



V₂O₅ GEÇİŞ METAL OKSİT YARIİLETKENLERİNİN ULTRASONİK PÜSKÜRTME
TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE YAPISAL, OPTİKSEL, ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erol KÖSE

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz – 2018

V₂O₅ GEÇİŞ METAL OKSİT YARIİLETKENLERİNİN ULTRASONİK PÜSKÜRTME
TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE YAPISAL, OPTİKSEL, ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erol KÖSE

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç.Dr. H.Senem AYDOĞU

Temmuz - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Erol KÖSE'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “V₂O₅ GEÇİŞ METAL OKSİT YARIİLETKENLERİNİN ULTRASONİK PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE YAPISAL, OPTİKSEL, ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

06/07/2018

Prof. Dr. Önder UYSAL

.....

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

.....

Bölüm Başkanı, Fen Edebiyat Fakültesi Bölümü

Doç. Dr. H.Senem AYDOĞU

.....

Danışman, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. H.Senem AYDOĞU

.....

Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. A.Şenol AYBEK

.....

Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Anadolu Üniversitesi

Doç. Dr. H.Yaşar OCAK

.....

Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 4 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. H.Senem AYDOĞU

Erol KÖSE

**V₂O₅ GEÇİŞ METAL OKSİT YARIİLETKENLERİNİN ULTRASONİK PÜSKÜRTME
TEKNIĞI İLE ÜRETİLMESİ VE YAPISAL, OPTİKSEL, ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Erol KÖSE

Fizik, Yüksek Lisans Tezi, 2018

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Senem AYDOĞU

ÖZET

Bu çalışmada, Vanadyum pentaoksit (V₂O₅) filmler, deneysel parametreler ayarlanarak 300 °C - 350 °C - 400 °C - 450 °C alttaş sıcaklıklarında, cam altlıklar üzerinde ultrasonik püskürtme tekniği ile üretilmiştir. Elde edilen yarıiletken ince filmlerin, X-ışını kırınım (XRD) analizleri ve kristal yapıları araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak ince filmlerin yüzey incelemeleri yapılmıştır. Üretilen filmlerin; yapısal, optik ve elektrik özellikleri alttaş sıcaklığına bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak filmlerin, temel optik soğurma ile optik özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin özdirençleri, dört nokta uç metodu ile ölçüldüğünde, öz direncin sıcaklığın artışıyla azaldığı gözlemlendi. Bu analizler sonucunda; film üretmek için kullanılan alttaş sıcaklığının filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Deneysel olarak yaptığımız bu çalışma sonucunda elde ettiğimiz bulgular ile literatürdeki çalışmalar karşılaştırılarak benzerlik ve farklılıklar yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ultrasonik Püskürtme Tekniği, V₂O₅, Yarıiletken İnce Film.

**V₂O₅ TRANSITION METAL OXIDE SEMICONDUCTORS PRODUCED BY
ULTRASONIC SPRAYING TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF STRUCTURAL,
OPTICAL, ELECTRICAL PROPERTIES**

Erol KÖSE

Physics, M.S. Thesis, 2018

Thesis Supervisor: Assoc. Dr. H.Senem AYDOĞU

SUMMARY

In this study, vanadium pentoxide (V₂O₅) films were produced by ultrasonic spraying technique on glass substrates at 300 °C - 350 °C - 400 °C - 450 °C substrate temperatures by setting experimental parameters. X-ray diffraction (XRD) analyzes and crystal structures of the obtained semiconductor thin films were investigated. Surface investigations of thin films were made using scanning electron microscopy (SEM). Produced films; structural, optical and electrical properties of the samples were determined depending on the substrate temperature. By using UV-VIS spectrophotometer, the optical properties of the films were investigated by basic optical absorption. The resistivities of the films were observed to decrease with increasing resistivity temperature when measured by the four-point method. As a result of these analyzes; the effect of the substrate temperature used to produce the film on the electrical, optical and structural properties of the films has been reached.

Differences and similarities in the literature in the literature which we have experimentally made to achieve this study.

Keywords: Semiconductor Thin Film, Ultrasonic Spraying Technique, V₂O₅.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana yol gösterip, yardımını hiçbir zaman esirgemeyen, değerli hocam Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. H.Senem AYDOĞU'ya, filmlerin analizleri sırasında bize yardımcı olan, Anadolu Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK'e, Osmangazi Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr.Öğr.Üyesi Sema KURTARAN'a, sürekli güncellenen bilimde kendimizi geliştirerek daha verimli olabilme adına bizleri teşvik eden, Simav Cumhuriyet Anadolu Lisesi Müdürü Mehmet Kemal GÜNDÜZ'e, yüksek lisans eğitimim süresince benden hiçbir maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam Mehmet KÖSE'ye, annem Bedriye KÖSE'ye, kardeşim Fatih KÖSE'ye ve eşim Hatice KÖSE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bu yüksek lisans tez çalışması Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2017 / 26). Katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu'na ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIV
1. YARIİLETKENLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Has (Katkısız) Yarıiletkenler	3
1.3. Katkılı Yarıiletkenler	3
1.4. Dejenere ve Dejenere Olmayan Yarıiletkenler.....	6
2. İNCE FİMLER	8
2.1. Tarihi Gelişimi	8
2.2. İnce Filmlerin Kullanım Alanları.....	8
3. VANADYUM PENTA OKSİT VE KRİSTAL YAPISI	10
3.1. Giriş.....	10
3.2. Vanadyum Penta Oksitle Yapılmış Çalışmalar.....	10
3.3 Vanadyum Oksitin Kristal Yapısı	15
3.4. V ₂ O ₅ Kullanım Alanları	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	18
4.1. Giriş.....	18
4.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi	18

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2.1. Alttaş yüzeyinin sıcaklığı	21
4.2.2. Öncül çözeltinin etkisi	21
4.2.3. Püskürtme zamanı	21
4.2.4. Nozul-alttaş mesafesi	21
4.2.5. Püskürtme kabini	24
4.2.6. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü	24
4.2.7. Püskürtme basıncı	25
4.2.8. Çözelti akış hızı	25
4.3. V ₂ O ₅ Yarıiletken İnce Filmlerinin Elde Edilmesi	26
4.3.1. Çözeltilerin hazırlanması	26
4.3.2. Deneyin yapılışı	26
4.3.3. Elde edilen V ₂ O ₅ filmlerinin kalınlıkları	27
5. V ₂ O ₅ FİLİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	28
5.1. Giriş	28
5.2. X Işını Kırınımı (XRD)	29
5.3. Bragg Yasası	31
5.4. V ₂ O ₅ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri	33
5.4.1. Örgü sabitlerinin hesaplanması	36
5.4.2. Tanecik büyüklüğü	36
5.4.3. Dislokasyon yoğunluğu	37
6. V ₂ O ₅ FİLİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	38
6.1. Giriş	38
6.2. Geçirgenlik, Yansıma ve Soğurma	40
6.3. Temel Soğurma Olayı	40
6.3.1. Yarıiletkenlerde bant geçişi	41
6.3.2. Direkt (Doğrudan) bant geçişi	42
6.3.3. İndirekt (Dolaylı) bant geçişi	43
6.4. Optik Yöntemle Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi	44
6.5. V ₂ O ₅ Filmlerinin Optik Geçirgenlik Spektrumları, Yasak Enerji Aralıkları	45
6.6. V ₂ O ₅ Filmlerinin Elektriksel Özellikleri	50
6.7. V ₂ O ₅ Filimlerinin, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri	50

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.SONUÇ VE TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR DİZİNİ	56
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları.....	2
1.2. Silisyumdaki (a) verici ve (b) alıcı tipli katkı atomunun şematik görünümü.....	3
1.3. (a) Verici ve (b) alıcı tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları.....	5
1.4. Dejenere (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı.....	7
3.1. Oksijen oranının kristal yapı üzerindeki etkisi.....	16
3.2. V_2O_5 'in Kristal Yapısı.....	17
4.1. Püskürtme sistemi.	20
4.2. Damlacık boyutuna göre çöktürme yöntemleri.....	22
4.3. Kimyasal püskürtme tekniğiyle geniş bir şekilde kullanılan hortum başlık çeşitleri.....	23
4.4. Deneyde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı, püskürtme konisinin şematik gösterimi.	24
4.5. Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin fotoğrafı	25
5.1. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri	29
5.2. XRD cihazı çalışma mekanizması	30
5.3. Örgü düzleminde gelen ve yansıyan x-ışını demetleri.....	31
5.4. Theta – Two Theta (θ - 2θ) taraması şematik gösterimi.	32
5.5. 300 °C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.....	33
5.6. 350°C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.....	34
5.7. 400°C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.....	34
5.8. 450°C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.....	35
6.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.....	41
6.2. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım.....	42
6.3. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişleri	43
6.4. Bir yarıiletkende dolaylı bant geçişinin temsili gösterimi	44
6.5. Bir yarıiletkende soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	45
6.6. V_2O_5 filmlerinin soğurma spektrumu.....	46
6.7. V_2O_5 filmlerinin geçirgenlik spektrumu.....	47
6.8. V_2O_5 filmlerinin $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ grafiğinden yasak enerji aralıklarının belirlenmesi.....	48
6.9. SEM cihazının görüntüsü.....	51
6.10. 300°C elde edilen, V_2O_5 filminin SEM görüntüleri.	51
6.11. 350°C elde edilen, V_2O_5 filminin SEM görüntüleri.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.12. 400°C elde edilen, V ₂ O ₅ filminin SEM görüntüleri.	52
6.13. 450°C elde edilen, V ₂ O ₅ filminin SEM görüntüleri.	53



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sık rastlanan vanadyum oksit türleri ve genel özellikleri.	15
4.1. V_2O_5 Filmlerin elde edilme koşulları.	27
5.1. V_2O_5 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri.	36
5.2. V_2O_5 filmlerinin örgü sabiti, tanecik büyüklüğü ve dislokasyon yoğunlukları değerleri. ...	37
6.1. V_2O_5 yarıiletken filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralıkları.	50
6.2. V_2O_5 filmlerinin dört nokta uç metodu ile ölçülen özdirenç ve elektriksel iletkenliği51	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
ρ_{fi}	Filmin yoğunluğu
λ_g	Soğurulan fotonun dalgaboyu
h,k,l	Miller indisleri
a,b,c	Örgü sabitleri
c	Işık hızı
d	Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
D	Tanecik büyüklüğü
d_m	Materyalin kalınlığı
E	Enerji seviyesi
E_a	Alıcı enerji seviyesi
E_c	İletkenlik bandındaki enerji seviyesi
E_d	Verici enerji seviyesi
E_f	Fermi enerji
$^{\circ}C$	Santigrad
K	Kelvin
E_g	Yasak enerji aralığı
λ	X-ışınının dalgaboyu
σ	Elektriksel iletkenlik
Ω	Dalga vektörü
ρ	Özdirenç

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
A	Soğurma oranı
d_m	Materyalin kalınlığı
h	Planck sabiti
E_v	Valans bandındaki en üst enerji seviyesinin enerjisi
I	Materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddeti
I_o	Materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddeti
m_{ilk}	Püskürtmeden önceki mikroskop camının kütlesi
m_{son}	Püskürtmeden sonraki mikroskop camının kütlesi
n	Kırınım mertebesi
α	Soğurma katsayısı
θ	Kırınım açısı
S	Filmin yüzey alanı
T	Sıcaklık
R	Yansım oranı
θ_B	Brag açısı
β	Yarı maksimum radyal çizgi genişliği (FHWM)
δ	Dislokasyon yoğunluğu
ω	Fonon frekansı
v	Frekans
Ω	Direnç (ohm)
Ω/\square	Kare başına düşen ohm

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ARE	Aktif tepkili buharlaştırma
DC	Doğru akım
FAE	Temel soğurma sınırı
MIT	Metal fazdan yarıiletken faza geçiş
RF	Reaktif püskürtme
RMS	Pürüzlülük değeri
ROS	Karenin ters kenarları arasında ki yüzeyin direnci
SMT	Yarıiletken fazdan metal faza geçiş
UV	Ultra- viyole (Morötesi)
VIS	Görünür bölge
XRD	X-ışını kırınımı

1. YARIİLETKENLER

1.1. Giriş

Maddeleri, bir kısım özelliklerinin yanında, endüstriyel ve sıradan işlevleri açısından üç gruba ayırdığımızı söyleyebiliriz. Bunlar; iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenlerdir (Akat, 2012: 349). Yarıiletkenler teknolojik açıdan önemli maddeler olup, 1920’li yıllardan beri üzerinde çalışılmaktadır. Ancak 1940’larda transistörün icat edilmesiyle hayatımıza etkin bir şekilde girerek, teknolojinin gelişimine hız vermiştir. Yarıiletkenler; transistörlerde, anahtarlarda, dedektörlerde (Bal, 2006), diyotlarda (Pradeep vd., 2018), termistörlerde (Sumesh vd., 2018), fotovoltaik pillerde (güneş pilleri) (Wu vd., 2016; Arbab ve Mola, 2016), gaz algılama cihazlarında (Lim vd., 2018) ve sensör uygulamalarında (Sivakumar vd., 2017) vb. bir çok malzeme ve elektrik devre elemanlarının yapımında kullanılmaktadır (Bal, 2006).

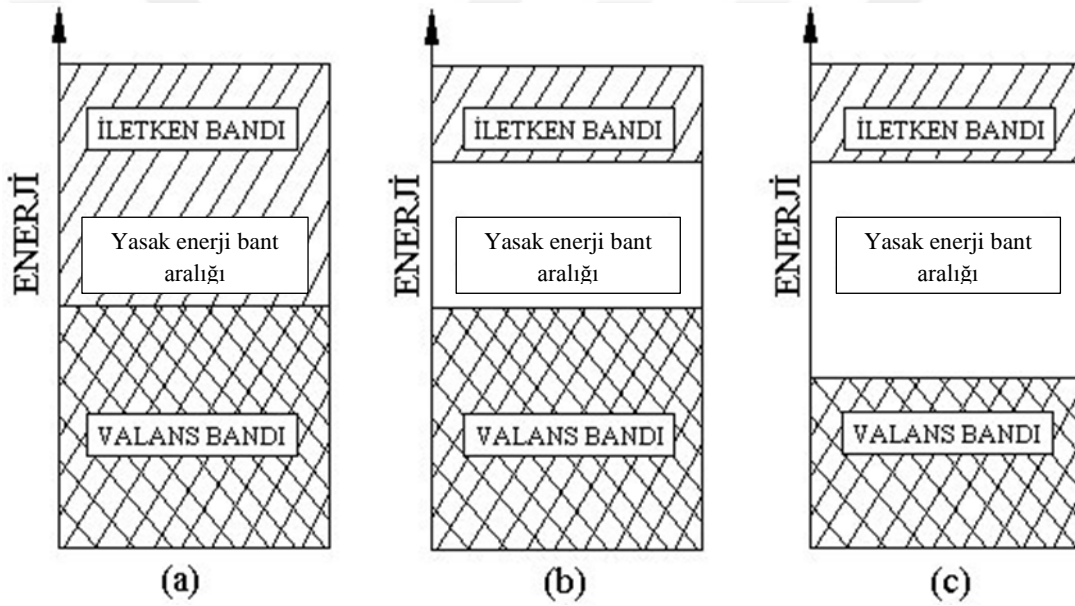
Kristal yapı atomları periyodik bir düzende sıralanmış yapılardır. En çok bilinen yarıiletken malzemeler IV. Grup elementleri olan Ge ve Si’dur. Bunlar has yarıiletken olup, çoğunlukla elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Yarıiletkenlerin diğer bir sınıfını III-V ve II-VI bileşikleri oluşturur. III-V grubu bileşiklerine GaP, InAs, GaAs ve InSb örnek olarak verilebilir. III-V grubu yarıiletkenleri genellikle doğrudan bant aralığına sahiplerdir. II-VI grubu bileşiklerine de CdS, CdZnS ve ZnS örnek olarak verilebilir (Kaya, 2015).

Yarıiletkenlerin içine uygun görülen katkı maddesi katılırsa optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri değişikliğe uğrar. Yarıiletkenin elektron verici atomlarla katılanması “n-tipi”, elektron alıcı atomlarla katılanmasıyla “p-tipi” yarıiletken oluşur. Böylece farklı uygulamalarda kullanılabilir. Oda sıcaklığındaki yarıiletkenlerin öz dirençleri $10^{-2} - 10^9$ ohm.cm’ye kadar değişmektedir. Öz dirençleri 10^{14} ohm.cm’den büyük olan maddeleri yalıtkan olarak kabul edersek, mutlak sıfır sıcaklıkta has yarıiletkenlerin hepsi yalıtkan olurlar (Bal, 2006).

İletkenlerle yalıtkanlar arasında iletkenlik bakımından, kesin bir sınır yoktur. İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki fark, katıların bant teorisi ile açıklanır. Elektronlar en düşük enerji seviyesinden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar. Katılarda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. İzin verilen enerji seviyeleriyle bantlar şekillenir. Sıcaklık 0 K’ de iken tam doldurulan seviyeye “valans bandı” denmektedir. Bu banddaki elektronlar iletme katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye ise “iletim bandı” denmektedir. Yarıiletkenler ve yalıtkanlar, iletkenlerden farklı olan

kısmı, iletim ve valans elektronlarının arasında yasak enerji aralığının olmasıdır. Yalıtkanların sahip olduğu yasak enerji aralığı elektronun ısı enerjisinden çok büyüktür.

Oda sıcaklığında, yasak enerji aralığı 2 eV'dan az olan maddeleri yarıiletken olarak kabul edebiliriz (Dikici, 2013: 284). İletken (metaller), yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları Şekil 1.1'de görüldüğü gibidir (Kaya, 2015).



Şekil 1.1. (a) İletken, (b) yarıiletken ve (c) yalıtkan maddelerine ait enerji bant diyagramı.

İletkenler, elektronların hareketi ve iyonların hareketi sonucunda, iki farklı şekilde elektrik akımını iletirler. Metallerde elektrik akımı, elektronlar tarafından sağlanmaktadır. Bir madde de yükler iyonlarla taşıyorsa, bu tür elektriksel iletkenliğe, iyonik iletkenlik denir. Yarıiletken maddeler, iyon iletkenliğinin yanında elektron iletkenliği de gösterebilmektedirler. Yarıiletkenlerin genellikle element şeklinde olanları, germanyum (Ge), telluryum (Te), silisyum (Si), selenyum (Se) iken, bileşik şeklinde olanları ise GaP, GaAs, InSb, CdS, InP, CdSe, ZnS, CdTe, PbS, PbSe'dir (Kırmızıgül, 2008).

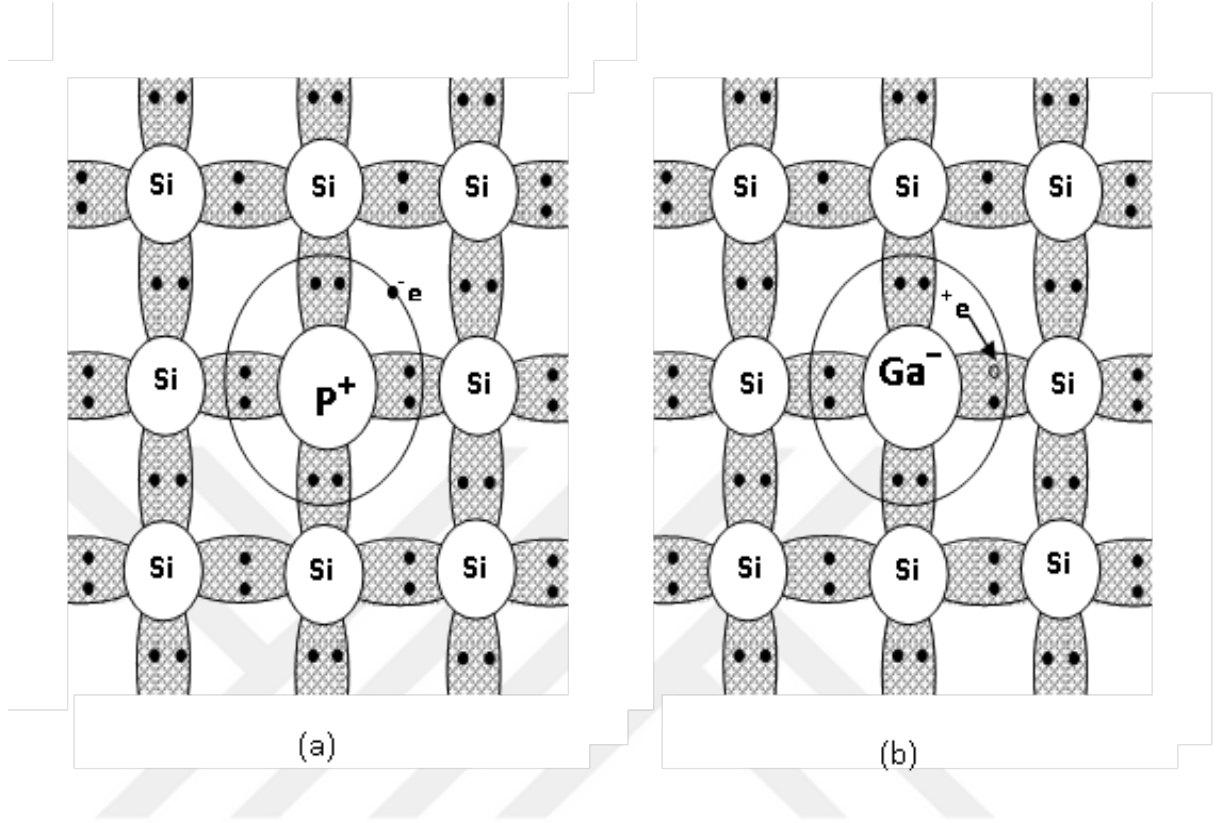
1.2. Has (Katkısız) Yarıiletkenler

İçinde safsızlık atomu barındırmayan yarıiletken “has yarıiletken” olarak tanımlanır. Sonsuz saflıkta ve örgü yapısı mükemmel olan bir kristal hazırlamak mümkün değildir. Bununla birlikte ideale çok yaklaşılabılır. İletkenlik bandında bulunan elektronların sayıları, elektronların valans bandında meydana getirdikleri boşlukların sayıları birbirlerine eşit ise bu tür yarıiletkenlere asal yarıiletken denir. Normal şartlar altında asal yarıiletken özellik gösteren bir malzeme üretilebilir. Bu tür bir malzeme, mutlak sıfırda ($T=0$ K) valans bandı elektronlarla tam olarak doludur. İletim bandında ise serbest elektron olmaz. Sıcaklığın artmasıyla, valans bandındaki kırılma bağ sayısı artar. Bundan dolayıda boşlukların ve serbest elektronların konsantrasyonunda artış gözlenir. Kristal, dışarıdan uygulanan bir elektrik alanının etkisi altında tutulursa “boşluklar” elektrik alanı yönünde hareket ederken, elektronlar bu harekete zıt yönde ilerler. Bu durumda boşluklar da elektronlar da, elektrik alan doğrultusunda bir akım oluştururlar. Asal yarıiletken malzemeler hiçbir zaman sonsuz saflıkta bulunmayacağından, tüm sıcaklıklarda asal yarıiletken özelliği göstermez (Tatar, 2015).

