



## KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $\text{Co}_3\text{O}_4$ FİLMİNİN OPTİK SABİTLERİ

Evren TURAN<sup>1,\*</sup>, Esra ZEYBEKOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, 26470, Eskişehir

<sup>2</sup> Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Giresun Üniversitesi, 28200, Giresun

### ÖZET

Kobalt oksit filmleri kimyasal banyo depolama yöntemiyle 95 °C banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde cam tabanlar üzerine üretilmiştir. X-ışını kırınım deseni incelendiğinde, numunenin yüzey merkezli kübik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Kübik kristal fazı nanoçubuklar şeklinde alan emisyon taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden açıkça görülmüştür. Numunenin Raman spektrumu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokristallerin varlığını desteklemektedir. Absorbans ölçümlerinden numunenin direkt bant geçişine sahip olduğu ve bant aralığı değerleri  $E_{opt1} = 1,48$  eV ve  $E_{opt2} = 2,05$  eV olarak belirlenmiştir. Numunenin bazı optik parametreleri dalgaboyunun fonksiyonu olarak zarf eğrisi yöntemi yardımıyla incelenmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin dielektrik sabitleri ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_\infty$ ), plazma frekansı  $\omega_p$  ve taşıyıcı yoğunluğu  $N_{opt}$  gibi optik sabitleri belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kobalt oksit, Kimyasal banyo depolama, Zarf eğrisi yöntemi, Optik sabitler

### OPTICAL CONSTANTS OF $\text{Co}_3\text{O}_4$ FILM PRODUCED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

#### ABSTRACT

Cobalt oxide films have been prepared by chemical bath deposition method on glass substrates at 95 °C bath temperature for 8 h deposition time. X-ray diffraction pattern showed that the sample has face-centered-cubic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  structure. The cubic phase is clearly seen in the form of long rods from FESEM micrographs. Raman spectrum confirmed the formation of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals. The band gap of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film was determined using the UV-Vis-NIR absorption spectra. The sample has exhibited direct transition with the band gap values of  $E_{opt1} = 1,48$  eV and  $E_{opt2} = 2,05$  eV. Some optical parameters of the sample as a function of wavelength were studied by applying the envelope method. The optical constants of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film, such as dielectric constants, ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_\infty$ ), plasma frequency,  $\omega_p$ , and carrier concentration,  $N_{opt}$ , were also evaluated.

**Keywords:** Cobalt oxide, Chemical bath deposition, Envelope method, Optical constants

## 1. GİRİŞ

Geçiş metal oksitler; geniş alanlar üzerine, ekonomik cam ve esnek tabanlar kullanılarak üretilibilmeleri nedeniyle ince film elektroniği ve optoelektronik uygulamalarda ilgi çekici malzemelerdir. Kobalt oksit; elektrik, optik ve manyetik özelliklerinden dolayı geçiş metal oksitler arasında önemli bir yere sahiptir. 3d geçiş metallere olan kobalt oksit, periyodik tablonun 8B grubunda yer alan kobalt ile 6A grubunda yer alan oksijenden oluşur. Kobalt, bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni) ve mangan (Mn) gibi ilk sıra geçiş metallere sahip olduğu birçok oksidasyon durumlarına ve tetrahedral, oktahedral ve piramidal gibi farklı koordinasyonlara sahip bir elementtir. Kobalt, sıklıkla karşılaşılan  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  oksidasyon durumlarının yanı sıra  $\text{Co}^{4+}$  oksidasyon durumuna da sahip olabilir. Bu nedenle kobalt, oksijen ile bileşik oluşturduğunda 3 farklı oksit meydana gelmektedir. İyi bilinen 3 fazı; kobalt (II) oksit ( $\text{CoO}$ ), kobalt (III) oksit ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) ve kobalt (II, III) oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) formundadır. Bu bileşiklerden en çok karşılaşılan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazıdır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kübik spinel yapıda kristallenir. Kobalt iyonlarının,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  olmak üzere iki farklı oksidasyon durumuna göre, oksijen iyonlarının oluşturduğu sıkı paketli kübik örgüde sırasıyla tetrahedral ve oktahedral

\*Sorumlu Yazar: [earabaci@anadolu.edu.tr](mailto:earabaci@anadolu.edu.tr)

Geliş: 20.09.2018 Kabul: 23.02.2019

konumlarında bulunmaktadır. Kobalt iyonlarının konumlarındaki kristal alanları 5 dejenere atomik  $d$  orbitallerini iki gruba ayırır. Böylece,  $\text{Co}^{2+}$  için üç çiftlenmemiş  $d$  elektronu ortaya çıkarken,  $\text{Co}^{3+}$  için tüm  $d$  elektronları çiftlenmiştir.  $\text{Co}^{3+}$  iyonları manyetik değilken  $\text{Co}^{2+}$  iyonları manyetik özellik sergiler. Deneysel olarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , oda sıcaklığında paramanyetik bir yarıiletkenidir. 40 K'in altındaki sıcaklıklarda anti ferromanyetik özellik gösterir ve bu davranış asıl olarak en yakın komşu  $\text{Co}^{2+}$  iyonları arasındaki zayıf çiftlenimden kaynaklanır.

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün spektroskopik çalışmaları bant yapısı incelendiğinde, karakteristik bir spektruma sahip olduğu görülmüştür. Valans bandı kuvvetli,  $\text{O}^{2-}$   $2p$  karakterinde iken, iletim bandı yüksek spinli tetrahedral durumdaki  $\text{Co}^{2+}$   $3d$  karakterindedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün valans ve iletim bandının yanı sıra yasak enerji aralığında yer alan  $\text{Co}^{3+}$  iyonlarının oluşturduğu bir de alt bant bulunmaktadır. Valans bandından daha düşük spinli ve oktahedral durumdaki  $\text{Co}^{3+}$  iyonlarının oluşturduğu banda olan geçiş ise  $E_{opt1}$  olarak adlandırılır ve  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  şeklinde gösterilir. Temel absorpsiyon geçişi olan ve  $E_{opt2}$  olarak adlandırılan geçiş, valans bandından iletim bandına doğru olup  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  şeklinde gerçekleşir. Kobalt oksite ait  $E_{opt1}$  ve  $E_{opt2}$  optik geçişleri sırasıyla 1,5 eV ve 2 eV civarında enerji değerlerine karşılık gelir [1, 2].

Kobalt oksit yarıiletkeni p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren bir malzemedir ve oda sıcaklığında elektriksel özdirenç değerleri  $10^2$ - $10^4$  ( $\Omega$  cm) arasında değişmektedir [3, 4]. Literatürde bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin kırılma indisi değeri ise 2,8 olarak verilmektedir [5].

$\text{Co}_3\text{O}_4$  filmleri literatürde seçici soğurucu tabaka [6], seramik ve camlarda pigment [7], gaz sensörleri [8], süperkapasitörler [2], elektrokromik aygıtlar [9] ve Li+-iyon bataryalarında elektrot [10] gibi uygulamalarından dolayı umut vaat eden malzemelerdendir. Bu aygıtların tasarlanması ve oluşturulması için  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmlerinin fotoelektrik davranışının anlaşılmasında, optik bant aralığı ve optik sabitlerin (absorpsiyon katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabiti) spektral dağılımının bilinmesi oldukça önemlidir. Optik sabitlerin bilinmesi sonucunda malzemelerin elektriksel özellikleri de türetilmektedir.

