

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**V₂O₅ İNCE FİLMLEİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ayşe Tuba KOCAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ
İKİNCİ DANIŞMAN
Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL

İstanbul 2011

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**V₂O₅ İNCE FİLMLEİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ayşe Tuba KOCAMAN
(520308002)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ
İKİNCİ DANIŞMAN
Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL

İstanbul 2011

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince benden desteęini esirgemeyen, tecrűbelerini paylaőan deęerli hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAę'a, çalıőmalarıma yorum ve önerileri ile destek olan deęerli hocam Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL'a, çalıőmam sırasında X-ıőını kırımım analizleri konusunda yardımcı olan Sakarya Őniversitesi'nden Uzman Fuat KAYIŐ'a ve son olarak tez çalıőmam sűresince benden manevi desteęini esirgemeyen aileme sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Haziran, 2011

Ayşe Tuba KOCAMAN

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
I.1 Vanadyum Oksit İnce Filmler.....	1
I.2 Film Yapısını Etkileyen Faktörler.....	4
I.3 Amaç.....	8
BÖLÜM II. GENEL BÖLÜM	9
II.1 Vanadyum Oksit ve Kristal Yapısı.....	9
II.2 Sol-Jel Metodu.....	10
II.2.1 Daldırma Metodu.....	11
II.2.2 Döndürme Metodu.....	12
II.3 Doğru Akım (d.c.) ve Alternatif Akım (a.c.) İletkenlik Mekanizmaları.....	13
II.3.1 Doğru Akım (d.c.) İletkenlik Mekanizmaları.....	13
II.3.1.1 Tünelleme Modeli.....	14
II.3.1.2 Değişken Erimli Hoplama Modeli (VRH).....	15
II.3.2 Alternatif Akım (a.c.) İletkenlik Mekanizmaları.....	17
II.3.2.1 Frekansa Bağlı İletkenliğin Kaynağı.....	17
II.3.3 A.c İletkenlik İçin Önerilen Modeller.....	20
II.3.3.1 Çift Yaklaşımda Durulma Zamanı.....	21
II.3.3.2 Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) Nedeniyle Durulma..	22
II.3.3.2.1 Elektronik Tünelleme.....	22
II.3.3.2.2 Küçük Polaron Tünellemesi (SPT).....	23

II.3.3.2.3 Büyük Polaron Tünellemesi (LPT).....	24
II.3.3.3 İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH).....	25
II.3.3.4 Reider Modeli.....	26
II.4 X Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi	26
II.5 İnce Film Optiği	29
II.5.1 Camın Optik Özellikleri	29
II.5.2 Geçirgenlik, Yansıtıcılık ve Soğurma	30
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
III.1 Kullanılan Altlık Malzemesi Seçimi Ve Temizliği.....	32
III.2 İnter Dijital Transduser (IDT) Yapımı	33
III.3 Başlangıç Çözeltisinin Hazırlanması ve V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Yapımı	35
III.4 Yapısal Karakterizasyon	37
III.5 Elektriksel Karakterizasyon	37
III.5.1 d.c Elektriksel Karakterizasyon	38
III.5.2 a.c. Elektriksel Karakterizasyon	38
III.6 Optik Karakterizasyon.....	39
BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	40
IV.1 KatkıSIZ ve Ti Katkılı V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Yapısal Analizi	40
IV.2 KatkıSIZ ve Ti Katkılı V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	43
IV.2.1 d.c İletkenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular	43
IV.2.2 a.c İletkenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular	45
IV.3 KatkıSIZ ve Titanyum Katkılı V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Optik Özellikleri... ..	58
IV.3.1 KatkıSIZ ve Titanyum Katkılı V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Geçirgenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular	58
IV.3.2 KatkıSIZ ve Titanyum Katkılı V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Soğurma Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular	59
IV.3.3 KatkıSIZ ve Titanyum Katkılı V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Bant Aralık Değerleri.....	59
BÖLÜM V. TARTIŞMA.....	62
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

V₂O₅ İNCE FİMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Geçiş metal oksitleri oldukça elverişli elektriksel, optik, manyetik ve termal özellikler göstermektedir. V_xO_y şeklinde gösterilen vanadyum oksitleri (VO,VO₂,V₂O₅,v.b...), metal oksit yarıiletkenler arasında ilginç özellikler gösteren bir malzeme grubudur. Elektrokromik aygıtlar, termal aktivasyonlu optik anahtarlar, termal sensörler, saydam elektriksel iletken malzemeler, lityum piller bu filmlerin uygulama alanları içinde bulunmaktadır. Bu uygulamalar, filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin araştırılmasına dayanmaktadır.

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, başlangıç maddesi olarak vanadyum triklorür kullanılmıştır. Katkısız ve kütlece (Ti:V) %2, %5, %10, %15, %20 oranlarında titanyum katkılı vanadyum pentaoksit (V₂O₅) filmler sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmler cam altlıklar üzerine fotolitografi yöntemiyle oluşturulan interdiijital transduser yapısı üzerine kaplanmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile araştırılmıştır. Filmlerin d.c ve a.c elektriksel özellikleri sıcaklığa bağlı olarak (295-523 K), vakum ortamında (~3x10⁻² mbar) ve karanlıkta incelenmiştir. A.c elektriksel özellikler, 40-10⁵ Hz frekans aralığında incelenmiştir. Filmlerin optik özellikleri, spektrofotometre kullanılarak 250-800 nm dalgaboyu arasındaki soğurma ve geçirgenlik değerleri hava ortamında ölçülmek suretiyle belirlenmiştir.

XRD sonuçları, filmlerin kristal yapıda olduğunu göstermiştir. D.c ölçüm sonuçlarından, hazırlanan filmlerin yarıiletken özellik gösterdiği ve aktivasyon enerjilerinin katkı oranı artarken arttığı belirlenmiştir. A.c özelliklerin incelenmesinden, yük iletim mekanizmasının sıcaklığa ve frekans bölgesine bağlı olarak hoplama ve Reider modeliyle açıklanabileceği görülmüştür. Optik özelliklerin incelenmesinden, optik bant aralıklarının, katkı oranı artarken arttığı belirlenmiştir.

Haziran, 2011

Ayşe Tuba KOCAMAN

SUMMARY

INVESTIGATION of STRUCTURAL, ELECTRICAL and OPTICAL PROPERTIES of V₂O₅ THIN FILMS

Transition metal-oxides exhibit unique electrical, optical, magnetic and thermal properties. Vanadium oxides in V_xO_y form (VO, VO₂, V₂O₅, etc.) also a class of materials exhibiting lots of interesting properties. There are many application areas such as electrochromic devices, thermally activated optic switches, thermal sensors, transparent conductive materials and lithium batteries. These applications are based on investigation of structural, electrical and optical properties of the films.

In this master thesis, vanadium (III) chloride was used as starting materials. Undoped and doped with titanium (wt%, Ti: V, 2%, 5%, 10%, 15%, 20%) vanadium pentoxide (V₂O₅) films were prepared using sol-gel dipping technique. The films were coated on interdigital transducer which is patterned on glass substrate using photolithography technique. Structural investigations of the films were performed by means of X-ray diffraction method (XRD). D.c and a.c electrical properties of the films were investigated as a function of temperature (295-523 K) in vacuum ($\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar) and in dark environment. A.c electrical properties were performed in the frequency range of 40-10⁵ Hz. Optical properties were determined by means of absorption and transmission measurements between the wavelengths of 250-800 nm in air using spectrophotometer.

XRD results revealed that the films were crystal. From d.c electrical measurements, we can say that the films behave as semiconductor and activation energies of the films increase with increasing doping concentration. A.c charge transport mechanism can be explained by hopping and Reider model depending on temperature and frequency region. It was found from optical measurements that, optical band gap of the films increases with increasing doping concentrations.

June, 2011

Ayşe Tuba KOCAMAN

SEMBOL LİSTESİ

A	: Elektrotlar arasının kesit alanı
C	: Kapasitans
d	: Kristal atomları arasındaki mesafe
E_g	: Optik bant aralığı
E_A	: Aktivasyon enerjisi
E	: Elektrik alan
ΔE	: İki durum arasındaki enerji farkı
g (E_F)	: Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu
g	: Yerçekimi sabiti
h_e	: Elektrot kalınlığı
I_e	: Elektrotların örtüşme uzunluğu
I	: Ölçülen akım
J	: Akım yoğunluğu
k_B	: Boltzman sabiti
m*	: Elektronun etkin kütlesi
n(τ)	: Durulma zamanına bağlı dağılım fonksiyonu
N (E_F)	: Fermi enerji seviyelerindeki durum yoğunluğu
N	: İletim elektronlarının konsantrasyonu
P(t)	: Zamana bağlı polarizasyon
R_ω	: Karakteristik tünelleme mesafesi
r₀	: Polaron yarıçapı
R	: Elektronların hoplama uzaklığı
R'_ω	: İndirgenmiş tünelleme mesafesi
r'_ω	: İndirgenmiş polaron yarıçapı
s	: Sıcaklığa bağlı parametre
T₀	: Mott karakteristik sıcaklığı
V	: Uygulanan gerilim değeri
v_F	: Fermi hızı
Z	: Empedans

W	: Bariyer yüksekliği (ortalama hoplama enerjisi)
ω_{ij}	: Geçiş oranı
ω_0	: Örgü bozukluklarını tanımlayan titreşim frekansı
Ω/\square	: Kare başına düşen ohm miktarı
$\chi(\omega)$: Dielektrik duygunluk
τ_F	: Fermi yüzeyindeki bir elektron için ortalama iki çarpışma arasında geçen serbest süre
τ_0	: Karakteristik durulma zamanı
$\sigma_{d.c}$: Doğru akım iletkenliği
$\sigma_{a.c}$: Alternatif akım iletkenliği
σ_0	: İletkenliğin yüksek sıcaklık limiti
ρ	: Solün yoğunluğu
ξ	: Keyfi değişken
λ	: Dalga boyu
θ	: Örgüye gelen X-ışınları ile örgü yüzeyi arasındaki açđ
ϵ_0	: Serbest uzayın dielektrik sabiti
γ	: 1, 2 ve 3 boyutlu sistemler için sırasıyla 1/2, 1/3 ve 1/4 değerlerini alabilen ortamın boyutunu belirleyen bir parametre
α	: Soğurma katsayısı

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
CBH	: İlişkilendirilmiş Engel Hoplama
DI-su	: Deiyonize su
FWHM	: Pik şiddetinin yarı yüksekliğinin maksimum genişliği
GAA	: Glasiyal Asetik Asit
IDT	: Inter Dijital Transduser
LPT	: Büyük Polaron Tünelleme
QMT	: Kuantum Mekanik Tünelleme
RF	: Reaktif Püskürtme
SPT	: Küçük Polaron Tünelleme
TEP	: Termoelektrik Güç
UV	: Mor Ötesi
VRH	: Değişken Erimli Hoplama

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II.1 Oksijen oranı değişiminin kristal yapılarına etkisinin gösterimi.....	9
Şekil II.2 Sol-jel üretim tekniğinin şematik gösterimi.....	11
Şekil II.3 Daldırma yöntemi ile film kaplama işleminin aşamaları.....	12
Şekil II.4 Döndürme yöntemi ile film kaplama işleminin aşamaları.....	13
Şekil II.5 Eley tarafından önerilen tünelleme modeli.....	14
Şekil II.6 Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi.....	28
Şekil II.7 X-ışını difraktometresinin şematik gösterimi.....	28
Şekil.II.8 a) Kristal yapıdaki moleküllerin düzenli yönelimi.....	30
b) Amorf yapıdaki moleküllerin düzensiz yönelimi.....	30
Şekil III.1 a) IDT'ın kesiti b) Fotolitografi yöntemiyle hazırlanan IDT'ın yapısı....	33
Şekil III.2 Katkısız çözeltinin hazırlanması ve ince film yapımı	36
Şekil III.3 Titanyum katkılı çözeltinin hazırlanması ve ince film yapımı.....	38
Şekil III.4 UV-VIS spektrometresinin yapısı.....	39
Şekil IV.1 Katkısız V_2O_5 filminin XRD spektrumu.....	40
Şekil IV.2 %2 Titanyum katkılı V_2O_5 filminin XRD spektrumu.....	41
Şekil IV.3 %5 Titanyum katkılı V_2O_5 filminin XRD spektrumu.....	41
Şekil IV.4 %10 Titanyum katkılı V_2O_5 filminin XRD spektrumu.....	42
Şekil IV.5 %15 Titanyum katkılı V_2O_5 filminin XRD spektrumu.....	42
Şekil IV.6 %20 Titanyum katkılı V_2O_5 filminin XRD spektrumu.....	43
Şekil IV.7 Katkısız V_2O_5 filmin 295 K ve 523 K sıcaklıklarındaki (I-V) grafiği ..	44
Şekil IV.8 %20 Ti katkılı V_2O_5 filmin farklı sıcaklıklardaki (I-V) grafiği	45
Şekil IV.9 Daldırma metoduyla hazırlanan katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	45
Şekil IV.10 Katkısız V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K).....	46
Şekil IV.11 %10 Ti katkılı V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K).....	47
Şekil IV.12 %15 Ti katkılı V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K).....	48

Şekil IV.13 %20 Ti katkılı V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K).....	48
Şekil IV.14 Katkısız V_2O_5 filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi.....	49
Şekil IV.15 %10 Ti katkılı V_2O_5 filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi.....	50
Şekil IV.16 %15 Ti katkılı V_2O_5 filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi.....	50
Şekil IV.17 %20 Ti katkılı V_2O_5 filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi.....	51
Şekil IV.18 Katkısız V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi.....	51
Şekil IV.19 %5 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi.....	52
Şekil IV.20 %10 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi.....	53
Şekil IV.21 %5 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi a) 295-438 K b) 458-523 K.....	54
Şekil IV.22 Katkısız V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi.....	55
Şekil IV.23 % 10 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi.....	56
Şekil IV.24 % 15 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi.....	56
Şekil IV.25 % 20 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi.....	57
Şekil IV.26 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi.....	58
Şekil IV.27 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde soğurmanın dalga boyuna bağlı değişimi.....	59
Şekil IV.28 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin enerjiye bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafığı.....	60
Şekil IV.29 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin enerjiye bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafığı.....	60

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1 Sol-jel metodunun avantaj ve dezavantajları.....	10
Tablo II.2 Yumuşama aralıklarına göre bazı cam türleri.....	29
Tablo IV.1 Katkısız ve titanyum katkılı V ₂ O ₅ ince filmlerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine ait aktivasyon enerjileri.....	45
Tablo IV.2 Katkısız ve titanyum katkılı V ₂ O ₅ ince filmlerin 295 K ve 523 K sıcaklıkları için belirlenen d.c. iletkenlik değerleri.....	46
Tablo IV.3 Katkısız ve titanyum katkılı V ₂ O ₅ ince filmlerin h ν 'ye bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ve $(\alpha h\nu)^2$ grafiklerinden elde edilen optik bant aralık değerleri.....	61

BÖLÜM I

GİRİŞ

İnce filmler kaplama yöntemi, çözelti içeriği, tavlama ortamındaki gaz, tavlama sıcaklığı, kaplama kalınlığı gibi pekçok parametreye bağlı olarak değişebilen yapısal, elektrik, optik, manyetik v.b. özellikleri sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmekte olup, bu konudaki çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir.

Metal oksit yarıiletken malzemeler, değişik malzemelerle katkılanmak suretiyle fiziksel özelliklerinin büyük oranda değiştirilebilmeleri gibi nedenlerden dolayı son yıllarda üzerinde en çok çalışılan malzeme grubu olmuştur. Bu çalışmaya konu olan vanadyum pentaoksit (V_2O_5) ince filmler, metal oksit yarıiletken malzemelerdendir ve uygulama alanlarından bazıları; elektrokromik ve fotokromik aygıtlar, termal aktivasyonlu optik anahtarlar, termal sensörler, saydam elektriksel iletkenler, lityum iyon piller [1] şeklinde sıralanabilir.

I.1 Vanadyum Oksit İnce Filmler

V_2O_5 ince filmlerin elektrik, optik, yapısal v.b. özellikleri genellikle film kristallenmesi ve morfolojisine bağlıdır [2]. Bu özelliklere ilişkin literatür özeti aşağıda paragraflar halinde verilmiştir.

Vanadyum oksit, VO, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 gibi formlarda bulunabilmektedir [3]. Vanadyum oksitlerinin bazı formları, düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa geçişte kristal yapısında değişime uğrar. Bu değişimin yanı sıra, her oksit formu için farklı olan ve faz geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan kritik bir sıcaklıkta, tersinir bir yarıiletken-metal geçişi gözlenir ve bu geçişe elektrik ve optik özelliklerdeki değişimler eşlik eder. V_2O_5 , 257 °C'nin altında yarıiletken fazdadır ve bu sıcaklığın üstünde iletken faza geçer. Ayrıca oda sıcaklığında yarıiletken, ortorombik yapıda ve optik bant aralığı 2.24 eV civarındadır [1]. VO_2 formu ise, 67 °C'nin altında yarıiletken, bu sıcaklığın üstünde iletken fazdadır. Bu iki faz arası geçiş sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olmasından dolayı teknolojik uygulamalar için çok kullanışlıdır ve genelde optoelektronik uygulamalar ve anahtarlama kullanılır [4].

Elizabeth E.Chain'in makalesine göre, V_2O_5 filmlerin elektriksel özellikleri, çözeltinin içeriğine ve filmin hazırlanışına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca faz geçiş sıcaklığında V_2O_5 filmlerin optik ve elektrik özellikleri beraber değiştiğinden optik anahtar olarak; optik olarak değişken geçirgen özellik göstermesinden dolayı da pencerelerde güneş ışığının kontrolünde kullanılabilirler [1]. An-Min Cao ve arkadaşları ise V_2O_5 filmlerin elektrokromik ve fotokromik aygıtlardan, aktuatör, katalizör ve sensörlere kadar geniş bir uygulama alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir [5]. V_2O_5 filmlerin lityum iyon pillerde ilgi çeken bir katot malzemesi olmasının sebebi, enerji yoğunluğunun ve elektrokimyasal aktivitesinin yüksek olmasıdır [2]. Yarıiletken özellik gösteren elektrokromik malzemeler, uygulanan bir elektrik alan veya akım etkisiyle optik özelliklerini değiştirebilirler. V_2O_5 , WO_3 ve MoO_3 gibi geçiş metal oksitlerinde gözlenen bu özelliklerden dolayı bu malzemeler akıllı pencereler, değişken yansıtıcı aynalar, bilgilendirme ekranları ve ışık panjurlarında (fotoğraf makinesi kapağı gibi) kullanılır. Bu malzemelerden biri olan V_2O_5 filmler anodik ve katodik renklenme gösterir [6]. n-tipi yarıiletken vanadyum oksitleri, etanol sensörlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır [7].

R.M.Abdel-Latif çalışmasında, amorf V_2O_5 filmlerin d.c elektriksel ölçümlerini yaparak dielektrik katsayısını $\epsilon = 2.54$ olarak belirlemiştir [8].

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ filmlerin optik ve elektrik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada A.A. Bahgat ve arkadaşları, vanadyum iyonlarının V^{+4} ve V^{+5} değerliklerinde bulunması halinde elektronik iletimin elektronların düşük valans durumlarından yüksek durumlara hoplamasıyla gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=1.7$) filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir. 453 K'de 1 saat tavlanan filmlerde (001), (003), (004) ve (005) doğrultusunda oluşan V_2O_5 pikleri tespit etmiş, örgü sabitini 1.126 nm, ortalama parçacık büyüklüğünü de 7 nm olarak ölçmüşlerdir. Filmlerin elektrik iletkenliğinin $\sigma(T) = \sigma_0 e^{-W/kT}$ ifadesine uyduğunu belirlemişler ve $\sigma_0 = 1.091 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Termoelektrik güç (TEP) ölçümleri yardımıyla filmlerin n-tipi yarıiletken davranışı gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmada iki farklı optik bant enerjisi bulunmuş, indirekt izinli bant geçişi tespit edilmiş ve yüksek enerji bölgesinde optik bant aralığı $E_{opt1} = 2.22$ eV olarak belirlenmiştir. $h\nu < 0.6$ eV olan bölgede ise $E_{opt2} = 0.37$ eV olarak ölçülmüştür. Ayrıca etkin kütle $m^* = 0.25m_e$, yük taşıyıcı konsantrasyonu da $N = 2.47 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ olarak belirlenmiştir [9].

M.Benmoussa ve arkadaşlarının çalışmalarında sputter yöntemiyle hazırlanan, oksijensiz ve %5 O₂ ortamında 623 K sıcaklığında 1.5 saat tavlanan ve yaklaşık 4800 Å kalınlığına ulaşan vanadyum pentaoksit filmlerin elektriksel ölçümleri 120-470 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklığa üstel şekilde bağlı olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi E_A=0.101 eV olarak ölçülmüştür. Bu değer, I. Kosacki ve arkadaşlarının [10] ölçtüğü 0.12 eV değerine oldukça yakın çıkmıştır. Düşük sıcaklıklarda ise aktivasyon enerjisi 0.032 eV gibi küçük bir değer olarak bulunmuştur. %5 O₂ ortamında kaplanan vanadyum pentaoksit filmlerin aktivasyon enerjisinin, sıcaklık azaldıkça azaldığı görülmüş ve bu davranışın geçiş metal oksitlerindeki küçük polaronlarla açıklanabileceği ifade edilmiştir. Oksijensiz ortamda hazırlanan filmlerin amorf olduğu, oksijen ortamında hazırlanan filmlerde ise (001) ve (002) doğrultusunda ortorombik V₂O₅ piklerinin gözlemlendiği belirtilmiştir. Sputter yöntemiyle oksijen ortamında tavlanan filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri 8.7x10⁻⁷Ω⁻¹cm⁻¹ olarak bulunmuştur [11].

Alaa A. Akl çalışmasında spray proliz tekniğiyle yapılan ve 623 K'de ısıtılma tabii tutulan V₂O₅ filmler için aktivasyon enerjisini E_A=0.156 eV, d.c iletkenliğini ise σ_{dc}=5.74x10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹ olarak belirlemişlerdir [12]

Zhenfei Luo ve arkadaşları d.c magnetron sputter yöntemiyle 513 K, 553 K ve 593 K sıcaklıklarında 30'ar dakika ısıtılma tabii tutulan V₂O₅ filmlerin aktivasyon enerjilerini sırasıyla E_A=0.18 eV, 0.13 eV, 0.11 eV olarak belirlemişlerdir. Filmlerin tavlama sıcaklığı 433 K'den 593 K'e çıkarken filmi oluşturan nanoparçacıkların dikey sütun şeklinden küçük öbeklere dönüştüğünü ve film direncinin 46 MΩ/□'den 33 kΩ/□'ye düştüğünü belirlemişlerdir [13].

L. Boudaoud ve arkadaşları, spray proliz yöntemiyle 423 K sıcaklığında tavlarken hazırladıkları V₂O₅ filmlerin d.c iletkenliğini dört uç yöntemiyle σ_{dc}=1.09x10⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹ olarak belirlemişlerdir [14]. Z.S.El Mondouh ve arkadaşları, sol-jel daldırma metoduyla hazırladıkları V₂O₅ ince filmlerin d.c elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucunda iletim mekanizmasının hoplama mekanizması olduğunu, ölçüm sıcaklığı 300-363 K arasında iken aktivasyon enerjisinin 0.367 eV, 360 K'den yüksek sıcaklıklarda ise 0.1 eV olarak hesaplandığını belirterek filmlerin n-tipi yarıiletken özellik gösterdiğini belirlemişlerdir. Yapısal özelliklerin belirlenmesi için yapılan XRD analiz sonuçlarına göre tavlammamış filmlerde 2θ=26.2°, 33° ve 41.5°'de V₂O₅ pikleri gözlemlenmiş ve filmler 573 K ve 673 K'de tavlama sırasında bu piklerin daha keskin hale geldiğini tespit etmişlerdir. Sonuçta, tavlama sıcaklığı arttıkça film kristalleşmesinde iyileşme gözlemlendiğini ifade etmişlerdir. Optik ölçümler neticesinde

tavlanmayan filmlerin bant aralığını 2.49 eV, 473 K'de tavlanan filmin bant aralığını ise 2.42 eV olarak belirlemişlerdir [15]. M.B.Sahana ve arkadaşları V_2O_5 filmlerin optik özellikleriyle ilgili yaptıkları çalışmada, sol jel spin döndürme yöntemiyle ITO (Indium tin oxide) kaplı cam üzerine hazırladıkları katkısız ve %5 mol, %30 mol Ti katkılı V_2O_5 filmlerin optik bant aralıklarını sırasıyla 2.10 eV, 2.31 eV ve 2.37 eV olarak hesaplamışlardır [16]. Bir diğer çalışmada ise Yusuke Lida ve arkadaşları V_2O_5 filmlerde kristalleşmenin en az 473 K'de başladığını tespit etmişler ve PLD (pulsed laser deposition) yöntemiyle hazırladıkları filmlerin optik bant aralığını 2.32 eV olarak belirlemişlerdir [2].