1.3. Katkılı Yarıiletkenler

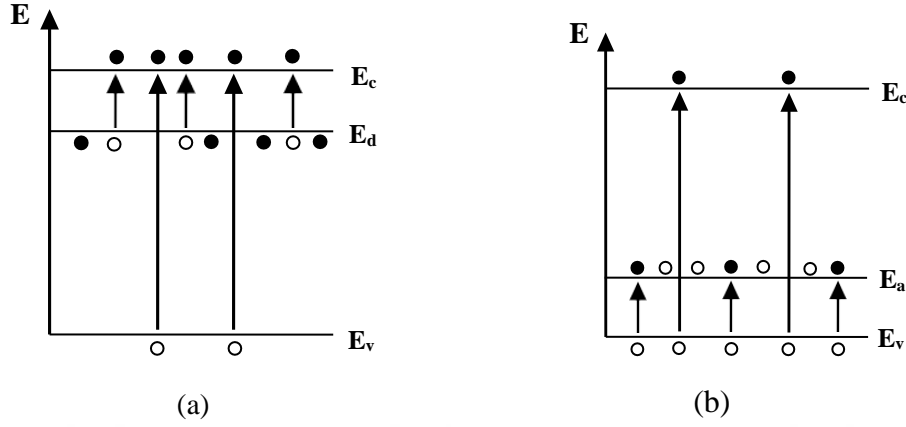
Asal yarıiletkenler, genellikle kimya bakımından saf, ancak bant yapısı bakımından yarıiletken özellik gösterirler. Saf yarıiletken içinde yabancı madde konsantrasyonu çok az da olsa, elektriksel özelliklerini büyük bir oranda etkileyebilir. Bu özellikte olan yarıiletkenlere “katkılı yarıiletken” adı verilmektedir. Düşük sıcaklıklarda kristalin, valans bandından iletkenlik bandına hareket eden elektron sayısı, dıştan kristal içine gelen atomların temin ettikleri elektron sayısına göre daha azdır. Böyle bir durumda kristal daha çok katkı yarıiletken özelliği göstermektedir. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin birçoğunun iletkenliği, katkı atomlarının etkisiyle değişmektedir. İki farklı örnek yapı ile katkı yarıiletkenlerin oluşumunu açıklayabiliriz. Antimon, arsenik veya fosfor atomlarında olduğu gibi beş değerliğe sahip bir atom, silisyum ya da germanyum gibi saf yarıiletken kristalinin atomlarının buldukları yerlerden birinin yerine geçerse; bu dışarıdan gelen atom kendine yakın dört atomla kovalent bağ yapar. Geride bir elektron kalır. Bu elektron atoma zayıf bir şekilde bağlı kalacağından az bir enerjiyle serbest hale geçer. Kristalde iletim elektronu olarak görev yapar.

Şekil 1.2. (a)' da görüldüğü gibi fosfor (P) bir elektron kaybettiğinden dolayı +1 yüküne sahip olur. Bu şekilde herhangi bir yarıiletkene bir elektron veren katkı atomlarına “verici” denmektedir (Tatar, 2015).



Şekil 1.2. (a) P bir elektron verdiği için verici. (b) Ga bir elektron aldığı için alıcı tipli katkı atomlarının gösterimi (Asıl 2010).

Yarıiletkenlerde iletkenlik, verici katkısıyla meydana geliyorsa bu tür yarı iletkenlere “*n*-tipi yarıiletken” denmektedir. Bu tip yarıiletkenlerde genellikle yük taşıyıcılarının büyük bölümü elektronlardır. Bunun yanında az da olsa boşluklar da yük taşıyıcı olabilirler. Ancak taşıyıcı olarak daha çok elektronlardır. Verici tipli yarıiletkenlerde katkı, yasak bandın içerisinde izin verilen enerji düzeyinin meydana gelmesine sebep olur (Şekil 1.3.a). İletim bandının altındaki yasak enerji seviyesinin bulunduğu bölgede, verici enerji seviyesi bulunmaktadır. Bu verici enerji seviyesi, iletim bandına çok yakın mesafede bulduklarından, normal oda sıcaklıklarında vericilerin tamamı iyonlaşır. Bu durumda, verici konumundaki maddelerin beşinci elektronu iletim elektronu durumuna geçerek uyarılmış olur. Böyle bir verici tipli olan fosforun iyonlaşma enerjisi (ΔE_d), silisyumun atomlar arasındaki kovalent bağlarının koparma enerjisinden (E_g) daha azdır (Tatar, 2015).



Şekil 1.3. $T > 0$ 'da (a) Verici tipli (b) alıcı tipli yarıiletken bant şekli (Asıl, 2010).

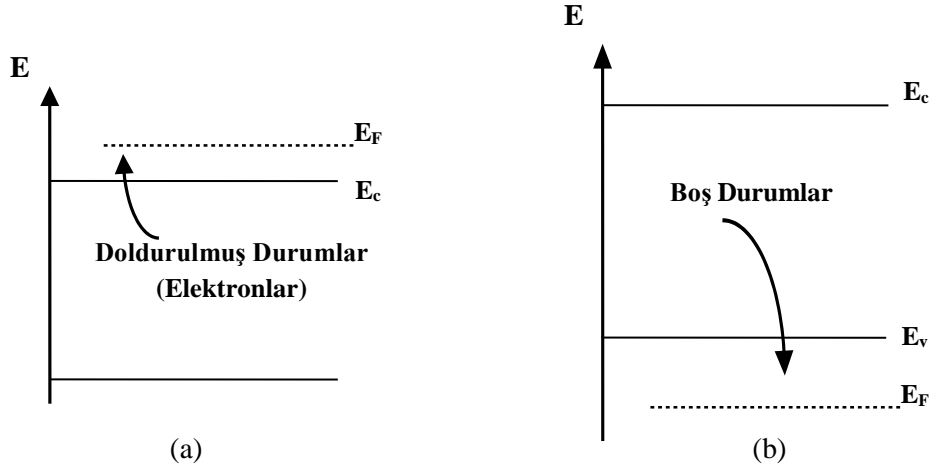
İkinci durumda, uygun safsızlık atomu seçilerek, yarıiletkende fazla elektron yerine, eksik elektron oluşumunun sağlanması sonucunda boşluklar meydana getirilir. Silisyum ya da Germanyum yarıiletkenine; Al, B, Ga ya da In benzeri olan üç değerliğe sahip olan katkı elementleri, yarıiletkenin örgü noktalarına geçer. Şöyle bir örnek verebiliriz, bir galyum atomunu, örgü noktalarının tamamında silisyum atomları olan bir yapı içine attığımızı düşünelim. Üç değerliğe sahip olan galyum atomunun çevresini saran silisyum atomlarının dördüyle kovalent bağ yapar. Ancak, yaptığı bağlardan birinde elektron eksikliği yaşanır (Şekil-1.2.b). Yaşanan bu elektron eksikliği başka bir bağdan kopan elektron ile telafi edilir. Bu şekilde kopan elektron terk ettiği yerde bir boşluk oluşturur. Böylece meydana gelen boşluk yarıiletken kristal yapı içerisinde serbest halde hareket kabiliyeti kazanabilir. Bu örnekte olduğu gibi; üç değerlikli galyum atomlarından gerekli oranlarda, silisyum yarıiletkeninin içine katılarak, yarıiletken içerisinde istenilen seviyede boşluk yoğunluğu elde edilebilir. Üç değerliğine sahip katkılı atomlar dört kovalent bağı oluşturabilmek için mutlaka bir elektron alma ihtiyacı duyarlar. Bu şekilde herhangi bir yarıiletkenede ki bu tür atomlara “alıcı” denir. İletkenliği bunun gibi alıcı tipli olan yarıiletkenlere “p-tipi yarıiletken” denir. p-tipi yarıiletkenlerde; n-tipi yarıiletkenlerin tersine, boşluklar daha çok yük taşıyıcı olarak kullanılırken, elektronlar azınlık yük taşıyıcıları olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.3.(b)'de görüldüğü gibi alıcı tipli katkılı, yarıiletkenin yasa bant içerisinde, valans bandın hemen üzerinde yakın bir mesafede enerji düzeyini (E_a) meydana getirir. Buradaki alıcıya ait enerji seviyesi, alıcının bir boşluk yakalayabilmesi için ihtiyaç duyulan enerjiyle aynıdır. Alıcının iyonlaştığını düşünürsek, şöyle ki bir elektronun uyarılması sonucunda, elektron bulunduğu

değerlik bandından ayrılarak boşluğu doldurması durumunda; boşluk serbest taşıyıcı durumuna düşer. Elektriksel iletkenliği alıcılarda bu şekilde boşluklarla sağlandığından pozitif yüklü akış meydana gelir (Asıl, 2010).

1.4. Dejenere ve Dejenere Olmayan Yarıiletkenler

Herhangi bir yarıiletkene dışarıdan katkı atomlarını ilave edecek olursak, yarıiletken ya da ev sahibi sayılan atomların sayısal çoğunluğu ile katkı atomlarının sayısal çoğunluğu karşılaştırıldığında, katkı atomlarının sayısı daha azdır. Az sayıda olan bu katkı atomları, n-tipi yarıiletkendeki verici elektronları birbirleriyle etkileşime giremeyecek kadar uzaktırlar. Safsızlık olarak adlandırdığımız atomlar p-tipi yarıiletken maddede etkileşmeyen ve ayrık alıcı durumu oluştururken, n-tipi yarıiletken maddede etkileşmeyen ve ayrık verici enerji durumlarını oluşturur. Bu özellikteki yarıiletkenlere “dejenere olmayan yarıiletkenler” denmektedir. Şayet katkı miktarını artıracak olursak, safsızlık atomlarının arasındaki mesafeyi azaltmış oluruz. Böyle bir durumda verici elektronları arasındaki etkileşme başlar. Etkileşmenin başlamasıyla, tek bir ayrık şekilde olan verici enerji seviyesi yarılp bir enerji bandı haline dönüşür. Verici miktarı daha çok artırılırsa, verici halleri bandında genişleme olur. Böyle bir durumda iletkenlik bant tabanı ile verici hallerinin bandı üst üste gelebilir. Üst üste gelme, verici konsantrasyon durumu etkin yoğunluğuyla karşılaştırılabilecek durumda olduğu zaman meydana gelir. İletkenlik bandında bulunan elektron konsantrasyonu, durumların yoğunluğunu aştığında, Fermi enerjisi iletkenlik bandının içine doğru kayar. Bu tür yarıiletkenlere “dejenere n-tipi yarıiletken” denir. Buna benzer olarak, herhangi bir p-tipi yarıiletkende katkı alıcı konsantrasyonu artırıldığında, ayrık alıcı enerji durumlarının enerji bantlarına yarılmasıyla valans bandının tepesiyle üst üste gelebilir. Fermi enerjisi boşlukların konsantrasyonu, durumların yoğunluğunu aşarsa valans bandının içine doğru kayar. Bu tür yarıiletkenlere ise “dejenere p-tipi yarıiletken” denmektedir (Sağlam ve Ateş, 2007).

Şekil 1.4’de dejenere yarıiletkenlere ait enerji bant diyagramları gösterilmektedir. E_F ’nin altında enerji durumlarının büyük kısmı elektronlar ile doldurulmuştur. E_F nin üstündeki enerji durumlarının büyük bir kısmı ise boştur.



Şekil 1.4. (a) Dejenere n-tipi enerji bant diyagramı (b) Dejenere p-tipi enerji bant diyagramı

Dejenere n-tipi yarıiletkenlerde E_F ile E_c arasında bulunan durumların çoğunluğu elektronlar ile doldurulmuşlardır. Bu şekilde iletkenlik bandında bulunan elektron konsantrasyonu oldukça fazladır. Diğer taraftan dejenere p-tipi yarıiletkenlerde E_v ile E_F arasında bulunan enerji durumlarının çoğunluğu boştur. Böyle bir durumda valans bandında mevcut boşluk konsantrasyon yoğunluğu oldukça fazladır (Sağlam ve Ateş, 2007).

2. İNCE FİMLER

2.1. Tarihi Gelişimi

Başlangıçta metal ince filmler seramik ve cam üzerinde dekorasyon malzemesi olarak kullanılmışlardır. Zamanla cam yüzeyler üzerinde gümüş tuzu olarak kullanılarak, gümüş filmler elde edilmiştir (Sönmezoğlu vd., 2012). Dövülerek oluşturulan en ince altın yaprak kalınlığının $1-2 \times 10^3 \text{ \AA}$ mertebesinde olduğu bilinmektedir (Çoban, 2011). İlk metal filmler; 1838 yılında elektroliz yöntemi ile oluşturulmuştur (Bal, 2006). 1852 yılında ise Bunsen “kimyasal reaksiyon” yöntemiyle elde etmiştir (Sönmezoğlu vd., 2012). Faraday 1857 yılında asal gaz içerisinde “buharlaştırma” yöntemini kullanarak elde etmiştir. Nahrwald 1887 yılında vakum oluşturmak için platin ince filmler yapmıştır. Kundt 1888 yılında aynı yöntemle ince filmler elde etmeyi başarmıştır (Tatar, 2015).

2.2. İnce Filmlerin Kullanım Alanları

Teknolojiye bağlı olarak ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlilik arz etmektedir. Yeni alanlarda kullanıma ihtiyaç duyulan bu filmlerin farklı şekillerde ve farklı özelliklerde üretilmesi, geliştirilmesi bilim dünyasına olumlu katkı sağlayacaktır. Bu nedenle ince film teknolojisi katıhal fiziğinin araştırma dalları arasında önemli yere sahiptir (Tatar, 2015).

İnce filmler, elektronik ve optoelektronik endüstrisinin vazgeçilmez unsurlarındandır. Bilgisayar, cep telefonu, medikal, askeri ve çeşitli sensörlerde kullanılmaktadır. Günlük hayatta kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde ince filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerini incelemek önem arz etmektedir (Kırmızıgül, 2008).

İnce filmler, çeşitli yöntemler kullanılarak, kaplanacak malzemenin atomlarının veya moleküllerinin, filmin oluşumunda rol oynayan bir alttaş üzerine sıralanması ile, ince bir tabaka halinde oluşan yarıiletken bir maddedir.

İnce filmlerin kaplama yöntemi, çözelti içeriği, tavlama ortamındaki gaz, tavlama sıcaklığı, kaplama kalınlığı vb. durumlara bağlı olarak değişik yapısal, elektriksel, optiksel ve manyetik özellikler gösterir (Kocaman, 2011). İnce filmlerin bu özelliği, üzerindeki çalışmalarını yoğunlaştırmıştır. İnce filmler başlıca üç yöntemle elde edilmektedir.

i. Polikristal filmler

ii. Çok-katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler

iii. Tek- katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler

Tek- katlı ve çok-katlı epitaksiyel filmler ileri teknoloji gerektiren maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda maliyeti düşük ve daha kolay üretilebilen polikristal filmler kullanılmaktadır. Polikristal filmler büyük yüzeyli cam, seramik, metal, grafit gibi alttaşlar üzerinde büyütülebilir. Elektrik ve optik özelliklerinden dolayı yarıiletken foto-detektörler, güneş pili başta olmak üzere çok uygulama sahası vardır. Kolay ve çeşitli yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir. Yarıiletken ince filmin kalınlığı $1,5 \mu\text{m}$ 'den büyükse kalın film, yarıiletken ince filmin kalınlığı $1,5 \mu\text{m}$ 'den az ise küçük ince film olarak adlandırılır (Kırmızıgül, 2008).

3. VANADYUM PENTA OKSİT VE KRİSTAL YAPISI

3.1. Giriş

Vanadyum; atom numarası 23 ve atom ağırlığı 50,9415 g/mol olan oda sıcaklığında (25 °C, 298 K) gümüşümsü gri renkte bir maddedir. Vanadyumun yoğunluğu 6,110 g/mL, erime noktası 1910 °C (2183 K), kaynama noktası 3407 °C (3680 K)'dir.

Periyodik cetvelde d-bloğu elementlerinden olan vanadyum ilk olarak 1801 yılında Andres Manuel del Rio tarafından keşfedilmiştir. Vanadyum NaCl veya Na₂CO₃ ile 800 °C de reaksiyonu sonucu elde edilen NaVO₃ bileşiği su içerisinde çözüldüğünde, çözelti kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilerek V₂O₅ bileşiği oluşturulur (Özlü, 2007).

Vanadyum pentaoksitin yoğunluğu 3,37 g/cm³'dir (Ingole ve Lokhande, 2016). V₂O₅, sıcaklığı arttıkça havaya oksijen verebilir. Bu özelliğe bağlı olarak V₂O₅ sülfirik asit, endüstri ve sanayi üretiminde sülfirdioksit, benzen ve naftalinin aerobik oksidasyonunu katalizler. V₂O₅ yüksek oksitleyici özelliğinden dolayı hem bir amfoterik oksit hem bir oksitleyici olan zehirli turuncu renginde bir katıdır. Birçok metal oksidin aksine suda nadiren çözünür. Sülfirik asit üretiminde katalizör olarak kullanılır. Katalizör olarak 400 °C ve 620 °C arasında aktiftir.

V₂O₅, dayanıklı çelik yapımı başta olmak üzere aşınmaya karşı sert madde yapımında alaşım olarak kullanılmaktadır. Önemli bir katkı maddesi olarak, paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır. Yine yüzeylerin titanyumla kaplama işlemlerinde bağlayıcı element şeklinde kullanılmaktadır. Ayrıca, uzun ömürlü ve dayanıklı malzemelerin üretilmesinde kullanım alanı mevcuttur. Vanadyum penta oksit bileşiği seramik yapımında, boya üretiminde, sülfirik asit üretiminde, demir-vanadyum alaşımında ve katı yakıt (Özlü, 2007), katalizör olarak vb. bir çok alanda kullanılmaktadır (Zhang, vd., 2016).

3.2. Vanadyum Penta Oksitle Yapılmış Çalışmalar

Vanadyum penta oksit ince filmleri, farklı fiziksel ve kimyasal teknikler ile hazırlanmaktadır. Vanadyum penta oksit ince filmler; magnetron püskürtme yöntemiyle (Luo vd., 2010), darbeli lazer biriktirme tekniği (Iida ve Kanno, 2009), sol-jel (Wang vd., 2018; Wu vd., 2016; Dong vd., 2003), püskürtme piroliz (Abbasi vd., 2015; Abyazisani vd., 2015; Irani vd., 2018) gibi birçok yöntem ile hazırlanabilir.

Irani ve arkadaşları; V_2O_5 ince filmleri, cam alttaşlar üzerinde 0,01; 0,05 ve 0,1 molar VCl_3 'ün farklı konsantrasyon çözeltileri ile spreylere piroliz tekniğini kullanarak ürettiler. Elde ettikleri filmleri farklı ortamlarda (hava, oksijen ve vakum) tavladılar. Konsantrasyonun artırılmasıyla filmlerin (001) yönü boyunca ortorombik bir yapıda büyüdüğünü gözlemlediler. Konsantrasyonla yüzey nanoyapısı iyi kontrol edilebilir. Tüm ortamlarda, tavlama, kristalliliği artırırken, en iyi kristalliliğin vakumda elde edildiğini tespit etmişlerdir. Öncül çözeltiler konsantrasyonun artırılmasıyla film kalınlıklarının da arttığını gördüler. Optimum konsantrasyon olarak 0,05 M seçilmiş. Çözelti konsantrasyonundan hazırlanan filmler farklı ortamlarda tavllanmış. Elde edilen filmler nanoyapıda polikristal ve ortorombik olduğu tespit edilmiştir. Ortalama tane çaplarının yaklaşık 65 nm civarında olduğu bildirilmiştir. Çapların tavlama sonrasında büyüdüğü görülmüştür (Irani vd., 2018).

Pradeep ve arkadaşları; diyot yapımında kullanılmak üzere, spreylere piroliz yöntemini kullanarak elde ettikleri V_2O_5 ile $Fe_xV_2O_5$ ' in ($x=5\%$) yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. 30 °C ile 130 °C sıcaklık aralığında, katkısız V_2O_5 ' e göre, Fe katkılı V_2O_5 için aktivasyon enerjisinin yüksek olduğunu görmüşlerdir (Pradeep vd., 2018).

Arbab ve Mola; V_2O_5 filmlerini, kimyasal çöktürme yöntemiyle fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak üzere üretmişlerdir. Filmleri alttaş sıcaklığını 500 °C, 450 °C, 400 °C, 350 °C ve 300 °C'e alarak elde etmişlerdir. Bu filmlerin ortorombik kristal yapıda olduklarını tespit etmişlerdir. 400 °C, 450 °C ve 500 °C'de tavlanan numuneler 400 ila 700 nm arasında yüksek geçirgenlik sergilemiştir. 400 °C 'nin altında işlem gören numunelerin, aynı dalga boylarında daha az saydam olduğu bulunmuştur. Deneysel kanıtlara dayanarak, XRD ve optik absorpsiyon ölçümlerinden, V_2O_5 filminin daha iyi geçirgenliği ve kristal kalitesi için optimum sıcaklığı 450 °C olarak elde etmişlerdir (Arbab ve Mola, 2016).

Ayşe Tuba Kocaman yapmış olduğu Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan katkısız ve kütlece farklı oranlarda Titanyum (Ti) katkılı V_2O_5 ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemiştir. Bunun sonucunda; XRD sonuçları katkısız ve Ti katkılı filmlerin kristal yapıda olduklarını göstermiştir. Katkı oranı ile piklerin şiddetindeki azalmanın/kaybolmanın arttığı belirtilmiştir (Kocaman, 2011).

