

## ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Davranışında Co Etkisinin İncelenmesi

Ebru GÜNGÖR\*<sup>1</sup>, Tayyar GÜNGÖR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 15030, Burdur

(Alınış / Received: 11.07.2016, Kabul / Accepted: 10.11.2016,  
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

**Anahtar Kelimeler** ZnO, Co katkılama, elektriksel iletkenlik, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği.

**Özet:** ZnO ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerinde Co etkisi incelenmiştir. Cam alttaş üzerine, farklı Co molaritelerinde hazırlanan Co katkılanmış ZnO ince filmler için ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) kullanılmıştır. Co katkısının ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerine etkisi x-ışını kırınım (XIK), taramalı elektron mikroskopu (SEM), EDS, optiksel geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları ile değerlendirilmiştir. Co katkılı ZnO örneklerin yapısında, ZnO'e ait hegzagonal wurtzit yapının baskın olduğu gözlenmiştir. ZnO kristal yapısına giren Co iyonlarının etkisi, XIK desenlerinde kobalt oksite ait kübik fazın (200) yansıma pikindeki şiddet farkının ortaya çıkmasıyla gözlenmiştir. Co katkılı ZnO yapıdaki faz değişiminin, Co miktarı ile kontrol edildiği anlaşılmıştır. Örneklerdeki Co'nun eşik konsantrasyon değeri EDS analizi ile belirlenmiştir. ZnO örgüsü içindeki Co'nun varlığı, optik geçirgenlik spektrumlarındaki Co<sup>+2</sup> iyonuna ait karakteristik *d-d* geçişlerinin gözlenmesiyle kanıtlanmıştır. Co katkılı ZnO örneklerin sıcaklığa bağlı akım değişimleri, ana malzeme olan ZnO'in davranışı ile uyumludur. Karanlık iletkenliklerinden elde edilen  $\ln\sigma_k-1/T$  grafiğinde, yüksek sıcaklık bölgesinde aktivasyon türü davranış gözlenmektedir. Artan Co miktarı ile tek tür aktivasyon enerjisinde gözlenen artış, Co'nun başlangıç ön çözelti molaritesindeki kritik değerden sonra azalma eğilimi göstermektedir.

## Investigation of Co Effect on The Temperature Dependent of The Electrical Behaviour for ZnO Thin Films

**Keywords** ZnO, Co doping, electrical conductivity, ultrasonic spray pyrolysis technique.

**Abstract:** The Co effect on the temperature dependent electrical properties of ZnO thin films was examined. The ultrasonic spray pyrolysis technique were used for Co doped ZnO thin films on glass substrates prepared with cobalt at different concentrations. The effects of Co doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO were investigated using with the results of x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), EDX,

optical transmittance measurements and electrical conductivity measurements. In the structure of Co doped ZnO samples, it is dominantly observed hexagonal wurtzite structure of ZnO. The effect of Co ions intercalated into ZnO crystal structure has been observed by examining the cubic phase of cobalt oxide in XRD diffractograms and differences in the reflection peak (200) intensity. Phase changes of Co doped ZnO has been found to be controlled by the amount of Co. In the samples, Co threshold concentration value was determined by EDS analysis. The existence of Co in ZnO lattice has been proved by the  $Co^{2+}$  characteristics as  $d-d$  transitions observed in the optical transmittance spectrum. The temperature dependent current of the samples are consistent with the electrical behavior of ZnO as the host material. All the films showed the single activation energy type behavior obtained from the dark conductivity measurement using  $\ln\sigma_k-1/T$  variation in the high temperature region. The single type of activation energy due to the increase of the Co content shows that a tendency to decrease after the critical value of Co molarity in the precursor solution.

\*Sorumlu yazar: egungor@mehmetakif.edu.tr

## 1. Giriş

Küçük elektriksel dirence sahip geniş band aralıklı (3,1-3,37 eV) bir yarıiletken olan ZnO, doğada bol miktarda bulunması, toksik olmaması, elektrokimyasal olarak kararlı olması ve görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik özelliğinin olması nedenleriyle bilimsel açıdan oldukça ilgi çekmektedir [1,2]. Son yıllardaki araştırmalar, özellikle  $3d$  elektronlarına sahip geçiş elementi ZnO'nun katkılı formları üzerine odaklanmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında manyetik olmayan Zn ile yerdeğiştiren katkı atomları nedeni ile yüksek Curie sıcaklıklarına ( $T_C$ ) sahip malzemelerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Saydam iletken oksit ailesinin tanınmış bir üyesi olan ZnO, kobaltın birkaç atomik yüzdesi ile katkılандığında oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ferromanyetik davranış göstermektedir [3-7]. Tetrahedral koordinasyona sahip divalent Co'nun atomik yarıçapı (0,58 Å) ile divalent tetrahedral koordinasyona sahip Zn'nun atomik yarıçapı (0,60 Å) birbirine çok yakındır. Co katkısı sayesinde ZnO filmlerde yapısal, optiksel