V_2O_5 filmlerin uygulama alanları genelde film üretim tekniğine bağlıdır [2]. Bu alanlardan bazıları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- güneş pilleri [17]
- elektrokromik [18], fotokromik ve termokromik aygıtlar [19]
- elektrokimyasal ve fiber optik malzemeler [20]
- termal sensörler ve gaz sensörleri [21]
- toksik gaz dedektörleri [2]
- lityum iyon piller [5]
- optoelektronik ve anahtarlama uygulamaları [22]
- akıllı pencereler, değişken yansıtıcı aynalar, ışık panjurları (fotoğraf makinesi kapağı) [6]

I.2 Film Yapısını Etkileyen Faktörler

Pek çok araştırmacı V_2O_5 filmlerdeki elektrik, optik, yapısal v.b. değişimlerin *film tavlama sıcaklığı ve süresine, tavlama ortamındaki gazın cinsine, katkı atomlarına ve kaplama tekniğine* bağlı olduğunu aşağıda alt başlıklar halinde sunulan çalışmalarında göstermişlerdir.

Farklı kaplama teknikleriyle yapılan çalışmalar incelendiğinde, M.B.Sahana ve arkadaşları V_2O_5 ince filmlerin kaplama tekniğine göre elektrokimyasal özelliklerinde geniş bir çeşitlilik gözlemlendiğini, bu çeşitliliğin sentez işlemleri, film kalınlığı ve çözeltinin içeriğinden kaynaklandığını [23], aynı zamanda vanadyum oksit ince film hazırlama tekniklerinden bazılarının, vakum buharlaştırma [24], püskürtme [25-26], termal oksidasyon [27-28], darbeli lazer ile kaplama [29], kimyasal buharlaştırma [30-31] ve sol-jel tekniği olduğunu belirtmişlerdir [32].

Robert B. Darling ve arkadaşları, ince film kaplama yöntemlerinden biri olan RF püskürtme yöntemi kullanıldığında, püskürtme işlemi sırasında filmin uzun şeritler halinde değil, küçük öbekler halinde kaplanmasından dolayı iyi kristallenme olmadığını tespit etmişlerdir [3]. Chien-Yie Tsay ve arkadaşlarına göre kimyasal çözelti hazırlama tekniklerinden biri olan sol jel tekniği, vakumda kaplama tekniğine göre kolay, ucuz ve geniş alanlı film kaplama avantajı sağlar [33].

Farklı atomlarla farklı oranlarda katılanan V_2O_5 filmler, katkısız V_2O_5 filmlerle karşılaştırıldığında elektrik, optik ve yapısal özelliklerinde gözlenen değişimleri belirten bazı araştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

Nilgün Özer ve arkadaşları V_2O_5 filmlere % 0-20 mol arasında değişen oranlarda titanyum (Ti) katılanınca görünür ışık bölgesinde zayıf renklenme olduğunu, Ti oranı %5 ten %20 ye çıkınca yüzey pürüzlülüğünün de arttığını, ancak %20 mol Ti katılı filmlerde düzensizlik olmadığını gözlemişlerdir [34].

Yusuke Iida ve arkadaşları püskürtmeli lazer tekniğiyle hazırladıkları filmlerde (001) düzleminde ortorombik yapıda V_2O_5 pikleri elde etmiş, Dy (disprosiyum) ve Sm (samaryum) katılı vanadyum oksit filmlerde XRD piklerinin küçüldüğünü, Nd (neodim), Nb (niobyum) ve Ce (seryum) katılı filmlerde ise (001) düzlemindeki atomik mesafelerde artış gözlendiğini, ayrıca bant aralığının katkı malzemesinin cinsine bağlı olduğunu belirlemişlerdir [2]. Farklı katkı atomlarının V_2O_5 filmler üzerindeki optik, yapısal ve elektriksel etkilerinden bir kısmı aşağıda özetlenmiştir:

- Niobyum: Kızılötesi ışıktaki renklenme azalır [34], V_2O_5 kristallenmesi hızlanır, pik şiddeti katkısız filme oranla artar [2] ve katkısız filme oranla daha az renklenme gösterir [36].
- Krom: Kızılötesi ışıktaki renklenme azalır [34].
- Titanyum: Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan amorf % 0-20 mol arasında Ti katılanmış V_2O_5 filmlerde 300-800 nm arasında yapılan ölçümlerde UV ışık civarında zayıf katodik renklenme, 500-800 nm arasında ise zayıf anodik renklenme gözlenmiştir [34]. Ayrıca metallere paslanmaz özellik sağladığı belirlenmiştir [7].
- Molibdenyum: Çoklu elektrokromik davranış gözlenir ve 550-900 nm arasında %60-90 optik geçirgenlik sağlar [6], görünür ve kızılötesi ışıktaki yansıtıcılığı düşürür [1].

- Lityum: Katkısız V_2O_5 filme kıyasla, lityum katkılanınca optik absorbe ucu 400-500 nm değerinden, 300 nm civarındaki dalgalıboylarına kayar [1].
- Tungsten: Görünür ve kızılötesi ışıktta yansıtıcılığı artırır, absorbe ucunu daha uzun dalgalıboylarına kaydırır [1], katkısız V_2O_5 filme nazaran daha koyu renkli ve daha geçirgen (730 nm civarındaki ışık için katkısız iken %12, W katkılı filmde %79.4) özellik gösterir [35].
- Demir, Seryum: Filmler, katkısızlara oranla daha az renklenme gösterir [36].

Nilgün Özer ve arkadaşlarının ısııl işlemin film üzerindeki etkilerine ilişkin çalışmasında, filmlerin yansıtıcılığının iyi olması ve düzgün bir yüzeye sahip olması için 573 K'de tavlamanın gerekli olduğu görülmüştür. 573 K sıcaklığının altında tavlanan % 0-20 mol arası Ti katkılı filmlerde V_2O_5 ve TiO_2 piklerinin gözlenmediği, 623 K'den sonra ortorombik V_2O_5 piklerinin belirlediği, sıcaklık arttıka bu piklerin şiddeti artarken genişliğinin daraldığı gözlenmiştir. 773 K'de tavlanan filmlerde ise V_2O_5 piklerinin küçülüp, yeni TiO_2 piklerinin ortaya çıktığı görülmüştür. V_2O_5 piklerinin ortorombik örgüde ve (200), (001), (110), (102) düzlemlerinde, TiO_2 piklerinin ise anataz fazında (101) ve (200) düzlemlerinde olduğu gözlenmiştir [34]. D.Manno ve arkadaşları filmlerdeki sıcaklık artışıyla birlikte tanecik boyutunun da arttığını belirlemişlerdir [37].

Q. Su ve arkadaşları termal indirgeme yöntemiyle 773 K'de sentezledikleri örnekte ortorombik fazda V_2O_5 kristali, 423 K'de sentezledikleri örnekte ise polikristal yapı gözlemiş ve monoklinik fazda VO_2 elde etmişlerdir. Sonuç olarak, ortaya çıkan vanadyum değerklerinin sıcaklığa bağlı olduğunu belirlemişlerdir [4]. Tavlama süresinin film üzerindeki etkilerine ilişkin araştırmasında Alaa A.Akl, püskürtme yöntemiyle ürettiği V_2O_5 filmleri 773 K'de sırasıyla 1, 2 ve 5 saat tavlarken, tavlama süresinin filmin optik, elektriksel ve yapısal özelliklerine etkisini incelemiştir. Bu çalışma sonunda, tavlama süresi arttıka filmlerin optik geçirgenliği, gözlenen kristal piklerinin şiddeti ve dielektrik sabiti artarken, yansıtıcılık ve film kalınlığının azaldığını tespit etmiş; tüm örneklerde, en düşük dalgalıboyuyla (400 nm) yapılan optik ölçümlerde en yüksek yansıtma indisini bulmuştur [12].

Ortamdaki gazın etkilerini araştıran A. Benayad ve arkadaşları, vanadyum oksit ince filmlerde gaz basıncının filmin özellikleri üzerinde etkili olduğunu belirtmiş [38], D. Manno ve arkadaşları, ürettikleri kalay katkılı (V-Sn) ince filmlerin elektrik ölçümlerinde, argon ortamındaki aktivasyon enerjisini $E_A=0.028$ eV, oksijen

ortamındaki ise 0.041 eV olarak hesaplamışlardır. Sonuç olarak V-Sn filmlerin, oksijene maruz kalınca aktivasyon enerjisinin arttığını belirlemişlerdir [37].

Bu tez çalışmasında, başlangıç maddesi olarak vanadyum triklorür (VCl_3) kullanılarak katkısız V_2O_5 ve kütlece %2, %5, %10, %15 ve %20 oranında Ti katkılı V_2O_5 ince filmler cam altlıklar üzerine hazırlanmıştır. Titanyum katkısı için ilk önce Titanyum n-bütoksit, metanolde çözülerek katkı çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerden farklı konsantrasyonlarda standart sole katılarak katkılı V_2O_5 filmler için gerekli çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler sol-jel tekniği ile hazırlanmış, yapısal ve optik özelliklerini incelemek amacıyla cam üzerine, elektriksel özelliklerini incelemek için ise cam üzerine hazırlanan inter dijital transduser (IDT) üzerine daldırma (dip-coating) yöntemiyle kaplanmıştır. Hazırlanan V_2O_5 ince filmlerin Ti katkı miktarına bağlı olarak yapısal, doğru akım (d.c) ve alternatif akım (a.c) elektriksel özellikleri ile optik özellikleri (optik bant aralığı, soğurma, geçirgenlik) incelenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınımı yöntemiyle (XRD) incelenmiş, bu inceleme sonucunda filmlerin kristal yapıda olduğu görülmüştür. Katkısız ve titanyum katkılı filmlerin doğru akım (d.c) iletkenlikleri ± 1 volt gerilim aralığında, akım-gerilim (I-V) ölçümleri yapılmak suretiyle belirlenmiştir. Alternatif akım (a.c) özellikleri 40 Hz ile 100 kHz aralığında iletkenlik, empedans ve seri direnç gibi parametrelerin frekansa bağlı ölçümlerinin yapılması suretiyle belirlenmiştir. Tüm elektriksel ölçümler katkısız ve katkılı filmler için 295-523 K sıcaklık aralığında, karanlıkta ve vakum ortamında ($\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar) yapılmıştır. D.c iletkenlik ölçümlerinden, filmlerin yarıiletken özellik gösterdiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjileri ise, katkısız ve kütlece (Ti:V) %2, %5, %10, %15, %20 oranlarında titanyum katkılı V_2O_5 filmlerin sırasıyla (düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık bölgeleri için), (0.0813-0.0315 eV), (0.0962-0.0707 eV), (0.184-0.191 eV), (0.360-0.535 eV), (0.492-0.746 eV) ve (0.511-0.813 eV) olarak belirlenmiştir. A.c özelliklerin incelenmesinden, yük iletim mekanizmasının yüksek frekans bölgesinde hoplama modeliyle açıklanabileceği görülmüştür. Filmlerin optik özellikleri ise, spektrofotometre kullanılarak 250-800 nm dalgaboyu arasındaki soğurma ve geçirgenlik değerleri atmosfer ortamında ölçülmek suretiyle belirlenmiştir. Optik özelliklerin incelenmesinden, katkısız ve kütlece %2, %5, %10, %15, %20 oranlarında titanyum katkılı V_2O_5 filmlerin enerji bant aralıkları foton enerjisinin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye bağlı grafiğinden sırasıyla 2.44, 2.50, 2.83, 3.23, 3.25 ve 3.38 eV olarak; $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'ye bağlı grafiğinden ise sırasıyla 1.68, 1.93, 1.82, 2.82, 2.86 ve 2.92 eV olarak belirlenmiştir.

Bölüm II’de teorik bilgiler verilmektedir. Bu bölümde vanadyum oksitlerinin kristal yapısı, sol-jel yöntemi, XRD tekniği, doğru akım ve alternatif akım iletkenlik mekanizmaları, ince film optiği yer almaktadır. Bölüm III’de deneysel çalışmalar anlatılmaktadır. Bu bölümde kısaca elektriksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan elektrot yapısı (IDT), vanadyum oksit ince filmlerin hazırlanmasındaki işlem basamakları, elektriksel ve optik karakterizasyonda kullanılan deneysel düzenekler tanıtılmıştır. Bölüm IV’te, yapılan ölçümler sonucunda elde edilen bulgular verilmiştir. Bölüm V’te ise, elde edilen bulgular tartışılmıştır.

I.3 Amaç

Yapılan literatür araştırmalarında, katkısız ve Ti katkılı vanadyum pentaoksit ince filmlerin yapısal, elektrik ve optik özelliklerinin birlikte incelendiği çalışmalara çok az rastlanmıştır. Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, katkısız V_2O_5 ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri ile, Ti katkı oranının (kütlece %2, %5, %10, %15, %20 (Ti:V)) V_2O_5 ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için elektrot olarak, cam altlık malzemesi üzerine imal edilen interdijital transduser (IDT) kullanılmıştır.

BÖLÜM II

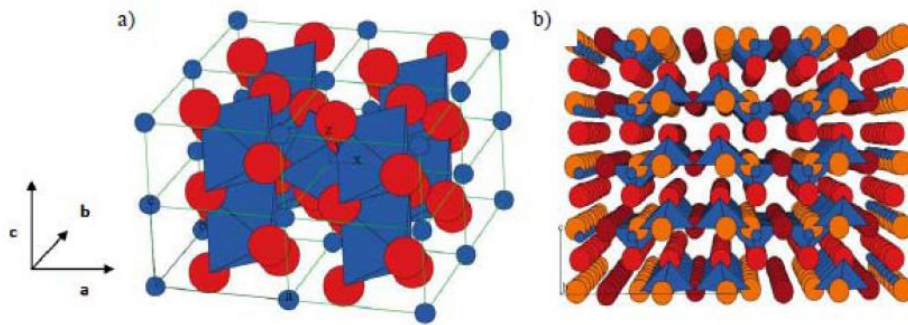
GENEL BÖLÜM

II.1 Vanadyum Oksit ve Kristal Yapısı

Vanadyum elementinin elektronik dizilimi $3d^3 4s^2$ şeklindedir. Bu dizilimdeki d kabuğunun yarı dolu olmasından dolayı farklı oksit değerlikleri oluşur ve bu oksit değerliklerinin birbirinden farklı özellikleri bulunmaktadır [39]. Vanadyumun bu çok değerlikli karakterinden (+2, +3, +4, +5) dolayı oluşan bağlar, kristal yapısını, kusur oluşumunu ve dışarıdan elektron transferini etkilemektedir [3]. Morin yayınladığı makalesinde, vanadyum-oksijen oranındaki değişimin malzemenin yapısını ve özelliklerini tamamen değiştirdiğini belirtmiştir [40].

VO_2 , düşük sıcaklıkta (68 °C nin altında) monoklinik, yüksek sıcaklıkta ise tetragonal yapıda bulunur [41]. VO_2 'in çoklu kristal fazı göstermesine karşılık, V_2O_5 sadece tek kristal yapı gösterir. Bu yapı $a = 11.51$, $b = 4.37$, $c = 3.56$ olan ortorombik kristal yapıdır. Düzlemler birbirine van der Waals bağı ile bağlıdırlar [3].

V_2O_5 , yarıiletken yapıda olup bant aralığı 2.3 eV-2.4 eV aralığında ve indirekt geçişlidir. Elektronik geçiş yüksek derecede anizotropiktir [3].



Şekil II. 1 Oksijen oranı değişiminin kristal yapılarına etkisinin gösterimi

a) VO_2 ¹ b) V_2O_5 ² için oluşturulan diyagramlar [3]

¹ küçük mavi küreler oksijen, büyük kırmızı küreler vanadyum atomu

² küçük mavi küreler vanadyum, büyük kırmızı küreler oksijen atomu

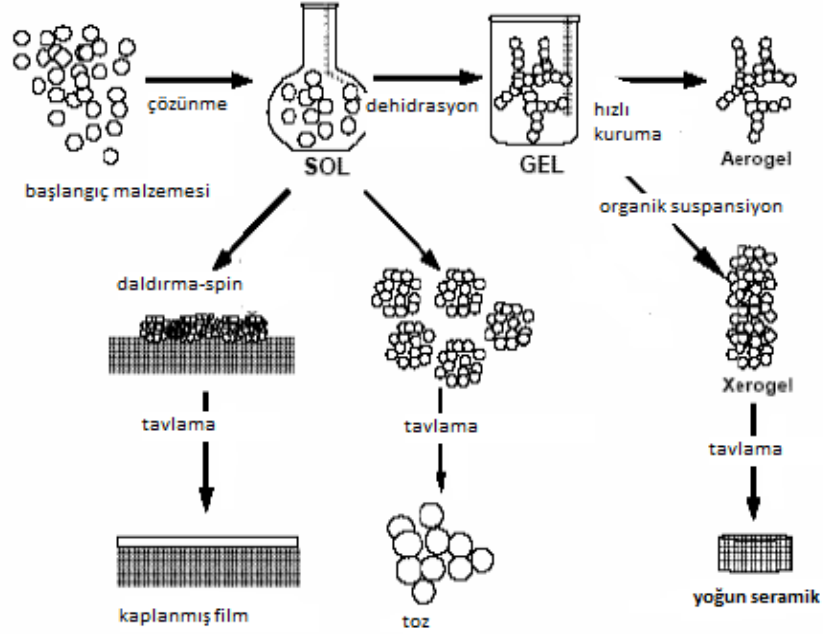
II.2 Sol-Jel Metodu

Kimyasal yaş kaplama teknikleriyle kaplanan camların optik kalitesi yüksektir. Bu tekniklerden biri olan sol-jel tekniğinde, genellikle metal alkoksit, su ve alkol içeren bir çözelti (sol) hazırlanır, bu sol jelleştirilir ve çözücüler uzaklaştırılır. Sıvı içerisinde asılı kalan katı tanecikleri sol'u oluşturur. Kolloid denilen bu tanecikler 1-1000 nm boyutlarındadır ve yerçekimi kuvvetinden çok daha büyük olan moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri ile elektriksel itme kuvvetleri sebebiyle dibe çökmezler.

Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi (precursor), film oluşumu için çok önemlidir. Bu metotta, film hazırlama parametreleri değiştirilerek VO_2 , V_2O_5 , V_2O_3 gibi farklı vanadyum oksit formları elde edilebilir [42]. Sol jel-yönteminin avantaj ve dezavantajları Tablo II.1'de, başlangıç malzemesinden solün oluşumu ve oluşan solden elde edilen ürünler Şekil II.2'de verilmiştir. Daldırma ve döndürme yöntemleri, sol-jel kaplama tekniklerindedir.

Tablo II.1 Sol jel metodunun avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Ekipman ucuzluğu [3]	Başlangıç malzemelerinin pahalı olması
Geniş yüzeylere uygulanabilmesi [3]	Elde edilen üründe organik kalıntı oluşması
Film kalınlığının çözelti viskozitesi ile kontrol edilebilir olması [30]	Çözelti hazırlama işlemlerinin uzun sürmesi
Yüksek saflık ve homojenlik sağlaması [43], moleküllerin pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylere homojen olarak yayılabilmesi	Malzeme kaybının fazla olması
Düşük işlem sıcaklığının yeterli olması	Film üzerinde karbon çökeltisi kalması



Şekil II.2 Sol jel üretim tekniğinin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında, filmler sol jel tekniğiyle ve daldırma metodu kullanılarak hazırlanmıştır.

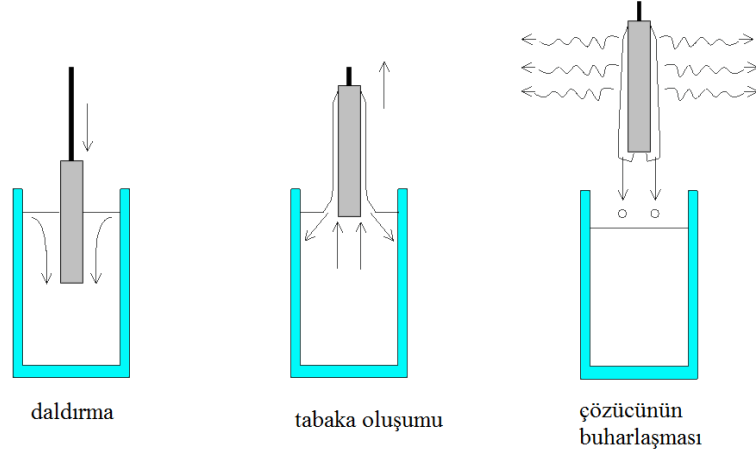
II.2.1 Daldırma Metodu

Daldırma metodu, kaplanacak yüzeyin sıcaklık ve atmosfer koşullarının kontrol edilebildiği bir ortamda, sıvı içine daldırılıp aynı hızla geri çekilmesi işlemidir. Altlık sole daldırılınca, bir ara bölge oluşur. Solden geri çekilmesi sırasında ara bölge, iç ve dış tabaka denilen iki bölgeye ayrılır. İç tabaka altlık ile birlikte yukarıya doğru hareket ederken, dış tabaka ise yer çekimi etkisi ile ters yöne doğru hareket eder ve sole geri döner. Film oluşumunda etkili olan kuvvetler şunlardır:

1. Yukarı doğru hareket eden altlık ile sol arasındaki sürtünme kuvveti
2. Yerçekimi kuvveti
3. Solün altlığa tutunmasıyla oluşan yüzey gerilimi kuvveti
4. Altlığa yapışan sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
5. Ayırma ve birleştirme basıncı (1µm'den ince filmler için önemlidir)
6. Yüzey gerilim gradyanı

Kaplanan yüzey altlık olarak adlandırılır ve düz panel, silindir veya kompleks geometrik şekillerde olabilir. Altlık olarak cam, IDT, silisyum v.b. malzemeler kullanılabilir. Düz ve homojen bir kaplama elde edebilmek için hız kontrolünün

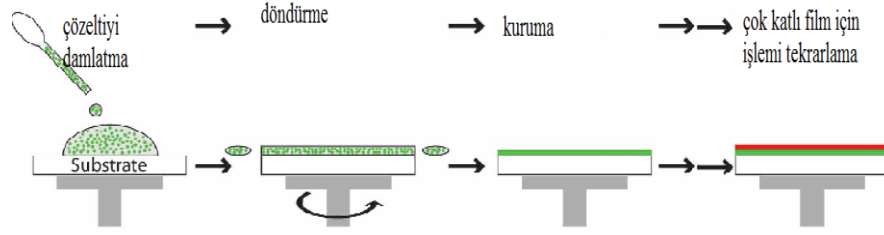
titizlikle yapılması ve oldukça düşük titreşimli kaplama yapılması gereklidir. Film kalınlığı daldırma hızına, çözeltinin içeriğine ve sıvının viskozitesine bağlıdır. Daldırma yöntemi ile film kaplama işleminin aşamaları Şekil II.3'te verilmiştir.



Şekil II.3 Daldırma yöntemi ile film kaplama işleminin aşamaları

II.2.2 Döndürme Metodu

Kaplamanın ilk safhasında, yüzeye bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezkaç kuvveti nedeni ile yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, yüzeyde herhangi bir sıvı fazlalığı kalmamıştır. En önemli safha olan buharlaşma safhasında film incelik ve son halini alır. Bu yöntemin bir avantajı, yüzeyde oluşan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bundan dolayı film kalınlığı, yüzey boyunca homojendir. Kalınlığın düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; altlık üzerindeki sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezkaç kuvveti ve buna zıt yönde etkiyen sürtünme kuvvetidir. Film kalınlığı, solün viskozitesi değişmedikçe değişmez. Film dönerken etkiyen merkezkaç kuvvetinin yanında yer çekimi kuvveti çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Yani, filmin incelmesinde sadece merkezkaç kuvveti etkindir denilebilir. Döndürme yöntemi ile film kaplama işleminin aşamaları Şekil II.4'te verilmiştir.