XRD analizleri ve Scherrer denklemi kullanılarak, filmlerdeki kristallerin parçacık büyüklükleri katkısız film için 32-36 nm olarak hesaplanmıştır. Belirlenen parçacık

büyüklikleri, sentezlenen katkısız V_2O_5 filmlerin nano parçacık sınıfında olduğu belirlenmiştir (Kocaman, 2011).

V_2O_5 ince filmlerin katkı oranı arttıkça, hem düşük hem de yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjilerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Tüm filmlerin aktivasyon enerjileri düşük sıcaklık bölgesinde 0,0813 - 0,511 eV arasında değişirken, yüksek sıcaklık bölgesinde 0,0315 - 0,813 eV arasında değiştiği belirtmiştir (Kocaman, 2011).

Katkısız 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 azaldığını görmüştür. 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, bu değerinde, katkısız filmde yaklaşık 550 nm iken, % 15 katkılı filmde 380 nm olduğunu belirtmiştir. 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 arttığını görmüştür (Kocaman, 2011).

Meltem Dönmez, V_2O_5 ince filmlerini Püskürtme (Sıçratma) yöntemiyle elde etmiş. Püskürtme sistemi ile V_2O_5 hedef kullanarak Si ve cam alttaşlar üzerine oda sıcaklığında farklı RF güç değerlerinde (50 W, 100 W, 150 W) V_2O_5 ince filmleri büyütülmüştür. Ayrıca bir kaplama parametresi olan alttaş sıcaklığının ince filmlerin kalitesi üzerine etkisini görebilmek için, aynı V_2O_5 hedef kullanılarak cam alttaş üzerine, alttaş sıcaklık değerleri değiştirilerek (oda sıcaklığı, 100 °C, 200 °C, 300 °C) V_2O_5 ince filmleri büyüterek, üretilen filmlerin yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonlarını incelemiştir (Dönmez, 2015).

V_2O_5 ince filmlerin fotokromik özelliğinden dolayı RF gücü arttıkça rengi daha koyu olan korning cam alttaşların geçirgenliklerinin giderek düştüğü, Dönmez'in çalışmasında görülmüştür. Bunun yanında artan RF güç değeri ile parçacık boyutunun azaldığı ve pürüzlülük değerinin de en yüksek RF gücüne sahip olan numune de en düşük olduğu deneysel olarak gözlenmiştir.

Kaplama sırasında RF güç değerleri değiştirilen ve Si alttaşlar üzerine kaplanan ortorombik fazda olan V_2O_5 ince filmleri incelendiğinde ise RF güç değerinin artması ile parçacık boyutunun küçüldüğü ve buna bağlı olarak pürüzlülük değerinin (RMS)'de azaldığı

belirlenmiştir. Azalan RF güç değeri ile birlikte kristalitenin arttığı ve yapının iyileştiğini göstermiştir (Dönmez, 2015).

Kaplama sırasında alttaş sıcaklık değerleri değiştirilen ve cam alttaş üzerine kaplanan V_2O_5 ince filmlerin analizlerini yapmış. Analiz sonuçlarına göre $100\text{ }^\circ\text{C}$ alttaş sıcaklığında büyütülen filmin en iyi kristaliteye sahip olduğu belirlenmiş ve bu numune üzerine tavlama işlemi uygulanmıştır. Ancak tavlamanın kristaliteyi iyileştirmesi beklenirken iyi yönde bir gelişme görülmemiş. AFM analizlerine bakıldığında, tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunun arttığı ve buna bağlı olarak RMS değerinin de arttığını görmüş. Büyütme sıcaklığının enerji bant aralığı (E_g) değeri üzerine etken olduğu belirleyerek, bu değerin 2,5 – 2,7 eV arasında olduğunu bulmuştur (Dönmez, 2015).

Kadir Karşlı yapmış olduğu çalışmada; Sol-Jel Yöntemiyle Vanadyum oksit (VO_x) ince film çalışmasında; (V_2O_5), $257\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında yarıiletkenken, bu sıcaklığın üstünde iletken duruma geçtiğini, belirtmiştir. İşlem koşulları ve özellikle tavlama adımı, arzu edilen film kalitesinin korunmasında önemli rol oynadığını söylemiştir. Hidrojen peroksit ve vanadyum metal tozu su ile karıştırılarak çözelti oluşturulmuştur. Tavlama için kullanılan Hidrojen gazının konsantrasyonunu %10 ile %40 arasında değiştirmiştir. Çözelti, homojen ve eksiksiz kaplamalar için şarttır. Döndürme işlemini iki aşamada, çok yavaş ve çok hızlı olarak yapmış. Döndürmede en iyi kaplamanın oranları 5 saniye için 500 rpm ve 75 saniye için 2000 rpm olduğunu tespit etmiştir. Bu şekilde kaplanmış ince filmler için ortalama kalınlıkları yaklaşık 30 ± 3 nm olarak bulmuştur (Karşlı, 2012).

Tavlama iki adımda yapılmıştır. İlk önce, % 20 H_2 / N_2 ortamının altında, $410\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2,5 saat. Diğeri de $410\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca % 30 H_2 / N_2 ortamı. XRD sonuçlarına göre; daha yüksek hidrojen konsantrasyonu, VO_x moleküllerini daha az azaltmaktadır. Benzer şekilde, eğer tavlama süresi uzarsa, indirgenmiş molekül miktarı artar. Bununla birlikte hem hidrojen konsantrasyonu hem de tavlama süresi için bir sınırlamanın olduğunu belirtmiştir. Hidrojen konsantrasyonu artsa bile, tavlama süresi bir değerden fazla uzarsa, kristal filmin yapısı kaybolmaya başlıyor. Elde edilen sonuçlara göre, karışık VO_x ince filmi elde etmek mümkündür. Uygun ön hazırlık işlemleri ve tavlama koşulları kullanılarak, bu tür VO_x yapılandırılmış filmlerin direnç değerleri, yapılandırılmış ince V_2O_5 'den daha düşük filmler olduğunu söylemiştir (Karşlı, 2012).

Vijayakumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, 0,05 M konsantrasyonlu sulu amonyum çözeltisi kullanarak, üç farklı taban sıcaklığında ($250\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$) polikristal

ortorombik V_2O_5 filmler elde etmişlerdir. Elektrik ölçümlerinde, alt-taş sıcaklığının artışı ile filmlerin direncinin azaldığını göstermişlerdir. Aynı şekilde, ince filmlerin alt-taş sıcaklığının artmasıyla, aktivasyon enerjisinin de azaldığını tespit etmişlerdir 250 °C, 300 °C, 350 °C sıcaklıklarında sırasıyla; E_a (eV): 0,15; 0,13; 0,12; optik band aralığı E_g (eV): 2,34; 2,29; 2,21; kristal boyutu d : 67 nm , 84 nm, 74 nm olarak elde etmişlerdir (Vijayakumar vd., 2015a).

Vijayakumar ve arkadaşları başka bir çalışmada; V_2O_5 ince filmlerini spreylendirilerek, dört farklı sıcaklıkta (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C) cam alttaşlar üzerinde elde etmişlerdir. 0,1 M konsantrasyonlu sulu amonyum vanadat (NH_4VO_3) çözeltisi kullanarak, vanadyum penta oksit elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda; filmlerin polikristal yapıda ve ortorombik yapıda oldukları tespit edilmiştir. Optik band aralıklarının 3,34 ile 3,24 eV arasında değişen büyüklüklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla elde edilen filmlerin kalınlığının azaldığı görülmüş (Vijayakumar vd., 2015b).

Alaa A. Akl çalışmasında spreylendirilerek 350 °C'de tavlama ısıl işleme tabi tutulan V_2O_5 filmlerin, ortorombik polikristal yapıya sahip olduğunu gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi $E_a=0,156$ eV oda sıcaklığındaki iletkenlik ölçümleri ile iletkenliğini ise $5,74 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ olarak belirlemiştir (Alaa, 2010).

Zhenfei Luo ve arkadaşları; reaktif doğru akım (DC) magnetron sputterlama yöntemiyle nanoparçacık vanadyum penta oksit ince filmleri farklı taban sıcaklıklarında (160 °C, 240 °C, 280 °C ve 320 °C) 30'ar dakika tavlama ısıl işleme tabi tutularak V_2O_5 filmleri elde etmişlerdir. Bu filmlerin aktivasyon enerjileri sırasıyla $E_a=0,18$ eV; 0,13 eV; 0,11 eV olarak belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığı 160 °C'den 320 °C'ye çıkarken filmi oluşturan nanoparçacıkların dikey sütun şeklinden küçük öbektelere dönüştüğünü ve elektriksel ölçümlerde filmlerin kare dirençlerinin $46 \text{ M}\Omega/\square$ 'den $33 \text{ k}\Omega/\square$ 'a düştüğünü görmüşlerdir (Luo, vd., 2010). İnce filmlerde ise direnci, karenin ters kenarları arasında ki yüzeyin direnci olarak belirlenir. Bu direnç ROS olarak tanımlanır ve kare başına düşen ohm miktarı (Ω/\square) olarak gösterilir.

Yusuke Iida ve Yoshinori Kanno darbeli lazer biriktirme tekniği ile elde ettikleri V_2O_5 filmlerde kristalleşmenin en az 200 °C'de başladığını tespit etmişler ve filmlerin optik bant aralığını 2,32 eV olarak belirlemişlerdir (Iida ve Kanno, 2009).

Malook ve arkadaşları; yapmış oldukları çalışmada, elde ettikleri vanadyum pentaoksitlerin, optik band aralıklarının 2,0 eV ve kristal yapıda olduklarını tespit etmişlerdir. Ortalama V_2O_5 'in kristalit büyüklüğünü 16,8 nm olarak bulmuşlardır (Malook vd., 2018).

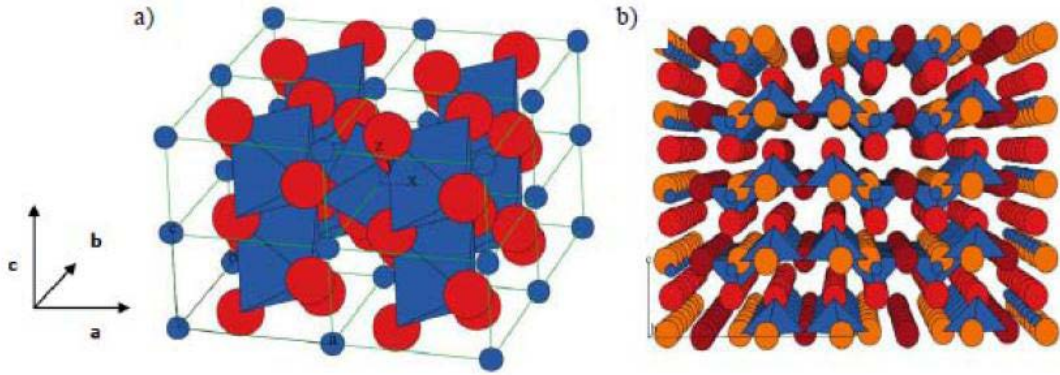
3.3. Vanadyum Oksitin Kristal Yapısı

Vanadyum oksitlerin belirli sıcaklıklarda, kristal yapılarında bir değişiklik gözlemlenmesi ve bu değişimin sonucu olarak elektriksel ve optik özelliklerinin değişmesi onları teknolojik uygulamalar için çok değerli malzemeler yapar. Vanadyum oksit ince filmler belli sıcaklıklarda yarıiletken fazdan metal faza geçiş (Semiconductor to Metal Transition, SMT) veya metal fazdan yarıiletken faza geçiş (Metal to Insulator Transition, MIT) özelliği gösterebilmektedirler. Faz geçişi özelliği, 1959 yılında F. Morin tarafından keşfedilmiştir. Vanadyumun kararlı oksitli bileşikleri, VO, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 'dir. Buna ek olarak literatürde, V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_2O_4 ve V_6O_{13} bileşikleri de mevcuttur. VO_x bileşenleri iki gruba ayrılarak incelenebilir: V_nO_{2n-1} tipi (VO_2 - V_2O_3) ve V_nO_{2n+1} tipi (VO_3 - V_2O_5) bileşiklerdir. Tek fazda bulunabildikleri gibi karışık fazda da bulunabilmektedirler. Faz geçişi esnasında, VO_x filmlerin bant yapısında değişim görülür (Dönmez, 2015).

Çizelge 3.1. Sık rastlanan vanadyum oksit türleri ve genel özellikleri.

Tür	Renk	Geçiş Sıcaklığı (°C)	Oksidasyon Hali	Kristal Yapısı	Manyetik Yapısı
VO	Metalik gri (katı halde)	-	$V^{2+} (3d^3)$	Bozulmuş NaCl yapısı (Kübik)	Manyetik
V_2O_3	Siyah (toz halde)	-105- -115	$V^{3+} (3d^2)$	Monoklinik (T<T _g), korund (T>T _g)	Antiferromanyetik
VO_2	Koyu mavi (toz halde)	65-70	$V^{4+} (3d^1)$	Monoklinik (bozulmuş rutil) (T<T _g), rutil (T>T _g)	Diamanyetik
V_2O_5	Sarı-turuncu, sarı-kahverengi (toz ve katı)	-	$V^{5+} (3d^0)$	Katmanlı ortorombik	Diamanyetik

Vanadyum-oksijen oranındaki değişim malzemenin yapısını ve özelliklerini de tamamen değiştirir. Vanadyumun elektronik dizilimi $3d^3 4s^2$ biçimindedir. Burada d kabuğu yarı dolu olduğundan oksit değerlikleri de farklı olur. Vanadyumun bu karakterinden dolayı oluşan bağlar, kristal yapıyı kusurlu kılar. Bu da alacağı elektron sayısını etkiler. VO_2 , $68^\circ C$ 'nin altında monoklinik, yüksek sıcaklıkta ise tetragonal yapıda bulunur. VO_2 'in çoklu kristal fazı gösterirken, V_2O_5 sadece tek kristal yapı gösterir. Bu da ortorombik kristal yapıdır. Düzlemler birbirine Van der Waals bağı ile bağlıdırlar (Kocaman, 2011).



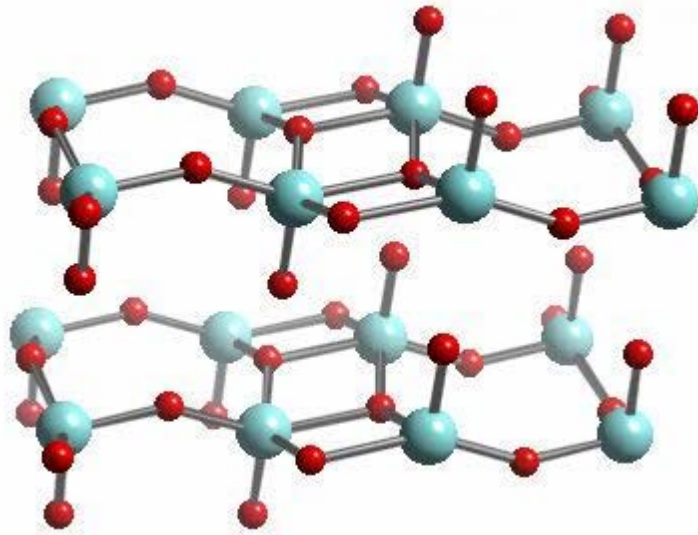
Şekil 3.1. Oksijen oranının kristal yapı üzerindeki etkisi.

a) VO_2 için diyagram (mavi küreler oksijen, kırmızı küreler vanadyum)

b) V_2O_5 için diyagram (mavi küreler vanadyum, kırmızı küreler oksijen) (Kocaman, 2011).

3.4. V₂O₅ Kullanım Alanları

V₂O₅ ince filmlerin uygulama alanları genelde film üretim tekniğine bağlıdır (Dönmez, 2015). V₂O₅ renkli filmler akıllı camlar, kızılötesi dedektörler ile gaz algılayıcı gibi çeşitli düzeneklerde (Vijayakumar vd., 2015a), elektrokromik, termokromik, fotokromik cihazlarda, fiber optik malzemeler ve elektrokimyasal malzemelerde, lityum iyon pillerde, değişken yansıtıcı aynalarda, ışık panjurlarında, optoelektronik ve anahtarlama sistemlerinde kullanılmaktadır (Kocaman, 2011).



Şekil 3.2. V₂O₅'in Kristal Yapısı (Özlü, 2007).

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Giriş

Chamberlin ve Skarman tarafından kimyasal püskürtme yöntemiyle ilk defa geniş yüzeyli film elde etmek amacıyla yarıiletken bileşiklerden CdS ve CdSe filmleri üretildi (Özbaş, 1993). Kimyasal püskürtme yöntemi 1940 yılında, geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için oluşturulmuş bir yöntemdir. Bu yöntem, yaygın şekilde kullanılan film hazırlama tekniklerindedir (Şafak, 1989). 1970 yılından bu yana bu yöntem üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmlerin elde edilmesinde kullanılmaya başlanmıştır (Dinek, 2006).

Kimyasal püskürtme yöntemi ile ilgi olarak Hindistan Teknoloji Enstitüsünde, Chopra ve arkadaşları yoğun çalışmalar yapmışlardır. Bu Enstitüde, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak, I-III-VI üçlü yarıiletkenleri, özellikle $CuInS_2$ ve $CuInSe_2$ bileşenleri hazırlamıştır (Şafak, 1989).

Fransa’ da, Vedel ve arkadaşları, ince filmlerin daha yüksek bir çöktürme hızı ile hazırlanması için, “Havasız kimyasal püskürtme tekniği” ni geliştirmişlerdir. Bununla birlikte Siefert, metal oksitlerin çöktürme hızını artırmak için, “Taç Spray Pyrolysis” şeklinde adlandırdığı yeni bir kaplama yöntemi bulmuştur. Bu yöntemle çöktürme ortalama olarak % 80 artmıştır (Şafak, 1989).

4.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

Kimyasal püskürtme yöntemi (Spray Pyrolysis Technique), çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme metodu olarak da tanınan bir kaplama çeşididir. Bu yöntemle, elde edilen ince filmler için hazırlanmış öngörülen çözeltileri karıştırarak, öncül çözelti hazırlanır. Öncül çözelti önceden ısıtılmış alttaşlar üzerine yeterli basınca sahip azot gazı ya da hava ile atomize edilip püskürtme işlemi yapılır. Sonuç olarak, sıcak alttaş üzerine gelecek şekilde püskürtülen tanecikler filmlerin yüzeylerine buharlaşarak yapışırlar. Yapışmayan kısmı ise gaz şeklinde alttaştan yukarıya doğru uçarak ayrılır. Bu metodu üretilen filmler, yapısal olarak polikristaldirler. Bu yöntem basit ve ekonomik olmasından dolayı çok kullanılmaktadır (Ilıcan vd., 2005).

Ultrasonik püskürtme yöntemi, kimyasal püskürtme yönteminin bir çeşididir. Bu yöntem de, püskürtme başlığı olarak paslanmaz bir nozul kullanılır. Püskürtme başlığının özellikle ağız çıkış kısmının, hareketli ve dönebilen kabiliyete sahip olması, oluşacak filmlerin düzgün ve homejen olmasını sağlar (Akyüz, 2005).

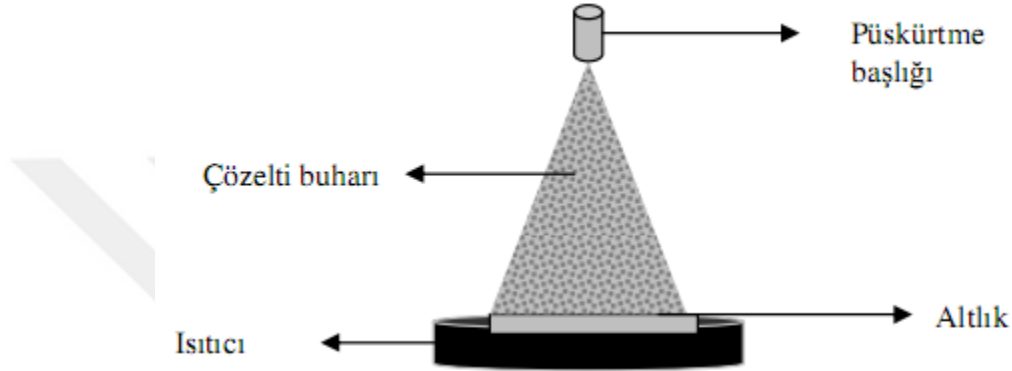
Elde ettiğimiz filmler, ultrasonik püskürtme başlığı kullanarak üretilmiştir. Ultrasonik püskürtme tekniğinin tercih edilme nedenlerini başlıca şöyle sıralayabiliriz:

- i. Kullanılan malzemelerin ve maliyetinin diğer sistemlere göre daha ekonomik olması.
- ii. Vakumsuz ortamda oluşturulabilmesi.
- iii. Malzemelerin büyük bölümünün kendi iç piyasamızdan temin edilebilmesi.
- iv. Geniş yüzeylerde oluşturulabilmesi.

Püskürtme başlığının özellikle ağız çıkış kısmının şekli kullanıldıkça bozulur ve oluşan filmlerin kalitesi düşer. Bu durumu engelemek için başlığın temizliğini zamanında yapmalı gerekirse başlık değiştirilmelidir. Farklı türden malzeme üretimine geçilmesi durumunda yine püskürtme başlığı dikkatlice temizlenmeli ya da değiştirilmelidir. Çünkü bir önceki kullanılan maddeden bir sonraki malzemeye farklı element geçişi olabilir (Akyüz, 2005).

