diğer seviyelerin etkisiyle değişmez.

Pauli dışarlama ilkesine göre aynı atoma ait enerji seviyelerinde aynı kuantum sayısına sahip tek bir elektron bulunabilir. Bir kristal oluşurken atomlar arası mesafe azaldığından enerji seviyeleri Pauli dışarlama ilkesi nedeniyle değişime uğrar. Bu değişim, elektronların dalga fonksiyonlarının en dış yörüngeden itibaren örtüşmesinin bir sonucudur. Atomların birbirinden bağımsız olduğu artık düşünülemez ve enerji seviyelerinde yarılmalar meydana gelir. Bu yarılmalar arasındaki enerji farkı yaklaşık 10^{-19} eV mertebesinde dir. Şekil 2.1’de karbon (C) atomunun, atomlar arası mesafenin fonksiyonu olarak enerji-bant diyagramı verilmektedir. Bir C atomu 6 tane elektrona ve $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde elektron konfigürasyonuna sahiptir. Dolayısıyla bir C atomunun s ve p seviyelerinde ikişer tane olmak üzere toplam 4 tane valans elektronu vardır. N tane C atomunun bir araya gelerek oluşturduğu bir yapı ele alındığında, atomlar arası mesafe yeteri kadar büyükse enerji seviyeleri de tıpkı atomlar gibi izole durumdadır. Atomlar arası mesafe azaldığında 2p kabuğunda bulunan $6N$ durumunda bir enerji bandı meydana gelir. Aynı şekilde 2s kabuğundaki $2N$ durumunda da 2p kabuğundaki elektronların oluşturduğu banttan ayrı bir enerji bandı oluşacak şekilde yarılmalar başlar. Atomlar arası mesafe biraz daha azalırsa $2N$ durumlu alt bant ve $6N$ durumlu üst bant, $8N$ durumlu ve $4N$ elektron içeren daha geniş bir bant oluşturacak şekilde birleşirler. Atomlar arası mesafe azalmaya devam ettiğinde 2s kabuğundaki $2N$ durumları ile 2p kabuğundaki $2N$ durumları bir araya gelir ve elektronlarla işgal edilmiş $4N$ durumlu bir bant olacak şekilde genişler. 2p kabuğundaki kalan $4N$ boş durumları da ayrı bir bant olacak şekilde genişler. Bu bant tamamen dolu alt banttan izinsiz bir enerji bölgesi ile ayrılır. Bu durum komşu atomlar arası kovalent bağların oluşumuna karşılık gelir. Atomlar arası denge mesafesinin fonksiyonu olan a_0 noktasında, iki bant birbirinden yasak enerji aralığı olarak bilinen E_g enerjisi ile ayrılır. Tamamen dolu olan alt bant, tüm atomların valans elektronlarını içerir ve valans bant olarak adlandırılır. Üst bant ise iletim bandı olarak adlandırılır. Çünkü valans banttan bu banda uyarılan elektronlar elektriksel iletimden sorumludur (McKelvey, 1966; Tyagi, 1991).



Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Tyagi, 1991)

Şekil 2.2’de bir yarıiletkendeki bağ modeli ve basit bant yapısı gösterilmektedir. Elektronlar atomlarda enerji seviyeleri arasında bulunamadığı gibi yarıiletkende de yasak enerji aralığında bulunamazlar. Mutlak sıfır sıcaklığında, yarıiletkenin valans bandı tamamen elektronlarla doludur. Bu nedenle elektriksel olarak yalıtkan bir malzeme gibi davranır. Yarıiletken ısı ya da ışık gibi bir dış etki ile uyarıldığında, valans bandında bulunan elektronlar enerji soğurarak elektronlar arası bağı kırabilir. Yasak enerji aralığını aşabilecek kadar enerjiye sahip elektronlar iletim bandına geçerek ilettime katkıda bulunurlar. İletim bandına ulaşan elektronlar arkalarında hol (hole) denilen boşluklar bırakırlar. Valans bandındaki bu boşluklar diğer elektronlar tarafından doldurulurken yeni boşluklar meydana gelir. Bu durumda boşluklar hareket ediyormuş gibi davranır. Bu nedenle holler pozitif yüklü serbest taşıyıcılar olarak bilinmektedir. Serbest elektron oluşumu, *elektron-hol çifti oluşumu* olarak adlandırılır. Bir yarıiletkende elektriksel ilettime hem iletim bandında bulunan elektronlar hem de valans bandında bulunan pozitif yüklü holler katkıda bulunur (McKelvey, 1966). Şekil 2.2’de 1 durumunda elektron-hol çifti oluşumu gösterilmektedir. Bu mekanizma ile büyük oranda ısı olarak üretilmiş elektron-hol çiftleri meydana getirilir. Bu durumda yarıiletkenin elektriksel iletkenliği artar. İletim bandına uyarılan serbest elektron arkasında bıraktığı hol ile birleşmeden kristal boyunca hareket ederek (2 durumu), kristaldeki bir diğer kırılmış bağa geçer. Bu durum *elektron-hol birleşimi* olarak adlandırılır (durum 3).



Şekil 2.2. (a) Yarıiletkende bağ modeli ve (b) basit bant yapısı (Jenniches, 2001)

2.3. Has Yarıiletkenler

Bir yarıiletken sadece termal uyarımayla yasak enerji aralığını geçen elektron sayısı kadar hole sahipse bu yarıiletkene has yarıiletken adı verilir (Tyagi, 1991). Has yarıiletkenlerdeki bu elektronlara ve hollere de has yük taşıyıcıları ya da serbest taşıyıcılar adı verilir. Yarıiletkenlerde akım taşınımı genelde serbest taşıyıcılar tarafından sağlanır. Birim hacimdeki serbest taşıyıcıların sayısı, taşıyıcı yoğunluğu ya da taşıyıcı konsantrasyonu olarak bilinir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Bu tanıma göre has bir yarıiletken için;

$$p=n=n_i \quad (2.1)$$

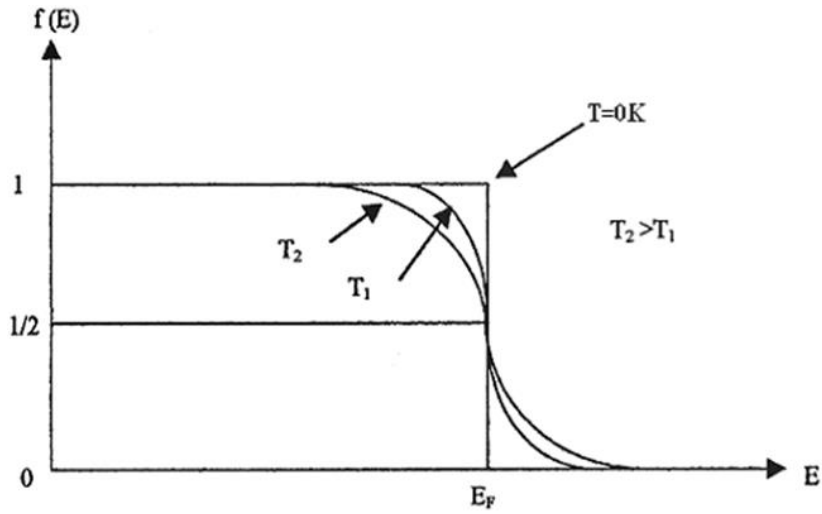
ifadesi yazılır. Burada p ve n sırasıyla hole ve elektron yoğunluklarını, i indisi ise has yarıiletkeni temsil eder. Has taşıyıcı yoğunluğu n_i sıcaklıkla değişir ve farklı yarıiletkenler için farklı değerler alır.

Bir yarıiletkende serbest taşıyıcılar Pauli dışarlama ilkesine ve Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar. Buna göre yarıiletkendeki serbest taşıyıcılar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu;

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} + 1} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile ifade edilir (McKelvey, 1966). Verilen denklemde E_F serbest taşıyıcının Fermi enerji seviyesini, k Boltzmann sabitini ve T sıcaklığı belirtmektedir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, T sıcaklığındaki sistemde bir elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığını verir. Şekil 2.3'te Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $f(E)$ 'nin E enerjisine göre değişimini göstermektedir. Şekilde bulunan E_F , Fermi enerji seviyesini belirtir. Fermi enerji seviyesi, mutlak sıfır sıcaklığında bir katı malzemenin Pauli dışarlama ilkesi gereğince elektronlar tarafından doldurulan enerji seviyelerinden en üstteki seviyedir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılımının iki farklı sıcaklık için şematik gösterimi (Neamen, 1997)

$f(E)$ - E grafiğine göre sıcaklık arttıkça serbest taşıyıcıların Fermi enerji seviyesinden üst seviyelere geçme olasılığı artar. Yani sıcaklık artışıyla sistemin de enerjisi artarak elektronların yüksek enerjili bölgeleri tercih ettiği söylenebilir. $T \rightarrow 0 K$ iken, $E < E_F$ için $f(E) = 1$, $E > E_F$ için ise $f(E) = 0$ olur. Buna göre $T = 0K$ olduğunda E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F 'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. Ayrıca $T > 0 K$ ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur. Eğer $(E-E_F) \gg kT$ olursa Denklem (2.2) Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna yaklaşır ve

$$f(E) = e^{\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (2.3)$$

haline dönüşür (McKelvey, 1966).

Fiziksel olarak mümkün sıcaklıklarda, elektronlar ve holler nadiren iletim ve valans bandın iç bölgelerine uyarılırlar. Bu bölgelerde taşıyıcılar serbest parçacık davranışından uzaklaşırlar ve bu tür uyarmaların etkileri ihmal edilebilir. Yarıiletken malzemenin iletkenliğini ya da sıcaklık gibi bir dış etki olması halinde davranışını belirlemek için yük taşıyıcılarının yoğunluğu hesaplanmalıdır.

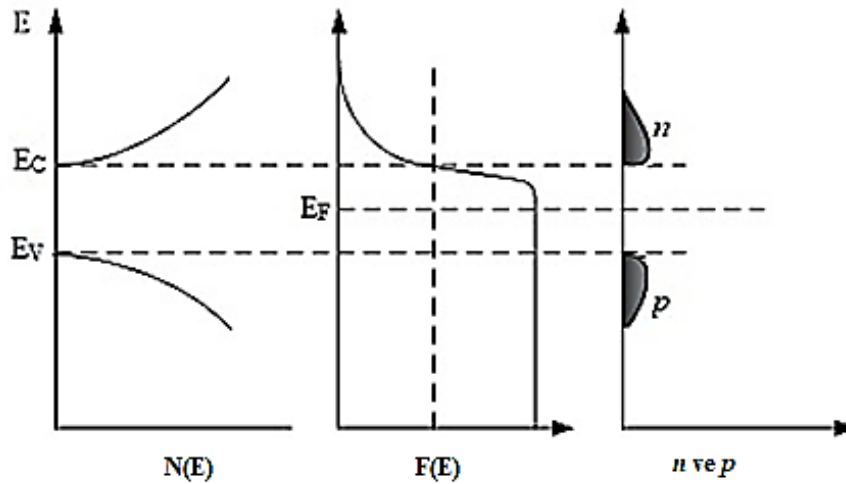
Durum yoğunluğu birim hacim başına ya da birim enerji başına elektron durumlarının sayısıdır. Şekil 2.4'te has bir yarıiletken için durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve serbest taşıyıcı yoğunluğu elektron enerjisinin fonksiyonu cinsinden gösterilmiştir (McKelvey, 1966). Elektronlar ve holler, sırasıyla m_e^* ve m_h^* etkin kütleli parabolik dağılım bağıntılarına sahip bant kenarları yakınındaki durumları işgal ederler. Etkin kütle, enerji-bant diyagramında ortamın elektron ve hole etkisi olarak kabul edilen kütledir. İletim bandının alt sınırı yakınlarındaki elektronların durum yoğunluğu;

$$g_c(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m_e^{*3/2} \sqrt{E - E_c} \quad (E > E_c) \quad (2.4)$$

ve valans bandı kenarındaki hollerin durum yoğunluğu;

$$g_v(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m_h^{*3/2} \sqrt{E_v - E} \quad (E < E_v) \quad (2.5)$$

denklemleri ile verilir. Yasak enerji aralığındaki durum yoğunluğu ($E_v < E < E_c$) sıfırdır.



Şekil 2.4. Isıl dengede has yarıiletkenler sırasıyla durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve serbest taşıyıcı yoğunluğu (Sze ve Kwok, 2007)

Yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/kT} = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.6)$$

ve valans bandındaki hol yoğunluğu;

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT} = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilmektedir. N_C ve N_V sırasıyla iletim bandı ve valans bandının etkin durum yoğunluğuna karşılık gelir. Etkin durum yoğunluğu, tüm durumlar tek bir enerji seviyesinde bulunduğu zaman n ya da p için aynı değeri vermesi gereken durumların sayısı şeklinde ifade edilebilir. Etkin durum yoğunluğu sıcaklıkla değişirken gerçek durum yoğunluğu sıcaklıkla çok az değişir.

Has bir yarıiletkende denge durumu sağlandığında iletim ve valans bandındaki taşıyıcı yoğunluğu çarpımları için;

$$np = N_C N_V e^{-(E_C - E_V)/kT} = N_C N_V e^{-E_g/kT} \quad (2.8)$$

denklemini yazılır. Buna göre iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile valans bandındaki hol yoğunluğu çarpımının; yasak enerji aralığı E_g 'ye, N_C ve N_V ' de bulunan taşıyıcıların etkin kütlelerine ve sıcaklığa bağlı olduğu sonucuna ulaşılır. Ayrıca herhangi bir yarıiletken için E_g ve etkin kütle değerleri sabit olacağından Denklem (2.8) sadece sıcaklığa bağlı hale gelir. Has yarıiletkenlerde N_C ve N_V birbirine eşit olduğundan iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile valans bandındaki hol yoğunluğu çarpımı;

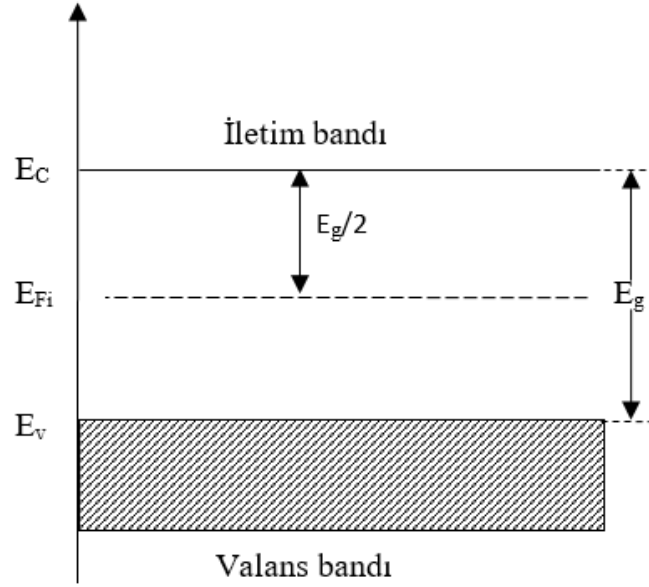
$$np = n_i^2(T) \quad (n=p=n_i(T)) \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir.

Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi E_{Fi} ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.10)$$

denklemini verilir. Has yarıiletkenlerde m_e^* ve m_h^* birbirine eşit olduğundan Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasında yer alır (McKelvey, 1966). Bu durum Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Eğer m_e^* ve m_h^* birbirine eşit değilse bu durumda Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasından çoğunluk (majority) taşıyıcıların bulunduğu banda doğru bir miktar kayar.



Şekil 2.5. Has yarıiletkenlerde Fermi enerjisi seviyesinin konumu (Tyagi, 1991)

2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Birçok uygulamada tek tip taşıyıcının etkin olduğu numunelere ihtiyaç duyulur. Bu nedenle yarıiletkenler katkılanarak n-tipi ya da p-tipi yarıiletken haline dönüştürülür. Yarıiletken malzemelere katkılama işlemi, uygun katkı (safsızlık) atomlarının, belirlenen oranlarda ve farklı tekniklerden faydalanarak katkılanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Has yarıiletkenler termal olarak uyarıldığında, valans bandından iletim bandına çıkan elektron sayısı kadar geride hol kaldığından, elektron ve hol yoğunlukları birbirine eşittir. Bir yarıiletkenin uygun safsızlık atomları ile katkılanmasıyla elektronların veya hollerin çoğunluk taşıyıcı haline geldiği malzemeler elde edilebilir. Katkılama işleminden sonra elektronların çoğunluk taşıyıcı olduğu yarıiletkenler n-tipi, hollerin çoğunluk taşıyıcı olduğu yarıiletkenler ise p-tipi iletkenlik özelliği sergiler.

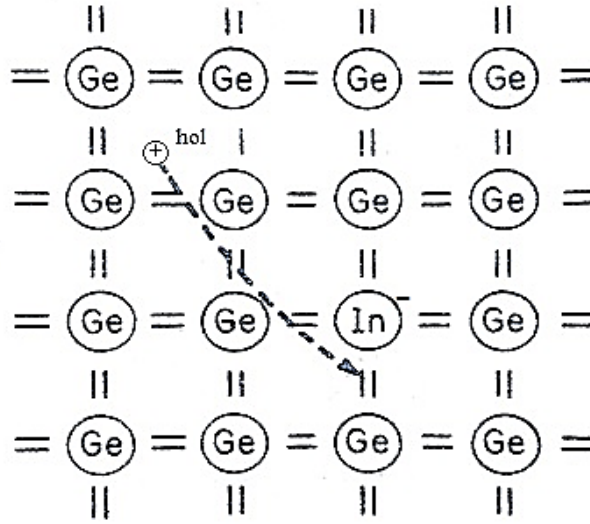
2.4.1. p-tipi yarıiletkenler

IV. grup elementlerinden Si (ya da Ge) kristaline üç tane valans elektronuna sahip III. grup katkı atomları (Al, Ga ve In gibi) katkılanabilir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi Ge kristaline In atomu katkılanırsa Ge atomu In atomu ile üç tane kovalent bağı tamamlarken bir bağ boş kalır. Boş kalan bağ komşu Ge atoma ait kovalent bağda bulunan bir elektronu alarak dördüncü elektron bağı çiftini tamamlar ve kristal içerisinde bir hol meydana getirir. Bu durumda In atomu negatif yüklü hale gelir. Kristal içerisinde oluşan hol bu negatif

yüke doğru çekilir ve Bohr-like orbitinde olduğu gibi yükün etrafında dönerek hareket eder. Hol $T = 0 \text{ K}$ 'de katkı atomuna bağlı kalırken yüksek sıcaklıklarda katkı atomundan ayrılır ve kristal içerisinde serbestçe dolaşır. Holün bağlanma enerjisi,

$$E_I = 13,6 \left(\frac{m_h^*}{m_0} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right)^2 \quad (2.11)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Burada 13,6 eV hidrojen atomunun elektronuna ait iyonlaşma enerjisidir.



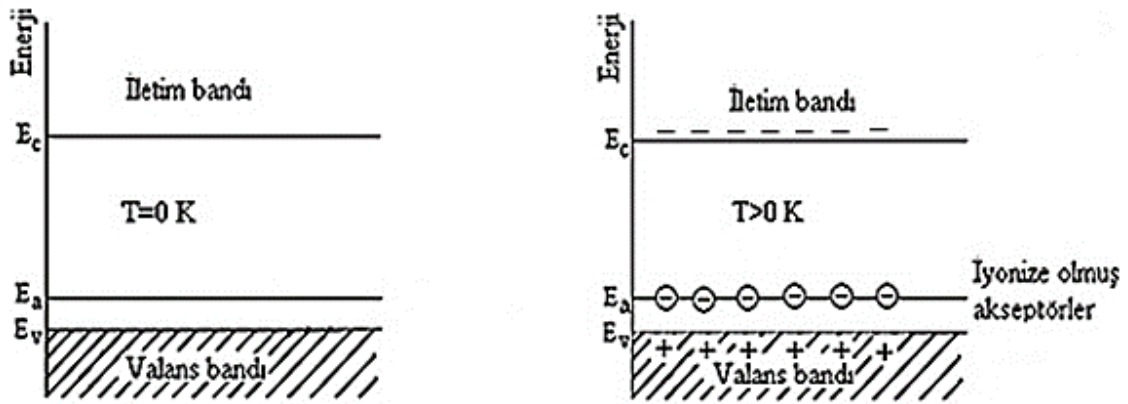
Şekil 2.6. Ge kristaline In atomu katkılanması (McKelvey, 1966).

Bir katkı atomu bir hol vererek kovalent bağdan bir elektron alıyorsa bu katkı atomuna akseptör (alıcı) adı verilir. Akseptör atomlarının miktarı yarıiletken eklendiğinde, her katkı atomu bir hol verir ve birçoğu oda sıcaklığında iyonlaşır. Sonuçta kristal elektronlarla karşılaştırıldığında fazladan hole sahip hale gelir. Bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken adı verilir. (Tyagi, 1991). İyonize olan akseptörler elektrik alanında hareketsiz kalır. Şekil 2.7'de p-tipi bir yarıiletkenin $T = 0 \text{ K}$ 'de ve $T > 0 \text{ K}$ 'de bant yapısı verilmiştir. p-tipi yarıiletkende iyonlaşmış katkı atomlarının (akseptörlerin) oluşturduğu akseptör enerji seviyesi valans bandına yakındır. Enerji bant diyagramında görüldüğü gibi iyonlaşma enerjisi kadar enerji alan akseptör atomu iyonlaşırken valans bandından bir elektron yakalar, valans bandında ise bir hol kalır.

p-tipi yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_s}\right) \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.12)$$

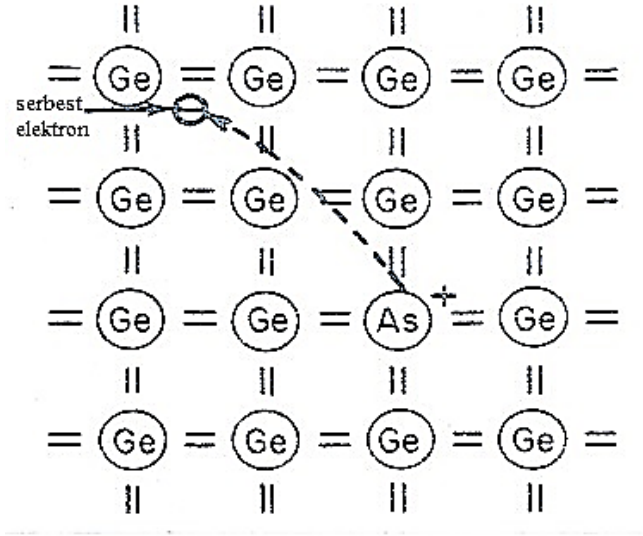
bağıntısı ile verilir. Burada, ϵ_s yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitidir. E_H ise hidrojen atomunun birinci iyonlaşma enerjisidir. Bohr atom modeline göre $E_H = -13,6$ eV'dur. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi katkı yoğunluğuyla doğru orantılı olarak valans bandına doğru kayar.



Şekil 2.7. p-tipi bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) $T > 0$ K'de enerji bant diyagramı (Neamen, 1997)

2.4.2. n-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun arsenik (As), fosfor (P) ya da antimon (Sb) gibi V. grup elementleri beş valans elektronuna sahiptir. Ge ya da Si elementi komşu atomlarla dört valans elektronundan dolayı dördü kovalent bağ yapar. P, As veya Sb gibi bir katkı elementi, Ge kristaline katkılanırsa örgüdeki bir atomla yer değiştirir. Şekil 2.8'de Ge kristaline As katkılanması durumu gösterilmektedir. Bu durumda kristale ait dördü kovalent bağ oluşuktan sonra katkı atomuna ait bir valans elektronu boşta kalır. Bu elektron bağ yapmaz ve zayıf bir kuvvetle katkı atomuna bağlı durur. Ortamdan alınan ısı bir enerji bu elektronu kolayca iyonlaştırır. İyonlaşan elektron ekstra bir iletim elektronu vazifesi görür. Arkasında bıraktığı pozitif iyon ise artık Ge atomuna sıkı bağlı olup hareketsizdir. Böyle bir durumda yarıiletkende, elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan fazla olduğundan n-tipi yarıiletken adını alır (Neamen, 1997).

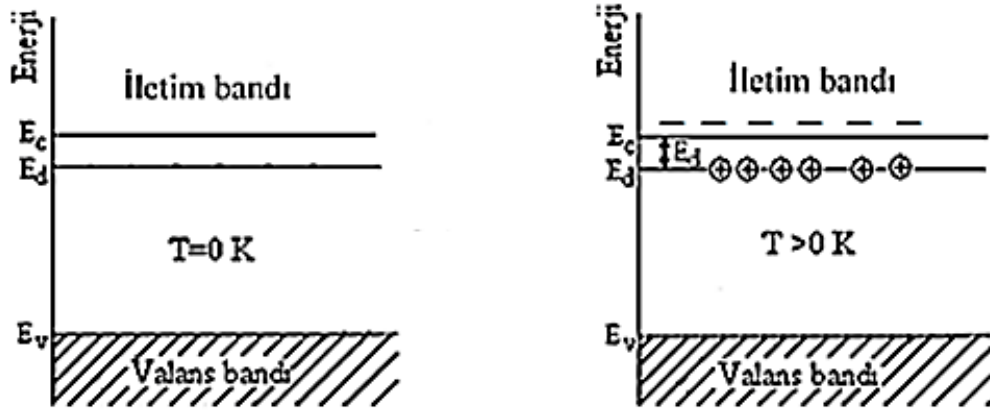


Şekil 2.8. Ge kristaline As atomu katkılanması (McKelvey, 1966).

Saf kristale katkılanarak elektron veren bu atomlara donör (verici), katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine ise donör enerji seviyesi adı verilir. n-tipi yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi, E_d :

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.13)$$

ile verilir. Şekil 2.9'da n-tipi bir yarıiletkende donör enerji seviyesinin $T = 0$ K ve $T > 0$ K'de konumu gösterilmiştir. $T = 0$ K'de donör enerji seviyesi iletim bandına yakındır. Ayrıca n-tipi yarıiletkenlerde katkı yoğunluğuna bağlı olarak Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru yaklaşır. $T > 0$ K durumunda ise küçük bir enerji alan donörlerin bir kısmı iyonlaşır ve iyonlaşan donör elektronları iletim bandına geçerek ilettime katkıda bulunur (Omar, 1975).



Şekil 2.9. n-tipi bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) $T > 0$ K'de enerji bant diyagramı (Neamen, 1997)

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi E_F :

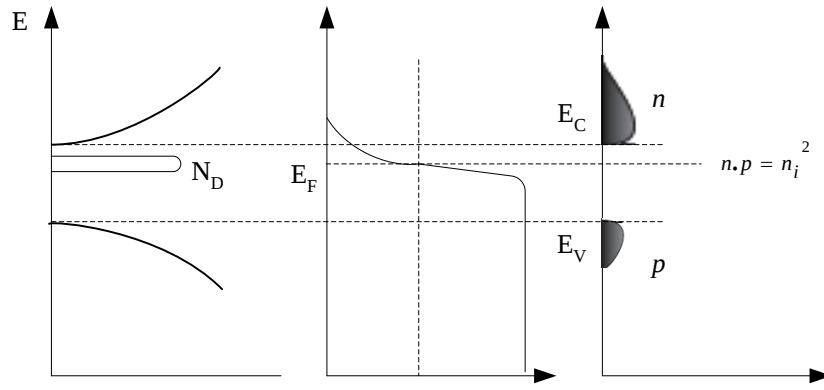
$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.14)$$

bağıntısı ile verilir. Burada N_D donör yoğunluğu, N_A akseptör yoğunluğudur. Katkı yoğunluğuna bağlı olarak katkılı yarıiletkenlerde E_F ; n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakın olur. Şekil 2.10'da sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin Fermi enerji seviyelerinin konumu gösterilmiştir.

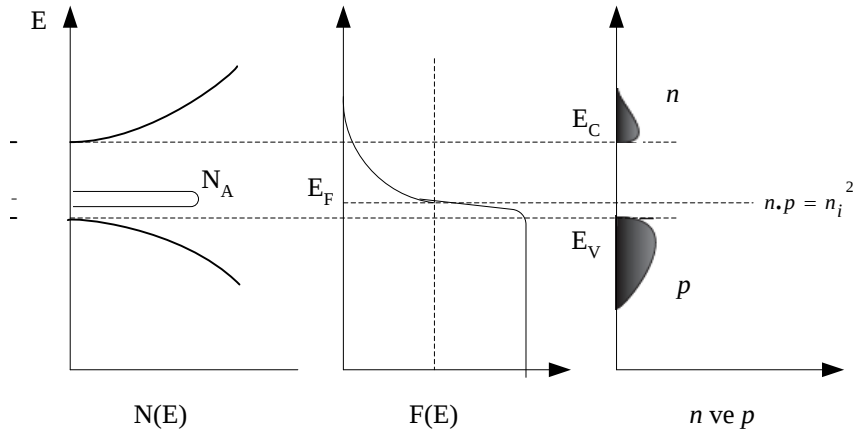
Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları arasında,

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 \quad (2.15)$$

bağıntısı vardır. Bu denklem bir yarıiletkenin belirli bir sıcaklıkta, elektron ve hol yoğunluklarının çarpımının sabit, toplamalarının farklı olacağını ifade eder. Ayrıca basit bir denklem gibi görünse de termal dengedeki yarıiletkenlerin temel ilkesini oluşturur. Taşıyıcıların yoğunluğu uygun katılama yapılarak birbirlerine göre artırılabilir veya azaltılabilir (Neamen, 1997).



(a)



(b)

Şekil 2.10. Isıl dengede (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenler için sırasıyla durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve serbest taşıyıcı yoğunluğu (Sze ve Kwok, 2007)

2.4.3. İletkenlik ve mobilite

Yarıiletkenlerde taşıyıcıların meydana getirdiği akım yoğunlukları taşıyıcı yükü ve taşıyıcı hızının çarpımıyla elde edilir. Bir yarıiletkene dışarıdan elektrik alan uygulandığında elektron ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h \quad (2.16)$$

ile verilir. Bu denklem:

$$\vec{J} = e(n\vec{V}_e + p\vec{V}_h) \quad (2.17)$$

olarak ifade edilir. Verilen denklemde $\vec{V}_e$ ve $\vec{V}_h$ sırasıyla kristal içinde elektron ve hollerin sürüklenme hızıdır. Mobilite birim elektrik alan başına sürüklenme hızı olarak tanımlanır. Bu tanıma göre elektronun mobilitesi:

$$\mu_e = \frac{\vec{V}_e}{\vec{E}} \quad (2.18)$$

ve hol mobilitesi:

$$\mu_h = \frac{\vec{V}_h}{\vec{E}} \quad (2.19)$$

denklemleriyle açıklanır. Mobilite malzemenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. Denklem (2.18) ve (2.19) kullanılarak Denklem (2.17) yeniden düzenlenirse;

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad (2.20)$$

denklemini elde edilir. Burada σ yarıiletkenin elektriksel iletkenliğidir. Buna göre iletkenlik birim elektrik alan başına akım yoğunluğu şeklinde tanımlanır ve σ için

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.21)$$

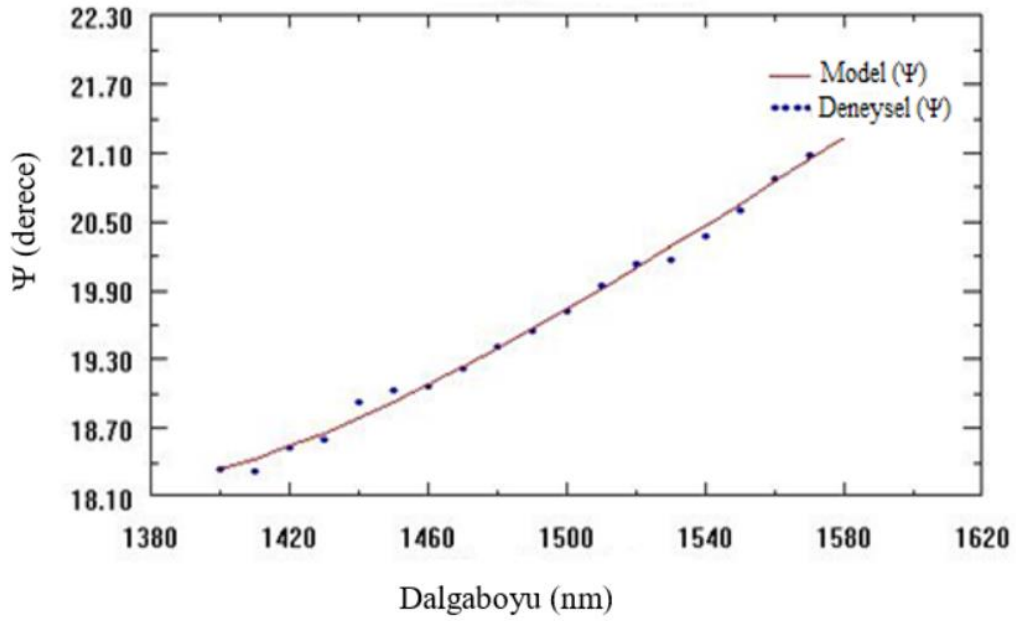
ifadesi yazılır (Tyagi, 1991). Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik, malzemenin teknolojik uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlikleri değiştirilebildiğinden diyotlar, mikrodalga aygıtlar ve özellikle fiber optik ağlarda bilgi taşınması gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır (Jobson vd., 1986; Bao vd., 2008). Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlikleri taşıyıcı enjekte edilmesiyle, optik uyarmayla, sıcaklıkla ve katkılamayla değiştirilebilir.

3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Elipsometre, yarıiletken ince filmlerin ve bulk malzemelerin polarize ışık altında karakterize edilmesi açısından avantajlı tekniklerden biridir. Özellikle yarıiletken malzemelerin optik sabitlerinin ve duyarlı bir şekilde kalınlıklarının belirlenmesinde tercih edilen önemli bir yöntemdir (Liu vd., 2008; Xu vd., 2006; Huang ve Chu, 2001). Ayrıca malzemenin bileşenlerinin karakterize edilmesi, yüzey pürüzlülüğü, kristallenmenin doğası ve diğer malzeme özelliklerinin ortaya konması amacıyla da kullanılmaktadır.

Spektroskopik elipsometre modeli, soğurma katsayısının küçük olduğu bölgelerde sağlıklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları da göz önüne alınarak her numune için soğurma katsayısının düşük olduğu uygun bir standart aralık belirlenmelidir. Ayrıca elipsometrik verilerin alınmasında numunelerin depolarizasyon etkilerinden dolayı gelme açısının da etkisi büyüktür. Bu durum, numune yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkilemektedir. Elipsometrik ölçümlerde gelen ışının her açısı ve her dalgaboyu için Ψ (psi) ve Δ (delta) spektrumları kaydedilir (Shan vd., 2004). Bu iki parametre malzemenin optiksel ve yapısal özellikleriyle ilişkilidir. Elipsometri malzemenin kalınlığını veya optiksel sabitlerini doğrudan ölçmez. Ancak Ψ ve Δ , malzemenin karakteristiği ile ilişkili matematiksel fonksiyonları temsil edebilir. Bu nedenle ölçülen elipsometrik verilerden gerçek parametreleri belirleyebilmek için modele bağlı analiz olarak adlandırılan matematiksel bir analiz yapılmalıdır. Şekil 3.1’de deneysel olarak elde edilen eğri ile model arasındaki uyum gösterilmiştir. Model ile deney arasındaki en iyi uyumu bulmak tipik olarak regresyon (regression) yoluyla gerçekleştirilir. Model ve deneysel eğriler arasındaki farkı belirlemek için standart sapmayı ifade eden MSE (Mean Square Error) değerlerini bulmak gereklidir. Minimum MSE değerine ulaşına kadar malzemenin bilinmeyen parametreleri değiştirilir. En doğru sonuçlar en düşük MSE değerinde elde edilir (Gençyılmaz vd., 2014).



Şekil 3.1. Spektroskopik elipsometrede deneysel ve model Ψ arasındaki uyumu gösteren spektrum

Bu tez çalışmasında elde edilen filmlerin kalınlıkları, ölçüm aralığı 250-2300 nm olan OPT-S9000 Discrete Wavelength Elipsometre cihazıyla ölçülmüştür. Cauchy-Urbach Modeli soğurma katsayısının küçük olduğu ya da geçirgen bölgede daha sağlıklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumlarından yola çıkarak yapılan elipsometrik ölçümlerde dalga boyu aralığı ve numunelere gönderilen ışının gelme açısı elde edilen filmler için uygun olacak şekilde belirlenmiştir. Filmlerin Ψ spektrumundaki değerler ile Cauchy-Urbach Modeli'ne ait teorik Ψ değerleri arasında en iyi uyum işlemi yapılmış ve filmlerin kalınlıkları standart sapma MSE değeri en küçük olacak şekilde seçilerek tespit edilmiştir.

3.2. X- ışını Kırınımı

Katı malzemeler sahip olduğu özelliklere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalardan biri de bir katıyı amorf ya da kristal olarak sınıflandırmaktır. Bir katı malzemede atom ya da moleküllerin oluşturduğu örgü yapısı düzenli ve periyodik değilse katı, amorf yapıdadır denir. Amorf katılara örnek olarak cam, rastgele polimerize plastikler, selenyum ve antimon gibi elementlerin allotropik formları verilebilir (Blakemore, 1985). Atom ya da moleküllerin oluşturduğu örgü deseni üç boyutlu uzayda periyodik bir şekilde kendini tekrarlıyorsa o katı malzemeye kristal denir. Kristal yapılar polikristal ve tek kristal olmak üzere ikiye ayrılır. Tek kristallerde periyodik düzen tüm

katı boyunca devam ederken, polikristalde kısa mesafede düzenli bir yapıya sahip olan katı, bazı bölgelerde düzensizlikler ya da boşluklar içerir.

Katı malzemelerin yapısındaki atomik dizilişleri, boşluk içerip içermediğini kısacası katının kimliğini belirlemek önemlidir. Katıların kristal yapısını belirlemek için malzemeye ışın göndererek ortaya çıkan kırınım desenini çözümlmek gerekir. Numuneye gönderilen ışının dalgaboyu numuneyi oluşturan atomların arasındaki mesafeden küçük olmalıdır. Bu nedenle kristale ait, örgü bilgisi, örgü kusurları, tercihli yönelmeler, safsızlık, düzensiz yapılaşma gibi kristal özelliklerini tespit etmek için x-ışınları, nötronlar ve elektronlardan yararlanılır. Bunlardan en çok tercih edileni ise x-ışınlarıdır.

1895 yılında Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen yapmakta olduğu bir deney sırasında tanımlayamadığı ışınlarla karşılaşmıştır. Bu nedenle bu ışınlara x ışını adını vermiştir (Cullity, 1978). Röntgen çalışmalarında x-ışınlarını kurşun levhalar üzerine düşürerek, görüntüsünü incelerken kendi el kemiklerinin gölgesinin de levha üzerine düştüğünü gözlemiştir. Buradan yola çıkarak x-ışınlarının, kalın tahta, metal parçaları gibi saydam olmayan cisimlerden ve insan vücudundan nüfuz edebileceğini ortaya koymuştur. Bu keşif sayesinde katı malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesi için büyük bir adım atılmıştır. Malzemelerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışını kırınımından yararlanılmaktadır. Doğası belirlenemeyen x-ışınları, 1912 yılında Max Von Laue tarafından bir kristal üzerine gönderilmiş ve yapısal olarak incelenmiştir.

Hızlandırılmış ve yüksek enerjisi olan elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışmasıyla ve bu çarpışmalar sonucunda atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle meydana gelen kısa dalgaboyuna sahip elektromanyetik dalgalara x-ışını adı verilir (Cullity, 1978). X-ışınlarının enerjisi,

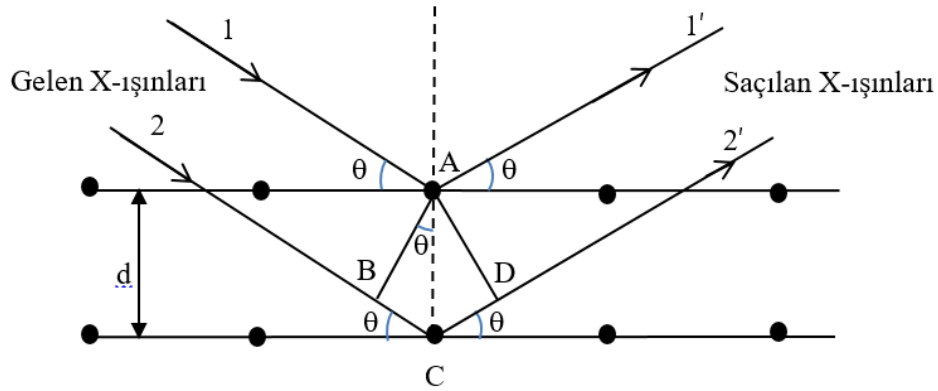
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

denklemleri ile belirlenir. Verilen denklemde c ışık hızı, h Planck sabiti ($h=6,62 \times 10^{-34}$ J.s) ve λ x-ışınının dalgaboyudur. X-ışınlarının dalgaboyu 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Malzemelerin kristal yapı çalışmalarında 0,2 Å ile 2,5 Å arasında dalgaboyuna sahip x-ışınlarından yararlanılır (Kittel, 1986).

Bir katı kristalde x-ışınları kırınımının gerçekleşmesi için geometrik koşulların sağlanması gerekir. X-ışınları bir kristale gönderildiğinde kristali oluşturan atomlar aynı frekansta titreşime zorlanırlar. Bu durumda bütün kristal atomları tarafından farklı

yönlerde fakat aynı dalgaboyuna sahip küresel dalga şeklinde ışın yayınlanır. Örgü noktalarında bulunan atomların yapmış olduğu ışımalardan bazıları birbirini kuvvetlendirir ve yapıcı girişime neden olur. Bazı ışımlar ise birbirini zayıflatarak yıkıcı girişim olayı gerçekleştirir (Cullity, 1978).

W.L. Bragg, x-ışınlarının bir kristaldeki etkisini Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, açıklamıştır. Kırınım olayı, gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan bir düzlem aynadaki gibi (geliş ve yansıma açıları eşit) yansımasıyla oluşan dalgaların girişimiyle gerçekleşir. Bir kristale paralel düzlem tabakalarıyla θ açısı yapacak şekilde gönderilen λ dalgaboylu x-ışınları kırılmadığı kabul edilirse, düzlemlerden θ açısı yaparak yansır. Yansıyan bu ışınlar, aralarında yol farkı olduğundan yapıcı ya da yıkıcı girişime sebep olurlar. Yapıcı girişim gerçekleştiğinde yansıyan bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcıysa ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekir.



Şekil 3.2. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması (Cullity ve Stock 2001)

Şekil 3.2’ye göre yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı için $\overline{BC} = \overline{CD} = d \sin \theta$ olmak üzere;

$$\overline{BC} + \overline{CD} = n' \lambda = 2 d \sin \theta \quad (n' = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2)$$

denklemini ile verilen Bragg kırınım yasası elde edilir (Cullity, 1978). Verilen denklemde n' yansıma mertebesini, d kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi ve λ gelen x-ışının dalgaboyunu göstermektedir.

Bir kristal için x-ışınları kırınımı ancak Bragg yasası sağlanırsa gerçekleşir. Bu nedenle λ ve θ üzerinde sınırlayıcı şartlar söz konusudur. Yani, herhangi bir tek kristal malzeme x-ışını demeti içine rastgele konulursa Bragg yasası sağlanmadığından kırınım deseni elde edilemeyebilir. Bu durumda λ ve θ değerleri değiştirilerek kristalin kırınım deseni elde edilir. Malzemelerin x-ışını kırınım desenlerini tespit etmek üzere λ ve θ değerlerinin değişimine göre üç farklı kırınım yönteminden bahsedilir. Bunlar Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Laue yönteminde θ sabit tutularak farklı dalgalıboylarına sahip x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kırınım şartı sağlanır. Bu yöntem geçirme ve geri yansımali olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Her iki yöntemde de kristal gelen ışına dik konumda bulunur. Geçirme Laue yönteminde bir film plağı kristalin arkasına yerleştirilir ve kristalden geçen ışınların oluşturduğu kırınım deseni plak üzerinde düşer. Geri yansımali Laue yönteminde ise üzerindeki bir delik bulunan film plağı, x-ışını kaynağı ile kristal arasına konur. Böylece film plağını geçen x-ışınları kristalden geri yansımalar yaparak plak üzerinde kırınım deseni oluşturur (Cullity, 1978).

Döner kristal yönteminde sabit dalgalıboylu x-ışınları farklı açılarda kristale gönderilir. dalgalıboyu sabit olan ışınlar tek kristal üzerine değişen açılarda düşürülür. Kristalin etrafına eksenleri çıkışacak şekilde silindirik bir film konur ve kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür. Kristal dönerken gelen ışının yansımali için uygun Bragg açısı sağlandığında örgü düzlemlerinden meydana gelen yansımalarla kırınım olayı gerçekleşir ve kristalin kırınım deseni elde edilir. Kristal belirlenen bir tek eksen etrafında döndürüldüğünden Bragg açısı her düzlem grubu için tüm değerleri alamaz. Bu nedenle dönme eksenine dik ($\theta=90^\circ$) ya da buna yakın bazı açılarda her düzlemden kırınım gerçekleşmez (Cullity, 1978).

Toz yönteminde ise kristal çok ince toz haline getirilerek sabit bir dalgalıboyuna sahip x-ışınları demetine maruz bırakılır. Numuneye ait her toz parçacığı gelen demete göre rastgele yönelmiş tanecikleri temsil eder. Toz numune silindirik bir cam tüp içine konarak merkezden geçen eksen etrafında döndürülür. Cam tüpün dönme eksenini ile çıkışan silindirin iç yüzeyine kırınım deseninin elde edileceğı film yerleştirilir. Numune çok sayıda toz parçacığından olduğundan ve bu parçacıklar keyfi bir şekilde yöneldiğinden sürekli Bragg yasasını sağlayarak kırınım gerçekleşir. Dolayısıyla tek bir kristal, çok sayıda toz parçacıklarından olduğundan mümkün tüm eksenler etrafında

döndürülebilir. Toz yöntemi, tek kristal dışında polikristal yapıların da kırınım desenlerinin elde edilmesine olanak sağlar (Cullity, 1978).

Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin yapısal özellikleri ve kristal fazları x- ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD) analizi ile belirlenmiştir. Filmlerin XRD desenleri $\text{CuK}\alpha$ ışımaya sahip ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer cihazı ile elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında ve tarama hızı 1 derece/dakika olacak şekilde alınmıştır.

KBD ve ultrasonik püskürtme yöntemi ile elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin ve ultrasonik püskürtme yöntemi ile elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmlerinin x-ışını kırınım desenleri döner kristal yöntemi ile tespit edilmiştir.

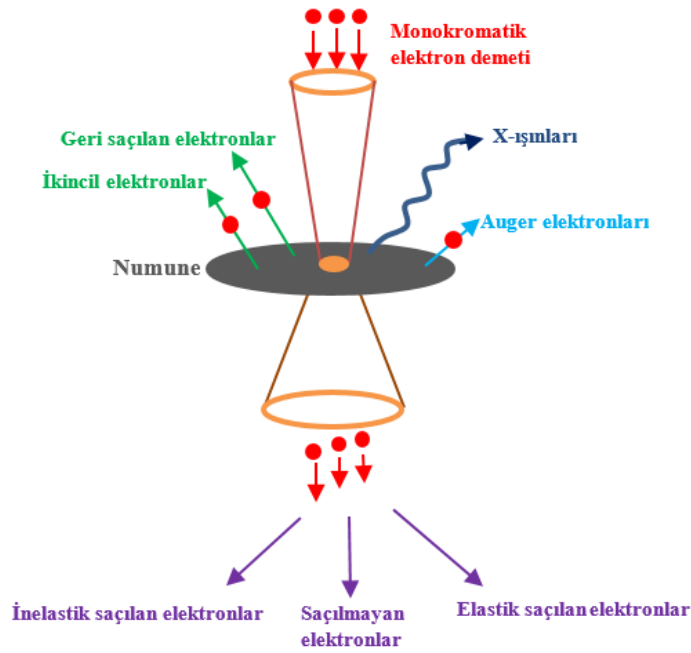
3.3. Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Yarıiletken malzemelerin özellikleri optiksel, yüzeysel ve elektriksel parametrelerle önemli şekilde değişmektedir. Üretilen yarıiletken malzemelerin yüzey özellikleri üretim koşulları ya da yüzeye uygulanan işlemlerle değiştirilebilir. Bu nedenle bir yarıiletken malzemenin yüzey özelliklerinin belirlenmesi gerekir.

Yarıiletken malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi teknikler kullanılır. Elektron demetine sahip mikroskoplar arasında en çok kullanılan SEM hem pürüzlü yüzeylerin hem de parlak yüzeylerin analizine olanak sağlar. Işık mikroskopları ile de malzemelerin yüzey görüntüleri alınabilir. Ancak ışık mikroskoplarının ayırma gücü detaylı bilgi alabilmek açısından yetersiz kalmaktadır. Işık mikroskoplarının ayırma gücü $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ iken SEM'in ayırma gücü 2-10 nm mertebesindedir. SEM'lerle $5\text{-}1000\times$ arasında mümkün büyütmelerle görüntü alınabilir.

Taramalı elektron mikroskobun 200 eV ile 100 keV aralığında gerilim değerleri altında ivmelendirilen elektronlardan yararlanır. Bu enerjiye sahip elektron demeti numune yüzeyindeki bir noktaya gönderilir ve yüzeyle gerçekleşen etkileşimlerden alınan sinyallerle görüntü elde edilir (Goldstein vd., 2003). Şekil 3.3'te numune yüzeyine gönderilen elektron demetinin numune ile etkileşimi gösterilmiştir. Numune yüzeyine çarpan elektronların bir kısmı neredeyse hiç enerjisini kaybetmeden geri saçılırlar. Bu saçılmalara elastik saçılma adı verilir. Bazı elektronlar ise numune yüzeyine çarptıktan sonra çekirdek etrafındaki diğer elektronlarla etkileşerek yer değiştirirler ve inelastik saçılmaya uğrarlar. Gelen elektron demetindeki bir elektron numunedeki bir elektronu

uyarırsa, uyarılan elektron elastik ve inelastik çarpışmalara yaparak yüzeyde ilerler. Çarpışmalar sonucunda elektronun yeteri kadar enerjisi kalmışsa numune yüzeyinden ayrılırlar. Bu elektronlara ikincil elektron adı verilir. Yüzeye yakın bölgelerde ortaya çıkan ikincil elektronların enerjisi 50 eV ya da daha azdır (Goldstein vd., 2003). Gelen elektron demeti ile yüzey etkileşmesi sonucunda oluşan ve geri saçılan elektronlar yüzeyin derinlerinden gelen yüksek enerjiye sahip elektronlardır. Bu elektronların şiddeti atom numarası ile orantılıdır. İkincil elektron saçılması ile numunenin çözünürlüğü yüksek topografik görüntüleri elde edilir. Geri saçılan elektronlar sayesinde ise hem topografik hem de yüzey üzerindeki kimyasal dağılım ve etkileri hakkında bilgi veren parlak görüntüler elde edilir (Reimer, 1985).



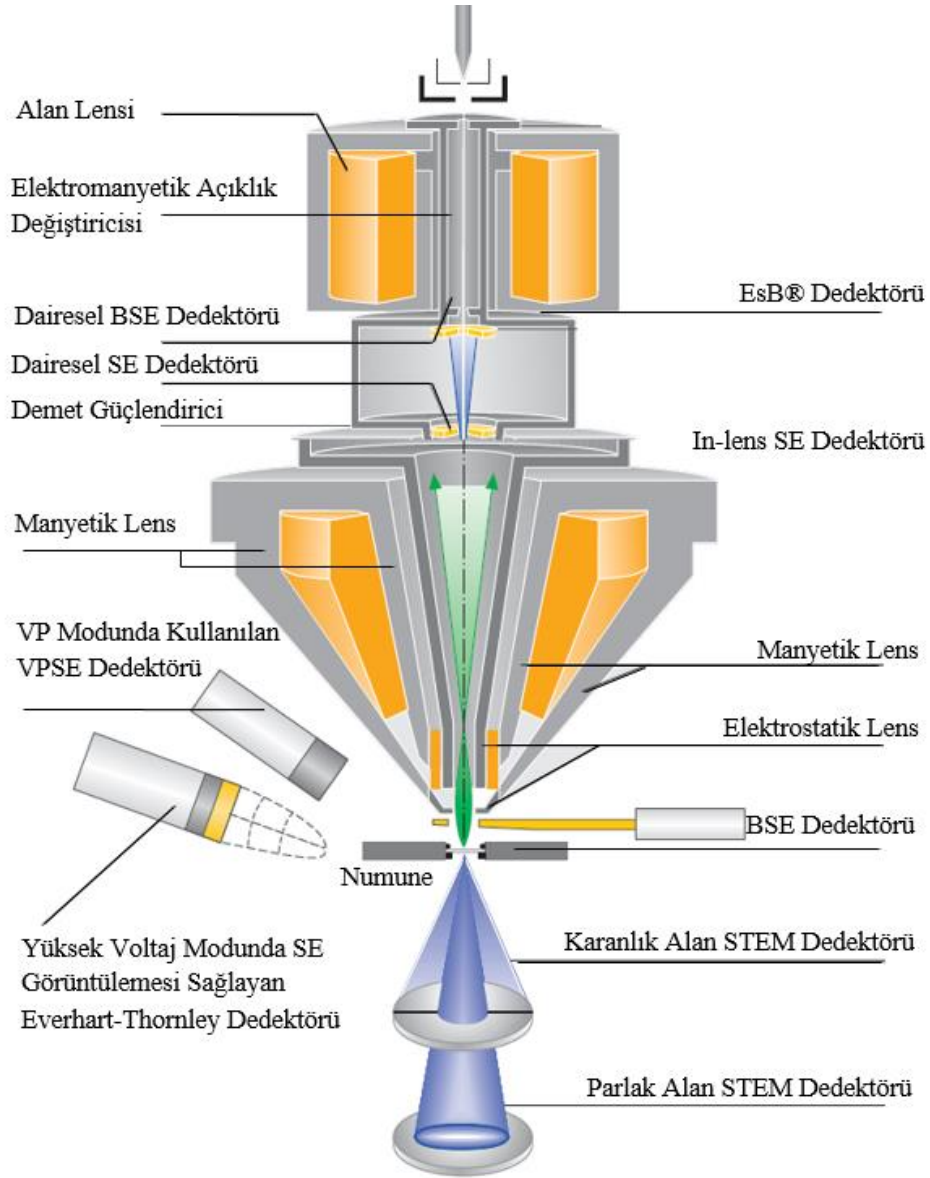
Şekil 3.3. SEM'de elektron-numune etkileşimi (Hoffmann vd., 2015)

Numune üzerine gönderilen elektron demeti ile numune yüzeyi arasındaki başka bir etkileşimde ise numuneye özgü x-ışınları ortaya çıkar. Numuneye gelen elektron demeti örgüdeki atomların iç yörüngelerinden elektron kopartarak atomları uyarır. Uyarılmış atom denge durumuna dönmek için, üst yörüngede bulunan elektronuyla boş kalan elektronun yerini doldurur. Bu geçiş olayı sırasında ortalama ve karakteristik x-ışını yayınlanır. Yayınlanan karakteristik x-ışını sayesinde incelenen malzemenin hangi

elementleri içerdığının nicel ve nitel analizi yapılabilir. Malzemenin içerdığı elementlerin nicel analizi enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) olarak adlandırılır.

