ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerinde NaOH Molar Konsantrasyonunun Etkisi

Gülüzar TEZCAN

Fizik Anabilim Dalı

Şubat, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerinde NaOH Molar Konsantrasyonunun Etkisi

---

Gülüzar TEZCAN

Fizik Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi ../../…. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ (Danışman) ……

: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN ……

: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ ……

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
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.

İÇİNDEKİLER

ÖZ I
ABSTRACT II
ÇİZELGELER DİZİNİ IV
ŞEKİLLER DİZİNİ V
SİMGELER VE KISALTMALAR VIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Yarıiletkenlerin Tarihsel Gelişimi 2
1.2. Yarıiletkenler 4
1.3. Yarıiletken Tipleri 5
1.3.1. Saf Yarıiletkenler 5
1.3.2. Saf Olmayan Yarıiletkenler 7
1.4. Yarıiletken Malzemelerde Bant Yapısı ve Soğrulma 8
1.5. Kristal Yapı, Kristal Sistemler, Miller İndisleri 11
1.6. İnce Film 14
1.6.1. İnce Film Optiği 17
1.7. İnce Film Kaplama Yöntemleri 18
1.8. Bakır (I) Oksit (Cu_2O) 19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 22
3. MATERYAL VE METOT 29
3.1. Alt Tabanların Temizlenmesi 29
3.2. SILAR Yöntemi 29
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması ve SILAR Yöntemi İle Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi 32
3.3.1. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi 33
3.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri 33
3.4.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) 33
3.4.2. Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 36
3.4.3. UV-Vis Spektrofotometresi 38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 39
4.1. Cu_2O İnce Filmlerin X-ışını Kırınım (XRD) Çalışmaları 39
4.2. Cu_2O İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri 49
4.3. Cu_2O İnce Filmlerin Optik Özellikleri 54
4.3.1. Cam alttaban üzerinde 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmlerin optik özellikleri 55
4.3.2. ITO alttaban üzerinde 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmlerin optik özellikleri 63

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 70
KAYNAKLAR 75
ÖZGEÇMİŞ 84
EKLER 85
Ek 1: Cu_2O standart PDF kartı. 86

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerinde NaOH Molar Konsantrasyonunun Etkisi

Gülüzar TEZCAN

Danışman: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Fizik Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, Cu_2O ince filmleri NaOH farklı molar konsatrasyonlarında (1 M, 2 M ve 4 M) ve farklı alttabanlar (cam ve ITO) üzerinde 60 °C depolama sıcaklığında 30'ar daldırma döngüsünde Ardışık Iyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi ile hazırlandı. Cu_2O ince filmlerin özellikleri (yapısal, morfolojik ve optik) NaOH molar konsantrasyonuna ve alttabanlara bağlı olarak incelendi. Cu_2O ince filmlerin X-ışını kırınımı analizlerinden; filmlerin kristalleşmesinin NaOH molar konsantrasyonuna ve alttabanlara bağlı olduğu tespit edildi. Elde edilen tüm filmlerin (111) düzlemi boyunca tercihli bir yönelim gösterdiği ve kübik fazda polikristal yapıda oldukları görüldü. NaOH konsatrasyonunun artışı ile filmlerin kalınlık değerlerinin arttığı ve buna bağlı olarak oda sıcaklığındaki geçirgenlik ($\%T$) değerlerinin azaldığı görüldü. NaOH konsatrasyonunun ve alttabanların Cu_2O ince filmlerin FE-SEM görüntülerinde ve oda sıcaklığındaki optik özelliklerinde önemli sayılabilecek değişiklikler sağladığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Cu_2O, SILAR, XRD, FE-SEM, Optik özellikler

CUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

Effect of NaOH Molar Concentration on the Physical Properties of Cu_2O Thin Films

Gülüzar TEZCAN

Advisor: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Department of Physical

ABSTRACT

In this study, Cu_2O thin films were prepared by Succesive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method at different molar concentrations of NaOH (1 M, 2 M and 4 M) and on different substrates (glass and ITO) at 60 °C deposition temperature for 30 immersion cycles. The properties (structural, morphological and optical) of Cu_2O thin films were investigated as a function of NaOH molar concentration and substrates. From the X-ray diffraction analysis of Cu_2O thin films, it was determined that the crystallization of the films was dependent on the NaOH molar concentration and the substrates. All films obtained showed a preferential orientation along the (111) plane and were polycrystalline in the cubic phase. It was observed that the thickness values of the films increased with increasing NaOH concentration and the transmittance (%T) values at room temperature decreased accordingly. NaOH concentration and substrates were found to provide significant changes in the FE-SEM images and optical properties of Cu_2O thin films at room temperature.

Key Words: Cu_2O, SILAR, XRD, FE-SEM, Optical properties

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez sürecimde destekleyici, hoşgörülü ve babacan tavırlarıyla hem psikolojik destek sağlayan hem de tez çalışmamın tüm aşamalarında engin bilgi birikimini benimle paylaşan değerli Hocam Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez aşamasının tamamında tüm sıcakkanlılıklarıyla her koşulda yardımlarını esirgemeyen Hüsnü Çağlar ÇEVLİK ve Onur YILMAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca her koşulda bana güvenen her zaman yanımda olan başta ANNEM olmak üzere tüm AİLEM'e teşekkür eder ve bu ailenin bir ferdi olmaktan gurur duyduğumu belirtmek isterim.

Ve iyi ki yollarımız kesişmiş dediğim tez aşamasında da her türlü desteği sunan dostum Adalet ÜSTÜKUŞ'a yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Habiboğlu, 2017) 12
Çizelge 1.2 Cu_2O'nun sahip olduğu temel özellikler..... 20
Çizelge 4.1 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri 41
Çizelge 4.2 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri 42
Çizelge 4.3 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri 44
Çizelge 4.4 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri 45
Çizelge 4.5 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri 46
Çizelge 4.6 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri 48
Çizelge 4.7 Çalışmada kullanılan optik parametreler ve formülleri 55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Metal, Yarıiletken ve Yalıtkanların Band Şeması (Aslan,2019)..... 5
Şekil 1.2 Yarıiletken çeşitleri..... 7
Şekil 1.3 Yarıiletken tipleri a) *n*-tipi yarıiletken b) *p*-tipi yarıiletken (Yıldız, 2022)..... 8
Şekil 1.4 Doğrudan (a) ve dolaylı (b) bant geçişlerinin şematik gösterimi..... 9
Şekil 1.5 Katılarda atomların diziliş biçimleri (a) kristal yapı (b) polikristal yapı (c) amorf yapı11
Şekil 1.6 Birim hücrede, kristali tanımlamak için gereken parametrelerin gösterimi (Erken, 2015)..... 11
Şekil 1.7 Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi (Erken, 2015)..... 13
Şekil 1.8 Miller indisleri (Habiboğlu, 2017)..... 14
Şekil 1.9 İnce film oluşum aşamaları; (1) Ada büyümesi, (2) Tabaka büyümesi, (3) Ada ve Tabakanın Aynı Anda Büyümesi (Esen, 2017)..... 15
Şekil 1.10 a) Kuproz oksitin kristalografik yapısı (kırmızı: oksijen, mavi bakır atomları). b) 2x2x2 hücreli Cu_2O atomik yapısı (Çetinel, 2021)..... 20
Şekil 3.1 Deney esnasında kullanılan aletler a) DENVER hassas tartı b) Elga Purelab Flex 3 Ultra Saf Su Sistemi c) STUART SD300 dijital ocak d) NÜVE MK318 manyetik karıştırıcı32
Şekil 3.2 Bir SILAR döngüsünün şematiği..... 33
Şekil 3.3 Bragg Yasasının Şematik Hali..... 34
Şekil 3.4 Taramalı Elektron Mikroskobunun Çalışma Prensibi (Aslan, 2019)..... 37
Şekil 3.5 PERKIN ELMER Lambda 2S UV/vis Spektrofotometresi..... 38
Şekil 4.1 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 39
Şekil 4.2 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 41
Şekil 4.3 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 43
Şekil 4.4 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 44
Şekil 4.5 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 46
Şekil 4.6 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 47
Şekil 4.7 1 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü..... 49
Şekil 4.8 2 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü..... 50

Şekil 4.9 4 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü 51
Şekil 4.10 1 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü 52
Şekil 4.11 2 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü 53
Şekil 4.12 4 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü 54
Şekil 4.13 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik geçirgenlik-dalgaboyu grafiği 56
Şekil 4.14 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik soğurma-dalgaboyu grafiği 57
Şekil 4.15 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için yansıma-dalgaboyu grafiği 57
Şekil 4.16 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için kırılma indisi-dalgaboyu grafiği 58
Şekil 4.17 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için soğurma katsayısı-dalgaboyu grafiği 59
Şekil 4.18 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için enerji bant aralığı grafiği 60
Şekil 4.19 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için sönüm katsayısı-dalgaboyu grafiği 61
Şekil 4.20 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için reel dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği 61
Şekil 4.21 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için imajiner dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği 62
Şekil 4.22 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik geçirgenlik-dalgaboyu grafiği 63
Şekil 4.23 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik soğurma-dalgaboyu grafiği 64
Şekil 4.24 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için yansıma-dalgaboyu grafiği 65
Şekil 4.25 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için kırılma indisi-dalgaboyu grafiği 66
Şekil 4.26 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler soğurma katsayısı-dalgaboyu grafiği 66

Şekil 4.27 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için yasak enerji aralığı grafiği 67
Şekil 4.28 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için sönüm katsayısı-dalgaboyu grafiği 68
Şekil 4.29 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için reel dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği..... 68
Şekil 4.30 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için imajiner dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği 69

SİMGELER VE KISALTMALAR

A : Soğurma

Cu_2O : Bakır (I) oksit

E_v **:** Değerlik bandı

E_g **:** Yasak enerji bandı

$f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

GaAs **:** Galyum arsenik

LCD : Likit Kristal Ekran

LED : Işık yayan diyot

MS : Metal- yarıiletken

MIS : Metal-yalıtkan-yarıiletken

MOS : Metal-oksit-yarıiletken yapılar

N_2 : Nitrojen

NaOH : Sodyum Hidroksit

O_2 : Oksijen gazı

PV : Fotovoltaik Sistemler

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SILAR : Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu

TFT : İnce Film Transistör Ekran

XRD : X-Işın Difraktometresi

hkl : Miller İndisleri

k : Sönüm katsayısı

n : Kırılma indisi

α : Lineer soğurma katsayısı

λ : Dalga boyu

ε_1 : Reel dielektrik sabiti

ε_2 : İmajiner dielektrik sabiti

$\% T$: Geçirgenlik

$\%R$: Yansıma katsayısı

1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızı sürdürürken kullandığımız, çevremizdeki maddelerin çoğu katı halde bulunmaktadır. Katı maddelerin önemli bir grubunu oluşturan ve metallerle yalıtkanlar arasında bulunan yarıiletkenler; elektriksel iletkenliği, sıcaklıktaki, optik uyarılmadaki ve safsızlık içeriğindeki değişikliklerle değiştirilebilen materyallerdir. Elektriksel özelliklerindeki bu değişkenlik, dünyada geniş bir yer edinmiş olan elektronik endüstrisinde yarıiletkenlerin önemli alana sahip olmasını sağlamıştır. Bu durum da elektronik aygıtlar için yapılan araştırmalarda yarıiletken materyallerin üzerinde durulmasına sebep olmuştur (Erdoğan, 2010; Gümüş ve Kırmızıgül, 2020).

Yarıiletken malzemelerin, Michael Faraday'ın 1833'de gümüş sülfatın elektriksel direncinin sıcaklık arttıkça azaldığını bulmasıyla keşfedilmesinin ardından ilk ince film, "elektroliz yöntemi" ile 1838'de elde edilmiştir (Erken, 2015). Genel olarak farklı yöntemlerle alttaban denilen katı bir düzlem üzerine, kalınlığı nanometre mertebesinden (10^{-9}) bir mikron mertebesine (10^{-6}) kadar değişen ince bir tabaka şeklinde, oluşturulan katı materyale ince film denilmektedir. Günümüzde ince film üretim teknikleri buhar fazda büyütme (fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme), sıvı fazda büyütme (sol-jel, kimyasal banyo, elektrokimyasal yöntem vb.) ve katı fazda büyütme (mekanik aşındırma, devitrifikasyon) şeklinde gruplanabilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

İnce filmler sürtünme, korozyon, sıcaklık gibi dış etkilere karşı kaplandığı yüzeyleri ve malzemeleri korurken aynı zamanda teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır (Karakuş ve Koç, 2023). Günümüzde fotodedektörler, optik filtreler, LCD gibi görüntüleme teknolojilerinde ince film kaplamalardan faydalanılmaktadır (Taktakoğlu, 2016). Elektronik uygulamalarda da pasif devre elemanlarının üretiminden (fotovoltaik pil, direnç, kondansatör vb.) aktif devre elemanlarına (transistörler, diyotlar) kadar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Habiboğlu, 2017). Ayrıca optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optik disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

Yarıiletken teknolojisinde ve optoelektronikte son yıllarda metal-yarıiletken (MS) ve metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) kontaklar ile metal-oksit-yarıiletken yapılar (MOS), yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır (Karabat, 2014; Karabat ve Arsel, 2015). Bilim insanları, metal-oksit-yarıiletken yapıları, bu malzemelerin düşük sıcaklıkta işlenebilirliği, mükemmel cihaz performansları, kimyasal ve mekanik kararlılıkları ile elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı tercih etmişlerdir (Toprak, 2022). Yapılan araştırmalar metal oksit ince filmlerin elektronik, manyetizma, optik, güneş enerjisi korunumu, piller, fotovoltaik malzemeler, gaz sensörleri gibi geniş uygulama alanlarındaki gelişmeler için önemini ortaya koymuştur (Taşdemirci, 2020). Optoelektronik uygulamalar için yapılan araştırmalarda bu metal oksit yarıiletkenler arasında bakır

oksit (Cu_2O); bakır boşlukları nedeniyle doğal bir *p*-tipi yarıiletken olması, doğada bol olması, toksik olmaması ve düşük üretim maliyetine sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir (Min, 2020; Toprak, 2022).

1.1. Yarıiletkenlerin Tarihsel Gelişimi

Yarıiletken dönemi, transistörlerin elektronik cihazlarda kullanılmak üzere araştırılması, tasarlanması ve üretilmesiyle başlamıştır. Bu dönemin temellerini, 1883 yılında Michael Faraday'ın gümüş sülfür üzerinde yaptığı deneyler atmıştır. Faraday, gümüş sülfür kullanarak elektrik direncinin sıcaklık arttıkça üssel olarak azaldığını fark ettiğinde, iletken ve yalıtkan maddelerden farklı bir malzeme türünü ortaya koydu ve bu malzemeyi "Yarıiletken Malzeme" olarak adlandırdı. Bu buluş, elektronik devrelerin minyatürleştirilmesi ve performansının arttırılması açısından devrim niteliğinde oldu. Zamanla, yarıiletken teknolojisi hızla ilerledi ve günümüzde kullandığımız bilgisayarlar, cep telefonları, güneş panelleri ve birçok elektronik cihazın temelini oluşturdu. Faraday'ın keşfi, yarıiletkenlerin elektronik dünyasında oynayacağı kritik rolü önceden işaret etmiş ve bilim insanlarını bu alanda daha derinlemesine araştırmalar yapmaya teşvik etmiştir (Subaşı, 2020).

Yarıiletken teknolojisinin temel taşlarından biri olan fotovoltaik olayı, 1839 yılında Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel, bir elektrolit içine iki elektrot yerleştirip bu elektrotlardan birine ışık gönderdiğinde, elektrotlar arasında bir gerilim farkı oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu keşif, ışığın elektrik enerjisine dönüştürülebileceğini gösteren önemli bir buluş olmuştur. 1885 yılında Charles Fritts, ilk güneş hücresini üreterek bu alanda bir diğer önemli adımı atmıştır. Fritts, selenyum (Se) ve altın (Au) kullanarak kapladığı güneş hücresi ile %1 verimlilikle elektrik enerjisi üretmeyi başarmıştır. Bu erken dönem keşifler, günümüzde yüksek verimlilikle çalışan güneş panellerinin geliştirilmesine öncülük etmiş ve temiz enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır (Fritts, 1885).

1904'te John Ambrose Fleming radyo verici tasarımı üzerine çalışırken, Edison'un kısmen başarısız olan vakum tüpünü telsiz sinyallerini algılamak için kullanmıştır (Özaslan, 2016). Bu yenilik, radyo iletişiminde büyük bir adım olarak kabul edilmiştir. 1905 yılında, teorik fizikçi Albert Einstein, fotovoltaik etki üzerine bir makale yayımlamış ve bu çalışma, ona 1921'de Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırmıştır. Fotovoltaik etki, ışığın bir yüzeye çarptığında elektronların serbest kalmasını açıklayan bir durumdur. 1920'de ise, Vladimiroviç Losev, ışık yayan diyot (LED) teknolojisini keşfetmiştir. Bu buluş, elektriği verimli bir şekilde ışığa dönüştürebilen cihazların geliştirilmesine yol açmış ve modern aydınlatma teknolojisinde devrim yaratmıştır. Bu dönemde yapılan bu buluşlar, hem iletişim hem de enerji alanlarında büyük ilerlemeler sağlayarak teknolojinin hızlı gelişimine önemli katkılarda bulunmuştur (Zheludev, 2007).

1923 yılında Schottky tarafından geliştirilen Doğrultmaç Teorisi, yarıiletken alanındaki çalışmaların temelini oluşturmuştur (Özaslan, 2016). 1947 yılında Bell Laboratuvarı'nda çalışan William Shockley, John Bardeen ve Walter Brattain, ince bir germanyum (Ge) tabakası kullanarak ilk transistörü başarıyla üretmişlerdir (Riordan ve ark.,1999). 1950 yılında Darly Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson, silikon hücrelerinin verimliliğini %4'e yükseltmişlerdir. 1954'te Chapin, güneş enerjisinden elektrik üretiminde silikon (Si) kristal kullanarak %6 verim elde etmiş ve bu durum fotovoltaik sistemler (PV) alanında devrim yaratmıştır (Chapin ve ark., 1954). Intel'in kurucu ortaklarından Robert Noyce, 1958'de entegre devre teknolojisi ile mikro işlemcilerin günlük hayata entegrasyonunu başlatmıştır (Erken, 2015). 1962'de Nathan ve ekibi, galyum arsenik (GaAs) gibi yarıiletken malzemelerin lazerler için uygun olduğunu göstermiştir. Bu önemli gelişmeler, yarıiletken teknolojisinin hızla ilerlemesini sağlamış ve günümüz elektronik cihazlarının temelini oluşturmuştur. Bu süreçte, yarıiletken malzemelerin özellikleri ve uygulamaları üzerine yapılan araştırmalar, teknoloji ve mühendislik alanlarında devrim niteliğinde yeniliklerin önünü açmıştır (Nathan ve ark., 1962).