Sulu çözelti atomize olduktan sonra, kaplanacak alttaşların üstüne kimyasal püskürtmeyle kaplama işlemi yapılabilmektedir. Kaplama yapılacak alttaş sıcaklığı istenilen sıcaklığa getirilir. Alttaş sıcaklığı kaplamanın özelliklerini ve yapısını etkilediği için bu sıcaklığı düzgün bir şekilde ayarlamak büyük önem arz etmektedir. Püskürtülen parçacık büyüklükleri, püskürtme hızı ve başlığın geometrik şekli dolayısıyla püskürtme deseni oluşacak kaplamanın özelliklerinde etkilidir. Alttaş yüzeyinin sıcaklığı; filmin yüzey pürüzlenmesini, parçalanması, çatlama ve kristalleşmesi gibi özelliklerini etkiler. Kullanılacak öncül çözeltisi ise; filmin saflığını, yapısını ve uygulama alanı doğrudan ilgilendirir. Kimyasal püskürtme metodunda alttaş olarak silisyum, cam, seramik ve metaller (titanyum, paslanmaz çelik, alüminyum ve tungsten gibi) kullanılır. Kimyasal püskürtme metoduyla filmler üretilirken diğer metodlara göre bir kısım dezavantajlarının olmasına rağmen; kolay ve ekonomik bir methodtur. Çözeltinin hazırlanarak püskürtülmesinden dolayı, çözeltiyi istenilen miktarda katkılayabiliriz. Bu durum, filmlerin fiziksel özelliklerinde kolaylıkla değişiklik yapabileceği avantajı sağlayacaktır (Tatar, 2015).

Genelde standart olarak püskürtme takımı, püskürtme başlığı, atomizör, başlangıç çözeltisi, sıcaklık ayarlayıcı ve alttaş ısıtıcısından meydana gelir. Şekil 4.1.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.1. Püskürtme şekli (Kılınç 2006).

Kimyasal püskürtme yöntemi, ince filmlerin oluşumu için ısıtılan bir alttaş üstüne, bir maddenin sulu çözeltisinin püskürtülmesi işleminden ibarettir. Çözelti tanecikleri, plaka şeklindeki bir malzemenin üstüne yayılarak alttaş yüzeyinin üzerinde etki yapar. Isısal etki altında kalırlar. Plakanın oluşum şekli ve büyüklüğü damlacıkların püskürtülme hızına ve yayılma hacmine bağlı olarak şekillenir. Böylece üretilen filmler, ısıtılmış alttaş üzerinde oksitlere dönüşüp, üst üste binerek metal maddenin plakalarından oluşmuş olur. Kimyasal püskürtme yöntemi, niteliği yüksek alttaş ve kimyasallar gerektirmemekle birlikte, gözeneksiz ve gözenekli film üretimleri için kullanışlıdır. Bu teknik, cam üretim endüstrisinde ve elektriksel iletim elektrotu olarak kullanılan güneş pillerinin üretiminde kullanılır. Bu yöntemle elde edilen filmin yapısal, fiziksel ve optiksel özellikleri; alttaş sıcaklığına, püskürtme hızına ve zamanına, püskürtme başlığı ile alttaş arasındaki mesafeye, ön maddeye, çözücüye, katkılara, püskürtme başlığıyla püskürtülen çözeltinin damlacıklara ait aerodinamiğe, taşıyıcı gaza ve püskürtmeden sonra soğutma hızına bağlı olarak değişmektedir (Tatar, 2015).

Püskürtme hızını artırmanın bir yolu da “Havasız kimyasal püskürtme tekniği”dir. Bu teknikte, çözelti özel olarak hazırlanmış delikten yüksek basınçla geçirilir. Uçtan çıkan hızlı damlacıklar, alt tabakaya ulaşır. İstenilen oranda çözelti konsantrasyonları kullanılabilir (Şafak, 1989).

4.2.1. Alttaş yüzeyinin sıcaklığı

Kimyasal yöntemle üretilen ince filmlerde, alttaş olarak kullanılan malzemenin sıcaklığı filmlerin yapısal özelliklerini etkileyen etmenlerdendir. Alttaş sıcaklığının artırılmasıyla, filmlerin morfolojisini çatlak halinden, gözenekli mikro yapılara dönüştürebilmek mümkündür. Bu sıcaklığı değiştirerek filmleri istediğimiz yapıda ve özellikte üretebiliriz (Tatar, 2015).

4.2.2. Öncül çözeltinin etkisi

Püskürtme yönteminde ikinci olan en önemli etmen ise öncül çözeltisidir. Çözücü, tuzun konsantrasyonu, tuzun çeşidi ve katkı olarak kullanılan maddeler, başlangıç çözeltisinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkilediği için, filmlerin yapısı ve özellikleri, başlangıç çözelti bileşenlerinin değiştirilmesine bağlı olarak değiştirilebilir. Ön madde şeklinde kullanılacak tuzların nitrat, klorid veya metal organik tuzların olması, elde edilen ince filmlerin özelliklerini etkilemektedir (Tatar, 2015).

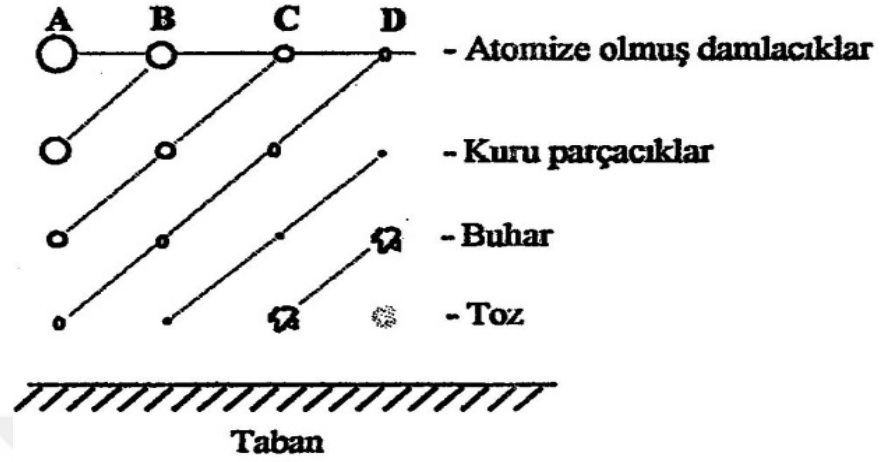
4.2.3. Püskürtme zamanı

İnce filmlerin morfolojisini etkileyen etmenlerden biri de büyüme zamanıdır. Yapılan çalışmalara göre; kısa süre ile üretilen filmlerin boşlukları daha çok iken (damlacıklar daha az yayınama sahip olurlar), uzun süre ile üretilen filmlerin boşlukları daha az olup, daha homojen yapıda filmler elde edilir (Tatar, 2015).

4.2.4. Nozul-alttaş mesafesi

Püskürtme çözeltisi taşıyıcı gaz yardımıyla püskürtülerek istenilen özellikte atomizasyon oluşturulur. Taşıyıcı gazla beraber çözelti damlacıkları ısıtılmış alttaşa taşınır. Damlacıklar alttaşa yaklaştıkça çözelti sıvısı buharlaşırken, bileşenlerin çöktürülmesi sağlanır. Bu işlemde damlacık büyüklüğü önemli rol oynar (Şafak, 1989).

İdeal bir taşınma işlemi, çözelti damlacıklarının film alttaşa yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olmasıdır. İstenilen bir damlacık boyutu elde edilemeyeceği gibi, alttaşa ulaşamaması da ihtimaller arasındadır. Bu durum damlacıkların kütleleriyle ilgilidir. Çeşitli püskürtme yöntemlerinin oluşu da bundan kaynaklanmaktadır (Irmak, 2006). Şekil 4.2'de damlacık boyutu ile ideal püskürtme ve çöktürülme görülmektedir.



Şekil 4.2. Damlacık boyutuna göre çöktürme yöntemleri (Irmak, 2006).

A durumunda, çok büyük çözelti damlacıkları oluşur. Damlacıklar tabana ulaşınca kadar sıvı tamamen buharlaşmaz. Ancak tabana ulaştığında buharlaşarak çökelti bırakır. Damlacık tabanda buharlaştığı için taban sıcaklığını azaltacağından filmin kalitesini de düşürür.

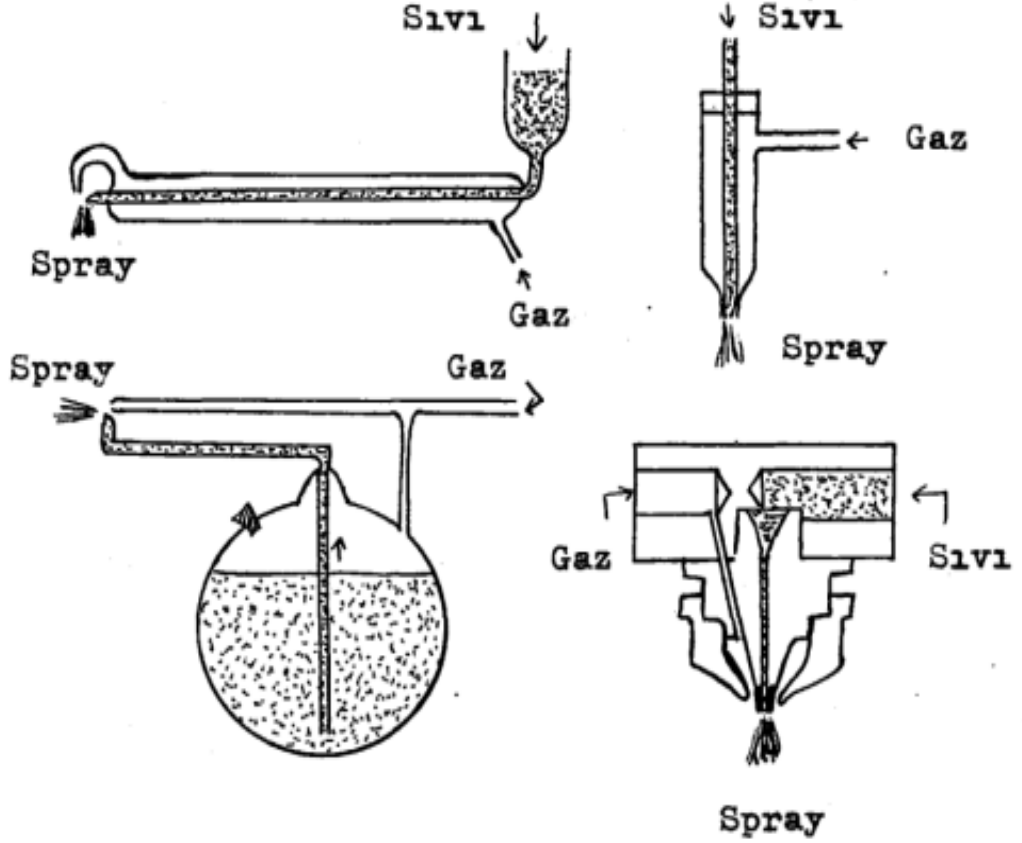
B durumunda, büyük çözelti damlacıkları vardır. Damlacıklar tabana ulaşınca kadar sıvı buharlaşır. Alttaşa ulaşan damlacıklardan bir kısmı yoğunlaşırken, damlacıkların ortamda buharlaşması için gereken ısı miktarı azdır (Çağlar, 2001).

C durumunda, küçük çözelti damlacıkları vardır. İstenilen kalitede filmler bu şekilde oluşturulur. Damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşarak heterojen reaksiyon gerçekleştirirler.

D durumunda, çok küçük çözelti damlacıkları vardır. Moleküller tabana toz halinde ulaşacağından film oluşumu düzgün olmaz.

Çöktürme işleminde atomizer ucu, püskürtülen parçacıkların büyüklüğü ve püskürtme deseni, püskürtme hortum başının geometrisine bağlıdır. Şekil 4.3'de, kullanılan bazı hortum başlık tipleri gösterilmiştir (Çağlar, 2001).

Püskürtme hortumunun ucundan, hazırlanan püskürtme çözeltisinin akışı sağlanır ve bu akışa, taşıyıcı gaz yardımıyla püskürtülerek istenilen koşullarda atomizasyon sağlanır. Kimyasal püskürtme yönteminde en önemli koşullardan birisi de püskürtülen damlacık büyüklüğünün düzgün olmasıdır (Şafak, 1989).

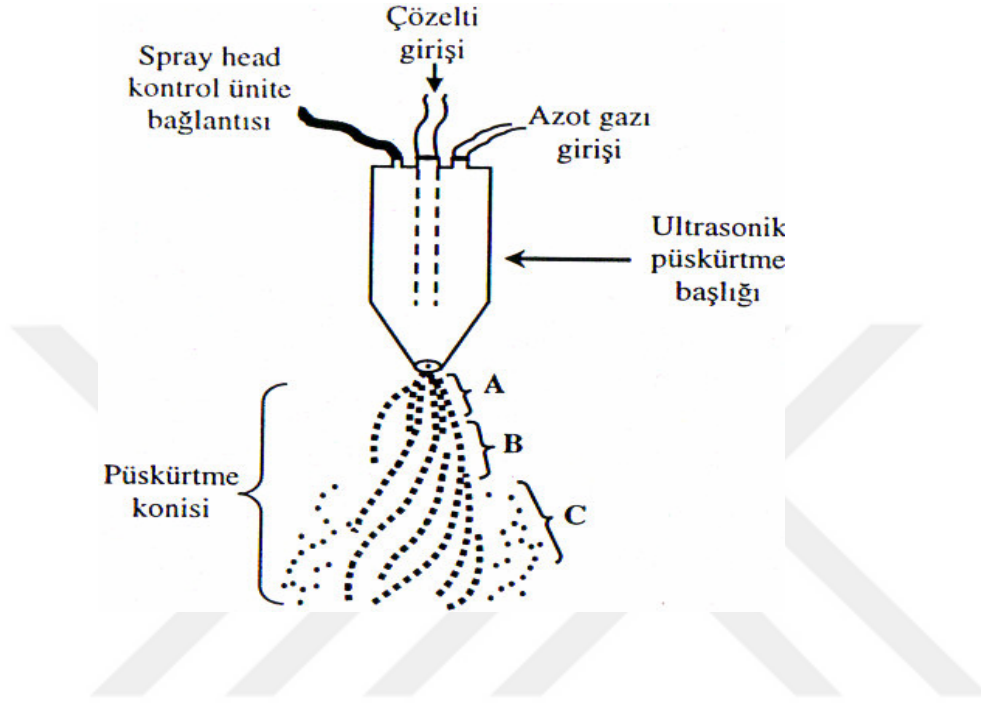


Şekil 4.3. Kimyasal püskürtme tekniğiyle geniş bir şekilde kullanılan hortum başlık çeşitleri.

Atomizasyon işleminden sonra taşıyıcı gaz yardımıyla çözeltinin küçük damlacıkları ısıtılmış tabana taşınır. Damlacıklar tabana yaklaştıkça, ideal koşullarda, damlacık çözeltisi buharlaşarak tamamen buharlaşmayacak bileşenlerin çöktürülmesi sağlanır. Buna ilave olarak, damlacık büyüklüğünün farklı olması, farklı büyüklükteki damlacıklar farklı ısıl davranışlar göstereceğinden, bir takım değişik çöktürme tekniklerine gereksinim duyulur (Şafak, 1989).

Püskürtme başlığı (spray head) püskürtme gazı yardımıyla çözeltinin atomize olmasını sağlar. V_2O_5 filmlerinin elde edilmesinde, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe 27 cm olarak seçildi. Püskürtme başlığı olarakta, ultrasonik püskürtme başlığı kullanıldı.

Püskürtme başlığının aerodinamiği Şekil 4.4'de gösterildiği gibidir. Taşıyıcı gaz olarak kuru hava kullanıldı.



Şekil 4.4. Deneyde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Tosun, 2008).

4.2.5. Püskürtme kabini

Püskürtme kabini $72 \times 74 \times 80$ cm³ ebadında 0,8 cm kalınlıklı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Püskürtme başlığına giden kablo ve taşıyıcı gaz sağlayan kompresörden çıkan hortum kabinin üst yüzünden, aydınlatmayı sağlayan düzeneğin kablosu ise kabinin yan yüzeyinden içeri girmektedir. Kabloların kabine girdiği yerlerdeki delikler ise kabloları zarar gelmeyecek şekilde kabinin ısı kaybını önlemek amacıyla cam yünü ile kapatılmıştır. Kabinin üst tarafından kontrol edilebilen sürgülü kap istenildiği durumda püskürtme işlemini kesmekte kullanılmaktadır.

4.2.6. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Dışarıdan kontrol edilebilir, dijital göstergeli ısıtıcı sistemi kullanıldı. Cam alttaş olarak 25×8 mm² ebadında kesilmiş mikroskop camları ısıtıcı üzerine, ortalama 10 adet olarak

merkezde olacak şekilde bitişik şekilde dizildi. Çevresini ise büyük mikroskop camlarla kapatıldı.

4.2.7. Püskürtme basıncı

Püskürtme başlığının çıkışına kadar gelen çözeltiyi atomize etmek için basıncı $0,20\text{kg/cm}^2$ olan kuru hava kullanıldı. Basınç değerinin artırılması, cam tabanların hızlı soğumasına ve böylece de sıcaklığın sabit değerde kalmamasına sebep olur. Basınç değerinin azaltılması durumunda ise püskürtülen çözeltinin atomize hale gelmeyerek film oluşmasına engel olur. Bu nedenle, seçilen $0,20\text{ kg/cm}^2$ lik basınç değeri el ile kontrol edilebilen $0 - 1\text{ kg/cm}^2$ aralığında istenilen değerde sabit tutuldu.

4.2.8. Çözelti akış hızı

Püskürtülecek olan çözeltinin akış hızını belirlemek için akışölçer (flowmeter) kullanılmıştır. Bu çalışmamızda çözelti akış hızı 5 ml/dk olarak seçilmiştir. Bu akış hızının artırılması gözenekli filmin oluşmasına neden olurken, azaltılmasında ise zaman ve enerji kaybına yol açar.



Şekil 4.5. Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin fotoğrafı.

4.3. V₂O₅ Yarıiletken İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

4.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Çözeltileri elde etmek için VCl₃ maddesinden 1,5730 gram, 200 ml saf su kullanarak 0,05 M çözelti hazırlandı. Bu çözeltinin homojen olması için yaklaşık bir saat boyunca normal şartlar altında, oda sıcaklığında karıştırma kabında karıştırıldı. Bu şekilde homojen püskürtme çözeltisi hazırlanmış oldu.

4.3.2. Deneyin yapılışı

V₂O₅ yarıiletken filmlerini elde etmek amacıyla 1mm kalınlığında 25mm x 8 mm ebatlarında mikroskop camları alttaş olarak kullanıldı. Bu camları temizlemek amacıyla önce metanol ve etil alkolle sonra saf su ile ultrasonik banyo yardımıyla yıkandı ve sonra kurutuldu. Cam alttaşların konulduğu blok önce metanol ile silindi. Sonra da saf su ile iyice temizlenerek tozlardan arındırıldı.

Hazırlanmış püskürtme çözeltisinin bulunduğu kap püskürtme başlığından yüksek bir konuma yerleştirildi. Bunun amacı ultrasonik püskürtme başlığına giden ince hortumda hava kabarcıklarının oluşmasını engellemektir. Püskürtme başlığından çıkan damlacıkların tam olarak cam alttaşların üzerine düşüp düşmediğini kontrol etmek amacıyla, cam alttaşların üzerine, kolu dışarda olan bir sürgülü kap, püskürtücünün altına gelecek şekilde yerleştirdi. Bunun üzerine de temiz beyaz bir kağıt yerleştirildi. Çözeltiyi istediğimiz akış hızı ile beyaz kağıt üzerine gönderildi. Çözeltinin homojen bir şekilde püskürtüldüğünü gördükten sonra, sıcaklık, çözelti akış hızı ve basınç istenilen değerlere gelince, sürgülü kap fırının dışındaki ayarlanabilir kol yardımıyla kenara alındı. Böylece püskürtme işlemi başlatıldı.

Ultrasonik püskürtme işlemi 10 dakika boyunca, çözelti akış hızı 5 ml/dak, gaz akış hızı 2 bar olacak şekilde sabit tutuldu. Filmlerin homojen oluşabilmesi için en uygun parametreler olarak ayarlanmıştır. Bu şartlar altında cam alttaş üzerine 50 ml çözelti püskürtülmesi sağlanmıştır. Bu işlem boyunca kuru hava basıncı ve çözelti akış hızı sürekli kontrol edildi. V₂O₅ filmlerinin elde edilme koşulları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Ultrasonik püskürtme işlemi bittikten sonra çözelti akışıyla birlikte hava akışı da durdurulmuştur. Bu halde elde edilen yarıiletken ince filmler fırının ağzı açılmadan kendi halinde soğumaya bırakıldı. Yeterli soğuma gerçekleştikten sonra filmlerden düzgün homojen görünümlü olanlar incelenmek üzere ayrıldı.

4.3.3. V₂O₅ filmlerinin kalınlıkları

Ürettiğimiz yarıiletken ince filmlerin kalınlıklarını tartı metodu ile bulundu. Tartı işlemini maksimum 210 gr tartabilen 0,1 mg hassasiyetli DENVER INSTRUMENT TP 214 model elektronik terazi ile yapıldı. Tartı işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. Püskürtmeden önce ve püskürtmeden sonra mikroskop camları tartılarak farkı hesaplayıp, yarıiletken ince filmlerin kütlesi bulundu.

Çizelge 4.1. V₂O₅ Filmlerin elde edilme koşulları.

	Püskürtme Mesafesi (cm)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Miktarı (ml)	Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	Deney Süresi (dk)	Basınç (kg/cm ²)	Film Kalınlığı (µm)
V ₂ O ₅	27	300 ± 5	50	5	10	2	248,02
V ₂ O ₅	27	350 ± 5	50	5	10	2	270,56
V ₂ O ₅	27	400 ± 5	50	5	10	2	233,43
V ₂ O ₅	27	450 ± 5	50	5	10	2	163,69

Daha sonra Eşitlik 4.1 kullanılarak, filmlerin kalınlıkları hesaplandı;

$$d_m = \frac{m_{\text{son}} - m_{\text{ilk}}}{S\rho_f} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de, d_m filmin kalınlığını, m_{son} püskürtmeden sonraki cam alttaşın kütlesini, m_{ilk} püskürtmeden önceki cam alttaşın kütlesini, ρ_f filmin yoğunluğunu, S cam alttaş yüzey alanı olarak ifade edilir. Filmin kalınlığı hesaplanırken, filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi filmler aynı püskürtme süresinde elde edilmesine rağmen kalınlıkları farklıdır. Bunun nedeni filmin oluşumunun her bir cam taban üzerinde homojen olmayan bir dağılıma sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Her ne kadar püskürtme çözeltisinin film oluşturulacak cam tabanların tam ortasına gelmesi ayarlanmışsa da sapmalar meydana gelebilir (Çoban,2011).

