ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüsnü Çağlar ÇEVLİK

SILAR YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN BAKIR (I) OKSİT İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2019

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SILAR YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN BAKIR (I) OKSİT İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüsnü Çağlar ÇEVLİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 03/09/2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....	.....	.....
Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ	Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER	Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SILAR YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN BAKIR (I) OKSİT İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüsnü Çağlar ÇEVLİK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yıl: 2019, Sayfa: 103
Jüri : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ

Bu tezde, Cu_2O filmleri $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kullanılarak SILAR (Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon Yöntemi) yöntemi ile 70 ^oC gibi düşük bir sıcaklıkta cam alttabanlar üzerinde 10, 20, 30 daldırma döngüleri ile hazırlandı. Cu_2O ince filmlerin yapısal, optik, morfolojik özellikleri araştırıldı. X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinden Cu_2O ince filmlerin polikristal yapıda ve kübik fazda oldukları bulundu. Film kalınlığının artmasıyla kristalleşmenin arttığı görüldü. Ultraviolet-visible (UV-vis) spektrofotometresi verilerden; Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik (T%), optik soğurma (A), yansıma katsayısı (%R), enerji bant aralığı (E_g), kırılma indisi (n), sönüm katsaysı (k), reel ve imajinel dielektrik katsayısı (ε_1 ve ε_2) değerleri bulundu. Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerlerinin artışı ile enerji bant aralığı değerlerinin azaldığı görüldü. FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu) görüntülerinden film kalınlığının artışı ile filmin küresel yapıda düzgün bir dağılım gösterdiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Bakır (I) oksit, Silar, Oksit film, X-ışını kırınımı, FE-SEM, Fiziksel özellikler

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF COPPER (I) OXIDE THIN FILMS PREPARED BY SILAR METHOD

Hüsnü Çağlar ÇEVLİK

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Year: 2019, Pages: 103
Jury : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Assoc. Prof. Dr. Cemal ULUTAŞ

In this thesis, Cu_2O films were prepared using copper salt ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) with SILAR (Succesive Ionic Layer Adsorption and Reaction) method at low temperature (70 ^oC) on a glass substrate with 10, 20 and 30 immersion cycles. Structural, optical, morphological and electrical properties of the Cu_2O thin films were investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that Cu_2O thin films were polycrystalline and cubic phase. It was seen that crystallization increased with increasing film thickness. It was seen that crystallization increased with increasing film thickness. From the Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer data; optical trasmission (*T%*), optical absorption (*A*), reflection coefficient (*R%*), energy band gap (*Eg*), refractive index (*n*), extinction coefficient (*k*), real and imaginative dielectric coefficient (ε_1, ε_2) values of Cu_2O thin films were found. As thickness value of Cu_2O thin films increased the energy band gap values decreased. From FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu) images, it was seen that the films showed a uniform distribution in spherical structure with increasing film thickness.

Key Words: Copper (I) oxide, Silar, Oxide film, X-ray diffraction, FE-SEM, Physical properties

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu tez çalışmasında, Cu_2O filmleri $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kullanılarak SILAR (Succesive Ionic Layer Adsorption and Reaction) yöntemi ile 70 ^oC gibi düşük bir sıcaklıkta cam alttabanlar üzerinde 10, 20, 30 daldırma döngüleri ile hazırlandı. Cu_2O ince filmlerin yapısal, optik, morfolojik özellikleri sistematik bir şekilde araştırıldı. Bakır (I) oksit filmlerin X-ışını analizleri Rigaku SmartLab aleti (Cu-$K\alpha_1$, λ=1.5406 Å, 20-30 kV, 15 mA, tarama oranı 3◦/dakika) ile yapıldı. X-ışınları yüksek enerjili ve düşük dalga boyulu ışınımlardır. Hızlı elektronların hazırlanan hedef malzemenin atomlarına çarpmasi ile oluşurlar. Karekteristik ve sürekli ışınlar yayarlar. X-ışını kırınımı çalışmaları hazırladığımız Cu_2O ince filmlerin hangi yapıda kristalleştiğini ve simetrisini göstermesi açısından önemlidir. X-ışınları yarı iletkenin fazını, tanecik boyutu ve yönelimini, yarı iletkene ait hacim yoğunluk değerlerini, yarı iletkenin stokyometrik oranlarını (kimyasal kompozisyonu), yarı iletkenin kristal kafes parametrelerini (örgü sabitlerini) bulamıza olanak sağlar. X-ışını için üç önemli parametre vardır. Bunlar ışınım, dedektör ve ölçülecek malzemedir. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri sonucu Cu_2O ince filmleri kübik fazda ve polikristal yapıda bulundular. Cu_2O ince film kalınlığının artmasıyla kristalleşmenin arttığı görülmüştür.

Filmlerin optik özellikleri laboratuvarımızda bulunan spektrofotometre yardımı ile yapıldı. Spektrofotometrenin dalga boyu 190-1100 nm arasıda olup monokromatik ışığa sahiptir. Ultraviolet-visible (UV-vis) spektrofotometresi verilerden; Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri (T%) farklı daldırma döngüleri (10, 20 ve 30) için bulundu. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan filmin 480 nm deki geçirgenliği %5.5 dir. 800 nm de optik geçirgenliği %45.4 ve 1100 nm de ise geçirgenlik değeri %59 bulunmuştur. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit ince filmin 480 nm deki geçirgenliği %0 dir. 800 nm de optik geçirgenliği %24.5 ve 1100 nm de ise bu değer %34 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit ince filmin 480 nm deki

geçirgenliği %0 dir. 800 nm de optik geçirgenliği %14 ve 1100 nm de ise bu değer %21.8 olarak bulunmuştur. Cu_2O ince filmlerin enerji bant aralığı (E_g) değerleri 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde sırasıyla 2.27 eV, 2.23 eV ve 2.05 eV olarak bulunmuştur. Bakır (I) oksit filmlerin kalınlıklarının artışı ile yasak enerji aralığı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Filmlerin optik soğurma (A), yansıma katsayısı (%R), sönüm katsaysı (k), reel ve imajinel dielektrik katsayısı (ε_1 ve ε_2), kırılma indisi (n), değerleri dalga boyuna bağlı olarak ayrı ayrı hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir.

Silar metodu ile 70 ^oC'de hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri Zeiss, Supra 55 ile yapıldı. Bir yarıiletken filmin morfolojik özellikleri filmin düzgün olup olmadığı, filmin alt tabana yapışması, filmin taneciklerinin dağılımı ve boyutları hakkında bize bilgiler verebilir. Farklı daldırma sayılarında (10, 20 ve 30) hazırlanan Cu_2O ince ince filmlerin FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) görüntülerinden 10 daldırma dögüsünde hazırlanan film haricindeki filmlerin küresel yapıda düzgün bir dağılım gösterdiği görülmüştür. 10 daldırma dögüsünde hazırlanan filmin de küresel simetriye sahip olup tanecikler arasında boşlukların olduğu görülmüştür.

Bakır (I) oksit filmleri için elde edilen tüm fiziksel özellikler, bu filmlerin opto-elektronik aletlerde özellikle, güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak kullanılması için uygundur.

TEŞEKKÜR

Öncelikle sıcakkanlı, hoşgörülü ve destekleyici tavırlarıyla tez çalışmamı hazırlamamda çok değerli katkıları olan beni hiçbir aşamada yalnız bırakmayan değerli Hocam Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda destek ve teşvikleriyle yanımda olan Eşim Didem ÇEVLİK'e ve evimde huzurlu ve neşeli günler geçirmeme sebep olan çocuklarım Selim Arda ve Ata'ya teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER VI
ÇİZELGELER DİZİNİ X
ŞEKİLLER DİZİNİ XII
SİMGELER VE KISALTMALAR XVI
1. GİRİŞ 1
1.1. Yarı İletkenler ve Yarı İletkenlerin Teknolojik Gelişime Katkısı 1
1.2. Yarıiletken olarak Cu_2O 6
1.3. İnce Film Depolama Yöntemleri 7
1.3.1. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon Yöntemi (SILAR) 10
1.3.1.1. SILAR Uygulaması 10
1.3.1.2. Hazırlık parametrelerinin etkisi 13
1.4. Yarı İletken Malzemeler 15
1.5.Katı Maddeler 15
1.6.Kristal Yapı 16
1.6.1. İlkel ve Birim Hücre 17
1.6.2. Temel Kristal Yapılar 19
1.6.3. Kübik Kristal Sistemi 22
1.6.4. Kristal Düzlemler ve Miller İndisleri 23
1.6.5. Kristallerde Yönler 25
1.7. Karakterizasyon Teknikleri 26
1.7.1. X-ışını Kırınımı (XRD) 26
1.7.1.1. Fazların Tanımlanması 27

1.7.1.2. Kristal Yapıların Belirlenmesi 28
1.7.2. Alan Emisyon Taraması Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 29
1.7.2.1. Vakum 30
1.7.2.2.Alan Emisyon Kaynağı (FES) 30
1.7.2.3.Elektromanyetik Lensler 31
1.7.2.4.Elektron Işını ve Örnek Etkileşimi 31
1.8.Yalıtkan, İletken ve Yarı İletkenlerin Enerji Bandları 31
1.8.1. Yalıtkanlar 33
1.8.2.İletkenler 34
1.8.3. Yarı İletkenler 35
1.9. Doğrudan ve Dolaylı Bant Aralığı 36
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 39
3. MATERYAL VE METOT 55
3.1. Giriş 55
3.2.Alt Tabanların Hazırlanması 55
3.3.Çözeltilerin Hazırlanması 55
3.4. SILAR Metodu İle Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi 56
3.5. SILAR Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar 57
3.6. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi 57
3.7. Kullanılan Yöntem ve Teknikler 58
3.7.1. X-ışınları 58
3.8. Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi 59
3.8.1.Optiksel Sabitlerin Hesaplanması 63
3.9. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi 65
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 67
4.1. SILAR Metodu İle Hazırlanan Cu_2O Filmlerin XRD Çalışmaları 67
4.2. SILAR Metodu İle Hazırlanan Bakır (I) Oksit (Cu_2O) İnce Filmlerin Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi 75

4.3. SILAR Metodu İle Hazırlanan Cu_2O İnce Filmlerin Optik Özelliklerin İncelenmesi 78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91
5.1. Sonuçlar 91
5.2. Öneriler 95
KAYNAKLAR 97
ÖZGEÇMİŞ 103

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. İnce Film Depolama Yöntemlerinin Şematik gösterimi. 9
Çizelge 1.2. Yedi farklı kristal sistemine ait kafes parametreleri ve aralarındaki ilişkiler. 22
Çizelge 1.3. Düzlemler arasındaki uzaklık ve birim hücrelerin hacimleri. 25
Çizelge 4.1. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD değerleri 69
Çizelge 4.2. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD değerleri 71
Çizelge 4.3. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD değerleri 73
Çizelge 4.4. Cu_2O nin standart kartı (PDF No:01-071-3645) 74

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Si, Ti, Zr'nin T-R (Sıcaklık- Direnç) grafiği. 2
Şekil 1.2. Bir p-n bağlantısının ilk şeması. (LITOVCHENKO, 2016 5
Şekil 1.3. SILAR metodunun şematik gösterimi. 11
Şekil 1.4. Üç genel kristal tipinin şeması: (a) amorf, (b) polikristal, (c) tek kristal. (Neamen, 2011)..... 16
Şekil 1.5. Tek kristal bir kafesin iki boyutlu gösterimi. (Neamen, 2011)..... 18
Şekil 1.6. Çeşitli olası ünite hücrelerini gösteren tek kristal kafesin iki boyutlu gösterimi. (Neamen, 2011) 18
Şekil 1.7. Genelleştirilmiş bir ilkel birim hücre. (Neamen, 2011)..... 19
Şekil 1.8. Üç temel kristal kafes türü: (a) basit kübik, (b) hacim merkezli kübik, (c) yüzey merkezli kübik. (Neamen, 2011) 20
Şekil 1.9. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal geometrisi 21
Şekil 1.10. Üç kafes düzlemi: (a) (100) düzlem, (b) (110) düzlem, (c) (111) düzlem. (Neamen, 2011)..... 24
Şekil 1.11. Üç kafes yönü ve düzlemi: (a) (100) düzlemi ve [100] yönü, (b) (110) düzlemi ve [110] yönü, (c) (111) düzlemi ve [111] yönü. (Neamen, 2011) 26
Şekil 1.12. X-ışını difraktometrenin şematik görünümü..... 27
Şekil 1.13. FE-SEM diyagramı 29
Şekil 1.14. Katılarda enerji bantlarının gösterimi 32
Şekil 1.15. Yalıtkan bir malzemenin enerji-bant diyagramı 33
Şekil 1.16. İletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı 35
Şekil 1.17. Yarıiletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı 36
Şekil 1.18. (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler için bantlar arası optik geçişler. 37
Şekil 3.1. SILAR metoduyla Cu_2O ince film elde etmek için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi. (Özaslan, 2016)..... 56

Şekil 3.2. Kristal düzlemlerinde X-ışını yansıması. 59
Şekil 3.3. İnce film üzerine gelen ışığın temsili soğurma gösterimi. 60
Şekil 3.4. Bir yarıiletkenin Soğurma Katsayısı-Enerji grafiği. 65
Şekil 4.1. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD grafiği. 68
Şekil 4.2. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD grafiği. 70
Şekil 4.3. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD grafiği. 72
Şekil 4.4. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmin FE-SEM grafiği. 76
Şekil 4.5. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmin FE-SEM grafiği. 77
Şekil 4.6. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmin FE-SEM grafiği. 78
Şekil 4.7. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 81
Şekil 4.8. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin optik soğurma spektrumunun-dalga boyuna karşı grafiği 82
Şekil 4.9. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin yansıma spektrumunun-dalga boyuna karşı grafiği 83
Şekil 4.10. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmleri için $(\alpha hv)^2$ nün enerjiye (hv) karşı grafiği 84
Şekil 4.11. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin kırılma indisi değerlerinin-dalga boyuna karşı grafiği 86
Şekil 4.12. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği 87

Şekil 4.13. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin reel dielektrik katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği 88
Şekil 4.14. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği 89

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\%T$	: Optiksel Geçirgenlik
$[Cu(S_2O_3)]^-$	: Bakır Tiosülfat
$\mathcal{E}$	: Dielektrik sabiti
$\mathcal{E}_1$	: Reel Dielektrik Katsayısı
$\mathcal{E}_2$	: İmajiner Dielektrik Katsayısı
A	: Optik soğurma (Optik Yoğunluk)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CB	: İletkenlik bandı
CBD	: Kimyasal Depolama
Cu_2O	: Kuprit, $a=b=c=4{,}1800$, $\alpha=\beta=\delta=90^o$
Cu_2O	: Bakır (I) Oksit, $a=b=c=4{,}2685$, $\alpha=\beta=\delta=90^o$
CuO	: Tenorit, Bakır (II) Oksit
$CuSO_4.5H_2O$	: Bakır Sülfat Pentahidrat
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru akım
EDX	: Enerji Dağınımlı X-Işını Spektroskopisi
E_g	: Enerji Bant Aralığı
ED	: Elektro depoloma
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
FWHM	:Tam genişlik yarı maksimum
h	: Plank Sabiti
HOMO	: En fazla işgal edilen moleküler orbit
ITO	: İndiyum Kalay Oksit

k	: Sönüm Katsayısı
LUMO	: En az işgal edilen moleküler orbit
M	: Molar
M_i	: Film Oluşturulmadan Önce Alttaban Kütlesi
M_s	: Film Oluşturulduktan Sonra Alttaban Kütlesi
MB	: Metilen mavisi
MBE	: Molekül Demet Epitaksi
MOCVD	: Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
n	: Kırılma İndisi
$Na_2S_2O_3$	: Sodyum Tiosülfat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
PEC	: Foto Elektrokimyasal Hücre
PL	: Fotolüminesans
Rs	: Seri direnç
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SE	: Spektroskopik Elipsometri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	: Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SLG	: Sodalı Kireç Camı
TCO	: Şeffaf İletim Oksit
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFT	: İnce Film Transistör
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
UPS	: Ultra violet foto elektron Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
α	: Soğurma Katsayısı

ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik
θ	: Bragg Açısı
m_0	: Durgun Kütle
λ	: Dalgaboyu
VB	: Valans bandı
υ	: Işığın frekansı

1. GİRİŞ

1.1. Yarı İletkenler ve Yarı İletkenlerin Teknolojik Gelişime Katkısı

1729'da Stephen Gray (1679-1736), elektro-iletkenlik fenomenini keşfetti: bazı malzemeler (metaller, kömür, insan ve hayvan dokuları gibi) elektrik yükünü transfer ederken, diğer bazı malzemeler (ipek, balmumu vb. gibi) elektrik yükünü transfer etmiyordu. Bu farkın nedeni belirsizdi.

Yarıiletkenlerin erken tarihi hakkında oldukça bilgilendirici bir çalışmanın yazarı Georg Busch, "yarıiletkenler" kelimesini ilk kullanan bilim adamının Londra Kraliyet gazetesine 1792'de yazdığı raporda Alessandro Volta (1745-1827) olduğunu vurguluyor. Yüklü bir elektrometreye farklı malzemelerle dokunarak, metallerle temasın elektrometrenin derhal boşalmasına neden olduğunu keşfetti. Buna karşılık, dielektriklerle temas elektrometrenin hiç boşalmamasına neden oldu. Bununla birlikte, bazı malzemeler (yarıiletkenler) kısa ancak sıfır olmayan bir sürede boşalmaya neden olmuştu. Daha sonra, 1800'de Volta, farklı malzemelerin elektriksel özelliklerinin deneysel çalışması ile yeni bir alan açan ilk elektrikli aküyü yaptı.

1821'de Volta'nın pilini kullanan Humphry Devy (1778-1829), metallerin sıcaklık artışındaki dirençliliğindeki artışı keşfetti. Ancak, 1833'te Michael Faraday (1791-1867) ilk istisnayı, Ag_2S'nin oda sıcaklığında direnci oldukça yüksek, ancak 175 °C'da hızla "metalik" değerlere düştüğünü gözlemlemişti.

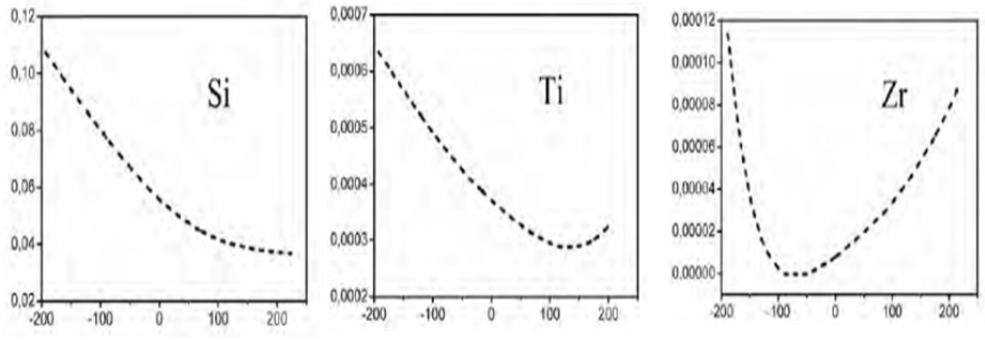
Daha sonra ışığın iletkenlik üzerindeki etkisi keşfedildi: 1839'da Edmond Becquerel (1820-1891) elektrolit içine yerleştirilmiş, platin temaslı gümüş klorür plaka üzerindeki foto-galvanik etki gözlemledi. 1873 yılında Willoughby Smith (1828-1891) Selenyum örneklerinin ışıkla ışımasında dirençlilikte çarpıcı bir düşüş gözlemledi. Bir yıl sonra, 1874 yılında, Karl Ferdinand Braun (1850-1918, 1909 Nobel fizik ödülü) bir metal ve metal sülfid arasındaki bir nokta temasının yansıtıcı özelliklerini keşfetti. Bu etkilerin bazıları teknolojide neredeyse hemen kullanılsa da fiziksel özellikleri belirsizliğini korudu.

1897'de Joseph John Thomson (1856-1940) katod ışınlarının küçük yüklü parçacıklardan - elektronlardan oluştuğunu göstermiştir. Böylece iletkenlerdeki yük taşıyıcılığının nasıl meydana geldiği ortaya çıktı. Paul Drude (1863-1906) tarafından ortaya konulan metallerin elektriksel iletkenlik teorisinde (1900) elektronların temel konsepti açıklandı. Direnç artışının sıcaklıkla artmasının nedeni olarak yüksek sıcaklıktaki elektron saçılımının yoğunlaşması olduğu görüldü. Bu nedenle, metallerin yüksek sıcaklıklarda direnci şu şekilde yazılabilir:

$$\rho(t) = \rho_0(1 + \alpha t) \tag{1.1}$$

Burada t, °C'deki sıcaklıktır ve a, bir materyal sabitidir. (Denklem (1.1), 1930'da, elektron-fonon etkileşimi şemasındaki klasik yüksek sıcaklık limitinde Felix Bloch tarafından elde edildi.)

Drude'in teorisi, sıcaklıkla öz direncinin azaldığı malzemelerin davranışını açıklayamadı. Bu "anomaliyi" açıklamak için bir sonraki adım, Almanya'daki Freiburg Üniversitesi'nde profesör olan Johann Koenigsberger (1874-1946) tarafından atıldı. Koenigsberger ve Shilling, bazı malzemelerin (titanyum ve zirkonyum gibi) dirençliliğinin sıcaklığa bağımlılığının minimum olduğunu göstermiştir, silikon için direnç ise incelenen tüm sıcaklık aralığında azalmaktadır (Şekil 1.1.)



Şekil 1.1. Si, Ti, Zr'nin T-R (Sıcaklık- Direnç) grafiği.

Gözlemlerini açıklamak için Koenigsberger, serbest elektronların atomların mobil elektronlara ve sabit iyonlara ayrışmasından kaynaklandığını ileri sürmüştü. Sonuç olarak, elektron konsantrasyonu N aşağıda verilmiştir:

$$N = N_0 \exp(-\frac{Q}{t+273}) \tag{1.2}$$

Burada Q ayrışma enerjisi ile orantılıdır. Bu varsayım, Denklem (1.1)'in şu şekilde yeniden yazmasına izin verir:

$$\rho(t) = \rho_0(1 + \alpha t)\exp(-\frac{Q}{t+273}) \tag{1.3}$$

Bu denklem şekil 1.1.'deki eğrilerdeki minimumu açıklayabilir. Her ne kadar Koenigsberger, ayrışma enerjisinin kaynağı için herhangi bir fiziksel model öneremesede, sonraki çalışmasında, Q değerine bağlı olarak tüm malzemeleri metallere, yalıtkanlara ve "değişken iletkenlere" ayırmıştı: Yalıtkanlar için Q sonsuz derecede büyüktür (serbest elektron yoktur), yüksek sıcaklıktaki metaller için sıfırdır (bu nedenle metallerdeki elektronların sayısı iyon sayısına eşittir - ki bu Drude teorisinin temel bir varsayımıydı). Bunun aksine, "değişken iletkenlerde" Q değeri sonludur; bu nedenle dirençleri sıcaklıkla üstel olarak azalır.

Koenigsberger ayrıca "değişken iletkenler" deki Q'nun saflıklarına ve kusurların varlığına bağlı olduğunu deneysel olarak göstermiştir. Bu, yarıiletken biliminin doğum yılını 1914 olarak almamıza olanak tanır, çünkü o zamandan beri, bazı ayrı "anormal" malzemeler hariç, katı bir şekilde tanımlanmış özelliklere sahip yeni bir katı sınıfından bahsedilebilir.

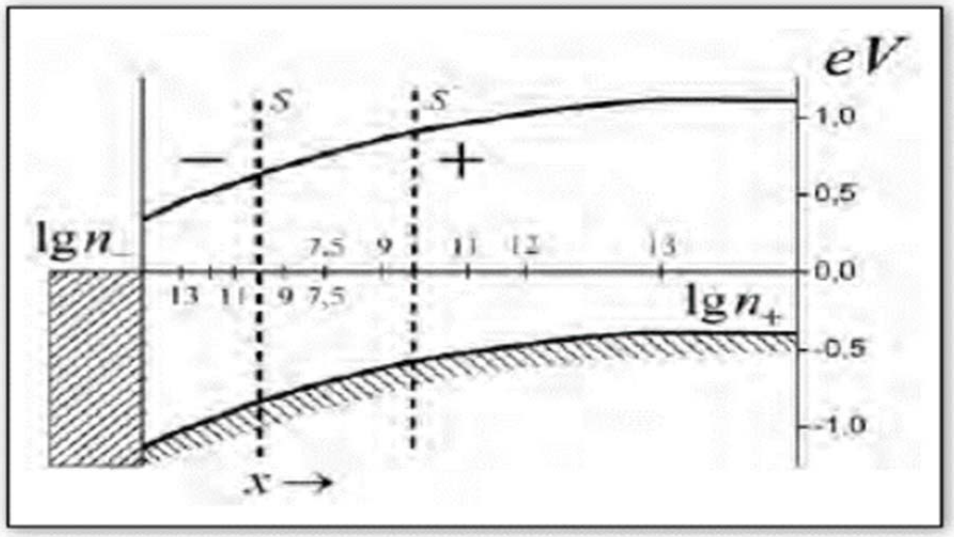
Yarıiletkenlerin bant teorisi, 1931'de, kuantum mekaniğinin temeli kurulduktan kısa bir süre sonra, Alan Wilson (1906-1995) tarafından geliştirilmiştir. İki makalede de, enerji bantlarının ve aralarındaki enerji boşluklarından bahsedildi. Bu nedenle, Koenigsberger'in ayrışma enerjisi,

tamamen elektronlar tarafından işgal edilen ve bir sonraki boş olan üst bant arasındaki boşluk olarak fiziksel bir anlam kazanmıştır. “Delik” kavramı aynı yıl Werner Heisenberg tarafından getirilmiştir.

Her ne kadar yarıiletken teorisinin temel özellikleri 1930'larda geliştirilmiş olsa da, yarıiletkenlere uygun teknolojilerin yetersizliğinden 1940'ların ortasına kadar gerekli ilgiyi görmemiştir. Tüm kristaller “kirli” idi ve elde edilen sonuçlar yeniden üretilemezdi. İlk transistörün p-n kavşaklarda (1951) üretilmesinden sonra durum değişti. William Shockley (1910-1989), meslektaşları ile birlikte John Bardeen (1908-1991) ve Walter Brattain (1902-1987), 1956 fizik dalında Nobel Ödülü'ne layık görüldü. İki transistör, direnç ve birkaç kapasitör içeren ilk yonga 1959'da 2 cm çapında bir silikon kristalinden üretildi. Bunun ardından yarıiletken yongaların kullanılması bu konudaki teknolojik gelişimi çarpıcı biçimde hızlandırdı. Yarıiletkenler, tüm dünyadaki bilim adamları ve teknoloji uzmanları için odak noktası haline geldi.

Yarıiletkenlerin incelenmesi Ukrayna'da oldukça erken başladı. 1929'da, Kiev'deki Kiev Bilimler Akademisi Fizik Enstitüsünün kurucusu, Oleksandr Goldman (1884-1971), Becquerel foto galvanik etkisini incelemeye başladı.

Bununla birlikte, 20. yüzyılın yarıiletken biliminin en büyük başarılarından biri, Ukrayna'nın başkenti Kiev’de elde edildi. Vadym Lashkaryov (1903-1974) Fizik Enstitüsü’nün yarıiletken fizik bölümünün başına geçti. Orada termo-prob yöntemini geliştirdi ve bakır oksit ve gümüş sülfit fotosellerini ve selenyum doğrultmaçlarını araştırmak için kullandı. Bu deneyler, ilk defa p-n kavşaklarının varlığını göstermeyi sağladı. Şekil 1.2.'de açıklanan doğrultucunun veya güneş pilinin p-n kavşağındaki koordinat ile iletim bandının ve valans bandının enerjilerinin şemasını göstermektedir. Fotosellerde p-n-kavşakların rolü de incelenmiştir.



Şekil 1.2. Bir p-n bağlantısının ilk şeması. (LITOVCHENKO, 2016

Burada p-iletkenlik bölgesi, S' dikey çizgisinin sağında ve n-iletkenlik bölgesi S dikey çizgisinin solunda. Yatay eksen boyunca sayılar, delik (n_+) ve elektron (n_-) konsantrasyonlarının logaritmasını belirtir.

Her ne kadar yarıiletken fizik için bu keşifler çok fazla önemli görülmesede, Batı'da referans olduğu bilinmemektedir ve Russell Shoemaker Ohl (1898 - 1987) genellikle p-n kavşaklarıyla çalışan ilk kişi olarak kabul edilmektedir. Nitekim, Ohl'in patenti 27 Mayıs 1941'de (Lashkaryov'un makalesi çoktan ortaya çıktıktan sonra) yapıldı ve 25 Haziran 1946'da yayınlandı.Oysa ki, batı'da en erken basılmış makaleler germanyum ve kurşun sülfit p-n kavşakları üzerine 1947'de ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, bu alandaki öncelik açıkça Lashkaryov'un makalesine aittir ve bu da tarif edilen fenomenin fiziğinin derinlemesine anlaşıldığını gösterir.

Yarıiletken bilim, bir doygunluk evresine ulaştıktan sonra, nanoteknoloji, fotovoltaik ve grafen fiziğinin gelişmesinden güçlü bir etki elde etti.Yarıiletkenlerin neden bu denli bir öneme sahip olduğuna gelirsek. İlk olarak, bir yarıiletken, bir iletken ile bir yalıtkan arasında elektriksel direnci olan bir

cihazdır. Farklı yarıiletkenler kendi benzersiz özelliklerine sahiptir. Bir atom temel durumundayken, dış elektron katmanına valans bandı (VB) denir. Atom uyarıldığında, bazı elektronların valans bandından çıkıp iletkenlik bandına (CB) atlamasına neden olur. Valans bandından çıkan elektronlar serbesttir ve iletim bandındaki atomlar arasında hareket edebilir.

İletkenler, iletken bantta zaten oda sıcaklığında elektronlara sahiptir. Elektronlar atomlar arasında serbestçe hareket edebilir ve bu nedenle iyi elektrik iletkenleridir. Yalıtkanlar, atomlara güçlü bir şekilde bağlı olan elektronlara sahiptir. Yarıiletkenler bu ikisinin arasındadır. Oda sıcaklığında, çoğu elektron valans bandındadır. Ancak, yarıiletkenlerde bir elektronun bant enerjisini geçerek, iletken bant içerisine hareket etmesini sağlamak için nispeten küçük bir enerjiye ihtiyaç duyulur. (Lytovchenko,2014)

1.2. Yarıiletken olarak Cu_2O

Cu_2O'nun yarıiletken olarak doğal bir *p*-tipi yarıiletkendir. Bir elektron atomu iletim bandına girmek için terk ettiğinde valans bandında bir delik bırakır, bu bir elektronun yokluğundan dolayı pozitif bir alan oluşturur. Oda sıcaklığında, değerlik bandındaki hemen hemen tüm orbitallerin elektronları ve iletkenlik bandında bulunan çok sayıda serbest elektron dolu olması durumunda, buna n tipi adı verilir. Diğer bir durum ise, değerlik bandını oda sıcaklığında dolduracak kadar elektron olmamasıdır. Bu kristal yapısında da pozitif alanlar (delikler) yaratır ve malzemenin p-tipi olduğu söylenir.