ve manyetik özelliklerde önemli değişiklikler ortaya çıkmaktadır [8-14]. Ancak Co, ZnO örgü içine sadece belirli bir eşik değerine kadar katkılanabilirse hekzagonal wurtzit yapısını koruyabilmektedir [15]. Diğer geçiş metalleriyle yapılacak (V, Fe vb.) katkılama işleminin, ZnO tabanlı bu malzemeleri 300K'den daha yüksek Curie sıcaklıklarına taşıyacağı rapor edilmektedir [16-18]. Bu nedenle spintronik uygulamalar için Co katkılı ZnO (Co:ZnO) ince filmlerin oldukça verimli çalışacağı öngörülmektedir. Özellikle Mn, Co ve Fe gibi geçiş elementlerinin (TM) belirli oranlarda ZnO yapısına girmesi; spin valfi, spin-tabanlı ışık yayan diyot ve spin-alan etkili transistör uygulamaları için oldukça elverişli olacağına dair araştırmalar vardır [19-22]. Bu tür malzemelerin ince filmleri, çeşitli film hazırlama tekniklerinin yanı sıra çözelti-temelli (kimyasal buhar çöktürme, ultrasonik kimyasal püskürtme, spin kaplama vb.) [23] tekniklerle hazırlanabilmektedir. Bunlar, basit ve düşük maliyetli teknikler olmasının yanında düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olduklarından, çözelti

molaritesinin kontrol edilebilir olması gibi pek çok avantaja sahiptir.

Bu çalışmada Co:ZnO ince filmler, cam alttaş üzerine, farklı molaritelerde Co katkısı içeren başlangıç çözeltilerinin belirli frekansta sisleştirilmesi esasına dayanan UKP ile biriktirilmiştir. Co katkısının ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerine etkisi; XIK, SEM ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizlerinin desteği ile optiksel geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

ZnO (ZO) ve Co:ZnO (CZO) ince filmler, ultrasonik temizleyici ile temizlenen cam alttaşlar üzerine UKP tekniğiyle biriktirilmiştir. Alttaşların konumunun sabit tutulduğu bu teknikte ön çözelti, sıcak alttaş üzerine püskürtülmüştür. Alttaş sıcaklığı, 400 °C değerinde sabit tutulmuştur. Metal kaynağı olarak çinko asetat dehidrat ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 99,9%-Merck)) ve kobalt asetat tetrahidrat ((Co (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 99,9%-Merck)) tuzları kullanılmış ve bunların metanol/MEA içinde çözünmesiyle kararlı ve homojen çözelti elde edilebilir olmuştur. Başlangıç çözeltileri, Co katkısı 0,02M-0,04M aralığında değişecek şekilde ayarlanmış ve kodlaması CZO2-CZO4 (Çizelge 1) biçiminde yapılmıştır. Çözeltideki Zn içeriği ise sabit (0,05M) tutulmuştur. Çözelti akış hızının 5ml/min olarak sabit tutulduğu teknikte, 100 kHz titreşim frekansına sahip olan nozzle, bu çalışmada dikey yerleştirilmiştir ve alttaşın uzaklığı 12 cm olarak ayarlanmıştır. Basınçlı hava, taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

Co:ZnO ince filmlerin yapısal karakterizasyonları için D-Max x-ray kırınım cihazı (Rigaku International Corp. Japan, CuK<sub>α1</sub> (λ=1,5405Å)) ile elde edilen XIK desenleri kullanılmıştır. İnce filmlerin kimyasal kompozisyonları, EDS (Jeol JSM-7000F-EDS electron

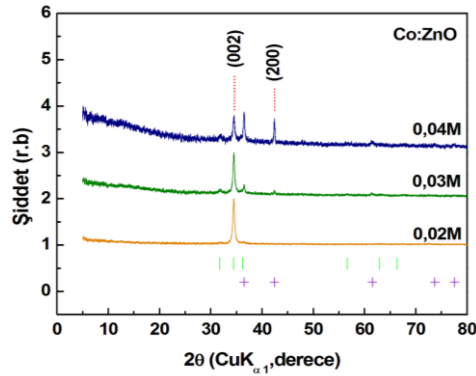
microscope) ile belirlenmiştir. Optik özellikler için T70 Model Spektrofotometre (PG Instrument) ile oda sıcaklığında ve 300-900 nm dalgaboyu aralığında alınan optik geçirgenlik ölçümleri değerlendirilmiştir. Katılanmamış ZnO film ve Co katkılı ZnO ince filmlerin sıcaklığa (110-330K) bağlı elektriksel ölçümleri için sıvı azot soğutmalı soğuk-kap (cryostat) kullanılmıştır. Reaktif buharlaştırma sistemi ile film yüzeylerine gap-cell geometrisinde Al kontaklar kaplanmıştır. Gerilim kaynağı olarak Keithley 2400 model cihaz (source-measure birimi) kullanılmıştır. Örnek akımları, pA hassasiyetinde ve 0-1V analog çıkış veren bir elektrometreyle ölçülerek bilgisayara kaydedilmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1 Yapısal karakterizasyon