Şekil II. 4 Döndürme yöntemi ile film kaplama işleminin aşamaları

II.3 Doğru Akım (D.C.) ve Alternatif Akım (A.C.) İletkenlik Mekanizmaları

II.3.1 Doğru Akım (D.C.) İletkenlik Mekanizmaları

Doğru akım iletkenliğini açıklayan pek çok model vardır. Bunlardan biri olan serbest elektron modeline göre $\sigma_{d.c}$ ile gösterilen doğru akım (d.c) iletkenliği,

$$\sigma_{d.c} = \frac{ne^2\tau_F}{m^*} \quad (\text{II.1})$$

ifadesi ile verilir. Bir diğer model olan bant modeline göre ise (d.c) iletkenlik,

$$\sigma_{d.c} = \frac{1}{3}e^2v_F\tau_F g(E_F) \quad (\text{II.2})$$

ile ifade edilir. Burada n , iletim elektronlarının konsantrasyonu, τ_F Fermi yüzeyindeki bir elektronun ortalama iki çarpışması arasındaki serbest süre, m^* elektronun etkin kütlesi, v_F Fermi hızı, $g(E_F)$ ise Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğudur. Denklem (II.1) ile Denklem (II.2) karşılaştırıldığında, serbest elektron modelinde iletkenliğin serbest elektron konsantrasyonu ile, bant modelinde ise durum yoğunluğu $g(E_F)$ ile belirlendiği görülür. Gerçekte, Denklem (II.2) ile gösterilen serbest elektron modelinin iletkenlik ifadesi, bant teorisinin özel bir durumudur.

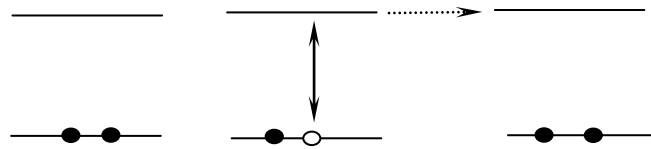
Bir elektronun periyodik potansiyelde bulunduğu ve elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyonu olarak alınabileceği ihtimali tek elektron yaklaşımı olarak bilinir ve bant modeline göre iletkenlik ifadesi, bu varsayımlardan elde edilir. Bu varsayımlar taşıyıcı hareketliliğinin $100 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ 'den daha büyük olduğu durumlarda geçerlidir [46]. Taşıyıcı hareketliliğinin $100 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 'den daha

küçük olduğu ve yük taşıyıcılarının ortalama serbest yolunun ısı elektronların dalga boyundan daha küçük olduğu durumlar için ise elektron örgü etkileşimleri çok kuvvetlidir.

Bant modeli ancak yük hareketliliğinin $100\text{cm}^2/\text{V/s}$ 'den daha büyük olduğu durumlarda uygulanabilir. Bu durumda, serbest taşıyıcıların ortalama serbest yolları örgü sabitinden büyüktür ve elektron belirli bir molekül civarında "yerleşmiş" değildir. Taşıyıcı hareketliliğinin $100\text{cm}^2/\text{V/s}$ 'den daha küçük olduğu malzemelerde yük taşıyıcıları, farklı etkilerden dolayı örgünün belirli bir sitesine yerleşir ve bu tür malzemelerde elektriksel iletim değişken erimli hoplama veya tünelleme mekanizmalarından birisi sayesinde gerçekleşir.

II.3.1.1 Tünelleme Modeli

İlk defa Eley tarafından öne sürülen tünelleme mekanizması kuantum mekaniksel bir işlemdir ve iki aşamada gerçekleştiği düşünülür [47]. Bu aşamalardan ilkinde, taban durumunda bulunan bir A molekülüne ait iki elektron tarafından işgal edilmiş olan bir orbital (örneğin $\frac{N}{2}$ inci orbital) bir boşluk ve $(\frac{N}{2} + 1)$ inci π orbital'in de bir elektron oluşturmak için molekül ısı veya ışık kullanılarak uyarılır. İkinci aşamada ise molekülün $(\frac{N}{2} + 1)$ inci π orbital'in de uyarılma sonucu oluşan bu elektron A molekülünün komşusu olan B molekülündeki aynı orbitale moleküller arasındaki potansiyel engelinden tünelleme yoluyla geçer.



Şekil II.5 Eley tarafından önerilen tünelleme modeli

Taban durumundaki bir elektron, ΔE kadar enerji alarak bulunduğu orbitalde bir boşluk bırakarak $(\frac{N}{2} + 1)$ inci uyarılmış seviyeye çıkar ve oradan tünelleme yaparak komşu moleküle geçer. Bu modele göre uyarılmış elektronun spini dikkate alınmaz. Tünelleme esnasında enerjinin korunduğu kabul edilir. Bant modeline göre

moleküller arasındaki potansiyel engelinin açık bir ifadesi olmadığından kristal dalga fonksiyonu, moleküllerin tek tek dalga fonksiyonlarından oluşturulur. Uyarılmış bir elektronun birkaç molekül uzaklığa kadar tünelleme yoluyla gidebileceği kabul edilir. Bu sebeple, potansiyelin tüm kristal boyunca periyodik olarak değişmesi ve potansiyel engelinin genişliğinin 10\AA 'den daha küçük olması durumunda tünelleme modeli bant modeli olarak düşünülebilir [46].

II.3.1.2 Değişken Erimli Hoplama Modeli (VRH)

Bu modele göre, bir elektronun yeterli enerjiyi kazanamadığı halde moleküller arasındaki potansiyel engelinden geçebileceği kabul edilir. Yerelleşmiş durumlar arasında taşıyıcı hoplama ya düşük sıcaklıklarda gözlenir veya yüksek sıcaklıklarda kusur durum yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde gözlenebilen bir mekanizmadır [48].

Bir elektronun bir lokalize durumdan daha yüksek enerjili bir başka lokalize duruma hoplama yoluyla geçme ihtimali, ΔE iki durum arasındaki enerji farkı olmak üzere $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ 'ye, fonon spektrumu ν_{ph} 'ye ve r iki lokalize durum arasındaki uzaklık olmak üzere, dalga fonksiyonlarının üst üste binmesine yani $\exp(-2\alpha_L r)$ 'ye bağlıdır. Bu modelde sadece Fermi seviyesi E_f 'deki elektronlar göz önüne alınırsa, zayıf alanlar için iletkenlik,

$$\sigma_{d.c.} = 2e^2 r^2 \nu_{ph} g(E_f) e^{-2\alpha_L r} \exp(-\Delta E / kT) \quad (\text{II.3})$$

$\alpha_L r \gg 1$ olduğu durumda en yakın komşuya hoplama beklenir. Zayıf yerelleşme durumunda ise elektronlar hoplama için daha geniş bir seçeneğe sahip olacağından, malzemenin değişken erimli hoplama sergilediği söylenir. r hoplama uzaklığı, azalan sıcaklıkla artar. Bu da elektronun daha uzak bir mesafeye hoplama ihtimalinin artması demektir. Bu ihtimalin maksimize edilmesiyle iletkenliğin

$$\sigma_{d.c.} = e^2 g(E_f) r^2 \nu_{ph} \exp(-\frac{B}{T^{1/4}}) \quad (\text{II.4})$$

şeklinde veya genelleştirilirse

$$\sigma_{d.c.} = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^\gamma \quad (\text{II.5})$$

şeklinde verilebileceği görülür [48].

Mott, d.c iletkenliğin sıcaklığa bağlı olmasından dolayı ($\sigma_{dc} \propto \exp (T^{-1/4})$), elektronların Fermi seviyesindeki farklı durumlar arasında değişken erimli hoplama yaptığını ifade eder ve (II.5) denklemi Mott'un değişken erimli hoplama modeli olarak bilinir [49]. Burada σ_0 iletkenliğin yüksek sıcaklık limiti, T_0 yerleşmiş elektronik dalga fonksiyonunun derecesi ile ilişkili bir büyüklük, γ ise ortamın boyutunu belirten bir büyüklüktür. 1, 2 ve 3 boyutlu sistemler için γ 'nın alabileceği değerler sırasıyla 1/2, 1/3 ve 1/4 tür. T_0 Mott karakteristik sıcaklığı

$$T_0 = \frac{18.1\alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (\text{II.6})$$

ifadesiyle bulunur. Burada α dalga fonksiyonundaki azalma oranının tersi, k_B Boltzmann sabiti ve $N(E_F)$ Fermi seviyesindeki durum yoğunluğudur. Ortalama hoplama mesafesi R

$$R = \left\{ \frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)} \right\}^{1/4} \quad (\text{II.7})$$

eşitliğiyle, ortalama hoplama enerjisi W ise

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{II.8})$$

eşitliğiyle hesaplanır [50]. d.c. iletkenlik sıcaklığın tersine üstel şekilde bağlı ise, Arrhenius tipi davranış gösterir ve bu davranışı gösteren numunenin elektriksel iletkenliği

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp (-E_a/k_B T) \quad (\text{II.9})$$

ifadesiyle verilir. Burada E_A aktivasyon enerjisi, k_B Boltzman sabiti, σ_0 orantı sabiti ve T sıcaklıktır [51].

II.3.2 Alternatif Akım (a.c.) İletkenlik Mekanizmaları

A.c elektriksel ölçümler, malzemenin elektriksel davranışını belirlemek için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir. Malzemelerin elektriksel cevabının frekansın fonksiyonu olarak ölçülmesi esasına dayanan a.c ölçümlerde, mümkün olduğu kadar küçük genlikli bir a.c. sinyal uygulanır ve akım ölçülür. Kovalent veya iyonik bağlı düzensiz (amorfl) katı, organik ve inorganik gibi çeşitli malzemelerle yapılan deneylerde (çok sayıda ölçüm alındığında) iletkenliğin frekansa bağlı değişimi

$$\sigma_{a.c}(\omega, T) = A(T)\omega^{s(T)} \quad (\text{II.10})$$

ifadesiyle açıklanabilir. Bu denklemde ω açısal frekans, A ve s sıcaklığa bağlı parametreler olup s parametresi malzemelerin elektrik iletkenlik mekanizmasının belirlenmesinde kullanılır ve polarizasyona katılan bütün yükler arasındaki etkileşimi belirtir, değeri $0 < s < 1$ aralığındadır ve

$$s = \frac{d \log \sigma_{a.c}}{d \log \omega} \quad (\text{II.11})$$

şeklinde ifade edilir.

Frekansa bağlı toplam iletkenlik a.c ve d.c bileşenlerine ayrılacak şekilde

$$\sigma_{tot}(\omega, T) = \sigma_{d.c}(0, T) + \sigma_{a.c}(\omega, T) \quad (\text{II.12})$$

ifadesiyle yazılabilir. (II.12) ifadesinin geçerli olduğu durumlarda a.c iletkenlik, ω frekansında ölçülen toplam iletkenlikten d.c iletkenliğin çıkarılmasıyla elde edilir [49]. İletkenliğin (II.10) ile verilen frekansa bağlı davranışını açıklayan modellere aşağıda kısaca değinilmiştir.

II.3.2.1 Frekansa Bağlı İletkenliğin Kaynağı

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ (dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Bir dielektrik malzemeye harmonik olarak değişen bir $E(\omega)$ elektrik alanı uygulanırsa, $P(t)$ ile gösterilen zamana bağlı polarizasyon oluşur. Uygulanan frekans civarındaki (domain) polarizasyon alan değişimine bağlıdır. Frekansın etkisiyle oluşan polarizasyonun uygulanan elektrik alanına bağlı ifadesi

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (\text{II.13})$$

şeklinde dir. Bu denklemd e, ϵ_0 boşluğ un dielektrik sabiti, $\chi(\omega)$ ise dielektrik du ygunluktur ve genel olarak kompleks değ eri (II.14) eşitli ğ iyle verilir.

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) - i\chi_2(\omega) \quad (\text{II.14})$$

sanal kısım $\chi_2(\omega)$ dielektrik kayıp (dielektrik katsayısındaki azalma) olarak adlandırılır. Dielektrik ge çirgenlik ifadesi,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{II.15})$$

olarak tanımlanırsa, dielektrik du ygunluğ un ger ç ek ve sanal bileş enleri ile dielektrik ge çirgenli ğ in bileş enleri arasındaki iliş ki,

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \chi_1(\omega) \quad \text{ve} \quad \epsilon_2(\omega) = \chi_2(\omega) \quad (\text{II.16})$$

ş eklinde gösterilir. a.c iletkenli ğ in ger ç ek kısmı dielektrik kayba ba ğ lı olarak

$$\sigma_1(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_2(\omega) \quad (\text{II.17-a})$$

ifadesiyle, sanal kısım ise

$$\sigma_2(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_1(\omega) \quad (\text{II.17-b})$$

ifadesiyle gösterilir. Dielektrik ge çirgenli ğ in sanal bileş eninin ger ç ek bileş enine oranı kayıp a ç ı olarak tanımlanır ve $\tan \delta$ ile gösterilir.

$$\tan \delta = (\sigma_1(\omega) / \sigma_2(\omega)) \quad (\text{II.18})$$

Kramers-kronig (Hilbert) dönüşümüne göre dielektrik duygunluğun gerçek ve sanal kısımları (II.19) ve (II.20) ifadeleriyle belirlenir.

$$\chi_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\chi_2(x)dx}{x^2 - \omega^2} \quad (\text{II.19})$$

$$\chi_2(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi_1(x)dx}{x^2 - \omega^2} \quad (\text{II.20})$$

Bu dönüşüm formüllerinde $\sigma_{d.c}$ ve ϵ_0 ifadelerinin kullanılmamasının nedeni; $\sigma_{d.c}$ 'nin dielektrik sabitine katkısının olmaması, ϵ_0 'ın ise Hilbert dönüşümünde değerinin sıfır olmasıdır. a.c iletkenliği hesaplamak için Debye modeli kullanılabilir. Debye cevabı, P(t) ifadesiyle gösterilen zamana bağlı polarizasyonun durulma zamanı τ ile tanımlanabilir.

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (\text{II.21})$$

Bu denklemin çözümünden,

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{II.22})$$

ifadesi elde edilir. Dielektrik duygunluk, polarizasyon azalma fonksiyonu olan $-dP/dt$ 'nin Laplace dönüşümünden elde edilir. Debye modeline göre,

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1+i\omega\tau} = \chi(0) \left[\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} - \frac{i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right] \quad (\text{II.23})$$

Durulma zamanı sabit bir değere sahipse, $\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$ fonksiyonunun $\omega\tau = 1$ 'de bir pik göstermesinden dolayı dielektrik kayıp $\chi_2(\omega)$ nin bir pik göstereceği öngörülür.

$n(\tau)$ sürekli dağılım fonksiyonu için ac iletkenliğin gerçek kısmı $\sigma_1(\omega)$,

$$\sigma_1(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha n(\tau) \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2} d\tau \quad (\text{II.24})$$

şeklinde yazılabilir. Burada α durum çiftlerinin polarizebilitesidir ve τ dan bağımsız

olduğu düşünülebilir. $n(\tau)$ ifadesi $1/\tau$ ile orantılı olacak şekilde (II.24) ifadesinden yola çıkarak amorf yarıiletkenler için lineer frekans bağımlılığı

$$\sigma_1(\omega) \propto \int \frac{\omega d(\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \propto \omega \quad (\text{II.25})$$

şeklinde ifade edilir. $n(\tau)$ nun bu tanımından dolayı, durulma zamanı τ keyfi bir değişken olan ξ nin üstel fonksiyonu şeklinde tanımlanır.

$$\tau = \tau_0 \exp(\xi) \quad (\text{II.26})$$

burada τ_0 karakteristik durulma zamanıdır ve sabittir, ξ ise düz bir dağılıma sahiptir ($n(\xi)=\text{sabit}$). Durulma zamanının fonksiyonel ifade edilmesine sebep olan iki türlü mikroskobik durulma mekanizması vardır.

1. Bir taşıyıcının farklı iki durumu ayıran potansiyel bariyerinden klasik hoptamasıdır. W bariyer yüksekliği, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklık olmak üzere,

$$\xi = W / kT \quad (\text{II.27})$$

şeklinde ifade edilir.

2. İki denge durumunu ayıran bariyerden fonon yardımıyla kuantum mekaniksel tünelleme yoluyla geçiştir. ξ yi veren ifade

$$\xi = 2aR \quad (\text{II.28})$$

şeklindedir.

II.3.3 A.c İletkenlik İçin Önerilen Modeller

A.c iletkenlik mekanizmasını açıklayabilmek için öne sürülmüş Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT), Küçük Polaron Tünelleme (SPT), Büyük Polaron Tünelleme (LPT) ve İlişkilendirilmiş Engel Hoptama (CBH) gibi birçok model vardır. Ayrıca a.c iletkenliği hesaplamak için 3 niceliği bilmek gereklidir. Bunlar polarizebilite α , dağılım fonksiyonu $n(\tau)$ ve keyfi değişken ξ cinsinden tanımlanan durulma zamanıdır.

II.3.3.1 Çift Yaklaşımında Durulma Zamanı

Aralarındaki enerji farkı Δ , uzaklık ise R olan iki durum için polarizebilite, iki durum arasındaki elektron transfer oranı denklemlerinden hesaplanabilir.

$$f_1 = \omega_{21}f_2 - \omega_{12}f_1 = -f_2 \quad (\text{II.29})$$

Burada f_1 ve f_2 1. ve 2. durumlara yerleşme olasılığı, ω_{ij} ise geçiş oranıdır. Sisteme elektrik alan uygulanması seviyeleri pertürbe eder ve yerleşme değerlerinin denge durumundan sapmasına neden olur. Uygulanan alan küçük olursa ($eER \ll kT$), cevap aşağıdaki gibi lineer olacaktır.

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{12kT} \frac{1}{\cosh^2(\Delta / 2kT)} \frac{1}{1 + \omega\tau} \quad (\text{II.30})$$

Geçiş oranı

$$\omega_{ij} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta_{ij} + \Delta_{ji}}{2kT}\right) \quad (\text{II.31})$$

Şeklinde verilirse, durulma zamanı τ da

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 [\cosh(\Delta / 2kT)]^{-1} \quad (\text{II.32})$$

ifadesiyle bulunur. Denklem (II.32) Debye enerjisinden daha büyük enerjili çoklu fonon geçişleri için geçerlidir. Düşük enerjili işlemlerde tek fonon geçişi için Miller ve Abraham'ın (1960) belirlediği geçiş oranı

$$\omega_{ij} = \frac{\Delta_{ij}}{B [\exp(\Delta_{ij} / kT) - 1]} \quad (\text{II.33})$$

ifadesiyle verilir. Burada B terimi, etkileşimlerin detaylarını içeren bir terimdir. (II.33) eşitliği, denklem (II.30)'daki gibi bir polarizebiliteye neden olur fakat etkin durulma zamanı

$$\tau = \frac{1}{B\Delta_{12}} \tanh\left(\frac{\Delta_{12}}{2kT}\right) \quad (\text{II.34})$$

şeklinde değişmiştir.

II.3.3.2 Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) Nedeniyle Durulma

II.3.3.2.1 Elektronik Tünelleme

Amorf yarı iletkenlerde meydana gelen dielektrik kaybın kaynağı olarak elektronik durulmanın kabul edilmesi durumunda, QMT modeli en açık yük transfer mekanizması olarak düşünülebilir. Çünkü oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda d.c iletkenlik, kusurlu durumlar arasında fonon yardımıyla gerçekleşen değişken erimli tünellemenin sonucunda sıcaklığa $\exp(T^{-1/4})$ şeklinde bir bağıllık gösterir. Durulma zamanı τ , (II.25) denklemindeki gibi $\tau_0 \propto \exp(2\alpha R)$ veya eşdeğeri olarak Denklem (II.32) ifadesinde $\tau_0 = 2 \tau_{0r} \exp(2\alpha R)$ olarak yazılırsa

$$\tau = \frac{\tau_{0r} \exp(2\alpha R)}{\cosh(\Delta / 2kT)} \quad (\text{II.35})$$

şeklinde ifade edilir. Genelde elektron transferinin gerçekleştiği merkezlerin uzayda rastgele dağıldığı kabul edilir ve bu dağılım

$$P(R)dR = 4\pi NR^2 d \quad (\text{II.36})$$

ifadesiyle verilir.

a.c. iletkenliğin gerçek kısmı, (II.23) denklemi, polarizebilite ve durulma zamanı eşitlikleri birlikte düşünüldüğünde QMT modeline uyacak şekilde

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi N^2 e^2 \omega}{6\alpha kT} \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \frac{R^4 d(\omega\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.37})$$

eşitliğiyle gösterilir. Buradaki R^4 ifadesi iki katkıdan dolayı ortaya çıkar:

- R^2 faktörü polarizebiliteden
- diğer R^2 faktörü de merkezlerin uzaysal dağılımından

İntegralin en düşük limiti $\tau_{\min} = \tau_0$, en yüksek limiti τ_{\max} ise maksimum tünelleme mesafesine karşılık gelir.

(II.37) integralindeki $d(\omega\tau) / (1 + \omega^2 \tau^2)$ terimi τ uzayında keskin bir tepe değerine sahiptir ve bundan dolayı δ -delta fonksiyonu olarak düşünülerek R^4 terimi kaldırılabilir. Bir ω frekansı için R_ω karakteristik tünelleme uzaklığı

$R_\omega=(1/2\alpha)\ln(1/\omega\tau_0)$ olarak alınırsa kuantum mekaniksel tünelleme modeli QMT nin öngördüğü iletkenlik ifadesi

$$\sigma_1(\omega) = \frac{Ce^2kT}{\alpha} N^2(E_F)\omega R_\omega^4 \quad (\text{II.38})$$

olarak gösterilir. Burada $N(E_F)$ Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, $N=k_\beta TN(E_F)$ ve $C=\frac{\pi^2}{12}$ olmak üzere a.c. kayıplara katkıda bulunan durum sayısıdır. QMT modelinin öngördüğü iletkenlik ifadesi $\sigma_{a.c}(\omega,T)=A(T)\omega^{s(T)}$ şeklindedir ve sonuç olarak frekans üssü s,

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0)} \quad (\text{II.39})$$

şeklinde ifade edilir. Burada s'nin 1'den küçük (~0.8) değerler aldığı, sıcaklıktan bağımsız olduğu ve frekansla ters orantılı olduğu görülür. QMT' nin bu başlığı altında a.c. iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcıların hareketliliğiyle ilişkili örgü bozukluklarının olmadığı yani, polaron oluşumu göz önüne alınmaz. Bu nedenle, polaron tünellemesinin a.c. kayıp mekanizmalarına katkısı aşağıda kısaca açıklanacaktır

II.3.3.2.2 Küçük Polaron Tünellemesi (SPT)

Küçük polaronlar, kovalent katılarda bir duruma (site) yük taşıyıcılarının eklenmesiyle oluşur. Bu durum, yerel örgü sabitinde geniş bir bozulmaya neden olur ve sistemin enerjisi W_P (polaron enerjisi) kadar azalır. Küçük polaronların bozukluk bulutları üstüste gelmeyecek şekilde yerleştikleri düşünülür. Bu durumda polaron transferi için aktivasyon enerjisi

$$W_H \approx W_P/2$$

ifadesiyle verilir ve bu enerji durumlar arası ayrılmaya bağlı değildir. Yüksek sıcaklıklardaki küçük polaron tünellemesi için durulma zamanı

$$\tau = \tau_0 \exp(W_H/k_B T) \exp(2\alpha R) \quad (\text{II.40})$$

şeklinde ifade edilir. Düşük sıcaklıklarda, özellikle Debye sıcaklığının altında ise durulma zamanı

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_H}{\frac{1}{4}\hbar\omega_0}\right) \exp(2\alpha R) \quad (\text{II.41})$$

şeklinde gösterilir. Buradaki ω_0 terimi örgü bozukluklarını tanımlayan titreşim frekansıdır. Bu ifadelerin her ikisinde de (II.32) ifadesindeki Δ terimi ihmal edilmiştir. Bu modele göre bir ω frekansındaki tünelleme mesafesi

$$R_\omega = \frac{1}{2\alpha} \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_H}{kT} \right] \quad (\text{II.42})$$

şeklinde ifade edilir. Bu durumda a.c iletkenlik (II.38) ifadesindeki R_ω yerine (II.42) ifadesinin yerleştirilmesiyle elde edilir. Sonuç olarak, QMT modelinin aksine küçük polaron tünellemesinde tünelleme mesafesi ve frekans üssü olan s değeri sıcaklığa bağlı olur ve

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0) - W_H/kT} \quad (\text{II.43})$$

şeklinde ifade edilir.

II.3.3.2.3 Büyük Polaron Tünellemesi (LPT)

Büyük polaron durumunda, polaron bozuklukları üstüste binerler. Bu polaronların uzaysal büyüklükleri atomlar arası mesafelere kıyasla daha büyüktür. Bu tür polaronlarda, Coulomb etkileşimlerinin uzun erimli olmasından dolayı komşu durumların potansiyel duvarlarının üstüste biner ve sonuçta polaron hoplama enerjisi W_H azalır,

$$W_H = W_{H0} (1 - r_0/R) \quad (\text{II.44})$$

şeklinde ifade edilir. Burada r_0 polaron yarıçapını temsil eder. ω frekansındaki tünelleme mesafesi R_ω (II.45) denklemiyle tanımlanır.

$$R_\omega = \frac{1}{4\alpha} \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_{H0}}{kT} \right] + \left\{ \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_{H0}}{kT} \right]^2 + \frac{8\alpha r_0 W_{H0}}{kT} \right\}^{1/2} \quad (\text{II.45})$$

A.c iletkenlik, yukarıdaki R_ω 'nin Denklem (II.38)'te yerine yazılmasıyla (II.46) eşitliğiyle hesaplanır.