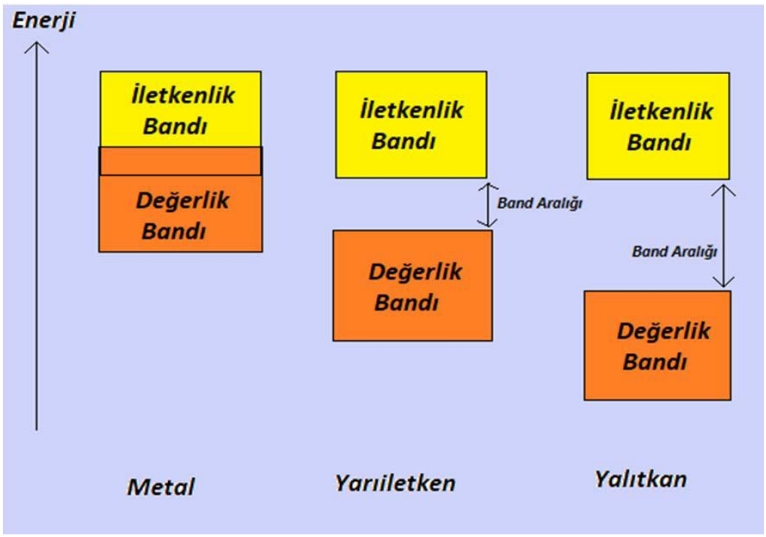
Yarıiletken lazerler, endüstri alanında devrim niteliğinde bir etki yaratmıştır. Bu gelişme, optoelektronik adında yeni bir bilim dalının ortaya çıkmasına yol açmıştır (Grundmann, 2006). Bu dönemde yarıiletken lazerlerin keşfi, optik veri depolama ve fiber optik uygulamalarda önemli gelişmelerin önünü açmış, birçok bilimsel makalenin yayımlanmasına ve patent başvurularının yapılmasına neden olmuştur. Yarıiletken lazerlerin sunduğu düşük maliyet, küçük boyut ve yüksek verimlilik gibi avantajlar, onların geniş bir yelpazede kullanılmasına olanak tanımış ve bu sayede telekomünikasyon, tıp, savunma sanayi ve tüketici elektroniği gibi farklı sektörlerde büyük yeniliklerin kapısını aralamıştır. Bu gelişmeler, bilgi teknolojilerinin hızla yayılmasına ve dijital dönüşümün hız kazanmasına da katkıda bulunmuştur (Welch, 2000).

Yarıiletken teknolojisinde her geçen gün kaydedilen ilerlemeler sonucunda, elektronik ve bilişim alanında 1 nm (10^{-9} m) boyutunda transistörlere ulaşılmıştır. Bu küçücük boyutları sayesinde, hız ve verimlilik önemli ölçüde artmıştır. Birçok virüsten daha küçük olan bu cihazlar, işlemcilere daha fazla çipin yerleştirilmesine imkan tanıyarak son derece hızlı ve güçlü işlemcilerin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bu gelişmeler, yapay zeka, makine öğrenimi ve büyük veri analizi gibi yüksek hesaplama gerektiren alanlarda köklü değişimlere yol açarak teknolojik bir sıçrama sağlamaktadır. Ayrıca, enerji verimliliği açısından da büyük avantajlar sunan bu teknoloji, daha düşük güç tüketimi ile daha yüksek performans elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sayede, taşınabilir cihazlardan süper bilgisayarlara kadar geniş bir yelpazede kullanılabilirliği artırarak, günlük yaşamın her alanında daha akıllı ve verimli çözümler sunmaktadır (Subaşı, 2020).

1.2. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, elektrik iletkenliği açısından metaller ile yalıtkanlar arasında yer alır ve bu nedenle modern elektronik cihazların temel yapı taşlarından biridir. Bu malzemeler genellikle periyodik tablonun 3. ve 5. gruplarında bulunur ve elektriksel iletkenlikleri, saflıkları ve doping işlemleri ile kolayca değiştirilebilir. Yarıiletkenlerin iletkenlik özellikleri, malzemenin bant aralığına bağlı olarak farklılık gösterir. Metallerin iletkenliği bant teorisi ile açıklanırken, bu teori atom çekirdeği etrafındaki elektrik alanının etkisi altında hareket eden elektronların davranışlarını tanımlar. Bant teorisi, elektronların hareket ettiği iki ana bant içerir: değerlik bandı ve iletkenlik bandı. Elektronlarla dolu olan bant, değerlik bandı (E_v) olarak adlandırılırken, elektron eksikliği olan bant ise iletkenlik bandı olarak bilinir. İki bant arasında yük geçişine izin vermeyen bir bant varsa, bu bant yasak enerji bandı (E_g) olarak adlandırılır. Bu yapı sayesinde yarıiletkenler, belirli koşullar altında elektriksel iletkenliklerini arttırabilir veya azaltabilir, bu da onları transistörler, diyotlar ve güneş pilleri gibi çeşitli uygulamalar için ideal hale getirir.

Bir malzemenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında, Fermi enerji seviyesi adı verilen ve malzemenin elektriksel özelliklerini belirleyen bir enerji seviyesi bulunur. Metallerde, yasak bant aralığı hv enerjisinden çok daha küçük olduğunda ($E_g<<hv$), değerlik bandı ile iletkenlik bandı ya örtüşür ya da birbirine geçer, bu da malzemenin yüksek iletkenlik göstermesine neden olur. Bu durumda, Fermi enerji seviyesi, değerlik bandı ile iletkenlik bandının kesiştiği noktada yer alır ve elektronlar, enerjiyi kolayca aşarak iletkenlik bandına geçerler, bu da malzemenin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde artırır. Öte yandan, yasak enerji bandı hv enerjisinden çok büyük olduğunda ($E_g>>hv$), elektronca zengin olan değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi gerçekleşmez ve bu nedenle malzeme iletkenlik göstermez. Bu tür malzemeler, güçlü yalıtkan özelliklere sahiptir ve dış kuvvetler, örneğin ısı, ışık veya elektrik alanları altında bile iletkenlik göstermezler. Bu durum, yarıiletkenlerin çalışma prensiplerini ve farklı uygulama alanlarında nasıl kullanıldıklarını anlamak açısından son derece önemlidir. Örneğin, silikon gibi yarıiletken malzemeler, uygun doping işlemleri ve farklı üretim teknikleriyle iletkenlik özellikleri değiştirilerek elektronik devrelerde çeşitli fonksiyonlar üstlenebilirler, bu da modern teknolojinin temel taşlarından birini oluşturur (Tezcan, 2018; Aslan, 2019). Malzemelerin iletkenlik özelliklerine göre enerji bantlarının yapıları Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Metal, Yarıiletken ve Yalıtkanların Band Şeması (Aslan, 2019)

1.3. Yarıiletken Tipleri

1.3.1. Saf Yarıiletkenler

Saf yarıiletkenler, yabancı atom içermeyen ve yapısal olarak kusursuz olan yarıiletkenlerdir. Bu tür yarıiletkenler, saf ve mükemmel kristal yapıları sayesinde elektronik cihazların temel yapı taşları olarak büyük öneme sahiptir. Mutlak sıfır sıcaklıkta, saf yarıiletkenlerde serbest taşıyıcılar bulunmaz; ancak sıcaklık arttıkça, termal enerji sayesinde değerlik bandındaki elektronlar enerjilenerek iletkenlik bandına geçer ve geride pozitif yüklü boşluklar bırakır. Bu boşluklar, değerlik bandında pozitif yükler olarak kalır ve hareket eden elektronların sayısına eşittir. Saf yarıiletkenlerde, elektron (n) ve boşluk (p) yoğunlukları birbirine eşittir ve bu taşıyıcı yoğunlukları, malzemenin elektriksel özelliklerini belirler. Elektronlar negatif yüklü olup, iletkenlik bandında hareket ederken, boşluklar pozitif yüklü olarak değerlik bandında hareket eder ve bu durum, yarıiletkenlerin iletkenlik özelliklerini doğrudan etkiler (Özaslan, 2016). Bu durum Eşitlik 1.1'de gösterilmiştir.

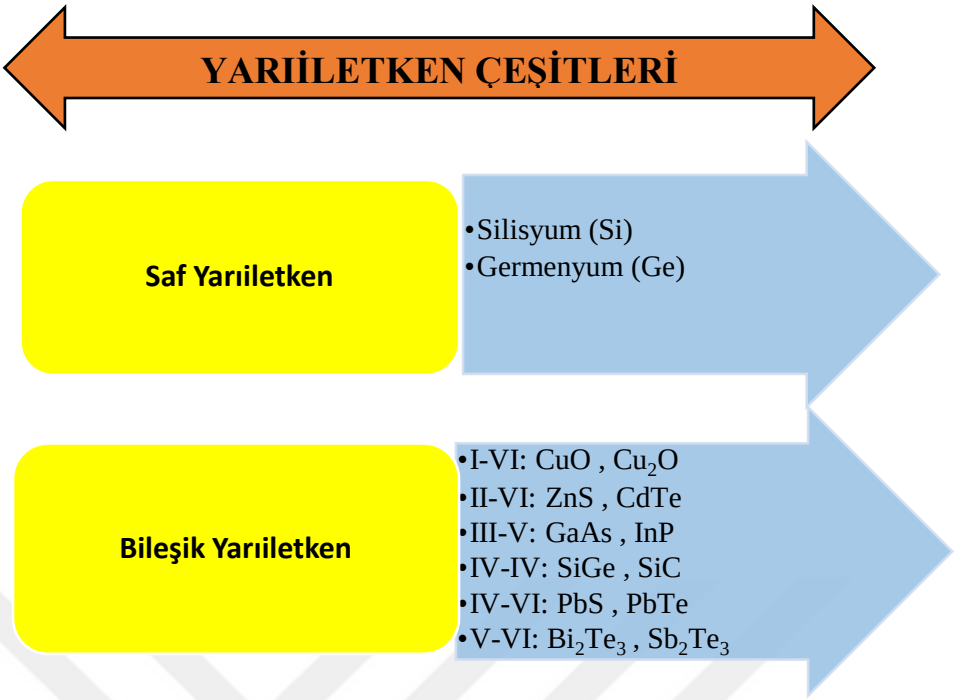
$$n = p \tag{1.1}$$

Taşıyıcıların yoğunlukları, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu kullanılarak açıklanabilir ve bu durum Eşitlik 1.2'de ifade edilmiştir.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)}} \tag{1.2}$$

Eşitlik 1.2'de yer alan E_f, k_B ve T sembolleri sırasıyla Fermi enerji seviyesi, Boltzmann sabiti ($1.3806504\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$) ve sıcaklığı temsil etmektedir. Mutlak sıfırda Fermi enerji seviyesi, bir sistemdeki en yüksek dolu enerji seviyesi olup, bu seviyenin üzerinde elektron bulunma olasılığı yoktur. Boltzmann sabiti, termodinamikte sıcaklık ile enerji arasındaki ilişkiyi tanımlar ve çeşitli fiziksel süreçlerin hesaplanmasında önemli bir rol oynar. Mutlak sıfır ise, teorik olarak maddenin iç enerjisinin minimuma indiği ve atomların hareketinin durduğu en düşük sıcaklık noktasıdır. Bu bağlamda, T sıcaklığında bir elektronun belirli bir E enerjili düzeyi doldurma olasılığı, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile belirlenir. Fermiyonların enerji dağılımını matematiksel olarak tanımlayan Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, kuantum mekaniğinde temel bir istatistiksel araçtır. Bu fonksiyon, özellikle düşük sıcaklıklarda belirgin hale gelir ve fermiyonların enerjilerinin nasıl dağıldığını gösterir. Dolayısıyla, bir elektronun belirli bir enerji düzeyini doldurma olasılığı, Fermi enerji seviyesine, Boltzmann sabitine ve sıcaklığa bağlı olarak değişir (Erken, 2015).

Tüm yarıiletkenler, dış yörüngelerindeki elektron sayılarını 8'e tamamlayarak soy gazların kararlılığına ulaşmayı hedeflerler (Oktet Kuralı), bu durum onların kimyasal olarak daha kararlı hale gelmelerini sağlar ve çeşitli uygulamalarda kullanılmalarına imkân tanır. Yarıiletkenler, elektronik ve optoelektronik cihazlardaki yaygın kullanımlarını, kararlılık sağlama yönündeki sürekli gelişimlerine borçludur. En yaygın yarıiletkenler, periyodik tablonun IV. grubunda yer alan Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) elementleridir; bu elementlerin atomik yapıları, onları yarıiletken malzemeler olarak ideal kılar. Germanyum ve Silisyum elementlerinin son yörüngelerinde dört elektron bulunur. Bu elektronlar, kimyasal bağlar oluştururken kritik bir rol oynar. Dış yörüngedeki bu dört elektron, diğer atomlarla kovalent bağ yoluyla ortaklaşa kullanılır, bu durum yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerini belirler ve onları mikroelektronik devrelerde temel bileşenler haline getirir. Kovalent bağların oluşumu, yarıiletkenlerin yapısal bütünlüğünü ve işlevselliğini sağlar, böylece bu malzemeler, transistörlerden güneş pillerine kadar birçok teknolojik uygulamada kritik bir rol oynar. Bu elektron düzenlemeleri ve bağ yapıları, yarıiletkenlerin elektronik özelliklerini anlamada ve yeni yarıiletken materyallerin geliştirilmesinde temel bir önem taşır (Subaşı, 2020). Şekil 1.2'de yarıiletken çeşitleri gösterilmiştir.



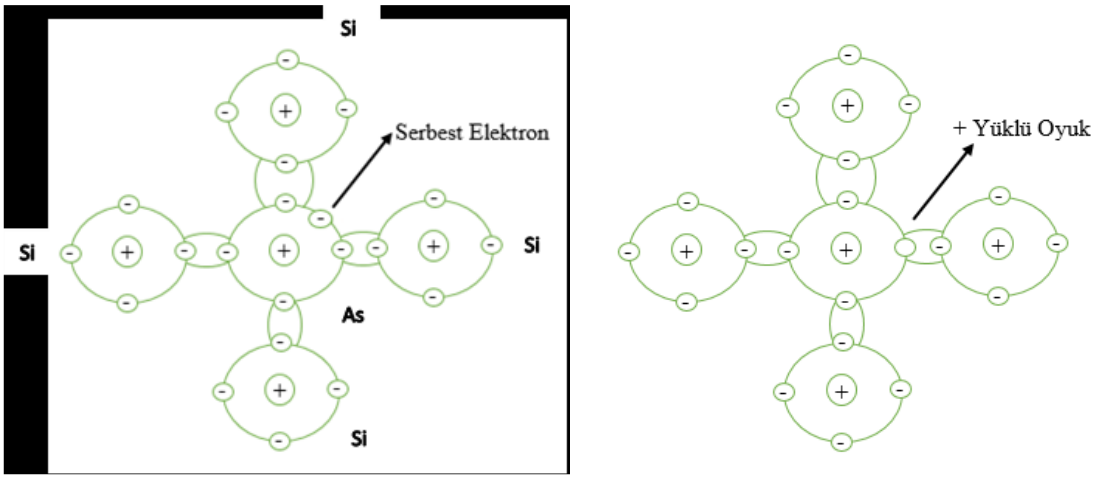
Şekil 1.2 Yarıiletken çeşitleri

1.3.2. Saf Olmayan Yarıiletkenler

Değerlik elektronları, yeterli kinetik enerjiye sahip olduklarında, atomların dış yörüngelerinden kolayca serbest kalabilirler. Kristal yapıda meydana gelen ısı nedeniyle mutlak sıcaklık yükseldikçe, bu elektronlar daha fazla enerji kazanır ve sonuç olarak serbest elektronların sayısı artar. Serbest elektronların sayısının artması, malzemenin elektriksel iletkenliğini arttırır ve bu da malzemenin özdirenç değerini düşürür. Yarıiletken malzemelere eklenen safsızlık atomları, yarıiletkenin elektriksel özelliklerini belirler ve bu atomların türüne bağlı olarak, yarıiletken malzeme *n*-tipi veya *p*-tipi özellikler sergiler. *N*-tipi yarıiletkenlerde, negatif yüklü elektronların hareketi iletkenliği sağlarken, *p*-tipi yarıiletkenlerde ise pozitif yüklü deliklerin hareketi iletkenliği sağlar. Bu tür özellikler, yarıiletkenlerin elektronik devrelerde kullanılmasını mümkün kılar ve modern teknolojinin temelini oluşturur (Subaşı, 2020).

N-tipi yarıiletkenler

N-tipi yarıiletkenler, içlerinde elektron yoğunluğunun boşluk yoğunluğundan fazla olduğu yani çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu yarıiletken türleridir (Şekil 1.3.a). Bu tür yarıiletkenler, belirli elementlere düşük oranda farklı elementlerin eklenmesiyle oluşturulur. Örneğin, germanyum ve silisyuma, periyodik tablonun V. grup elementlerinden olan arsenik (As), antimon (Sb) veya fosfor (P) eklenerek elde edilir. Silisyum atomları, her biri dört değerlik elektronu paylaşarak dört kovalent bağ oluşturur. Bir elektron serbest halde atom çevresinde dolaşır (Büget, 1983). Serbest hale gelen bu elektron kristalin taşıyıcı yoğunluğunu arttırır.



a b

Şekil 1.3 Yarıiletken tipleri a) *n*-tipi yarıiletken b) *p*-tipi yarıiletken (Yıldız, 2022)

P-tipi yarıiletkenler

P-tipi yarıiletkenler, çoğunlukla pozitif yük taşıyıcıları olan boşlukların hareketiyle karakterize edilen yarıiletkenlerdir. Bu yarıiletken türü, periyodik tablonun III. grup elementlerinden biri olan Bor (B), Alüminyum (Al), İndiyum (In) veya Galyum (Ga) atomlarının, Silisyum veya Germanyum atomlarına katkılanmasıyla elde edilir. Örneğin, Şekil 1.3.b'de şematize edildiği gibi safsızlık katkılandığında, bu atomun üç elektronu Silisyum atomu ile kovalent bağ kurar ve dördüncü bağını kuramaz, bu da katkılanan atomun bir elektron boşluğuna sahip olmasına yol açar. Bu boşluk, kristal örgüde serbesttir ve valans bandında bulunur. Bu sayede yarıiletkenin serbest boşluk sayısı artmış ve akım çoğunlukla boşluklar yardımıyla taşınmış olur (Büget, 1983).

1.4. Yarıiletken Malzemelerde Bant Yapısı ve Soğrulma

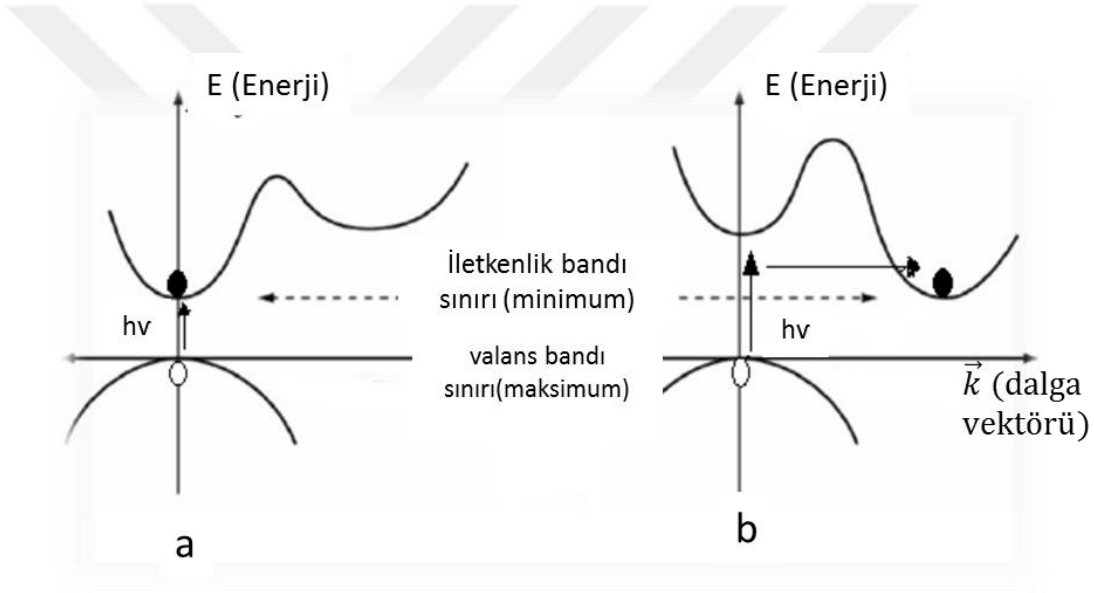
Değişik frekanslara sahip ışık demeti içinde, üzerine gönderildiği ortamı oluşturan atomların enerji seviyelerini kararlı duruma yükseltecek enerjiye sahip olanların enerjileri, atom tarafından soğurulur. Yani yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir enerjiye sahip foton, valans bandındaki bir elektronu uyararak iletim bandına geçmesini sağlamasına soğurma olayı denir. Soğurulan ışınların soğurma spektrumu ışınların bağıl şiddeti ve dalga boyuyla ilişkilidir. Her malzeme farklı dalga boyundaki ışığı soğurmaktadır ki bu yarıiletken malzemenin bant yapısını inceleyerek yasak enerji aralığının hesaplanmasında kullanılabilir. Bunun yanı sıra bazı matematiksel hesaplar yardımıyla geçirgenlik, kırılma indisi ve yansıma gibi optik değerler de belirlenebilmektedir (Engin, 2006).