Bakır Oksit (Cu_2O) solar hücre üretiminede önemli bir potansiyeline sahiptir, çünkü:

- Zehirsiz, çevre dostudur.
- Bakır çok bol ve kolay erişilen bir malzemedir.
- Cu_2O yarıiletkenleri, silikon gibi mevcut yarıiletkenlere kıyasla önemli ölçüde daha düşük maliyetle üretilme potansiyeline sahiptir.

- % 20'den fazla teorik enerji dönüşüm verimi vardır.

Cu_2O, 1920'de L.O. Grondahl tarafından ilk incelenen ve üretilen ilk yarıiletkenlerden biriydi. 1920'lerde ve 30'ların Cu/Cu_2O diyotları radyolarda kullanılmak üzere doğrultmaç olarak geliştirildi.

Bu ilk günlerde, Cu_2O'nun optik özellikleri denizaltılarda fotometrelerde kullanılmasına yol açtı.

1940'lı yıllarda Cu_2O ile ilgili laboratuvarlarında daha fazla araştırma yapıldı. Bununla birlikte, doping seviyesinin Cu_2O ile elde edilebileceğinden çok daha iyi bir kontrol sağlayan yüksek saflıkta silikonun ortaya çıkmasının ardından Cu_2O göz ardı edildi.

Cu_2O ile ilgili araştırmalar, düşük maliyetli yarıiletken olma potansiyelinden dolayı canlanma geçirdi. Ancak bu yarıiletkenin anlaşılması için harcanan toplam çaba, silikon gibi diğer yarıiletken malzemeler üzerine yapılan kapsamlı araştırmalara kıyasla minimum düzeyde kaldı. Bu da, Cu_2O'nin hala potansiyel olarak parlak bir geleceğe sahip olduğunu gösterir.

1.3. İnce Film Depolama Yöntemleri

Günümüzde, elektronik aletlerin çeşitliliğini güçlendirmek için düşük maliyetli, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verimli fotoelektrokimyasal (PEC) enerji dönüşüm cihazlarının üretimi dünya çapındaki araştırmacılar için en büyük zorluklardan biridir. Bu cihazların performansı malzemelerin özelliklerine bağlı olduğundan, kilit malzemelerin hazırlanmasına ve geliştirilmesine büyük önem verilmiştir. Dökme malzemelere kıyasla, ince filmler en fazla iki boyutta periyodikliğe sahiptir ve fizikokimyasal özelliklerinde dökme malzemelerinkinden çok büyük farklılıklar göstermektedir.

İnce film teknolojisi, çeşitli alanlarda çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Katıhal elektroniği, optik, manyetizma, kaplama, süperkapasitör ve fotovoltaik (PV) hücreler gibi bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarındaki olağanüstü gelişmelerin temelidir. İnce film cihazlarının dökme malzemelere göre avantajları

düşük malzeme tüketimi, kolay işlem ve esnek alt tabanların olası kullanımıdır. İnce filmlerin özelliklerinin depolama yöntemine bağlı olduğu iyi bilinmektedir. İnce filmler için uygun depolama yönteminin seçilmesiyle istenen özellikler ve esneklik elde edilebilir. İnce film depolama yöntemleri genel olarak fiziksel ve kimyasal yöntemlere ayrılabilir. Fiziksel yöntemlerde, vakumda buharlaşma ve püskürtme, içine alınacak olan malzemenin, buharlaştırıcı veya bir çarpma işlemi ile gaz halinde bir duruma aktarıldığı ve alt taban üzerinde depolandığı bir ortam içine alınır. Kimyasal yöntemler, geleneksel kimyasal buhar depolama (CVD), lazer CVD, foto CVD, metal organik CVD (MOCVD), elektrodepozisyon (ED), kimyasal depolama metodu (CBD), modifiye kimyasal depolama metodu (M-CBD), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR), püskürtme metodu, sol-jel, vb. gibi gaz fazlı kimyasal işlemleri içerir. Kimyasal metotlar, kimyasal çözeltiden elde edilen büyüme ile oluşur. Fiziksel yöntemler, yüksek çalışma basıncı, karmaşık ekipmanların gerekliliği, yüksek maliyet, her birikimden sonra temizlik vb. gibi dezavantajlara sahiptir. Kimyasal metotlar, ince film formunda metal kimyasal maddeler, metal oksitler, metal hidroksitler ve karmaşık kimyasal bileşimler içeren çeşitli materyallerin birikimi için basit, ekonomik ve elverişlidir. İnce film depolama yöntemlerinin geniş sınıflandırması çizelgede özetlenmiştir. (Çizelge 1.1.)

Bu ince film depolama yöntemleri arasında, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) metodu nispeten basittir ve diğer pahalı ince film depolama metodlarına göre çok çeşitli avantajlar sunar.

1 Filmin kaplama hızı ve kalınlığının, kaplama döngüleri değiştirilerek geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebildiği bir işlemdir.
2 Nispeten üniform filmler herhangi bir şekildeki alt tabanlar üzerinde elde edilebilir, alt taban materyalinin, boyutları veya yüzey profili üzerinde herhangi bir kısıtlama yoktur.

3 Vakum esaslı depolama metodundan farklı olarak, SILAR metodu pahalı ve karmaşık bir alet gerektirmez. Yalnızca endüstriyel uygulama bağlamında gerekli görüldüğünde vakum uygulanabilir.

4 SILAR metodu genellikle düşük çalışma sıcaklığı gerektirir. Enerji tasarrufu açısından belirgin avantajların yanı sıra, düşük çökeltme sıcaklığı, ayrışma, bulaşma ve dopant dağılımı gibi farklı işlemlerde yer alan yüksek sıcaklık etkilerinden kaçınır.

Çizelge 1.1. İnce Film Depolama Yöntemlerinin Şematik gösterimi.



1.3.1. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon Yöntemi (SILAR)

İnce film depolamak için en yeni çözüm yöntemlerinden biri, CBD'nin değiştirilmiş hali olarak da bilinen SILAR metodudur. Son yıllarda, ince film formundaki malzemeler (metaller, yarıiletkenler, seramikler, süper iletkenler, iletken polimerler, vb.) SILAR metoduyla hazırlanmıştır. SILAR metodu kullanılarak ince filmlerin hazırlanması birkaç önemli özelliğe sahiptir: difüzyon, kontaminasyon ve dopant dağılımı gibi yüksek sıcaklık etkilerini önleyen düşük çökelme sıcaklığı. Enerji tasarrufu açısından bariz avantajların yanı sıra, en başta gelen avantaj filmin nispeten iyi bir büyüme oranıdır. Bu da, değişen adsorpsiyon ve reaksiyon süresi ile kolayca kontrol edilir.

SILAR metodu nispeten yeni ve daha az araştırılan bir yöntemdir, ilk olarak 1985 yılında Ristov ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. SILAR ismi, Nicolau ve Menard (1985) tarafından bu yönteme atfedildi ve ZnS, ZnS ve CdS ince filmleriyle ilgili sonraki makalelerinde kullanıldı. SILAR metodu, I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalkojenitler ve kompozit filmler gibi kalsogen gruplarının ince filmlerinin depolanabilmesi için kullanılabilir.

1.3.1.1. SILAR Uygulaması

SILAR işleminin, K_pA_a tipinde, su ile çözünmeyen iyonik veya iyon kovalent bileşiklerinin ince filmlerini, reaksiyonu takiben, adsorbe edilmiş katyonlar pK^{a+} ve anyon aA^{p-} arasındaki katı çözelti arayüzünde heterojen kimyasal reaksiyonla üretmesi amaçlanmaktadır.

$$pK_{aq}^{a+} + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+} + aA^{b-} \rightarrow KpAa_S \downarrow + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+}$$

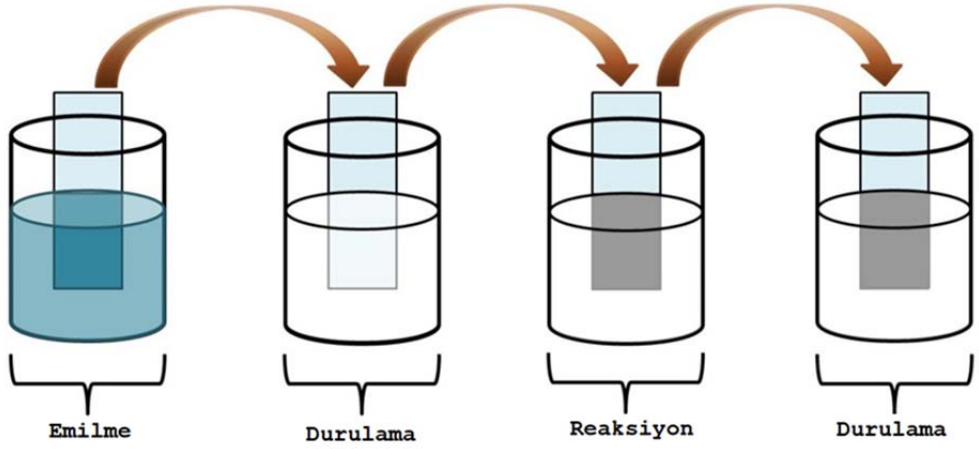
ap = bq = b'q' ile

Burada 'K', katyonu (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, vb.); 'p', katyon sayısını, a, katyon üzerindeki yükün sayısal değerini, 'X', negatif yüke sahip katyonik öncülerdeki bir iyonu (X = SO_4^{2-}, Cl^{2-}, NO_3^{2-}, vs.), q, katyonik öncülerdeki X sayısını ve 'b', X üzerindeki yüklerin sayısal değerini, b ', anyonik çözeltilerdeki Y sayısını, q', Y üzerindeki yükün sayısal değeri, ' Y ', kalkojen iyonuna bağlı iyonu, A, anyonu (O^-, OH^-, S,Se ve Te), a ise anyonların sayısını belirtir. Kompleksleştirici varlığında yukarıdaki reaksiyon şu şekilde yazılabilir;

$$P[(KC)^{a+}]_{aq} + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+} + aA^{p-} \rightarrow Kp'Aa'_S + C + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+}$$

burada, 'C' komleksleştirici maddedir.

SILAR metodu, esas olarak iyonların çözeltilerden adsorpsiyonu ve reaksiyonuna ve çözeltide homojen çökelmeyi önlemek için her daldırma arasında damıtılmış su durulamaya dayanmaktadır. Şekil 1.3., SILAR metodunun şematik gösterimidir.



Şekil 1.3. SILAR metodunun şematik gösterimi.

İnce filmler adsorbe edilmiş katyonların ardından uygun öncü çözeltiden anyonlar ile reaksiyona sokularak elde edilir. 'Adsorpsiyon' terimi, SILAR metodunun temel yapı taşı olan başka bir maddenin yüzeyinde bir maddenin toplanması olarak tanımlanabilir. İki heterojen faz birbiriyle temas ettiğinde adsorpsiyon beklenebilir. Dolayısıyla, gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç olası adsorpsiyon sistemi vardır. SILAR metodu sıvı-katı sistemindeki adsorpsiyonla ilgilidir. Adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir. Adsorpsiyon, iyonlar ve alttaban yüzeyi arasındaki bir yüzey olayıdır ve çözeltideki iyonlar ve alttabanın yüzeyi arasındaki çekim kuvvet nedeniyle mümkündür. Bu kuvvetler kohezif, Van-der Waals veya kimyasal çekim olabilir. Atomlar veya moleküller alttaban yüzeyinin atomlarını veya moleküllerini tamamıyla çevrelemez. Bu nedenle, dengesiz veya artık kuvvete sahiptirler ve alttaban parçacıklarını tutarlar. Böylece, adsorbe edilmiş atomlar alttabanın yüzeyinde tutunabilir. İkinci aşamada, adsorbe edilmiş iyon, anyon ile reaksiyona sokulur ve film oluşumuna yol açar.

SILAR metodu dört adımdan oluşur:

1) Adsorpsiyon, 2) İlk durulama, 3) Reaksiyon ve 4) İkinci durulama.

1) Adsorpsiyon:

SILAR metodunun ilk basamağında, öncü çözeltisinde bulunan katyonlar alttabanın yüzeyine adsorbe edilir ve Helmholtz elektrikli çift tabakayı oluşturur. Bu katman iki katmandan oluşur: ilk önce iç (pozitif yüklü) ve dış (negatif yüklü) katmanlar. Pozitif katman katyonlardan ve negatif olanı katyonların karşı iyonlarından oluşur.

1) İlk Durulama:

Bu adımda, gevşek biçimde adsorbe edilmiş iyonlar difüzyon katmanından uzakta durulanır. Bu durum doymuş elektriksel çift katman ile sonuçlanır.

2) Reaksiyon:

Bu reaksiyon adımında, anyonik öncü çözeltiden anyonlar sisteme dahil edilir. İyonların düşük stabilitesinden dolayı, katyon ve anyon arasındaki reaksiyon, alttaban üzerinde katı faz oluşumuna yol açar.

3) İkinci Durulama:

SILAR metodunun son aşamasında, fazla ve tepkimeye girmemiş atomlar veya moleküller ve difüzyon katmanından tepkimeye giren yan ürünler uzaklaştırılır.

Bu şekilde, SILAR metodu, katyonların adsorpsiyonu ve yeni adsorbe edilmiş anyonların önceden emdirilmiş katyonlarla reaksiyona sokulmasıyla sonuçlanır, bu, istenen malzemenin ince filminin oluşumuna yol açar. Çözeltinin sıcaklığı, alttabanın doğası, pH ve çözeltinin konsantrasyonu, alttabanın alanı, daldırma ve durulama süresi vb. gibi faktörler depolama işlemini etkiler.

1.3.1.2. Hazırlık parametrelerinin etkisi

Depolama oranı ve uç kalınlığı, çözeltideki adsorpsiyon ve reaksiyon süresine bağlıdır. SILAR metoduyla, büyüme kinetiği iyonların konsantrasyonuna, adsorpsiyon ve reaksiyon süresine, durulama süresine, sıcaklığa ve kompleksleştirici maddeye bağlıdır. Çeşitli depolama koşullarının bu parametreler üzerindeki etkisi aşağıda değerlendirilmiştir:

a) İyonların konsantrasyonu

Bileşik konsantrasyonundaki artış, katyon ve anyon konsantrasyonunda bir artışa neden olur ve daha kalın bir film elde edilir. Bunun aksine, reaksiyon hızı yükseldiğinde ve çökelme alttaban üzerinde daha az miktarda gerçekleştiğinde belirli bir katyon ve anyon konsantrasyonunun üstündeki kalınlık azalır. Öncü çözeltinin konsantrasyonunun değiştirilmesi, depolanan malzemenin stokiyometrisi ile kontrol edilebilir.

b) Adsorpsiyon ve reaksiyon süresi

İnce film oluşumunda adsorpsiyon ve reaksiyon süresi önemli rol oynar. Adsorpsiyon süresi, reaksiyon süresinden daha büyük olduğundan, film oluşumu çeşitli reaksiyonlarla gerçekleşir, daha yüksek terminal kalınlığı sağlar. Eşit adsorpsiyon ve reaksiyon süresi, tutarlı reaksiyonla sonuçlanır. Tutarlı büyüme, düzgün bir film oluşumu sağlar.

c) Durulama süresi

Her daldırma arasında durulama reaksiyon banyosunda çökeltilmeyi önlemek için önemlidir. Durulama banyosunda gevşek bir şekilde bağlı atomlar ve moleküller alttaban yüzeyinden soyulur. Yeterli durulama süresi kaliteli bir film sağlayabilir.

d) Sıcaklık

Atomların veya moleküllerin ve anyon bileşiğinin ayrışması sıcaklığa bağlıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda, ayrışma daha fazladır ve bu da daha yüksek depolama oranına neden olan daha yüksek katyon ve anyon konsantrasyonları oluşturur.

e) Kompleksleştirici

Metal iyonunun salınımı veya adsorpsiyonu, kompleksleştirici kullanılarak kontrol edilebilir. Metal iyonlarının yavaş salınımı, filmin yavaş büyüme hızına yol açar. Bu nedenle büyüme kinetiği, kompleksleştirici kullanılarak kontrol edilebilir. SILAR metodu aşağıdaki avantajlara sahiptir:

1. Filmlerin kalınlığı ve morfolojisi, hazırlık parametreleri değiştirilerek kolayca kontrol edilebilir.
2. Farklı şekilli alt tabakalarda nispeten tek biçimli filmler elde edilebilir.
3. İhtiyaç duyulan ekipman pahalı değildir ve karmaşık aletler ve vakum gerektirmez.
4. SILAR metodu genellikle düşük sıcaklıkta çalıştırılır.

SILAR metodunun ve CBD metoduna göre ek bir avantajı ise, SILAR metodunda çözeltide çökelti oluşmaması nedeniyle malzeme maliyetini düşürmesidir. SILAR metodu, sulu veya sulu olmayan banyolardan depolama için ve polimerlerin, yarıiletkenlerin veya oksitlerin hazırlanmasında da kullanılabilir.

1.4. Yarı İletken Malzemeler

Yarıiletkenler, metaller ve yalıtkanlar arasında iletkenliği olan bir grup malzemedir. Yarıiletkenlerin iki genel sınıflandırması, periyodik tablonun IV. grubunda bulunan temel yarıiletken malzemeleri ve çoğu, grup III ve grup V öğelerinin özel kombinasyonlarından oluşan bileşik yarıiletken malzemeleridir.

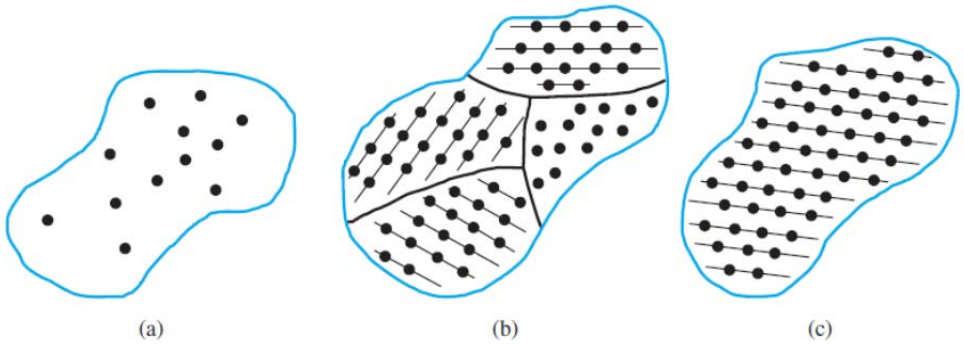
Tek atom türlerinden oluşan yarıiletken elementler silisyum ve germanyumdur. Silikon, entegre devrelerde kullanılan en yaygın yarıiletkendir.

Gallium arsenit veya gallium fosfit gibi iki elementli veya ikili bileşikler, bir grup III ve bir grup V elemanın birleştirilmesiyle oluşturulur. Galyum arsenit, bileşik yarıiletkenlerin en yaygın olanlarından biridir. İyi optik özellikleri, optik cihazlarda kullanışlı olmasını sağlar. GaAs, örneğin yüksek hızın gerekli olduğu özel uygulamalarda da kullanılır. (Neamen, 2011)

1.5.Katı Maddeler

Amorf, polikristal ve tek kristaller, üç genel katı tipidir. Her tür, malzemenin içindeki belirgin olan bir bölgenin büyüklüğü ile karakterize edilir. Sıralı bölge, atomların veya moleküllerin düzenli bir geometrik düzenlemeye veya periyodikliğe sahip olduğu bir uzaysal hacimdir. Amorf materyaller sadece birkaç atomik veya moleküler boyutta sıraya sahipken, polikristal materyaller birçok atomik veya moleküler boyutta yüksek bir dereceye sahiptir. Bu sıralı bölgeler veya tek kristalli bölgeler, birbirlerine göre boyut ve yön olarak değişir. Tek kristalli bölgeler taneler olarak adlandırılır ve birbirlerinden tanecik sınırları ile ayrılır. Tek kristalli malzemeler, ideal olarak, malzemenin tüm hacmi boyunca yüksek derecede bir sıraya veya düzenli geometrik periyodikliğe sahiptir. Tek

kristalli bir malzemenin avantajı, genel olarak, elektriksel özelliklerinin, bir tek kristalli malzemenin özelliklerinden üstün olmasıdır, çünkü tane sınırları elektriksel özellikleri düşürme eğilimindedir. Şekil 1.4.'de, amorf, polikristalli ve tek kristalli malzemelerin iki boyutlu gösterimleri gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Üç genel kristal tipinin şeması: (a) amorf, (b) polikristal, (c) tek kristal. (Neamen, 2011)

1.6.Kristal Yapı

Atomların dizilme şekillerine bağlı olarak, malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların diziliş şekilleri amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta inceleyebiliriz.Atomlar düzensiz bir şekilde dizilmişlerse böyle bir yapıya amorf yapı (düzensiz yapı) adı verilir. Gazlar, sıvılar ve katı maddelerden cam amorf yapılı maddedir. Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirine Zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunuyorsa bu tür yapılara moleküler yapı denir. Su (H_2O), karbon dioksit (CO_2), O_2, N_2 ve bir çok polimer malzemeler moleküler yapıya sahiptirler. Atomların belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu meydana gelen yapıya kristal yapı denir. Bütün metaller, çoğu seramik malzemeler ve bazı polimerler kristal yapıya sahiptirler. Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilimleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı veya kristal kafesi adı verilir. Bir

malzemenin kristal yapısı, kristal kafesi içerisindeki atomların dizilişi, kafesin boyutu ve şekline bağlı olarak belirlenir. (Neamen, 2011)

1.6.1. İlkel ve Birim Hücre

Belirli bir atomik diziyi, kafes noktası adı verilen bir noktayla temsil edebiliriz. Şekil 1.5., sonsuz iki boyutlu kafes noktaları dizisini göstermektedir. Bir atomik diziyi tekrarlamanın en basit yolu çeviridir. Şekil 6'daki her kafes noktası, bir yönde bir a_1 mesafesini ve iki boyutlu bir kafes oluşturmak için ikinci bir doğrusal olmayan bir doğrultuda b_1 mesafesini çevrilebilir. Üçüncü bir doğrusal olmayan çeviri üç boyutlu kafes üretecektir. Çeviri yönleri dikey olmak zorunda değildir.

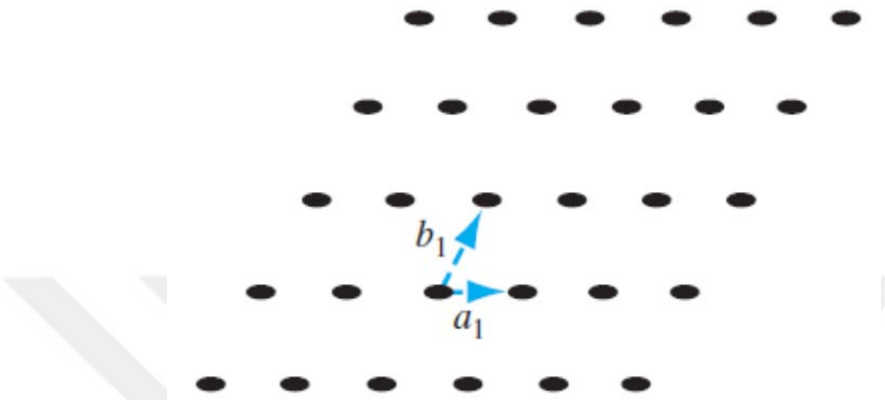
Birim hücre A, a_2 ve b_2 yönlerinde çevrilebilir, birim hücre B, a_3 ve b_3 yönlerinde çevrilebilir ve iki boyutlu kafesin tamamı, bu birim hücrelerin herhangi birinin çevirileriyle oluşturulabilir. Şekil 1.6.'daki birim hücreler C ve D ayrıca, uygun çeviriler kullanılarak tüm kafesin oluşturulmasında da kullanılabilir. İki boyutlu birim hücrelerin bu incelemesi, gerçek bir tek kristal materyali tanımlamak için kolayca üç boyuta genişletilebilir.

İlkel bir hücre, kafes oluşturmak için tekrarlanabilen en küçük birim hücredir. Çoğu durumda, ilkel bir hücre olmayan bir birim hücre kullanmak daha uygundur. Örneğin, ortogonal kenarlara sahip birim hücreler seçilebilir, oysa ilkel bir hücrenin kenarları ortogonal olmayabilir.

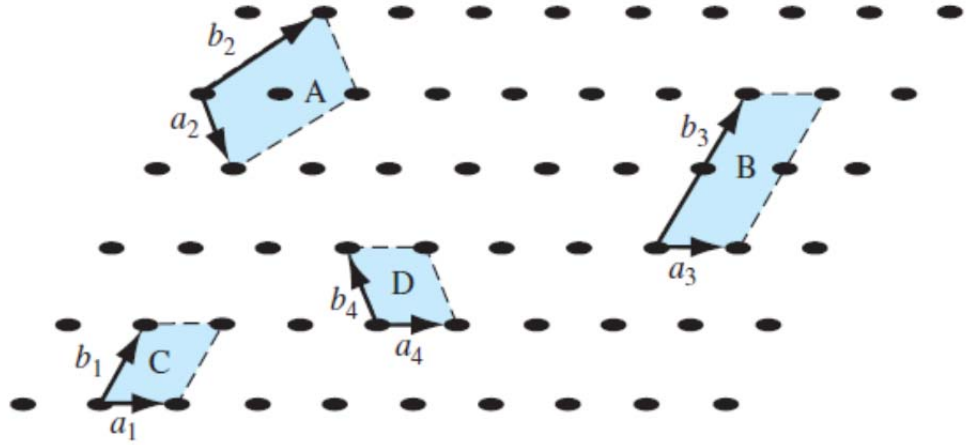
Genelleştirilmiş üç boyutlu bir birim hücre, Şekil 1.7.'de gösterilmiştir. Bu hücre ve kafes arasındaki ilişki, dikey olması gerekmeyen ve uzunlukları birbirine eşit olabilen veya eşit olmayan üç vektör $\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ ile tanımlanır. Üç boyutlu kristaldeki her eşdeğer kafes noktası vektör kullanılarak bulunabilir.

$$\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b} + s\vec{c} \tag{1.4}$$

Burada p, q ve s pozitif tamsayıdır. $\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ vektörlerinin büyüklükleri, birim hücrenin kafes sabitleridir.



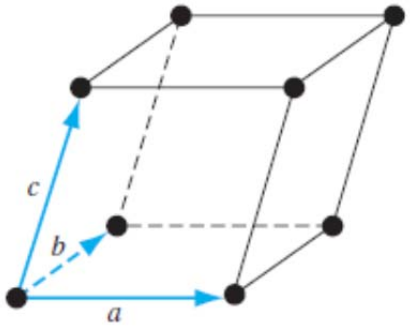
Şekil 1.5. Tek kristal bir kafesin iki boyutlu gösterimi. (Neamen, 2011)



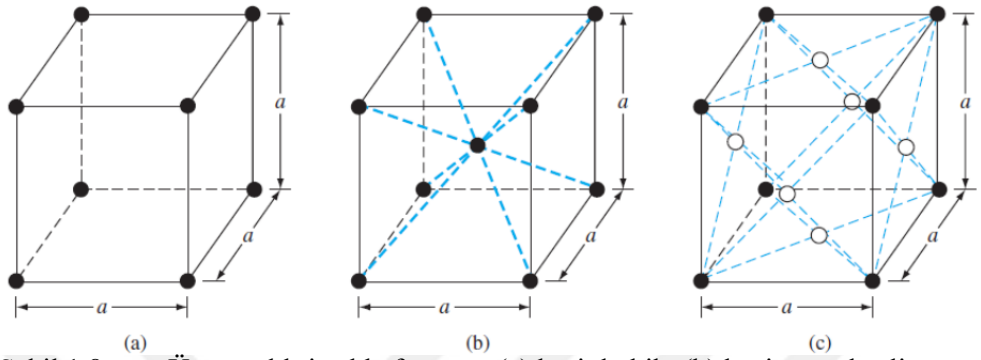
Şekil 1.6. Çeşitli olası ünite hücrelerini gösteren tek kristal kafesin iki boyutlu gösterimi. (Neamen, 2011)

1.6.2. Temel Kristal Yapılar

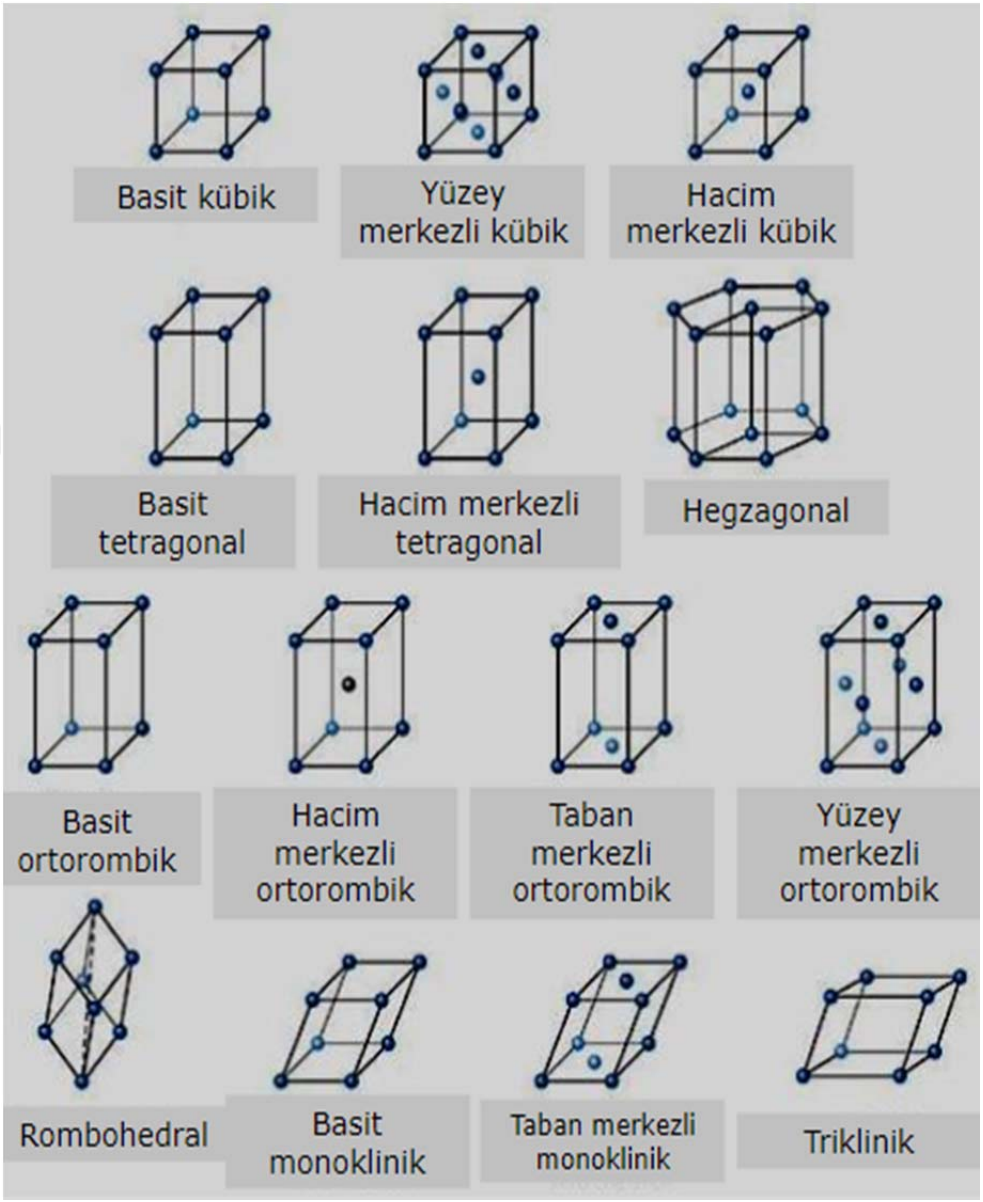
Kristal kafesi içerisinde atomların bulunduğu yerlere kafes noktaları adı verilir. Kafes noktalarına göre isimlendirilmiş üç temel kristal kafes vardır. Üç temel kristal kafesin temel özelliklerinden bazıları şu şekildedir. Şekil 1.8. basit kübik (simple cubic) , hacim merkezli kübik (body-centered cubic) ve yüzey merkezli kübik (face-centered cubic) kafesleri göstermektedir. Basit kübik (sc) kafes, her köşede bulunan bir atoma sahiptir; hacim merkezli kübik (bcc) kafes, küpün merkezinde ek bir atom içerir; ve yüzey merkezli kübik (fcc) kafes, her yüz düzleminde ek atomlara sahiptir. Birim hücrenin geometrisi iki farklı parametrenin etkileşimi sonucu tarif edilebilir. Bunlardan birincisi x, y , z eksenleri veya birm hücre eksenleri arasındaki α, β, γ açılarıdır. İkincisi ise a, b, c harflri ile ifade edilen birim hücre kenarlarının uzunluğudur. Birim hücrenin boyut ve şeklini tarif eden bu parametrelere, kafes parametreleri adı verilir. Kafes parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Yedi kristal sistemine ait toplamda 14 farklı kristal kafes geometrisi tespit edilmiştir. Bu kristal kafes geometrileri şekil 1.9.'da gösterilmiştir. Bu kristal sistemlerinin kafes parametreleri ve arasındaki ilişki çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Genelleştirilmiş bir ilkel birim hücre. (Neamen, 2011)



Şekil 1.8. Üç temel kristal kafes türü: (a) basit kübik, (b) hacim merkezli kübik, (c) yüzey merkezli kübik. (Neamen, 2011)



Şekil 1.9. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal geometrisi

Çizelge 1.2. Yedi farklı kristal sistemine ait kafes parametreleri ve aralarındaki ilişkiler.