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^4}{12} e^2 (kT)^2 N^2(E_F) \frac{\omega R_\omega^4}{2\alpha kT + W_{H0} r_0 / R_\omega^2} \quad (\text{II.46})$$

Frekans üssü s ise büyük polaron tünellemesi durumunda sıcaklığa ve frekansa bağlıdır ve

$$s = 1 - \frac{1}{R_\omega} \frac{4 + 6W_{H0} r_0' / kTR_\omega'^2}{(1 + W_{H0} r_0' / kTR_\omega'^2)^2} \quad (\text{II.47})$$

ifadesiyle bulunur. Bu ifadede indirgenmiş tünelleme mesafesi $R_\omega' = 2\alpha R_\omega$ ve indirgenmiş polaron yarıçapı $r_0' = 2\alpha r_0$ olarak ifade edilir. r_0' ın büyük değerleri için, sıcaklık arttıkça s değeri azalır. r_0' ın küçük değerleri için ise s , belli bir sıcaklıkta minimuma düşer ve sonra artan sıcaklıkla artar [51].

II.3.3.3 İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH)

Elliott tarafından geliştirilen CBH modelinin öngörüsüne göre yük taşıyıcıları durumlar arasında tünelleme yapmak yerine potansiyel bariyerinden hoplarlar. Bu modele göre a.c iletkenlik

$$\sigma(\omega, T) = \frac{\pi^2 N^2 \varepsilon}{24} \left(\frac{8q^2}{\varepsilon W_{0B}} \right)^6 \frac{\omega^s}{\tau_0^\beta} \quad (\text{II.48})$$

eşitliğiyle verilir. s parametresi ise

$$s = 1 - \beta = 1 - \frac{6k_B T}{W_{0B}} \quad (\text{II.49})$$

Bu iki eşitlikte ε dielektrik sabiti, W_{0B} optik bant aralığı, τ_0 karakteristik genişleme zamanı, q elektronik yük, k_B Boltzmann sabiti, N ise kusurlu (defect) durumların uzaysal yoğunluğudur.

II.3.3.4 Reider Modeli

Denklem (II.48)'deki a.c iletkenliğinin sıcaklığa bağlı formu şu şekilde yazılabilir.

$$\sigma(\omega, T) = ab^{T/Q} \quad (\text{II.50})$$

burada $b=1/\omega\tau_0$, $Q=W_{0B}/6k_B$, a ise sıcaklıktan bağımsız tüm parametreleri gösterir. (II.50) eşitliğine göre b ve Q sıcaklıktan bağımsız olduğundan $\ln \sigma(\omega, T)$ 'nin T 'ye göre grafiğinin eğimi sabit olacaktır.

CBH modeli QMT nin aksine, sıcaklığa bağımlı ve sıcaklık azaldıkça artan bir s değeri öngörür. Denklem (II.50) ifadesine göre a.c iletkenliğin sıcaklıkla doğrusal olarak artması beklenir. Ancak, çoğu durumda ölçülen a.c iletkenliğin sıcaklığa bağıllığının incelenmesinde iletkenliğin artan sıcaklıkla doğrusal olarak artmadığı görülür. Bu çelişkiyi açıklamak için Reider, bariyerlerden sıçrayan, (çeşitli bariyer yükseklikleri, durumlar arası mesafeleri ve durum enerjilerini içeren) hoplama modelini öngörür. Elliott ise sadece eşit enerjili durumlar arasında hoplama olduğunu ifade eder. Durumlar arası enerji farkı Δ_0 hesaba katılırsa a.c. iletkenlik ifadesi şu şekle dönüşür.

$$\sigma(\omega, T) = T \tanh\left(\frac{\Delta_0}{2k_B T}\right) \frac{\omega^s}{\tau_0^\beta} \quad (\text{II.51})$$

Bu eşitlik, Elliott'un eşitliğiyle hemen hemen aynıdır ancak $(T \tanh \Delta_0/2K_B T)$ ile çarpılır. Böylece durum enerjilerinin çeşitliliği onların modeli dahilinde sıcaklığa bağlı iletkenlik artışını içermektedir.

II.4 X Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

XRD yöntemi, malzemelerin örgü parametrelerini belirlemek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemle malzemenin kristal dizilişe sahip olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik büyüklükleri gibi bilgilere ulaşılabilir.

X-ışınları çok kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalar olarak tanımlanabilir ve 1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Elektrik alanda hızlandırılan elektronlar, 20-80 keV arasında kinetik enerji kazanırlar ve cismin atomları ile çarpıştırılarak bu enerjileri elektromanyetik dalga enerjisine dönüştürülür. Bu çarpışmada, atomun iç kabuğundaki elektron dışarı atılır, onun yerine daha üst kabuklardan başka bir elektron geçer. Eğer içteki K-kabuğundan

elektron atılıp ondan boşalan yere üstteki L-kabuğundan elektron geliyorsa, bu geçiş K_{α} geçişi olarak tanımlanır. Elektronun geçiş yaptığı kabuklar arasındaki enerjiye eşit bir enerji belli bir dalga boyunda ($\lambda=0.1 \text{ \AA}-100 \text{ \AA}$) ışına olarak yayımlanır. Bu ışınlar X-ışınlarıdır. X-ışının enerjisinin dalgaboyuna bağlı enerji ifadesi,

$$\lambda = 12.4 / E \quad (\text{II.52})$$

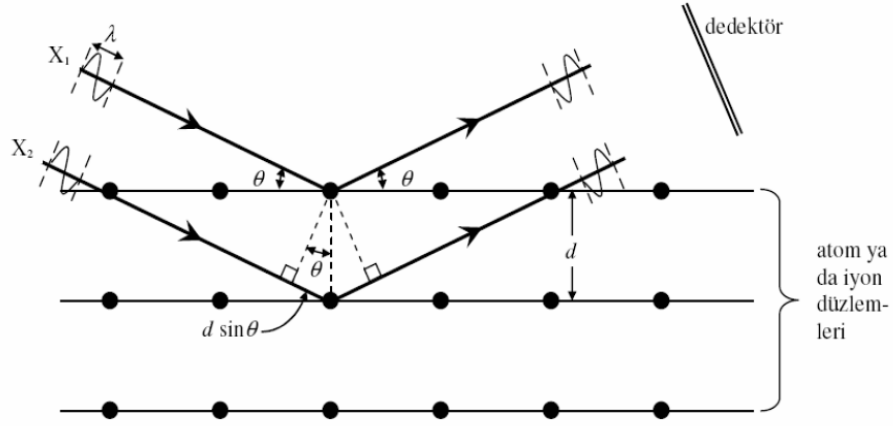
eşitliği ile verilir. Eşitlik II.52'de yer alan, E , keV cinsinden X-ışını foton enerjisi, λ ise Angström (\AA) biriminde dalga boyunu ifade eder. Bakır, erime noktası ve ısı iletimi yüksek olduğu için iyi bir hedef malzeme olarak günümüz X-ışını cihazlarında kullanılır.

Aralarında angström (\AA) mertebesinde uzaklık olan bir kırınım ağı (kristal yapı) üzerine yine \AA mertebesinde ışın gönderilirse, bu ışınlar saçılarak girişim-kırınım olayına neden olur. Kristal yapıda bulunan atomlar arasındaki bağlar angström (\AA) mertebesinde ve bu bağ enerjileri atomlar arası uzaklıkla orantılıdır. İyi bir fiziksel ölçüm yapabilmek için etkileşen maddelerin enerjileri birbirine yakın olmalıdır. Eğer kristal üzerine gönderilen parçacık veya ışınlar bağ enerjisinden çok daha büyük enerjili olursa bağlar kopabilir ve bu durumda kristal yapı bozulur. X-ışınları $0.1 \text{ \AA}-100 \text{ \AA}$ dalgaboylu elektromanyetik dalgalar olduğu için kristal yapılar üzerine gönderilebilirler. Tıpkı bir kırınım ağının görünür ışıkla etkileşmesi gibi X-ışınları da kristalle etkileşir, kristal atomları tarafından yansıtılarak kırınıma uğrar ve malzemenin kristal yapıda olup olmadığını, kristal dizilimini ve yönelimini belirlemeye imkan sağlar.

Eğer X-ışınları düzensiz yapıda (amorf) bir düzleme herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Bu durumda ışınlar birbirlerini söndürür ve bunun sonucunda herhangi bir kırınım piki gözlenmez.

Kristal yüzeye gelen ve yansıyan ışınların aldıkları yol farkı dalga boyunun tam katına eşit olursa X-ışını kırınımı gerçekleşir. Eğer alınan yol farkı dalgaboyunun tam katları değilse ışınlar birbirlerini sönmeler. Kristalde oluşan X-ışını kırınım maksimumları arasındaki uzaklık, birim hücrenin büyüklüğünü belirler, kırınıma uğrayan demetlerin şiddetleri de hücre içindeki atomların düzenleri hakkında bilgi verir. Kristal yapılarıdaki X-ışını kırınımını Bragg Kanunu açıklar. Şekil II.6'da görüldüğü gibi, paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarıyla sıralandığı kristal düzlemlerine λ dalga boylu X-ışınları θ açısıyla gönderildiğinde, komşu iki düzlem arasındaki yol farkı ($2d\sin\theta$) büyüklüğünde olur. Bragg kanununa göre,

yansıyan X-ışınları arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşitse, ışınlar çarptıkları kristal düzlemleri tarafından kuvvetlendirilir ve girişim olayı gerçekleşir.

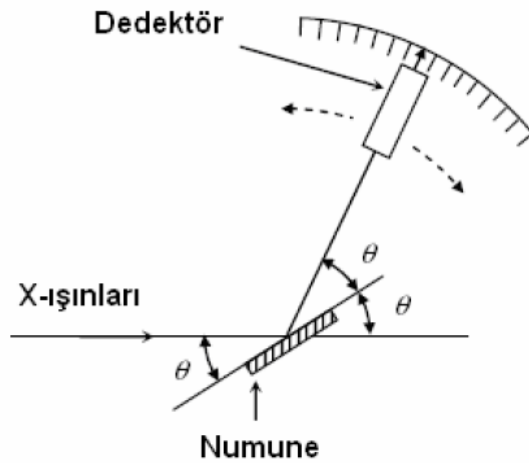


Şekil II.6 Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Bragg Kanunu)}$$

(II.53)

Dalga boyu sabit tutularak, numune döndürülürse bir dizi girişim deseni oluşur. Şekil.II.7'de gösterilen ve katılarda örgü parametresini belirlemeye yarayan X-ışınları difraktometresi bu şekilde çalışır. Tek renkli X-ışını numuneye gönderilir ve örnekten yansıyan ışınların şiddeti, dönen dedektör aracılığıyla kaydedilir. Numune bir w açısal hızıyla döndürülürken, kristal üzerine düşürülen ışınların gelme açısı θ değişir ve dedektör de $2w$ açısal hızıyla (2θ açısını muhafaza etmek için) odaklama çemberi üzerinde döndürülür. Kırınımına uğrayan ışınların θ açıları ve şiddeti bir bilgisayar aracılığıyla kaydedilir.



Şekil II.7 X-ışını difraktometresinin şematik görünümü

Ölçülen θ açısı Bragg denkleminde yerine konulursa, örgü sabitleri, simetrisinin karakteristik özellikleri ve birim hücrenin boyutları belirlenebilir. Bu nicelikler, örneğin yapısal özellikleri hakkında bilgi verir. Tanecik büyüklükleri, X-ışınlarının FWHM (kırınım açısına karşılık gelen pik şiddetinin yarı yüksekliğindeki maksimum genişlik) olarak adlandırılan pik genişliklerine bağlı olarak hesaplanabilir. Pik açısı θ 'nın kullanıldığı Scherrer denkleminde FWHM,

$$FWHM = \frac{0,89\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{II.54})$$

denkleminde hesaplanabilir. Bu denklemindeki L_{hkl} ifadesi tanecik boyutunu verir.

II.5 İnce Film Optiği

II.5.1 Camın Optik Özellikleri

Cam malzemeler genellikle güneş pillerinde, saydam iletken elektrot yapımında ve saydam iletken kaplamalarda alttaş (substrate) olarak kullanılır. Bu sebeple camın yapısı ve optik özellikleri önem arzeder.

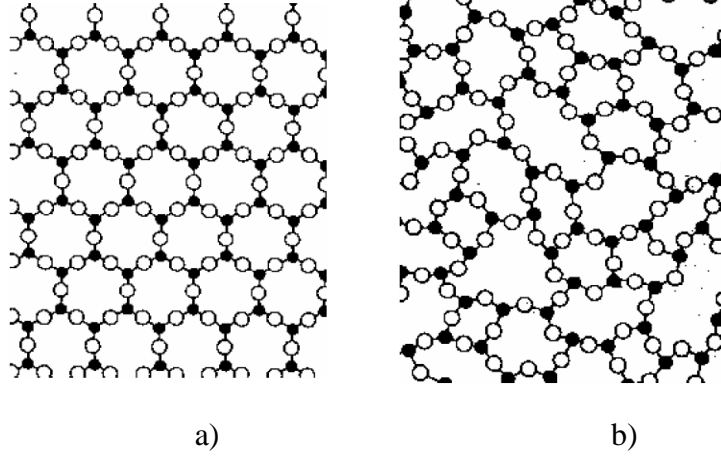
Cam, genelde soğuma sonucunda kristalleşmeden sertleşen inorganik bir ergitme ürünü olarak tanımlanır. Malzeme bilimcileri camı, aşırı soğutulmuş bir sıvıya benzetirler. Erime sıcaklığı, bileşime giren maddelere göre değiştiği için belirli sıcaklıkta eriyen metal ve benzeri malzemeler gibi camın sabit bir erime sıcaklığı yoktur. Optik ve ısıl özelliklerine göre oksitli ve oksitsiz birçok cam çeşidi vardır. Tablo II.2’de bazı cam çeşitlerinin yumuşama aralıkları verilmiştir.

Tablo.II.2 Yumuşama aralığına göre bazı cam türleri

Cam türü	Yumuşama aralığı (°C)
Borosilikat cam	700-800
Silis cam	1100-1200
Kurşun cam	300-500
Soda kireç cam	500-600

Bir sıvı, erime sıcaklığının altına soğutulurken kristaller oluşur ve katılaşır. Fakat bazen “süpersoğutma” olarak adlandırılan bir durum oluşabilir, bu durumda sıvı hiçbir kristalleşme olmadan, erime noktasının altında bile sıvı halde kalabilir ve

moleküller düzensiz halde kalırlar. Bu yapı genellikle amorf katı veya cam olarak isimlendirilir. Kristal yapıdaki moleküllerin periyodik düzeni Şekil II.8a'da, amorf yapıdaki moleküllerin düzensiz yönelimi ise Şekil II.8b'de verilmiştir.



Şekil.II.8 a) Kristal yapıdaki moleküllerin düzenli yönelimi
b) Amorf yapıdaki moleküllerin düzensiz yönelimi

II.5.2 Geçirgenlik, Yansıtıcılık ve Soğurma

Bir cam parçası üzerine ışık demeti düşürüldüğünde, ışığın bir kısmı cam yüzeyinden yansır, bir kısmı camdan geçer ve bir kısmı da soğurulur. Soğurma katsayısı α ile gösterilir ve

$$\alpha(E)=A (E-E_g)^r \quad (\text{II.55})$$

denklemleriyle hesaplanır. Burada E_g optik bant aralığını, E ise ν frekansındaki ışığın enerjisini ifade eder. Denklemdaki r değeri, iletim mekanizmasının yapısına bağlı olarak, direkt geçişli ise $1/2$, indirekt geçişli ise 2 değerini alır. α soğurma katsayısının değeri fotonun dalga boyuna ve numuneye bağlı olarak değişir ve birimi cm^{-1} dir [9]. Cam yüzeyinden yansıyan ışık oranı (reflectance) R , soğurma oranı (absorbance) A ve geçirme oranı (transmittance) T harfleriyle gösterilir ve her biri ışığın toplam miktarının bir bölümünü temsil eder. Toplam ışık şiddeti aşağıdaki eşitlikte "1" sayısı ile gösterilebilir.

$$R + A + T = 1$$

Pek çok cam, saydam veya kısmen saydamdır. Tamamen saydam camlarda yansıma ve soğurma olmaz. Fakat hiçbir cam bu özelliğe sahip değildir, yine de ışığın büyük bir oranını geçirirler. Bu yüzden cam saydam olarak kabul edilebilir.

Cam yüzeyindeki yansıma oranı, cam üzerine ince film kaplanarak değiştirilebilir. Herhangi bir metalik kaplama maksimum yansımayı sağlamak için kullanılırken, diğer kaplamalar (ısı korumalı camlarda olduğu gibi), kızılötesi ışığın büyük oranını yansıtan ve görünür ışığın büyük oranını geçiren seçici geçirgenlik gösterebilirler. Bunun yanında lenslerde olduğu gibi yansıtmasız kaplamalar da oluşturulabilir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, cam üzerine V_2O_5 ince film kaplanması ve karakterizasyonu için kullanılan deneysel yöntemler ele alındı. V_2O_5 ince filmler, sol-jel tekniğiyle cam ve cam üzerine yapılmış IDT (Inter Digital Transducer) olmak üzere iki ayrı altlık üzerine kaplandı. Filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD yöntemi kullanıldı. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi için, d.c. elektriksel ölçümler -1 ve +1 volt gerilim aralığında, a.c. elektriksel ölçümler ise 40 Hz-100 kHz frekans aralığında yapıldı. Tüm elektriksel ölçümler 295-523 K sıcaklık aralığında, vakum ortamında ortamında ($\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar) ve karanlıkta yapıldı. Optik karakterizasyon ise SHIMADZU model UV 1800 spektrofotometre kullanılarak yapıldı. Bu bölüm içinde detaylarıyla, altlık malzemesinin seçimi, numune temizlik işlemleri, çözelti hazırlanması, film yapımı, elektriksel ve optik karakterizasyonunun anlatıldığı bilgilere yer verildi.

III.1 Kullanılan Altlık Malzemesi Seçimi ve Temizliği

Optik ölçümlerde ve XRD analizinde kullanılacak ince filmler, $75 \times 25 \times 1$ mm boyutlarındaki cam mikroskop lamları üzerine hazırlanmıştır. Altlık malzemesi, çalışılacak sıcaklık aralığındaki ısıl işlemlere dayanıklı olmalı, elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olmalı ve kaplanacak malzeme ile etkileşmemelidir. Tüm altlık malzemelerinde aranan ortak özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [52]:

1. Yüzey kusuru çok az olmalı.
2. Isıl genleşme katsayısı, film ile uyum içinde olmalı
3. Kimyasal, ısıl ve mekanik açıdan dayanıklı olmalı

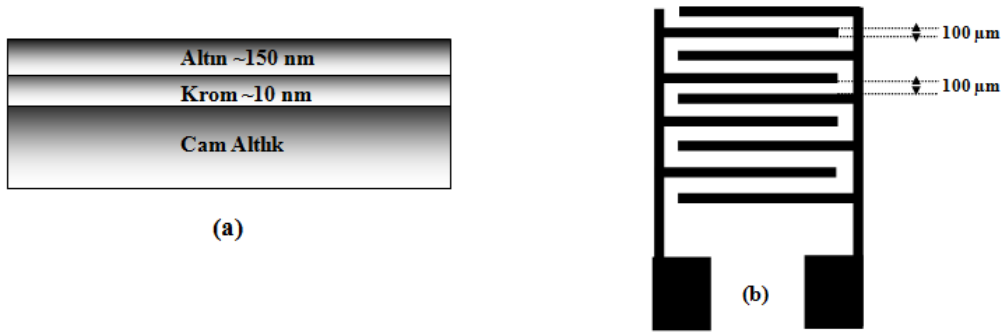
Aynı zamanda ince film kaplamasında kullanılan altlıkların temiz olması, filmin yapısını, elektrik ve optiksel özelliklerini oldukça fazla etkilemekte ve bu malzemedeki kirlilik deneysel çalışmada istenilen sonuçlara ulaşılmasını engellemektedir. Bu nedenle kaliteli ince film elde edebilmek için altlık temizliği son derece önemlidir. Bu çalışmada, altlık malzemelerinin temizliğine ait işlem basamakları sırasıyla,

- ultrasonik temizleyicide aseton ile 15 dk banyo
- ultrasonik temizleyicide isopropil alkol ile 15 dk banyo
- ultrasonik temizleyicide DI-su ile 15 dk banyo
- basınçlı azot gazı ile kurutma olarak uygulanmıştır.

A.c. ve d.c. elektriksel ölçümleri yapılacak ince filmler ise, yapım aşamaları aşağıda anlatılan inter dijital transduser (IDT) üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan IDT'lar film kaplanmadan önce sırasıyla aseton ve deiyonize su ile yıkanarak temizlenmiştir ve azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

III.2 İnter Dijital Transduser (IDT) Yapımı

IDT, iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur. Bu çalışmada kullanılan IDT'ın yapısı Şekil III.1 de verilmiştir.



Şekil III.1 a) IDT'ın kesiti b) fotolitografi yöntemiyle hazırlanan IDT'ın yapısı

IDT'ın geometrik yapısına bağlı olarak ince filmlerin iletkenliği,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I.A}{(V/d)} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n_p - 1)l_e.h_e} \quad (\text{III.1})$$

denklemlerle hesaplanır. Denklem III.1'de d elektrotlar arası mesafe, l_e elektrotların örtüşme uzunluğu, n parmak çifti sayısı, J akım yoğunluğu, E elektrik alan, I ölçülen akım, A elektrotlar arasının kesit alanı, h_e elektrot kalınlığı ve V örneğe uygulanan gerilim değeridir. Interdijital transduser'ın (IDT) yapımı, yüksek vakum ortamında ($<10^{-6}$ mbar) ince metal film kaplama ve fotolitografi tekniğine dayanır. IDT yapımı için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

- **Metal Kaplama İşlemi**

IDT yapılacak cam altlık malzemesi üzerine metal kaplama işlemi, EDWARDS model Auto 500 kaplama sistemi kullanılarak, ısı buharlaştırma yöntemiyle yapılmıştır. Camlar, bir yüzeyi kaplanacak şekilde vakum hücresindeki örnek tutucuya temizlenmiş olarak yerleştirilmiştir. Bu hücredeki iki ayrı tungsten potaya sırasıyla % 99.9 saflıklarda 0.05g krom ve 0.8g altın metalleri yerleştirilerek hücre vakuma alınmış, vakum seviyesi 10^{-6} mbar' a ulaştıktan sonra metal kaplama işlemine geçilmiştir. Camların yüzeyine, altının yüzeye sıkı tutunmasını kolaylaştırdığı için önce 10 nm kalınlığında krom kaplanmış, ardından yaklaşık 150 nm kalınlığında altın kaplanmıştır.

- **Fotorezist Kaplama**

Bu işlem UV ışığa duyarlı pozitif fotorezist kullanılarak sarı ışıklı ve temiz bir odada yapılmıştır. Fotorezist kaplama işlemi Speciality Coatings model P6700 döndürme ile kaplama cihazı kullanılarak yapılmıştır. Döndürme ile kaplama cihazına, metal kaplı kısmı üste gelecek şekilde yerleştirilen ve vakumla cihaza sıkıca tutturulan lamın üst yüzeyine bir pipet vasıtasıyla fotorezist damlatılmış ve cihaz belli bir devirde çalıştırılmıştır. Böylece fotorezist malzeme metal kaplı lamın yüzeyine ince ve düzgün şekilde kaplanmıştır. Kaplanan fotorezistin kurutulması için, krom ve altın kaplı camlar 80 °C ye ayarlanmış bir fırında 20-30 dakika bekletilmiştir.