Elipsometrik ve spektrofotometrik verilerden yararlanarak bir yarıiletkenin kırılma indisinin ve sönüm katsayısının belirlenmesinde farklı teknikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında; Abelés yöntemi, yansıma ve geçirgenlik yöntemi, girişim saçakları (Swanepoel-Heavens, envelop) yöntemi, Kramers–Kronig ilişkisi, elipsometrik teknik gibi yöntemler yer almaktadır [11]. Optik sabitlerin belirlenmesinde pratikte en kullanışlı yöntemler, girişim saçaklarının gözlemlendiği spektrumlardaki maksimum ve minimumların kullanımına dayanan fotometrik yöntemlerdir. Deneysel veriler üst ve alt zarf eğrileri ile sınırlandırılmış osilasyonlar serisinden oluşur. Zarf eğrisi yöntemi, zayıf soğurma ve geçirgen spektral bölgede en az iki girişim saçakları sergileyen filmlerin kırılma indisinin hesaplanmasına olanak sağlar. Geçirgenlik spektrumlarında gözlenen bu girişim saçaklarının maksimum ve minimum bölgelerini birbirine bağlayan zarf eğrileri ( $T_{max}$  ve  $T_{min}$ ) oluşturulur. Her iki zarf eğrisi de girişim saçaklarının kaybolduğu kuvvetli soğurma bölgesinin başlangıcında birleşirler. Bu yöntem yalnızca geçirgenlik spektrumları kullanılarak Manifacier vd. ve Swanepoel [12, 13] tarafından yapılan çalışmalara dayanmaktadır. Literatürde zarf eğrisi yöntemiyle ilgili çalışmaların büyük bir çoğunluğu geçirgenlik spektrumu üzerine yoğunlaşmıştır. Son zamanlarda, zarf eğrisi yönteminin doğruluğu ve kolaylığını geliştirmek için bazı yaklaşımlar sunulmuştur [14-17]. Bu çalışmalar, filmlerin optik sabitlerini ve kalınlığını belirlemek için zarf eğrisi yönteminin yansıma ve geçirgenlik spektrumlarına [15, 16] veya yalnızca yansıma spektrumlarına [14, 17] uygulanması üzerine odaklanmış kıymetli bilgiler sağlamaktadır. Bu çalışmalar arasında, zarf eğrisi yaklaşımının yansıma spektrumlarına genişletilmesine dayanan yeni bir yöntem Kushev ve ark. [14] tarafından saptanmıştır. Bir yansıma maksimumu bir geçirgenlik minimumuna (veya tam tersi de olabilir) karşılık geldiğinden, kompleks dielektrik sabiti ve kompleks kırılma indisi aynı zamanda yansıma ekstremumundan da belirlenebilir. Aslında, yarıiletken filmin kuvvetli soğurucu olduğu plazma kenarı veya temel soğurma kenarı civarındaki bölgede yansıma ekstremumu geçirgenlik ekstremumundan

daha doğru bir şekilde belirlenebilir [14]. Kolaylığının yanısıra bu yöntemin esas önemi kuvvetli soğurma bölgesinde kırılma indisinin doğrudan belirlenmesine olanak sağlamasıdır.

Bu çalışmadaki amacımız, pratik ve ekonomik bir yöntem olan kimyasal banyo depolama yöntemini kullanarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  yarıiletken filmini elde etmek ve yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini araştırmaktır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin kırılma indisi ve sönüm katsayısı dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansıma spektrumundan zarf eğrisi yöntemi yardımıyla incelenmiştir. Aynı zamanda dielektrik sabitleri, plazma frekansı ve taşıyıcı yoğunluğu gibi numunenin optik davranışı da incelenmiştir.

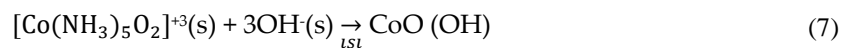
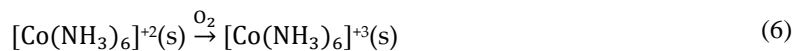
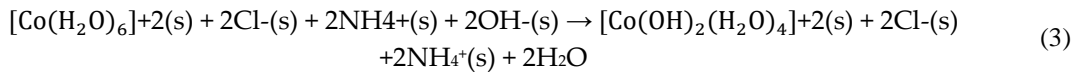
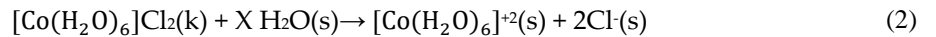
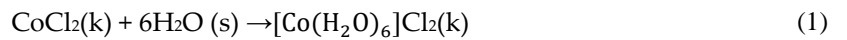
## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Filmlerin Üretilmesi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  ince filmleri mikroskop cam tabanlar üzerine  $95^\circ\text{C}$  banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde kimyasal banyo depolama (chemical bath deposition, CBD) yöntemiyle üretilmiştir.  $76 \times 13 \times 1 \text{ mm}^3$  ebatlarında kesilen cam tabanlar deterjanlı suda kaynatıldıktan sonra isopropil alkol ve asetonla temizlenerek her aşamada deiyonize suyla durulanmıştır. Daha sonra cam tabanlar basınçlı hava ile kurutulmuş ve depolama işlemi için hazır hale getirilmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmlerinin elde edilmesi için Co kaynağı olarak 0,1 M 50 ml kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2$ ) deiyonize suda çözelti haline getirilerek 50 ml %25'lik sulu amonyak çözeltisi ile 100 ml banyo çözeltisi hazırlanmıştır.

Hazırlanan banyo çözeltisi manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılmış ve çözeltinin bu aşamada pembe renkli olduğu gözlenmiştir. pH değeri 12 olarak belirlenen banyo çözeltisi ağzı açık balon jodede yaklaşık 2 gün bekletilmiştir. Bekletilme süresi sonunda banyo çözeltisinin bordo renkli olduğu ve pH değerinin 10,6 olarak değiştiği tespit edilmiştir. Cam tabanlar önceden  $95^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış banyo çözeltisinin içine dikey şekilde daldırılmıştır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmlerinin depolama işlemi  $30\text{-}3000^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığına sahip Nabertherm marka fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Banyo çözeltisi, istenen sıcaklığa ayarlanan fırın içerisine yerleştirilmiştir. Deney süresince banyo sıcaklığı, kromel-alumel K-tipi thermocouple vasıtasıyla ölçülerek  $95^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sabit tutulmuştur.

Deney sona erdiğinde banyodan çıkarılan koyu kahve renkli filmler, zayıf tutunan parçacıklardan kurtulmak için deiyonize su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Cam tabanın her iki yüzeyinde de film oluşumu gerçekleşmiştir. Belirlenen bir yüzeyindeki film sülfirik asitle temizlenerek gerekli ölçümler için diğer yüzeye tutunan film kullanılmıştır. CBD yöntemiyle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmlerinin oluşumu aşağıda verilen reaksiyonlarla gerçekleşmiştir:



CBD ile depolama işlemi sona erdiğinde CoO(OH) ürünü ortaya çıkar. Dolayısıyla Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yarıiletken filmin oluşumu için ısıtma işlemi tabii tutulması gereklidir. Bu nedenle elde edilen filmler 300°C’de 1 saat hava ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır. Hava ortamında ısıtma işlemi uygulanması metal oksit oluşumu için gerekli fazla oksijen moleküllerinin oluşumunu sağlamaktadır [18].