Auger elektronları ise numune ve gelen elektron demeti arasındaki başka bir etkileşim türünde ortaya çıkar. Gelen elektron demeti numuneye çarparak numune atomundan bir elektron kopardığında yerine daha yüksek enerjiye sahip başka bir elektron da geçebilir. Bu durumda elektronun sahip olduğu fazla enerji, bazen foton şeklinde yayılırken bazen bir başka elektronun numuneden kopmasına sebep olabilir. Bu şekilde kopan elektronlara Auger elektronları denir (Hoffmann vd., 2015).

İlk ticari SEM cihazı 1965 yılında Cambridge Instrument Company tarafından üretilmiştir. Daha sonraki teknolojik gelişmelerle birlikte SEM cihazı birçok değişime uğrayarak alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) halini almıştır. SEM’de elektronlar yüksek voltaj altında hızlandırılarak numune yüzeyine gönderilirken, FESEM’de elektronlar alan emisyon kaynağı tarafından serbest bırakılarak elektrik alan içerisinde hızlandırılırlar. Şekil 3.4’te FESEM’in iç yapısı şematik olarak gösterilmiştir FESEM’de numune, gönderilen elektronlar tarafından programlandırılmış model çerçevesinde taranır. Numuneyi dar bir spektrumda taramak için manyetik lensler kullanılır. Manyetik lensler yardımıyla yüksek vakum kolonunda bulunan birincil elektronlar sapmaya uğrar. Böylece numune yüzeyindeki tüm noktalardan ikincil elektronlar yayılır. Bir dedektör vasıtasıyla ikincil elektronlar yakalanarak bir sinyal oluşturulur. Oluşan sinyal, sinyal güçlendiricilerle güçlendirilerek cihaza bağlı bilgisayar monitöründe görüntü elde edilir.



Şekil 3.4. Zeiss Ultra Plus FESEM cihazının iç yapısı (Carl Zeiss Microscopy, 2004)

SEM ve FESEM analizlerinde görüntünün optik büyütmesi ve malzemenin iletkenlik durumuna göre numunelerin karbon, altın veya altın-platin kaplanması gerekebilir. Metallerde iletkenlik yüksek olduğundan herhangi bir kaplama işlemine gerek duyulmaz. İletkenliği düşük ya da yalıtkan numunelerin kaplanması, numune yüzeyinde meydana gelen elektriksel yüklenme ve bunun neden olduğu şarjlanmanın önüne geçer. Sonuç olarak çözünürlüğü yüksek görüntüler elde edilir.



Görsel 3.1. Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Carl Zeiss Microscopy, 2004)

Bu tez çalışmasında numunelerin FESEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'nde bulunan Görsel 3.1'de verilen Zeiss Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile SE2 ve Inlens dedektörleri kullanılarak farklı büyütmelerde alınmıştır. FESEM analizleri sırasında olası şarjlanmalarını engellemek amacıyla gerekli görülen numunelerin Au kaplanması için EMS marka kaplama aleti kullanılmıştır.

3.4. Optik Absorpsiyon

Optik absorpsiyon yöntemi, yarıiletkenlerin sahip olduğu bant yapılarını ve optik bant aralıklarını belirlemek için tercih edilen en basit yöntemlerden biridir. Bir yarıiletken malzeme üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde, yarıiletken atomlarının elektrik yükleri ile bu elektromanyetik dalga arasında etkileşimler meydana gelir. Absorpsiyon, bu etkileşimler sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanır. Söz konusu kayıp enerji, malzemedeki bir elektronun alt enerji seviyesinden uyarılarak daha üst enerji seviyesine geçmesi için harcanır. Malzemeye gönderilen ve elektronları uyaracak kadar yeterli enerjiye sahip olmayan fotonlar malzeme tarafından soğrulmadan geçebilir. Bu durumda malzeme geçirgen özellik sergiler (Askeland, 1998).

Enerjisi belli olan bir foton bir yarıiletkenine gönderilirse absorpsiyon spektrumunda meydana gelen geçişlerle yarıiletkenin bant yapısı ve optik bant aralığı ile ilgili bilgilere ulaşılır. İzinli bantlarda elektrik yüklerinin uyarılması, eksitonların meydana gelmesi,

elektronların valans bandından iletim bandına geçecek şekilde uyarılması ve kristaldeki titreşim durumları gibi olaylar yarıiletken malzemenin ışığı absorplamasına sebep olabilir (Pankove, 1975; Mott ve Davis, 1971).

Kalınlığı x olan ve soğurucu özelliğe sahip bir yarıiletken malzemenin elektromanyetik dalga ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşen absorpsiyon için;

$$I' = I_0' e^{-\alpha x} \quad (3.3)$$

bağıntısı verilir Bu denklem Lambert-Beer soğurma yasası olarak bilinir (Bube, 1970). Burada I_0' malzemeye gönderilen elektromanyetik dalganın şiddeti, I' malzemedan geçen elektromanyetik dalganın şiddeti ve α lineer absorpsiyon katsayısıdır. α , malzemeye gönderilen ışığın malzemede aldığı yol boyunca şiddetinde meydana gelen azalma oranını vermektedir.

3.4.1. Temel absorpsiyon olayı

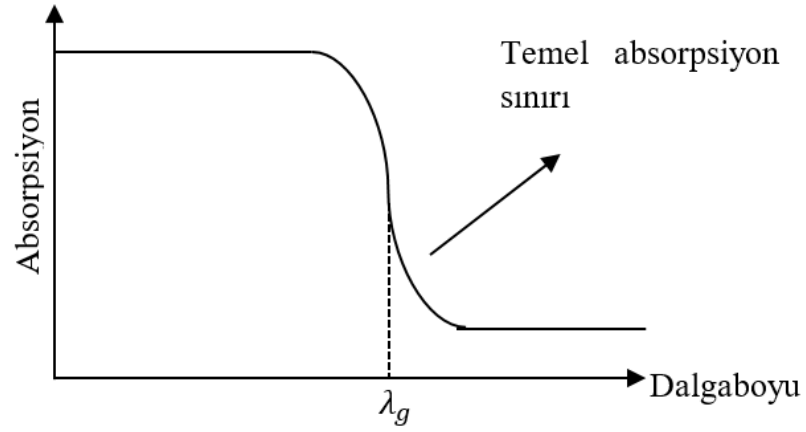
Yarıiletken malzemenin valans bandında bulunan bir elektronun malzemeye gönderilen bir fotonu absorplayarak iletim bandına geçmesine temel absorpsiyon adı verilir. Temel absorpsiyonun gerçekleşmesi için yarıiletkenine gönderilen fotonun enerjisi yarıiletkenin optik bant aralığı E_g 'nin değerine eşit ya da bu değerden büyük olmalıdır. Buna göre yarıiletkenine gönderilen fotonun enerjisi,

$$h\nu \geq E_g \quad (3.4)$$

olarak verilir. Burada h Planck sabiti, ν gelen fotonun frekansı ve E_g yarıiletkenin optik bant aralığını göstermektedir. Fotonun frekansı ν için:

$$\nu = \frac{c}{\lambda_g} \quad (3.5)$$

ifadesi yazılır. Burada c ışık hızı ve λ_g yarıiletken malzemeye gelen fotonun dalgaboyu dur. Yarıiletken malzemenin temel absorpsiyon spektrumunu gösteren Şekil 3.5'e göre λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarından başlayarak absorpsiyonda hızlı bir artış görülmektedir. Ayrıca yarıiletkenine gelen fotonun dalgaboyu, λ_g 'den küçük ise yarıiletken kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g 'den büyük dalgaboylarında ise geçirgen özellik gösterir. λ_g 'nin bulunduğu ve bu iki bölgeyi birbirinden ayıran sınıra absorpsiyon sınırı adı verilir.



Şekil 3.5. Yarıiletken malzemede temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletken malzemelere gelen elektromanyetik dalga ile valans bandındaki elektronların etkileşmesi ile valans bandından iletim bandına geçiş, temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin absorbans, geçirgenlik ve yansıma spektrumları Görsel 3.2’de verilen Shimadzu SolidSpec 3700 DUV UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı ile 200- 3300 nm dalgaboyu aralığında ve oda sıcaklığında polarize olmayan bir ışığın numune yüzeyine dik olarak gönderilmesiyle elde edilmiştir.



Görsel 3.2. Shimadzu SolidSpec 3700 DUV UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı

3.4.2. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken malzemenin iletim bandı minimumu ile valans bandı maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değeri ne sahipse bu yarıiletken direkt bant aralıklıdır. Direkt bant aralıklı yarıiletkende elektronun valans bandından iletim bandına geçişi ne ise direkt bant geçişi denir.

Şekil 3.6’da bir yarıiletkende direkt bant geçişi gösterilmiştir. Şekilde verildiği gibi bir yarıiletkenin ilk durum enerjisi E_i , son durum enerjisi ise E_s olmak üzere,

$$E_s = h\nu - E_g \quad (3.6)$$

şeklinde yazılır. Parabolik bantlarda elektronun ilk enerji seviyesindeki enerjisi için,

$$E_i = E_s - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3.7)$$

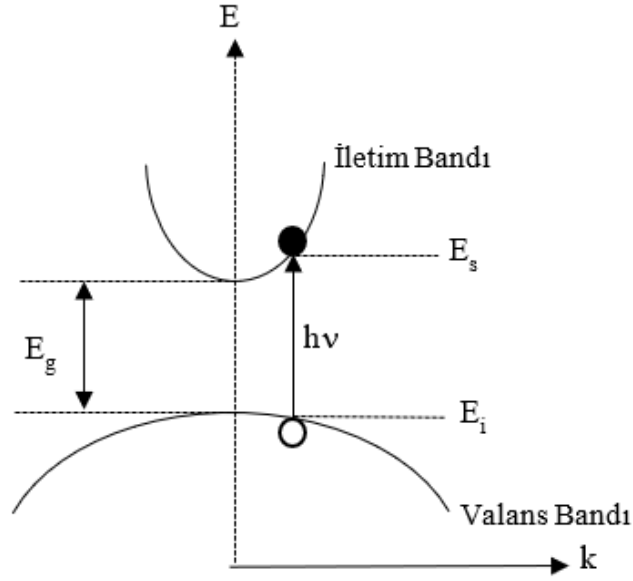
ve holün ilk enerji seviyesindeki enerjisi için,

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3.8)$$

denklemleri verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kü tlesini, m_h^* ise holün etkin kü tlesini göstermektedir. Denklem (3.7)’de E_s ve E_i değ erleri yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.9)$$

ifadesi elde edilir.



Şekil 3.6. Yarıiletkende direkt bant geçişi (Pankove, 1975)

Direkt bant geçişleri izinli ve izinsiz direkt geçişler olmak üzere ikiye ayrılır. İzinli direkt geçişlerde taşıyıcılar iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k değerinde olmak şartıyla tüm k değerlerinde geçiş yapabilir. İzinsiz direkt geçişlerde ise kuantum seçim kuralları gereği taşıyıcıların $k = 0$ 'da geçişleri izinsizken $k \neq 0$ 'da geçişleri izinlidir ve geçiş ihtimali k^2 ile artar. Direkt bant geçişlerinde absorpsiyon katsayısı α için,

$$\alpha h\nu = A^*(h\nu - E_g)^m \quad (3.10)$$

ifadesi verilir. Denklemden de görüldüğü gibi absorpsiyon katsayısı gelen fotonun enerjisine bağlıdır. m ile verilen terim izinli direkt geçişlerde $1/2$ değerini, izinsiz direkt geçişlerde ise $3/2$ değerini alır (Mott ve Davis, 1971). Burada A^* ile verilen terim,

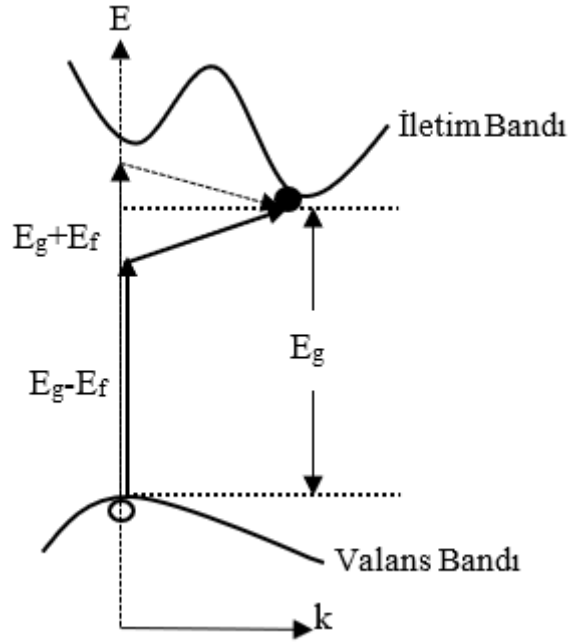
$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)^{3/2}}{n c h^2 m_e^*} \quad (3.11)$$

ifadesine karşılık gelen bir sabittir.

3.4.3. İndirekt bant geçişi

Bir yarıiletken malzemenin enerji-momentum uzayında iletim bandı minimumu ile valans bandı maksimumu aynı k değerine sahip değilse bu tür bantlara indirekt bant, bu

bantlar arasındaki geçişlere de indirekt bant geçişleri adı verilir. Şekil 3.7’de bir yarıiletkendeki indirekt bant geçişi şematik olarak verilmiştir. Taşıyıcıların valans bandından iletim bandına geçişlerinde hem enerjinin hem de momentumun korunması gerekmektedir. İndirekt bant geçişlerinde enerji korunurken momentumun korunumu için foton tek başına yeterli olmaz. Bu nedenle momentum korunumu için fononlara ihtiyaç vardır.



Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi (Pankove, 1975)

Fonon, örgü titreşimi kuantumudur (Pankove, 1975). Geniş bir fonon spektrumu bulunmasına rağmen yalnızca momentum değişimine olanak sağlayan fonolar kullanılır. Bir yarıiletkenlerdeki indirekt bant geçişlerinde momentum korunumunu sağlayan fononlar genellikle enine ve boyuna akustik fononlardır. Şekil 3.7’de de gösterildiği gibi fononlar karakteristik bir E_f enerjisine sahiptir. İlk enerji seviyesinden (E_i) son enerji seviyesine (E_s) olan geçişin tamamlanması için bir fononun absorpsiyonu ya da emisyonu gereklidir. Bu iki işlem sırasıyla,

$$h\nu_a = E_s - E_i - E_f \quad (3.12)$$

$$h\nu_e = E_s - E_i + E_f \quad (3.13)$$

olarak ifade edilir. İndirekt bantlarda $h\nu < E_g - E_f$ şeklindeki fonon absorpsiyonlu geçişlerde absorpsiyon katsayısı,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^m}{\exp\left[\frac{E_f}{kT}\right] - 1} \quad (3.14)$$

ile verilir. $h\nu > E_g - E_f$ şeklinde olan fonon emisyonlu geçişlerde ise absorpsiyon katsayısı,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^m}{1 - \exp\left[-\frac{E_f}{kT}\right]} \quad (3.15)$$

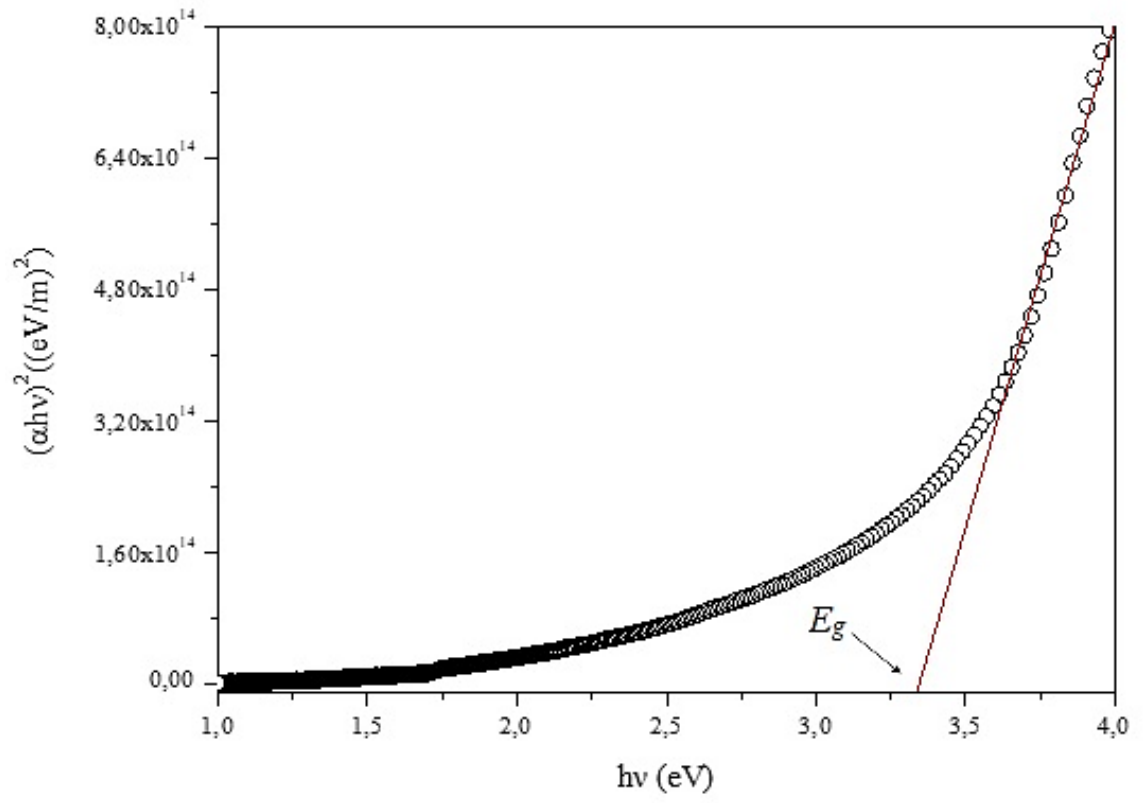
ile ifade edilir. Verilen denklemlerde m sabiti, izinli indirekt geçişler için 2 ve izinsiz indirekt geçişler için 3 değerlerini alır (Pankove, 1975).

3.4.4. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının optik yöntem ile belirlenmesi

Bir yarıiletkenin bant yapısını ve yasak enerji aralığını belirlemek için yaygın şekilde malzemenin absorpsiyon spektrumundan yararlanılır. Yarıiletkenin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik yöntem kullanıldığından yasak enerji aralığı ifadesi yerine optik bant aralığı ifadesi kullanılabilir ve absorpsiyon katsayısı ile E_g arasındaki,

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^m \quad (3.16)$$

ilişkisinden faydalanılır. Kalınlığı bilinen bir yarıiletkenin absorpsiyon spektrumunu kullanılarak α hesaplandıktan sonra $(\alpha h\nu)^{1/m}$ ile $h\nu$ 'nün değişimini gösteren grafik, Şekil 3.8'de verildiği gibi çizilir. Yarıiletken malzemeye bağlı olarak değişen m sabiti yerine izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2, izinli indirekt geçişler için 2 ve izinsiz indirekt geçişler için 3 değerlerinden uygun olanı yazılır. Çizilen grafikte değişimin lineer olduğu yere karşılık gelen doğrunun, $h\nu$ eksenini kestiği yani $\alpha = 0$ 'daki nokta o yarıiletkenine ait optik bant aralığı değerini verir.



Şekil 3.8. Bir yarıiletkenin absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişimi ile optik bant aralığının belirlenmesi

4. DOĞRU AKIM (DC) İLETKENLİK

Yarıiletken malzemeler çeşitli elektriksel özellikler ile birçok farklı kullanım alanına sahiptirler. Yarıiletkenlerin sahip olduğu elektriksel özelliklerinin bilinmesi bu malzemelerin çeşitli elektronik devrelerin kurulabilmesine ve yeni cihazların üretilmesine olanak sağlamaktadır.

Yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi ve üzerinden geçen doğru akıma karşı sergiledikleri davranışların incelenmesi için, metal elektrotlar kullanılarak oluşturulan metal-yarıiletken kontaklardan yararlanılır. Metal-yarıiletken kontaklar oluşturulurken elektrot olarak kullanılan gümüş (Ag), bakır (Cu), altın (Au) gibi malzemelerin iş fonksiyonu, ϕ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu, ϕ_s 'ten farklıdır. İş fonksiyonu, vakum seviyesindeki serbest elektronun enerjisine eşit olan Fermi enerji seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır (Shur, 1996).

4.1. Metal-Yarıiletken Kontaklar

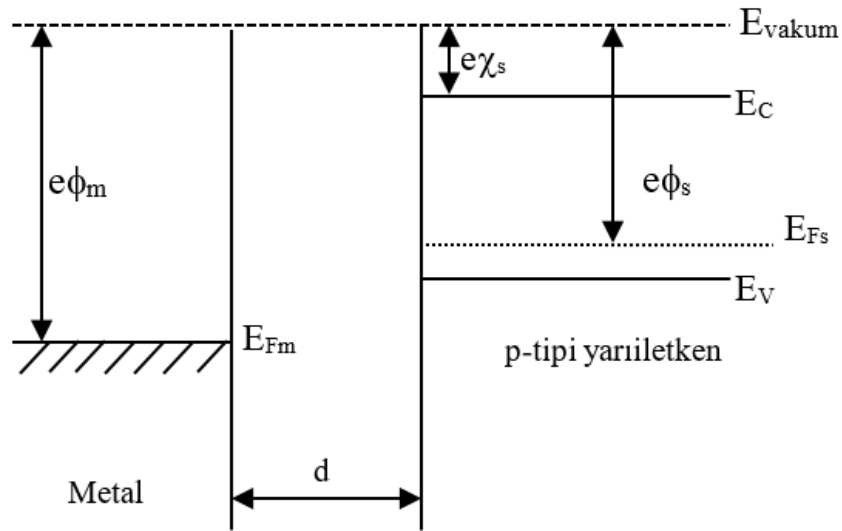
Metal-yarıiletken kontaklarla ilgili ilk sistematik çalışma 1874 yılında Braun tarafından gerçekleştirilmiştir. Tarihteki ilk pratik yarıiletken aygıt olan bu metal-yarıiletken kontak, nokta doğrultucu formunda ve metalin yarıiletken yüzeyine temas ettirilmesi ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmada aygıtın toplam direncinin yüzey durumlarına ve uygulanan voltajın polaritesine bağlı olduğu saptanmıştır (Sze, 1985; Shur, 1996). Bu nokta doğrultucu aygıt 1904 yılında birçok pratik uygulamanın bulunmasına olanak sağlamıştır. 1938 yılında Schottky, doğrultucu davranışın yarıiletkende bulunan sabit uzay yükleri nedeniyle oluşan potansiyel engelden kaynaklandığını ortaya koymuştur. Bu model Schottky engel diyotu olarak bilinmektedir. Doğrultucu kontaklarda iletme katkıda bulunan elektronlar ya da holler bir yönden diğer yöne kolayca iletilirken ters yönde iletilmez ya da çok az iletilir. Metal-yarıiletken kontakların doğrultucu olmadığı durumda, uygulanan voltajın polaritesi ne olursa olsun kontak ihmal edilebilir bir dirence sahiptir. Bu tür kontaklara ise omik kontak adı verilmektedir. Omik kontakta serbest taşıyıcılar her yönde iletimi sağlayabilir. Bir elektronik sistemde, tüm yarıiletken aygıtlar ve entegre devreler diğer aygıtlara bağlantı kurmak için omik kontağa ihtiyaç duyar.

Metal-yarıiletken omik veya doğrultucu olmasını, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonları belirler. Metalin iş fonksiyonu ϕ_m ve yarıiletkenin iş fonksiyonu ϕ_s olmak üzere metal/ p-tipi yarıiletken kontaklarda $\phi_s > \phi_m$ ise doğrultucu kontak, $\phi_s < \phi_m$ ise omik

kontak oluşur. Metal/ n-tipi kontaklarda ise $\phi_s > \phi_m$ durumunda omik kontak $\phi_s < \phi_m$ durumunda doğrultucu kontak oluşur.

4.2. Omik Kontak

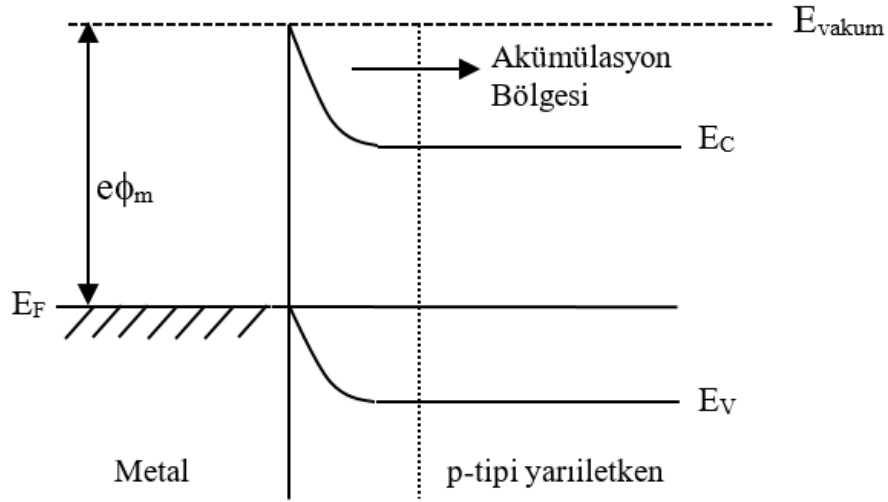
Bir yarıiletken malzeme bir metal ile kontak oluşturduğunda kontak direnci uygulanan voltajın polaritesinden bağımsız ve önemsenmeyecek kadar küçükse bu tip kontaklara omik kontak denir. Oluşturulan kontakın türü hem yarıiletkenin taşıyıcı tipine hem de iş fonksiyonuna bağlıdır. Şekil 4.1’de aralarında d mesafesi olan izole bir metal ve izole bir p-tipi yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle oluşan yapıya ait enerji-bant diyagramı verilmektedir. Verilen şekilde metalin iş fonksiyonu (ϕ_m) yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_s) büyüktür. Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi metale göre göre $e(\phi_m - \phi_s)$ kadar yukarıdadır. $e\chi_s$ yarıiletkenin iletim bandı kenarından vakum seviyesine bir elektron uyararak için gerekli minimum enerjidir ve elektron afinitesi olarak adlandırılır. Başlangıçta iki malzeme arasında d mesafesi yeteri kadar küçük olmadığından sistem dengede değildir. Bu nedenle elektronlar bir malzemedan diğerine geçemez ve Fermi enerji seviyeleri eşitlenemez.



Şekil 4.1. $\phi_m > \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluşmadan önce bant yapısı (Bar-Lev, 1984)

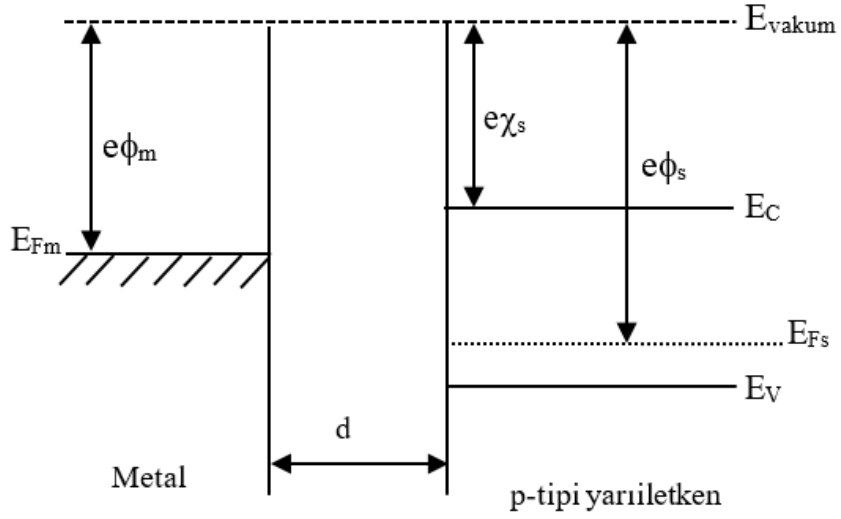
Şekil 4.2’de metal ve yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri eşitlendiğinde yani metal-yarıiletken kontak sonrası denge durumu sağlandığında oluşan enerji-bant diyagramı görülmektedir. İki malzemenin Fermi enerji seviyeleri eşitlendiğinde herhangi

bir potansiyel engel oluşmaz ve yarıiletkenin bant kenarlarında bir bükülme meydana gelir. Yarıiletkenden metale doğru elektron akışı gözlenir ve bu durum omik kontak tanımını destekler (Bar-Lev, 1984). Yarıiletkendeki elektronların metale geçmesinden dolayı kontak arayüzeyi yakınlarında hol yoğunluğu yarıiletkenin kendi hacminde olan hol yoğunluğundan fazla hale gelir. Bu bölge çoğunluk taşıyıcıları fazlalığından dolayı taşıyıcı deposu gibi davranır ve akümülyasyon bölgesi adlandırılır. Akümülyasyon bölgesinden istenen bir taşıyıcı kolayca metale aktarılabilir. Metalin kontak arayüzeyi yakınında yarıiletkenden gelen elektronlar nedeniyle da benzer biçimde negatif yük fazlalığı ortaya çıkar.



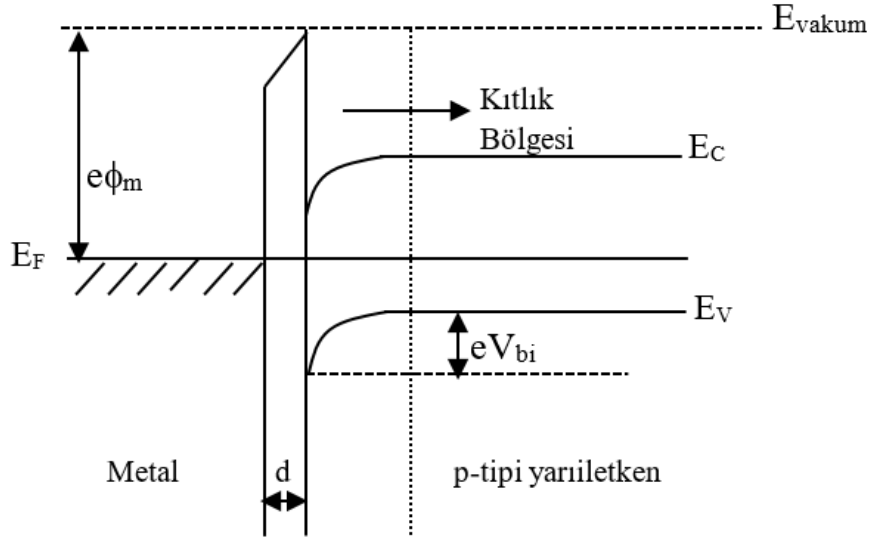
Şekil 4.2. $\phi_m > \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluştuktan sonra bant yapısı (Bar-Lev, 1984)

Bir metal-p-tipi bir yarıiletken ile $\phi_m < \phi_s$ şartları altında kontak yapmak üzere aralarında d mesafesi olacak şekilde bir araya getirilirse oluşacak enerji-bant diyagramı Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Metalin Fermi enerji seviyesi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesine göre $e(\phi_s - \phi_m)$ kadar yukarıdadır. İki malzeme arasındaki d uzaklığı elektronların tünelleme yaparak geçişine izin vermez.



Şekil 4.3. $\phi_m < \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluşmadan önce bant yapısı (Bar-Lev, 1984)

İki malzeme arasındaki d mesafesi elektronların geçişine izin verecek kadar azaltılırsa, metalden yarıiletken elektron geçişi başlar. Bu geçiş iki malzemenin Fermi enerji seviyeleri eşitleninceye kadar devam eder ve yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi yukarı doğru çıkar. Bu sırada yarıiletkendeki $(\phi_s - \phi_m)$ kadar bir potansiyel farktan dolayı ortaya çıkan elektrik alan iletim ve valans bant kenarlarının aşağı bükülmesine neden olur. Şekil 4.4'te metal ve yarıiletkenin termal denge durumunda meydana gelen bant yapısı gösterilmiştir. Fermi seviyeleri eşitlenerek termal denge sağlandığında bantların bükülmelerine karşılık gelen enerji değeri eV_{bi} 'dir. V_{bi} built-in potansiyeli ya da kontak potansiyeli olarak adlandırılır ve potansiyel farktan dolayı oluşan elektrik alan metalden yarıiletken daha fazla elektron geçişini engeller. Termal denge sağlandığında yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında metalden gelen elektronlardan dolayı negatif yük fazlalığı oluşur. Bu bölgede yarıiletkenin serbest taşıyıcısı hollerin yoğunluğu iç kısımlardaki hol yoğunluğuna göre daha azdır. Bu nedenle bu bölgeye kıtlık bölgesi adı verilir. Benzer şekilde metal malzemenin ara yüzeyi yakınında kendisinden ayrılan elektronlardan dolayı pozitif yükler meydana gelir (Bar-Lev, 1984).



Şekil 4.4. $\phi_m < \phi_s$ durumunda metal- yarıiletken kontak oluştuktan sonra bant yapısı (Bar-Lev, 1984)

4.3. Omik akım ve Space- Charge- Limited Akımı

Metal-yarıiletken-metal yapılarda farklı iletim mekanizmaları gözlenir. Bu tez çalışmasında elde edilen kontakta temel iletim olaylarından omik akım ve Space- Charge- Limited (SCL) akımı gözleendiğinden bu akım mekanizmalarından bahsedilmiştir. Bir yarıiletken malzemede belli sıcaklık ve voltaj bölgelerinde her iki iletim olayı da baskın olabilir. Bu iki iletim olayı birbirinden tam olarak bağımsız değildir (Sze ve Kwok, 2007; Hogarth ve Zor, 1986).

Metal-yarıiletken-metal yapılarda akım-voltaj karakteristikleri $I \propto V^m$ ile ortaya konur. Burada I akım, V voltaj ve $m \log I \propto \log V$ grafiğinin eğimini ifade eder. Grafiğin eğimi m iletimin gerçekleşme yolu hakkında bilgi verir. Eğer $m = 1$ bulunursa iletim omik, $m \approx 2$ olursa iletim olayı SCL olarak gerçekleşir (Luff ve White, 1970).

Omik kontak özelliğine sahip metal-yarıiletken-metal kontaklarda SCL akımı gözlenmektedir ve bu akım yarıiletkene enjekte edilen çoğunluk taşıyıcılardan dolayı ortaya çıkar. Metal- yarıiletken- metal kontağa dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında, akümülyasyon bölgesinden yarıiletkene elektron enjekte edilir. Yeteri kadar büyük elektrik alan varsa elektronlar uzay yüklerinin sayısı ile sınırlandırılan bir akım formunda yarıiletkene enjekte edilir. Bu akıma SCL akımı adı verilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979). Tuzak etkilerinin bulunmadığı bir malzemeye oluşturulan kontağa yeteri kadar büyük bir elektrik alan uygulandığı zaman, SCL akımı büyük olur. Fakat

pratikte büyük SCL akımı nadiren karşımıza çıkar. Bu nedenle söz konusu tuzakların SCL iletim mekanizması üzerindeki etkilerini incelemek gerekir.

Tuzak bulunmayan bir metal- yarıiletken- metal kontakta yarıiletken malzemeye enjekte edilen taşıyıcıların tamamı serbest kalarak malzemedeki uzay yüklerine katkıda bulunur. Bu durumda SCL akım yoğunluğu,

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_h \epsilon_r \epsilon_0}{d^3} V^2 \quad (4.1)$$

denklemleri ile verilen “Mott-Gurney Square” yasasıyla ifade edilir (Mott ve Gurney, 1940). Burada μ_h hol mobilitesi, ϵ_r yarıiletken malzemenin bağıl dielektrik sabiti, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti ve d iki metal kontak arasındaki mesafeyi belirtir. Kontaklara uygulanan voltaj arttırılırsa Ohm Yasası’na göre malzemeye enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğu da artar ve serbest taşıyıcı yoğunluğuna yaklaşır. p-tipi bir yarıiletkenle oluşturulan metal- yarıiletken- metal kontaklara uygulanan voltajın arttırılmasıyla malzemeye enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğu serbest taşıyıcı yoğunluğu p_0 ’a eşit olduğu anda omik iletim yerini SCL iletime bırakır. Bu durumda Ohm Yasası’ndan sapmalar meydana gelir. Geçişin gerçekleştiği noktada akım yoğunlukları birbirine eşit olacağından tuzaksız yapılarda omik iletimden SCL iletime geçiş voltajı V_{tr} ,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{e p_0 d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.2)$$

denklemleri ile ifade edilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979).

Bir yarıiletken malzemenin üretildikten sonra saf halde kalma olasılığı düşük olduğundan yapısında kusurlar ve safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıkların sebep olduğu enerji seviyeleri yasak enerji aralığı içinde tuzak meydana getirirler. Eğer meydana gelen tuzaklar Fermi enerji seviyesinin üzerinde ise sığ tuzak (shallow trap), Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzak (deep trap) şeklinde adlandırılır. Denklem (4.1)’de verilen ifade tuzakların olmadığı ya da tamamen dolu olduğu durumlarda geçerlidir. Bağlanma enerjisi küçük olan bir akseptör grubu bu tuzakların kaynağı olabilir. Burada derin tuzakların olmadığı varsayılmıştır. Bu durumda Fermi-Dirac istatistiği yardımıyla serbest yük yoğunluğunun tuzaklanan yük yoğunluğuna oranı θ_0 sabiti,

$$\theta_0 = \frac{p_0}{p_0 + p_t} \quad (4.3)$$

ve,

$$\theta_0 = \frac{N_v}{N_t} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (4.4)$$

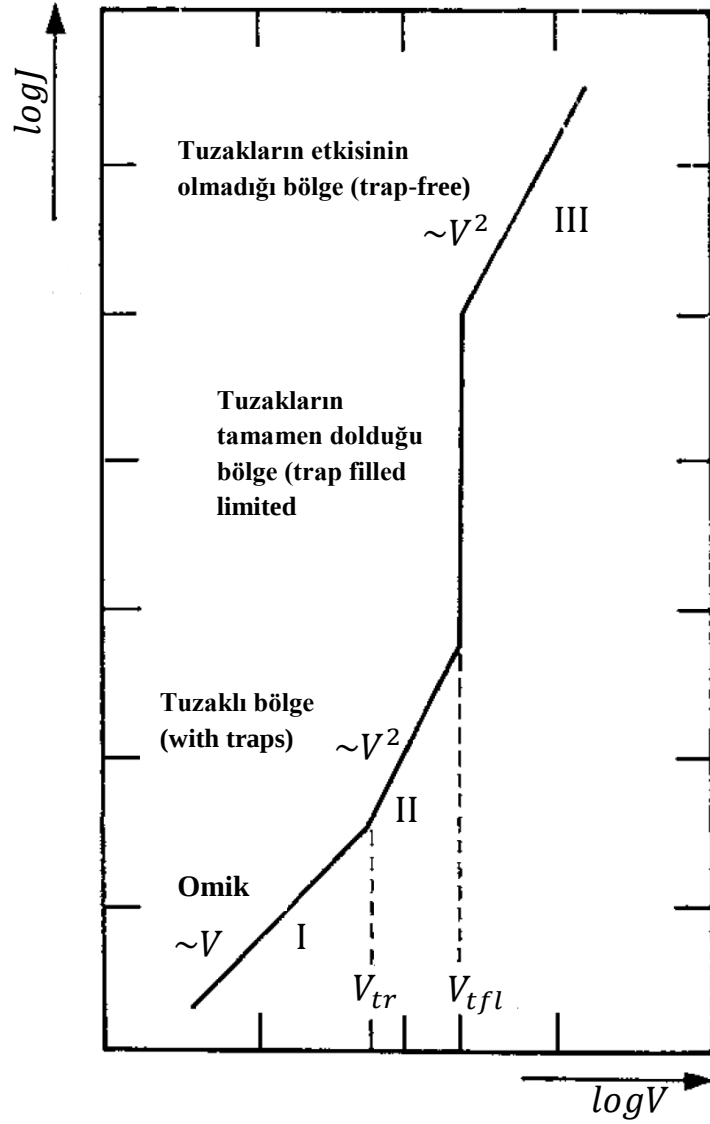
şeklinde verilir (Rose, 1955). Verilen denklemlerde p_0 serbest taşıyıcı yoğunluğu, p_t tuzaklanmış taşıyıcı yoğunluğu, E_t yarıiletkenin valans bandı üzerindeki tuzak enerji seviyesini, N_v valans bandındaki etkin durum yoğunluğu ve N_t tuzak yoğunluğudur. Yapıda tuzak olmadığı zaman $p_t = 0$ ve $\theta_0 = 1$ olur. Buna karşılık yapıda tuzakların bulunması $\theta_0 \ll 1$ durumunu ortaya çıkartır. Dolayısıyla sıg tuzakların varlığı SCL akımını etkiler ve p-tipi yarıiletken için akım yoğunluğu,

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu_n \epsilon_r \epsilon_0 \theta_0}{d^3} V^2 \quad (4.5)$$

denklemine dönüşür. Omik akımdan SCL akımına geçiş voltajı ise,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{e p_0 d^2}{\epsilon_r \epsilon_0 \theta_0} \quad (4.6)$$

denklemleriyle ifade edilir. Geçiş voltajı değeri sıcaklığa da bağlıdır (Lampert ve Mark 1970; Kao ve Hwang, 1979).



Şekil 4.5. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği (Zor ve Hogarth, 1987)

Sığ tuzakların varlığında gözlenen akım- voltaj karakteristiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Yapıya düşük voltaj uygulandığındaki durumu gösteren I. bölgede malzemeye enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğu malzemedeki serbest taşıyıcı yoğunluğuna göre ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle bu bölge sınırları içinde akım Ohm Yasası'na uyar ve bu bölgeye omik bölge adı verilir. II. bölgede uygulanan voltaj biraz daha yüksektir. Bu durumda malzemeye enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğu I. bölgedekine göre daha fazla ve baskındır. Bu bölgede yapıda oluşan tuzaklar serbest taşıyıcıları yakalamaya ve buna bağlı olarak tuzaklar dolmaya başlar. V_{TFL} voltaj değerine

ulaşıldığında bütün tuzaklar dolmuş olur ve akım yoğunluğunda ani bir artış gözlenir. Bu keskin ve hızlı artıştan sonra III. bölgede akım tuzaklanan taşıyıcıların serbest kalmasından dolayı Trap-Free Square Law'a uyar ve V^2 ile doğru orantılı olarak değişir. Tuzaklar tamamen dolduğunda SCL bölgesinden TFL bölgesine geçiş karşılık gelen (trap-filled-limited) voltaj V_{TFL} ,

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.7)$$

denklemleriyle verilir (Lampert ve Mark, 1970; Kao ve Hwang, 1979; Rose, 1955).

Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için numuneler metal-yarıiletken kontak haline getirilmiştir. Oluşturulan düzlemsel (planar) yapıda elektrot malzeme olarak Au kullanılmıştır. Metal- yarıiletken kontak oluşturulurken filmlerin belirlenen bölgelerinin Au kaplanmaması için, bu bölgeler uygun şekilde alüminyum folyo ile kapatılarak maskelenmiştir. Numunelerin açıkta kalan yüzeyleri üzerine Au buharlaştırma işlemi Görsel 4.1'de verilen Leybold-Heraeus 300 Univex System cihazı kullanılarak kimyasal buhar depolama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot buharlaştırılarak metal- yarıiletken kontak haline getirilen numunelerin elektriksel ölçümleri için Hewlett Packard marka 4140B pA Meter/DC Voltage Source cihazı ve Agilent-34401 dijital multimetre kullanılmıştır. Elde edilen veriler manuel olarak kaydedilmiştir.



Görsel 4.1. Leybold-Heraeus 300 Univex System Au buharlaştırma cihazı

5. YARIİLETKENLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

5.1. Giriş

Günümüzde malzemelerin, nanoboyutta ve nano kalınlıkta elde edilmesi elektriksel, optik, optoelektronik, dielektrik vb. uygulamalarda yeni ve benzersiz davranışlarının incelenmesini mümkün kılmıştır. Bu nedenle yarıiletken ince film ve kaplamalar adında yeni bir malzeme bilim dalı ortaya çıkmıştır. Yarıiletken ince filmler kalınlığı nanometre ya da 1µm mertebesinde olan ince tabakalar olarak tanımlanabilir. Tüm malzemelerde olduğu gibi yarıiletken ince filmler de malzemenin doğasına ve elde edilme yöntemine bağlı olarak amorf veya polikristal yapıda olabilir. Yarıiletken filmler tabaka ve üzerine filmin kaplandığı alttaş olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bu malzemeler ince film güneş pilleri, elektrokromik piller gibi uygulamalarda kullanılmak üzere farklı tabanlar üzerine elde edilebilir (Jilani vd., 2017).

Teknolojik gelişmelere önemli ölçüde katkısı olan yarıiletken filmlerin üretilmesinde fiziksel ve kimyasal depolama yöntemleri olmak üzere iki temel yöntemden yararlanılır. Her tekniğin kendine ait öne çıkan avantajları bulunmaktadır. Ekonomik, büyük yüzey büyütme için uygun, homojen, alt tabana iyi tutunan, tek fazlı, film içerisinde kristalcik boyutunun eşit dağılımını sağlayan teknikler araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Çizelge 5.1’de yarıiletken filmleri elde etmek için kullanılan yöntemler verilmektedir.

Yarıiletken filmlerin elde edilebilmesine olanak sağlayan fiziksel yöntemler, buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri olmak üzere iki ana başlıktan oluşur. İnce tabaka filmlerin elde edilmesinde buharlaştırma yöntemleri yaygın şekilde kullanılır. Bu yöntemlerin genel çalışma mekanizması, malzemenin katı fazdan gaz fazına dönüştürüldükten sonra özel alt tabanlar üzerine yeniden katı fazda depolanmasıdır. Sıçratma yöntemleri ise metal ve oksit filmlerin kristal yapılarını ve yüzey pürüzlülüğünü kontrol edebilmek için kullanılan yöntemlerdir.

Fiziksel yöntemler, elde edilen yarıiletken filmlerin kaliteli ve işlevsel olmasına rağmen pahalı ve büyük miktarda malzeme kaynağı gerektirir. Bu nedenle hem kaliteli hem de maliyeti daha düşük yarıiletken filmleri elde etmek amacıyla daha çok kimyasal depolama yöntemleri tercih edilir. Kimyasal yöntemler, hazırlanan çözeltinin kimyası, pH değeri ve viskozitesi gibi özelliklerine bağlıdır. Günümüzde en çok kullanılan kimyasal yöntemler; sol-jel, KBD, elektrodpozisyon, kimyasal buhar depolama ve ultrasonik püskürtme yöntemleridir (Jilani vd., 2017). Bu tez çalışmasında Co_3O_4

yarıiletken filmleri KBD ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle elde edilmiştir. Ayrıca In_2O_3 yarıiletken filmleri de ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında üretilmiştir.

Çizelge 5.1. Yarıiletken filmlerin elde edilme yöntemleri

Fiziksel Depolama Yöntemleri	Kimyasal Depolama Yöntemleri
1) Buharlaştırma yöntemleri ➤ Vakum termal buharlaştırma ➤ Elektron ışın buharlaştırma ➤ Lazer ışın buharlaştırma ➤ Ark buharlaştırma ➤ Moleküler ışın epitaksi ➤ İyon kaplama buharlaştırma	1) Sol-jel yöntemi
	2) Kimyasal banyo depolama yöntemi
	3) Ultrasonik püskürtme yöntemi
	4) Kaplama (ekleme)
2) Sıçratma (sputtering) yöntemleri ➤ Direkt akım sıçratma (DC sıçratma) ➤ Radyo frekanslı sıçratma (RF sıçratma)	5) Kimyasal buhar depolama ➤ Düşük basınç (LPCVD) ➤ Geliştirilmiş plazma (PECVD) ➤ Atomik tabaka depolama (ALD)

5.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi

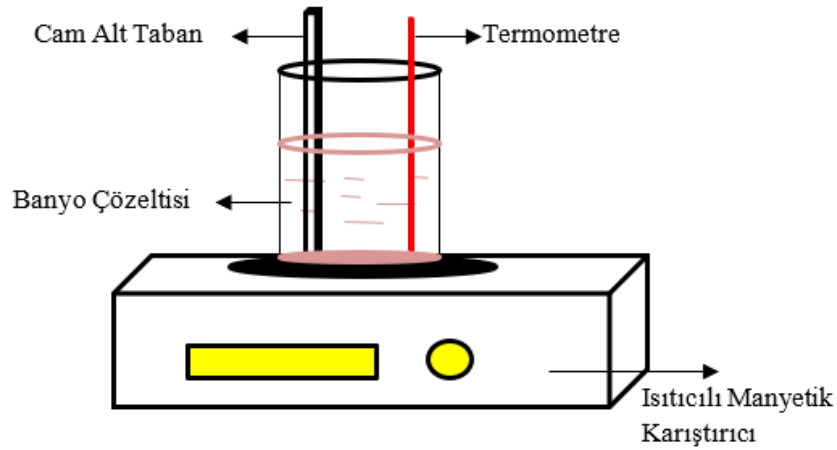
KBD yöntemi alt taban üzerine yarıiletken film oluşturmada kullanılan yöntemlerdendir. Yarıiletken ince filmlerin KBD yöntemiyle elde edilmesinin altında yatan temel ilkelerle ilgili ilk çalışmalar 1982 yılında yayımlanan bir makale ile ortaya konmuştur (Nair vd., 1998). Bu tarihte yapılan çalışma birçok araştırmacıya yöntemle ilgili ilham kaynağı olmuştur. Çözelti büyütme tekniği olarak da bilinen bu yöntem, metal oksit filmlerin yanı sıra kalkojenit filmlerin üretilmesinde de etkilidir.

KBD yöntemi, yarıiletken ince filmlerin, metal iyonları, hidroksit kaynağı, sülfat veya selenit iyonları içeren seyreltik çözeltilere temizlenerek daldırılmış alt tabanlar üzerine belirli bir zaman içerisinde ve kimyasal reaksiyonlar sonucu biriktirilmesi esasına dayanır. Çözeltide filmin oluşumunu sağlayan iyonların yavaşlatılması ile çözeltinin alt taban üzerine çökmesi işlemi gerçekleşir. Yani filmi oluşturacak iyonlar (metal, hidroksil ya da sülfür iyonları), trietanol amin, etilen-diamin-tetra asetik asit (EDTA) gibi

komplekslerle yavaşlatılabilirse uygun kimyasal denge sağlanarak çözeltinin çökmesi de kontrol edilebilir (Jilani vd., 2017). Çözeltideki kimyasal denge, çözeltinin hazırlanması süresince (+) ve (-) iyonlar arasında gerçekleşir.

KBD yöntemiyle yarıiletken filmlerin elde edilmesiyle ilgili çalışmalar depolama sürecini üç aşamaya ayırarak incelenmediğini ortaya koymuştur. Bu aşamalar, büyümenin henüz gözlenmediği giriş aşaması, filmin alt taban üzerine birikmeye başladığı lineer büyüme aşaması ve kimyasal öncüllerin biterek büyümenin gözlenmediği son aşama şeklinde sıralanır.

KBD yönteminin yarıiletken film elde etmek için kullanılan diğer yöntemlere kıyasla avantajları vardır. KBD yöntemi ucuz, kolay hazırlanabilir ve karmaşık cihazlar gerektirmez. Ayrıca bu yöntemle düşük sıcaklıklarda filmler alt tabanlar üzerine elde edilebilir. Film depolama parametreleri (çözelti konsantrasyonu, pH, sıcaklık, depolama süresi gibi) değiştirilerek yüzey pürüzlülüğü ve film kalınlığı kontrol edilebilir. KBD yöntemi stokiyometrik formda yarıiletken film elde etmeye elverişli bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemle nanokristal ince filmler de elde edilebilir.



Şekil 5.1. KBD yönteminin şematik gösterimi

Şekil 5.1’de KBD yönteminin basit şematik gösterimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, içerisinde elde edilmek istenen filme uygun çözeltinin bulunduğu behere bir cam taban daldırılır. Isıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen beher içindeki banyo çözeltisinin sıcaklığı, deney süresince bir termometre yardımıyla sabit tutulur.

Belirlenen depolama süresi ve depolama sıcaklığında yarıiletken film üretme işlemi gerçekleştirilir.

5.3. Ultrasonik Püskürtme Yöntemi

Ultrasonik püskürtme yöntemi; kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılır. Ultrasonik püskürtme yöntemi, kısa sürede ve tek adımda film elde edebilme açısından avantajlı ve etkili bir yöntemdir. Düzlemsel olmadığı halde istenilen stokiyometriye sahip homojen yarıiletken filmlerin üretilmesine elverişli bir yöntem olan püskürtme yöntemi, depolama işlemi sırasında değişken bant aralığına sahip numune üretimine de olanak sağlamaktadır (Mooney ve Radding, 1982). Ayrıca bu yöntem, karmaşık cihazlar gerektirmeyen ekonomik ve basit bir yöntemdir.