Co:ZnO ince filmlerin oda sıcaklığında alınan XIK ölçüm sonuçları, pik konumları ile birlikte Şekil 1'de verilmiştir. Bu ölçümlerde gözlenen (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) ve (1 0 3) pikleri ZnO'e aittir. Bununla birlikte 36,9° ve 42,7° Bragg açılarındaki (111) ve (200) pikleri kobalt oksite aittir. Referans değerleri dışında, Zn ve Co içeren safsızlık ya da reaksiyona girmemiş başka bir faz ile ilgili piklere rastlanmamıştır. Başlangıç çözeltisinde 0,03M Co içeren filmlerde (002) hegzagonal wurtzit yapının piki, diğer piklerine oranla daha şiddetlidir (Şekil 1). Co katkısı açısından 0,03M'ın altındaki 0,02M Co katkılı filmde ZnO'in hegzagonal wurtzit yapısının korunduğu gözlenmektedir. Ancak XIK desenlerine bakıldığında katkılama işleminde faz değişiminin başladığı kritik bir Co konsantrasyon değeri olduğu anlaşılmaktadır. 0,03M olarak belirlenen bu limit değerinin üzerindeki değerlerde ZnO'in baskın hegzagonal yapısı, (200) pikindeki şiddet artışı ile kobalt oksitin kübik yapısına doğru kaymaktadır. Co için gözlenen bu kritik değer bulgusu, EDS ölçümleriyle de desteklenmektedir.

Çizelge 1’de filmlerdeki oksijen, çinko ve kobaltın bağıl kimyasal içerikleri gösterilmiştir. Buna göre kristal yapıda Zn atomlarıyla yerdeğıştiren Co atom miktarı %12 civarındadır. Bu durum, başlangıç çözeltisinde 0,03M Co bulunan ince film örneğe ait XIK deseninde fazladan Co içerikli fazın olmamasıyla desteklenmektedir. Ayrıca bu desenlerde hegzagonal wurtzit yapıdaki ZnO’in c-eksenindeki yönelime sahip olduğunu gösteren (002) pikinin, 0,03M’dan büyük molarite değerindeki (0,04M) Co katkısıyla, kübik yapının temel piklerinden (200) yönelimi ile yer değıştirdiğı gözlenmektedir. ZnO yapıdaki Co miktarının artmasıyla, (002) pik konumu daha büyük Bragg açlarına doğru kaymaktadır.

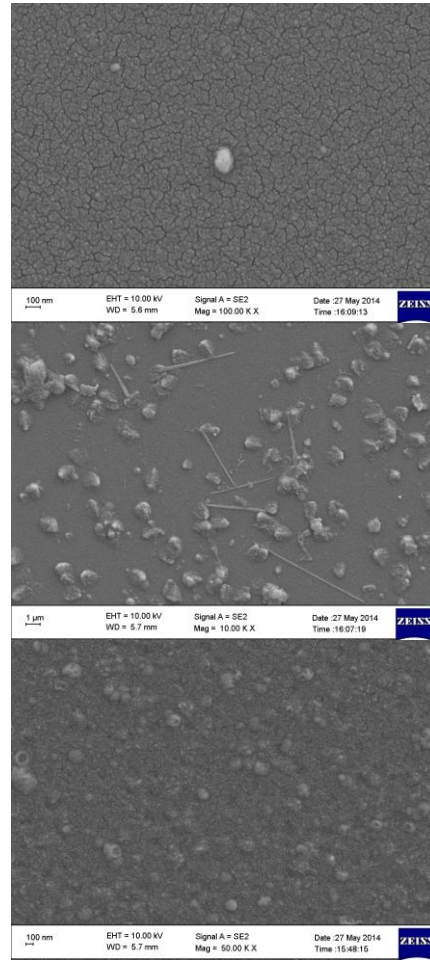


**Şekil 1.** Co:ZnO ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri. “|” ve “+”sembolleri sırasıyla ZnO (JCPDS 36-1451) ve CoO (JCPDS 43-1004) için X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen referans yansıma piklerini göstermektedir.

Co:ZnO ince filmlerin morfolojileri SEM analizi yardımı ile yapılmıştır (Şekil 2). Çizelge 1’de EDS analizi sonucu elde edilen elementel analiz sonuçları oksijen ve Zn/Co oranı şeklinde verilmiştir. 0,02M ve 0,04M Co içeren ince filmlerin yüzeylerinin, 0,03M Co içeren filme göre daha düzgün bir dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 2,a,b,c). Ayrıca 0,03M gibi kritik molarite değerine sahip CZO3 filmin yüzeyinde yer yer boşluklar ve iğnemi yapıların gözlenmiştir.