## 2.2. Karakterizasyon

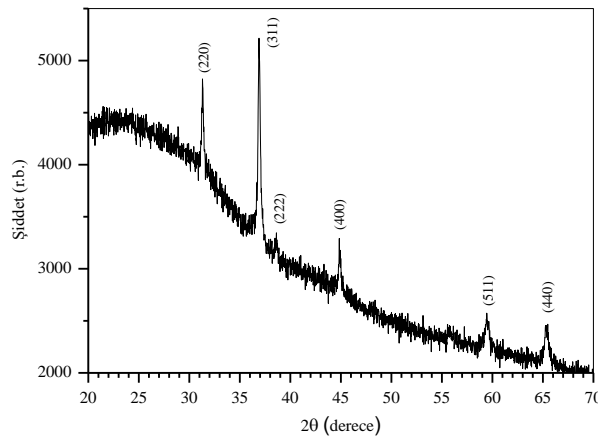
Elde edilen numunenin kalınlığı, ölçüm aralığı 250-2300 nm olan OPT-S9000 Discrete Wavelength Elipsometre cihazıyla ölçülmüştür. Elipsometre cihazında kalınlık, Cauchy-Urbach Modeli kullanılarak değişken açılı elipsometrik spektrum analiziyle ( $\Psi$  ve  $\Delta$ ) belirlenmektedir. Ölçümlerimizde elipsometrik  $\Psi$  açısı, 60°’lik geliş açısı ve 1400 nm -1600 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir. Deneysel olarak ölçülen spektroskopik  $\Psi$  değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak numune kalınlığı ölçülmüştür. Elde edilen filmin kalınlığı 390 nm olarak bulunmuştur.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin x-ışını kırınım deseni, Bruker-D8 Advance Spektrophotometre cihazında  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$  dalgaboylu CuK $\alpha$  ışını kullanılarak ve 20°-70° tarama açısı ( $2\theta$ ) aralığında elde edilmiştir. Raman ölçümü Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer cihazı kullanılarak 4000–50 cm<sup>-1</sup> spektral bölgede ve çıkış gücü 20 mW olan 3B diode laser (532 nm) uyarılması ile 3 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Filmin yüzey görüntüleri Carl Zeiss Ultra Plus alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) ile farklı büyütme oranlarında ve 10 kV’luk çalışma voltajında alınmıştır. Elde edilen numunenin soğurma ve yansıma spektrumları, oda sıcaklığında 190 nm ile 3300 nm dalgaboyu aralığında tarama bölgesine sahip Shimadzu Solid Spec-3700 DUV model UV-Vis-NIR Spectrophotometer cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

## 3. BULGULAR

### 3.1. Yapısal Özellikler

Şekil 1’de 95°C banyo sıcaklığında elde edilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Numunenin kırınım deseni incelendiğinde, farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu görülmektedir. Numunenin polikristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Gözlenen piklerin, yüzey merkezli kübik Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS kart no: 00-042-1467) fazına ait (220), (311), (222), (400), (511) ve (440) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir.



Şekil 1. 95°C banyo sıcaklığında üretilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin x-ışını kırınım spektrumu

Çizelge 1’ de, 95°C taban sıcaklığında üretilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için x-ışını kırınım deseninden belirlenen *d* (düzlemler arası mesafe) değerleri ile yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için standart *d* değerleri verilmektedir. Hesaplanan ve standart *d* değerleri karşılaştırıldığında, kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir.

<i>(h k l)</i>	Standart (JCPDS kart no: 00-042-1467)			Hesaplanan		
	2θ	<i>I/I<sub>0</sub></i>	<i>d</i> (Å)	2θ	<i>I/I<sub>0</sub></i>	<i>d</i> (Å)
(220)	31,272	34	2,8580	31,304	93,6	2,8552
(311)	36,853	100	2,4370	36,912	100	2,4345
(222)	38,542	9	2,3340	38,621	67,4	2,3294
(400)	44,810	19	2,0210	44,848	62,7	2,0194
(511)	59,359	29	1,5557	59,440	50,4	1,5538
(440)	65,238	34	1,4290	65,483	50,1	1,4243

Çizelge 1. 95°C banyo sıcaklığında elde edilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ince filmi için hesaplanan ve standart *d* değerlerinin karşılaştırması

Çizelge 1’deki veriler yardımıyla numunenin tercihli yöneliminin belirlenmesi için yapılanma sabiti (Texture Coefficient, TC) değerleri,

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N) \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (9)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır [19]. Burada *I<sub>0</sub>(hkl)*, (*hkl*) düzleminin standart şiddetini, *I(hkl)* elde edilen (*hkl*) düzlemine ait şiddeti ve *N* kırınım piklerinin sayısını ifade etmektedir. *TC(hkl)*, 1’den büyük ise o düzlem için tercihli yönelmeden bahsedilebilir. Üretilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin gözlenen kırınım düzlemleri için hesaplanan *TC(hkl)* değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. *TC* değerleri karşılaştırıldığında, üretilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin (222) ve (400) düzlemlerine ait *TC* değerleri 1’den büyüktür. *TC* değeri 1’den büyük birden fazla pik olduğundan numunenin rastgele kristalografik yönelime sahip olduğu belirlenmiştir.

Filmin örgü parametresi, x-ışını kırınım deseninde gözlenen kırınım piklerine ait gözlenen Miller indisleri ve *d* değerleri kullanılarak kübik kristal yapı için:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (10)$$

denklemini yardımıyla hesaplanmıştır [20]. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin kırınım desenindeki düzlemler için hesaplanmış örgü sabiti değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi numunenin farklı yönelimleri için örgü sabiti değerleri birbirlerinden çok az farklıdır. Bu durumun ölçüm hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örgü sabitinin hesaplanmasındaki sistematik hata  $\theta$  arttıkça azalır. Böylece en yüksek açılı yansıma verilerinden elde edilen *a* değeri en doğru sonucu verir [20]. Bu durumda üretilen numunenin en doğru örgü parametresi değeri, en yüksek açılı (440) düzlemi için hesaplanan değerlerdir. Örgü sabiti *a*’nın bu değerinin, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün standart değerinden (*a* = 8,0837 Å) küçük olduğu görülmektedir. Bu farkın filmlerin büyüme sürecinde birim

hücrelerindeki  $a$ -ekseni boyunca meydana gelen gerilmelerden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca numunelerin hesaplanan  $d$  değerlerinde standart  $d$  değerlerine kıyasla kaymaların olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan ve standart  $d$  değerleri arasındaki fark olan  $\Delta d$  ( $d_{\text{hesaplanan}} - d_{\text{standart}}$ ) Çizelge 2’de son sütunda verilmiştir. Hesaplanan hem örgü sabitinin hem de  $d$  değerinin standart değerlerinden farklı olması, numunelerde örgü kusurlarından ve dislokasyonlardan kaynaklanan örgü gerilmelerinin (lattice strain) olduğunun bir göstergesidir.