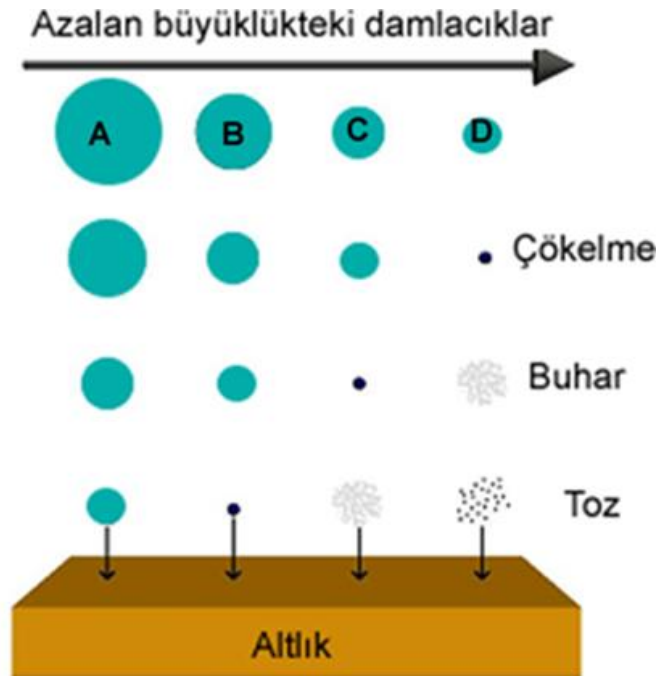
Ultrasonik püskürtme yöntemi, istenilen katkı elementleri kullanılarak katkılı yarıiletken filmler üretimine ve vakum gerektirmediği için endüstriyel uygulamalara olanak sağlar. Bunun yanı sıra film elde etme sürecinde taşıyıcı gaz basıncı, taban sıcaklığı ya da çözelti akış hızı gibi parametreler değiştirilerek elde edilecek filmin kalınlığı kontrol edilebilir (Patil vd., 1996).

Ultrasonik püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılması ve ısıtılmış taban üzerine taşıyıcı gaz (hava ya da azot gazı) yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesi şeklinde uygulanır (Mooney ve Radding, 1982). Taşıyıcı gaz olarak azot gazının tercih edilmesinin nedeni, filmlerin yapısında oluşabilecek kusurları azaltmak ve oksitlenmeyi engellemektir. Bu yöntemde, uygun maliyetli cam tabanların yanı sıra farklı alt tabanlar da kullanılabilir ve geniş alanlar üzerine filmler üretilir. Püskürtme yönteminde, üzerinde film oluşturmak üzere başta silisyumlu camlar olmak üzere çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metal tabanlar tercih edilir. Bunun yanı sıra payreks camlar, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılır (Kittel, 1986; Sze, 1985).

Ultrasonik püskürtme yönteminde, ultrasonik dalgalarla elde edilen çözelti damlacıkları taşıyıcı gaz vasıtasıyla istenen sıcaklığa gelmiş alt tabanlar üzerine püskürtülür. Püskürtme işleminde ideal taşınma durumu, püskürtülen çözelti damlacıklarının tam yüzeye yaklaştığında tamamen buharlaşmasıyla sağlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda tek boyutlu bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Üretim sırasında püskürtülen damlacıkların kütlesi ve boyutu arasındaki farklılıklar depolama işlemini ve tabana ulaşması durumunu değiştirebilir. Ultrasonik püskürtme

yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının boyutu çözeltiyi oluşturan sıvının karakteristiğine ve ultrasonik dalgaların frekansına bağlıdır. Bu yöntemle püskürtülen damlacıkların boyutu kontrol edilebildiğinden geniş yüzeyler üzerine homojen ve istenen kalınlıkta filmler elde edilebilir (Wang vd., 2006).

Ultrasonik püskürtme yönteminde film elde etme süreci 3 aşamada gerçekleşir. Bunlar elde edilecek filme ait olan çözeltinin atomize olması, atomize olan damlacıkların alt tabana iletimi ve damlacıkların filmin son hale gelmesi için bozunması sürecidir. Çözeltinin atomizasyonu, çözelti damlacıklarının belirlenen bir hızla alt taban yüzeyine ulaştırılması esasına dayanır. Alt taban yüzeyine ulaşmak üzere ortamda ilerleyen damlacıklar fiziksel veya kimyasal değişikliğe uğrar. Damlacıklar, hareketi esnasında havadaki sürtünme kuvveti, yerçekimi ve elektriksel kuvvetler gibi dış etkilere maruz kalır (Filipovic vd., 2013). Ayrıca püskürtülen damlacıkların ısı davranışları kütleleriyle ilişkili olup, damlacık boyutuna göre farklı depolama durumları gözlenebilir. Üretilen filmlerin fiziksel özellikleri püskürtme hızı, taban ve püskürtme başlığı arasındaki mesafe, püskürtülen damlacıkların boyutu ve taşıyıcı gaz basıncı gibi parametrelere bağlı olarak değişebilir.



Şekil 5.2. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli püskürtme yöntemleri (Filipovic vd., 2013)

Şekil 5.2’de ultrasonik püskürtme yönteminde gözlenebilecek çökeltme tipleri ve aşamaları gösterilmektedir. A aşamasında çözelti damlacıklarının boyutu büyüktür. Dolayısıyla damlacıkların alt tabana ulaşana kadar absorpladığı ısı buharlaşmasına yeterli olmaz ve damlacıklar buharlaşmadan tabana ulaşarak çökelti oluştururlar. Bu çökelti taban üzerinde buharlaşırken tabanın ısısında kayıp olmasına yol açar ve taban sıcaklığı değişir. Bu nedenle film oluşumunu sağlayan uygun ve gerekli reaksiyon gerçekleşmez ve film oluşumu gözlenmez. B aşamasında ise damlacık boyutu A aşamasına göre daha küçüktür. Damlacıkların bir kısmı alt tabana ulaşmaya kadar buharlaşır ve bir kısmı da taban üzerine çökelti oluşturur. Bu aşamada film üzerinde çatlaklar veya kavlamalar gözlenebilir. C aşamasında damlacık boyutu daha da küçüldüğünden, damlacıklar alt taban yüzeyine ulaşmadan içerisindeki suyun buharlaşmasıyla heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve tabana birikirler. Bu aşama, püskürtme yönteminin verimli şekilde gerçekleşebildiği en optimum durum olup en iyi filmin elde edilmesini sağlayan depolama sürecidir. D aşaması, tüm aşamalarda görülen damlacıkların en küçük boyutta olduğu durumdur. Damlacıklar, çok küçük boyutta olmasından dolayı alt tabana ulaşmadan tamamen buharlaşırlar. Buhar fazında olan damlacıklar ise homojen bir reaksiyon oluşturur ve tabana toz halinde birikir. Oluşan toz tanecikleri, çökeltme verimini etkilediğinden film kalitesini ve molekül iletimini azaltır (Siefert, 1984).

5.4. Co₃O₄ Filmlerin KBD Yöntemiyle Elde Edilmesi

Co₃O₄ filmler, mikroskop camları üzerine 65°C ve 95°C banyo sıcaklıklarında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde elde edilmiştir. Alt taban olarak kullanılan mikroskop camları 76×13×1 mm³ ebatlarında kesilmiştir. Kesilen cam tabanlar deterjanlı suda kaynatıldıktan sonra isopropil alkol ve asetonla temizlenerek her aşamada deiyonize suyla durulanmıştır. Daha sonra cam tabanlar basınçlı hava ile kurutulmuş ve depolama işlemi için hazır hale getirilmiştir. Co₃O₄ filmlerinin elde edilmesi için kobalt kaynağı olarak 0,1 M ve 50 ml, (Sigma- Aldrich) %98 saflıkta susuz kobalt klorür (CoCl₂) kullanılmıştır. CoCl₂ katısı deiyonize suda çözüldükten sonra üzerine 50 ml %25’lik sulu amonyak çözeltisi eklenerek 100 ml banyo çözeltisi hazırlanmıştır.

Hazırlanan banyo çözeltisi manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılmış ve çözeltinin bu aşamada pembe renkli olduğu gözlenmiştir. pH değeri 12 olarak belirlenen tüm banyo çözeltileri ağzı açık balon jodede yaklaşık 2 gün bekletilmiştir. Bekletme süresi sonunda banyo çözeltilerinin bordo renkli olduğu ve pH değerlerinin 10-11,6 arasında değişiklik

gösterdiği tespit edilmiştir. Cam tabanlar önceden ısıtılmış banyo çözeltisinin bulunduğu beher içine dikey şekilde daldırılmıştır. Co_3O_4 filmlerinin depolama işlemi Görsel 5.1’de verilen, 30-3000°C sıcaklık aralığına sahip Nabertherm marka fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Banyo çözeltisi, istenen sıcaklığa ayarlanan fırın içerisine yerleştirilmiştir. Deney süresince fırın sıcaklığı gösterge panelinden ve çözelti sıcaklığı kromel-alumel K-tipi (-200°C- +1300°C) termočift kullanılarak kontrol edilmiştir.

Deney süresi sona erdiğinde banyodan çıkarılan koyu kahve renkli filmler zayıf tutunan parçacıklardan kurtulmak için deiyonize su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Cam tabanın her iki yüzeyinde de film oluşumu gerçekleşmiştir. Belirlenen bir yüzeyindeki film sülfirik asitle temizlenerek yok edilmiştir. Filmlerin karakterizasyonu ve gerekli ölçümler için diğer yüzeye tutunan film kullanılmıştır. Üretilen Co_3O_4 filmlerinin depolama parametreleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

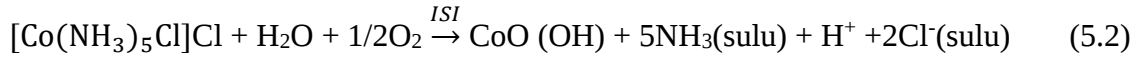
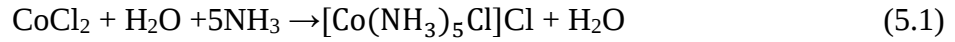


Görsel 5.1. KBD yönteminde kullanılan Nabertherm marka fırın

Çizelge 5.2. Co_3O_4 filmlerinin KBD yöntemiyle elde edilme parametreleri ve üretilen filmlerin kalınlıkları

Sıcaklık (°C)	Bekletilme sonrası pH değeri	Depolama Süresi (saat)	Film Kalınlığı (nm)
65	11,0	4	480
	10,0	6	420
	10,3	8	250
95	11,6	4	450
	11,2	6	400
	10,6	8	390

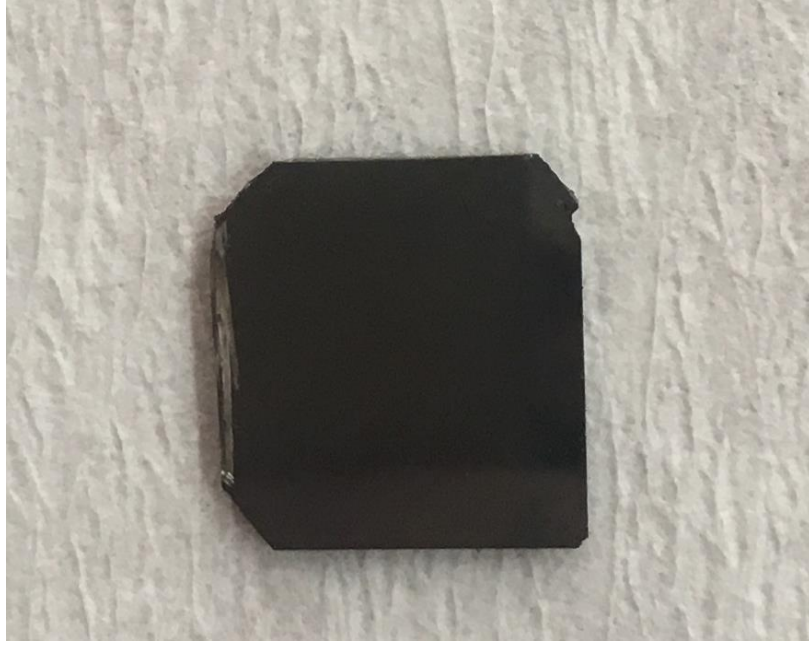
KBD yöntemiyle Co_3O_4 filmlerinin oluşumu aşağıda verilen reaksiyonlarla gerçekleşmiştir:



KBD ile depolama işlemi sona erdiğinde CoO(OH) ürünü ortaya çıkar. Dolayısıyla Co_3O_4 yarıiletken filmin oluşumu için ısıtma işlemi tabii tutulması gereklidir. Bu nedenle elde edilen tüm numuneler 300°C 'de 1 saat hava ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır. Hava ortamında ısıtma işlemi uygulanması metal oksit oluşumu için gerekli fazla oksijen moleküllerinin oluşumunu sağlamaktadır (Mansurov vd., tarihsiz; Pejova vd., 2001).



Tavlama sonrasında numuneler Görsel 5.2'de verildiği gibi koyu kahverengini korumuştur.



Görsel 5.2. KBD yöntemiyle cam taban üzerine elde edilen tavlannmış Co_3O_4 yarıiletken filmi

Co_3O_4 filmlerinin kalınlıkları için yapılan elipsometrik ölçümler 1400 nm -1600 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Numune yüzeyine gönderilen ışının gelme açısı 60° olarak belirlenmiştir. KBD yöntemiyle elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

5.4.1. KBD yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi

Üretilen filmlerin yapısal özellikleri ve kristal fazlarını belirlemek amacıyla x-ışını kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında ve tarama hızı 1 derece/dakika olacak şekilde alınmıştır.

Şekil 5.3 (a), (b) ve (c)’de 65°C banyo sıcaklığında sırasıyla 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavlannmamış (asgrown) numunelere ait XRD spektrumu verilmektedir. Şekil 5.3 (a)’daki spektrumda * ile gösterilen kırınım piklerin ortorombik (JCPDS no. 00-026-0480) ve rombohedral (JCPDS no. 01-073-0497) kobalt oksit hidroksit $[\text{CoO}(\text{OH})]$ fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu pikler sırasıyla (130), (040), (015) ve (240) olarak indislenmiş kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Yalnızca ■ ile gösterilen bir pik yüzey merkezli kübik Co_3O_4 (JCPDS kart no: 00-042-1467) fazına aittir. Bu durum 4 saat depolama süresinde elde edilen filmin baskın olarak tipik $\text{CoO}(\text{OH})$ kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Kandalkar vd. (2009) ve Wang

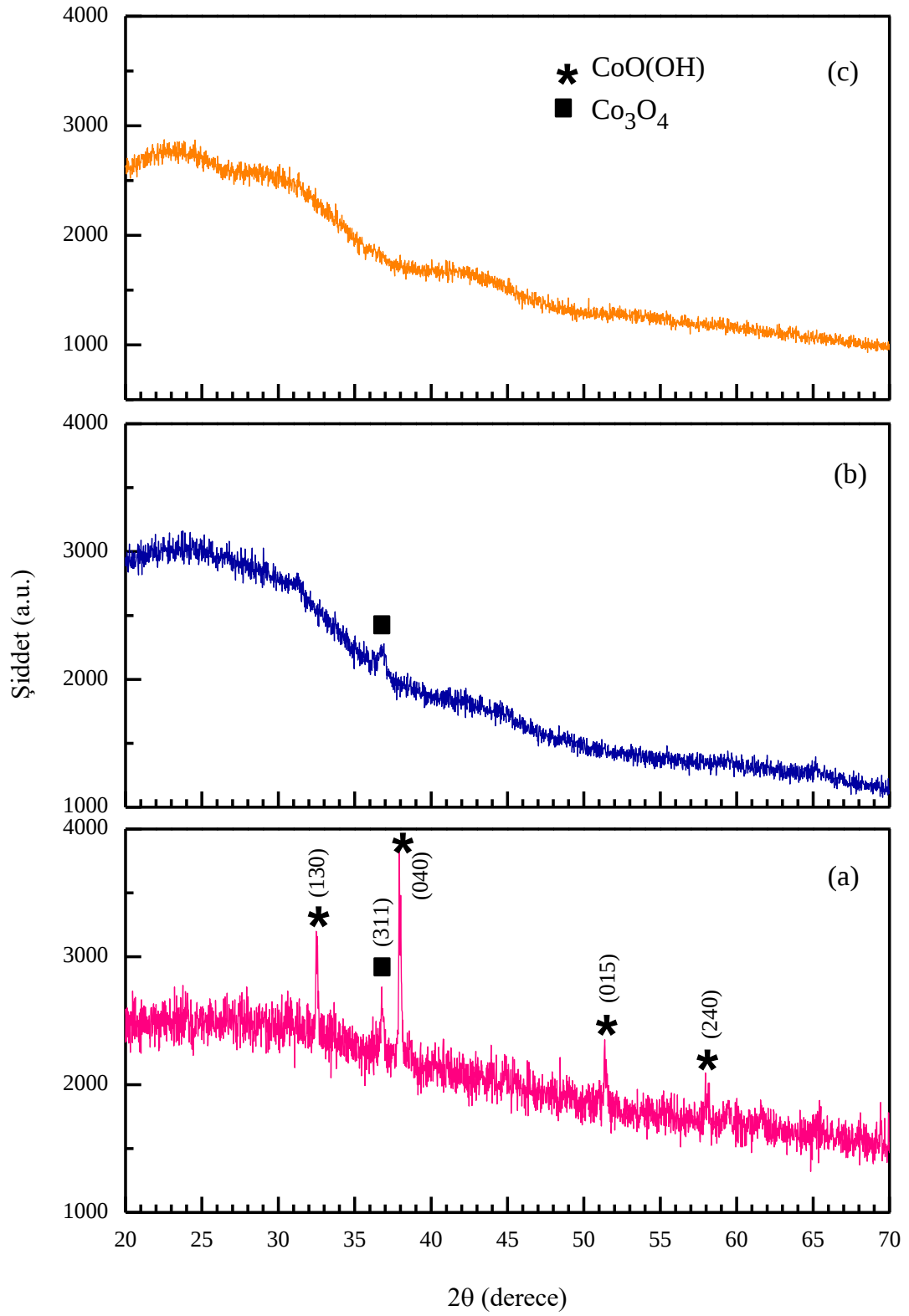
vd. (2014) yaptıkları çalışmalarda KBD yöntemiyle elde edilen CoO(OH) numunelerinin sırasıyla ortorombik ve rombohedral kristal yapılarına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. 65°C banyo sıcaklığında elde edilen filmlerin depolama süresi arttıkça kristallenmenin zayıfladığı ve 8 saat depolama süresinde elde edilen numunenin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 5.4'te 95°C'de 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmamış numunelerin XRD deseni verilmektedir. Şekil 5.4 (a)'da verilen 95°C banyo sıcaklığı ve 4 saat depolama süresinde elde edilen tavlanmamış numunenin x-ışını deseni incelendiğinde hem CoO(OH) hem de Co₃O₄ fazına ait pikler görülmektedir. Şekil 5.4 (b)'de gösterilen depolama süresi 6 saat olan numunenin x-ışını kırınım deseninde Co₃O₄ fazına ait piklerin şiddeti artarken CoO(OH) fazına ait piklerin şiddeti azalmaktadır. Şekil 5.4 (c)'de verilen 8 saat depolama süresinde üretilen numunenin kırınım deseninde ise CoO(OH) fazına ait pikler tamamen kaybolmuş ve kübik Co₃O₄ (JCPDS kart no: 00-042-1467) fazına ait (220), (311), (400), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelen beş keskin pik gözlenmiştir.

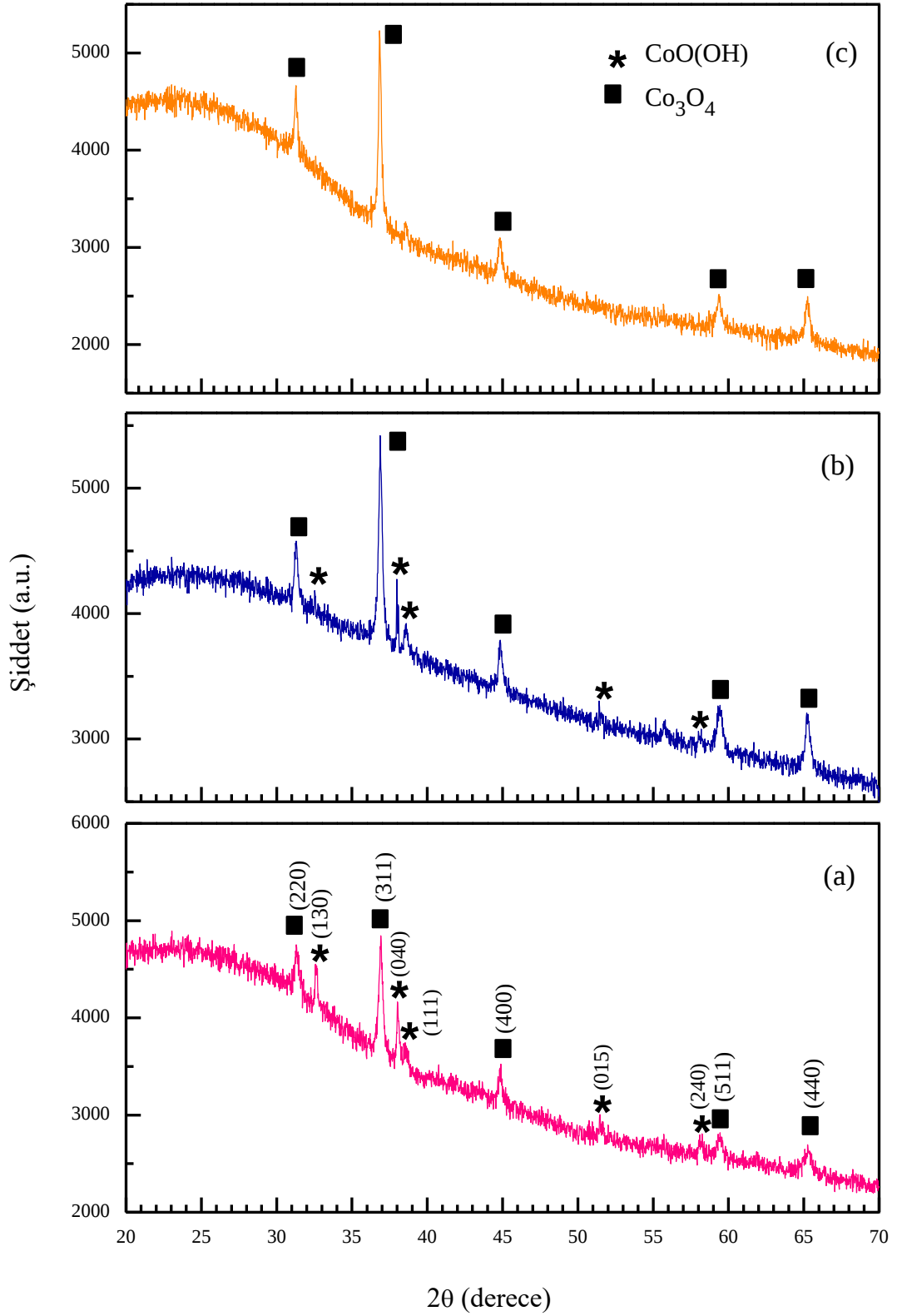
Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da sırasıyla 65°C ve 95°C banyo sıcaklığında üretilen ve 300°C'de 1 saat tavlanmış numunelerin XRD spektrumları verilmiştir. Tavlama işleminden sonra numunelerin XRD desenleri incelendiğinde, 65°C banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde üretilen film dışında tüm numunelerin kırınım piklerinin polikristal yapıda yüzey merkezli kübik Co₃O₄ fazına ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ısıtılma işleminden sonra kristalciklerin yeniden düzenlendiği ve Co₃O₄'e ait kırınım pikleri dışında başka pik olmadığı saptanmıştır. Bu durum CoO(OH) fazının tamamen Co₃O₄ fazına dönüştüğünü göstermektedir. Tavlanmamış numunelere hava ortamında ısıtılma işlemi uygulanması metal oksit formunun oluşumu için gerekli fazla oksijen moleküllerinin elde edilmesini sağlamaktadır (Mansurov vd., tarihsiz; Pejova vd., 2001).

Şekil 5.5'te verilen 65°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavlanmış numunelerin XRD spektrumları incelendiğinde, 4 saat depolama süresinde elde edilen polikristal numune için indislenen (220), (311) ve (440) yansıma düzlemleri yüzey merkezli kübik Co₃O₄ yapısına ait fazı göstermektedir. Kırınım deseninde depolama süresi arttıkça XRD pik şiddetlerindeki azalmaya bağlı olarak kristallenme kötüleşmektedir. 8 saat depolama süresinde elde edilen numune için ise herhangi belirgin bir pik gözlenmediğinden amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

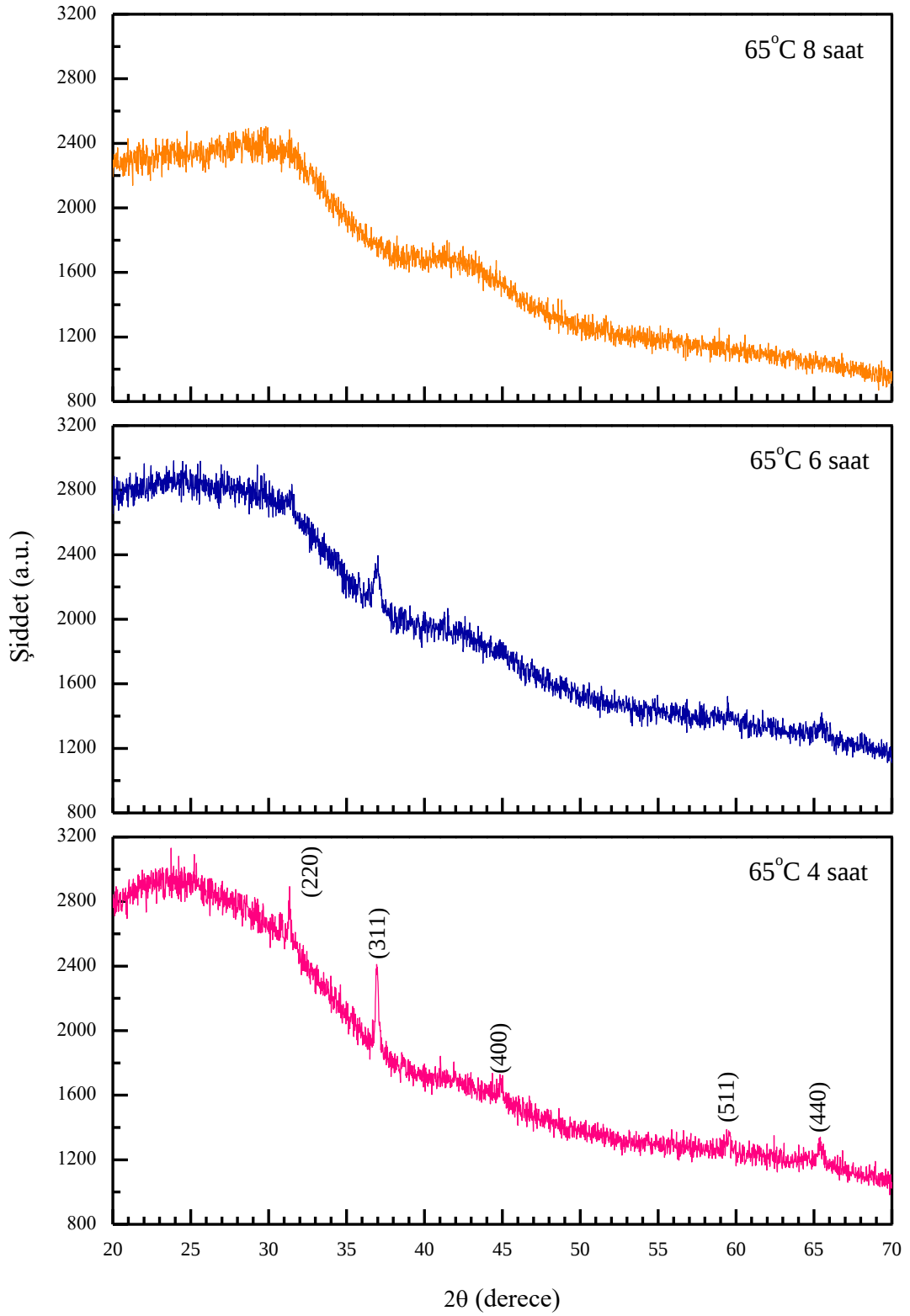
Şekil 5.6’da 95°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavllanmış numunelerin kırınım desenleri verilmektedir. (220), (311), (222), (400), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelen çoklu kırınım piklerinin varlığı, yüzey merkezli kübik yapıya sahip polikristal Co_3O_4 fazını göstermektedir. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 birlikte ele alındığında tüm depolama süreleri için 95°C banyo sıcaklığında elde edilen filmlerin daha iyi kristallendiği söylenebilir. 65°C banyo sıcaklığından 95°C banyo sıcaklığına çıkıldığında kırınım piklerinin keskinleştiği yani kristallenmenin iyileştiği tespit edilmiştir. Şekil 5.6’da depolama süresi dikkate alındığında ise 95°C’de ve 4 saat depolama süresinde elde edilen filme kıyasla kırınım piklerinin keskinleştiği ve şiddetinin arttığı dolayısıyla kristallenmenin iyileştiği belirlenmiştir.



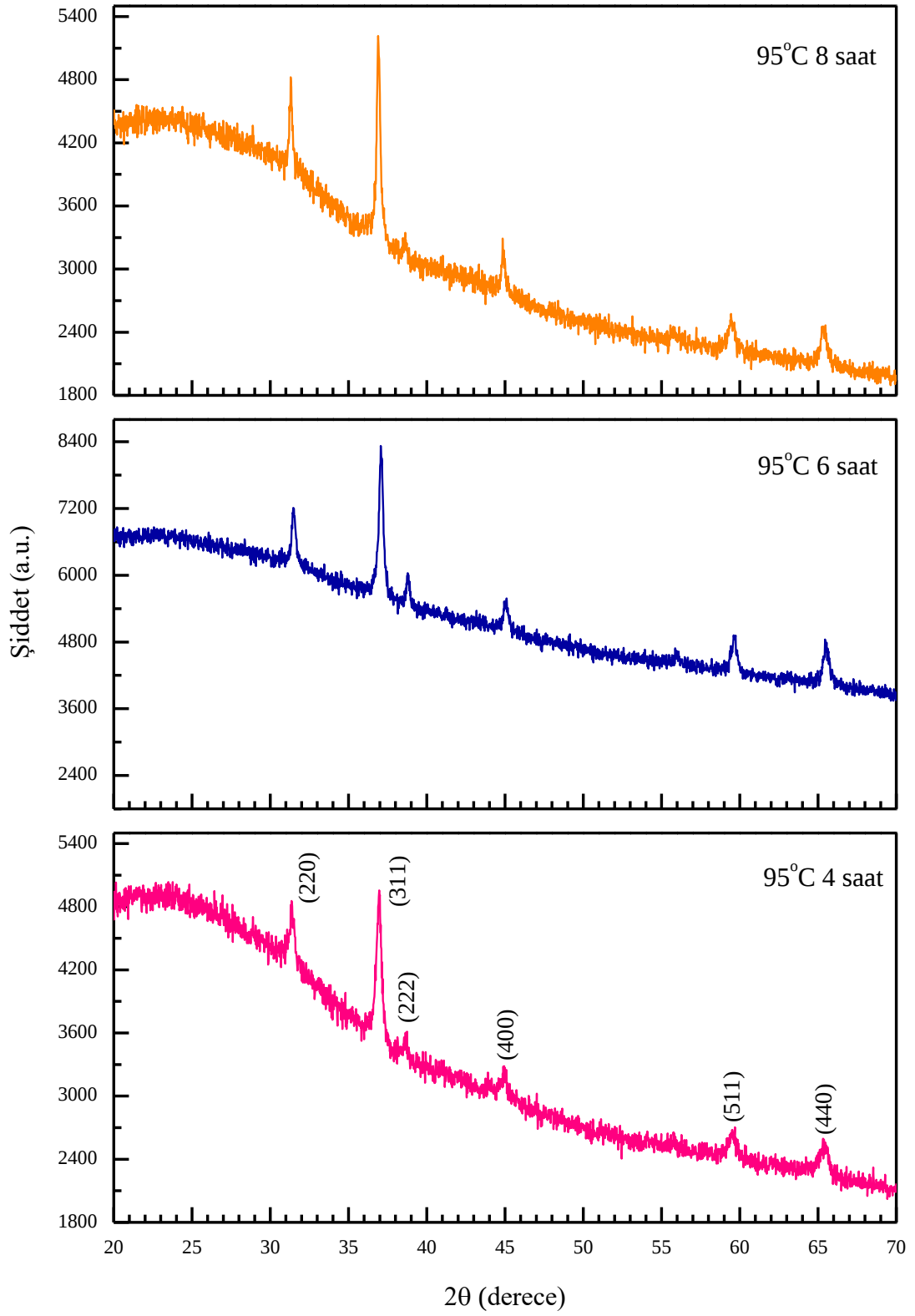
Şekil 5.3. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavlanmamış numunelere ait XRD desenleri



Şekil 5.4. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde üretilen tavlanmamış numunelere ait XRD desenleri



Şekil 5.5. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında üretilen tavlannmış Co_3O_4 filmlerine ait XRD desenleri



Şekil 5.6. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında üretilen tavllanmış Co_3O_4 filmlerine ait XRD desenleri

KBD yöntemiyle 65°C ve 95°C banyo sıcaklığında üretilen Co₃O₄ filmlerinin XRD desenlerinden gözlenen sonuçlar ile standart değerler arasındaki karşılaştırma sırasıyla Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te verilmiştir. Co₃O₄ filmlerinin yapısal verileri incelendiğinde, standart 2θ ve d (düzlemler arası mesafe) değerleri ile gözlenen değerler arasında sapmaların olduğu görülmüştür. Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'teki veriler yardımıyla numunelerin tercihli yöneliminin araştırılması için yapılanma sabiti (texture coefficient) değerleri ($TC(h k l)$) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Barret ve Massalski, 1980; Gurumurugan vd., 1994):

$$TC(h k l) = \frac{I(h k l)/I_0(h k l)}{(1/N) \sum N I(h k l)/I_0(h k l)} \quad (5.4)$$

Burada $I_0(h k l)$, $(h k l)$ düzleminin standart şiddetini, $I(h k l)$ elde edilen $(h k l)$ düzlemine ait şiddeti ve N kırınım piklerinin sayısını ifade etmektedir. $TC(h k l)$, 1'den büyük ise o düzlem için tercihli yönelmeden bahsedilebilir. 65°C ve 95°C'de elde edilen numunelerin gözlenen düzlemleri için hesaplanan $TC(h k l)$ değerleri sırasıyla Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir. TC değerleri karşılaştırıldığında 65°C ve 95°C'de üretilen filmlerin TC değeri 1'den büyük birden fazla piki olduğundan rastgele kristalografik yönelime sahip olduğu belirlenmiştir. 95°C'de elde edilen numunelerin (222) ve (400) düzlemlerine ait TC değerleri 1'den büyüktür ve depolama süresi arttıkça neredeyse değişmemektedir.

Co₃O₄ filmlerinin örgü parametreleri, kırınım deseninde gözlenen düzlemlere ait Miller indisleri ve tüm düzlemler için gözlenen d verileri kullanılarak:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5.5)$$

denklemini yardımıyla hesaplanmıştır. 65°C ve 95°C'de banyo sıcaklığında elde edilen tavlanmış Co₃O₄ filmlerinin kırınım desenindeki düzlemler için hesaplanmış örgü sabiti değerleri sırasıyla Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir. Çizelgelerden de görüldüğü gibi numunelerin farklı yönelmeler için örgü sabiti değerleri birbirlerinden çok az farklıdır. Bu durumun ölçüm hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örgü sabitinin hesaplanmasındaki sistematik hata θ arttıkça azalır. En yüksek açılı yansıma verilerinden elde edilen a değeri en doğru sonucu verir (Cullity ve Stock, 2001). Dolayısıyla tüm numunelerin en doğru örgü parametreleri değeri, en yüksek açılı (440) düzlemi için hesaplanan değerlerdir. Örgü sabiti a 'nın bu değerinin, standart Co₃O₄'ün a değerinden ($a = 8,0837 \text{ Å}$) küçük olduğu görülmektedir. Bu farkın filmlerin büyüme sürecinde birim

hücrelerindeki a -ekseni boyunca meydana gelen gerilmelerden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca numunelerin gözlenen d değerlerinde standart d değerlerine kıyasla kaymaların olduğu belirlenmiştir. 65°C ve 95°C banyo sıcaklığında elde edilen filmlerin gözlenen ve standart d değerleri arasındaki fark $\Delta d (d_{gözlenen} - d_{standart})$ sırasıyla Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’da verilmiştir. Gözlenen hem örgü sabiti hem de d değerlerinin standart değerlerinden farklı olması, numunelerde örgü kusurlarından ve dislokasyonlardan kaynaklanan örgü gerilmelerinin bir göstergesidir.

Çizelge 5.3. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında üretilen tavlanmış Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması

65°C (JCPDS kart no: 00-042-1467)												
Standart				Gözlenen								
				4 saat			6 saat			8 saat		
<i>h k l</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>
(220)	31,272	34	2,8580	31,345	100	2,8515	---	---	---	---	---	---
(311)	36,853	100	2,4370	36,935	82,9	2,4317	36,997	86,7	2,4278	---	---	---
(222)	38,542	9	2,3340	---	---	---	---	---	---	---	---	---
(400)	44,810	19	2,0210	44,910	60,6	2,0167	---	---	---	---	---	---
(511)	59,359	29	1,5557	59,522	49,5	1,5518	---	---	---	---	---	---
(440)	65,238	34	1,4290	65,400	46,3	1,4258	---	---	---	---	---	---

Çizelge 5.4. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında üretilen tavlanmış Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması

95°C (JCPDS kart no: 00-042-1467)												
Standart				Gözlenen								
				4 saat			6 saat			8 saat		
<i>h k l</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d (Å)</i>
(220)	31,272	34	2,8580	31,366	98,8	2,8497	31,345	98,7	2,8515	31,304	93,6	2,8552
(311)	36,853	100	2,4370	36,941	100	2,4299	37,077	100	2,4239	36,912	100	2,4345
(222)	38,542	9	2,3340	38,641	76,6	2,3282	38,621	74,3	2,3294	38,621	67,4	2,3294
(400)	44,810	19	2,0210	44,951	67,8	2,0150	44,930	68,4	2,0159	44,848	62,7	2,0194
(511)	59,359	29	1,5557	59,522	56,8	1,5518	59,502	57,9	1,5523	59,440	50,4	1,5538
(440)	65,238	34	1,4290	65,318	53,1	1,4274	65,380	58,1	1,4262	65,483	50,1	1,4243

Çizelge 5.5. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında üretilen tavlanmış Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin yapısal parametreleri

65°C (JCPDS kart no: 00-042-1467)									
h k l	4 saat			6 saat			8 saat		
	TC	a(Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)	TC	a(Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)	TC	a(Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)
(220)	1,5	8,0653	-6,5	---	---	---	---	---	---
(311)	0,4	8,0652	-5,3	1	8,0521	9,2	---	---	---
(222)	---	---	---	---	---	---	---	---	---
(400)	1,6	8,0669	-4,3	---	---	---	---	---	---
(511)	0,9	8,0635	-3,9	---	---	---	---	---	---
(440)	0,7	8,0658	-3,2	---	---	---	---	---	---

Çizelge 5.6. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında üretilen tavlanmış Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin yapısal parametreleri

95°C (JCPDS kart no: 00-042-1467)									
h k l	4 saat			6 saat			8 saat		
	TC	a(Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)	TC	a(Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)	TC	a(Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)
(220)	0,9	8,0601	-8,3	0,8	8,0653	-6,5	0,9	8,0757	-2,8
(311)	0,3	8,0591	-7,1	0,3	8,0392	-13	0,3	8,0848	-2,5
(222)	2,6	8,0651	-5,8	2,6	8,0693	-4,6	2,5	8,0693	-4,6
(400)	1,1	8,0600	-6	1,1	8,0636	-5,1	1,1	8,0776	-1,6
(511)	0,6	8,0634	-3,9	0,6	8,0660	-3,4	0,6	8,0738	-1,9
(440)	0,5	8,0746	-1,6	0,5	8,0678	-2,8	0,5	8,0571	-4,7

KBD yöntemiyle üretilen Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin kristalcik boyutları;

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.6)$$

denklemleri ile verilen Scherrer formülü kullanılarak belirlenmiştir (Cullity ve Stock, 2001). Burada D kristalcik boyutunu, λ CuK α ışınının dalgaboyunu, β en şiddetli pikin yarı pik genişliğini (full width at half maximum, FWHM) ve θ Bragg açısını ifade etmektedir. Çizelge 5.7’de 65°C ve 95°C banyo sıcaklığında üretilen filmlerin ve kristalcik boyutları verilmiştir. 95°C banyo sıcaklığında elde edilen numunelerin kristalcik boyutları 22 nm ile 32 nm arasında değişmektedir ve depolama süresi arttıkça kristalcik boyutu da artmaktadır. 95°C banyo sıcaklığında 8 saat depolama süresinde elde edilen filmin 32 nm olan en büyük kristalcik boyutuna sahip olması kristallenmenin daha iyi olduğunun bir işaretidir.

Çizelge 5.7. KBD yöntemiyle üretilen tavllanmış Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin kristalcik boyutları

Banyo	Depolama	Kristalcik
Sıcaklığı	Süresi	Boyutu
(°C)	(Saat)	(nm)
65	4	38
	6	11
	8	---
95	4	22
	6	26
	8	32

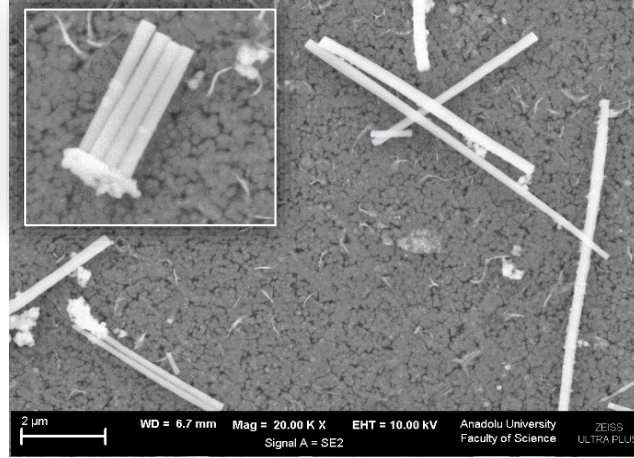
5.4.2. KBD yöntemiyle elde edilen Co₃O₄ filmlerinin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

Üretilen Co₃O₄ filmlerinin yüzey morfolojisi 10 kV çalışma voltajında, 20k $\times$ ve 50k $\times$ büyütme oranlarında SE2 dedektörü ile alınan FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. FESEM analizleri yapılırken olası şarjlanmayı engellemek amacıyla numunelere 40 mA akımda 50 saniye süresince Au kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. 65°C ile 95°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde elde edilen Co₃O₄ numunelerinin FESEM

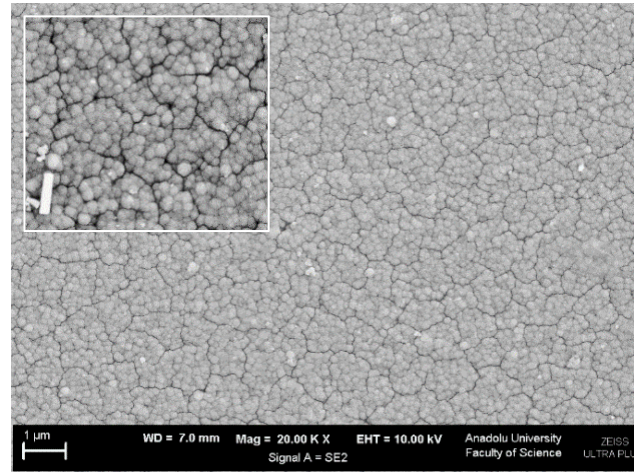
görüntüleri sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmektedir. Filmlerin yüksek büyütme oranlarında elde edilen yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 içerisine küçültülerek dahil edilmiştir.

Şekil 5.7’de 65°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saatlik depolama sürelerinde elde edilen filmlerin FESEM görüntüleri incelendiğinde, numunelerin homojen yapıda olduğu ve nanometre boyutunda homojen kristalcikler içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca numunelerin yüzeyinde, küre benzeri nanoparçacıklar gözlenmiştir. Film yüzeye iyi tutunmuş ve düzgün görünümündedir. Bununla birlikte numune yüzeyi nano boyutta boşluklar ve çatlaklar içermektedir. Şekil 5.7 (a)’da görülen Co_3O_4 nanoparçacıkların tek boyutlu dizilimi, literatürde spinel Co_3O_4 ’ün kübik fazı için birbirine bağlı uzun nanoçubuklar şeklinde gözlenmiştir (Wang vd., 2004). Depolama süresi arttıkça gözlenen nanopartiküller kaybolurken gözeneklilik (porosity) azalmaktadır. Ayrıca 8 saat depolama süresinde üretilen numunenin yüzeyinde geniş nano boyutlu kristalciklerin ve kümelenmelerin olduğu tespit edilmiştir.

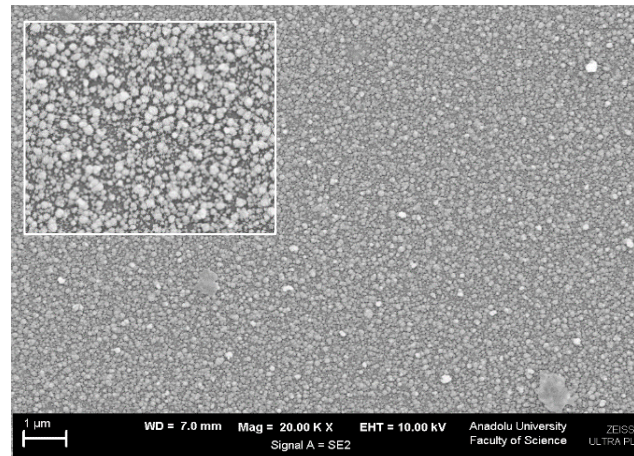
Şekil 5.8’de 95°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saatlik depolama süresinde elde edilen numunelerin FESEM yüzey görüntüleri verilmiştir. 65°C üretilen filmler ile kıyaslandığında, nispeten daha yoğun film oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca numune yüzeyi daha küçük ve ince nano boyutlu küre benzeri çubuklar içermektedir. Filmler üzerindeki nanoparçacıkların boyutunun hemen hemen eşit olduğu ve alt taban yüzeyini tamamen kapladığı görülmektedir. Bu nanoparçacıklar küresel şekilde kümelenmeler formunda bir araya gelerek düzgün bir dağılım sergilemektedirler. Bazı bölgelerde nano boyutlu kristalcikler arasında nano boyutta çatlaklar ve süreksizlikler bulunmaktadır. Bu durum, numunelerdeki ısı işlem nedeniyle oluşabilecek gerilmelere bağlanabilir (Khallaf vd., 2011). Çizelge 5.7’de verilen XRD verileri incelendiğinde, nanoparçacıkların kristalcik boyutunun depolama süresi ile birlikte arttığı görülmektedir. Kristalcik boyutunun depolama süresi ile 22 nm’den 32 nm’ye artışı FESEM sonuçlarıyla da doğrulanmıştır. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilen görüntüler birlikte ele alınırsa, iyi kristallenmiş numunelerin uzun nanoçubuklara sahip olduğu söylenebilir. Dolayısıyla numune yüzeyinde nanoçubukların gözlenmesi numunenin kristallenmesiyle ilişkilendirilebilir. FESEM sonuçlarına göre banyo sıcaklığı ve depolama süresi numunelerin yüzey morfolojisini ve nanoparçacıkların düzenli dağılımını etkilemektedir.



(a)

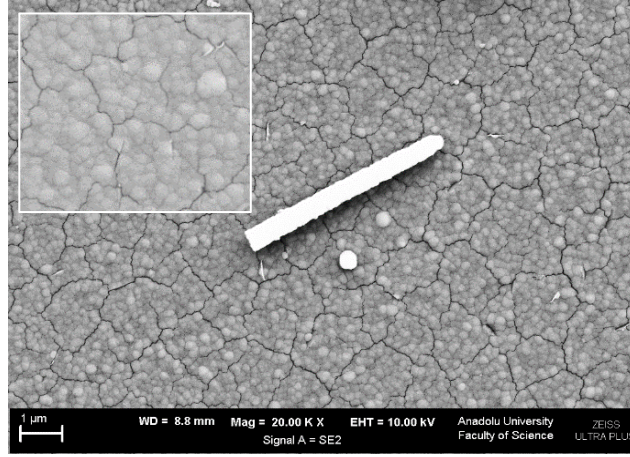


(b)

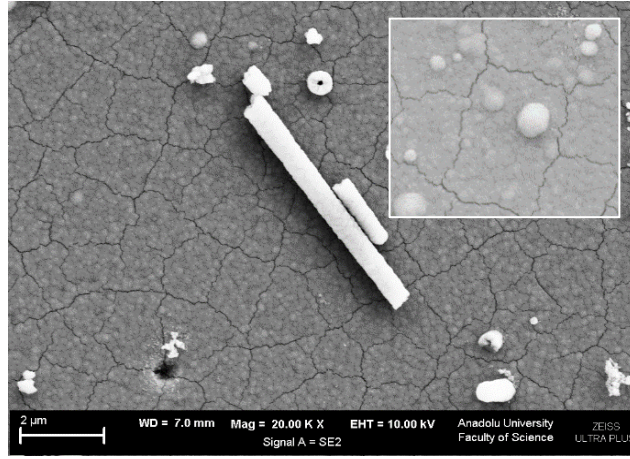


(c)

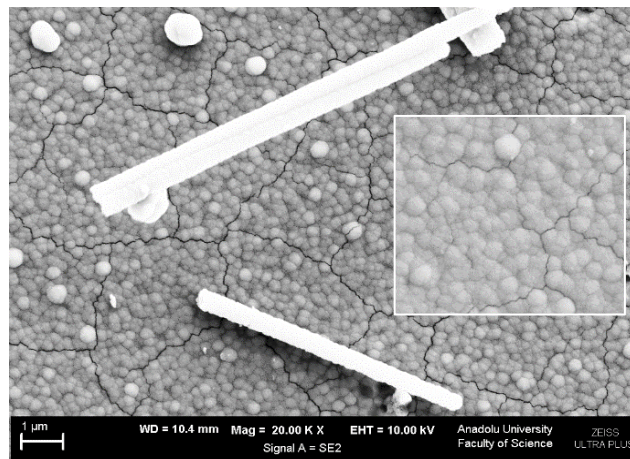
Şekil 5.7. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavllanmış Co_3O_4 filmlerinin FESEM görüntüleri



(a)



(b)

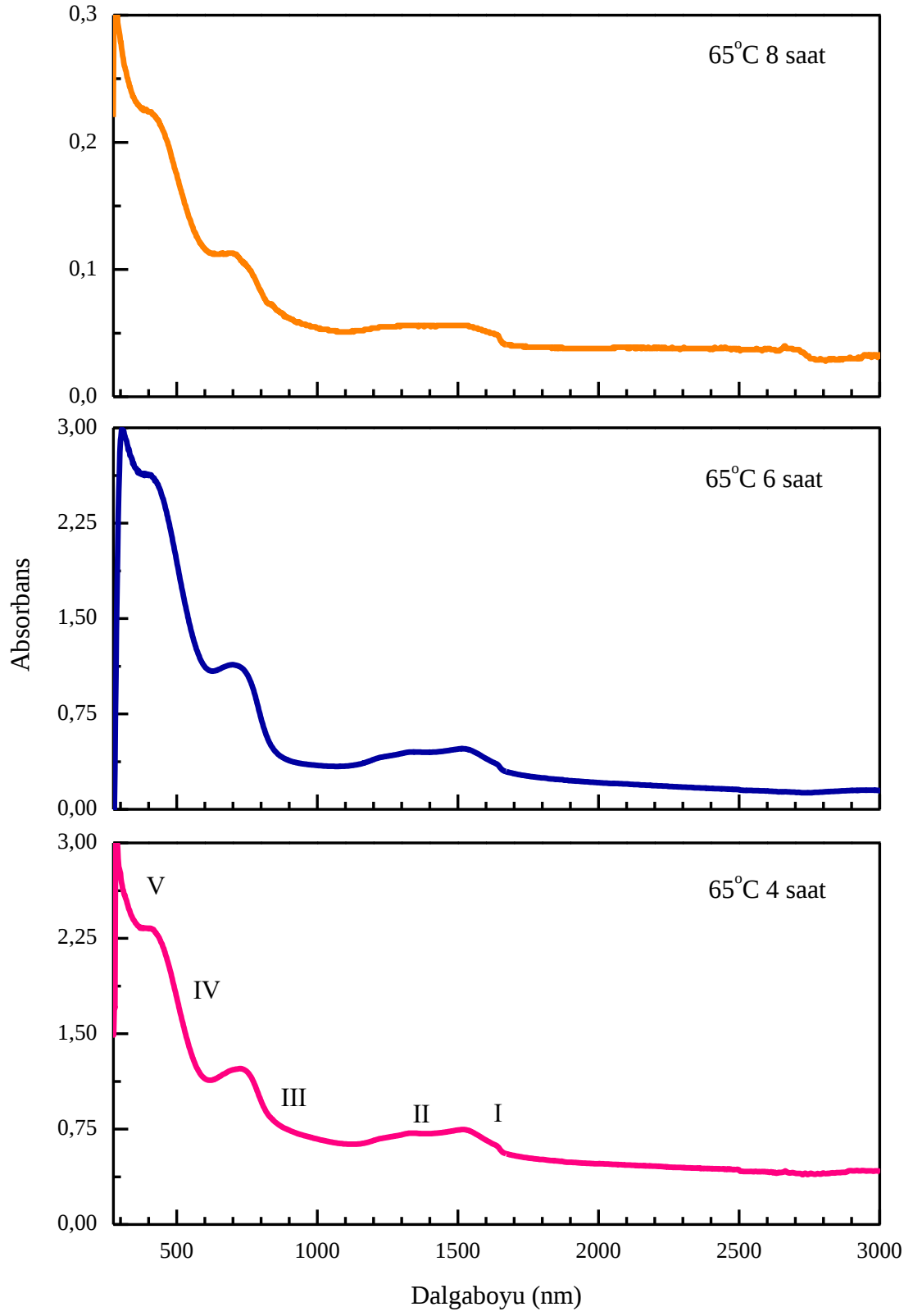


(c)

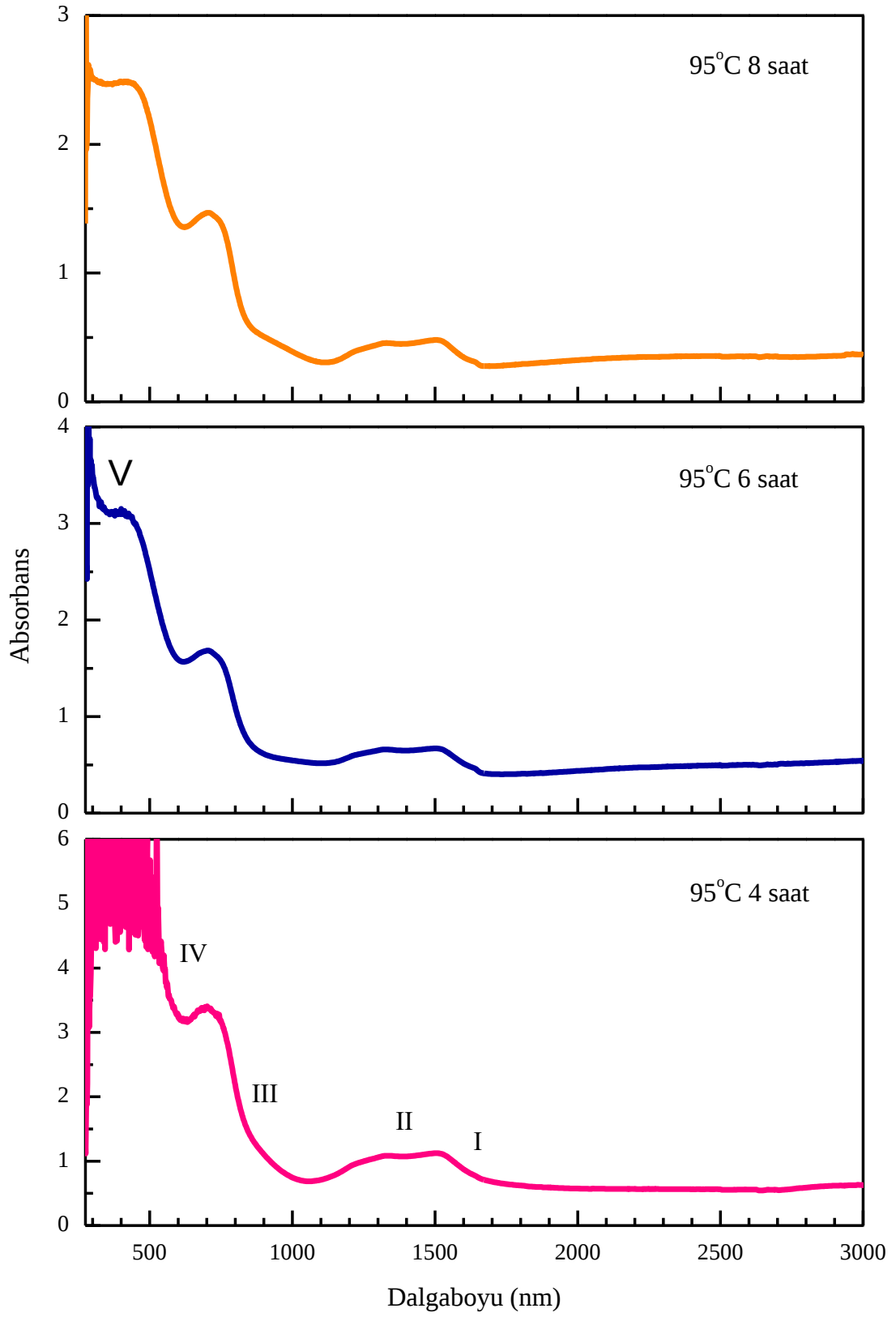
Şekil 5.8. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavllanmış Co_3O_4 filmlerinin FESEM görüntüleri

5.4.3. KBD yöntemiyle elde edilen Co₃O₄ filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi

KBD yöntemiyle üretilen Co₃O₄ filmlerinin absorpsiyon spektrumları 275- 3000 nm dalgaboyu aralığında çizilmiştir. Co₃O₄ filmlerinin absorpsiyon katsayısı, optik bant aralığı, dielektrik sabitleri (n , k , ϵ_1 ve ϵ_∞), plazma frekansı, ω_p , ve optik taşıyıcı yoğunluğu, N_{opt} gibi optiksel özellikleri, 300-3000 nm dalgaboyu aralığındaki optik absorpsiyon ve yansıma değişim grafiklerinden belirlenmiştir. 65°C ve 95°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde elde edilen filmlerin optik absorpsiyon spektrumları sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Co₃O₄, elektronik konfigürasyonundan dolayı birden fazla optik geçişe sahip bir yarıiletken malzemedir. Şekil 5.9'da verilen Co₃O₄ filmlerinin absorpsiyon spektrumunda 1600, 1350, 850, 590 ve 440 nm (0,77, 0,92, 1,46, 2,10 ve 2,82 eV) dalga boylarına karşılık gelen ve sırasıyla I, II, III, IV ve V olarak işaretlenmiş beş absorpsiyon geçişi bulunmaktadır. Yaklaşık 1600 nm civarında bulunan ilk geçiş, I, çoğunlukla Co²⁺ iyonunun ligand alan karakterine sahip en lokalize geçiştir. Bu geçiş Co₃O₄'ün yapısındaki ⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F) kristal alanına atfedilir (Miedzinska vd., 1987; Nkeng vd., 1995; Athey vd., 1996; Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013). 1350 nm civarındaki ikinci geçiş, II, örgüdeki iç oksidasyon-indirgenme işlemi temsil eden Co²⁺- Co³⁺ intervalans yük geçişine atfedilir (Miedzinska vd., 1987; Nkeng vd., 1995; Athey vd., 1996; Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013). 850 nm civarındaki III ve 590 nm civarındaki IV numaralı diğer iki geçiş sırasıyla, O (2p) → Co³⁺ (t₂) (iletim bandının altında konumlanan Co³⁺ seviyesi ile gerçekleşen geçiş) ve O (2p) → Co²⁺ (t₂) şeklinde gerçekleşen ligand metal-yük geçişini belirtmektedir (Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013; Cheng vd., 1998; Stella vd., 2015; Victoria vd., 2015). Son olarak 440 nm civarında gözlenen beşinci geçişin ligand metal yük geçiş bandı olduğu söylenebilir. Bu geçiş, O²⁻ iyonun p durumları ve oktahedral Co³⁺ iyonun e_g durumları arasındaki yük transfer geçişine [O (2p) → Co³⁺ (e_g)] atfedilir (Xu vd., 2009; Kim ve Park, 2003). Co²⁺ ve Co³⁺ arasındaki yük transfer işlemleri ve ligandlardan metal iyonlarına gerçekleşen geçişler spektrumun temel özelliğinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.10'da verilen 95°C banyo sıcaklığında 4 saat depolama süresinde elde edilen numunenin absorpsiyon spektrumunda, 440 nm civarındaki O (2p) → Co³⁺(e_g) geçişi düşük dalga boylarındaki gürültüden dolayı gözlenememiştir.