**Çizelge 1.** Co:ZnO ince filmlerin EDS ölçümlerinden elde edilen oksijen ve Co/Zn atomik yüzdeleri.

Örnek Adı	Co Molaritesi (M)	Normalize Atomik Ağırlık (%)	
		O	Co/Zn
CZ02	0,02	36,9	0,124
CZ03	0,03	42,4	0,414
CZ04	0,04	38,6	0,321



**Şekil 2.** Co katkılı ZnO filmlerin yüzey SEM mikrografları. Başlangıç çözeltilerindeki Co konsantrasyonu; a) 0,02M, b) 0,03M ve c) 0,04M.

### 3.2 Optik karakterizasyon

ZnO ve Co katkılı ZnO ince film örneklerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 3' de gösterilmiştir. Bu spektrumlarda ZnO kristal yapısına giren Co iyonlarının etkisi açıkça gözlenebilmektedir. Co konsantrasyonu arttıkça, optik geçirgenlik azalmaktadır. Ek olarak Co artışı,  $Co^{+2}$  iyonunun karakteristik geçişleri nedeniyle optik geçirgenlik spektrumunu belirli bölgelerde değiştirmektedir. Bu geçişler, uygun film kalınlıkları olan Co:ZnO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarında girişim saçaklarını da bastırmaktadır. Örnek filmlerin kalınlıklarındaki farklılıklardan kaynaklanan etkiyi yok etmek için, 800nm'deki değerlerine göre normalize edilmiş optik geçirgenlik spektrumları dikkate alınmıştır. Şekil 3'de verilen grafikte soğurma piklerinin konumları işaretlenmiştir. Bunlar;  $Co^{+2}$  iyonlarının  $d-d$  geçişlerine karşılık gelen karakteristik geçişlerdir ve 571nm (2,18eV), 619nm (2,01eV) ve 662nm (1,88 eV) konumlarındadır. Bunlar;  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ ,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(P)$  ve  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$  geçişleri olarak isimlendirilmektedir. A, E ve T sembolleri sırasıyla dejenere olmayan, iki katlı dejenere ve üç katlı dejenere durumlara karşı gelmektedir. Bunlar Co'ın, ZnO'ın heksagonal wurtzit yapısındaki tetrahedral konumlarda  $Co^{+2}$  olarak varlığına işaret eden göstergelerden birisidir [23-25].

Saydam alttaşlar üzerinde film kalınlığı ve kırma indisi çarpımının belirli dalgaboyu bölgesinde beklenen davranışı, sonlu sayıda girişim saçığı göstermesidir. Bu durumda spektrumda gözlenen girişim saçaklarının maksimum ve minimum geçirgenlik değerleri ve bunlara karşı gelen dalgaboyu değerleri dikkate alındığında Swanepoel tarafından geliştirilen zarf yöntemi kullanılarak filme ait optik sabitler

belirlenebilir [26,27]. Bununla beraber saçak sayısı ve derinliğinin yeterli olmadığı durumlarda ise değişik iteratif yöntemler kullanılmaktadır [28,29]. Kırma indisi için normal dağılım ilişkisi dikkate alındığında, kırma indisi artan dalgaboyu ile azalmaktadır. Bu durumun, belirli bir bölgede Co:ZnO ince filmler için geçerli olmadığı gözlenmiştir.  $Co^{+2}$ 'ye ait karakteristik geçişlerin optik geçirgenlik spektrumunu modüle ettiği ve bu nedenle deneysel optik geçirgenlik değerlerinde belirlenen bölgede kayıplar olduğu anlaşılmıştır. Bu kayıpların olduğu bölgeyi dikkate almadan (bu bölge için lineer interpolasyon yapılmıştır) optik geçirgenlik spektrumları nokta tabanlı kısıtlanmasız minimizasyon algoritması (*Pointwise unconstrained minimization algorithm*, PUMA) [28] adı verilen yöntem ile değerlendirilmiştir. Bu yöntem esas olarak belirli bir film kalınlığı için kırma indisinin dalgaboyu ile azalmasını dikkate alır. Böylece, deneysel spektrum ile hesaplanan spektrum arasındaki farkı minimum yapan film kalınlığı ve dalgaboyuna bağlı film kırma indisi ile optik soğurma katsayısı iterasyon yardımı ile belirlenebilmektedir. Örneklerin deneysel optik geçirgenlik spektrumları ile hesaplanan optik geçirgenlik spektrumları arasındaki çok iyi bir uyum elde edilmiştir. Hesaplanan film kalınlıkları ve 532nm referans dalgaboyu için hesaplanan film kırma indisleri Çizelge 2'de gösterilmiştir. Hesaplanan kırma indislerinin Co konsantrasyonu ile değişimi dikkate alındığında, başlangıç çözelti molaritesinin 0,03M değerine kadar bir artış gözlenirken, sonrasında artan Co miktarı ile yeniden azalma olduğu görülmüştür. Kırma indisinde Co miktarına göre gözlenen kritik davranış XIX ölçümlerinde de gözlenmiştir. Optik geçirgenlik spektrumlarının uygun teknikler ile değerlendirilmesi sonucunda sadece film kalınlıkları ve kırma indisleri değil, aynı zamanda