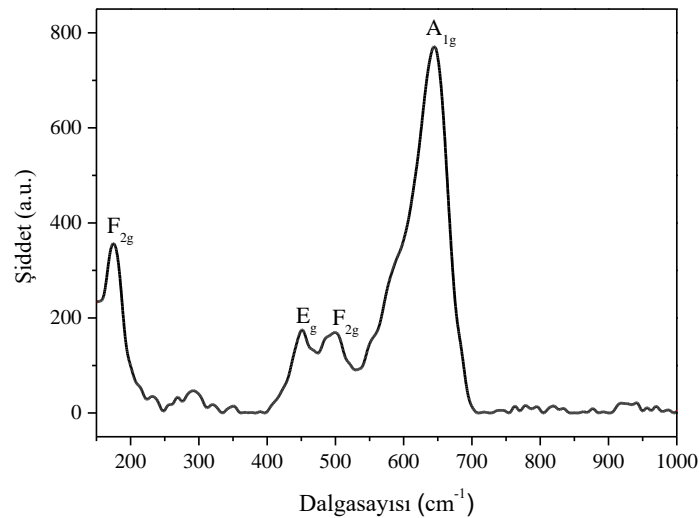
$(h k l)$	$TC$	$a$ (Å)	$\Delta d$ ( $\times 10^{-3}$ ) (Å)
(220)	0,9	8,0757	-2,8
(311)	0,3	8,0848	-2,5
(222)	2,5	8,0693	-4,6
(400)	1,1	8,0776	-1,6
(511)	0,6	8,0738	-1,9
(440)	0,5	8,0571	-4,7

Çizelge 2.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin yapısal parametreleri

X-ışını kırınım spektrumunda gözlenen piklerin yarı genişliklerinden yararlanılarak, ortalama kristalcik boyutu Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır [20]. Debye Scherrer formülünde kristalcik boyutu:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (11)$$

olarak verilir. Bu ifadeye  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalgaboyu,  $B$  maksimum yarı şiddet genişliği (full width at half maximum intensity, FWHM) ve  $\theta_B$  pikin gözleendiği açı (Bragg açısı) değeridir. Elde edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin ortalama kristalcik boyutu 32 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, üretilen filmin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokristallerden oluştuğunun bir göstergesidir.



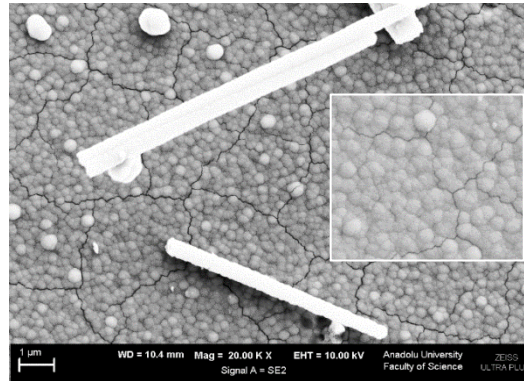
Şekil 2.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin Raman spektrumu

$\text{Co}_3\text{O}_4$  sırasıyla tetrahedral ve oktahedral hücrelerde  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  iyonlarının yer aldığı normal spinel  $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4^{2-}$  yapıda kristallenir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ilkel birim hücresinde 14 atom içerir.  $k = 0$ ' da  $\Gamma$  ile temsil edilen 42-boyutlu titreşim modları [21, 22]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u} \quad (12)$$

gösterimi ile verilir. Burada  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $3F_{2g}$  modları raman aktif titreşim modları olup  $A_{2u}$ ,  $E_u$ ,  $F_{2u}$  modları raman inaktif titreşim modlarıdır. 5 tane  $F_{1u}$  titreşim modunun dört tanesi infrared aktif ve diğeri akustik fonon moduna karşılık gelmektedir. Şekil 2' de elde edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmine ait Raman spektrumu verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmine ait dört Raman-aktif titreşim modu ( $A_{1g}+E_g+2F_{2g}$ ) gözlenmiştir. 150-1000  $\text{cm}^{-1}$  dalgasayı aralığında kübik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  yapısına ait karakteristik Raman titreşim modları 175, 451, 500 ve 645  $\text{cm}^{-1}$  civarında belirlenmiştir. Spektrumda 175 ve 500  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenen Raman titreşim pikleri  $F_{2g}$  titreşim moduna atfedilir. 451  $\text{cm}^{-1}$ ' de görülen titreşim modu oksijen bükülme (bending) titreşimi  $E_g$ 'ye atfedilir [22]. Spektrumda 645  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen en kuvvetli raman piki, oktahedral grupların ( $\text{CoO}_6$ ) simetrik Co-O gerilme (stretching) titreşimidir. Bu yüksek-dalgasayılı bant,  $O_h^7$  spektroskopik simetride  $A_{1g}$  moduna atfedilir [23,24]. Gözlenen dört aktif  $F_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}$  ve  $A_{1g}$  modlarının pik konumları bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ile karşılaştırıldığında, Raman pikleri sırasıyla 19, 31, 22 ve 46  $\text{cm}^{-1}$  kadar kayma sergilemektedir. Raman piklerinin düşük dalgasayılarına kayması ile sonuçlanan bu durum, nano yapılarda gözlenen optik fonon sınırlandırılması (optical phonon confinement) etkisine atfedilir. XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, bu sonuç aynı zamanda  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokristallerin varlığını doğrulamaktadır.

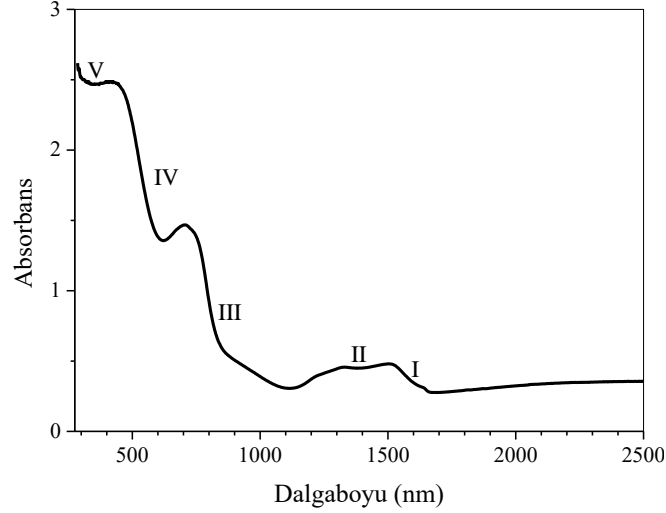
Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin yüzey morfolojisi 20 k $\times$  ve 50 k $\times$  büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. 95°C banyo sıcaklığında ve 8 saat depolama süresinde üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin FESEM görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Filmin 50 k $\times$  büyütme oranında elde edilen yüzey morfolojisi görüntüsü Şekil 3 içerisinde küçültülerek verilmiştir. FESEM görüntülerinde numune yüzeyi üzerinde kümeler halinde nispeten daha büyük kristalcikler şeklinde ve yüzeyin daha alt kısımlarında nano boyutlu kristalcikler şeklinde büyümeler görülmektedir. Bu nanokristaller küresel şekilde kümelenmeler formunda bir araya gelerek düzgün bir dağılım sergilemektedir. FESEM görüntülerinden, numunenin tabana tutunmasının iyi olduğu ve yüzeyin nanokristallerle homojen olarak kaplandığı belirlenmiştir. Bazı bölgelerde nano boyutlu kristalcikler arasında nano boyutta çatlaklar ve süreksizlikler bulunmaktadır. Bu durumun numunede ısıl işlem nedeniyle oluşabilecek gerilmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, Şekil 3'te açık bir şekilde görüldüğü gibi, numune yüzeyinde nanokristallerin düzenli bir araya gelerek  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokristallerin tek boyutlu dizilimleri ile spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün kübik fazı için birbirine bağlı uzun nanoçubukların oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 3.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokristallerin FESEM görüntüleri

### 3.2. Optik Özellikler

CBD yöntemiyle üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin absorbans ve yansıma ölçümleri oda sıcaklığında 275- 2500 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin absorpsiyon katsayısı, optik bant aralığı, dielektrik sabitleri ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_\infty$ ), plazma frekansı,  $\omega_p$ , ve optik taşıyıcı yoğunluğu,  $N_{\text{opt}}$  gibi optiksel özellikleri, 300-3000 nm dalgaboyu aralığındaki optik absorpsiyon ve yansıma spektrumlarından belirlenmiştir.