- **Pozlama ve Banyo**

Pozlama, IDT yapısındaki maskenin fotorezist kaplı cam yüzeyine dikkatli bir şekilde yerleştirilmesi ve 3-5 dakika süreyle ultraviyole ışık kaynağına maruz bırakılması işlemidir. IDT yapısındaki maskenin saydam bölgelerinden geçen ultraviyole ışığın etkisiyle bozulan fotorezistin çözünerek IDT'den ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla fotorezist kaplı metal film, %6'luk NaOH çözeltisi içerisinde, bir süre banyo işlemine tabi tutulmuştur. Banyo işleminde sürenin kısa olması fotorezistin yüzeyden atılmasını zorlaştırırken, uzun olması ise IDT'in elektrotları üzerindeki sağlam fotorezistin de bozulmasına neden olur. Bu nedenle süreyi doğru ayarlamak çok önemlidir. Banyo işlemi biten krom ve altın kaplı camlar, metal aşındırma işlemine hazır hale getirilmesi amacıyla DI su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

- **Metal Aşındırma**

Bu aşamaya kadar oluşturulan filmin yapısı, cam üzerine sırasıyla krom ve altın, onun da üzerinde fotorezist kaplama ve pozlama şeklindedir. Yapılması gereken yeni işlem ise fotoreziste zarar vermeden, altın ve krom ince filmlerin aşındırılmasıdır. Metal aşındırma işleminde ilk önce Şekil III.1 de gösterilen IDT yapısının, elektrotların bulunduğu bölgeler dışında kalan altın ve krom kaplı bölgeleri özel altın ve krom aşındırıcı çözeltiler kullanılarak aşındırılmıştır. Son olarak, IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotorezist malzeme aseton yardımıyla temizlenerek DI su ile yıkanmış ve ardından basınçlı azot gazına maruz bırakılarak kurutulmuştur.

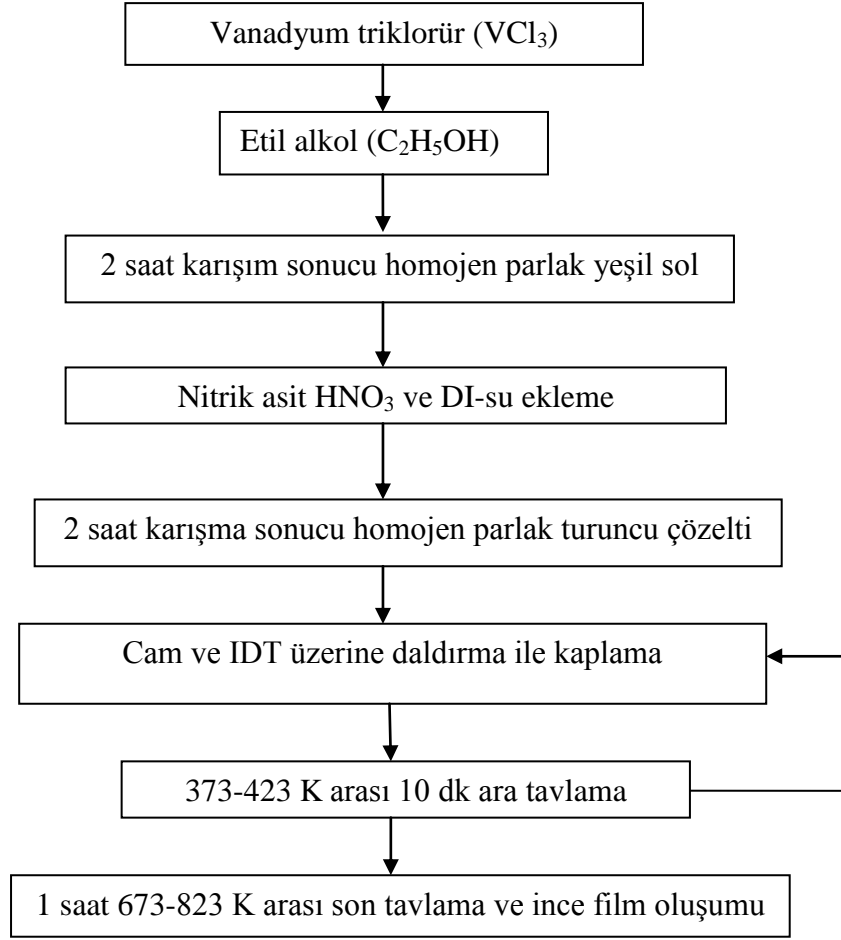
- **Optik ve Elektriksel Test**

Yukarıdaki aşamalar sonucunda elde edilen IDT'ların elektrot yapısında kusur olup olmadığına optik mikroskop altında bakılmış ve vakum ortamında ($\leq 10^{-3}$ mbar) iletkenlik değerleri analiz edildikten sonra ince film kaplamalarında kullanılmışlardır.

III.3 Başlangıç Çözeltisinin Hazırlanması ve V_2O_5 İnce Filmlerin Yapımı

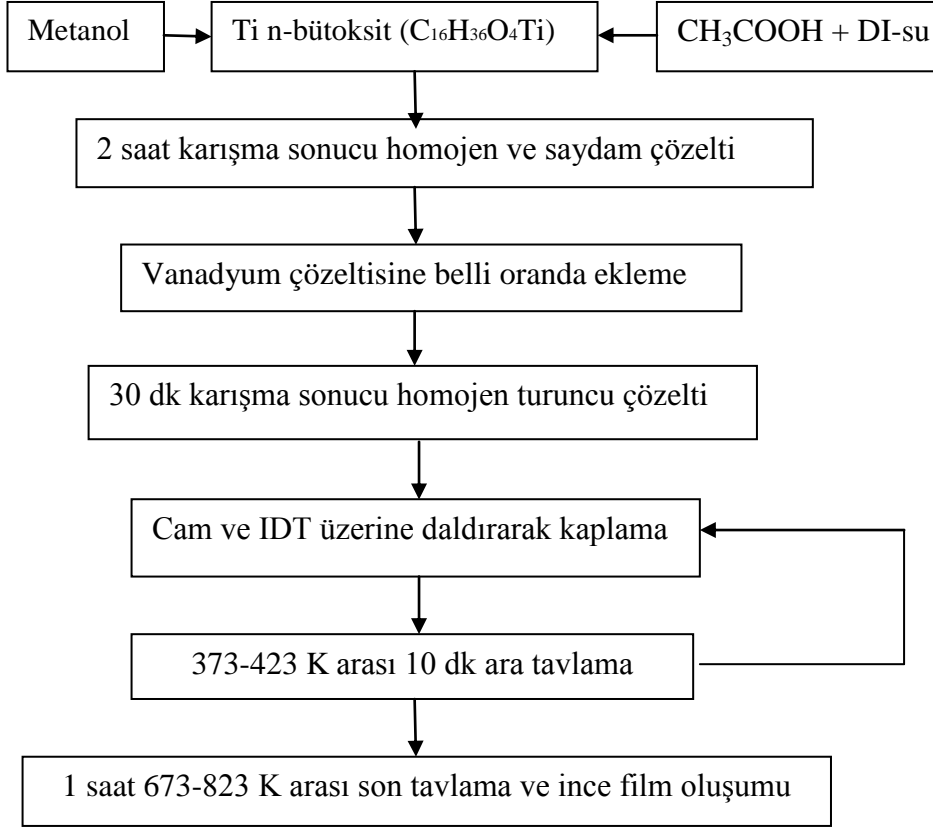
Vanadyum oksit filmlerin yapımı için gerekli başlangıç çözeltisi sol-gel yöntemiyle hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak vanadyum triklorür (VCl_3), çözücü olarak da etanol (C_2H_5OH), nitrik asit (HNO_3), glasiyel asetik asit (CH_3COOH) ve de-iyonize su (DI-su) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler, cam ve IDT üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Daldırma yöntemiyle hazırlanan filmlerde daldırma hızı 1-3 mm/s olarak uygulanmıştır. Bu kaplama işleminden sonra filmler 10 dk süreyle 373-423 K arası sıcaklıklarda ara tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Film kaplama ve ara tavlama işlemleri, ardışık olarak 10 kez yapılmıştır. Son tavlama işlemi, başlangıçta amorf yapıda olan ince filmlerin kristalleşmesini sağlamaktadır. Bu amaçla, kaplama ve ara tavlama işlemleri tamamlanan filmler 673-823 K sıcaklık aralığında 1 saat son tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır.

Başlangıç malzemesi olarak VCl_3 kullanılan çözeltinin hazırlanma diyagramı Şekil III.2 de gösterilmiştir.



Şekil III.2 Katkısız çözeltinin hazırlanması ve ince film yapımı

Titanyum katkılı V_2O_5 ince film üretimi için ise başlangıç malzemesi olarak titanyum n-bütoksit ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) kullanılmış ve metanol (CH_3OH) içinde çözülmüştür. Daha sonra bu çözeltiliye glasiyel asetik asit (GAA) ve DI-su eklenerek titanyum çözeltisi hazırlanmıştır. Titanyum çözeltisi, titanyum atomlarının vanadyum atomlarına kütlece oranları sırasıyla %2, %5, %10, %15 ve %20 olacak şekilde vanadyum çözeltisine eklenerek oluşturulan katkılı çözeltiler, oda sıcaklığında 30 dk karıştırılarak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Şekil III.3 te, titanyum çözeltisinin vanadyum oksit çözeltisi ile belli oranlarda karıştırılarak film yapımının basamakları verilmiştir.



Şekil III.3 Ti Katkılı çözeltinin hazırlanması ve ince film yapımı

Katkılı filmler de, daldırma yöntemiyle ve katkısız filmlerin yapımındaki işlem basamakları, tavlama sıcaklıkları ve süreleri aynı şekilde uygulanmak suretiyle yapılmıştır.

III.4 Yapısal Karakterizasyon

X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak yapılan yapısal analizlerden elde edilen sonuçlara göre yapılan filmlerin kristal yapıda olduğu görülmüştür. Ölçümler Shimadzu marka XRD cihazı kullanarak $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında monokromatik Cu/K-alpha1 ($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda katkısız filmlerin kristal yapısının, V_2O_5 'e ait 00-045-1074 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) numaralı XRD verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

III.5 Elektriksel Karakterizasyon

Bu çalışmada, yapılan V_2O_5 ince filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için elektriksel ölçümlere de yer verilmiştir. Örneklerin gösterdiği

elektriksel davranışlar, bu malzemenin teknolojik olarak hangi alanlarda kullanılabileceğini belirlemektedir. IDT üzerine kaplanmış katkısız ve titanyum katkılı V_2O_5 ince filmler, d.c ve a.c elektriksel özelliklerini belirlemek üzere alüminyum bir altlık üzerine sabitlenmiştir. Daha sonra bu filmler, el yapımı alüminyum hücreye yerleştirilmiştir. Elektriksel kontaklar sıvı gümüş kullanılarak teflon mantolu kablolar yardımıyla yapılmıştır. Tüm d.c. elektriksel ölçümler -1 ve +1 volt gerilim aralığında, a.c elektriksel ölçümler ise 40 Hz-100 kHz frekans aralığında yapılmıştır. D.c. ölçümlerde örneklere uygulanan gerilime bağlı olarak örneklerden geçen akım değerleri kayıt edilmiş ve bu şekilde I-V davranışları belirlenmiştir. Tüm elektriksel ölçümler 295–523 K sıcaklık aralığında vakumda ($\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar) ve karanlık ortamda yapılmıştır. Örneklere ait dc iletkenlik, alternatif akım (a.c.) iletkenlik, kapasite, empedansın gerçek ve sanal kısımları ölçülmüş ve ilgili grafikler çizilmiş, d.c. ölçümlerden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

III.5.1 d.c Elektriksel Karakterizasyon

Filmlerin d.c elektriksel özellikleri, Keithley model 617 programlanabilir elektrometre cihazı ile 295–523 K sıcaklık aralığında 13 farklı sıcaklıkta belirlenmiştir. Hazırlanan katkısız ve farklı oranlarda Ti katkılı her bir filmin akım-gerilim (I-V) ölçümleri $\pm 1V$ aralığında 50 mV'luk artışlarla yapılmıştır. Elde edilen (I-V) grafiklerinin eğimlerinden, denklem (III.1) kullanılarak filmlerin her bir ölçüm sıcaklığındaki dc iletkenlikleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen d.c iletkenlik değerlerinden ($\ln \sigma_{d.c.}/T$) grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerin eğiminden, incelenen filmlerin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

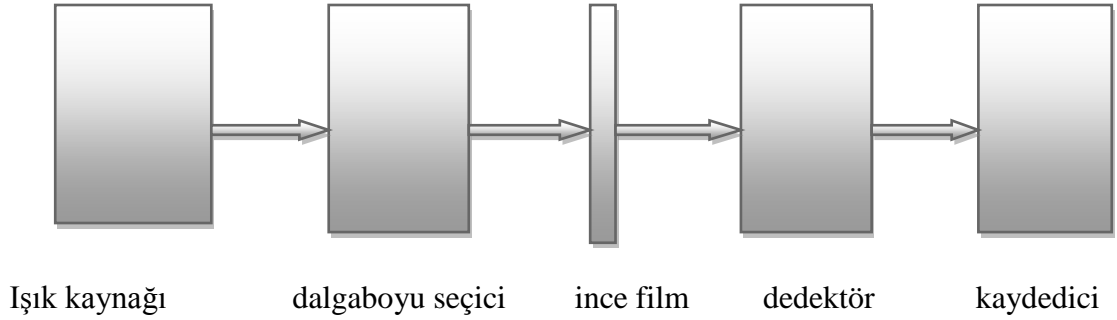
III.5.2 a.c. Elektriksel Karakterizasyon

Filmlerin alternatif akım (a.c) iletkenlik ölçümleri, frekansın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak 40 Hz-100 kHz frekans aralığında ve 295–523 K sıcaklık aralığında, Keithley model 3330 LCZ-metre cihazı ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde frekansa bağlı olarak empedansın gerçek ve sanal bileşenleri, iletkenlik değerleri ölçülmüş, sanal empedans-reel empedans ($-X-R_s$), iletkenlik-frekans ($\sigma_{a.c.}-\omega$), empedans-frekans ($Z-\omega$) grafikleri çizilerek filmlerin frekansa bağlı a.c elektriksel davranışı incelenmiştir. Ölçümlerden elde edilen sonuçlar ışığında her bir örnek için frekansa bağlı iletkenliğin kaynağının, Bölüm II.2'de açıklanan iletkenlik modellerinden hangisine uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen ($\log \sigma_{a.c.}-\log \omega$)

grafiklerinin doğrusal kısımlarının eğimlerinden Denklem (II.10)'da verilen s parametresi hesaplanmıştır.

III.6 Optik Karakterizasyon

Filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi, dalga boyuna bağlı olarak optik geçirgenliğinin ve soğurma katsayısı değerlerinin ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Bu ölçümler, atmosfer ortamında SHIMADZU model UV 1800 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Bir spektrofotometrede, ışık kaynağı, bir monokromatör ve dedektör bulunur. Işık kaynağı olarak tungsten flamanlı lambalar, xenon ark lambaları, döteryum ve hidrojen lambaları kullanılır. UV-VIS spektrometresinin temel yapısı Şekil III.4 te gösterilmiştir.



Şekil III.4 UV-VIS spektrometresinin yapısı

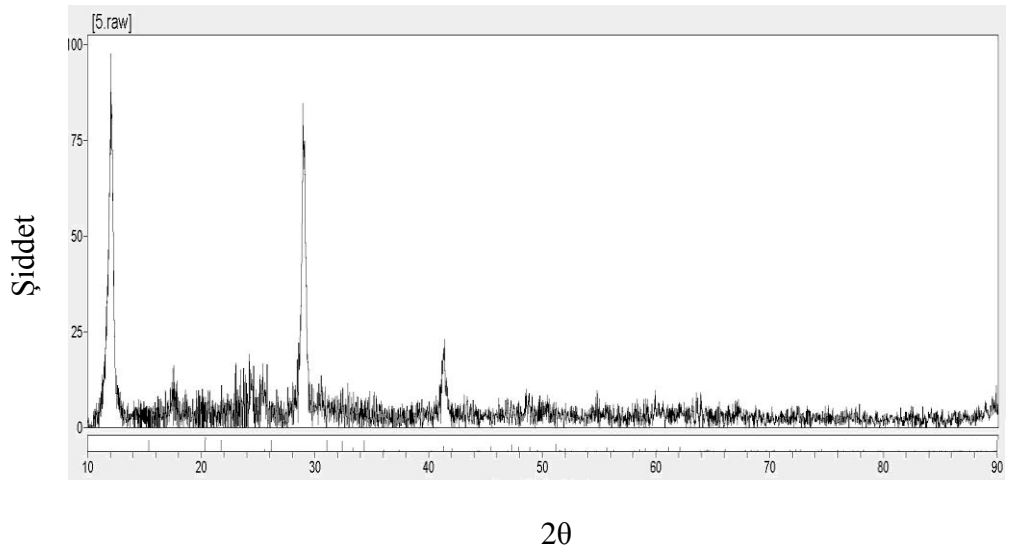
Soğurma değerlerinin ölçülmesinde ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek dalga boylu (monokromatik) ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilen bu düzeneğe monokromatör denir. Elde edilen tek dalga boylu ışık numune üzerine düşürülür. Eğer bu fotonun enerjisi enerji bant aralığından yüksek ise ışık soğurulur, enerji bant aralığından küçük ise fotonlar soğurulmadan doğrudan geçer. Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe dedektör yerleştirilmiştir. Optik sinyal dedektörde elektrik sinyaline dönüşür ve bu değer ölçülerek kaydedilir.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

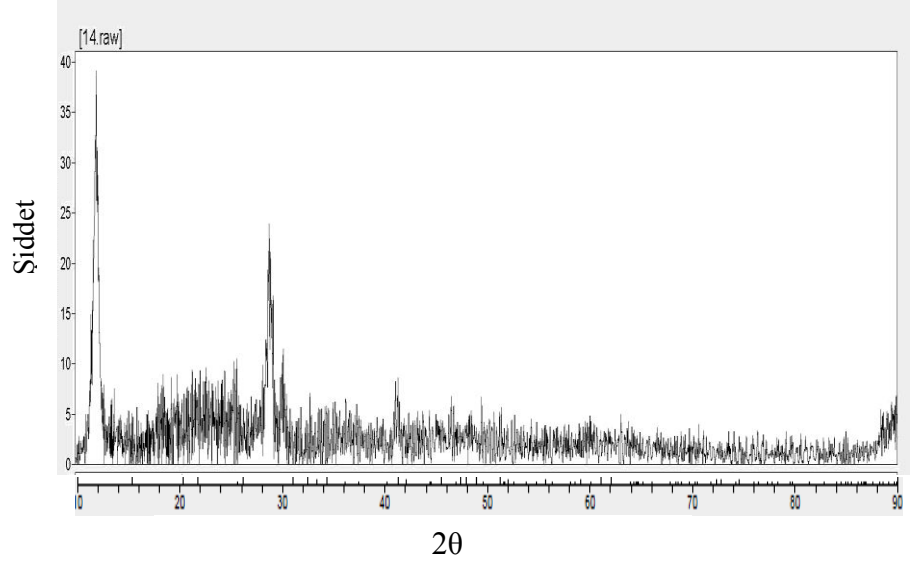
IV.1 Katkısız ve Titanyum Katkılı V_2O_5 Filmlerin Yapısal Analizi

Hazırlanan katkısız ve titanyum katkılı V_2O_5 ince filmlerin yapısal özellikleri Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında monokromik 1.54059 \AA dalgaboylu $Cu-K\alpha$ radyasyonu ile incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda, katkısız filmde 12.01° 'de, 28.90° 'de (241) ve 41.26° 'de Shcherbinaite fazında pikler görülmüştür. Bu analizler sonucunda katkısız filmlerin kristal yapısının, V_2O_5 'e ait 00-045-1074 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) numaralı XRD verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. XRD verileri kullanılarak, Scherrer formülü yardımıyla parçacık büyüklüklerinin 32-36 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Katkısız filmin XRD spektrumları Şekil IV.1'de, kütlece %2, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında titanyum katkılı filmlerin XRD spektrumları ise sırasıyla Şekil IV.2, 3, 4, 5 ve 6'da verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen verilere göre, katkılama oranına bağlı olarak piklerde zayıflama/kaybolma görülmüştür.



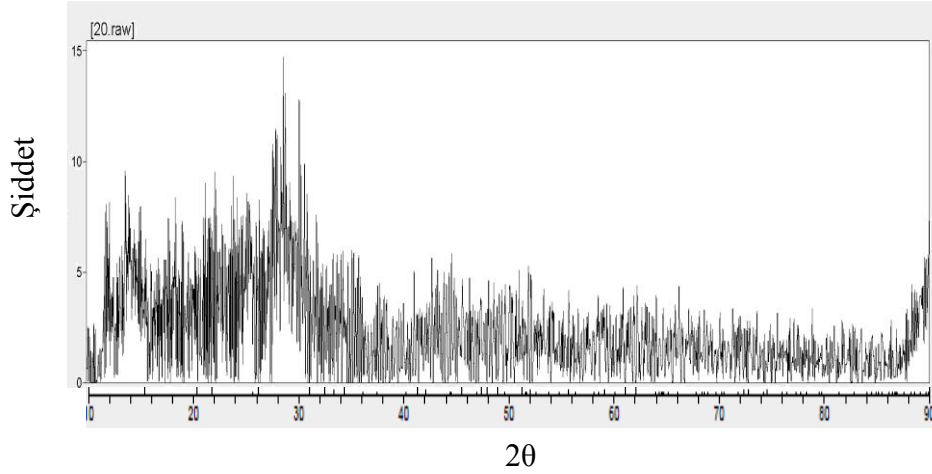
Şekil IV.1 Katkısız V_2O_5 ince filmin XRD spektrumu

%2 Ti katkılı filmde 12.010°'de, 28.859°'de (241) ve 41.321°'de (002) pikler belirmiştir. Katkısız filme göre piklerin şiddetinde azalma görülmüştür. XRD verileri yardımıyla Scherrer formülü kullanılarak parçacık büyüklüklerinin 29-34 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.



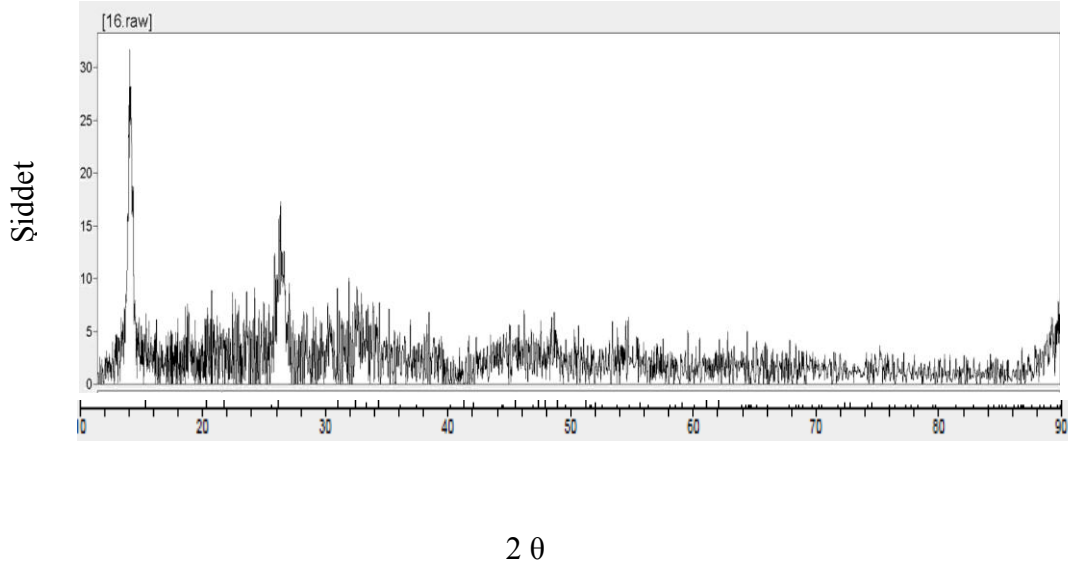
Şekil IV.2 %2 Titanyum katkılı V₂O₅ filmin XRD spektrumu

%5 Ti katkılı filmde 14.051°'de (002) ve 28.080°'de (240) açılarında pikler gözlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak parçacık büyüklüğünün 41 nm civarında olduğu belirlenmiştir.



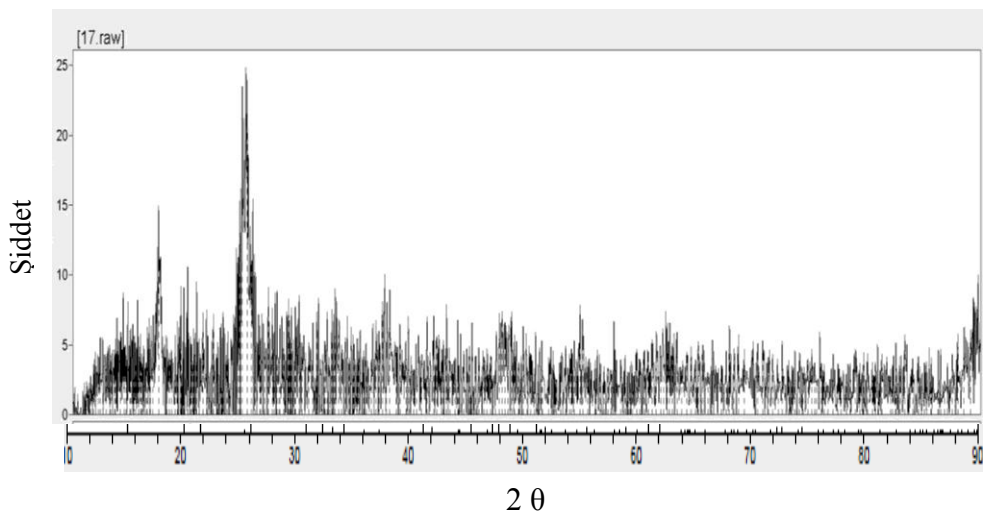
Şekil IV.3 %5 Titanyum katkılı V₂O₅ filmin XRD spektrumu

%10 Ti katkılı filmde 12.670° 'de (200) ve 25.210° 'de (400) pikler gözlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak parçacık büyüklüklerinin 23-36 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.