α lineer soğurma katsayısı, malzemenin yasak enerji aralığına, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yoğunluğuna bağlıdır. A absorbansı, d de filmin kalınlığını gösterecek şekilde aşağıdaki bağıntıyla ifade edilebilir.

$$\alpha = A/d \tag{1.3}$$

Soğurma yarıiletkenlerde, serbest yük tasıyıcıları, katkı atomları veya eksitonlar tarafından olabileceği gibi temel soğrulma da olabilir (Engin, 2006).

Bir elektronun banttan banta sıçrayışını temsil eden temel soğurma olayının olması için gelen fotonun frekansı *v* ve enerjisi *hv* olmak üzere $hv \geq E_g$ bağıntısını sağlaması gerekir. Burada E_g yasak enerji aralığı ve *h* Planck sabitidir. Yani yasak enerji aralığından küçük enerjili fotonlar için yarıiletkenler saydamdır. Temel soğurma doğrudan ve dolaylı bant geçişi şeklinde ikiye ayrılır (Ot, 2015). Şekil 1.4.a'da temsil edildiği gibi yarıiletkenin valans bandının maksimumuyla iletkenlik bandının minimumunun aynı momentuma sahip olduğu (aynı *k*-uzayında (momentum uzayı) bulunduğu, yani Δk = 0'dır (Subaşı, 2020).) geçişlerde elektron momentumunu değiştirmeden fotonu soğurarak iletim bandına geçer. Bu geçişe doğrudan bant geçişi denir (Kaya, 2019).



Şekil 1.4 Doğrudan (a) ve dolaylı (b) bant geçişlerinin şematik gösterimi

Değerlik bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için bir fotonu soğurması gerekir. Fotonun enerjisinin, yarıiletkenin yasak bant aralığı enerjisini aşması ya da eşit olması gereklidir. Bu koşul sağlandığında, fotonu emen elektron iletkenlik bandına geçiş yapar ve bu süreçte *k* değeri değişmez. Bu nedenle, momentum korunumu Eşitlik 1.4'te belirtildiği şekilde sağlanır. Ancak bu geçişin gerçekleşebilmesi için foton enerjisinin, yarıiletken malzemenin yasak band aralığını aşması gerekir. Böylece, iletkenlik bandına geçen elektron, artık elektrik akımına katkıda bulunabilir ve bu süreç, yarıiletkenlerin fotoelektrik özelliklerini anlamada kritik bir rol oynar. Dolayısıyla, yarıiletken malzemelerin optik ve elektronik özellikleri, bu tür bant geçişleriyle yakından ilişkilidir (Subaşı, 2020):

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \tag{1.4}$$

Eşitlik 1.3'te, ilk terim elektronların kristal momentumunu, ikinci terim ise boşlukların kristal momentumunu temsil eder. Frekansı v olan fotonun enerjisi (Eşitlik 1.5) ise (Subaşı, 2020);

$$hv = E_e - E_h \geq E_c - E_v \tag{1.5}$$

Elektronların ve boşlukların enerjileri sırasıyla E_e ve E_h ile temsil edilmekte olup, bu enerjiler iletkenlik ve değerlik bantlarında rastgele bir konumda yer alabilir. İletkenlik bandının minimum enerji seviyesi E_c ile ifade edilirken, değerlik bandının maksimum enerji seviyesi E_v olarak tanımlanır. Elektronlar, iletkenlik bandında yükselirken E_c seviyesinin üzerine çıkar ve enerjilerini arttırırlar, buna karşılık boşluklar değerlik bandında E_v seviyesinin altına inerek enerjilerini kaybederler. Bu enerji seviyelerinin değişimi, yarıiletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini belirleyen kritik faktörlerdendir. $\Delta k = 0$ durumu, elektronların ve boşlukların enerji seviyelerinin doğrudan banda bağlı olmadığını, bandın minimum ve maksimum noktaları arasında enerjilerinin değişebileceğini gösterir. Bu ilişki, yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir eşitliktir (Kundakçı, 2007).

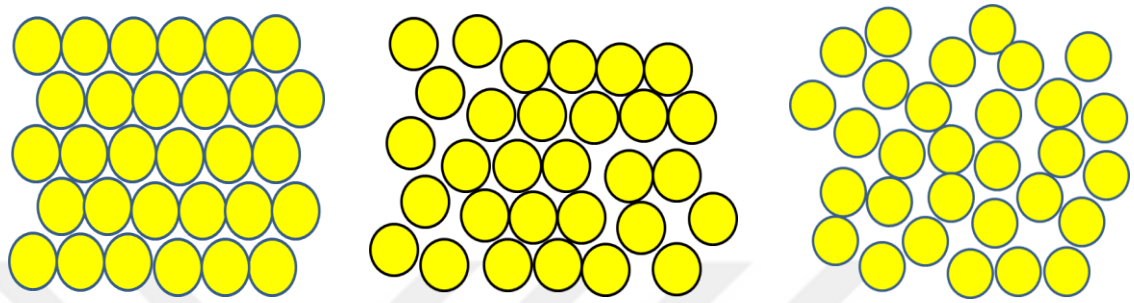
Dolaylı bant geçişinde ise yarıiletken maddelerin boşluk ve elektron momentumları farklıdır (Şekil 1.4.b). Yarıiletken materyallerin optik özelliklerinden ve az sayıda bulunan taşıyıcı ömürlerinin bir sonucu olarak bu durum ortaya çıkmaktadır (Kaya, 2019). $\Delta k \neq 0$ olduğunda, iletkenlik bandı en düşük enerjiye sahip olur. Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yarıiletkenler dolaylı bant aralığına sahiptir. Dolaylı geçişlerde enerji korunurken, momentumun korunması için foton yayılması veya soğurulması gereklidir (Ilıcan ve ark., 2005). Bir elektronun geçişi sırasında fotonun enerjisi

$$hv = E_g \pm hvf_n \tag{1.6}$$

Eşitlik 1.6 ile ifade edilir. Fotonun enerjisini burada hvf_n temsil eder. Negatif (-) durum soğrulan fotonu, Pozitif (+) durum salınan fotonu gösterir. Başka bir deyişle, bir elektronun bir enerji seviyesinden başka bir enerji seviyesine geçişi sırasında fotonun enerjisindeki değişim bu işaretler aracılığıyla tanımlanır. Bu süreç, elektronun enerji bantları arasında hareket ederken fotonun enerjisinin nasıl etkilendiğini ve fotonun sistemle nasıl etkileşime girdiğini açıkça ortaya koyar. Bu bağlamda, enerji seviyeleri arasındaki bu geçişler ve foton enerjisindeki değişiklikler, yarıiletkenlerin ve optoelektronik cihazların çalışma prensiplerini anlamada kritik bir rol oynar (Kundakçı, 2007).

1.5. Kristal Yapı, Kristal Sistemler, Miller İndisleri

Amorf, moleküler ve kristal yapı şeklinde gruplanan atomların diziliş şekilleri, malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Gazlar, sıvılar ve camda olduğu gibi düzensiz halde atomları dizilen yapılara amorf yapı denirken; O_2 , N_2, su, karbondioksit atomları gibi kuvvetli bağlarla bağlanmış moleküller, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunan yapılara moleküler yapı denir (Uzun ve ark., 2003).



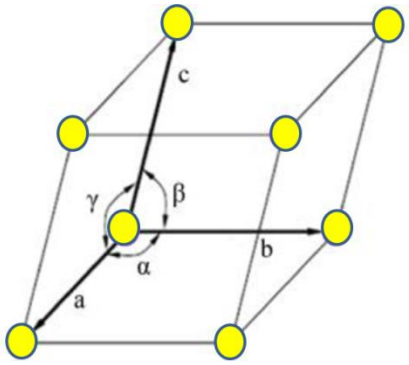
A) Kristal B) Polikristal C) Amorf

Şekil 1.5 Katılarda atomların diziliş biçimleri (a) kristal yapı (b) polikristal yapı (c) amorf yapı

Atomların üç boyutlu şekilde geometrik bir düzene göre sıralanmasıyla oluşan yapıya kristal yapı denir. Tüm kristallerin yapısını tanımlamamızı sağlayan bir örgü *a, b, c* gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre, atomların sıralanışı bir r konumlu yerde

$$r = ua + vb + wc \tag{1.7}$$

şeklindedir. Burada u, v ve w tam sayıdır ve herhangi bir örgü noktası bu üçlü değer ile gösterilir. Eşitlik 1.7 ile tanımlanan r noktaları kümesinde *a, b, c* vektörleri yapının referans eksenlerini oluştururlar. Bu vektörlerin *a, b, c* uzunlukları ile aralarındaki *α, β, γ* (dik ya da farklı değerde) açılarına kristalin örgü parametreleri denir ki bunlar kristalin özelliklerini tanımlar (Ulutaş, 2009).

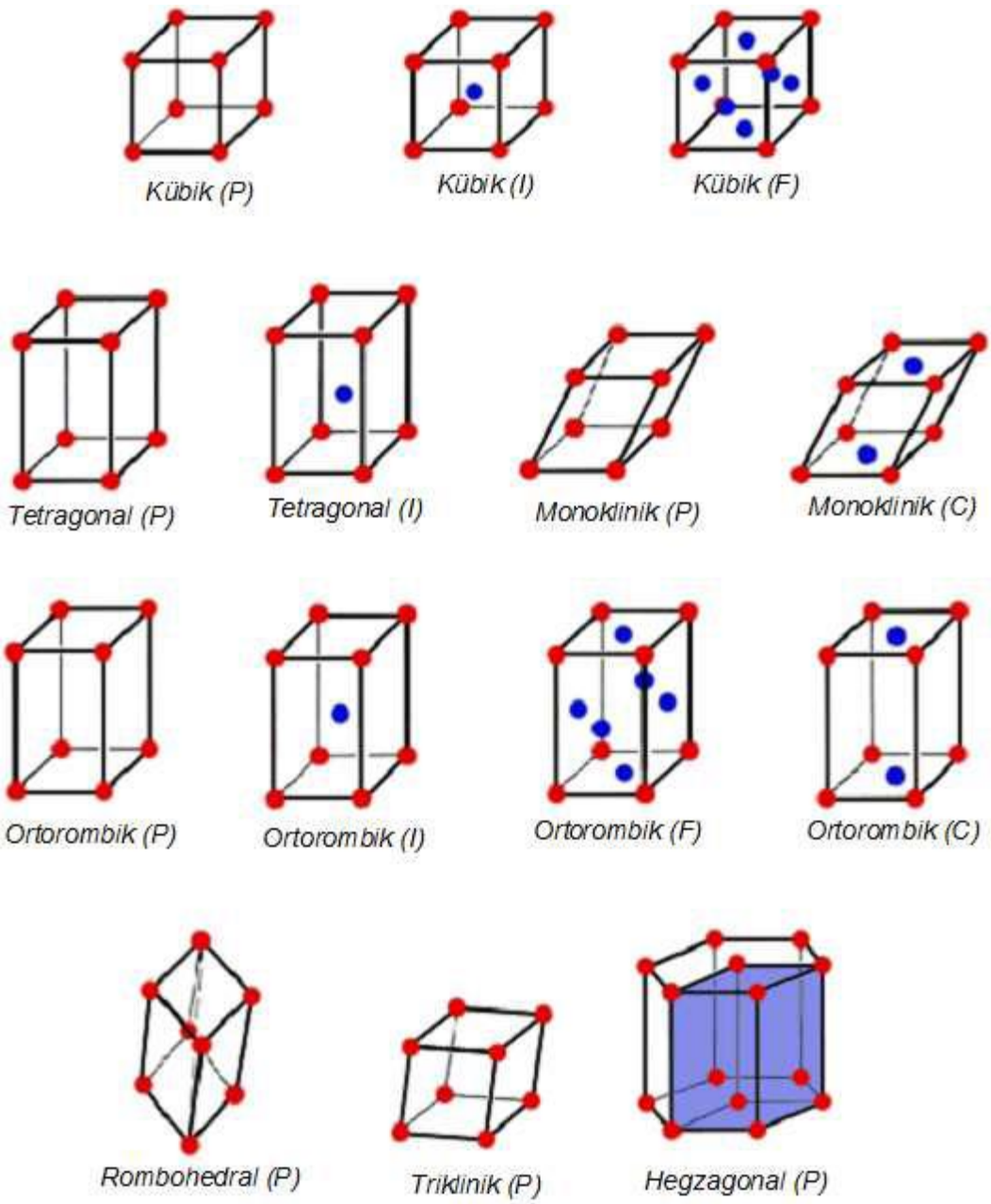


Şekil 1.6 Birim hücrede, kristali tanımlamak için gereken parametrelerin gösterimi (Erken, 2015)

Verilen bir örgünün öteleme vektörlerinin üzerinde oluşturulan en küçük paralel yüzlüye birim hücre denir. Öteleme vektörlerinin uzunlukları ve aralarındaki açıların çeşitliliği, 14 birbirinden farklı değişik şeklin ortaya çıkmasına sebep olur (Ulutaş, 2009). Bravais, 1848'de atomların birim hücrelerin köşelerinde konumlanması ile oluşan 7 birim hücrenin farklı bölgelerinde de (yüzeylerinde, hacim merkezlerinde) başka atomların bulunması ile en fazla 14 çeşit nokta örgü olabileceğini ispatladığı için bunlara Bravais örgü denir (Habiboğlu, 2017).

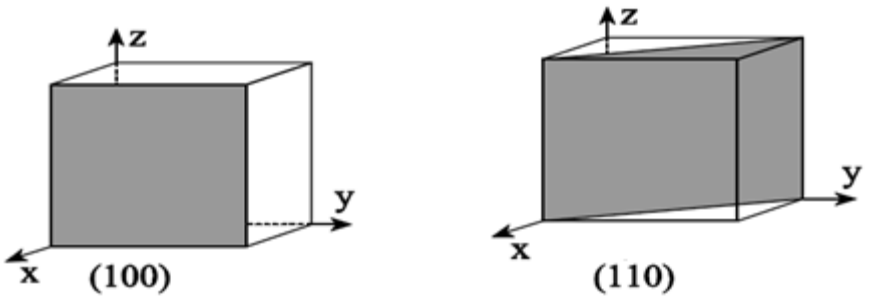
Çizelge 1.1 Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Habiboğlu, 2017; Özaslan, 2016)

Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açılar	Bravais Örgüsü
Kübik	Birbirine dik üç eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I)
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F) Taban merkezli (C)
Monoklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen ve eksenlerden ikisi birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen arasındaki açılar farklı ve hiçbiri birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Basit (P)
Rombohedral (Trigonal)	Aralarındaki açılar birbirine eşit, üç eşit eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^o, \neq 90°$	Basit (P)
Hekzagonal	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen, üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120°$	Basit (P)



Şekil 1.7 Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi (Erken, 2015)

İngiliz Kristalograf Miller örgü içindeki düzlem yönelimlerini sembolize etmek için Miller indisleri dediğimiz bir yöntem geliştirmiştir. Miller indislerinde parantez; (*hkl*) şeklinde, düzleme ait olanlar gösterilirken [*hkl*] şeklinde köşeli parantez ile doğrultular ifade edilir. Miller indislerini belirlemek için düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri cinsinden belirlenir. Bu sayıların tersleri alınarak aynı orana sahip en küçük tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir düzlem eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indis üzerine (–) işareti konularak belirtilir (Erken, 2015; Habiboğlu, 2017).



Şekil 1.8 Miller indisleri (Habiboğlu, 2017)

Bir düzlem eğer koordinat sisteminin orijininden geçiyorsa bu düzlemin indislerinin tanımlamak için xyz eksen sistemini uygun biçimde farklı bir *x'y'z'* eksen sistemine hareket ettirilmesi gerekir (Ulutaş, 2009).

1.6. İnce Film

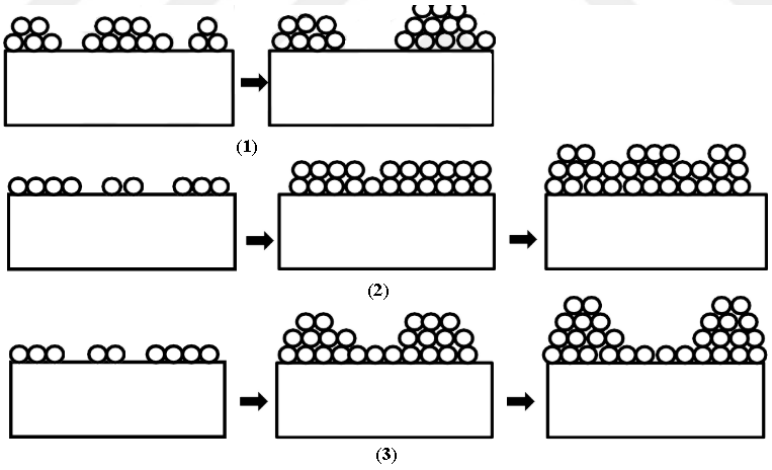
İnce filmler, kalınlıkları 1 mikrometreden daha az olan malzemeler olup, çeşitli yüzeylerin özelliklerini önemli ölçüde iyileştirme potansiyeline sahiptirler. Bu filmler, uygulandıkları yüzeylerin temel özelliklerini korurken, optik, elektriksel, mekanik ve manyetik özelliklerini artırabilirler. İnce filmler, hacim olarak daha büyük malzemelerle kıyaslandığında üstün performans sergileyebilir, bu da mikro ve nano ölçeklerdeki yapılarının yüzeyle etkileşime giren atom ve moleküllerle daha etkili çalışmasından kaynaklanır. Bu nedenle, ince filmler elektronik cihazlardan güneş panellerine, tıbbi cihazlardan otomotiv sektörüne kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. İnce film teknolojisi, yüksek performanslı kaplamalar, sensörler ve enerji depolama cihazları gibi yenilikçi uygulamalarda da önemli bir rol oynar, böylece endüstriyel süreçlerin verimliliğini ve ürünlerin dayanıklılığını arttırır. Ayrıca, bu teknoloji sürdürülebilir enerji çözümlerine katkıda bulunarak, çevre dostu uygulamaların yaygınlaşmasına yardımcı olur (Esen, 2017).

Günümüzde ince film teknolojisi, geniş uygulama alanlarıyla dikkat çekmektedir ve kökleri Antik Mısır uygarlığına kadar uzanmaktadır. Araştırmalar, eski Mısırlıların tahtlar, taçlar ve mezarları son derece ince altın tabakalarla kapladığını göstermektedir. Bu tabakaların kalınlığı 0,3 mikron olup, bir saç telinin çapının yaklaşık 75 mikron olduğu düşünüldüğünde, Mısırlıların altın kaplamalarının ne kadar ince olduğunu anlamak mümkündür. Antik dönem ustalığı ve teknolojisiyle üretilmiş bu ince filmler, günümüzdeki ince film teknolojisinin temelini atmıştır. (Ohring, 1992).

