T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL METODUYLA HAZIRLANAN METALOKSİT FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Dilek TAŞKIN

(Fizikçi)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
I. Yrd. Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL
II. Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ

İSTANBUL 2006

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL METODUYLA HAZIRLANAN METALOKSİT FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Dilek TAŞKIN

(Fizikçi)

(141101420030046)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
I. Yrd. Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL
II. Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ

İSTANBUL 2006

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL VE ONAY BELGESİ

SOL-GEL METODUYLA HAZIRLANAN METALOKSİT FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Dilek TAŞKIN'ın SOL-GEL METODUYLA HAZIRLANAN METALOKSİT FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04.08.2006 tarih ve B.30.2.MAR.0.C1.00.00.sek./2372 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL (M.Ü.)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR (M.Ü.)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit SALAN (M.Ü.)

Tezin Savunulduğu Tarih : 28.08.2006

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …… tarih ve …… sayılı kararı ile ……'ın …… Anabilim Dalı …… Programında Y. Lisans (MSc.) / Doktora (Dr. PhD.) derecesi alması onaylanmıştır.

Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü
İMZA
MÜHÜR

ÖNSÖZ

Tezimde emeği geçen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL ve Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ'a, ayrıca tezle ilgili her konuda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Murat ERDEM'e teşekkür ederim.

Tezi yaptığım süre boyunca her zaman yanımda olan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen aileme ve eşim Onur GAZİOĞLU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz, 2006 **Dilek TAŞKIN**

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET ..... **I**

ABSTRACT ..... **III**

YENİLİK BEYANI ..... **V**

SEMBOL LİSTESİ ..... **VI**

KISALTMALAR ..... **IX**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **X**

TABLO LİSTESİ ..... **XIII**

BÖLÜM I. **1**

I.1 GİRİŞ **1**

BÖLÜM II. TEORİK BÖLÜM **4**

II.1 TiO_2 ve İLETKENLİK MEKANİZMALARI **4**

II.1.1 TiO_2'in Kristal Yapısı **4**

II.1.2 Sol-Gel Metodu **7**

II.1.3 Daldırma Metodu **8**

II.1.4 Doğru Akım (d.c.) İletkenlik Mekanizması **11**

II.1.4.1 Tünelleme Modeli 12

II.1.4.2 Değişken Erimli Hoplama (VRH) Modeli 13

II.1.5 Alternatif Akım (a.c.) İletkenlik Mekanizmaları **15**

II.1.5.1 Frekansa Bağlı İletkenliğin Kaynağı 16

II.1.5.2 Çift Yaklaşımda Durulma Zamanı 19

II.1.6 a.c. İletkenlik İçin Önerilen Modeller **20**

II.1.6.1 Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT) Nedeniyle Durulma 20

II.1.6.1.1 Elektronik Tünelleme 20

II.1.6.1.2 Küçük Polaron Tünellemesi (SPT) 22

II.1.6.1.3 Büyük Polaron Tünellemesi (LPT) 23

II.1.6.2 İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH) 24

II.2 X-IŞINLARININ KIRINIM YÖNTEMİYLE ÖRGÜ PARAMETRESİNİN ÖLÇÜLMESİ.....**26**

BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... **30**

III.1 KULLANILAN KAPLAMA MALZEMESİ.....**30**
III.2 İNTERDİJİTAL TRANSDUSER (IDT) VE YAPIMI..... **31**
III.2.1 Altlık Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi.....**32**
III.2.2 Metal Kaplama İşlemi..... **32**
III.2.3 Fotorezist Kaplama.....**32**
III.2.4 Pozlama ve Banyo..... **33**
III.2.5 Metal Aşındırma..... **33**
III.3 TiO_2 İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI..... **34**
III.4 ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON..... **36**
III.4.1 d.c. Karakterizasyon.....**37**
III.4.2 a.c. Karakterizasyon.....**37**

BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....**39**

IV.1 FİLMLERİN YAPISAL ANALİZİ.....**39**
IV.2 d.c ve a.c İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ ve ELDE EDİLEN BULGULAR..... **41**
IV.2.1 Katkısız ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerinin Elektriksel Özellikleri.....**42**
IV.2.1.1 d.c. İletkenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular..... 42
IV.2.1.2 Frekansa Bağlı (a.c) Ölçümlerden Elde Edilen Bulgular... 47
IV.2.1.2.a Katkısız TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular.. 47
IV.2.1.2.b %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Katkılı TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular..... 52
IV.2.1.2.c %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Katkılı TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular..... 57
IV.2.1.2.d %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Katkılı TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular..... 62
IV.2.1.3 Karşılaştırmalar..... 67

BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER..... **71**

V.1 YORUMLAR..... **71**

KAYNAKLAR.....**73**

ÖZGEÇMİŞ..... **75**

ÖZET

SOL-GEL METODUYLA HAZIRLANAN METAL-OKSİT FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Metal-oksit malzemeler arasında geniş bir bant aralığına sahip olan titanyum dioksit (TiO_2), yüksek dielektrik sabiti, büyük kırılma indisi, görünür bölgedeki yüksek geçirgenliği gibi optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı son yıllarda üzerinde en çok çalışılan, n-tipi oksit yarı iletken malzemelerden biridir. Yapılan bu çalışmalar bilgi depolamadan, gaz sensörlerine, fotovoltaik elemanlardan su ve havanın temizlenmesinde kullanılan fotokatalizörlere, dalga kılavuzlarından güneş pillerine, kozmetikten boya maddelerine ve optoelektronik devre elemanlarının yapımına kadar oldukça geniş bir uygulama alanını kapsamaktadır.

Yapılan bu çalışmada, sol-gel metoduyla hazırlanan katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin yapısal ve elektriksel (doğru akım ve alternatif akım) özellikleri 303–468 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Filmler İnter Dijital Transduser (IDT) üzerine, başlangıç maddesi olarak titanyum n-butoksit $Ti(O(CH_2)_3\ CH_3)_4$ kullanılarak sol-gel daldırma metoduyla kaplanmıştır. Filmlerin kristal yapı analizi X-Işını Kırınımı cihazı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin doğru akım iletkenlik özellikleri, ±1 V voltaj aralığında 50 mV'luk artışlarla ve geniş bir sıcaklık aralığında (katkısız film için 298-652 K, katkılı filmler için 303-468 K), $3x10^{-3}$ mbar vakum ortamında, karanlıkta ölçülmüştür. Filmlerin alternatif akım iletkenliği de aynı koşullarda 40 Hz ile 100 kHz aralığında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, filmlerin doğru ve alternatif akım iletkenliklerinin katkılama oranlarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bütün filmlerin I-V karakteristiklerinde düşük sıcaklılarda histerezis etki gözlenmiştir. Daldırma metodu ile hazırlanan katkısız TiO_2 ince filminin doğru akım iletim

mekanizmasının değişken erimli hoplama modeline uyduğu görülmüştür. Katkılı TiO_2 ince filmlerinin de doğru akım iletim mekanizması, bant modeline uymuştur. Filmlerin a.c. iletim mekanizması ise CBH modeli ile açıklanmıştır.

Temmuz, 2006 **Dilek TAŞKIN**

ABSTRACT

STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF SOL-GEL DERIVED METAL-OXIDE FILMS

Recently, Titanium dioxide TiO_2, a wide band gap n-type semiconductor, has been of interest for its excellent properties such as electrochemical behavior, high refractive index, and excellent transmittance of visible light and good chemical stability properties. These properties make it useful in many fields as they are used in data storage, gas sensors, photovoltaic elements and photo catalyst to clean air and water, optical wave guides, solar cells, cosmetics, pigments and optoelectronic devices.

In this work, the structural and electrical (direct current and alternating current) properties of sol-gel derived doped and undoped TiO_2 films were investigated in a wide range of temperature (303 – 468 K). These films were deposited on IDT by the sol-gel dip coating method using titanium n-butoxide $Ti(O(CH_2)_3\ CH_3\ )_4$ as a starting material. XRD analysis was used for investigation the crystalline of the films. XRD results indicated that the films were anatase phase. Direct current conductivity properties of the films were measured between the voltages -1 V and 1 V over a wide temperature range (for undoped film 298-652 K, for doped films 303-468 K) under vacuum ambient ($3x10^{-3}$ mbar) in dark. Alternating current conductivity measurements of the films were performed in the frequency range of 40 Hz-100 kHz.

As a result of this work, it is observed that, direct current and alternating current conductivity values were changed depending on doping concentration. All films showed hystresis effect in direct current-voltage curves at low temperatures. It is observed that direct current charge transport mechanisms of undoped and doped

TiO_2 films, prepared by dipping method, obeys Variable Range Hopping Model and band model, respectively. Ac conduction mechanism of the films is consistent with the prediction of CBH model.

June, 2006 **Dilek TAŞKIN**

YENİLİK BEYANI

SOL-GEL METODUYLA HAZIRLANAN METAL-OKSİT FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmanın orijinal noktasını IDT üzerine Sol-gel daldırma metoduyla başlangıç maddesi titanyum n-butoksit $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$ kullanılarak kaplanan TiO_2 ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu (doğru akım ve alternatif akım) oluşturmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında, yukarıda ifade edilen tarzda bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Temmuz, 2006 **Dilek TAŞKIN**

SEMBOL LİSTESİ

σ_0 : İletkenliğin yüksek sıcaklık limiti

ε_0 : Serbest uzayın dielektrik sabiti

$\sigma_{a.c}$: a.c İletkenlik

$\sigma_{d.c}$: d.c İletkenlik

γ_{LV} : Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim

Δ : 2 site arasındaki enerji

ΔE : 2 durum arasındaki enerji farkı

θ : Açı

ω : Açısal frekans

λ : Dalga boyu

γ : Dalga fonksiyonu sönüm sabiti

β : Dalga fonksiyonunun azalma oranının tersi

τ : Durulma zamanı

σ : İletkenlik

υ : Koordinasyon sayısı

ρ : Kütle

κ : Ortamın boyutunu belirleyen parametre

$\hbar$: Planck sabiti

α : Polarizabilite

υ_θ : Karakteristik hoplama frekansı

$\chi(\omega)$: Dielektrik duygunluk

$\varepsilon(\omega)$: Dielektrik geçirgenlik

(a, b, c) : Örgü parametreleri

υ_F : Fermi hızı

τ_f : Fermi yüzeyindeki bir elektronun çarpışma süresi

ΔG_f^0 : Standart serbest enerji değişimi

ΔH_f^0 : Standart tepkime entalpisi

(h, k, l) : Miller indisleri

ε_m : m. sitenin enerjisi

υ_{ph} : Fonon spektrumu

a : Örgü parametresi

C : Kapasitans

C_m : m. sitenin kapasitesi

d : Yoğunluk

d_B : Atomlar arası mesafe

e : Elektron yükü

$E(\omega)$: Elektrik alan

E_A : Aktivasyon enerjisi

E_F : Fermi enerjisi

E_g : Yasak enerji aralığı

f_i : i. sitenin doldurulma olasılığı

g : Yerçekimi ivmesi

$g(E_F)$: Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu

g_m : m. sitenin iletkenliği

h : Film kalınlığı

h_e : Elektrot kalınlığı

I : Akım

J : Akım yoğunluğu

k_B : Boltzman sabiti

k_m : Ampirik kütle geçiş katsayısı

l : Kalınlık

l_e : Elektrotların örtüşme uzunluğu

m : Buharlaştırma oranı

m^* : Elektronun etkin kütlesi

n : Elektron konsantrasyonu

$n(\tau)$: Durulma zamanı dağılım fonksiyonu

$N(E_F)$: Fermi seviyesi durum yoğunluğu

n_B : Bragg kırınımında yansıma derecesi

n_P : IDT'deki parmak sayısı

$P(\omega)$: Polarizasyon

R : 2 site arasındaki mesafe

r : Hoplama uzaklığı

R_ω : Karakteristik tünelleme uzaklığı

r_0 : Polaron yarıçapı

R_{ort} : Ortalama hoplama direnci

R_s : Empedansın gerçel kısmı

S^0 : Standart entropi

s : Frekansın üstel parametresi

T : Sıcaklık

u : Taşıyıcı hızı

V : Voltaj

V_m : *m*. sitenin voltajı

W : Bariyer yüksekliği

W_F : Polaron enerjisi

W_H : Polaron transferi aktivasyon enerjisi

w_{ij} : Geçiş oranı

W_{ort} : Ortalama hoplama enerjisi

X : Empedansın sanal kısmı

Z : Empedans

η : Viskozite

KISALTMALAR

VRH : Değişken Erimli Hoplama

QMT : Kuantum Mekaniksel Tünelleme

SPT : Küçük Polaron Tünellemesi

LPT : Büyük Polaron Tünellemesi

CBH : İlişkilendirilmiş Engel Hoplama

IDT : İnter Dijital Transduser

XRD : X-Işını Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II.1 Rutile ve anatase fazın örgü yapısı.....5
Şekil II.2 Daldırarak film kaplama işleminin şematik gösterimi..... 9
Şekil II.3 Eley tarafından önerilen tünelleme modeli..... 13
Şekil II.4 X-ışını kırınımıyla kristal yapısının belirlenmesi.....27
Şekil II.5 Difraktometrenin diyagramı.....28
Şekil II.6 Tek kristal GaAs'ın X-ışınları kırınım desenleri.....28
Şekil II.7 Amorf yapının XRD görüntüsü.....29
Şekil III.1 İnterdijital Transduser Yapısı..... 31
Şekil III.2 Çözelti ve ince film hazırlanmasının akış diyagramı.....35
Şekil III.3 Daldırarak ince film kaplama deney düzeneği..... 36
Şekil III.4 d.c. ve a.c. ölçümlerin yapıldığı deneysel düzenek..... 37
Şekil IV.1 Katkısız TiO_2 filminin XRD spektrumu.....39
Şekil IV.2 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmin XRD spektrumu.....40
Şekil IV.3 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmin XRD spektrumu.....40
Şekil IV.4 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmin XRD spektrumu.....41
Şekil IV.5 Katkısız TiO_2 ince filmin 298 K ve 652 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği..... 42
Şekil IV.6 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin 303 K ve 468 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği..... 43
Şekil IV.7 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin 303 K ve 468 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği..... 44
Şekil IV.8 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin 303 K ve 468 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği..... 44
Şekil IV.9 Katkısız ve %1.5-%3.0-%4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmlerin d.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi ……..... 45

Şekil IV.10 Katkısız TiO_2 ince filminin d.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi..... 46
Şekil IV.11 Katkısız TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği..... 47
Şekil IV.12 Katkısız TiO_2 filminin 298-483 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre.....48
Şekil IV.13 Katkısız TiO_2 filminin 483-638 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre.....48
Şekil IV.14 Katkısız TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi.....49
Şekil IV.15 Katkısız TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.....50
Şekil IV.16 Katkısız TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....51
Şekil IV.17 Katkısız TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi.....51
Şekil IV.18 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği..... 52
Şekil IV.19 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 295-437 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre..... 53
Şekil IV.20 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 437-468 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre..... 53
Şekil IV.21 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi..... 54
Şekil IV.22 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.....55
Şekil IV.23 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....56
Şekil IV.24 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi..... 56
Şekil IV.25 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği..... 57
Şekil IV.26 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 303-420 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre..... 58
Şekil IV.27 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 420-468 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre..... 58

Şekil IV.28 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi..... 59
Şekil IV.29 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.....60
Şekil IV.30 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....60
Şekil IV.31 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi..... 61
Şekil IV.32 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği..... 62
Şekil IV.33 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 295-437 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre..... 63
Şekil IV.34 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 437-468 K sıcaklık aralığıyla ilişkili eşdeğer devre..... 63
Şekil IV.35 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi..... 64
Şekil IV.36 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.....65
Şekil IV.37 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....65
Şekil IV.38 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi..... 66
Şekil IV.39 Oda sıcaklığında katkılı ve katkısız filmlerin cole-cole grafikleri.....67
Şekil IV.40 468 K sıcaklıklarda katkılı ve katkısız filmlerin cole-cole grafikleri.....68
Şekil IV.41 Oda sıcaklığında tüm filmler için a.c iletkenliğin frekansla değişimi.....69
Şekil IV.42 456 K'de tüm filmler için a.c iletkenliğin frekansla değişimi..... 70
Şekil IV.43 Tüm filmler için *s*'nin sıcaklıkla değişimi..... 70

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo II.1 Anatase ve rutile fazın kimyasal özellikleri.....6

Tablo II.2 Anatase ve rutile fazda atomlar arası bağ uzaklıkları.....6

Tablo IV.1 Filmlerin aktivasyon enerjileri..... 46

BÖLÜM I

I.1 GİRİŞ

Metal oksit ince filmlerin bilgi depolamadan [1] gaz sensörlerine [2], fotovoltaik elemanlardan [3] su ve havanın temizlenmesinde fotokataliz [4] olarak kullanılmasına kadar geniş bir uygulama alanı vardır.

Geniş bir bant aralığına sahip olan titanyum dioksit (TiO_2), anatase (3.23 eV), rutile (3.1 eV) ve brookite olmak üzere üç ana farklı yapıda kristalleşen n-tipi oksit yarı iletkendir. Yarı kararlı form olan anatase fazın 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda elde edildiği, bunun üzerindeki sıcaklıklarda daha kararlı olan rutile faza dönüştüğü bilinmektedir. Metal oksit malzemeler arasında TiO_2, yüksek dielektrik sabiti (110.00), büyük kırılma indisi (2.4), görünür bölgedeki yüksek geçirgenliği gibi optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı üzerinde en çok çalışılan metal oksit yarı iletken malzemelerdendir. TiO_2 sahip olduğu bu özelliklerden dolayı dalga kılavuzları [5], güneş pilleri [6], kozmetik ve boya maddeleri, fotokatalizörler ve optoelektronik devre elemanlarının [7] yapımına kadar oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, tamamlayıcı metal-oksit-yarı iletken (CMOS) transistörlerde yalıtkan (gate insulator) olarak kullanılır [8]. Son zamanlarda, TiO_2, Metal-Oksit-Yarı iletken-Alan Etkili-Transistörler (MOSFET) ve Infrared detektörler gibi mikro elektronik devre elemanlarında kullanılan silisyum dioksitin (SiO_2) yerini almaya başlamıştır [9]. Ayrıca Lityum bazlı pillerin ve elektrokromik aygıtların nano yapılı formlarında uygulamaları bulunur.

TiO_2, özellikle gaz sensörleri uygulamalarında çok önemli bir yere sahiptir. TiO_2 ince filmlerin gaz algılama özelliği indirgeyici veya yükseltgen gaz molekülleri ile film yüzeyinin etkileşmesi ve sonuçta filmin elektriksel iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır. Gaz sensörlerinde algılayıcı maddenin kimyasal kararlılığı, yüzey alanının gözenekli dolayısıyla büyük olması önemli parametrelerdendir. [9].

Bu uygulamalarda kullanılan TiO_2'in hemen hepsinde ince film halinde elde edilmesi gerekmektedir. TiO_2 ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan metotlar genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi, çoğu zaman toz halindeki TiO_2'in ısıl buharlaştırma, sputtering, lazerle buharlaştırma gibi metotlarda uygun bir altlık üzerine kaplanmasıdır. Bu metotların hepsi, hem çok pahalı cihazlar hem de özel koşullar gerektirmektedir. Bu nedenle bu metotlar çok kullanışlı değildir. İkinci grupta ise sol-gel metodu yer almaktadır. Sol-gel metodu, diğer ince film üretim metotlarıyla karşılaştırıldığında daha fazla avantaja sahip olduğundan dolayı TiO_2 ince film yapımında yaygın olarak kullanılan bir metottur. Ucuza mal olması, özel koşullar gerektirmemesi, farklı başlangıç maddelerinin kullanılabilmesi, homojen ince filmlerin elde edilebilmesi, farklı özellik ve boyutlardaki altlıklara kaplanabilmesi, sinterleme sıcaklığı sol-gel metodunun sağladığı avantajlar arasındadır [10]. Bu metotta, çözelti konsantrasyonu, depolama parametresi, jel oluşum süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi, değişik metallerle katkılama gibi parametrelerin değiştirilerek farklı kalınlık ve fiziksel özelliklerde ince film elde etmek mümkün olmaktadır. İnce filmlerde kırılma indisi ve film kalınlığının kontrol edilmesi, optik ve elektriksel uygulamalar için elverişli materyali oluşturmada önemlidir [14].

Bugüne kadar, sol-gel metoduyla hazırlanan TiO_2 ince filmlerinin film hazırlama koşulları, katkı türü ve miktarı, film kalınlığı, kullanılan başlangıç maddesi, tavlama sıcaklığı gibi parametrelerin optik özelliklerinin etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir [11-15]. Ancak aynı şeyi elektriksel özellikleri için söylemek mümkün değildir. Oysa TiO_2'in kullanıldığı bir devre elemanının üretimi için TiO_2 tabakasının elektriksel özelliklerinin ve sıcaklık gibi temel bir parametrenin filmlerin elektriksel özelliklerine etkisinin çok iyi bilinmesi gerekir. RF ve DC reactive sputtering gibi metotlarla hazırlanmış TiO_2 ince filmlerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi ve değişik gazları algılama özelliklerinin incelenmiş olmasına rağmen [16-17] katkı türünün ve miktarının sol-gel metoduyla hazırlanmış TiO_2 ince filmlerinin hem (d.c.) hem de (a.c.) elektriksel özelliklerine etkisinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Filmlerin doğru akım elektriksel özellikleri, her bir sıcaklık için akım-gerilim karakteristiklerinin ölçülmesi ile saptanır. Birçok malzemenin elektrik özelliklerini karakterize etmek için kullanılan alternatif akım özelliklerinin belirlenmesinde ise yaygın olarak empedans spektroskopisi yöntemi kullanılır. Empedans spektroskopisi,

frekansın fonksiyonu olarak iletkenlik, kapasite, empedansın gerçel ve sanal kısımları v.b. gibi parametrelerin ölçülmesi esasına dayanır. Bu yöntemle, yük iletim mekanizması, kimyasal reaksiyon mekanizması, dipol davranışları ve dielektrik sabiti hakkında bilgi edinmek mümkündür [18]. a.c. iletkenlik mekanizmasını açıklayabilmek için öne sürülmüş Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT), Küçük Polaron Tünelleme (SPT), Büyük Polaron Tünelleme (LPT) ve İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH) gibi birçok model vardır.

Bu çalışmada, başlangıç maddesi olarak titanyum n-butoksit $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$, kullanılarak sol-gel tekniği ile hazırlanan çözelti, Inter dijital transduser (IDT) üzerine daldırma (dip-coating) metodu ile katkısız ve farklı molar konsantrasyonlarda $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılanarak hazırlanan TiO_2 ince filmlerinin yapısal ve sıcaklığa bağlı alternatif akım (a.c.) ve doğru akım (d.c.) elektriksel özellikleri incelenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri X-Işını Kırınımı cihazı (XRD) ile incelemiş ve bu analizler sonucunda filmlerin anatase yapıda olduğu görülmüştür. Filmlerin doğru akım (d.c) iletkenlikleri, katkısız ve katkılı filmler ±1V aralığında 50mV'luk artışlarla akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri yapılmak suretiyle belirlenmiştir. Ölçümler, katkısız film için 298-652 K, katkılı filmler için ise 303-468 K sıcaklık aralığında, karanlık ortamda 3×10^{-3} mbar vakum altında yapılmıştır. Alternatif akım (a.c) iletkenliği de aynı koşullarda 40 Hz ile 100 kHz aralığında, her bir sıcaklık için iletkenlik, kapasite, empedans, direnç ve reaktans gibi parametrelerin frekansa bağlı ölçümlerin alınması suretiyle belirlenmiştir. Daha sonra bu ölçümlerin analizlerinin yapılmasıyla yük iletim mekanizmasının hangi modele uyduğu araştırılmıştır.

Sonuç olarak, katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin d.c. akım iletim mekanizmasının sırasıyla, Mott'un değişken erimli hoplama ve bant modeline; a.c. iletim mekanizmasının ise, İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH) modeline uyduğu görülmüştür.

Bölüm II'de TiO_2'in kristal yapısı, X-ışınları kırınımı, sol-gel metodu ve d.c ile a.c. iletkenlik mekanizmalarını açıklamaya ayrılmıştır. Bölüm III, kaplamada kullanılan altlık malzemesi olan IDT ile katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin yapımı, hazırlanan ince filmlerin yapısal analizi ve d.c. ve a.c. elektriksel ölçümlerin yapılması gibi deneysel işlemler hakkında bilgileri içermektedir. VI. bölümde ise yapılan ölçümler sonucunda elde edilen bulguların grafiksel analizleri yapılmıştır. V. bölümde de çalışmanın sonucuyla ilgili yorumlar ve tartışmalar yer almaktadır.

BÖLÜM II

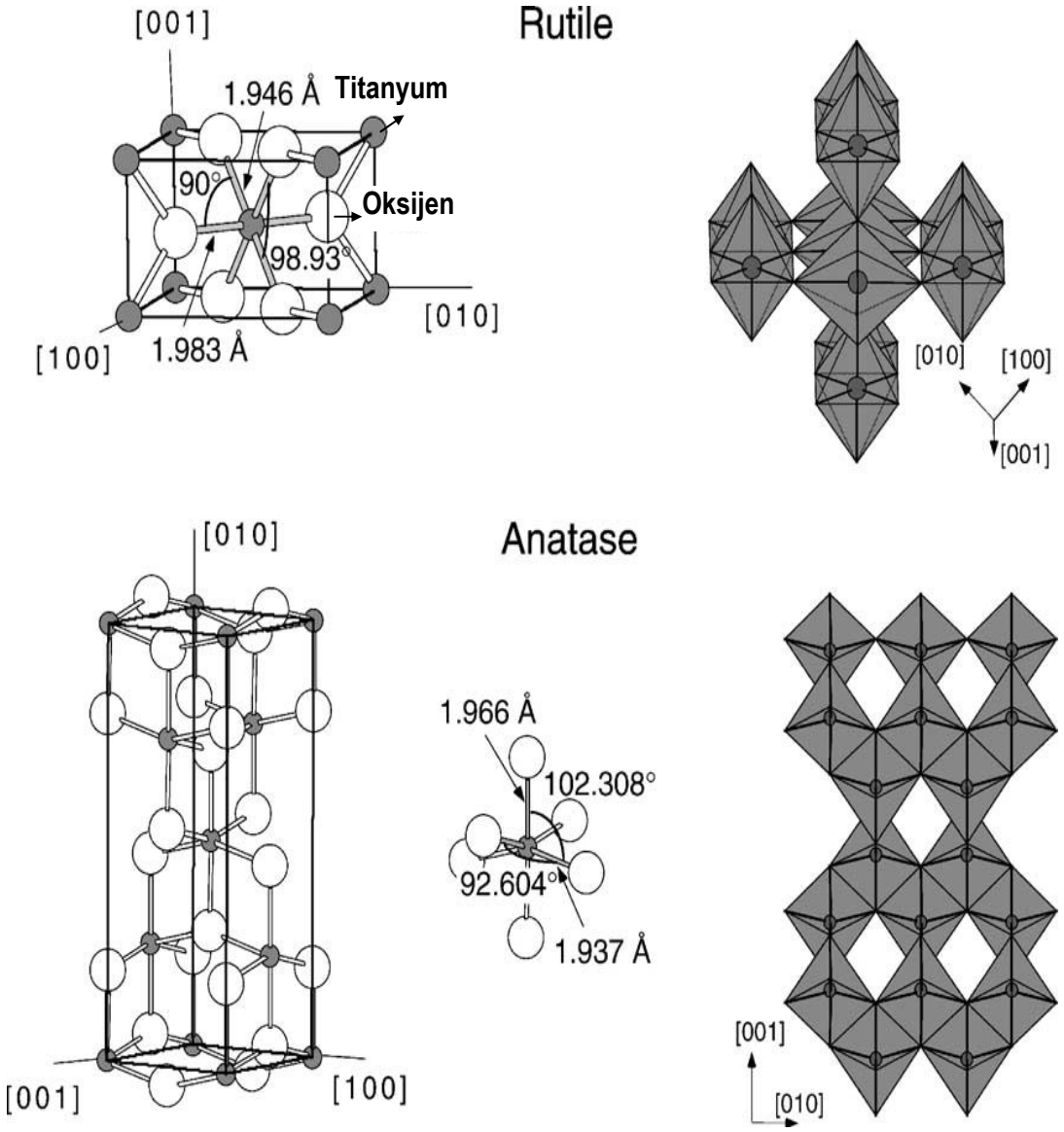
TEORİK BÖLÜM

II.1 TiO_2 ve İLETKENLİK MEKANİZMALARI

Bu bölüm, TiO_2'in kristal yapısı ile doğru akım (d.c.) ve alternatif akım (a.c.) iletkenlik mekanizmaları ve yapılan çalışmaları açıklayıcı bazı bilgilerin aktarılmasına ayrılmıştır.