dalgaboyuna bağlı optik katsayıları da elde edilebilir. Filmlerin optik band aralıkları, optik geçirgenlik spektrumlarından elde edilen optik soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimini gösteren ve Tauc eşitliği olarak bilinen [30] aşağıdaki formül,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

yardımı ile hesaplanmıştır. Burada,  $A$  bandlar arası geçiş ile ilgili bir sabittir,  $E_g$  optik band aralığı değerini,  $h\nu$  ise foton enerjisi ve  $n$  geçiş katsayısını göstermektedir. Direkt band aralığına sahip yarıiletkenler için  $n$  değeri 1/2, dolaylı band aralığına sahip yarıiletkenler için ise 2 değerine sahiptir.

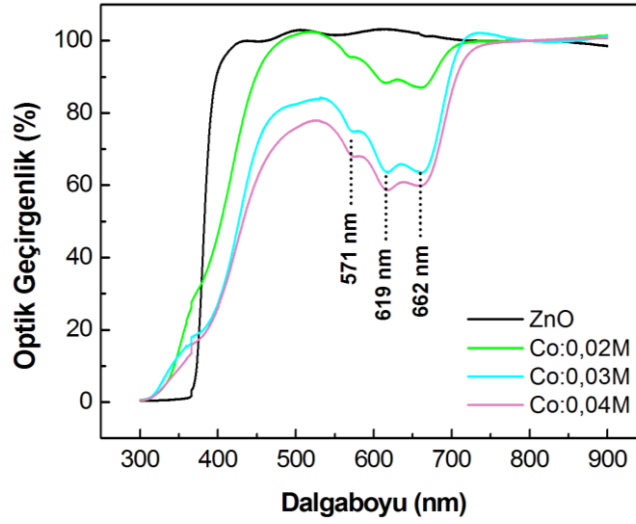
Başlangıç çözeltisindeki Co molaritesine göre hesaplanan optik band aralıkları Çizelge 2'de verilmiştir. Başlangıç çözeltisindeki sabit Zn molaritesine göre artan Co miktarı ( $M$ ) ile, filmlerin optik band aralığına karşı gelen dalgaboyu değerlerinde  $Zn^{+2}$  iyonu ile yer değiştiren  $Co^{+2}$  iyonlarının lokalize  $d$ -elektronları ile band elektronları arasındaki  $sp-d$  etkileşimleri nedeni ile kırmızıya doğru kayma gözlenmiştir. Farklı araştırma grupları tarafından optik geçirgenlik spektrumunda gözlenen benzer soğurma bandları ve film kalınlığına bağlı olarak soğurma kenarında kırmızıya doğru kayma gözleendiği rapor edilmiştir [31,32].

**Çizelge 2.** Co:ZnO (CZO) ince filmler için başlangıç çözeltisindeki Co molaritesine bağlı hesaplanan film kalınlığı  $t$  (nm), 532nm dalgaboyu için kırma indisi  $n$  ve optik band aralığı  $E_g$  (eV) değerleri.

Örnek Adı	Co Molaritesi (M)	t (nm)	n (532nm)	$E_g$ (eV)
ZO	0,00	75± 2	1,73	3,330
CZO2	0,02	95± 2	2,42	3,061
CZO3	0,03	160± 2	2,73	2,985
CZO4	0,04	170± 2	2,63	3,020

**Çizelge 3.** Farklı oranlarda Co içeren Co:ZnO ince film örneklerin, geometrik faktörleri ( $GF$ ), aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ), karanlık iletkenlik ön çarpanları ( $\sigma_0$ ) ve oda sıcaklığındaki karanlık iletkenlikleri ( $\sigma_{k,oda}$ ).

Örnek Adı	$GF$ $10^5 \left( \frac{d}{t \cdot l_e} \right)$	$E_a$ (eV)	$\sigma_0$ ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup>	$\sigma_{k,oda}$ $10^{-9}$ ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup> (300K için)
ZO	11,430	0,4515	0,1319	3,4283
CZO2	9,023	0,3501	0,0486	63,8793
CZO3	5,357	0,5417	0,9237	0,7342
CZO4	5,042	0,4700	0,0368	0,4688



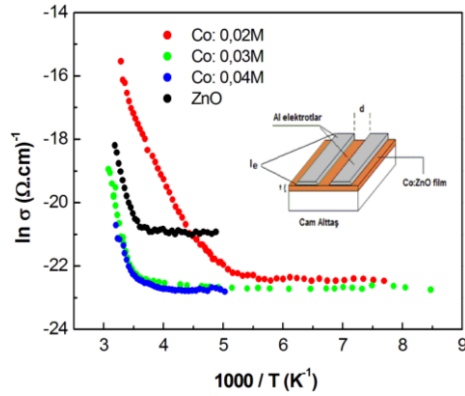
**Şekil 3.** Katkısız ve Co katkılı ZnO ince filmlerin 800nm'deki optik geçirgenliğine göre normalize edilmiş deneysel optik geçirgenlik spektrumu.