Şekil 4.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin absorbans spektrumu

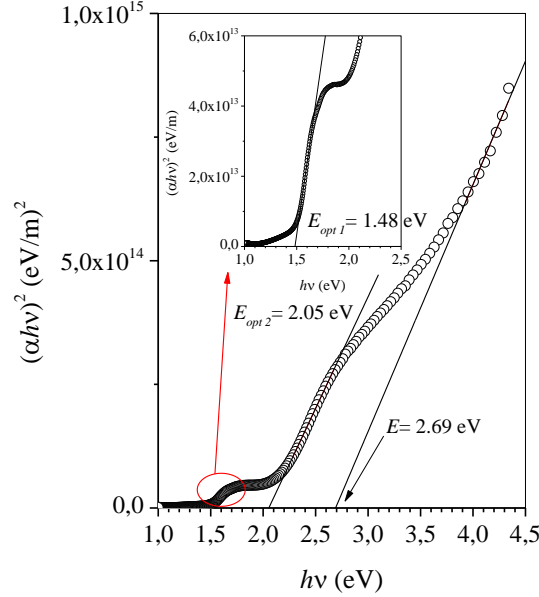
Şekil 4'te CBD yöntemiyle üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin absorbans spektrumu verilmektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , elektronik konfigürasyonundan dolayı birden fazla optik geçişe sahip bir malzemedir. Şekil 4'te numunenin absorpsiyon spektrumunda 1640, 1360, 840, 610 ve 460 nm (0,76 ; 0,91 ; 1,48 ; 2,03 ve 2,69 eV) dalgaboylarına karşılık gelen ve sırasıyla I, II, III, IV ve V olarak işaretlenmiş beş absorpsiyon geçişi bulunmaktadır. Yaklaşık 1640 nm civarında bulunan I ile gösterilen ilk geçiş, çoğunlukla  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun ligand alan karakterine sahip lokalize geçiştir. Bu geçiş  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün yapısındaki  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  kristal alanına atfedilir. 1360 nm civarındaki II numaralı geçiş, örgüdeki iç oksidasyon-indirgenme işlemi temsil eden  $\text{Co}^{2+}$ -  $\text{Co}^{3+}$  intervalans yük geçişine atfedilir [25,26]. 840 nm civarındaki III ile gösterilen optik geçiş,  $\text{O}^{2-}$  bandından  $\text{Co}^{3+}$  bandına olan geçiş yani bir diğer deyişle, valans bandından iletim bandının altında konumlanan  $\text{Co}^{3+}$  seviyesine olan  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(t_{2g})$  geçiştir. 610 nm civarındaki IV numaralı diğer gözlenen geçiş, valans bandından iletim bandına olan temel absorpsiyon geçiştir ve  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{2+}(t_{2g})$  şeklinde gerçekleşen ligand metal-yük geçişini belirtmektedir [1,27,28]. III ve IV numaralı geçişler, bant aralığı enerjisi geçişleri (band gap energy transitions) olarak adlandırılır. Son olarak 460 nm civarında gözlenen beşinci geçişin ligand metal yük geçiş bandı olduğu belirlenmiştir. Bu geçiş,  $\text{O}^{2-}$  iyonun  $p$  durumları ve oktahedral  $\text{Co}^{3+}$  iyonun  $e_g$  durumları arasındaki yük transfer geçişine [ $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(e_g)$ ] atfedilir [29,30].  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  arasındaki yük transfer işlemleri ve ligandlardan metal iyonlarına gerçekleşen geçişler spektrumun temel özelliğinden kaynaklanmaktadır.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin optik bant aralığının belirlenmesinde absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Gözlenen optik geçişlerin doğasını doğrulamak ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin optik bant aralığı değerini belirlemek için absorpsiyon katsayısı ile bant aralığı arasındaki [31]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m \quad (13)$$

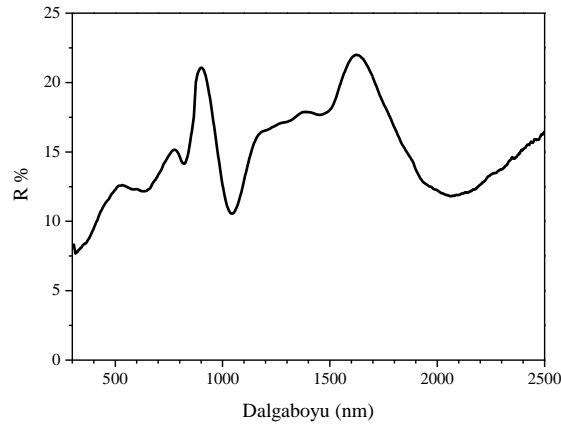


ifadesi kullanılır. Bu eşitlikte  $A$  sabit,  $E_g$  numunenin bant aralığı ve  $m$  indisi; izinli direkt geçişlerde  $1/2$ , izinsiz direkt geçişlerde  $3/2$ , izinli indirekt geçişler için  $2$  ve izinsiz indirekt için  $3$  değerlerini alabilen sabittir. Numuneye için  $(\alpha h\nu)^{1/m} - h\nu$  grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin direkt geçişli bant yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 5’ te numuneye ait  $(\alpha h\nu)^2$ ’ nin  $h\nu$ ’ ye karşı değişim grafiği görülmektedir. Şekil 5’ teki değişimin lineer kısmının foton enerjisi  $h\nu$ ’ ye karşı kestiği noktadaki ( $\alpha=0$ ) enerji değerinden  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin bant aralığı değerleri belirlenmiştir.



Şekil 5. CBD yöntemiyle üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiği.