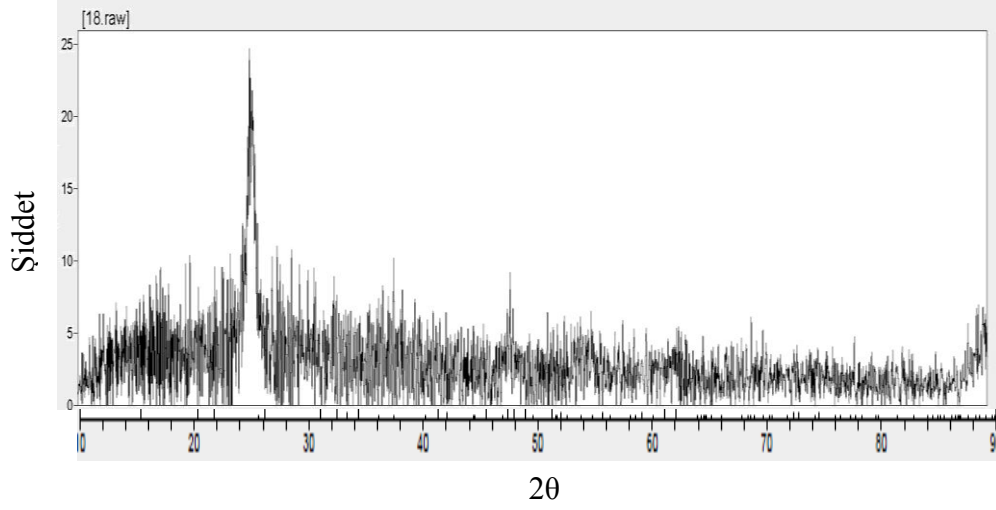
Şekil IV.4 %10 Titanyum katkılı V₂O₅ filmin XRD spektrumu

%15 Ti katkılı filmde 20.110° 'de (010) ve 24.910° 'de (400) pikler gözlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak parçacık büyüklüklerinin 16-59 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.



Şekil IV.5 %15 Titanyum katkılı V₂O₅ filmin XRD spektrumu

%20 Ti katkılı filmde 25.070°'de (400) ve 48.040°'de Shcherbianite fazında pikler gözlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak parçacık büyüklüklerinin 25-64 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

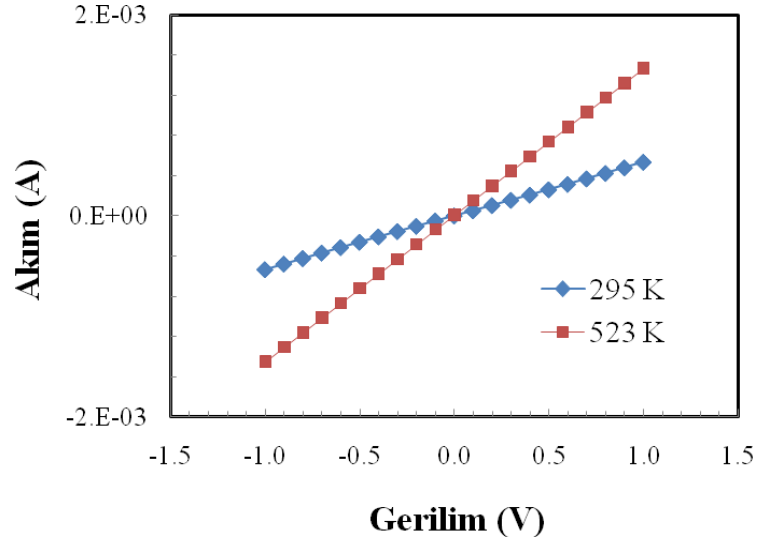


Şekil IV.6 %20 Titanyum katkılı V₂O₅ filmin XRD spektrumu

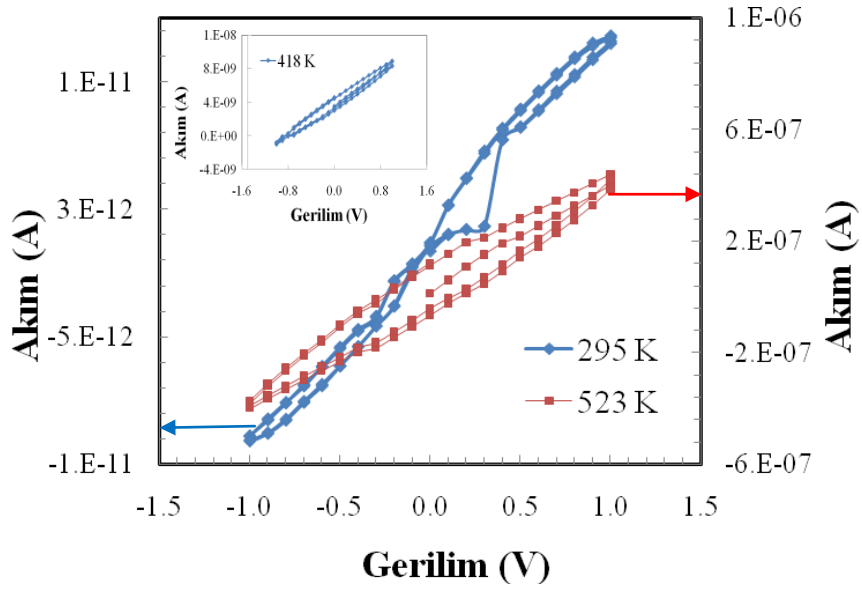
IV.2 Katkısız ve Titanyum Katkılı V₂O₅ İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

IV.2.1 D.c. İletkenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Daldırma yoluyla hazırlanan katkısız ve titanyum katkılı V₂O₅ ince filmlerin d.c iletkenlik ölçümleri, 295K-523K arasındaki sıcaklıklarda yapılmıştır. Örnekler, ölçüm sıcaklığına kadar ısıtılarak örneğin üzerinden geçen akımın dengeye gelmesi beklenmiş ve daha sonra ilgili ölçüm yapılmıştır. Hazırlanan ince filmlerin d.c elektriksel karakterizasyonu, -1V ile +1V arasında akım-gerilim (*I-V*) değerleri ölçülerek yapılmıştır. %20 Ti katkılı örnek hariç, katkısız ve tüm Ti katkılı V₂O₅ ince filmlerin *I-V* karakteristiklerinde, yüksek ve düşük sıcaklıklarda histerisiz etkisi gözlenmemiştir. Bir örnek olarak katkısız V₂O₅ ince filminin 295 K ve 523 K sıcaklığındaki *I-V* grafiği Şekil IV.7'de gösterilmiştir. %20 titanyum katkılı filmin 295-418 K ve 523 K sıcaklıklarındaki *I-V* grafikleri Şekil IV.8'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça histerisite artış görülmüştür. Aynı zamanda tüm katkısız ve Ti katkılı V₂O₅ filmlerin *I-V* karakteristiği ohmik davranış göstermiştir.



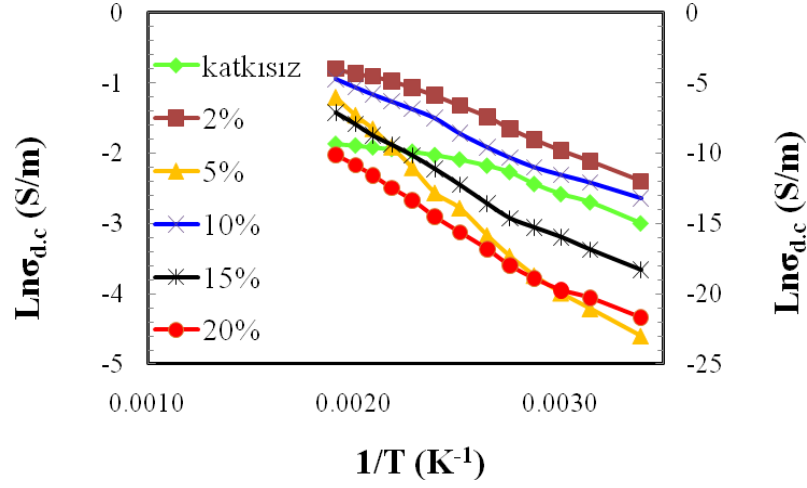
Şekil IV.7 Katkısız V_2O_5 filmin 295 K ve 523 K sıcaklıklarındaki (I-V) grafiği



Şekil IV.8 % 20 Ti katkılı V_2O_5 filmin farklı sıcaklıklardaki (I-V) grafiği
(sol eksen 295 K, sağ eksen 523 K içindir)

Daldırma metoduyla hazırlanan katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil IV.9’da verilmiştir. Katkısız ve beş farklı oranda katkılanmış V_2O_5 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. İletkenliğin sıcaklığın tersine üstel olarak bağlı oluşu, Arrhenius tipi davranış olarak bilinmekte olup, bu şekildeki davranış filmlerin

yarıiletken özelliğe olduğunu göstermektedir. Genelde oda sıcaklığındaki iletkenlik değerlerinin, katkılama arttıkça azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil IV.9 Daldırma metoduyla hazırlanan katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi (sol eksen katkısız,%2, %5 için, sağ eksen %10, %15 ve %20 için)

Şekil IV.9'dan da görülebileceği üzere, her bir katkı oranındaki $\ln \sigma_{dc}-1/T$ grafiği farklı aktivasyon enerjilerine sahip iki farklı doğrusal bölgeden oluşmaktadır ve düşük sıcaklık bölgesinden yüksek sıcaklık bölgesine geçiş, katkılı iletkenlikten (extrinsic conductivity), katkısız iletkenliğe (intrinsic conductivity) geçiş olarak yorumlanmaktadır. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri olarak adlandırılabilir bölgeler katkısız ve % 2, 5, 10, 15, 20 katkılı filmler için sırasıyla, $295 \leq T \leq 378$ K ve $398 < T \leq 523$ K, $295 \leq T \leq 378$ K ve $398 < T \leq 523$ K, $295 \leq T \leq 438$ K ve $458 \leq T \leq 523$ K, $295 \leq T \leq 378$ K ve $348 \leq T \leq 523$ K, $295 \leq T \leq 363$ K ve $363 < T \leq 523$ K, $295 \leq T \leq 363$ K ve $363 \leq T \leq 523$ K olarak belirlenmiştir. Filmlerin aktivasyon enerjileri, Şekil IV.9'daki grafiklerin eğimlerinden ve denklem (II.9) yardımıyla hesaplanmıştır. Katkısız ve Ti katkılı filmlerin aktivasyon enerjileri, düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık bölgesindeki değerleri E_{A1} , yüksek sıcaklık bölgesindeki değerleri E_{A2} temsil etmektedir ve bu değerler Tablo IV.1'de verilmiştir.

Tablo IV.1 Katkısız ve titanyum katkılı V_2O_5 filmlerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine ait aktivasyon enerjileri

	Katkısız	%2 Ti	%5 Ti	%10 Ti	%15 Ti	%20 Ti
E_{A1} (eV)	0.0813	0.0962	0.184	0.360	0.492	0.511
E_{A2} (eV)	0.0315	0.0707	0.191	0.535	0.746	0.813

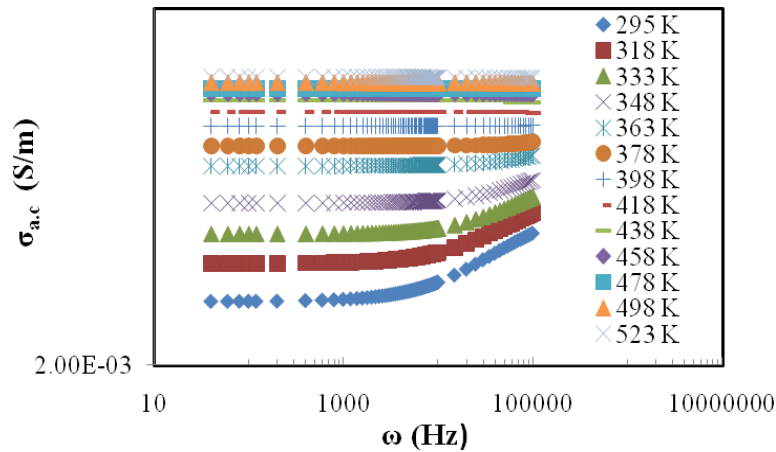
Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 filmlerin, 295 K ve 523 K sıcaklıkları için belirlenen d.c iletkenlik değerleri ise Tablo IV.2’de verilmiştir.

Tablo IV.2 Katkısız ve titanyum katkılı V_2O_5 filmlerin, 295 K ve 523 K sıcaklıkları için belirlenen d.c iletkenlik değerleri

Titanyum katkı oranı	σ_{dc} (S/m) (295 K)	σ_{dc} (S/m) (523 K)
Katkısız	5.75×10^{-4}	1.55×10^{-3}
%2	9.90×10^{-4}	4.32×10^{-3}
%5	1.12×10^{-4}	2.70×10^{-3}
%10	3.04×10^{-8}	5.92×10^{-5}
%15	4.20×10^{-10}	6.01×10^{-6}
%20	1.42×10^{-11}	4.03×10^{-7}

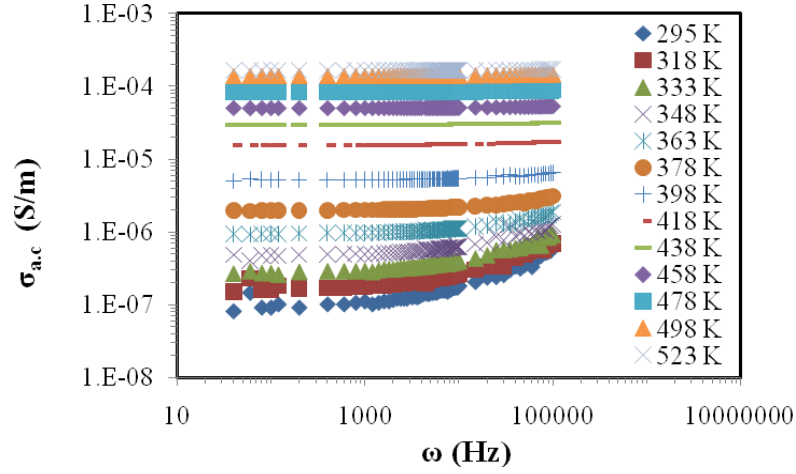
IV.2. 2 A.c İletkenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Katkısız ve kütlece % 2, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin a.c iletim mekanizmasının anlaşılması amacıyla, *sıcaklığa ve frekansa bağlı iletkenlik* ölçümleri yapılmıştır. 295-523 K sıcaklık aralığında ve 40 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinden katkısız V_2O_5 ince filmin a.c iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlılığı Şekil IV.10’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, filmin iletkenliği sıcaklıkla beraber artış göstermiştir. Filmlerin iletkenliği, her bir sıcaklık değerinde yaklaşık 10 kHz’e kadar sabit kalmıştır. 10kHz-100 kHz aralığında frekansa bağlı iletkenlik gözlenmiş ve sıcaklık arttıkça frekansa bağlılığın azaldığı tespit edilmiştir.



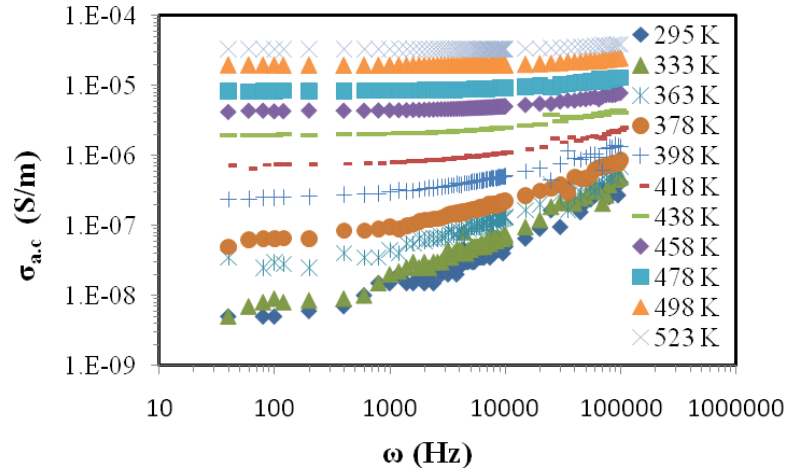
Şekil IV.10 Katkısız V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K)

% 10 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin a.c iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlılığı Şekil IV.11’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, filmin iletkenliği sıcaklıkla beraber artış göstermiştir. Filmin iletkenliği $40-10^3$ Hz, 10^3 Hz- 10^4 Hz ve 10^4-10^5 Hz frekans aralıklarında farklı eğimlere sahip olmakla beraber, her frekans değerinde artmıştır. Filmlerin iletkenliğinin frekansa bağlılığının sıcaklık arttıkça azaldığı tespit edilmiştir.



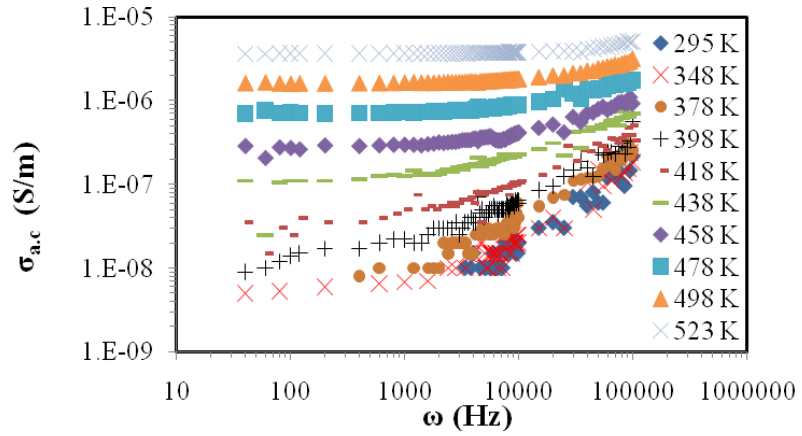
Şekil IV.11 %10 Ti katkılı V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K)

% 15 katkılı V_2O_5 ince filmin a.c iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlılığı Şekil IV.12’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi filmin iletkenliği sıcaklıkla beraber artış göstermiştir. Filmin sıcaklığa bağlı iletkenliği, iki farklı sıcaklık bölgesinde incelenebilir. İletkenlik, düşük sıcaklık bölgesinde ($T < 398$ K) sıcaklığa daha fazla bağlı iken, yüksek sıcaklık bölgesinde ise ($T > 398$ K) iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı azalmıştır. Frekansa bağlı olarak incelendiğinde ise, filmin iletkenliği $40-10^3$ Hz, 10^3-10^5 Hz frekans aralıklarında farklı eğimlere sahip olmakla beraber her frekans değerinde artmıştır.



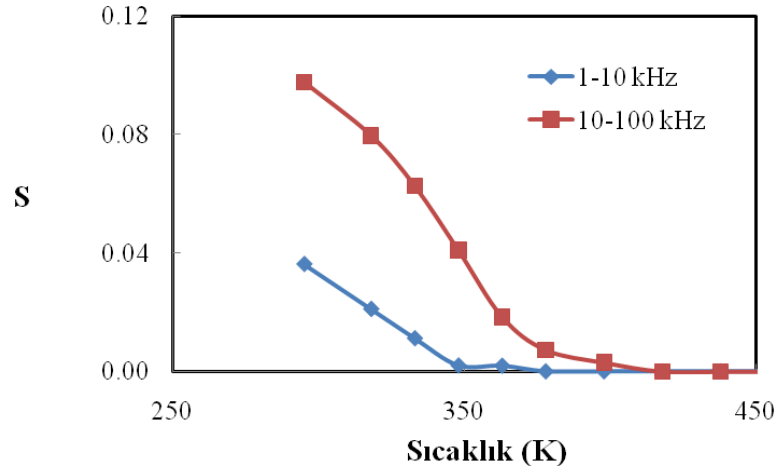
Şekil IV.12 %15 Ti katkılı V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K)

%20 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin a.c iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa bağlılığı Şekil IV.13’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, filmin iletkenliği sıcaklıkla beraber artış göstermiştir. Filmin sıcaklığa bağlı iletkenliği, iki farklı sıcaklık bölgesinde incelenebilir. İletkenlik, düşük sıcaklık bölgesinde ($T < 458$ K) sıcaklığa daha fazla bağlı iken, yüksek sıcaklık bölgesinde ($T > 458$ K) iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı azalmıştır. Frekansa bağlı olarak incelendiğinde ise, filmin iletkenliği $40 \cdot 10^3$ Hz, $10^3 \cdot 10^5$ Hz frekans aralıklarında farklı eğimlere sahip olmakla beraber her frekans değerinde artmıştır.

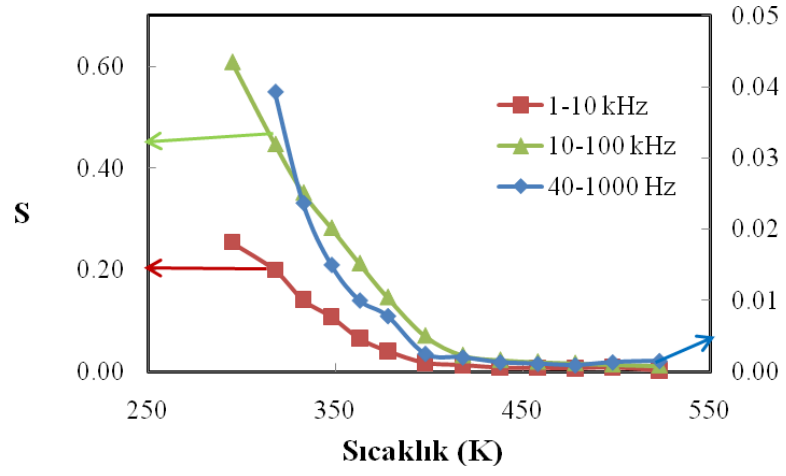


Şekil IV.13 %20 Ti katkılı V_2O_5 filmin a.c iletkenliğinin frekansla değişimi (295-523 K)

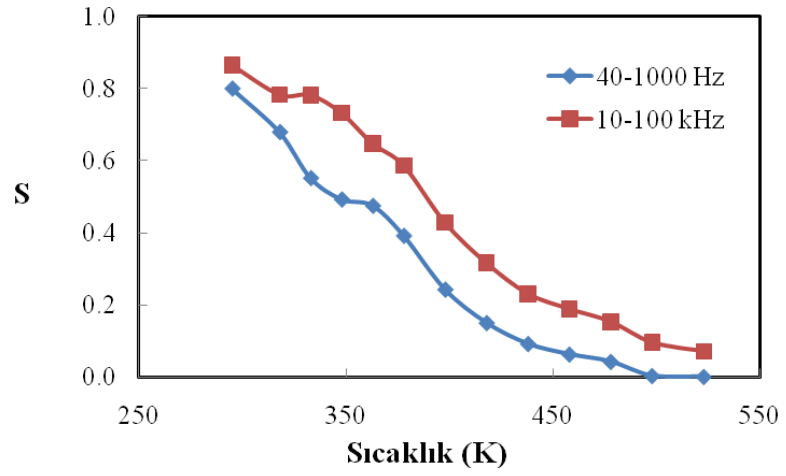
A.c iletkenlik değerlerinin frekansa bağlılığı Denklem II.10'da verilen fonksiyon ile uyum içindedir. İletkenlik mekanizmasını açığa kavuşturmak için filmlerin a.c iletkenliklerinin frekansa bağlı grafiklerinin doğrusal kısımlarının eğimlerinden belirlenen s değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak davranışı incelenmiştir. Bu incelemelerden elde edilen grafikler Şekil IV.14, 15, 16 ve 17'de verilmiştir. Tüm s-T grafiklerinde görüldüğü gibi, herbir frekans bölgesinde sıcaklık artarken s değerleri azalmaktadır. Bazı filmlerde $w < 1000$ Hz frekans bölgesinde cihazın ölüm sınırları dışında kalmasından dolayı iletkenlik değerleri llememiş, dolayısıyla bu bazı filmlerde bu sıcaklıklardaki s değerleri hesaplanamamıştır. Bir diğer önemli nokta ise, katkısız filmin 350 K'den sonra düşük frekans bölgesinde, %2 katkılı filmde tüm sıcaklık ve frekans bölgelerinde, %5 katkılı filmde 300 K'den sonra düşük frekans bölgesinde, 400 K'den sonra y frekans bölgelerinde, %10'luk katkılı filmde 398 K'den sonra tüm frekans bölgelerinde, %15 filmde ise 498 K'den sonra düşük frekans bölgesinde çok küçük s değerlerinin elde edilmiş olmasıdır. Bu sonuçların yorumlanması tartışma bölümü olan 5. bölümde yapılmıştır.