II.1.1 TiO_2'in Kristal Yapısı

Titanyum dioksit (TiO_2), rutile (tetragonal, a=b=4.584 Å, c=2.953 Å), anatase (tetragonal, a=b=3.782 Å, c=9.502 Å) ve brookite (rhombohedrical, a=5.436 Å, a=9.166 Å, c=5.135 Å) olmak üzere üç farklı ana kristal yapısı vardır. Uygulamalarda rutile ve anatase fazı diğerlerinden daha önemli bir rol oynamaktadır. TiO_2'in en kararlı kristal yapıları rutile ve anatase'dır. Rutile yapı anatase yapıdan 1.2-2.8 kcal/mol kadar daha kararlıdır. Anatase ve rutile fazlarının birim hücreleri Şekil II.1'de gösterilmektedir. Her iki formda da temel yapı taşı, az veya çok bozunmuş sekiz yüzlü konfigürasyonda, altı tane oksijen iyonu (O^{-2}) tarafından çevrelenmiş bir titanyum (Ti^{+4}) iyonu tarafından oluşur. Bunun sonucunda birbirine farklı şekillerde bağlanan TiO_6 octahedra (sekizyüzlü) ağları oluşmaktadır. Rutile ve anatase da her iki formu oluşturan TiO_6 octahedra (sekizyüzlü) içindeki bağların dağılımı ve birleşmeleri birbirinden farklıdır. Her iki kristal yapı da, her bir sekizyüzlünün ve sekiz yüzlüyü oluşturan zincirlerin dizilişinden kaynaklanan farklılıklar gösterir. Bu farklı bağ yapısından dolayı optik, elektriksel ve yapısal özellikleri de birbirinden farklılık gösterir.



Şekil II.1 Rutile ve anatase fazın örgü yapısı

Örgüler arasındaki yapısal farklılıklar, farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olur. Dolayısıyla, TiO_2'in her iki formunun da fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır. Tablo II.1'de anatase ve rutile faza ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir.

Tablo II.1 Anatase ve rutile fazın kimyasal özellikleri.

(25 °C)	ANATASE	RUTILE
ΔH_f^0 (kcal mol^{-1})	225.8	224.6
ΔG_f^0 (kcal mol^{-1})	212.6	211.4
S^0 (cal/deg mol)	12.03	11.93
d (g/cm^3)	3.894	4.250
E_g (eV)	3.3	3.1

Anatase fazda TiO_6 sekiz yüzlüsü daha küçük simetriye dönüşür. Anatase fazda ise köşeleri paylaşan sekiz yüzlüler (001) düzlemini oluşturur ve köşelerinden alttaki sekiz yüzlünün yüzeyi ile bağlantılıdır. Rutile fazdaki sekiz yüzlü yapı tamamen düzenli değildir ve biraz ortorombik değişim gösterir. Anatase fazdaki sekiz yüzlü simetrisi, ortorombik yapıdaki simetriden daha düşük olacak şekilde büyük bir değişim gösterir. Ti katyon sitelerinin düşük simetrisi yozlaşmaları artırır ve bant yarılmaları oluşturarak daha dar bir iletim bandına neden olur [19, 22-24].

Anatase fazın komşu octahedralinin koordinasyon sayısı (υ = 8) rutile fazın koordinasyon sayısından (υ = 10) daha küçüktür. Anatase fazın yapısında, her bir octahedron sekiz komşusuyla temas halindedir (4'ü köşeden, 4'ü de kenarlardan), rutile faz yapısında ise koordinasyon sayısı υ, 10'a eşittir (2'si kenardan, 8'i köşeden temas halindedir).

Rutile ve anatase yapıda atomlar arası uzaklıklar farklıdır. Bu fazlardaki atomlar arası uzaklıklar Tablo II.2'de verilmiştir. Anatase yapıda Ti-Ti atomları arası uzaklık rutile yapıdakinden daha büyüktür fakat Ti-O atomları arasındaki uzaklık daha küçüktür [22-24].

Tablo II.2 Anatase ve rutile fazda atomlar arası bağ uzaklıkları

	ANATASE (Å)	RUTILE (Å)
Ti-Ti	3.04	2.96
Ti-Ti	3.79	3.57
Ti-O	1.91	1.94
Ti-O	1.95	1.99
O-O	2.45	2.52
O-O	2.80	2.78
O-O	3.04	2.96

Tavlama sırasında, yarı kararlı anatase ve brookite fazdan kararlı rutile faza doğru birinci derecede faz geçişi olur. Anatase $\rightarrow$ rutile, anatase $\rightarrow$ brookite $\rightarrow$ rutile, brookite $\rightarrow$ rutile, ve brookite $\rightarrow$ anatase $\rightarrow$ rutile şeklinde birden fazla faz geçişi vardır. Geçiş sırası deney koşulları, başlangıçtaki örneğin parçacık büyüklüğü, başlangıç fazı ve tavlama sıcaklığı gibi özelliklere bağlıdır [20]. Saflık veya parçacık büyüklüğüne bağlı olarak 600 °C ve 1000 °C arasında herhangi bir sıcaklıkta anatase faz, rutile faza geçebilir [21].

II.1.2 Sol-Gel Metodu

Sol-gel metodu, çeşitli kaplama işlemlerinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Sol-gel metodu başlangıç malzemesi olarak bir çözelti (sol) içerdiği ve bu çözeltiyi kullanarak jel elde ettiği için "Sol-gel Metodu" adı atında toplanmıştır. Sol-gel metodu, diğer metotlara oranla daha düşük sıcaklıklar (100-550°C) gerektirir. Sol-gel metodu, organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır.

Sol-gel metodu cam, alümina, silisyum gibi değişik altlıklar üzerine farklı oranlarda ince, saydam, çok bileşenli film tabakaları oluşturmak için kullanılır. Teknolojik olarak sol-gel metodunun en önemli noktası; katılaşmadan önce sıvı sol ve solüsyonun; daldırma (dipping), döndürme (spin), püskürtme (sprey) yaygın metotları ile ince filmlerin hazırlanması için ideal olmasıdır. Bu metotların yanı sıra başka metotlar da mevcuttur. Diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol-gel metodunun birçok avantaja sahip olduğu söylenebilir. CVD, termal buharlaştırma ve püskürtme gibi klasik ince film oluşturma metotları ile karşılaştırıldığında sol-gel metoduyla film hazırlanması daha az malzeme gerektirir ve daha ucuzdur. Sol-gel metodunun diğer bir avantajı da film tabakalarının mikro yapılarını (gözenekli hacim, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı) tamamen kontrol edilebilmesine olanak vermesidir. Daldırma ve döndürme metotları ile oluşturulan filmin mikro yapısı, film kaplama süresince buharlaştırma ve yoğunlaştırma oranının karşılaştırılması ve çözeltide kullanılan başlangıç maddesine bağlıdır. Filmin gözenek hacminin %0 ile %65, gözenek boyutunun 0.4 ile 5.0 nm ve yüzey alanının 1 ile 250 m^2/g arasında değişebileceği araştırmalarda gözlemlenmiştir. Sol-gel metodunun avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

Avantajları

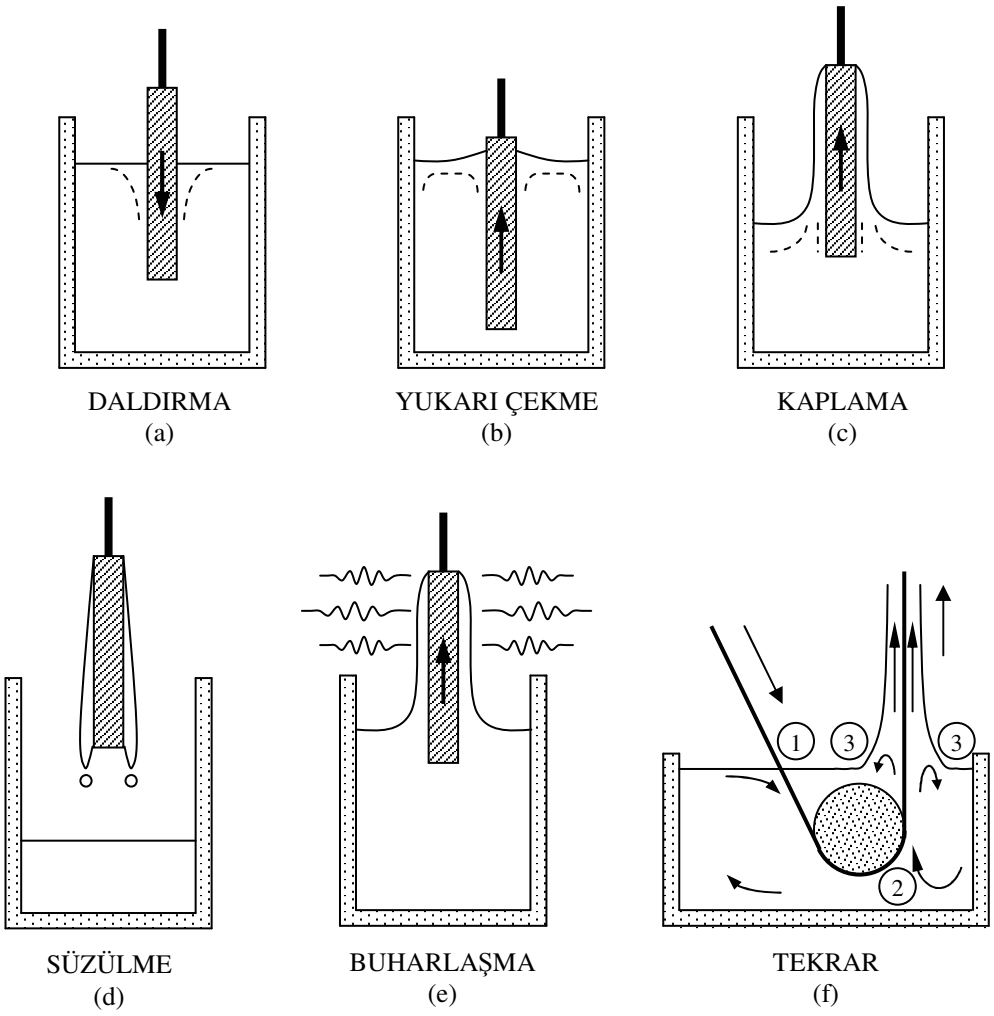
- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır.
- Saf ve homojen filmler düşük ısılarda hazırlanabilir
- Gerekli alet ve makine çok basittir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hazırlanan ortamla etkileşmede bulunmaz.
- Sinterleme sıcaklığı kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.

Dezavantajları

- Malzeme maliyeti fazladır.
- Kaplama işlemi uzun sürmektedir.
- Filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Kaplama sonucunda küçük gözenekler kalmaktadır.
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilmektedir.
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.

II.1.3 Daldırma Metodu

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir. Bu beş aşama şekilde Şekil II.2'de gösterilmektedir. Bu işlemler; daldırma (a), yukarı çekme (b), kaplama (c), süzülme (d), buharlaşma'dır (e). Bu işlem sonucunda film oluşturulur. Kaplanan filmin kalınlığı çözeltinin bileşenlerine, altlık malzemenin çekilme hızına ve viskoziteye (sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç) bağlıdır.



Şekil II.2 Daldırarak film kaplama işleminin şematik gösterimi.

Daldırma metodunun avantajları olarak;

- Düzgün bir kaplama elde edilmesi
- Kaplama kalınlığının, kolayca kontrol edilebilmesi
- Çok katlı kaplama yapılabilmesi
- Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama edilebilmesi sayılabilir.

Alkol gibi uçucu çözücüler kullanılarak yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halinde olan taşıyıcı, çözeltiye daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama bölgesinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını

dışarıya sürükler ve alan üzerinde çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken, dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek çözeltiye geri döner. Kaplanan filmin kalınlığı yukarıya ve aşağıya hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının (streamline çizginin) şiddetine bağlıdır. Film kalınlığını ve streamline'ın durumunu film kaplama bölgesindeki altı kuvvet kontrol eder.

- Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarıya doğru çekme kuvveti
- Yerçekimi kuvveti
- Sıvının konkav eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti
- Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
- Yüzey gerilim gradyanı
- Ayırma ve birleştirme basıncı (1 μm'den ince filmler için çok önemli)

Sıvının viskozitesi η ve taşıyıcının hızı u, kaplanan filmin kalınlığı h, viskoz sürüklenme $\left[\propto (\eta u/h)\right]$ ile yerçekimi kuvvetini $(\rho g h)$ dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır.

$$h = c_1 \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{1/2} \qquad \text{(II.1)}$$

Burada c_1 orantı sabitidir. Taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesi yeteri kadar büyük değil ise, sol-gel metodunda en çok rastlanan durum, denge viskoz sürüklenmenin sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim (γ_{LV}) oranı ile belirlenir. Kalınlık ifadesi h, ise Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir [25].

$$h = 0.94 \left(\frac{\eta u}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{1/2} \qquad \text{(II.2)}$$

Bağıntı tekrar düzenlendiğinde

$$h = 0.94 \frac{(\eta u)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \qquad \text{(II.3)}$$

şeklini alır.

Kalınlığı hesaplamaya yarayan bu denklemlerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler, uygulanabilirliğin zayıf olduğunu göstermektedir. Deney ile teori arasında farklar ideal olmayan serbest yüzey davranışlarından meydana gelebilir. Her iki durumda da oluşan film, teorinin gösterdiğinden daha kalındır. Kalınlık hesaplama konusundaki bu sorunun başlıca sebepleri arasında; pH etkisi, viskozitenin sabit olması, her sıvının Newton sıvısı olmaması ve en önemlisi buharlaşma etkisinin bu formüllerde gösterilmemesi sayılabilir. Bütün bu etkiler filmlerin gerçekte daha kalın olması ile sonuçlanır. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının, yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Sol-gel film kaplamalarında kaplamanın katılaştırılması buharlaştırma sayesinde olur. Buharlaştırma süresince en önemli faktör film yüzeyinden uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır. Difüzyon bir tabakada oluşur ve difüzyon aralığı çok ince bir tabaka içindeki gazın hareketine bağlıdır. Buharlaşma oranı m, ampirik kütle geçiş katsayısı k_m olmak üzere;

$$m = k_m \left(p_e - p_i \right) \qquad \text{(II.4)}$$

olarak ifade edilir. p_e denge durumunda yüzeyde oluşan basınçtır, p_i ise yüzeyden l uzaklıktaki kısmi basıncı vermektedir. Buharlaşma oranı sıvının derinliğine bağlı değildir. Daldırma ile kaplama süresince taşıyıcının hareketi buharlaşma aralığını kuvvetle etkiler, fakat pratikte k_m ve $\left(p_e - p_i \right)$'nin daha geniş skalada etkili olması beklenir.

II.1.4 Doğru Akım (d.c.) İletkenlik Mekanizması

Serbest elektron modeline göre doğru akım (d.c.) iletkenliği $\sigma_{\text{d.c}}$,

$$\sigma_{\text{d.c}} = \frac{ne^2 \tau_F}{m^*} \qquad \text{(II.5)}$$

ifadesi ile verilir [26].Bant modeline göre ise (d.c.) iletkenlik $\sigma_{\text{d.c}}$,

$$\sigma_{\text{d.c}} = \frac{1}{3} e^2 \upsilon_F \tau_F g\left(E_{\text{F}}\right) \tag{II.6}$$

ile ifade edilir [26]. Bu ifadelerde, *n* iletim elektronlarının konsantrasyonu, τ_{F} Fermi yüzeyindeki bir elektron için ortalama iki çarpışma arasında geçen serbest süre, m^* elektronun etkin kütlesi, υ_{F} Fermi hızı, $g(E_{\text{F}})$ de Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğudur. Denklem (II.5) ile Denklem (II.6) karşılaştırıldığında iletkenlik, serbest elektron modelinde serbest elektron konsantrasyonu ile, bant modelinde ise durum yoğunluğu $g(E_{\text{F}})$ ile belirlenir. Gerçekte, serbest elektron modelinin gösterdiği iletkenlik ifadesi (Denklem (II.5)) bant teorisinin özel bir durumudur.

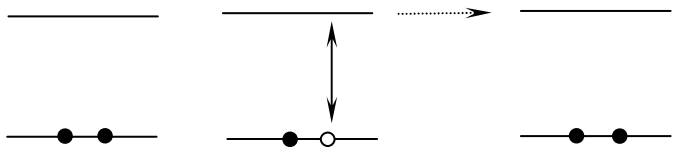
Tek elektron yaklaşımı olarak bilinen bant modelinin gösterdiği iletkenlik ifadesi, periyodik potansiyelde bulunan bir elektron ve elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyonu olarak alınabilen varsayımlardan elde edilir. Bu varsayımlar taşıyıcı hareketliliğinin 100 $cm^2/V/s$'den daha büyük olduğu durumlarda geçerlidir [26]. Oysa taşıyıcı hareketliliğinin 100 $cm^2/V/s$'den daha küçük olduğu ve yük taşıyıcılarının ortalama serbest yolunun ısıl elektronların dalga boyundan daha küçük olduğu durumlarda elektron örgü etkileşmeleri çok kuvvetlidir.

Çoğu organik yarı iletkenlerde taşıyıcı hareketliliği çok küçüktür. Bu elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyonu olarak alınamadığı için bant modeli kabullünün geçersiz sayılmasına neden olur. Yani, bant modeli yük hareketliliğinin 100 $cm^2/V/s$'den daha büyük olduğu durumlarda uygulanabilir. Bu durumda, serbest taşıyıcıların ortalama serbest yolları örgü sabitinden büyüktür ve elektron belirli bir molekül civarında "yerelleşmiş bir elektron" değildir. Taşıyıcı hareketliliğinin $100cm^2/V/s$'den daha küçük olduğu malzemelerde yük taşıyıcıları, farklı etkilerden dolayı örgünün belirli bir sitesine yerelleşir ve bu tür malzemelerde elektriksel iletim tünelleme veya hoplama mekanizmalarından birisi ile gerçekleşir.

II.1.4.1 Tünelleme Modeli

İlk defa Eley [27] tarafından öne sürülen tünelleme mekanizması kuantum mekaniksel bir işleyiştir ve iki aşamada gerçekleştiği varsayılır. Birinci aşamaya göre; başlangıçta taban durumunda bulunan bir molekülüne ait iki elektron tarafından işgal edilmiş olan bir orbital örneğin N/2'inci orbital, bir boşluk ve (N/2 + 1)'in π orbitalin de bir elektron oluşturmak için molekülün ısıl veya ışık kullanılarak

uyarılmasıdır. İkincisi de molekülün uyarılma sonucu (N/2 + 1)'inci π orbitalin de oluşan bu elektronun birinci aşamada anlatılan molekülünün komşusu olan moleküldeki aynı orbitale, moleküller arasındaki potansiyel engelinden tünelleme ile geçmesidir. Bu aşamalar Şekil II.3'te gösterilmiştir.



Şekil II.3 Eley tarafından önerilen tünelleme modeli

Başlangıçta taban durumuna bulunan bir elektron ΔE kadar enerji alarak bulunduğu orbitalde bir boşluk bırakarak (N/2 + 1)'inci uyarılmış seviyesine çıkar ve oradan tünelleme yaparak komşu moleküle geçer. Bu modelde uyarılmış elektronun spini dikkate alınmaz. Bir molekülün uyarılmış hali singlet veya triplet olabilir ve enerji spine bağlıdır. Ayrıca bu modelde tünelleme esnasında enerjinin korunduğu kabul edilir. Bant modelinde moleküller arasındaki potansiyel engelin açık tanımlı bir ifadesi olmadığından kristal dalga fonksiyonu tek tek moleküllerin dalga fonksiyonundan oluşturulur. Bununla beraber uyarılmış bir elektronun birkaç moleküler uzaklığa kadar tünelleme yoluyla gidebileceği kabul edilir. Bu bakımdan, potansiyelin tüm kristal boyunca periyodik olarak değişmesi ve potansiyel engelinin genişliğinin 10 Å'den daha küçük olması durumunda tünelleme modeli bant modeli olarak düşünülebilir [26].

II.1.4.2 Değişken Erimli Hoplama Modeli (VRH)

Bu modele göre moleküller arasındaki potansiyel engelinden geçebilecek yeterli enerjiyi kazanmayan bir elektronun bu engelden geçebileceği kabul edilir. Bantta yerelleşmiş durumlar arasında taşıyıcı hoplaması ya düşük sıcaklıklarda ya da kusur durum yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda da gözlenen bir mekanizmadır [28].

Elektronun lokalize bir durumdan daha yüksek enerjili bir başka lokalize duruma hoplama yoluyla geçme ihtimali; ΔE, iki durum arasındaki enerji farkı olmak

üzere $\exp(-\Delta E/k_B T)$'ye, fonon spektrumu υ_{ph}'ye ve iki yerelleşmiş dalga fonksiyonun üst üste binmesi gibi durumlara bağlıdır.

Bu modelde sadece Fermi seviyesindeki E_F'deki elektronları göz önüne alındığında zayıf alanlar için iletkenlik,

$$\sigma_{d.c} = 2e^2 r^2 \upsilon_{ph}\, g\left(E_F\right) e^{-2\alpha_L r} \exp\left(-\Delta E/k_B T\right) \qquad \text{(II.7)}$$

şeklinde verilir. $\alpha_L\, r >> 1$ olduğu durumda sadece en yakın komşuya hoplama beklenir. Zayıf yerelleşme durumlarında ise, elektronlar hoplama yapabilmek için daha geniş bir seçeneğe sahip olacaklardır. Bu durumda malzemenin değişken erimli bir hoplama sergilediği söylenir.

Bu durum için hoplama uzaklığı r, sıcaklık azaldıkça artar. Böylece elektronun daha uzak bir mesafeye hoplama ihtimalinin artacağını gösterir. Bu ihtimalin maksimize edilmesiyle iletkenlik,

$$\sigma_{d.c} = e^2 g\left(E_F\right) r^2 \upsilon_{ph} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \qquad \text{(II.8)}$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (II.8) daha genel ifade edildiğinde, iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimini veren

$$\sigma_{d.c} = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\kappa}\right] \qquad \text{(II.9)}$$

denklemi elde edilir. Denklem (II.9)'daki ifade aynı zamanda Mott'un değişken erimli hoplama modeli olarak ta bilinir. Burada σ_0 iletkenliğin yüksek sıcaklık limiti, T_0 elektronik dalga fonksiyonlarının yerelleşmesinin derecesi ile ilişkili bir büyüklük, κ ise 1, 2 ve 3 boyutlu sistemler için sırasıyla 1/2, 1/3 ve 1/4 değerlerini alabilen ortamın boyutunu belirleyen bir parametredir.

Mott karakteristik sıcaklığı olan T_0 değeri, $\log\sigma_{d.c}$(S/cm)'nin T^{κ}(K^{κ})'ya karşı çizilen grafiğin eğiminden ve Denklem (II.10)'dan bulunur.

$$T_0 = \frac{18.1\,\beta^3}{k_B N\left(E_F\right)} \qquad \text{(II.10)}$$

Burada β dalga fonksiyonunun azalma oranının tersi, k_B Boltzman sabiti ve $N(E_F)$ ise Fermi enerji seviyelerindeki durum yoğunluğudur. Ortalama hoplama direnci ve enerjisi sırasıyla Denklem (II.11a) ve Denklem (II.11b) ile ifade edilir [29].

$$R_{ort} = \left\{ \frac{9}{8\pi\beta k_B T N(E_F)} \right\}^{1/4} \quad \text{(II.11a)}$$

$$W_{ort} = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad \text{(II.11b)}$$

Bir reaksiyonun olabilmesi için reaksiyona giren atomların, moleküllerin veya iyonların birbirleriyle çarpışmaları ve ayrıca çarpışan taneciklerin belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Dolayısıyla bir reaksiyonun hızı derişime, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Arrhenius'a göre her molekül çarpışınca reaksiyon vermez, ancak minimum enerjisi aktivasyon enerjisine (E_A) eşit olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilirler. Reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisine sahip moleküllerin sayısı da sıcaklıkla artar.

d.c iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi lineer ise Arrhenius tipi davranış gösterir. Bu davranışı gösteren bir numunenin elektriksel iletkenliği

$$\sigma_{d.c} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad \text{(II.12a)}$$

ile verilmektedir. Burada E_A aktivasyon enerjisi, σ_0 pre-eksponansiyel faktör, k_B Boltzman sabiti ve T (K) sıcaklıktır [36].

II.1.5 Alternatif Akım (a.c.) İletkenlik Mekanizmaları

Eğer bir mekanizmada, a.c ve d.c iletkenlik birbirinden bağımsız olarak davranış gösteriyorsa toplam iletkenliği,

$$\sigma_T(\omega,T) = \sigma(0,T) + \sigma(\omega,T) \quad \text{(II.13)}$$

şeklinde ifade edilir [29]. Burada $\sigma(0,T)$ d.c. iletkenlik ve $\sigma(\omega,T)$ a.c iletkenliktir. Kovalent veya iyonik bağlı düzensiz (amorf) katı, organik ve inorganik gibi çeşitli

malzemelerle yapılan deneylerde (çok sayıda ölçüm alındığında) iletkenliğin frekansa bağlı değişimi [29],

$$\sigma(\omega,T) = A(T)\,\omega^{s(T)} \tag{II.14}$$

ifadesi kullanılarak açıklanabilir. Burada ω açısal frekans, A ve s ise sıcaklığa bağlı parametredir. s parametresi farklı malzemeler için elektrik iletkenlik mekanizmasını karakterize etmede kullanılır ve polarizasyona katılan bütün yükler arasındaki etkileşimi belirtir. s parametresinin değeri $0 < s < 1$ aralığında yer alır ve

$$s = \frac{\mathrm{d}\ln\sigma_{\mathrm{a.c}}}{\mathrm{d}\ln f} \tag{II.15}$$

şeklinde ifade edilir [30].