19. yüzyıldan itibaren ince filmler üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. İlk olarak 1838'de elektroliz yöntemiyle ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben, 1852'de Bunsen, kimyasal reaksiyon yöntemiyle ince film üretmiştir. Ardından Faraday, asal gaz ortamında buharlaştırma yöntemiyle ince film üretmiş, Narwold ve Kundt ise joule ısıtma yöntemiyle ince film elde etmiştir. Bu yöntemler, vakum bilimi gelişene kadar yalnızca laboratuvar çalışmaları

olarak kalmıştır. Ancak vakum biliminin ilerlemesiyle, ince filmlerin karakterizasyonu ve analizi mümkün hale gelmiştir. 20. yüzyıla gelindiğinde, ince film teknolojisi optik, elektronik ve manyetik uygulamalar başta olmak üzere pek çok alanda devrim niteliğinde ilerlemelere yol açmıştır. Bu gelişmeler, modern teknolojinin temel taşlarını oluşturarak, günümüzde kullanılan yüksek performanslı cihazların ve malzemelerin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

İnce filmlerin oluşumu ve bu süreçte meydana gelen olaylar, 1920'lere kadar uzanan bir ilgi alanıdır. İlk olarak İngiltere'deki Cavendish laboratuvarında ince filmler buharlaştırılarak araştırılmıştır. Bu araştırmalar sırasında, ince filmlerin oluşum aşamaları olan çekirdeklerin büyümesi ve gelişmesi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Film oluşumunun başlangıcında, yeterli miktarda buharlaşmış atom veya molekül yoğunlaşarak alttaban üzerine kalıcı bir şekilde yerleşir. Birçok film oluşum işlemi çekirdeklenme evresinde gerçekleşir. Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskoplarıyla film oluşumunun ilk aşamalarına odaklanılmasına rağmen, çekirdeklenme evresinin başlangıcı ile bitişi arasında net bir sınır olup olmadığı kesin olarak belirlenememiştir. İnce film oluşumu üç aşamada gerçekleşir: Ada büyümesi, Tabaka büyümesi ve Ada ile Tabakanın aynı anda büyümesi. Bu süreçlerin her biri, malzemenin yüzey özelliklerine ve buharlaştırma koşullarına bağlı olarak farklılık gösterebilir, bu da ince film teknolojilerinin gelişimi için geniş bir araştırma alanı sunar (Ohring, 1992). Bu aşamalar Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9 İnce film oluşum aşamaları; (1) Ada büyümesi, (2) Tabaka büyümesi, (3) Ada ve Tabakanın Aynı Anda Büyümesi (Esen, 2017)

Ada oluşumu safhasında, temel malzeme buharla temas ettiğinde yüzeyinde hızla küçük adacıklar veya kümeler meydana gelir. Bu adacıklar, çekirdeklenme sürecinde birbirleriyle çarpışarak birleşir ve bu durum ada yoğunluğunun hızla artmasına neden olur. Sonraki aşamada ise bu adacıklar birleşmeye başlar. Bu birleşme, yüksek taban sıcaklıklarında sıvıların özelliklerine benzer şekilde gerçekleşir (Ohring, 1992). Ada oluşumunun gerçekleşebilmesi için, biriken atom veya moleküllerin kendi aralarındaki bağların, alttaban ile olan bağlarından daha güçlü olması

gerekmektedir. Bu bağlar, adaların istikrarını ve yüzeyde kalıcılığını sağlar, böylece daha büyük ve daha kararlı yapıların oluşumu mümkün hale gelir. Adaların büyümesi ve birleşmesi, yüzey özelliklerini ve malzemenin genel performansını önemli ölçüde etkileyebilir, bu nedenle bu süreçlerin anlaşılması ve kontrol edilmesi, malzeme bilimi ve mühendisliğinde kritik bir rol oynar (Türküz, 2006).

Tabaka büyümesi aşamasında, başlangıçtaki en küçük çekirdek, taban üzerinde genişleyerek iki boyutlu bir tabaka oluşturur. Bu süreçte, taban malzemesi ile atomlar arasında oluşan bağ, atomların veya moleküllerin kendi aralarındaki bağlardan daha kuvvetli bir yapıya sahiptir. İlk katman tamamlandığında, bu katman üzerine daha zayıf bağlara sahip ikinci bir katman eklenebilir. Bu aşamalı büyüme, malzeme yüzeyine atomların veya moleküllerin tutunmasını ve zamanla düzenli bir yapının oluşmasını sağlar. Sonuç olarak, atomik seviyede başlayan bu süreç, katmanlar arası bağ kuvvetlerindeki farklılıklar nedeniyle çeşitli özelliklere sahip çok katmanlı yapılar oluşturur. Bu büyüme, özellikle yarıiletkenler ve ince film teknolojilerinde kritik bir rol oynar ve malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin istenilen şekilde kontrol edilmesini sağlar. Her katmanın eklenmesiyle, tabaka yapısı daha karmaşık ve fonksiyonel hale gelir, bu da çeşitli uygulamalar için özelleştirilmiş malzemelerin geliştirilmesine olanak tanır (Türküz, 2006).

Stranski-Krastanov Modeli olarak bilinen tabaka ile adanın aynı anda büyümesi aşamasında, ada ve taban büyüme mekanizmaları eş zamanlı olarak işler. Bu modelde, başlangıçta bir veya birkaç tabaka oluşturularak bir temel yapı meydana getirilir. Bu temel yapının oluşumunun ardından, atomların veya moleküllerin belirli bölgelerde yoğunlaşarak küçük adacıklar oluşturduğu ada büyümesi başlar. Taban tabakaların oluşturulması, yüzeyin düzgün ve sürekli bir yapıya kavuşmasını sağlarken, adacıkların büyümesi yüzey üzerinde daha düzensiz ve üç boyutlu yapıların ortaya çıkmasına neden olur. Bu iki mekanizmanın aynı anda gerçekleşmesi, malzeme yüzeyinde hem düzgün hem de düzensiz yapıların bir arada bulunmasını sağlar, bu da malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirgin şekilde etkiler. Adacıkların oluşumu ve büyümesi, taban tabakalara kıyasla daha karmaşık etkileşimlere sahiptir, bu da yüzey enerjilerinin ve bağ kuvvetlerinin dengelenmesiyle ilgilidir. Sonuç olarak, Stranski-Krastanov büyüme modeli, özellikle nanoteknoloji ve yarıiletken cihazların üretiminde, malzeme yüzeylerinin kontrollü bir şekilde tasarlanması ve optimize edilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Bu eş zamanlı büyüme süreci, katmanlar ve adacıklar arasında uyumlu bir ilişki kurarak, ileri düzeyde fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesine olanak tanır (Türküz, 2006).

1.6.1. İnce Film Optiği

Optik soğurma için Beer-Lambert Yasası,

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{1.8}$$

biçiminde yazılabilir. Burada α soğurma katsayısını, x ortamda aldığı mesafeyi ve I(λ) ışık şiddetini temsil eder. Görünür bölge için gerçel kırılma indisleriyle yansıma katsayısı R değerini aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{1.9}$$

d kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse filmin toplam ışık geçirgenliği

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\propto d}}{1 - R^2 e^{-2\propto d}} \tag{1.10}$$

ifadesiyle gösterilebilir. Optik yoğunluk ise

$$O.Y = log_{10}(\frac{I}{I_0}) \tag{1.11}$$

biçiminde ifade edilir. Bu durumda geçirgenlik T cinsinden T=$10^{-O.Y}$ şeklinde yazılabilir. Optik yoğunluk yardımıyla geçirgenliği hesaplamak mümkünleşir. Ayrıca Eşitlik 1.10 üzerinde matematiksel işlemler yapılması α soğurma katsayısını

$$\alpha = -\frac{1}{x} ln \left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \tag{1.12}$$

şeklinde ifade edilmesini sağlar. Bu eşitlikte optik karakterizasyonda kullanılabilir (Ulutaş, 2009).

1.7. İnce Film Kaplama Yöntemleri

Bir ince filmde olmasını istediğimiz başlıca özellikleri; kontrol edilebilen kalınlık, mikro yapı, iletkenlik ve safsızlık şeklinde sayabiliriz. İnce filmlerden istenilen bu özellikler ince film üretim yöntemlerinin gelişmesine sebep olmuştur. İnce film özellikleri, kullanılan alttaban malzemesinin türüne ve üretim metoduna bağlı olarak değişmektedir. Üretimin temelinde taban malzeme üzerine birikmesi istenen malzemenin taşınması ve orada birikmesidir. Günümüzde ince film büyütme yöntemleri, sıvı fazdan, buhar fazdan ve katı fazdan büyütme yöntemi olarak üç ana başlıkta gruplandırılmaktadır (Çoşğun ve ark., 2021).

Kaplama yöntemleri, taban malzemesinin sahip olduğu mekanik duruma göre buhar fazda büyütme; kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme şeklinde, sıvı fazda büyütme; sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem vb. şeklinde ve katı fazda büyütme; mekanik aşındırma ve devitrifikasyon şeklinde alt gruplara ayrılabilir (Erdem, 2021).

Fiziksel büyütmelerde atomların, kaynaktan alttaban olarak kullanılan malzemeye doğrudan taşınmasıyla yüzeyde ince film oluşumu sağlanmış olur. Kimyasal büyütmelerde ise altlık olarak kullanılan malzeme yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda ince film oluşumu sağlanır. Yüzey üzerinde ince film oluşumu devam ederken alttabanın kimyasal yapısı, ortaya çıkan hatalı yapılar ve sıcaklık gibi biriktirme koşulları filmin mikro yapısı üzerinde değişime sebep olur. Oluşum süreci iyon veya elektron bombardımanı gibi farklı dış etkenlerle modifiye edilebilmektedir (Kaya, 2019).

Metal oksit yapılar ince film üretiminde sahip oldukları oksijen boşluklarının oluşturduğu doğal kusurları sebebiyle ortamdaki kimyasal ve fiziksel etkileşimlere karşı duyarlı davranışlarda bulunmaktadır (Kaya, 2019). Bu tür yapılardan olan bakır (I) oksit ince filmler kimyasal banyo biriktirme (CBD) (Daniel ve ark., 2021; Reyes-Vallejo, 2022; Aref ve ark., 2011), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Ottosson ve Carlsson, 1996; Maruyama, 1998; Kobayashi ve ark., 2007), reaktif DC magnetron sıçratma (Yeşilçubuk, 2002; Zhu ve ark., 2009; Lee ve ark., 2011), sol-jel (Ray, 2001; Halin ve ark**.,** 2014), magnetron sıçratma (Alkoy ve Kelly, 2005; Rastkar ve ark., 2009;, Lai ve ark., 2013), Reaktif İyon Kaplama (Uchiyama ve ark., 2006), oksijen plazma destekli moleküler ışın epitaksisi (Yu ve ark., 2007), elektrokimyasal yöntem(Kim ve ark., 2014), elektrodepozisyon (Laidoudi ve ark., 2013; Rahal ve ark., 2018; Xue ve ark., 2013), Ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) (Gümüş ve Özaslan, 2016; Baiga ve ark., 2018; Chowdhury ve ark., 2014; Ravichandran ve ark., 2015; Nikam ve ark., 2016; Farhad ve ark., 2019; Chatterjee ve ark., 2016; Daniel-Umeri ve ark., 2016; Oluyamo ve ark., 2014), termal oksidasyon (Valladares ve ark., 2012; Yurddaskal ve ark., 2016), reaktif püskürtme (Wang ve ark., 2014; Jung ve Kim, 2015) gibi çeşitli ince film üretim yöntemleri ile üretilebilmektedirler.

Bu çalışmada kullanılan SILAR yöntemi sıvı fazda ince film üretim yöntemlerinin bir alt başlığı olup materyal metot bölümünde detaylı olarak ele alınmıştır.

1.8. Bakır (I) Oksit (Cu_2O)

Metal oksitler (MO_s), nanometre ölçeğinde üretilebilen malzemeler arasında çok çeşitli özelliklere sahip olmalarıyla dikkat çeker. Bu özellikler, bilim ve teknolojinin hakim olduğu dünyada önemli bir rol oynar. Metal oksitler, malzeme fiziği ve katı hal fiziği kapsamında geliştirilen ve üretilen malzemelerin tüm niteliklerini barındırır. MO_s, metallerin oksijenle etkileşime girerek bağ oluşturması temelinde şekillenir. Bu bağlar, basit yapıdan karmaşık yapıya kadar değişkenlik gösterir ve bazen iyonik, bazen kovalent, bazen de metalik bağ karakteristiği taşıyabilir. Metal oksitlerin dikkat çekici özellikleri arasında yarıiletkenlik, fotokatalitik aktivite, manyetik özellikler ve kimyasal stabilite bulunur. Bu özellikler, metal oksitleri enerji depolama cihazları, sensörler, katalizörler ve elektronik bileşenler gibi çeşitli uygulamalarda kullanışlı hale getirir. Metal oksitlerin yapısal ve kimyasal özellikleri, üretiminde kullanılan metalin türüne ve yöntemine göre esaslı biçimde farklılaşabilir. Örneğin, titanyum dioksit (TiO_2) fotokatalizör olarak yaygın şekilde kullanılırken, çinko oksit (ZnO) piezoelektrik özellikleri nedeniyle sensör teknolojilerinde önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, manyetik metal oksitler, veri depolama teknolojilerinde ve manyetorezistif cihazlarda önemli uygulamalara sahiptir. Metal oksitlerin nanoyapılı formları, yüzey alanlarının yüksekliği ve yüzey enerjilerinin düşük olması nedeniyle, katalitik süreçlerde daha yüksek verimlilik sağlayabilir. Bu nedenle, metal oksit nanomalzemeler, çevre dostu teknolojiler geliştirilmesi ve enerji verimliliğinin artırılması gibi alanlarda büyük potansiyele sahiptir. Sonuç olarak, metal oksitler, geniş uygulama yelpazesi ve benzersiz özellikleri sayesinde, modern teknolojilerin geliştirilmesinde ve ilerletilmesinde kilit rol oynamaktadır (Rao, 1989).

Bilindiği gibi *n*-tipi malzeme olarak ZnO, SnO_2, In_2O_3 ve ITO gibi saydam iletken oksitler güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar, dedektörler ve gaz sensörleri gibi pek çok optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İşlevsel optik ve elektrik performansı için söz konusu malzemelerin yüksek geçirgenlik ve iletkenlik özellikleri gereklidir. Bu malzemelerin yanında *p*-tipi iletkenliğe sahip saydam iletken oksitler de vardır, bunlar diyotlar, transistörler ve ışık yayan diyotlar gibi *p*-*n* eklem tabanlı oksit aygıtlar için umut verici malzemelerdir. Saydam iletken oksitler arasında, bakır oksit *p*-tipi iletkenlik sergileyen en önemli malzemelerden biridir. Diğer malzemelere göre daha kolay ve ekonomik yöntemlerle oksitlenebilen bakırın, Cu_2O veya CuO olmak üzere iki önemli oksidi vardır (Serin ve ark., 2010). Bakır (I) oksit (Cu_2O) kübik kristal sistemine sahiptir, örgü sabitleri $a=b=c=4.2696$ Å dur ve bazı özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir (Aslan, 2019). Bakır (II) oksit bileşiği (CuO) ise monoklinik kristal sisitemine sahiptir ve örgü sabitleri $a=4.685$ Å, $b=3.428$ Å, $c=5.132$ Å ve $\beta=99.42°$'' dir (Engin, 2006).

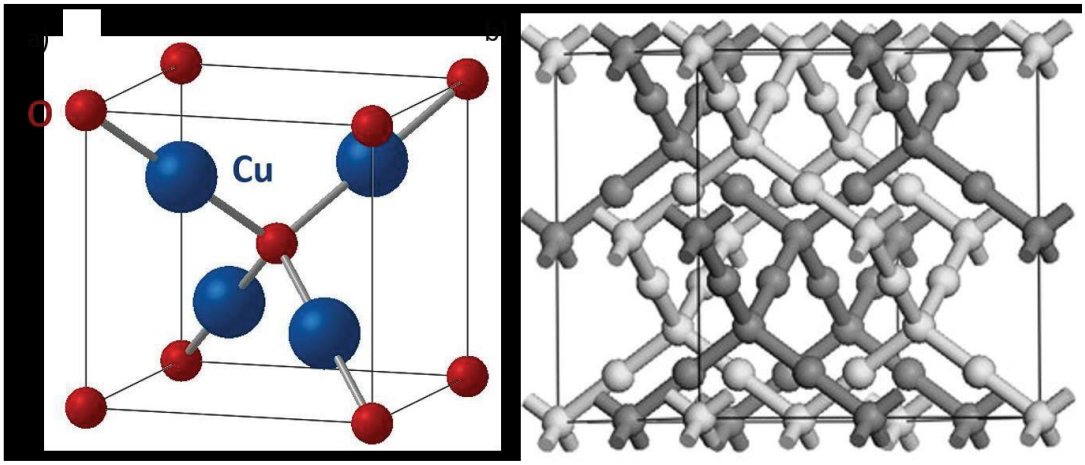
Çizelge 1.2 Cu_2O'nu sahip olduğu temel özellikler

BAKIR (I) OKSİT ÖZELLİKLERİ	
Molekül Formülü	Cu_2O
Molekül Kütlesi	143.09 g/mol
Yoğunluk	6.0 g/cm^3
Erime Noktası	1232 °C
Kaynama Noktası	1800 °C
Bant boşluğu	2.137 eV
Aktivasyon Enerjisi	140 meV
Örgü sabitleri	a=b=c=4.2696 Å
Çözünürlük (Su İçerisinde)	Çözünmez
Çözünürlük (Asit İçerisinde)	Çözünür
Kristal Yapısı	Kübik

Cu_2O yarıiletken materyalin ilk olarak incelenmeye başlanması 1920'li yıllara kadar uzanmaktadır. 1926 yılında Grondhal tarafından yarıiletken doğrultucu yapımında kullanılmıştır. Birçok yöntemle üretilebilen Cu_2O'nun en basit elde edilme yöntemi bakır metalin oksitlenmesi şeklindedir (Aslan, 2019).

$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O \tag{1.13}$$

Bakır atomları fcc (Face-centered cubic) alt kafesi, oksijen atomları ise bcc (Body-centered cubic) alt kafesi oluşturmaktadır. Kısaca Cu_2O, iki alt kafes oluşturacak şekilde basit bir kübik yapıda kristalleşmektedir (Şekil 1.10) (Aslan, 2019).



a b

Şekil 1.10 a) Kuproz oksitin kristalografik yapısı (kırmızı: oksijen, mavi bakır atomları). b) 2x2x2 hücreli Cu_2O atomik yapısı (Çetinel, 2021)

Bakır boşluklarının varlığı nedeniyle Cu_2O, doğrudan bant aralığına sahip bir yarıiletkendir (Liu ve ark., 2005). Yasak bant aralığı 4 K'de 2.17 eV olup, oda sıcaklığında ise yaklaşık 2.096 eV'dir (Subaşı, 2020). Yaklaşık 140 meV'lik yüksek bir bağlanma enerjisine ve yüksek bir kayma modülüne sahiptir, bu özellikler sıcaklık arttıkça daha da belirgin hale gelir (Johnsen ve Kavoulakis, 2001).

Bakır (I) oksit (Cu_2O), fotovoltaik uygulamalarda büyük bir potansiyel taşımaktadır. Kuramsal olarak, Cu_2O'nun güneş panellerinde %20 verimlilik sağlaması mümkündür. Ancak, Cu_2O'nun içsel kararsızlığı, bu yüksek verim oranına ulaşmayı uygulamada zorlaştırmaktadır (Subaşı, 2020). Cu_2O, suyun indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerine yakın bir değerlik ve iletkenlik bandı konumuna sahip olduğu için, fotoelektrokimyasal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir (McShane, 2011). Ayrıca 1980'lerde, Cu_2O malzemesinde çok önemli bir foto-hafıza özelliği keşfedilmiştir. Süperiletken malzeme araştırmaları esnasında, malzemeye Cu_2O eklenmesiyle süperiletkenliğin arttığı tespit edilmiştir (Balakirev ve ark., 2003).