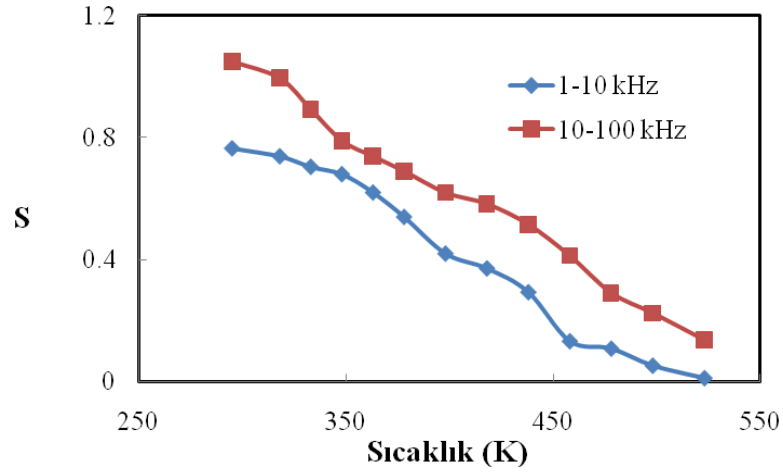
Şekil IV.14 Katkısız V_2O_5 filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil IV.15 %10 Ti katkılı V₂O₅ filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi (Sağ eksen 40-1000 Hz için)

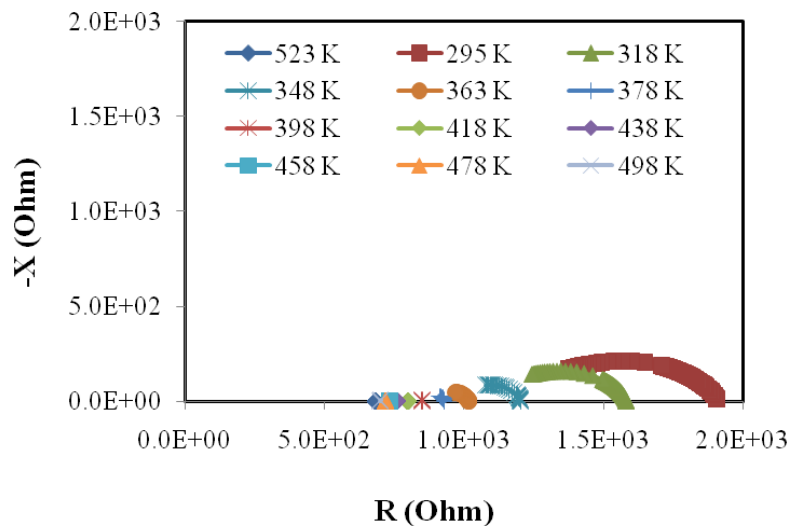


Şekil IV.16 %15 Ti katkılı V₂O₅ filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi



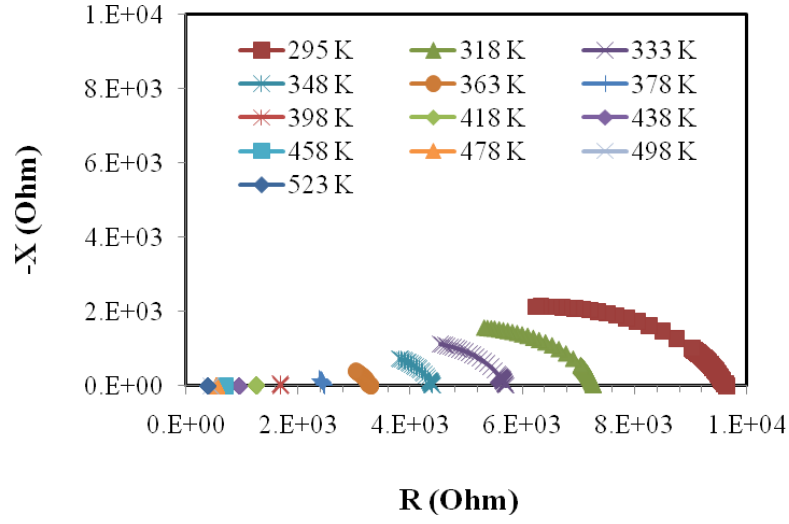
Şekil IV.17 %20 Ti katkılı V_2O_5 filmde frekans üssü olan s değerlerinin yüksek ve düşük frekans bölgelerinde sıcaklığa bağlı değişimi

Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 filmlerde farklı sıcaklıklarda (295-523 K) frekansa bağlı olarak empedans ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin empedans spektrumları (empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi (Cole-Cole grafiği)) Şekil IV.18, 19, 20 ve 21’de gösterilmiştir. Katkısız V_2O_5 filmin empedans spektrumu Şekil IV.18’de verilmiştir. Bu şekilden açıkça görüleceği gibi empedans spektrumu farklı yarıçaplı, baskılanmış, yarı çember eğilimindeki eğrilerden oluşmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıktaki eğriler incelendiğinde sıcaklığın etkisi net bir şekilde görülmektedir. Sıcaklık arttıkça eğrilerin yarıçapı da azalmaktadır. Bu sonuçların irdelenmesi tartışma bölümünde yapılmıştır.



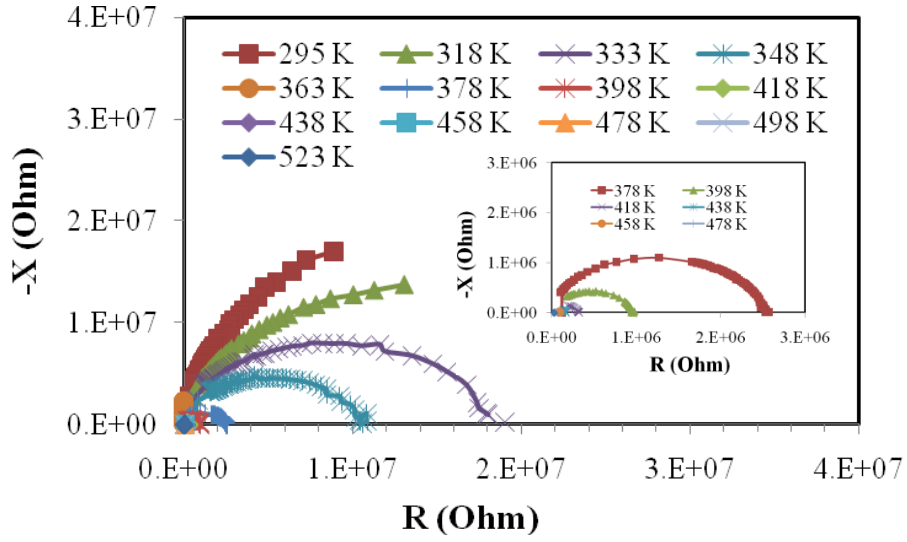
Şekil IV.18 Katkısız V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi

%5 Ti katkılı V_2O_5 filmin empedans spektrumu Şekil IV.19’da verilmiştir. Bu film de katkısız filmde olduğu gibi, empedans spektrumu farklı yarıçaplı, baskılanmış, yarı çember eğilimindeki eğrilerden oluşmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıktaki eğriler incelendiğinde sıcaklığın etkisi net bir şekilde görülmektedir. Sıcaklık arttıkça eğrilerin yarıçapı da azalmakta ve 363 K’den sonra doğrusal karakter göstermektedir. Bu şekildeki davranış empedansın daha çok kapasitif olduğunu göstermektedir. Bu tip spektrumun eşdeğer devresi, bir kondansatör ve dirençten oluşmuş paralel bir devreye seri bağlanmış bir direnç ile ifade edilir. Bu sonuçların irdelenmesi de tartışma bölümünde yapılmıştır.



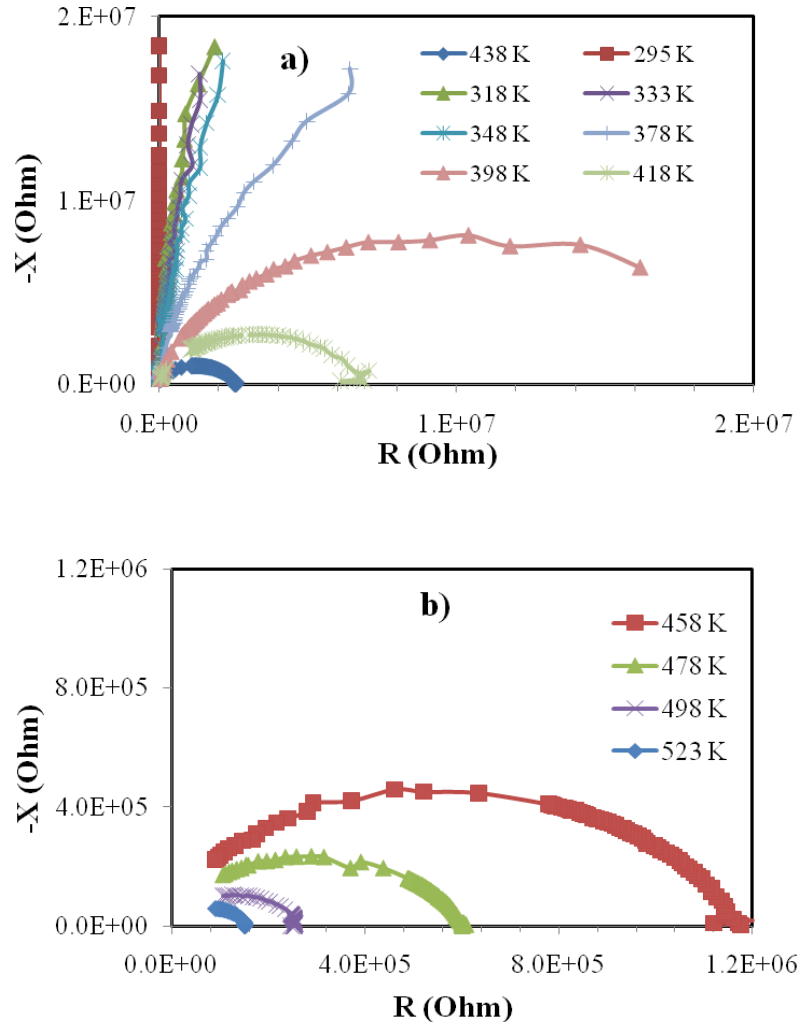
Şekil IV.19 %5 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi

%10 Ti katkılı V_2O_5 filmin empedans spektrumu Şekil IV.20’de verilmiştir. Bu film de katkısız filmde olduğu gibi, empedans spektrumu farklı yarıçaplı, baskılanmış, yarı çember eğilimindeki eğrilerden oluşmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıktaki eğriler incelendiğinde sıcaklığın etkisi net bir şekilde görülmektedir. 318 K’e kadar yarı çember eğilimli, 333 K’den sonra ise yarı çember biçiminde eğrilerden oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça eğrilerin yarıçapının da azalmakta olduğu belirlenmiştir.



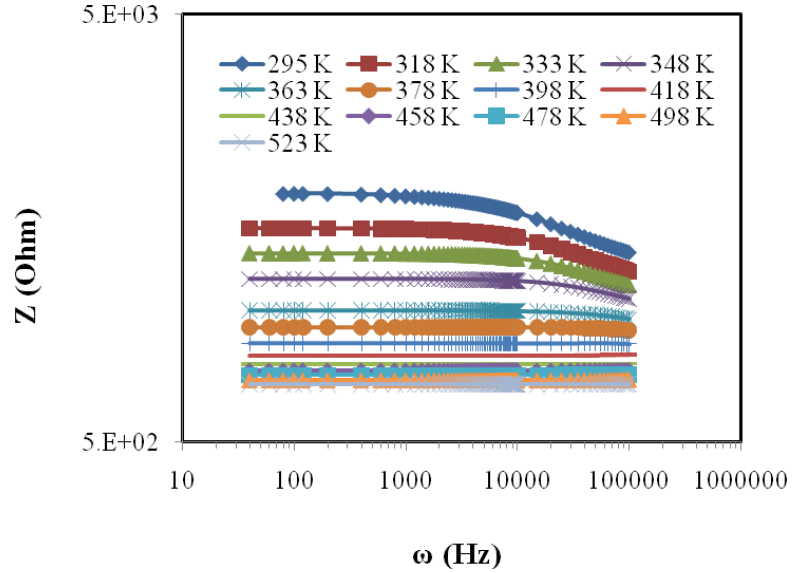
Şekil IV.20 %10 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi

%15 Ti katkılı V_2O_5 filmin empedans spektrumu Şekil IV.21’de verilmiştir. Bu filmde düşük sıcaklıklarda grafik doğrusal özelliktedir. Bu şekildeki davranış empedansın daha çok kapasitif olduğunu göstermektedir. Bu tip spektrumun eşdeğer devresi, bir kondansatör ve dirençten oluşmuş paralel bir devreye seri bağlanmış bir direnç ile ifade edilir. Özellikle yüksek sıcaklıktaki eğriler incelendiğinde sıcaklığın etkisi net bir şekilde görülmektedir. 398 K’e kadar yarım çember eğilimli, 398 K den sonra ise yarım çember biçiminde eğrilerden oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça eğrilerin yarıçapının da azalmakta olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışının empedans spektrumu üzerindeki etkilerinin daha iyi görülebilmesi amacıyla 458 – 523 K sıcaklık aralığındaki eğriler ayrı olarak Şekil IV.21’de gösterilmiştir. %20 Ti katkılı film ise, %15 Ti katkılı filme benzer davranış göstermiştir.

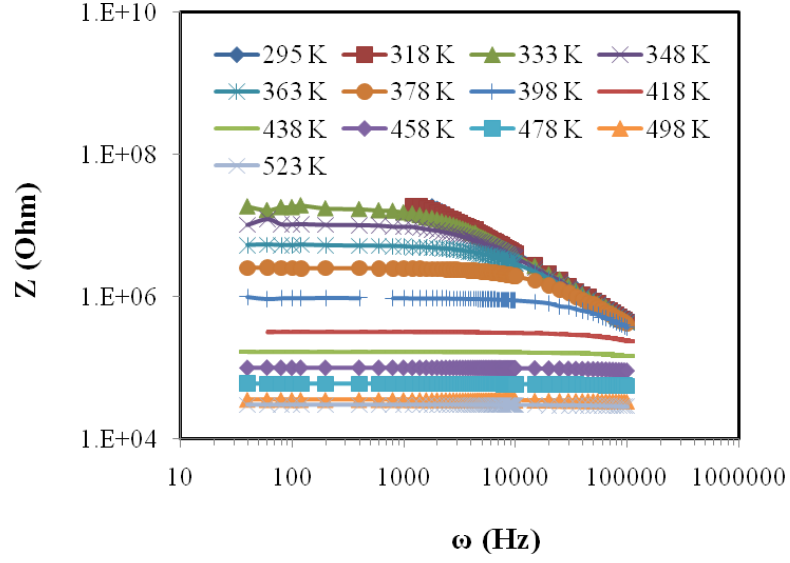


Şekil IV.21 %15 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin empedansının sanal kısmının, gerçek kısmına bağlı değişimi a) 295-438 K b) 458-523 K

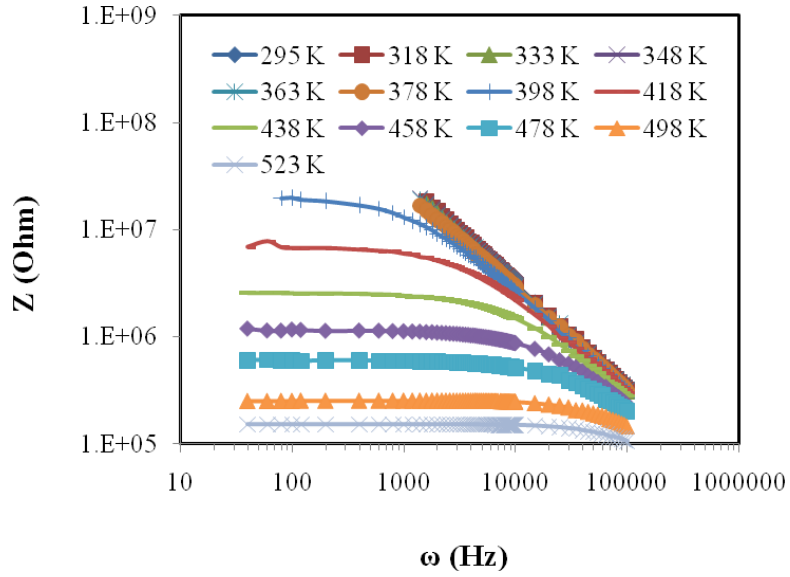
Katkısız ve sırasıyla kütlece %10, %15 ve %20 oranında Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin, farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi Şekil IV.22, 22, 23,24 ve 25'te gösterilmiştir. Katkılı filmlerde 295 K'deki $\text{Log } Z - \text{Log } \omega$ grafiğinin 10^4 - 10^5 Hz aralığındaki eğiminin yaklaşık -1 olarak bulunması, empedansın kapasitif olduğunu göstermektedir. Grafiklerin eğimlerinin aynı frekans aralığındaki eğiminin sıcaklık arttıkça azalması, ~ -0.5 değerinde ve daha aşağıda bir değer alması, eşdeğer devrede sabit faz elemanının (CPE) varlığını göstermektedir. Bu eğimler katkısız film için 295 K'de -0.053, 363 K'de -0.005; %10 katkılı filmde 295 K'de -0.942, 398 K'de -0.109; %15 katkılı filmde 295 K için -0.984, 478 K için -0.135; %20 katkılı filmde ise 295 K için -0.986, 523 K için -0.116 olarak belirlenmiştir.



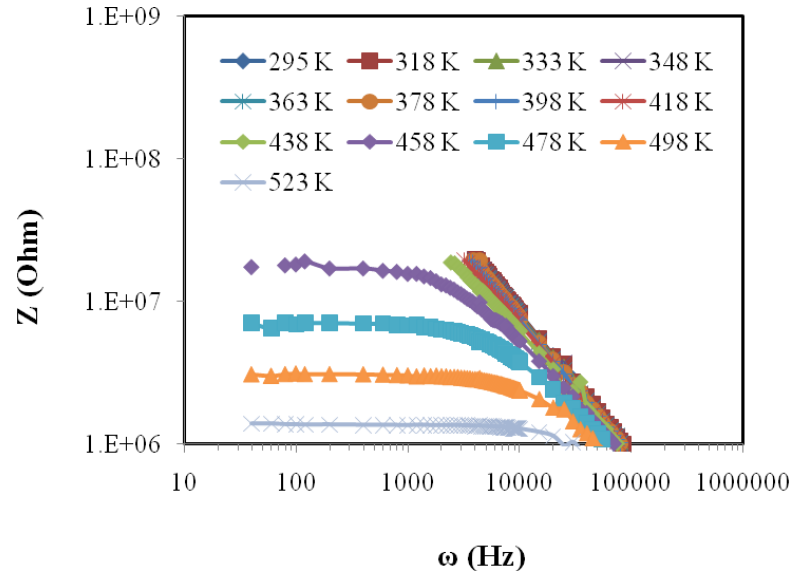
Şekil IV.22 Katkısız V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi



Şekil IV.23 % 10 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi



Şekil IV.24 %15 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi



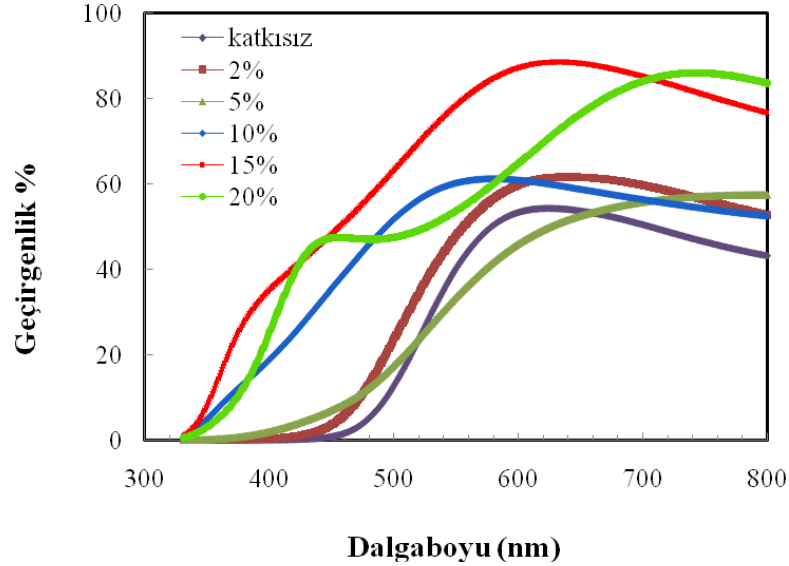
Şekil IV.25 %20 Ti katkılı V_2O_5 ince filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi

IV.3 Katkısız ve Titanyum Katkılı V_2O_5 İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Katkısız ve Ti Katkılı V_2O_5 ince filmlerin optik özellikleri 250-800 nm dalga boyu aralığında soğurma ve geçirgenlik özellikleri ölçülerek incelenmiştir. 250-300 nm dalgaboyları arasındaki verilerde aşırı dalgalanma olduğu için bu bölgelerin verileri grafiklerde gösterilmemiştir.

IV.3.1 Katkısız ve Titanyum Katkılı V_2O_5 İnce Filmlerin Geçirgenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Katkısız V_2O_5 ve farklı oranlarda Ti katkılanmış V_2O_5 ince filmlerde geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi Şekil IV.26'da görülmektedir. Bu şekilden açıkça görüleceği gibi dalga boyu arttıkça geçirgenlik artmaktadır.



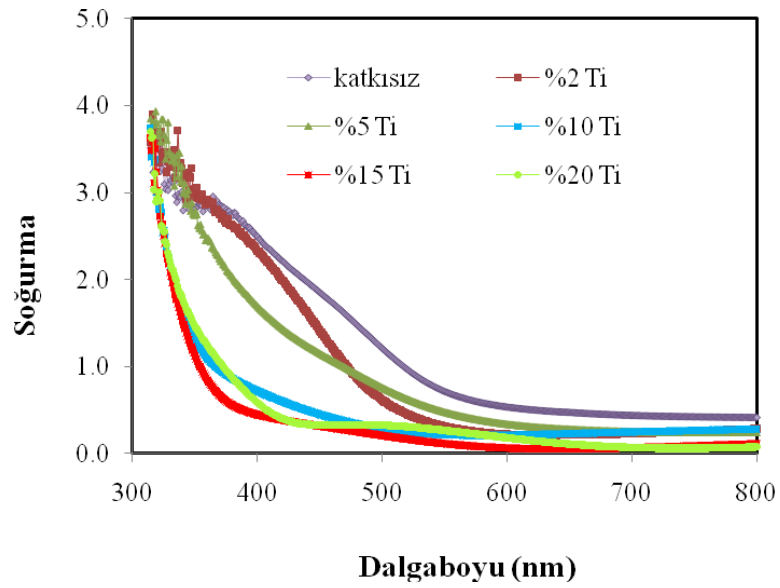
Şekil IV.26 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi

Bu ölçüm sonuçlarından, incelenen dalgaboyu aralığında, geçirgenlik değerinin katkı oranı ile beraber arttığı; bununla beraber %20 Ti katkılı filmin geçirgenliğinin 430-700 nm dalgaboyu aralığında osilasyon yaptığı gözlenmiştir. Düşük dalgaboylarında geçirgenlik değerinin hızla arttığı, yüksek dalgaboylarında ise geçirgenlikteki değişimin dalgaboyuna daha az bağımlı olduğu belirlenmiştir. Şekil IV.26'dan görülen diğer bir davranış ise, katkı oranı arttıkça filmin geçirgenliğindeki artışın başlangıç noktasının küçük dalgaboylarına doğru

kaymasıdır. Katkısız film 480 nm’de %5 geçirgenlik değerine ulaşırken, %15 katkılı filmde bu değer daha küçük dalgalıboylarına kayarak 345 nm’ye düşmüştür. % 20 katkılı filmde ise bu değer 360 nm’ye çıkmıştır.

IV.3.2 Katkısız ve Ti Katkılı V₂O₅ İnce Filmlerin Soğurma Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Katkısız V₂O₅ ince filmlerde, 250 nm ile 800 nm dalga boyu aralığında ölçülen soğurma grafiği Şekil IV.27’de gösterilmiştir.