Frekans değişimine bağlı olarak yük iletim mekanizmasının davranışını açıklamak amacıyla çeşitli modeller geliştirilmiştir. Aşağıda, iletkenliğin Denklem (II.14) ile verilen davranışını açıklamak için geliştirilen modeller kısaca açıklanmıştır.

II.1.5.1 Frekansa Bağlı İletkenliğin Kaynağı

Dielektrik bir malzemeye, harmonik değişen bir $E(\omega)$ elektrik alanı uygulandığında zamana bağlı olan bir polarizasyon $P(t)$ oluşur. Frekansın etkisi ile oluşan polarizasyonun alandaki değişim ve uygulanan elektrik alanla ilişkisi,

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \tag{II.16}$$

şeklinde verilir.

Burada, ε_0 serbest uzayın dielektrik sabiti ve $\chi(\omega)$ dielektrik duygunluktur. Dielektrik duygunluk,

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) - i\chi_2(\omega) \tag{II.17}$$

ifadesiyle verilir. Sanal kısım $\chi_2(\omega)$ dielektrik kayıp (yani dielektrik katsayısındaki azalma manasında) olarak adlandırılır. Dielektrik geçirgenlik ifadesi ise,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \tag{II.18}$$

ile ifade edilir. Dielektrik duygunluğun gerçel ve sanal bileşenleri ile dielektrik geçirgenlik bileşenleri arasındaki ilişki,

$$\varepsilon_1 = 1 + \chi_1(\omega) \quad \text{ve} \quad \varepsilon_2 = \chi_2(\omega) \tag{II.19}$$

şeklindedir.

Dielektrik duygunluk ve geçirgenlik arasındaki bu ilişkiden yararlanarak a.c. iletkenliğin gerçel ve sanal bileşenleri $\sigma_1(\omega)$ ve $\sigma_2(\omega)$ sırasıyla,

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega) \tag{II.20a}$$

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_1(\omega) \tag{II.20b}$$

ifadeleriyle verilir.

Dielektrik geçirgenliğin sanal bileşeninin gerçel bileşenine oranı $\tan\delta$ ile gösterilir ve kayıp açı olarak tanımlanır.

$$\tan\delta = \sigma_1(\omega) / \sigma_2(\omega) \tag{II.21}$$

Dielektrik duygunluğun gerçel ve sanal bileşenleri arsındaki ilişki Kramer-Krönig (Hilbert) dönüşümleriyle belirlenir.

$$\chi_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x \chi_2(x)\,\mathrm{d}x}{x^2 - \omega^2} \tag{II.22a}$$

$$\chi_2(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi_1(x)\,\mathrm{d}x}{x^2 - \omega^2} \tag{II.22b}$$

a.c iletkenliği hesaplarken ilk olarak, Debye modelini; ya iki yerelleşmiş siteden birini doldurabilen bir izole yükün ya da eşdeğer olarak iki uzaysal konfigürasyondan sadece birini kabul edilebilen bir dipolün alternatif elektrik alanına dielektrik yanıtı olarak düşünülür.

Debye cevabı, tek, değişmeyen durulma sabiti τ ile verilen birinci dereceden polarizasyonun (P) durulma zamanı tarafından belirlenir.

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = -\frac{P}{\tau} \tag{II.23a}$$

Denklem (II.23a) çözülürse

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \tag{II.23b}$$

elde edilir. Dielektrik duygunluk, polarizasyon azalma fonksiyonu –d*P*/d*t* nin Laplace transformundan elde edilir. Debye modeline göre,

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1+i\omega\tau} = \chi(0)\left[\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} - \frac{i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right] \tag{II.24}$$

Eğer durulma zamanı τ sabit bir değere sahipse, $\omega\tau/1+\omega^2\tau^2$ fonksiyonunun $\omega\tau = 1$ de bir piki olmasından dolayı, dielektrik kayıp $\chi_2(\omega)$ bir pik gösterecek şekilde öngörülür.

$n(\tau)$ sürekli dağılım fonksiyonu için a.c. iletkenliğin gerçel bileşeni $\sigma_1(\omega)$,

$$\sigma_1(\omega) = \int_0^\infty \alpha n(\tau) \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2} \mathrm{d}\tau \tag{II.25a}$$

şeklinde yazılabilir. Burada α bir site çiftinin polarizabilitesidir. $n(\tau)$ ise durulma zamana bağlı dağılım fonksiyonu olarak tanımlanır.

Amorf yarı iletkenler için dağılım fonksiyonu $n(\tau) \propto 1/\tau$ ifadesiyle alınabilir. Bu durumda denklem (II.25a)

$$\sigma_1(\omega) \propto \int n(\tau) \frac{\mathrm{d}(\omega\tau)}{1+\omega^2\tau^2} \propto \omega \tag{II.25b}$$

şeklinde ifade edilir.

$n(\tau)$'nun bu şekildeki tanımı, durulma zamanı τ'nun kendisinin keyfi bir ξ değişkeninin,

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

şeklinde üstel bir fonksiyonu olmasını gerektirir. Burada τ_0 sabit olup karakteristik durulma zamanıdır. Durulma zamanı τ'nun bu şekilde ifade edilmesine neden olan iki mikroskobik durulma mekanizması vardır. Bunlar;

1. Bir taşıyıcının farklı iki siteyi ayıran potansiyel engelinden klasik olarak hoplamasıdır. Bu durumda ξ

$$\xi = W / k_B T \qquad \text{(II.27.a)}$$

şeklinde verilir. Burada W bariyer yüksekliği, k_B Boltzman sabiti ve T(K) sıcaklıktır.

2. Bir taşıyıcının iki denge durumunu ayıran engelden fonon yardımıyla kuantum mekaniksel tünelleme ile geçmesidir.Bu durumda da ξ

$$\xi = 2\alpha R \qquad \text{(II.27.b)}$$

şeklinde verilir.

Yukarıda kısaca özetlenen yaklaşımlar düzensiz (amorf) katılarda iletkenliğin frekansa bağlılığını açıklamak için geliştirilen modellerin temelini oluşturur.

II.1.5.2 Çift Yaklaşımda Durulma Zamanı

Aralarındaki uzaklık R ve enerji farkı Δ olan iki site için polarizabilite, bu iki site arasındaki elektron transfer oranı denklemlerinden hesaplanabilir. Buna göre f_1 ve f_2 sırasıyla 1. ve 2. durumların doldurulma olasılıkları w_{ij} de geçiş oranı olmak üzere,

$$f_1 = w_{21} f_2 - w_{12} f_1 = f_2 \qquad \text{(II.28)}$$

şeklinde ifade edilir. Elektrik alanın sisteme uygulanması seviyeleri pertürbe eder ve doluluk değerlerinin denge değerlerinden bir sapmasına sebep olur, alanın küçük olması ($eER << k_B T$) cevabın lineer edilebileceğini gösterir.

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{12kT} \frac{1}{\cosh^2\left(\Delta / 2k_B T\right)} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \qquad \text{(II.29)}$$

Denklem (II.29)'te görülen etkin durulma zamanı τ,

$$\tau = \frac{1}{2}\tau_0 \left[\cosh\left(\Delta / 2k_B T\right)\right]^{-1} \qquad \text{(II.30)}$$

şeklinde verilir.

Geçiş oranı w_{ij} ise

$$w_{ij} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta_{ij} + \Delta_{ji}}{2k_B T} \right) \tag{II.31}$$

şeklinde verilir. Burada $\Delta_{12} = \Delta > 0$ durumu için eğer 2. sitenin enerjisi 1. sitenin enerjisinden büyüktür. Denklem (II.31) Debye enerjisinden daha büyük enerjili olan çok fonon geçişleri için geçerlidir. Düşük enerjili işlemler, yani tek-fonon geçişleri için geçiş oranı,

$$w_{ij} = \frac{\Delta_{ij}}{B\left[\exp\left(\Delta_{ij} / k_B T \right) - 1 \right]} \tag{II.32}$$

ifadesiyle verilir. Burada B etkileşmelerin detaylarını içeren bir terimdir. Denklem (II.32) ve Denklem (II.29)'daki gibi bir polarizabiliteye neden olur. Fakat etkin durulma zamanı,

$$\tau = \frac{1}{B\Delta_{12}} \tanh\left(\frac{\Delta_{12}}{2k_B T} \right) \tag{II.33}$$

olarak değişmiştir.

II.1.6 a.c. İletkenlik İçin Önerilen Modeller

a.c. iletkenliği hesaplayabilmek için üç temel büyüklüğe ihtiyaç duyulur. Bunlar Denklem (II.25a)'dan görüleceği gibi polarizabilite α, durulma zamanı için dağılım fonksiyonu $n(\tau)$ ve keyfi değişken ξ cinsinden tanımlanan durulma zamanıdır.

II.1.6.1 Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT) Nedeniyle Durulma

II.1.6.1.1 Elektronik Tünelleme

Düzensiz yarı iletkenlerde gözlenen dielektrik kayıpların kaynağının elektronik durulma olduğu düşünülürse bu durumda yük iletiminde kuantum mekaniksel tünellemenin en etkili rolü oynadığı kabul edilebilir. Yük iletiminin kuantum mekaniksel tünelleme yoluyla gerçekleştiği durumda durulma zamanı τ,

Denklem (II.26) ve Denklem (II.27.a)'nın $\tau \propto \exp(2\alpha R)$ şeklinde veya eşdeğeri olarak Denklem (II.30) ifadesinde $\tau_0 = 2\tau_{0i}\exp(2\alpha R)$ yazılmasıyla,

$$\tau = \frac{\tau_{0i}\exp(2\alpha R)}{\cosh(\Delta / 2k_{\mathrm{B}}T)} \tag{II.34}$$

şeklinde ifade edilir.

Genelde elektron transferinin gerçekleştiği merkezlerin uzayda rast gele dağıldığı kabul edilir ve

$$P(R)\mathrm{d}R = 4\pi N R^2 \mathrm{d}R \tag{II.35}$$

şeklinde verilir.

Polarizabilite için elde edilen Denklem (II.29), durulma zamanı ifadesi Denklem (II.34) ve merkezlerin uzaysal dağılımını veren Denklem (II.35)'nın birleştirilmesiyle a.c. iletkenliğin gerçel kısmı $\sigma(\omega)$ için,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi N^2 e^2 \omega}{6\alpha k_{\mathrm{B}}T}\int_{\min(x)}^{\max(x)} \frac{R^4 \mathrm{d}(\omega\tau)}{1+\omega^2\tau^2} \tag{II.36}$$

şeklinde bir ifade bulunur. Bu ifade elde edilirken $\Delta = 0$ kabul edilmiştir.

Bu sadece $\Delta \le k_{\mathrm{B}}T$ olan sitelerin kayıplara katkıda bulunduğunun varsayılması demektir. Denklem (II.36)'deki integral bazı yaklaşıklıklar yapılarak hesaplanabilir. Denklem (II.36)'deki $\mathrm{d}(\omega\tau)/(1+\omega^2\tau^2)$ terimi τ uzayında keskin bir tepe değerine sahiptir. Dolayısıyla bu bir δ-delta fonksiyonu olarak düşünülebilir. Bu durumda integral ifadesindeki R^4 terimi kaldırılabilir. Sonuçta R_ω verilen bir ω frekansı için R_ω karakteristik tünelleme uzaklığı olmak üzere ve $R_\omega = (1/2\alpha)\ln(1/\omega\tau_0)$ alınmak üzere kuantum mekaniksel tünelleme modeli, QMT'nin öngördüğü iletkenlik ifadesi,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 k_{\mathrm{B}}T}{12\alpha} N^2(E_{\mathrm{F}})\,\omega R^4_{(\omega)} \tag{II.37}$$

olarak elde edilir. Burada $N(E_{\mathrm{F}})$ Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, $N = k_{\mathrm{B}}TN(E_{\mathrm{F}})$ olmak üzere a.c. kayıplara katkıda bulunan durumların sayısıdır.

Kuantum mekaniksel tünelleme modelinin öngördüğü iletkenlik ifadesi Denklem (II.37)'nin frekansa bağlılığı $\sigma(\omega) = A\omega^s$ formundadır. Bu sonuçlardan frekansın üssü olan *s* değeri,

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(1/\omega\tau_0\right)} \tag{II.38}$$

olarak ifade edilir. Denklem (II.38)'dan görüleceği gibi *s*'nin 1'den küçük değerler aldığı ve sıcaklıktan bağımsız olarak artan frekansla azaldığı gözlenir.

QMT'nin bu başlığı altında a.c. iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcıların hareketliliğiyle ilişkili örgü bozukluklarının olmadığı yani, polaron oluşumu göz önüne alınmaz. Bu nedenle, polaron tünellemesinin a.c. kayıp mekanizmalarına katkısı aşağıda kısaca açıklanacaktır.

II.1.6.1.2 Küçük Polaron Tünellemesi (SPT)

Kovalent katılarda küçük polaronlar bir siteye bir yük taşıyıcısının ilave edilmesiyle oluşur. Bir küçük polaron oluşmasıyla sistemin toplam enerjisi polaron enerjisi W_P kadar azalır. Küçük polaronların bozukluk bulutlarının üst üste binmeyecek şekilde yerelleştikleri varsayılır. Bu durumda, polaron transferi için aktivasyon enerjisi

$$W_H \approx \frac{1}{2} W_P \tag{II.39}$$

ifadesiyle verilir. Denklem (II.39) siteler arasındaki uzaklığa bağlı değildir. Yüksek sıcaklıklarda küçük polaron tünellemesi için durulma zamanı τ,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_H}{k_B T}\right)\exp\left(2\alpha R\right) \tag{II.40}$$

şeklinde verilir.

Çok düşük sıcaklıklarda ise durulma zamanı ısıl uyarılmadan daha ziyade

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

şeklindedir. Burada ω_0 örgü bozukluklarını tanımlayan titreşim frekansıdır. Yukarıdaki durulma zamanı ifadelerinin her ikisinde de Denklem (II.30)'de görülen Δ terimi ihmal edilmiştir.

Bu modelde bir ω frekansında tünelleme uzaklığı,

$$R_\omega = \frac{1}{2\alpha}\left[\ln\left(1/\omega\tau_0\right) - \frac{W_{\mathrm{H}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right] \tag{II.42}$$

olarak ifade edilir. Bu durumda a.c. iletkenlik Denklem (II.37)'deki R_ω yerine Denklem (II.42)'teki değerinin yazılmasıyla elde edilir.

Görüldüğü gibi kuantum mekaniksel tünellemenin aksine küçük polaron tünellemesinin de tünelleme uzaklığı ve dolayısıyla frekansın üs değeri *s*, sıcaklığa bağlı olur ve *s* değeri,

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(1/\omega\tau_0\right) - \left(W_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{B}}T\right)} \tag{II.43}$$

ifadesiyle verilir.

II.1.6.1.3 Büyük Polaron Tünellemesi (LPT)

Büyük polaron durumunda, polaronların bozukluk bulutlarının üst üste binmesi söz konusudur. Bu tür polaronlar için, Coulomb etkileşmelerinin uzun erimli olmalarından dolayı komşu sitelerin potansiyel duvarları üst üste biner ve bunun sonucu olarak da polaron hoplama enerjisi W_{H} azalır. r_0 polaran yarıçapı olmak üzere, W_{H}

$$W_{\mathrm{H}} = W_{\mathrm{H0}}\left(1 - \frac{r_0}{R}\right) \tag{II.44}$$

ile tünelleme uzaklığı R_ω da

$$R_\omega = \frac{1}{4\alpha}\left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \left(\frac{W_{H0}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] + \left\{\left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \left(\frac{W_{H0}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]^2 + \frac{8\alpha r_0 W_{H0}}{k_{\mathrm{B}}T}\right\}^{1/2} \tag{II.45}$$

şeklinde verilir.

a.c. iletkenlik $\sigma_1(\omega)$ daha önce yapıldığı gibi R_ω'nın yukarıda gösterilen ifadesinin Denklem (II..37)'de yerine yazılmasıyla ,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^4}{12} e^2 (k_B T)^2 N^2 (E_F) \frac{\omega R_\omega^4}{\left[2\alpha k_B T + \left(W_{H0} r_0 / R_\omega^2\right)\right]} \qquad \text{(II.46)}$$

olarak bulunur. Büyük polaron tünellemesi durumunda frekans üssü *s* hem sıcaklığa hem de frekansa bağlıdır ve *s*,

$$s = 1 - \frac{1}{R_\omega^2} \frac{\left(4 + 6W_{H0} r_0^2 / k_B T R_\omega^2\right)}{\left(1 + W_{H0} r_0^2 / k_B T R_\omega^2\right)^2} \qquad \text{(II.47)}$$

şeklinde verilir. Burada $R_\omega^2 = 2\alpha R_\omega$ ve $r_0^2 = 2\alpha r_0$ olmak üzere sırasıyla, indirgenmiş tünelleme uzaklığı ve indirgenmiş polaron yarıçapıdır. Yukarıdaki ifadeden görüleceği r_0'ın büyük değerleri için *s* artan sıcaklıkla azalır. r_0'ın küçük değerleri için *s*, belirli bir sıcaklıkta minimum değere düşer ve daha sonra artan sıcaklıkla artar.

II.1.6.2 İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH)

Daha önceki kısımlarda bahsedilen basit hoplama modelinde durulma değişkeni *W* 'nın siteler arası uzaklık *R*'den bağımsız olduğu dolayısıyla, hoplama uzaklığının frekanstan bağımsız olduğu kabul edilir. Bu sınırlamayı kaldırmak üzere geliştirilen modelde, elektronların iki siteyi ayıran engelden ısıl uyarmalarla transfer edildiği kabul edilir. Aralarında *R* kadar uzaklık bulunan komşu iki sitenin Coulomb potansiyelleri üst üste biner. Bu, etkin engel yüksekliğinin W_M'den bir *W* değerine düşmesi demektir. Tek bir elektron geçişi için bu büyüklükler arasındaki ilişki,

$$W = W_M - \frac{e^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 R} \qquad \text{(II.48)}$$

ile verilir. Bu durumda a.c. iletkenlik $\sigma_1(\omega)$, polarizabilite için Denklem (II.29) ve durulma zamanı τ için de,

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp\left(W / k_B T\right)}{\cosh\left(\Delta / 2k_B T\right)} \qquad \text{(II.49)}$$

ifadesinin kullanılmasıyla ve $\Delta_0 << k_B T$ olması koşuluyla

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{24}\pi^3 N^2 \varepsilon\varepsilon_0 \omega R_\omega^6 \tag{II.50}$$

ifade edilir. Bu modelde hoplama uzaklığı R_ω ise

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0\left[W_M - k_B T \ln(1/\omega\tau_0)\right]} \tag{II.51}$$

bağıntısıyla verilir.

$\Delta_0 >> k_B T$ limitinde ise a.c. iletkenlik $\sigma_1(\omega)$ şeklinde verilir.

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{12}\pi^3 g_0^2 (k_B T)^2 \omega R_\omega^6 \tag{II.52}$$

ifadesine indirgenir.

Burada $g_0 = N/\Delta_0$ olup bir sabittir. Bu model frekansın üssü olan s'nin her iki limit durumu için

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_M - k_B T \ln(1/\omega\tau_0)} \tag{II.53}$$

şeklinde ifade edilebileceğini söyler.

(II.53)'ten görüleceği gibi s, daha önceki modellerin öngördüğünün aksine en azından $W_M / k_B T$ 'nin küçük değerleri için artan frekansla artar. $W_M / k_B T$ 'nin büyük değerleri için ise s, 1'e çok yakın bir değer alır ve neredeyse frekanstan bağımsız kalır. Bu model a.c. iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının n,

$$n = (1-s)\ln(1/\omega\tau_0) \tag{II.54}$$

olmak üzere, $\sigma_1(\omega) \propto T^n$ şeklinde ifade edilebileceğini söyler. Kusurlar arasında aynı anda iki elektron hoplamasının olması durumunda yukarıdaki ifadeler düzeltme gerektirir. Bu durumda polarizabilite 4 ile, Denklem (II.48) ise 2 ile çarpılmalıdır. Bunlar yapıldığında dar bant limitinde ($\Delta_0 << k_B T$) a.c. iletkenlik bu kez,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{12}\pi^3 N^2 \varepsilon\varepsilon_0 \omega R_\omega^6 \tag{II.55}$$

ve hoplama uzunluğu R_ω'da

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0\left[W_{\mathrm{M}} - k_{\mathrm{B}}T\ln\left(1/\omega\tau_0\right)\right]} \tag{II.56}$$

şeklinde bulunur.

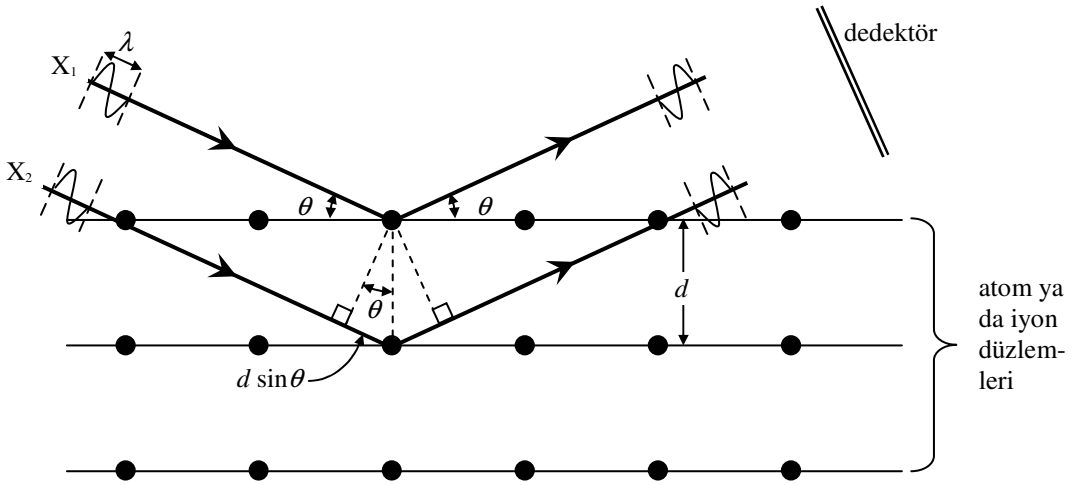
II.2 X-IŞINLARININ KIRINIM YÖNTEMİYLE ÖRGÜ PARAMETRESİNİN ÖLÇÜLMESİ

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Röentgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar oldukça kısa dalga boylu elektromanyetik dalgadırlar. Elektrik alanda hızlanmış elektronların (E = 20-80 keV) cismin atomları ile çarpışması sonucunda, elektronların kinetik enerjisi elektromanyetik dalga enerjisine dönüşür. Bu tür çarpışmalarda, atomun iç kabuğunda yerleşen elektron dışarı atılır, onun yerine daha üst kabuklardan başka bir elektron geçer. Bu geçiş sırasında elektronun hangi kabuktan hangi kabuğa geçiş yapıyorsa o kabuğa bağlı belli dalga boylarında karakteristik bir ışın yayınlarlar; bu ışınlara X-ışınları denir. X-ışınlarının dalga boyu λ=10^{-3}-10 nm aralığında değişmektedir [35].

Eğer atomun K-kabuğundaki elektron, dıştan gelen hızla elektronla çıkarılır ve boşalan yere atomun bir üst L-kabuğundan elektron geçerse bu geçiş K_α geçişi olarak tanımlanır. Böyle geçişlerin neticesinde, atomu karakterize eden, belirli dalga boylu X-ışınları oluşmaktadır. Örneğin bakır (Cu), kobalt (Co) ve demir (Fe) atomlarının K_α karakteristik X-ışınlarının dalga boyu sırasıyla 0.1540 nm, 0.1789 nm ve 0.1936 nm'dir [35].

Makroskobik nesneleri görünür ışık yardımıyla gözle görebiliriz. Ancak bir kristaldeki atom, iyon ya da moleküllerin nasıl istiflendiğini görmek için çok kısa dalga boylu ışığa ihtiyaç vardır. X-ışınlarının dalga boyu (λ = 10^{-3}-10 nm) katotların örgü parametrelerine a ≈ 0.3-1 nm yakın olması nedeniyle, X-ışınları kırınım olayı kristalik yapıya sahip katılarda gerçekleşmektedir ve bu olay kristallerin örgü parametresini ölçmek için kullanılmaktadır. Bir X-ışınları demeti atomlarla karşılaştığında, X-ışınları atomun elektronları ile etkileşir ve demet yeniden yayılır, kırınıma uğrar ya da bütün yönlerde saçılır [35].

Kristal yapılı katılarda, X-ışınları kırınımının temeli Bragg kanunu ile verilmektedir [35]. X-ışını verileri W.H. Bragg ve W.L. Bragg tarafından 1912'de önerilen geometrik model Şekil II.4 ile açıklanabilir. Burada monokromatik (tek dalga boylu) X-ışını demetinin X_1 ve X_2 ile gösterilen iki ışını çizilmiştir. X_1 dalgası, kristaldeki atom ya da iyon düzlemlerinden birinden yansırken, X_2 dalgası bu düzlemin altındaki bir sonraki düzlemden yansımaktadır [37].



Şekil II.4 X-ışını kırınımıyla kristal yapısının belirlenmesi.

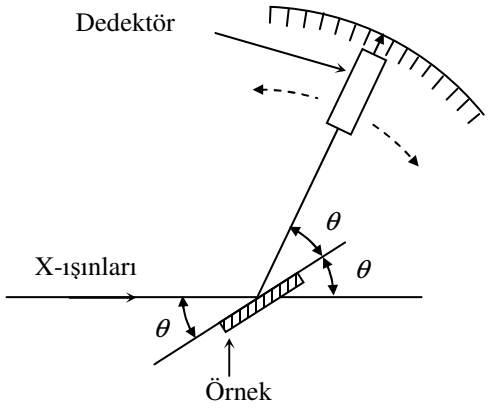
X_2 dalgası X_1'den daha fazla yol almaktadır. Bu fazla yol $2d_B\sin\theta$'ya eşittir. Eğer X_1 ve X_2 dalgaları birbirlerini güçlendirir, yani dalga maksimum ve minimumları çakışırsa, saçılma şiddeti en büyük olmaktadır. Bunun sağlanması için, X_2 dalgasının aldığı fazla yol, X-ışını dalga boyunun tam katı olmalıdır [37].

$$2d_B \sin\theta = n_B\lambda \qquad \text{(II.57)}$$

Burada λ kristal örgüsüne düşen X-ışınlarının dalga boyu, θ örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, d_B kristaldeki atomlar arası mesafe ve n_B yansıma derecesidir [37].