Bu çalışmada da birçok alanda kullanılan bir yarıiletken malzeme olan Cu_2O ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemiyle farklı alttabanlar üzerinde farklı molaritelerdeki sodyum hidroksit çözeltilerinde üretilmiştir. Elde edilen ince filmler, X-Işın Difraktometresi (XRD) ve Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) gibi analitik yöntemler kullanılarak kapsamlı şekilde incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1900'lü yıllarda elektronik cihazlarda kullanılabilen tek yarıiletken diyot Bakır(I)oksit (Cu_2O)'ten yapılabiliyordu**.** II. Dünya savaşı ve sonrasında bu cihazlara olan gereksinim artışı yeni malzeme arayışını yoğunlaştırdı. 1940'larda silisyum ve germanyumdan tek kristallerinin büyütülmesi ve bunlardan diyot elde edilmesi bakır (I) oksidin uygulamadaki önemini azalttı**.** 1980'li yıllarda bakır (I) oksidin önemli bir foto-hafıza özelligi gösterdiginin belirlenmesi, metal/bakır(I)oksit/metal yapılarında belirlenen anahtarlama (switching), histerisis ve foto-voltaik özellik göstermesi bakır oksitten güneş pili yapılması fikrini gündeme getirmiştir (Serin ve ark., 2010). Fakat teorik olarak hesaplanan dönüşüm verimine (Shockley-Queisser verimi, %20) ulaşılamadığı için, şuana kadar üretilen hiçbir Cu_2O güneş hücresi yoktur. Bunun sebebi, üretim esnasında istenmedik CuO'nun varlığının bir sonucudur ki bu da örgü kusurlarına (hareketlilik ve iletkenliği azaltan) neden olmaktadır. Bu nedenle kusurların az ve iletkenliğin yüksek olduğu bir tabakanın elde edilmesi oldukça önemli bir konudur**.** Ayrıca teknolojik açıdan bu malzemelerin elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini değiştirmek, istenilen amaca uygun malzemeler elde edilebilmek için önemlidir (Çetinel, 2021). Dolayısıyla, yeni ve daha iyi özelliklere sahip filmler elde edilebilmesi için 2000'li yıllarda da farklı deneysel parametrelerle sistematik ve detaylı araştırmalar devam etmektedir.

Qin ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada Cu_2O bazlı güneş pillerinde stokiyometrik Cu_2O yüzeyine duyulan ihtiyaç üzerinde durmuşlardır. Cu_2O bazlı güneş pili için pasifleştirme katmanı olarak ultra ince Mg açısından zengin MgO tünelleme katmanı ekleyerek CuO kusur yoğunluğunun azaltılabildiğini ve bu şekilde arayüz hatasının neden olduğu yük rekombinasyonunda azaltılarak cihaz verimliliğinin arttırılabileceğini belirtmişlerdir.

Shariatinia ve Zolfaghari-Isavandi (2018) Cu_2O'nun güneş pillerinin verimliliğini arttırmak için TiO_2 fotoanot macunlarına katkılanmasıyla üretilmesini konu almışlardır. Çalışmalarında birkaç kuantum nokta duyarlı güneş pilleri (QDSSC), CuS karşı elektrot ve sülfür/polisülfür elektrolit kullanılarak yapılmış ve Cu_2O NP'lerin hem CdS hem de CdSe QDSSC'lerin fotoanotlarına dahil edilmesinin fotoakımı ve verimliliği arttırdığı bulunmuştur. Sonuçlar, optimize edilmiş CdSe hücresinin fotovoltaik parametrelerinin, Cu_2O içermeyenlere (referans hücreninkine) kıyasla arttığını ve elektron ömrünün yaklaşık on kat daha iyi olduğunu göstermişlerdir. (QDSSC)'ler için uygun fotoakım verimliliği elde etmek için %0.03 ağırlıkça Cu_2O ilavesinin uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Valladares ve ark.(2012) 1000 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda ex-situ tavlama yoluyla elde ettikleri ince filmlerde tavlama sıcaklığının arttırılması üzerine, X-ışını kırınım grafiğinden $Cu \rightarrow Cu+Cu_2O \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu_2O+CuO \rightarrow CuO$ faz gelişimi olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, saf Cu_2O filmlerini 200 °C'de, tek tip CuO filmlerini ise 300–550 °C aralığında üretirken, her iki oksitte de tavlama sıcaklığının kristalleşmeyi iyileştirdiğini ve yüzey kusurlarını

(bükülmeler, gözeneklilik veya çatlaklar vb.) azalttığını tespit etmişlerdir. Akım gerilim tepkisinden yararlanarak oluşturdukları bir direnç faz diyagramında direncin, bekledikleri gibi oksit oluşumu nedeniyle tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak doğrusal artmadığını, farklı sıcaklık aralıklarında anormal düşüşler olduğunu gözlemlediklerini ve bu durumun sıcaklık arttıkça kristalleşmenin ve kristalit boyutunun artmasıyla ilgili olabileceğini belirtmişler. Yurddaskal ve ark. (2016)'da yaptıkları çalışmada, titanyum substratlar üzerine elektrolizle kaplanmış bakır (Cu) kaplamaların termal oksidasyonu ile hazırlandıkları numunelerde 200 ile 600 °C arasındaki farklı tavlama sıcaklıklarında Cu_2O ve CuO mikro yapılarının ve yüzey morfolojilerinin önemli ölçüde değiştiğini gösterdiler. 500 °C'de tavlanan numune maksimum fotokatalitik aktiviteyi sergilediğini ve ihtiyaç benzeri yüzey biçimini ve faz yapısının Cu_2O/CuO yapılarının fotokatalitik işlevinin arttırılmasında önemli bir rol aldığını göstermişlerdir.

Artiolia ve ark. (2006) Cuprite tipi oksit olan Cu_2O'nun geniş bir sıcaklık aralığında (9–240K) tuhaf bir negatif termal genleşme (NTE) davranışı sergilediğini belirtmişler ve NTE etkilerinin içeriğini anlamak için yüksek hassasiyetli sinkrotron toz kırınımı ve EXAFS ölçümlerini 10K'den ayrışma sıcaklığına kadar farklı sıcaklıklarda yapmışlardır. Bu çalışmaları atomik titreşim parametreleri ve atomlar arası mesafelerinin sıcaklığa bağlılığıyla ilgili yapılan soğurma ve kırınım sonuçlarının kritik karşılaştırması, yapıdaki atomların yerel dinamiklerinin tanımlanmasında temel olduğunu kanıtladığını belirtmişlerdir.

Hipertermal O_2 moleküler ışın (HOMB) tarafından indüklenen bir Cu(110) yüzeyinde yüzey sıcaklığının (T_s) Cu_2O oluşumuna etkisini araştıran bir çalışmada (Hashinokuchi ve ark., 2012) O alım eğrilerinin T_s bağımlılığından, doğrudan ayrışmalı adsorpsiyon sürecine esas olarak 2.2 eV HOMB olayı için 0.5 mL'lik bir O kapsamına (Θ) sahip p(2×1)-O yapısının oluşumuna katkıda bulunduğu ve özellikle Cu_2O oluşumunda Θ > 0:5 mL'deki oksidasyon hızının baskın biçimde T_s'ye bağlı olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca 400 ve 500 K'de daha kalın Cu_2O adaların homojen olmayan bir şekilde bulunması, Cu(110) yüzeyinde filmlerin oluşumunda Cu atomlarının göçünün büyük rolü olduğunu ortaya koymuştur.

Park ve ark. (2011) radyo frekansı püskürtme biriktirme yoluyla çeşitli sıcaklıklarda büyüttükleri Cu_2O ince filmlerinin fotolüminesans spektrumlarında yüksek enerji zirveleri gözlemlemiş ve granüler yapılarından meydana gelen yarı doğrudan geçişlere yönelik yüksek enerjili fotolüminesans tepe noktalarını belirlemişler.

Choi ve ark. (2014) yüzeyleri geçiş metalleriyle (yani Ag, Au, Cd, Cu, Pb ve Sn) süslenmiş fotoelektrokimyasal bir sistemde yakıt üretimi için katot malzemesi olarak kullanılan CO_2 indirgemesinden katmanlı CuO/Cu_2O filmler geliştirdiler. CO_2'nin yakıta dönüşümünü geçiş metallerinin birikmesinin faradaik verim açısından arttırdığını, Pb/CuO/ Cu_2O geçiş metalleri arasında iyi bir performans sergilediğini ifade etmişler. Yapılan ölçümlerde CuO/ Cu_2O elektrotu üzerine geçiş metallerinin birikmesinin, görünür ışık ışınlaması altında foto-indüklenen elektron-delik çiftlerini etkili bir şekilde ürettiğini ancak reaksiyonlar sırasında hazırlanan elektrotlarda hızlı

performans düşüşleri ve fotoakımların ortadan kaybolduğunu gözlemişlerdir. Foto akımın bozulmasından, dış CuO katmanının kolaylıkla Cu_2O/Cu'ya indirgenmesinin sorumlu olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Reyes-Vallejo ve arkadaşları (2022) tarafından 2022'de corning cam substratları üzerinde sentezlenen Cu_2O ince filmlere kompleks yapıcı ajanın ve biriktirme süresinin etkisini araştırdıkları bir çalışma yapılmıştır. Cu_2O'nun yapışmasını ve kristalliğini kompleks oluşturucu ajan trietanolaminin (TEA) teşvik ettiğini ve Cu^+ iyonlarının serbest kalmasını düzenleyerek kalınlığı kontrol etmede önemli bir görev üslendiğini göstermişlerdir. TEA'nın artması ve uzun biriktirme zamanlarının daha kalın filmler ürettiği ve tercihli yönelim ile kalınlık arasında sağlam bir ilişkisi olduğunu ayrıca film kalınlaştıkça elektriksel iletkenliğin azaldığı bulunmuştur.

Aref ve ark. (2011) kimyasal banyo biriktirme (CBD) tekniği kullanılarak setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında farklı nanoyapılara sahip bakır oksit (Cu_2O) filmlerini sırasıyla flor katkılı SnO_2 (FTO) cam, Cu ve Ti folyonun farklı substratları üzerinde biriktirmişler. Elde ettikleri sonuçlardan yola çıkarak reaksiyon sisteminde CTAB olduğunda Cu_2O filmlerinin nanorod dizilerinden oluştuğunu, olmadığında da nanosferli Cu_2O filmleri oluştuğunu göstermişler. Ayrıca Cu_2O nanorodları için UV-vis absorpsiyon özelliğinin ve bunlar için görünür ışık altında üretilen fotovoltajın, nanosferler için olandan daha yüksek olduğunu bulmuşlar ve Cu folyo üzerindekilerin diğer yüzeylerden daha kararlı ve daha iyi fotoelektrokimyasal özellik gösterdiğini belirtmişler.

Laidoudi ve ark. (2013) flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı iletken cam substratlar üzerine, $C_6H_8O_7$ kenetleme maddesi ile Cu(II) sülfat çözeltisinden elde ettikleri bakır oksit (Cu_2O) filmlerin 2.41×10^{18} cm^{-3} ile 5.38×10^{18} cm^{-3} arasında değişen taşıyıcı yoğunluğuna sahip *p*-tipi yarıiletken karakter gösterdiğini belirtmişler. Ayrıca T. G. Kim ve arkadaşları da 2014'te yaptıkları çalışmada (Kim ve ark., 2014) FTO üzerine pH 11'de büyütülen Cu_2O ince filmlerinin (111) 'e doğru büyüme yönelimini tercih ettiğini bulmuşlar. Bu filmlerin daha yüksek fotoakım yoğunluğuna sahip olduğunu ve Cu_2O ince filminin fotoelektrokimyasal özelliğinin, morfolojilerine ve kristalliklerine çoğunlukla bağlı olduğunu belirtmişler.

2014 yılında yapılan bir çalışmada (Halin ve ark., 2014) indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam altlık üzerine farklı katkı maddeleri kullanılarak (polietilen glikol ve etilen glikol gibi) üretilen Cu_2O filmlerinin oluşumu üzerinde, eklenen organik katkı maddelerinin önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişler. Bu organik maddelerin farklı optik özelliklere ve mikro yapılara yol açtığı bulunmuşlar. Çalışmaları sonucunda polietilen glikol katkısı kullanılarak hazırlanan filmin tane boyutunun, yaklaşık 83 nm'likden daha küçük tanelere sahip ve düzensiz şekilli olduğunu ve en yüksek optik absorbans filmin bu katkı maddesi ilavesiyle elde edildiğini vurgulamışlar. Yapılan başka bir çalışmada da (Xue ve ark., 2013) $Cu(Ac)_2$ elektrolitleri içindeki Sn katkılı indiyum oksit substratları (ITO) üzerinde pürüzsüz ve düzgün Cu_2O ince filmleri üretilmesinde tiyoüre ilavesinin etkisi araştırılmış. Elektrokaplama yoluyla 0.5 mM tiyoüre ile -0.1 V (SCE'ye karşı) potansiyeli

altında, görünür ışık aralığında bariz absorbans ve fotoakım tepkisi sergileyen, düzgün ve pürüzsüz Cu_2O ince filmlerinin elde edildiğini ve Cu_2O ince filmlerin yoğunluğunun tiyoüre konsantrasyonu arttıkça azaldığı gösterilmiştir.

Rahal ve ark. (2018) ITO kaplı cam substratlar üzerine sodyum tiyosülfat ilavesiyle 60 °C'de sulu bakır asetat çözeltilerinden elektrodepozisyon tekniği ile Cu_2O ince filmler büyütmüşler. Fotoelektrokimyasal ve Hall etkisi ölçümleriyle 634 cm^{-1} pikinde ve *n*-tipi yarıiletken iletimine sahip Cu_2O filmleri elde edildiği vurgulanmış. X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik ölçümlerle sentezlenen Cu_2O filmlerinin, (200) düzlemi boyunca belirgin bir tercihli oryantasyon zirvesine ve kafes sabitleri $a=b=c$=0.425 nm ve saf bir kübik faza sahip olduğunu, görünür ışık bölgesinde yüksek optik iletim (>80%) ve yüksek absorpsiyon katsayısı ($\alpha > 10^4$ cm^{-1}) ortaya koyduğu gösterilmiştir.

ELmezayyen ve arkadaşları (2015) aynı şartlar altında ortak bir büyüme koşulu kullanarak farklı alttabanlar (indiyum katkılı kalay oksit cam, flor katkılı kalay oksit cam ve indiyum katkılı kalay oksit polietilen tereftalat) üzerinde Cu_2O ince filmleri büyütmüşler. Bu çalışmalarında pH 5.6' da 0.02 M Bakır (II) asetat ($Cu(OAc)_2$) ve 0.1 M sodyum asetat (NaOAc) içeren bir Cu(II) asetat çözeltisinden, yaklaşık olarak aynı özelliklere sahip üç farklı çalışan iletken elektrot kullanılmış ve elde edilen bilgiler doğrultusunda Cu_2O büyümesinin kontrol edilmesinde substrat malzemeleri seçiminin çok önemli bir role sahip olduğunu vurgulanılmıştır. FTO/Cam üzerindeki Cu_2O filmlerinin yük aktarım direnci (Rct) en düşük değeri sergilediği ve bunun, bu filmlerin en yüksek elektron transfer verimliliğine sahip olduğu anlamına geldiğini söylenilmiş. Tüm Cu_2O filmlerinin de 1.4×10^{18}–1.2×10^{19} cm^{-3} arasında değişen yük taşıyıcı yoğunluklarıyla *n*-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği ifade edilmiştir.

2004'de Pathan ve Lokhande, yaptıkları bir çalışmada (Pathan ve Lokhande, 2004) SILAR yöntemini tüm yönleriyle ele almış, bu yöntemle yapılan çalışmaları inceleyerek hazırlayıcı parametreleri ve optik, yapısal ve elektriksel özellikleri açıklanılmıştır.

Gümüş ve Altındemir (2020) çalışmasında, dört farklı bakır tuzu ($(CH_3COO)_2Cu\cdot H_2O$, $CuSO_4\cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ ve $CuCl_2\cdot 2H_2O$) kullanılarak SILAR yöntemi ile düşük sıcaklıkta (60 °C) cam taban üzerinde 40 daldırma çevrimi ile bakır oksit (Cu_2O) filmler hazırlanmıştır. Filmlerin kapsamlı (yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özellikleri) incelemesi yapılan çalışmada, X-ışını kırınımı (XRD) analiz sonucunda, Cu_2O ince filmlerin polikristal yapıda olduğu ve yapısal özelliklerinde dikkat çekici farklılıklar bulunmadığı tespit edilmiştir. Cu_2O ince filmlerin kalınlık değeri ile enerji bant aralığı değerlerinin ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir. FE-SEM görüntülerinde, filmlerde genel olarak küresel aglomerasyon meydana geldiği ve bazı filmlerde küresel formda çubuk yapılı partiküllerin olduğu görülmüştür. Hall ölçümlerinde, Cu_2O ince filmlerin *p*-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve filmlerin elektriksel direnç değerlerinin (ρ) sırasıyla 1.24×10^4, 4.06×10^4, 2.86×10^3 ve 1.67×10^4 $\Omega\cdot$cm olarak bulunduğu, hareketlilik değerlerinin (μ) ise sırasıyla 174, 87, 80 ve 23 $cm^2/V\cdot s$ olduğu belirlenmiştir.

2018’de farklı anyonik banyo sıcaklıklarına (40 °C, 60 °C, 80 °C) sahip ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) tekniğiyle yapılan bir çalışmada; (Baiga ve ark., 2018) ITO üzerine üretilen Cu_2O filmi için anyonik banyo sıcaklığının, biriken Cu_2O numunelerinin optik bant aralığını ve geçirgenliğini etkilediği vurgulanmaktadır. Bu çalışmada ITO üzerine biriken Cu_2O filminin nanotel benzeri yapılarda olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla daha kompakt hale geldiğini ayrıca kristal kalitesinin sıcaklık artışıyla kaliteli olarak arttığı ifade edilmiştir. Çalışılan sıcaklıklar içinde Cu_2O'nun yüksek fotoakım ve iyi stabilite gösterdiği sıcaklık değeri 80 °C'dir.

SILAR yöntemiyle çelik üzerine üretilen Cu_2O filmleri üzerine yapılan çalışmada **(**Chowdhury ve ark., 2014**)** Alkali banyosundaki 1:10 ile 1:15 arasındaki Cu^+/OH^- mol oranı için optimum bakır boşluk konsantrasyonunun elde edilebileceğini ortaya koymuş ve bu, Cu_2O ince katmanlarının yüzey reaktivitesini modüle etmenin kolay bir yolu olduğunu ve konsept, çeşitli elektrik ve mekanik uygulamalar için geniş alanlı cihaz entegrasyonlarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Ravichandran ve ark. 2015 yılında SILAR yöntemiyle cam üzerine bakır oksit ince filmlerini birbirini takip eden iyonik katmanlar tarafından 30 döngü boyunca sırasıyla 15, 20, 25 ve 30 saniye gibi farklı daldırma sürelerde biriktirmişler. Biriktirme süresindeki artışla yapısal ve yüzey özelliklerinin iyileştiğini, optik bant aralığı enerjisi 1.43 ile 1.96 eV arasında değiştiği ifade edilmiştir. 2016 yılında modifiye SILAR yöntemiyle 25 döngü için biriktirilen Cu_2O filmin, 2.16 eV'lik optik bant aralığı enerjisi, faz saf kübik Cu_2O yapısı, sisli benzeri yüzey morfolojisi ve doğada hidrofobik sergilediği görülmüştür (Nikam ve ark., 2016)

Atmosfer koşullarında SILAR yöntemiyle Cu_2O ince film üretilen bir çalışma da (Chatterjee ve ark., 2016) *p*-tipi bakır oksit tabakası ve başka bir *n*-tipi SnO_2 nanopartikül tabakası ile *pn*-bağlantıları oluşturarak bunların atmosferik bir durumda oluşturulan tüm oksit ince film güneş pilleri gibi davrandığı ifade edilmiştir. Yine SILAR yöntemini kullanarak 2016 da yapılan başka bir araştırmada (Chatterjee ve Pal, 2016) bir delik taşıma katmanı olması için Cu_2O ince filmleri performansı yüksek düzlemsel perovskit güneş pili yapılarında kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucu taşıyıcı ayrımı için uygun enerji seviyelerine sahip doğrudan *p*-i-*n* yapısıyla düzlemsel perovskit güneş pili ($Cu_2O/MAPbI_3/PCBM$), 1 güneş aydınlatması altında %8.23'lük bir enerji dönüşüm verimliliği (η) sağladığı ifade edilmiştir.