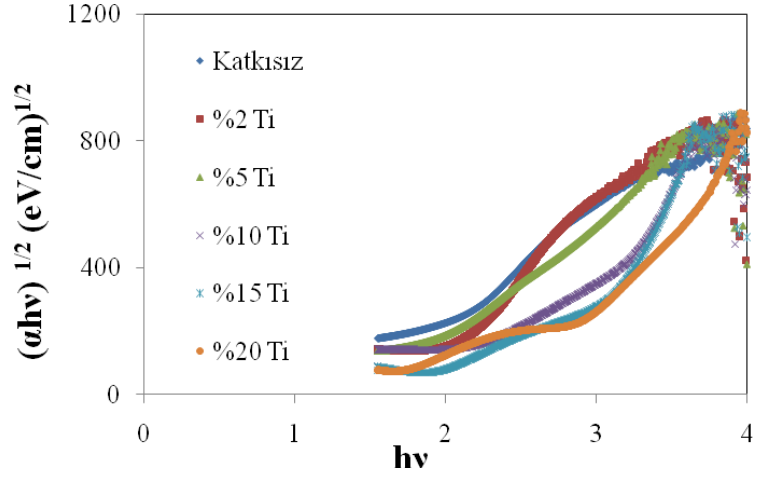
Şekil IV.27 Katkısız ve Ti katkılı V₂O₅ ince filmlerde soğurmanın dalga boyuna bağlı değişimi

Bu ölçümlerden, filmin soğurmasının düşük dalga boyları için hızla azalırken artan dalga boyu ile, soğurmanın neredeyse dalga boyundan bağımsız hale geldiği gözlemlenmiştir. Soğurmanın dalga boyundan bağımsız hale geldiği dalga boyu değerinin de katkı yoğunluğu ile değişim gösterdiği görülmüştür. Bu değer katkısız filmde yaklaşık 550 nm iken, %15 katkılı filmde 380 nm’ye kadar azalmıştır.

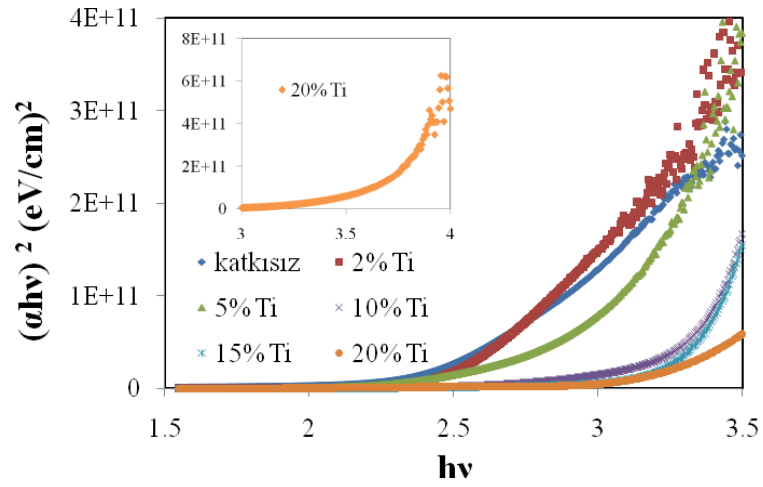
IV.3.3 Katkısız ve Ti Katkılı V₂O₅ İnce Filmlerin Bant Aralık Değerleri

Elde edilen soğurma verileri ve Denklem (II.55) yardımıyla soğurma katsayıları (α) hesaplanmıştır. Elde edilen soğurma değerlerini kullanarak katkısız ve Ti katkılı ince filmler için optik bant aralıklarını belirlemek üzere $h\nu$ ’ye bağlı

$(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil IV.28’de verilmiştir. Bu Şekil yardımıyla hesaplanan optik bant aralıkları da Tablo IV.3’te verilmiştir.



Şekil IV.28 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin $h\nu$ 'ye bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği



Şekil IV.29 Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerin $h\nu$ 'ye bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği

TABLO 4.3 Katkısız ve titanyum katkılı V₂O₅ ince filmlerin $h\nu$ 'ye bağılı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ve $(\alpha h\nu)^2$ grafiklerinden elde edilen optik bant aralık değerleri

Titanyum katkı oranı	E_g (eV) $(\alpha h\nu)^{1/2}$'ye göre	E_g (eV) $(\alpha h\nu)^2$'ye göre
Katkısız	1.68	2.44
%2	1.93	2.50
%5	1.82	2.83
%10	2.82	3.23
%15	2.86	3.25
%20	2.92	3.38

BÖLÜM V

TARTIŞMA

Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan katkısız ve kütlece farklı oranlarda Titanyum katkılı (Ti:V, %2, %5, %10, %15, %20) V_2O_5 ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. XRD sonuçları katkısız ve Ti katkılı filmlerin kristal yapıda olduklarını göstermiştir. Bu analizler sonucunda katkısız filmlerin kristal yapısının, V_2O_5 'e ait 00-045-1074 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) numaralı XRD verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Katkı oranı ile piklerin şiddetindeki azalmanın/kaybolmanın arttığı belirlenmiştir.
2. XRD analizleri ve Scherrer denklemi kullanılarak, filmlerdeki kristallerin parçacık büyüklükleri hesaplanmıştır. Bu büyüklükler katkısız film için 32-36 nm, %2 katkılı film için 29-34 nm, %5 katkılı film için 41 nm, %10 katkılı film için 23-36 nm, %15 katkılı film için 16-59 nm, %20 katkılı film için 25-64 nm olarak hesaplanmıştır. Belirlenen parçacık büyüklükleri, sentezlenen katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 filmlerin nano parçacık sınıfında olduğunu göstermiştir.
3. Filmlerin 295 – 523 K sıcaklık aralığında, vakum ortamında ($\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar) ve karanlıkta belirlenen dc iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile üstel orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Bu davranış, filmlerin yarıiletken özellikte olduğunu göstermektedir. Filmlerin 295 K sıcaklığındaki iletkenlikleri, katkısız, %2, %5, %10, %15 ve %20 katkılı filmler için sırasıyla, 5.75×10^{-4} , 9.90×10^{-4} , 1.12×10^{-4} , 3.04×10^{-8} , 4.20×10^{-10} , 1.42×10^{-11} S/m olarak bulunmuştur. Bu değer, spray pyrolysis yöntemiyle yapılan ve 623 K sıcaklığında tavlanan filmin iletkenliği 5.74×10^{-2} S/cm ve yine aynı yöntemle

yapılan 423 K de tavlanan örneğin iletkenliği 1.09×10^{-1} S/cm, değerleri ile uyum içindedir [12, 14].

4. Her bir filmin $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ grafiğinin, iki farklı aktivasyon enerjisini gösteren, iki farklı sıcaklık bölgesinde farklı eğimlere sahip doğrusal grafiklerden oluştuğu belirlenmiştir. Buna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo IV.1 de verilmiştir. Tablodaki verilere göre katkı oranı arttıkça, hem düşük hem de yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjilerinde artış gözlenmiştir. Tüm filmlerin aktivasyon enerjileri düşük sıcaklık bölgesinde 0.0813-0.511 eV arasında değişirken, yüksek sıcaklık bölgesinde 0.0315-0.813 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürde verilen 0.367 eV (300-363 K), 0.1 eV ($T > 360$ K) ile uyum içindedir [15].
5. Filmlerin düşük sıcaklık bölgesinden yüksek sıcaklık bölgesine geçerken d.c iletkenlik grafiğinin eğimindeki değişme, filmin kaplanması esnasında absorblanan oksijenin düşük sıcaklıklarda iletkenliğe katılması ve yüksek sıcaklıklarda film dışarı atılmasıyla beraber iletkenlikteki değişimin meydana geldiği ve katılı yarıiletken (extrinsic) davranıştan katısız yarıiletken (intrinsic) davranışına geçtiği biçiminde yorumlanabilir. Bu sonuçlar daha önce benzer davranışlar gösteren diğer çalışmalar ile uyum içindedir [53].
6. Filmlerin 295 – 523 K sıcaklık aralığında, $40 - 10^5$ Hz frekans aralığında, vakum ortamında ($\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar) ve karanlıkta belirlenen farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı ac iletkenlik ölçümlerinden, filmlerin iletkenliklerinin sıcaklık artarken arttığı belirlenmiştir. Katısız ve %5, %10 katılı filmlerde, düşük sıcaklıklarda frekansa bağlı, yüksek sıcaklıklarda ise frekansa daha az bağlı iletkenlik davranışı gözlenmiştir. İletkenlik değerleri frekansa bağlı olarak incelendiğinde, özellikle 10^4 Hz frekansından sonra frekansa daha fazla bağlı, düşük frekanslarda ise neredeyse frekanstan bağımsız olarak davrandıkları görülmüştür. %2 katılı filmde tüm sıcaklıklarda frekanstan bağımsız iletkenlik bulunmuştur. %15 ve %20 katılı filmler ise yaklaşık 438-458 K sıcaklığına kadar her ölçülen frekans değerinde frekansa bağlı, bu sıcaklıklardan itibaren 523 K sıcaklığına kadar frekansa daha az bağlı ac iletkenlik davranışı göstermişlerdir.

7. Filmlerin a.c iletkenlik davranışları $\sigma_{a.c}(\omega, T) = A(T)\omega^{s(T)}$ denkleminde uymaktadır. Farklı sıcaklıklarda, frekansa bağlı a.c iletkenlik grafiklerinin eğimlerinden hesaplanan s değeri, her sıcaklık değerinde ve farklı frekans bölgelerinde sıcaklıkla azalan bir davranış göstermiştir. Hesaplanan s değerlerinin sıcaklık artışıyla beraber çok küçük değerlere düştüğü görülmüştür. Aynı zamanda, s'nin küçük değerlerinin çoklu hoplama, yüksek değerlerinin ise tekli hoplama mekanizmasını gösterdiği bilinmektedir. Buna göre küçük s değerine sahip frekans bölgelerindeki yük iletim mekanizması çoklu hoplama, yüksek s değerine sahip frekans bölgelerinde ise tekli hoplama ile açıklanabilir. Önerilen bu model literatürdeki verilen yük iletim mekanizmaları ile uyum içindedir [15]. Frekanstan bağımsız bölgelerde (s'nin çok küçük değerlerinde) ise Reider tarafından önerilen model [54] ile açıklanabilir.
8. Filmlerin, özellikle, belli bir sıcaklığa kadar olan $-X-R$ grafikleri (Cole-Cole plot) (katkısız, %5, %10, %15, %20 katkılı filmler için sırasıyla 363 K, 363 K, 295 K, 378 K, 438 K) doğrusal bir davranış göstermektedir. %2 katkılı filmde ise tüm sıcaklıklarda doğrusal davranış gözlenmektedir. Bu şekildeki davranış empedansın daha çok kapasitif olduğunu göstermektedir. Bu tip empedans spektrumunun eşdeğer devresi, bir kondansatör ve dirençten oluşmuş paralel bir devreye, seri bağlanmış bir direnç ile ifade edilir. Eşdeğer devredeki paralel bağlı olan kondansatör ve direnç IDT yapı üzerinde kaplanan V_2O_5 filmin direncini, seri bağlı direnç ise, kontak dirençleri ile kablolardaki kayıpları göstermektedir. Filmlerin bu sıcaklıklardan sonraki grafikleri yarım daire oluşturma eğilimindedir. Bu değişim elektriksel eşdeğer devrede de değişiklik olduğunu söyler. Bu halde, devrede bulunan kondansatör sabit faz elemanı (CPE) ile yer değiştirir. Ayrıca, belirtilen sıcaklıklardan sonra yarım dairelerin yarıçapında da bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, durulma zamanının etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu tip empedans spektrumlarında, durulma zamanının tek değerli olmasından ziyade belirli bir değer aralığında yer aldığı söylenir.
9. Katkısız, %2 ve %5 Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansa bağlı değişimi (Bode plot) incelendiğinde, sıcaklığın, filmlerin $\log Z - \log \omega$ grafiğinin davranışı üzerinde belirli bir etkisi gözlenmemiştir. %10, %15 ve %20 Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde farklı sıcaklıklardaki empedansın frekansa bağlı değişimi incelendiğinde ise, sıcaklığın, belli bir sıcaklıktan sonra

filmlerin log Z-log ω grafiğinin davranışı üzerinde belirgin bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklık değerleri %10, %15, %20 katkılı filmler için sırasıyla 378 K, 438 K ve 478 K olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara kadar olan eğrilerin ölçüm frekansı aralığındaki eğimi ~ -0.9 olarak hesaplanmıştır. Bu ise empedansın belirtilen sıcaklıklara kadar kapasitif olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, -X-R grafiklerinin (Cole-Cole plot) sonuçlarıyla uyum içindedir. Bu sıcaklıklardan sonra eğim (10^4 - 10^5 Hz aralığında) ~ -0.5 olarak hesaplanmıştır. Bu değişim elektriksel eşdeğer devrede de değişiklik olduğunu söyler. Bu halde, devrede bulunan kondansatör sabit faz elemanı (CPE) ile yer değiştirir. Bu sonuçlar -X-R grafikleri ile uyum içindedir.

10. Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafikleri incelendiğinde, dalga boyu arttıkça geçirgenliğin arttığı görülmüştür. Bu filmlerde düşük dalga boylarındaki ışık için geçirgenlik artan dalga boyu ile hızla artarken yüksek dalga boylarına doğru çıkıldıkça geçirgenliğin artış hızının yavaşladığı görülmüştür. Bu ölçümlerde, özellikle yüksek dalga boylarındaki geçirgenliğin artan katkı oranı ile arttığı gözlenmiştir. Yüksek dalga boylarındaki en büyük geçirgenlik değerlerinin % 15 katkılı filmde 643 nm de % 88.49 ve %20 katkılı filmde 741 nm de % 86.09 olarak gözlemlenirken en düşük geçirgenlik değerinin katkısız filmde 800 nm de % 43.20 olduğu görülmüştür.

11. Katkısız ve Ti katkılı V_2O_5 ince filmlerde, 250 nm ile 800 nm dalga boyu aralığında, dalga boyuna bağlı ölçülen soğurma grafiği incelendiğinde artan dalga boyu ile filmlerin soğurmasının azaldığı görülmüştür. Bu ölçümler sonucu filmlerin soğurmasının, düşük dalga boyları için hızla azalırken artan dalga boyu ile soğurmanın nerdeyse dalga boyundan bağımsız hale geldiği gözlemlenmiştir. Soğurmanın dalga boyundan bağımsız hale geldiği dalga boyu değerinin katkı yoğunluğu artarken kısa dalga boylarına doğru kaydığı görülmüştür. Bu değer, katkısız filmde yaklaşık 550 nm iken, % 15 katkılı filmde 380 nm'ye kadar azalmıştır. En yüksek soğurma katkısız filmde gözlenmiştir. Katkısız ve katkılı ince filmlerin soğurma özelliklerine bağlı hesaplanan optik bant aralıkları için ise, tüm ince filmlerde optik bant aralığının artan katkı oranıyla arttığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] E. E. Chain.: “Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films”, *Applied Optics*, 30, No. 19 , (1991).2782-2787.
- [2] Y. Iida.; Y. Kannob.: “Doping effect of M (M= Nb, Ce, Nd, Dy, Sm, Ag, and/or Na) on the growth of pulsed-laser deposited V₂O₅ thin films”, *journal of materials processing technology*, 209 (2009) 2421–2427.
- [3] R. B. Darling.; S. Iwanaga.: “Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides”, *Sadhana*, 34, Part 4, (2009), 531–542.
- [4] Q. Su.; C.K. Huang.; Y.Wang.; Y.C. Fan.; B.A. Lu.;W. Lan.; X.Q. Liu.: “Formation of vanadium oxides with various morphologies by chemical vapor deposition”, *Journal of Alloys and Compounds*, 475, (2009), 518–523.
- [5] A. Cao.; J. Hu.; H. Liang.; L. Wan.: “Self-Assembled Vanadium Pentoxide (V₂O₅) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-Ion Batteries”, *Angew. Chem. Int. Ed*, 44, (2005), 4391 –4395.
- [6] A. Jin; W. Chen.; Q. Zhub.; Z. Jian.:” Multi-electrochromism behavior and electrochromic mechanism of electrodeposited molybdenum doped vanadium pentoxide films, “*Electrochimica Acta*, 55, (2010), 6408–6414.
- [7] J. Li.; K. Chang.; C. Hu.: “The key factor determining the anodic deposition of vanadium oxides”, *Electrochimica Acta*, (2010),07-094.
- [8] R.M. Abdel-Latif.:” DC Electrical measurements on evaporated thin films of vanadium pentoxide”, *Physica*, B 254, (1998), 273-276.
- [9] A.A. Bahgat.; F.A.Ibrahim.; M.M. El-Desoky.:”Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide”, *Thin Solid Films*, 489, (2005), 68– 73.
- [10] I. Kosacki.;M. Massot.; M. Balkanski.; H.L. Tuller.: *Mater. Sci. Eng.*,B12, (1992), 345.
- [11] M. Benmoussa.; E. Ibnouelghazi.; A. Bennouna.; E.L. Ameziane.: “Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films”, *Thin Solid Films*, 265, (1995), 22-28.

- [12] Alaa A. Akl.: "Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of sprayed V_2O_5 thin films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, (2010), 223–229.
- [13] Z. Luo.; Z.Wu.; X.Xu.; M.Du.; T.Wang.; Y. Jiang.: "Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V_2O_5 thin films", *Vacuum*, xxx, (2010), 1-6.
- [14] L. Boudaoud .; N. Benramdane.; R. Desfeux.; B. Khelifa.; C. Mathieu.: "Structural and optical properties of MoO_3 and V_2O_5 thin films prepared by Spray Pyrolysis ", *Catalysis Today* ,113, (2006), 230–234.
- [15] Z.S. El Mandouh.; M.S. Selim.: " Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films", *Thin Solid Films*, 371, (2000) ,259-263.
- [16] M.B. Sahana.;C. Sudakar.; C. Thapa.; V.M. Naik.; G.W. Auner.; R. Naik.; K.R.Padmanabhan.: " The effect of titanium on the lithium intercalation capacity of V_2O_5 thin films", *Thin Solid Films*, 517, (2009), 6642–6651.
- [17] P.W. Wang.; S. Sui.; W. Wang.; W. Durrer.: " Aluminum nitride and alumina composite film fabricated by DC plasma processes " *Thin Solid Film* 295 (1997), 142-146
- [18] D. Wruck.; J. Livage.; S. Ramamurthi.; M. Rubin.: *Thin Solid Films*, 182, (1989), 79.
- [19] H. Demiryont.; L.R. Thompson.; G.J. Collins.: "Optical properties of aluminum oxynitrides deposited by laser-assisted CVD", *Applied Optics*, 25, 8, (1986) 1311-1317
- [20] G. Pacchioni.: " Ab initio theory of point defects in oxide materials: structure, properties, chemical reactivity", *Solid State Sciences*, 2, (2000), 161–179.
- [21] I. Raible.; M. Burghard.; U. Schlecht.; A. Yasuda.;T. Vossmeier.,: *Sens. Actuators*, B 106, (2005), 730.
- [22] J.B. Goodenough.: *Solid State Chem.*, 5, (1971), 45.
- [23] M.B.Sahana.; C. Sudakar.: " Electrochemical properties of V_2O_5 thin films deposited by spin coating", *Materials Science and Engineering*, B Vol 143, (2007), 42–50.
- [24] Z. Lu.; M.D. Levi.; G. Salitra.; Y. Gofer.; E. Levi.: *J. Electroanal. Chem.*, Vol 491, (2000), 211.
- [25] A. Benayad.; H. Martinez.; A. Gies.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 150, (2006), 1.

- [26] K. West.; B.Christiansen.; S. Skaarup.: *Solid State Ionics*, Vol 57, (1992), 41.
- [27] T. Szorenyic.; K. Bali.; I. Hevesi.: *Non-Cryst. Solids*, 35–36 (2), (1980), 1245.
- [28] K. Inumaru.; T. Okuhara.; M. Misono.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol 88, (1992), 625.
- [29] R. Lindstrom.; V. Maurice.; S. Zanna.; L. Klein.: *Surf. Interface Anal.*, Vol 38, (2006), 6.
- [30] J. Swiatowska-Mrowieck.; V. Maurice.; S. Zanna.: *J. Power Sources*, Vol 170, (2007), 160.
- [31] A. Mantoux.; H. Groult.; E. Balnois.; P. Doppelt.: *J. Electrochem.Soc.* ,Vol 151, (2004), A368.
- [32] D.B. Le.; S. Passerini.; A.L. Tipton.: *J. Electrochem.Soc.*, Vol 142, (1995), L102.
- [33] Chien-Yie Tsay.; K. Fan.; Y. Wang.; C.Chang.; Y. Tseng.; C. Lin.: *Ceramics International* ,36, (2010), 1791–1795.
- [34] N. Özer.; S. Sabuncu.; J. Cronin.:” Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film”, *Thin Solid Films*, 338 , (1999), 201±206.
- [35] Y. Yang.; Q.Zhu.; A. Jin.; W. Chen.: *Solid State Ionics* ,179, (2008) 1250–1255
- [36] A.Surca.; S.Bencic.; B. Orel.: *Electrochimica Acta*, 44, (1999), 3075-3084].
- [37] D.Manno.; A.Serra.: *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 341, (2004), 68-76.
- [38] A. Benayad.; H. Martinez.; A. Gies.,: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* ,Vol 150, (2006), 1.
- [39] H´ebert.; C.Willinger.; M. Su.; D.S. Pongratz.; P. Schattschneider.; P. Schlogl.: “Oxygen K-edge in vanadium oxides: simulations and experiments”, *European Physical Journal B*, 28, (2002), 407–414.
- [40] F.J. Morin.: “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel Temperature”, *Phys. Rev. Lett.*, 3, (1959), 34–36.

- [41] M. Pan.; H. Zhong.; S.Wang.; J. Liu.; Z.Li.; X. Chen, W. Lu.: “Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂“, *Journal of Crystal Growth* , 265, (2004) ,121– 126.
- [42] D.C.Yin.; M.Wang.;W.D.Huang.:” Staircase-like microstructure in vanadium oxide films”, *Journal of Materials Science Letters*, 18, (1999), 1239 – 1241.
- [43] M. Al Zoubi.; H. K. Farag.; F. Endres.: “Sol–gel synthesis of vanadium pentoxide nanoparticles in air- and water-stable ionic liquids”, *J.Mater Sci*, 44, (2009), 1363–1373.
- [44] Türhan, İ.: “Vanadyum Oksit ve Katkılı Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniv. Fizik Mühendisliği, İstanbul, Türkiye, (2008) , 34-35.
- [45] Özmen, M.:” Titanyum Dioksit(TiO₂) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları”, *Y.Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006) , 23.
- [46] K.C. Kao ;W.Huang.: “Electronical Transport in Solids”, (1981).
- [47] F. Gutmann .; L. E.Lyons.: “Organic Semiconductors”, *Wiley*, (1967), 425– 427.
- [48] N.F.Mott; A.Davis.:“Electronic Processes in Non-Crystalline Materials”,*Calerondon Press* , (1979), Second Edition.
- [49] S.R.Elliott.:”A.c conductio in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors”, *Advances in Physics*, 36 No.2, (1987), 135-218.
- [50] A. Altındal.; Ş. Abdurrahmanoğlu.; M. Bulut.;Ö. Bekaroğlu.: ” Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium(III)phthalocyanine) (Lu₂Pc₄) thin film”, *Synthetic Metals* ,150, (2005) ,181–187.
- [51] B. Bilen.; Y. Skarlatos.; G. Aktas.: "Frequency-dependent conductivity in As₂Se₃ and As₂Se₃ thin films " *Journal of Non-Crystalline Solids* ,351, (2005) ,2153-2158.
- [52] E.Özkan Zayim.: “Tungsten oksit ve katkıli tungsten oksit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu” *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , Türkiye, (2002), 22-23.
- [53] E.Yabaş, M.Sülü, S.Saydam, F.Dumludağ, B.Salih, Ö.Bekaroğlu.:“ Synthesis, characterization and investigation of electrical and electrochemical properties

of imidazole substituted phthalocyanines”, *Inorganica Chimica Acta*, 365, (2011), 340–348.

- [54] G. Reider.: “ Frequency-dependent dielectric behavior of amorphous silicon thin films ”, *Phys. Rev.*,B 20 (2), (1979), 607–615.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İzmir'de doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi İzmir'de tamamladım. 1997 yılında Ege Üniversitesi (teorik) Fizik bölümünden mezun oldum. 2008 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım.

1998 yılında İzmir'de başladığım öğretmenlik görevime 1999 yılından bu yana İstanbul'da devam etmekteyim.