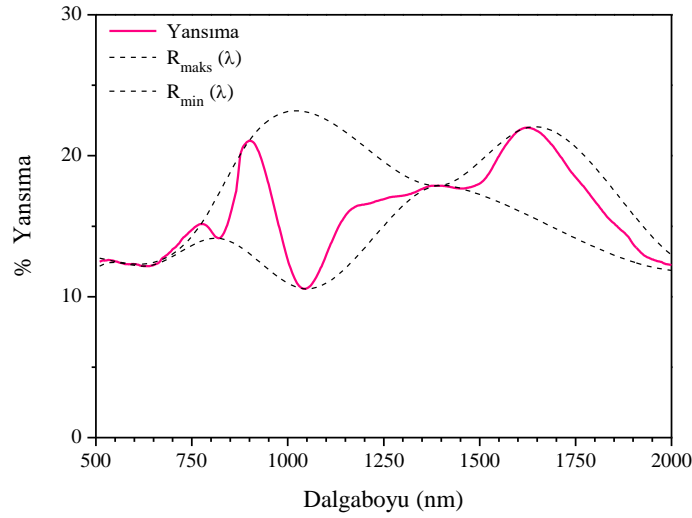
$E_{opt1}$ , Şekil 4’teki absorpsiyon grafiğinde incelendiği gibi  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(t_{2g})$  uyarılmasına karşılık gelmektedir ve bu geçiş  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  grafiğinde büyütülerek gösterilmiştir.  $E_{opt2}$  ise  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{2+}(t_2)$  şeklinde gerçekleşen temel absorpsiyon geçişi ya da valans banttan iletim bandına olan uyarılmayı ifade etmektedir. Üretilen filmin optik bant aralığı değerleri  $E_{opt1} = 1,48$  eV ve  $E_{opt2} = 2,05$  eV olarak belirlenmiştir. Bu enerji değerlerinin literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir [1, 4].  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(e_g)$  şeklinde gerçekleşen ve optik bant aralığından daha büyük, yüksek-enerjili geçiş  $E = 2,69$  eV olarak bulunmuştur. Literatürde optik bant aralığı üzerindeki bu yüksek-enerjili geçişi açıklayan optik geçiş yapıları ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, literatürde Kim ve Park [30] ve Xu vd. [29]’nin yapmış olduğu çalışmalarla uyumludur.



Şekil 6. CBD yöntemiyle üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin yansımaya spektrumu

Şekil 6’ da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin yansımaya spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, elde edilen filmin yansımaya değerleri oldukça düşüktür. Bu düşük yansımaya değerleri  $\text{Co}_3\text{O}_4$  yarıiletken filminin, önemli bir yansımaya önleyici kaplama malzemesi olarak kullanılabilceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, numunenin yansımaya spektrumunda gözlenen girişim saçakları, üretilen filmin düzgün, pürüzsüz ve sıkı bağlı kristalciklerden oluştuğunu işaret eder. Bu değerlendirmeyi yüzey morfolojisi incelemesi desteklemektedir.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısı ( $k$ ), dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansımaya spektrumundan zarf eğrisi yöntemi yardımıyla incelenmiştir. Şekil 7’ de üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için 500-2000 nm dalgaboyu aralığında zarf eğrileri oluşturulmuş yansımaya spektrumu verilmiştir.



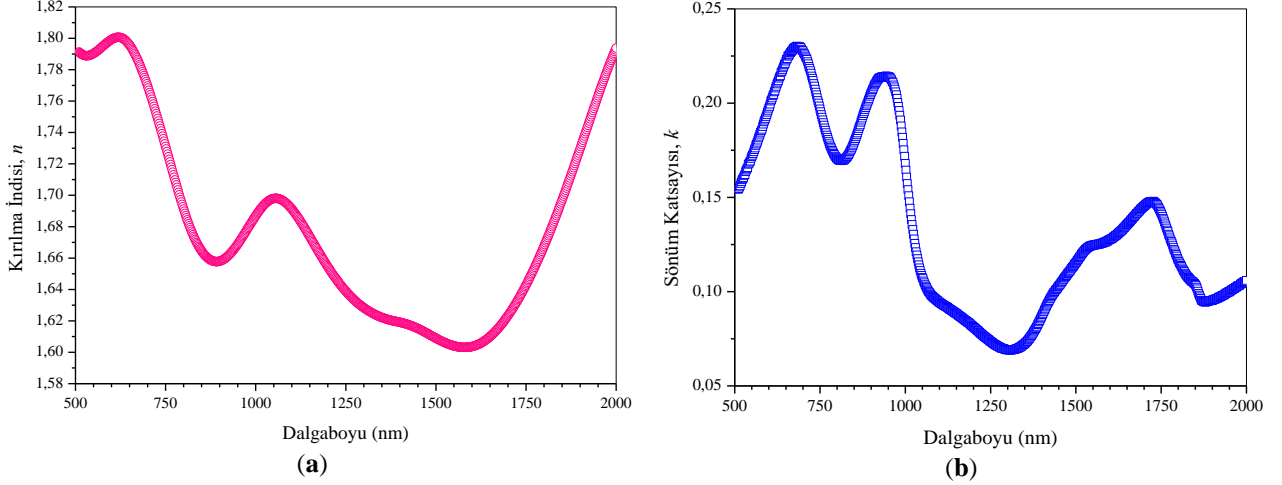
Şekil 7.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin zarf eğrileri oluşturulmuş yansımaya spektrumu.

Spektrum kabaca iki bölgeye ayrılabilir: (i) çoklu yansımaların olduğu geçirgen ve zayıf soğurma bölgesi ve (ii) yansımaların (veya geçirgenliğin) önemli ölçüde azaldığı kuvvetli soğurma bölgesi. (i) bölgesinde, gelen ışın numunede birçok kez geçer ve yansır ve bunun sonucunda girişim saçakları oluşturur. Zarf eğrisi yöntemi bu bölgede, yani zayıf soğurma ve geçirgen bölgede en az iki girişim saçığı sergileyen filmin kırılma indisinin hesaplanmasına olanak sağlar. Şekil 7’ de gösterilen  $R_{\text{maks}}$  ve  $R_{\text{min}}$  zarf eğrileri, numunenin yansımaya spektrumunda gözlenen girişim saçaklarının sırasıyla pik ve minimum bölgelerini birbirine bağlayacak şekilde oluşturulmuştur. Her iki zarf eğrisi de girişim saçaklarının kaybolduğu kuvvetli soğurma bölgesinin başlangıcında birleşirler. Kushev vd. [14] tarafından ortaya konulan zarf eğrisi yöntemine göre, numunenin kırılma indisi aşağıda verilen denklem ile ifade edilir.

$$n^2 = \frac{(1 + \sqrt{R_{\text{maks}}})(1 + \sqrt{R_{\text{min}}})}{(1 - \sqrt{R_{\text{maks}}})(1 - \sqrt{R_{\text{min}}})} \quad (14)$$

Bu ifadeye göre, belirli bir frekansta (dalgaboyunda) filmin kırılma indisi açıkça aynı frekansa sahip  $R_{\text{maks}}$  ve  $R_{\text{min}}$  ile ilişkilidir. Şekil 8a’da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için dalgaboyunun fonksiyonu olarak kırılma indisi gösterilmiştir. Numunenin kırılma indisi, dalgaboyunun 500 nm’den 1600 nm’ye kadar olan spektral bölgede 1,8’den 1,6’ya değişmektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin kırılma indisi, 890 nm- 1190 nm dalgaboyu aralığında göz ardı edilebilir bir miktarda değişirken 500 ile 1600 nm spektral aralıkta tipik bir dağılım eğrisi şekli sergilediği söylenebilir. Dalgaboyu 1600 nm’den 2000 nm’ye doğru arttıkça ise kırılma indisinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Dhas vd. [5]’nin yapmış olduğu çalışmada bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ’ e ait kırılma indisi değeri  $n=2,8$  olarak bulunmuştur.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için gözlenen kırılma indisi

değerleri bu değerden küçüktür. Bu durumun, numunenin bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e göre düşük kararlılığı ve gözenekli yapısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, çalışmamızda bulunan  $n=1,6$  kırılma indisi değeri literatürde yapılan çalışmalar ile uyumludur [32-35]. Kırılma indisi 1,9'un altında olan ince filmler yansımaya önleyici (anti-reflecting) malzeme olarak kullanılmaktadır [36]. Dolayısıyla üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin kırılma indisi 1,9'dan küçük olduğundan bu amaca yönelik kullanılabilir.