Kristal Sistemi	Kafes Parametreleri	
	Kafes Kenarları Arasındaki İlişki	Eksenler Arası Açı Değerleri
Kübik Kafes	$\boldsymbol{a = b = c}$	$\boldsymbol{\alpha = \beta = \gamma = 90^o}$
Hegzagonal Kafes	$\boldsymbol{a = b \neq c}$	$\boldsymbol{\alpha = \beta = 90^o \ \gamma = 120^o}$
Tetragonal Kafes	$\boldsymbol{a = b \neq c}$	$\boldsymbol{\alpha = \beta = \gamma = 90^o}$
Ortorombik Kafes	$\boldsymbol{a \neq b \neq c}$	$\boldsymbol{\alpha = \beta = \gamma = 90^o}$
Triklinik Kafes	$\boldsymbol{a \neq b \neq c}$	$\boldsymbol{\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o}$
Monoklinik Kafes	$\boldsymbol{a \neq b \neq c}$	$\boldsymbol{\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta}$
Rombohedral Kafes	$\boldsymbol{a = b = c}$	$\boldsymbol{\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o}$

1.6.3. Kübik Kristal Sistemi

Kübik kristal sisteminde kafes geometrisi, kenarları eşit bir küp şeklindedir. Kübik kristal sistemde atomlar üç farklı şekilde dizilerek basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik kristal kafeslerini meydana getirebilirler.Basit kübik kafeste atomlar küpün her bir köşesinde yerleşir. Dolayısıyla her bir köşede bir atom olursa, birim hücrede toplam sekiz atom vardır. Basit kübik hücredeki tüm kenarların uzunluğu birbirine eşit olup, eksenleri arasındaki bütün açılar 90°'dir.Birim hücredeki atom sayısını bulmak için, komşu birim hücrelerdeki paylaşılan atom sayısı göz önünde bulundurulur.genel bir ifade olarak kübik sistem için toplam atom sayısı şu şekilde ifade edilebilir: (Uzun,2003)

$$\boldsymbol{N_T = N_{köşe}\frac{1}{8} + N_{yüzey}\frac{1}{2} + N_{iç}\frac{1}{1} + N_{kenar}\frac{1}{4}} \quad (1.5)$$

N_T = Birim hücredeki toplam atom sayısı

$N_{köşe}$ = Birim hücrenin köşelerinde bulunan atom sayısı

$N_{yüzey}$ = Birim hücrenin yüzeylerinde bulunan atom sayısı

$N_{iç}$ = Birim hücrenin iç kısmında bulunan atom sayısı

N_{kenar} = Birim hücrenin kenarlarında bulunan atom sayısı

1.6.4. Kristal Düzlemler ve Miller İndisleri

Gerçek kristaller sonsuz büyük olmadığından, sonunda bir yüzeyde son bulurlar. Yarıiletken cihazlar bir yüzeye veya bir yüzeye yakın imal edilmiştir, böylece yüzey özellikleri aygıt özelliklerini etkileyebilir. Bu yüzeyleri kafes açısından tanımlayabilmeyi istiyoruz. Kristalin içinden geçen yüzeyler veya düzlemler, önce kafesin tanımlanmasında kullanılan $\vec{a}, \vec{b}$ *ve* $\vec{c}$ eksenleri boyunca düzlemin kesişimleri dikkate alınarak tanımlanabilir.

Yaygın olarak kübik bir kristalde kabul edilen üç düzlem, Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Şekil 1.8a'daki düzlem $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ eksenlerine paraleldir, böylece kavşaklar p=1, q=∞ ve s=∞ olarak verilir. Karşılıklı alındığında Miller indislerini (1, 0, 0) olarak alırız, bu nedenle Şekil 1.10 (a)'da gösterilen düzlem (100) düzlemi olarak adlandırılır. Yine, Şekil 1.10 (a)'da gösterilene paralel olan ve integral sayıda kafes sabitleri ile ayrılmış herhangi bir düzlem eşdeğerdir ve (100) düzlemi olarak adlandırılır. Miller indislerini elde etmek için kavşakların karşılıklı almanın bir avantajı, bir eksene paralel bir düzlemi tarif ederken sonsuz kullanımdan kaçınılmasıdır. Sistemimizin orijininden geçen bir düzlemi tarif edersek, kesişimlerin karşılığını aldıktan sonra sonsuzluğu Miller indislerinden biri ya da birkaçı olarak elde ederiz.

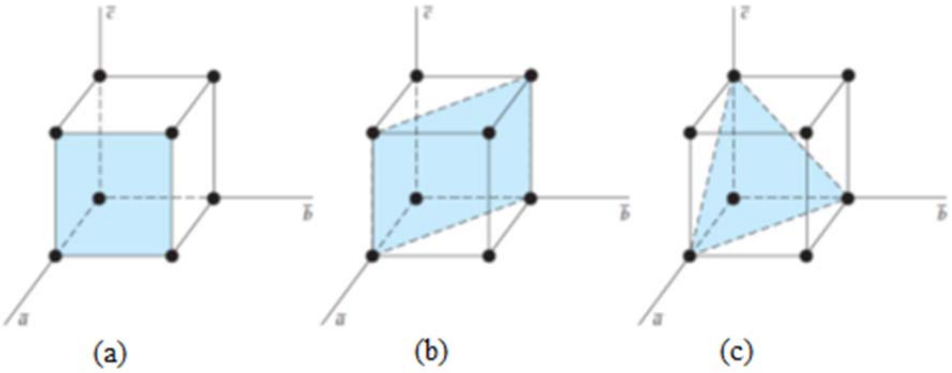
Bununla birlikte, sistemimizin orijininin yeri tamamen keyfidir ve bu yüzden orijini başka bir eşdeğer kafes noktasına çevirerek, Miller indisleri setinde sonsuzluk kullanımını önleyebiliriz.

Basit kübik yapı, gövde merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik için yüksek derecede bir simetri vardır. Eksenler, üç boyutun her birinde 90° döndürülebilir ve her kafes noktası tekrar denklem (1.4) ile tarif edilebilir.Şekil

1.10 (a)'da gösterilen kübik yapının her yüz düzlemi tamamen eşdeğerdir. Bu düzlemler birlikte gruplandırılmış ve {100} düzlem kümesi olarak adlandırılır.

Ayrıca Şekil 1.10 (b) ve 1.10 (c)'de gösterilen düzlemleri de ele aldığımızda. Şekil 1.10 (b)'de gösterilen düzlemin kesişimleri p=1, q=1 ve s=∞ dir. Miller indisleri bu kesişmelerin karşılığı alınarak bulunur ve sonuç olarak bu düzlem (110) düzlemi olarak adlandırılır. Benzer bir şekilde, Şekil 1.10 (c)'de gösterilen düzleme (111) düzlemi olarak adlandırılır.

Belirlenebilir bir kristalin bir özelliği, en yakın eşdeğer paralel düzlemler arasındaki mesafedir. Bir başka karakteristik, belirli bir düzlem tarafından kesilen, santimetrekareye düşen atomların yüzey konsantrasyonudur. Yine, tek kristalli bir yarıiletken sonsuz büyüklükte değildir ve bir yüzeyde sonlandırılmalıdır. Atomların yüzey yoğunluğu yarıiletken bir malzemenin yüzeyine nasıl "sığacağının" belirlenmesinde önemli olabilir.



Şekil 1.10. Üç kafes düzlemi: (a) (100) düzlem, (b) (110) düzlem, (c) (111) düzlem. (Neamen, 2011)

Genellikle, düzlemler arası mesafe *d*, düzlem takımının indisleri ve örgü parametreleri ile belirlenir.her hangi bir (hkl) düzlem takımı içinde, komşu iki düzlem arasındaki mesafe (*d*) ve birim hücrenin hacmi aşağıdaki denklemlerden belirlenebilir:

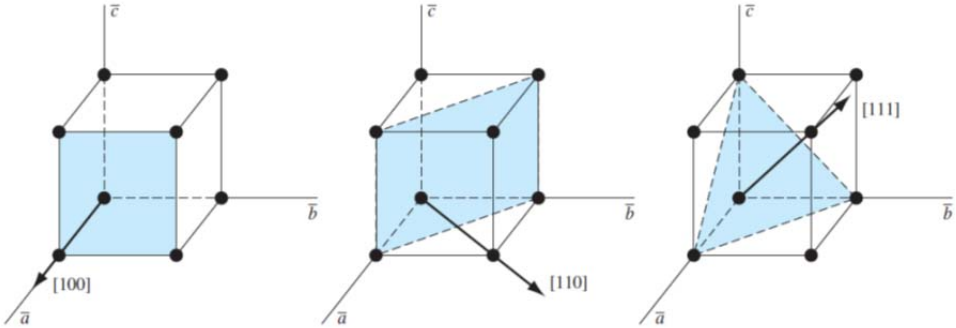
Çizelge 1.3. Düzlemler arasındaki uzaklık ve birim hücrelerin hacimleri.

DÜZLEMLER ARASI UZAKLIK	
Kübik	$d^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}$
Tetragonal	$d^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2} + \frac{c^2}{l^2}$
Ortorombik	$d^2 = \frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2}$
Heksagonal	$d^2 = \frac{3}{4}\left(\frac{a^2}{h^2+hk+k^2}\right) + \frac{c^2}{l^2}2$
Monoklin	$d^2 = \sin^2\beta\left(\frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2\sin^2\beta} + \frac{c^2}{l^2} - \frac{ac}{2hl\cos\beta}\right)$
BİRİM HÜCRE HACİMLERİ	
Kübik	a^3
Tetragonal	a^2c
Ortorombik	abc
Heksagonal	$\left(\sqrt{3}a^2c\right)/2 = 0.866a^2c$
Monoklin	abc sinβ

1.6.5. Kristallerde Yönler

Bir kafesdeki kristal düzlemlerini tarif etmeye ek olarak, kristal içindeki belirli bir yönü tarif etmek isteyebiliriz. Yön, bir vektörün bu yöndeki bileşenleri olan üç tam sayı kümesi olarak ifade edilebilir. Örneğin, basit bir kübik kafes içindeki gövde köşegen vektör bileşenleri 1, 1, 1'den oluşur. Gövde köşegeni daha sonra [111] yönü olarak tanımlanır. Parantezler, kristal düzlemler için kullanılan parantezlerden farklı olarak yönü belirlemek için kullanılır.

Basit kübik yapı için üç temel yön ve ilişkili kristal düzlemler Şekil 1.11'de gösterilmektedir. Basit kübik kafeslerde [hkl] yönünün (hkl) düzlemine dik olduğuna dikkat edin. Bu diklik, kübik olmayan kafeslerde doğru olmayabilir.



(b) (c)

Şekil 1.11. Üç kafes yönü ve düzlemi: (a) (100) düzlemi ve [100] yönü, (b) (110) düzlemi ve [110] yönü, (c) (111) düzlemi ve [111] yönü. (Neamen, 2011)

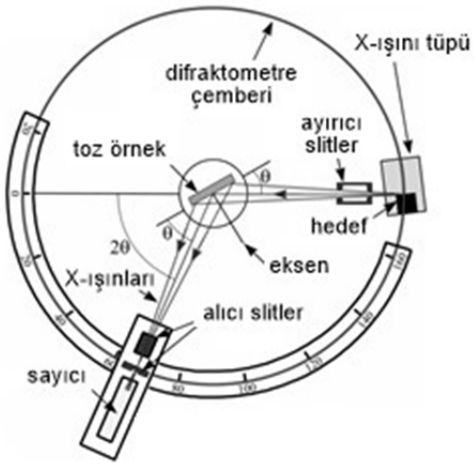
1.7. Karakterizasyon Teknikleri

Sentezlenen malzemeler, çeşitli fiziko kimyasal özelliklerine dayalı olarak kendi uygulama alanlarında etkili bir şekilde kullanılabilir. Herhangi bir malzemenin tam karakterizasyonunu değerlendirmek için, faz analizi, yapısal değerlendirmesi, optik ve yüzey karakterizasyonu ile mikro yapısal analizi, vb. çok önemlidir. Karakterizasyon teknikleri, hazırlanan malzemelerin uygun şekilde sınıflandırılmasında ve işaretlenmesinde büyük rol oynamaktadır. Ayrıca karakterizasyon teknikleri, çeşitli olayların arkasındaki nedenleri açıklamaya yardımcı olur ve önerilen teorilere bilimsel destek sağlamaya yardımcı olur.

1.7.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), toplu ve ince film örneklerinin karakterizasyonu için iyi bilinen bir tekniktir. Yapısal tanımlama ve kafes parametrelerinin belirlenmesi, XRD paternlerinin yorumlanmasına dayanır.

Tahribat yapmaz, temas gerektirmez ve kristalin büyüklüğü, oryantasyon ve gerilme durumu gibi yararlı bilgiler sağlar. XRD olgusu, X-ışınlarının malzemenin farklı kristalografik düzlemlerinden yansımasından oluşur. Şekil 1.12., X-ışını difraktometresinin şemasını göstermektedir.



Şekil 1.12. X-ışını difraktometrenin şematik görünümü.

Genel olarak kırınım, yalnızca dalga hareketinin dalga boyu, saçılma merkezleri arasındaki tekrar mesafesi ile aynı büyüklükte olduğunda meydana gelir. Bu kırınım durumu, Bragg yasası ile açıklanır.

$$\boldsymbol{2d \sin \theta = n \lambda} \tag{1.6}$$

burada, d = düzlemsel aralık, θ = gelen ışın kırınım açısı, n = kırınım sayısı (n = 1, 2…) ve λ = tek renkli X-ışınının dalga boyu,

Debye Scherrer tekniği, difraktometre ile birlikte en yaygın şekilde kullanılır. Bu cihazda, kırılan ışınım, açısal yansıma aralığı boyunca hareket eden karşı tüp tarafından tespit edilir. Bilgisayar sisteminde yerleşik bir program gözlenen yoğunlukları işler. Numune içindeki mevcut atom düzlemlerinin d değerlerinden ve buna karşılık gelen yansıtılmış yoğunluklardan oluşan bir kırınım modeli, yapısal karakterizasyonun ardından bu XRD verilerinden elde edilebilir.

1.7.1.1. Fazların Tanımlanması

Gözlenen "d" değerleri, standart kimyasal yöntemlerle sentezlenen aynı malzeme için Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi kırınım dosyası veya

Amerikan Test Malzemeleri Derneği veri kartı kullanılarak standart "d" değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu analiz örnekte yer alan farklı evreleri ve atomik düzlemlerin Miller indislerini ortaya koymaktadır. Mevcut fazın birim hücresi için a, b ve c kafes parametreleri Kenon tarafından verilen denklemler kullanılarak hesaplanır. Mevcut fazların orantılı miktarı, toplam yoğunluklardan belirlenebilir.

Yansıma tepe noktalarının olmaması, numunenin şekilsiz doğasını gösterir. Tek bir yansıma zirvesi, epitaksiyel bir büyümeyi belirtirken, birçok yansıma zirvesi, heteroepitaksiyal (polikristal) bir büyümeyi gösterir. Polikristalin olması durumunda, ortalama kristal büyüklüğü Scherrer'ın formülünden belirlenir.

$$\boldsymbol{D = \frac{K\,\lambda}{\beta \cos\theta}} \tag{1.7}$$

Burada, D kristal büyüklünü, β en yoğun tepe noktasının düzeltilmiş FWHM'sini, θ Bragg açısını, K bir sabiti temsil eder.

1.7.1.2. Kristal Yapıların Belirlenmesi

Bir yığın ya da ince film formunda depolanmış bir malzemenin kristal yapısı o malzemenin kırınım desenini ya da daha spesifik olarak birim hücrenin şeklini ve boyutunu belirler.

Bilinmeyen bir yapının belirlenmesi üç ana adımda gerçekleşir:

Adım1: Birim hücrenin şekli ve boyutu, kırınım çizgilerinin açısal konumlarından çıkarılır. İlk olarak, yedi kristal sistemden birine ait olan bilinmeyen yapıyı bulmak için bir varsayım yapılır ve daha sonra bu varsayım temelinde, her yansıma için doğru Miller endeksleri atanır. Bu aşamaya “kalıbın indekslenmesi” denir ve sadece doğru kristal sistemi seçimi yapıldığında mümkündür.

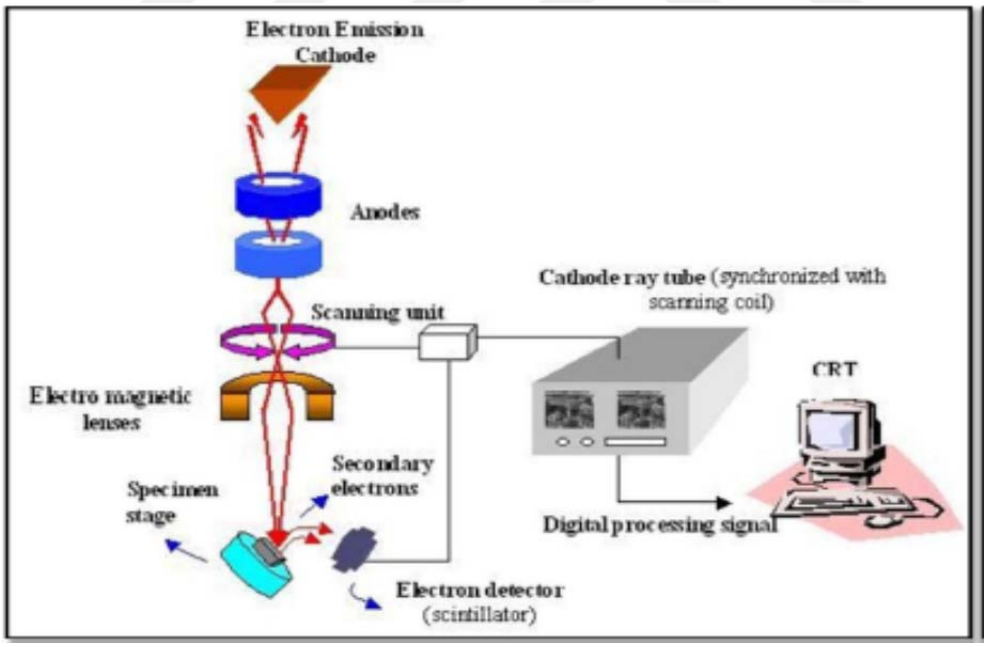
Bu yapıldıktan sonra, birim hücrenin şekli (kristal sisteminden) bilinir ve büyüklüğü kırınım çizgilerinin konumundan ve Miller indekslerinden hesaplanır.

Adım 2: Birim hücre başına düşen atom sayısı daha sonra birim hücrenin şeklinden ve boyutundan hesaplanır.

Adım 3: Son olarak, atomların birim hücre içindeki konumları, kırınım çizgilerinin göreceli yoğunluklarından çıkarılır.

1.7.2. Alan Emisyon Taraması Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Vakum altında, bir alan emisyon kaynağı (FES) tarafından üretilen elektronlar, bir alan gradyanında hızlandırılır. Işın, numuneye odaklanarak elektromanyetik merceklerden geçer. Bu bombardıman sonucunda, numuneden farklı tipte elektronlar yayılır. Bir dedektör ikincil elektronları yakalar ve bu ikincil elektronların yoğunluğu taramalı primer elektron ışını ile karşılaştırılarak numune yüzeyinin bir görüntüsü oluşturulur. Sonunda görüntü bilgisayarda gösterilir. FE-SEM'in ışın diyagramı, Şekil 1.13'te gösterilmiştir.



Şekil 1.13. FE-SEM diyagramı

1.7.2.1. Vakum

FE-SEM yüksek vakum cihazı olarak sınıflandırılabilir. Vakum saçılma olmadan sütun boyunca elektron hareketine izin verir ve cihazın içinde deşarjın önlenmesine yardımcı olur.

1.7.2.2.Alan Emisyon Kaynağı (FES)

Elektron tabancasının işlevi, küçük bir ışında büyük ve kararlı bir akım sağlamaktır. İki emisyon kaynağı sınıfı vardır: termiyonik ve alan yayıcı. Verici tipi, SEM ve FE-SEM arasındaki ana farktır. Termiyonik yayıcılar, bir filamanı ısıtmak için elektrik akımı kullanır; filamentler için kullanılan en yaygın iki malzeme, tungsten (W) ve lantan heksaboriddir (LaB_6). Isı, filament malzemenin iş fonksiyonunu yenmek için yeterli olduğunda, elektronlar materyalden kaçabilir. Termiyonik kaynaklar göreceli olarak düşük parlaklığa, katod malzemesinin buharlaşmasına ve çalışma sırasında termal kaymaya sahiptir. Alan emisyonu, bu problemleri önleyen elektron üretme yollarından biridir. Bir FES ayrıca filamenti ısıtmayan soğuk bir katod alan yayıcı olarak da adlandırılır. Filamenti büyük bir elektriksel potansiyel gradyanına yerleştirerek emisyona ulaşılır. Küçük uç yarıçapının (~100 nm) önemi, bir elektrik alanın aşırı bir seviyeye konsantre edilebilmesidir. FE-SEM, daha temiz bir görüntü, daha az elektrostatik bozulma ve uzaysal çözünürlüğü 2 nm (SEM'den 3 veya 6 kat daha iyi demektir) üreten FES kullanır. FE-SEM'in elektrostatik odaklanma için iki anodu vardır. Alan emisyon ucu ile ekstraksiyon voltajı olarak adlandırılan ilk anot arasındaki voltaj (0~6,3 KV) mevcut emisyonu kontrol eder (1~20 mA). Katod ve kiriş enerjisini artıran ikinci anot arasındaki ivmelenme voltajı (1~30 kV), elektronların kolona hareket hızını belirler. Bu voltaj kiriş çapı ile birleştirilen çözünürlüğü belirler. Gerilim arttıkça, noktadan noktaya çözünürlük elde edilebilir.

1.7.2.3.Elektromanyetik Lensler

Örnek yüzeyindeki bir özelliği çözmek için, ışın çapı özellikten daha küçük olmalıdır. Bu nedenle elektron ışınını yoğunlaştırmak gerekir. Işının havzadan arındırılmasına yardımcı olmak için elektromanyetik lensler kullanılır. FES'teki çapraz çapı daha küçük olduğundan, görüntü işleme için kullanışlı bir proba sahip olmak için kiriş yoğunlaşmasının daha düşük bir seviyesi gerekir. Bu FE-SEM'i en yüksek çözünürlüklü cihaz olarak yapar.

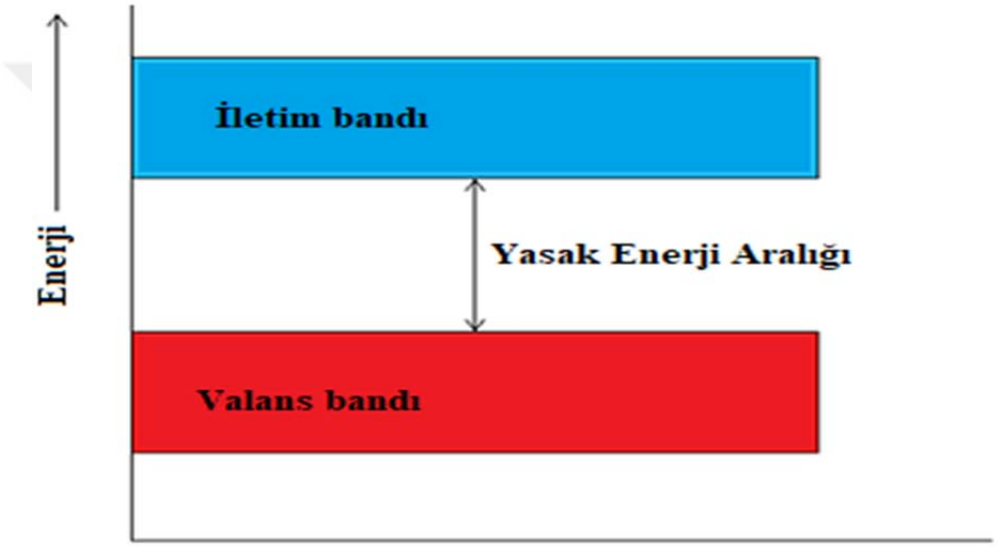
1.7.2.4.Elektron Işını ve Örnek Etkileşimi

Örnek ve elektron ışını, farklı sinyaller veren hem elastik hem de elastik olmayan şekilde etkileşime girer. Elastik saçılma olayları, yörüngesi etkilendiğinde bile elektronun kinetik enerjisini etkilemeyen olaylardır. Elastik olmayan saçılma olayları, elektron ışınından numunedeki atomlara enerji transferinin bir sonucu olarak meydana gelir, sonuç olarak elektronlar küçük yörünge sapmalarında enerji kaybına neden olur. Bu şekilde oluşturulan sinyallerin bazıları şunlardır: ikincil elektronlar (SE), burgu elektronları ve X ışınları. Bu sinyallerin her biri topografya, kristalografi, yüzey özellikleri, numune bileşimi ve diğer özellikler hakkında özel bilgiler verir.

1.8.Yalıtkan, İletken ve Yarı İletkenlerin Enerji Bandları

Tek bir izole edilmiş atomda, her bir yörüngedeki elektronlar, kendisiyle ilişkilendirilmiş belirli bir enerjiye sahiptir. Fakat katı madde olması durumunda tüm atomlar birbirine yakındır, bu nedenle en dıştaki yörünge elektronlarının enerji seviyeleri komşu atomlardan etkilenir. İki tekli veya izole edilmiş atom birbirine yaklaştığında, iki atomun en dıştaki yörüngesindeki elektronları birbirleriyle etkileşime girer veya paylaşılır. Yani, bir atomun en dış yörüngesindeki elektronlar, en yakın veya komşu atom çekirdeğinden bir çekim kuvvetine maruz kalırlar.

Bundan dolayı, elektronların enerjileri aynı seviyede olmayacaktır, elektronların enerji seviyeleri, elektronun orijinal enerji seviyesinden daha yüksek veya daha düşük bir değere değişecektir. Aynı yörüngedeki elektronlar farklı enerji seviyelerine sahip olabilirler. Bu farklı enerji seviyelerinin gruplandırılmasına enerji bandı denir. Bununla birlikte, iç yörünge elektronlarının enerji seviyeleri, komşu atomların varlığından çok fazla etkilenmez. Katılardaki enerji bandlarını üç grupta inceleyelim. Şekil 1.14.