### 3.3 İnce film örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik özellikleri

Geometrik faktör (GF) adı verilen, film kalınlığı ve elektrot boyutları dikkate alınarak hesaplanan değer ile ölçülen karanlık akımın değerleri kullanılarak elektriksel iletkenlik ( $\sigma_k$ ) hesaplanabilmektedir. Oda sıcaklığından büyük değerler; yüksek sıcaklık, oda sıcaklığı ile 125K arasındaki değerler; orta sıcaklık ve 125K'den düşük değerler ise düşük sıcaklık bölgesi olarak bilinmektedir. O nedenle her sıcaklık bölgesindeki elektriksel davranış, iletim mekanizmaları açısından ayrı önemdedir. Burada beklenen, Co katkılı ZnO örneklerin sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik değişimlerinin, ana malzeme olan ZnO'nun sıcaklığa bağlı iletkenlik davranışına benzer davranış sergilemesidir. Bütün örnekler için karanlık iletkenliklerinden elde edilen ( $\ln\sigma_k - 1/T$ ) değişiminde yüksek sıcaklık bölgesinde aktivasyon türü bir davranış gözlenmektedir (Şekil 4). Ölçülebilen sıcaklık aralığında karanlık iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı;

$$\sigma_k = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (2)$$

biçiminde ifade edilmektedir. Bu bağıntıdaki  $\sigma_0$  karanlık iletkenlik ön çarpanı,  $E_a$  aktivasyon enerjisini,  $k_B$  Boltzman sabitini ve  $T$  mutlak sıcaklığı göstermektedir. Bu bağıntıya göre her bir örnek için  $E_a$  aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir (Çizelge 3).  $E_a$  değeri, CZO2 numaralı örnek için azalırken, CZO3 kodlu ve aynı zamanda kritik limit Co miktarına sahip örnek için artmaktadır. Diğer taraftan Co katkısı daha fazla olan örnekte (CZO4) ise aktivasyon enerjisinde azalma gözlenmiştir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişmez kaldığı bölgeler; CZO2 örnek için 200K, diğer örnekler için ise yaklaşık 280K'den daha düşük sıcaklıklarda başladığı gözlenmiştir. Co katkısının 0,02M Co tuzu ile sağlandığı örneğin elektriksel iletkenliğinde artış gözlenmiştir. Ancak Co katkısı arttığında (0,03M ve 0,04M konsantrasyonlar için) gözlenen iletkenlik, ZnO örneğe göre daha da azalmıştır.



**Şekil 4.** Katkısız ve Co katkılı ZnO ince film örnekler için  $\ln\sigma-1000/T$  grafiği ve örnek filmin gap-cell geometrideki elektriksel kontaklarının şematik gösterimi.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada metal kaynağı olarak Zn içeren çinko asetat dehidrat ve Co içeren kobalt asetat tetrahidrat tuzlarının oluşturduğu başlangıç çözeltisi kullanılmıştır. Zn molaritesi sabit tutularak, farklı molaritelerde Co katkısı ile Co:ZnO ince filmler, cam alttaşlar üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile biriktirilmiştir. Zn ve Co'nun atomik yarıçapları birbirine çok yakın olmasına rağmen, Co katkısının ZnO yapısında faz değişimi yaratmayan kritik bir konsantrasyon değeri, başka bir ifadeyle çözünebilirlik sınırı olduğu belirlenmiştir. ZnO kristal yapısına giren Co iyonlarının etkisi, XIK desenlerindeki kübik yapıya kayma ölçütü olarak değerlendirilen (200) piki ile gözlenmiştir. Dolayısıyla ZnO yapıdaki kritik Co miktarına (0,03M) kadar olan değerlerde ( $\leq 0,03M$ ) katkılanan filmlerde baskın olan (002) piki, daha büyük miktardaki katkı ile ( $\geq 0,03M$ ) yerini (200) pikine bırakmaktadır. Co'nun ZnO yapıdaki etkisi, optik geçirgenlik ölçümlerinde de ortaya çıkmaktadır.  $Co^{+2}$  iyonuna ait karakteristik  $d-d$  geçişlerinin optik geçirgenlik spektrumunda ortaya çıkması, spektrumun belirli dalgaboyu aralığını modüle ettiğini göstermektedir. Bu modülasyonun etkisini dikkate almadan