Şekil 8.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin dalgaboyuna karşılık (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısı grafikleri.

Şekil 8b' de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için kompleks kırılma indisinin sanal kısmının dalgaboyuna karşı grafiği verilmektedir. Filmin  $k$  değerleri aşağıdaki ifade ile belirlenmiştir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (15)$$

Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı ve  $\lambda$  dalgaboyudur. Tüm  $k$  değerleri oldukça küçüktür ve bu durum, ışığın numuneden birçok kez geçmesine izin verilir ve daha sonra bu geçirgen bölgede girişim saçakları oluşur anlamına gelmektedir [37]. Şekil 8b'den de görüldüğü gibi, sönüm katsayısındaki düşük dalgaboylarındaki değişim, banttan banda uyarma (band-to-band excitation) yani temel geçiş sebebiyledir.

Kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımları kompleks dielektrik fonksiyonu ile ilişkilidir. Numunenin dielektrik sabiti  $\epsilon$ , aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \quad (16)$$

Burada  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  dielektrik sabitinin sırasıyla gerçek ve sanal kısımlarıdır. Farklı gelen foton enerjileri için  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  değerleri aşağıdaki ifadeler kullanılarak  $n$  ve  $k$  dan elde edilebilir [31].

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (17)$$

ve

$$\epsilon_2 = 2nk = [\epsilon_\infty \omega_p^2 / \omega^3] / \tau \quad (18)$$

Burada  $\tau$  taşıyıcı durulma zamanı ve  $\omega_p$  plazma frekansıdır.  $n^2 \gg k^2$  ve  $\omega\tau \ll 1$  olduğu zaman, dielektrik sabiti şu ilişki ile tanımlanabilir:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \left[ \frac{(\varepsilon_\infty \omega_p^2)}{\omega^2} \right] \quad (19)$$

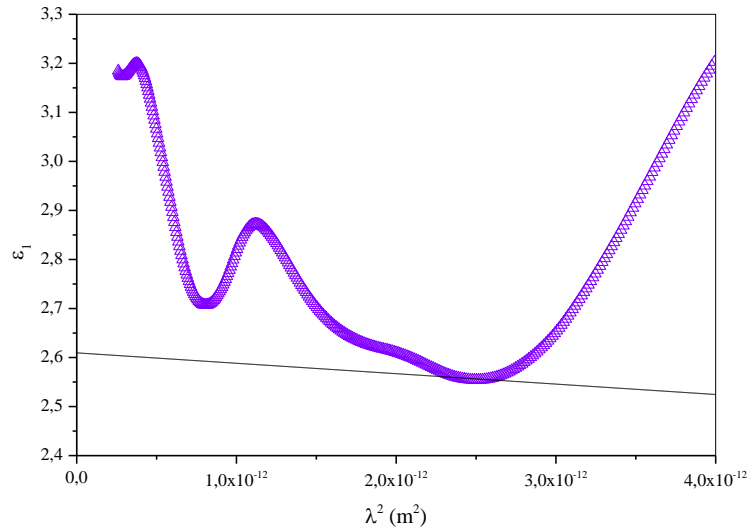
Bu ifadeye  $\varepsilon_\infty$  dielektrik sabitinin yüksek frekanstaki limit değeridir ve  $\omega_p$  SI birim sisteminde şu şekilde verilir [38]:

$$\omega_p^2 = \frac{N_{opt} e^2}{\varepsilon_0 m^* \varepsilon_\infty} \quad (20)$$

Burada  $N_{opt}$  filmin taşıyıcı yoğunluğu,  $m^*$  taşıyıcıların etkin kütlesi,  $\varepsilon_0$  serbest uzayın permitivitesi ve  $e$  elektronun yüküdür. Böylece eşitlik (19) ile verilen  $\varepsilon_1$  ifadesi,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \left( \frac{e^2}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0} \right) \left( \frac{N_{opt}}{m^*} \right) \lambda^2 \quad (21)$$

olarak yeniden yazılabilir. Şekil 9’ da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için dielektrik sabitinin gerçek kısmının ( $\varepsilon_1$ ),  $\lambda^2$  ile değişimi verilmiştir. Bu değişimin yüksek dalgalarda lineer kısmı için y-eksenini kestiği değeri ( $\lambda^2 = 0$ ), yüksek frekans dielektrik sabitini ( $\varepsilon_\infty$ ) verir. Bu doğrunun eğimi ise  $N_{opt}/m^*$  oranını verir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için  $\varepsilon_\infty = 2,61$  ve  $N_{opt}/m^* = 2,6 \times 10^{55} \text{ (kg m}^3\text{)}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Plazma frekansı ( $\omega_p$ ), Denklem (20) kullanılarak  $1,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Literatürden  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için etkin kütle  $m^* = 0,4m_0$  kullanılırsa [34], optik verilerden hesaplanan taşıyıcı yoğunluğu  $N_{opt} = 9,50 \times 10^{18} \text{ (cm)}^{-3}$  olarak bulunur.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için bulunan taşıyıcı yoğunluğu değeri literatürle uyumludur [5].



Şekil 9.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için dielektrik sabitinin gerçek kısmının ( $\varepsilon_1$ )  $\lambda^2$  ile değişimi.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin üretilmesinde pratik, ekonomik ve geniş alanlarda film oluşumuna imkân veren kimyasal banyo depolama yöntemi kullanılmıştır. XRD ve FESEM sonuçları  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin kübik spinel yapıya sahip küreye benzer nano kristaller formunda kristallendiğini göstermiştir. FESEM sonuçlarından, film yapısını oluşturan bu nanokristallerden bir kısmının daha hızlı büyüyerek film yüzeyinde nano çubuklar oluşturdukları açık bir şekilde görülmüştür.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin absorpsiyon

spektrumu incelendiğinde, kendisine özgü bant yapısından kaynaklanan dört optik geçiş gözlenmiştir. Ayrıca, literatürde az sayıda çalışmada gözlenen ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'in spektrumunda yer alan başlıca geçişlerden birisi olan  $\text{O}^{2-}$  iyonunun  $p$  durumları ve oktahedral  $\text{Co}^{3+}$  iyonunun  $e_g$  durumları arasındaki yük-transfer geçişi ( $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Co}^{3+}(e_g)$ )  $E= 2,69$  eV yüksek enerjili beşinci geçiş olarak belirlenmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin dielektrik sabitleri ( $n, k, \varepsilon_1$  ve  $\varepsilon_\infty$ ), plazma frekansı  $\omega_p$  ve optik taşıyıcı yoğunluğu  $N_{opt}$  gibi optik parametreleri zarf eğrisi yöntemi yardımıyla yansımaya spektrumundan saptanmıştır. Literatürde çok sayıda farklı malzemeler için yapılan çalışmalarda zarf eğrisi yöntemi, genellikle geçirgenlik spektrumu kullanılarak uygulanmaktadır. Bu çalışmada, numunenin yansımaya spektrumu kullanılarak zarf eğrisi yönteminin uygulanması, yalnızca geçirgen bölgede değil aynı zamanda kuvvetli absorpsiyon bölgesinde numuneye ait optik parametrelerinin belirlenmesine olanak sağlamıştır. Yansımaya spektrumundaki girişim saçakları yardımıyla optik parametrelerin elde edilmesi, yapılan araştırmalarda alternatif olarak düşünülmektedir. Sonuç olarak,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , hem bant aralığı değerinin güneş pili olarak kullanımına uygun olması ve hem de temel geçişlerin yanında farklı optik geçişleri barındırması açılarından klasik, bilinen (Si gibi) çoğu yarıiletkenlerden farklı dar bant aralıklı bir yarıiletkendir. Bu çalışmada bulunan sonuçların güneş pili uygulamalarında yapılan çalışmalara katkılar sağlayacağını ifade edebiliriz.