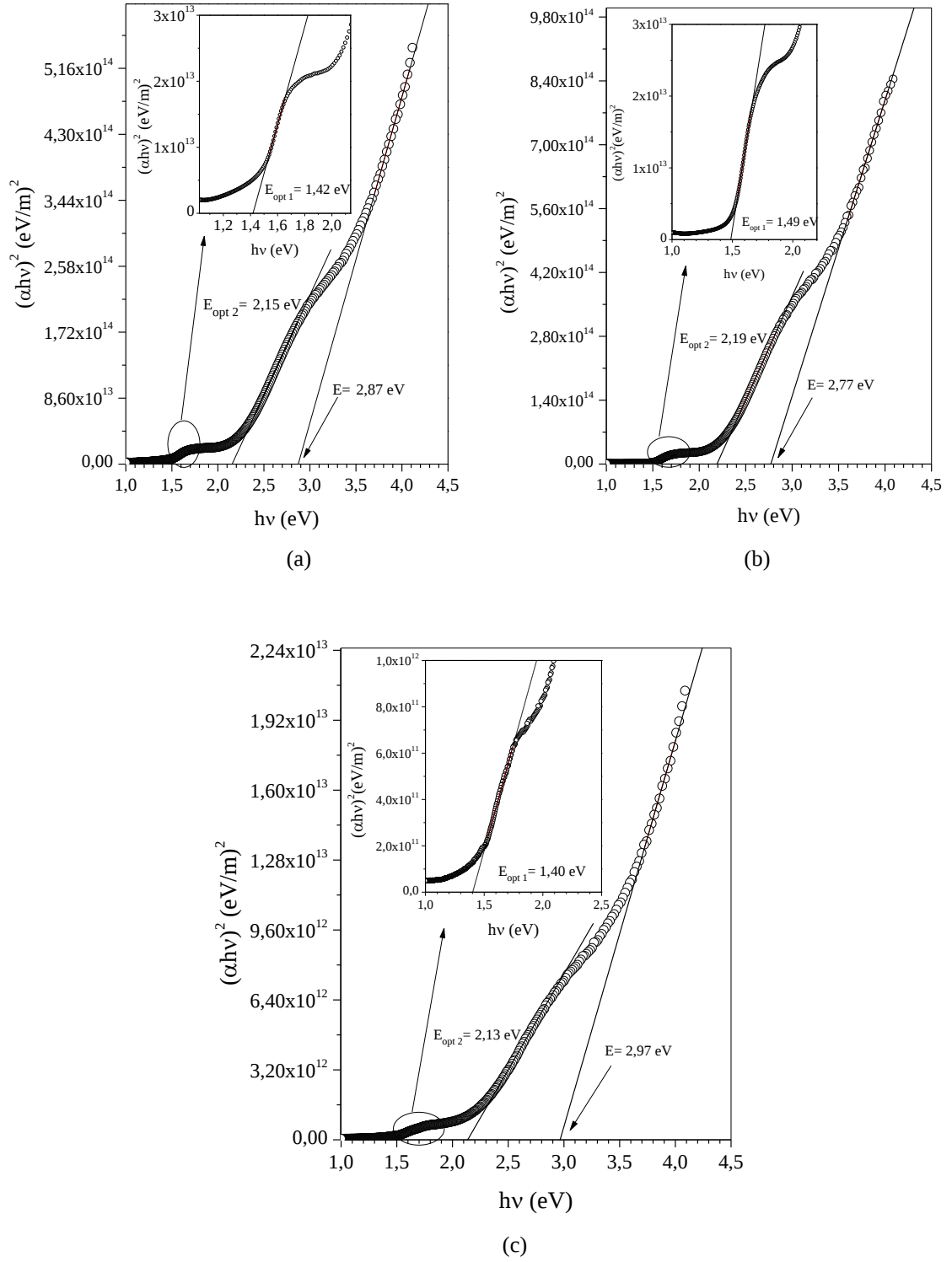


Şekil 5.9. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin absorbans spektrumları

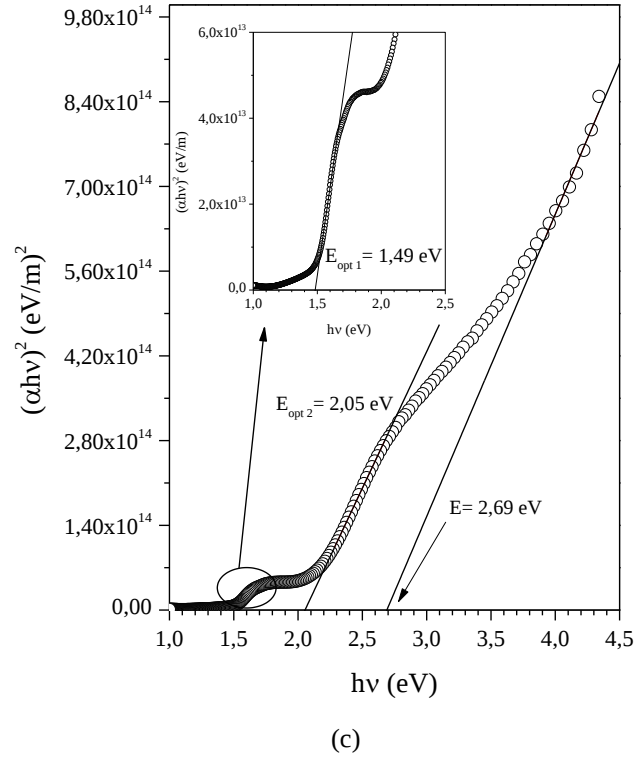
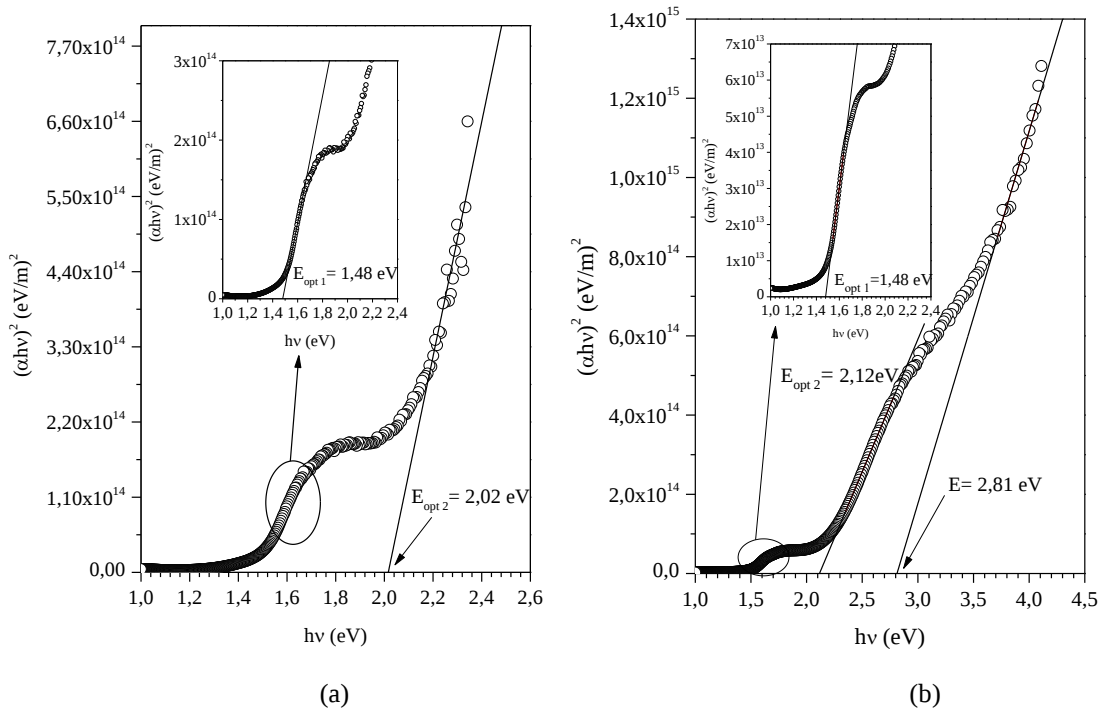


Şekil 5.10. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin absorbanans spektrumları

Gözlenen optik geçişlerin doğasını doğrulamak ve Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralığı değerini belirlemek için Denklem (3.16) kullanılmıştır (Pankove, 1975). Denklemde verilen m yerine izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2, izinli indirekt geçişler için 2 ve izinsiz indirekt geçişler için 3 yazılarak çizilen değişim grafiklerinden Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin izinli direkt bant aralığı grafiğine uyduğu sonucuna varılmıştır. Buna göre 65°C ve 95°C 'de 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen numunelere ait $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafikleri sırasıyla Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Grafikteki lineer kısmın $\alpha=0$ 'da enerji eksenini kestiği nokta, Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralığı değerini vermektedir. E_{opt1} , Şekil 5.9 ve 5.10'da vurgulanan $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(t_{2g})$ uyarmasına karşılık gelmektedir ve bu geçiş $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiğine büyütülerek eklenmiştir. E_{opt2} ise $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{2+}(t_2)$ şeklinde gerçekleşen temel absorpsiyon geçişi ya da valans banttan iletim bandına olan uyarmayı ifade etmektedir. Elde edilen tüm numunelerin optik bant aralığı ve gözlenen yüksek enerjili geçiş değerleri Çizelge 5.8'de özetlenmiştir. Çizelgede gösterildiği gibi filmlerin bant aralığı değerleri $E_{\text{opt1}} = 1,40-1,49$ eV ve $E_{\text{opt2}} = 2,02-2,19$ eV arasında değişmektedir. Bu enerji değerlerinin literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Barreca vd., 2001; Patil vd., 1996; Kadam ve Patil, 2001). $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(e_g)$ şeklinde gerçekleşen ve optik bant aralığından daha büyük enerji geçişlerine karşılık gelen enerji değerleri de $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiklerinden belirlenmiştir. Literatürde optik bant aralığı üzerindeki bu yüksek enerjileri açıklayan optik geçiş yapıları ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, literatürde Kim ve Park (2003) ve Xu vd., (2009)'un yapmış olduğu çalışmalarla uyumludur.



Şekil 5.11. KBD yöntemiyle 65°C banyo sıcaklığında (a) 4 (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralıkları



Şekil 5.12. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralıkları

Çizelge 5.8. KBD yöntemiyle üretilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin optik bant aralığı enerjileri (E_{opt}) ve yüksek enerjili geçişler (E)

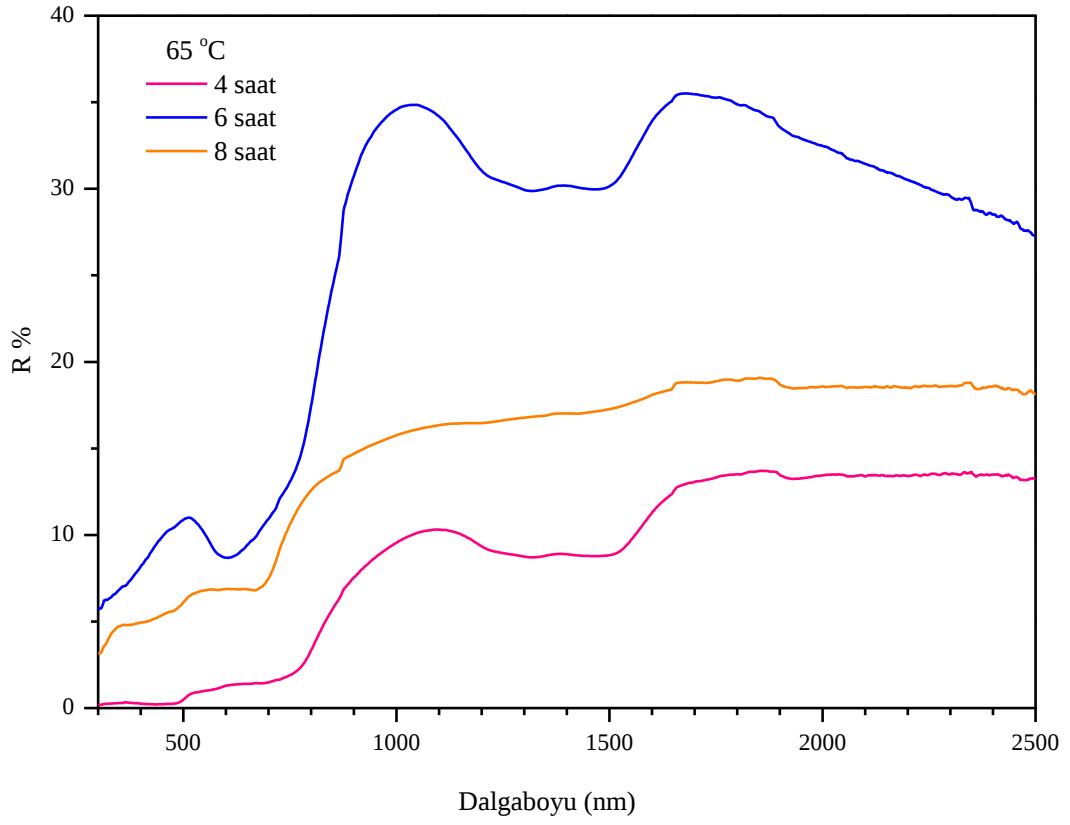
Banyo Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Saat)	Optik Bant Aralığı (eV)		
		$E_{\text{opt 1}}$	$E_{\text{opt 2}}$	E
65	4	1,42	2,15	2,87
	6	1,49	2,19	2,77
	8	1,40	2,13	2,97
95	4	1,48	2,02	---
	6	1,48	2,12	2,81
	8	1,48	2,05	2,69

Malzemelerin optik sabitlerinin belirlenmesi, özellikle kuvvetli absorpsiyon bölgesinde, heteroeklemlerin kullanıldığı güneş pili üretimi ve dizaynı için gerekli aygıt karakteristiklerinin tahmin edilmesi açısından son derece önemlidir (Turan vd., 2009). Optik sabitleri bilinen bir malzemenin elektriksel özellikleri de türetilir. Spektrofotometrik veriler yardımıyla saydam alt tabanlar üzerine üretilen absorplayıcı yarıiletken filmlerin optik sabitlerinin (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlenmesinde birçok yöntemden yararlanılabilir. Çoğu durumda deneysel veriler envelope (zarf) adı verilen üst ve alt eğrilerle sınırlandırılmış salınım dizisi içermektedir. Zarf yöntemi, zayıf absorpsiyon ve geçirgen bölgede en az iki girişim saçağı sergileyen filmin kırılma indisinin hesaplanmasına olanak sağlar. Yalnızca geçirgenlik spektrumundan yararlanarak gerçekleştirilen bu yöntem, Manificier vd. (1976) ve Swanepoel (1983) tarafından yapılan detaylı çalışmalara dayanmaktadır (Manificier vd. 1976; Swanepoel (1983). Bunun yanında zarf yöntemini kolaylaştırmak ve doğruluğunu arttırmak amacıyla son zamanlarda birkaç yeni yaklaşım geliştirilmiştir (Kushev ve Zheleva, 1986; Epstein vd., 1987; Minkov 1989 (a); Minkov 1989 (b); Stichauer ve Gavaille, 1992; Filippov ve Kutavichyus, 2003). Bu çalışmalar filmlerin optik sabitlerinin belirlenmesi için zarf yönteminin yansıma ve geçirgenlik spektrumlarına (Epstein vd., 1987; Minkov, 1989 (a)) ya da yalnızca yansıma spektrumuna (Kushev ve Zheleva, 1986; Minkov 1989 (b); Minkov, 1991) uygulanmasına ilişkin değerli bilgiler sunmuştur. Bunlar arasından Kushev ve Zheleva (1986) yansıma spektrumu için genişletilmiş zarf yöntemi

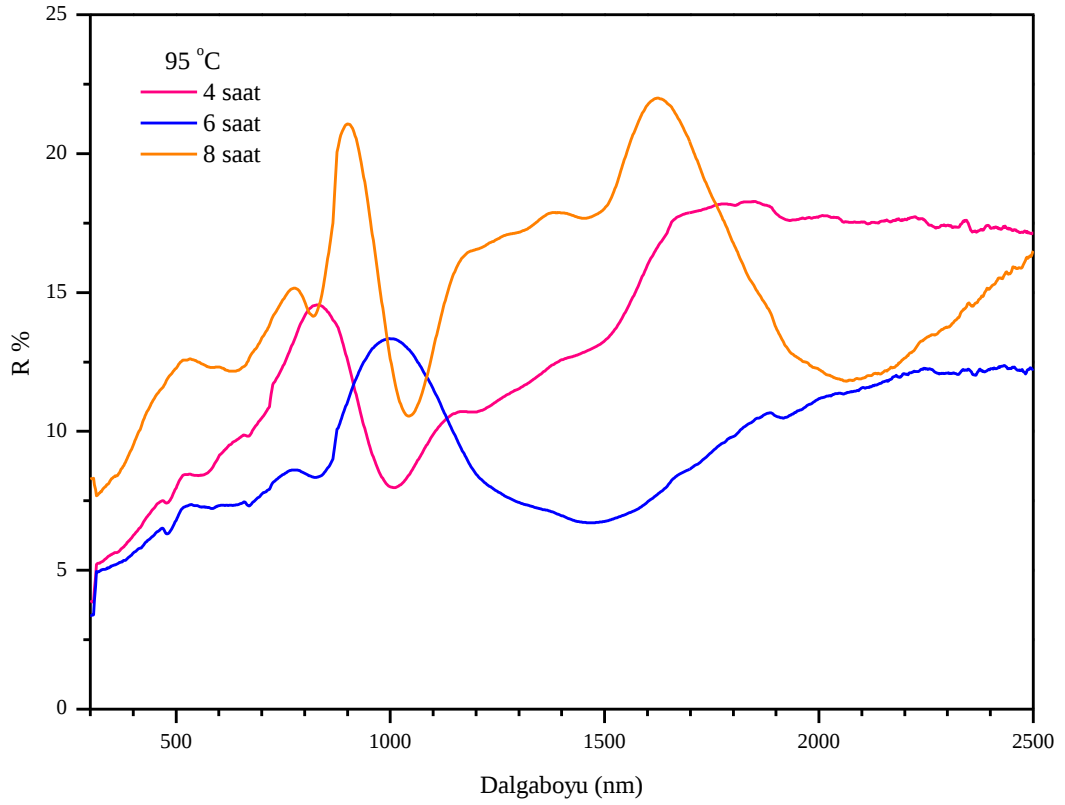
yaklaşımına dayalı yeni bir yöntem ortaya koymuştur. Bir yansıma maksimumunun değeri bir geçirgenlik minimumuna (ya da tam tersi) denk geldiğinden kompleks dielektrik sabiti ya da kompleks kırılma indisi yansıma minimum ve maksimumlarından belirlenebilir. Esasında kuvvetli absorplayıcı yarıiletken filmlerin temel absorpsiyon ya da yakın plazma kenarı spektrum bölgesinde yansıma maksimum ve minimumları (ekstremler) geçirgenlik maksimum ve minimumlarına göre daha doğru şekilde belirlenebilir (Kushev ve Zheleva, 1986). Bu yöntem, kolay olmasının yanı sıra kuvvetli absorplayıcı sistemde kırılma indisinin doğrudan belirlenmesini mümkün kılmaktadır.

Şekil 5.13 (a) ve Şekil 5.13 (b)'de 65°C ve 95°C banyo sıcaklıklarında üretilen Co_3O_4 filmlerinin 300- 2500 nm dalgaboyu aralığında çizilen yansıma spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde 65°C ve 95°C banyo sıcaklıklarında elde edilen tüm filmlerin yansımalarının düşük olduğu görülmektedir. Bu düşük yansıma değerleri Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin, önemli bir yansıma önleyici kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. 95°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen numunelerin spektrumunda çoklu yansımaların girişiminden dolayı ortaya çıkan girişim saçakları bulunmaktadır. Titreşimlerin gözlemlendiği spektral bölge üzerinde girişim maksimum ve minimumların bulunması filmlerin düzgün bir yüzeye sahip ve homojen olduğunu işaret eder. Depolama süresinin 8 saate arttırılması gözlenen girişim saçaklarının da artmasını sağlamıştır. Kırılma indisinin daha doğru değerlerinin belirlenebilmesi için yansıma spektrumunda birbirine yakın en az üç maksimum ve minimuma ihtiyaç vardır (Kushev ve Zheleva, 1986). Bu nedenle kırılma indisi, yansıma spektrumunda daha fazla girişim saçakları bulunan 95°C banyo sıcaklığında 8 saat depolama süresinde elde edilen numune için hesaplanmıştır.

95°C banyo sıcaklığında, 8 saat depolama süresinde elde edilen Co_3O_4 filminin kırılma indisi ve sönüm katsayısı, kuvvetli absorpsiyon ve geçirgen bölgelerde zarf yönteminin uygulanmasıyla yansıma spektrumu verilerinden dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden incelenmiştir. Ayrıca malzemenin dielektrik sabitleri (n , k , ϵ_1 ve ϵ_∞), plazma frekansı (ω_p) ve taşıyıcı yoğunluğu (N_{opt}) gibi optiksel davranışı da değerlendirilmiştir.



(a)



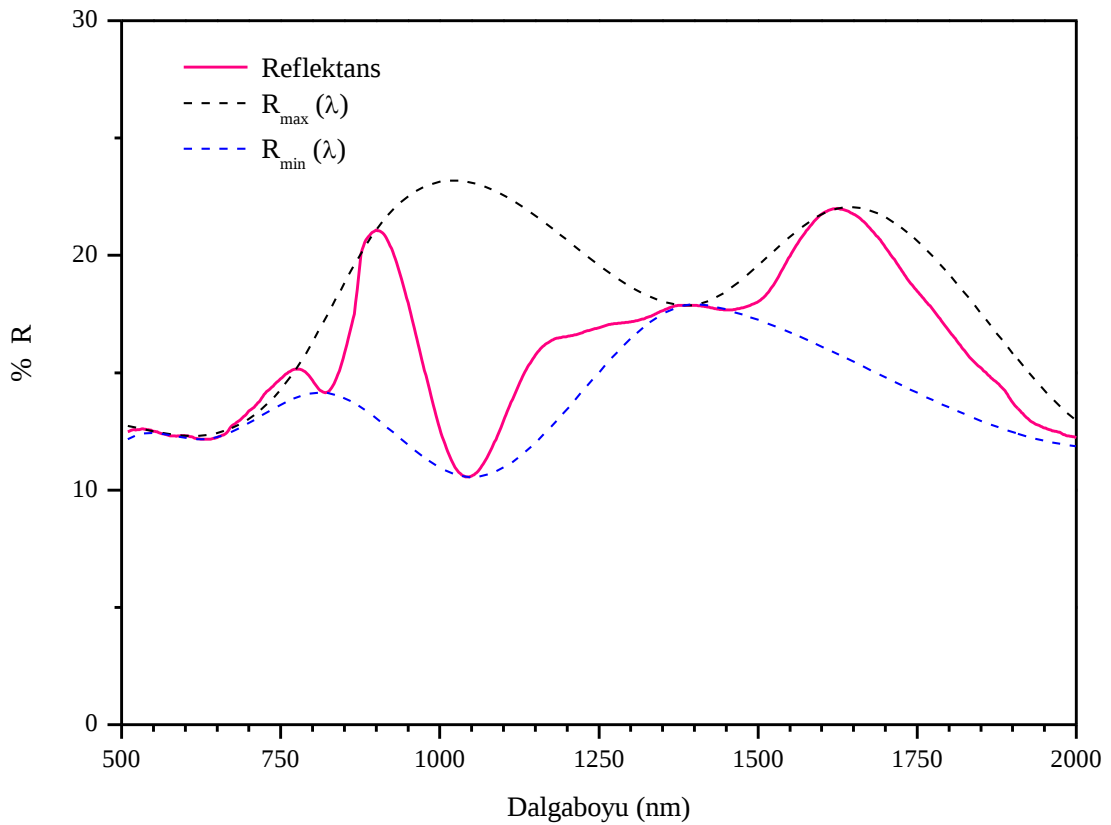
(b)

Şekil 5.13. KBD yöntemiyle (a) 65°C ve (b) 95°C banyo sıcaklıklarında üretilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin yansım spektrumları

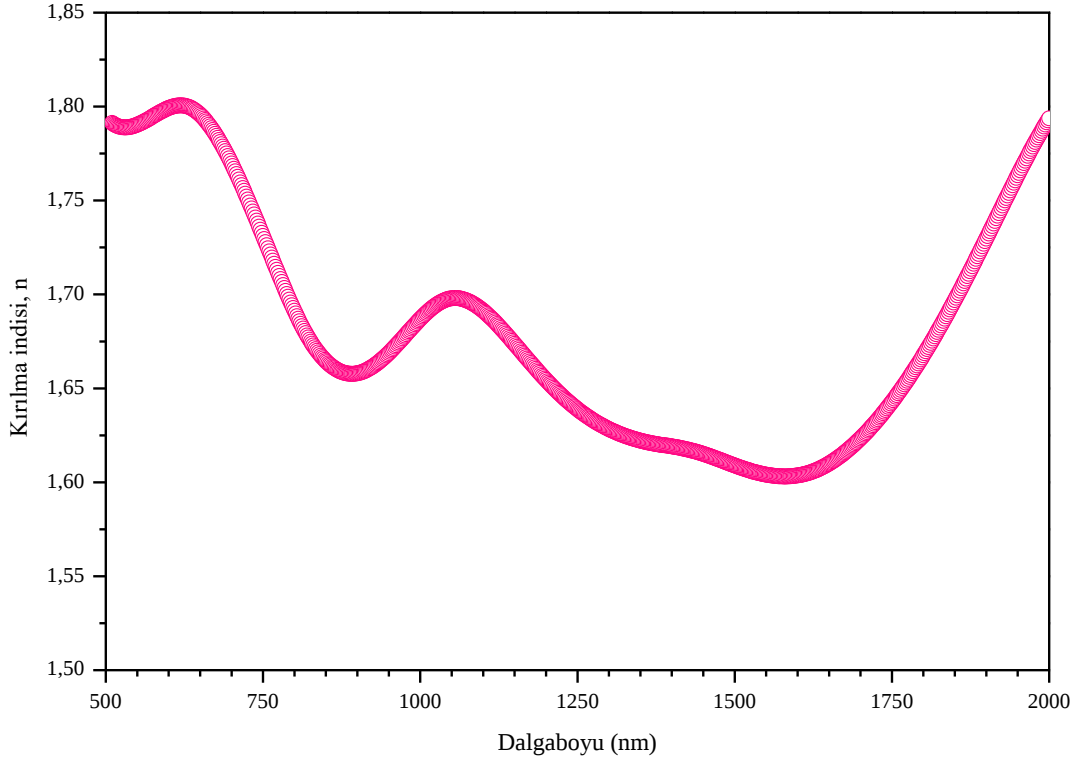
Şekil 5.14'te 95°C banyo sıcaklığında, 8 saat depolama süresinde üretilen Co_3O_4 filmine ait zarf eğrileri oluşturulmuş yansıma spektrumu verilmiştir. Şekil 5.14'te gösterilen $R_{\max}$ ve $R_{\min}$ zarf eğrileri, numunenin yansıma spektrumunda gözlenen girişim saçaklarının sırasıyla maksimum (pik) ve minimum (vadi) bölgelerini birbirine bağlayacak şekilde oluşturulmuştur. Kushev ve Zheleva (1986) tarafından ortaya konulan zarf yöntemine göre, bir numunenin kırılma indisi n , aşağıda verilen denklem ile ifade edilir (Kushev ve Zheleva, 1986):

$$n^2 = \frac{(1 + \sqrt{R_{\max}})(1 + \sqrt{R_{\min}})}{(1 - \sqrt{R_{\max}})(1 - \sqrt{R_{\min}})} \quad (5.7)$$

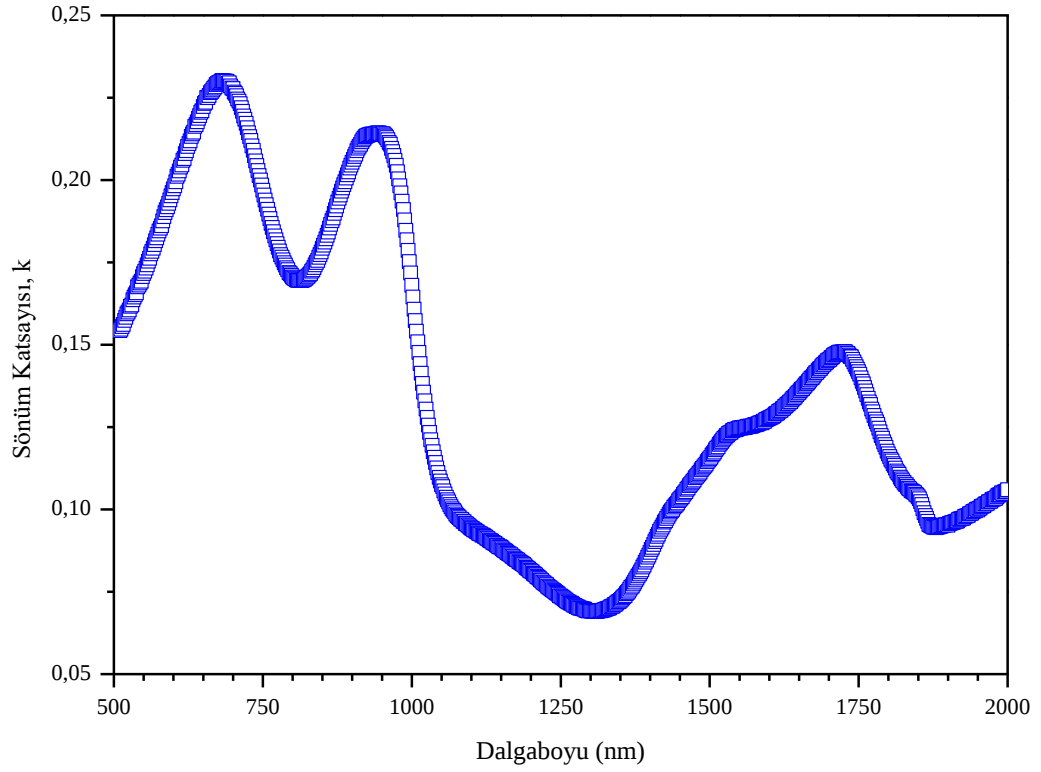
Bu ifadeye göre, belirli bir frekansta (dalga boyunda) filmin kırılma indisi açıkça aynı frekansa sahip $R_{\max}$ ve $R_{\min}$ ile ilişkilidir.



Şekil 5.14. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında, 8 saat depolama süresinde üretilen tavlanmış Co_3O_4 filminin yansıma spektrumundan çizilen zarf eğrisi



(a)



(b)

Şekil 5.15. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında, 8 saat depolama süresinde üretilen tavlannmış Co_3O_4 filmi için dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden (a) kırılma indisi, (b) sönüm katsayısı

Şekil 5.15 (a)'da Co_3O_4 filmi için dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden kırılma indisi gösterilmiştir. Numunenin kırılma indisi, dalgaboyunun 500 nm'den 1600 nm'ye kadarki spektral bölgede 1,8'den 1,6'ya değişmektedir. Co_3O_4 filminin kırılma indisi, 890 nm- 1190 nm dalgaboyu aralığında göz ardı edilebilir bir miktarda değişirken 500 ile 1600 nm spektral aralıkta tipik bir dağılım eğrisi şekli sergilediği söylenebilir. Dalgaboyu 1600 nm'den 2000 nm'ye doğru arttıkça ise kırılma indisinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Dhas vd., (2017)'nin yapmış olduğu çalışmada bulk Co_3O_4 yarıiletkenin kırılma indisi değeri $n=2,8$ olarak bulmuştur. Co_3O_4 filmi için gözlenen kırılma indisi değerleri bu değerden küçüktür. Bu durum numunenin düşük kararlılığı ve gözenekli yapısından kaynaklanmış olabilir. Literatürde bazı araştırmacılar da Co_3O_4 filmin kırılma indisi için görünür bölgede yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçlar elde etmiştir (Varkey ve Fort, 1993; Zhu vd., 2012; Drasovean ve Condurache-Bota, 2009). Kırılma indisi 1,9'un altında olan ince filmler yansıma önleyici (anti-reflecting) malzeme olarak kullanılmaktadır (Ekwealor vd., 2014). Dolayısıyla üretilen Co_3O_4 filminin kırılma indisi 1,9'dan küçük olduğundan bu amaca yönelik kullanılabilir.

Co_3O_4 filminin kompleks kırılma indisinin sanal kısmı olan sönüm katsayısının (k) dalgaboyuna göre değişimi Şekil 5.15 (b)'de gösterilmektedir. Elde edilen filmin sönüm katsayısı:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5.8)$$

denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Burada α absorpsiyon katsayısı ve λ dalgaboyudur. Tüm k değerleri oldukça küçüktür ve bu durum, ışığın numuneden birçok kez geçmesine izin verildiği ve ardından bu geçirgen bölgede girişim saçaklarının oluştuğu anlamına gelmektedir (Ma vd., 2005). Co_3O_4 filminin sönüm katsayısının bu düşük değeri, numunenin düşük yüzey pürüzlülüğünden dolayı ışığın bir miktar saçıldığını gösterir. Şekil 5.15 (b)'de verilen sönüm katsayısı eğrisinin şekli, numunenin absorpsiyon spektrumu ile benzerdir. Şekil 5.15 (b)'de görülen sönüm katsayısı spektrumu, filmin 680 nm ve 930 nm dalgaboyları civarındaki karakteristik absorpsiyon bant piklerini gösterir. 1,3 eV'ta bulunan bantta, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ şeklinde yük geçişi gerçekleşirken 1,8 eV'taki daha yüksek enerji bandında $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ şeklinde banttan banda uyarma yoluyla yük geçişi gerçekleşir.

Yansıma ölçümlerinden belirlenen kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımları, kompleks dielektrik fonksiyonu ile ilişkilidir. Co_3O_4 filminin dielektrik sabiti, ϵ :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \quad (5.9)$$

denklemini kullanarak hesaplanmıştır (Pankove, 1975). Burada ε_1 ve ε_2 sırasıyla, dielektrik sabitinin gerçekte ve sanal kısımlarını ifade etmektedir. Aşağıda verilen denklemlerde n ve k değerleri kullanılarak, gelen farklı foton enerjileri için ε_1 ve ε_2 'nin değerleri elde edilebilir (Pankove, 1975).

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{ve} \quad \varepsilon_2 = 2nk = [\varepsilon_\infty \omega_p^2 / \omega^3] / \tau \quad (5.10)$$

Burada τ taşıyıcı durulma zamanını ve ω_p plazma frekansını ifade etmektedir. $n^2 \gg k^2$ ve $\omega\tau \ll 1$ için dielektrik sabiti aşağıdaki denklem ile tanımlanabilir:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \left[\frac{(\varepsilon_\infty \omega_p^2)}{\omega^2} \right] \quad (5.11)$$

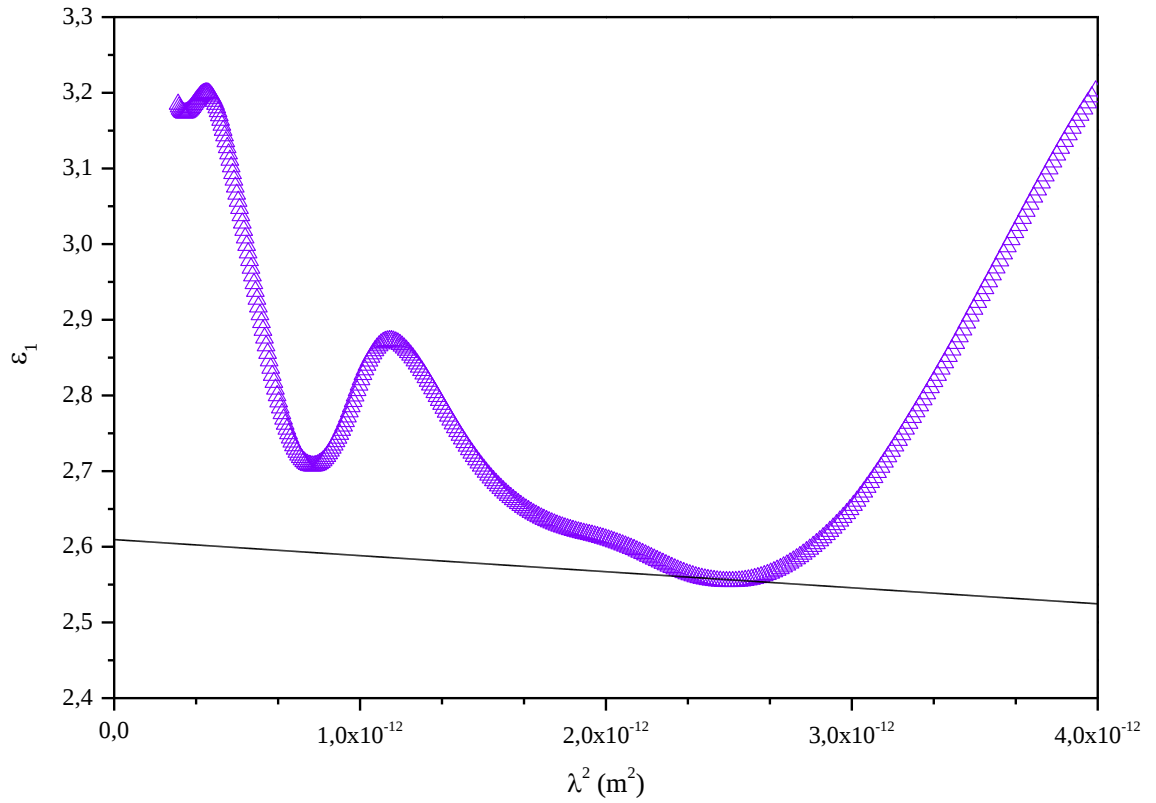
Verilen denklemde ε_∞ yüksek frekans dielektrik sabitinin limit değeridir ve ω_p SI birim sisteminde aşağıdaki şekilde verilir (Kittel, 1986):

$$\omega_p^2 = \frac{N_{opt} e^2}{\varepsilon_0 m^* \varepsilon_\infty} \quad (5.12)$$

Burada N_{opt} filmdeki optik taşıyıcı yoğunluğu, m^* taşıyıcıların etkin kütlesi, ε_0 serbest uzayın dielektrik sabiti ve e elektron yüküdür (Kittel, 1986). Denklem (5.12) kullanılarak Denklem (5.11) yeniden düzenlenirse:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \left(\frac{e^2}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0} \right) \left(\frac{N_{opt}}{m^*} \right) \lambda^2 \quad (5.13)$$

denklemini elde edilir.

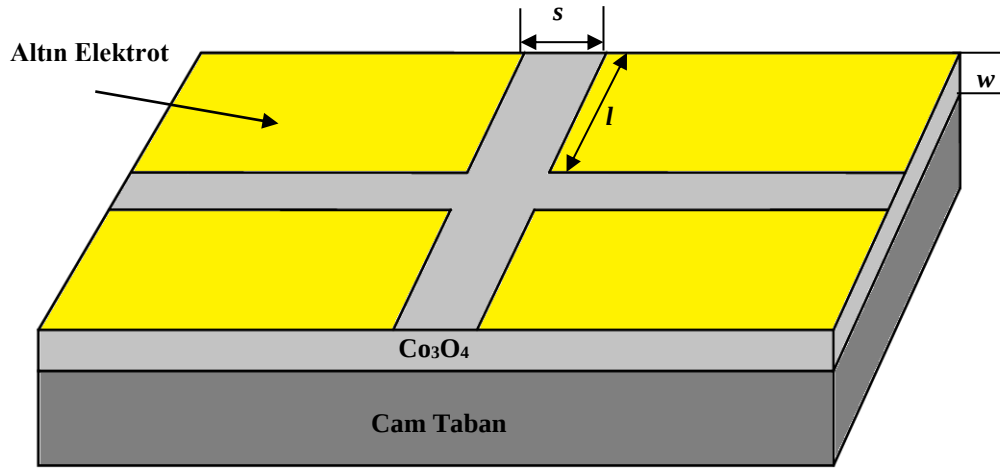


Şekil 5.16. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde elde edilen tavllanmış Co_3O_4 filmi için ϵ_1 - λ^2 grafiği

Yüksek frekans dielektrik sabiti ϵ_∞ ve taşıyıcı yoğunluğu, N_{opt} , dielektrik sabitinin gerçek kısmının dalgalı boyuna bağlı ilişkisinden hesaplanmıştır. KBD yöntemiyle 95°C banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde üretilen Co_3O_4 filmi için dielektrik sabitinin gerçek kısmının (ϵ_1) λ^2 'ye göre değişim grafiği Şekil 5.16'da verilmektedir. Bu değişimin yüksek dalgalı boylarındaki lineer kısmı için y-eksenini kestiği değeri ($\lambda^2 = 0$), yüksek frekans dielektrik sabitini (ϵ_∞) verir. Bu doğrunun eğimi ise N_{opt}/m^* oranını verir. Bu bilgiler ışığında $\epsilon_\infty = 2,61$ ve $\frac{N_{opt}}{m^*} = 2,6 \times 10^{55} \text{ (kg m}^3\text{)}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Plazma frekansı (ω_p), Denklem (5.12) kullanılarak $1,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Literatürden Co_3O_4 filminin optik verilerden taşıyıcı yoğunluğu için etkin kütle değeri $m^* = 0,4m_0$ alınıp (Cheng vd., 1998; Blakemore vd., 2013), $N_{opt} = 9,50 \times 10^{18} \text{ (cm)}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Taşıyıcı yoğunluğu için bulunan sonuç literatürle uyumludur (Dhas vd., 2017).

5.4.4. KBD yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

65°C ve 95°C banyo sıcaklıklarında, 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde elde edilen Co_3O_4 filmlerinin elektriksel özelliklerini belirlemek için numuneler düzlemsel (planar) metal-yarıiletken kontak haline getirilmiştir. Numuneler üzerine buharlaştırılan Au kontaktların kalınlığı yaklaşık $2700 \text{ \AA}$ 'dur. Oluşturulan düzlemsel yapıdaki kontakın şematik gösterimi Şekil 5.17'de verilmiştir. Şekilde w yarıiletken filmin kalınlığını, l kullanılan elektrotun boyunu ve s elektrotların arasındaki uzaklığı ifade etmektedir. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ düzlemsel kontak yapısı için $l \sim 5 \text{ mm}$ ve $s \sim 3 \text{ mm}$ olarak belirlenmiştir. Metal-yarıiletken kontak oluşturulduktan sonra numunelerin elektriksel ölçümlere hazır hale getirilebilmesi için Au kontaktların üzerine gümüş yapıştırıcı vasıtasıyla ince iletken teller sabitlenmiş ve numunelerden çıkış alınmıştır.



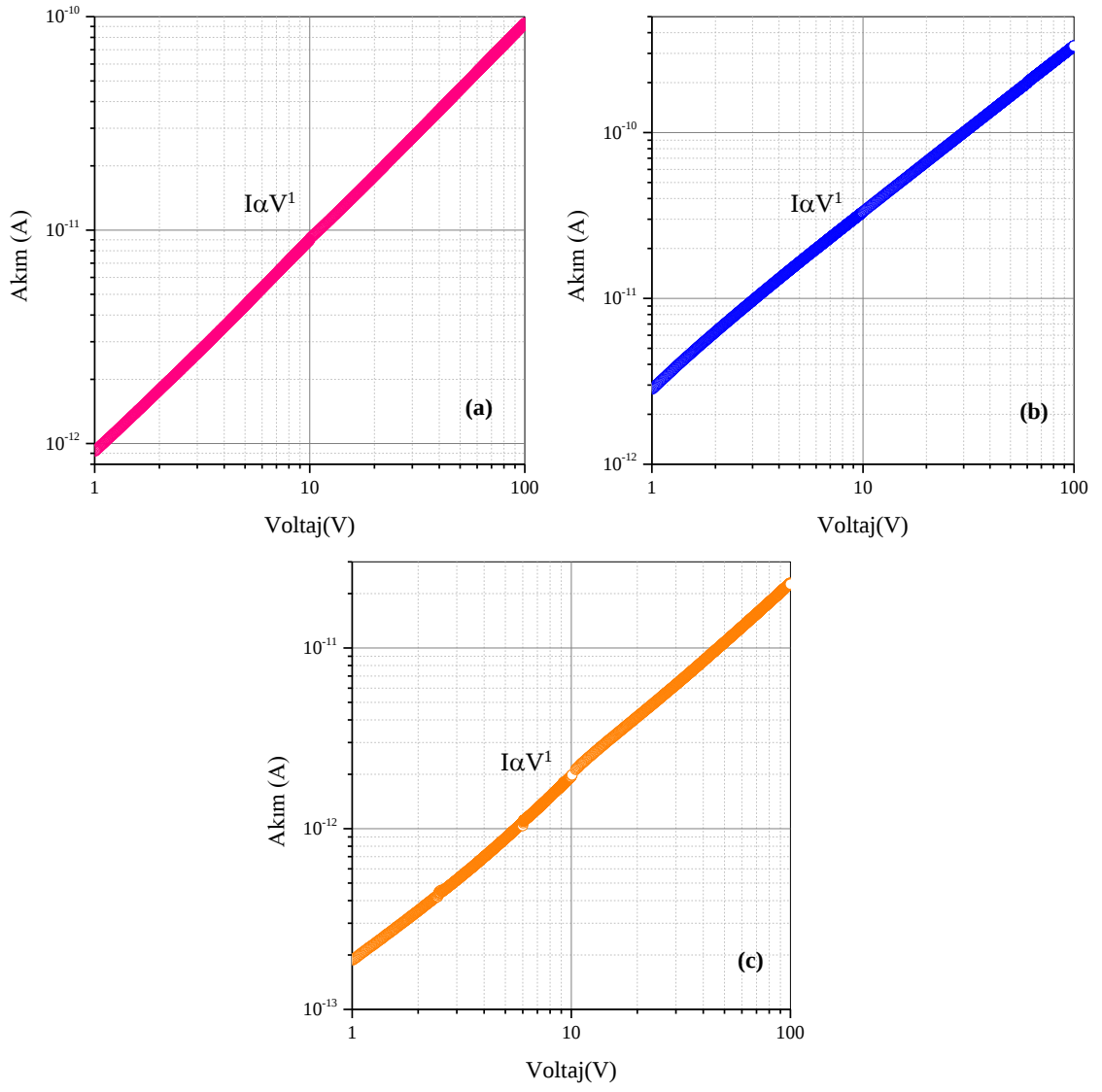
Şekil 5.17. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken kontakın şematik gösterimi

Düzlemsel $\text{Au}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Au}$ yapıdaki numunelerin akım-voltaj ölçümleri alınmadan önce karanlık ortamda ve kısa devre konumunda bekletilmiştir. Numunelerin akım-voltaj ölçümleri $1-100 \text{ V}$ aralığında $0,1\text{V}$ 'luk artışlarla, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

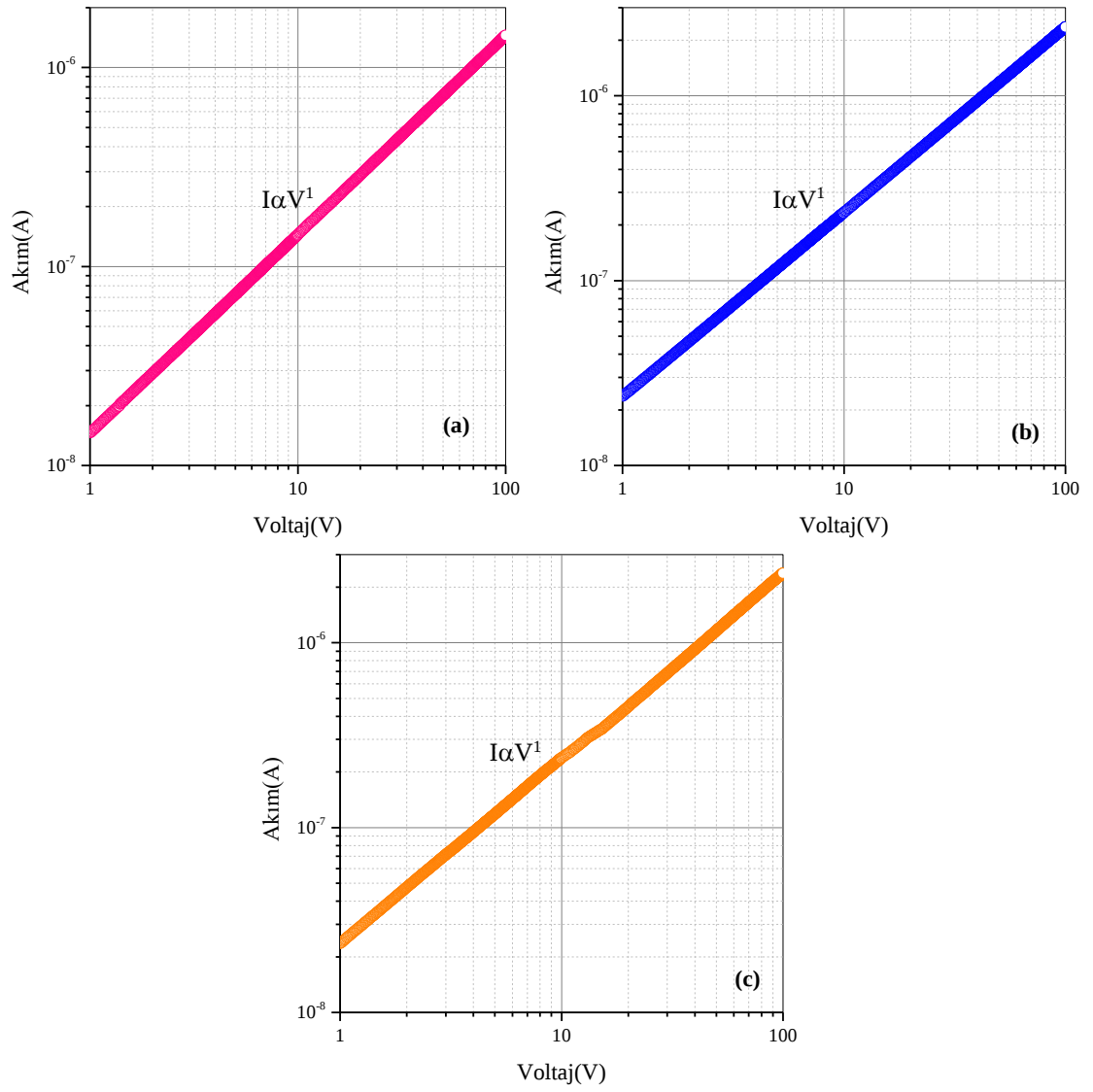
Şekil 5.18'de 65°C 'de 4,6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen Co_3O_4 filmlerinin oda sıcaklığında alınan akım-voltaj karakteristikleri gösterilmiştir. Şekil 5.18'de verilen grafikler incelendiğinde akımın voltajın artışına bağlı olarak arttığı ve eğimin 1 olduğu

sonucuna varılmıştır. Buna göre numunelerin iletim mekanizması omiktir. 65°C banyo sıcaklığında depolanan numunelerin akım-voltaj ölçümlerinden elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 5.9'da verilmektedir. Çizelgede verildiği gibi 65°C banyo sıcaklığında 4,6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen Co_3O_4 filmler $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ civarında düşük iletkenliğe sahiptir. Şekil 5.19'da 95°C banyo sıcaklığında 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde üretilen Co_3O_4 filmlerinin oda sıcaklığında, 1-100 V aralığında alınan akım-voltaj eğrileri görülmektedir. *I-V* eğrilerinde gözlenen lineer artış numunelerin omik iletim mekanizmasına uyduğunu göstermektedir. Numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

95°C'de elde edilen tüm Co_3O_4 filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri literatürde kaydedilen verilerle uyumludur (Zhang vd., 2016; Shinde vd., 2006; Sakamoto vd., 1997; Patil vd., 2012). 95°C'de depolanan filmlerin depolama süresi arttıkça iletkenlik değerleri de artmaktadır. Banyo sıcaklığı 65°C'den 95°C'ye çıktığında ise numunelerin elektriksel iletkenliği $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ mertebesinden $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ mertebesine artmaktadır. İnce filmlerin elektriksel iletim özellikleri, filmin büyüme sürecindeki gerilme, boşluklar ve oluşum hataları gibi kusurlara karşı oldukça hassastır. Dolayısıyla elektriksel iletkenlikteki bu artış, filmlerin XRD desenlerinden gözlenen kristallenmedeki iyileşmeye bağlanabilir. Filmlerin iyileşen kristallenmesi, kristalcik sınırlarındaki saçılmaya bağlı olarak meydana gelen taşıyıcıların kaybını azaltmaya yardımcı olur. Bu sonuçlardan yola çıkarak, Co_3O_4 filmlerinin KBD yöntemi ile 95°C'de ve 8 saat depolama süresinde üretilmesi, filmin kusurlardan arınarak iyi kristallenmeye ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olacağını ortaya koymaktadır. Üretilen numunelerin taşıyıcı yoğunluğu hesaplamaları için, Co_3O_4 filminin hol mobilitesi değeri oda sıcaklığında $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ olarak alınmıştır (Patil vd., 1996). Tüm numunelerin hol yoğunluğu değerleri Çizelge 5.9'da verilmektedir. Malzemenin taşıyıcı yoğunluğu artan banyo sıcaklığı ile birlikte önemli ölçüde artmaktadır.