Daniel-Umeri ve diğerleri (2016) çalışmasında, cam taban üzerinde ardışık iyon tabakası adsorpsiyon reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak bakır oksit (Cu_xO) ince filmler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Çalışmada, banyo pH'ının ve sıcaklığının filmlerin bazı (yapısal, morfolojik ve optik) özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filmler, 1 M NaOH çözeltisine ve ardından 0.1 M bakır kompleks çözeltisine sırasıyla 20 saniye süreyle daldırılarak hazırlanmıştır. NaOH çözeltisinin sıcaklığı oda sıcaklığından 70 °C' ye çıkarılırken, bakır kompleks çözeltisi oda sıcaklığında sabitlenmiştir. XRD analizleri, filmlerin polikristalin yapısını ve çözelti pH'ına bağlı Cu_2O ile CuO kristalografik fazlarını doğrulamış, kristalit boyutu ise 1.52–1.67Å aralığında

belirlenmiştir. SEM mikrografı, tanelerin alttaban yüzeyine eşit dağılım göstermiştir. Bant aralığı değeri 1.6 eV–2.0 eV aralığında bulunmuştur. Bu araştırma, pH ve sıcaklık değişimlerinin Cu_2O ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki dikkat çekici etkilerini ortaya koymaktadır.

Daniel ve diğerleri (2021) çalışmasında, *p*-tipi Cu_2O ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerinin ayarlanabilirliği vurgulanmıştır. Çalışmada, bakır (Cu) ve flor ile katkılanmış kalay oksit (FTO) tabanlar üzerine kimyasal banyo yöntemiyle (CBD) kaplanmış Cu_2O ince filmlerin çeşitli kaplama sıcaklıklarında (50, 60, 70 ve 80 °C) özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. X-ışını kırınımı sonuçları, kaplanmış ince filmlerin kübik ve polikristalin yapısının varlığını ortaya koymuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), 60 °C'de homojen bir Cu_2O kristal yapısına sahip ince film oluşumunu göstermiştir. Optik çalışmalar, en düşük enerji bant aralığının 1.90 eV olduğunu ve bunun optimize edilmiş kaplama sıcaklığında elde edildiğini göstermiştir. Cu tabanı üzerine kaplanmış Cu_2O ince film, düşük direnç ve yüksek yük taşıyıcı konsantrasyonu göstermiştir, bu durum özellikle iletken Cu tabanının katkısıyla ilgilidir. Cu_2O filmler, *p*-tipi iletkenlik sergilemiş ve FTO tabanı durumunda Hall hareketliliği ile yük taşıyıcı konsantrasyonunda iki büyüklük mertebesi artış ($\sim 10^{17}$ cm^{-3}) görülmüştür. Elde edilen optimize edilmiş ince film aracılığıyla oluşturulan Schottky ekleminin I–V karakteristikleri sunulmuştur. Bu çalışma, bakır (I) oksit ince film kaplama için 60 °C'nin farklı altlıklar üzerinde optimum sıcaklık olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Oluyamo ve diğerleri (2014) çalışmasında, Sürekli İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) tekniği kullanılarak Bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmler sentezlenmiştir. İki anyonik öncü (1.0 M KOH ve NaOH) sabit sıcaklıkta (70 °C) ve aynı katyonik öncü (oda sıcaklığında Bakır Sülfat kompleks çözeltisi) kullanılarak iki set film elde edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD), filmlerin her ikisininde basit kübik yapıya sahip ve polikristalin olduğunu göstermiştir. Absorpsiyon, geçirgenlik ve yansıtma özellikleri, Cu_2O'nun Şeffaf İletken Oksit (TCO) olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Elde edilen enerji bant aralıkları, farklı öncüler için 2.2 ve 2.3 eV olarak belirlenmiştir, bu da kullanılan öncünün enerji bant aralığı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. NaOH kullanılarak elde edilen filmler, KOH'dan elde edilenlere göre daha kalın ve daha yüksek enerji bant aralığına sahip olmuştur. Her iki film de görünür bölgedeki ışığa karşı şeffaf bulunmuştur.

Farhad ve diğerleri (2019) çalışmasında, modifiye edilmiş SILAR yöntemi kullanılarak soda kireç camı (SLG) mikroskop lamları ve flor ile katkılanmış kalay oksit (FTO) tabanlar üzerinde bakır oksit (Cu_2O) ince filmler büyütülmüştür. Katyonik öncünün pH seviyesi, asetik asit ve sülfürik asit eklenerek ayarlanmış ve anyonik öncünün (NaOH) konsantrasyonu değiştirilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, tüm filmlerin polikristalin doğada olduğunu ancak (111) tercihli yönelime sahip tek fazlı Cu_2O olduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenen yüzey morfolojisi, kaplanan filmlerin mikro çatlak ve delik içermediğini ve tabanı düzgün bir şekilde kapladığını ortaya koymuştur. Kaplanan ürünlerin tahmini optik bant aralığı

2.05–2.16 eV ve dirençlilik 180–380 Ω·cm aralığında bulunmuştur, ki bu değerler benzer yöntemlerle büyütülen Cu_2O ince filmler için rapor edilen sonuçlardan en az bir büyüklük mertebesi daha düşüktür. Optik bant aralığı ve elektriksel dirençliliğin katyonik öncü çözeltilerinin pH seviyesinin düşmesiyle azaldığı ve bunun kristalleşmenin iyileşmesine atfedildiği gözlemlenmiştir. Modifiye edilmiş SILAR yöntemi ile büyütülen Cu_2O elektrodunun LED AÇIK/KAPALI modüle edilmiş geçici yüzey fotovoltaik gerilimi, sıcak nokta probu sonuçları ile tutarlı olarak *p*-tipi iletkenlik göstermiş ve bu fotokatotlar, sulu elektrolit dolu bir fotoelektrokimyasal hücrede 1 saatten fazla stabil bulunmuştur.

Özaslan ve diğerleri (2017) çalışmasında, SILAR metodu kullanılarak 70°C'de cam tabanlar üzerine polikristalin Cu_2O ince filmler elde edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi, filmlerin kübik yapıda olduğunu göstermiş ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile görüntülenmiştir. Cu_2O ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Cu_2O filmlerin optik geçirgenlik (%*T*) değerleri, oda sıcaklığında 300–1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. İnce filmlerin optik geçirgenlik değerleri, görünür bölgede %50–70 arasında bulunmuştur. Filmlerin enerji bant aralığı (E_g) değerleri 2.53–2.62 eV olarak tespit edilmiştir.

Gümüş ve Özaslan (2016) çalışmasında, 70 °C' de SILAR (Ardışık İyon Tabakası Adsorpsiyon ve Reaksiyon) yöntemi kullanılarak 10 daldırma çevrimi ile yarıiletken Cu_2O ince film elde edilmiştir. Film, daha sonra 100, 300 ve 500 °C'de farklı tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Çeşitli tavlama sıcaklıklarının filmlerin yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özelliklerindeki değişim üzerindeki etkileri incelenmiştir. XRD analizleri, Cu_2O ince filmin polikristal yapıda ve kübik fazda olduğunu göstermiştir. Ayrıca, tavlama işleminin ince film yapısında Cu_2O'dan CuO'ya geçişe neden olduğu sonucuna varılmıştır. Görünür bölgede Cu_2O ve CuO ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri %23–61 arasında bulunmuş, kırılma indislerinin (*n*) ise 2.13–4.50 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığı ile enerji bant aralığı (E_g) değerleri arasında ters bir ilişki bulunmuş; tavlama sıcaklığındaki artış, enerji bant aralığında 2.47–1.93 eV aralığında bir düşüşe yol açmıştır. FE-SEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri, örnek boyunca homojen bir küresel yapı gözlemlendiğini göstermiştir. Artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak daha yoğun bir yapı tespit edilmiştir. Hall etkisi ölçümüne göre, Cu_2O ve CuO ince filmlerin *p*-tipi iletkenlik sergilediği ve Cu_2O ve CuO ince filmlerin dirençlilik değerlerinin sırasıyla 1.1×10^4 ve 8.2×10^3 Ω·cm olduğu bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

Bu aşamada Cu_2O ince filmlerini üretmek için kullanılan SILAR metodu, elde ediliş aşamaları, alttabanların temizlenmesi, çözeltilerin hazırlanması ve filmin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılacak yöntem hakkında genel bilgiler verilecektir.

3.1. Alt Tabanların Temizlenmesi

SILAR yöntemiyle istenilen şekilde ince filmlerin üretilebilmesi için altlığın kendi malzemesi dışında üzerinde herhangi yabancı madde olmaması önemlidir. Bu nedenle alt taban temizliği özenle yapılmalıdır. Temizlik aşamasında nitrik asit, alttabanın üzerindeki inorganik ve organik kalıntıları temizlerken alkol ve saf su organik kirlerin iyice temizlenmesini sağlamak için kullanılır. 76 mm x 25 mm x 1 mm boyutlarında cam alttabanların temizliği sırasında aşamalar:

1- Deterjanlı ılık suyla temizlenen alttabanların, daha sonra çeşme suyuyla durulaması yapıldı.

2- Yoğunluğu azaltılmış nitrik asitte ortalama 4–5 dakika bekletildikten sonra

3- Tekrar çeşme suyu ile durulanarak saf sudan geçirildi.

4- Ardından izopropil alkol içinde ortalama 6–7 dakika tutularak iyonize su ile tekrar durulandı.

5- Yıkama işleminin ardından 100 °C'ye getirilmiş etüvde 1 saat kurumaya bırakıldı.

ITO alttabanların üzerindeki film yapıların zarar görmemesi için bu tür temizlik yapılmamış fakat temizliğini korumak için gerekli özen gösterilmiştir. Tüm alttabanlar numaralandırılarak boş olarak tartılmıştır.

3.2. SILAR Yöntemi

İnce film kaplama alanındaki en yeni tekniklerden biri olan SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) yöntemi, kimyasal banyo çökelmesi (CBD) yönteminin geliştirilmiş bir versiyonu olarak bilinir (Pathan ve Lokhande, 2004). Nispeten yeni sayılabilecek SILAR yöntemi, daha az incelenmiş bir yöntemdir ve ilk kez Ristov ve ekibince 1985 yılında uygulanmıştır. Aynı yıl Nicolau ve Menard, bu yöntemi SILAR olarak adlandırmış ve ZnS, CdS gibi ince filmler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu yöntem, ikili kalkojenitler (I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI) ve üçlü kalkojenitler (I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI, II-V-VI) gibi çeşitli bileşiklerin ince filmlerinin biriktirilmesi için kullanılabilir (Çevlik, 2019).

SILAR tekniğinin temeli çözeltideki iyonların absorsiyonu, reaksiyonu ve her bir daldırma sonrasında deiyonize ya da saf su ile durulamadan ibarettir (Taşdemirci, 2020). Bu yöntemle çözeltilerin aniden çökelmesi engellenerek daha iyi özelliklerde filmlerin elde edilmesine imkân sağlanır. İyonlar ile alttaban arasında ekzotermik olarak gerçekleşen bir işlem olan soğurma, yüzeyler arasındaki Van der Waals kuvvetleri ya da kimyasal çekim kuvvetleri gibi çekici kuvvetlerin etkisiyle meydana gelir. Alttaban olarak kullanılan malzeme yüzeyindeki atom ya da moleküllerin etrafında bulunan boşluklar sebebiyle çözeltideki iyonların taban malzemenin parçacıklarına tutunarak yüzeye yapışmasıdır. Katyon-anyon iyonları arasında gerçekleşen reaksiyon ile elde edilmek istenen ince film oluşturulur (Altındemir, 2016). Başka bir deyişle SILAR yöntemi, düşük çözünürlüklü iyon çiftinin ortaya çıkardığı ürünün alttaban yüzeyine elektrostatik mekanizmalar sonucu sıkıca yapışmasıyla ince film oluşturulmasıdır. Yüzeyde ortaya çıkabilecek istenmeyen maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması deiyonize veya saf su ile durulama yapılmasıyla sağlanır (Erdem, 2021).

Sılar yöntemi az materyalle komplike bir düzenek gerekmeden ve düşük sıcaklıklarda yapılabilir olmasından dolayı ucuz ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemin düşük sıcaklıklarda kullanılabiliyor olması hem alttaban olarak sıcaklığa duyarlı malzemelerin, yarıiletken iletken ve yalıtkan malzemelerin kullanılabilmesini hem de altabanın korozyunu ve oksidasyonunun önlenmesini sağlar. SILAR yöntemiyle kalitesi iyi ince filmler elde etmek için gerekli olan başlangıç maddelerinin konsantrasyonu, aracıların doğası, hazırlanan çözeltilerin pH değeri ve tutunması, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartları önem taşımaktadır (Özaslan, 2016). Ayrıca ortamın basıncı, alttaban malzemenin yapısı ve yüzey alanı da dahil bu hazırlama şartlarının kontrol edilebilir olması oluşturulan ince filmin morfolojisinin kontrol altında kalmasını sağlar (Altındemir, 2016).

SILAR yöntemiyle uygulanan ince film büyüme hızı, bir dizi faktöre bağlıdır. Her biri film oluşum sürecine farklı şekillerde etki eder ve sonuç olarak depolama kapasitesi ile film kalınlığı arasında doğrudan veya dolaylı ilişkiler kurulur. Bu faktörlerin karmaşıklığı, ince film tabakalarının istenen özelliklerini belirlemek için dikkatlice optimize edilmesini gerektirir. Bu faktörlerin bazılarının etkilerini aşağıdaki gibi açıklayabiliriz (Çevlik, 2019):

- İyon sayısındaki artış, bileşiğin sıklığını değiştirir; bu da katyon ve anyon sayısında bir artışa neden olur ve sonuç olarak daha yoğun bir tabaka oluşur. Başka bir deyişle, reaksiyon hızı arttığında ve çökelme azaldığında, belirli bir katyon ve anyon miktarının üzerinde olan tabaka incelir. Öncü çözeltinin sıklığının değiştirilmesi, depolanan materyalin bileşimini ayarlamak için kullanılabilir. Bu, malzemenin özelliklerini istenen sonuçlara ulaşmak için optimize etme sürecinde önemli bir faktördür. Bu bağlamda, iyon sayısındaki artışın, katyon ve anyon miktarındaki dengesizliklerin kontrol edilmesine ve malzemenin özelliklerinin istenen seviyelere ayarlanmasına olanak tanıdığı görülmektedir.

- İnce film oluşumunda, adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri kritik öneme sahiptir. Reaksiyon süresi, adsorpsiyon süresinden daha uzun olduğunda, çeşitli reaksiyonlarla film oluşumu gerçekleşir ve daha fazla kalınlık elde edilir. Eşit adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri, tutarlı bir reaksiyon sonucu ortaya çıkarır. Bu tutarlı büyüme, homojen bir film oluşumunu sağlar. Bu durum, endüstriyel uygulamalarda istikrarlı ürünler elde etmek için önemlidir. Ayrıca, adsorpsiyon ve reaksiyon sürelerinin dikkatlice ayarlanması, istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu azaltabilir ve ürün kalitesini artırabilir. Dolayısıyla, ince film oluşumunda adsorpsiyon ve reaksiyon sürelerinin dengeli bir şekilde yönetilmesi, malzeme bilimi ve endüstriyel uygulamalar açısından hayati bir öneme sahiptir.
- Yıkama (durulama) süresi, her daldırma arasında çökelmenin durulama reaksiyon banyosunda engellenmesi için kritiktir. Bu süreçte, durulama banyosunda gevşek bağlı atomlar ve moleküller taban yüzeyinden temizlenir. Bu temizlik işlemi, sonraki kaplama adımlarında oluşabilecek istenmeyen kalıntıların önlenmesine yardımcı olur. Doğru arındırma süresi, kaliteli bir kaplama oluşturmanın temelini oluşturur. Bu nedenle, işlem sırasında uygun sürelerle durulama yapılması, kaplamanın tutarlılığı ve dayanıklılığı açısından son derece önemlidir.
- Atomlar veya moleküller ve anyon bileşiğinin ayrışması, sıcaklık değişikliklerine bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda, ayrışma miktarı artar ve bu durum, daha yüksek katyon ve anyon konsantrasyonlarıyla sonuçlanarak depolama kapasitesini artırır .
- Metal iyonlarının salınımı veya adsorpsiyonu kompleksleştirici madde ile düzenlenebilir. Metal iyonlarının yavaş yavaş salınması, film büyümesinin yavaşca gerçekleşmesine yol açar. Bu, büyüme kinetiğini kompleksleştirici kullanılarak kontrol edilebilir hale getirir.

SILAR yönteminin avantajı olarak;

Düşük biriktirme sıcaklığında ince filmlerin üretilebildiği basit bir çözelti içeren teknik olmasını ve diğer tekniklerdeki gibi komplike bir düzeneğe ihtiyaç duymadan daha düşük maliyetlerde, amacımıza uygun, pratik, fazla zaman kaybı yaratmadan yarıiletken ince filmler elde edilebilmesini (Taşdemirci, 2020),

Katyonik çözeltiye yapılmak istenen katkılamanın kolaylıkla eklenmesi ve bazı yüksek enerjili yöntemlere kıyasla çökeltilen materyale zararlı sayılabilecek ısınmaların gerçekleşmemesini (Altındemir, 2016),

Farklı boyutlara ve yüzey profiline sahip malzemelerin alttaban olarak kullanılabiliyor olması ve film kalınlığının çökeltme döngüsünün farklılaştırılarak kontrol edilebiliyor olmasını (Özaslan, 2016),

SILAR yöntemi, çözeltide tortu oluşmadığından, malzeme maliyetini azaltmasını ve depolama için su bazlı veya su bazlı olmayan ortamlardan kolayca uygulanabilir olmasını (Çevlik, 2019),

İnce filmleri normal basınç ve Oda sıcaklığı altında kaliteli şekilde üretme olasılığı, toksik kimyasalların basit bir şekilde kullanılabilir ve kullanılan kimyasalların geri dönüşümünün yapılabilir olmasını (Sun, 2022) sayabiliriz.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması ve SILAR Yöntemi İle Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi

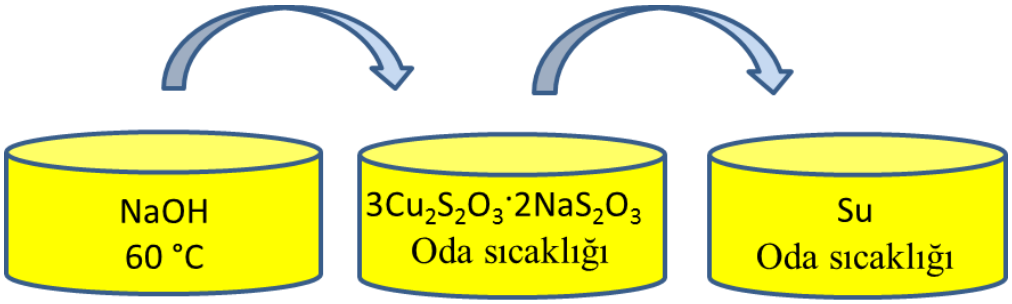
Cu_2O ince filmlerini elde etmek için soğuk ve sıcak olmak üzere iki çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden soğuk olanı için 40 ml suda 1 M $CuSO_4$ elde etmek için 9.99 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve 160 ml suda 1 M NaS_2O_3 elde etmek için 39.71 g $NaS_2O_3 \cdot 5H_2O$ hassas tartıda (Şekil 3.1a) tartılarak verilen miktarlarda saf su içerisinde manyetik karıştırıcı (Şekil 3.1d) yardımı ile çözdürüldü. Bu iki çözelti bir beherde karıştırılarak 200 ml 1 M $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2NaS_2O_3$ elde edildi ve üzerine 200 ml saf su da eklenerek karıştırıcı yardımıyla homojen dağılması sağlandı. Sıcak çözelti için 400 ml suda sırasıyla 1 M NaOH elde etmek için 16 g NaOH, 2 M NaOH elde etmek için 32 g NaOH, 4 M NaOH elde etmek için 64 g NaOH tartılarak çözeltiler hazırlanmış ve dijital ısıtıcı (Şekil 3.1c) yardımıyla 60 °C'ye kadar ısıtılarak deney sırasında bu ısıda sabit tutulmuştur. Deney sırasında kullanılan tüm saf sular (18.2 MΩ –25 °C) Şekil 3.1b'de gösterilen Elga Purelab Flex 3 Ultra Saf Su Sisteminden elde edilmiştir.



a b c d

Şekil 3.1 Deney esnasında kullanılan aletler a**)** DENVER hassas tartı b**)** Elga Purelab Flex 3 Ultra Saf Su Sistemi c**)** STUART SD300 dijital ocak d**)** NÜVE MK318 manyetik karıştırıcı

Dijital ısıtıcı üzerinde beher içinde 60 °C'de 125 ml 1 M NaOH çözeltisi, başka bir beherde 125 ml 1 M $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2NaS_2O_3$ çözeltisi ve bir beher içerisinde de saf su konulmuştur. İsimlendirilmiş alttaban yaklaşık 2 saniyelik sürelerle dik olarak sırasıyla NaOH çözeltisine, $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2NaS_2O_3$ çözeltisine ve son olarak saf su ile dolu behere daldırılmıştır. Buna 1 SILAR döngüsü denir ve farklı her alttaban için 30'ar sılar döngüsü uygulanmıştır.