Şekil 1.14. Katılarda enerji bantlarının gösterimi

a) Valans Bandı

En dıştaki yörünge elektronlarının enerji seviyelerinin aralığını gruplandırarak oluşturulan enerji bandı valans bandı olarak adlandırılır. Valans bandı, şekilde gösterildiği gibi iletken bandın altında bulunur. Valans bandındaki elektronlar, iletim bandındaki elektronlardan daha düşük enerjiye sahiptir. Valans bandında bulunan elektronlar gevşek bir şekilde atom çekirdeğine bağlanır.

b) İletim bandı

Serbest elektronların enerji seviyeleri aralığı gruplanarak oluşturulmuş olan enerji bandına iletken bant denir. Genel olarak, iletken bant boştur, ancak harici

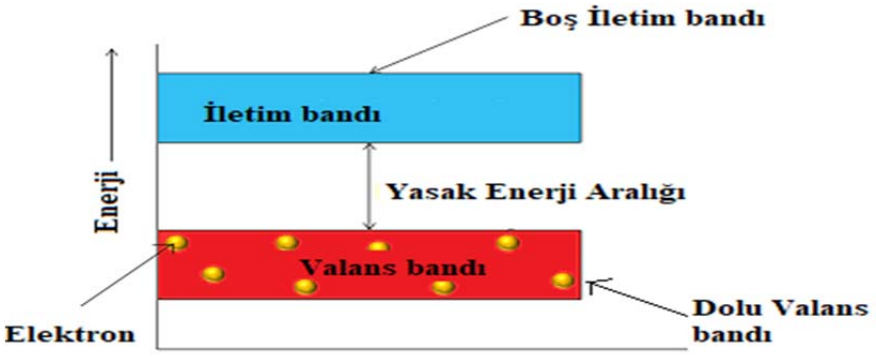
enerji uygulandığında değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına atlar ve serbest elektron haline gelir. İletim bandındaki elektronlar değerlik bandındaki elektronlardan daha yüksek enerjiye sahiptir. İletim bandı elektronları atom çekirdeğine bağlı değildir.

c) Yasak enerji aralığı

Katılarda, elektronlar yasak enerji aralığında kalamazlar çünkü bu bölgede izin verilen enerji durumu yoktur. Yasak enerji aralığı, bir katının elektrik iletkenliğini belirlemek için ana faktördür. Malzemelerin yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler olarak sınıflandırılması temelde yasak enerji aralığına bağlıdır. Yasak enerji aralığının birimi elektron volt (eV) cinsinden ölçülür. Bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına itmek için uygulanan ısı ya da ışık şeklindeki dış enerjinin yasak enerji aralığına eşit olması gerekir.

1.8.1. Yalıtkanlar

Elektrik akımının içlerinden geçmesine izin vermeyen malzemelere yalıtkan (Şekil 1.15.) denir. Yalıtkanlarda valans bandı, dış yörünge elektronlarının komşu atomlarla paylaşılmasından dolayı elektronlarla tamamen doludur. Yani, iletim bandında elektron yoktur. Valans bandı ile iletken bant arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarde çok büyüktür. Yalıtkanların yasak enerji aralığı değerleri 5 eV ve üzerindedir.

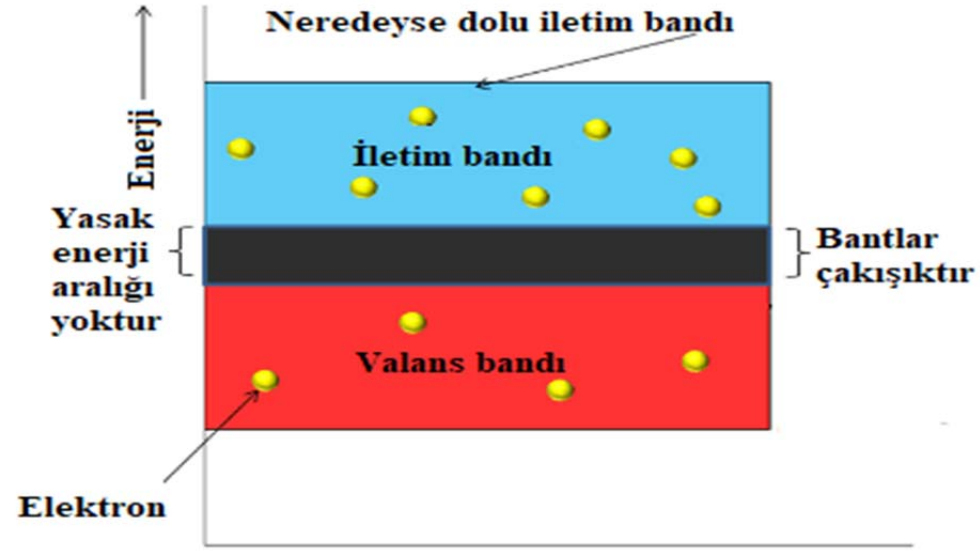


Şekil 1.15. Yalıtkan bir malzemenin enerji-bant diyagramı

Valans bandındaki elektronlar hareket edemez çünkü atomlar arasında kilitlidirler. Valans bandı elektronlarını iletim bandına taşımak için, yasak enerji aralığına eşit miktar yada yasak enerji aralığından daha büyük miktarda dış enerji uygulanması gerekir. Ancak, yalıtkanlarda, valans bandı elektronlarını iletim bandına taşımak neredeyse pratik olarak imkansızdır. Kauçuk, ahşap, elmas, plastik gibi bazı maddeler yalıtkan maddelere örnektirler. Plastik gibi yalıtkanlar, elektrik tellerinin kaplanması için kullanılır. Bu yalıtkanlar elektrik akımının istenmeyen noktalara akmasını önler ve bizi elektrik şoklarından korur.

1.8.2.İletkenler

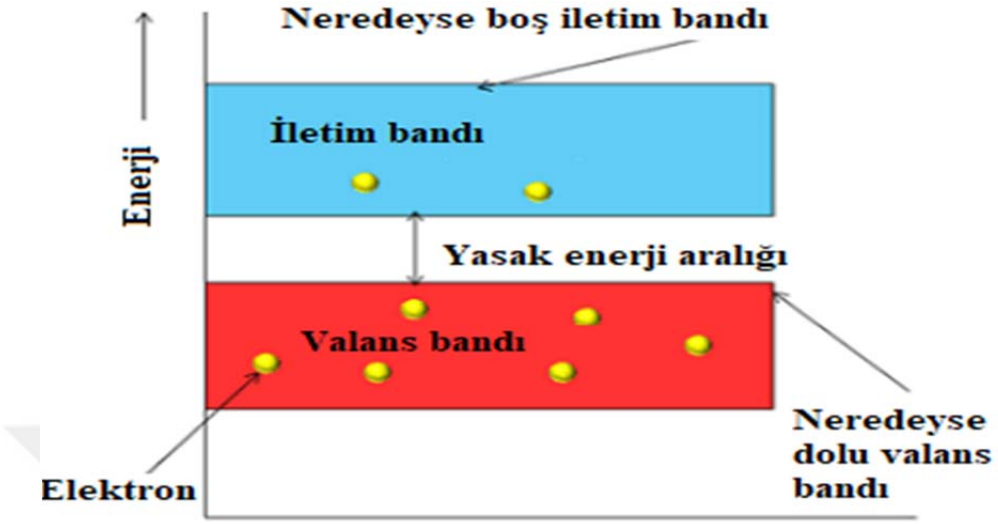
Elektrik akımının içlerinden kolayca geçmesini sağlayan malzemeler iletken (Şekil 1.16) olarak adlandırılır. Bakır, gümüş, demir, alüminyum vb. metaller iyi elektrik iletkenleridir. Bir iletkende, valans bandı ve iletken bant, şekilde gösterildiği gibi üst üste gelir. Bu nedenle, bir iletkende yasak enerji aralığı yoktur. Küçük bir miktarda uygulanan dış enerji, valans bandı elektronlarının iletim bandına girmesi için yeterli enerji sağlar. Valans bandı elektronları iletim bandına geçtiğinde serbest elektron haline gelirler. İletim bandında bulunan elektronlar, bir atomun çekirdeğine bağlı değildir. İletkenlerde, iletken bantta oda sıcaklığında çok sayıda elektron bulunur, yani iletken bant neredeyse elektronlarla doludur. İletim bandında bulunan elektronlar, elektrik akımını bir noktadan diğerine taşıyarak serbestçe hareket eder.



Şekil 1.16. İletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı

1.8.3. Yarı İletkenler

Bir iletken ile bir yalıtkan arasındaki elektrik iletkenliğine sahip olan malzemeler yarıiletken (Şekil 1.17.) olarak adlandırılır. Silisyum, germanyum ve grafit yarıiletkenlere örnektirler. Yarıiletkenlerde, valans bandı ile iletken bant arasındaki yasak enerji aralığı (0.1 eV- 5 eV arasında) çok azdır. Düşük sıcaklıkta, valans bandı tamamen elektronlarla doludur ve iletkenlik bandı boştur, çünkü valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına taşınacak kadar enerjiye sahip değildir. Bu nedenle, yarıiletken düşük sıcaklıkta bir yalıtkan olarak davranır. Sıcaklık arttıkça, iletim bandına geçen valans bandı elektronlarının sayısı da artar. Bu, yarıiletkenin elektrik iletkenliğinin sıcaklıktaki artışla arttığını göstermektedir. Yani, bir yarıiletkenin direnci sıcaklıktaki artışla azalır.

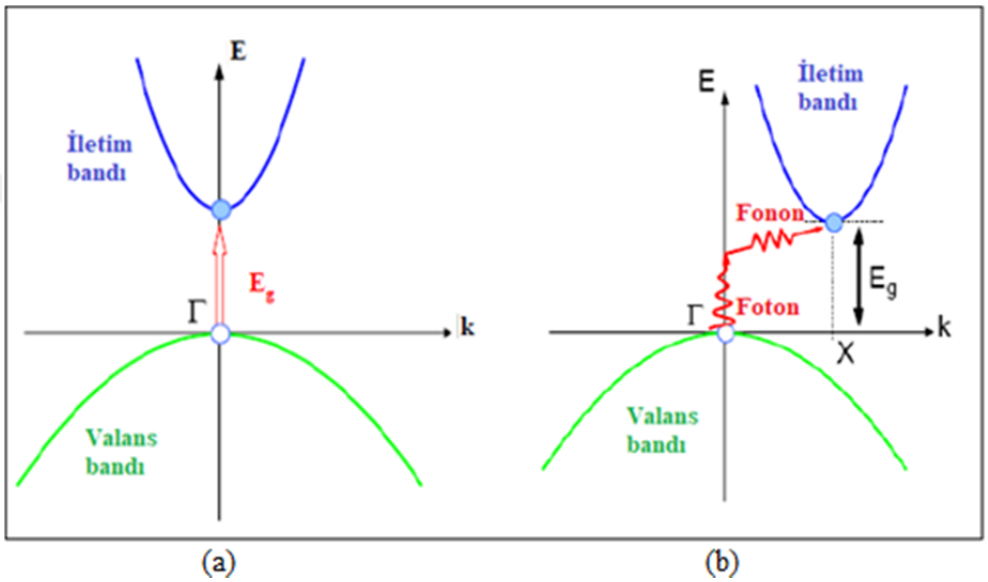


Şekil 1.17. Yarıiletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı

1.9. Doğrudan ve Dolaylı Bant Aralığı

Bant aralığı, valans bandının tepesi ile iletim bandının altı arasındaki minimum enerji farkını temsil eder, ancak değerlik bandının tepesi ve iletken bandın tabanı elektron momentumunun her zaman aynı değerinde olmayabilir. Doğrudan bir bant aralığına (Şekil 1.18 (a)) sahip bir yarıiletkende, valans bandının tepesi ve iletken bandın altı, aşağıdaki şekilde olduğu gibi aynı momentum değerinde meydana gelir. Dolaylı bir bant aralığına (Şekil 1.18 (b)) sahip bir yarıiletkende, valans bandının maksimum enerjisi, iletim bandının minimum enerjisinden farklı bir momentum değerinde meydana gelir. İkisi arasındaki fark optik cihazlar için önemlidir. Yarıiletkenlerde bir foton bir elektron-deşik çifti üretmek için enerji sağlayabilir. Bir foton, doğrudan bantlı bir yarıiletkende bir elektron-deşik çiftini oldukça kolay bir şekilde üretebilir, çünkü elektrona çok fazla momentum verilmesi gerekmez. Bununla birlikte, bir elektron dolaylı bir bant aralığına sahip bir yarıiletkeninde bir elektron-delik çifti üretmek için bir fotonunun momentumunda da önemli bir değişiklik geçirmelidir. Bu mümkündür, ancak böyle bir elektronun enerji elde etmek için sadece fotonla değil, aynı zamanda momentum kazanmak veya kaybetmek için fonon adı verilen bir kafes

titreşimiyle de etkileşime girmesi gerekir. Bu sepeple dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkende süreç daha yavaş ilerler. Bunun sonucu olarak, galyum arsenit ve diğer doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler, LED'ler ve yarıiletken lazerler gibi optik aygıtlar yapmak için kullanılabilir. (Gümüş, 1998)



Şekil 1.18. (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler için bantlar arası optik geçişler.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek fotoelektro kimyasal aktiviteye sahip Cu_2O küpleri, ultrason destekli ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) metodu ile TiO_2 nanotüp dizileri yüzeyinde depolandı. Element bileşimi ve morfolojisi XPS ve SEM ile incelendi. TiO_2 NTs/Cu_2O mükemmel fotoelektrik dönüşüm ve organik boyaların ve Cr (VI) 'nın fotoelektro kimyasal (PEC) yer değiştirmesini gösterdi. Sonuçlar, SILAR biriktirme döngüsünün görünür ışık tepkisini ve PEC özelliklerini büyük ölçüde etkilediğini doğruladı ve 6 SILAR döngüsü ile hazırlanan TiO_2 NTs/Cu_2O, optimum görünür ışık foto akımını (1,08 mA/cm^2), görünür ışık foto voltajını (- 0.044 V/cm^2), solar PEC bozunma etkinliklerini MO (% 77.62), RhB (% 61.83) ve MB (% 98.30) ve PEC Cr (VI) azalışını (% 97.16) olarak gösterdi. TiO_2 NTs/Cu_2O fotoelektrotları, önemli ölçüde geliştirilmiş fotoelektro kimyasal performans nedeniyle güneş pillerinde ve atık su arıtımında potansiyel uygulamalar gösterecektir. (Wang ve ark., 2019)

Bakır oksit (CuO) ince filmleri, 300 °C'ye ısıtılmış cam alt tabanlar üzerine sprey piroliz tekniği ile depolandı. Film kalınlığının elektriksel özellikler (öz direnç, serbest taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcıların Hall mobilitesi) ve CuO'nun morfolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kalınlığın artmasının (daha uzun biriktirme süresi) filmlerimizin elektriksel özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına (dirençliliğin azalması, serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artması ve taşıyıcıların Hall mobilitesinin artmasına izin verdiğini) sebep olmuştur. Numunelerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri, filmlerin morfolojisinin film kalınlığına göre değiştiğini ve daha yüksek kalınlıklarda büyütülmüş CuO ince filmin daha homojen olduğunu kanıtlamaktadır. (Kamli ve ark., 2019)

Cu_2O/ZnO heterojunction, toksik olmayan ve kolay üretim süreci nedeniyle güneş pili uygulamalarındaki potansiyel adaylardan biridir. Burada Cu_2O/ZnO bazlı güneş pillerini üretmek için ZnO nanorotlarının (1–3 μm uzunluğunda) çözelti yöntemiyle sentezini araştırılmaktadır. Nano çubukların

uzunluğuna bağlı araştırmalar, optimize edilmiş 2 μm uzunluğunda ışığın daha az iletildiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, ZnO nanorods üzerindeki gömülü Cu_2O filmi ve yüzeysel kavşak oluşumu nedeniyle daha fazla foto akıntı ve daha düşük rekombinasyona neden olan yüzey yükü alanında bir gelişme bulundu. Ayrıca, 3 μm uzunluğundaki wurtzite ZnO nanorotlarının şarj taşıyıcıların yoğunluğunun azaldığını ve dolayısıyla optimize edilmiş uzunluğun aksine göreceli olarak daha düşük akımın gözlendiği araştırılıyor. 1 µm ve 3 µm uzunluğundaki nano çubukların düşük doldurma faktörleri ve açık devre voltajlarının daha yüksek elektron-delik çifti rekombinasyonunun bir sonucu olduğu sonucuna varıldı. Optimize edilmiş 2 µm uzunluğa sahip Cu_2O / ZnO güneş pilinin optimal dönüşüm verimliliği % 0.65 olarak ölçülmüştür. (Hussain ve ark., 2019)

Bu çalışmada, hem sodalı kireç camı (SLG) mikroskopisi slaytlarında hem de Flor katkılı Kalay Oksit (FTO) substratlarında değiştirilmiş bir SILAR yöntemiyle bakır oksit (Cu_2O) ince filmler üretilmiştir. Asetik asit ve sülfürik asidin ayrı ayrı eklenmesiyle ayarlanan katyonik öncülün pH seviyesi ve ayrıca anyonik öncül (NaOH) konsantrasyonu, biriktirilen filmlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini açıklamak için değiştirildi. XRD ölçümü, tüm filmlerin doğal olarak polikristal olduğunu, ancak tercih edilen yönelimin tek fazlı Cu_2O (111) olduğunu göstermektedir. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenen yüzey morfolojisi, biriken filmlerin mikro çatlak ve iğne deliği içermediğini ve altta yatan alt tabakaya uyumlu bir halı haline getirdiğini ortaya koydu. Depolanan ürünlerin tahmini optik bant aralığı ve dirençliliği, sırasıyla 2.05-2.16 eV ve 180-380 Ω.cm aralığında bulundu, yani benzer yöntemlerle büyütülmüş Cu_2O ince filmler için bildirilen sonuçlardan biraz düşüktür. Hem optik bant boşluğu hem de elektriksel dirençlilik katyonik öncü çözeltilerin pH seviyesini düşürerek azalmakta ve birikintinin kristalleşmesini iyileştirmektedir. Değiştirilen SILAR'da üretilen Cu_2O elektrotunun LED açık / kapalı modülasyonlu geçici yüzey fotovoltajı, sıcak nokta probu sonuçlarıyla tutarlı p-tipi iletkenlik gösterdiği ve bu foto katotların,

sulu elektrolitle doldurulmuş bir fotoelektrokimyasal hücrede 1 saatten daha fazla stabil olduğu bulundu. (Farhad ve ark., 2019)

Burada, ultra ince Mg yönünden zengin MgO tünel katmanının, toprakta bol miktarda bulunan Cu_2O bazlı güneş pili için bir pasivasyon katmanı olarak potansiyelini gösterdik. Cu_2O/SnO_2 heterojunction elektron buharlaşması ile Cu_2O/SnO_2 heterojunction ara yüzüne ultra ince bir Mg yönünden zengin MgO katmanı eklendi, bu da Cu_2O/SnO_2 heterojunction güneş pilinin verimini büyük ölçüde arttırdı. MgO katmanının CuO kusurlu yoğunluğunu önemli ölçüde azalttığı ve yüksek çözünürlüklü X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile onaylanmış bir stokiyometri Cu_2O yüzeyini oluşturduğu bulundu. Böylece, arayüz kusurlarından kaynaklanan şarj rekombinasyonu, daha yüksek bir cihaz verimliliği sağlayarak hafifletildi. Bu çalışma Cu_2O bazlı güneş pillerinde stokiyometrik Cu_2O yüzeyine olan ihtiyacı vurgulamaktadır. (Qin ve ark., 2019)

Bu çalışmada, düzlemsel perovskite güneş hücrelerinde Cu_2O ince filmleri delik taşıma katmanı olarak gösteriliyor. Burada, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) metodu ile bir Cu_2O tabakası oluşturuldu. Metilamonyum kurşun triiyodür ($MAPbI_3$) ile, perovskite katmanın bir p-tipi Cu_2O katmanı ve n-tip PCBM'nin bir katmanı (fenil-C_{61}-butirik asit metil) arasına sıkıştırıldığı doğrudan bir yapı (p-i-n); sırasıyla delik ve elektron taşıma malzemeleri olarak işlev gören ester). Malzemelerin bant kenarlarını Fermi enerjisine göre durum yoğunluğuna karşılık gelen taramalı tünel spektroskopisi (DOS) kaydederek tespit edildi. Malzemelerin enerji seviyelerinin, aydınlatma üzerine yük ayırma ve kesintisiz taşıyıcı nakliyesi için her iki arabirimde (p-i ve i-n) tip II bant hizalamaları oluşturduğunu gözlemliyoruz. Böyle bir bant hizalaması, perovskit ya delik ya da elektron taşıma katmanı ile temas halindeyken, fotolüminesans emisyonunun söndürülmesinin kanıtı olarak $MAPbI_3$'ten yük transferini mümkün kılmıştır. Taşıyıcı ayırma için uygun enerji seviyelerine sahip doğrudan yüzey yapısı ile, düzlemsel perovskite güneş hücresi ($Cu_2O/MAPbI_3/PCBM$), 1 güneş

ışığı altında% 8.23'lük bir enerji dönüşüm verimliliği (η) vermiştir. (Chatterjee ve ark., 2016)

Cu_2O filmlerinin ITO substratı üzerine bırakılması için, farklı anyonik banyo sıcaklıkları (40 °C, 60 °C, 80 °C) ile ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) tekniği kullanıldı. Bu çalışmada yürütülen ve bildirilen çalışmalar, Cu_2O (XRD) 'nin kristal yapısı, geçirgenliği, optik bant aralığı, Cu_2O'nin yüzey morfolojisi ve depolanan Cu_2O filmlerinin fotokatalitik aktivitesidir. Yapısal çalışma, kristal kalitesinin banyo sıcaklığındaki artışla kademeli olarak arttığını ve kristal yapının tercihli yöneliminin, kübik yapı olan (111) boyunca olduğunu göstermiştir. Cu_2O filmi için yapılan optik çalışma, anyonik banyo sıcaklığının, depolanan Cu_2O numunelerinin geçirgenliğini ve optik bant boşluğunu etkilediğini göstermektedir. SEM görüntüleri, ITO substratı üzerine bırakılan Cu_2O filmi için morfolojinin nanotel benzeri yapılara sahip olduğunu ve anyonik banyo teli yapısının sıcaklığının artmasıyla daha kompakt bir hale geldiğini ortaya koydu. Fotoelektrokimyasal (PEC) çalışmalar, 80 °C'de biriktirilen Cu_2O'nin yüksek foto-akım ve iyi stabilite gösterdiğini ortaya koydu. (Baiga ve ark., 2018)

Nano yapılı bakır oksit ince filmler, değişen miktarlarda polietilen glikol (PEG) ile, kolay ve maliyet açısından Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) metoduyla oda sıcaklığında cam alt tabakalar üzerinde üretildi. PEG'in CuO ince filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkileri ultraviyole edilebilir (UV-Vis) spektroskopi analizi ile incelenmiştir. Oda sıcaklığında UV-Vis analizi ile, CuO ince filmlerin optik bant aralığı değerlerinin ve iletim özelliklerinin, büyüme çözeltisindeki PEG konsantrasyonunun artmasıyla değiştiği görülmüştür. CuO ince filmlerin optik bant aralığı enerjisinin, artan PEG konsantrasyonuyla 1.30 eV'den 1.42 eV'ye yükseldiği bulundu. CuO ince filmlerinin kalınlığının, PEG konsantrasyonuna bağlı olarak 137 nm ila 680 nm arasında değiştiği de bulundu. Kırılma indisi (n), yüksek frekanslı dielektrik sabiti (ε_∞) ve ince filmlerin optik statik (ε_0) değerleri gibi diğer önemli parametreler, film kalınlığının bir fonksiyonu

olarak optik bant aralığı enerji değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Araştırmalar, PEG konsantrasyonunun SILAR'da yetiştirilen CuO ince filmlerin optik özellikleri üzerinde dikkate değer bir etkisi olduğunu ortaya koydu. (Çavuşoğlu ve ark., 2018)

CuO ve Cu_2O iki kararlı bakır oksit formu olarak, optoelektronik uygulamalar ve özellikle fotovoltaikler için, geniş emme katsayıları ($a \sim 10^5$ cm^{-1}) ve geniş absorbsiyon spektrum aralığı (UV'den NIR'ye) ile potansiyel malzemelerdir. Ek olarak, bu malzemeler çevre ile uyumu , sağlamlığı ve düşük maliyetiyle kolayca temin edilebilir. Bu nedenle bakır oksitler, fotovoltaikler ve gaz algılama dahil olmak üzere çeşitli yönlerde olası uygulamalar için incelenmiştir. Burada her iki bakır oksit türünün nano parçacıkları için kolay ve çevre dostu bir sentez protokolü geliştirdik ve yapısal, optik ve elektronik özelliklerini ayrıntılı olarak inceledik. Sentezlenen malzemeler, X-ışını kırınımı, SEM, TEM, FTIR spektroskopisi ve UV-Vis yansıma ölçümleri kullanılarak tanımlandı. Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı teorik modelleme aracı, bu malzemelerin yarıiletken yapısını daha iyi anlamak için kullanılmıştır. Detay karakterizasyon için, Cu_2O'nun sentezlenmiş nano parçacıkları fazla tavlama işlemi olmadan kullanıldı ve sonuç olarak CuO'ya kıyasla daha küçük boyutlu kristal tanecikleri ve daha yüksek dereceli düzensizliğe sahip olduğu bulundu. Elektronik yapı hesaplamaları, her iki oksitin bant aralığı yarıiletken doğalarını doğruladı. Bu sonuç, CuO'nun kristalli nano parçacıklarını elde etmek için kolay bir yol gösterdikleri için umut vericidir. Bu çalışmada elde edilen Cu_20'un kristalliği düşüktür ve iç atmosferde daha fazla tavlama yoluyla geliştirilebilir. (Gupta ve ark., 2018)

Kontrollü bir morfolojiye sahip elektrodepositli Cu_2O ince filmler, çözelti sıcaklığı, uygulanan akım ve yük gibi depolama parametreleri değiştirilerek elde edildi. İnce film güneş pili uygulaması için emici bir tabaka olarak elverişli olan kaliteli bir Cu_2O filmi için optimal bir depolama koşulu elde edildi. Uygulanan negatif yükün, depolanan Cu_2O filmleri üzerindeki etkisi araştırıldı; uygulanan yükün artmasıyla birlikte film kalınlığında da bir artış gerçekleşti. Farklı Cu_2O

emici kalınlıklara sahip Cu_2O/ZnO heterojunction solar hücrelerin performansı, % 0.52'lik en yüksek güç dönüşüm verimliliğine ulaştı. Daha kalın Cu_2O, azaltılmış şönt iletkenliği için faydalı olmuştur, ancak aynı zamanda seri direncin artmasına neden olmuştur. Cu_2O emicinin optimal kalınlığı ~ 3.3 μm idi. (Tran ve ark., 2018)

Bakır oksit (Cu_2O) ince filmler, elektro-çökeltme tekniği ile ITO kaplı cam substratlar üzerine, 60 °C'de sodyum tiyosülfat ilavesiyle fromak bakır asetat çözeltileri üzerinde büyütüldü. Sodyum tiyosülfatın Cu_2O filmlerinin elektrokimyasal birikimi üzerindeki etkileri döngüsel voltammetri ve kronoamperometri teknikleri ile incelendi. Biriken filmler, SCE'ye karşı -0.58 V'da elde edildi ve X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik, fotoelektrokimyasal ve elektriksel ölçümlerle araştırıldı. X-ışını kırınım sonuçları, sentezlenen Cu_2O filmlerinin (200) düzlem boyunca belirgin bir tercih edilen oryantasyon tepe noktası ve kafes sabitleri a = b = c = 0.425 nm olan saf kübik faza sahip olduğunu gösterdi. FTIR sonuçları, en yüksek 634 cm^{-1}'de Cu_2O filmlerinin varlığını doğruladı. Cu_2O filmlerinin SEM görüntüleri daha iyi bir kompaktlık ve küresel şekilli bir bileşim göstermiştir. Cu_2O filmlerin optik özellikleri, görsel ışıma bölgesinde yüksek bir optik iletim (>80%) ve yüksek emme katsayısı ($\alpha > 10^4$ cm^{-1}) ortaya koymaktadır. Optik enerji bandı boşluğu 2.103 eV olarak bulundu. Fotoelektrokimyasal ölçümler, Cu_2O filmlerinin, Hall Etkisi ölçümleriyle doğrulanan n-tipi yarıiletken iletime sahip olduğunu göstermiştir. Cu_2O filmlerin elektriksel özellikleri düşük elektrik direncini 61.30 $\Omega \cdot cm^{-1}$, taşıyıcı yoğunluğunu -4.94×10^{15} cm^{-3} ve mobilitesini 20.61 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ olarak göstermiştir. Elde edilen Cu_2O ince filmler uygun özelliklere sahip, fotovoltaik güneş pillerinin üretimi için ümit verici yarıiletken malzemedir. (Rahal ve ark., 2018)

Bakır oksidin (Cu_2O) doğru akım (DC) reaktif magnetron püskürtme tekniği ile sentezi gösterilmiştir. Ar:O_2 plazmadaki gaz oranları ve substrat sıcaklığı, lekesiz Cu_2O polikristalli filmlerin oluşumu için belirleyici parametrelerdir. Optimum biriktirme parametreleri şunlardır: Ar:O_2~90: 10;Ts~

623 K ve d.c. güç~0.6 kV, 1.2 mA/cm^2. Filmleri karakterize etmek için optik spektroskopi, foto ışıldama, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve Raman ölçümleri yapılmıştır. Cu_2O filmlerinde baskın p-tipi iletkenlik Hall ölçümünden doğrulandı. (Dolai ve ark., 2017)

Bakır oksit filmler, sulu Bakır (II) asetat monohidrat çözeltisi, yüksek saf glikoz ve %20 hacim 2-propanol kullanılarak basit nebülizatör sprey piroliz tekniği ile biriktirildi. Depolanan filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri, XRD, Lazer Raman, AFM, UV-Viz ve Hall Etkisi ölçümleri ile karakterize edildi. XRD çalışması, bakır oksit filmlerinin polikristalin, 3 ve 4 ml prekürsör hacimleri kullanılarak biriktirilmiş filmler için kübik kristal yapıya sahip olan bakır oksid faz (Cu_2O) fazında olduğunu doğrularken, 5 ml prekürsör çözeltisi kullanılarak biriktirilmiş filmlerin bakır okside olduğunu doğruladı. Daha yüksek konsantrasyonlu filmler daha yüksek kalınlık gösterir (5 ml için ~ 600 nm) ve filmlerin fazını / kompozisyonunu değiştirir. 5 ml prekürsör çözeltisi ile hazırlanan CuO filmlerinin daha iyi özellikler göstermesi beklenir. AFM çalışmaları, filmlerin yüzeylerinin düzgün dağılmış taneleri ile çok düzgün olduğunu ortaya koydu. Filmin yüzey pürüzlülüğü çözeltinin hacmiyle arttırılmış ve ürün adaları birbirleri ile birleştirilmiştir. UV görünür spektrofotometre ölçümleri, hazırlanan bakır oksit ince filmlerin bant aralığı değerinin, çözeltinin hacmindeki değişiklik nedeniyle 1,63 ila 1,23 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Hall Etkisi ölçümü, hazırlanan filmlerin 5 ml çözeltide hazırlanan filmler için 8,21 x 102 Ω-cm direnç (ρ) ve 12,56x1015 cm^{-3} taşıyıcı konsantrasyonuyla (n) p-tipi iletkenlikte olduğunu göstermiştir. CuO'nun 5 ml prekürsör çözeltisi için çalışılan tüm özellikleri dikkat çekici bir şekilde değiştirildi. (Prabu ve ark., 2017)

Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) işlemi ile Cu_2O ince filmlerin oluşumunu incelendi. Atmosferik koşullarda oluşturulan ince filmleri vakumlu bir işlemle tamamen karakterize edildi. Oksijen ortamlarda depolanma sonrası tavlama, CuO ince filmlerin oluşumuna neden olmuştur. p- tipi bakır oksit tabakası ve bir başka n-tipi SnO_2 nano parçacık tabakası ile pn-kavşakları

oluşturdu. Bu tür p-n-kavşaklar, oluklarda taşıyıcı blok olarak diğer oksit yarıiletkenleri ile birlikte, atmosferik bir koşulda oluşturulan tüm-oksit ince-film güneş hücreleri olarak etki gösterirler. NiO'nun bir delik-taşıma ve elektron-bloklama tabakası olarak etkisini inceledik ve arayüzde meydana gelen kimyasal değişiklikleri engellemek için p- ve n- katmanları arasında ZnO bir tampon katmanı olarak kullanıldı. Taramalı tünel spektroskopisi (STS) ölçümlerinden, malzemelerin bant kenarlarını Fermi enerjisine göre bulunabilir. Merdiven benzeri bir enerji seviyesine sahip olan NiO / Cu_2O / ZnO / SnO_2 hetero bağlantı cihazları, elektronların ve deliklerin zıt elektrotlara kolay taşınmasına ve tüm ince-filmlerin güneş hücreleri gibi davranarak enerji dönüşüm verimliliğine % 1'den fazla katkı sağlar. (Chatterjee ve ark., 2016)

Nanokristalik kübik Cu_2O ince filmler basit ve uygun maliyetli modifiye edilmiş ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon metodu ile geliştirilmiştir. Bu yöntem, büyüme oranını arttırır ve toplam biriktirme süresini azaltır. Sentezlenen Cu_2O ince filmler farklı fiziko-kimyasal özellikleri ile karakterize edildi. 25 döngüde elde edilen film Cu_2O'nun saf kübik yapısında olduğu gibi 2.16 eV optik bant enerji boşluğu sergiler aynı yüzey morfolojisi ve hidrofobik özellikleri gibi. Cu_2O ince film kullanılarak üretilen fotoelektrokimyasal cihaz %0.35 verim göstermiştir. (Nikam ve ark., 2016)

Bir bakır (II) asetat öncüsüne dayanan sol-jel yolu kullanarak işlenmiş çözeltiler yoluyla p-tipi ince film transistörleri (TFT) oluşturuyoruz. Sol-gel işlemi başlangıçta Cu üretir, bu daha sonra Cu_2O ve sonuçta CuO üretmek için katılaştırma koşullarına bağlı olarak oksitlenir. Bu işlemler 500 °C'den yüksek olmayan sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve bu nedenle saydam ekran uygulamalarında kullanım için standart ekran camı alt tabakalarıyla uyumludur. Sol-jel ile işlenmiş bakır oksit tabakasının film morfolojisini kontrol etmek için öncü çözeltiye ilave su ilave edildi. Su / alkoksit oranı arttıkça, hidroliz derecesi artar, böylece CuO ve Cu_2O'nun tane büyüklüğü artar. Elde edilen p-tipi CuO ve Cu_2O TFT'ler, sırasıyla 1.0×10^{-2} cm^2 / Vs ve 2.0×10^{-3} cm^2 / Vs alan etkisi hareketleri ve yaklaşık 10^3'lük

bir açma / kapama oranı dahil olmak üzere geliştirilmiş ince film transistör performansı göstermiştir. (Jang ve ark., 2016)

Bu çalışmada, ince Cu_2O filmler önce farklı pH değerlerinde katodik elektro-biriktirme ile bir Cu-folyo üzerinde üretildi. Daha sonra, Cu folyonun Cu_2O tarafı bir Al_2O_3 seramik substratına yakından tutturulmuş ve N_2 atmosferi altında 1075 °C'ye ısıtılmıştır. PH değerinin Cu_2O filmin mikro yapısı üzerindeki etkisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırılmıştır. Cu_2O taneciklerinin şekli, pH değerini sırasıyla 9'dan 11'e ve 12'ye yükseltirken, 4 taraflı bir piramitten üçgen bir prizmaya 3 yüzlü bir piramit olarak değiştirildi. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, önceki makalelerde bildirilen sonuçların aksine 4 saat süreyle reaksiyona girdikten sonra Cu/Al_2O_3 arayüzünde hem $CuAlO_2$ hem de $CuAl_2O_4$'ün oluşturulduğunu gösterdi. Bağlanma süresi 7 saate uzatıldığında, Cu/Al_2O_3 arayüzünün enine kesitinde süreksiz ara yüzey reaksiyon ürünleri bulunmuştur. Cu_2O morfolojisinin Cu/Al_2O_3'ün bağlanma kuvveti üzerindeki etkisi, bükülme mukavemeti testlerinin sonuçları dikkate alınarak tartışıldı ve sonuçlar, metalizasyon işlemi sırasında bağlanma mukavemetinin arttırılmasında homojen ve yoğun bir Cu_2O morfolojisinin faydalı olacağını gösterdi. (Zheng ve ark., 2016)

p-tipi bakır-oksit (Cu_2O) ince filmler, reaktif püskürtme yöntemi kullanılarak imal edildi. Depolanan p-tipi Cu_2O ince filmler argon gazı ortamından sonra tavlanmıştır. Depolanan p-tipi Cu_2O ince filmler, Cu_2O (111), Cu_2O (220) ve Cu_2O (200) X-ışını kırınım piklerini sergiledi. Tavlama sonrası sıcaklığın Ar gazda arttırılması, Cu_2O (111) ve Cu_2O (200) kırınım piklerinin sırasıyla daha düşük ve daha yüksek açılara doğru kaymasına neden oldu. 550 °C'lik bir tavlama sıcaklığında, Cu_2O (200) kırınım zirveleri en güçlüydü. p-tipi Cu_2O ince filmin 550 °C'lik bir tavlama sıcaklığına sahip dirençleri, delik konsantrasyonları ve hareketlilikleri sırasıyla 179.7 $\Omega \cdot$ cm, 1.994 x 1015 cm^{-3} ve 17.43 cm^2 / V.s'dir. (Jung ve ark., 2015)

Bu çalışmada, GO-Cu_2O kompozit filmler, bir elektrokimyasal biriktirme kullanılarak çeşitli miktarlarda GO içeren flor katkılı kalay oksit (FTO) substratları

üzerinde büyütüldü. GO içeriğinin, GO-Cu_2O kompozit filmin morfolojik, yapısal, optik ve fotoelektrokimyasal (PEC) özellikleri ve XPS spektrumu üzerindeki etkilerini araştırdık. En yüksek XRD (111) pik yoğunluğu, 2.15 eV'lik bir optik enerji bandı boşluğuna sahip olan ağırlıkça % 10 numune için elde edildi. Bununla birlikte, en yüksek foto-akım yoğunluğu, 1.94 eV'lik bir optik enerji bandı boşluğuna sahip olan ağırlıkça % 1 numune için -4.74 mA / cm^2 idi. % 1 ağırlık numunesi için foto-akım yoğunluğu,% 0 ağırlık numunesi için yaklaşık 1.75 kat daha büyüktü. XPS ölçümlerinden, ağırlıkça% 1 GO içeren numunenin oksijen konsantrasyonunun ağırlıkça % 0 GO olandan daha yüksek olduğunu gözlemledik; bu, numunenin ağırlıkça % 1 GO ile fotoakım yoğunluğunu geliştirmiş olabilir. (Kim ve ark., 2015)

Mevcut çalışmada, ITO substratları üzerine Cu_2O ince filmler hazırlamak için elektro-çökeltme yöntemi kullanılmıştır. Banyo sıcaklığı 40 ila 80 °C arasında kontrol edilmiş ve katkı maddesi konsantrasyonu 2 ila 10 mM arasında değişmiştir. Hazırlanan filmler, X-ışını difraktometre (XRD), saha emisyon taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman spektrofotometresi ve UV-görünür (vis) spektrofotometre ile incelenmiştir. Cu_2O filmlerinin morfolojisi, farklı banyo sıcaklıklarında ve ilave konsantrasyonlarda açıkça değişmektedir. Raman zirvelerinin yoğunluğu, KCl konsantrasyonunun artmasıyla artar. UV-vis absorpsiyon spektrumları ölçümleri, 80 °C'de biriktirilmiş film için ortalama absorbansın 40 ve 60 °C 'de biriktirilenden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu arada, 10 mM KCl'de biriktirilmiş $C0_2O$ ince filmin ortalama absorbansı, morfoloji ile ilişkilendirilmesi gereken 2 ve 5 mM KCl'de biriktirilenlerden daha büyüktür. (Jiang ve ark., 2015)

Cam substratlar üzerinde delik iletimli, optik olarak saydam Cu_2O ince filmler magnetron püskürtmeli CuO ince filmlerin (300 K'da) vakumda tavlanmasıyla (1 saat boyunca 700 K'da $5x10^{-6}$ mbar) sentezlenmiştir. Cu_2O ince filmler p-tipidir ve gelişmiş özellikler gösterir: tane büyüklüğü (54.7 nm), optik iletim % 72 (600 nm'de) ve Hall hareketliliği 51 cm^2/V.s. Cu_2O ve CuO ince

filmlerin kütle ve yüzey Valence bant spektrumları sıcaklığa bağlı Hall etkisi ve Ultra violet foto elektron Spektroskopisi (UPS) ile incelenmiştir. CuO ince filmler Cu_2O ince filmlere göre aşağı doğru bükülen (daha yüksek delik konsantrasyonundan dolayı) önemli bir bant gösterir. (Murali ve ark., 2015)

Oda sıcaklığında saf fazlı nanotel benzeri CuO ince filmlerin sentezlenmesi için basit bir elektrokimyasal dağlama ve ardından ısıl işlemini inceliyoruz. Sentezlenen nanomalzemelerin ayrıntılı karakterizasyonları, kristal fazlarını ve morfolojilerini incelemek için X-ışını kırınımı (XRD) ve alan emisyon taraması elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak gerçekleştirildi. Fotoluminesans (PL) spektrumu, bir ana emisyon zirvesini ve merkezleri sırasıyla 352 nm ve 463 nm'de bulunan mavi bir emisyon bandını gösterir. Fotokatalitik çalışma, metilen mavisinin (MB) bozulmasının 210 dakikalık ışınlamadan sonra % 95.6'ya ulaşabileceğini ve bunun potansiyel atık su arıtımında uygulanabileceğini göstermiştir. Dönüşüm için makul bir büyüme mekanizması da önerilmiştir. (Wanga ve ark., 2015)

CuO nano tabakaları, katmanlı bakır hidroksit asetatın kontrollü olarak ayrılması ve ardından hidroksitin okside in situ solvotermal dönüşümü ile hazırlandı. Reaksiyon, yeniden kristalleşmeyi veya nanopartikül toplanmasını önlemek için 1-bütanol içerisinde gerçekleştirildi. Küçük açılı X-ışını saçılması, transmisyon elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile yapılan analizler, CuO nano-tabakalarının yaklaşık 1 nm ince olduğunu, üç ila dört istiflenmiş CuO_6 oktahedral katmana karşılık geldiğini ortaya koydu. Ortalama yanal boyut yaklaşık 5 nm'dir. Nano tabakalar, şeffaf ve homojen CuO ince filmlerin döndürerek kaplama veya mürekkep püskürtmeli baskı teknikleriyle imal edilmesi için uygun olan 1 bütanolde stabil dispersiyonlar oluşturur. Mevcut sentez, tabaka dışı oksit malzemelerin nanometrik iki boyutlu nano tabakalarına yol açan yukarıdan aşağıya stratejisinin nadir bir örneğidir. (Demel ve ark., 2015)

Bu çalısmada, Metal-yarıiletken arasına yerlestirilen ince metal-oksit (CuO) filmin diyot karakteristikleri üzerine etkisi arastırıldı. Metal yarıiletken

arasına yerlestirilen CuO nano yapılı ince filmleri büyütmek için spin coating metodu kullanıldı ve bir Al/CuO/p-Si/Al diyot yapısı üretildi. Üretilen Al/CuO/p-Si/Al diyot yapısının geleneksel (I-V) karakteristiklerinden, idealite faktörü (n), engel yüksekligi (Φ_{B0}) ve Norde fonksiyonları kullanılarak seri direnç (Rs) degerleri hesaplandı. Elde edilen filmlerin, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alındı. Ayrıca CuO filmlerin optiksel özellikleri UV-VIS spektroskopisi ile incelenmis ve buradan optiksel enerji bant aralıgının 2.08 eV oldugu belirlendi. Hesaplamalara göre, üretilen diyotun dogrultucu diyot oldugu ve fotodiyot özellik gösterdigi görüldü. (Karabat ve ark., 2015)

Deiyonize sudaki darbeli tel patlama yönteminin yüksek spektrumlu olan düşük boyutlu CuO nano kristallerinin sentezi incelenmiştir. Bu enerji verimli ve çevre dostu bir fiziksel sentez yöntemidir. Düşük boyutlu geçişli metal oksit nano partiküller, benzersiz akım taşıma özellikleri için geniş çapta araştırılmıştır. Kimyasal katkı maddeleri olmadan yeni bir darbeli tel patlama yöntemi kullanarak, şekil kontrollü bakır nano kompozitleri başarıyla sentezledik. Patlayan ortam sıcaklığına karşılık gelen olası bir parçacık büyüme mekanizması önerilmektedir. Nano partiküllerin yüzey durumunun, partiküllerin arası elektrostatik etkileşimin ve ortamın termodinamik stabilitesinin nihai partikül morfolojisini belirlediğini gösterdik. Nano partiküllerin morfolojisini kontrol edebilme ve kristal büyüme mekanizmasını anlama yeteneği, gelecekteki elektronik uygulamalar için çeşitli geçiş metal oksitlerinin düşük boyutlu nano partiküllerinin sentezinde kolaylaşacaktır. (Krishnan., 2014)

Cu_2O, çekici fotovoltaik özellikler sergileyen, p-tipi bir yarıiletkendir, ancak etkinlikleri yüzey kararsızlığı ve yüksek kaliteli ince filmlerin eksikliği ile sınırlandırılmıştır. Bu çalışmada, plazma oryantasyonlu moleküler ışın epitaksi, film oryantasyonunu ve Cu_2O heteroyapıların arayüz kimyasını hassas bir şekilde kontrol etmek için kullanıldı. Cu_2O İnce filmleri, MBE tarafından, MgO tekli kristal substratlar üzerine serpilmiş ince Pt ve Au ince filmleri üzerine biriktirildi.

Bu hetero yapı konfigürasyonu, epitaksiyel ince bir film Cu_2O güneş pili için bir üst olarak işlev görebilecek bir yol sağladı. (Tolstova ve ark., 2015)

Bu çalışmada, elektrokimyasal biriktirmeyle, Cu_2O ince filmlerin flor katkılı kalay oksit (FTO) substrat üzerindeki büyümesi araştırıldı. Tavlama sıcaklıklarının yanı sıra tavlama sürelerinin, pH değeri 11 ile büyütülmüş Cu_2O ince filmlerinin morfolojik, yapısal, fotoelektrokimyasal ve optik özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. Çalışma, pH 11'de büyütülen Cu_2O ince filmlerin büyüme yönelimini tercih ettiklerini göstermektedir. (111) ve bu filmler daha yüksek foto-akım yoğunluğuna sahiptir. Cu_2O ince filminin fotoelektrokimyasal özelliği, kristalliklerine ve morfolojilerine bağlı olarak bulundu. (Kim ve ark., 2014)

Bakır oksit (Cu_2O) ince filmleri, polietilen glikol ve etilen glikol gibi farklı katkı maddeleri kullanılarak sol-gel spin kaplama tekniği ile indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam substrat üzerine biriktirildi. Eklenen organik katkı maddelerinin Cu_2O filmlerinin oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve farklı mikro yapılara ve optik özelliklere yol açtığı tespit edildi. Filmler, X-ışını kırınımı (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM) ve ultraviyole ve görünür spektroskopi (UV-Vis) ile incelendi. FE-SEM mikrograflarına dayanarak, polietilen glikol katkı maddesi kullanılarak hazırlanan filmin tane büyüklüğü düzensiz şekillerde yaklaşık 83 nm'lik daha küçük taneciklere sahip olduğu tespit edildi. Polietilen glikol ilavesiyle en yüksek optik soğurma filmi elde edildi. Cu_2O ince filmler, fotoelektrokimyasal güneş pili (PESC) uygulamasında çalışan bir elektrot olarak kullanıldı. (Halin ve ark., 2014)

Bu yazıda, dokuz günlük bir süre boyunca, pH 11'de oda sıcaklığında 75 mmol/L amonyak çözeltisi içinde yatay olarak batırılmış bakır substratların kimyasal modifikasyonu ile zamana bağlı bakır oksit filmlerinin gelişimini inceledi. Oksit-substrat tandemlerinin morfolojik ve yapısal karakteristikleri, SEM-EDX ve XRD tarafından gerçekleştirilirken, nispi yönsel spektral emilim ve yansıtma, Vis-NIR spektrometrisi ile belirlenmiştir. Baskın olarak şekilsiz-

CuO/Cu'nun hem rengini hem de morfolojik yapısını kontrol eden yaşlanma işlemi, bant aralığı değerleri 36 ila 168 saat maruz kalma sürelerinde 1.29 ila 1.39 eV arasında değişirken, spektral emilimin arttırılmasına olumlu katkıda bulunmuştur. (Alami ve ark., 2014)

Pürüzsüz ve düzgün Cu_2O ince filmler, tiyoüre ilaveli $Cu(Ac)_2$ elektrolitlerinde Sn katkılı indiyum oksit substratları (ITO) üzerinde elektrodepozisyon ile hazırlandı. Biriktirme potansiyelinin ve tiyoüre konsantrasyonunun bu ince filmlerin oluşumu üzerindeki etkisi, X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, pürüzsüz ve homojen Cu_2O ince filmlerin, görünür ışık aralığında bariz bir absorbans ve foto akım tepkisi sergileyen, 0.5 mM tiyoüre ile −0.1 V (vs. SCE) potansiyeli altında elektrodepozisyon ile elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, tiyoüre konsantrasyonu arttıkça, Cu_2O ince filmlerin yoğunluğu azaldı. Buna dayanarak, tiyoüre destekli büyüme süreci, düzgün ve düzgün Cu_2O ince filmlerin oluşumu için makul bir mekanizma olarak önerildi. (Xue ve ark., 2013)

Bu çalışmada, darbeli 532 nm Nd: YAG lazer kullanılarak cam substratlar üzerinde nanokristal bakır oksit Cu_2O ve CuO ince filmlerin sentezi incelenmiştir. Filmlerin biriktirilmesi iki farklı substrat sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Substrat sıcaklığının bakır oksit filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkisi tartışılmış ve analiz edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, biriken filmlerin doğada kristal olduğunu göstermektedir. 300 °C substrat sıcaklığında hazırlanan filmler Cu_2O idi ve (111) ve (200) dağınık tepe noktalarına sahipken, 500 °C'de büyütülen filmler CuO ve (111) ve (020) düzlemlere sahiptir. Depolanan filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterize edildi. Cu_2O ve CuO filmlerinin optik enerji aralığı belirlendi ve sırasıyla 2.04 ve 1.35 eV olarak bulundu. (Jawad ve ark., 2011)

Bu araştırma çalışmasında, Bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmler, Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) tekniği kullanılarak sentezlendi. İki konsantrasyonda iki anyonik öncülün (KOH ve NaOH için 70 °C'de 1.0M) ve aynı katyonik öncülün (oda sıcaklığında Bakır Sülfat kompleksi çözeltisi) sabit konsantrasyonları ve sıcaklıkları kullanılmıştır. Filmlerin optik özellikleri ve uygulamaları incelenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi, her iki filmin de basit bir kübik yapıya sahip polikristal olduğunu göstermiştir. Malzemenin absorbansı, geçirgenliği ve yansıması, Şeffaf İletken Oksit (TCO) olarak Cu_2O uygulanabilirliğini ortaya koydu. Elde edilen enerji bandı boşlukları, öncüler için 2.2 ve 2.3eV idi. Bu, bu biriktirme tekniğinde öncü seçiminin, malzemenin enerji bandı boşluğuna bir etkisi olduğunu gösterir. (Oluyamo ve ark., 2014)

Farklı HOMO seviyeleri ve ankraj grupları ile çeşitli boyaları adsorbe eden nano gözenekli p-tipi CuO yarıiletken elektrotları hazırladık. Güneş hücreleri, boyalı elektrotların her birinin bir platin karşı elektrotla birleştirilmesi ve I^- / I_3^- redoks çifti içeren elektrolitlerle doldurulmasıyla üretildi. Adsorbe edilmiş boyadan yarıiletkene delik enjeksiyonundan dolayı katodik fotoakım gözlendi. Yalnızca HOMO ve LUMO potansiyeli olan boyalar, sırasıyla değerlik ve iletken bant kenarlarından daha pozitif, p-tipi boyaya duyarlı güneş hücreleri için duyarlılaştırıcılar olarak işlev görmüştür. Tavlama sıcaklığının ve CuO nano gözenekli zarın kalınlığının hücre performansı üzerindeki etkileri de incelenmiştir. (Sumikura ve ark., 2008)

Cam yüzeylerde hazırlanan bakır oksit filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki tavlama etkisini kimyasal birikimiyle araştırdık. Filmler 200 ila 350 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda tavlandı. X-ışını kırınım desenleri, 200 ve 250 °C'de biriktirilen ve tavlanan filmlerin, Cu_2O kompozisyonu ile cuprit yapıda olduğunu gösterdi. 300 °C'de tavlama, bu filmleri CuO'ya dönüştürdü. Bu dönüşüm, optik bant aralığında 2,20 eV'den 1,35 eV'ye bir

kayma ile birlikte gerçekleşti. Ayrıca bu dönüşüm, DC elektriksel iletkenlik ve FTIR spektroskopi ölçümleriyle elde edildi. (Serin ve ark., 2005)

Nano kristal Cu_2O ince filmler, aktifleştirilmiş bir reaktif buharlaştırma tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Bu filmlerin yapısal ve optik karakterizasyonları, aşağıdakileri kullanarak gerçekleştirilmiştir: X-ışını difraktometresi; Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi; transmisyon elektron mikroskobu; ve UV-VIS-NIR spektrofotometresi. Bu filmlerde nanokristalitin büyüklüğü değişken biriktirme parametreleri ile değişmiştir. Sonuçlar, tek fazlı nanokristalin Cu_2O ince filmlerinin, aktifleştirilmiş reaktif buharlaşma tekniğini kullanarak nispeten düşük bir substrat sıcaklığında sentezlenebileceğini göstermektedir. Bu çalışmalar, nanokristalitenin, bu filmlerde kübik Cu_2O fazının stabilitesi ile sonuçlandığını göstermektedir. (Balamurugan ve ark., 2001)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Giriş

Bakır oksit, uzun zamandır araştırılmakta olan iyi bilinen bir *p*-tipi yarıiletkendir. Cu_2O ince filmleri reaktif püskürtme yöntemleri, moleküler ışın tabaka büyütme, kimyasal buhar depolama, reaktif magnetron püskürtme ve art arda iyonik katman adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) vb. teknikler kullanılarak üretildi.

Bu aşamada SILAR metodu ile Cu_2O ince filmlerinin elde ediliş aşamaları, alt tabanların hazırlanması, çözeltilerin hazırlanması ve film kalınlığının belirlenmesinde kullanılacak yöntem hakkında genel bilgiler verilecek.

3.2.Alt Tabanların Hazırlanması

SILAR metodu kullanılarak depolanan ince filmlerde alt tabanların hazırlanması çok önemlidir. SILAR metodu düşük sıcaklıklarda uygulanabildiği için her çeşit alt tabanlar kullanılabilir. Bu çalışmada 75 mm x 25 mm x 1 mm ölçülerinde cam alt tabanlar kullanılmıştır. İlk olarak cam alt tabanlar sabunlu su ile yıkanmıştır. Ardından seyreltik sitrik asitte bekletilerek saf su ile durulanmıştır. Son olarak etil alkolde 10 dakika bekletilen alt tabanlar saf su ile durulanarak 100 ^oC'deki etüvde kurumaya bırakılmıştır. 1 saatlik kurutma sürecinden sonra alt tabanlar numaralandırılarak film oluşturulmadan önce boş olarak tartılmıştır.

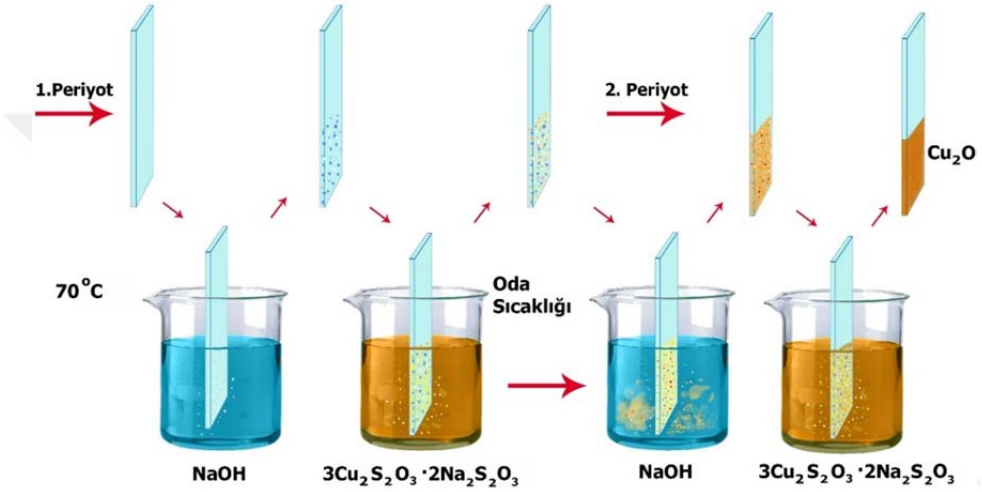
3.3.Çözeltilerin Hazırlanması

Cu_2O ince filmlerini elde etmek için soğuk ve sıcak olmak üzere iki çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden soğuk olanı için 50 ml suda 1 M $CuSO_4$ elde etmek için 12,48 g $CuSO_4$ ve 200 ml suda 1 M NaS_2O_3 elde etmek için 49,63 g NaS_2O_3 kullanılmıştır. Bu iki çözelti bir beherde karıştırılarak 250 ml 1 M $3Cu_2S_2O_32NaS_2O_3$ elde edildi. Sıcak çözelti için 200 ml suda 2 M NaOH elde

etmek için 8 g NaOH hazırlanmış ve 70 ^{0}C ye kadar ısıtılarak deney sırasında kontrollü ısıtıcı yardımıyla bu ısıda sabit tutulmuştur.

3.4. SILAR Metodu İle Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Cu_2O ince filmler elde etmek için deney şu şekilde gerçekleştirilmiştir;



Şekil 3.1. SILAR metoduyla Cu_2O ince film elde etmek için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi. (Özaslan, 2016)

Bir masa üzerine alt taban olarak kullanılacak temizlenmiş camlar, kontrollü ısıtıcı üzerinde bir beher içinde 70 ^{0}C'de 200 ml suda 2 M NaOH çözeltisi, 250 ml 1 M $3Cu_2S_2O_32NaS_2O_3$ çözeltisi ve bir beher içerisinde saf su konulmuştur. Bir eldiven ile tutulan isimlendirilmiş alt taban 2 saniyelik sürelerle öncelikle 2 M NaOH çözeltisine dik olarak daldırıldıktan sonra saf su ile dolu behere daldırılmış daha sonra aynı alt taban 1 M $3Cu_2S_2O_32NaS_2O_3$ çözeltisine ve son olarak saf su ile dolu behere daldırılmıştır. Bu süreç 1 SILAR döngüsünü tamamlar. Bu işlem farklı alt tabanlar için 10, 20 ve 30'ar döngü ile uygulanmıştır. Bu metodla oluşturulan ince filmlerde her döngüde film renginin koyulaştığı ve film kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Her iki yüzeyinde Cu_2O ince filmi biriken

alt tabanlar kurutulduktan sonra bir yüzeyi amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılarak bir parça pamuk yardımıyla temizlenmiştir. İnce film depolanmış alt tabanlar tekrardan tartılmıştır. Bu şekilde alt tabanlar incelenmeye hazır hale gelmiştir.

3.5. SILAR Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

$Na_2S_2O_3$ ve $CuS0_4$, sırasıyla tiyosülfat ($S_2O_3^{-2}$) ve kuprik iyonlar (Cu^{+2}) verecek şekilde suda çözülür. Tiyosülfat ile aredox reaksiyonu bağlamında, Cu^{+2} iyonları anoksitleyici bir madde olarak görev yaparken, $S_2O_3^{-2}$ bir azaltıcı ve aynı zamanda bir karıştırıcı madde olarak görev yapar. $S_2O_3^{-2}$ iyonları Cu^{+2} 'yi Cu^{+}'ye düşürür, böylece çözeltinin rengi mavi (kuprik iyon) iken renksiz (kupar iyon) olarak değişir. Hazırlanan bu bakır karmaşıklığı bir katyon kaynağı olarak kullanılır. (Aref ve ark., 2011)

$$2Cu^{2+} + 4S_2O_3^{-} \rightleftharpoons 2\,[Cu(S_2O_3)]^{-} + (S_4O_6)^{2-}$$

$$[Cu(S_2O_3)]^{-} \rightleftharpoons Cu^{+} + S_2O_3^{2-}$$

$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

$$2Cu^{+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O$$

3.6. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi

Alt tabanlar üzerinde depolanan ince filmlerin kalınlıklarını hesaplamak için alt tabanların film oluşturulmadan önceki ağırlıkları (M_i) ve film oluşturulduktan sonraki ağırlıkları (M_s) 0.1 mg hassasiyetli Denver Instrument TP-214 model hassas terazi ile ölçülmüştür. Kalınlık hesaplamasında filmin alt taban üzerine homojen bir şekilde dağıldığı kabul edilir. Film kalınlığı son ve ilk ağırlıkların farkıyla doğru ve alt tabanın alanının (A) yoğunlukla (ρ) çarpımı ile ters orantılıdır. Buradan,

$$t = \frac{M_s - M_i}{A.\rho} = \frac{\Delta M}{A.\rho} \quad (3.1)$$

formülü elde edilir. Burada, M_i film oluşturulmadan önceki kütle, M_s film oluşturulduktan sonraki kütle, ρ filmin yoğunluğu ve A ise oluşturulan filmin alanı ifade eder. Cu_2O'nin yoğunluğu 6.08 g/cm^3 olarak alınmıştır.