Şekil 5.18. 65°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin akım-voltaj karakteristiği

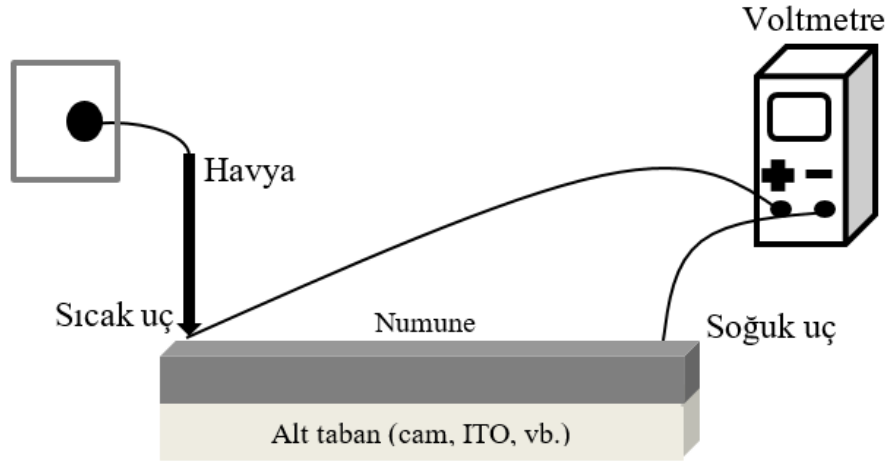


Şekil 5.19. 95°C banyo sıcaklığında (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 saat depolama sürelerinde elde edilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin akım-voltaj karakteristiği

Çizelge 5.9. KBD yöntemiyle üretilen tavlanmış Co_3O_4 filmlerinin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Banyo Sıcaklığı (°C)	Depolama Süresi (Saat)	İletkenlik ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Hol Yoğunluğu (cm) ⁻³
65	4	$1,37 \times 10^{-8}$	$8,57 \times 10^{15}$
	6	$1,21 \times 10^{-8}$	$7,55 \times 10^{15}$
	8	$3,42 \times 10^{-9}$	$2,14 \times 10^{15}$
95	4	$2,40 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{20}$
	6	$3,51 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{20}$
	8	$3,72 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{20}$

Elde edilen Co_3O_4 filmlerinin elektriksel iletkenlik tipi Şekil 5.20’de şematik olarak gösterilen sıcak uç (hot probe) yöntemi ile belirlenmiştir. Sıcak uç yöntemi, yalnızca bir havya ve voltmetre ile yarıiletken malzemelerin iletkenlik tipini belirlemeye yarayan oldukça kolay bir yöntemdir. Bu yöntemde filmin iki ucu arasına bir voltmetre bağlanır. Voltmetrenin pozitif ucunun dokundurulduğu taraf havya yardımıyla olabildiğince yakın mesafede fakat filme değdirilmeden ısıtılır. Negatif ucun dokundurulduğu taraf ise oda sıcaklığında tutulur. Isıtılan uç tarafında bulunan serbest yükler, termal uyarma nedeniyle soğuk uca doğru hareket etmeye başlar. Bu durumda farklı sıcaklıktaki iki uç arasında potansiyel fark meydana gelir. Oluşan potansiyel farkın işareti voltmetreden gözlenerek malzemenin iletkenlik tipi belirlenir. Eğer voltmetrede pozitif (+) işaretli bir voltaj okunursa numune n-tipi, negatif (-) işaretli bir voltaj okunursa numune p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip demektir (Golan vd., 2006).



Şekil 5.20. Sıcak uç yönteminin şematik gösterimi

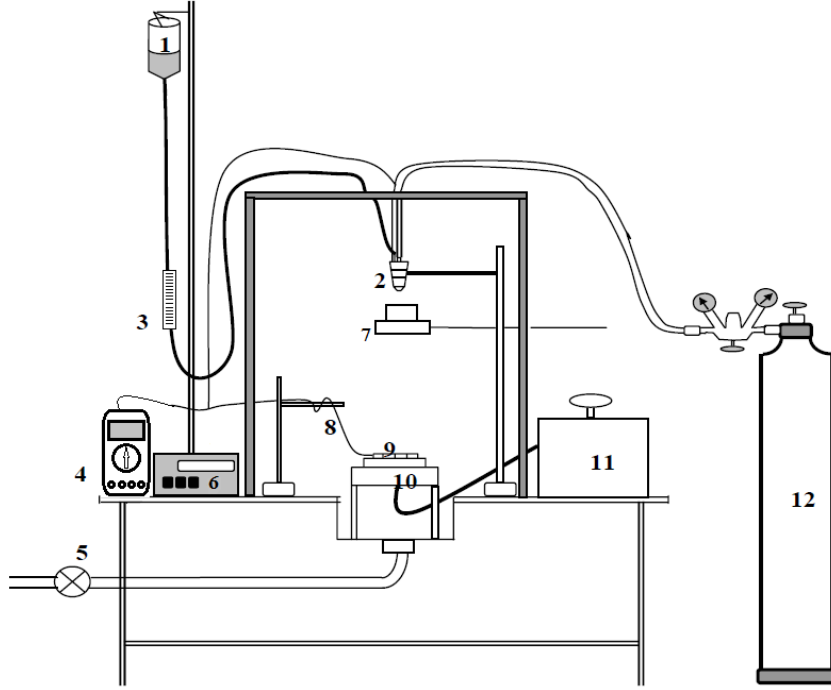
5.5. Co₃O₄ Filmlerin Ultrasonik Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi

Co₃O₄ yarıiletken filmlerin ultrasonik püskürtme yöntemiyle optimum şekilde elde edilmesi için Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarımızda yapılan çalışmalar ve literatür çalışmasından sonra taban sıcaklığı 300°C ve püskürtme süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir (Patil vd., 1996; Eşgin, 2014). Alt taban olarak 76×13×1 mm³ ebatlarında mikroskop camları ve 25,4 x 76,2 x 2,2 mm³ ebatında, direnci 6-8 Ω/sq olan FTO iletken cam taban kullanılmıştır. Cam tabanlar ve FTO cam taban öncelikle saf su ile yıkayıp deterjanlı saf suda kaynatılmıştır. Kullanılan taban malzemeler üzerindeki yağsı tabakanın temizlenmesi için propanol ve asetondan geçirilmiştir. Alt tabanlar her aşamada saf suda durularak basınçlı hava ile kurutulmuştur. Bu şekilde film üretilecek taban malzemenin yüzeyi temiz hale getirilmiştir.

Şekil 5.21’de püskürtme işleminde kullanılan sistemin şematik gösterimi verilmektedir. Şekilde (1) çözelti kabı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) ayarlanabilir flow-metre, (4) multimetre, (5) vantilatör, (6) ultrasonik kontrol ünitesi, (7) sürgülü kap, (8) K-tipi dijital termoçift, (9) alt tabanlar, (10) ısıtıcı, (11) akım kaynağı ve (12) azot gazı tüpü olarak gösterilmiştir.

Alt tabanları ısıtmak amacıyla korumalı direnç teli ve 5kW gücünde akım kaynağı kullanılmıştır. 15x15x1 cm³ ebatlarında düz bir bakır blok zımparalanıp alkol ile temizlendikten sonra direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Bakır blok ısının alt tabanlara homojen şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Temizlenen cam tabanlar, uygun bölgeleri

maskelenerek deneye hazır hale getirilmiştir. Cam tabanlar Şekil 5.22’de gösterildiği gibi bakır blok üzerine bütün yüzeyi kaplayacak şekilde düzgün ve aralıksız olarak dizilmiştir.

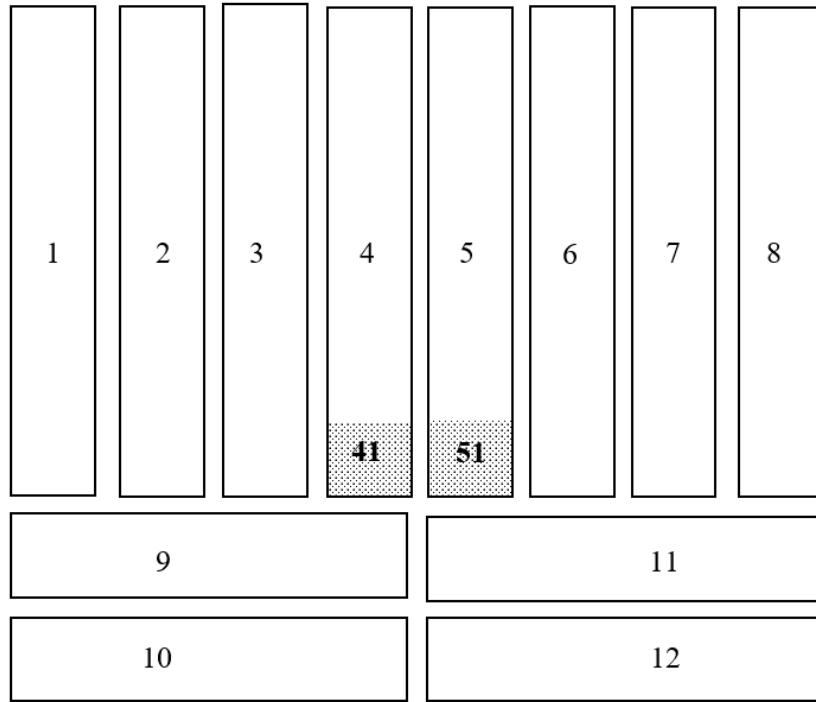


Şekil 5.21. Ultrasonik püskürtme deney seti (Turan, 2007)

Numunelerin üretilmesinde, kobalt kaynağı olarak %98’lik $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar) tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0,05 M konsantrasyonda ve 250 ml deiyonize su içerisinde 2,9741 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti açık kırmızı renkte ve saydam bir görüntüye sahiptir. Püskürtme başlığı ve taban arasındaki mesafe yaklaşık olarak 32 cm olarak belirlenmiştir. Alt tabanların yüzey sıcaklığı kromel-alumel K-tipi (-200°C - $+1300^\circ\text{C}$) termoçift kullanılarak kontrol edilmiştir. Alt tabanlar ile termoçift arasındaki temasın sağlanması için indiyum parçacığı kullanılmıştır. Böylece sıcaklık okumalarındaki olası hatalar azaltılmıştır. 300°C taban sıcaklığına ulaşıldığında çözelti, $0,20 \text{ kg/cm}^2$ gaz basıncına sahip azot (N_2) gazı ile birlikte 5 ml/dakika akış hızında, 20 dakika boyunca alt tabanlar üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi Lechler marka ultrasonik osilatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Püskürtme süresince çözelti akış hızı, sıcaklık ve gaz basıncı kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra alt tabanlar kademeli ve kontrollü bir şekilde soğutulmuştur.

Oda sıcaklığına ulaşan film kaplı cam tabanlar Şekil 5.22’de gösterildiği gibi 41 ve 51 olarak numaralandırılmış ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla petri kaplarında muhafaza edilmiştir.

Filmlerin kalınlıklarını belirlemek için yapılan ölçümlerde elipsometrik Ψ açısı, 60° ’lik geliş açısı ve 1400 nm -1600 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir. Cam taban ve FTO üzerine üretilen Co_3O_4 filmlerinin kalınlıkları sırasıyla 680 nm ve 850 nm olarak belirlenmiştir.



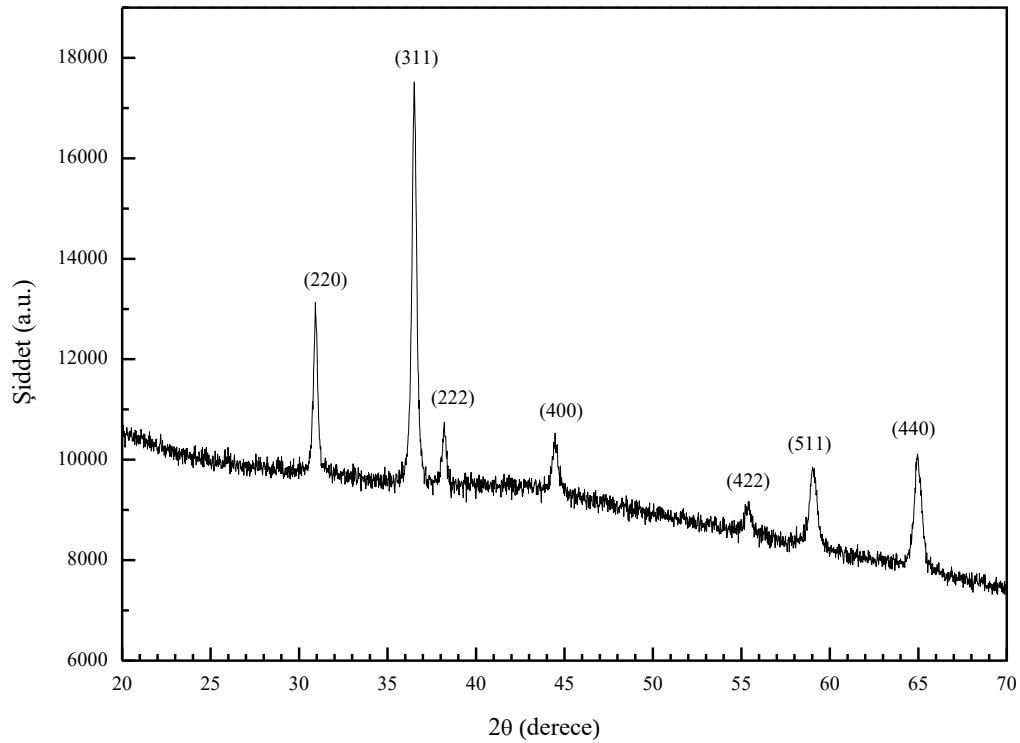
Şekil 5.22. Ultrasonik püskürtme yönteminde kullanılan bakır blok üzerine yerleştirilen cam tabanların dizilişi

5.5.1. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi

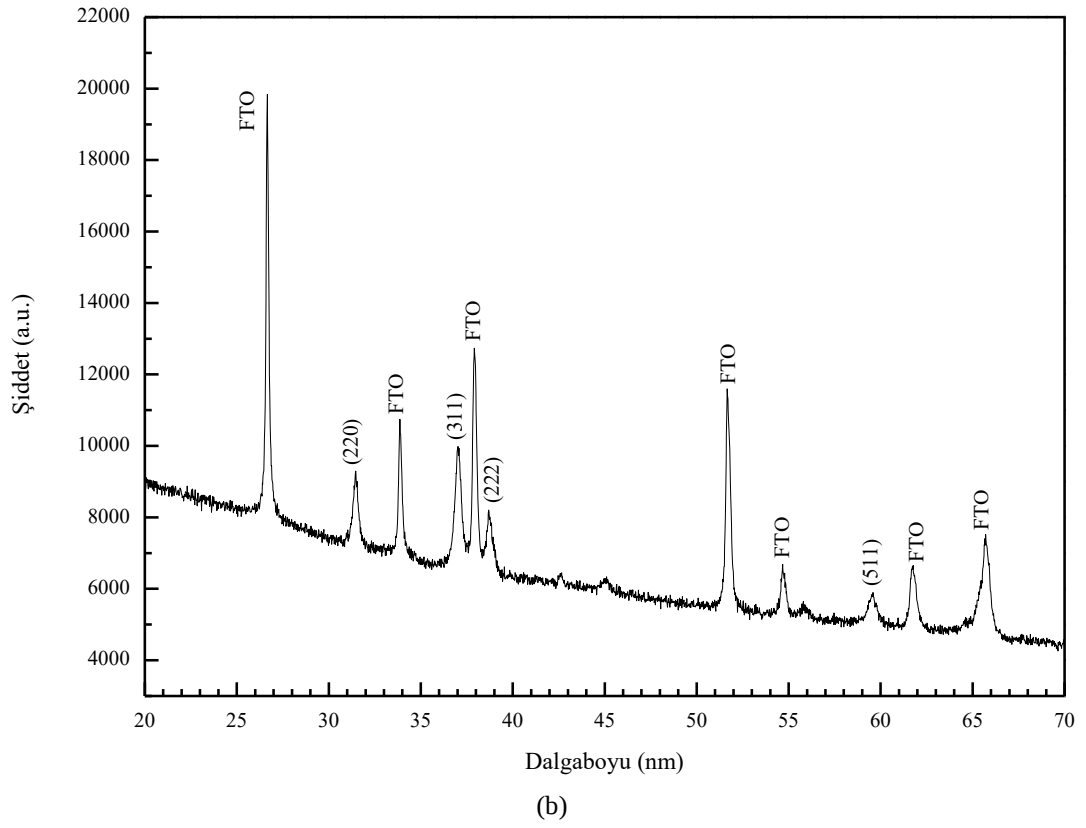
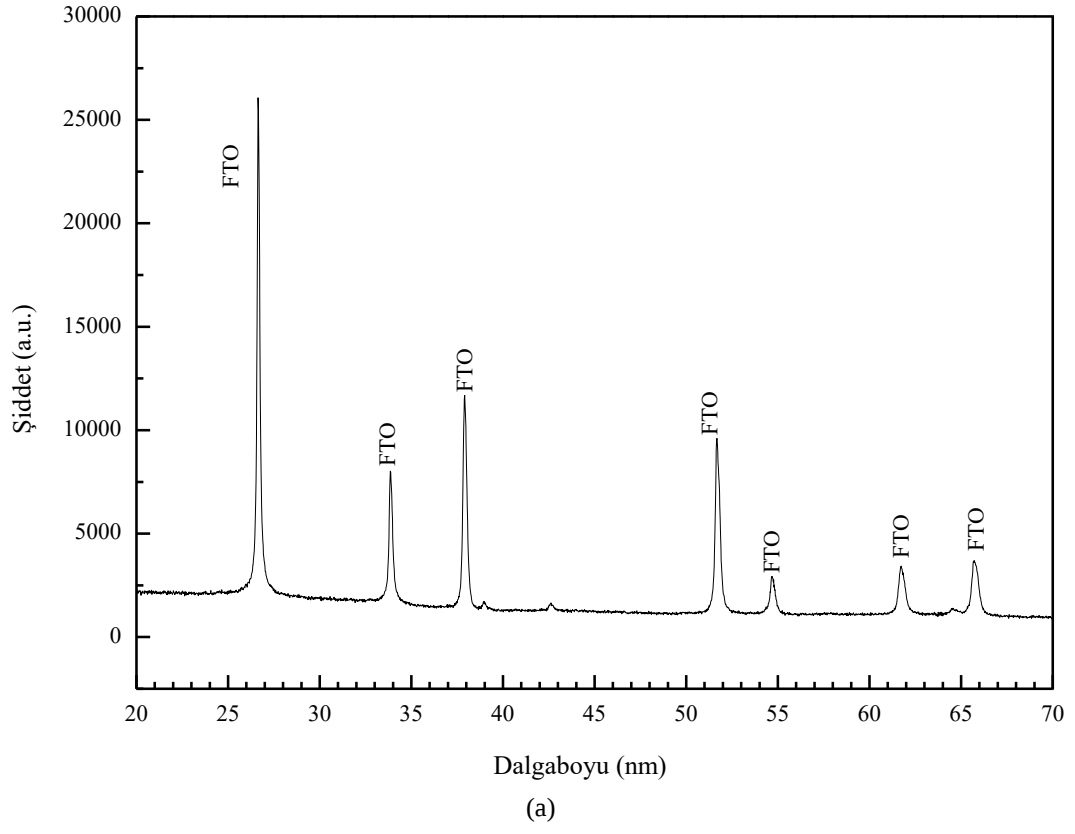
Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin x-ışını kırınım deseni $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında çizilmiştir.

Şekil 5.23’te ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin XRD deseni verilmiştir. Cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin kırınım deseninde birden fazla şiddetli pikin varlığı filmin polikristal yapıda oluştuğunu

göstermektedir. Cam taban üzerine üretilen numune yüzey merkezli kübik Co_3O_4 (JCSFD 00-042-1467) fazına ait pikler içermektedir. Şekil 5.24 (a) ve Şekil 5.24 (b)'de sırasıyla FTO tabana ve FTO taban üzerine ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmine ait x ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Kırınım desenleri incelendiğinde ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin de polikristal yapıda kristallendiği ve yüzey merkezli kübik yapıya (JCSFD 00-042-1467) sahip olduğu belirlenmiştir. Gözlenen piklere ait belirlenen Miller indisleri şekiller üzerinde gösterilmiştir. FTO/ p- Co_3O_4 yapının XRD deseninde alt tabana ait kırınım pikleri de gözlenmiştir. Şekil 23 ve Şekil 5.24 (b)'de verilen x-ışını kırınım desenleri, KBD yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlere ait Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'teki kırınım desenleri ile karşılaştırıldığında kırınım piklerinin daha keskin, dar ve şiddetli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin KBD yöntemiyle üretilen filmlere göre daha iyi kristallendiğinin bir göstergesidir.



Şekil 5.23. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında cam taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 5.24. (a) FTO tabana ve (b) FTO/ $p\text{-Co}_3\text{O}_4$ yapıya ait x-ışını kırınım deseni

Cam ve FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filmlerinin x-ışını desenlerinde gözlenen tüm düzlemleri için elde edilen değerler ile Co_3O_4 'ün standart değerleri arasındaki karşılaştırma Çizelge 5.10'da verilmiştir. Çizelgeye göre cam taban ve FTO taban için gözlenen 2θ ve d değerlerinde standart değerlere kıyasla kaymaların olduğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin gözlenen değerleri yardımıyla hesaplanan $TC (h k l)$ ve örgü sabiti değerleri Çizelge 5.11'de verilmiştir. Cam taban üzerine üretilen numunenin (222) ve (422) düzlemlerine karşılık gelen TC değerleri 1'den büyüktür. Filmin 1'den büyük birden fazla piki olduğundan kristallenmenin rastgele yönelimlere sahip olduğu söylenebilir. FTO taban üzerine elde edilen numunenin ise yalnızca bir tane 1'den büyük pike sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle filmin (222) düzlemi boyunca tercihli yönelime sahip olduğu söylenebilir. Çizelge 5.11'de verilen TC değerleri KBD yöntemiyle üretilen Co_3O_4 filmlerinin Çizelge 5.7'de verilen TC değerleri ile karşılaştırıldığında ultrasonik püskürtme yöntemiyle özellikle FTO üzerine üretilen numunenin gelişigüzel kristalografik yönelimden ayrılarak (222) düzlemi boyunca tercihli yönelim sergilemesi bu yöntemle elde edilen filmin daha iyi kristallendiğini göstermektedir.

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilen Co_3O_4 filmlerinin hesaplanan örgü sabiti ve gözlenen ve standart d değerleri arasındaki fark, Δd değerleri Çizelge 5.11'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde cam taban üzerine elde edilen numunenin örgü sabiti değerleri, standart Co_3O_4 'ün a değerinden ($a=8,0837 \text{ \AA}$) büyüktür. FTO taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filminin örgü sabiti değerlerinin standart a değeriyle oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tüm numunelerin d değerlerinden kayma olduğu belirlenmiştir. Hem örgü sabiti hem de d değerlerindeki bu farklar, film oluşumu sırasında meydana gelen örgü kusurları ve dislokasyonların sebep olduğu örgü gerilmelerden kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 5.10. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı tabanlar üzerine elde edilen Co_3O_4 filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması

(JCPDS kart no: 00-042-1467)									
Standart				Gözlenen					
				Cam Taban			FTO Taban		
$h k l$	2θ	I	$d (\text{\AA})$	2θ	I	$d (\text{\AA})$	2θ	I	$d (\text{\AA})$
(220)	31,272	34	2,8580	30,916	72,7	2,8900	31,460	71,4	2,8413
(311)	36,853	100	2,4370	36,514	100	2,4588	37,020	74,3	2,4261
(222)	38,542	9	2,3340	38,206	64,3	2,3538	38,711	60,8	2,3242
(400)	44,810	19	2,0210	44,465	61,1	2,0359	---	---	---
(422)	55,656	8	1,6501	55,429	51,6	1,6563	---	---	---
(511)	59,359	29	1,5557	59,025	54,6	1,5637	59,588	42,6	1,5503
(440)	65,238	34	1,4290	64,956	50,3	1,4346	---	---	---

Çizelge 5.11. *Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yapısal parametreleri*

(JCPDS kart no: 00-042-1467)						
$h k l$	Cam Taban			FTO Taban		
	TC	$a(\text{\AA})$	$\Delta d (x10^{-3})$ ($\text{\AA}$)	TC	$a(\text{\AA})$	$\Delta d (x10^{-3})$ ($\text{\AA}$)
(220)	0,64	8,1744	32	0,76	8,0364	-1,67
(311)	0,30	8,1549	2,18	0,27	8,0466	1,09
(222)	2,1	8,1536	1,98	2,47	8,0512	-9,8
(400)	0,96	8,1434	1,49	---	---	---
(422)	1,93	8,1144	6,2	---	---	---
(511)	0,57	8,1253	8	0,53	8,0554	-5,4
(440)	0,44	8,1151	5,6	---	---	---

FTO ve cam taban üzerine ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin Denklem (5.6) yardımıyla bulunan kristalcik boyutları sırasıyla 19 nm ve 22 nm olarak belirlenmiştir.

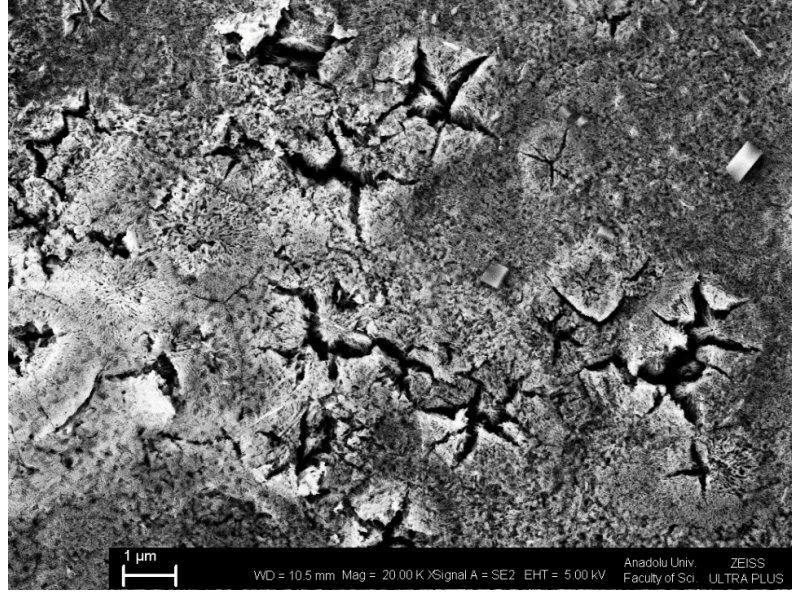
5.5.2. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin yüzey görüntüleri $20k\times$ büyütmede ve SE2 dedektörü kullanılarak incelenmiştir. Çalışma voltajı 5kV'dur. FESEM analizi sırasında şarjlanmayı engellemek için numune 40 mA akımda 50 saniye boyunca Au kaplanmıştır.

Şekil 5.25'te ultrasonik püskürtme yöntemi ile cam taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filminin FESEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 5.25 incelendiğinde püskürtme yöntemi ile cam taban üzerine elde edilen filmin homojen yapıda olduğu ve film yüzeyinde nanometre boyutunda kristalcikler, nanoboşluklar ve çatlaklar bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.26'da ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filme ait FESEM yüzey görüntüsü verilmiştir. Filmin yüzey görüntüsü incelendiğinde filmin homojen yapıda olduğu ve yüzeye iyi tutunduğu söylenebilir. Ayrıca cam taban üzerine üretilen filmin yüzeyinde bulunan nanoboşluklar ve çatlaklar FTO taban üzerine büyütülen filmde gözlenmemiştir.

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam ve FTO tabanlar üzerine üretilen Co_3O_4 filmlerinin FESEM görüntüleri KBD yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin FESEM

görüntüleri ile karşılaştırıldığında, numune yüzeyinde nanoçubukların bulunmadığı ancak filmin tabana daha iyi tutunduğu ve daha homojen kaplandığı tespit edilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen numuneler görsel olarak incelendiğinde KBD yöntemiyle elde edilen numunelerin yüzeyinden meydana gelen kopmaların ve dökülmelerin ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilen numunelerde gerçekleşmediği tespit edilmiştir.



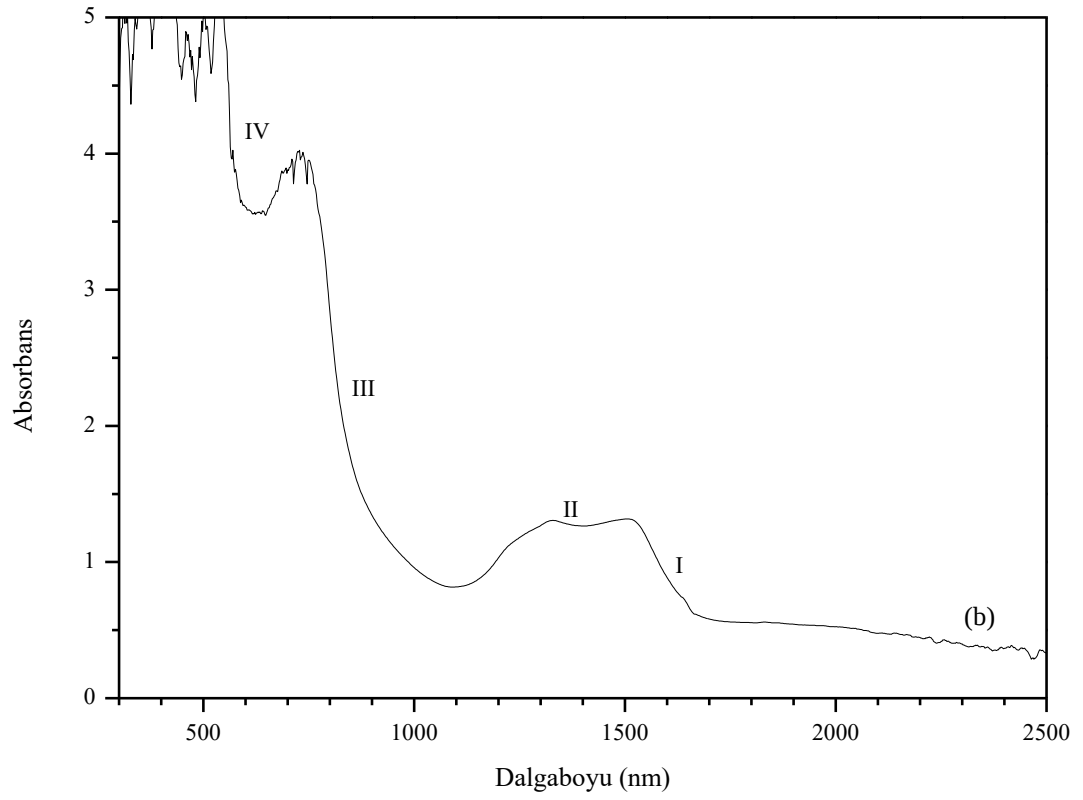
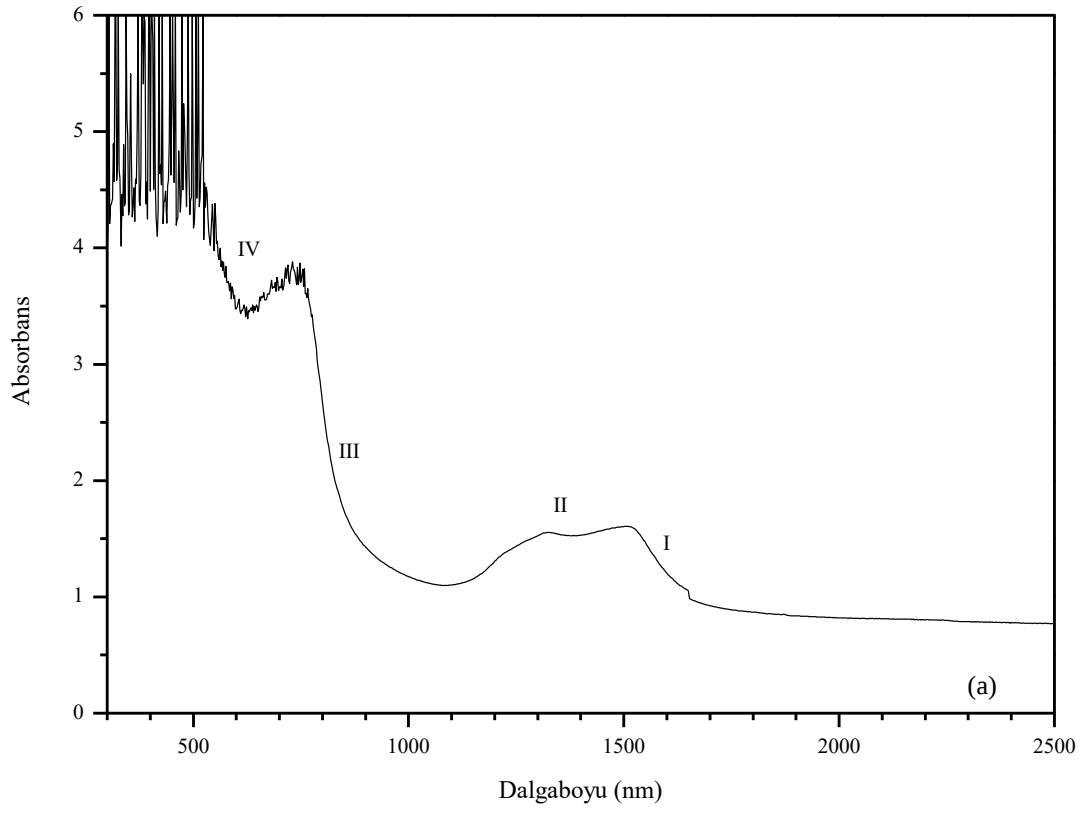
Şekil 5.25. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin FESEM görüntüsü



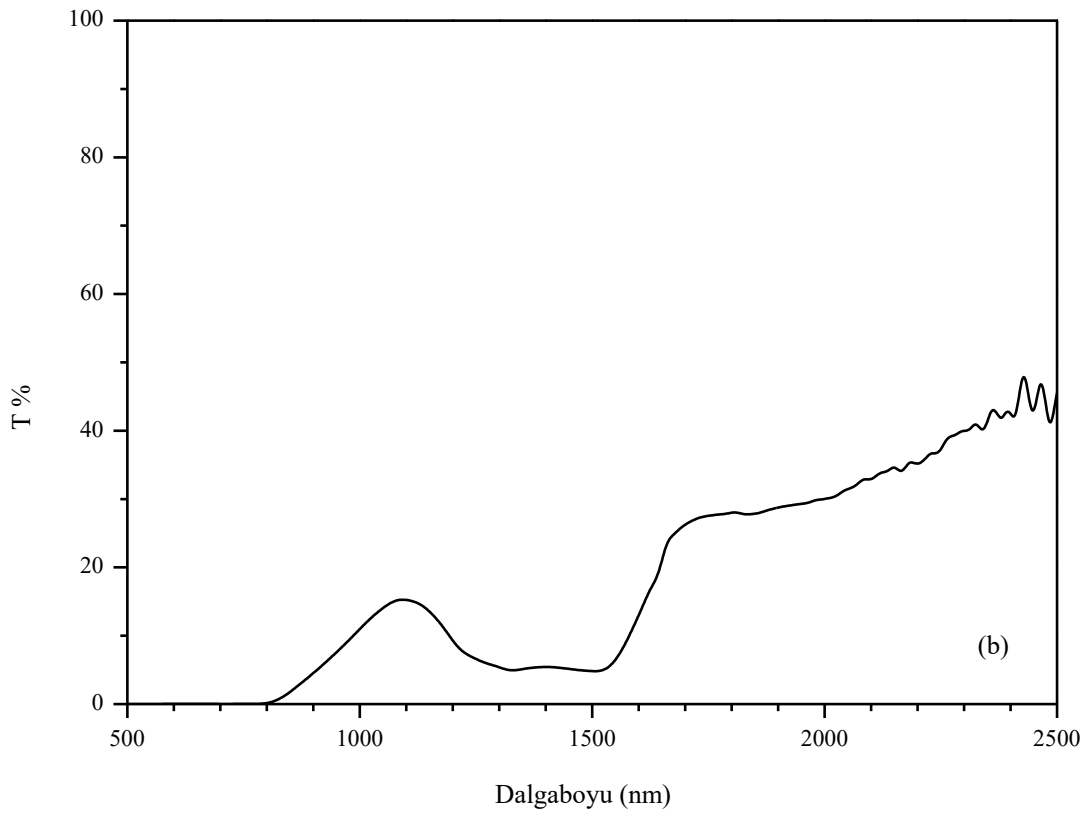
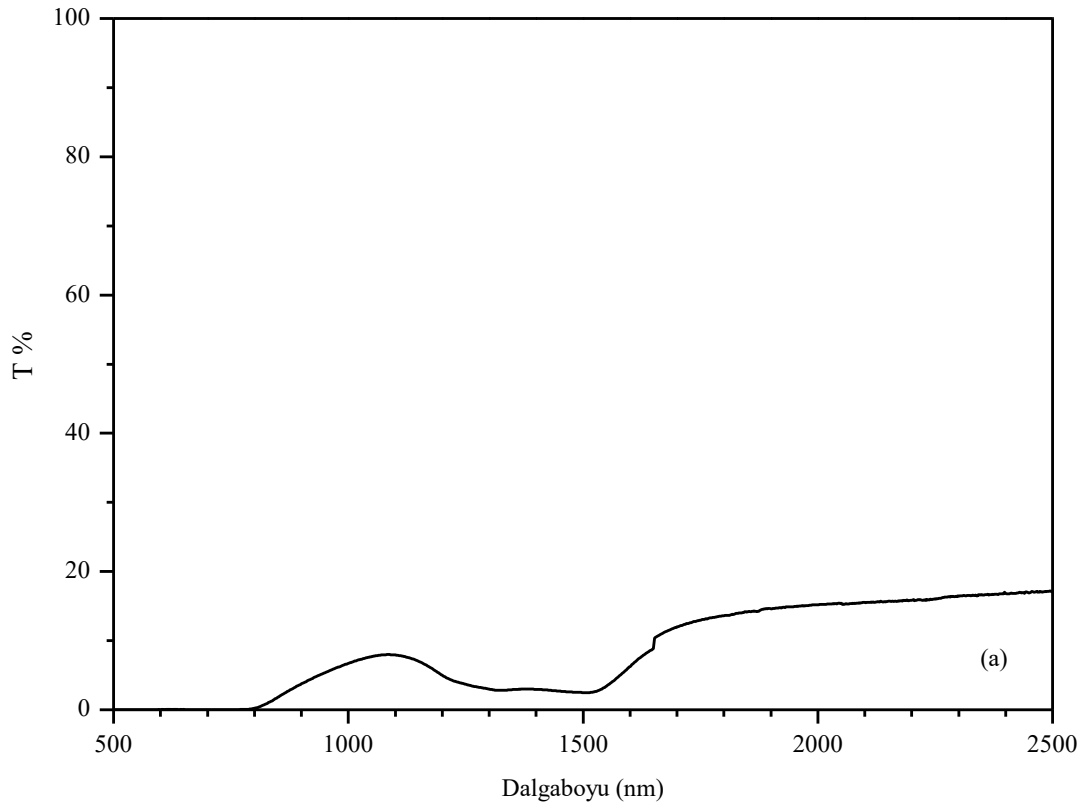
Şekil 5.26. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin FESEM görüntüsü

5.5.3. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co₃O₄ filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi

Şekil 5.27 (a) ve Şekil 5.27 (b)'de ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında sırasıyla cam ve FTO taban üzerine üretilen Co₃O₄ filmlerinin 300- 2500 nm dalgaboyu aralığında absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Püskürtme yöntemiyle elde edilen Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin absorbans spektrumları ile Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilen KBD yöntemiyle üretilen filmlerin absorbans spektrumları benzerdir. Şekil 5.27 (a)'daki spektrumda 1590, 1350, 820 ve 560 nm (0,77, 0,92, 1,51 ve 2,20 eV) dalgaboylarına karşılık gelen dört belirgin absorpsiyon geçişi görülmektedir. Aynı geçişlerin Şekil 5.27 (b)'deki FTO taban üzerine üretilen Co₃O₄ filminin absorbans spektrumunda 1600, 1350, 820 ve 560 nm dalgaboylarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Her iki spektrumda da gözlenen bu geçişlerden yaklaşık 1590 nm civarında bulunan ilk geçiş, I, Co₃O₄ yarıiletken filmin yapısında bulunan ⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (F) kristal alanına karşılık gelmektedir. II olarak işaretlenmiş yaklaşık 1350 nm'deki ikinci geçiş, Co²⁺ - Co³⁺ bantları arasındaki valanslar arası yük geçişinden kaynaklanmaktadır (Miedzinska vd., 1987; Nkeng vd., 1995; Athey vd., 1996; Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013). III ile gösterilen 820 nm ve IV ile gösterilen 560 nm civarındaki geçişler ise sırasıyla, O (2p) → Co³⁺ (t_{2g}) ve O (2p) → Co²⁺ (t₂) şeklinde gerçekleşen ligand metal-yük geçişini göstermektedir (Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013; Cheng vd., 1998; Stella vd., 2015; Victoria vd., 2015). KBD yöntemiyle elde edilen Co₃O₄ filmlerinin absorbans spektrumunda gözlenen V numaralı geçiş, ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co₃O₄ filmlerinin absorbans spektrumlarında gürültünün baskın olmasından dolayı gözlenememiştir.



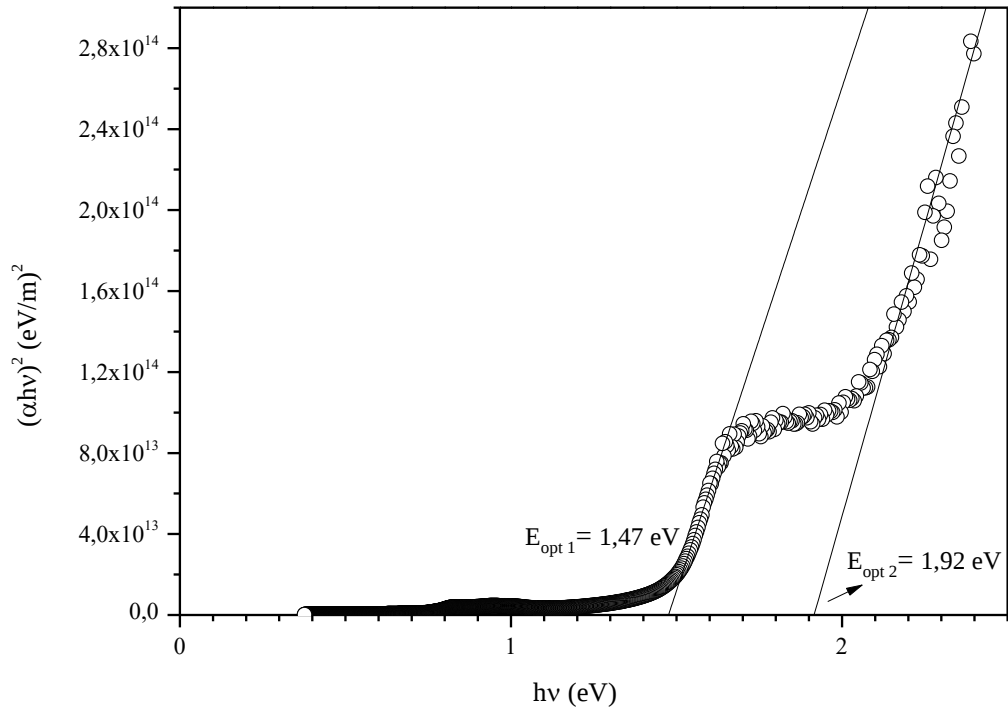
Şekil 5.27. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında (a) cam (b) FTO taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filmine ait absorbans spektrumları



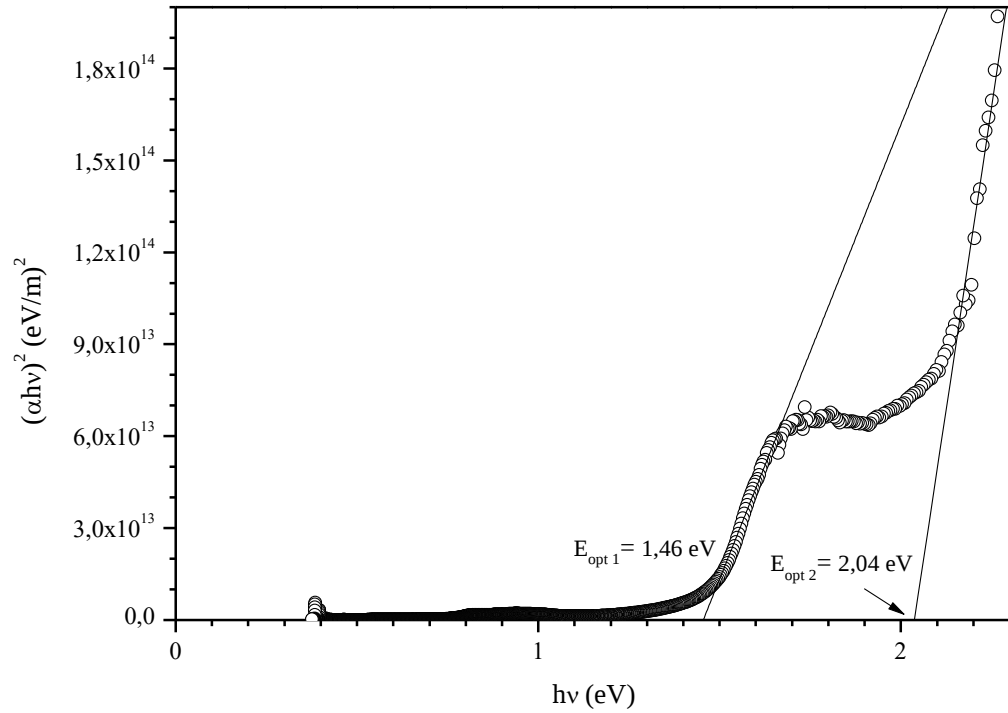
Şekil 5.28. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile 300°C taban sıcaklığında (a) cam (b) FTO taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filmine ait geçirgenlik spektrumları

Şekil 5.28 (a) ve Şekil 5.28 (b)'de ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında sırasıyla cam ve FTO taban üzerine elde edilen Co₃O₄ filminin 500- 2500 nm dalgaboyu aralığında çizilen geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Her iki spektrumdan da görüldüğü gibi Co₃O₄ filminin absorplayıcı özelliğinden dolayı geçirgenliği oldukça düşüktür. Cam taban üzerine elde edilen numunenin geçirgenlik değeri yaklaşık %18'dir. FTO taban üzerine elde edilen numunenin geçirgenliği ise yaklaşık %35'tir. Bu düşük geçirgenlik değerleri Co₃O₄ filminin absorplayıcı özelliğinin etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 5.29 (a) ve Şekil 5.29 (b)'de püskürtme yöntemiyle sırasıyla cam taban üzerine üretilen Co₃O₄ filminin $(ahv)^2 - (hv)$ grafiği ile belirlenen sırasıyla E_{opt1} ve E_{opt2} ile ifade edilen optik bant aralığı değerleri verilmiştir. E_{opt1}, valans banttıan Co³⁺ iyonlarının oluşturduğu banda (O (2p) → Co³⁺ (t_{2g})) geçişe karşılık gelirken E_{opt2} valans bandından iletim bandına O (2p) → Co²⁺ (t₂) geçişten kaynaklanmaktadır. Benzer biçimde Şekil 5.30 (a) ve Şekil 5.30 (b)'de ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO taban üzerine elde edilen Co₃O₄ filme ait bant aralığı değerleri gösterilmiştir. Cam taban ve FTO üzerine üretilen Co₃O₄ filmlerinin optik bant aralıkları birlikte ele alındığında cam tabanlar üzerine üretilen filmlerin optik bant aralığı değeri, E_{opt2}'nin literatürle kıyaslandığında daha küçük olduğu belirlenmiştir. FTO üzerine üretilen numuneler için elde edilen optik bant aralığı değerleri ise literatürle uyumludur (Barreca vd., 2001; Patil vd., 1996; Kadam ve Patil, 2001).