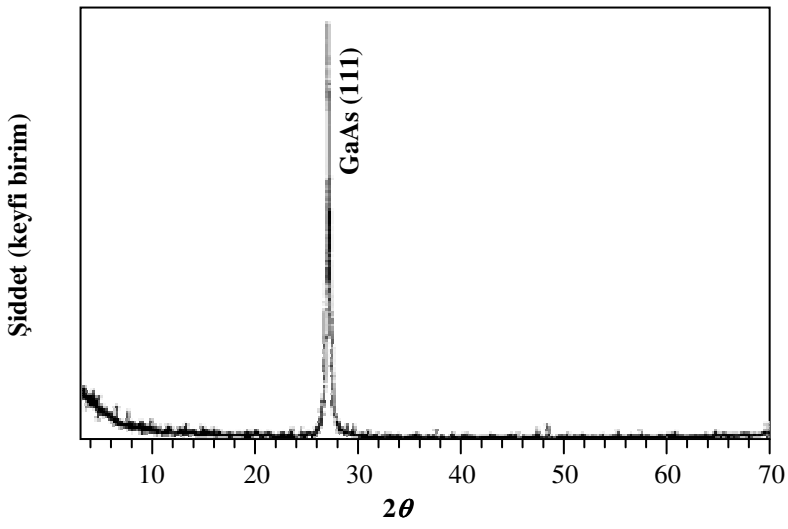
Saçılan X-ışınlarının en şiddetli olduğu gelme açısı ölçülür ve X-ışınının dalga boyu da bilinirse, atom düzlemleri arasındaki uzaklık hesaplanabilir. Kristalin çeşitli yönlerinden X-ışınları uygulanarak atom büyüklükleri, aralarındaki boşluklar ve kristalin çeşitli yönlerindeki elektron yoğunlukları bulunabilir. Kısacası X-ışınları kırınımı ile bir kristalin yapısını belirleyebiliriz [35, 37].

X-ışınları kırınım yöntemiyle katıların örgü parametresi ölçümleri difraktometre denilen aletle yapılmaktadır. Şekil II.5'te difraktometrenin diyagramı gösterilmektedir. X-ışını demeti, örneğin üzerine θ açısı altında düşmektedir. Örneğin birbirine paralel düzlemlerinde yerleşen atomlarda yansıyan ve sonra üst üste binen ışınların şiddeti dedektör ile ölçülmektedir. Kristalin üzerine düşen ışınların açısı θ kristalin dönüş hareketiyle değişebilir [35].



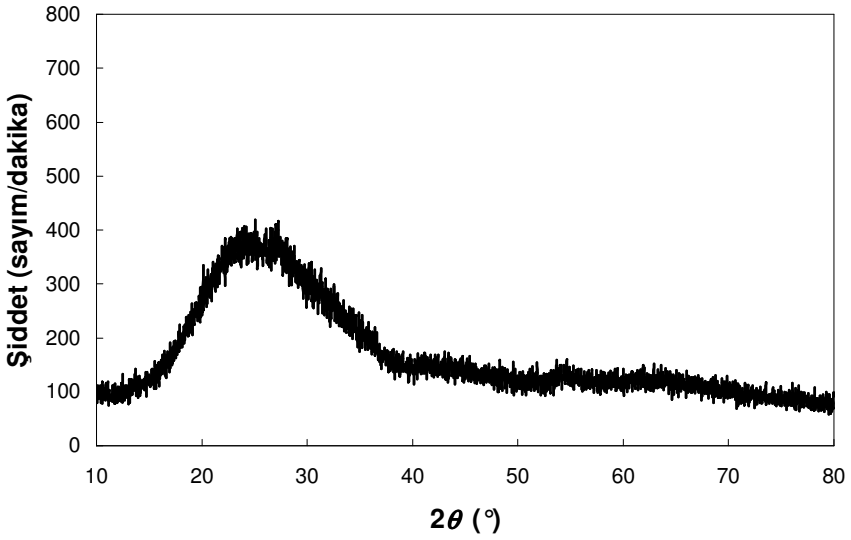
Şekil II.5 Difraktometrenin diyagramı.

Örnekten yansıyan ışınların şiddeti, dönüş hareketi yapabilen dedektör ile kaydedilmektedir. Örnek θ açısı kadar dönerken, dedektör 2θ kadar dönmektedir. X-ışınları kırınım ölçümlerinde, örnekten yansıyan ışınların şiddeti açıya (θ) bağlı taranmaktadır ve X-ışınları kırınım desenleri bulunmaktadır (Şekil II.6) [35].



Şekil II.6 Tek kristal GaAs'ın X-ışınları kırınım desenleri.

Piklere karşılık gelen açı değerlerini kullanarak, Denklem (II.58)'den tabakalar arası d_B mesafesi hesaplanabilir. Örneğin kristal yapısı ve Miller indisleri belirli olması durumunda, örnek yapısına uygun formül ile örgü parametresi bulunur. Difraktometre yöntemiyle örgü parametresi ölçümlerinin hatası $\pm 1 \times 10^{-3}$ nm'dir. Şekil II.5 ile gösterilen GaAs kristali için örgü parametresi şu şekilde bulunur. Şekilde 2θ=27.3°'de GaAs'ın (111) piki görünmektedir. Bu 2θ değerinin Denklem (II.58)'de yerine yazılması ile (111) yüzeyleri arasında mesafe $d_B = 0.3207$ nm olarak bulunur. GaAs kristalinin örgü parametresini hesaplayabilmek için $\left(\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$ formülünü kullanabiliriz. Kristal yapısı kübik olan GaAs'ın (a=b=c) örgü parametresi a ve (hkl) düzlemleri (111) arasındaki mesafe d_B ise $a = d_B\sqrt{3}$ ile ifade edilir. Bu denkleme (111) düzeyler için d_B'nin değerinin (d_B = 0.3207 nm) yerine yazılmasıyla, GaAs'ın örgü parametresi a = 0.5653 nm olarak bulunur [35].



Şekil II.7 Amorf yapının XRD görüntüsü.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1 KULLANILAN KAPLAMA MALZEMESİ

Titanyum dioksit (TiO_2)

TiO_2, düşük maliyetli, zehirsiz ve çevre dostu (biocompatible) bir malzeme olup yüksek foto verimlilik (photo efficiency) gösterir [10]. Sahip olduğu kimyasal kararlılık, optik, elektrik, ve foto elektro kimyasal özellikleri TiO_2'i ince film uygulamaları için önemli bir inorganik malzeme haline getirmiştir.

Şimdiye kadar, sol-gel metodu kullanılarak hazırlanan TiO_2 ince filmlerinde çeşitli başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Bu başlangıç maddeleri hem titanyum tetraizopropoksit $Ti(OC_3H_7)_4$, titanyum n-butoksit $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$, titanyum etoksit $Ti(OC_2H_5)_4$ gibi organik kaynakları hem de titanyum tetrachloride ($TiCl_4$) gibi inorganik kaynakları içerir [25, 31, 32].

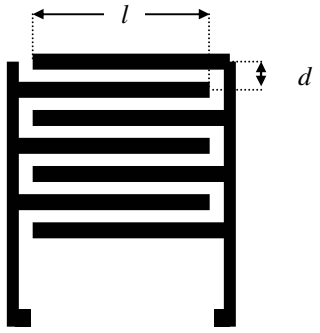
Başlangıç maddesinin sağlaması gereken bazı şartlar arasında;

- Seçilen maddenin çözünürlüğünün yüksek olması
- Buharlaşmadan önce ayrışması
- Belirli bir süre kararlı kalması, sayılabilir.

Huang [33] $TiCl_4$'ün korozyona uğraması ve zehirli olması gibi sebeplerden dolayı uygun bir başlangıç maddesi olmadığını belirtmiştir. Bu çalışmada titanyum n-butoksit bir başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Titanyum n-butoksit çözeltisi hazırlanırken, suya göre daha iyi bir çözücü olan etanol tercih edilmiştir.

III.2 İNTER DİJİTAL TRANSDUSER (IDT) VE YAPIMI

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



Şekil III.1. İnterdijital Transduser Yapısı

IDT'nin geometrik yapısına bağlı olarak ince filmlerin iletkenliği aşağıdaki denklem ile,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I.A}{\left(V/d\right)} = \frac{I}{V}\frac{d}{\left(2n_{\mathrm{P}}-1\right)l_e.h_e} \qquad \text{(III.1)}$$

hesaplanır. Denklem (III.1)'de d elektrotlar arası mesafe, l_e elektrotların örtüşme uzunluğu ve n_{P} de parmak sayısı, J akım yoğunluğu, E elektrik alan, I ölçülen akım, A elektrotlar arasının kesit alanı, h_e elektrot kalınlığı ve V uygulanan gerilim değeridir.

İnterdijital transduser'ın (IDT) üretimi, yüksek vakum ortamında ince metal film kaplama ve fotolitografi tekniğine dayanır. Bu tekniğine göre IDT üretimi için izlenecek yollar şunlardır;

- Altlık malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi
- Metal Kaplama İşlemi
- Fotorezist Kaplama
- Pozlama ve Banyo
- Metal Aşındırma
- Optik ve Elektriksel Test

III.2.1 Altlık Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi

Altlık malzemenin seçilmesinde, malzemenin temiz, ısıl ve kimyasal işlemlere dayanıklı ve elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olması son derece önemlidir. Buna göre altlık malzemesi olarak cam malzemeden üretilmiş 76×26 mm boyutlarında 1mm kalınlığında mikroskop lamları kullanılmıştır. Lamlar, kaplama işlemine hazır hale getirilmek için gerekli temizleme işlemlerinden geçirilmiştir. Bu işlemler sırasıyla;

- Deiyonize su ve sıvı deterjan ile 5 dakika yıkama
- Sodyum bikromat dehidrat ile 5 dakika yıkama
- Deiyonize su ile 1 dakika durulama
- Ultrasonic Cleaner'da asetonla 1 dakika banyo
- Ultrasonic Cleaner'da de-iyonize su ile 3 dakika durulama
- Sıcaklığı 95°C ye ayarlanmış etüv de 30–35 dakika kurutma

III.2.2 Metal Kaplama İşlemi

Bu işlem için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü Kuantum Elektroniği Laboratuarında bulunan LEYBOLD UNIVEX–450 Model Termal Kaplama Cihazı kullanılmıştır. Bu ünitenin sahip olduğu vakum hücresindeki örnek tutucuya, temizlenmiş olan lamların bir yüzeyi kaplanacak şekilde monte edilmiştir. Ardından bu hücredeki iki ayrı tungsten potaya sırasıyla %99.99 saflıklarda 0.05 g krom ve 0.5 g altın metalleri yerleştirilerek, kaplama bölümü vakuma alınmış, vakum seviyesi 10^{-6} mbar'a ulaştıktan sonra metal kaplama işlemine geçilmiştir. Lamların yüzeyine ilk olarak altının yüzeye sıkı tutunmasını kolaylaştırdığı için 100 Å kalınlıkta krom metali sonra da 1100 Å kalınlıkta altın metali kaplanmıştır. Kaplama sırasında dikkat edilecek husus krom ve altının metal aşındırma işleminde aşındırma işlemini kolaylaştıracak kadar ince olmasıdır [34].

III.2.3 Fotorezist Kaplama

Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada ve U.V. ışığa pozitif direnç gösteren fotorezist kullanılarak yapılmıştır. Kaplama işlemi spin-coating ince film kaplama cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Cihazdaki örnek tutucuya lamın metal kaplı olmayan yüzeyi yerleştirilerek örnek tutucunun üzerindeki delikli kısımdan vakum yapılarak

lamın tutucu üzerinde emniyetle tutunması sağlanmıştır. Sonra lamın metal kaplı olan yüzeyine bir pipet vasıtasıyla fotorezist malzeme damlatılmış ve cihaz belli bir devirde çalıştırılmıştır. Bunun sonucunda fotorezist malzemenin metal kaplı lamın yüzeyine ince düzgün ve pürüzsüzce kaplanması sağlanmıştır. Kaplama işleminin ardından lam üzerindeki metal film üzerine kaplanan ince fotorezist filmin kurutulması amacıyla numune 80 °C'a ayarlanmış bir fırında 25-30 dakika muhafaza edilmiştir [34].

III.2.4 Pozlama ve Banyo

Pozlama işleminde hemen her tür transduser için kritik olan, maske ile taban malzemesi arasındaki temasın iyi olmasıdır. Maske ile taban malzemesi arasında kalan küçük boşluklarda kırılma olayından dolayı, daha geniş alanların pozlanmasına neden olur. Bu ise, düzensiz pozlanan bu bölgelerde IDT yapıda elektrot kaybına/kopukluğuna sebep olur. Ayrıca bu işlemde önemli diğer bir hususta kullanılan ışık kaynağının ışıma süresi ve şiddetidir.

Pozlama işlemi, IDT yapısındaki maskenin fotorezist kaplı lam yüzeyine dikkatli bir şekilde yerleştirilmesi ve 3-5 dakika süreyle 500 W'lık bir ultraviyole ışık kaynağına maruz bırakılması suretiyle gerçekleştirilmiştir. Optimum pozlama süresi kullanılan fotoreziste ve ışık kaynağının şiddetine bağlı olarak değiştiğinden, bu süre deneme yanılma yoluyla bulunmuştur.

Pozlama işlemi bittikten sonra, IDT yapısındaki filmin saydam bölgelerinden geçen ışığın etkisiyle bozunan fotorezist bölge %6'lık NaOH çözeltisinde 3-5 dakika süreyle banyo işlemine tabii tutulduktan sonra IDT yapısının lam yüzeyinde belirginleştiği gözlenmiştir [34].

Banyo işleminde süre çok önemlidir. Çünkü sürenin kısa olması fotorezistin yüzeyden atılmasını zorlaştırırken, uzun olması halinde ise IDT'nin elektrotları üzerindeki sağlam fotorezistin de bozulmasına neden olur. Banyo işlemi biten numune metal aşındırma işlemine hazır hale getirilmesi için deiyonize su ile yıkanması ve ardından da kurutulması gerekir.

III.2.5 Metal Aşındırma

Bu bölümde, lam üzerindeki altın kaplı filmin üzerindeki bozulmamış fotoreziste zarar vermeden, altın ve krom ince filmlerin aşındırılması önemlidir. Metal aşındırma işleminde ilk olarak, IDT yapısındaki elektrotların bulunduğu

bölgeler dışında kalan altın kaplı ve daha sonra krom kaplı bölgeler özel altın ve krom aşındırıcı çözeltiler ile aşındırılır. Son olarak IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotorezist asetonla temizlenerek deiyonize su ile yıkanmış ve ardından da kurutulmuştur [34].

Böylece imal edilen IDT'ler, optik mikroskop altında elektrot yapısında kusur olup olmadığına bakıldıktan ve vakum ortamında ($\leq 10^{-3}$ mbar) iletkenlik değerleri analiz edildikten sonra ince film kaplamalarında kullanılmışlardır.

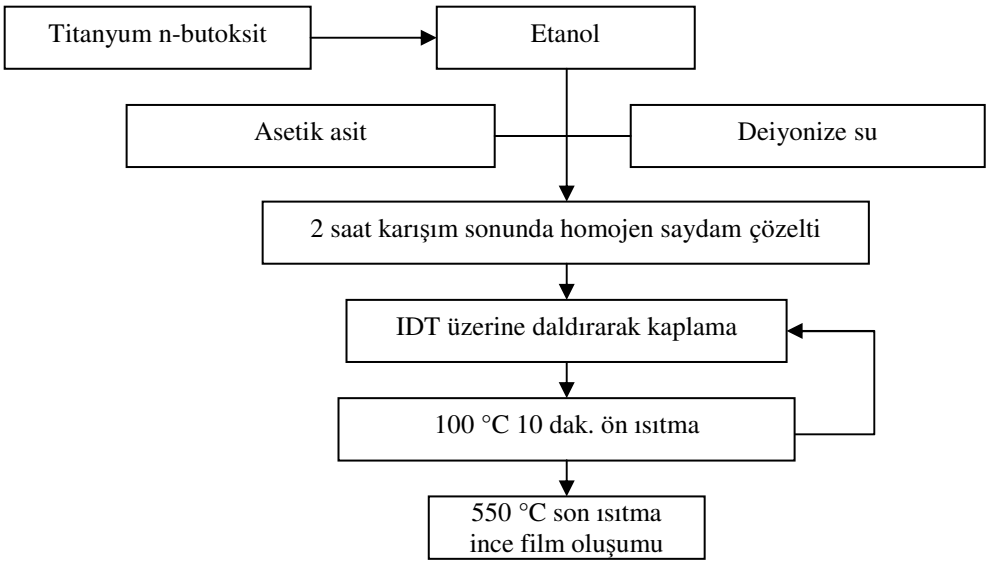
III.3 TiO_2 İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI

Saf titanyum n-butoksit çözeltisi ve bu çözelti içine katkılanacak olan $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ çözeltisi ayrı ayrı hazırlanmıştır. Katkısız çözelti, içerisinde titanyum n-butoksit $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$; etanol (C_3H_5OH) ; asetik asit (CH_3COOH) ve deiyonize suyun molar oranları sırasıyla 0.00019: 12.8: 2.1: 0.003 olacak şekilde, Şekil III.2'te gösterildiği gibi hazırlanarak oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Katkısız çözelti içerisinde demir nitrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$); etanol (C_3H_5OH); asetik asit (CH_3COOH) ve deiyonize suyun (H_2O) molar oranları sırasıyla 0.065: 14.9: 1.5: 0.2 olacak şekilde çözelti homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında karıştırılarak (yaklaşık 2.5 saat) hazırlanmıştır. Katkısız titanyum n-butoksit çözeltisi içerisine, hazırlanan demir nitrat çözeltisinden, demir atomlarının titanyum atomlarına mol sayısı oranları sırasıyla %1.5, %3.0 ve %4.5 olacak şekilde katkılanarak oluşturulan üç yeni çözelti de oda sıcaklığında yaklaşık 1.5 saat karıştırılarak kaplamaya uygun hale getirilmiştir.

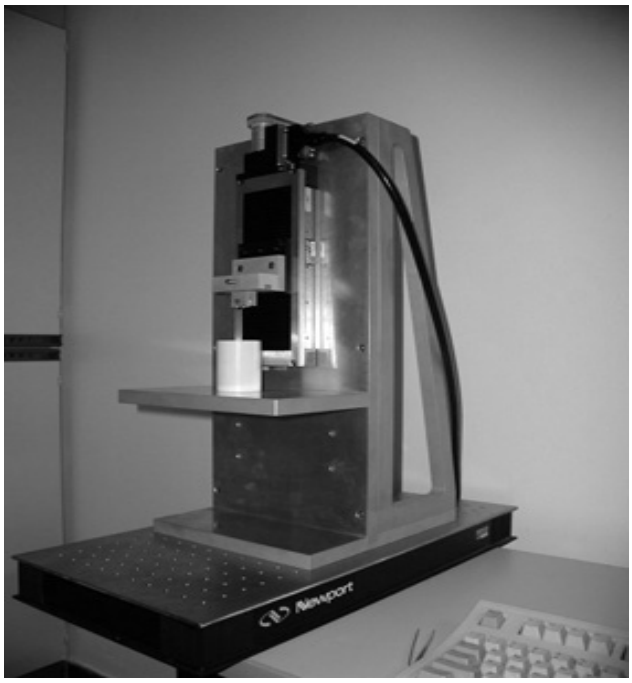
Kimyasal çalışmalarda ve ince film kaplamalarında kullanılan altlık malzemenin temizliği çok önemlidir. Çünkü altlık malzemedeki kirlilik deneysel çalışmada istenilen sonuçların elde edilmesini engelleyebilir. Bu çalışmada Bölüm III.2'de anlatılan IDT, altlık olarak kullanılmıştır ve aseton ile temizlendikten sonra kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan her bir çözelti için temizlenmiş olan IDT'ler, Şekil III.3'te görülen deney düzeneğinde "daldırarak kaplama" metoduyla kaplanmıştır. Bu işlem sırasında dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta da IDT'nin elektriksel bağlantı yapılacak olan uçlarının kaplama sırasında çözeltiye batmaması gerektiğidir.

Katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmler, daldırma kaplama metodu ile 10 kat kaplanarak hazırlanmıştır. Kaplanan her bir kat kaplama sonrası, filmler 100 °C'de

10 dakika süreyle ara tavlama işlemine tabi tutulmuş, 10. kaplamanın sonunda da 550 °C'da 1 saatlik tavlama işlemi yapılarak ince filmler hazırlanmıştır. Tavlama işlemleri atmosfer ortamında yapılmıştır. Film oluşum aşamaları Şekil III.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan filmlerin, X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak yapılan yapısal analiz sonucunda anatase yapıda olduğu görülmüştür. Ölçümler (Rigaku D/Max/2200/PC(ULTIMA II)) marka XRD cihazı kullanılarak $10° \leq 2\theta \leq 80°$ aralığında monokromik Cu-K_α (λ = 1.54056 Å) radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil III.2 Çözelti ve ince film hazırlanmasının akış diyagramı.



Şekil III.3 Daldırarak ince film kaplama deney düzeneği.

III.4 ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON

Elektriksel karakterizasyon, hazırlanan örneklerin yük iletim mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Örneklerin belirlenen elektriksel karakteristikleri doğrultusunda, malzemenin teknolojik olarak hangi alanlarda kullanılabileceği belirlenmektedir. Bu çalışmada, d.c. ve a.c. elektriksel özellikleri belirlenecek olan IDT üzerine kaplanmış katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmler, alüminyum bir altlık üzerine sabitlenmiştir. Altlık üzerine yerleştirilen filmler, 3×10^{-3} mbar'lık vakum seviyesi sağlayabilen alüminyumdan mamul chamber'a yerleştirilmiştir. Elektriksel kontaklar sıvı gümüş kullanılarak teflon mantolu kablolar ile yapılmıştır. Tüm d.c. ve a.c. ölçümler 3×10^{-3} mbar'lık vakum ortamında, karanlıkta ve katkısız film için 298-652 K, katkılı filmler için ise 303-473 K sıcaklık aralığında 10 K'lik artışlarla ölçülmüştür. Tüm ölçümler, IEEE-488 iletişim sistemine sahip bilgisayar destekli ölçüm sistemi ile yapılmıştır. d.c. ve a.c. ölçümlerde kullanılan deneysel düzenek Şekil. III.4'te gösterilmiştir.



Şekil III.4 d.c. ve a.c. ölçümlerin yapıldığı deneysel düzenek

III.4.1 d.c. Karakterizasyon

Doğru akım iletkenlik (d.c.) ölçümleri Keithley 617 model programlanabilir Elektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan her bir filmin akım-gerilim (*I-V*) karakteristikleri ölçümleri ±1V aralığında 50 mV'luk artışlarla ve katkısız film için 298-652 K, katkılı filmler için ise 303-473 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Elde edilen (*I-V*) grafiklerin eğimlerinden, Denklem (III.1) kullanılarak filmlerin her bir ölçüm sıcaklığındaki iletkenlikleri hesaplanmıştır. Elde edilen d.c. iletkenlik değerlerinin ($\sigma_{d.c}$) sıcaklığın tersine ($1/T$) bağlı grafikleri çizilmiştir.

III.4.2 a.c. Karakterizasyon

Alternatif akım (a.c.) iletkenlik ölçümleri Keithley 3330 model LCZ-Metre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Malzemelerin ince filmlerine 100 mV genlikli bir sinyal uygulanmış ve 40 Hz-100 kHz aralığında frekansa bağlı olarak, Sanal empedans-Reel empedans (X-R_s), iletkenlik-frekans ($\sigma_{a.c}$-f), kapasite-frekans (C-f) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek her bir örnek için frekansa bağlı iletkenliğin kaynağının, Bölüm II'de açıklanan frekansa bağlı iletkenlik modellerinden hangisine uyduğu açıklanmıştır. Elde edilen ln a.c.

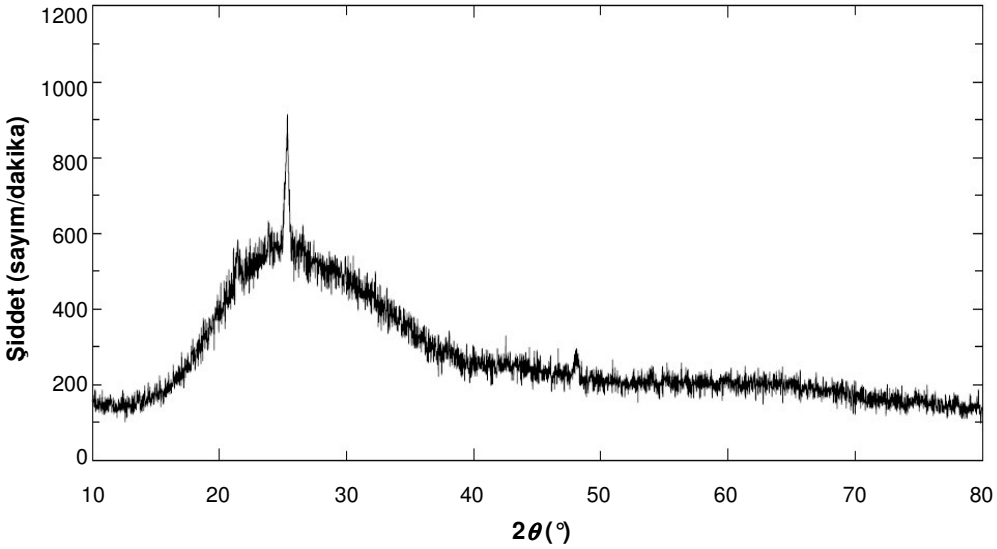
iletkenlik-ln frekans grafiklerinin doğrusal kısımlarının eğimlerinden Denklem (II.14)' deki *s* parametresi hesaplanmıştır.