5. V₂O₅ FİLİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

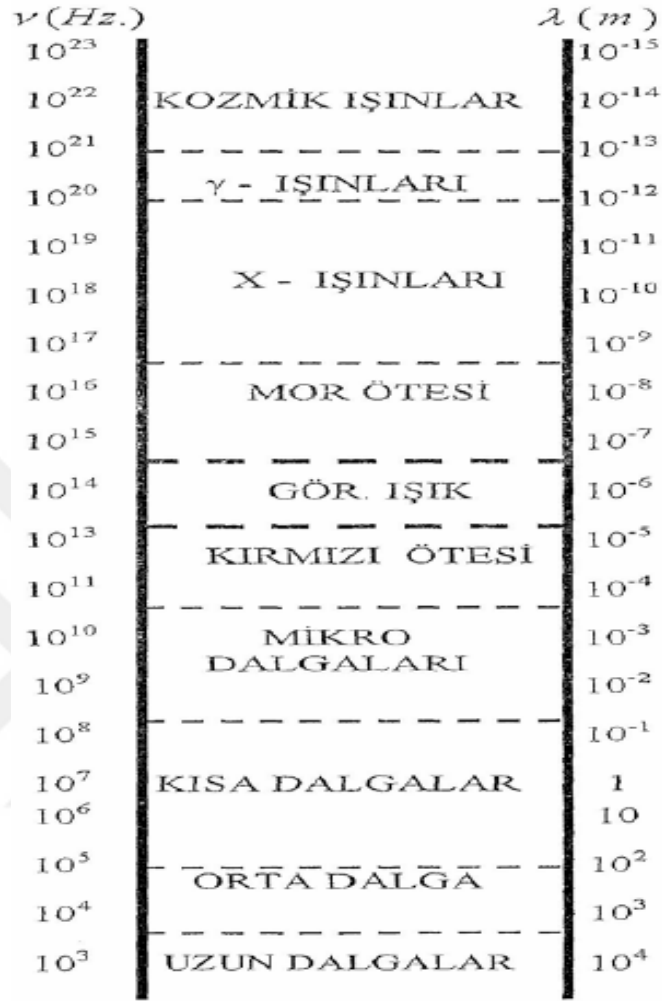
5.1. Giriş

Kristal, üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından meydana gelmiş bir katı olarak tarif edilebilir. Buna göre, katılarda kristal yapı, malzemeyi oluşturan atom ve atom gruplarının, moleküllerin, üç boyutlu uzaydaki, o katıya özgü ve belirli geometrik şekilde sıralanıp yanyana gelmesi sonucu oluşur. Kristal yapının her doğrultuda aynı şekilde devam ettiği kabul edilir (Peker, 1999).

Yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskopları kullanarak, bir maddenin atomik yapısı görüntülenebilir. Ancak bilinmeyen malzeme yapılarını belirlemek ya da yapısal parametrelerini tayin edebilmek için kırınım tekniklerinin kullanılması gerekir. Katılardaki kristal yapının incelenmesinde daha çok kullanılmakta olan kırınım tekniği x-ışınları kırınım tekniğidir (Ketenci, 2010).

1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilen ve özellikleri bilinmeyen bu elektromanyetik dalgalar “x-ışınları” olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra 1912 yılında Max Von Laue tarafından x-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğradığı belirlenmiştir. Böylece hem malzemeler hem de x-ışınları hakkında önemli bilgilere ulaşılmıştır. X-ışınları doğrusal çizgiler boyunca yol alır. Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler. Saydam olmayan maddelerden rahatlıkla geçerler. Fosfor ve buna benzer ışıldayan maddelerin ışıldamasına sebep olurlar. Fotoğraf filmleri üzerinde iz bıraktıkları görülmüştür (Ketenci, 2010).

X-ışınları (Röntgen ışınları), yüksek enerjiye sahip elektronların yavaşlatılmasıyla ya da atomlara ait iç yörüngeler arasında elektronların geçişiyle oluşurlar. Dalga boyları 0,1Å ile 100 Å aralığında değişen elektromanyetik dalgalardır (Çoruh, 2015: 228). X-ışınları, 0,125 ile 125 keV aralığında bir enerjiye sahiptirler. Elektromanyetik spektrumda Şekil 5.1’de görüldüğü gibi gama ışınları ile mor ötesi ışınları arasındadır (Balcı, 2017).



Şekil 5.1. Elektromanyetik spektrumda x-ışınlarının yeri (Özyetiş, 2005).

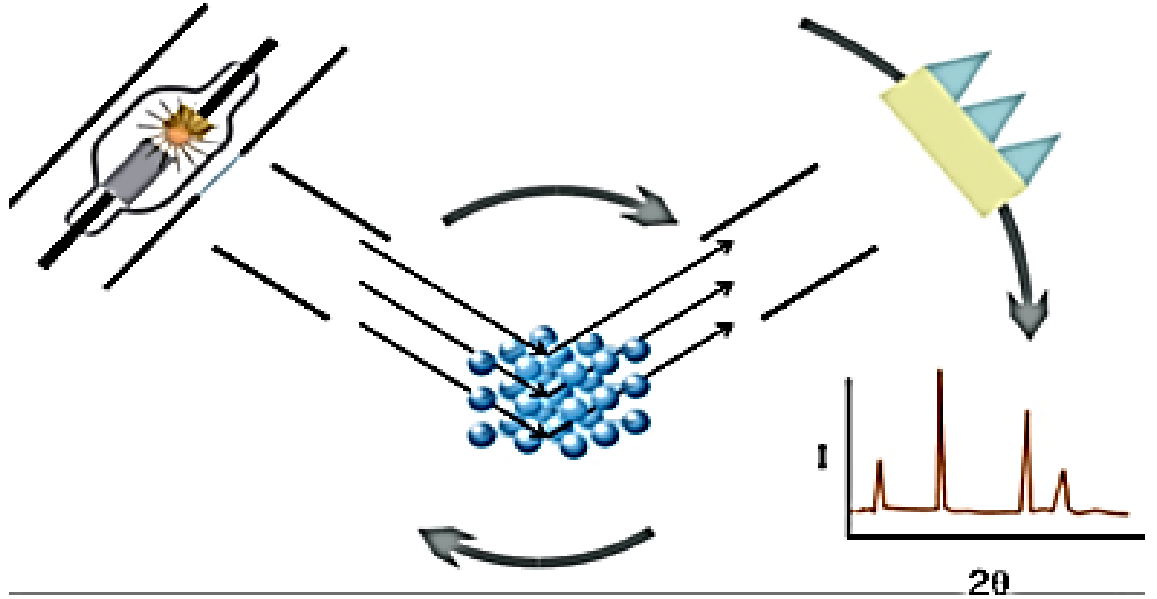
5.2. X Işını Kırınımı (XRD)

Bir kristal numune üzerine X- ışını gönderilsin. Gönderilen ışınlardan, alt atom tabakalarından yansıyan ışınların aldıkları yol, gelen X-ışınının dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda X ışını kırınımı gerçekleşir. Alınan yol dalga boyunun tam katları olmazsa ışın demetleri birbirlerini sönmüleyerek, yıkıcı kırınım gerçekleştirirler. Kırınım demetinin şiddeti birim hücrelerin içinde bulunan atom yerlerinin hakkında bilgi taşır. Kırınım doğrultusu sadece birim hücrelerinin büyüklüğü ve şekliyle tayin edilir. Kristal bir numuneden elde edilen X-ışını kırınımının demeti, gelen ışın demetinin yolu üzerindeki kristal maddenin atomlarının saçtığı

ışınlarından oluşmaktadır. Kırınımına uğramış X-ışınlarının şiddeti, gelen X- ışınları şiddetine göre daha zayıf olur. Görünür bölge ışığının yansımaları herhangi bir geliş açısında olabilirken, tek dalga boylu X ışını kırınımını sadece Bragg Kanunu'na uyan özel bir açıda meydana gelmektedir (Balta, 2017).

X-ışını kırınım tekniği (XRD), bir numunenin içerdiği fazların belirlenmesinde, nicel faz analizlerinde, basınç, sıcaklık vb. fiziksel parametreye bağlı faz değişiminde, tanecik yönelimi, tanecik boyutu, kimyasal kompozisyonu ve örgü sabitini belirlemek için kullanılır. Toz kristal yöntemi, kristal madde analizinde kullanılan en yaygın kırınım tekniğidir. Bu yöntem için λ sabitken, θ değişkendir. Monokromatik X-ışın demeti numune üstüne gönderilir. λ sabitken kristal düzlemiyle uygun bir θ açısı yakalandığında, yansıma maksimum şekilde gerçekleşir. Özellikle rastgele yönelmiş polikristal numunelerde, bizimde kullanmış olduğumuz bu teknik daha kullanışlıdır (Saritaş, 2017).

Numune üzerine gönderilen Şekil 5.2'deki gibi, X-ışını kırınımını filmler üzerine kaydetmektense, bunun yerine kırınımına uğramış ışın sayılarını herhangi bir dedektörle sayıp tespit edilebiliriz (Saritaş, 2017).

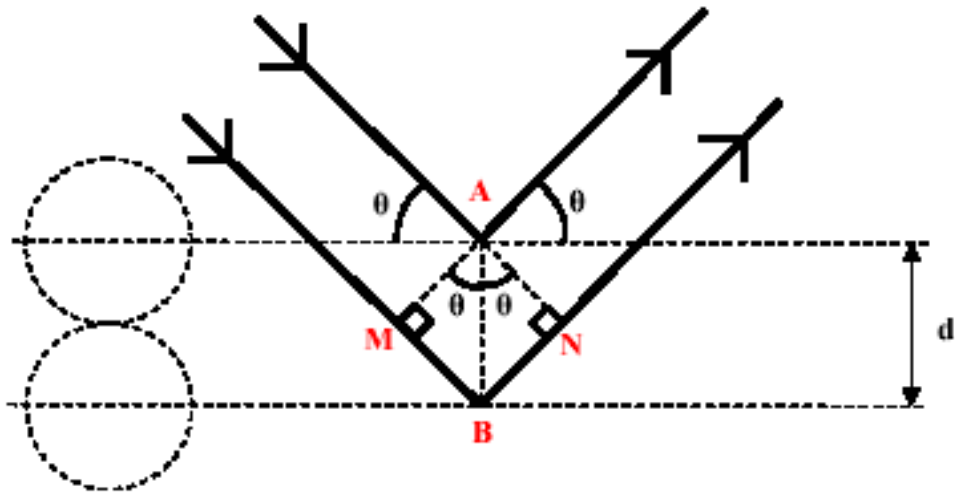


Şekil 5.2. XRD cihazı çalışma mekanizması (Saritaş, 2017).

5.3. Bragg Yasası

Bir kristal içinde X-ışını kırınımı, sadece gelme açısının belirli değerlerinde meydana gelir. Bragg Yasası, neden sadece belirli gelme açısında X-ışını, kristal maddede kırınıma uğrayabildiğini açıklamak için İngiliz fizikçiler W.H. Bragg ile oğlu W.L. Bragg tarafından 1913 senesinde bulunmuştur. Bragg'lar NaCl, ZnS ve elmasın yapılarını belirledikleri çalışmadan dolayı 1915 yılında Nobel ödülü almışlardır (Kırmızıgül, 2008).

Kristal yapının paralel atom düzlemlerine gönderilen x-ışınları, doğrultusu üzerinde bulunan atomlardan saçılır. Bir başka deyişle, x-ışını doğrultusunu değiştirir. Saçılan her bir x-ışınının izlediği yolların mesafesi farklı olabilir. Ancak bu ışınların aldıkları yolların uzunluk farkı, gelen x-ışını dalga boyuna veya tam katlarına eşit olduğunda yapıcı girişim oluştururlar. Şekil 5.3 incelendiğinde, 1 ve 2 numaralı x-ışınları, aralarında d mesafesi bulunan düzlemlerden aynı açıda saçılmaya uğramaktadır. Ancak iki ışının aldıkları yollar birbirinden uzunlukça farklıdır (Balcı, 2017).



Şekil 5.3. Örgü düzleminde gelen ve yansıyan x-ışını demetleri (Balcı, 2017).

Bu yol farkı, söz konusu ışının dalga boyuna veya tam katlarına eşit olduğunda Bragg kırınım yasası sağlanmış olur.

$$MB + BN = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

olarak yazılabilir. Bragg kırınım kanununa göre bu yol farkı, gelen ışının dalga boyuna veya tam katlarına eşit olmalıdır. Böylece Bragg Kanunu aşağıdaki eşitlikle verilir (Balcı, 2017).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.2)$$

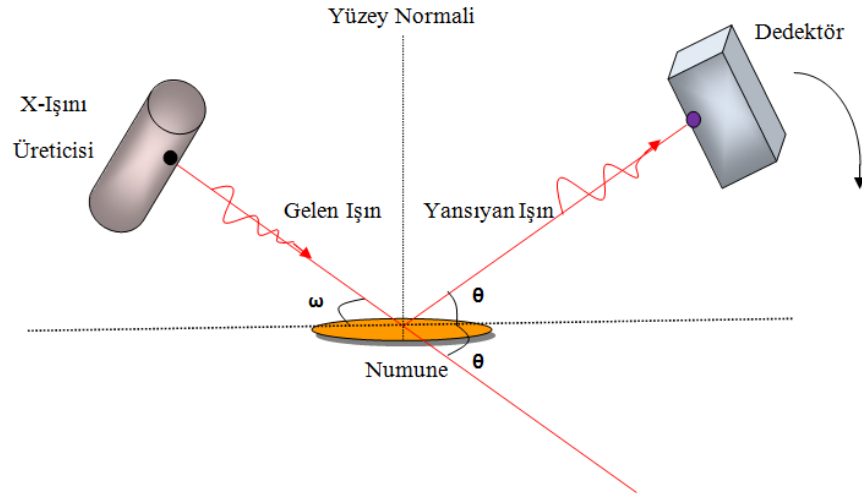
burada n kırınım mertebesini, λ üretilen x-ışını dalga boyunu, d düzlemler arası mesafe ve θ kırınım açısı olarak tanımlanır. Bu eşitliğe göre yalnızca Bragg kanununa uyan x-ışını saçılmaları yapıcı girişime sebep olmaktadır. O halde Bragg kırınım kanunu için sağlanması gereken iki temel özellik şunlardır:

1. X-ışınlarının aldıkları yolların uzunluk farkı, gönderilen x-ışını dalga boyuna veya tam katlarına eşit olmalı,

2. X-ışını dalga boyu atom düzlemleri arası mesafenin iki katına eşit veya küçük olmalıdır (Balcı, 2017).

$$\lambda \leq 2d \quad (5.3)$$

Bu çalışmada kullanılan XRD tekniğinde θ - 2θ tarama prosedürü uygulandı. Bu yöntemde x-ışını kaynağı sabit tutulurken, detektör θ açısı kadar dönme hareketi yapar (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. θ - 2θ taraması şematik gösterimi.

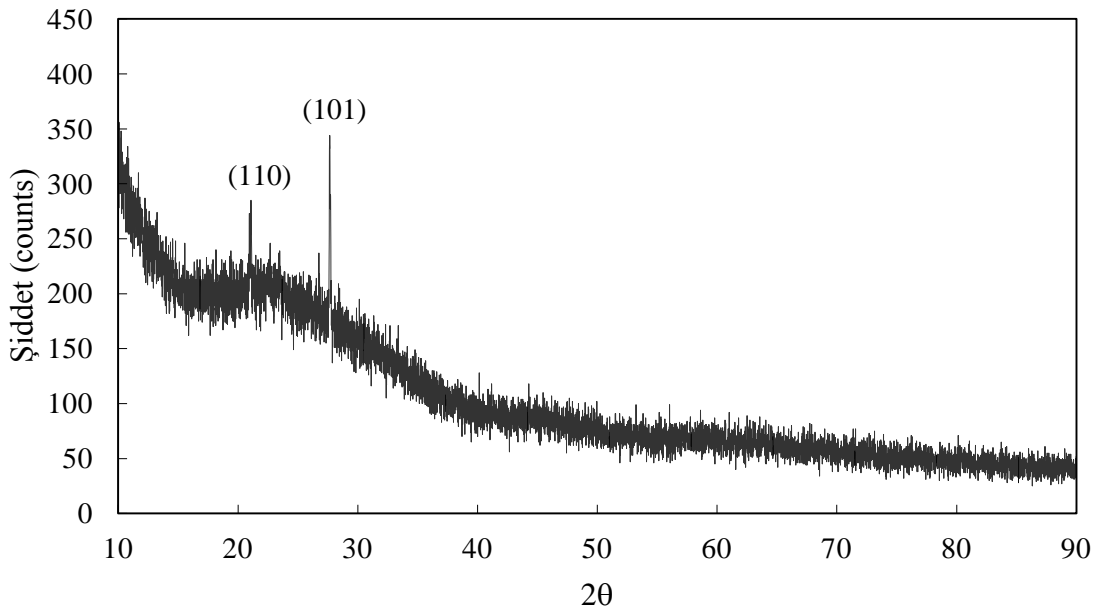
Bragg koşulunu sağlayan x-ışınları aynı açıda saçılmalar yaparak birbirinin şiddetini artırır. Daha sonra geometrik açıdan uygun konuma yerleştirilen detektör vasıtası ile toplanır.

Son olarak, toplanan kırınım açısına bağlı şiddet verileri bilgisayar programlama sistemi ile işlenerek kırınım desenleri meydana getirilir (Balcı, 2017).

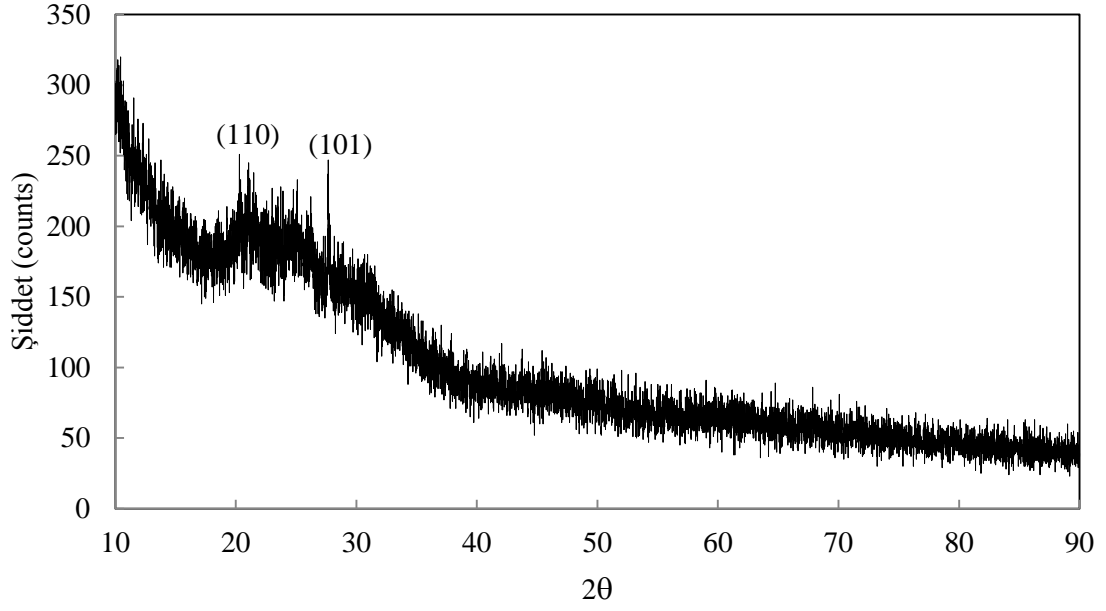
Denelerimizde kullanılan X-ışını dalga boyu $\lambda_{K\alpha}=1,5406 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanıldı. X-ışını deseninden 2θ saçılma açısı belirlenir ve kristal düzlemleri arasındaki d mesafesi Eşitlik 5.2 yardımı ile hesaplanır; böylece d mesafesinin bilinmesi sonucunda kristal düzleminin yönelimi ve örgü parametresi belirlenerek yapısal bilgiler oluşturulur. X-ışını kırınım desenindeki pik pozisyonlarının (θ) ve yarı pik genişliğinin tespit edilmesiyle filmlerin tanecik büyüklükleri de hesaplanabilir (Dönmez, 2015).

5.4. V_2O_5 Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

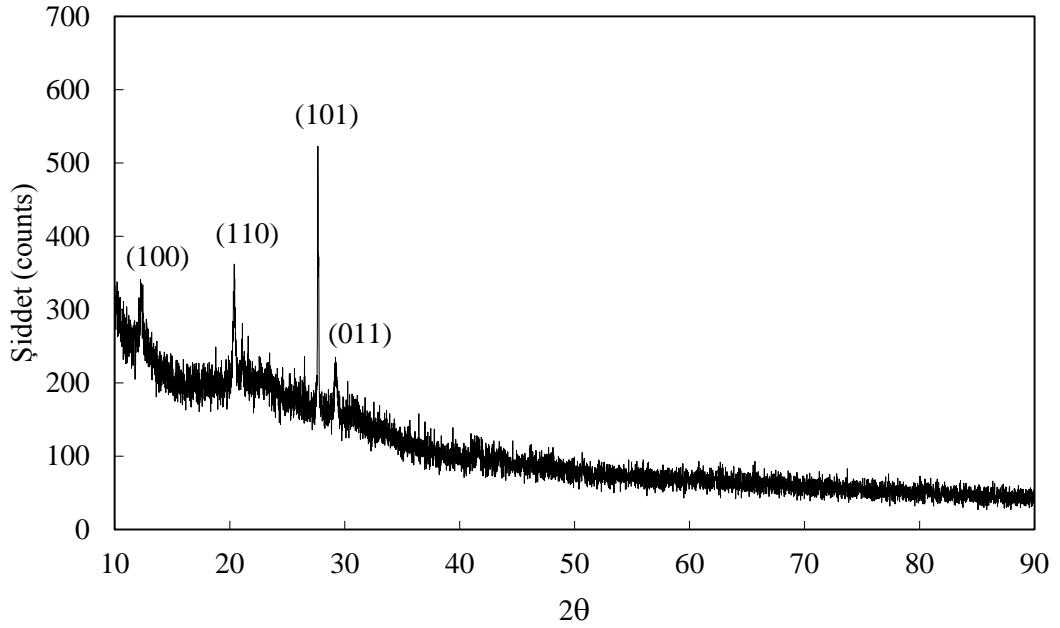
Ultrasonik püskürtme yöntemi ile farklı taban sıcaklıklarında elde edilen V_2O_5 ince filmin yapısal özellikleri x – ışını kırınım (XRD) desenleri, D8 ADVANCE BRUKER model x-ışını kırınım cihazıyla $\lambda= 1,5406 \text{ \AA}$ dalgaboyu ve $\text{CuK}\alpha$ ışın kullanılarak incelemiştir. Bütün filmlerin desenleri toz kırınım metodu kullanılarak, 2θ açısı $10^\circ - 90^\circ$ arasında taranmıştır. V_2O_5 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri aşağıdaki Şekil 5.5-8’de verilmiştir.