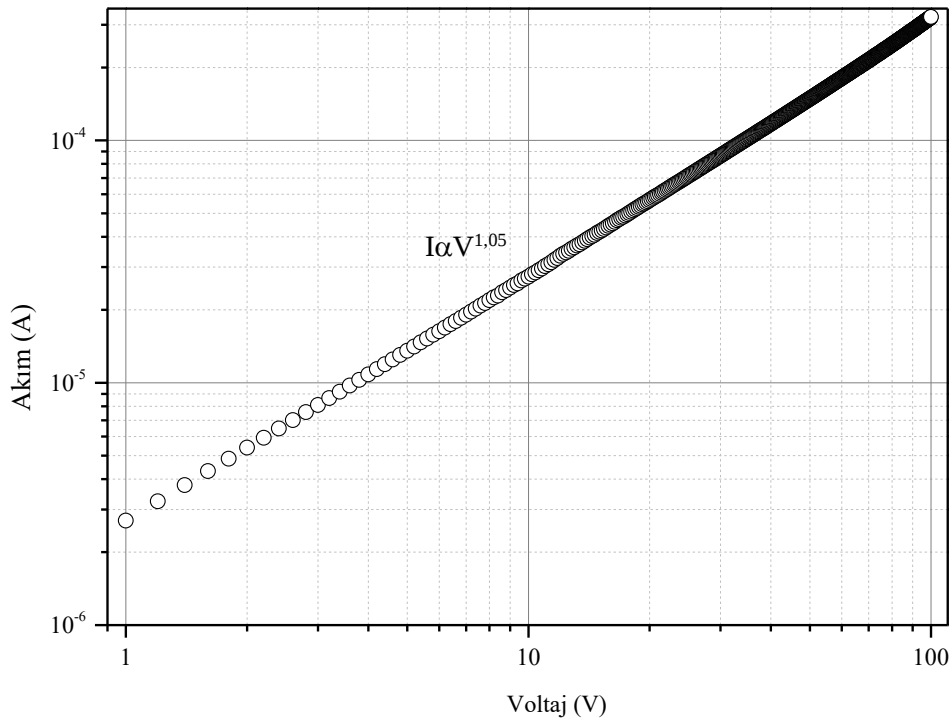
Şekil 5.29. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile cam taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filminin $(\alpha h\nu)^2$ - ($h\nu$) grafiği



Şekil 5.30. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile FTO taban üzerine elde edilen Co_3O_4 filminin $(\alpha h\nu)^2$ - ($h\nu$) grafiği

5.5.4. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

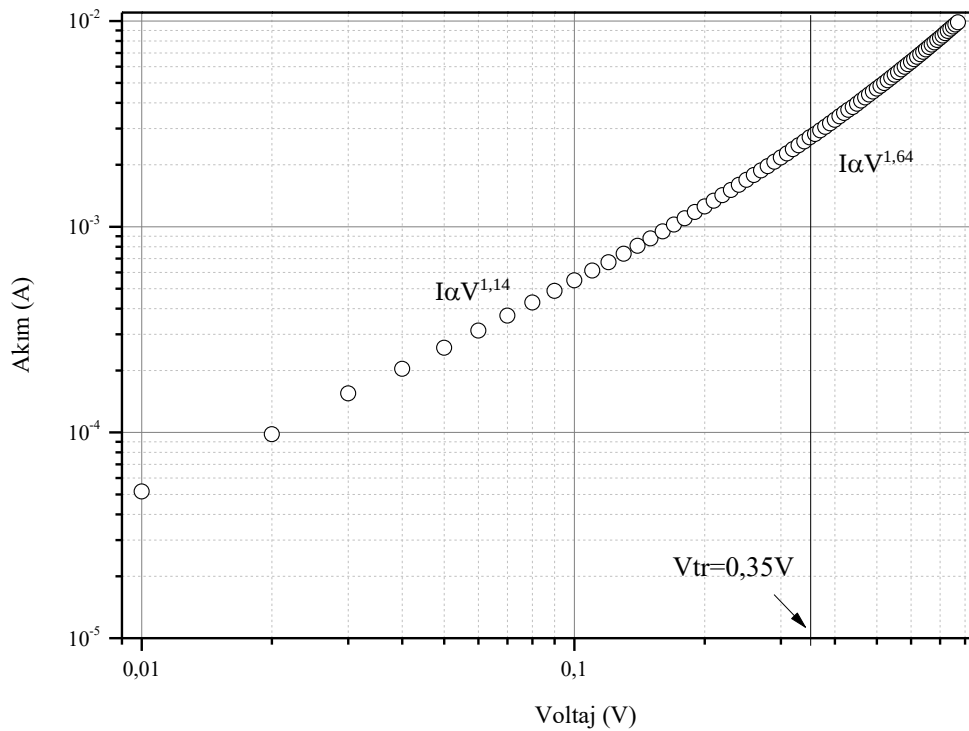
Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam ve FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filmlerinin akım- voltaj karakteristikleri, düzlemsel formda numune üzerine 1500 Å kalınlığında Au elektrotlar buharlaştırılarak ölçülmüştür (Şekil 5.17). Kontaklar arası mesafe yaklaşık 3 mm ve kontak uzunluğu 5 mm'dir. Numunelerin akım- voltaj ölçümleri oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 1- 100V aralığında gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmin akım- voltaj karakteristiği Şekil 5.31'de verilmiştir. Numunenin verilen grafiği incelendiğinde, grafiğin eğiminin yaklaşık 1 olduğu yani akımın uygulanan voltajla lineer değiştiği belirlenmiştir. Dolayısıyla cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin iletim mekanizmasının omik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.31. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine üretilen Co_3O_4 yarıiletken filminin akım-voltaj karakteristiği

Şekil 5.32'de FTO/ p- Co_3O_4 numunesinin karanlıkta ve oda sıcaklığında 0,01- 0,77 V voltaj aralığında elde edilen akım- voltaj karakteristiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde yaklaşık 0,35V'a kadar akımın voltajla lineer değiştiği görülmektedir.

Yani numunede bu voltaj aralığında omik iletim mekanizmasına baskındır. Voltaj değeri arttıkça numunedeki safsızlıkların neden olduğu tuzaklar enjekte edilen taşıyıcıların bir kısmını yakalayarak dolmaya başlar. Metalden yarıiletkenine enjekte edilen taşıyıcılar yarıiletkenindeki taşıyıcıların sayısını aştığında akım voltajın yaklaşık karesiyle değişerek artmaya başlamış ve omik davranışından ayrılarak SCL akımı etkili olmuştur. Bu voltaj bölgesinde numunenin iletim mekanizması SCL akımıdır. Omik iletimden SCL iletime geçiş voltajı $V_{tr}= 0,35$ V olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.32. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle FTO üzerine üretilen Co_3O_4 yarıiletken filmin akım- voltaj karakteristiği

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle $300^{\circ}C$ taban sıcaklığında cam ve FTO üzerine elde edilen Co_3O_4 yarıiletken filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri akım-voltaj karakteristikleri yardımıyla sırasıyla $2,42 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ve $2,87 \times 10^1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Cam ve FTO üzerine elde edilen numunelerin hol yoğunlukları için hol mobilitesi oda sıcaklığında $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ olarak alınmıştır (Patil vd., 1996). Buna göre cam ve FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filmlerinin hol yoğunluğu değerleri sırasıyla $1,51 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ve $1,79 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

Hem KBD yöntemiyle hem de ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilen Co_3O_4 filmlerinin oda sıcaklığındaki akım voltaj karakteristikleri birlikte değerlendirildiğinde, her iki yapı için omik iletimin baskın olmasıyla birlikte, sabit voltaj altında ultrasonik püskürtme- Co_3O_4 yapıda gözlenen akım değerleri KBD- Co_3O_4 yapıya oranla daha yüksektir. Bununla birlikte akım voltaj değişim grafiklerinden hesaplanan iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında, ultrasonik püskürtme- Co_3O_4 yapıda iletkenliğin KBD- Co_3O_4 yapıya oranla daha büyük olduğu görülmektedir. Ultrasonik püskürtme- Co_3O_4 filmlerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında, FTO taban üzerine üretilen Co_3O_4 filminin iletkenliği, cam üzerine elde edilen filminden yaklaşık 10^3 kat daha büyüktür.

Bir yarıiletken malzeme epitaksiyel olmayan koşullar altında veya amorf tabanlar üzerine üretildiğinde, malzeme büyük olasılıkla polikristal yapıda oluşacaktır. Polikristal yapıda iki kristal tanesi (grain) arasındaki sınır (boundary) bir tuzak seviyesi gibi iletme etki eder. Püskürtme yöntemi ile elde edilen yarıiletken filmlerin yüzeyinde veya tane sınırlarında oksijen birikmesi önemli rol oynamaktadır. Fiziksel olarak yüzeyde biriken oksijen malzemeden bir elektron alarak, kimyasal olarak birikmiş yüzey durumları oluşturur ve ardında malzeme yüzeyine yakın yerde kıtlık bölgesi (depletion region) meydana getirir (Bube, 1992). Yarıiletken film yüzeyinde veya tane sınırlarında biriken oksijen elektriksel iletimde aktif olabilir. Ayrıca, stokiyometrik Co_3O_4 filmleri yalıtkan özellik sergiler (yaklaşık $10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ mertebesinde) ve elektriksel özellikleri yüzeyde biriken oksijen miktarına bağlıdır (Sakamoto vd., 1997, Balouria vd., 2013).

Ultrasonik püskürtme- Co_3O_4 yapıda elde edilen Co_3O_4 yarıiletken film yüzeyinde daha fazla oksijen birikmesi olduğu düşünülmektedir. Ultrasonik püskürtme- Co_3O_4 yapıda da elektriksel ölçümlerin düzlemsel formda alınması nedeniyle, film yüzeyindeki oksijen birikmesinin etkisi kendisini göstermektedir. KBD- Co_3O_4 yapının oldukça zayıf elektriksel iletkenliğe sahip olmasının yüzeyde biriken oksijen miktarının daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.6. In_2O_3 Filmlerin Ultrasonik Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi

In_2O_3 filmleri ultrasonik püskürtme yöntemi kullanılarak cam tabanlar üzerine 300°C , 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında Şekil 5.21’de gösterilen deney setinde elde edilmiştir. İstenilen ebatlarda kesilen amorf cam tabanlar ilk önce saf su ile yıkanarak deterjanlı saf suda kaynatılmış ve durularak kurutulmuştur. Daha sonra yüzey üzerindeki yağsı tabakanın temizlenmesi için cam tabanlar propanol ve asetondan

geçirilmiştir ve her aşamada saf suda durularak hava ile kurutulmuştur. Böylece üretilcek numunenin temiz cam yüzeye birikmesi sağlanmıştır.

Numunelerin üretilmesinde, In kaynağı olarak %98'lik susuz InCl_3 tuzu kullanılmıştır. Çözelti 0,05 M konsantrasyonda ve 250 ml deiyonize su içerisinde 2,8211 g InCl_3 tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Hidroksit oluşumunu engellemek için çözeltiye 2-3 damla %37'lik HCl damlatılmıştır. Bunun sonucunda çözelti daha berrak hale gelmiştir. Çözeltiler temiz balon jojelere konmuştur. Hazırlanan çözelti bir gün karanlıkta bekletilmiştir. Bekletilen çözeltilerde herhangi bir renk değişimi ya da çökelti olmadığı gözlenmiştir. Püskürtme başlığı ve taban arasındaki mesafe yaklaşık olarak 25 cm olarak belirlenmiştir. Alt tabanların sıcaklığı taban sıcaklığı kromel-alumel K-tipi (-200°C - $+1300^\circ\text{C}$) termocuift ile kontrol edilmiştir. Deneyler için belirlenen taban sıcaklıklarına ulaşıldığında çözelti basıncı $0,20 \text{ kg/cm}^2$ olan azot (N_2) gazı ile birlikte, akış hızı 2,5 ml/dakika olacak şekilde alt tabanlar üzerine 10 dakika boyunca püskürtülmüştür. Deney süresince gaz basıncı, çözelti akış hızı ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen filmler, deney seti içerisinde kontrollü olarak soğutulmuştur. Oda sıcaklığına ulaşan filmler uygun petri kaplarında muhafaza edilerek fiziksel özellikleri incelenmiştir. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C , 350°C ve 400°C 'de In_2O_3 filmleri elde edilmiştir.

Cam tabanlar üzerine ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen numunelerin kalınlıkları 60° 'lik geliş açısına sahip ışın ile 1200 nm -1600 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.

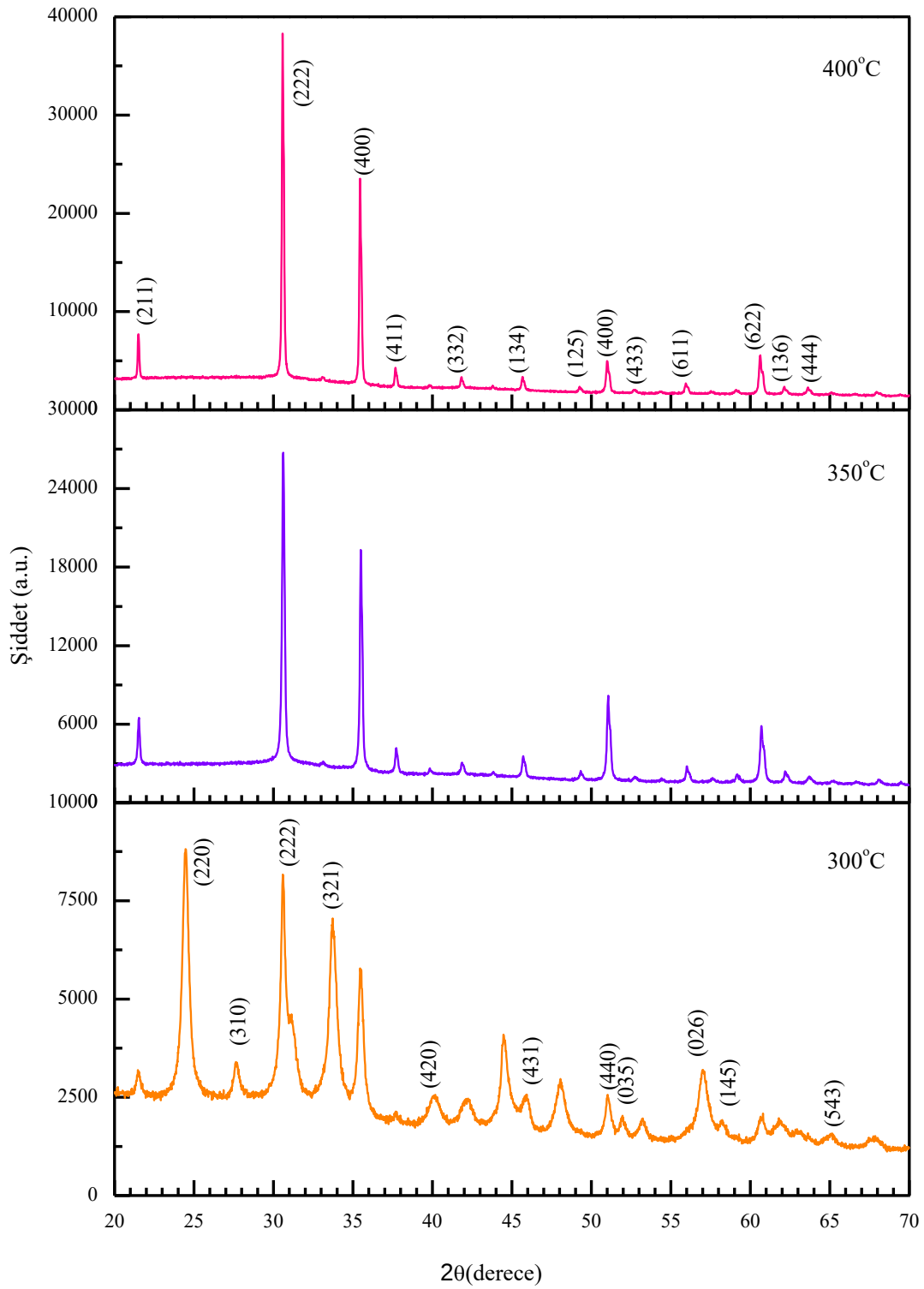
Çizelge 5.12. *Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin kalınlıkları ve kristalcik boyutları*

Taban sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Film kalınlığı (nm)	Kristalcik boyutu (nm)
300	360	23
350	240	49
400	220	56

5.6.1. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilen In_2O_3 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ tarama açısı aralığında elde edilmiştir. Şekil 5.33'te 300°C , 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri görülmektedir.

Numunelerin kırınım desenleri incelendiğinde, In_2O_3 filmleri için farklı açılarda birden fazla pik olduğu görülmektedir. 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerinin polikristal yapıya sahip ve cisim merkezli kübik (JCPDS kart no: 01-071-2194) fazda kristallendiği belirlenmiştir. 300°C taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filminin de benzer şekilde polikristal yapıya sahip ve cisim merkezli kübik (JCPDS kart no: 01-073-6440) fazda kristallendiği tespit edilmiştir. Gözlenen piklere ait düzlemler grafik üstünde verilmiştir. Yüksek taban sıcaklıklarında üretilen numunelerden farklı olarak 300°C 'deki numunede gözlenen kırınım pikleri ayrıca desen üzerinde belirtilmiştir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri ve genişlikleri, kristallenme hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Kırınım desenlerindeki pik şiddetlerinin çok keskin ve dar olması, kristallenmenin iyi olduğu ve diğer taraftan pik şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin büyük olması ise kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. 300°C 'de elde edilen numunelere ait XRD desenlerinde gözlenen piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyüktür. Taban sıcaklığına göre gözlenen XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, artan taban sıcaklığı ile birlikte daha keskin piklerin gözlemlendiği ve kristal yapının iyileştiği gözlenmiştir. 350°C ve 400°C 'deki numunelerin kırınım desenlerinde cisim merkezli kübik In_2O_3 yapıya ait oldukça şiddetli ve keskin piklerin olduğu görülmektedir.



Şekil 5.33. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında elde edilen In₂O₃ filminin kırınım deseninden gözlenen veriler ve standart cisim merkezli kübik In₂O₃ (JCPDS kart no: 01-073-6440) fazına ait değerlerin karşılaştırılması Çizelge 5.13'te verilmiştir. Çizelgeye göre standart kırınım açısı ve düzlemler arası mesafe değerleri gözlenen değerlerle kıyaslandığında küçük farkların olduğu belirlenmiştir. Bu farkların ölçüm hatalarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. 350°C ve 400°C'de üretilen numuneler için gözlenen verilerin standart cisim merkezli kübik In₂O₃ (JCPDS kart no: 01-071-2194) fazına ait değerlerle karşılaştırması da Çizelge 5.14'te verilmiştir. Söz konusu farklar ve kaymalar 350°C taban sıcaklığında elde edilen numunelerde de gözlenmiş olmasına rağmen, 400°C taban sıcaklığında üretilen numuneler için oldukça küçüktür. Bu durum 400°C'de elde edilen filmin daha iyi kristallendiğinin bir kanıtıdır. Tüm numunelerin XRD deseninde gözlenen düzlemleri için hesaplanan $TC(hkl)$ ve örgü sabiti değerleri Çizelge 5.15'te verilmektedir. Çizelgede hesaplanan değerler yardımıyla üretilen bütün In₂O₃ filmlerinin 1'den büyük birden fazla pike sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum filmlerin rastgele kristalografik yönelime sahip olduğunu göstermektedir. Numunelerin örgü sabiti değerleri depolama süresinden bağımsızdır. 300°C'de elde edilen numunenin (321) düzlemine ait a değeri, standart a değeri 10,1170 Å ile karşılaştırıldığında küçük olduğu, diğer düzlemlere ait örgü sabiti değerlerinin ise standart örgü sabitiyle küçük farkların yanında uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen cisim merkezli kübik yapıdaki In₂O₃ filmlerinin standart örgü sabiti $a=10,1200$ Å'dur. Özellikle 400°C taban sıcaklığında üretilen numunelerde standart örgü sabiti değerinden kaymaların çok küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu küçük farkların, filmlerin elde edilme sürecinde a - eksen boyunca meydana gelen gerilmelerden ve boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Filmlerde örgü gerilmelerinin sebep olduğu ve gözlenen ve standart d değerleri arasındaki fark Δd değerleri Çizelge 5.15'te verilmiştir. 400°C'de elde edilen filmin Δd değerlerinin, 300°C ve 350°C taban sıcaklığında üretilen filmlere kıyasla daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla 400°C taban sıcaklığında elde edilen In₂O₃ filmin kristallenmesinin daha iyi olduğu düşünülebilir.

Çizelge 5.13. *Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında üretilen In₂O₃ yarıiletken filminin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması*

300°C (JCPDS kart no: 01-073-6440)						
<i>h k l</i>	Standart			Gözlenen		
	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
(211)	21,491	3,10	4,1315	21,516	30,2	4,1267
(220)	24,865	0,1	3,5780	24,490	31,7	3,6319
(310)	27,856	0,5	3,2002	27,600	24,4	3,2293
(222)	30,577	100	2,9214	30,594	100	2,9198
(321)	33,094	10,4	2,7047	33,685	24	2,6586
(400)	35,452	28,02	2,5300	35,473	56	2,5285
(411)	37,681	6,01	2,3853	37,650	18,1	2,3872
(420)	39,803	1,1	2,2629	40,100	18,7	2,2468
(332)	41,834	0,5	2,1576	41,927	19,9	2,1530
(431)	45,675	6,2	1,9847	45,815	21	1,9790
(440)	51,009	35,7	1,7890	51,005	28,4	1,7891
(035)	52,697	2,4	1,7356	51,899	13,1	1,7604
(026)	57,554	0,9	1,6001	57,089	17,5	1,6120
(622)	60,649	22,6	1,5257	60,647	21,3	1,5257
(136)	62,162	2,4	1,4921	61,891	15,3	1,4980
(543)	65,126	2,1	1,4312	65,040	12,7	1,4328
(633)	68,020	2,3	1,3772	67,800	12,1	1,3811

Çizelge 5.14. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 yarıiletken filmlerinin gözlenen XRD sonuçları ile standart değerlerinin karşılaştırılması

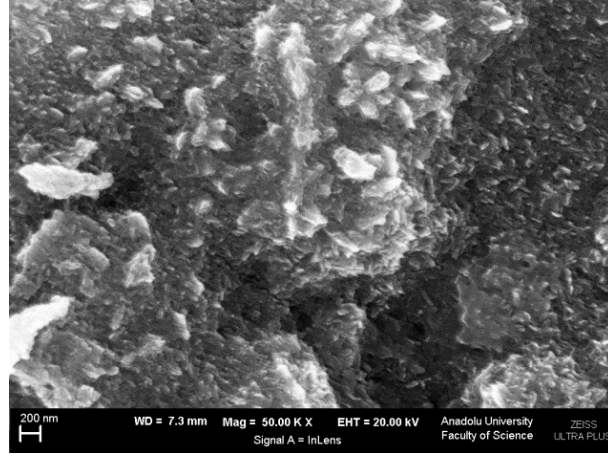
(JCPDS kart no: 01-071-2194)									
Standart				Gözlenen					
				350°C			400°C		
$h k l$	2θ	I	$d (\text{\AA})$	2θ	I	$d (\text{\AA})$	2θ	I	$d (\text{\AA})$
(211)	21,497	11,6	4,1303	21,536	25	4,1230	21,497	20,1	4,1304
(222)	30,586	100	2,9205	30,614	100	2,9180	30,575	100	2,9216
(400)	35,463	30,1	2,5293	35,493	63,9	2,5272	35,454	61,5	2,5299
(411)	37,693	5,2	2,3846	37,728	18,2	2,3824	37,670	10,2	2,3860
(420)	39,815	1,2	2,2622	39,828	11,6	2,2611	---	---	---
(332)	41,847	4,3	2,1570	41,869	13,2	2,1559	41,830	8,5	2,1578
(134)	45,689	8,1	1,9841	45,718	14,5	1,9830	45,679	8,8	1,9845
(125)	49,295	2,3	1,8471	49,333	10	1,8458	49,255	5,8	1,8485
(440)	51,025	34,3	1,7885	51,063	32,5	1,7872	50,985	12,7	1,7897
(433)	52,714	2,1	1,7351	52,735	8,8	1,7343	52,793	5,3	1,7326
(611)	55,985	4,5	1,6412	56,020	11,1	1,6402	55,942	6,5	1,6423
(145)	59,134	3,7	1,5611	59,189	9,3	1,5598	---	---	---
(622)	60,669	24,2	1,5252	60,705	25,5	1,5244	60,627	10,9	1,5262
(136)	62,182	5,0	1,4917	62,202	10,6	1,4912	62,143	5,5	1,4925
(444)	63,675	4,5	1,4603	63,835	8,7	1,4570	63,621	5,4	1,4614
(633)	68,043	2,5	1,3768	68,150	7,8	1,3743	68,014	4,4	1,3773

Çizelge 5.15. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin yapısal parametreleri

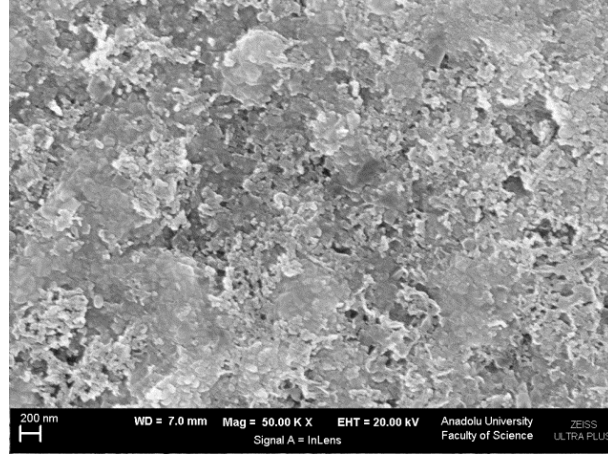
(JCPDS kart no: 01-073-6440)				(JCPDS kart no: 01-071-2194)						
300°C				350°C			400°C			
<i>h k l</i>	<i>TC</i>	<i>a</i> (Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)	<i>h k l</i>	<i>TC</i>	<i>a</i> (Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)	<i>TC</i>	<i>a</i> (Å)	$\Delta d (x10^{-3})$ (Å)
(211)	0,34	10,1083	-4,7	(211)	0,64	10,0993	-7,3	1,15	10,1174	0,1
(220)	11	10,2724	5,39	(222)	0,30	10,1082	-2,5	0,66	10,1207	1,1
(310)	1,7	10,2120	2,91	(400)	0,63	10,1088	-2,1	1,35	10,1195	0,6
(222)	0,035	10,1143	-1,5	(411)	1,03	10,1077	-2,2	1,30	10,1229	1,4
(321)	0,08	9,9475	-4,6	(420)	2,83	10,1118	-1,1	--	--	---
(400)	0,07	10,1142	-1,5	(332)	0,91	10,1121	-1,1	1,31	10,1211	0,8
(411)	0,1	10,1280	-1,9	(134)	0,53	10,1114	-1,1	0,72	10,1193	0,4
(420)	0,6	10,0481	-1,6	(125)	1,28	10,1096	-1,3	1,67	10,1246	1,4
(332)	1,39	10,0987	-4,5	(440)	0,28	10,1099	-1,3	0,25	10,1243	1,2
(431)	0,12	10,0908	-5,7	(433)	1,24	10,1126	-0,8	1,67	10,1029	-2,5
(440)	0,03	10,1207	0,2	(611)	0,73	10,1109	-1	0,95	10,1240	1,1
(035)	0,19	10,2646	2,48	(145)	0,74	10,1087	-1,3	--	--	---
(026)	0,68	10,1954	1,19	(622)	0,31	10,1117	-0,8	0,96	10,1234	1
(622)	0,033	10,1205	0,1	(136)	0,62	10,1139	-0,5	0,73	10,1227	0,8
(136)	0,22	10,1599	5,9	(444)	0,57	10,0943	-3,3	0,79	10,1246	1,1
(543)	0,21	10,1319	1,8	(633)	0,92	10,0990	-2,5	1,17	10,1209	0,5
(633)	0,18	10,1489	4							

5.6.2. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin yüzeysel özelliklerinin incelenmesi

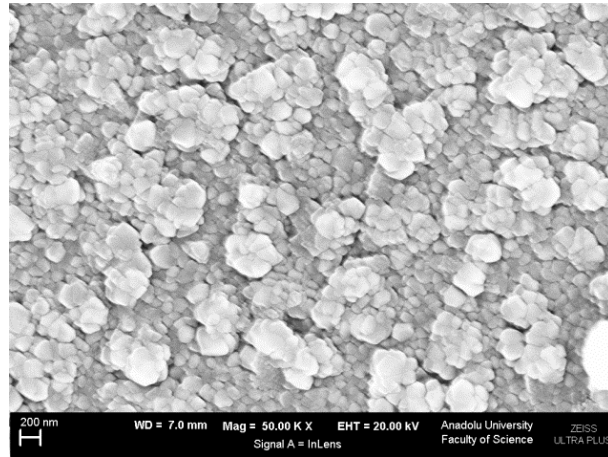
In_2O_3 filmlerinin FESEM yüzey görüntüleri 20 kV çalışma voltajı altında InLens dedektörü ile $50k\times$ büyütmede alınmıştır. Şekil 5.34'te farklı taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerine ait yüzey görüntüleri verilmektedir. FESEM görüntülerinde numunelerin cam taban üzerindeki tutunmasının iyi olduğu ve yüzeylerin nanoboyutlu kristalciklerle homojen olarak kaplandığı gözlenmiştir. 300°C 'deki numunenin yüzeyinde, gelişigüzel kümelenmeler halinde büyük kristalcikler ve film yüzeyinin görünen daha alt kısımlarında ise daha küçük kristalcikler şeklinde büyümeler görülmektedir (Şekil 5.34 (a)). 350°C 'deki filmin yüzey görüntüsünde küçük boyutlu kümelenmelerin büyük oranda azaldığı ve daha sıkı bir yapı oluşumu gerçekleştiği söylenebilir (Şekil 5.34 (b)). 300°C 'de üretilen numuneler ile karşılaştırıldığında, 350°C 'de daha homojen film oluşumu söz konusudur. Bununla birlikte, 300°C ve 350°C taban sıcaklıklarında üretilen filmlerin gözenekli yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Şekil 5.34 (c)'de 400°C 'de elde edilen In_2O_3 filminin FESEM görüntüsü verilmektedir. Artan taban sıcaklığı ile beraber film oluşumunun daha yoğun olduğu, gözenekli yapıda azalma olduğu gözlenmiştir. Film yüzeyindeki düzensiz gelişigüzel kümelenmelerin kaybolduğu ve yerini homojen, daha düzenli nanoboyutlu küçük kristalciklere bıraktığı görülmüştür. Ayrıca, 400°C taban sıcaklığında elde edilen numunelerin oldukça küçük nanoboşluklar bulunduğu belirlenmiştir. Taban sıcaklığı artarken, numunenin yüzey görüntülerinde gözlenen kristalcik boyutlarının genel olarak arttığı görülmektedir. Bu durum, Çizelge 5.12'de verilen filmlerin taban sıcaklığına göre kristalcik boyutlarının 23 nm'den 56 nm'ye artması sonucuyla uyumludur. FESEM görüntüleri XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, filmlerin kristal yapısında gözlenen iyileşme yüzey görüntülerinde de belirgin bir şekilde kendini göstermektedir.



(a)



(b)

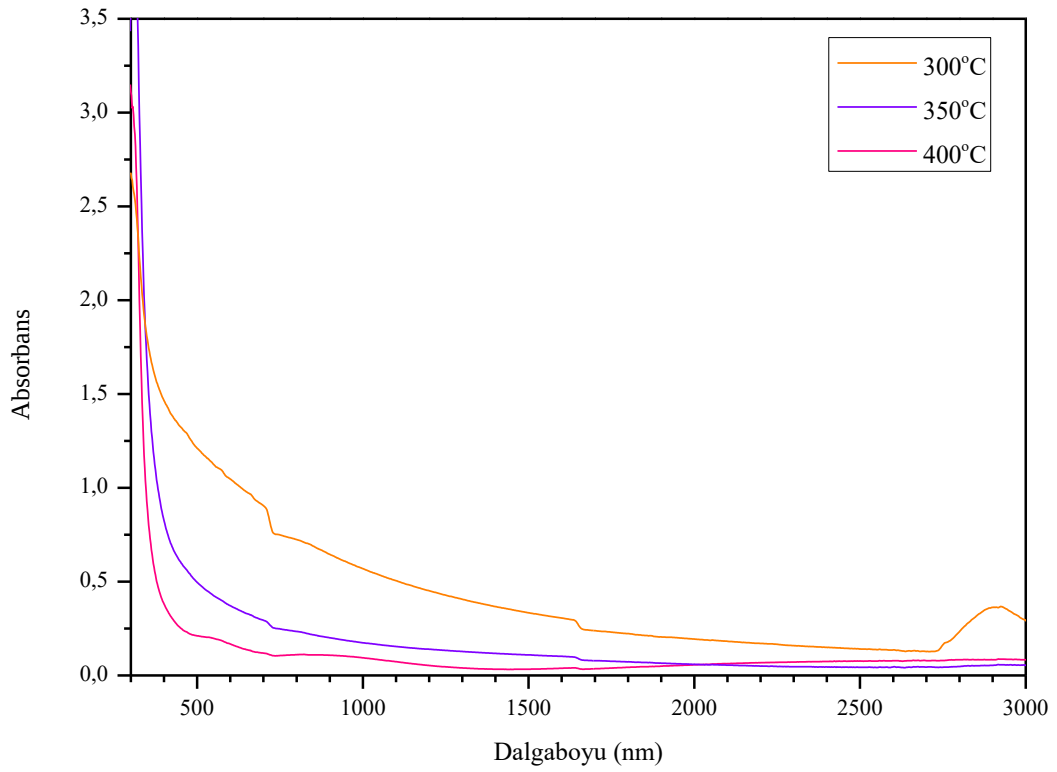


(c)

Şekil 5.34. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine (a) 300°C, (b) 350°C ve (c) 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin FESEM görüntüleri

5.6.3. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi

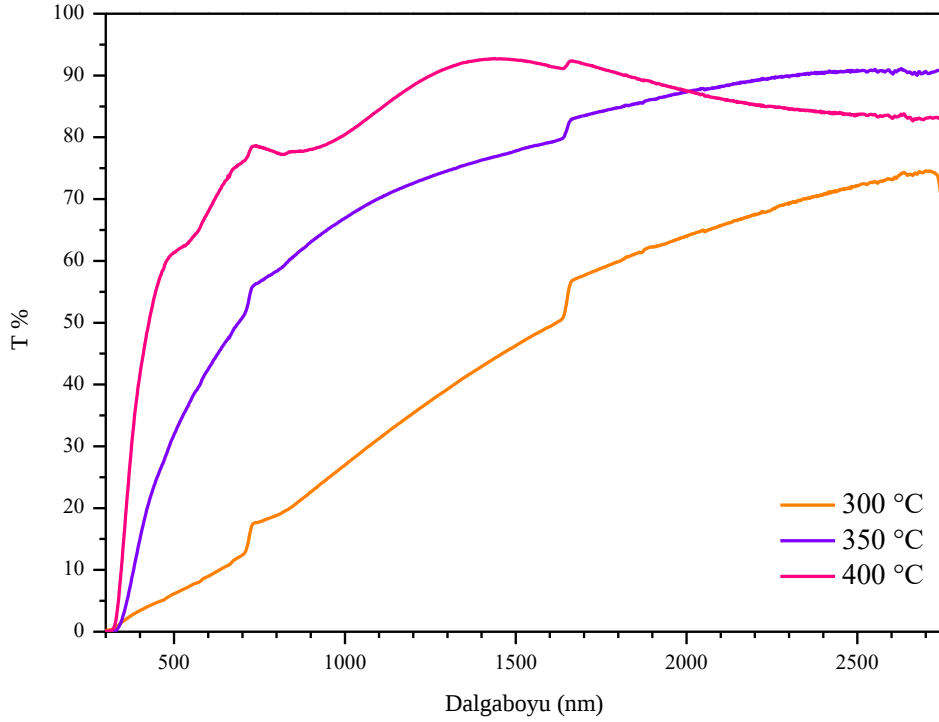
Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C , 350°C ve 400°C taban sıcaklığında cam taban üzerine elde edilen In_2O_3 filmlerinin, 300- 3000 nm dalgaboyu aralığında alınan absorptans spektrumları Şekil 5.35'te verilmiştir. 300°C taban sıcaklığında elde edilen numunede absorpsiyon, 750 nm dalgaboyu civarında başlamıştır. 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen numunelerde ise absorpsiyon yaklaşık 400 nm dalgaboyunda başlamış ve dalgaboyu azaldıkça hızla artmıştır.



Şekil 5.35. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine elde edilen In_2O_3 filmlerinin absorptans spektrumları

Şekil 5.36'da 300°C , 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerinin 300-2750 nm dalgaboyu aralığında çizilen geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Filmlerin elde edildiği taban sıcaklığının etkisi geçirgenlik spektrumlarında da görülmektedir. 300°C 'de elde edilen film için ultraviyole ve yakın infrared bölgede ortalama geçirgenlik %50 civarında iken 400°C 'de elde edilen filmler için %85 civarındadır. Ayrıca, 400°C 'deki numunenin geçirgenlik spektrumunda çok

belirgin olmamakla birlikte girişim saçakları şeklinde dalgalanmalar görülmektedir. Bu durumda, ince filmin taban üzerine homojen yani pürüzsüz olarak kaplandığı, yoğunluğunun ve yüzeyinde gerçekleşen kayıp saçılmanın düşük olduğu söylenebilir (Mardare ve Rusu, 2002; Subramanian vd., 2008; Kim vd., 2010; Pankove, 1975; Narasimha ve Kashyap, 2006).



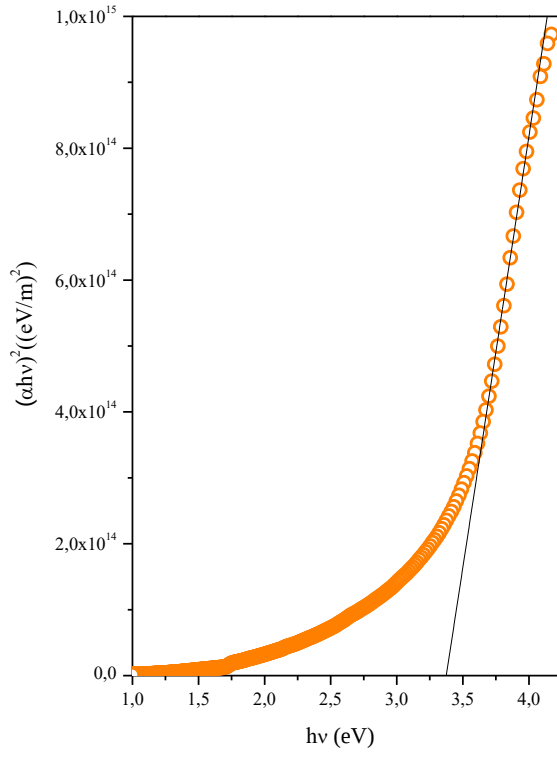
Şekil 5.36. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle cam taban üzerine elde edilen In_2O_3 filmlerinin geçirgenlik spektrumları

Elde edilen In_2O_3 filmlerinin geçirgenlik spektrumları taban sıcaklığına göre değerlendirildiğinde, artan taban sıcaklığı ile numunelerin yüksek geçirgenliğe sahip olmalarının yanında daha homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları düşünülmektedir. Bununla birlikte 300°C ve 350°C elde edilen numunelerin girişim saçakları olmayan geçirgenlik spektrumları ve daha düşük geçirgenlik değerleri bu numunelerin yüzey pürüzlülüğüne sahip olduklarının bir işareti olduğu söylenebilir.

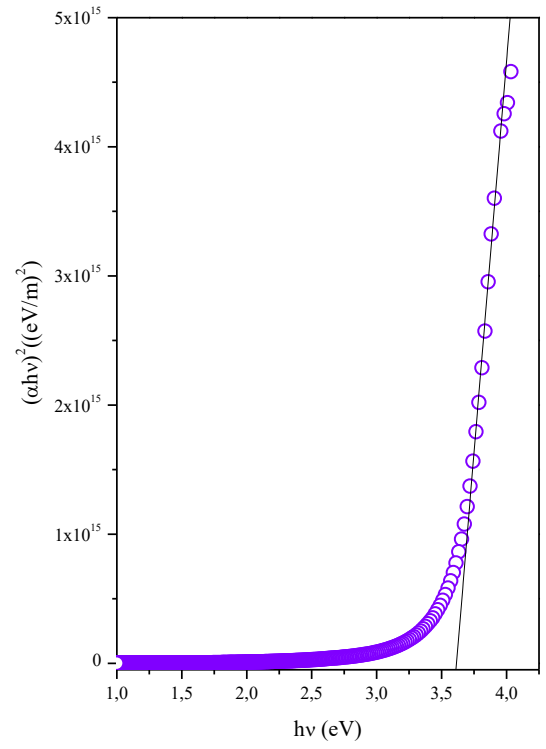
In_2O_3 filmlerinin optik bant aralıkları, temel absorpsiyon spektrumlarından belirlenen absorpsiyon katsayıları ile $(\alpha h\nu)^{1/m} - h\nu$ grafiğinden belirlenmiştir. m yerine izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2, izinli indirekt geçişler için 2

ve izinsiz indirekt geçişler için 3 yazılarak çizilen değişim grafiklerinden elde edilen In₂O₃ filmlerinin izinli direkt geçiş bant yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.

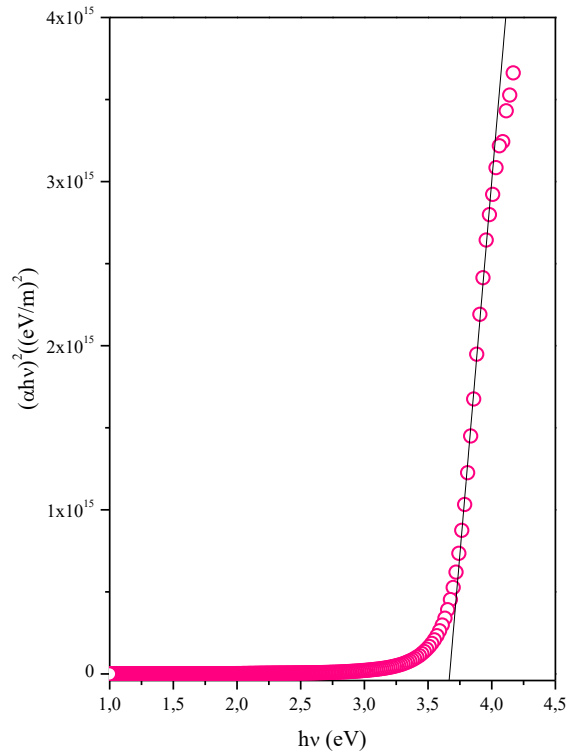
Şekil 5.37’de numunelere ait $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafikleri görölmektedir. Bu grafiklere göre ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C, 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen numunelerin belirlenen optik bant aralığı değerleri sırasıyla 3,38, 3,61 ve 3,67 eV’dir. Şekil 5.37’de göröldüğü gibi, taban sıcaklığı arttıkça In₂O₃ filmlerinin optik bant aralıkları 3,38 eV’tan 3,67 eV değerine artmıştır. Taban sıcaklığındaki artış ile üretilen In₂O₃ filmlerinin E_g değerlerinin, tek kristal In₂O₃ için optik bant aralığı değeri 3,7 eV’a yaklaştığı görölmektedir. Bu durum XRD sonuçlarında gözlenen artan taban sıcaklığı ile kristallenmedeki iyileşme ile uyumludur.



(a)



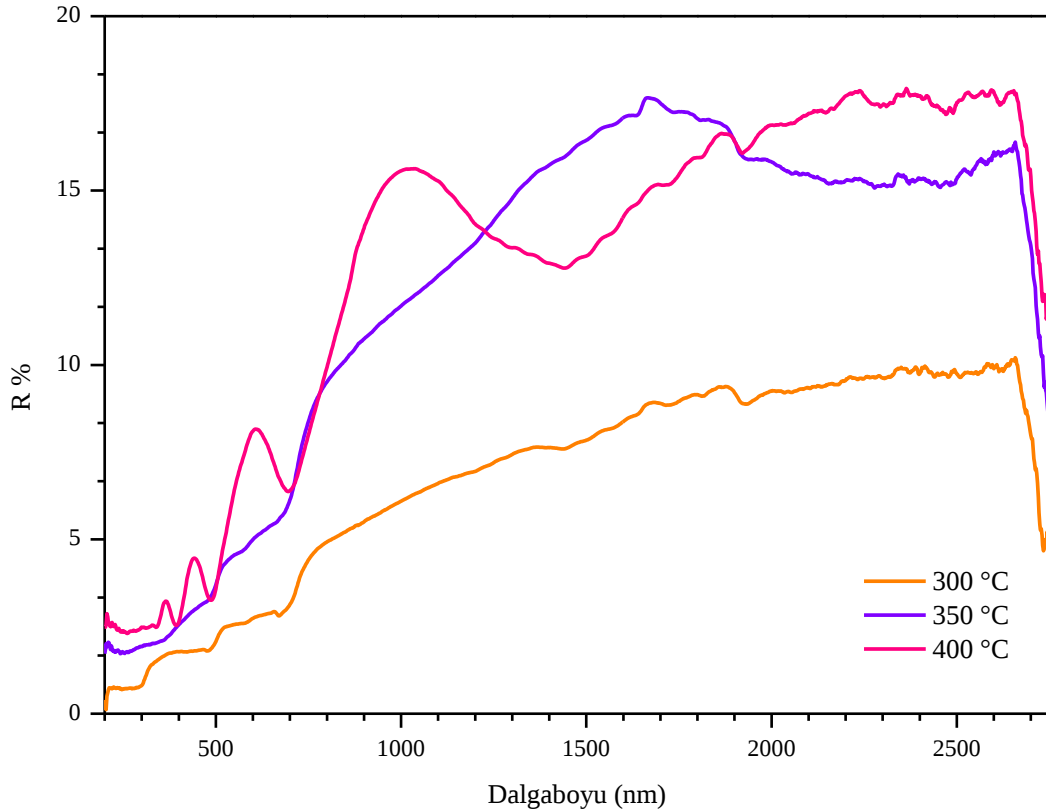
(b)



(c)

Şekil 5.37. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle (a) 300°C, (b) 350°C ve (c) 400°C taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri

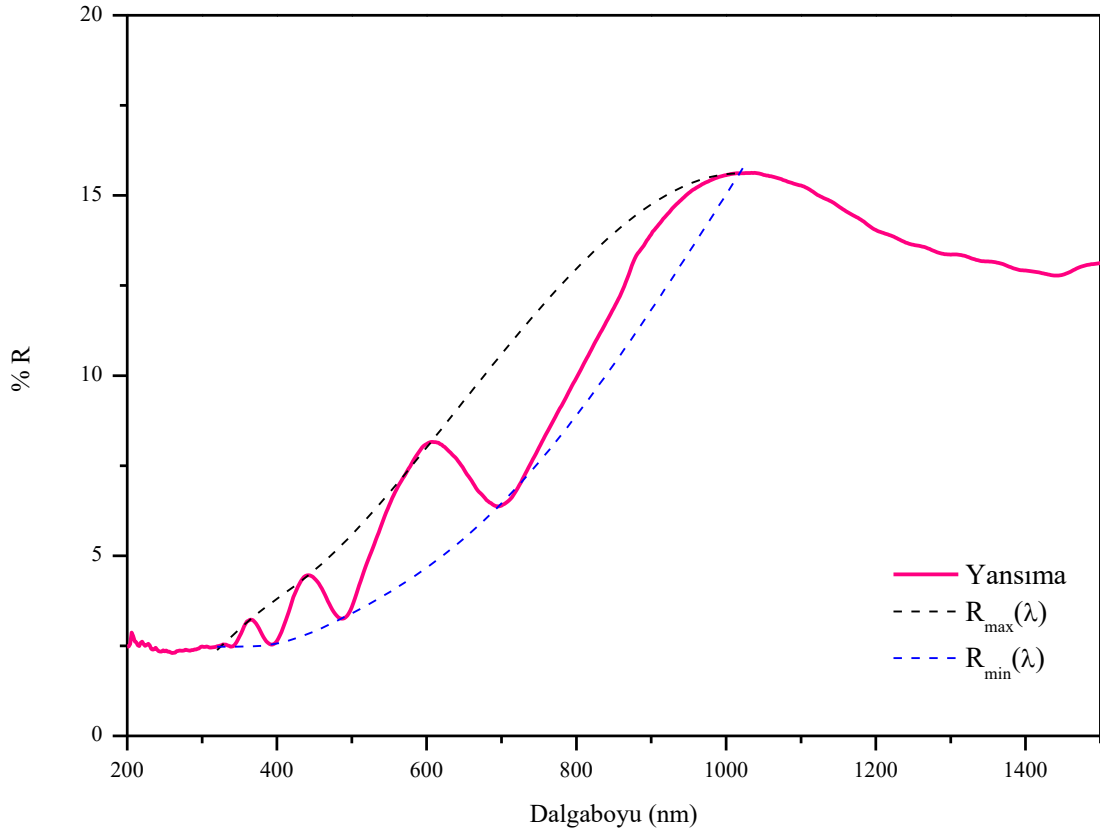
In_2O_3 filmlerinin yansımaya spektrumları Şekil 5.38’de görülmektedir. Numunelerin yüksek geçirgenlik ve düşük soğurma değerlerine sahip olmaları sebebiyle, görünür ve yakın infrared bölgede yansımaya değerleri oldukça düşüktür. Aynı zamanda artan taban sıcaklığına göre numunelerin yansımaya özellikleri iyileşmektedir. 400°C’de elde edilen filmler için yansımaya spektrumunda girişim saçaklarının gözlenmesi, numunenin daha düzgün, pürüzsüz ve sıkı bağlı parçacıklardan oluştuğunun bir göstergesidir. Bu sonuç FESEM analizi ile uyumludur. In_2O_3 filmlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısı dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansımaya spektrumundan zarf yöntemi yardımıyla incelenmiştir. Şekil 5.39’da 200-1500 nm dalgaboyu aralığında 400°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 filmi için zarf eğrileri oluşturulmuş yansımaya spektrumu verilmiştir.



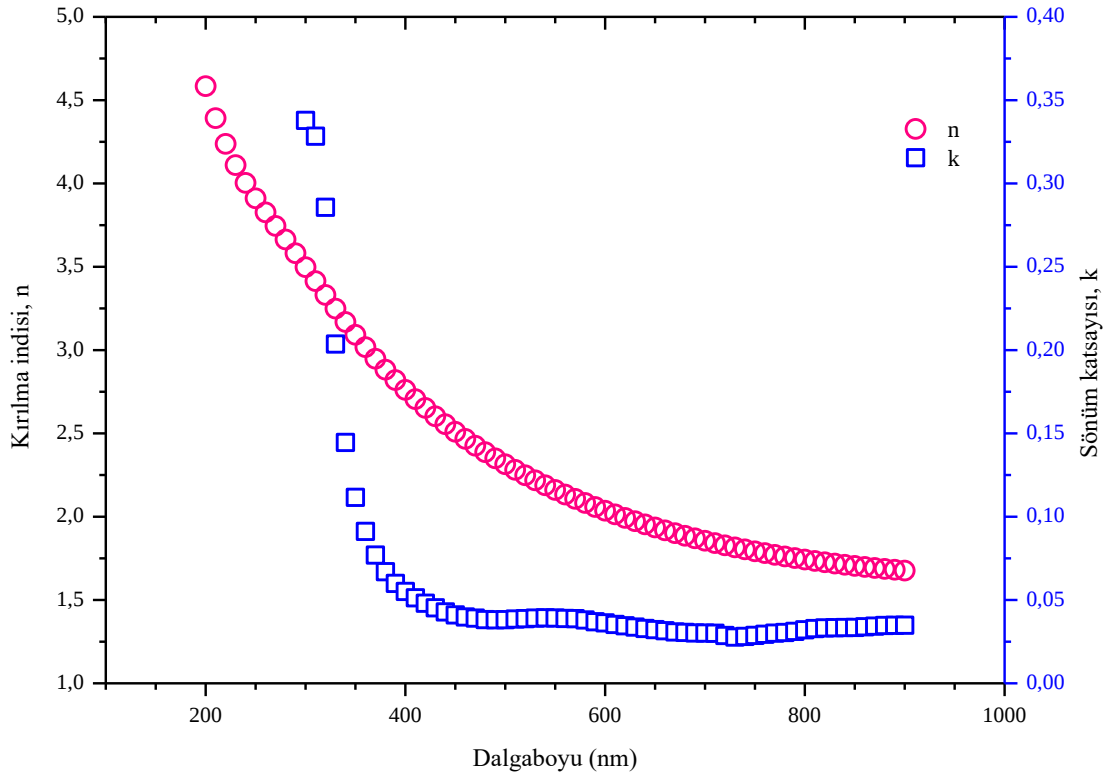
Şekil 5.38. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerinin yansımaya spektrumları

Zarf eğrilerinden yararlanarak 400°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 filmin, Denklem 5.7’ye göre R_{max} ve R_{min} ile ilişkili kırılma indisi, dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden Şekil 5.40’ta gösterilmiştir. Kırılma indisi 200 nm’den 900 nm’ye kadar olan

spektral bölgede 4,58' den 1,67' ye azalmıştır ve daha sonra tipik dağılım eğrisi şekli sergileyerek hemen hemen sabitlenmiştir. Literatürde farklı yöntemlerle elde edilmiş In_2O_3 filmler için belirlenen kırılma indisi değerleriyle uyum göstermektedir (Narasimha Rao ve Kashyap, 2006; Beena vd., 2009; Reshmi vd., 2015; Medenbach vd., 2013).



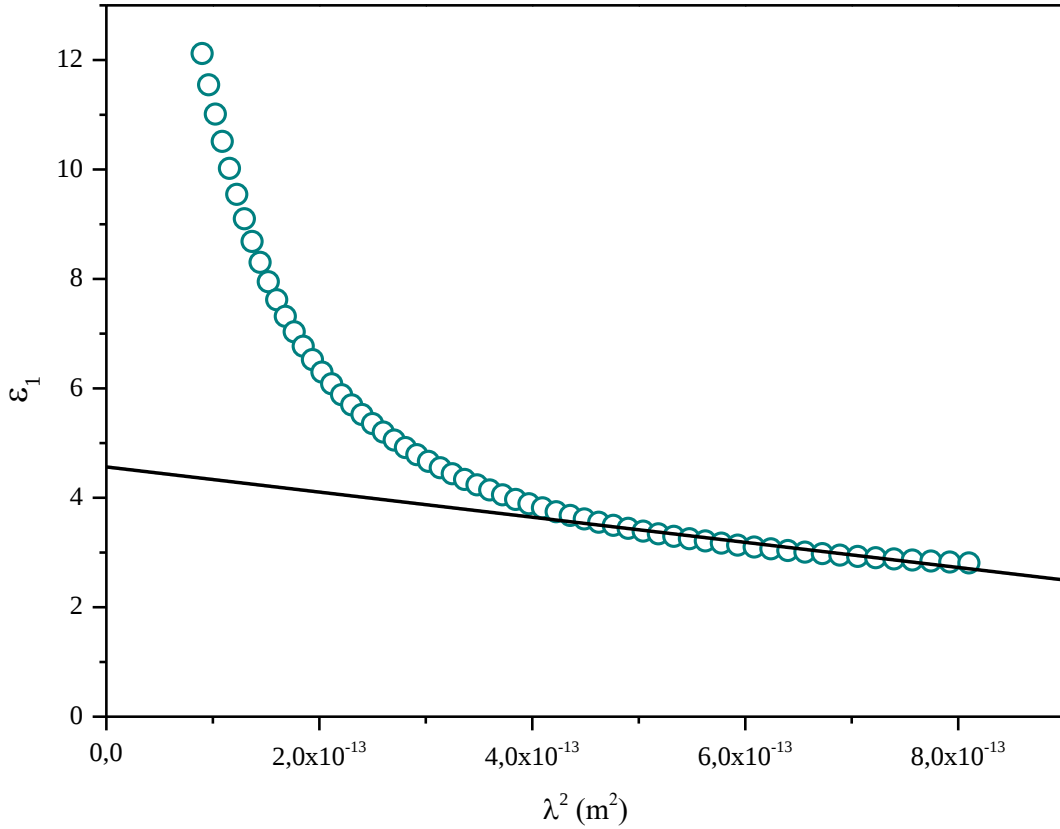
Şekil 5.39. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 400°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 filmi için zarf eğrileri oluşturulmuş yansima spektrumu



Şekil 5.40. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 400°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 filmi için dalgaboyunun fonksiyonu cinsinden kırılma indisi ve sönüm katsayısı

Şekil 5.40'ta 400°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 filminin kompleks kırılma indisinin sanal kısmının (sönüm katsayısı, k) dalgaboyu ile değişimini göstermektedir. Numunenin sönüm katsayısı k değerleri oldukça küçüktür. Şekilden de görüldüğü gibi, sönüm katsayısındaki düşük dalga boylarındaki değişim, banttan banda uyarma yani temel geçiş sebebiyledir.