3.7. Kullanılan Yöntem ve Teknikler

Bu çalışmada, SILAR metodu kullanılarak alt tabanlar üzerine, 70 ^oC'de 10, 20 ve 30 daldırma döngüsünde, depolanan ince filmlerin optiksel ve elektriksel özellikleri X-ışını kırınımı (XRD Rigaku, SmartLab), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, Zeiss, Supra 55) ve Perkin Elmer UV–vis Lamda 2S Spektrofotometresi (λ=190–1100 nm) kullanılarak bulunmuştur.

3.7.1. X-ışınları

X-ışınları analizi bir metalin kristal yapısını, kristal parametrelerini ve düzlemler arası mesafeleri belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Ayrıca bilinmeyen bir malzemenin X-ışınları analizi yapılarak, hangi malzeme olduğu tespit edilebilir. X-ışınları analizinde dalgaboyu (λ) bilinen X-ışınları kristal yapılı bir maddeye çarptığı zaman, bu X-ışınları kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından belirli bir açıda yansıtılırlar. Şekil 3.2.'de atom düzlemlerinde X-ışını yansıması gösterilmektedir. Şekilde de görülebileceği gibi, A-A' ve B-B' olarak adlandırılan birbirine paralel ve aynı Miller indislerine sahip kristal düzlerini düşünelim. Bu iki düzlem arasındaki mesafe d_{hkl} olarak tanımlanmaktadır. h, k, l harfleri bitişik olarak ifade edilen Miller indislerini gösterir. Bilinen dalga boyuna sahip X-ışını θ açısı ile kristal düzlemdeki bir atoma çarparak, yine θ açısı yapacak şekilde yansır. Şekilde 1 ve 2 numaralı X-ışınları, C ve E atomlarına çarparak, 1' ve 2' numaralı ışın olarak yansımakta olduğu gösterilmektedir. Gönderilen X-ışınları, Bragg kanunu olarak bilinen aşağıdaki eşitliğe göre yansır:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.2)$$

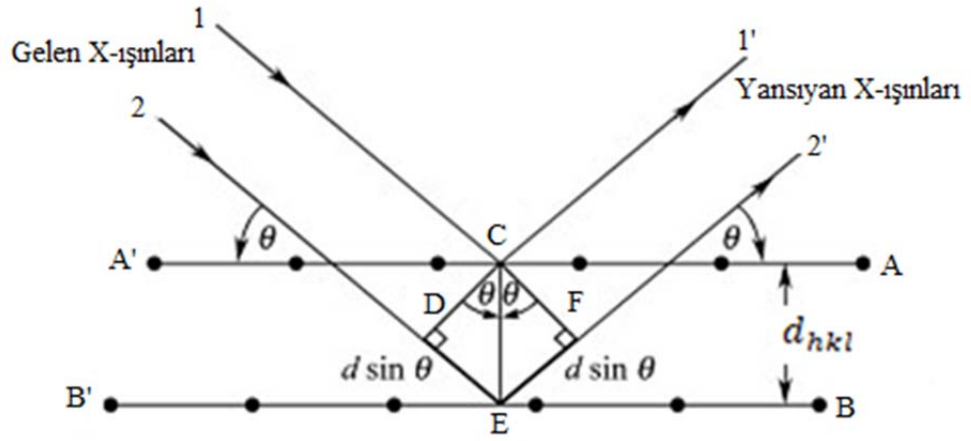
λ = X-ışını dalga boyu (A°)

d_{hkl} = kristal düzlemleri asındaki mesafe (A°)

θ = X-ışınının yansıma açısı (derece)

Kübik kristal yapıya sahip metallerde kristal düzlemleri arasındaki mesafe aşağıdaki eşitlikte verilmiştir: (Cullity, 1967);

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2++k^2+l^2}} \quad (3.3)$$

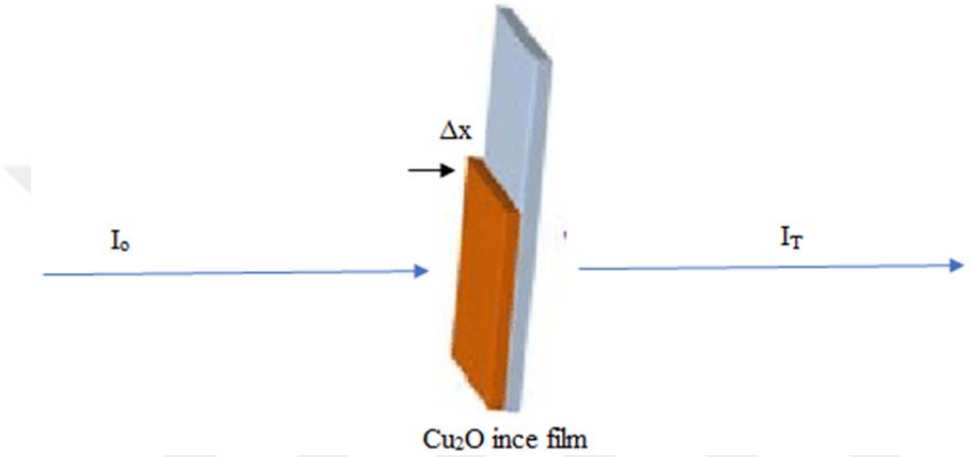


Şekil 3.2. Kristal düzlemlerinde X-ışını yansıması.

3.8. Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi

Bu çalışmada oluşturulan Cu_2O ince filmlerinin optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S spektrofotometresi kullanılmıştır. Ölçümler 300-1100 nm arasında gerçekleşmiştir. Öncelikle temizlenmiş boş alt tabanlar kullanılarak sistemin kalibrasyonu gerçekleştirilmiş ve böylece elde edilen ince filmlerin ölçümlerinde alt taban etkisi ortadan

kaldırılmıştır. Tek renkli ışın demeti bir ince film üzerine düştüğünde kırılma, soğurma ve yansıma olayları meydana gelir. Gelen ışığın yansıma ve kırılmadan kaynaklı şiddetindeki azalmayı ihmal edersek şekil 3.3'te görüleceği gibi iki farklı ışık şiddeti karşımıza çıkar.



Şekil 3.3. İnce film üzerine gelen ışığın temsili soğurma gösterimi.

Işığın birden fazla katmandan art arda geçtiğini varsayalım. Işık her katmandan geçtiğinde şiddeti biraz daha azalacak fakat gelen ışığın şideti ile katmandan geçen ışığın şiddetinin oranı sabit kalacaktır. Böylece soğurma katsayısı ışık şiddetinden bağımsız olacak ve üzerine ışık gönderilen filmin özellliklerini gösterecektir. Buradan, gelen ışık *Δx* kalınlığındaki filmden geçtikten sonra şiddeti *-ΔI* kadar azalacaktır. Böylece,

$$-\Delta I = I - I_o = I_o \alpha \Delta x \tag{3.4}$$

denklemi yazılabilir. Bu denklemden soğurma katsayısı (α),

$$\alpha = -\frac{1}{I_o}\frac{\Delta I}{\Delta x} \tag{3.5}$$

şeklinde yazılabilir. Burada *Δx* katmanını çok daha ince kalınlıkta *dx* olarak alırsak, ışığın her katmanı geçerken soğurulma oranı dI/I_o şeklinde yazılabiliriz. Bu oranı çok ince katmanlar için,

$$\frac{dI}{I_o} = -\alpha dx \tag{3.6}$$

şeklinde yazabiliriz. Katmanlardan geçen ışığın şiddetindeki azalmayı hesaplaya bilmek için eşitliğin integralini alırsak,

$$I_{\mathrm{T}} = I_o\, e^{-\alpha x} \tag{3.7}$$

denklemi elde edilir. Lambert tarafından bulunan bu denklem Soğurma Yasası olarak adlandırılır. Beer-Lambert tarafından geliştirilen optik soğurma yasası şu şekildedir.

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{3.8}$$

Burada *I(λ)* ışık şiddetini ve *x* ortam içinde alınan yolu göstermektedir. Yansıma katsayısı dik açı ile gelen ışık için,

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{3.9}$$

burada n_1 ve n_2, ortamların kırılma indisleri ve *R* yansıma katsayısıdır. Yansıma katsayısı hesaba katıldığında *x* kalınlığındaki filmin içine giren ışığın şiddeti,

$$I = (1 - R) I_0 \tag{3.10}$$

şeklinde yazılabilir. Burada I filmin içine giren ışığın şiddeti ve I_o gelen ışığın şiddetidir. Filmin içerisindeki elektrik yükleri ile etkileşerek filmin sonuna gelen ışığın şiddeti,

$$I = I_0(1-R)e^{-\alpha x} \tag{3.11}$$

denklemi ile ifade edilebilir. Filmden çıkan ışığın şiddeti,

$$I = I_0(1-R)^2e^{-\alpha x} \tag{3.12}$$

denklemi ile ifade edilebilir. Filmin içine geriye yansıyan ışığın şiddeti,

$$I = R(1-R)I_0e^{-\alpha x} \tag{3.13}$$

denklemi ile ifade edilebilir Filmin içerisinden geçen ışığın iç katmanlardan da yansıdığı dikkate alındığında toplam geçirgenlik,

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2e^{-\alpha x}}{1-R^2e^{-2\alpha x}} \tag{3.14}$$

denklemi ile bulunabilir. Burada T toplam geçirgenliktir. Buradan soğurma katsayısını çektiğimizde,

$$\alpha = -\frac{1}{x}ln\left[-\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^2+4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \tag{3.15}$$

denklemi elde edilir.

3.8.1.Optiksel Sabitlerin Hesaplanması

Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda soğurma katsayısı (α), optik yoğunluk (A), optik geçirgenlik (%T), sönüm katsayısı (k), yansıma katsayısı (R), kırılma indisi (n), dielektrik sabiti (ε_1) ve imajiner dielektrik sabiti (ε_2) hesaplanmıştır.

Filmden çıkan ışığın şiddetini hesaplamak için kullanılan (3.12) denkleminde $I/I_o=T_s/T_o$ ve $d=t_f$ değişikliği yapıldığında,

$$\frac{T_S}{T_o} = (1-R)^2 e^{-\alpha t_f} \tag{3.16}$$

şeklini alır. Bu denklemden soğurma katsayısı,

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} ln\left(\frac{T_S}{T_o}\right) \tag{3.17}$$

şeklinde yazılabilir. Burada t_f film kalınlığı, T_o spektrofotometreden gelen ışığın şiddeti ve T ışığın filmden geçtikten sonraki sepektrofotometre tarafından ölçülen şiddetidir. Soğurma (A) veya optik yoğunluk denklemini;

$$A = \log_{10}\left(\frac{T_S}{T_o}\right) \tag{3.18}$$

ile ifade edilebilir. Burada optik geçirgenliği (T) optik soğurma (A) cinsinden ifade etmek istersek $T_o/T_s=T$ olarak aldığımızda,

$$T = 10^{-A} \tag{3.19}$$

denklemi elde edilir. Burada *A* spektrofotometreden elde edilen optik soğurma değerini, *T* ise spektrofotometreden elde edilen optik geçirgenliği (%T) değerini ifade eder. Sönüm katsayısını (k) soğurma katsayısı (α) cinsinden,

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{3.20}$$

denklemi ile ifade ederiz. (3.16) denkleminden yararlanarak yansıma katsayısı,

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T_s}{T_0}\right) e^{\alpha t_f}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.21}$$

şeklinde ifade edilir. Kırılma indisi (n) ise,

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{3.22}$$

denklemi ile bulunabilir. Dielektrik sabiti ε, reel dielektrik sabiti ε_1 ve imajiner dielektrik sabiti ε_2 toplamı olarak ifade edilebilir.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{3.23}$$

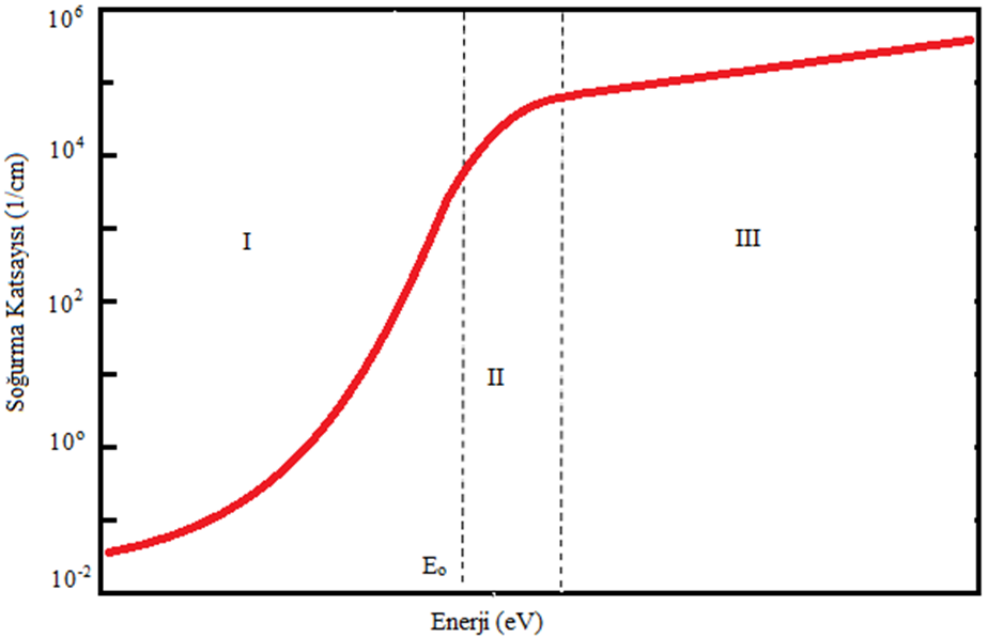
Burada reel ve imajiner dielektrik sabitleri şu şekilde ifade edilebilir.

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \tag{3.24}$$

$$\varepsilon_2 = nk \tag{3.25}$$

3.9. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için soğurma katsayısının enerji ile değişim grafiğinden yararlanılır.



Şekil 3.4. Bir yarıiletkenin Soğurma Katsayısı-Enerji grafiği.

Şekil 3.4'teki grafiği üç bölüme ayırarak incelediğinde I. Bölümde amorf yapıdaki bir kristalin yapı kusurlarının sebep olduğu elktron enerji durumlarından kaynaklı soğurma gerçekleşiyor. II. Bölüm valans bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunan elektron enerji durumlarını göstermektedir. Bu bölüm bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirtir. III. Bölüm valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki geçişlerin meydana geldiği bölgedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SILAR Metodu İle Hazırlanan Cu_2O Filmlerin XRD Çalışmaları

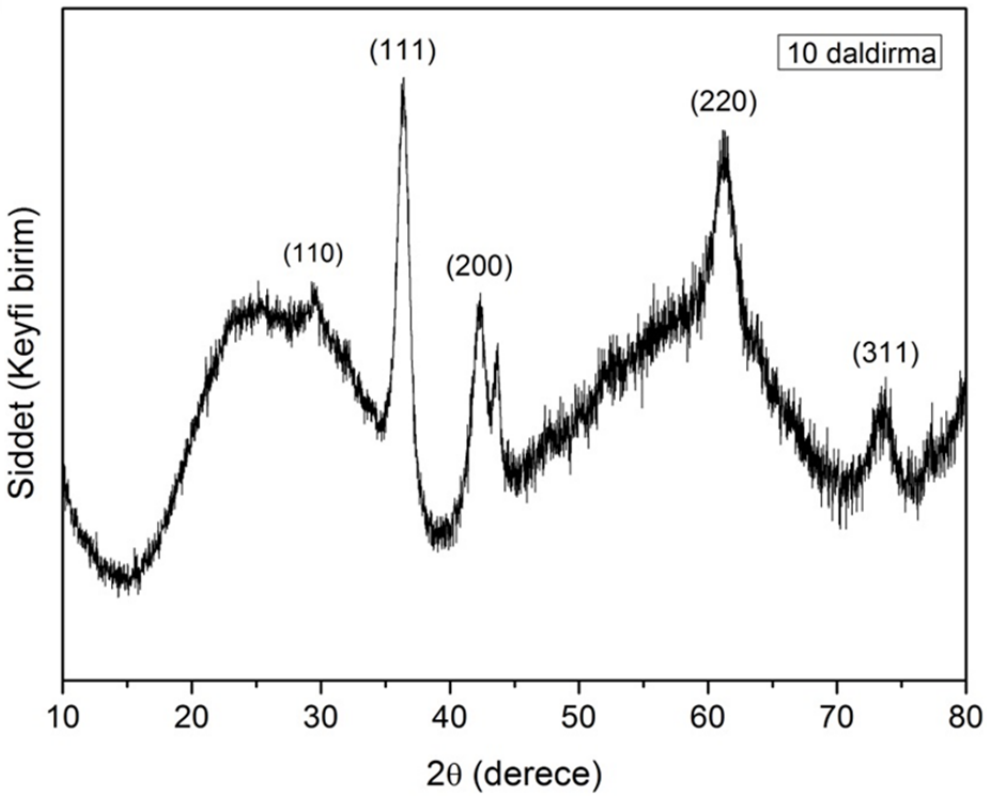
XRD (X-ışını kırınımı) çalışmaları bize doğada bulunan malzemelerin hangi yapıda kristalleştiğini (amorf, polikristal, tek kristal), malzemelerin bulunduğu fazları, düzlemler arası uzaklıkları (d), yansıma düzlemlerini (*hkl*), kristal kafesin hücre parametrelerini (*a*, *b*, *c*) ve malzemelerin yoğunluğunu verir.

Cu_2O filmleri $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu kullanılarak SILAR (Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu) metodu ile 70 ^oC gibi düşük bir sıcaklıkta cam alt tabanlar üzerinde farklı daldırma döngüleri (10, 20 ve 30) ile hazırlandı. Hazırlanan Cu_2O ince filmlerin XRD çalışmaları 2θ =10°-80° aralığında 3°/dak. tarama hızında elde edildi.

10 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin XRD grafiği Şekil 4.1. de görülmektedir. Şekilde düşey eksen şiddeti (X-ışını), yatay eksen 2θ yı (Bragg kırınım açısı) gösterir. Şekilde 2θ =29.57^o, 2θ =36.43^o, 2θ =42.31^o, 2θ=61.38^o, 2θ =73.53^o açı değerlerinde pikler görülmektedir. Bu açı değerleri Bragg kırınım eşitliğinde yerine konularak her bir pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-uzaklıkları bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.1 de görülmektedir. Ayrıca, bu piklerden sorumlu (hkl) yansıma düzlemleri sırasıyla (110), (111), (200), (220) ve (311) olarak tespit edilmiştir. XRD grafiğinde en büyük pik 2θ =36.43^o de görülmektedir. Buradaki pikin kırınım şiddetinin diğer piklerden büyük olduğu görülmektedir. Bu da bize filmin kristalleşmesinin burada diğer piklerden daha fazla olduğunu göstermektedir. Filmin 15°-35° aralığında yer yer amorf yapıda oluştuğu görüldü. Kübik fazda kristalleşen Cu_2O ince filmin en şiddetli pikinin kristal kafesine ait hücre parametre değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunmuştur (Cullity, 1967);

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad 4.1$$

Bu eşitlikte, *d*-düzlemler arası uzaklığı, *h*, *k*, *l* Miller indislerini, *a* kristal kafese ait hücre parametresidir. Hesaplanan değerler Çizelge 4.1. de verilmiştir. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmine ait birim hücre hacmi ve yoğunluk değerleri ayrı ayrı hesaplanarak Çizelge 4.1. de verilmiştir. Gözlenen ve hesaplanan değerlerin hepsi Cu_2O in Çizelge 4.4. verilen standart kartındaki (PDF No:01-071-3645) değerler ile karşılaştırılması sonucunda bire bir uyumlu oldukları görüldü. Sonuç olarak, Cu_2O ince filmin büyük oranda polikristal yapıda, kübik fazda ve tercihli yönelimin (111) düzlemi boyunca olduğu tespit edilidi.



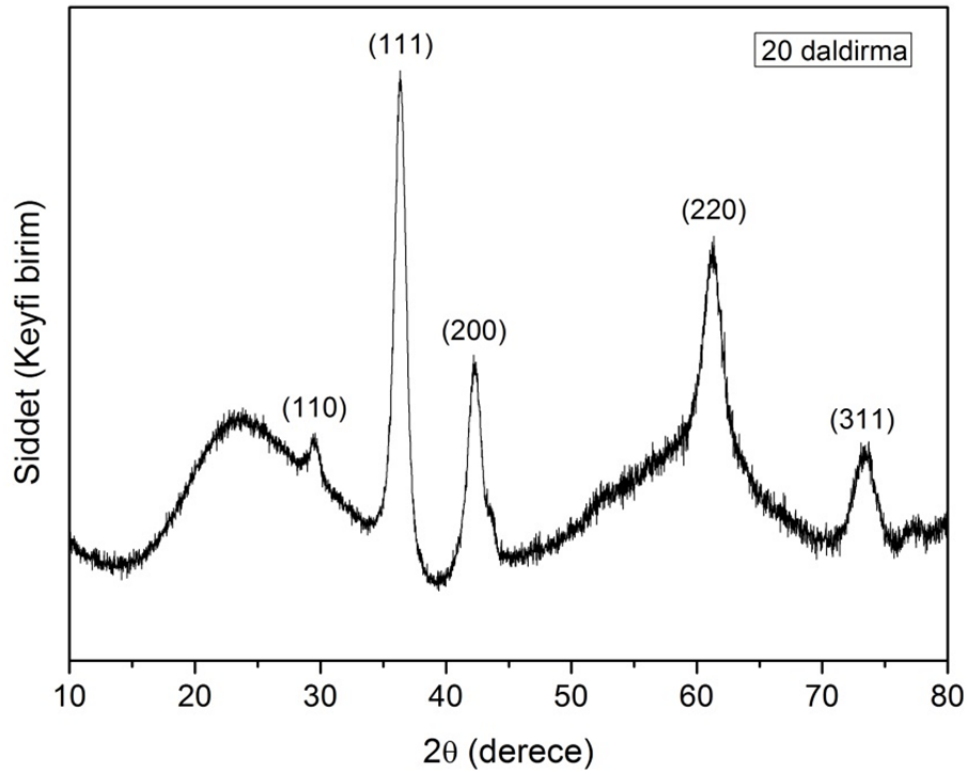
Şekil 4.1. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD grafiği.

Çizelge 4.1. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(hkl)	Hücre parametreleri $a=b=c$ (Å)		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
					Standart	Hesaplanan		
2θ (^{o})	d (Å)	2θ (^{o})	d (Å)					
29.57	3.02	29.60	3.01	(110)	4.268	4.265	77.607	6.123
36.43	2.46	36.42	2.46	(111)				
42.31	2.13	42.47	2.13	(200)				
61.38	1.51	61.20	1.51	(220)				
73.53	1.29	73,58	1.28	(311)				

20 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin XRD grafiği Şekil 4.2. de verilmiştir. Şekilde 2θ =29.60^o, 2θ =36.42^o, 2θ =42.47^o, 2θ =61.20^o, 2θ =73.58^o açı değerlerinde pikler görülmektedir. Bu açı değerleri Bragg kırınım eşitliğinde yerine konularak her bir pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-uzaklıkları bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.2 de görülmektedir. Ayrıca, bu piklerden sorumlu (hkl) yansıma düzlemleri sırasıyla (110), (111), (200), (220) ve (311) olarak tespit edilmiştir. XRD grafiğinde en büyük pikin 2θ =36.42^o de olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Bu açı değerine karşılık gelen pik şiddetinin diğer piklerden büyük olduğu görüldü. Ayrıca, daldırma dögüsünün artması ile pik şiddetlerinde artışların olduğu tespit edildi. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin pik şiddetinin 10 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin pik şiddetinden büyük olduğu bulundu. Bu da Cu_2O filmin daha iyi kristalleştiğinin bir ölçüsüdür. Yine, Cu_2O filmin en şiddetli pikinin kristal kafesine ait hücre parametre değerleri eşitlik 3.3. kullanılarak hesaplanmış olup Çizelge 4.2. de verilmiştir. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmine ait birim hücre hacmi ve yoğunluk değerleri ayrı ayrı hesaplanarak Çizelge 4.2. de verilmiştir. Gözlenen ve hesaplanan değerlerin hepsi Cu_2O in standart kartındaki (PDF No:01-071-3645) değerler ile karşılaştırılması sonucunda bire bir uyumlu

oldukları görüldü. Burada, Cu_2O ince filmin tercihli yönelimin yine (111) düzlemi boyunca olduğu görüldü.



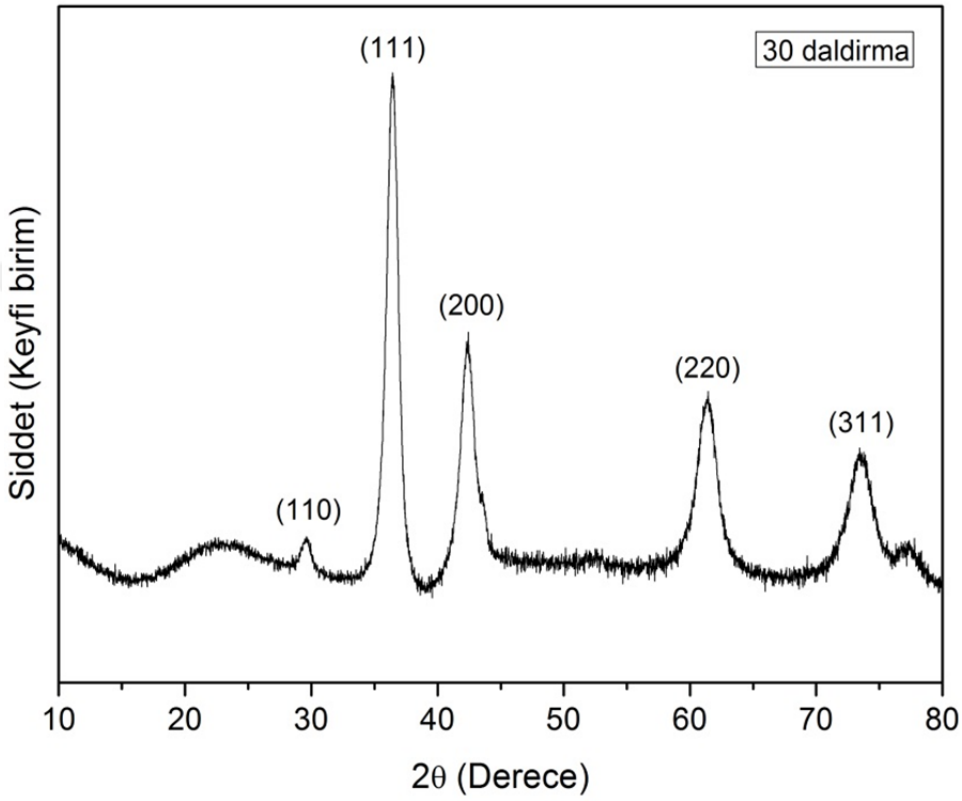
Şekil 4.2. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD grafiği.

Çizelge 4.2. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(hkl)	Hücre parametreleri $a=b=c$ (Å)		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
					Standart	Hesaplanan		
2θ (^{o})	d (Å)	2θ (^{o})	d (Å)					
29.57	3.02	29.27	3.05	(110)	4.268	4.276	78.229	6.075
36.43	2.46	36.34	2.47	(111)				
42.31	2.13	42.24	2.14	(200)				
61.38	1.51	61.39	1.51	(220)				
73.53	1.29	73,32	1.29	(311)				

30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin XRD grafiği Şekil 4.3. te verilmiştir. Şekilde 2θ =29.60^o, 2θ =36.52^o, 2θ =42.13^o, 2θ =61.34^o, 2θ =73.08^o açı değerlerinde farklı pikler görülmektedir. Bu açı değerleri Bragg kırınım eşitliğinde yerine yazılarak her bir pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-uzaklıkları hesaplanmış ve Çizelge 4.3 te verilmiştir. Bu piklerden sorumlu (hkl) yansıma düzlemleri sırasıyla (110), (111), (200), (220) ve (311) olarak tespit edilmiştir. XRD grafiğinde en büyük pikin 2θ =36.52^o de olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Bu açı değerine karşılık gelen pik şiddetinin diğer piklerden büyük olduğu görüldü. Ayrıca, daldırma dögüsünün artması ile pik şiddetlerinde artışların olduğu tespit edildi. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin pik şiddetlerinin 10 ve 20 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin pik şiddetlerinden daha büyük olduğu bulundu. Bu da Cu_2O filmin giderek daha iyi kristalleştiğini göstermektedir. Yine, 30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O filmin en şiddetli pikinin kristal kafesine ait hücre parametre değerleri eşitlik 3.3 yardımı ile hesaplanmış olup Çizelge 4.3. de verilmiştir. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmine ait birim hücre hacmi ve yoğunluk değerleri ayrı ayrı hesaplanarak Çizelge 4.3. de verilmiştir. Gözlenen ve hesaplanan değerlerin hepsi Cu_2O in standart kartındaki (PDF No:01-071-3645) değerler ile karşılaştırılması

sonucunda çok uyumlu oldukları görüldü. Burada Cu_2O ince filmin tercihli yönelimin yine (111) düzlemi boyunca şekil 4.3. ten açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD grafiği.