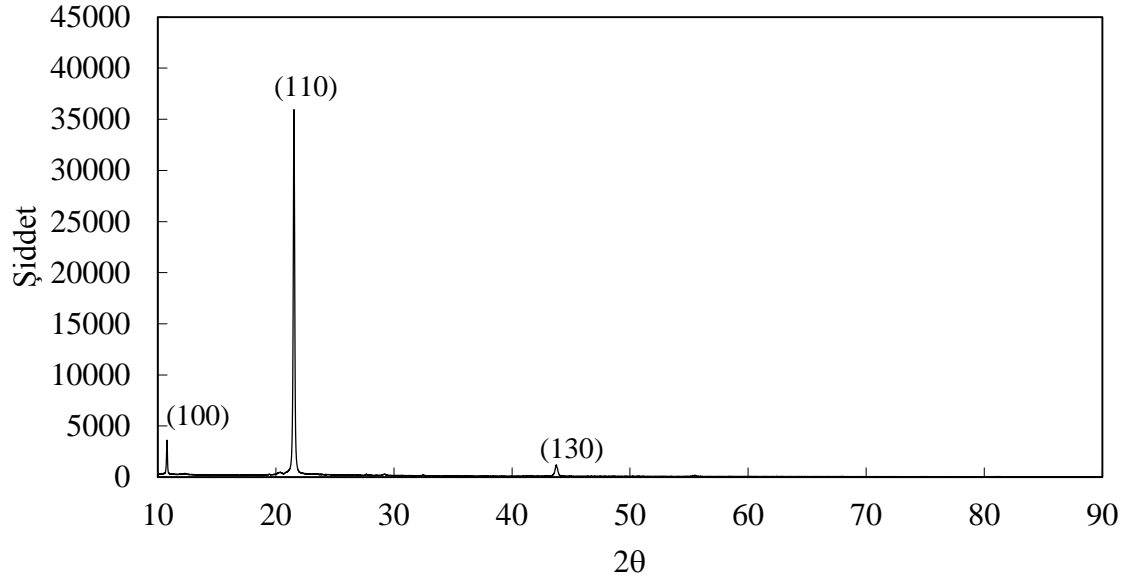
Şekil 5.5. 300 °C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.



Şekil 5.6. 350°C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.



Şekil 5.7. 400°C elde edilen, V_2O_5 filminin XRD kırınımı deseni.



Şekil 5.8. 450°C elde edilen, V₂O₅ filminin XRD kırınımı deseni.

X-ışınları kırınım deseninden, filmin kristalleşmesinin iyi ya da kötü olduğunu anlayabilmek için pik şiddetine ve genişliğine bakılır. Eğer pik şiddeti büyük ve genişliği darsa, yani pik keskinse, filmin kristalleşmesi iyi olmuş demektir. Pik genişliği büyük olmasının yanında şiddeti de küçükse, filmin kristalleşmesi kötü olmuş demektir. Şekil 5.5-6-7-8'deki pikler incelendiğinde, piklerin dar ve şiddetli, yani keskin pikler olduğu görülmektedir. Bu durum V₂O₅ filmlerinin kristalleşmesinin iyi olduğunu gösterir.

V₂O₅ filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden, bu materyalin (100), (110), (101) piklerinin mevcut olduğu görülmektedir. Bu çoklu piklerin tespit edilmesi bu materyalin polikristal yapıda olduklarını gösterir.

Eşitlik 5.2 kullanılarak atom düzlemleri arasındaki d aralıkları elde edilmiştir. Çizelge 5,1'de, V₂O₅ bileşiğinin x-ışını kırınım desenleri için (hkl) düzlemleri, d değerleri ve 2θ açı değerleri verilmiştir.

Çizelge 5,1'e göre, üretilen filmler PDF kartı (PDF Card No: 00-053-0538) ile uyum göstermektedir. PDF kartı ile uyumlu olan filmlerin ortorombik yapıda olduğunu gösterir. V₂O₅ yapısının ortorombik yapıda olması literatür ile uyuşmaktadır (Ghosh vd., 2018; Molli vd.,

2016; Sivakumar vd., 2017; İrani vd., 2018). X-ışını kırınım piklerine göre örgü sabitlerinin hesaplanmasında, V_2O_5 300 °C’de üretilen filmler için (101) baskın piki, 350 °C için (101) baskın piki, 400 °C için (101) ve 450 °C için ise (110) pikinin değerleri kullanılarak filmlerin örgü sabitleri hesaplandı.

Çizelge 5.1. V_2O_5 filmlerinin örgü sabiti değerleri.

Örnekler	(hkl)	2θ (deg.)	d(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	PDF Kartı No
V_2O_5	(101)	27,858	–	7,1000	6,2940	3,5780	00–053–0538
V_2O_5 300 °C	(101)	27,659	3,2223	7,2415	5,1750	3,5984	
V_2O_5 350 °C	(101)	27,669	3,2213	7,1696	5,1943	3,6058	
V_2O_5 400 °C	(101)	21,536	4,1229	8,2458	5,1224	3,4994	
V_2O_5 450 °C	(110)	27,669	3,2214	7,1750	5,4680	3,6038	

5.4.1. Örgü sabitlerinin hesaplanması

V_2O_5 filmlerinin ortorombik yapılarında örgü sabiti ($a \neq b \neq c$) aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Pradeep vd., 2018).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

5.4.2. Tanecik büyüklüğü

X-ışınları kırınım desenlerinden, Debye –Scherrer bağıntısı kullanılarak taneciklerin büyüklükleri hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (5.5)$$

Eşitlik 5,5’de D tanecik büyüklüğünü, λ ise kullanılan x-ışını dalgaboyunu, β yarı maksimum şiddetinin radyal çizgi genişliğini ve θ_B Bragg açısını ifade eder. Burada β yarı maksimum şiddetinin çizgi genişliğinin (full width on half maximum, FWHM) büyüklüğü radyal olarak alınmaktadır (Engin, 2006).

5.4.3. Dislokasyon yoğunluğu

Bir kristal içinde atomların yerlerinde olmaması (boşluklar) ya da fazlalık olarak bulunması (ara yer atomları) durumları noktasal kusur oluşturabilir. Bu durum filmlerin iletkenlik, geçirgenlik gibi özelliklerinde değişime sebep olur. Dislokasyon, kristal bir yapı içindeki çizgisel kusurlardır. Bir numunenin belirli bir kısmında bulunan dislokasyon sayılarının bir ölçüsüne dislokasyon yoğunluğu (δ) denir. Dislokasyon yoğunluğu, birim hacimde bulunan dislokasyon çizgi uzunluğu olarak da tanımlanabilir. Aynı zamanda kristal içindeki kusur miktarını gösteren bir ölçüdür (Tatar, 2015).

Dislokasyon yoğunluğu;

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5.6)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada, δ dislokasyon yoğunluğunun küçük değerler için, numune kristalleşmesinin iyi olduğunu gösterir (Engin, 2006).

Çizelge 5.2. V_2O_5 filmlerinin x-ışını kırınımına göre, kristal boyutu (D) ve dislokasyon yoğunlukları (δ).

V_2O_5	Pik Konumu (2 θ)	$\beta \times 10^{-3}$ (rad)	D(nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm) ²	Film Kalınlığı (μ m)
300 °C	27,659	4,153	34,380	8,461	248,02
350 °C	27,669	3,673	38,883	6,614	270,56
400 °C	21,536	9,181	153,725	0,651	233,43
450 °C	27,669	9,181	155,529	0,643	163,69

6. V₂O₅ FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Bir numune üzerine gönderilen karakteristik ışığın dalgaboyu, bu materyale ait bir özelliğe sahip olması gerekir. Soğurma sınırının dalgaboyu da, soğurucu materyalin bir karakteristiğindedir. Bundan dolayı bir materyal soğurucu olarak kullanılırsa, kullanılan materyalin soğurduğu dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürse, soğurma sınırı belirlenir. Böylece, bu materyali oluşturan elemanların tespit edilmesi sağlanır (Arabacı, 2001).

Soğurulma süresince, belirli bir enerjiye sahip fotonlar, elektronları, düşük enerji seviyelerinden daha yüksek enerji seviyelerine uyarırlar. Bu şekilde, soğurma spektrumundaki mümkün olan tüm geçişler için, yarıiletkenin bant tipi hakkında ve yasak enerji aralığıyla ilgili bilgi aktarabilir. Kristal kusurları ihmal edilirse, ışığın soğurulma nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir,

- 1) İzinli bantlarda elektron ve boşlukların uyarılması (bu uyarılma yasak enerji aralığından daha düşük enerjide olabilir),
- 2) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 3) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması
- 4) Kristalde titreşimlerin olması,
- 5) Eksiton oluşturulması (Baysal, 2008).

Bir yarıiletken madde de ise yarıiletkenin band yapısından dolayı soğurma işlemi farklı şekilde olabilir. Yarıiletkenlerde ışığın soğurulmasını şu şekilde sıralayabiliriz.

- a) Serbest taşıyıcıların soğurulması,
- b) Temel soğurma olayı,
- c) Eksitonların soğurulması,
- d) Band içi (intraband) geçişler,
- e) Sıcak elektron (hot electron) yardımıyla soğurulması,
- f) Eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı soğurulması,
- g) Katkı atomlarının (impurity) soğurulması,
- h) Alıcı-verici arası geçişler,

i) Örgü soğurulmasıdır. Bu soğurulma olaylarından bazıları bir yarıiletken madde de aynı anda gerçekleşebilir (Baysal, 2008).

Yarıiletkenlerin band yapısının araştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem optik soğurma yöntemidir. Soğurma, bir materyale gelen elektromanyetik dalgalar ile bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu meydana gelen enerji kaybı olarak isimlendirilir. Bu enerji kaybı da numune atomlarınca kullanılır. d_m kalınlıklı herhangi bir numune elektromanyetik dalgayla etkileştiğinde, gelen elektromanyetik dalganın ışık şiddetinin d_m kalınlıklı materyalden çıkan ışık şiddetine bağlılığı;

$$I = I_0 e^{-\alpha d_m} \quad (6.1)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada, I_0 materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddetini; I , d_m kalınlıklı numuneden geçen elektromanyetik dalga şiddetini, α ise soğurma katsayısını temsil etmektedir. Eşitlik 6.1'den de görüleceği gibi, soğurma katsayısının artması materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini azaltacaktır (Arabacı, 2001).

Yarıiletken numune üstüne gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da büyük enerji değerindeyse, valans bandındaki bir elektronu uyararak iletim bandına geçirir ve bu olay, soğurma olarak isimlendirilir. Lineer soğurma katsayısı α ,

$$\alpha = \frac{A}{d_m} \quad (6.2)$$

ile elde edilir. Eşitlik 6.2'de A soğurma potansiyelini ifade etmektedir. Soğurma katsayısı elektromanyetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır (Demir, 2005).

Numuneye fotonlar gönderildiğinde, elektronları daha yüksek enerji seviyelerine uyarması için yeterli olan enerjilere sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler. Bu durumda numune saydam özellikteki bir madde gibi davranır. Numuneden geçen ışık şiddetinin, gelen ışık şiddetine oranı “geçirgenlik” olarak tanımlanarak, T_g ile ifade edilir.

$$T_g = 10^{-A} \quad (6.3)$$

ile ifade edilir (Kocaman, 2011).

6.2. Geçirgenlik, Yansıma ve Soğurma

Cam yüzeyinden yansıyan ışık oranı (reflectance) R, soğurma oranı (absorbance) A ve geçirme oranı (transmittance) T_g harfleriyle gösterilir. Her biri ışığın toplam miktarının bir bölümünü temsil eder. Işık şiddetinin toplamını bağıntı olarak gösterdiğimizde “1” olarak yazabiliriz (Kocaman, 2011).

$$R + A + T_g = 1 \quad (6.4)$$

Camlar, tamamen ya da kısmen saydamdır. Tamamen saydam camlarda yansıma ve soğurma olmaz. Fakat hiçbir cam bu özelliğe sahip değildir, yine de ışığın büyük bir oranını geçirirler. Bundan dolayı camlar saydam olarak kabul edilmektedir.

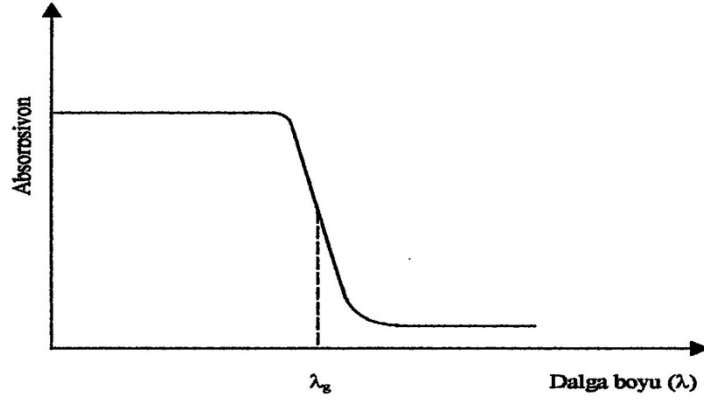
Cam üzerine ince film kaplanarak, yüzeyindeki yansıma oranı değiştirilebilir. Herhangi bir metalik kaplama maksimum yansımayı sağlamak için kullanılırken, diğer kaplamalar (ısı korumalı camlarda olduğu gibi) kızılötesi ışığın büyük oranını yansıtan ve görünür ışığın büyük oranını geçiren seçici geçirgenlik gösterebilirler. Bununla birlikte lenslerde olduğu gibi yansıtmasız kaplamalar da oluşturulabilir (Kocaman, 2011).

6.3. Temel Soğurma Olayı

Elektromanyetik dalgalar (fotonlar) ile en önemli uyarılma işlemi elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri ile meydana gelir. Temel soğurma olayında, bir elektron bir foton soğurur, valans bandından iletim bandına geçer ve ardında bir boşluk bırakır. Bu durumda soğurulan fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olabilir (Arabacı, 2001).

$$E_g \leq \frac{hc}{\lambda_g} \quad (6.5)$$

Eşitlik 6.6’da λ_g soğurulan fotonun dalgaboyu, c ışık hızı, h ise Planck sabitidir. Bu dalgaboyu değerinden daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler (Arabacı, 2001).



Şekil 6.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.

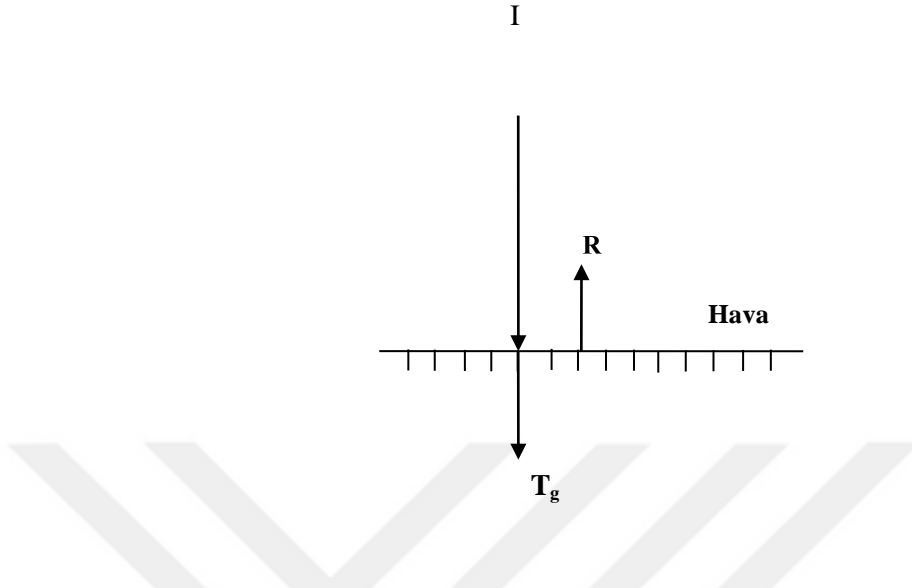
Temel soğurma spektrumunda, temel soğurma sınırı (Fundamental Absorption Edge, FAE) olarak adlandırılan λ_g dalgaboyu değerinden küçük dalgalılarından başlayarak sürekli bir artış gözlenir. Bu da materyalin bu sınır dalgaboyu değerine kadar iyi bir soğurucu olduğu anlamına gelir. λ_g değerinden daha büyük dalgalılarında soğurulma bir denge durumuna ulaşır. Bu durumda ise materyal iyi bir geçirgenlik özelliği gösterir.

Temel soğurulma sınırında direkt ve indirekt geçiş olmak üzere, yarıiletken materyallerde iki geçiş söz konusudur. Her ikisinde de kullanılan yollar farklı olmakla birlikte, elektronlar valans bandından iletim bandına geçer (Arabacı, 2001).

6.3.1. Yarıiletkenlerde bant geçişi

Herhangi bir yarıiletkenin üzerine gönderilen tek renge sahip bir ışık ışını, Şekil 6.2'de ki gibi gösterilebilir. Yarıiletken içerisine giren ışınımın, ışınım enerjisi $h\nu > E_g$ ise, elektronlar yarıiletken tarafınca soğurulurlar. Işınım enerjisi $h\nu < E_g$ ise bu durumda ışınım enerjisi, yarıiletken atomlarına aktarılıp, yarıiletken üzerinde ısıya dönüşür (Asıl, 2010).

Yarıiletkenler görünür bölge, morötesi ya da kızılötesi yakınlarındaki spektrum bölgesinde, temel soğurma sınırlarına sahiptir. Katı şeklindeki maddeye ait bantlar arasında, elektronların optik geçiş yapması sonucu, bantlar arasında soğurma işlemi gerçekleşir.

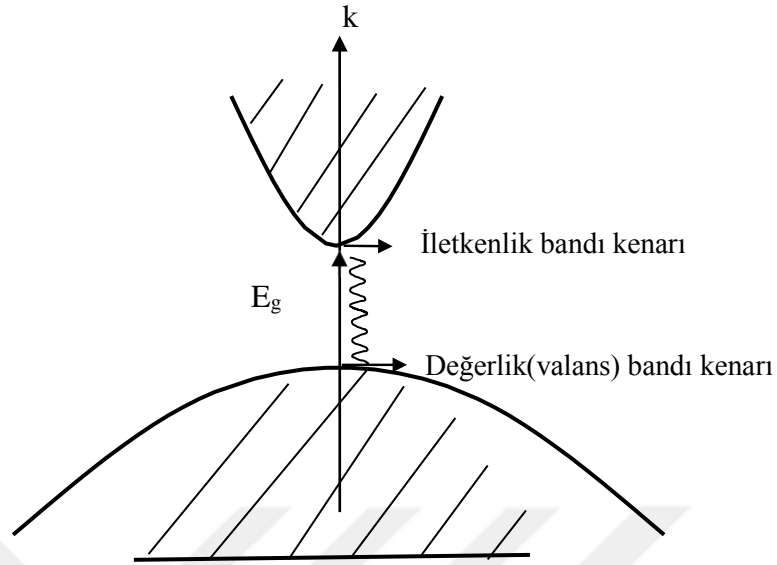


Şekil 6.2. Yarıiletken üzerine gönderilen tek renk ışınım (Mansur, 2007).

Bu olayın tersine, elektronların uyarılması sonucu, durum bantlarından foton salınarak geri gelmesi durumuna “bantlar arası ışım” denmektedir. Bütün katılarda bunun gibi bantlar arasında geçiş gözlenir. Bir maddenin soğurma spektrumu, o maddeye ait bant yapısıyla birlikte geçiş durumlarının yoğunluğuyla ilgilidir (Asıl, 2010).

6.3.2. Direkt (Doğrudan) bant geçişi

Direkt bant yapılı yarıiletkenlerinde, iletkenlik bandın kenarının en alt noktasıyla, değerlik bandın üst kenar tarafı, enerji-momentum uzayında, $\vec{k} = 0$ değerinde bulunur (Öztürk, 2003). Direkt bant geçişleri, değerlik bandındaki bir elektronun, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da bu değerden büyük olan herhangi bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurup iletkenlik bandına geçmesiyle gerçekleşir. Böyle bir geçişle değerlik bandında bir boşluk oluşur. Geçişlerde elektronların dalga vektörleri değişmez. Dolayısıyla $\vec{k} = 0$ için momentum korunmuş olur (Tatar, 2015).



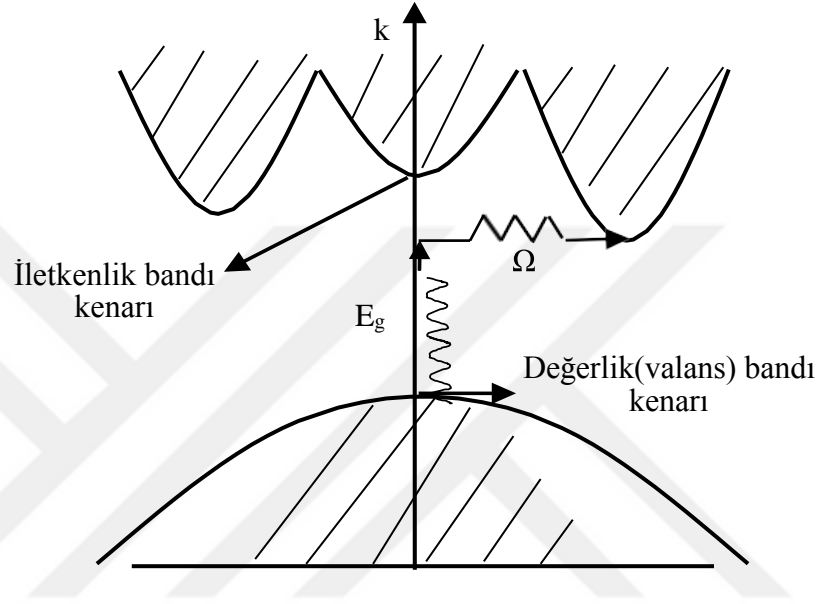
Şekil 6.3. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişleri (Kittel, 1996: 142).