Şekil 5.41'de In_2O_3 filmi için dielektrik sabitinin gerçek kısmının (ϵ_1), λ^2 ile değişimi verilmiştir. Grafikte $\lambda^2 = 0$ için çizilen doğru In_2O_3 filmine ait dielektrik sabitinin yüksek frekanstaki limit değerini (ϵ_∞) ve bu doğrunun eğimi de N_{opt}/m_e^* değerini vermektedir. Buna göre $\epsilon_\infty=4,56$ ve $N_{opt}/m_e^*=2,82 \times 10^{57} \text{ (kg m}^3\text{)}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Plazma frekansı ω_p 'nin değeri $6,1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Literatürden In_2O_3 filmi için etkin kütle $m_e^* = 0,3 m_0$ olarak kullanılırsa (Hamberg ve Granqvist, 1986), optik verilerden hesaplanan taşıyıcı yoğunluğu $N_{opt}=7,71 \times 10^{20} \text{ (cm)}^{-3}$ olarak bulunur.

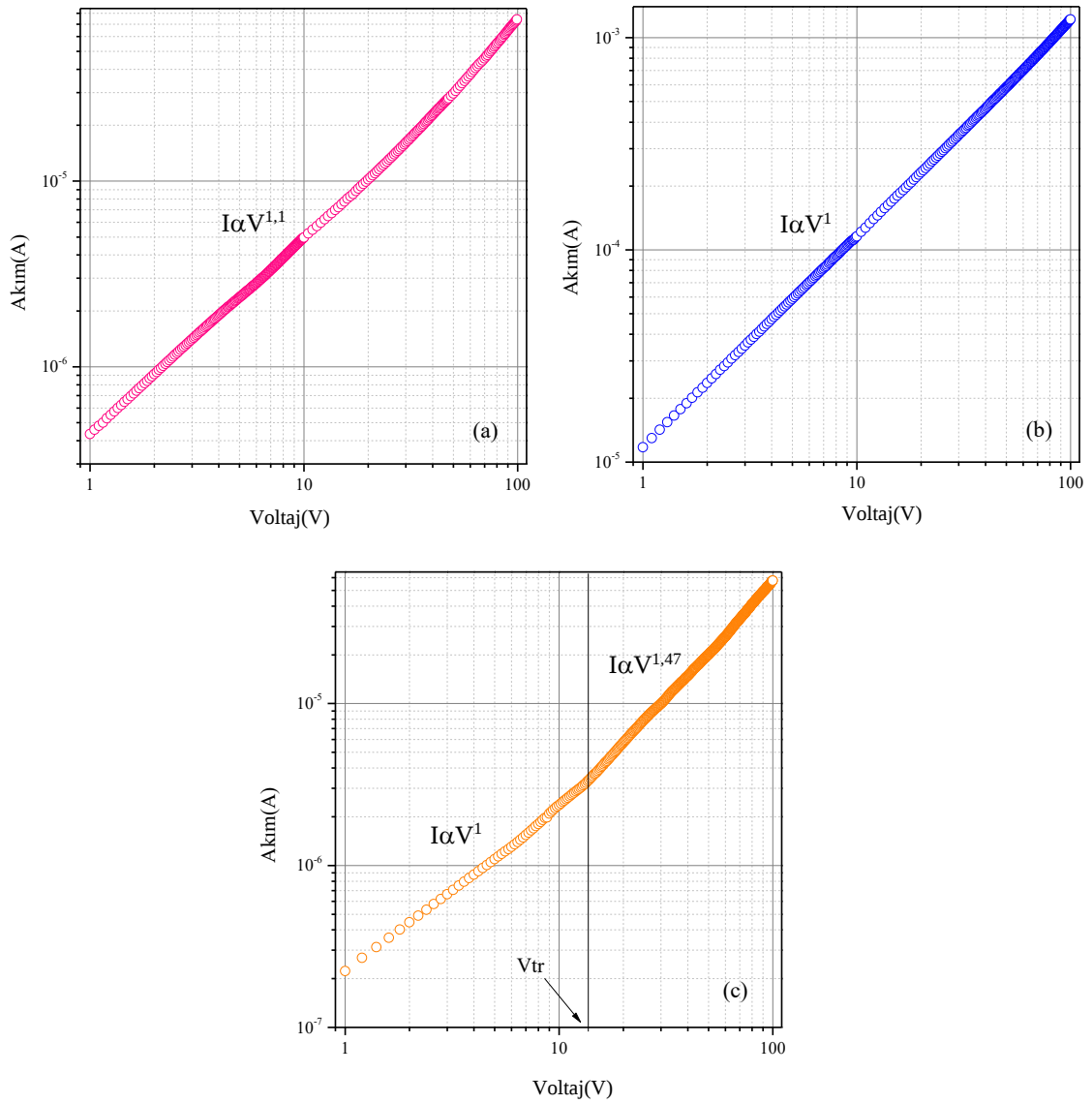


Şekil 5.41. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle 400°C taban sıcaklığında üretilen In_2O_3 filmi için ϵ_1 - λ^2 grafiği

5.6.4. Ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen In_2O_3 filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 filmlerinin akım- voltaj karakteristiklerini belirlemek için numuneler üzerine yaklaşık 2500 Å kalınlığında Au elektrotlar buharlaştırılmıştır. Oluşturulan düzlemsel metal-yarıiletken kontakta Au elektrotlar arası mesafe yaklaşık 10 mm ve elektrot boyu yaklaşık 8 mm'dir. Şekil 5.42 (a), (b) ve (c)'de ultrasonik püskürtme yöntemiyle sırasıyla 300°C, 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığında ve karanlık ortamda akım- voltaj karakteristikleri verilmiştir. Numuneler akım- voltaj ölçümlerinin gerçekleştirilmesi için Şekil 5.42 (a)'da ve Şekil 5.42 (b)'deki sırasıyla 300°C ve 350°C taban sıcaklığında üretilen numunelerin akım- voltaj karakteristikleri incelendiğinde de akımın uygulanan voltaj karşısında lineer artış sergilediği ve omik iletim mekanizmasının baskın olduğu görülmektedir. Şekil 5.42

(c)'deki 400°C taban sıcaklığında üretilen numunenin akım- voltaj karakteristiğinde ise başlangıçta akımın voltajla lineer arttığı yani omik iletimin gerçekleştiği görülmektedir. Voltaj değeri arttıkça SCL akım iletim mekanizmasının etkili olduğu göze çarpmaktadır. Bu bölgede grafiğin eğimi, 1,4 olarak belirlenmiştir. Bu durum numunede meydana gelen istenmeyen safsızlıkların enjekte edilen taşıyıcıları tuzaklamasından veya metal yarıiletken arasındaki ara yüzeyin düzgün olmamasından kaynaklanabilir (Guessasma vd., 2004; Önal, 2009). Şekil 5.42 (c)'de 400 taban sıcaklığında elde edilen In_2O_3 film için SCL akımının etkin olmaya başladığı voltaj değeri $V_{tr} = 13,6$ V olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.42. Ultrasonik püskürtme yöntemi ile (a) 300°C, (b) 350°C ve (c) 400°C taban sıcaklıklarında üretilen In_2O_3 yarıiletken filmlerinin akım voltaj karakteristikleri

Üretilen numunelerin taşıyıcı yoğunluğu hesaplamaları için, In_2O_3 filmin elektron mobilitesi değeri oda sıcaklığında $25 \text{ cm}^2/\text{V s}$ olarak alınmıştır (Frank ve Köstlin, 1982). Tüm numunelerin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri Çizelge 5.16’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar numunelerin elektriksel iletkenliklerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca numunelerin elektron yoğunluğu değerlerinin literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Lau vd., 2015; Jo vd., 2008).

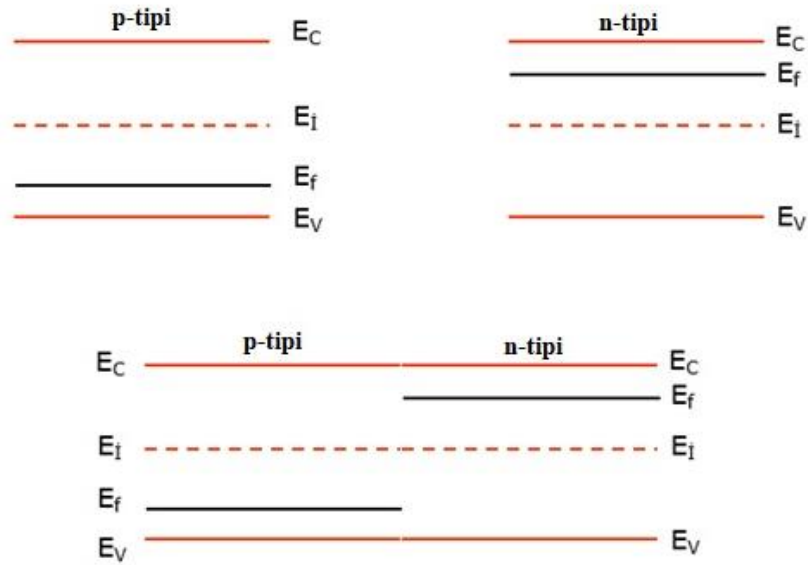
Çizelge 5.16. *Ultrasonik püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerinin iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri*

Taban Sıcaklığı (°C)	İletkenlik ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Elektron Yoğunluğu (cm) ⁻³
300	$0,11 \times 10^{-1}$	$2,83 \times 10^{15}$
350	$0,59 \times 10^0$	$1,46 \times 10^{18}$
400	$0,1 \times 10^{-1}$	$2,47 \times 10^{15}$

6. YARIİLETKEN p-n EKLEM YAPILAR

Çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olan n-tipi bir yarıiletken ve holler olan p-tipi bir yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle elde edilen yapılara p-n eklem yapıları adı verilir. Yasak enerji aralıkları farklı olan iki yarıiletken bir araya getirildiğinde oluşan eklem heteroeklem (heterojunction) yapı, aynı olanlar bir araya getirildiğinde oluşan eklem ise homoeklem (homojunction) yapı olarak adlandırılır. p-n ekleminin şematik gösterimi Şekil 6.1’de verilmektedir.

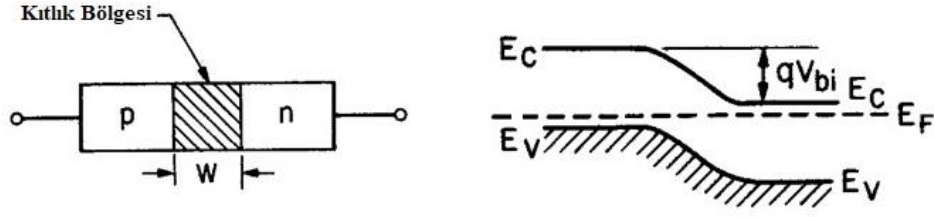
p-n eklem yapılar, birçok elektronik ve yarıiletken aygıt uygulamalarında önemli bir role sahiptir. Ayrıca p-n eklemelerinin sahip olduğu özellikler, doğrultma, anahtarlama ve elektronik çevrimlerdeki diğer işlemlerde geniş çapta kullanılmasına olanak sağlamaktadır. p-n eklemeleri; transistörler, ışık yayan (LED) ve doğrultucu diyotlar, güneş pilleri gibi elektronik elemanların temel yapı taşı olmasının yanı sıra, mikrodalga ve fotonik aygıtlar için önemli yapılardır.



Şekil 6.1. p-tipi bir yarıiletkenin n-tipi bir yarıiletken ile bir araya getirilmesinin şematik gösterimi

Şekil 6.2.’de verildiği gibi p ve n-tipi iki yarıiletken kontak yapılarak bir araya getirildiklerinde, her iki taraftaki taşıyıcı yoğunluğu farkı nedeniyle yani Fermi enerji seviyeleri farkından dolayı taşıyıcı difüzyonu meydana gelir. Eklem bölgesindeki geçiş birçok durumda iki boyutlu olsa da eklem bölgesi genellikle p ve n bölgesinin

derinlerinden daha geniş olduğundan geçiş aslında tek yönlüdür. p-tipi yarıiletkende hol yoğunluğunun n-tipi yarıiletkenden yüksek olmasından dolayı, p bölgesinden n bölgesine holler difüz eder ve elektronlarla yeniden birleşir. Benzer şekilde n bölgesinden p bölgesine elektronlar difüz eder. Bu geçiş işlemi iki yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri eşitleninceye kadar devam eder. Yük taşıyıcılarının bu geçişleri sonucunda kontak bölgesindeki yük dengesi bozulur. Hollerin p bölgesinden hareket ederek ayrılması sonucunda arkalarında negatif yüklü akseptör iyonları (N_A^-) kalır. Benzer şekilde n bölgesinden ayrılan elektronlar da arkalarında eklem bölgesine yakın pozitif yüklü donör iyonları (N_D^+) bırakırlar. Böylece eklem bölgesi yakınında ve p bölgesi tarafında negatif yüklü, sabit iyonların, n bölgesi tarafında ise pozitif yüklü sabit iyonların oluşturduğu bir bölge meydana gelir. Sabit iyonların oluşturduğu hareketli taşıyıcılardan arınmış olan bu uzay yükleri bölgesine kıtlık bölgesi adı verilir. Denge durumunda uzay yükleri bölgesinde daha fazla yük taşıyıcılarının geçmesine engel olan bir iç elektrik alan oluşur. Bu alan her iki taraftaki çoğunluk taşıyıcıların geçişini engelleyecek bir engel potansiyeli meydana getirirken azınlık taşıyıcıların geçişine izin verir. İç elektrik alanın etkisiyle p-tipi yarıiletkendeki holler engelin üzerinden difüzyon akımı ile n-tipi yarıiletkene, n-tipi yarıiletkenden elektronlar p-tipi yarıiletkene difüz etme eğilimindedir. Ayrıca n tarafındaki kıtlık bölgesi kenarına yakın olan holler p-tipi yarıiletken tarafına doğru, elektronlar ise n-tipi yarıiletkene doğru sürüklenme eğilimine sahiptir. Dolayısıyla p-n eklemi civarında hem bir difüzyon akımı hem de sürüklenme akımından bahsedilir. Termal denge durumunda, elektron ve hollerin oluşturduğu difüzyonu akımıyla sürüklenme akımı tam olarak dengelenir ve eklem bölgesi boyunca net bir akım olmaz. Eklemden uzaklarda, her iki taraftaki elektron ve hol konsantrasyonları etkilenmez, iletim ve valans bant kenarları (E_c ve E_v) Fermi seviyesine göre pozisyonları değişmeden kalır. Ancak kıtlık bölgesinde iç elektrik alandan dolayı enerji bantlarının kenarları bükülür (Şekil 6.2). Eklem bölgesinde (kıtlık bölgesinde) meydana gelen E_c (ya da E_v)’deki değişiklik qV_{bi} kadardır. Burada V_{bi} kontak potansiyeli olarak adlandırılır (Sze, 1985). Termal denge durumunda oluşan p-n eklemi ve eklemeye ait bant diyagramı Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2. p-n eklemi ve engelin oluşmasını gösteren enerji bant diyagramı (Sze, 1985)

Bir p-n eklemine oluşan kontak potansiyel farkı (built-in) V_{bi} , her iki taraftaki elektron ve hol yoğunluklarından yararlanarak bulunabilir. Buna göre,

$$V_{bi} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_n}{n_p} \right) = \frac{E_{cp} - E_{cn}}{e} \quad (6.1)$$

ifadesi yazılabilir (Sze, 1985). Bütün donör ve akseptörlerin iyonlaştığı kabul edilerek ve $n_n \cdot p_n = p_p \cdot n_p = n_i^2$ denkleminde yararlanarak,

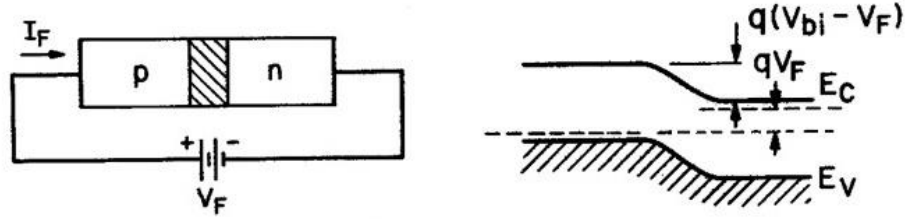
$$V_{bi} = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_D \cdot N_A}{n_i^2} \quad (6.2)$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir (Sze, 1985).. Burada N_D donör yoğunluğu, N_A akseptör yoğunluğu, k Boltzmann sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve e elektronun yüküdür.

p-n eklemine dışarıdan bir voltaj uygulanmasına besleme (biasing) adı verilir. Şekil 6.2’de gösterilen p-n eklemine dışarıdan bir voltaj uygulandığında elektronların ve hollerin oluşturduğu difüzyon ve sürüklenme akımları arasındaki denge bozulacaktır. Sonuç olarak eklem bölgesinde net bir akım meydana gelir. Hareketli taşıyıcılardan arınmış uzay yükleri bölgesinin direnci, nötr p ve n bölgesinin direncinden daha büyüktür. Pratik olarak tüm besleme voltajı bu yüksek dirençli bölgede meydana gelir.

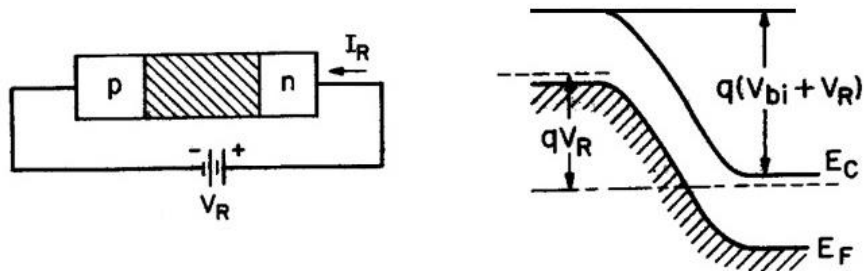
İleri besleme: Voltaj kaynağının pozitif kutbunun p tarafına ve negatif kutbunun n tarafına bağlanmasıyla voltaj uygulama işlemidir. İleri besleme durumunda p tarafında bulunan pozitif yükler eklem bölgesine doğru itilir. Bu şekilde holler kıtlık bölgesi kenarına doğru hareket eder ve negatif yüklü akseptör iyonların bir kısmını nötralize ederler. Benzer şekilde elektronlar da nötr n bölgesinden kıtlık bölgesine doğru geçerek pozitif yüklü iyonize donörlerin bir kısmını nötrlerler. Uzay yüklerinin azalması kıtlık bölgesinin genişliğini azaltır. Termal denge durumunda elektronların ve hollerin geçişini

engelleyen potansiyel engelinin azalmasına ($V_{bi}-V_f$) yol açar. Bu durum engelin üzerinden daha fazla elektron ve holün geçişine olanak sağlarken devreden geçen akımın artmasına sebep olmaktadır. Şekil 6.3'te ileri besleme voltajı uygulanan p-n eklemi ve ileri besleme sonucu oluşan bant diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 6.3. İleri besleme durumunda bir p-n eklemi ve enerji bant diyagramı (Sze, 1985)

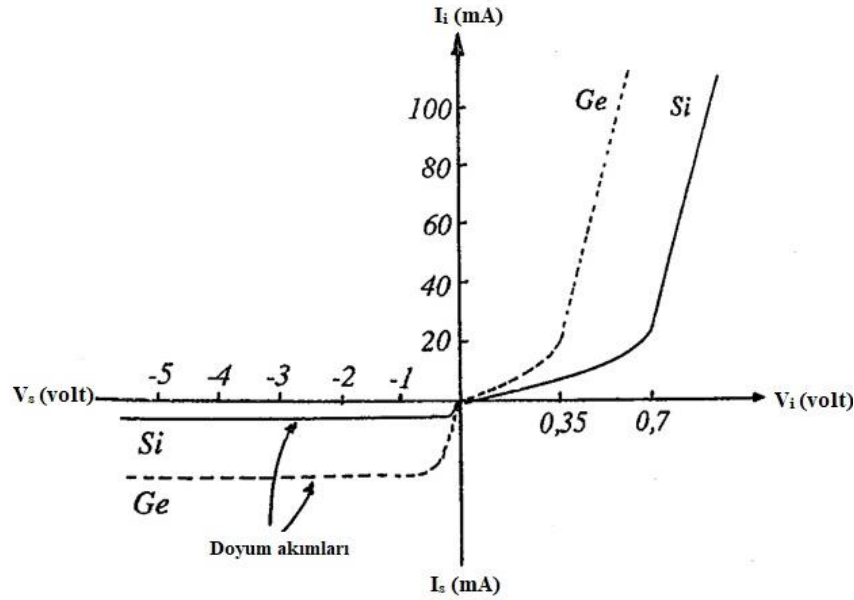
Ters besleme: Voltaj kaynağının pozitif kutbunu p-n eklemine n tarafına ve negatif kutbunu ise p tarafına bağlayıp voltaj uygulanması işlemidir. Şekil 6.4'te ters besleme ve bunun sonucu olarak enerji-bant diyagramındaki değişiklik görülmektedir. Ters besleme durumunda çoğunluk taşıyıcılar kitlelik bölgesi kenarından uzağa çekilirler. Bu nedenle kitlelik bölgesi genişler, çoğunluk taşıyıcıların geçişine engel olacak şekilde potansiyel engel yükselir ($V_{bi}+V_r$). Artan potansiyel engel çoğunluk taşıyıcıların difüzyon akımını azaltır, fakat difüzyon akımının aksine, azınlık taşıyıcılar için bir engel söz konusu olmadığından onlar geçmeye devam ederler. Eklemine her iki tarafında bulunan azınlık taşıyıcı konsantrasyonu düşük olduğundan, azınlık taşıyıcıların sadece küçük bir kısmı kitlelik bölgesine ulaşabilir. Sonuç olarak, p-n eklemi ters besleme durumunda çok yüksek bir direnç gösterdiğinden küçük bir elektrik akımı oluşur. Oluşan bu akıma “doyum akımı” (saturation current) denir.



Şekil 6.4. Ters besleme durumunda bir p-n eklemi ve enerji bant diyagramı (Sze, 1985)

6.1. İdeal Diyotlarda Akım-Voltaj Karakteristiği

p-n eklemi ters besleme durumunda doyum akımı değerinden başka akım değeri geçirmediği için bir doğrultucu görevi görür ve uygulanan voltajdan bağımsızdır. Bu tür p-n eklemelerine diyot adı verilir. İdeal diyotlarda Şekil 6.5'te verildiği gibi ileri besleme durumunda akım eksponansiyel olarak artarken, ters besleme durumunda akım I_s doyum akımından sonra sabit kalmaktadır. Ge ve Si diyotlarının ileri ve ters besleme durumunda gözlenen akım-voltaj karakteristiğinde kontak potansiyeli V_{bi} , Ge için 0,35, Si için ise 0,7 volt civarındadır. Bunlar ileri besleme durumunda uygulanacak en küçük voltaj değerleridir.



Şekil 6.5. Ge ve Si yarıiletkenlerinden oluşan diyotların ileri ve ters besleme durumunda akım-voltaj karakteristiği. (Abukay vd., 1991)

p-n eklemesinde akım-voltaj karakteristiği incelenirse ileri besleme durumunda idealite faktörü bulunabilir. İdealite faktörü n ile gösterilen birimsiz bir terim olup, ideal diyot karakteristiğinden olan sapmayı belirleyen önemli bir parametredir. İleri besleme durumunda eklem bölgesinde elektron ve hollerin yeniden-birleşmesi göz önüne alınırsa idealite faktörü $1 < n \leq 2$ arasında bir değer alır. Bir diyotun eklem bölgesinde taşıyıcılar yeniden birleşmeye uğramıyorsa, bu durumda $n=1$ olur ve böyle diyotlara ideal diyot denir (Tyagi, 1991).

Bir p-n eklem diyotun idealite faktörü ve metal-yarıiletken kontak arasında oluşan engel yüksekliği, akım voltaj grafiğindeki ileri besleme karakteristiğinden hesaplanabilir. p-n eklem diyot için akım voltaj bağıntısı,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (6.3)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada I_0 azınlık taşıyıcıların neden olduğu doyum akımıdır. V diyot üzerine uygulanan voltaj, n idealite faktörü, k Boltzmann sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. $qV \gg nkT$ durumunda köşeli parantez içerisindeki 1 terimi üstel ifadenin yanında ihmal edilebilir ve Denklem (6.3),

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \right] \quad (6.4)$$

haline dönüşür. Denklem (6.4)'ün her iki tarafının logaritması alınarak V 'ye göre türevi alınırsa idealite faktörü,

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (6.5)$$

denklemini ile ifade edilir. Denklem (6.5)'te verilen q terimi elektron yüküne (e) karşılık gelir ve $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C'tur. $\ln I$ - V grafiğinde ileri besleme tarafında gözlenen lineer kısmın doğrusal fit yapılmasıyla bulunan eğimden n hesaplanır.. Eğimi bulunan doğrunun $V=0$ 'da y eksenini kestiği nokta ise I_0 doyum akımını verir. I_0 doyum akımı ise,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{kT}\right) \quad (6.6)$$

denklemini ile hesaplanır. Denklemde A diyot alanı, ϕ_B , engel yüksekliği ve A^* Richardson sabitidir. Richardson sabiti,

$$A^* = \frac{4\pi em_n^* k^2}{h^3} \quad (6.7)$$

denklemini yardımıyla bulunur. Denklem (6.6)'nın her iki tarafının e tabanına göre logaritması alınırsa engel yüksekliği için,

$$e\phi_b = kT \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (6.8)$$

denklemini elde edilir (Tyagi, 1991).

6.2. Norde Fonksiyonları Yardımıyla Diyot Karakteristiği

Bir diyotun kıtlık bölgesi dışındaki nötr bölge diyot akımına karşı bir direnç gösterebilir. Bir diyotta R_s gibi yüksek bir seri direnç etkisi varsa $\ln I$ - V grafiğinin lineer bölgesi $kT/e \ll V \ll IR$ voltaj aralığında sınırlanır ve daralır. Bu durum doyum akımı I_0 ile engel yüksekliği ϕ_b değerinin güvenilir ve doğru bir şekilde hesaplanmasını engeller (Norde, 1979; Rhoderick ve Williams, 1980). Diyot karakteristiğini belirleyen I_0 , R_s ve ϕ_b gibi parametrelerin daha doğru şekilde hesaplanması için yararlanılan yöntemlerden biri de Norde yöntemidir.

Seri direnç varlığından kaynaklanan problem birçok durumda Norde (1979)'a göre,

$$F(V) = \frac{V}{2} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (6.9)$$

fonksiyonunun grafiği ile önlenebilir (Norde, 1979). Bohlin (1986) tarafından geliştirilerek yeniden düzenlenen Norde fonksiyonu,

$$F(V) = \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (6.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada γ , n değerinden büyük boyutsuz ilk tamsayıdır. Bu fonksiyona göre $F(V)$ - V grafiğinde $dF(V)/dV=0$ şartı altında çizilen eğri bir minimumdan geçer. Bu minimum noktadaki voltaj V_0 ve akım I_0 değerleri kullanılarak bulunan $F(V_0)$ fonksiyonu yardımıyla engel yüksekliği,

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (6.11)$$

ve seri direnç değeri,

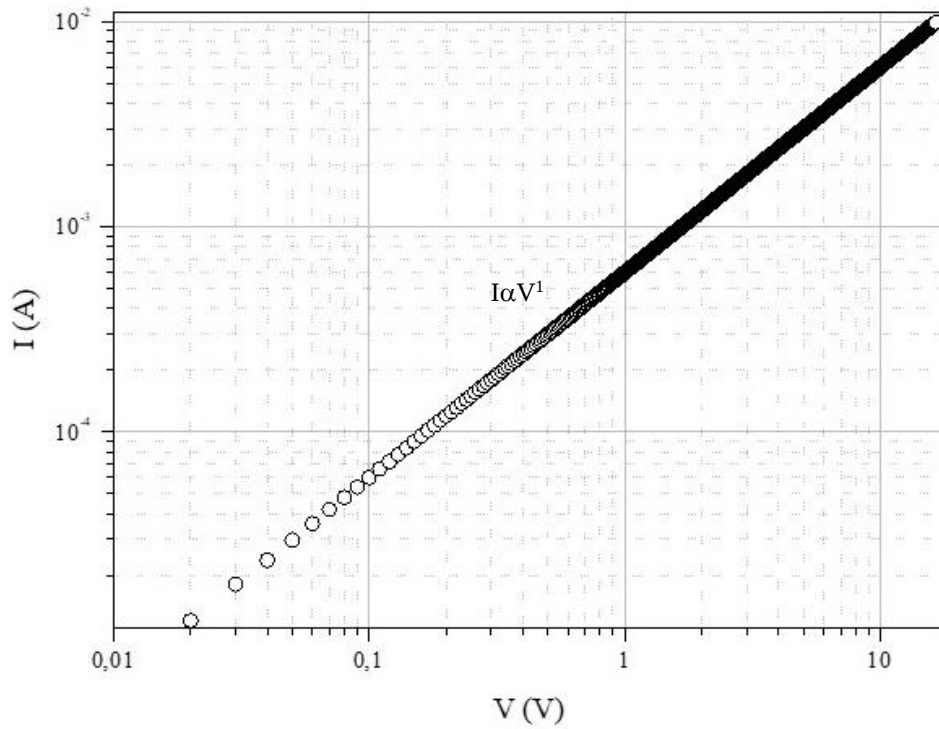
$$R_s = \frac{kT(\gamma-n)}{qI_0} \quad (6.12)$$

denklemleriyle hesaplanır.

7. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ HETEROEKLEM YAPININ ELDE EDİLMESİ

Bu tez çalışmasında heteroeklem diyot aygıtın oluşturulması için aşağıda verilen yapılar elde edilmiştir.

- i) ITO/ p-Co₃O₄ (KBD)/ n-In₂O₃ (Ultrasonik Püskürtme)
- ii) ITO/ p-Co₃O₄ (Ultrasonik Püskürtme) / n-In₂O₃ (Ultrasonik Püskürtme)
- iii) FTO/ p-Co₃O₄ (Ultrasonik Püskürtme) / n-In₂O₃ (Ultrasonik Püskürtme)



Şekil 7.1. ITO/ p-Co₃O₄ (KBD)/ n-In₂O₃ (Ultrasonik Püskürtme) yapının akım- voltaj karakteristiği

Şekil 7.1’de ITO/ p-Co₃O₄ (KBD)/ n-In₂O₃ (Ultrasonik Püskürtme) ve ITO/ p-Co₃O₄ (Ultrasonik Püskürtme) / n- In₂O₃ (Ultrasonik Püskürtme) şeklinde oluşturulan yapıların akım voltaj karakteristiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde oluşturulan yapıların bir diyot davranışı sergilemesi beklenirken bu durumun gerçekleşmediği, akımın voltajla lineer olarak değiştiği görülmektedir. Bu sonuç herhangi bir yarıiletken malzemenin elektriksel davranışını göstermektedir. Bu durumun gözlenmesinin olası sebepleri hem kullanılan kimyasal yöntemler hem de numunelerin fiziksel özellikleri göz önüne alınarak aşağıdaki şekilde açıklanabilir;

i) Numunelerin elektriksel özellikleri göz önüne alındığında, Co_3O_4 'e kıyasla In_2O_3 filminin daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu literatürde verilmektedir. Bu durumda In_2O_3 filminin baskın bir davranış sergilediği ve akım-voltaj eğrilerinin In_2O_3 filmine ait olduğu söylenebilir.

ii) Film elde etme yöntemlerini kıyaslandığında, ultrasonik püskürtme yöntemine göre KBD yöntemi ile daha pürüzlü ve gözenekli numuneler elde edilebilmektedir. Bu sebeple Co_3O_4 yarıiletken filmleri üzerine In_2O_3 filmleri üretildikten sonra p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 eklem yapının gerçekleşmeyerek birbiri içerisine geçmiş Co_3O_4 / In_2O_3 karışımı bir malzemenin oluştuğu söylenebilir.

iii)p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapısı oluşturulurken In_2O_3 filminin elde edilme aşamasında Co_3O_4 ' de tabandan kopmalar ve kavlamalar olduğundan dolayı doğrultucu durumu gözlenememiş olabilir.

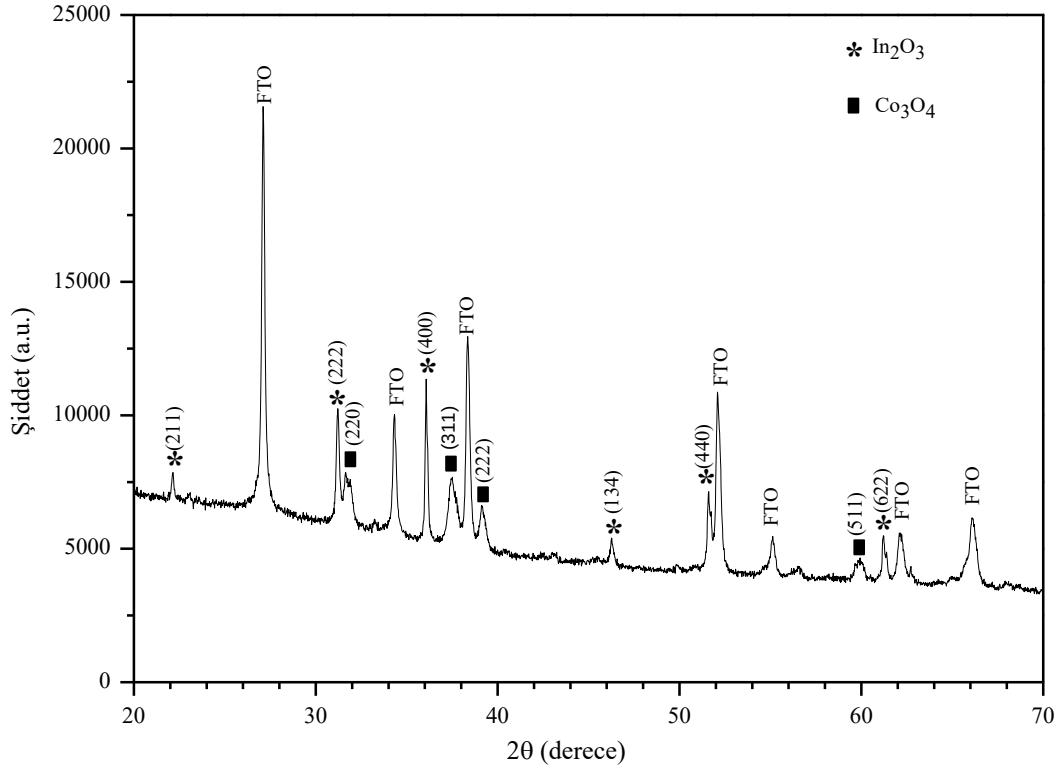
İstenen özelliklere sahip heteroeklem yapı FTO/ p- Co_3O_4 (Ultrasonik Püskürtme) / n- In_2O_3 (Ultrasonik Püskürtme) formunda gerçekleştirilmiştir. Heteroeklem yapı oluşturulurken p-tipi yarıiletken olarak kullanılan Co_3O_4 filmler ultrasonik püskürtme yöntemiyle 300°C taban sıcaklığında 20 dakika püskürtme süresinde FTO cam taban üzerine elde edilmiştir. Daha sonra pencere malzemesi In_2O_3 filmin ultrasonik püskürtme yöntemiyle heteroeklem oluşturacak şekilde depolanması için üretilen FTO/ p- Co_3O_4 filminin istenen bölgesi açıkta kalacak şekilde hazırlanmıştır. In_2O_3 yarıiletken filmi FTO/ p- Co_3O_4 numunesinin açıkta kalan bölgesi üzerine 400°C taban sıcaklığında 30 dakika püskürtülerek üretilmiştir. Filmlerin elde edilme parametreleri detaylı bir şekilde Bölüm 5.5 ve Bölüm 5.6'da verilmiştir. Oluşturulan FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapı püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra bazı fiziksel ve elektriksel özelliklerini incelemek üzere cam petri kabında muhafaza edilmiştir.

7.1. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 Yapının Yapısal Özellikleri

Kimyasal yöntemlerle elde edilen FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapısının kristal fazları analizi için x-ışını kırınım deseni $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında ve tarama hızı 1 derece/dakika olacak şekilde alınmıştır.

Şekil 7.2'de FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapıya ait x-ışını kırınım deseni verilmiştir. Kırınım deseninden de görüldüğü gibi hem polikristal yapıda merkezli kübik (JCPD 00-042-1467) Co_3O_4 filmine hem de polikristal yapıya sahip ve cisim merkezli kübik

(JCPDS kart no: 01-071-2194) In_2O_3 filmine ait pikler gözlenmiştir. Co_3O_4 filmine ait pikler grafik üzerinde ■ olarak, In_2O_3 filmine ait pikler ise * ile işaretlenmiştir. XRD deseni aynı zamanda FTO alt tabandan gelen kırınım piklerini de içermektedir

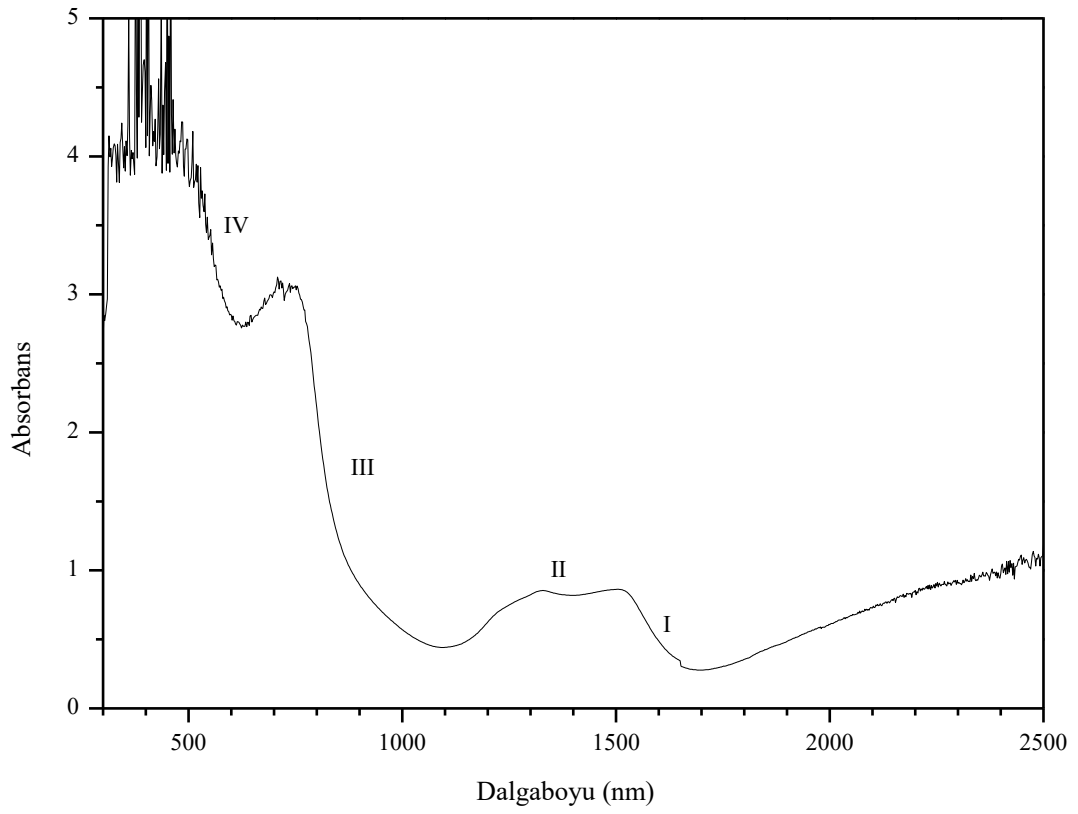


Şekil 7.2. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapının XRD deseni

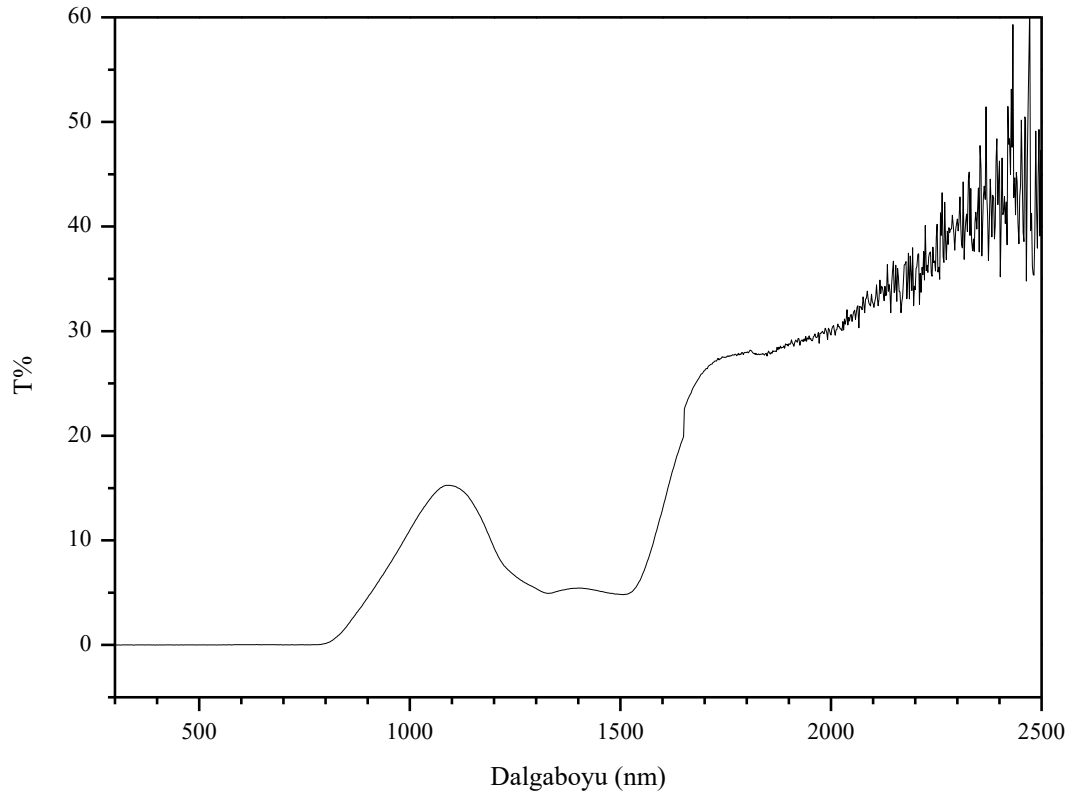
7.2. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 Yapının Optiksel Özellikleri

Şekil 7.3'te FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapının 300- 2500 nm dalgaboyu aralığında elde edilen absorbans spektrumu gösterilmiştir. Spektrum üzerinde belirlenen ve I, II, III ve IV ile gösterilen geçişler sırasıyla 1590, 1350, 820 ve 560 nm dalgaboylarına karşılık gelmektedir. Bu geçişler daha önce KBD ve ultrasonik püskürtme yöntemiyle elde edilen Co_3O_4 filminin absorbans spektrumunda gözlenen geçişlerle benzerdir. Yani, 1600 nm civarında bulunan I geçişi, Co^{2+} iyonunun ligand alan karakterinden kaynaklanmaktadır. II ile gösterilen 1350 nm civarındaki geçiş, Co^{2+} - Co^{3+} intervalans yük geçişine karşılık gelmektedir (Miedzinska vd., 1987; Nkeng vd., 1995; Athey vd., 1996; Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013). 820 nm civarındaki III numaralı geçiş O (2p) $\rightarrow$ Co^{3+} (t_{2g}) şeklinde valans bandından iletim bandının altında konumlanan Co^{3+} seviyesine

geçiş atfedilir. 560 nm civarındaki IV numaralı geçiş ise $O(2p) \rightarrow Co^{2+}(t_2)$ şeklinde gerçekleşen ligand metal-yük geçişini göstermektedir (Barreca vd., 2001; Mahmoud, 2016; Makhlouf vd., 2013; Cheng vd., 1998; Stella vd., 2015; Victoria vd., 2015). Sonuç olarak FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapının absorpsiyon spektrumunda p-tipi yarıiletken tabaka olarak kullandığımız Co_3O_4 filminin absorbansının baskın olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 7.4'te FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 yapının 300-2500 nm dalgaboyu aralığında elde edilen geçirgenlik spektrumu verilmiştir. Spektrumdan da görüldüğü gibi oluşturulan yapının geçirgenliği yaklaşık %30'dur. Bu düşük geçirgenlik değeri n-tipi yarıiletken malzeme olarak kullanılan In_2O_3 filmin saydam özellikte olduğunu ortaya koymaktadır.



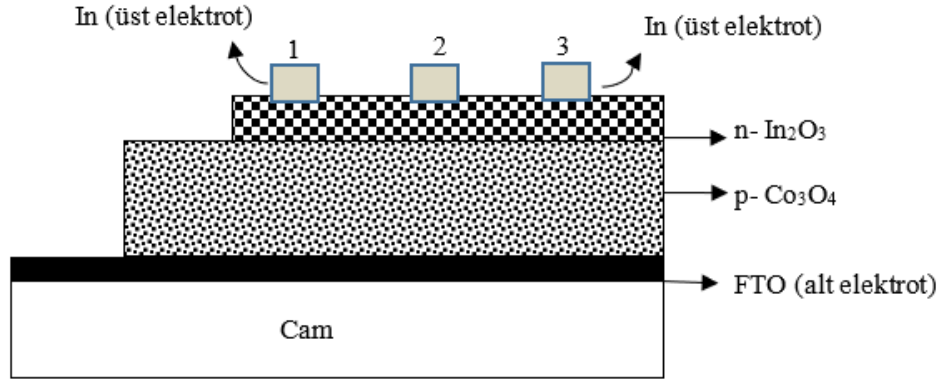
Şekil 7.3. FTO/ $p\text{-Co}_3\text{O}_4$ / $n\text{-In}_2\text{O}_3$ yapıya ait absorban spektrumu



Şekil 7.4. FTO/ $p\text{-Co}_3\text{O}_4$ / $n\text{-In}_2\text{O}_3$ yapıya ait geçirgenlik spektrumu

7.3. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ Yapının Akım-Voltaj Karakteristiği

Elde edilen FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ yapısının akım voltaj karakteristiğini belirlemek amacıyla alt ve üst elektrotlara ihtiyaç vardır. Bu tez çalışmasında alt elektrot olarak FTO kullanılmıştır. Üst elektrot olarak ise Şekil 7.5'te gösterildiği gibi indiyum (In) elektrotlar kullanılmıştır. Kimyasal yöntemlerle oluşturulan FTO/p-Co₃O₄/n-In₂O₃ yapısının elektriksel ölçümleri, Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarımızda elektriksel ölçüm sisteminde yaşanan arıza nedeniyle, Bölümümüz bünyesinde bulunan Nano boyut Araştırma Laboratuvarında alınmıştır. Elektriksel ölçümler, yaklaşık 1mm² alana sahip In üst elektrotun aygıtın yüzeyindeki farklı bölgelere teması sağlandıktan sonra mekaniksel olarak sabitlenerek alınmıştır. Kontaklar Şekil 7.5'teki gibi numaralandırılmıştır. Yapılan ölçümlerde aygıtın aynı mertebede elektriksel sonuçlar sergilediği görülmüştür.

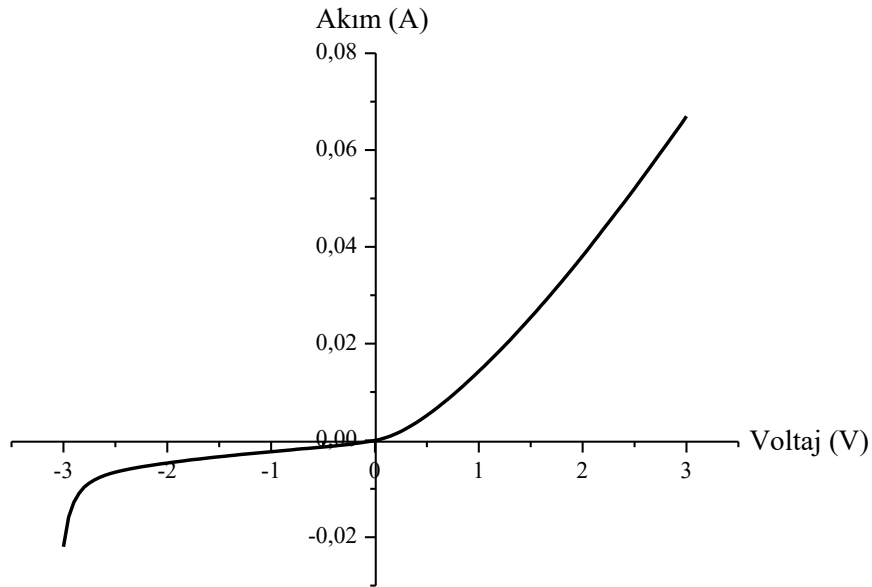


Şekil 7.5. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃/ In aygıtının şematik gösterimi

Elde edilen FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃/ In yapısında voltaj kaynağının pozitif kutbu FTO alt elektrota (yani p tarafına), negatif kutbu In üst elektrota (yani n tarafına) bağlanmıştır. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃/ In yapının akım-voltaj karakteristiği oda sıcaklığında karanlık ve aydınlık ortamda incelenmiştir. Karanlık ve aydınlık akım-voltaj ölçümleri 2635A KEITHLEY Sourcemeter cihazı yardımıyla, -3-+3 V voltaj aralığında ve 0,05 V basamaklar ile arttırılarak gerçekleştirilmiştir. Aydınlık ortam akım voltaj eğrilerinin elde edilmesi için ABET Sun 2000 Solar Simulator cihazı kullanılmıştır. Aydınlatma AM-1,5G spektrumunda 1 Sun (1Sun = 100 mW/cm²) aydınlatma

şiddetine sahip ışık ile sağlanmıştır. Ölçüm verileri LabView programıyla hazırlanan I-V programına kaydedilmiştir.