Şekil 3.2 Bir SILAR döngüsünün şematiği

Aynı işlem 2 M ve 4 M NaOH çözeltisi içinde tekrarlanmıştır. Bu işlemler esnasında ince filmlerde her döngüde film renginin turuncudan kahverengimsi kırmızıya doğru koyulaşarak değişime uğradığı ve film kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Her iki yüzeyinde de Cu_2O ince film biriken alttaban yaklaşık 4 saat kurutulduktan sonra bir yüzeyi asit kullanılarak bir parça pamuklu kulak çöpü yardımıyla temizlenmiştir. Daha sonra üretilen ince filmli alttabanlar tekrardan tartılmıştır. Bu şekilde alttabanlar incelenmeye hazır duruma gelmiştir.

3.3.1. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi

Üretilen ince filmlerin kalınlıkları hesaplanırken tartım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde kalınlık aşağıdaki Eşitlik 3.1 yardımıyla bulunur (Özaslan, 2016). Burada ρ ve A sırasıyla filmin yoğunluğu ve alttaban üzerindeki filmin yüzey alanıdır.

$$t = \frac{m_f}{A.\rho} = \frac{m_d - m_b}{A.\rho} \tag{3.1}$$

Temizliği yapılan alttabanların Şekil 3.1a da gösterilen Denver Instrument marka hassas tartı yardımıyla boş kütlesi (m_b) tartılmıştır. Ardından filmler alttabanlar üzerinde oluşturularak aynı tartı yardımıyla dolu kütlesi (m_d) tartılmıştır. Film kütlesi (m_f) alttabanların kütle farkından elde edilir. Hesaplama yapılırken Cu_2O'nun yoğunluk değeri 6.08 g/cm^3 alındı ve alttaban üzerine homojen kalınlıkta yayıldığı kabul edildi.

3.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.4.1. X-Işınları Kırınımı (XRD)

Kristal yapılar, atomların belirli bir düzen içinde üç boyutlu uzayda tekrarlanmasıyla oluşan temel yapı birimleridir. Her malzemenin kendine özgü bir kristal yapısı bulunur; bu yapılar, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Kristal katılar hakkında derinlemesine bilgi edinmek için çeşitli mikroskobik ve makroskobik yöntemler kullanılmaktadır. Görünür ışık, kristal yapı hakkında yeterli bilgi sağlamaz, çünkü dalga boyları genellikle kristal yapıdaki boşluklardan

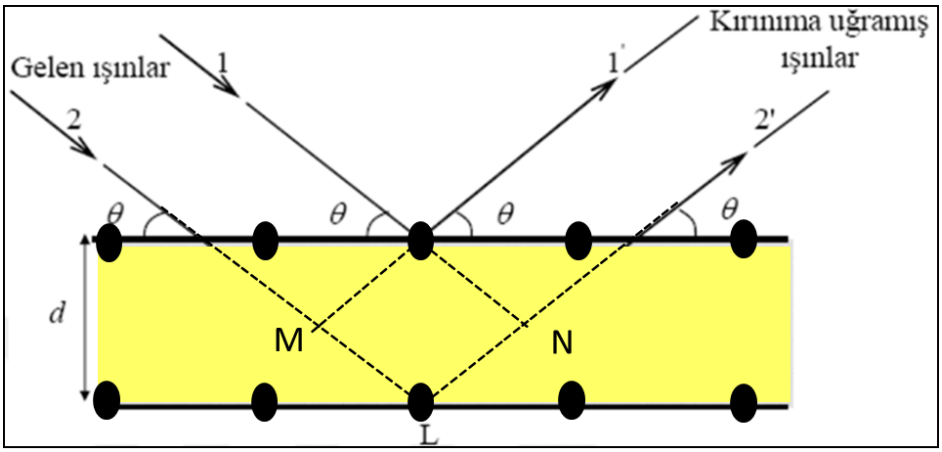
daha büyüktür ve bu nedenle detaylı analiz için uygun değildir. Kristal yapıların incelenmesinde X-ışınları tercih edilir çünkü X-ışınlarının görünür ışığa kıyasla daha kısa dalga boyları vardır ve katı kristallerdeki boşluklarla benzer boyutlara sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde, X-ışınları kristal yapıların iç yapısını ayrıntılı bir şekilde incelemek için ideal bir araç sağlar. Bu yöntem, malzemenin kristal yapısal özelliklerini anlamak ve belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Sönmezoğlu, 2010).

X-ışınları, elektromanyetik spektrumun 0.1–100 Å arasındaki bölgesinde yer alan ışınlardır. Bu ışınların enerjisi, dalga boyuyla ters orantılıdır ve enerji seviyesi aşağıdaki gibidir (Demirci, 2012):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.2}$$

X-ışınlarının enerjisi, Planck sabiti (h = 6.63 x 10^{-34} Js) ve ışık hızı (c = 3 x 10^{8} m/s) ile ilişkilendirilir (Eşitlik 3.2). Bu formül, X-ışınlarının dalga boyunu belirlemek için temel bir araç sağlar. Kristalografi ve malzeme bilimi gibi alanlarda, genellikle 0.2 Å ile 2.5 Å arasındaki dalga boylarına sahip X-ışınları kullanılır. Bu dalga boyları, kristal yapıların incelenmesi, atom düzenlerinin analizi ve malzeme özelliklerinin anlaşılması için önemlidir. Bu nedenle, X-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu arasındaki ilişki, bu disiplinlerin temelini oluşturan kritik bir konudur (Sönmezoğlu, 2010; Gökgöz, 2010).

Kristal yapıya yönlendirilen X-ışınları, kristalin yüzeyinde çeşitli yönlere dağılır ve yansıma sürecine tabi tutulurlar. Bu dağılıma kırınım denir ve kristal yapı içindeki kırınım desenleri Bragg Yasası ile tanımlanır. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Bragg Yasasının Şematik Hali

Bragg yasasını açıklamak için, arasında d mesafesi bulunan paralel düzlemler kümesini gözlemleyelim. Diyelim ki bu düzlemlere, dalga boyu λ olan X ışınları θ açısıyla inciden ve kırılmıyorlar. Her bir düzlemden gelen X ışınları, Snell yasasına uygun olarak yansıtılır. Işıkların farklı yolları nedeniyle, birbirlerini güçlendirici veya zayıflatıcı şekilde etkilerler. Güçlendirici etki için gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. Bu durumda, X-ışınlarının farklı düzlemler arasında yapacağı toplam yol farkı, Bragg yasasının temelini oluşturur. Bu kural, X-ışınlarının belirli açılarda birbirleriyle etkileşime girdiği kristal yapıları ve atom düzenlemelerini anlamamızı sağlar. Bragg yasası, kristalografi, malzeme bilimi ve diğer birçok alan için temel bir prensip olarak kabul edilir ve kristallerin yapısal özelliklerini incelemek için yaygın bir araç olarak kullanılır. Yol farkı (Esen, 2017);

$$Yol\ Farkı = |ML| + |LN| = dsin\theta + dsin\theta \tag{3.3}$$

Buradan Bragg yasası elde edilir. Bragg yasası (Esen, 2017);

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{3.4}$$

Eşitlik 3.4'de:

- n→ Yansıma mertebesini ifade eden tam sayı.
- λ→ Dalga boyu.
- d→ Kristal mertebeler arasındaki mesafe.
- θ→ X-Işınlarının ilk geldikleri açı.

X-ışını kristalografisinde sıklıkla n değeri 1 olarak kullanılır; bu, kırınımı geçiren ışığın yoğunluğunun hızla azalmasının bir sonucudur (Sönmezoğlu, 2010; Koç, 2012)

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, materyallerin derinlerine doğru gizlenmiş yapısal bilgileri ortaya çıkaran güçlü bir araçtır. Bu yöntem, filmlerin karmaşık kimyasal yapılarını incelerken kristal düzenin hassas detaylarına ulaşır. Atomların düzenlenmesinden kristal tabakalar arasındaki mesafelere, kalınlıklardan amorfluk derecelerine kadar bir dizi özellik XRD ile ölçülebilir. Kristal yapıdaki kusurların belirlenmesinden örgü parametrelerine ve tane boyutuna kadar, malzemenin içerdiği kimyasal bileşenlerin türü ve fazları da analiz edilebilir. XRD, materyallerin derinlerindeki gizli yapısal bilgileri açığa çıkararak, malzeme biliminde önemli bir araç olarak değer kazanmıştır (Sönmezoğlu, 2010).

Yaptığımız çalışmada elde edilecek olan kübik fazda bakır (I) oksit ince filmlerin örgü parametreleri *a, b, c* birbirine eşittir ve Eşitlik 3.5'te verilen bağıntı yardımıyla hesaplanabilirler.

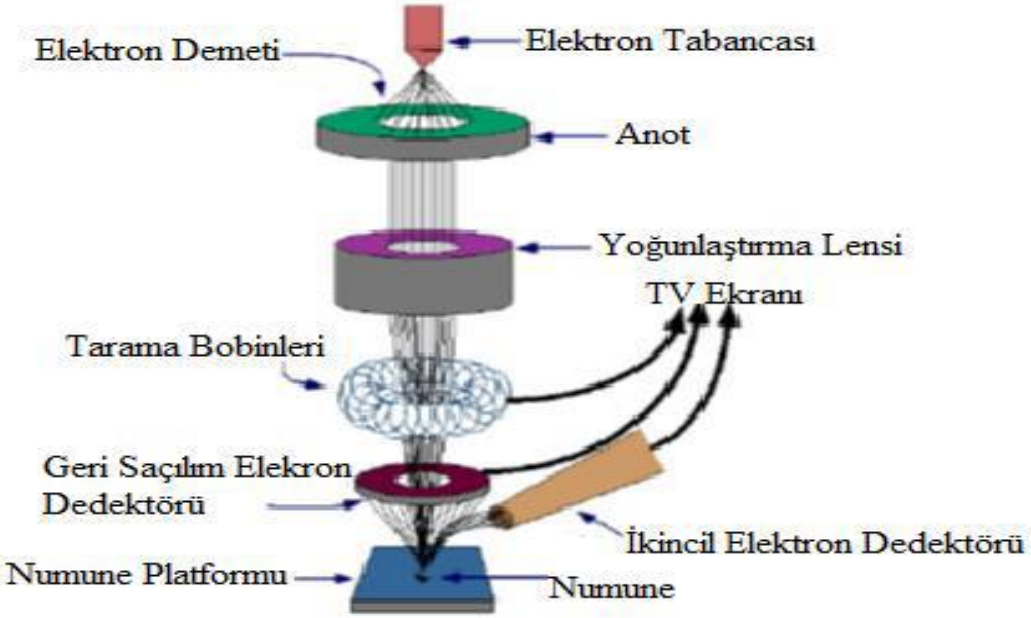
$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)d_{hkl}^2} \tag{3.5}$$

Burada *h*, *k*, *l* miller indisleri ve *d* de atom düzlemleri arasındaki uzaklıktır.

3.4.2. Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), gözle görülemeyen küçük varlıkları veya nesneleri incelemek için kullanılan önemli bir araçtır. Bu mikroskoplar, yüksek enerjili elektronları kullanarak görüntü elde ederler ve çeşitli türleri bulunmaktadır. FE-SEM'in tarihi oldukça eskiye dayanır; ilk kez 1930'larda Manfred von Ardenne'nin çalışmalarıyla geliştirilmiştir. Ancak ticari olarak kullanılmaya başlanması 1965'te gerçekleşmiştir. Bu tarihten itibaren, FE-SEM teknolojisi hızla gelişmiş ve çok çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. FE-SEM'in sağladığı yüksek çözünürlük ve derinlik, biyolojiden malzeme bilimine kadar geniş bir yelpazede araştırmacıların ve endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamaktadır. Bu mikroskoplar, atomik ve moleküler düzeydeki yapıları incelemek, yüzey morfolojisini anlamak ve malzemelerin karakterizasyonunu yapmak için kritik bir rol oynamaktadır (Terim Kapani, 2006).

Yüksek voltajla hızlandırılmış elektronlar, örnek malzemenin üzerine yönlendirilir. Bu elektronlar numunenin yüzeyini tarar ve atomik düzeyde etkileşimler gerçekleştirir, bu etkileşimler sonucunda ortaya çıkan sinyaller algılayıcılar aracılığıyla toplanır. Toplanan sinyaller daha sonra güçlendirilir ve bir katot ışını tüpünün ekranına yansıtılarak görüntü oluşturulur. Modern sistemlerde ise bu sinyaller dijital formata dönüştürülerek bilgisayar ekranında görselleştirilir. Bu işlem, örnek malzemenin ince detaylarının incelenmesi ve anlaşılması için önemli bir araç sağlar. Elektron mikroskopisi, birçok bilimsel alanın keşif ve araştırmalarında temel bir rol oynar ve malzemelerin yapısal analizinde kritik bir öneme sahiptir (Esen, 2017). Ayrıca sağlık, adli tıp ve bilimsel araştırmalar gibi çeşitli alanlarda da son derece etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Sağlık sektöründe, kan ve doku örneklerinin detaylı incelenmesi, hastalıkların kökenlerinin belirlenmesi ve ilaçların biyolojik etkilerinin değerlendirilmesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Adli tıpta, suç yerindeki delillerin ayrıntılı bir şekilde analiz edilmesi, saç tellerinden mürekkep izlerine kadar her türlü ipucunun incelenmesi ve olayların aydınlatılmasına katkıda bulunur. Bilimsel araştırmalarda ise, fizik, kimya ve biyoloji gibi geniş bir disiplin yelpazesinde yapılan çalışmalarda sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca, sanayide malzeme bilimi alanındaki ilerlemelerde önemli bir rol oynamaktadır. FE-SEM, farklı endüstriyel ve bilimsel alanlarda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir, çeşitli uygulamalarla katkı sağlar ve keşiflere önemli bir araç oluşturur (Terim Kapani, 2006).



Şekil 3.4 Taramalı Elektron Mikroskobunun Çalışma Prensibi (Aslan, 2019)

Taramalı Elektron Mikroskobu, karmaşık bir yapıya sahip olup üç temel bileşenden oluşur. Bu bileşenler, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olarak adlandırılır. Optik kolon, FE-SEM'in önemli bir parçası olup elektron tabancası, anot plakası, yoğunlaştırıcı mercek, objektif mercek, apertürler ve bobinler gibi unsurları içerir. Anot plakası, yüksek gerilim oluşturmak için kullanılırken, yoğunlaştırıcı mercekler ince elektron demetlerinin üretilmesine yardımcı olur. Objektif mercek, elektron demetlerinin numune üzerinde odaklanmasını sağlar. Son olarak, tarama bobinleriyle elektronlar numunenin yüzeyini tarar. Tüm bu işlemler sırasında, optik kolon ve numune, 10^{-4} Pa vakum ortamında muhafaza edilmelidir. Numuneye odaklanmayı sağlayan mercek sistemi, elektromanyetik alanlar aracılığıyla etkinleştirilir. Bu bileşenlerin karmaşıklığı, FE-SEM'in geniş bir yelpazedeki uygulamalarda kullanılmasını sağlar ve malzeme biliminden biyolojiye kadar pek çok alanda araştırmacıların çalışmalarını destekler (Esen, 2017).

Görüntüleme sistemi, FE-SEM'in temel yapı taşlarından biridir ve dedektörler ile bobinler tarafından oluşturulur. Dedektörler, elektron demeti ile numune atomları arasındaki etkileşim sonucunda ortaya çıkan elektronlar ve ışımaları toplama işlevini görürler. Bobinler ise manyetik özellik taşır ve sinyal çoğaltıcılarıyla birlikte numune yüzeyindeki elektron demetini görüntü ekranına senkronize bir şekilde taramak için kullanılır. Bu sistem, numuneyle elektron demeti arasındaki etkileşimleri hassas bir şekilde algılayarak yüksek çözünürlüklü görüntülerin oluşturulmasını sağlar. Elektron mikroskopisi alanındaki gelişmelerle birlikte, bu görüntüleme sistemleri daha da gelişmiş ve hassas hale gelmiştir, bilim ve endüstri alanındaki birçok araştırma ve uygulama için önemli bir araç haline gelmiştir (Esen, 2017).

3.4.3. UV-Vis Spektrofotometresi

Yarıiletkenlerin optik nitelikleri ve ışığı soğurma spektrumlarını inceleme için en kolay yöntemdir. Örnek analizi ve spektrum kaydını kısa sürede elde etmemizi sağlayan bu cihaz birçok laboratuvarda bulunur. Oldukça kullanışlı bir analiz yöntemidir. Ölçüm sonuçları numunenin büyüklüğüne, kümelenmesi ve şekline bağlı olarak değişiklik gösterir (Erdem, 2021).



Şekil 3.5 PERKIN ELMER Lambda 2S UV/Vis Spektrofotometresi

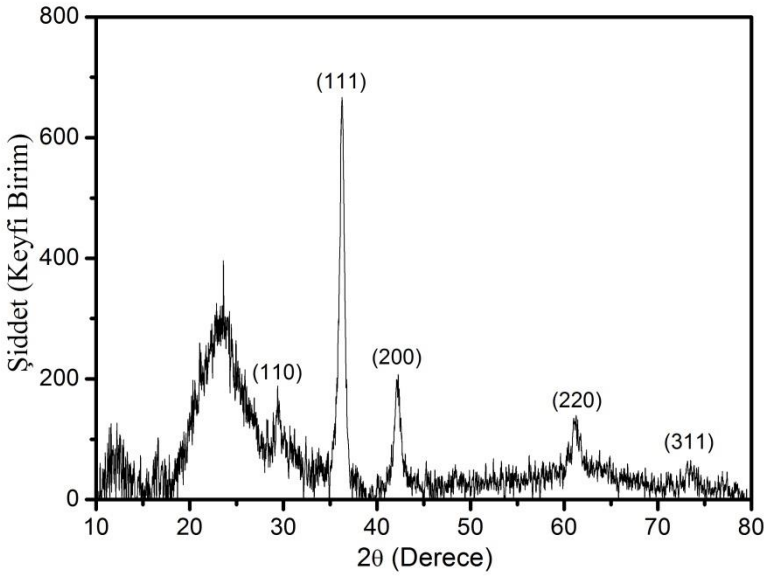
Yapıyı oluşturan molekül, atom veya iyonların enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde yayınlanan veya soğrulan elektromanyetik ışımaları ölçülerek, sonuçların grafiklere dönüştürülerek yorumlanması işlemi yapan UV-Vis spektrofotometresi, moleküler yapıların görünür bölge ile mor ötesi ışınları absorbe edilmesi esasına dayanır (Kaya, 2019). Numuneden gelen optik işaretlerin dedektör yardımıyla elektrik sinyallerine çevrilerek bir kaydedici tarafından kayıt altına alınması şeklinde çalışır. Gelen ışığın dalga boyu, frekansı, şiddeti ya da maddenin kalınlığına göre numune tarafından soğrulan ışımanın şiddeti değişmektedir (Yıldırım, 2022).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Cu_2O İnce Filmlerin X-ışını Kırınım (XRD) Çalışmaları

Bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmleri, farklı NaOH molar (1 M, 2 M, 4 M) konsatrasyonları kullanılarak cam ve ITO gibi farklı iki alttaban üzerinde 60 °C sıcaklıkta Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak 30 daldırma döngüsünde hazırlandı.