BÖLÜM IV

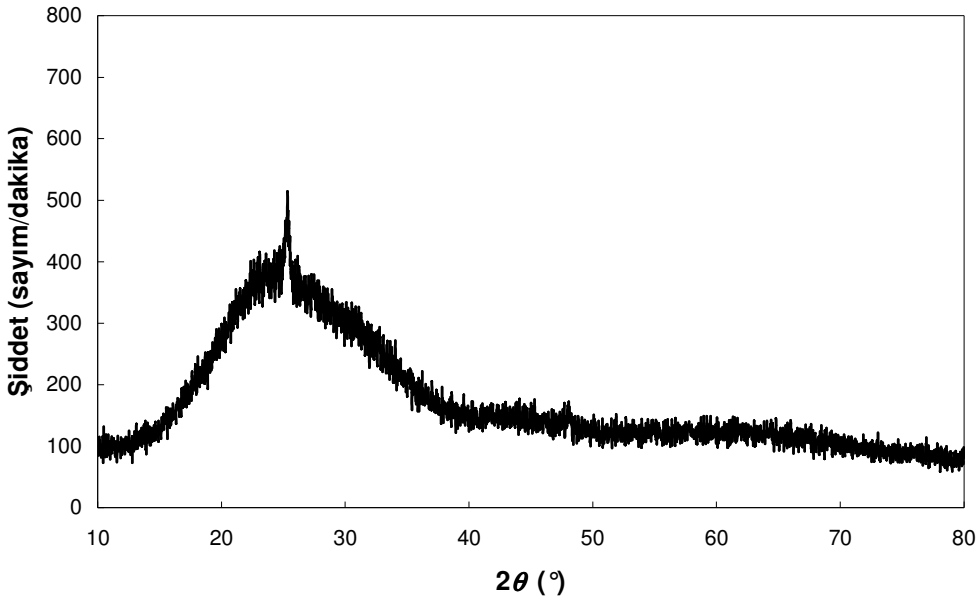
SONUÇLAR

IV.1 FİLMLERİN YAPISAL ANALİZİ

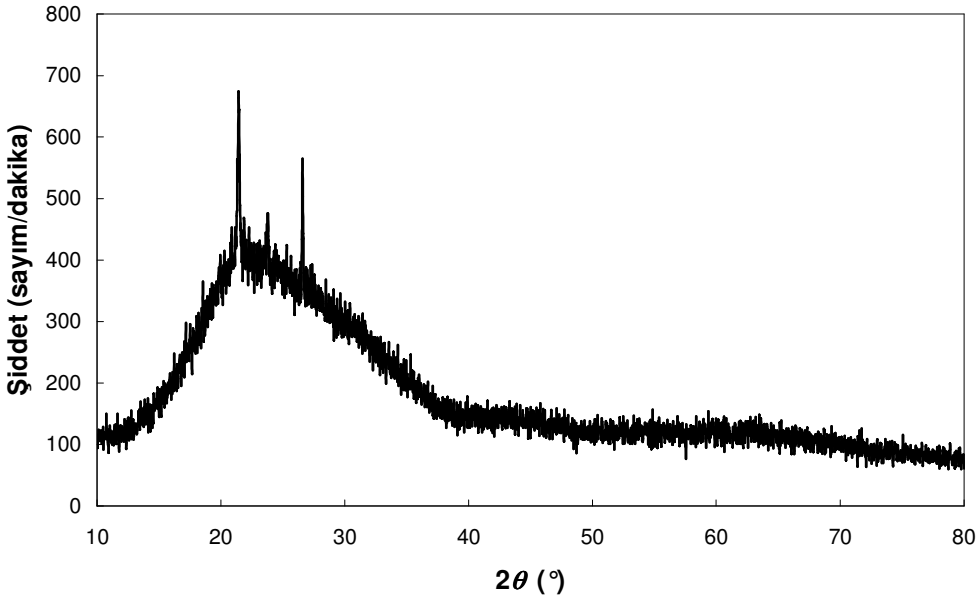
Hazırlanan katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerinin yapısal özellikleri Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak $10° \leq 2\theta \leq 80°$ aralığında monokromik Cu-K_α radyasyonu ile incelemiştir. Yapılan bu analizler sonucunda hem katkısız hem de %1.5 ve %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmlerin Şekil IV.1, Şekil IV.2 ve Şekil IV.3'de $2\theta \approx 25^o$ değerinde görülen pikleri, filmlerin anatase (101) yapısında olduğunu göstermektedir. Fakat %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin amorf yapıda olduğu Şekil IV.4'te görülmektedir.



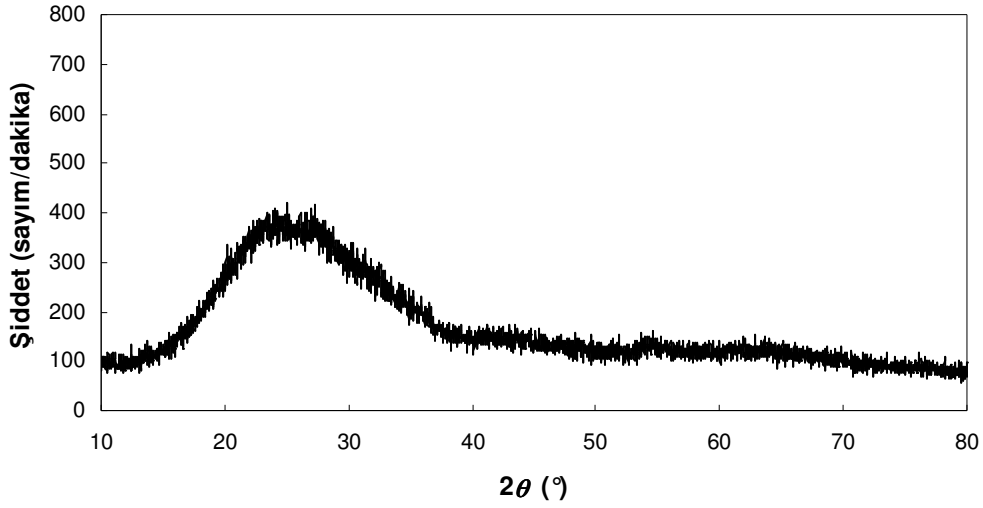
Şekil IV.1 Katkısız TiO_2 filminin XRD spektrumu.



Şekil IV.2 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin XRD spektrumu..



Şekil IV.3 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin XRD spektrumu...



Şekil IV.4 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin XRD spektrumu.

IV.2 d.c ve a.c İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ ve ELDE EDİLEN BULGULAR

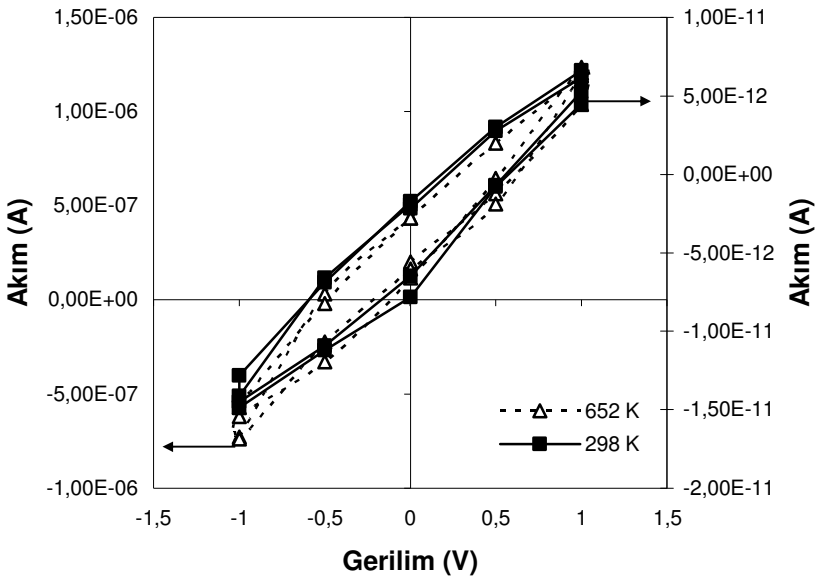
Frekansa ve sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri malzemelerin dielektrik sabiti, aktivasyon enerjisi, durulma zamanı, yük hareketliliği, yük iletim mekanizması, hareketlilik bandındaki kusur seviyeleri gibi özelliklerin analizinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, katkısız titanyum n-butoksit ve katkısız çözelti içine %1.5, %3.0, %4.5 oranlarında $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılanarak daldırma metoduyla ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan ince filmlerin tüm d.c. ve a.c. ölçümleri 3×10^{-3} milibar'lık vakum ortamında, karanlıkta ve katkısız film için 298-652 K sıcaklık aralığında, katkılı filmler için ise 303-473 K sıcaklık aralığında 10 K'lik artışlarla ölçülmüştür. d.c. elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde katkısız ve katkılı örnekler –1V ile +1V arasında 50 mV'luk artış ve azalışlarla değişen gerilimler uygulanmış ve her bir gerilim değerindeki akım ölçülmüştür. a.c. ölçümlerde malzemelerin kapasite, direnç, empedans ve reaktansları'nın frekansla değişimi ölçülmüştür. Frekansa bağlı ölçümler, örneklere frekansı 40 Hz. ile 100 kHz. arasında değişen ve genliği 100 mV olan a.c. bir sinyal uygulanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Her bir örneğin a.c. ve d.c. ölçümlerinden elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

IV.2.1 Katkısız ve Katkılı TiO_2 İnce Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

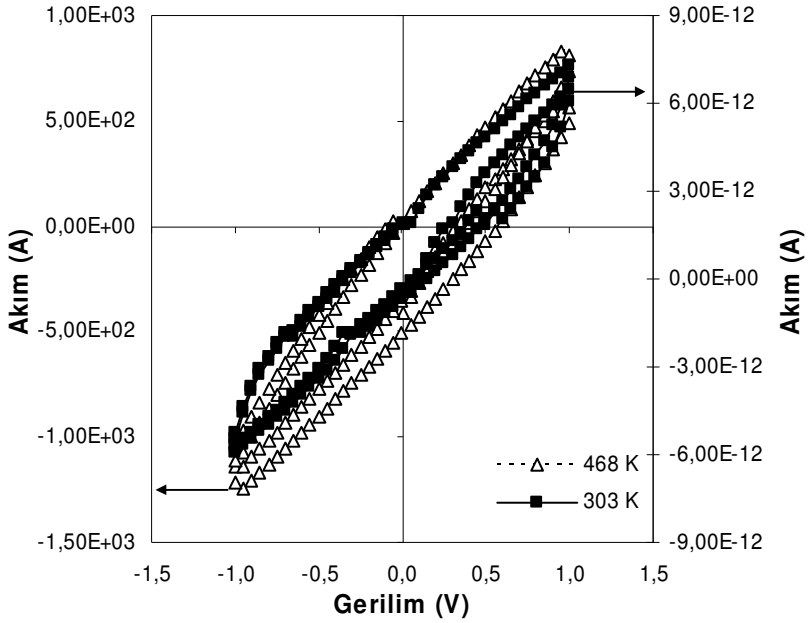
IV.2.1.1 d.c. İletkenlik Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Daldırma metoduyla hazırlanan ince filmlerin d.c iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığından başlayarak, katkılı filmleri 468 K'e kadar, katkısız filmi de 652 K'e kadar olmak üzere 10 K artışlarla yapılmıştır. Bu ölçümlerde örnekler ölçüm sıcaklığına kadar ısıtılmış, örneğin üzerinden geçen akım dengeye geldikten sonra ilgili ölçüm yapılmıştır. Hazırlanan her bir ince filmin d.c. elektriksel karakterizasyonu, –1V ile +1V arasında akım-gerilim (*I-V*) karakteristikleri ölçülmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Katkısız ve $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı ince filmlerin *I-V* karakteristiklerinde her bir örnek için yüksek ve düşük sıcaklıklarda histerezis etkisinin olduğu fakat düşük sıcaklıklarda bu etkinin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Katkısız TiO_2 ince filminin en düşük ve en yüksek sıcaklıklardaki *I-V* grafiği Şekil IV.5'te gösterilmiştir. Bu grafikten görüleceği gibi filmin *I-V* karakteristiği ohmik davranış göstermektedir. Sıcaklık artışıyla histerisiz etkinin azaldığı görülmüştür.

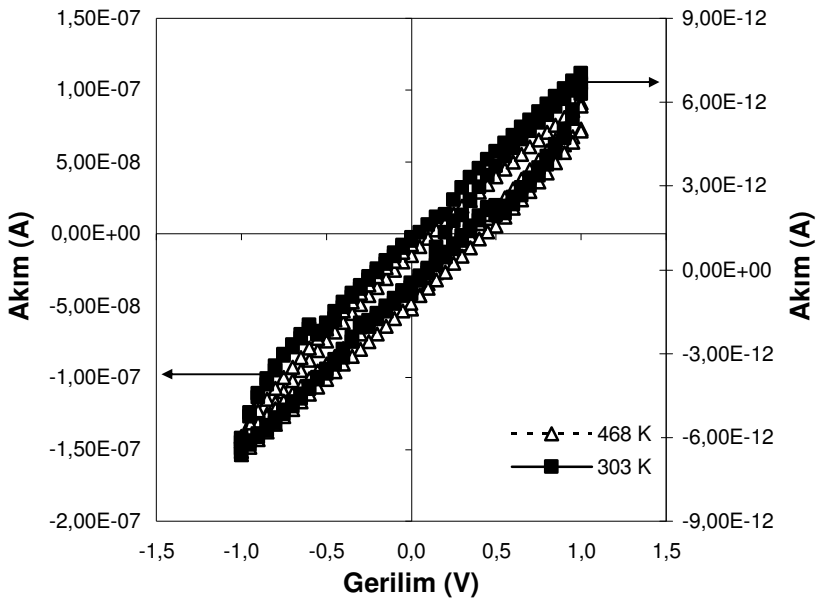


Şekil IV.5 Katkısız TiO_2 ince filmin 298 K ve 652 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği.

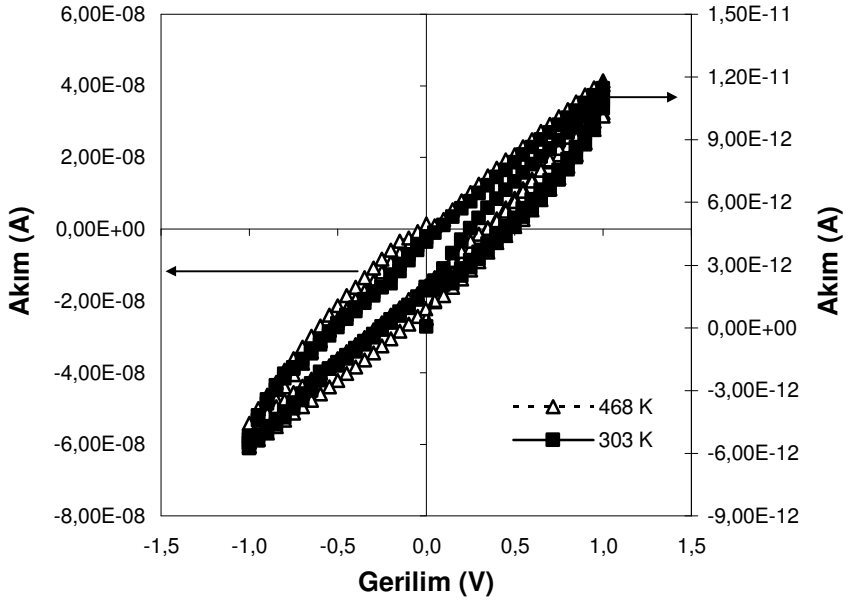
%1.5, %3.0 ve %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filminin en düşük ve en yüksek sıcaklıklardaki *I-V* grafikleri sırasıyla Şekil IV.6, Şekil IV.7 ve Şekil IV.8'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden görüleceği gibi tüm filmlerin *I-V* karakteristikleri ohmik davranış göstermektedir. Ayrıca, katkı oranındaki artışla histerisiz etkinin azaldığı görülmüştür. %1.5 ve %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılanmış filmlerin 303 K deki iletkenlikleri yaklaşık olarak aynı iken %4.5 katkılanmış filmin aynı sıcaklıktaki iletkenliğinin 1.5 kat arttığı görülmüştür. 468 K deki iletkenliklerde ise bir farklılık olduğu, %3.0 katkılanmış filmin iletkenliği %1.5 katkılanmış filmin iletkenliğinden 1.2 kat kadar daha fazla iken %4.5 katkılanmış filmin iletkenliğinin bunlardan (%1.5 ve %3.0 katkılanmış) yaklaşık olarak 2 kat daha az olduğu görülmüştür.



Şekil IV.6 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin 303 K ve 468 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği.



Şekil IV.7 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin 303 K ve 468 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği.

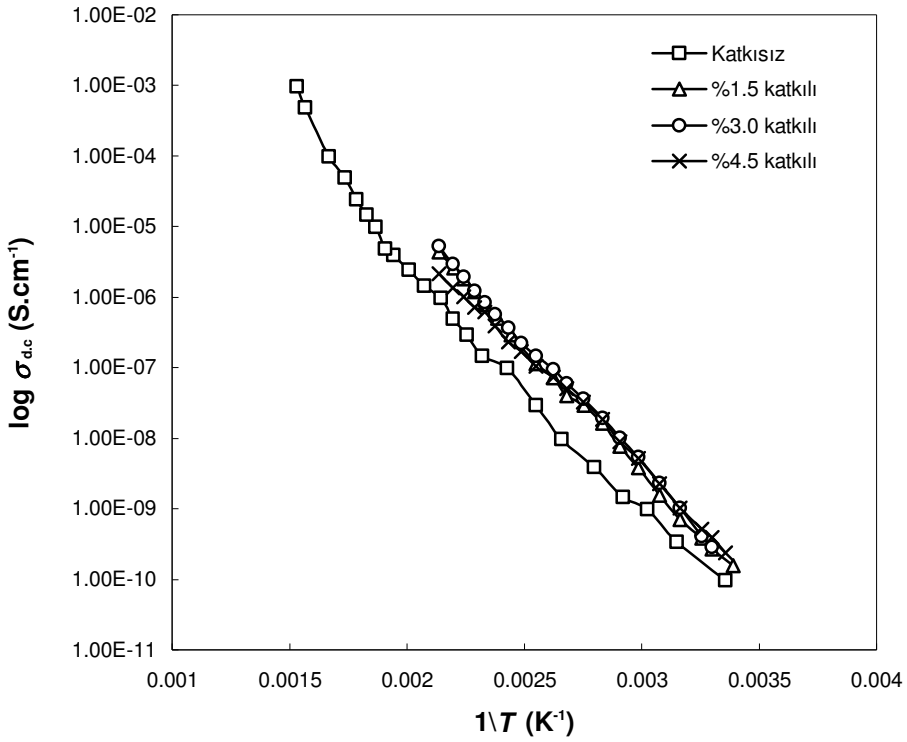


Şekil IV.8 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin 303 K ve 468 K sıcaklıklardaki I-V karakteristiği.

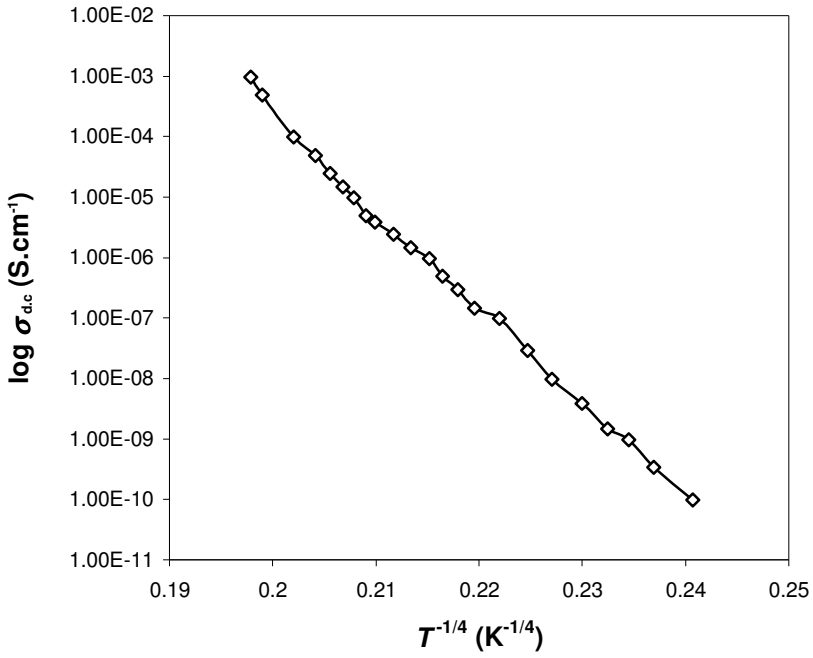
Daldırma metoduyla hazırlanan katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil IV.9'da görülmektedir. Üç farklı oranda katkılanmış TiO_2 ince filmlerin iletkenlikleri $1/T$ ile doğrusal olarak

değişirken katkısız TiO_2 ince filmin iletkenliğindeki değişimin doğrusal olmadığı görülmüştür.

Bu bulgular, katkısız TiO_2 ince filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığının bant modeli ile açıklanamayacağı, iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının değişken erimli hoplama modeli ile açıklanabileceğini göstermiştir. Bu modelde d.c iletkenlik Denklem (II.9) ile verilir. Bu ifadeye göre (Denklem (II.9)) $\log\sigma_{d.c}$'nin T^{κ}'ya karşı çizilen grafiğinin bir doğru olması beklenir. Şekil IV.10'da $\log\sigma_{d.c}$'nin $T^{-1/4}$ ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil IV.9 Katkısız ve katkılı TiO_2 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil IV.10 Katkısız TiO_2 ince filmin d.c iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil IV.9'da %1.5, %3.0 ve %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişiminin lineer olması katkılı filmlerin d.c elektriksel iletim mekanizmasın bant modeline uyduğunu gösterir. Filmlerin Denklem (II.12a) kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Tablo IV.1'de verilmiştir. Bu hesaplamalardan katkı oranı arttıkça aktivasyon enerjilerinin azaldığı görülmüştür.

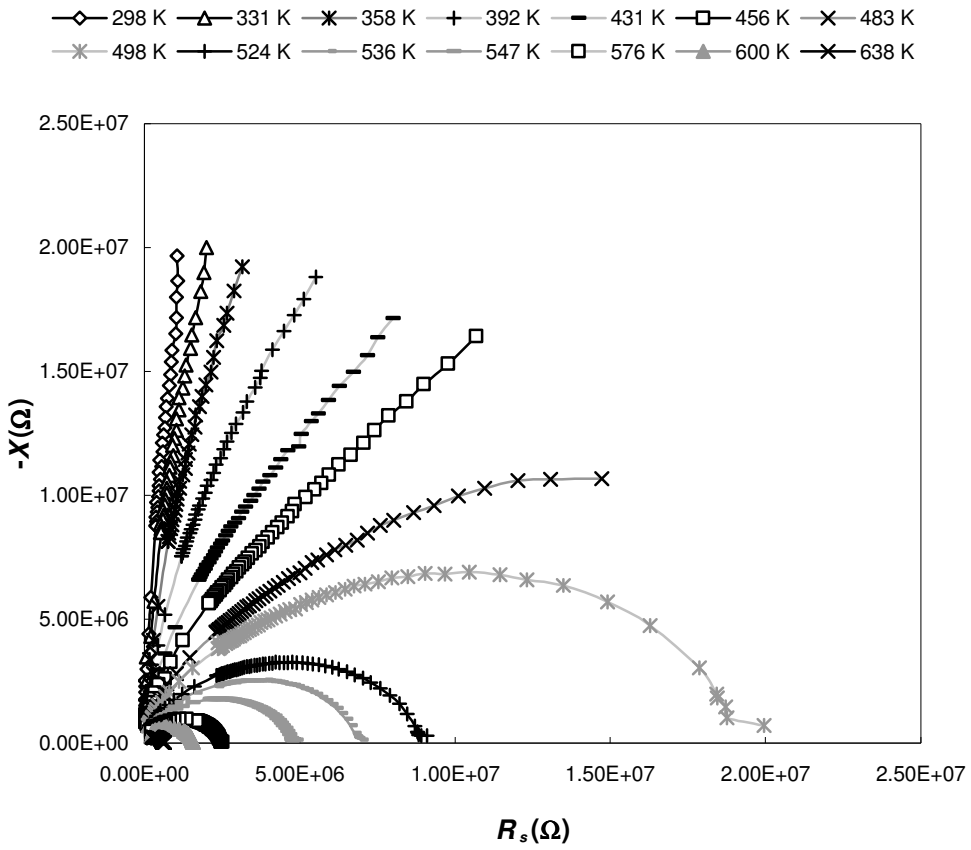
Tablo IV.1 Filmlerin aktivasyon enerjileri.

TiO_2 İnce Filmler	**E_a (eV)**
%1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı	0.71
%3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı	0.70
%4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı	0.64

IV.2.1.2 Frekansa Bağlı (a.c) Ölçümlerden Elde Edilen Bulgular

d.c. elektriksel karakterizasyonları tamamlanan katkısız filmin 298-652 K, katkılı filmlerin de 303-473 K aralığında 10 K sıcaklık artışlarıyla a.c. ölçümleri yapılmıştır. a.c. ölçümlerde örneklere genliği 100 mV olan ve frekansı 40 Hz. ile 100 kHz. arasında değişen a.c. bir sinyal uygulanmış ve immitans elemanlarının frekansa bağlılığı ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar şöyledir.

IV.2.1.2.a Katkısız TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular

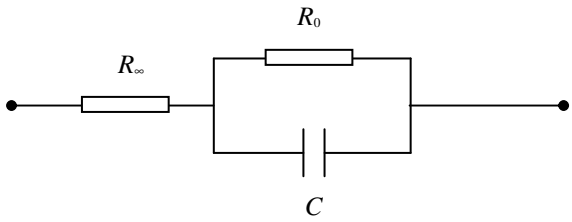


Şekil IV.11 Katkısız TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği.

Şekil IV.11'de katkısız TiO_2 örneğinin 40 Hz – 100 kHz frekans aralığındaki sıcaklığa bağlı empedans eğrileri kompleks düzlemde (cole-cole grafiği) verilmiştir. Grafik ilk incelendiğinde, empedansın gerçel ve sanal kısımlarının ölçülmesinde sıcaklığa bağlı davranışlar gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda, empedansın gerçel ve sanal kısımları artan frekansla doğrusal olarak azalırken yüksek sıcaklıklarda gerçel kısım artan frekansla azalmakta, sanal kısım ise önce artmakta ve sonra azalmaya başlamaktadır. Şekil IV.11'den görüleceği üzere 483 K'de bu değişimin bir yarım

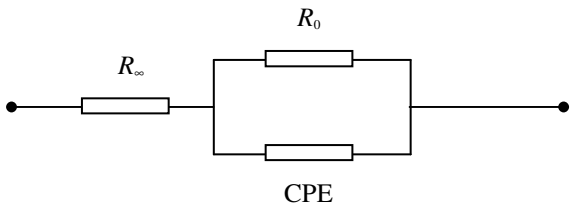
daire oluşturma eğiliminde olduğu, 483 K'den yüksek sıcaklıklarda ise yaklaşık yarım daire davranışı gözlemlenmiştir. 298-483 K sıcaklık aralığında düşük frekans bölgesinde empedansın gerçel ve sanal kısımlarının değerleri cihazın ölçüm sınırları dışında kaldığı için ölçülememiştir.

Bu örneğin Nyquist grafiğinden, 298-483 K ve 483-638 K aralığı olmak üzere iki farklı empedans cevabı gözlenmiştir. 298-483 K sıcaklık aralığında doğrusal bir davranış gözlenmiştir. Bu davranış, örneğin empedansının kapasitif olduğunu göstermektedir. Böyle bir davranışa ait eşdeğer devre modeli, birbirine paralel bağlı bir direnç ve kapasitör ile bu paralel sisteme seri olarak bağlanmış ikinci bir direnç ile verilebilir.