Çizelge 4.3. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır (I) oksit filmin XRD değerleri

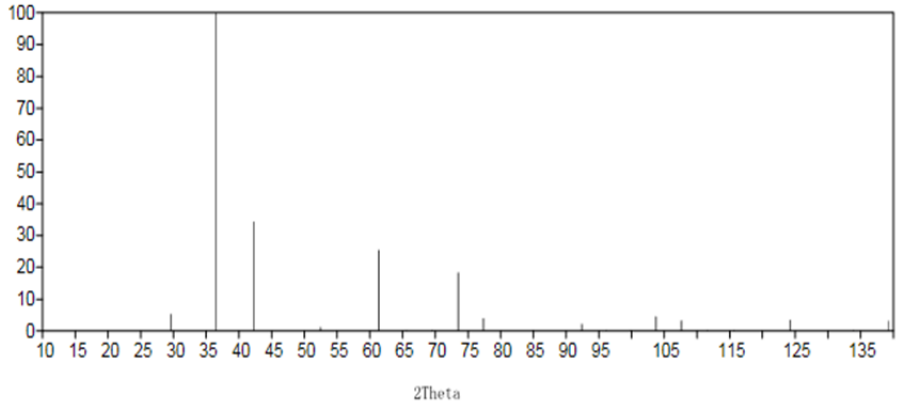
Standart değerler		Hesaplanan değerler		(hkl)	Hücre parametreleri $a=b=c$ (Å)		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)		Standart	Hesaplanan		
29.57	3.02	29.60	3.01	(110)	4.268	4.279	78.363	6.064
36.43	2.46	36.52	2.46	(111)				
42.31	2.13	42.13	2.14	(200)				
61.38	1.51	61.34	1.51	(220)				
73.53	1.29	73.08	1.29	(311)				

Çizelge 4.4. Cu_2O nin standart kartı (PDF No:01-071-3645)

PDF Card No.: 01-071-3645 Quality:S

Sub-File Name:	Inorganic, Alloy&Metal, Battery Material, Common Phase, Forensic, Superconducting Material, ICSD...
Formula:	Cu2 O
Name:	copper(I) oxide I/Ic (RIR)= 7.94
Crystal System:	Cubic Space Group: Pn-3m(224) Dmeas:
Cell Parameters:	a= 4.2685 b= 4.2685 c= 4.2685
	Alpha= 90.000 Beta= 90.000 Gamma= 90.000
	Volume= 77.772 Z= 2
Reference:	Kirfel, A., Eichhorn, K.D. Acta Crystallogr., Sec.
Radiation:	CuKalpha1 Wavelength= 1.54060
2Theta range:	29.57 - 139.34
Database comments:	ANX: A2X. Analysis: Cu2 O1. Formula from original source: Cu2 O. ICSD Collection Code: 52043. Calculated Pattern Original Remarks: The `forbidden` eee-reflections are satisfactory represented by U12(Cu), R=.055. Wyckoff Sequence: b a(PN3-MS). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Relative Intensity



No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	29.57	3.018	5.2	1	1	0							
2	36.43	2.464	100.0	1	1	1							
3	42.31	2.134	34.3	2	0	0							
4	52.17	1.743	1.1	2	1	1							
5	61.38	1.509	25.4	2	2	0							
6	65.56	1.423	0.1	2	2	1							
7	69.59	1.350	0.3	3	1	0							
8	73.53	1.287	18.3	3	1	1							
9	77.38	1.232	3.9	2	2	2							
10	84.94	1.141	0.2	3	2	1							
11	92.41	1.067	2.1	4	0	0							
12	96.16	1.035	0.1	3	2	2							
13	99.93	1.006	0.1	4	1	1							
14	103.74	0.979	4.5	3	3	1							
15	107.62	0.954	3.2	4	2	0							
16	111.58	0.931	0.1	4	2	1							
17	115.65	0.910	0.1	3	3	2							
18	124.28	0.871	3.4	4	2	2							
19	133.90	0.837	0.1	5	1	0							
20	139.34	0.821	3.1	5	1	1							

Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

4.2.SILAR Metodu İle Hazırlanan Bakır (I) Oksit (Cu_2O) İnce Filmlerin Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi

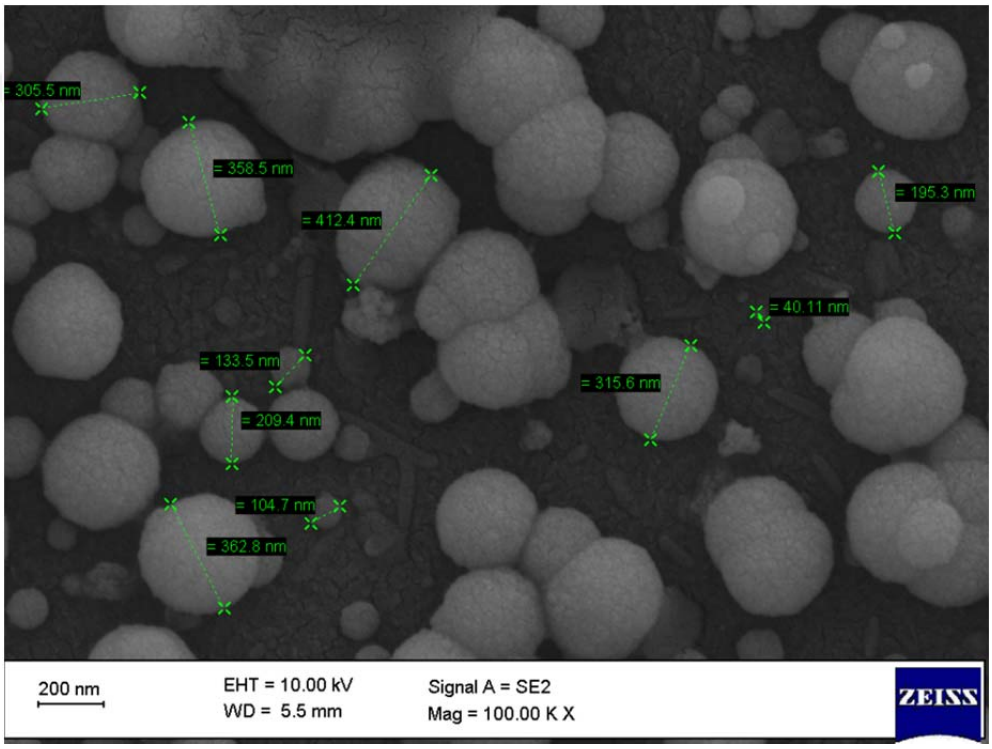
Silar metodu ile hazırlanan ince filmlerin görüntüleri FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) ile yapıldı. Bir yarıiletken filmin morfolojik özellikleri filmin düzgün olup olmadığı, filmin alt tabana yapışması, filmin taneciklerinin dağılımı ve boyutları hakkında bize bilgiler verebilir.

Silar metodu ile 10 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin 100.00 KX büyütmede FE-SEM görüntüsü Şekil 4.4 te verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi Cu_2O ince filminin tanecikleri küresel şekilde oluşmuş fakat homojen bir dağılım göstermemektedir. Bu durumu, Şekil 4.1 de verilen XRD grafiği de desteklemektedir. Film burada tamamen polikristal bir yapıda oluşmamış olup yer yer amorf yapılar mevcuttur. 10 daldırma döngüsü film hazırlama açısından kısa bir süredir (80 saniye). Bu sürede cam alt taban üzerinde filmi oluşturan iyonların çekirdekleşme için yeterli zamanı bulamadıkları ve filmin yeterli bir kalınlığa ulaşmadığı görülmüştür. Bu yüzden alt taban üzerinde tanecikler arasında boşluklar ve tanecik boyutları farklılıklar göstermektedir. Tanecik boyutlarının 40-412 nm aralığında değiştiği ölçülmüştür.

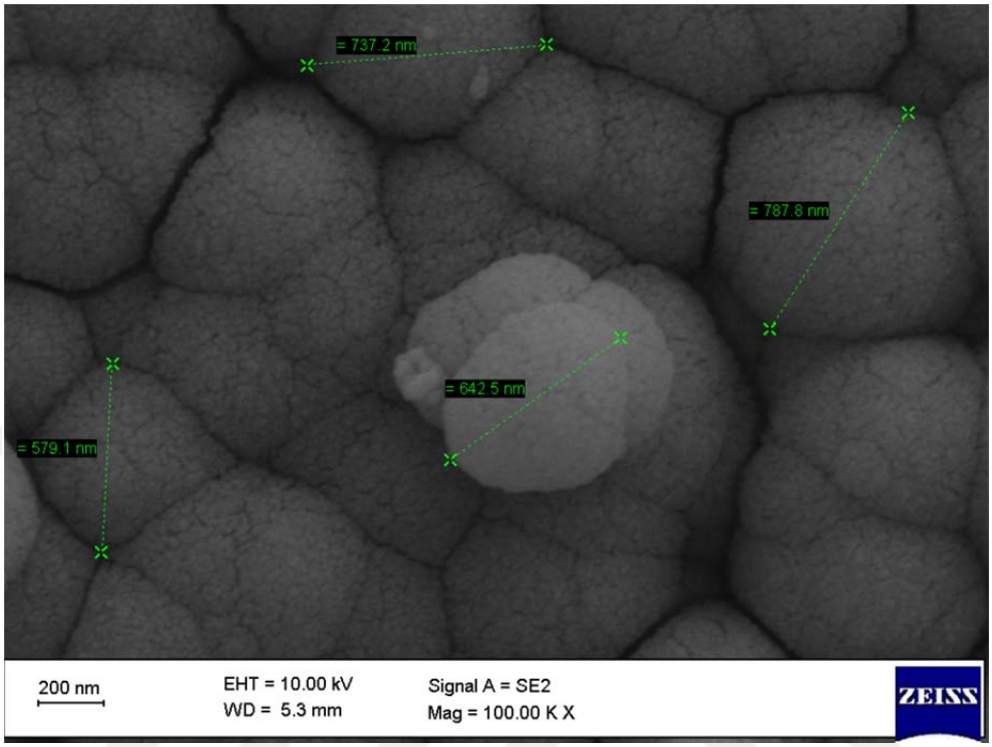
Silar metodu ile 20 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin 100.00 KX büyütmede FE-SEM görüntüsü Şekil 4.5 te verilmiştir. Şekil 4.5 ten görüleceği gibi cam alt taban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmini oluşturan taneciklerin yine küresel bir simetriye sahip olduğu görüldü. Cu_2O ince filmi oluşturma süresinin (160 saniye) artması ile birlikte çekirdekleşmenin arttığı buna paralel olarak film kalınlığının da arttığı görüldü. Filmi oluşturan taneciklerin sıkı bir yapı oluşturdukları ve homojen bir dağılım gösterdikleri görüldü. Ayrıca, tanecik büyüklüklerinin 579-787 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Son olarak, 30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin 100.00 KX büyütmede FE-SEM görüntüsü Şekil 4.6 da verilmiştir. Şekilde filmi oluşturan taneciklerin küresel bir yapıda oluştuğu ve düzgün bir dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. Tanecikler arasında boşlukların olmadığı görüldü. Cu_2O ince filmi

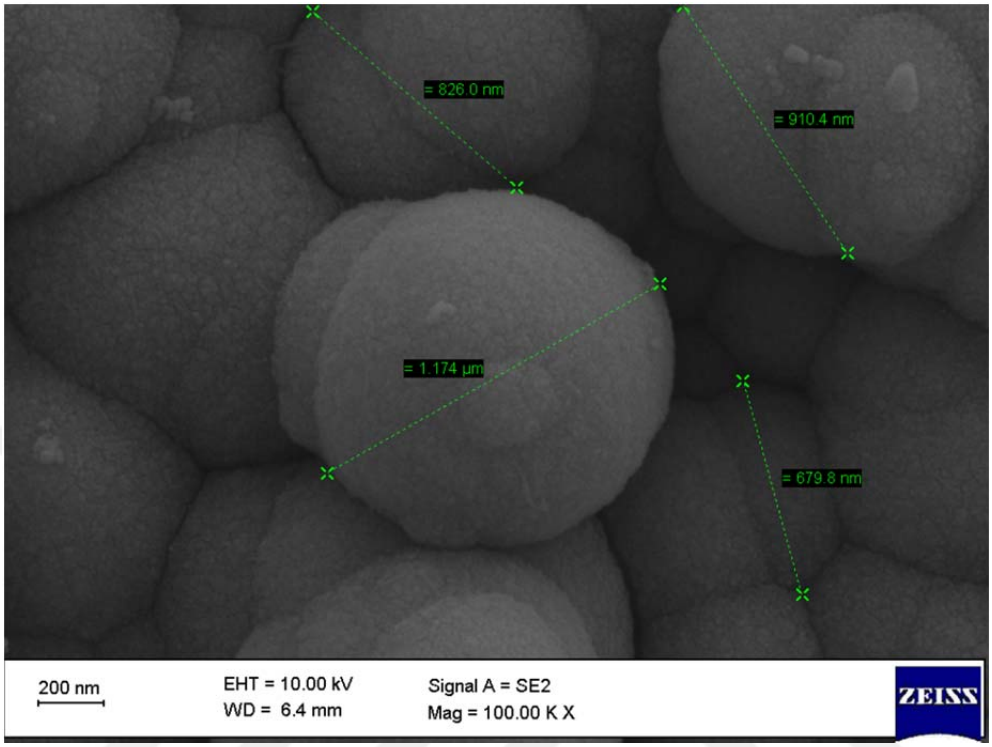
oluşturma süresinin (240 saniye) artması ile çekirdekleşmenin arttığı buna paralel olarak film kalınlığının artması ile film kalitesin arttığı tespit edildi. Yine aynı şekilde bu durumu, Şekil 4.3 te verilen XRD grafiği de desteklemektedir. Şekilde amorf yapının tamamen ortadan kalktığı filmin çok iyi bir şekilde polikristal bir yapıya dönüştüğü XRD grafiğinden açıkça görülmektedir. 30 daldırma döngüsünde depolanan filmin tanecik büyüklüklerinin 679-1174 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmin FE-SEM grafiği



Şekil 4.5. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmin FE-SEM grafiği



Şekil 4.6. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan bakır oksit filmin FE-SEM grafiği

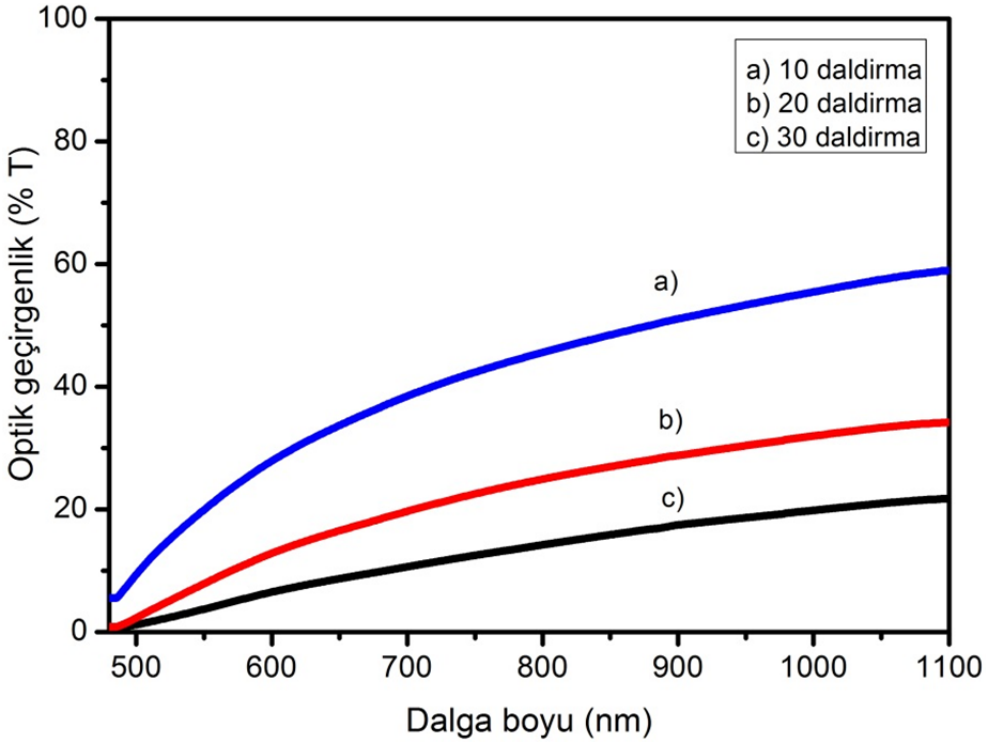
4.3. SILAR Metodu İle Hazırlanan Cu_2O İnce Filmlerin Optik Özelliklerin İncelenmesi

Cu_2O *p*-tipi elektriksel iletkenliğe sahip doğrudan bant aralıklı ve yasak enerji aralığı 2-2.6 eV olan kübik fazda bir yarıiletkendir. Cu_2O in enerji bant arlığı değerinden dolayı elektromanyetik spekturumun görünür bölgesinde yüksek soğurma yapabilmekte ve güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanımı uygun bir malzemedir. Cu_2O filmin optik özellikleri; film hazırlanmasında kullanılan metotlara, çözelti konsatrasyonuna, film kalınlığına, çözeltinin pH sına, filmin üzerinde hazırlandığı alt tabana ve sıcaklığına sıkı bir şekilde bağlıdır. SILAR metodu ile hazırlanan filmlerin optik özellikleri (optik geçirgenlik, optik soğurma, soğurma katsayısı, yansıma katsayısı, enerji bant aralığı, kırılma indisi, sönüm

katsayısı, reel ve imajiner dielektrik katsayıları) bize filmin kalitesi hakkında bilgiler verir. Cu_2O filmin optik özelliklerini belirlemek için yapılan ilk çalışma filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik ölçümleri olmuştur. Cu_2O filmin optik geçirgenlik ölçümleri bölümümüzde bulunan UV-Vis Lamda 2S spektrofotometresi ile yapıldı. Spektrofotometrenin dalga boyu aralığı λ=190-1100 nm dir. Ölçümlerden hemen önce zemin düzeltilmesi yapıldı. Cam alt tabandan geçen monokromatik ışınım %100 normalize edilerek polikristal Cu_2O filmlerin optik geçirgenlik verileri cam alt taban soğurmasından bağımsız hale getirildi. Böylece, optik geçirgenlik şekilleri üzerinde filmin gerçek verileri görülmüş oldu.

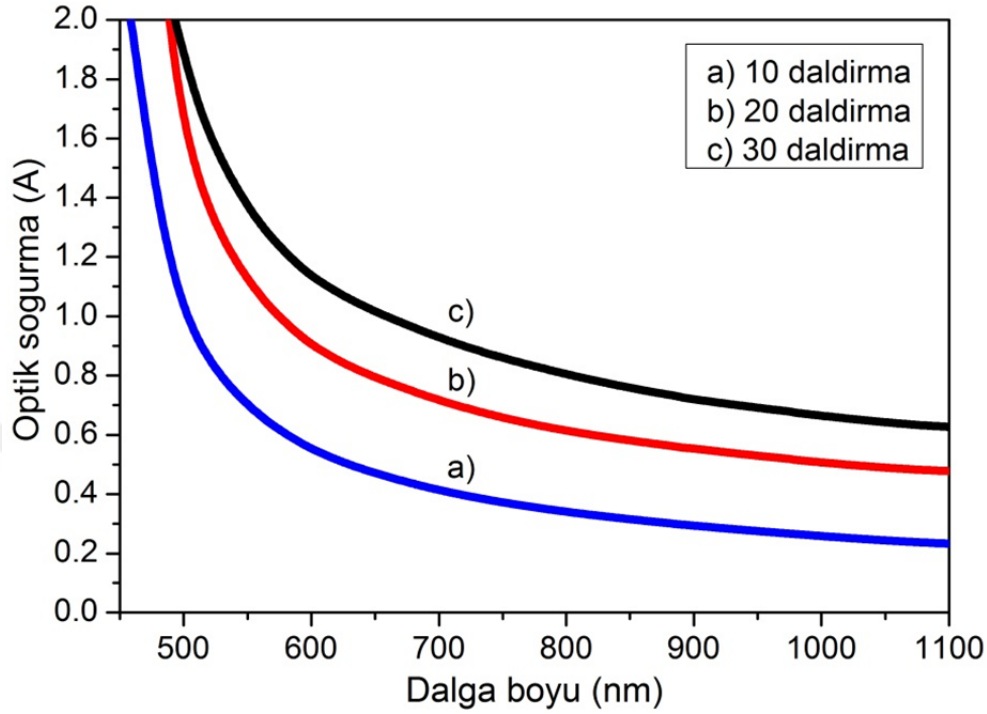
SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^oC de hazırlanan Cu_2O filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.7 de verilmiştir. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki geçirgenlik değeri %5.5 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik geçirgenlik değeri %45.4 ve 1100 nm de ise bu değer %59 olarak bulundu. Ayrıca, 10 daldırma döngüsünde hazırlanan filmin FE-SEM görüntülerine bakılacak olursa tanecikler arasında boşlukların olduğu açıkça görülmektedir. Bu da gelen monokromatik ışığın fazla soğurulmadan ve saçılmaya uğramadan film üzerinden geçtiğini göstermektedir. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki geçirgenlik değeri %0 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik geçirgenlik değeri %24.5 ve 1100 nm de ise bu değer %34 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntülerine bakılacak olursa tanecikler arasında boşlukların çok az olduğu bir yapı görülmektedir. Bu da monokromatik ışığın burada sağrularak ve film içinde saçılmaya uğruyarak film üzerinden az geçtiğini göstermektedir. Yine, 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki geçirgenlik değeri %0 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik geçirgenlik değeri %14 ve 1100 nm de ise bu değer %21.8 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntülerine bakılacak olursa tanecikler arasında boşlukların olmadığı bir yapının mevcut olduğu görülmektedir. Cu_2O ince film üzerine gelen

monokromatik ışığın film içinde soğrularak ve saçılmaya uğruyarak film üzerinden az geçtiği görülmektedir. Ayrıca, daldırma döngüsü sayılarının artışı ile film kalınlık değerlerinin arttığı ve buna paralel olarak tanecik büyüklüklerinin arttığı görülmüştür. Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerleri materyal ve metoda verilen eşitlik 3.1. ile hesaplanmıştır. 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde hazırlanan filmlerin kalınlık değerleri sırası ile 0,13 µm, 0,28 µm ve 0,41 µm olarak bulunmuştur. Taneciklerin büyük olması tanecik sınırlarında ışığın daha fazla saçılmasına neden olmakta bu da soğurma olarak kendini göstermektedir. Optik geçirgenliğin; kristal yapısına, oksijen boşluğuna, tanecik sınırlarına, kirliliğe ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olduğu litaratürde belirtilmiştir (Venkateswarlu ve ark., 2011). Film kalınlık değerlerinin artışı ile de Cu_2O ince filmlerin 480-1100 nm aralığında optik geçirgenlik değerlerinde bir azalma olduğu görülmüştür. Literatürde bu durumu destekleyen benzer bir çalışma vardır (Xu ve ark., 2014). Farklı daldırma döngülerinde silar metodu ile 70 ^{o}C'de amorf cam alt tabanlar üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik sonuçları, filmlerin soğurucu katman olarak opto-elektronik aletlerde özellikle fotovoltaik pillerde kullanılmasının uygun olacağı görüşündeyiz.



Şekil 4.7. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği

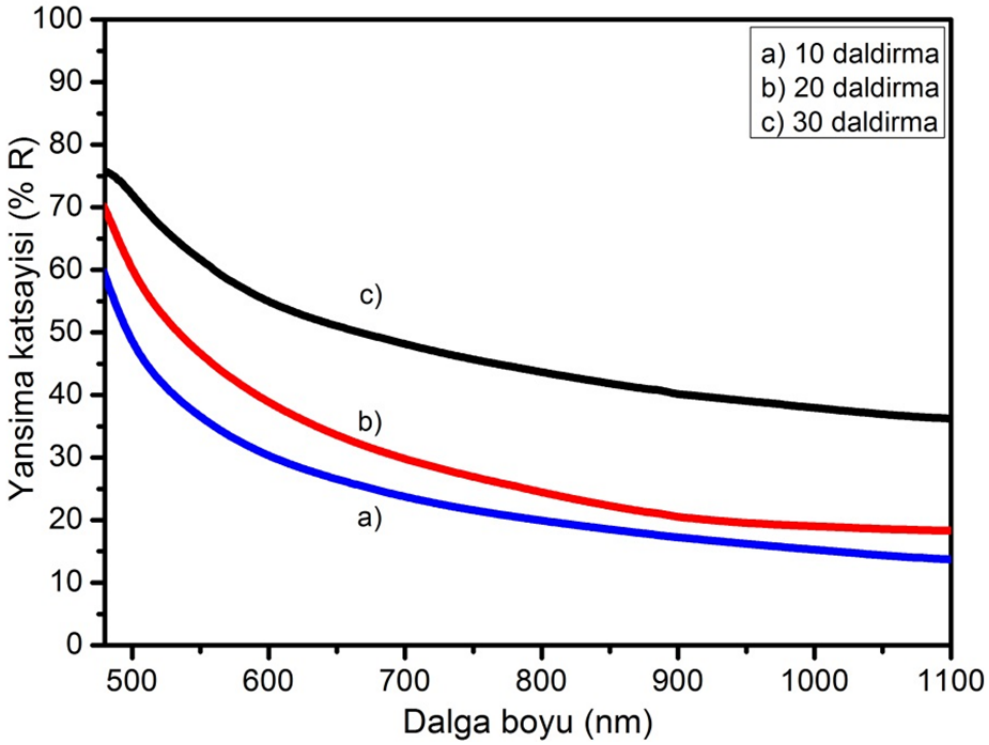
SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de cam alt tabanlar üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin soğurma değerlerinin-dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. Cu_2O ince filmlerin 450-500 nm dalga boyu değerlerinde optik soğurma değerleri büyük olup enerji bant aralığı içine kaymakta, 500 nm den sonra dalga boyunun artışı ile soğurma azalarak 800 nm de 10 daldırma döngüsünde 0.33, 20 daldırma döngüsünde 0.61 ve 30 daldırma döngüsünde ise 0.80 değerini almaktadır. 1100 nm de 10 daldırma döngüsünde 0.23, 20 daldırma döngüsünde 0.47 ve 30 daldırma döngüsünde ise 0.63 değerini almaktadır.



Şekil 4.8. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin optik soğurma spektrumunun-dalga boyuna karşı grafiği

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de cam alt tabanlar üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yansıma spektrumunun-dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.9'da görülmektedir. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki yansıma değeri %59 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik yansıma değeri %20 ve 1100 nm de ise bu değer %14 olarak bulunmuştur. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki yansıma değeri %70 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik yansıma değeri %24.5 ve 1100 nm de ise bu değer %18.5 olarak bulunmuştur. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki yansıma değeri %76 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik yansıma değeri %43.8 ve 1100 nm de ise bu değer %36.4 olarak bulunmuştur. Yansıma değerleri doğrudan kırılma indisi değerlerine bağlıdır. Aşağıda kırılma indisi değerleri kalınlık değerlerinin artması

ile artmıştır bu da yansıma değerlerin artışını sağlamıştır. Ayrıca, farklı daldırma döngülerinde hazırlanan Cu_2O ince filminlerin yansıma değerleri dalga boyunun artışı ile azaldığı Şekil 4.9 da görülmüştür.



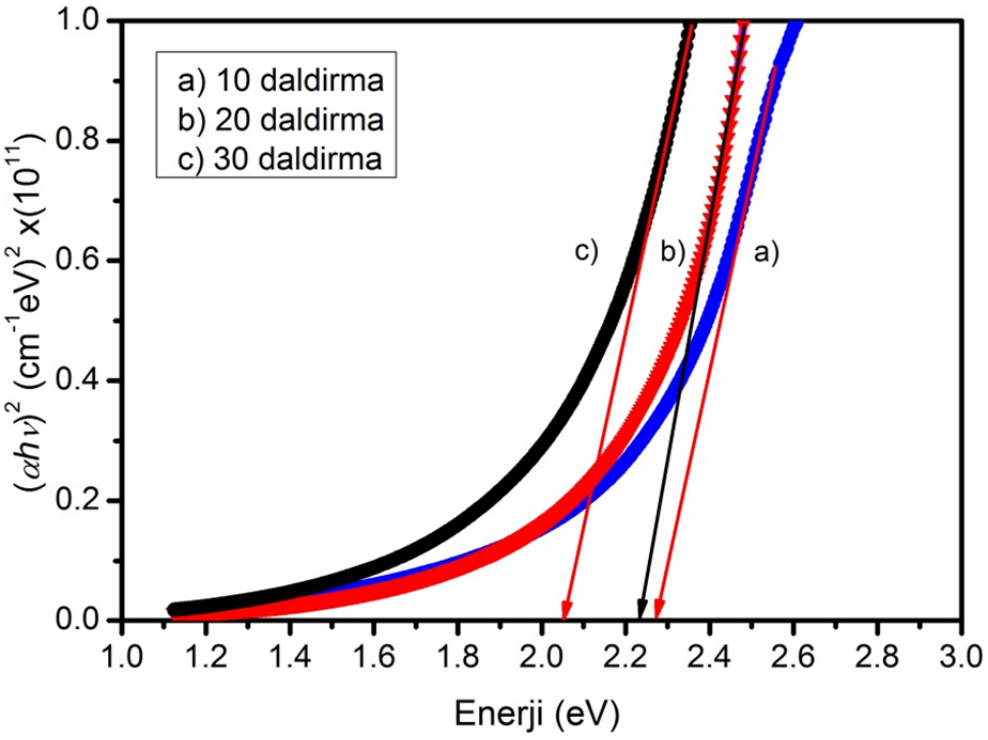
Şekil 4.9. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin yansıma spektrumunun-dalga boyuna karşı grafiği

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^oC de cam alt tabanlar üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Cu_2O ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri aşağıda verilen Tauc eşitliği yardımı ile hesaplandı ve Şekil 4.10' da $(\alpha hv)^2$ nin enerjiye (hv) karşı grafiği görülmektedir. $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiğinde grafiğin lineer kısmının hv eksenini $(\alpha hv)^2 = 0$'da kestiği nokta belirlenerek yasak enerji aralığı (E_g) değerleri bulundu. n=1/2 değerini aldığında doğrudan geçişi, n=2 değerini aldığında ise dolaylı geçişi göstermektedir. 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde

cam alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 2.27 eV, 2.23 eV ve 2.05 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Baig., 2018). Daldırma döngüsünün artışı ile kalınlık değerlerinin arttığı ve buna bağlı olarak yasak enerji aralığı değerlerin azaldığı tespit edilmiştir.