kullanılan iteratif tekniklerle, optik sabitler (film kalınlıkları, kırma indisi, optik soğurma katsayıları, optik band aralıkları) belirlenmiştir. Co'nun limit değerine kadar kırma indisi artarken, optik band aralığı azalmaktadır. Co katkılı ZnO örneklerin sıcaklığa bağlı akım değişimleri, ana malzeme olan ZnO'nun davranışı ile uyumludur. Farklı Co miktarına sahip örneklerin karanlık iletkenliklerinden elde edilen  $\ln\sigma_k-1/T$  grafiğinde, yüksek sıcaklık bölgesinde tek aktivasyon enerjili davranış gözlenmektedir. Artan Co miktarı ile tek tür aktivasyon enerjisinde gözlenen artış, başlangıç çözeltisindeki kritik molarite değerinden sonra azalma eğilimi göstermektedir. Özellikle 0,02M Co katkılı örneğin optik geçirgenliğinin ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olması, bu malzemelerin düz panel ekranlarda ve metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) diyotların yapımında kullanılabileceğine işaret etmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi'nin 0172-NAP-13, 0173-NAP-13, 110-NAP-10, 100-NAP-10, 0324-NAP-16 ve 0356-NAP-16 nolu projeleriyle desteklenmiştir.

#### Kaynakça

- [1] Ismail, B., Abaab, M., and Rezig, B. 2001. Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique, Thin Solid Films, Cilt. 383, s.92-94. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01787-9
- [2] Gungor, E., Gungor, T. 2012. Effect of the substrate movement on the optical properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Advances in Materials Science and Engineering, Article ID 594971. DOI: 10.1155/2012/594971



- [3] Ueda, K., Tabata, H., and Kawai, T. 2001. *Appl. Phys. Lett.* Cilt. 79, s. 988-990. DOI: 10.1063/1.1384478
- [4] Cho, Y.M., Choo, W.K., Kim H, and Ihm, Y.E. 2001. *Appl. Phys. Lett.* Cilt. 80, s. 3358. DOI: 10.1063/1.1478146
- [5] Lee, H.J., Jeong, S.Y., Cho, C.R., and Park C.H. 2002. *Appl. Phys. Lett.* Cilt. 81, s. 4020-4022. DOI: 10.1063/1.1517405
- [6] Lee, H.J., Kim, S.K., Cho, C.R., Kim, S.J., and Jeong, S.Y. 2005. *J. Korean Phys. Soc.* Cilt. 46, s. 34.
- [7] Rode, K., Anane, A., and Contuor, J. P. 2003. *J. Appl. Phys.* Cilt. 93, s. 7676. DOI: 10.1063/1.1556115
- [8] Olvera, M.L., Maldonado, A., and Asomoza, R. 2002. ZnO:F thin films deposited by chemical spray: effect of the fluorine concentration in the starting solution, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, Cilt. 73, No. 4, s.425-433. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00211-8
- [9] Kim, J.H., Kim, H., Kim, D., Ihm, Y.E., and Choo, W.K. 2002. Magnetic properties of epitaxially grown semi-conducting Zn<sub>1-x</sub>CoxO thin films by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.*, Cilt. 92, No. 2, s. 6066-6071. DOI: 10.1063/1.1513890
- [10] Moreno, M.S., Kasama, T., Dunin-Borkowski, R.E., Cooper, D., Midgley, P.A., Steren, L.B., Duhalde, S., and Vignolo, M.F. 2006. Local study of the magnetism of Co-doped ZnO thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Cilt. 39, No. 9, s.1739-1742. DOI: 10.1088/0022-3727/39/9/005
- [11] Pan, F., Song, C., Liu, X.J., Yang, Y.C., and Zeng, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, *Mater. Sci. Eng.*, 2008, Cilt. 62, No.1, s.1-35. DOI: 10.1016/j.mser.2008.04.002
- [12] Song, C., Pan, S.N., Liu, X.J., Li, X.W., Zeng, F., Yan, W.S., He, B., and Pan, F. 2007. Evidence of structural defect enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO, *J. Phys.: Condens. Matter*, Cilt. 19, No. 17, s.176229. DOI:10.1088/0953-8984/19/17/176229
- [13] Schmidt, H., Diaconu, M., Hochmuth, H., Benndorf, G., Von Wenckstern, H., Biehn, G., Lorenz, M., and Grundmann, M. 2007. Electrical and optical spectroscopy on ZnO:Co films, *Appl. Phys. A*, Cilt. 88, No. 1, s.157-160. DOI: 10.1007/s00339-007-3992-y
- [14] Bhatti, KP., Malik, V.K., and Chaudhary, S. 2008. Cobalt substituted ZnO thin films: a potential candidate for spintronics, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, Cilt. 19 No. 8-9, s. 849-854. DOI: 10.1007/s10854-007-9501-4
- [15] Gungor, E., Gungor, T., Caliskan, D., Ceylan, A., and Ozbay, E. 2014. Co Doping Induced Structural and Optical Properties of Sol-Gel Prepared ZnO Thin Films, *Applied Surface Science*, Cilt. 318, s.309-313. DOI:10.1016/j.apsusc.2014.06.132
- [16] Saeki, H., Tabata, H., and Kawai, T. 2001. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films, *Solid State Commun.* Cilt. 120, s. 439. DOI:10.1016/S0038-1098(01)00400-8
- [17] Han, S.J., and Song, J.W. 2002. A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu, *Appl. Phys. Lett.*, Cilt. 81, s.4212. DOI: 10.1063/1.1525885
- [18] Song, Y.Y., Park, K.S., Son, D.V., Yu, S.C., Kang, H.J., Shin, S.W., Whang, C.N., Lee, J.H., Song, J.H., and Lee,