Direkt bant geçişlerinde, iletkenlik bandının en düşük yeri ile değerlik bandının en üst yeri aynı \vec{k} değerinde olduğundan, optik geçiş \vec{k} 'da fazla değişiklik yapmadan düşey şekilde çizilir. Burda soğrulan fotonu oldukça küçük bir dalga vektörü olarak görebiliriz. Bu tür geçişler için soğurmada eşik frekansı ω_g enerji aralığı $E_g = \hbar\omega_g$ ' yi belirler (Kittel, 1996: 142).

6.3.3. İndirekt (Dolaylı) bant geçişi

Dolaylı bant geçişinde iletim bandına ait minimum nokta ile değerlik bandına ait maksimum, enerji-momentumu uzayındaki k degerleri aynı değildir ($\Delta\vec{k} \neq 0$). Elektron değerlik bandı üst sınırı ile iletim bandı alt sınırına direkt geçiş gerçekleşmez. Bir elektron momentumu koruyacak şekilde, değerlik bandından, iletim bandına geçiş gerçekleştirilmesi için bir fotonu soğurmalıdır. Arkasından da bir fononun salınması ya da saçılması gerekmektedir. Şekil 6.4'te bu olay temsili şekilde gösterilmiştir. Bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için; foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığı büyüklüğünde veya bundan da büyük gerekli olan enerjiyi sağlar. Böyle bir geçişte fonon, momentum korunumunu sağlar. Bu tür geçişlerde genellikle fononun enerjisi, E_g bant aralığından oldukça küçüktür. Dalga vektörü çok büyük olan bir fonon kristal momentumu kaynağı olabilmektedir. Çünkü buna karşılık gelecek enerji ($\sim 0,01$ ile $0,03$ eV) olduğundan, enerji aralığıyla kıyaslandığında küçüktür. Yeterince yüksek sıcaklık varsa,

gerekli olan foton kristale ait ısı çalkantısıyla uyarılmış olacaktır. Bununla birlikte foton soğrulmasının yanında bir fononda soğrulabilmektedir (Kittel, 1996: 142).



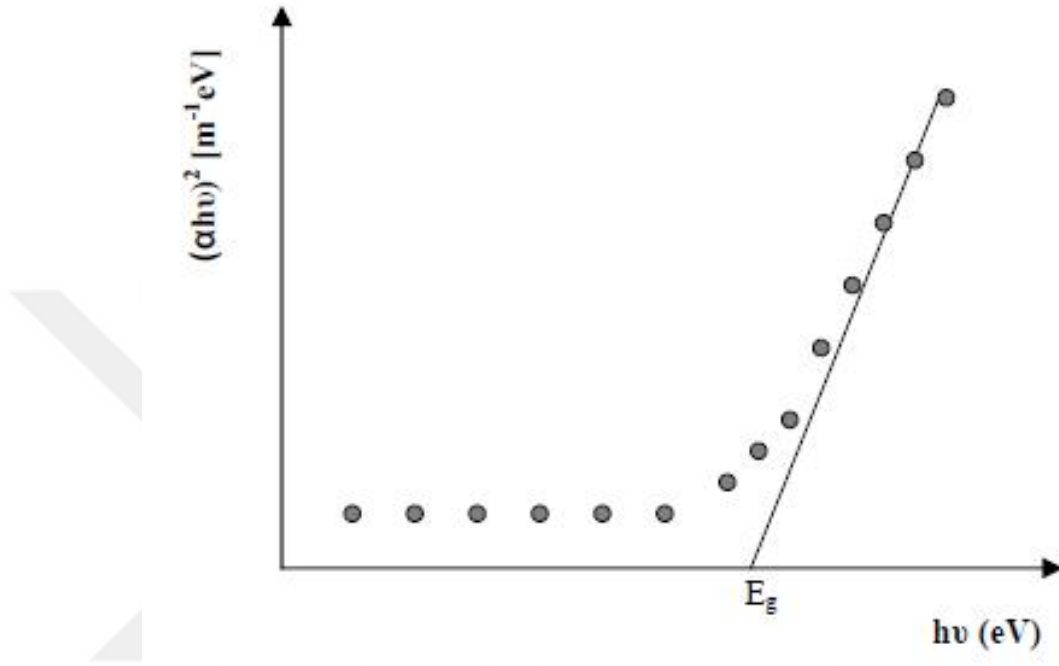
Şekil 6.4. Bir yarıiletkeninde dolaylı bant geçişinin temsili gösterimi (Gezici 1992).

Dolaylı bant geçişleri, bir fotonun yanında birde fonon içerir. Çünkü değerlik bandı ile iletkenlik bant kenarları \vec{k} uzayında oldukça birbirlerinden uzaktadırlar. Burada eşik enerjisi, gerçek bant aralığına göre daha büyüktür. Dolaylı geçişlerde soğurma eşiği $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ olarak ifade edilebilir. Burada, Ω dalga vetörüdür. Yüksek sıcaklıklarda fononlar vardır. Fotonla birlikte bir fonon da soğrulacak olursa bu durumda eşik enerjisi $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$ olur.

6.4. Optik Yöntemle Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

V_2O_5 ince filminin yasak enerji aralıklarını belirlemek için optik soğurma metodu kullanıldı. Bu metod, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarını belirlenmesiyle birlikte band yapılarını da belirlemek için kullanılan yaygın yöntemlerdendir. Soğurma metoduyla malzemenin önce $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ bağlı değişim grafiği çizilerek (Şekil 6.5), yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Değişimdeki lineer olan kısma karşılık gelen doğru, $h\nu$ (eV) ekseninde

$(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ için kesişen noktadaki enerji değeri tespit edilir. Bu değer kullanılan malzemenin yasak enerji aralığını verir (Çoban, 2011).

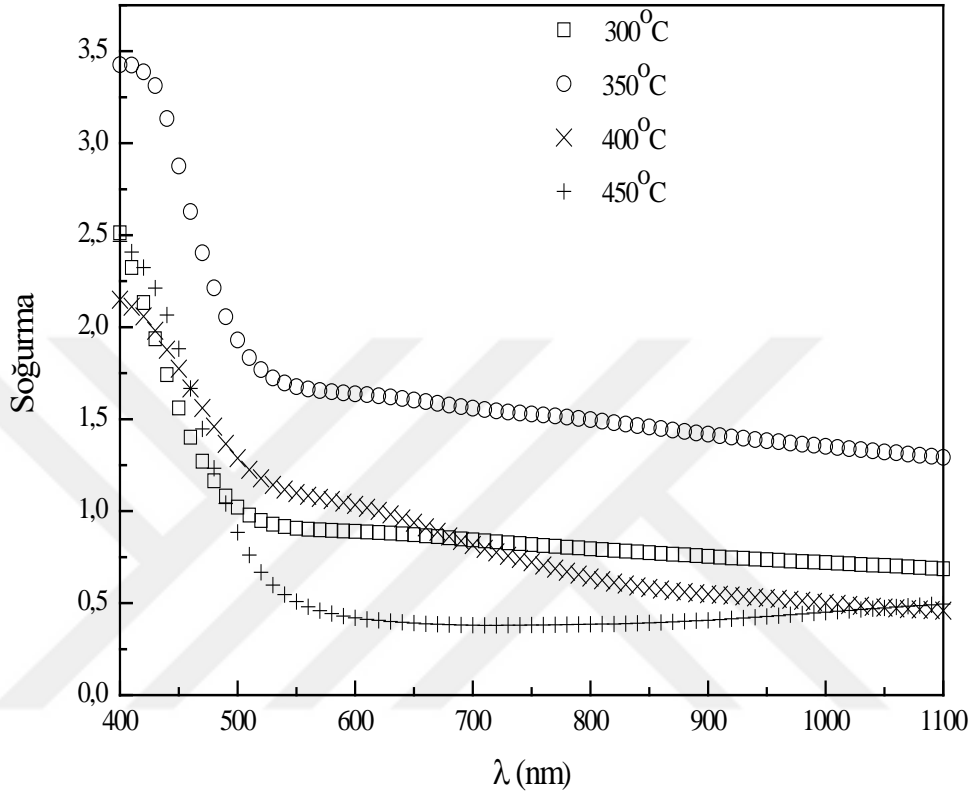


Şekil 6.5. Bir yarıiletkenin soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının hesaplanması (Çoban, 2011).

6.5. V₂O₅ Filmlerinin Optik Geçirgenlik Spektrumları, Yasak Enerji Aralıkları

Ultrasonik püskürtme tekniği ile V₂O₅ filmlerin optik geçirgenlik spektrumları UV – VIS Spektrofotometre cihazı (Shimadzu 1800) ile 200 – 1100 nm tarama bölgesinde elde edilmiştir.

Filmlerin elde edilen optik geçirgenlik spektrumları ölçümlerinden yararlanarak $n = 1/2$ en uygun değer olduğu, şekil 6.6'da çizilen grafiklerden görüldü. Bunun sonucunda, geçişlerin direkt band geçişleri olduğunu söyleyebiliriz.

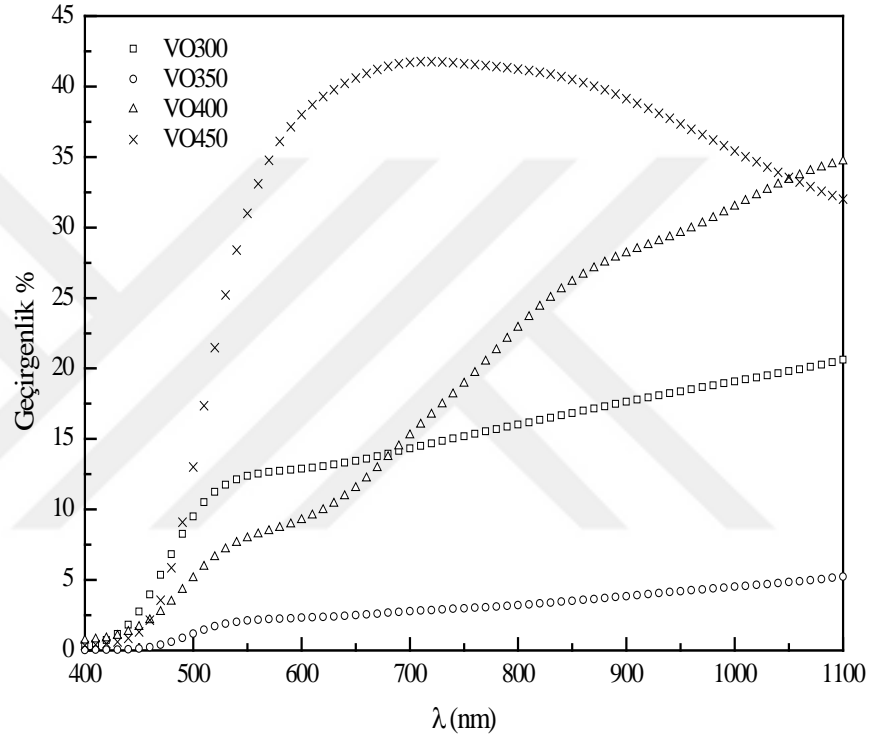


Şekil 6.6. V_2O_5 filmlerinin absorpsiyon spektrumu.

Şekil 6.6'da 300 ± 5 °C, 350 ± 5 °C, 400 ± 5 °C, 450 ± 5 °C, taban sıcaklıklarında elde edilen V_2O_5 filmlerinin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu görülmektedir. 420 nm dalgaboyundan başlayarak 540 nm dalgaboyuna kadar keskin bir azalma görülmektedir. Materyal 500 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında geçirgen bir özellik kazanmaktadır. 500 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise soğurma başlayıp, 420 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında soğurma daha çok artmıştır.

Filmlerin geçirgenliği, dolayısıyla optik band aralığının değerlerine alttaş sıcaklığının etkisi, optik absorbans ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 6.7'de 300 ± 5 °C, 350 ± 5 °C, 400 ± 5 °C, 450 ± 5 °C, alttaş sıcaklıklarında elde edilen V_2O_5 filmlerinin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir. Şekil 6.7'de alttaş sıcaklığı artarken filmlerin geçirgenliğinin arttığı görülmüştür. 420 nm dalgaboyundan başlayarak, farklı alttaş

sıcaklıklarında üretilen filmler için farklı olmak üzere yaklaşık 850 nm dalgaboyuna kadar bir artış göstermiştir. Materyal 500 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında geçirgen özellik kazanmıştır.



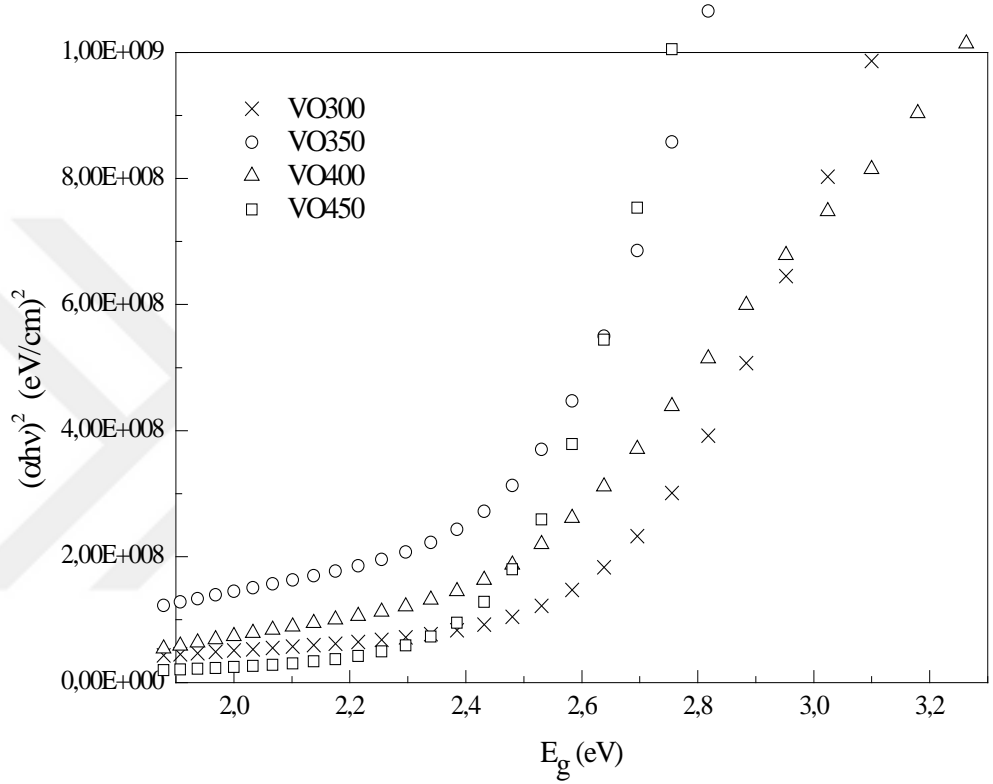
Şekil 6.7. V₂O₅ filmlerinin geçirgenlik spektrumu.

V₂O₅ filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesi için optik soğurma (absorbsiyon) metodu kullanıldı. Optik soğurma metodu, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarını belirlerken bir de band yapılarını belirlerken kullanılan yaygın yöntemdir. Araband absorpsiyon teorisine göre, filmlerin optik band aralığı aşağıdaki denklemden elde edilir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.6)$$

Burada A geçiş için olasılık parametresi, $h\nu$ gelen foton enerjisi, E_g materyalin optik band aralığı ve n geçiş katsayısıdır. Eşitlik 6.6 ile verilen denklem kullanılarak, yani soğurma metoduyla numunenin yasak enerji aralığını bulmak için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişiminin grafiği Şekil 6.8'deki gibi çizilmektedir. Değişimlerin lineer olduğu kısımlarına karşılık gelen doğrunun $h\nu$

eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o numunenin yasak enerji aralığını vermektedir (Aydoğu vd., 2012). V_2O_5 filmlerinin hesaplanan E_g optik band aralığının büyüklükleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.8. V_2O_5 filmlerinin $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ grafiğinden yasak enerji aralıklarının belirlenmesi

Çizelge 6.1. V_2O_5 yarıiletken filmlerinin hesaplanan yasak enerji aralıkları.

Filmler	E_g (eV)	Film Kalınlığı (μm)
V_2O_5 300 °C	2,66	248,02
V_2O_5 350 °C	2,44	270,56
V_2O_5 400 °C	2,40	233,43
V_2O_5 450 °C	2,49	163,69

Çizelge 6.1’de görülmektedir ki, yasak enerji aralığı, alttaş sıcaklığındaki artışla azalmaktadır. Bu da literatür ile uyuşmaktadır (Vijayakumar vd., 2015a). Optik band aralığındaki azalma sıcaklığın artışı ile yüksek sıcaklıklarda yapısal değişmelere yol açar. Dolayısıyla enerji band aralığında azalmaya neden olur.

6.6. V₂O₅ Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

Yarıiletken bir malzemenin elektriksel öz direncinin veya iletkenliğinin ölçülmesinde yaygın olarak iki uç, Van der Pauw ve dört nokta uç gibi deneysel teknikler kullanılmaktadır. Ultrasonik püskürtme tekniği ile üretilen V₂O₅ filmlerinin dört nokta uç metodu ile ölçülen öz direnç ve elektriksel iletkenlik değerleri aşağıdaki Çizelge 6.2.’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi ölçüm sonuçlarından, taban sıcaklığı arttıkça öz direnç değerlerinin azaldığı, böylece iletkenlik değerlerinin artış gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç XRD sonuçları ile desteklenmektedir. Alttaş sıcaklığı artışı ile kristal boyutunda artış ve dislokasyon yoğunluğunda azalma olması öz dirençteki azalmaya neden olmaktadır.

Elektriksel iletkenlik değeri;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6.7)$$

Bağıntısıyla hesaplanabilir (Ogeday, 2010).

Çizelge 6.2. V₂O₅ filmlerinin dört nokta uç metodu ile ölçülen öz direnç ve elektriksel iletkenlik değerleri.

V ₂ O ₅	$\rho(\Omega\text{cm})$	$\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$
300 °C	8,3122	0,1203
350 °C	0,8661	1,1546
400 °C	0,1064	9,3985
450 °C	0,0490	20,4082

6.7. V₂O₅ Filimlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

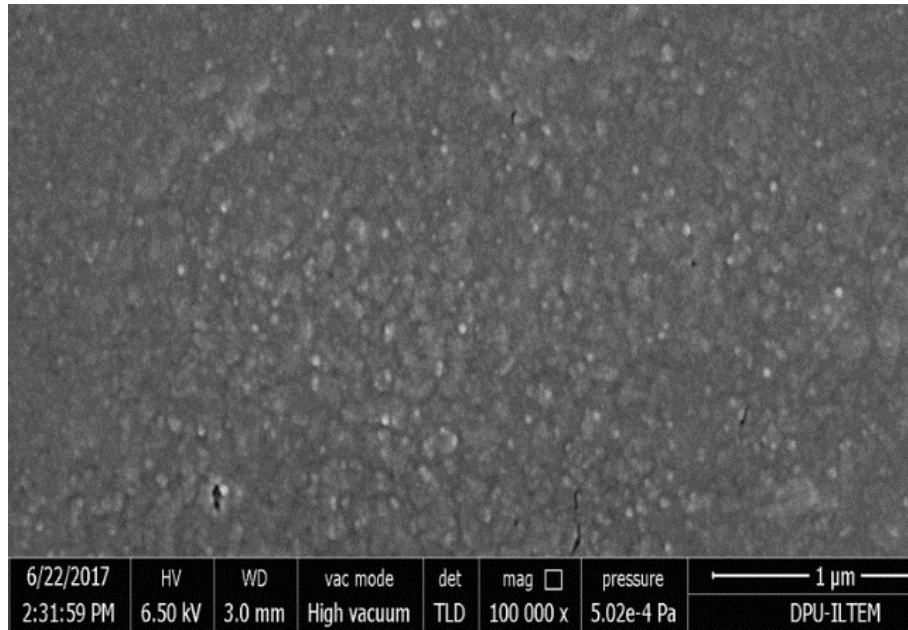
Taramalı elektron mikroskobu, numunelerde yüksek çözünürlükte görüntüler oluşturabilmek için sürekli olarak kullanılmaktadır. Elektron demetleri, örneğin yüzeyi ile fiziksel etkileşimi (esnek, esnek olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyaller toplanarak çeşitli dedektörlerle incelenir (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 2018).

Yüksek gerilim değerlerinde hızlandırılan elektronlar seçilen malzemeye gönderilir. Yüksek hızlı elektronlarla numune atomları arasında meydana gelen girişimler sonucunda oluşan etkiler, sensörlerde algılanarak sinyal büyütücüler ile ekrana düşürülüp görüntü oluşmuştur. Daha modern sistemlerde bu algılayıcılar yardımıyla gelen sinyaller ise dijital sinyale dönüştürüldükten sonra bilgisayar ekranına aktarılır. Optik görüntüleme sisteminin yetersiz olduğu durumlarda, elektronik ve optik sistemler birlikte kullanılarak daha yüksek büyütme değerine sahip cihazlar elde edilmiş olur (Balta, 2017).