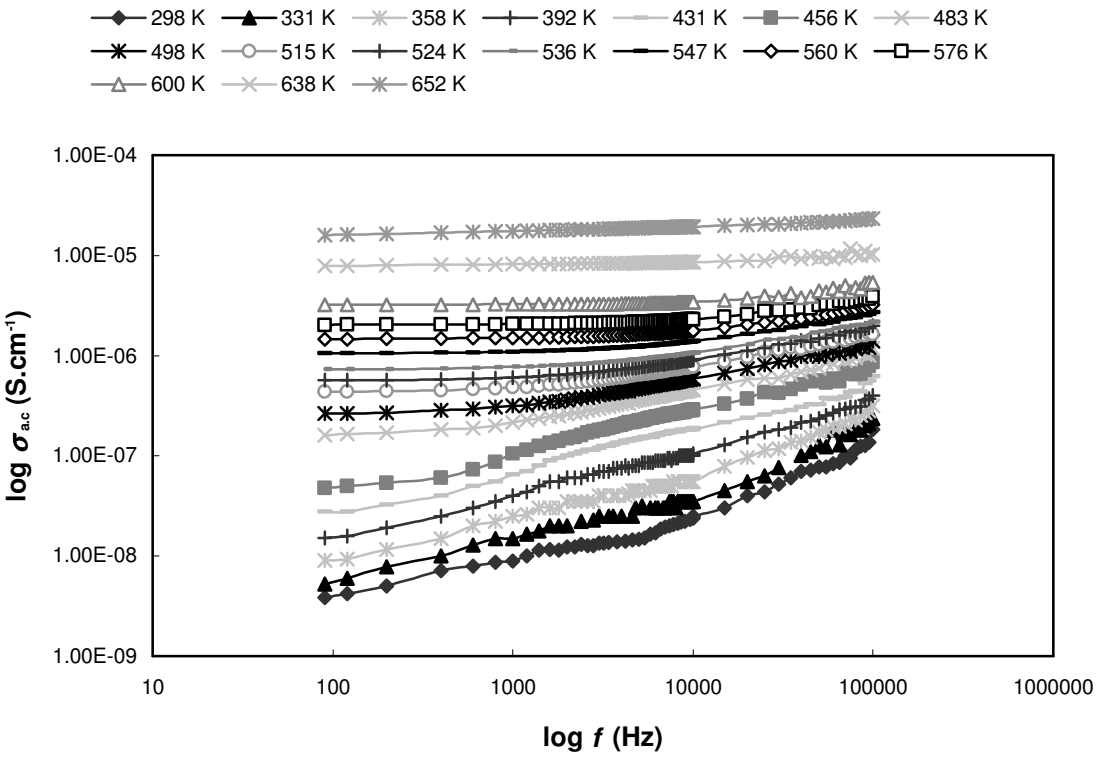
Şekil IV.12 Katkısız TiO_2 filminin 298-483 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

Eşdeğer devredeki R_0 direnci, $R_0 = R_{d.c} - R_\infty$ ifadesiyle verilir. Burada R_∞ ve $R_{d.c}$, sırasıyla $\omega \rightarrow \infty$ ve $\omega \rightarrow 0$ için verilen direnç değerleridir. 483-638 K sıcaklık aralığında filmin empedans karakteristiği farklı bir davranış sergilemektedir. Bu bölümde sıcaklık arttıkça, yarıçapları gittikçe azalan, bastırılmış yarım daire şeklinde bir empedans davranışı görülmektedir. Bu durum Debye dispersiyon bağıntısından sapmayı göstermektedir. Bu şekildeki bastırılmış yarı çember şeklindeki empedans cevaplarında durulma zamanı (relaxation time), tek bir durulma zamanı değerinden ziyade, değerler dağılımı ile ifade edilir. Bu durumda, eşdeğer devre, Sabit Faz Elemanı (Constant Phase Element-CPE) içerecek şekilde Şekil IV.13'teki gibi yeniden düzenlenir.



Şekil IV.13 Katkısız TiO_2 filminin 483–638 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

Eşdeğer devredeki seri direnç bağlantı kabloları ve elektrotların yüzey dirençlerindeki kayıpları, paralel direnç filmin direncini, CPE ise durulma zamanındaki dağılımı ifade etmektedir. Ayrıca Şekil IV.11'den maksimum direncin gözlendiği ω_p frekansının artan sıcaklıkla yüksek frekanslara doğru kaydığı görülmüştür. Bu davranış filmin dielektrik sabitinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmakta olduğunu göstermektedir.

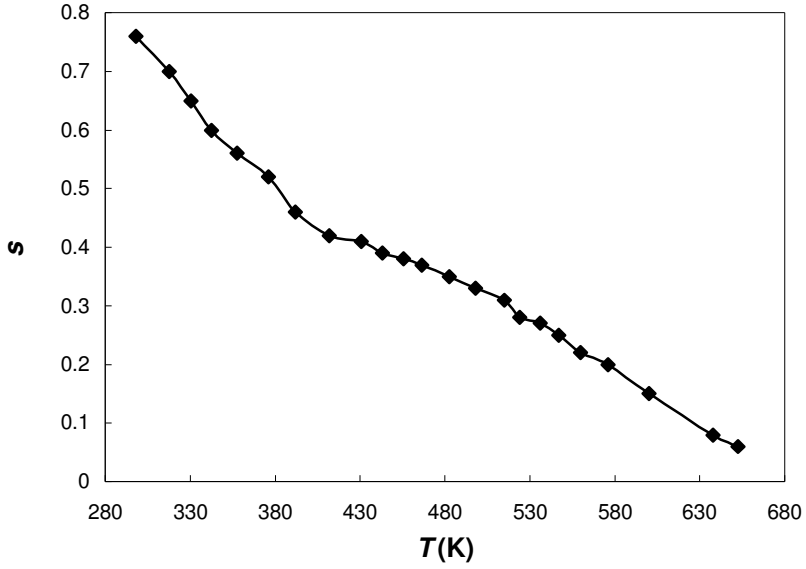


Şekil IV.14 Katkısız TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi.

Katkısız TiO_2 ince filminin a.c iletim mekanizmasının anlaşılması amacıyla, sıcaklığa ve frekansa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. 298-652 K sıcaklık aralığında ve 40 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinin sıcaklığa bağlılığı Şekil IV.14'te gösterilmektedir.

Şekil IV.14'te görüldüğü gibi 298-456 K sıcaklık aralığında iletkenlik, artan frekans ile doğrusal olarak artarken, 483-652 K aralığında iletkenliğin özellikle düşük frekanslar için neredeyse frekanstan bağımsız olduğu görülmüştür. Ayrıca filmin a.c iletkenliğinin artan sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Şekil IV.14'deki grafiklerin eğiminden Denklem (II.15) kullanılarak hesaplanan *s* değerlerinin

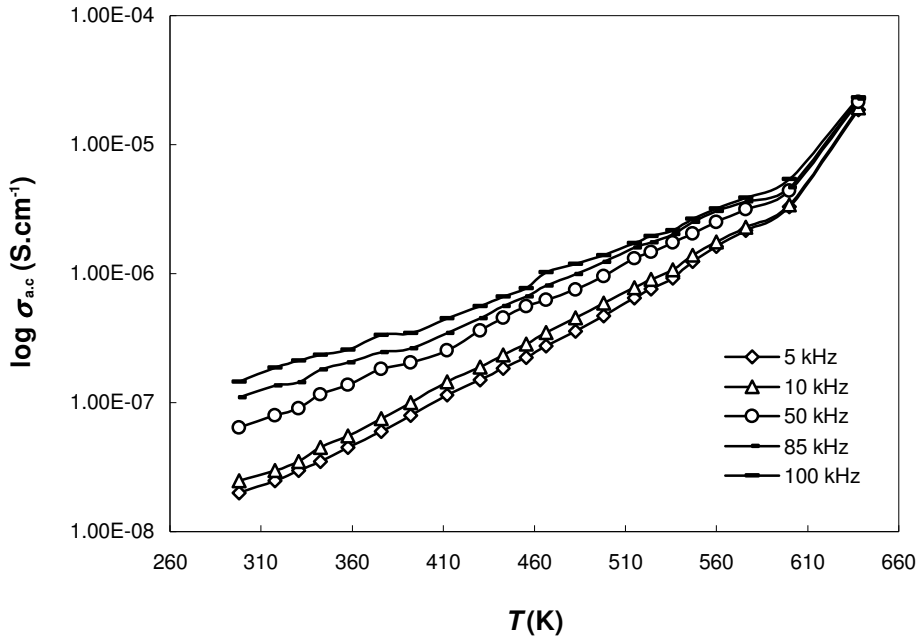
sıcaklıkla değişimi Şekil IV.15'te gösterilmiştir. Şekil IV.15'ten de görüleceği gibi, *s* parametresi bütün sıcaklıklar için 1'den küçük olduğu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olup, sıcaklık artarken azalmaktadır. *s*'nin oda sıcaklığındaki değeri 0.76, 652 K'-deki değeri de 0.06 olarak bulunmuştur. *s*'nin bu davranışı a.c yük iletim mekanizmasının hoplama modeli ile açıklanabileceğini göstermektedir.



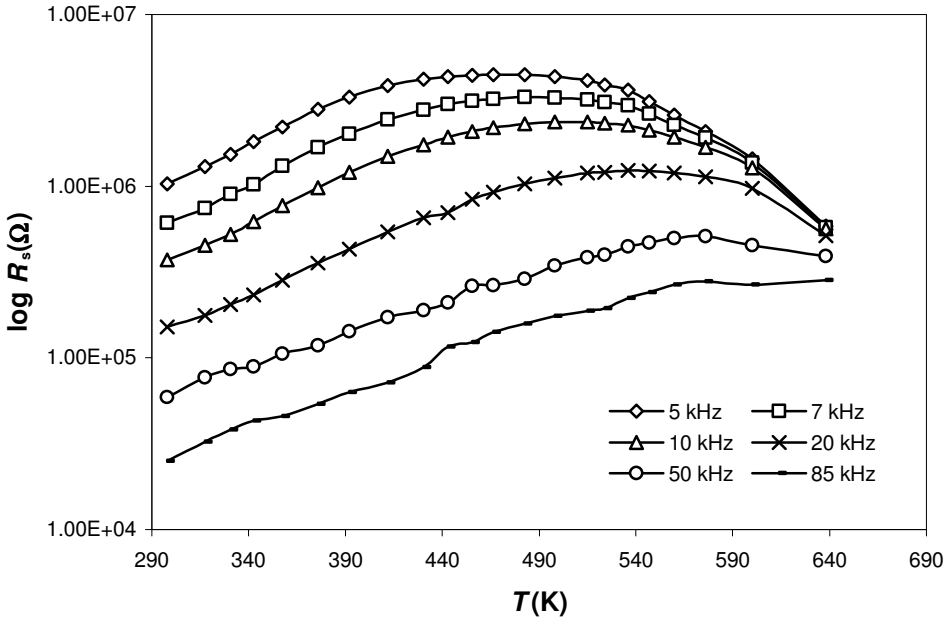
Şekil IV.15 Katkısız TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.

İletim mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için ölçülen a.c iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının incelenmesi gerekir. Bu sebeple 5, 10, 50, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi katkısız TiO_2 ince filmi için Şekil IV.16'da gösterilmiştir.

Şekil IV. 16'da görüleceği gibi, iletkenlik 600 K'e kadar frekansa bağlı olarak artarken, bu sıcaklık değerinden sonra frekanstan bağımsız olarak aynı değere ulaştığı görülmektedir. a.c iletkenliğin sabit frekanslarda sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı, eğimin sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil IV.16 Katkısız TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

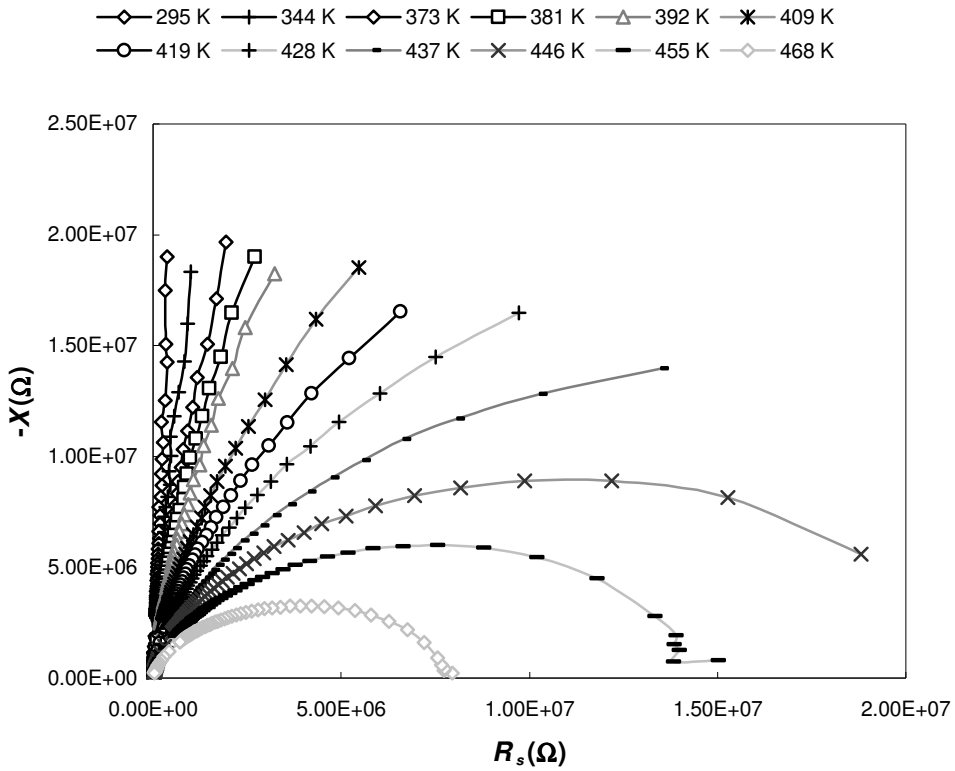


Şekil IV.17 Katkısız TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi.

Şekil IV.17'de sabit frekans değerlerinde direncin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. 50 ve 85 kHz'de frekanslarında ölçülen direncin artan sıcaklıkla arttığı gözlenirken daha düşük frekanslarda direnç değişiminde iki farklı bölge

olduğu görülmüştür. 5, 7, 10 ve 20 kHz'de direncin yaklaşık 460 K sıcaklığına kadar sıcaklığa bağlı olarak arttığı, 460 K'den yüksek sıcaklıklarda direncin azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Sabit sıcaklıkta direncin, artan frekansla azaldığı 5, 7, 10 ve 20 kHz frekanslarındaki yüksek sıcaklı direnç değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

IV.2.1.2.b %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Katkılı TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular

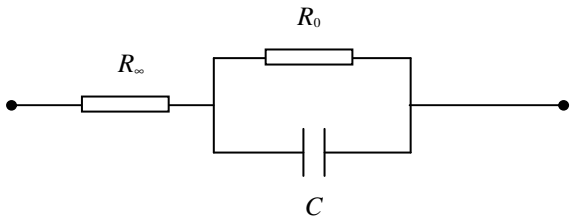


Şekil IV.18 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği.

Şekil IV.18'de empedansın gerçel ve sanal kısımlarının sıcaklığa bağlı davranışlar gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda, empedansın gerçel ve sanal kısımları artan frekansla doğrusal olarak azalırken yüksek sıcaklıklarda gerçek kısım artan frekansla azalmakta, sanal kısım ise önce artmakta ve sonra azalmaya başladığı gözlenmiştir. Şekil IV.18'de görüleceği gibi 446 K'de bu değişimin bir yarım daire oluşturma eğiliminde olduğu, 446 K'den yüksek sıcaklıklarda ise yaklaşık yarım daire davranışı gözlemlenmiştir. 295-428 K sıcaklık

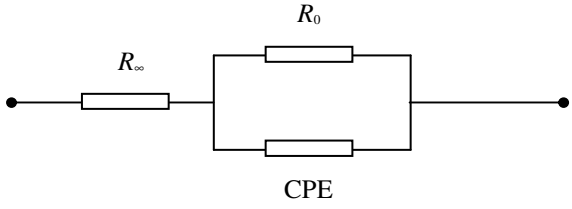
aralığında düşük frekans bölgesinde empedansın gerçel ve sanal kısımlarının değerleri cihazın ölçüm sınırları dışında kaldığı için ölçülememiştir.

Bu örneğin Nyquist grafiği incelenmesi sonucunda, 295-437 K ve 437-468 K sıcaklık aralığında iki farklı empedans cevabı gözlenmiştir. 295-437 K sıcaklık aralığında doğrusal bir davranış sergileyen örneğin empedansının kapasitif olduğunu göstermektedir. Böyle bir davranışa ait eşdeğer devre modeli, birbirine paralel bağlı bir direnç ve kapasitör ile bu paralel sisteme seri olarak bağlanmış ikinci bir direnç ile verilebilir.



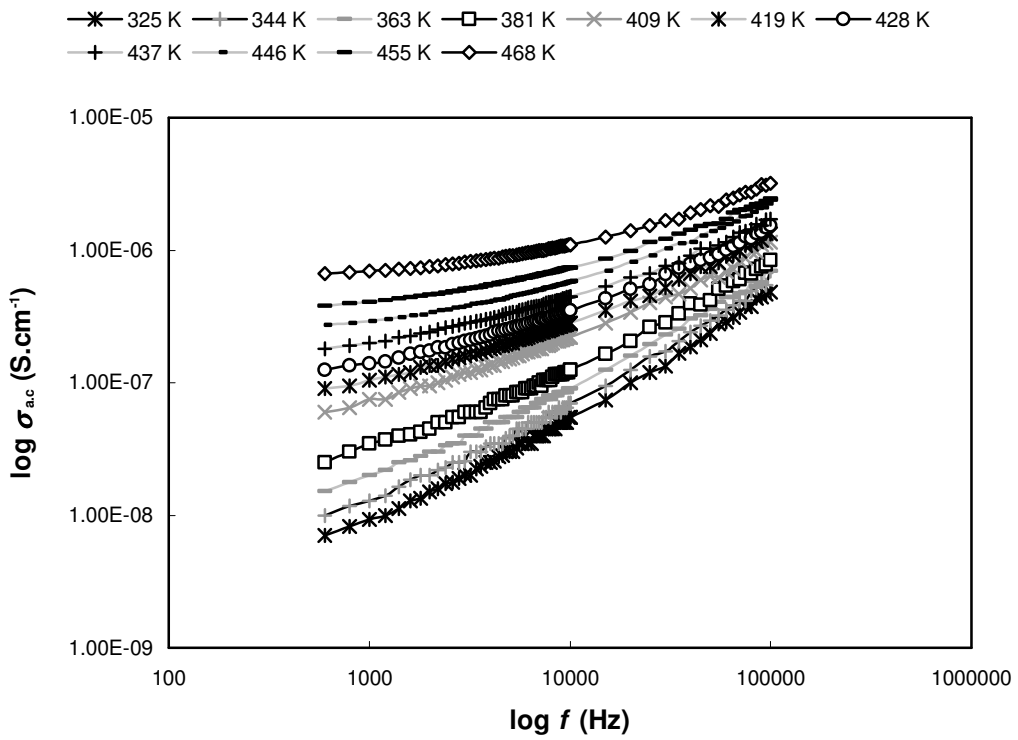
Şekil IV.19 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 295-437 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

Şekil IV.19'da gösterilen eşdeğer devredeki R_0 direnci, $R_0 = R_{d.c} - R_\infty$ ifadesiyle verilir. Burada R_∞ ve $R_{d.c}$, sırasıyla $\omega \rightarrow \infty$ ve $\omega \rightarrow 0$ için verilen direnç değerleridir. 437-468 K sıcaklık aralığında filmin empedans karakteristiği farklı bir davranış göstermektedir. Burada sıcaklık arttıkça, yarıçapları gittikçe azalan, bastırılmış yarım daire şeklinde bir empedans davranışı görülmektedir. Bu durum Debye dispersiyon bağıntısından sapmayı göstermektedir. Bu şekildeki bastırılmış yarı çember şeklindeki empedans cevaplarında durulma zamanı (relaxation time), tek bir durulma zamanı değerinden ziyade, değerler dağılımı ile ifade edilir. Bu durumda, eşdeğer devre, Sabit Faz Elemanı (Constant Phase Element-CPE) içerecek şekilde Şekil IV.20'de görüldüğü gibi yeniden düzenlenir.



Şekil IV.20 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 437-468 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

Eşdeğer devredeki seri direnç bağlantı kabloları ve elektrotların yüzey dirençlerindeki kayıpları, paralel direnç filmin direncini, CPE ise durulma zamanındaki dağılımı ifade etmektedir. Ayrıca Şekil IV.18'e bakıldığında maksimum direncin gözlendiği ω_p frekansının artan sıcaklıkla yüksek frekanslara doğru kaydığı görülmüştür. Bu davranış filmin dielektrik sabitinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir.

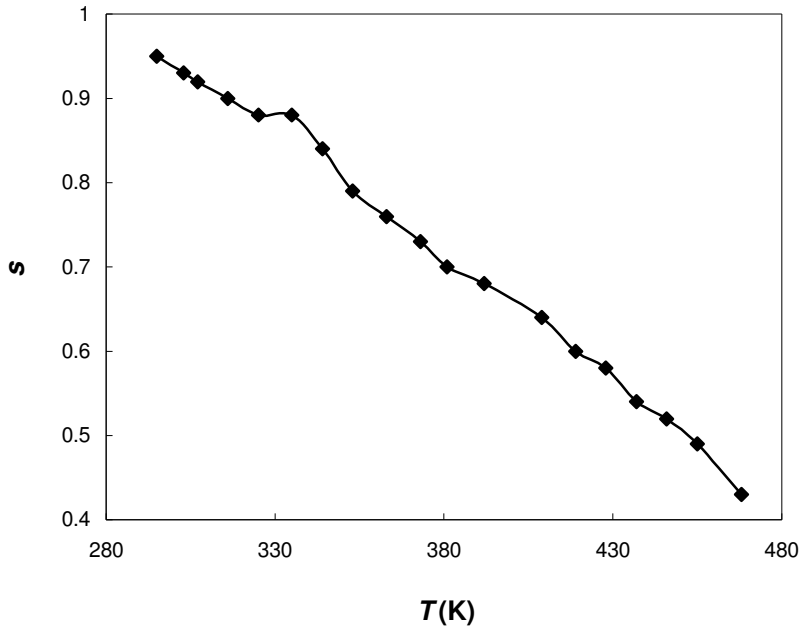


Şekil IV.21 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi.

%1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filminin a.c iletim mekanizmasının anlaşılması ve iletim mekanizmasının hangi parametreler bağlı olduğunu belirlemek amacıyla, sıcaklığa ve frekansa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. 325-468 K sıcaklık aralığında ve 40 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinden elde edilen bulgulara göre filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı Şekil IV.21'de gösterilmektedir.

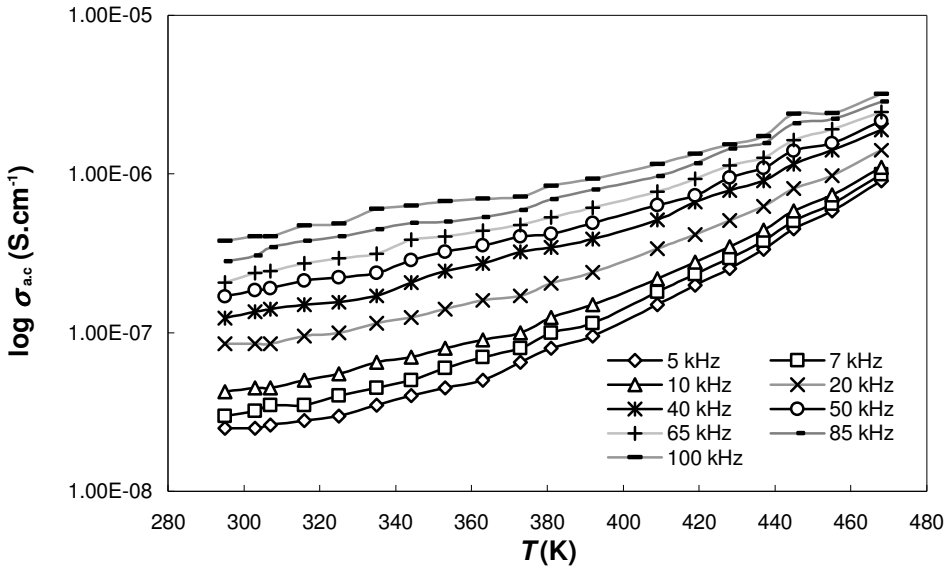
Şekil IV.21'de iletkenliğin düşük frekanslarda artan frekansla sıcaklığa bağlı olarak arttığı, yüksek frekanslarda ise iletkenliğin sıcaklıkla değişim hızı yavaşlamakta ve yaklaşık olarak aynı değere ulaşmaktadır. Şekil IV.21'deki

grafiklerin eğiminden Denklem (II.15) kullanılarak hesaplanan *s* değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil IV.22'de gösterilmiştir. Şekil IV.22'den de görüleceği gibi, *s* parametresi bütün sıcaklıklar için 1'den küçük olduğu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olup, sıcaklık artarken azalmaktadır. *s*'nin oda sıcaklığındaki değeri 0.95, 468 K'-deki değeri de 0.43 olarak bulunmuştur. *s*'nin bu davranışı a.c yük iletim mekanizmasının hoplama modeli ile açıklanabileceğini göstermektedir.



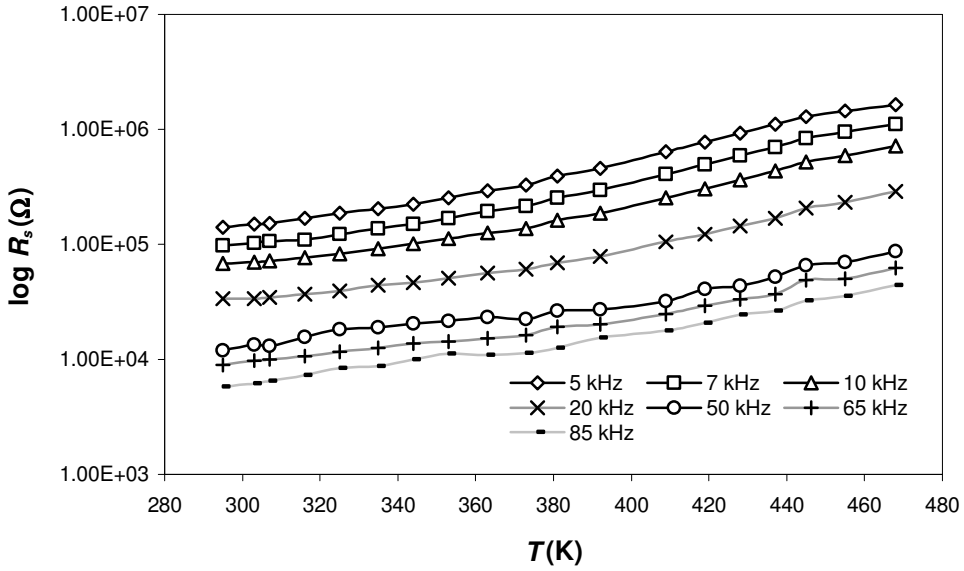
Şekil IV.22 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.

İletim mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için ölçülen a.c iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının incelenmesi gerekir. Bu sebeple 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmi için Şekil IV.23'te gösterilmiştir.