- K.W. J. 2007. Korean Phys. Soc., Cilt. 50, s.1706.
- [19] Racheva, T.M., Critchlow, G.W. 1997. SnO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel process, Thin Solid Films, Cilt. 292, s.299-302. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)08956-0
- [20] Ayoub, J.P., Favre, L., Ronda, A., Barbezier, I., Padova, P.D., Oliveri, B. 2006. Structural and magnetic properties of GeMn diluted magnetic semiconductor, Materials Science in Semiconductor Processing, Cilt. 9, s.832-835. DOI:10.1016/j.mssp.2006.08.055
- [21] Xu, W., Zhou, Y., Zhang, X., Chen, D., Xie, Y., Liu, T., Yan, W., Wei, S. 2007. Local structures of Mn in dilute magnetic semiconductor ZnMnO, Solid State Communications, Cilt. 141, s.374-377. DOI:10.1016/j.ssc.2008.11.027
- [22] Quesada, A., Garcia, M.A., Crespo, P., Hernando, A. 2006. Materials for spintronic: Room temperature ferromagnetism in Zn-Mn-O interfaces, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Cilt. 304, s.75-78. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.02.111
- [23] Ivill, M., Pearton, S.J., Rawal, S., Leu, L., Sadik, P., Das, R., Hebard, A.F., Chisholm, M., Budai, J.D., Norton, D.P. 2008. Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films, New J. Phys. Cilt. 10, s. 065002. DOI: 10.1088/1367-2630/10/6/065002
- [24] Fitzgerald, C.B., Venkatesan, M., Lunney, J.G., Dorneles, L.S., Coey, J.M.D. 2005. Cobalt doped ZnO at room temperature dilute magnetic semiconductor, Appl. Surf. Sci. Cilt. 247, s. 493-496. DOI:10.1016/j.apsusc.2005.01.043
- [25] Song, C., Zeng, F., Geng, K.W., Wang, X.B., Shen, Y.X., Pan, F. 2007. The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by directcurrent reactive magnetron co-sputtering, J. Magn. Mater. Cilt. 309, s. 25-30. DOI:10.1016/j.jmmm.2006.06.012
- [26] Swanepoel, R. 1983. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys., E. Sci. Instrum., Cilt. 16, s.1214-1222. DOI:10.1088/00223735/16/12/023
- [27] Güngör, T., Saka, B. 2004. Calculation of the Optical Constants of a Thin Layer Upon a Transparent Substrate from the Reflection Spectrum Using a Genetic Algorithm, Thin Solid Films, Cilt. 467, s. 319-325. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.04.040
- [28] Birgin, E.G., Chambouleyron, I., and Martinez, J.M. 1999. Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization, Journal of Computational Physics, Cilt. 151, s.862-888. DOI: 10.1006/jcph.1999.6224
- [29] Jurecka, S., Jureckova, M., Mullerova, J. 2003. Genetic Algorithm approach to thin film optical parameters determination, Acta Phys Slovaca, Cilt. 53, s. 215-221.
- [30] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. 1966. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, Phys. Stat. Sol., Cilt. 15, s.627. DOI : 10.1002/pssb.19660150224
- [31] Jin, Z., Murakami, M., Fukumura, T., Matsumoto, Y., Ohtono, A., Kawasaki, M., Koinuma, H. 2000. Combinatorial laser MBE synthesis of 3d ion doped epitaxial ZnO thin films, J. Crystal Growth, Cilt. 214-215, s. 55-58. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00058-0
- [32] Yoo, Y.Z., Fukumura, T., Zhengwu, J., Hasegawa, K., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, T., Koinuma, H. 2001. ZnO-CoO solid solution

E. GÜNGÖR vd. / ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Davranışında Co Etkisinin İncelenmesi

thin films, J. Appl. Phys, Cilt. 90, s.  
4246-4250. DOI:  
10.1063/1.1402142