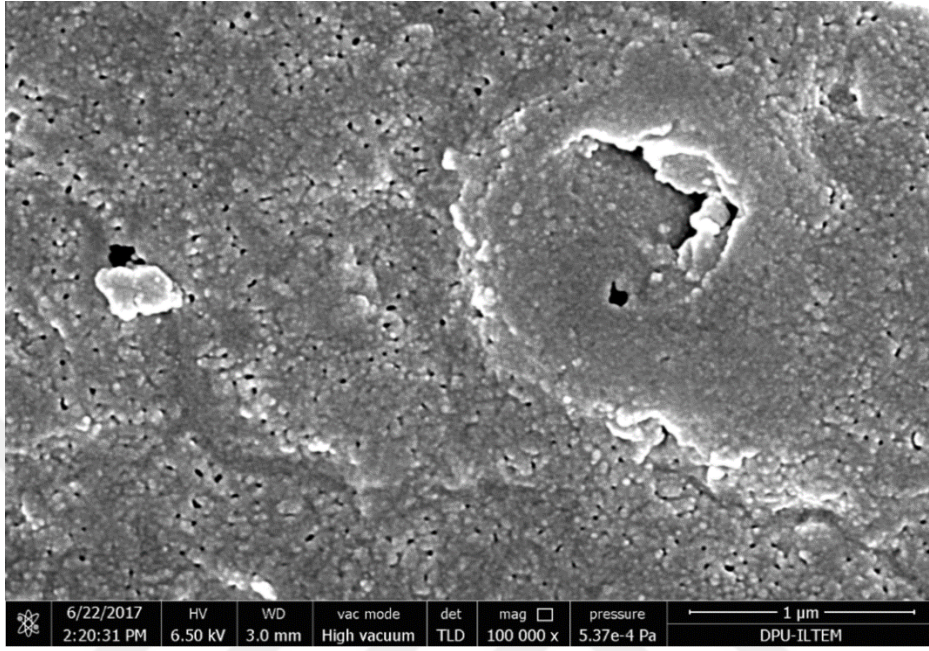
Şekil 6.9' da kullandığımız SEM cihazının görüntüsü verilmiştir. T.C. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknoloji Tasarım Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezinde ki, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu [Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)] FEI NOVANANOSEM 650 markalı cihazı (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 2018) kullanılarak, ultrasonik püskürtme yöntemiyle üretilen V₂O₅ filimlerinin SEM görüntüleri elde edilmiştir.



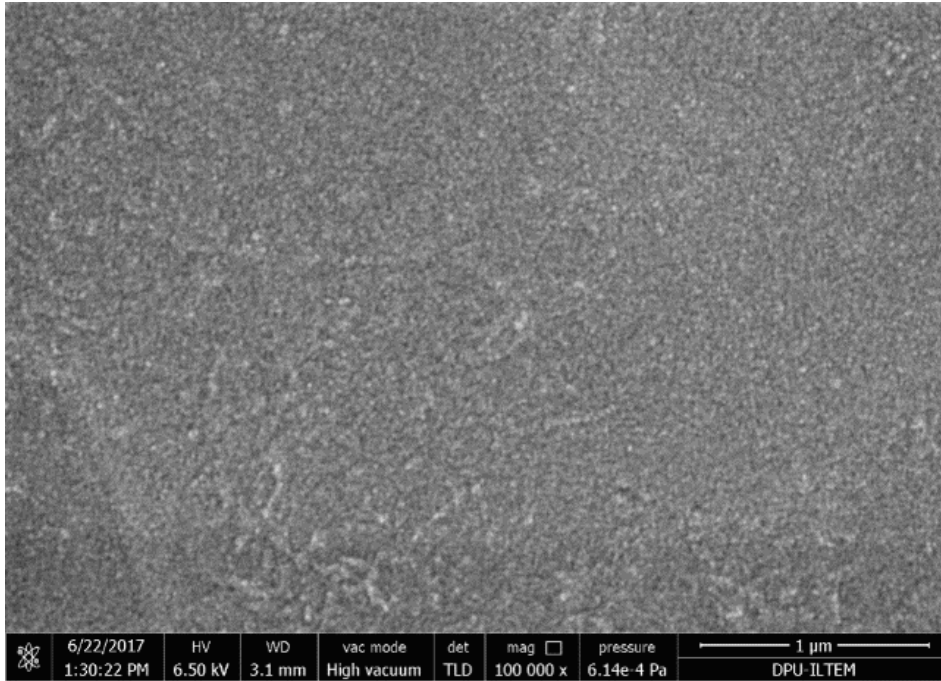
Şekil 6.9. SEM cihazının görüntüsü.



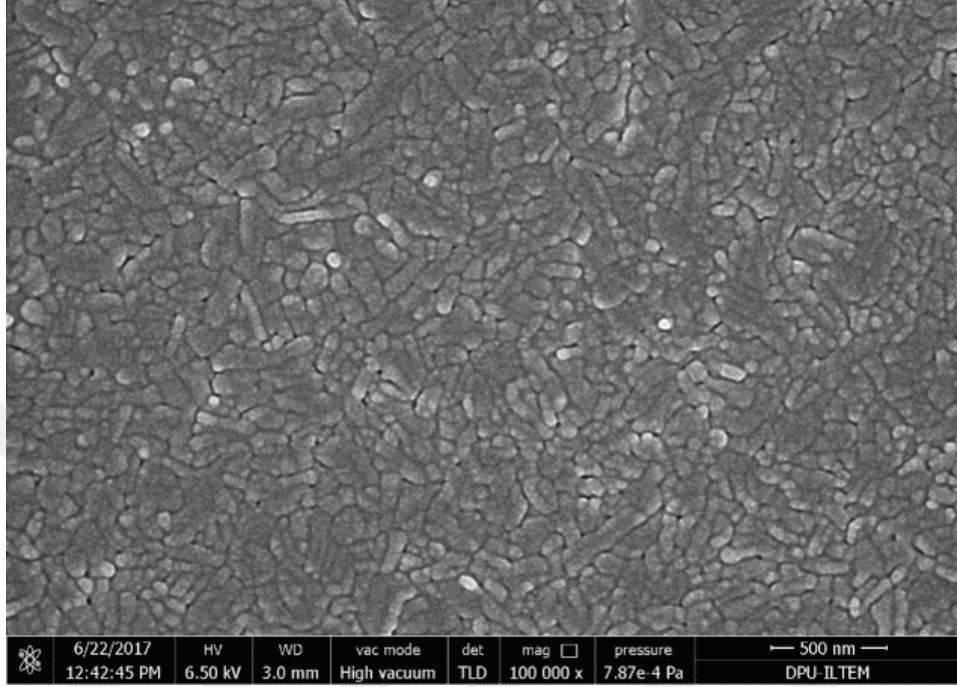
Şekil 6.10. 300°C elde edilen, V_2O_5 filminin SEM görüntüleri.



Şekil 6.11. 350°C elde edilen, V₂O₅ filminin SEM görüntüleri.



Şekil 6.12. 400°C elde edilen, V₂O₅ filminin SEM görüntüleri.



Şekil 6.13. 450°C elde edilen, V_2O_5 filminin SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinde Şekil 6.10'da, 300°C alttaş sıcaklığında üretilen V_2O_5 filmlerin, küçük çok belirgin olmayan yuvarlak kürecikler şeklinde olduğu görülmektedir. Şekil 6.11'de, 350°C alttaş sıcaklığında ise üretilen V_2O_5 filmlerin, biraz daha büyük ve belirgin kürecikler oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Şekil 6.12'de, 400°C alttaş sıcaklığında üretilen V_2O_5 filmlerin de ise, kürecik şekillerinin çubuksu şekillere dönüşmeye başladığı görülmektedir. Şekil 6.13'de, 450°C alttaş sıcaklığında üretilen V_2O_5 filmlerinin görüntülerinin daha çubuksu şekle dönüştüğü görülmektedir. V_2O_5 filmlerinin, bu civardaki alttaş sıcaklıklarında çubuksu şekillere dönüşümü literatürdeki benzer çalışmalarla uyum sağlamaktadır (Abbasi vd., 2015; Irani vd., 2013).

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

V_2O_5 filmleri ultrasonik sprey piroliz tekniği ile cam alttaşlar üzerine üretilmişlerdir. Filmlerin üretilmesinde farklı alttaş sıcaklıkları kullanılmıştır. Deneyin diğer parametreleri filmlerin iyi kristalleşmeleri için elde edilen optimum değerlerde tutulmuştur (Çizelge 4.1).

Farklı alttaş sıcaklıklarında da üretilen V_2O_5 filmlerinin yapısal özellikleri x-ışını kırınım desenleri ile incelenmiştir. Bu ölçüm sonucunda, tüm filmlerin kristal yapılarının polikristal ortorombik yapıda olduğu görülmüştür. Alttaş sıcaklığı artırıldıkça piklerin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak tanecik boyutunda artış, dislokasyon yoğunluğunda azalma gözlenmiştir.

V_2O_5 filmlerin optik özellikleri incelendiğinde, dalgaboyundaki artışla soğurmaları azalırken, geçirgenliklerinde artış gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığı 450 °C olduğunda geçirgenlik % 42 olmuştur. Optik soğurma yöntemi ile üretilen filmlerin band aralıkları da hesaplanmıştır. Alttaş sıcaklığı 300 °C ile 400°C arasında değişirken optik band aralığı değerleri 2,66 eV'dan 2,4 eV'a azalmıştır. Buradaki band aralığı değerinin azalması yüksek sıcaklıklarda filmlerin mikro yapısal değişimlerinin sonucundandır. Bu da yüksek sıcaklıklarda atomlar arası mesafenin azalması ve iletim bandı ile valans bandı arasındaki lokalize durumların azalmasına yol açmasından kaynaklanır. Alttaş sıcaklığının 450°C'ye artmasıyla band aralığı 2,49 eV değerine yükselmiştir. Bu artışı ise Burstein – Moss etkisi ile açıklayabiliriz. Bu olay Fermi seviyesinin değişmesi ve en düşük durumların engellenmesi sonucunda meydana gelir. Böylece band aralığı genişler ve absorpsiyon kenarının mavi kaymasına neden olur. Bu band aralığı genişlemesi UV bölgesinde de artan geçirgenlikten sorumludur (Şekil 6.7). Ayrıca alttaş sıcaklığı artarken kristal boyutunun da artması bunu göstermektedir.

V_2O_5 filmlerinin yüzeysel morfolojisinin incelenmesi Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntüleri alınmıştır. 300°C – 450°C alttaş sıcaklıkları arasında üretilen filmlerde alttaş sıcaklığı arttıkça herhangi bir bölge (grain) oluşumunun başladığı görülmüştür. 350°C alttaş sıcaklığında üretilen filmin SEM görüntüsü incelendiğinde gözenekli yapının oluşmaya başladığı ve bölge sınırlarının bazı yerlerde oluştuğu gözlenmiştir. 400°C'de üretilen filmin SEM görüntüsünden bölge sınırlarının oluşmaya ve daha belirginleşmeye başladığı görülmüştür. 450°C'de üretilen filmin SEM görüntüsü incelendiğinde ise artık bölge sınırları belirginleşmiş ve çubuksu bölgeler oluşmuştur. Oluşan çubukların nano-çubuk (nanorod) olarak oluştuğunu söyleyebiliriz. Irani ve arkadaşları 500°C taban sıcaklığında üretilen V_2O_5 filminde

nano-çubukların oluştuğunu belirtmiştir (Irani vd., 2013). Aynı sonuç diğer çalışmalarla da desteklenmektedir (Karthikeyan vd., 2016; Mjejri ve Sediri, 2016). Yaptığımız bu çalışmada nano-çubukların 450°C taban sıcaklığında üretilen filmde oluştuğu görülmüştür.

V₂O₅ filmlerinin elektriksel özellikleri dört nokta uç metodu ile incelenmiştir. Yapılan ölçümlerin sonuçlarından, alttaş sıcaklığı arttıkça özdirenç değerlerinin azaldığı, böylece iletkenlik değerlerinin artış gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç XRD sonuçları ile de desteklenmektedir. Alttaş sıcaklığı artışı ile kristal boyutunda artış ve dislokasyon yoğunluğunda azalma olması öz dirençteki azalmaya neden olmaktadır.

Sonuçta V₂O₅ filmlerinin ultrasonik spreysel piroliz tekniği ile 450°C alttaş sıcaklığında üretilmesinin filminin yapısal, yüzeysel, optik ve elektrik özelliklerini iyileştirdiğini gözlemledik. Bundan sonraki çalışmalarda ise daha yüksek alttaş sıcaklığında ve katkılama ile incelenmesini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbasi, M., Irani, R., Beke, S. (2015). Synthesis and gas sensing behavior of nanostructured V_2O_5 thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29, 132-138.

Abyazisani, M., Bagheri-Mohagheghi, M.M., Benam, M.M. (2015). Study of structural and optical properties of nanostructured V_2O_5 thin films doped with fluorine. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 693-699.

Akat, E. (2012). *Katıhal Fiziği Temelleri (İkinci Baskı)*. Türkiye: Papatya Yayıncılık, 349.

Akyüz, İ. (2005). CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 119s.

Alaa, A.A. (2010). Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of sprayed V_2O_5 thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 223-229.

Arabacı, E. (2001). ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 80s.

Arbab, E.A.A., Mola, G.T. (2016). V_2O_5 thin film deposition for application in organic solar cells. *Appl. Phys. A.*, 122, 405.

Asıl, H. (2010). Geniş band aralıklı ZnO'nun, Elektrokimyasal olarak büyütülmesi, karakterizasyonu ve mümkün elektronik uygulamalarının araştırılması, Doktora Tezi, Atatürk üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 146s.

Aydoğu S., Sendil O., Çoban M.B. (2012). The optical and structural properties of ZnO thin films deposited by the spray pyrolysis Technique. *Chinese Journal of Physics*, 50, 89-100.

Bal, H. (2006). Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen In_2O_3 ' ün Elektriksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 78s.

Balcı, M. (2017). Samaryum Trioksit, Gadolinyum Trioksit ve Evropiyum Trioksit Katkılı Bizmut Trioksit Tabanlı Elektrolit Malzemelerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 93s.

Balta, A.K. (2017). Magnezyum Katkılı Yarı İletken İnce Filmlerin Optik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 64s.

Baysal, N. (2008). Püskürtme yöntemiyle elde edilen $Cd_xZn_{(1-x)}O$ filmlerinin dc iletkenlik ve optik özellikleri, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 109s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Çağlar, Y. (2001). CdZnSSe yarıiletken filmlerinin bazı elektriksel ve optik özellikleri, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 141s.

Çoban, M. (2011). Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen CdO Bileşiklerinin Yapısal ve Optiksel Özellikleri, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 70s.

Çoruh, M. (2015). Ortaöğretim Fizik 12 Ders Kitabı (Birinci Baskı). Türkiye: Dikey Yayıncılık, 228.

Demir, M. (2005). SnO₂ filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 81s.

Dikici, M. (2013). Katıhal Fiziği (Üçüncü Baskı). Türkiye: Seçkin Yayıncılık, 284.

Dinek, T. (2006). CdO yarıiletken bileşiğinin spay pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 78s.

Dong, W., Sakamoto, J., Dunn, B. (2003). Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Aerogels and Aerogel Nanocomposites. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 641-644.

Dönmez, M. (2015). V₂O₅ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 54s.

Engin, M. (2006). CuO:Zn filmlerinin ultrasonic kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 70s.

Ghosh, S., Roy, P., Karmodak, N., Jemmis, E.D., Mugesh, G. (2018). Nanoisozymes: Crystal-Facet-Dependent Enzyme-Mimetic Activity of V₂O₅ Nanomaterials. Angew. Chem. Int. Ed., 57, 4510-4515.

<http://iltem.dpu.edu.tr>

Iida, Y., Kannob, K. (2009). 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, 2421-2427.

Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M. (2005). Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen CdZnS filmlerinin yapısal özelliklerine hazırlama parametrelerinin etkisi. C. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 26, Sayı 2.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ingole, R.S., Lokhande, B.J. (2016). Effect of pyrolysis temperature on structural, morphological and electrochemical properties of vanadium oxide thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 434-440.

Irani, R., Rozati, S.M., Beke, S. (2013). Structural and optical properties of nanostructural V_2O_5 thin films deposited by spray pyrolysis technique: Effect of the substrate temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 139, 489-493.

Irani, R., Rozati, S.M., Beke, S. (2018). Effects of the precursor concentration and different annealing ambients on the structural, optical, and electrical properties of nanostructured V_2O_5 thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Physics A.*, 124, 321.

Irmak, S. (2006). Flor katkılı CdO yarıiletken bileşiminin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 92s.

Karlı, K. (2012). Vanadium Oxide (VOx) Thin Films Elaborated By Sol-Gel Method For Microbolometer Applications, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 104s.

Karthikeyan, P.S., Dhivya, P., Raj, P.D., Sridharan, M., (2016). V_2O_5 thin film for 2-Propanol vapor sensing. *Materials Today: Proceedings*, 3, 1510-1516.

Kaya, Z. (2015). Kimyasal Püskürtme Yöntemi İle Büyütülen Çinko Oksit Filmlerin Yapısal ve Optiksel Özellikleri Üzerine Borik Asidin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 66s.

Ketenci, E. (2010). CdO:F filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 98s.

Kittel, C. (1996). *Katıhal Fizikine Giriş (Altıncı Baskı)*. Türkiye: Bilgi Tek Yayıncılık, 142.

Kırmızıgül, F. (2008). CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 96s.

Kocaman, A. (2011). V_2O_5 İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70s.

Lim, C.J., Park, M.G., Kim, M.S., Han, J.H., Cho, S., Cho, M.H., Yi, Y., Lee, L., Cho, S.W. (2018). Electronic Structure of C60/Zinc Phthalocyanine/ V_2O_5 Interfaces Studied Using Photoemission Spectroscopy for Organic Photovoltaic Applications. *Molecules*, 23, 449.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Du, M., Wang, T., Jiang, Y. (2010). Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V_2O_5 thin films. *Vacuum*, 85, 145-150.

Malook, K., Khan, H., Shah, M., Haque, I.U. (2018) Synthesis, characterization and electrical properties of polypyrrole/ V_2O_5 composites. *Korean J. Chem. Eng*, 35(1), 12-19.

Mansur, F. (2007). Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO_2 ince filmlerinin özellikleri, Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 80s.

Mjeiri, I., Sediri, F., (2016). Synthesis and electrochemical performance of hierarchical nano-vanadium oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 480, 191–197.

Molli, M., Kademane, A.B., Pradhan, P., Muthukumar, V.S. (2016). Study of nonlinear optical absorption properties of V_2O_5 nanoparticles in the femtosecond excitation regime. *Appl. Phys*, 122, 757.

Ogeday, Ç. (2010). Nano Ölçekli Vananyum Oksit İnce Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 114s.

Özbaş, Ö. (1993). Spray-pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdS_xSe_{1-x} filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 88s.

Özlu, H. (2007). V_2O_5 ve MnO_2 Katkılanmış Bi_2O_3 Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 111s.

Öztürk, K. (2003). Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle ZnS İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 64s.

Özyetiş, A. (2005). X-Işınları Toz Difraksiyon Metodu ile Bazı Organik Bileşiklerin Kristal Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 83s.

Pradeep, I., Kumar, E.R., Suriyanaranan, N., Srinivas, C., Rao, N.V. (2018). Structural, optical and electrical properties of pure and Fe doped V_2O_5 nanoparticles for junction diode fabrications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Published Online: 04 April 2018.

Peker, D. (1999). $CuAl_xIn_{1-x}S_2$ yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 169s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sağlam, M., Ateş, A. (2007). Yarıiletken Fiziğine Giriş (Birinci Baskı). Türkiye: Aktif Yayınevi, 180-181.

Sarıtaş, S. (2017). Zn, Ni ve Co Katkılı Demir Oksit İnce Filmlerinin Yapısal, Elektriksel Ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 163s.

Sivakumar, M., Sakthivel, M., Chen, S.H., Veeramani, V., Chen, W.L., Bharath, G., Madhu, R., Miyamoto, N. (2017). A facile low-temperature synthesis of V₂O₅ flakes for electrochemical detection of hydrogen peroxide sensor. *Ionics*, 23, 2193-2200.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012). İnce Film Üretim Teknikleri. Sönmezoğlu ve ark., Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389-401.

Sumesh, M.A., Thomas, B., Vijesh, T.V., Rao, G.M., Viswanathan, M., Karanth, S.P. (2018). Optically Immersed Bolometer IR Detectors Based on V₂O₅ Thin Films with Polyimide Thermal Impedance Control Layer for Space Applications. *J Infrared Milli Terahz Waves*, 39, 6-23.

Şafak, H. (1989). İnce film Cu_x/CdS güneş pilleri, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 100s.

Tatar, D. (2015). Spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklığında elde edilen SnO₂ SnO₂:F ince filmlerin bazı fiziksel özelliklerine, altlık sıcaklığının etkisinin araştırılması, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 154s.

Tosun, H. (2008). Ultrasonik spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdO yarıiletken materyalinin flor katkısına bağlı olarak yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 74s.

Vijayakumar, Y., Reddy, K.N., Moholkar, A.V., Reddy, M.V.R. (2015a). Influence of the substrate temperature on the structural, optical and thermoelectric properties of sprayed V₂O₅ Thin Films. *Materials and technology*, 49(3), 371-376.

Vijayakumar, Y., Mani, G.K., Reddy, M.V.R., Rayappan, J.B.B. (2015b). Nanostructured flower like V₂O₅ thin films and its room temperature sensing characteristics. *Ceramics International*, 41, 2221-2227.

Zhang, C., Yang, Q., Koughia, C., Ye, F., Sanayei, M., Wen, S.J., Kasap, S. (2016). Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 620, 64-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, Y., Lee, L., Jhao, J., Gavriyuk, A. (2018). Hydrogen photochromism in V_2O_5 layers prepared by sol-gel technology with the use of dimethylformamide as a hydrogen donor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 86, 126-134.

Wu, K., Sun, X., Duan, C., Gao, J., Wu, M. (2016). Vanadium oxides (V_2O_5) prepared with different methods for application as counter electrodes in dye-sensitized solar cells (DSCs). *Appl. Phys. A.*, 122, 787.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Köse Erol

Doğum tarihi ve yeri : 10.06.1976 Hınıs

e-mail : erolkose1976@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans:	Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü	
Lisans	:Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü	23.06.1999
Lise	: Simav Lisesi - Kütahya	09.03.1994

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
1999-2000	Kozluk-Batman	Okul müdürlü
2001-2002	Antalya ve Batman	Asteğmen (Askerlik görevi)
2002-2005	Kozluk Lisesi – Batman	Fizik Öğretmeni
2005-2007	Pazarlar Lisesi – Kütahya	Fizik Öğretmeni
2007-2008	Simav Anadolu Öğretmen Lisesi–Kütahya	Fizik Öğretmeni
2007-2012	Simav Kız Meslek Lisesi – Kütahya	Fizik Öğretmeni
2012-2014	Dumlupınar Anadolu Öğretmen Lisesi -Kütahya	Okul müdürü
2014-2018	Simav - Simav Cumhuriyet Lisesi –Kütahya (halen bu göreve devam etmektedir.)	Fizik Öğretmeni

Yabancı Dil

Orta derecede ingilizce bilmektedir.

Yayınlar

-