## TEŞEKKÜR

Çalışmamız 1406F318 no'lu Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. X-ışını kırınım desenleri ve yüzey görüntüleri için Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi'ne ve film kalınlığı ölçümlerinin alınmasına olanak veren Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü'ne teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- [1] Barreca D, Massignan C, Daolio S, Fabrizio M, Piccirillo C, Armelao L ve Tondello E. Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt (II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. *Chem Mater* 2001; 13: 588-593.
- [2] Shinde VR, Mahadik SB, Gujar TP, Lokhande CD. Supercapacitive cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) thin films by spray pyrolysis. *Appl Surf Sci* 2006; 252: 7487–7492.
- [3] Kadam LD ve Patil PS. Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. *Mater Chem Phys* 2001; 68: 225–232.
- [4] Patil PS, Kadam LD ve Lokhande CD. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films* 1996; 272: 29-32.
- [5] Dhas CR, Venkatesh R, Sivakumar R, Raj AME, Sanjeeviraja C. Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films. *Opt Mater* 2017; 72: 717-729.
- [6] McDonald GE. A preliminary study of a solar selective coating system using a black cobalt oxide for high temperature solar collectors. *Thin Solid Films* 1980; 72: 83-88.
- [7] Seike T ve Nagai J. Electrochromism of 3d transition metal oxides. *Sol Energy Mater* 1991; 22: 107-117.
- [8] Wöllenstein J, Burgmair M, Plescher G, Sulima T, Hildenbrand J, Böttner H ve Eisele I. Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures. *Sens Actuators, B* 2003; 93: 442-448.

- [9] Shim HS, Shinde VR, Kim HJ, Sung YE, Kim WB. Porous cobalt oxide thin films from low temperature solution phase synthesis for electrochromic electrode. *Thin Solid Films* 2008; 516: 8573-8578.
- [10] Xia XH, Tu JP, Xiang JY, Huang XH, Wang XL, Zhao XB. Hierarchical porous cobalt oxide array films prepared by electrodeposition through polystyrene sphere template and their applications for lithium ion batteries. *J Power Sources* 2010; 195: 2014–2022.
- [11] Al-Ani SK. Methods of Determining the Refractive Index of Thin Solid Films. *Iraqi J of Appl Phys* 2008; 4: 17-23.
- [12] Manifacier JC, Gasiot J, Fillard JP. A Simple Method for the Determination of the Optical Constants  $n$ ,  $k$  and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film. *J Phys E* 1967; 9: 1002-1004.
- [13] Swanepoel R. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *J Phys E: Sci Instrum* 1983; 16: 1214-1222.
- [14] Kushev DB, Zheleva NN. A new method for the determination of the thickness, the optical constants and the relaxation time of weakly absorbing semiconducting thin films. *Infrared Phys* 1986; 26: 385-393.
- [15] Epstein KA, Misemer DK, Vernstrom GD. Optical parameters of absorbing semiconductors from transmission and reflection. *Appl Opt* 1987; 26: 294-299.
- [16] Minkov DA. Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate. *J Phys D: Appl Phys* 1989; 22: 199-205.
- [17] Minkov DA. Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum. *J Phys D: Appl Phys* 1989; 22: 1157-1161.
- [18] Pejova B, Isahi A, Najdoski M, Grozdanov I. Fabrication and characterization of nanocrystalline cobalt oxide thin films. *Mater Res Bull* 2001; 36: 161–170.
- [19] Barrett CS ve Massalski TB. *Structure of Metals*. 3rd revised ed. Oxford, England: Pergamon Press, 1980.
- [20] Cullity BD ve Stock SR. *Elements of X-Ray Diffraction*. Newyork, NY, USA: Prentice Hall, 2001.
- [21] Rousseau DL, Bauman RP, Porto SPS. Normal Mode Determination in Crystals. *J Raman Spectrosc* 1981; 10: 253-290.
- [22] Hadjiev VG, Iliev MN ve Vergilov IV. The Raman spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *J Phys C: Solid State Phys* 1988; 21: L199-L201.
- [23] Jiang J, Li L. Synthesis of sphere-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals via a simple polyol route. *Mater Lett* 2007; 61: 4894–4896.
- [24] Ramana CV, Massot M ve Julien CM. XPS and Raman spectroscopic characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels. *Surf Interface Anal* 2005; 37: 412–416.

- [25] Miedzinska KME, Hollebhone BR ve Cook JG. An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel films. *J Phys Chem Solids* 1987; 48: 649-656.
- [26] Nkeng P, Poillerat G, Koenig JF, Chartier P, Lefez B, Lopitiaux J, Lenglet MJ. Characterization of spinel-type cobalt and nickel oxide thin films by x-ray near grazing diffraction, transmission and reflectance spectroscopies, and cyclic voltammetry. *Electrochem Soc* 1995;142: 1777-1783.
- [27] Makhlouf SA, Bakr ZH, Aly KI, Moustafa MS. Structural, electrical and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Superlattices Microstruct* 2013; 64: 107–117.
- [28] Cheng CS, Serizawa M, Sakata H, Hirayama T. Electrical conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films prepared by chemical vapour deposition. *Mater Chem and Phys* 1998; 53: 225-230.
- [29] Xu XL, Chen Z, Y Li, Chen W, Li J. Bulk and surface properties of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by density functional calculations. *Surf Sci* 2009; 603: 653–658.
- [30] Kim KJ ve Park YR. Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Solid State Commun* 2003; 127: 25-28.
- [31] Pankove JL. *Optical Processes in Semiconductors*. New Jersey, USA: Prentice-Hall Inc., 1975.
- [32] Varkey AJ ve Fort AF. A chemical method for preparation of cobalt oxide thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1993; 31: 277-282.
- [33] Drasovean R ve Condurache-Bota S. Structural characterization and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoO}$  films. *J Optoelectron Adv M* 2009; 11: 2141-2144.
- [34] Zhu X, Wang J, Nguyen D, Thomas J, Norwood RA, Peyghambarian N. Linear and nonlinear optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films. *Opt Mater Express* 2012; 2: 103-110.
- [35] Barrera-Calva E, Martinez-Flores JC, Huert L, Avila A, Ortega-Lopez M. Ellipsometric spectroscopy study of cobalt oxide thin films deposited by sol–gel. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2006; 90: 2523-2531.
- [36] Ekwealor ABC, Offiah SU, Ezugwu SC, Ezema FI. Variations of optical and structural properties of  $\text{Co}_x\text{O}_y$  thin films with thermal treatment. *Indian J Mater Sci* 2014; 2014: 367950.
- [37] Turan E, Zeybekoğlu E. Spray Pyrolysis Yöntemiyle Üretilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  Filmlerinin Yapısal ve Optik Özellikleri. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 2017; 19: 432- 446.
- [38] Kittel C, *Introduction to Solid State Physics*. New York, USA: John Wiley and Sons, Inc., 1986.