Şekil IV.23 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

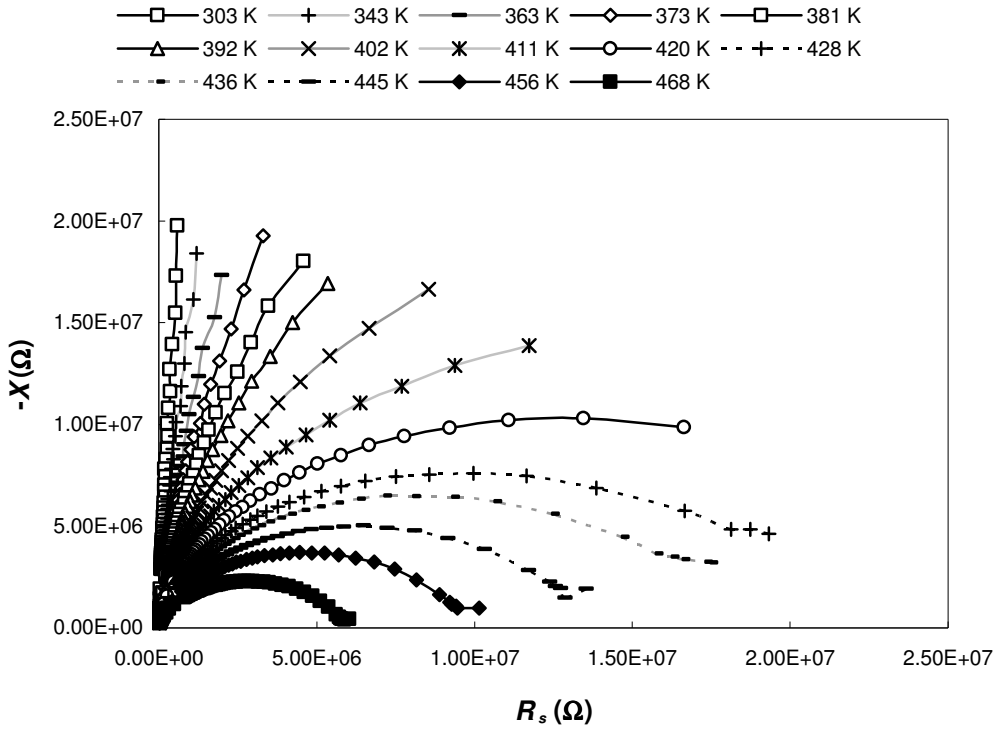
Şekil IV.23'te görüleceği gibi, iletkenliğin tüm sıcaklık değerleri için artan frekansla arttığı, bu artışın düşük sıcaklıklarda daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde ölçülen a.c iletkenlik değerinin artan frekansla arttığı ve bu sabit frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı görülmüştür.



Şekil IV.24 %1.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi.

Şekil IV.24'te sabit frekanslar değerlerinde direncin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Tüm frekanslar için direncin sıcaklıkla arttığı ve incelenen sıcaklık aralığında frekans arttıkça direncin değerinin azaldığı görülmektedir.

IV.2.1.2.c %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Katkılı TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular

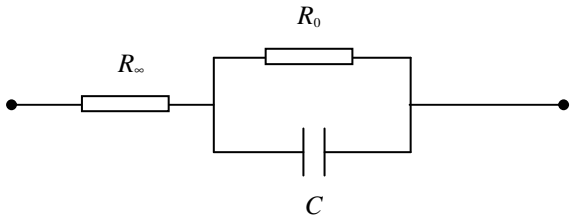


Şekil IV.25 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği.

Empedansın gerçel ve sanal kısımlarının sıcaklığa bağlı davranışı Şekil IV.25'te gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında düşük sıcaklık değerlerinde empedansın gerçel ve sanal kısımları artan frekansla doğrusal olarak azalırken yüksek sıcaklıklarda ise gerçel kısım artan frekansla azalmakta, sanal kısım ise önce artmakta ve sonra azalmaya başlamaktadır . Şekil IV.25'te gösterildiği gibi 420 K'de bu değişimin bir yarım daire oluşturma eğiliminde olduğu, 420 K'den yüksek sıcaklıklarda ise yaklaşık yarım daire davranışı gözlemlenmiştir. 303-411 K sıcaklık aralığında düşük frekans bölgesinde empedansın gerçel ve sanal kısımlarının değerleri cihazın ölçüm sınırları dışında kaldığı için ölçülememiştir.

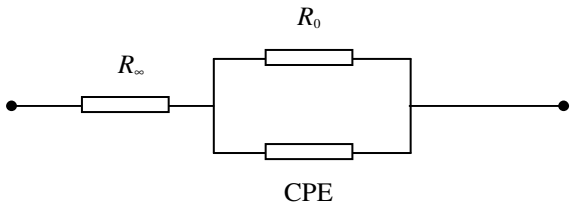
Örneğin Nyquist grafiği, 303-420 K ve 420-468 K sıcaklık aralığında incelendiğinde iki farklı empedans cevabı gözlenmiştir. 303-420 K sıcaklık

aralığında doğrusal bir davranış sergileyen örneğin empedansının kapasitif olduğunu göstermektedir. Böyle bir davranışa ait eşdeğer devre modeli, birbirine paralel bağlı bir direnç ve kapasitör ile bu paralel sisteme seri olarak bağlanmış ikinci bir direnç ile verilebilir (Şekil IV.26).



Şekil IV.26 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 303-420 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

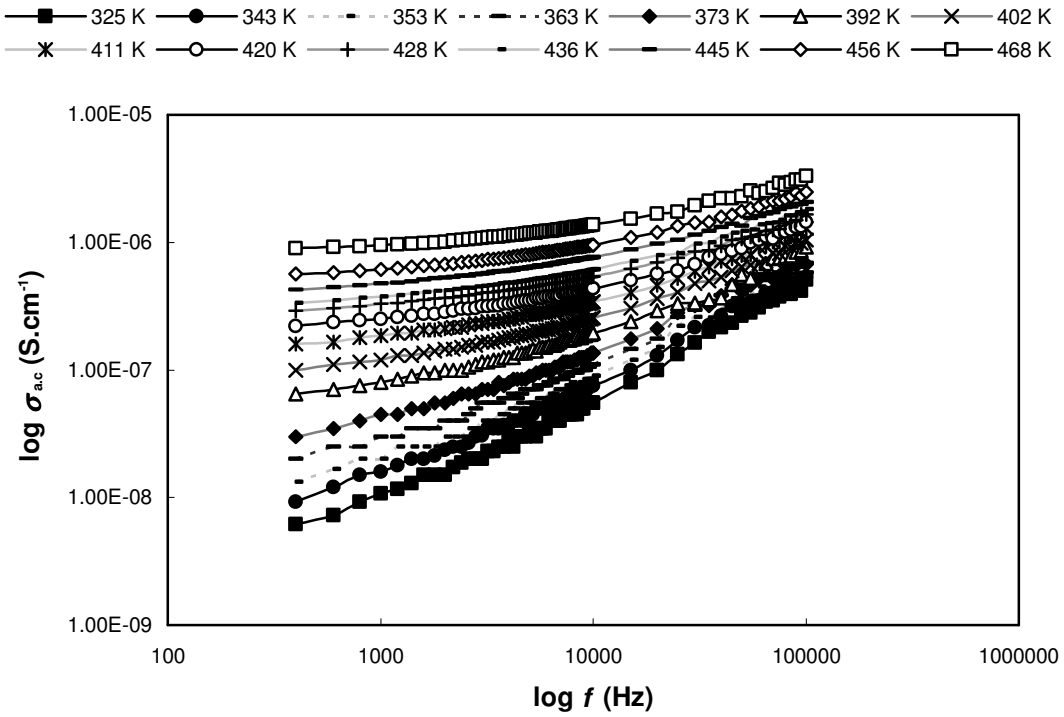
Şekil IV.26'da gösterilen eşdeğer R_0 direnci, $R_0 = R_{d.c} - R_\infty$ ifadesiyle verilir. Burada R_∞ ve $R_{d.c}$, sırasıyla $\omega \rightarrow \infty$ ve $\omega \rightarrow 0$ için verilen direnç değerleridir. 420-468 K sıcaklık aralığında filmin empedans karakteristiği farklı bir davranış göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla yarıçapları gittikçe azalan, bastırılmış yarım daire şeklinde bir empedans davranışı görülmektedir. Bu durum Debye dispersiyon bağıntısından sapmayı göstermektedir. Bu şekildeki bastırılmış yarı çember şeklindeki empedans cevaplarında durulma zamanı (relaxation time), tek bir durulma zamanı değerinden ziyade, değerler dağılımı ile ifade edilir. Bu durumda, eşdeğer devre, Sabit Faz Elemanı (Constant Phase Element-CPE) içerecek şekilde Şekil IV.27'deki gibi yeniden düzenlenir.



Şekil IV.27 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 420-468 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

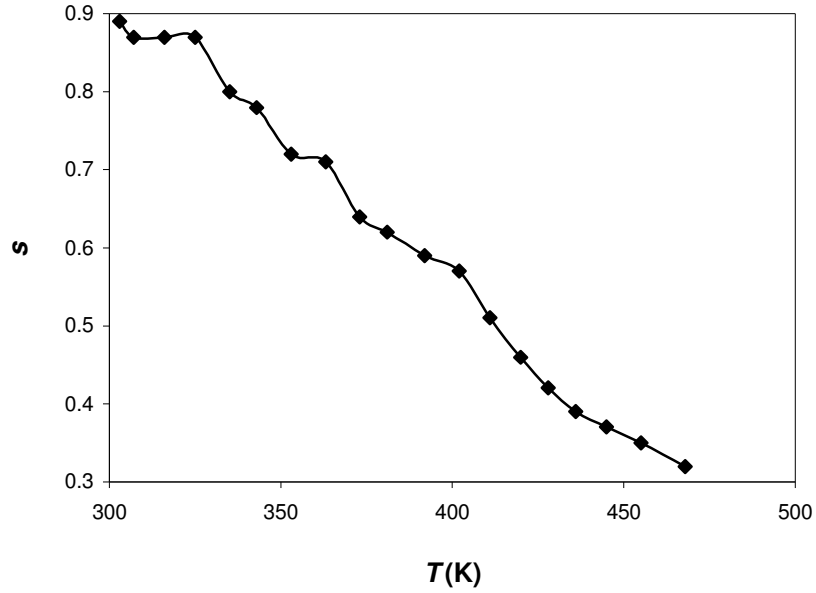
Eşdeğer devredeki seri direnç bağlantı kabloları ve elektrotların yüzey dirençlerindeki kayıpları, paralel direnç filmin direncini, CPE ise durulma zamanındaki dağılımı ifade etmektedir. Ayrıca Şekil IV.25'e bakıldığında maksimum direncin gözlendiği ω_p frekansının artan sıcaklıkla yüksek frekanslara

doğru kaydığı görülmüştür. Bu davranış filmin dielektrik sabitinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir.



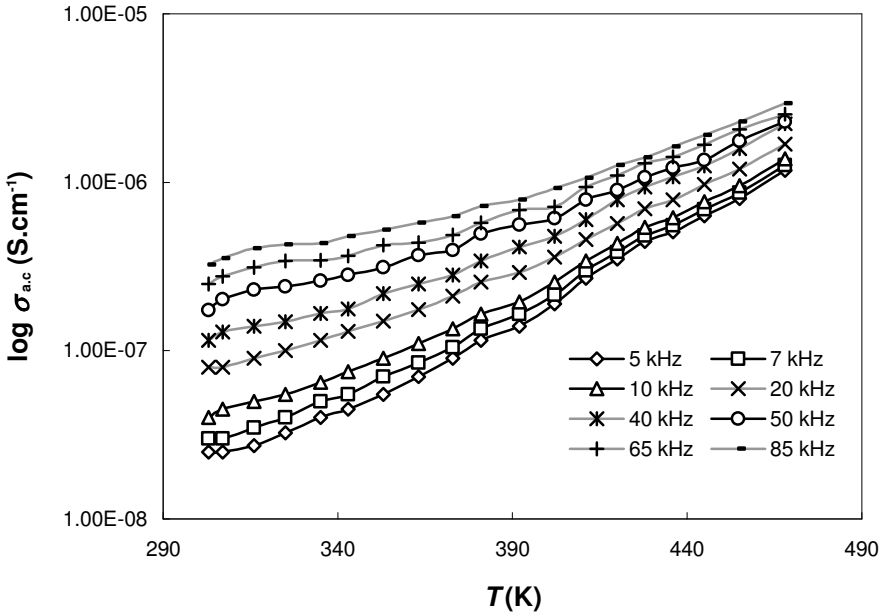
Şekil IV.28 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi.

%3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filminin a.c iletim mekanizmasının anlaşılması ve iletim mekanizmasının hangi parametreler bağlı olduğunu belirlemek amacıyla, sıcaklığa ve frekansa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. 325-468 K sıcaklık aralığında ve 40 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinden elde edilen bulgulara göre filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı Şekil IV.28'de gösterilmektedir. Şekil IV.28'de iletkenliğin düşük frekanslarda artan frekansla sıcaklığa bağlı olarak arttığı, yüksek frekanslarda ise iletkenliğin sıcaklıkla değişim hızı yavaşlamakta ve yaklaşık olarak aynı değere ulaşmaktadır. Şekil IV.28'deki grafiklerin eğiminden Denklem (II.15) kullanılarak hesaplanan *s* değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil IV.29'da gösterilmiştir. Şekil IV.29'dan da görüleceği gibi, *s* parametresi bütün sıcaklıklar için 1'den küçük olduğu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olup, sıcaklık artarken azalmaktadır. *s*'nin 303 K sıcaklığındaki değeri 0.89, 468 K'deki değeri de 0.32 olarak bulunmuştur. *s*'nin bu davranışı a.c yük iletim mekanizmasının hoplama modeli ile açıklanabileceğini göstermektedir.



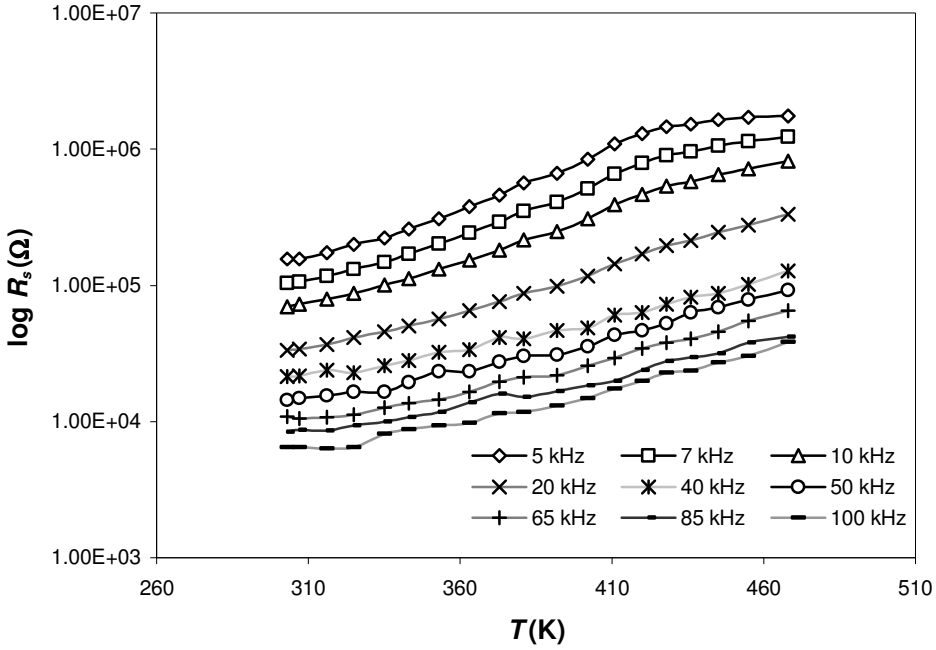
Şekil IV.29 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.

İletim mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için ölçülen a.c iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının incelenmesi gerekir. Bu sebeple 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmi için Şekil IV.30'da gösterilmiştir.



Şekil IV.30 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

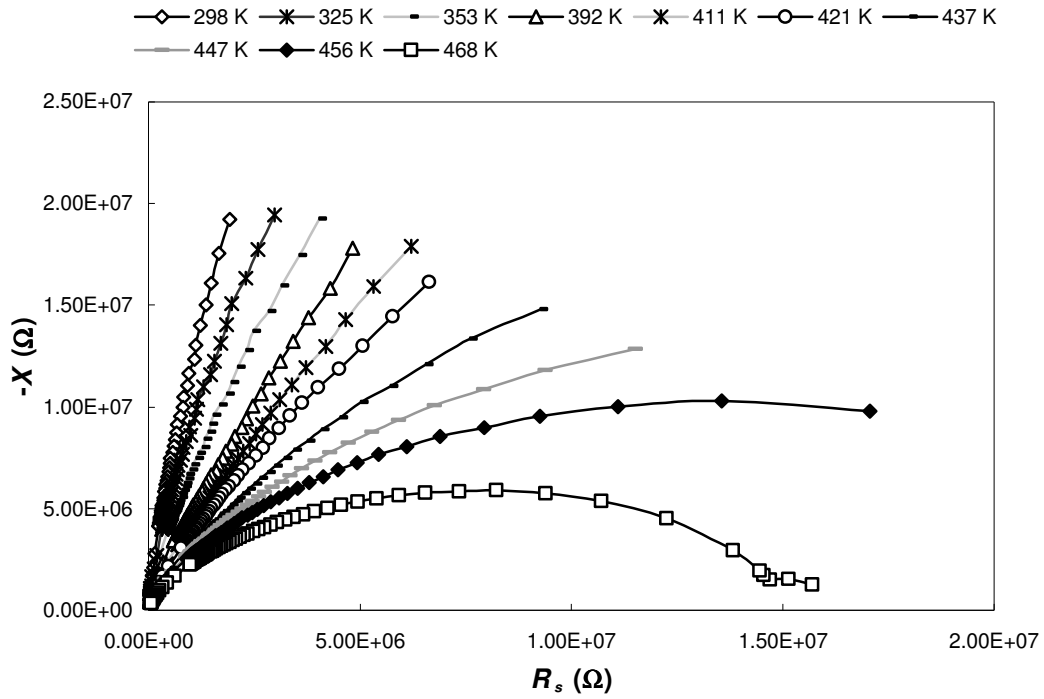
Şekil IV.30'da görüleceği gibi, iletkenliğin tüm sıcaklık değerleri için artan frekansla arttığı, bu artışın düşük sıcaklıklarda daha büyük olduğu ve yüksek sıcaklıklarda daha küçük olduğu gözlenmiştir. 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde ölçülen a.c iletkenliğin artan frekansla arttığı ve bu sabit frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı görülmüştür.



Şekil IV.31 %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi.

Şekil IV.31'de sabit frekanslar değerlerinde direncin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde direncin sıcaklıkla arttığı ve incelenen sıcaklık aralığında frekans arttıkça direncin değerinin azaldığı görülmektedir.

IV.2.1.2.d %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Katkılı TiO_2 İnce Filmi İçin Elde Edilen Bulgular

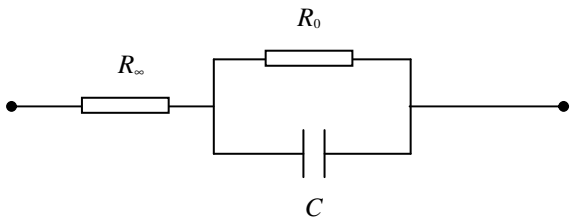


Şekil IV.32 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda empedansının gerçel kısmının sanal kısmına karşı grafiği.

Şekil IV.32'de örneğin sıcaklığa bağlı empedans eğrileri kompleks düzlemde (cole-cole grafiği) verilmiştir. Grafik ilk incelendiğinde, empedansın gerçel ve sanal kısımlarının ölçülmesinde sıcaklığa bağlı davranışlar gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda, empedansın gerçel ve sanal kısımları artan frekansla doğrusal olarak azalırken yüksek sıcaklıklarda gerçek kısım artan frekansla azalmakta, sanal kısım ise önce artmakta ve sonra azalmaya başlamaktadır (Şekil IV.32). Şekil IV.32'de gösterildiği gibi 456 K'de bu değişimin bir yarım daire oluşturma eğiliminde olduğu, 456 K'den yüksek sıcaklıkta ise yaklaşık yarım daire davranışı gözlemlenmiştir. 298-447 K sıcaklık aralığında düşük frekans bölgesinde empedansın gerçel ve sanal kısımlarının değerleri cihazın ölçüm sınırları dışında kaldığı için ölçülememiştir.

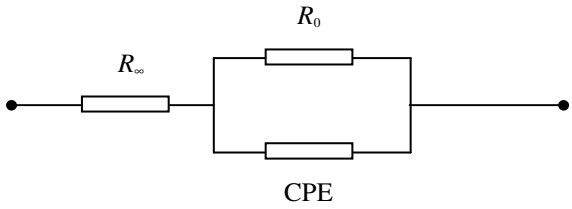
Bu örneğin Nyquist grafiği incelenmesi sonucunda, 298-456 K sıcaklık aralığında ve 468 K sıcaklığında iki farklı empedans cevabı gözlenmiştir. 298-456 K sıcaklık aralığında doğrusal bir davranış sergileyen örneğin empedansının kapasitif olduğunu göstermektedir. Böyle bir davranışa ait eşdeğer devre modeli, birbirine

paralel bağlı bir direnç ve kapasitör ile bu paralel sisteme seri olarak bağlanmış ikinci bir direnç ile verilebilir.



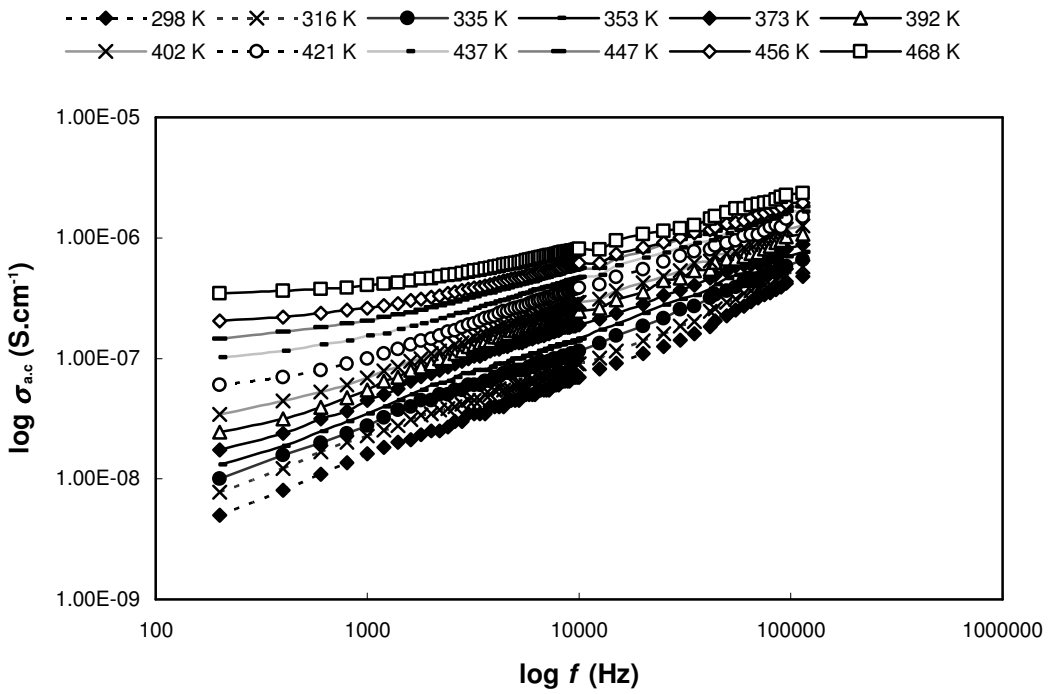
Şekil IV.33 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 295–437 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

Şekil IV.33'te gösterilen eşdeğer devredeki R_0 direnci, $R_0 = R_{d.c} - R_\infty$ ifadesiyle verilir. Burada R_∞ ve $R_{d.c}$, sırasıyla $\omega \rightarrow \infty$ ve $\omega \rightarrow 0$ için verilen direnç değerleridir. 468 K'de filmin empedans karakteristiği yarım daire şeklinde bir empedans davranışı görülmektedir. Bu durum Debye dispersiyon bağıntısından sapmayı göstermektedir. Bu şekildeki bastırılmış yarı çember şeklindeki empedans cevaplarında durulma zamanı (relaxation time), tek bir durulma zamanı değerinden ziyade, değerler dağılımı ile ifade edilir. Bu durumda, eşdeğer devre, Sabit Faz Elemanı (Constant Phase Element-CPE) içerecek şekilde Şekil IV.34'teki gibi yeniden düzenlenir.



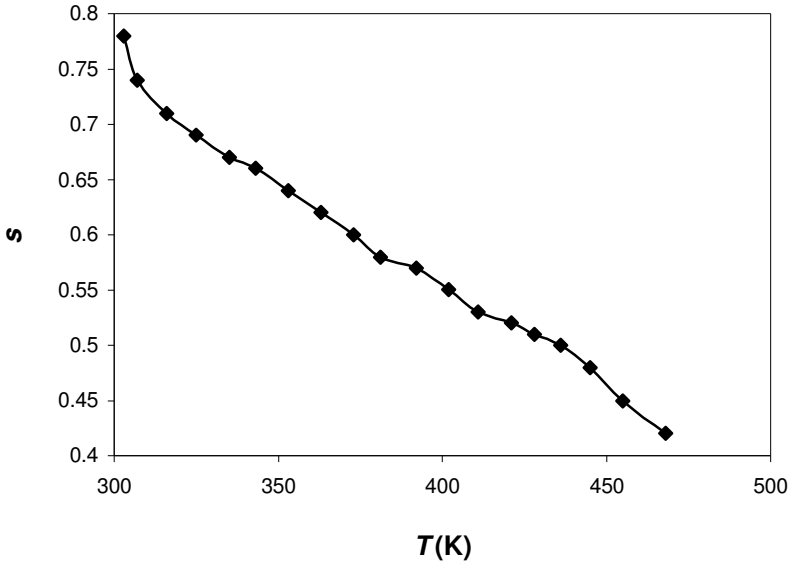
Şekil IV.34 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filminin 437-468 K sıcaklık aralığındaki eşdeğer devre.

Eşdeğer devredeki seri direnç bağlantı kabloları ve elektrotların yüzey dirençlerindeki kayıpları, paralel direnç filmin direncini, CPE ise durulma zamanındaki dağılımı ifade etmektedir. Ayrıca Şekil IV.32'ye bakıldığında maksimum direncin gözlendiği ω_p frekansının artan sıcaklıkla yüksek frekanslara doğru kaydığı görülmüştür. Bu davranış filmin dielektrik sabitinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir.



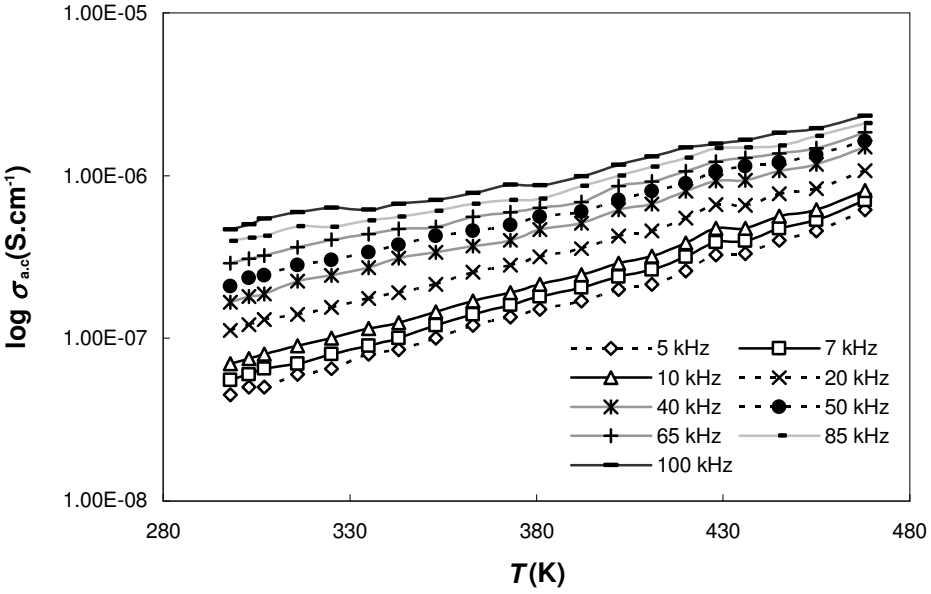
Şekil IV.35 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı sıcaklıklarda a.c iletkenliğin frekansla değişimi.