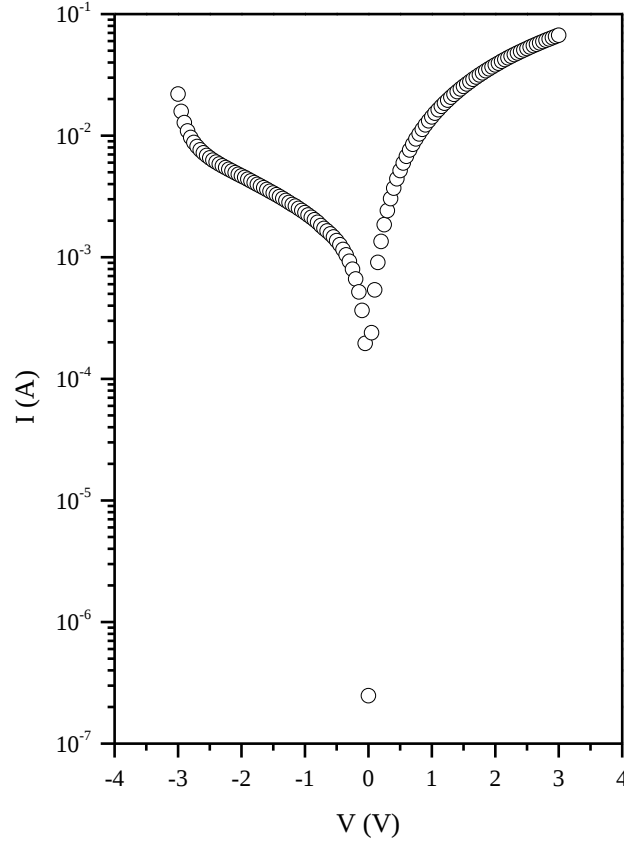
FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının karanlıkta ve oda sıcaklığında -3– +3V voltaj aralığında elde edilen akım-voltaj karakteristiği Şekil 7.6’da verilmiştir. Grafik incelendiğinde ileri beslemede akımın voltajla eksponansiyel arttığı, ters beslemede ise oldukça küçük akımları geçirdiği gözlenmiştir. Buna göre oluşturulan FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının doğrultucu başka bir deyişle diyot davranışı sergilediği sonucuna varılmıştır. İleri beslemede akımın hızlıca arttığı voltaj değeri olan eşik voltajı 0,165 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.6. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının akım-voltaj karakteristiği

FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının karanlık ortamda elde edilen yarı logaritmik I- V grafiği Şekil 7.7’de verilmiştir. Diyotun I-V karakteristiği Denklem (6.4)’de verilen ilişki ile incelenir. Denklem (6.6) ve Denklem (6.5)’te verilen diyotun doyum akımı ve idealite faktörü değerleri, Şekil 8.7’deki ileri beslemede gözlenen lineer bölgenin sırasıyla $V=0$ ’da y-eksenini kestiği noktadan ve eğiminden belirlenmiştir. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem diyotun doyum akımı $I_0 = 1,36 \times 10^{-4}$ A ve idealite faktörü $n = 2,89$ olarak tespit edilmiştir. Denklem (6.8)’de I_0 değeri kullanılarak FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroekleminin hesaplanan engel yüksekliği $\phi_b = 0,49$ V’dur. Bu ifadede verilen

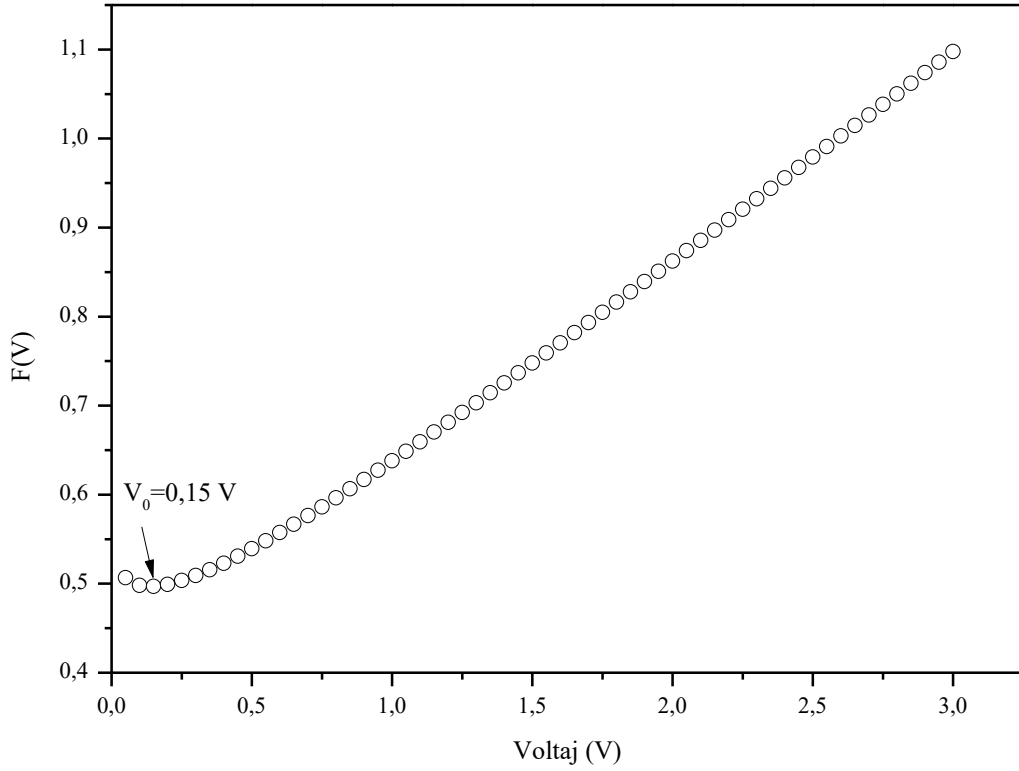
Richardson sabiti Denklem (6.7) yardımıyla hesaplanmış ve $A^* = 36 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ olarak alınmıştır. İdealite faktörünün 1'den büyük çıkmasının nedenleri, ara yüzey tabakası, yüksek elektrik alan, kıtlık bölgesindeki tuzaklar ya da diyottaki seri direnç etkisi olabilir (Guassema ve Chahdi, 2004; Sze ve Kwok, 2007).



Şekil 7.7. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının karanlık ortamda yarı logaritmik I-V grafiği

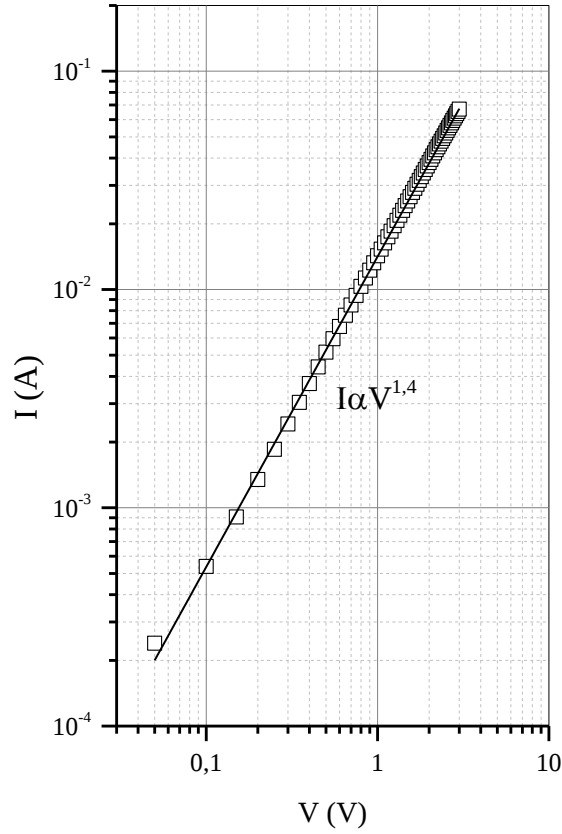
FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroekleminin idealite faktörüne etkisi olabileceği düşünülen seri direnç değerinin belirlenmesi için Norde fonksiyonlarından yararlanılmıştır. Oluşturulan heteroeklemin $F(V)$ - V grafiği Şekil 7.8'de gösterilmiştir. Grafikte verilen eğrinin geçtiği minimum voltaj değeri $V_0 = 0,15 \text{ V}$ ve bu voltaj değerine karşılık gelen akım değeri $I_0 = 9,07 \times 10^{-4} \text{ A}$ bulunmuştur. Denklem (6.10) yardımıyla belirlenen $F(V_0)$ fonksiyonu 0,5 olarak hesaplanmıştır. Seri direnç değeri Denklem (6.12)'den $R_s = 3,13 \text{ } \Omega$ olarak tespit edilmiştir. Diyotun Denklem (6.11) ile hesaplanan engel yüksekliği ise $\phi_b = 0,52 \text{ V}$ 'dir. Oluşturulan heteroeklemin yarı logaritmik I-V

karakteristiği ve Norde fonksiyonu yardımı bulunan ϕ_b değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.8. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının $F(V)$ - V grafiği

Şekil 7.9’da FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroekleminin ileri besleme durumunda $\log I$ - $\log V$ grafiği verilmiştir. Verilen grafik heteroeklem yapıda taşıyıcıların geçiş özelliklerini yani iletim mekanizmasını ortaya koymaktadır. Grafik incelendiğinde akımın uygulanan voltajla lineer bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla oluşturulan FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ diyotunun iletim mekanizmasının omik olduğu sonucuna varılmıştır.

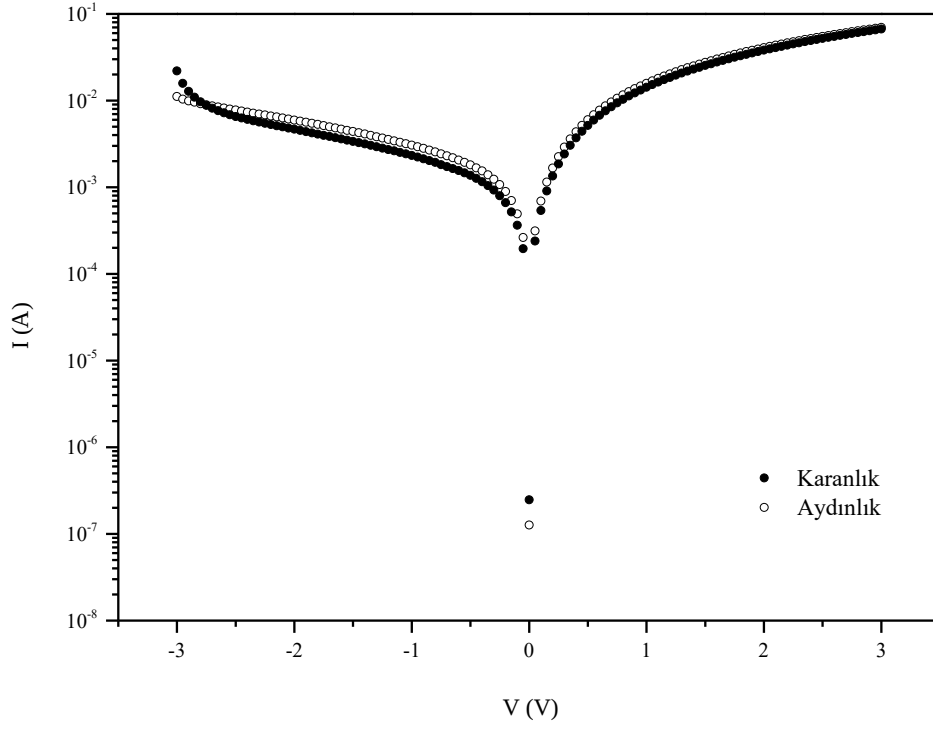


Şekil 7.9. FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının ileri besleme logI- logV grafiği

Şekil 7.10'da FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının 100 mW/cm² aydınlatmada elde edilen akım- voltaj karakteristiği verilmiştir. Üretilen FTO/ p-Co₃O₄ / n-In₂O₃ heteroeklem diyotun karanlıkta ve aydınlıkta alınan akım-voltaj karakteristikleri birlikte değerlendirildiğinde, diyotun ters besleme altında yüksek fotoakım göstermediği gözlenmiştir. Bu durumda, üretilen diyotun ışık altında belirgin bir fotovoltajik etki yani güneş pili davranışı sergilemediği belirlenmiştir. Yaptığımız diyot çalışması sonucunda fotovoltajik etkinin gözlenememesinin olası nedenleri şu şekilde sıralanabilir:

- i. Literatürde güneş pili çalışmalarında yaygın olarak kullanılan CdTe/CdS veya CIGS/CdS güneş pilleri, tandem güneş pilleri ile kıyaslandığında düşük verime sahip olması,
- ii. Üretilen p-tipi ve n-tipi numunelerin yapılarında bulunabilecek ve taşıyıcıların tuzaklanmasına yol açan kusurlar ve birleşme merkezleri,
- iii. Yapısal kusurlar nedeniyle numunelerin elektriksel iletkenliklerinin düşük olması,

- iv. Elektriksel ölçümler için kontak olarak kullanılan indiyum parçasının numune yüzeyine mekanik olarak temas ettirilmesi nedeniyle akım ölçümündeki kayıplar.



Şekil 7.10. *FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapının karanlıkta ve aydınlıkta yarı logaritmik I-V grafiği*

8. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem yapı oluşturulmuştur. Söz konusu heteroeklem yapıda p-tipi tabaka olarak kullanılan p-tipi Co₃O₄ yarıiletken filmleri KBD ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle farklı alt tabanlar üzerine elde edilmiştir. Pencere malzemesi olarak kullanılan n-In₂O₃ filmleri ultrasonik püskürtme yöntemi ile farklı taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Üretilen filmlerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiş ve seçilen filmler kullanılarak FTO/ p-Co₃O₄/ n-In₂O₃ heteroeklem diyotu oluşturulmuştur. Elde edilen diyotun elektriksel özellikleri akım– voltaj karakteristiği incelenerek belirlenmiştir. Diyotun elektriksel ölçümleri oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

pn heteroeklem diyotta kullanılmak üzere p-tipi Co₃O₄ yarıiletken filmleri KBD ve ultrasonik püskürtme yöntemleriyle üretilmiştir. KBD yöntemiyle 65°C ve 95°C banyo sıcaklıklarında, 4, 6 ve 8 saat depolama sürelerinde yarıiletken filmler elde edilmiştir. 65°C banyo sıcaklığında 4 saat depolama süresinde üretilen numunenin CoO(OH) kristal yapısına sahip olduğu ve artan depolama süresi ile amorf yapı oluşumu gözlenmiştir. Bununla birlikte, 95°C banyo sıcaklığında ve 4 saat sürede gerçekleştirilen deneyde CoO(OH) ve Co₃O₄ kristal fazların bir karışımı gözlenmiştir. 95°C’de artan depolama süresi ile kristallenmede iyileşme ve yalnızca Co₃O₄ kristal fazı belirlenmiştir. Bu durum, KBD yöntemiyle Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin üretilmesinde banyo sıcaklığının yanı sıra depolama süresinin de önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, banyodan çıkan ürün numunelerin, yani ısıtma işlemi tabii tutulmayan numunelerin, yalnızca CoO(OH) kristal fazına sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, ısıtma işlemi olmadan depolama süresindeki artış ile CoO(OH) kristal fazından Co₃O₄ kristal fazına dönüşümün gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, çalışmada KBD ile üretilen filmler 300°C’de 1 saat ısıtma işlemi tabii tutulmuştur ve tüm depolama sürelerinde tek bir faz yani Co₃O₄ kristal fazı gözlenmiştir. Tavlamanın film oluşumu üzerine etkisi, hem CoO(OH) kristal fazından Co₃O₄ kristal fazına dönüşümün gerçekleşmesi hem de kristal yapıda iyileşme ile kendisini göstermektedir.

KBD yöntemiyle üretilen Co₃O₄ yarıiletken filmlerinin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, literatürde de verildiği gibi Co₃O₄’in metal oksit olmasından ve kendisine özgü bant yapısından kaynaklanan dört optik geçiş bu çalışmada da gözlenmiştir. Bununla birlikte, literatürde az sayıda çalışmada gözlenen ve Co₃O₄’in spektrumunda yer alan başlıca geçişlerden birisi olan O²⁻ iyonunun p durumları ve oktahedral Co³⁺ iyonunun e_g

durumları arasındaki yük-transfer geçişi ($O(2p) \rightarrow Co^{3+}(e_g)$) bu çalışmada 440 nm civarında yüksek enerjili beşinci geçiş olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalara ilave olarak, KBD yöntemiyle üretilen numuneler arasında en iyi kristal yapıya sahip Co_3O_4 filminin dielektrik sabitleri (n , k , ϵ_1 ve ϵ_∞), plazma frekansı ω_p ve optik taşıyıcı yoğunluğu N_{opt} gibi optik parametreleri zarf yöntemi yardımıyla yansıma spektrumundan saptanmıştır. Literatürde çok sayıda farklı malzemeler için yapılan çalışmalarda zarf yöntemi, genellikle geçirgenlik spektrumu kullanılarak uygulanmaktadır. Bu çalışmada, numunenin yansıma spektrumu kullanılarak zarf yönteminin uygulanması, yalnızca geçirgen bölgede değil aynı zamanda kuvvetli absorpsiyon bölgesinde numuneye ait optik parametrelerinin belirlenmesine olanak sağlamıştır.

Co_3O_4 filmleri aynı zamanda ultrasonik püskürtme yöntemi ile cam ve FTO tabanlar üzerine üretilmiştir. Filmlerin oluşumunda önemli etkiye sahip parametre olan taban sıcaklığı, Laboratuvarımızda yapılan daha önceki çalışmalar göz önüne alınarak $300^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Üretilen filmlerin yalnızca kübik Co_3O_4 kristal fazına sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, ultrasonik püskürtme yöntemi ile üretilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Filmlerin incelenen bazı fiziksel özellikleri KBD yöntemi ile karşılaştırıldığında, ultrasonik püskürtme yöntemi ile üretilen numunelerin daha iyi kristallendiği ve daha yoğun, tabana iyi tutunan, pürüzsüz film oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu sebeple, pn heteroeklem diyot oluşturulmasında p-tipi Co_3O_4 filmlerinin üretilmesi için ultrasonik püskürtme yöntemi tercih edilmiştir.

pn heteroeklem diyot yapıda kullanılmak üzere n-tipi In_2O_3 yarıiletken filmi ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilmiştir. In_2O_3 yarıiletken filmleri $300^\circ C$, $350^\circ C$ ve $400^\circ C$ 'de taban sıcaklıklarında cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. In_2O_3 filminin dielektrik sabitleri (n , k , ϵ_1 ve ϵ_∞), plazma frekansı (ω_p) ve optik taşıyıcı yoğunluğu (N_{opt}) gibi optik parametreleri kuvvetli absorpsiyon bölgesinde zarf yöntemi yardımıyla yansıma spektrumundan belirlenmiştir.

Yarıiletken film elde etme sonuçları değerlendirilerek pn heteroeklem diyot yapı FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 formunda ultrasonik püskürtme yöntemiyle oluşturulmuştur. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heteroeklem yapının elektriksel özellikleri karanlıkta ve oda sıcaklığında -3 V ile $+3$ V voltaj aralığında elde edilen akım- voltaj karakteristikleri yardımıyla incelenmiştir. FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heteroeklem yapının akım-voltaj

grafığı incelendiğinde, ileri beslemede akımın voltajla eksponansiyel arttığı ve ters beslemede küçük akımları geçirdiği gözlenmiştir. Bir diğer deyişle oluşturulan eklem doğrualtucu yani diyot davranışı sergilediği sonucuna varılmıştır. İleri beslemede akımın hızlıca arttığı voltaj değeri olan eşik voltajı (threshold voltage) 0,165 V olarak belirlenmiştir. $I-V$ ölçümlerinden; heteroeklem diyotun idealite faktörü (n), engel yüksekliği (ϕ_b), doyum akımı (I_0) ve seri direnç (R_s) değerleri belirlenmiştir. Literatürde In_2O_3 filmleri heteroeklem yapılarda n-tipi malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, p-tipi Co_3O_4 filmlerinin heteroeklem yapıda kullanımı üzerine oldukça az sayıda çalışmalar bulunmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında, heteroeklem diyot konusunda yapılan bilimsel çalışmalara önemli katkılar sağlayacağı ifade edilebilir.

Gelecekteki çalışmalarımız, numunelerin yapısal ve elektriksel özelliklerini iyileştirilerek oluşturulan FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heteroeklem diyotun güneş pili davranışının ortaya çıkaracak tedavi koşullarının anlaşılması yönünde olacaktır.

Sonuç olarak, Co_3O_4 hem yasak enerji aralıklarının güneş pili olarak kullanımına uygun olması ve hem de temel geçişlerin yanında farklı optik geçişleri barındırması açılarından klasik, bilinen (Si gibi) çoğu yarıiletkenin farklı dar bant aralıklı bir yarıiletkenidir. Ultrasonik püskürtme yöntemi kullanılarak FTO/ p- Co_3O_4 / n- In_2O_3 heteroeklem diyot yapıların elde edilebilmesi, Co_3O_4 filmlerinin çoklu-eklem (multi-junction) güneş pili uygulamalarında çalışmalar yapan araştırmacılar için önemli bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Abukay, D., Aral, E., Işın, A., Kılıçkaya, S., Öngüt, G., Özel, M.E., Ülkü, D., Veziroğlu, N., Zor, M., Yörükoğulları, E., Şenel, M. (1991). *Modern Fizik*. Eskişehir, Anadolu Üniversitesi; ETAM A.Ş. Web- Ofset.
- Ando, M., Kobayashi, T. ve Haruta, M. (1997). Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films. *Catal. Today*, 36, 135-141.
- Askeland, D.R. (1998). *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri*, (Çev.M. Erdoğan). Ankara: Nobel Yayın Dağıtım.
- Athey, P.R., Urban, F.K., Tabet, M.F., McGahan, W.A. (1996). Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 685-692.
- Avila, A.G., Barrera, E.C., Huerta, L.A., Muhl, S. (2004). Cobalt oxide films for solar selective surfaces, obtained by spray pyrolysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 82, 269-278.
- Babu, S.H., Kaleemulla, S., Rao, N.M., Krishnamoorthi, C. (2016). Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications. *J. Magn. Magn. Mater.*, 416, 66–74.
- Balouria, V., Samanta, S., Singh, A., Debnath, A.K., Mahajan, A., Bedi, R.K., Aswal, D.K., Gupta, S.K. (2013). Chemiresistive gas sensing properties of nanocrystalline Co₃O₄ thin films. *Sens. Actuators, B*, 176, 38– 45.
- Bao, P., Jackson, T.J., Wang, X., Lancaster, M.J. (2008). Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 063001 (21pp).
- Baqiah, H., Ibrahim, N.B., Abdi, M.H., Halim, S.A. (2013). Electrical transport, microstructure and optical properties of Cr-doped In₂O₃ thin film prepared by sol–gel method. *J. Alloys Compd*, 575, 198–206.

- Barrett, C.S. ve Massalski, T.B. (1980). *Structure of Metals*. (3rd revised edition). Oxford: Pergamon Press.
- Barreca, D., Massignan, C., Daolio, S., Fabrizio, M., Piccirillo, C., Armelao, L. ve 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.
- Bar-Lev, A. (1984). *Semiconductors and electronic devices*. (2nd Edition). Manchester: Prentice-Hall International.
- Barrera-Calva, E., Martinez-Flores, J.C., Huert, L., Avila, A., Ortega-Lopez, M. (2006). Ellipsometric spectroscopy study of cobalt oxide thin films deposited by sol–gel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 2523-2531.
- Beena, D., Lethy, K.J., Vinodkumar, R., Mahadevan Pillai, V.P., Ganesan, V., Phase, D.M., Sudheer, S.K. (2009). Effect of Substrate Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Pulsed Laser Ablated Nanostructured Indium Oxide Films. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8334–8342.
- Bekermann, D., Gasparotto, A., Barreca, D., Maccato, C., Comini, E., Sada, C., Sberveglieri, G., Devi, A., Fischer, R. A. (2012). Co₃O₄/ZnO Nanocomposites: From Plasma Synthesis to Gas Sensing Applications. *Appl. Mater. Interfaces*, 4, 928–934.
- Bender, M., Katsarakis, N., Gagaoudakis, E., Hourdakis, E., Douloufakis, E., Cimalla, V., Kiriakidis, G. (2001). Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide films on substrate temperature and film thickness. *J. Appl. Phys.*, 90 (10), 5382-5387.
- Bierwagen, O. ve Speck, J.S. (2010). High electron mobility In₂O₃ (001) and (111) thin films with nondegenerate electron concentration. *Appl. Phys. Lett*, 97, 072103.
- Blakemore, J.S. (1985). *Solid State Physics*. (2nd Edition). Britain: Cambridge University Press.

- Blakemore, J.D., Gray, H.B., Winkler, J.R., Müller, A.M. (2013). Co₃O₄ nanoparticle water-oxidation catalysts made by pulsed-laser ablation in liquids. *Supporting Information, ACS Catal.*, 3, 2497–2500.
- Bohlin, K.E. (1986). Generalized Norde plot including determination of the ideality factor. *J. Appl. Phys.*, 60, 1223.
- Brinzari, V., Damaskin, I., Trakhtenberg, L., Cho, B.K., Korotcenkov, G. (2014). Thermoelectrical properties of spray pyrolyzed indium oxide thin films doped by tin. *Thin Solid Films*, 552, 225–231.
- Bube, R.H. (1970). *Photoconductivity of Semiconductor Devices*. London: John Wiley and Sons Inc.
- Bube, R.H. (1992). *Electrons In Solids: An Introductory Survey*. (3rd Edition). New York, ABD: Elsevier Inc.
- Burriel, M., Garcia, G., Sansito, J., Hansson, A.N., Linderöth, S. ve Figueras, A. (2005). Co₃O₄ protective coatings prepared by pulsed injection metal organic chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 473, 98-103.
- Busch, G. (1989). Early history of the physics and chemistry of semiconductors– from doubts to fact in a hundred years. *Eur. J. Phys.*, 10 (4), 254–263.
- Carl Zeiss Microscopy (2004), *Detection Principles based on GEMINI® Technology*.
- Chang, R. (2010). *Chemistry (10 th edition)*. Newyork: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Chen, J., Wu X. ve Selloni, A. (2011). Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. *Phys. Rev. B*, 83, 245204.
- Cheng, C.S., Serizawa, M., Sakata, H., Hirayama, T. (1998). Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition. *Mater. Chem. and Phys.*, 53, 225-230.
- Chidambaram, K., Malhotra, L.K. ve Chopra, K.L. (1982). Spray-pyrolysed cobalt black as a high temperature selective absorber. *Thin Solid Films*, 87, 365-371.

- Choi, M.-Y., Choi, D., Jin, M.-J., Kim, I., Kim, S.-H., Choi, J.-Y., Lee, S.-Y., Kim, J.M., Kim, S.-W. (2009). Mechanically Powered Transparent Flexible Charge-Generating Nanodevices with Piezoelectric ZnO Nanorods. *Adv. Mater.*, 21, 2185–2189.
- Chopra, K.L., Major, S. ve Pandya, D.K. (1983). Transparent conductors- a status review. *Thin Solid Films*, 102 (1), 1-46.
- Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Liu, H.-K., Dou, S.-X. (2008). Electrochemical deposition of porous Co₃O₄ nanostructured thin film for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 182, 359–364.
- Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction*. (2nd Edition). Massachusetts: Addison-Wesley Publishing.
- Cullity, B.D. ve Stock, S.R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. Newyork: Prentice Hall.
- Dai, G., Liu, S., Liang, Y., Luo, T. (2013). Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p–n junction Co₃O₄/TiO₂ nanotube arrays. *Appl. Surf. Sci.*, 264, 157–161.
- Dawar, A.L. ve Joshi, J.C. (1984). Review Semiconducting transparent thin films: their properties and applications. *J. Mater. Sci. Lett.*, 19, 1-23.
- Dhas, C.R., Venkatesh, R., Sivakumar R., Raj, A.M.E., Sanjeeviraja, C. (2017). Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of Co₃O₄ films. *Opt. Mater.*, 72, 717-729.
- Drasovean, R. ve Condurache-Bota, S. (2009). Structural characterization and optical properties of Co₃O₄ and CoO films. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 11 (12), 2141-2144.
- Du, N., Zhang, H., Chen, B., Wu, J., Ma, X., Liu, Z., Zhang, Y., Yang, D., Huang, X., Tu, J. (2007). Porous Co₃O₄ Nanotubes Derived From Co₄(CO)₁₂ Clusters on Carbon Nanotube Templates: A Highly Efficient Material For Li-Battery Applications. *Adv. Mater.*, 19, 4505–4509.

- Ekwealor, A.B.C., Offiah, S.U., Ezugwu, S.C., Ezema, F.I. (2014). Variations of optical and structural properties of Co_xO_y thin films with thermal treatment. *Indian J. Mater. Sci.*, 2014, 367950.
- Enoki, H., Nakayama, T. ve Echigoya, J. (1992). The Electrical and Optical Properties of the ZnO-SnO_2 Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Phys. Status Solidi A*, 129, 181-191.
- Epstein, K.A., Misemer, D.K. ve Vernstrom, G.D. (1987). Optical parameters of absorbing semiconductors from transmission and reflection. *Appl. Opt.*, 26, 294-299.
- Eşgin, H. (2014). *Kobalt Oksit Filminin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G.C., Brunet, E., Steinhauer, S., Kock, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., Schrank, F. (2013). Modeling Spray Pyrolysis Deposition. *Proceedings of the World Congress on Engineering 2013 Vol II*, London.
- Filippov, V.V. ve Kutavichyus, V.P. (2003). Accuracy of Determining the Optical Parameters of Thin Films by the Method of the Reflectance-Spectrum Extrema Zarfs. *J. Appl. Spectrosc.*, 70, 122-129.
- Frank, G. ve Köstlin, H. (1982). Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers. *Appl. Phys. A*, 27, 197-206.
- Galazka, Z., Uecker, R., Irmischer, K., Schulz, D., Klimm, D., Albrecht, M., Pietsch, M., Ganschow, S., Kwasniewski, A., Fornari, R. (2013). Melt growth, characterization and properties of bulk In_2O_3 single crystals. *J. Cryst. Growth*, 362, 349–352.
- Gençyılmaz, O., Atay, F. ve Akyüz, İ. (2014). Variable-Angle Spectroellipsometric Characterization of CdS Thin Films. *SDU J. Sci. (E-Journal)*, 9 (2), 137-146.
- Geotti-Bianchini, F., Guglielmi, M., Polato, P. ve Soraru, G.D. (1984). Preparation and characterization of Fe, Cr and Co oxide films on flat glass from gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 251-259.

- Girtan, M. ve Folcher, G. (2003). Structural and optical properties of indium oxide thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process. *Surf. Coat. Technol.*, 172, 242–250.
- Golan, G., Axelevitch, A., Gorenstein, B., Manevych, V. (2006). Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors. *Microelectron. J.*, 37, 910–915.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., ve Michael, J.R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (3rd Edition). New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers.
- Golovanov, V., Maki-Jaskari, M.A., Rantala, T.T., Korotcenkov, G., Brinzari, V., Cornet, A., Morante, J. (2005). Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis. *Sens. Actuators, B*, 106, 563–571.
- Gordon, R.G., Becker, J., Hausmann, D. ve Suh, S. (2001). Vapor Deposition of Metal Oxides and Silicates: Possible Gate Insulators for Future Microelectronics. *Chem. Mater.*, 13 (8), 2463–2464.
- Guessasma, M. ve Chahdi, S. (2004). The Study of the density of localised gap states in amorphous silicon material using Space Charge Limited Currents technique. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 7, (4–6), 411–417.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Sekar, K. ve Girija Vallabhans, C.P. (1994). Characterization of transparent conducting CdO films deposited by spray pyrolysis. *Semicond. Sci. Technol.*, 9, 7827-7832.
- Hamberg, I. ve Granqvist, C.G. (1986). Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic Optical Properties and Applications to Energy- Efficient Windows. *J. Appl. Phys.*, 60, R123-159.
- Han, B., Kim, S-J., Hwang, B-M., Kim, S-B., Park, K-W. (2013). Single-crystalline rutile TiO₂ nanowires for improved lithium ion intercalation properties. *J. Power Sources*, 222, 225-229.

- Hoffmann, M., Zier, M., Oswald, S., Eckert, J. (2015). Challenges for lithium species identification in complementary Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Power Sources*, 288, 434-440.
- Huang, Z. ve Chu, J. (2001). The refractive index dispersion of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by infrared spectroscopic ellipsometry. *Infrared Phys. Technol.*, 42, 77-84.
- Jenniches, H.J. (2001). Basic Semiconductor Physics. M. Ziese, M. J. Thornton (Ed.), *Spin Electronics* içinde (s. 172-198). Berlin, Heidelberg: Springer- Verlag.
- Jilani, A., Abdel-wahab, M.S. ve Hammad, A.H. (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. N. Nikitenkov (Ed.), *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings* içinde (s. 137-149). London, U.K.: IntechOpen.
- Jo, G., Hong, W.-K., Maeng, J., Kim, T.-W., Wang, G., Yoon, A., Kwon, S.-S., Song, S., Lee, T. (2008). Structural and electrical characterization of intrinsic n-type In_2O_3 nanowires. *Coll.and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313–314, 308–311.
- Jopson, R.M., Eisenstein, G., Whalen, M.S., Hall, K.L., Koren, U., Simpson, J.R. (1986). A 1.5S- μm semiconductor-optical fiber ring laser. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 204-206.
- Jr. Windisch, C.F., Exarhos, G.J., Ferris, K.F., Engelhard, M.H., Stewart D.C. (2001). Infrared transparent spinel films with p-type conductivity. *Thin Solid Films*, 398–399, 45-52.
- Kadam, L.D. ve Patil, P.S. (2001). Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. *Mater. Chem. Phys.*, 68, 225–232.
- Kandalkar, S.G., Gunjekar, J.L., Lokhande, C.D., Joo, O.S. (2009). Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition. *J. Alloy. Compd.*, 478, 594–598.
- Kandalkar, S.G., Lee, H.M., Chae, H., Kim, C.K. (2011). Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapasitor applications. *Mater. Res. Bull.*, 46, 48-51.

- Kane, J., Schweizer, H.P. ve Kern, W. (1975). Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with tin. *Thin Solid Films*, 29, 1, 155-163.
- Kao, K.C. ve Hwang, W. (1979). *Electrical Transport in Solids*. Manitoba, Kanada: Pergamon Press.
- Karazhanov, S.Z., Ravindran, P., Vajeeston, P., Ulyashin, A., Finstad, T.G., Fjellvåg, H. (2007). Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. *Phys. Rev. B*, 76, 075129.
- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H. ve Hosono, H. (1997). P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . *Nature*, 389, 939–942.
- Khallaf, H., Chen, C.T., Chang, L.B., Lupan, O., Dutta, A., Heinrich, H., Shenouda, A., Chow, L. (2011). Investigation of chemical bath deposition of CdO thin films using three different complexing agents. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 9237–9242.
- Kim, S., Cianfrone, J.A., Sadik, P., Kim, K.-W., Ivill, M., Norton, D.P. (2010). Room temperature deposited oxide p-n junction using p-type zinc-cobalt-oxide. *J. Appl. Phys.*, 107, 103538 (1-3).
- Kim, H.-S., Ok, I., Zhang, M., Lee, T., Zhu, F., Yu, L. ve C. Lee, J. (2006). Metal gate- HfO_2 metal-oxide-semiconductor capacitors on n-GaAs substrate with silicon/germanium interfacial passivation layers. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 222903.
- Kim, K.J. ve Park, Y.R. (2003). Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel Co_3O_4 . *Solid State Commun.*, 127, 25-28.
- Kim, N.J., La, H.Y., Im, H.S., Ryu, K.B. (2010). Optical and Structural Properties of Fe- TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating. *Thin Solid Films*, 518, 156-160.
- Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*. New-York: John Wiley and Sons, Inc.
- Ko, S.H. (2011). *Organic Light Emitting Diode- Material, Process and Devices*. Croatia: IntechOpen.

- Kobayashi, E., Watabe, Y., Yamamoto, T., Yamada, Y. (2016). Cerium oxide and hydrogen co-doped indium oxide films for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 149, 75–80.
- Korotcenkov, G., Cerneavski, A., Brinzari, V., Vasiliev, A., Ivanova, M., Cornet, A., Morante, J., Cabot, A., Arbiol, J. (2004). In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors. *Sens. Actuators, B*, 99, 297–303.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Cerneavski, A., Cornet, A., Morante, J., Cabot, A., Arbiol, J. (2002). Crystallographic characterization of In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis. *Sens. and Actuators, B*, 84, 37–42.
- Kraini, M., Bouguila, N., Halidou, I., Timoumi, A., Alaya, S. (2013). Properties of In₂O₃ films obtained by thermal oxidation of sprayed In₂S₃. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16, 1388–1396.
- Kung, H.H. (1989). *TRANSITION METAL OXIDES: Surface Chemistry and Catalysis*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.
- Kushev, D.B. ve Zheleva, N.N. (1986). A new method for the determination of the thickness, the optical constants and the relaxation time of weakly absorbing semiconducting thin films. *Infrared Phys.*, 26, 385-393.
- ampert, M.A. ve Mark, P. (1970). *Current Injection in Solids*. New York, A.B.D.: Academic Press.
- Lane, M.A. (2001). *Charge Transport Properties of Thermoelectric and Transparent Conducting Oxide Materials*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Illinois, USA: Northwestern University.
- Lao, Z.J. (2006). *Metal oxides as electrode materials for electrochemical capacitors*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Australia: University of Wollongong, Institute for Superconducting and Electronic Materials.
- Lau, L.N., Ibrahim, N.B., Baqiah, H. (2015). Influence of precursor concentration on the structural, optical and electrical properties of indium oxide thin film prepared by a sol–gel method. *Appl. Surf. Sci.*, 345, 355–359.

- Lee, J-H. ve Park, B-O. (2004). Transparent conducting In_2O_3 thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Surf. Coat. Technol.*, 184, 102–107.
- Lewis, B.G. ve Paine, D.C. (2000). Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. *Mrs Bulletin.*, (4), 23-27.
- Li, C., Zhang, D., Han, S., Liu, X., Tang, T., Zhou, C. (2003). Diameter- Controlled Growth of Single-Crystalline In_2O_3 Nanowires and Their Electronic Properties. *Adv. Mater.*, 15 (2), 143-146.
- Li, Y., Huang, K., Zeng, D., Liu, S., Yao, Z. (2010). $\text{RuO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ thin films prepared by spray pyrolysis technique for supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 14, 1205–1211.
- Li, Y., Huang, K., Yao, Z., Liu, S. ve Qing, X. (2011). Co_3O_4 thin film prepared by a chemical bath deposition for electrochemical capacitor. *Electrochimica Acta.*, 56, 2140-2144.
- Lima, A.F. (2014). Interpretation of the optical absorption spectrum of Co_3O_4 with normal spinel structure from first principles calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, 75, 148–152.
- Liu, A., Xue, J., Meng, X., Sun, J., Huang, Z., Chu, J. (2008). Infrared optical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$ thin films prepared by sol–gel method. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 5660-5663.
- Long, M., Cai, W. ve Kisch, H. (2008). Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of n- BiVO_4 and n- $\text{BiVO}_4/\text{p-Co}_3\text{O}_4$. *J. Phys. Chem. C*, 112, 548-554.
- Louardi, A., Rmili, A., Ouachtari, F., Bouaoud, A., Elidrissi, B., Erguig, H. (2011). Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. *J. Alloys Compd.*, 509, 9183-9189.
- Luff, P.P. ve White, M. (1970). The structure and properties of evaporated polyethylene thin films. *Thin Solid Films*, 6 (3), 175- 195.
- Łukasiak, L. ve Jakubowski, A. (2010). History of Semiconductors. *J. Telecommun. Inform. Technol.*, 1, 3-9.

- Ma, J.-H., Meng, X.-J., Sun, J.-L., Lin, T., Shi, F.-W., Chu, J.-H. (2005). Optical Properties of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Metalorganic Decomposition. *Chin. Phys.*, 14, 610-614.
- Mahmoud, K.H. (2016). Synthesis and spectroscopic investigation of cobalt oxide nanoparticles. *Polym. Compos.*, 37, 1881–1885.
- Makhlouf, S.A., Bakr, Z.H., Aly, K.I., Moustafa, M.S. (2013). Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Superlattices Microstruct.*, 64, 107–117.
- Manifacier, J.C., Gasiot, J. ve Fillard, J.P. (1976). A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E*, 9, 1002-1004.
- Manifacier, J.-C., Szepessy, L., Bresse, J.F., Perotin, M., Stuck, R. (1979). In₂O₃:(Sn) and SnO₂:(F) films - Application to solar energy conversion; part 1 - Preparation and characterization. *Mater. Res. Bull.*, 14 (1), 109-119.
- Manoj, P.K., Gopchandran, K.G., Koshy, P., Vaidyan, V.K., Joseph, B. (2006). Growth and characterization of indium oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Opt. Mater.*, 28, 1405–1411.
- http://www.kinetics.nsc.ru/kcp/9ISFS/Proceedings/Mansurov_2.pdf (Erişim Tarihi: 10.06.2018).
- Mardare, D. ve Rusu, G.I. (2002). The Influence of Heat Treatment on the Optical Properties of Titanium Oxide Thin Films. *Mater. Lett.*, 56, 210-214.
- Mazloom, J. ve Ghodsi, F.E. (2013). Spectroscopic, microscopic, and electrical characterization of nanostructured SnO₂:Co thin films prepared by sol–gel spin coating technique. *Mater. Res. Bull.*, 48, 1468–1476.
- McKelvey, J.P. (1966). *Solid State and Semiconductor Physics*. (Harper International Edition). New York: Harper & Row Pres. ve Tokyo: John Weatherhill, Inc.
- Medenbach, O., Siritanon, T., Subramanian, M.A., Shannon, R.D., Fischer, R.X., Rossman, G.R. (2013). Refractive Index and Optical Dispersion of In₂O₃, InBO₃ and Gahnite. *Mater. Res. Bull.*, 48, 2240–2243.

- Miedzinska, K.M.E., Hollebone, B.R. ve Cook, J.G. (1987). An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence Co_3O_4 spinel films. *J. Phys. Chem. Solids*, 48, 649-656.
- Minkov, D.A. (1989 (a)). Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22, 199-205.
- Minkov, D.A. (1989 (b)). Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22, 1157-1161.
- Minkov, D.A (1991). Computation of the optical constants of a thin dielectric layer on a transmitting substrate from the reflection spectrum at inclined incidence of light. *J. Opt. Soc. Am. A*, 8, 306-310.
- Mizuhashi, M. (1980). Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, 70 (1), 91-100.
- Molefe, F.V., Koao, L.F., Dolo, J.J., Dejene, B.F. (2014). Effect of reaction time on structural, morphology and optical properties of ZnO nanoflakes prepared by chemical bath deposition method. *Physica B*, 439, 185–188.
- Mooney, J.B. ve Radding, S.B. (1982). Spray Pyrolysis Processing. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 12, 81-101.
- Mott N.F. ve Davis E.A. (1971). *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press.
- Mott, N.F. ve Gurney, R.W. (1940). *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press.
- Murali, K.R., Sambasivam, V., Jayachandran, M., Chockalingam, M.J., Rangarajan, N., Venkatesan, V.K. (1988). Characterization of indium tin oxide films. *Surf. Coat. Technol.*, 35 (1–2), 207-213.
- Nair, P.K., Nair, M.T.S., Garcia, V.M., Arenas, O.L., Pena, Y., Castillo, A., Ayala, I.T., Gomezdaza, O., Sanchez, A., Campos, J., Hu, H., Suarez, R., Rincon, M.E. (1998).

- Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52, 313-344.
- Narasimha, R.K. ve Kashyap, S. (2006). Preparation and Characterization of Indium Oxide and Indium Tin Oxide Films By Activated Reactive Evaporation. *Surf. Rev. Lett.*, 13, 221–225.
- Neamen, D.A. (1997). *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. (2nd Edition). U.S.A.: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Nkeng, P., Poillerat, G., Koenig, J.F., Chartier, P., Lefez, B., Lopitiaux, J., Lenglet, M.J. (1995). Characterization of spinel-type cobalt and nickel oxide thin films by x-ray near grazing diffraction, transmission and reflectance spectroscopies, and cyclic voltammetry. *Electrochem. Soc.*, 142, 1777-1783.
- Noguchi, S. ve Mizuhashi, M. (1981). Optical properties of Cr-Co oxide films obtained by chemical spray deposition: substrate temperature effects. *Thin Solid Films*, 77, 99-106.
- Norde, H. (1979). A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *J. Appl. Phys.*, 50, 5052.
- Omar, M.A. (1975). *Elementary Solid State Physics*. California, ABD: Addison-Wesley Publishing.
- Önal, B. (2009). *GaP Yarıiletkeni ile Hazırlanan Metal Yarıiletken Kontakların Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pankove, J.I. (1975). *Optical Processes in Semiconductors*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- 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, V., Joshi, P., Chougule, M., Sen, S. (2012). Synthesis and characterization of Co₃O₄ thin film. *Soft Nanosci. Letters*, 2, 1-7.

- Pethkar, S., Takwale, M.G., Agashe, C., Bhide, V.G. (1993). Cobalt oxide selective coatings for all glass evacuated collectors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 31, 109-117.
- Pejova, B., Isahi, A., Najdoski, M., Grozdanov, I. (2001). Fabrication and characterization of nanocrystalline cobalt oxide thin films. *Mater. Res. Bull.*, 36, 161–170.
- Pinnell, R.K. (2014). *Cobalt oxide catalysts for the total oxidation of propane*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. England: Cardiff University, School of Chemistry.
- Preissler, N. ve Bierwagen, O. (2013). Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In_2O_3 films. *Phys. Rev. B*, 88, 085305.
- Prewitt, C.T., Shannon, R.D., Rogers, D.B., Sleight, A.W. (1969). C Rare Earth Oxide-Corundum Transition and Crystal Chemistry of Oxides Having The Corundum Structure. *Inorg. Chem.*, 8, 1985–1993.
- Prince, J.J., Ramamurthy, S., Subramanian, B., Sanjeeviraja, C., Jayachandran, M. (2002). Spray pyrolysis growth and material properties of In_2O_3 films. *J. Cryst. Growth*, 240, 142–151.
- Ramados, A. ve Kim, S.J. (2013). Vertically aligned TiO_2 nanorod arrays for electrochemical supercapacitor. *J. Alloys Compd.*, 561, 262–267.
- Rao, K.N. ve Kashyap, S. (2006). Preparation and Characterization of Indium Oxide and Indium Tin Oxide Films By Activated Reactive Evaporation. *Surf. Rev. Lett.*, 13, 221–225.
- Reimer, L. (1985). *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*. Newyork: Springer- Verlag.
- Reshmi, K.R., Sreeja, S.R., Sudheer, S.K., Sudarsanakumar, C., Ganesan, V., Srinivasan, P., Mahadevan Pillai, V.P. (2015). Effect of Substrate Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Pulsed Laser Ablated Nanostructured Indium Oxide Films. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 7, 112–122.

- Rhoderick, E.H. ve Williams, R. (1988). *Metal-Semiconductor Contacts*. Oxford. Clarendon Press ; New York : Oxford University Press.
- Rose, A. (1955). Space-Charge-Limited Currents in Solids. *Phys. Rev.*, 97, 1538.
- Rozati, S.M. ve Ganj, T. (2004). Preparation of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:F}$ thin films grown by spray pyrolysis technique. *Renew. Energ.*, 29, 1665–1669.
- Sakamoto, S., Yoshinaka, M., Hirota, K., Yamaguchi, O. (1997). Fabrication, Mechanical Properties, and Electrical Conductivity of Co_3O_4 Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 267-268.
- Salehi, A. (1998). The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties. *Thin Solid Films*, 324, 214–218.
- Savarimuthu, E., Lalithambika, K.C., Raj, A.M.E., Nehru, L.C., Ramamurthy, S., Thayumanavan, A., Sanjeeviraja, C., Jayachandran, M. (2007). Synthesis and materials properties of transparent conducting In_2O_3 films prepared by sol–gel-spin coating technique. *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 1380–1389.
- Saxena, A.K., Singh S.P., Thangaraj, R., Agnihotri, O. P. (1984). Thickness Dependence of The Electrical and Structural Properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{: Sn}$ Films. *Thin Solid Films*, 117, 95-100.
- Seike, T. ve Nagai, J. (1991). Electrochromism of 3d transition metal oxides. *Sol. Energy Mater.*, 22, 107-117.
- Senthilkumar, V. ve Vickraman, P. (2010). Annealing temperature dependent on structural, optical and electrical properties of indium oxide thin films deposited by electron beam evaporation method. *Curr. Appl. Phys.*, 10, 880–885.
- Shan, F.K., Liu, Z.F., Liu, G.X., Shin, B.C., Yu, Y.S., Kim, S.Y., Kim, T.S. (2004). Spectroscopic ellipsometry characterization of Al-doped ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *J. Korean Chem. Soc.*, 44 (5), 1215-1219.
- Shanmugan, S., Mutharasu, D. ve Kamarulazizi, I. (2012). Rhombohedral In_2O_3 Thin Films Preparation from In Metal Film using Oxygen Plasma. *IEEE-ICSE2012 Proc.*, 711-715.

- Shannon, R.D. (1966). New High Pressure Phases Having The Corundum Structure. *Solid State Commun.*, 4, 629-630.
- Sharma, R., Mane, R.S., Min, S.-K., Han, S.-H. (2009). Optimization of growth of In_2O_3 nano-spheres thin films by electrodeposition for dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 479, 840–843.
- Shigesato, Y., Takaki, S. ve Haranoh, T. (1992). Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films. *J. Appl. Phys.*, 71 (7), 3356-3364.
- Shim, H.S., Shinde, V.R., Kim, H.J., Sung, Y.E., 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., Lokhande, C.D. (2006). Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 7487–7492.
- Shur, M. (1996). *Introduction to Electronic Devices*. Canada: John Wiley and Sons, Inc.
- Siefert, W. (1984). Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films*, 120, 275-282.
- Sreenivas, K., Rao, T.S. ve Mansingh, A. (1985). Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films. *J. Appl. Phys.*, 57, 384-392.
- Stella, C., Soundararajan, N, Ramachandran, K.J. (2015). Undoped and Mn-doped Co_3O_4 nanorods for ethanol sensing. *Mater. Sci: Mater. Electron.*, 26, 4178–4184.
- Stichauer, L. ve Gavaille, D.G. (1992). Effect of Experimental Errors on the Determination of Optical Constants of Thin Films. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 133, K41-K44.
- Su, L.M., Grote, N. ve Schmitt, F. (1984). Diffused Planar InP Bipolar Transistor With A Cadmium Oxide Film Emitter. *Electron. Lett.*, 20 (18), 716-717.
- Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S., Jayavel, R. (2008). Effect of Cobalt Doping on the Structural and Optical Properties of TiO_2 Films Prepared by Sol-Gel Process. *Thin Solid Films*, 516, 3776-3782.

- Suzuki, S., Miyata, T. ve Minami, T. (2003). p-type semiconducting Cu₂O–CoO thin films prepared by magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21, 1336-1341.
- Svegl, F., Orel, B., Hutchinson, M.G., Kalcher, K. (1996). Structural and spectroelectrochemical investigations of sol-gel derived electrochromic spinel Co₃O₄ films. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (5), 1532-1539.
- Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16, 1214-1222.
- Sze, S.M. (1985). *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Canada: Bell Telephone Laboratories, Inc.
- Sze, S.M. ve Kwok, K.N. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. (3rd Edition). New Jersey: John Wiley& Sons, Inc.
- Tadatsugu, M. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.*, 20, S35-S44.
- Tarsa, E.J., English, J.H. ve Speck, J.S. (1993). Pulsed Laser Deposition of Oriented In₂O₃ on (0 0 1), InAs, MgO and Ytria-Stabilized Zirconia. *Appl. Phys. Lett.*, 62, 2332-2334.
- Tate, J., Jayaraj, M.K., Draeseke, A.D., Ulbrich, T., Sleight, A.W., Vanaja, K.A., Nagarajan, R., Wager, J.F., Hoffman, R.L. (2002). p-type oxides for use in transparent diodes. *Thin Solid Films*, 411, 119-124.
- Thilakan, P. ve Kumar, J. (1998). Oxidation dependent crystallization behaviour of IO and ITO thin films deposited by reactive thermal deposition technique. *Mater. Sci. Eng., B*, 55, 195–200.
- Timo, A., Mikko, R. ve Markku, L. (1994). Growth of In₂O₃ Thin Films by Atomic Layer Epitaxy. *J. Electrochem. Soc.*, 141 (11), 3210-3213.
- Turan, E., Zor, M., Aybek, A.S. ve Kul, M. (2007). Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis. *Physica B: Condens. Matter*, 395 (1–2), 57-64.

- Turan, E., Kul, M., Aybek, A.S. ve Zor, M. (2009). Structural and optical properties of SnS semiconductor films produced by chemical bath deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 245408 (6pp).
- Turgut, G. ve Sonmez, E. (2014). Synthesis and characterization of Mo doped SnO₂ thin films with spray pyrolysis. *Superlattices Microstruct.*, 69, 175–186.
- Tyagi, M.S. (1991). *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. Canada: John Wiley and Sons, Inc.
- Unuma, H., Saito, Y., Watanabe, K., Sugawara, M. (2004). Preparation of Co₃O₄ thin films by a modified chemical-bath method. *Thin Solid Films*, 468, 4–7.
- Varghese, B., Mukherjee, B., Karthik, K.R.G., Jinesh, K.B., Mhaisalkar, S.G., Tok, E.S., Sow C.H. (2012). Electrical and photoresponse properties of Co₃O₄ nanowires *J. Appl. Phys.*, 111, 104306.
- Varkey, A.J. ve Fort, A.F. (1993). A chemical method for preparation of cobalt oxide thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 31, 277-282.
- Victoria, S. G., Raj, A.M.E., Ravidhas, C. (2015). An insight in the structural, morphological, electrical and optical properties of spray pyrolysed Co₃O₄ thin film. *Mater. Chem. Phys.*, 162, 852-859.
- Wang, M., Ren, W., Zhao, Y., Cui, H. (2014). Synthesis of nanostructured CoOOH film with high electrochemical performance for application in supercapacitors. *J. Nanopart. Res.*, 16, 2181.
- Wang, X., Chen, X., Gao, L., Zheng, H., Zhang, Z., Qian, Y. (2004). One-Dimensional Arrays of Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical and Electrochemical Properties. *J. Phys. Chem. B.*, 108, 16401-16404.
- Wang, Y., Chen, W., Luo, Q., Xie, S., Chen, C.H. (2006). Columnar-grown porous films of lithium manganese oxide spinel (LiMn₂O₄) prepared by ultrasonic spray deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 8096-8101.

- Wöllenstein, J., Burgmair, M., Plescher, G., Sulima, T., Hildenbrand, J., Böttner, H., Eisele, I. (2003). Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures. *Sens. Actuators, B*, 93, 442–448,
- Xia, X.H., Tu, J.P., Xiang, J.Y., Huang, X.H., Wang, X.L., Zhao, X.B. (2010). Hierarchical porous cobalt oxide array films prepared by electrodeposition through polystyrene sphere template and their applications for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 195, 2014–2022.
- Xie, X., Li, Y., Liu, Z.Q., Haruta, M., Shen, W. (2009). Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co(3)O(4) nanorods. *Nature*, 458 (7239), 746–749.
- Xu, X.L., Chen, Z., Y. Li, Chen, W., Li, J. (2009). Bulk and surface properties of spinel Co₃O₄ by density functional calculations. *Surf. Sci.*, 603, 653–658.
- Yaglioglu, B., Yoem, H.Y., Chason, E. ve Paine, D.C. (2011). A Structural Study of the Amorphous to Crystalline Transformation in In₂O₃ Thin Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 747.
- Yamamoto, H., Tanaka, S. ve Hiroki, K. (2004). Nanostructure and Optical Nonlinearity of Cobalt Oxide Thin Films. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112 (5), S876-S880.
- Yıldırım, M.A., Akaltun, Y. ve Ates, A. (2012). Characteristics of SnO₂ thin films prepared by SILAR. *Solid State Sci.*, 14, 1282-1288.
- Young, R.S. (1961). *Cobalt: Its Chemistry Metallurgy and Uses*. New York: Reinhold Publ. Corp..
- Yu, D., Yu, S.-H., Zhang, S., Zuo, J., Wang, D., Qian, Y.T. (2003). Metastable Hexagonal In₂O₃ Nanofibers Templated from InOOH Nanofibers under Ambient Pressure. *Adv. Functional Mater.*, 13, 497–501.
- Yuvaraj, D. ve Rao K.N. (2008). Optical and Electrical properties of ZnO film deposited by activated reactive evaporation. *Vacuum*, 82, 1274–1279.
- Zhang, D., Zhang, Y., Li, X., Luo, Y., Huang, H., Wang, J., Chu, P.K. (2016). Self-assembly of mesoporous ZnCo₂O₄ nanomaterials: density functional theory

calculation and flexible all-solid-state energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 4, 568–577.

Zhitomirsky, V.N., Çetinörgü, E., Adler, E., Rosenberg, Y., Boxman, R.L., Goldsmith, S. (2006). Filtered vacuum arc deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 515, 885-890.

Zhu, X., Wang, J., Nguyen, D., Thomas, J., Norwood, R.A., Peyghambarian, N. (2012). Linear and nonlinear optical properties of Co₃O₄ nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films. *Opt. Mater. Express*, 2, 103-110.

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