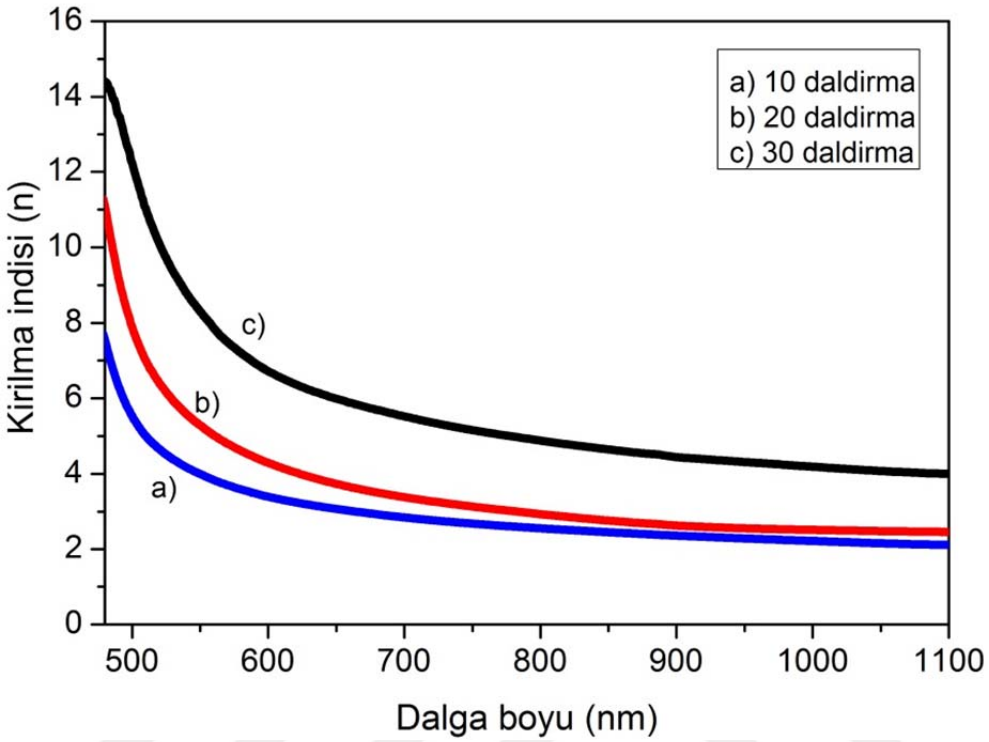
$$\alpha h\nu = K\left(h\nu - E_g\right)^n \qquad 4.2$$

Burada, K sabit bir değeri, α soğurma katsayısını, h Planck sabitini ve ν foton frekansını göstermektedir.



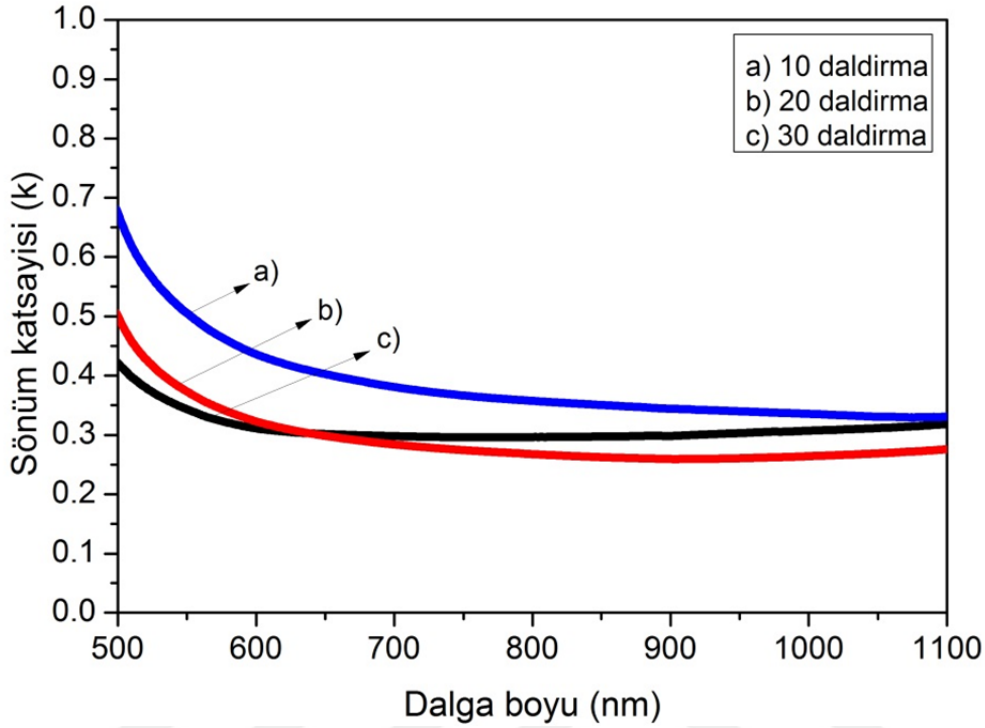
Şekil 4.10. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ nün enerjiye $(h\nu)$ karşı grafiği

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de hazırlanan Cu_2O filmlerin kırılma indisi değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.11 de görülmektedir. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki kırılma indisi değeri 7.68 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de kırılma indisi değeri 2.53 ve 1100 nm de ise bu değer 2.15 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki kırılma indisi değeri 11.3 tür. Dalga boyunun artması ile 800 nm de kırılma indisi değeri 2.94 ve 1100 nm de ise bu değer 2.50 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki kırılma indisi değeri 14.4 tür. Dalga boyunun artması ile 800 nm de kırılma indisi değeri 4.9 ve 1100 nm de ise bu değer 4 olarak bulundu. Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerlerinin artışı ile kırılma indisi değerlerinin arttığı görüldü. Bir yarıiletken içinde ışığın geçiş hızı vakum ortamındaki geçiş hızından daha küçüktür. Kırılma indisi bu ortamdaki hızların oranı olarak verilir. Kırılma indisi değerleri yarıiletken içindeki ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Ayrıca, Cu_2O ince filmin tanecik boyutları kırılma indisi değerlerine etki eder. Kalınlık değerlerin artışı ile de tanecik boyutlarının büyüdüğü tespit edildi. Bölüm 4.2 de bu değerler verilmişti. Filmlerin tanecik büyüklüğünün artışı yarıiletken içinde elektronik kutuplaşmanın büyümesine neden olarak böylece, bu da yarıiletken film içinde hızın düşmesini sağlayarak kırılma indisi değerinin büyümesine yol açar.



Şekil 4.11. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin kırılma indisi değerlerinin-dalga boyuna karşı grafiği

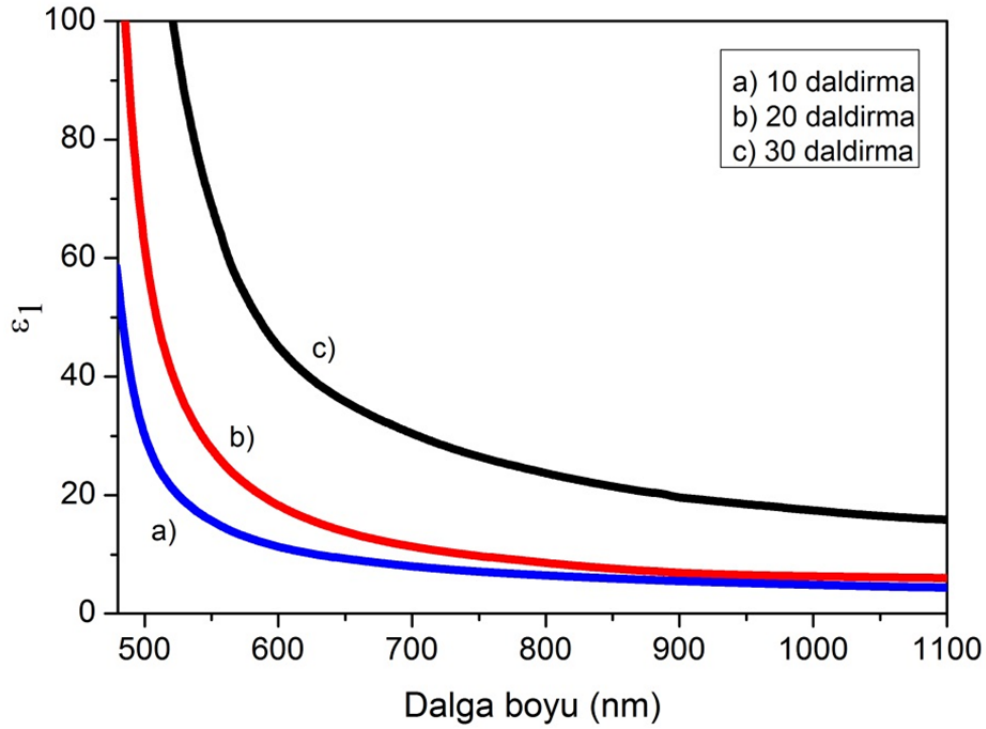
SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de hazırlanan Cu_2O filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin-dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.12 de verilmiştir. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.87 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de sönüm katsayısı değeri 0.36 ve 1100 nm de ise bu değer 0.33 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.66 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de sönüm katsayısı değeri 0.26 ve 1100 nm de ise bu değer 0.27 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.45 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de sönüm katsayısı değeri 0.29 ve 1100 nm de ise bu değer 0.31 olarak bulundu. Cu_2O ince filmlerin genel olarak sönüm katsayılar değerlerinin dalga boyunun artışı ile azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.12. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de hazırlanan Cu_2O filmlerin reel dielektrik katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.13 te görülmektedir. Bir yarıiletken için dielektrik katsayısı o yarıiletken üzerinde yüklerin depolanabilmesinin bir ölçüsüdür. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki reel dielektrik katsayısı değerleri 59 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de reel dielektrik katsayısı değeri 6.7 ve 1100 nm de ise bu değer 4.5 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 500 nm deki reel dielektrik katsayısı değeri 59.3 dür. Dalga boyunun artması ile 800 nm de reel dielektrik katsayısı değeri 8.9 ve 1100 nm de ise bu değer 5.7 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 550 nm deki reel dielektrik katsayısı değeri 69 dur. Dalga boyunun artması ile 800

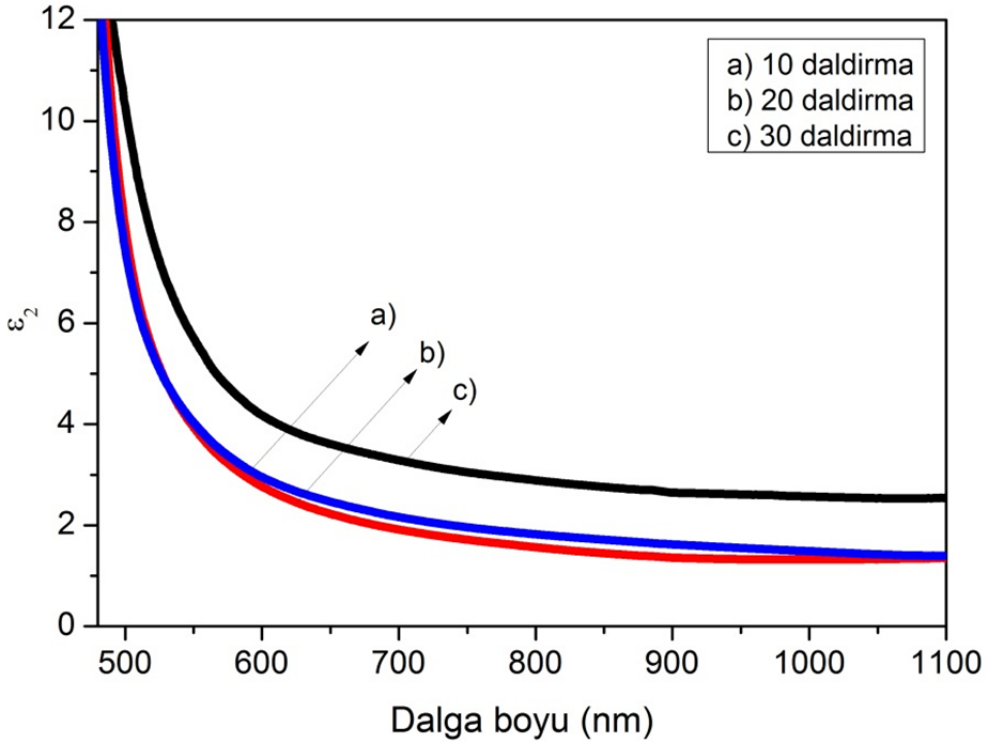
nm de reel dielektrik katsayısı değeri 24 ve 1100 nm de ise bu değer 16 olarak bulundu. Cu_2O ince filmlerin reel dielektrik katsayısı değerleri dalga boyunun artışı ile azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.13. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin reel dielektrik katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^oC de hazırlanan Cu_2O filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.14 te görülmektedir. 10 ve 20 daldırma döngülerinde depolanan Cu_2O ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerleri yaklaşık olarak birbirlerine yakın olupu 500 nm de 12 dir. Dalga buyunun artması ile 800 nm de imajiner dielektrik katsayısı değerleri yaklaşık 1.7 dir. 1100 nm de ise 1.3 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 500 nm deki imajiner dielektrik katsayısı

değeri 10.4 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de imajiner dielektrik katsayısı değeri 2.9 ve 1100 nm de ise bu değer 2.5 olarak bulundu. Cu_2O ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerleri dalga boyunun artışı görünür bölgede azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.14. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bakır (I) oksit filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin-dalga boyuna bağlı grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tezde, Cu_2O ince filmleri $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu kullanılarak 70 ^oC de silar metodu ile farklı daldırma döngülerinde (10, 20 ve 30) amorf cam alt tabanlar üzerinde hazırlandı. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan bu filmlerin fiziksel özellikleri (yapısal, morfolojik ve optik) incelendi.

Hazırlanan Cu_2O ince filmlerin XRD çalışmaları 2θ =10°-80° aralığında 3°/dak. tarama hızında elde edildi. 10, 20 ve 30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yansıma açısı (2θ) değerleri, düzlemler arası d uzaklıkları, kristal kafesine ait hücre parametre değerleri (a, b, c), birim hücre hacimleri ve filmin yoğunluk değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerlerin hepsi Cu_2O in Çizelge 4.4. de verilen standart PDF kartındaki (No:01-071-3645) değerler ile bire bir uyumlu oldukları tespit edildi. Daldırma döngü sayılarının artışı ile bakır (I) oksit ince filmlerin kristal yapılarının arttığı görüldü. İnce filmler kübik fazda, polikristal yapıda ve tercihli yönelimlerinin (111) yansıma düzlemi doğrultusunda olduğu görüldü.

Silar metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin 100.00 KX büyütmede görüntüleri FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) ile yapıldı. 10 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsünden taneciklerin küresel bir şekilde oluştuğu fakat homojen bir dağılım göstermediği ve tanecikler arasınada boşlukların olduğu görülmüştür. Bu durumu Şekil 4.1 de verilen XRD grafiği de desteklemiştir. Cu_2O ince filmi tamamen polikristal bir yapıda oluşmamış olup yer yer amorf yapıların olduğu görülmüştür. Bu film için çekirdekleşme zamanının (80 saniye) yeterli olmadığı böylece filmin yeterli bir kalınlığa ulaşmadığı tespit edilmiştir. Cu_2O ince filmi oluşturan tanecik boyutları arasında farklılıklar olup tanecik boyutları 40-412 nm aralığında bulunmuştur. 20 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsünden taneciklerin küresel bir şekilde oluştuğu homojen bir

dağılım gösterdiği ve tanecikler arasında boşlukların olmadığı sıkı bir yapı olduğu görülmüştür. Bu durumu Şekil 4.2 de verilen XRD grafiği de desteklemiştir. Film oluşturma zamanının (160 saniye) artışı ile çekirdekleşmenin arttığı ve filmin yeterli bir kalınlığa ulaştığı görülmüştür. Cu_2O ince filmin tanecik büyüklüklerinin 579-787 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. 30 daldırma döngüsünde hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsünden taneciklerin yine küresel bir şekilde oluştuğu düzgün bir dağılım gösterdiği ve tanecikler arasında boşlukların olmadığı görülmüştür. Cu_2O ince filmi oluşturma süresinin (240 saniye) artması ile çekirdekleşmenin arttığı buna paralel olarak film kalınlığının artması ile film kalitesin arttığı tespit edilmiştir. Bunu Şekil 4.3 teki XRD grafiği de desteklemektedir. Burada amorf yapının tamamen ortadan kalktığı görülmüştür. Filmin tanecik büyüklüklerinin 679-1174 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı grafikleri spektrofotometre (190-1100 nm) ile alındı. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki geçirgenlik değeri %5.5 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik geçirgenlik değeri %45.4 ve 1100 nm de ise bu değer %59 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki geçirgenlik değeri %0 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik geçirgenlik değeri %24.5 ve 1100 nm de ise bu değer %34 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki geçirgenlik değeri %0 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik geçirgenlik değeri %14 ve 1100 nm de ise bu değer %21.8 olarak bulundu. Burada, kalınlık değerlerinin artışı ile Cu_2O ince filmlerin 480-1100 nm aralığında optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^{o}C de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik soğurma değerleri spektrofotometre ile yapıldı. Cu_2O ince filmlerin 450-500 nm dalga boyu değerlerinde optik soğurma değerleri büyük olup enerji bant aralığı içine kaymakta, 500 nm den sonra dalga boyunun artışı ile

soğurma azalarak 800 nm de 10 daldırma döngüsünde 0.33, 20 daldırma döngüsünde 0.61 ve 30 daldırma döngüsünde ise 0.80 değerini almaktadır. 1100 nm de 10 daldırma döngüsünde 0.23, 20 daldırma döngüsünde 0.47 ve 30 daldırma döngüsünde ise 0.63 değerini almaktadır.

Cu_2O ince filmlerin yansıma spektrumu optik geçirgenlik ve optik soğurma değerleri kullanılarak hesaplandı. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki yansıma değeri %59 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik yansıma değeri %20 ve 1100 nm de ise bu değer %14 olarak bulunmuştur. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki yansıma değeri %70 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik yansıma değeri %24.5 ve 1100 nm de ise bu değer %18.5 olarak bulunmuştur. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki yansıma değeri %76 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de optik yansıma değeri %43.8 ve 1100 nm de ise bu değer %36.4 olarak bulunmuştur. Farklı daldırma döngülerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yansıma değerleri dalga boyunun artışı ile azaldığı görülmüştür.

Cu_2O ince filmlerin yasak enerji arlığı değerleri Tauc eşitliği kullanılarak hesaplandı. 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde cam alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 2.27 eV, 2.23 eV ve 2.05 eV olarak hesaplandı. Cu_2O ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri film kalınlık değerlerinin artışı ile azaldığı görülmüştür.

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^oC de hazırlanan Cu_2O filmlerin kırılma indisi değerleri yansıma değerleri ve sönüm katsayısı değerleri kullanılarak hesaplandı. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki kırılma indisi değeri 7.68 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de kırılma indisi değeri 2.53 ve 1100 nm de ise bu değer 2.15 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki kırılma indisi değeri 11.3 tür. Dalga boyunun artması ile 800 nm de kırılma indisi değeri 2.94 ve 1100 nm de ise bu değer 2.50 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki kırılma indisi değeri 14.4 tür. Dalga boyunun

artması ile 800 nm de kırılma indisi değeri 4.9 ve 1100 nm de ise bu değer 4 olarak bulundu. Bakır (I) oksit ince filmlerin kalınlık değerlerinin artışı ile kırılma indisi değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Filmlerin sönüm katsayısı değerleri soğurma ve dalga boyu değerleri kullanılarak hesaplandı. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.87 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de sönüm katsayısı değeri 0.36 ve 1100 nm de ise bu değer 0.33 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.66 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de sönüm katsayısı değeri 0.26 ve 1100 nm de ise bu değer 0.27 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.45 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de sönüm katsayısı değeri 0.29 ve 1100 nm de ise bu değer 0.31 olarak bulundu. Cu_2O ince filmlerin genel olarak sönüm katsayılar değerlerinin dalga boyunun artışı ile azaldığı görülmüştür.

SILAR metodu ile 10, 20 ve 30 daldırma döngülerinde 70 ^oC de hazırlanan Cu_2O filmlerin reel ve imajiner dielektrik katsayısı değerleri kırılma ve sönüm katsayısı değerleri yardımıyla hesaplandı. 10 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 480 nm deki reel dielektrik katsayısı değerleri 59 dur. Dalga boyunun artması ile 800 nm de reel dielektrik katsayısı değeri 6.7 ve 1100 nm de ise bu değer 4.5 olarak bulundu. 20 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 500 nm deki reel dielektrik katsayısı değeri 59.3 dür. Dalga boyunun artması ile 800 nm de reel dielektrik katsayısı değeri 8.9 ve 1100 nm de ise bu değer 5.7 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O ince filmin 550 nm deki reel dielektrik katsayısı değeri 69 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de reel dielektrik katsayısı değeri 24 ve 1100 nm de ise bu değer 16 olarak bulundu. 10 ve 20 daldırma döngülerinde depolanan Cu_2O ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerleri yaklaşık olarak birbirlerine yakın olup 500 nm de 12 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de imajiner dielektrik katsayısı değerleri yaklaşık 1.7 dir. 1100 nm de ise 1.3 olarak bulundu. 30 daldırma döngüsünde depolanan Cu_2O

ince filmin 500 nm deki imajiner dielektrik katsayısı değeri 10.4 dir. Dalga boyunun artması ile 800 nm de imajiner dielektrik katsayısı değeri 2.9 ve 1100 nm de ise bu değer 2.5 olarak bulundu. Görünür bölge için Cu_2O ince filmlerin reel ve imajiner dielektrik katsayısı değerleri dalga boyunun artışı ile azaldığı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Cu_2O ince filmleri $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu kullanılarak 70 ^oC de silar metodu ile farklı daldırma döngülerinde (10, 20 ve 30) amorf cam alt tabanlar üzerinde hazırlandı. Bakır (I) oksit filmlerin bulunan fiziksel özellikleri sonucunda filmlerin soğurucu katman olarak opto-elektronik aletlerde özellikle fotovoltaik pillerde kullanılmasının uygun olacağı görüşündeyiz.

KAYNAKLAR

Alami A.H., Allagui, A., Alawadhi H., 2014. Microstructural and optical studies of CuO thin films prepared by chemical ageing of copper substrate in alkaline ammonia solution. Journal of Alloys and Compounds. 617:542-546.

Aref, A.A., Xiong, L., Yan, N., Abdulkarem, A.M., Yu, Y., 2011. Cu_2O nanorod thin films prepared by CBD method with CTAB: Substrate effect, deposition mechanism and photoelectrochemical properties. Materials Chemistry and Physics. 127:433-439.

Baiga, F., Khattaka, Y.H., Soucasea, B.M, Begc, S., Ullaha, S, 2018. Effect of anionic bath temperature on morphology and photo electrochemical properties of Cu_2O deposited by SILAR. Materials Science in Semiconductor Processing. 88:35–39.

Balamurugan, B., Mehta, B.R., 2001. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. Thin Solid Films. 396:90-96.

Chatterjee, S., Pal, A.J., 2016. Introducing Cu_2O Thin Films as a Hole-Transport Layer in Efficient Planar Perovskite Solar Cell Structures. Journal of Physcal Chemistry. 120:1428−1437.

Chatterjee, S., Saha, K.S., Pal, A.J., 2016. Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu_2O thin-films grown through SILAR technique. Solar Energy Materials & Solar Cells. 147:17–26.

Cullity, B. D., 1967. Elements of X-Ray Diffraction. Adsison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 514p.

Çavuşoğlu, H., 2018. Band-gap Control of Nanostructured CuO Thin Films using PEG as a Surfactant. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi. 13:124-128.

Demel, j., Zhigunov, A., Jirka, I., Klementová, M., Lang K., 2015. Facile synthesis of CuO nanosheets via the controlled delamination of layered copper hydroxide acetate. Journal of Colloid and Interface Science. 452:174-179.

Dolai, S., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A.K., 2017. Cuprous oxide (Cu_2O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique. Vacuum. 141:296-306.

Gümüş, C., 1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 145s.

Farhad, S.F.U., Hossainb, A., Tanvira, N.I., Akterb, R., Patwaryb, A.M., Shahjahana, M., Rahmanb, M.A., 2019. Structural, optical, electrical, and photoelectrochemical properties of cuprous oxide thin films grown by modified SILAR method. Materials Science in Semiconductor Processing. 95:68–75.

Gupta, d., Meher, S.R., Illyaskutty, N., Alex, Z.C., 2018. Facile synthesis of Cu_2O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. Journal of Alloys and Compounds. 743:737-745.

Halin, D.S.C., Talib, I.A., Daud, A.R., Hamid, M.A.A., 2014. Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell. International Journal of Photoenergy. 352156:6.

Hussain, S., Jacobb J., Usmanc Z., Mahmoodd, K., Alid, A., Arshadd, M.I., Khane, W.S., Farooqa, Z., Farooqa, M.U., Ashfaaqd, A., Rehmand, U., 2019. Length dependent performance of Cu_2O/ZnO nanorods solar cells. Superlattices and Microstructures. 126:181–185.

Jang, J., Chunga, S., Kang, H., Subramanian, V., 2016. P-type CuO and Cu_2O transistors derived from a sol–gel copper (II) acetate monohydrate precursor. Thin Solid Films. 600:157–161.

Jawad, M.F., Ismail, R.A., Yahea, K.Z., 2011. Preparation of nanocrystalline Cu_2O thin film by pulsed laser deposition. J Mater Sci: Mater Electron. 22:1244-1247.

Jiang, X., Lin, Q., Zhang, M., Song, X., Sun, Z., 2015. Effect of temperature and additive on the structural, morphologicaland optical properties of Cu_2O thin films. Optik 126:5544-5547.

Jung, Y.S., Kim, K.H., 2015. Effects of Post-annealing Treatment on the Properties of Reactive Sputtered Cuprous-oxide Thin Films. Journal of the Korean Physical Society. 67:1013-1017.

Kamli, K., Hadef, Z., Chouial, B., Hadjoudja, B., 2019. Thickness effect on electrical properties of copper oxide thin films. Laboratoire des Semi-Conducteurs. Surface Engıneerıng. 35:1, 86–90.

Karabat, M.F., Arsel, İ., 2015. Al/CuO/p-Si/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri. Yaşam Bilimleri Dergisi. 5:1.

Kim, T.G., Oha, H., Ryu, H., Lee, W., 2014. The study of post annealing effect on Cu_2O thin-films by electrochemical deposition for photoelectrochemical applications. Journal of Alloys and Compounds 612:74-79.

Kim, T.G., Ryu, H., 2015. Effects of Graphene Oxide (GO) on GO-Cu_2O Composite Films Grown by Using Electrochemical Deposition for a PEC Photoelectrode. Journal of the Korean Physical Society. 66:1586-1592.

Krishnan, S., Haseeba, A.S.M.A., Johana, M.R., 2014. Low dimensiona lCuO nano composites synthesis by pulsed wire explosion and their crystal growth mechanism. Ceramics International. 40:9907-9916.

Lytovchenko, V.G., Strikha, M.V., 2014, 100 Years of Semiconductor Science. Europhysics News. 45:15–18

Murali, D.S., Kumar, S., Choudhary, R.J., Wadikar, A.D., Jain, M.K. Subrahmanyam A., 2015. Synthesis of Cu_2O from CuO thin films: Optical and electrical properties. Aİp Advances. 5:047143.

Neamen, D.A., 2011. Semiconductor Physics and Devices Basic Principles. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 758s.

Nikam, S.S., Suryawanshi, M.P., Bhosale, S.M., Gaikwad, M.A., Shinde, P.A., Moholkar, A.V., 2016. Cu_2O thin films prepared using modified successive

ionic layer adsorption and reaction method and their use in photoelectrochemical solar cells. J Mater Sci: Mater Electron. 27:1897–1900.

Oluyamo, S.S., Nyagba, M.S., Ojo, A.S., 2014. Optical Properties of Copper (I) Oxide Thin Films Synthesized by SILAR Technique. Journal of Applied Physics. 6:102-105.

Özaslan, D., 2016. Tavlama Sıcaklığının Farklı Kalınlıklarda Hazırlanan Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 207s

Prabu, R.D., Valanarasu, S., Kulandaisamy, I., Ganesh, V., Shkir, M., Kathalingam, A., 2017. Studies on copper oxide thin films prepared by simple nebulizer spray technique. J Mater Sci: Mater Electron. 10854:017-6371-2.

Qin, C., Wang, Y., Lou, Z., Yue, S., Niu, W., Zhu, L., 2019. Surface modification and stoichiometry control of Cu_2O/SnO_2 heterojunction solar cell by an ultrathin MgO tunneling layer. Journal of Alloys and Compounds. 779:387-393.

Rahal, H., Kihal, R., Affoune, A.M., Rahal, S., 2018. Electrodeposition and characterization of Cu_2O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells. Chinese Journal of Chemical Engineering. 26:421–427.

Serin, N., Serin, T., Horzum, Ş., Çelik, Y., 2005. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition. Semicond. Science Technology. 20:398-401.

Sumikura, S., Mori, S., Shimizu, S., Usami, H., Suzuki, E., 2008. Photoelectrochemical characteristics of cells with dyed and undyed nanoporous p-type semiconductor CuO electrodes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 194:143-147.

Tolstova, Y., Wilson, S.S., Omelchenko, S.T., Lewis, N.S., Atwater, H.A., 2015. Molecular Beam Epitaxy of Cu_2O Heterostructures for Photovoltaics. IEEE. 42: 15664545.

Tran, M.H., Cho, J.Y., Sinha, S., Gang, M.G., Heo, J., 2018. Cu_2O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu_2O. Thin Solid Films. 661:132–136.

Uzun, H., Fındık, F., Salman, S., 2003. Malzeme Bilminin Temelleri I. Değişim Yayınları, İstanbul, 247s.

Wang, Q., Sun, C., Liu, Z., Tan, X., Zheng, S., Zhang, H., Wang, Y., Gao, S., 2019. Ultrasound-assisted successive ionic layer adsorption and reaction synthesis of Cu_2O cubes sensitized TiO_2 nanotube arrays for the enhanced photoelectrochemical performance. Materials Research Bulletin. 111: 277–283.

Wang, Y., Jiang, T., Meng, D., Jin, H., Yu, M., 2015. Controllable fabrication of nanowire-like CuO film by anodization andits properties. Applied Surface Science. 349:636-643.

Xue, J., Shen, Q., Liang, W., Liu, X., Bian, L., Xu, B., 2013. Preparation and formation mechanism of smooth and uniform Cu_2O thin films by electrodeposition method. Surface & Coatings Technology. 216:166-171.

Venkateswarlu, A.R., Varma G.D., Nath, R., 2011. Optical and Electrical properties of Spray Pyrolysis Deposited Nano-Crystalline $BiFeO_3$ Films. AIP Advances. 1(4):042140.

Zheng, J.W., Gao, D.M., Qiao, L., Ying, Y., Li, W.C., Jiang, L.Q., Che, S.L., 2016. Influence of the Cu_2O morphology on the metallization of Al_2O_3 ceramics. Surface & Coatings Technology. 285:249–254.

ÖZGEÇMİŞ

5 Aralık 1975 yılında Osmaniye'nin Kadirli ilçesinde doğdu. İlkokulu 7 Mart ilkokulunda, orta öğrenimini Kadirli Ortaokulunda ve lise öğrenimini Kadirli Lisesinde tamamladı. 1993 yılında Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünde yükseköğretime başladı ve 2000 yılında mezun oldu ve aynı yıl Adana ilinde öğretmenlik görevine başladı. Halen Adana ilinde Öğretmen Zeynep Erdoğdu Ortaokulunda çalışmaktadır. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.