%4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filminin a.c iletim mekanizmasının anlaşılması ve iletim mekanizmasının hangi parametreler bağlı olduğunu belirlemek amacıyla, sıcaklığa ve frekansa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. 298-468 K sıcaklık aralığında ve 40 Hz-100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinden elde edilen bulgulara göre filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı Şekil IV.35'te gösterilmektedir. Şekil IV.35'te iletkenliğin düşük frekanslarda artan frekansla sıcaklığa bağlı olarak arttığı, yüksek frekanslarda ise iletkenliğin sıcaklıkla değişim hızı yavaşlamakta ve yaklaşık olarak aynı değere ulaşmaktadır. Şekil IV.35'teki grafiklerin eğiminden Denklem (II.15) kullanılarak hesaplanan *s* değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil IV.36'da gösterilmiştir. Şekil IV.36'dan da görüleceği gibi, *s* parametresi bütün sıcaklıklar için 1'den küçük olduğu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olup, sıcaklık artarken azalmaktadır. *s*'nin 303 K sıcaklığındaki değeri 0.78, 468 K'deki değeri de 0.42 olarak bulunmuştur. *s*'nin bu davranışı a.c yük iletim mekanizmasının hoplama modeli ile açıklanabileceğini göstermektedir.



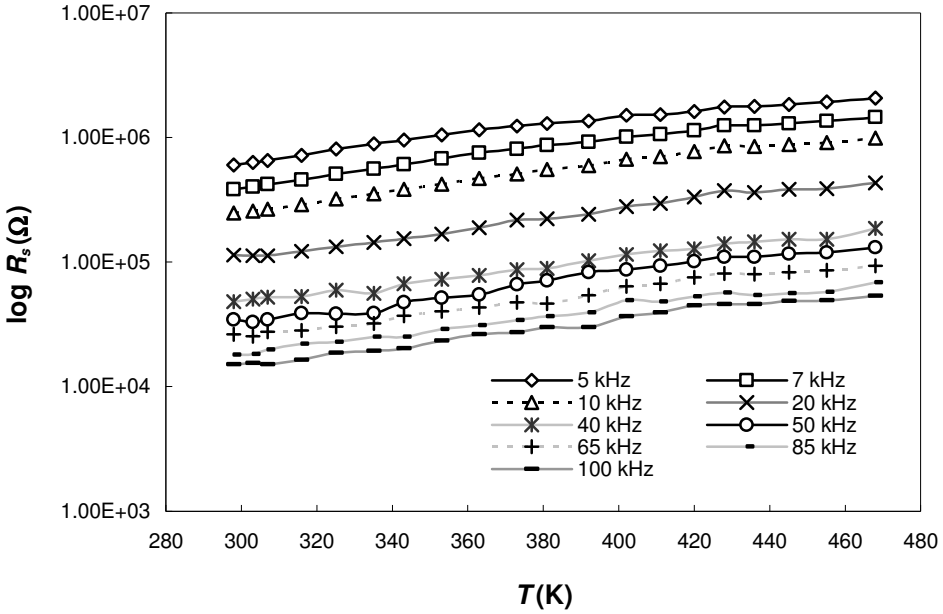
Şekil IV.36 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.

İletim mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için ölçülen a.c iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının incelenmesi gerekir. Bu sebeple 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmi için Şekil IV.37'de gösterilmiştir.



Şekil IV.37 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

İletkenliğin tüm sıcaklık değerleri için artan frekansla arttığı, bu artışın düşük sıcaklıklarda daha büyük olduğu ve yüksek sıcaklıklarda daha küçük olduğu Şekil IV.37'de gösterilmiştir. 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde ölçülen a.c iletkenliğin artan frekansla arttığı ve bu sabit frekanslarda a.c iletkenliğin sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı görülmüştür.

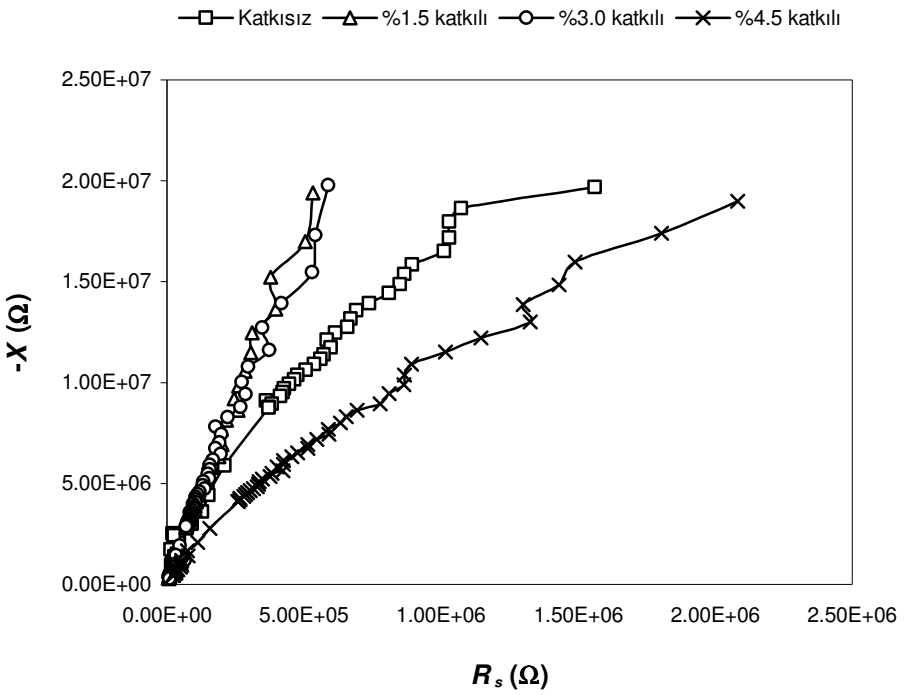


Şekil IV.38 %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmi için farklı frekanslarda direncin sıcaklıkla değişimi.

Sabit frekanslar değerlerinde direncin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil IV.38'de görülmektedir. 5, 7, 10, 20, 40, 50, 65, 85 ve 100 kHz sabit frekans değerlerinde direncin sıcaklıkla arttığı ve incelenen sıcaklık aralığında frekans arttıkça direncin değerinin azaldığı görülmektedir.

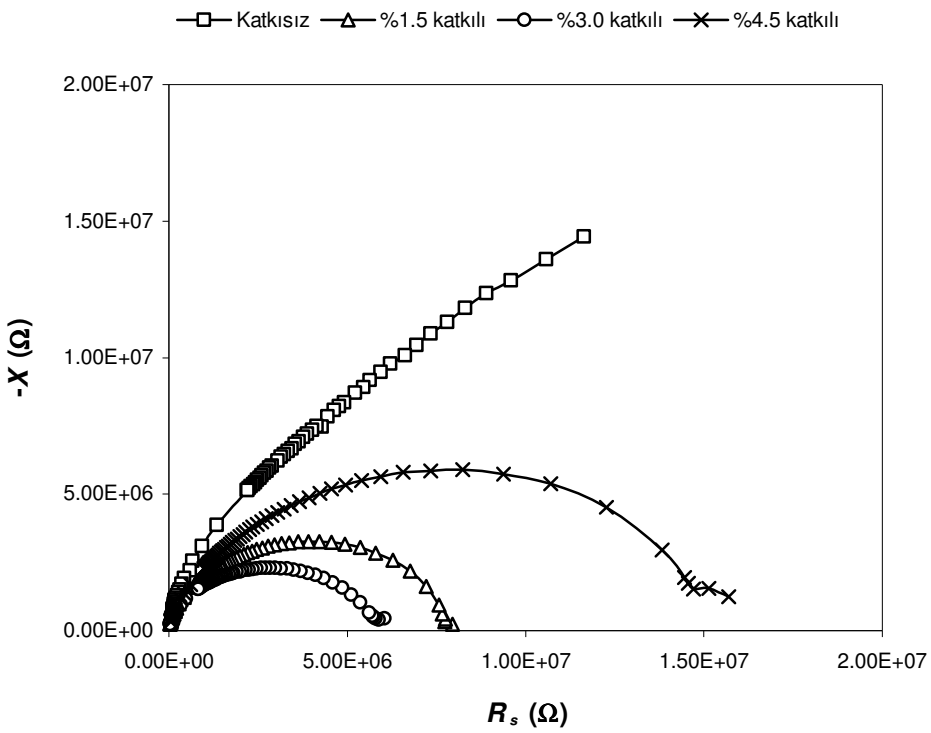
IV.2.1.3 Karşılaştırmalar

Yapılan empedans ve iletkenlik ölçümlerinin, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklar için alınan değerleri gruplandırılarak 4 ayrı grafik olarak incelenmiştir.



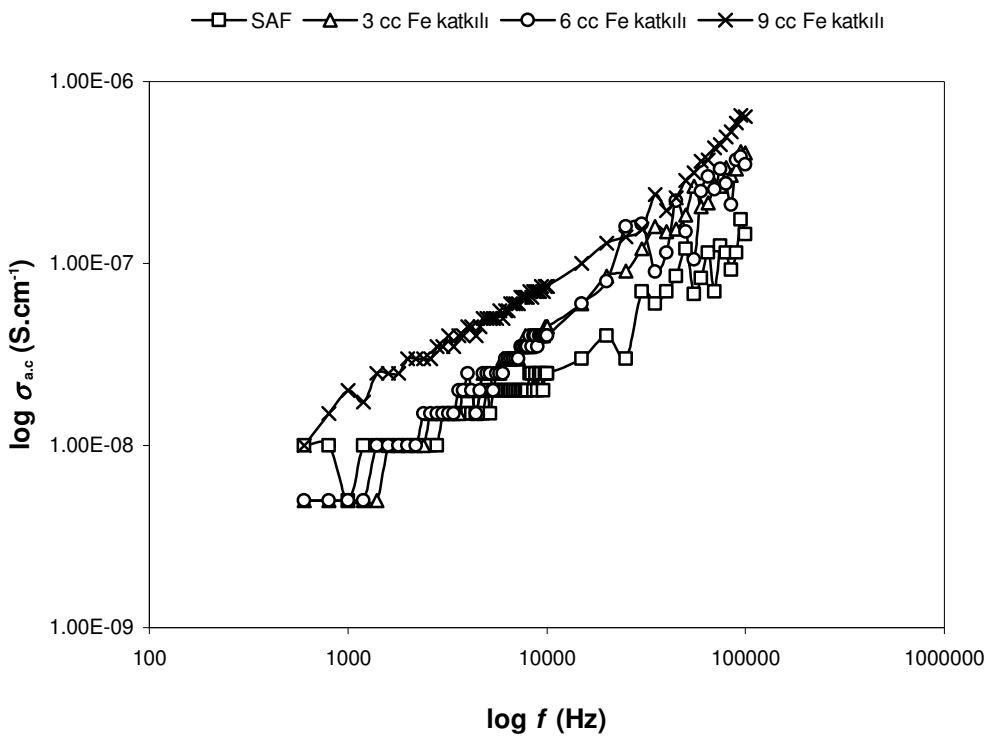
Şekil IV.39 Oda sıcaklığında katkılı ve katkısız filmlerin Cole-Cole grafikleri.

Şekil IV.39'da oda sıcaklığında katkısız, %1.5, %3.0 ve %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmlerin, empedansın sanal kısmının gerçel kısmına karşı grafikleri karşılaştırılmıştır. Burada empedansın gerçel ve sanal kısımları artan frekansla doğrusal olarak azalırken yüksek sıcaklıklarda gerçel kısım artan frekansla azalmakta ve doğrusal bir davranış gözlenmiştir. Burada en düşük frekansta direncin ölçülebilen en büyük değeri, %4.5'lik filmde $2.08 \times 10^6 \Omega$ olarak ölçülmüştür. %1.5 ve %3.0 katkılı filmlerin grafikleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Filmler maksimum direnç değerlerine göre büyükten küçüğe doğru, %4.5 katkılı, katkısız, %3.0 katkılı ve %1.5 katkılı olarak sıralanmıştır.



Şekil IV.40 468 K sıcaklıklarda katkılı ve katkısız filmlerin Cole-Cole grafikleri.

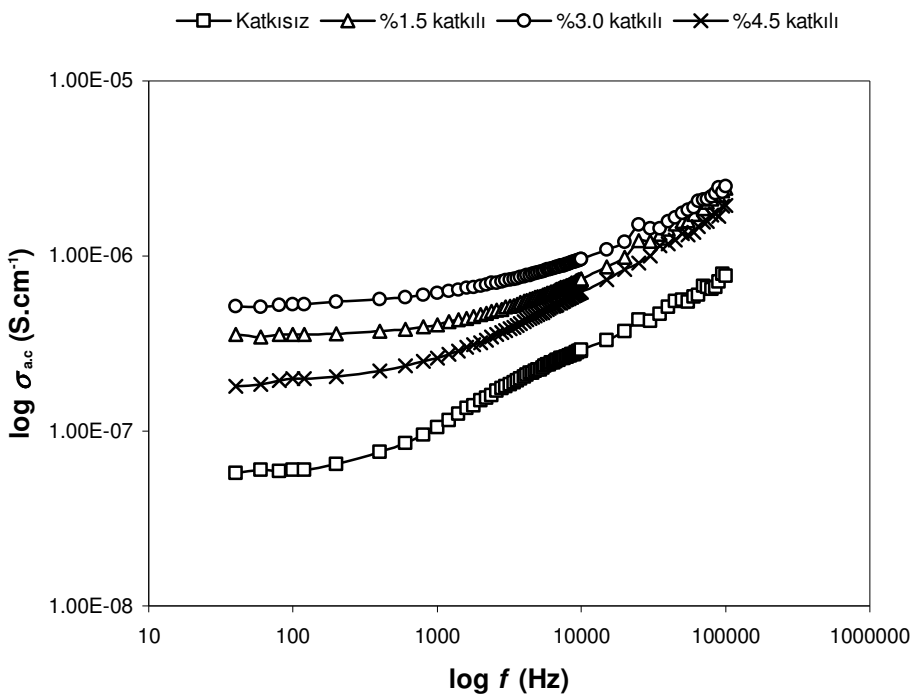
Şekil IV.40'ta ise 468 K sıcaklıkta %1.5, %3.0 ve %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 filmlerin, empedansın sanal kısmının gerçel kısmına karşı grafikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre katkılı filmlerin grafiğinin yarım daire oluşturduğu, katkısız filmin grafiğinin ise yarım daire oluşturma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu yarım dairelerin tepe noktası en küçük olan ve iletkenliği en büyük olan film %3.0 katkılı olan filmdir. Gözlenen en büyük direnç $1.57\times10^7\,\Omega$ olmak üzere yine %4.5'lik filmde ölçülmüştür. Filmler maksimum direnç değerlerine göre büyükten küçüğe doğru, %4.5 katkılı, katkısız, %1.5 katkılı ve %3.0 katkılı olarak sıralanmıştır.



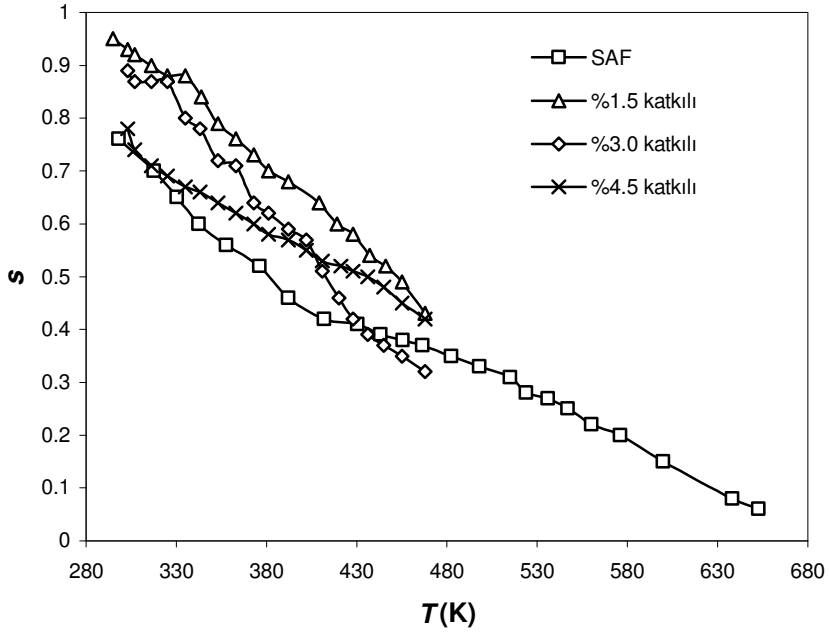
Şekil IV.41 Oda sıcaklığında tüm filmler için a.c iletkenliğin frekansla değişimi.

Oda sıcaklığında tüm filmler için a.c iletkenliğin frekansla değişimlerinin karşılaştırılması Şekil IV.41'de gösterilmektedir. Burada tüm filmlerin iletkenliklerinin artan frekans ile lineer olarak saflık oranlarına bağlı arttığı görülmektedir. %4.5 katkılı filmin dışındaki filmlerin iletkenlikleri birbirine çok yakın çıkmıştır. En yüksek iletkenliği %4.5 katkılı film göstermiştir.

Şekil IV.42'de bütün filmler için yüksek sıcaklıkta alınan iletkenlik ölçümlerinin düşük sıcaklıktaki ölçümlerden daha belirgin olduğu görülmektedir. Katkılı ve katkısız filmler için iletkenlik frekansa bağlı olarak arttığı görülmüştür. En yüksek iletkenliği bu kez %3.0 katkılı film göstermiştir. Her iki sıcaklıkta da en düşük iletkenlik katkısız filmde görülmüştür.



Şekil IV.42 456 K'de tüm filmler için a.c iletkenliğin frekansla değişimi.



Şekil IV.43 Tüm filmler için *s*'nin sıcaklıkla değişimi.

Şekil IV.43'te tüm filmlerin *s*-*T* grafiklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bütün filmlerde *s* parametresinin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı görülmüştür.

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER

V.1 YORUMLAR

Sol-gel daldırma metoduyla katkılı ve katkısız hazırlanan filmlerin, yapısal ve elektriksel (a.c ve d.c) ölçümlerinden elde edilen bulguların değerlendirilmesiyle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Yapısal analiz sonucunda katkısız ve %1.5 ve %3.0 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmlerin anatase yapıda olduğu, %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı TiO_2 ince filmin amorf yapıda görülmüştür.

- Katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmleri için 303-468 K sıcaklık aralığında yapılan *I-V* ölçümlerinden, düşük sıcaklıklarda histerezis etki görüldüğü ve bu etkinin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülmüştür. Histerezis etkisinin kaynağının düşük sıcaklıklarda yük hareketliliğinin küçük olmasından dolayı yükün zamanla değişiminin, gerilimin zamanla değişimini takip edememesinden kaynaklanabilir.

- Katkısız TiO_2 ince filmin sıcaklığa bağlı d.c. iletkenlik ölçümlerinden, elektriksel iletimin yüklerin Fermi seviyesi civarında yerelleşmiş durumlar arasında hoplama yoluyla geçiş yapması sayesinde gerçekleştiği gözlenmiş ve bu filmin iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığının bant modeli ile açıklanamayacağı, iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının üç boyutlu değişken erimli hoplama modeli ile açıklanabileceğini göstermiştir.

- Katkılı TiO_2 ince filmlerin sıcaklığa bağlı d.c. iletkenlik ölçümlerinden, bu değişiminin lineer olduğu ve d.c elektriksel iletim mekanizmasının bant modeli ile açıklanabileceği söylenebilir. %1.5, %3.0, %4.5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkılı filmlerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 0.71 eV, 0.70 eV ve 0.64 eV olarak hesaplanmıştır. Buna göre katkı oranı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre elektriksel iletim mekanizmasının katkılanan madde ve katkı oranına bağlı olarak değiştiği söylenebilir.

- a.c. iletkenlik davranışlarından elde edilen bulgulara göre, her bir filmin iletkenliğinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Filmlerin iletkenliklerin katkılama oranı ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği ve oda sıcaklığında, katkılı filmlerin iletkenliğinin katkısız filmden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İletkenliğin katkılama oranına ve katkılanan maddeye bağlı olarak değişiklik göstermesinin nedeni olarak, oluşturulan filmlerin yapısal farklılığı söylenebilir.

- Katkılı ve katkısız filmler için sıcaklığa bağlı olan *s* parametresinin artan sıcaklıkla azaldığı ve a.c iletkenliğin sıcaklıkla arttığı görülmüştür. CBH modeli *s* parametresinin artan sıcaklıkla azaldığını ve iletkenliğin sıcaklıkla doğrusal olarak artması ve iletkenliğin sıcaklıkla artması gerektiğini söyler. Buna göre incelenen örneklerde gözlenen *s* değerlerinin ve iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi CBH modelinin öngörüleriyle uyum içinde olduğundan a.c iletim mekanizmasının CBH modeline uyduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

[1] P. Panayotalos; G. Bird; R. Sauers; A. Piechozoski; S. Husain: *Solar Cells*, 21 **(1987)** 301.

[2] K. D. Benkstein; S. Semancik: "Mesoporous nanoparticle TiO_2 thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 113 **(2006)** 445-453.

[3] M. Grötzel: *Nature*, 414, **(2001)** 338.

[4] I. Paz; Z. Luo; L. Radenberg; A. Haller; J. Moter: Res. 10 **(1995)** 2842.

[5] K. Galatsis; Y. X. Li; W. Wlodarski; E. Comini; G. Sberveglieri; C. Cantalini; S. Santucci; M. Passacantando: "Comparison of Single and Binary Oxide MoO_3 Sol-Gel Gas Sensors", 83 **(2002)** 276-280.

[6] J. Zhao; X. Wang; R. Chen; L. Li: "Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation", **(2005)** 705-710.

[7] S. Senthilarasu; R.Sathyamoorth; S. Lolitha; A. Subbarayon: *Solar Energy Materials & Solar Cells*,

[8] K. Vydianathan; G. Nuesca; G. Peterson; E. T. Eisenbraun; A. E. Kaloyeros, *Journal of Material Research*, 16 **(2001)** 1838-1848.

[9] G. Sberveglieri; E. Comini; G. Faglia; M.Z. Atashbar; W. Wlodarski: "Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications", *Sensors and Actuators B*, 66 **(2000)** 139-141.

[10] M. Keshmiri; M. Mohseni; T. Troczynski: "Development of novel TiO_2 sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for tricholoroethylene oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 **(2004)** 209-219.

[11] R. S. Snowane; B. B. Kale; M.K.Dongare: *Materials Chemistry and Physics*, 85 **(2004)** 52-57.

[12] P.Chrysicopolou; D. Davazoğlu; C. Tropalis; G. Kordao: *Thin Solid Films*, 323 **(1998)** 188-193.

[13] H. Jiang; L.Gao: *Materials Chemistry and Physics*, 77 **(2002)** 878-881.

[14] S.K. Poznyak; D.V. Talopin; A.I. Külah: *Thin Solid Films*, 405 (**2002**) 35-41.

[15] D.J. Kim; S.H. Hahn; S.H. Oh; E.J. Kim: *Materials Letters*, 57 (**2002**) 355-360.

[16] D. Mandare; G.I. Ruaci: *Material Science and Engineering B*, 75 (**2000**) 68.

[17] M. Mabrook; P. Hawkino: *Senoas*, (2002) 374-382.

[18] F. Josse; R. Lukas; R. Zhou; S. Schneider; D. Everhart: "AC-impedance-based chemical sensors for organic solvent vapors", *Sensors and Actuators B*, 35-36 **(1996)** 363-369.

[19] U. Diebold: "Surface Science Reports", *PhD Thesis*, 48 (**2003**) 53-229.

[20] A. Burns; G. Hayes; W. Lia; J. Hirvonen; J. D. Demareed; S. I. Shah: "Neodymium ion dopant effects on the phase transformation in sol-gel derived titania nanostructures", *Materials Science and Engineering B*, 111 (**2004**) 150-155.
[21] Y. Djaoued; R. Brüning; D. Bersani; P. P. Lottici; S. Badilescu: "Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films", *Materials Letters*, 58 (**2004**) 2618-2622.
[22] A. Fahmi; C. Minot; B. Silvi; M. Causa: *Physical Review B*, 47, (**1993**).
[23] A. L. Linsebigler; G. Lu; J. T. Yates: *Chemical Review*, (**1995**) 735-758.
[24] H. Tang; H. Berger; P. E. Schmid; F. Levy: *Solid State Communications*, 87 (**1993**) 847-850.
[25] D. E. Bornside; C. W. Macosko; L. E. Scriven: *J. Imagining Tech.*, 13 (**1997**) 122-129.
[26] K. C. Kao; W. Huang: "Electronical Transport in Solids", **(1981)**
[27] F. Gutmann; L. E. Lyons: "Organic Semiconductors", *Wiley*, (**1967)** 425-427
[28] N. F. Mott; A. Davis: "Electronic Processes in Non-Cyristalline Materials", *Calerondon Press*, *Second Edition*, (**1979**)
[29] A. Altındal; Ş. Abdurrahmanoğlu; M. Bulut; Ö. Bekaroğlu: "Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium(III) phthalocyanine) (Lu_2Pc_4) thin film", *Synthetic Metals*, (**2005**).
[30] M. Okutan; E. Başaran; H. I. Bakan; F. Yakuphanoğlu: "AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO_2", *Physica B*, 364 (**2005**) 300-305.
[31] B. Samuneva; V. Kozhukharov; C. Trapolis; R. Kranold: *Journal of Material Science*, 28 **(1993)** 2353-2360.
[32] O. Harizanov; A. Harizanova: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63 **(2000)** 185-195.
[33] S. S. Huang; J. S. Chen; *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 13 **(2002)** 77-81.
[34] C. Taşaltın: "Quartz Kristal Mikrobalans (QCM) ve İnterdigital Transduser (IDT)'lerde Arayüzey Film Preparasyon Parametrelerinin Gaz Algılama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2000)** 23-25.
[35] T. Caferov: "Yarıiletken Fiziği-1", Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, Türkiye, **(1998)** 161-164.
[36] B. Bilen; Y. Skarlatos; G. Aktas: "Frequency-dependent conductivity in As_2Se_3 and As_2Te_3 thin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 **(2005)** 2153-2158.
[37] R. H. Petrucci; W. S. Harwood: "Genel Kimya-II", Palme Yayıncılık, Ankara, Türkiye, **(1994)** 462-463.

ÖZGEÇMİŞ

18 Ağustos 1980'de Tekirdağ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Lüleburgaz'da tamamladım. Yüksek öğrenimime 1999 senesinde Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak başladım ve 2003 senesinde mezun oldum. 2003 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım.

Yüksek Lisans öğrenimim süresinde 2006 yılının Ağustos ayında Balkan Fizik Derneği'nin düzenleyeceği 6. Fizik Kongresi'nde, "Sol-gel metoduyla hazırlanan titanyum dioksit ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri" isimli çalışmayı sunmak üzere kabul edildim.