Cu_2O ince filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım (XRD) analizi ile tespit edildi. Cu_2O ince filmlerin XRD verileri 2θ =10°– 80° aralığında ve 2°/dakika tarama hızında yapıldı. XRD deseninde *y*-ekseni X-ışını kırınım şiddetini, *x*-ekseni de kırınım açısı olan 2θ 'yı belirtir. Cu_2O kübik fazda ve uzay grubu *Pn-3m*(*224*) olan bir yarıiletkendir. Cu_2O' in hücre parametre değerleri $a = b = c$ = 4.2685 Å dur. Sahip olduğu birim hücredeki eksen açıları ise sırası ile α = 90°, β = 90°, γ = 90° dir. Verilen bu değerler Ek-1 de verilen Cu_2O' un standart PDF kartından alınmıştır (PDF Kart No. : 00 – 071–3645).



Şekil 4.1 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.1'de cam alttaban üzerinde 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanmış Cu_2O ince filmin XRD deseni bize Cu_2O' nin kristal yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekilde piklerin açı (2θ) değerleri ve bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri sırası ile şunlardır:

- $2\theta = 29.55° \rightarrow (110)$
- $2\theta = 36.23° \rightarrow (111)$ (en şiddetli pik ve tercihli yönelim)
- $2\theta = 42.16° \rightarrow (200)$
- $2\theta = 61.31° \rightarrow (220)$
- $2\theta = 73.49° \rightarrow (311)$

Yukarıda şekilde görülen pik pozisyonları, yarıiletken Cu_2O ince filmin kübik kristal yapısına ait karakteristik yansımalarıdır. Burada (111) pikinin şiddet değeri diğer pik şiddetlerine göre çok daha büyük olması, filmin aynı düzlem boyunca güçlü bir tercihli yönelime sahip olduğunu gösterir. Kuo ve arkadaşları 1 M NaOH çözeltisi kullanarak yaptıkları bir çalışmada benzer yönelime sahip Cu_2O nanoküpler sentezlemişlerdir (Kuo ve ark. 2007). Ayrıca, 2θ = 18°–28° aralığında gözlenen pikin literatürden elde edilen bilgiler ışığında amorf cam alttabana ait olduğu bilinmektedir (Altındemir ve Gümüş, 2020). Bir XRD deseninde piklerin keskin ve dar olması, oluşan kristallerin iyi tanımlanmış ve düzenli olduğunu gösterir. Arka plan gürültüsünün düşük olması, amorf yapının minimal olduğunu ve kristallenmenin iyi olduğunu destekler. Burada 60 °C depolama sıcaklığı, 1 M NaOH konsantrasyonu ve 30 SILAR döngüsü, düzenli bir kristal yapının oluşumu için yeterli termal enerji sağlamıştır. Cam alttaban üzerinde başarılı bir büyüme gerçekleşmiştir. Bu özellikler, üretim parametrelerinin uygun seçildiğini ve kaliteli bir ince film elde edildiğini kanıtlamaktadır. Cu_2O ince filmin XRD deseni incelendiğinde başka fazlara ait piklere rastlanmadı. Bu da, elde edilen filmin yüksek saflıkta Cu_2O içerdiğini, safsızlık ve ikincil faz bulunmadığını göstermektedir. Sonuç olarak XRD deseninden, Cu_2O ince filmi iyi kristallenmiş ve (111) düzlemi boyunca tercihli bir yönelim sahip kübik fazda ve polikristal yapıda oluşmuştur. Bu durum literatür taramasından elde edilen bilgilerle uyumludur (Liu ve ark., 2005; Taktakoğlu ve Kavak, 2016; Çevlik, 2019).

XRD desenindeki piklerin genişliği bize kristalitlerin boyutu hakkında bilgi verir. Kristalit boyutu, piklerin maksimum yarısı tam genişlik (FWHM) değerlerinden yararlanılarak aşağıda verilen Debye-Scherrer formülü ile

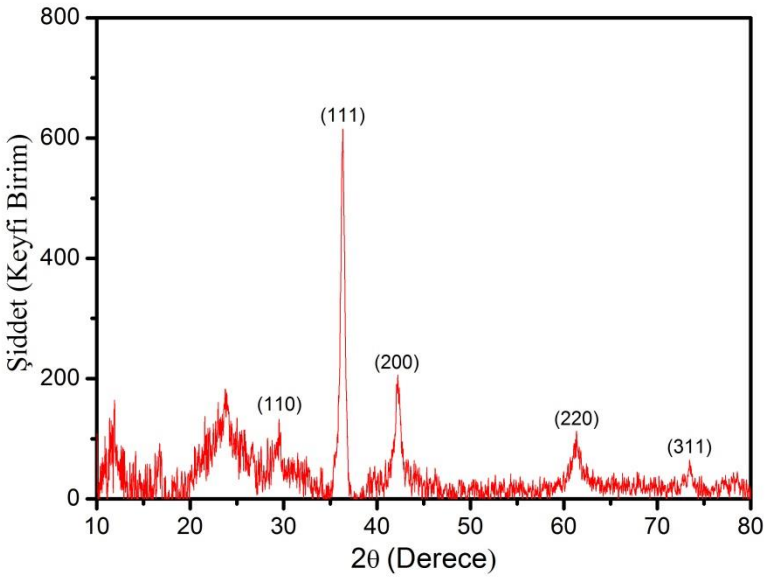
$$B = \frac{0.9\lambda}{(FMHM)\cos\theta} \tag{4.1}$$

hesaplandı. Cam alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin kristalit değerleri 21.1–32.4 nm, ITO alttaban üzerinde depolanan filmler için 11.1–26.1 nm olarak bulunmuştur. Burada B kristalin boyutu, θ Bragg açısı, λ X-ışını dalga boyudur.

Çizelge 4.1 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri

Standart 2θ (°)	Ölçülen 2θ (°)	(hkl) Düzlem	Standart d (Å)	Ölçülen d (Å)	Standart $a=b=c$ (Å)	Ölçülen $a=b=c$ (Å)	Hacim $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
29.57	29.55	(110)	3.018	3.020				
36.43	36.23	(111)	2.464	2.478	4.268	4.268	78.73	6.04
42.31	42.16	(200)	2.134	2.141				
61.38	61.31	(220)	1.509	1.510				
73.53	73.49	(311)	1.287	1.288				

XRD verilerinden elde edilen 2θ açı değerleri, Bragg eşitliğiyle (Eşitlik 3.4) elde edilen d-atom düzlemleri arasındaki uzaklıklar, Eşitlik 3.5 ile hesaplanan en büyük pik değerine ait a, b, c örgü parametre değerleri ve bu değerler yardımı ile hesaplanan hacim ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verildi. Çizelgedeki bu değerler Cu_2O'nun PDF Kartında (PDF Kart No. :00–071–3645) verilen standart değerler ile uyumlu olduğu görüldü. 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ve 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak yapılan depolama işlemi, yüksek kristalliğe sahip Cu_2O ince film oluşumunu desteklemiştir.



Şekil 4.2 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.2'deki XRD deseni, cam alttaban üzerine 2 M NaOH çözeltisiyle 60 °C'de depolanmış bakır (I) oksit ince filmin kristal yapısı için önemli bilgiler içermektedir. Şekilde belirtilen piklere karşılık gelen açı değerleri ve (hkl) düzlemleri şunlardır:

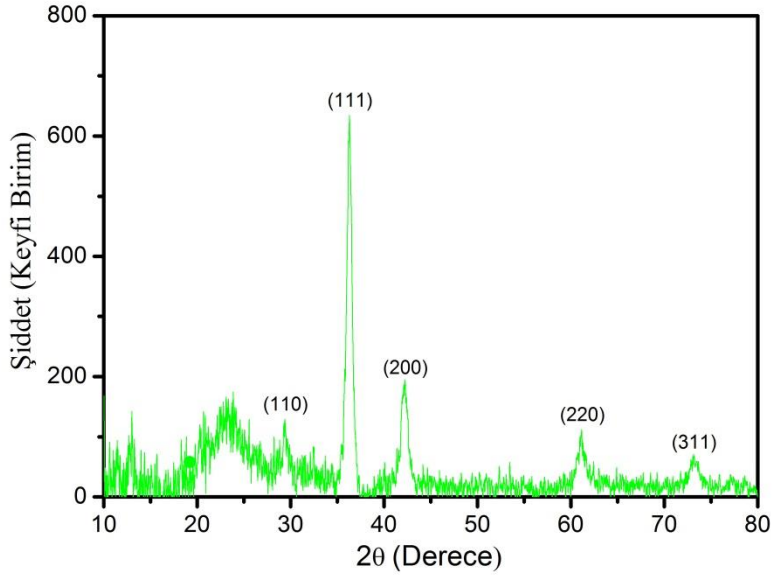
- $2\theta = 29.52° \rightarrow (110)$
- $2\theta = 36.28° \rightarrow (111)$ (en şiddetli pik ve tercihli yönelim)
- $2\theta = 42.20° \rightarrow (200)$
- $2\theta = 61.45° \rightarrow (220)$
- $2\theta = 73.60° \rightarrow (311)$

Cu_2O ince filmin kübik kristal yapısının karakteristik yansımaları olan bu pik pozisyonlarında, (111) pikinin şiddet değeri diğer pik şiddetlerine göre çok daha büyüktür. Bu durum 1 M NaOH çözeltisi ile üretilen filmde olduğu gibi filmin aynı düzlem boyunca güçlü bir tercihli yönelime sahip olduğunu gösterir. Keskin sayılabilecek pikler, iyi gelişmiş kristallerin varlığına işaret etmektedir. XRD deseni incelendiğinde başka fazlara ait pikler görülmedi. Bu da, elde edilen filmin yüksek saflıkta Cu_2O içerdiğini ve ikincil faz bulunmadığını göstermektedir. XRD deseninden, Cu_2O ince filmi iyi kristallenmiş ve (111) düzlemi boyunca tercihli bir yönelim sahip kübik fazda ve polikristal yapıda oluştuğu bulunmuştur.

Çizelge 4.2 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri

Standart 2θ (°)	Ölçülen 2θ (°)	(hkl) düzlem	Standart d (Å)	Ölçülen d (Å)	Standart $a=b=c$ (Å)	Ölçülen $a=b=c$ (Å)	Hacim $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
29.57	29.52	(110)	3.018	3.023				
36.43	36.28	(111)	2.464	2.474	4.268	4.271	77.91	6.10
42.31	42.20	(200)	2.134	2.139				
61.38	61.45	(220)	1.509	1.508				
73.53	73.60	(311)	1.287	1.286				

Cu_2O ince filmi için Çizelge 4.2'de verilen bulunan ve hesaplanan d, 2θ, en büyük pike ait a, b, c örgü parametre değerleri, hacim ve yoğunluk değerleri Cu_2O'nun PDF kartında verilen standart değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.3'te cam alttaban üzerinde 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin XRD deseni verilmiştir. XRD deseninde iyi gelişmiş kristallerin varlığına işaret eden keskin sayılabilecek pikler görülmektedir. Şekildeki piklere ait 2θ değerleri ve bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri aşağıda sırası ile verilmiştir:

- $2\theta = 29.42° \rightarrow (110)$
- $2\theta = 36.25° \rightarrow (111)$ (en şiddetli pik ve tercihli yönelim)
- $2\theta = 42.15° \rightarrow (200)$
- $2\theta = 61.09° \rightarrow (220)$
- $2\theta = 73.51° \rightarrow (311)$

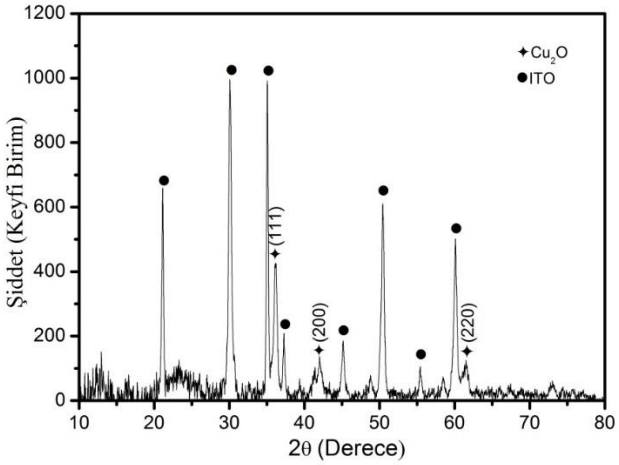
1 M ve 2 M NaOH konsatrasyonlarında olduğu gibi (111) pik şiddeti değerinin diğer pik şiddeti değerlerine göre daha büyük bulunmuştur. Bu da Cu_2O ince filmin (111) düzlemi boyunca tercihli bir yönelime sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, XRD deseninde başka fazlara ait piklerin olmaması elde edilen Cu_2O ince filminin yüksek saflıkta olduğunun bir kanıtıdır. Cam alttaban üzerinde 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin XRD sonuçlarından kübik fazda oluştuğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri

Standart 2θ (°)	Ölçülen 2θ (°)	(hkl) Düzlem	Standart d (Å)	Ölçülen d (Å)	Standart $a=b=c$ (Å)	Ölçülen $a=b=c$ (Å)	Hacim $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
29.57	29.42	(110)	3.018	3.033				
36.43	36.25	(111)	2.464	2.476	4.268	4.271	77.91	6.10
42.31	42.15	(200)	2.134	2.142				
61.38	61.09	(220)	1.509	1.515				
73.53	73.51	(311)	1.287	1.287				

XRD verilerinden elde edilen 2θ açı değerleri, d-atom düzlemleri arasındaki uzaklıklar, en büyük pik değerine ait a, b, c örgü parametreleri, hacim ve yoğunluk değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3 verilmiştir. Bu değerler Cu_2O'un PDF kartında verilen standart değerler ile uyumludur.

Genel olarak, cam alttabanlar üzerinde 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile hazırlanan Cu_2O ince filmlerin XRD desenlerinde görülen en büyük pikinin (111) şiddet değerleri sırası ile 667, 616 ve 636 olark bulunmuştur. Burada Cu_2O ince filmlerin XRD desenlerinde büyük bir değişiklik olmamakla birlikte 1 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan filmin biraz daha iyi kristalleştiği görüldü. Bu durumda, Cu_2O ince filmin büyüme koşulları kristalin optimal oryantasyonunu desteklemiş olabilir. 2 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin pik şiddetinin azalması, film oluşumunda kısmi bir bozulma veya daha az düzenli bir kristal yapı oluşumu ile ilişkili olabilir. Artan alkali konsantrasyonu, kristal büyümesini ve düzenini etkileyebilir. 4 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin tekrar artan pik şiddeti yüksek alkali konsantrasyonunun farklı bir kristallenme mekanizması oluşturduğunu düşündürmektedir. Bu değişimler, NaOH konsantrasyonunun SILAR yöntemi ile Cu_2O ince film kristalografik özellikleri nasıl etkilediğini göstermektedir.



Şekil 4.4 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.4 ile verilen XRD deseni, ITO alttaban üzerinde 1 M NaOH çözeltisi ile 60 °C'de 30 SILAR döngüsünde elde edilen Cu_2O ince filminin kristal yapısı hakkında bilgiler içermektedir. XRD deseninden görüleceği gibi ITO ve Cu_2O ince filmlerine ait pikler verilmiştir. 2θ =10°–80° aralığındaki ITO pikleri şekil içinde farklı notasyonla belirtilmiştir (PDF kart Numarası:01–089–4597). Cu_2O ince filmin kristal yapısına ait karakteristik yansımalarını içeren piklerin 2θ açı değerleri ve bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri şunlardır:

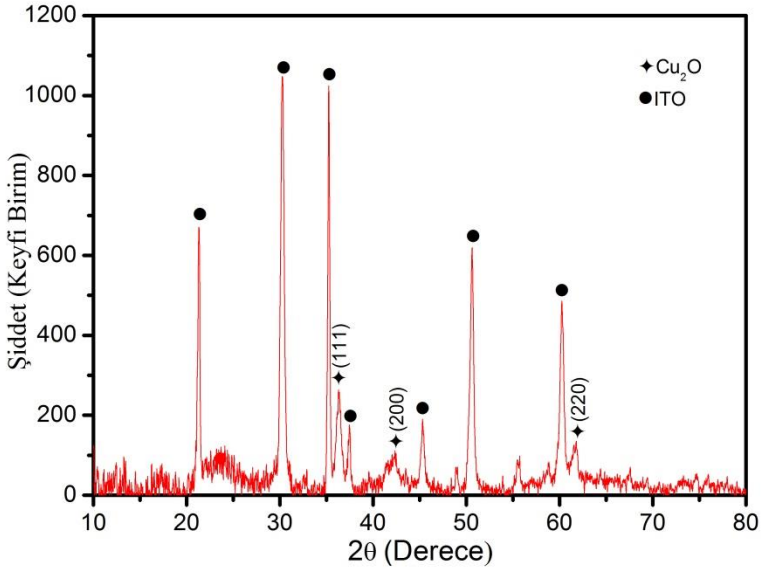
- $2\theta = 36.11° \rightarrow (111)$ (en şiddetli pik ve tercihli yönelim)
- $2\theta = 42.87° \rightarrow (200)$
- $2\theta = 61.38° \rightarrow (220)$

Burada, Cu_2O ince filme ait en şiddetli pikin (111) piki olduğu ve (111) düzlemi boyunca tercihli bir yönelime sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum literatürde ITO üzerinde elektrokimyasal yöntem ile üretilen Cu_2O ile uyumludur (Subaşı, 2020).

Çizelge 4.4 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri

Standart 2θ (°)	Ölçülen 2θ (°)	(hkl) Düzlem	Standart d (Å)	Ölçülen d (Å)	Standart $a=b=c$ (Å)	Ölçülen $a=b=c$ (Å)	Hacim (Å)^3	ρ (g/cm^3)
29.57	30.06	(110)	3.018	2.970				
36.43	36.11	(111)	2.464	2.485	4.268	4.270	77.85	6.11
42.31	41.87	(200)	2.134	2.156				
61.38	61.38	(220)	1.509	1.509				

X-ışını kırınım verilerinden elde edilen 2θ açı değerleri, d-atom düzlemleri arasındaki uzaklık, a, b, c örgü parametreleri hacim ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgedeki bu değerler Cu_2O'nun PDF kartında verilen standart değerler ile uyumludur. 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak ITO alttaban üzerinde 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmi kübik fazda ve polikristal yapıda büyümüştür.



Şekil 4.5 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.5'teki X-ışını kırınım deseni, ITO alttaban üzerinde 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanmış Cu_2O ince filme aittir. Şekilde belirtilen Cu_2O ince filme ait piklerin açı (2θ) değerleri ve bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri şunlardır:

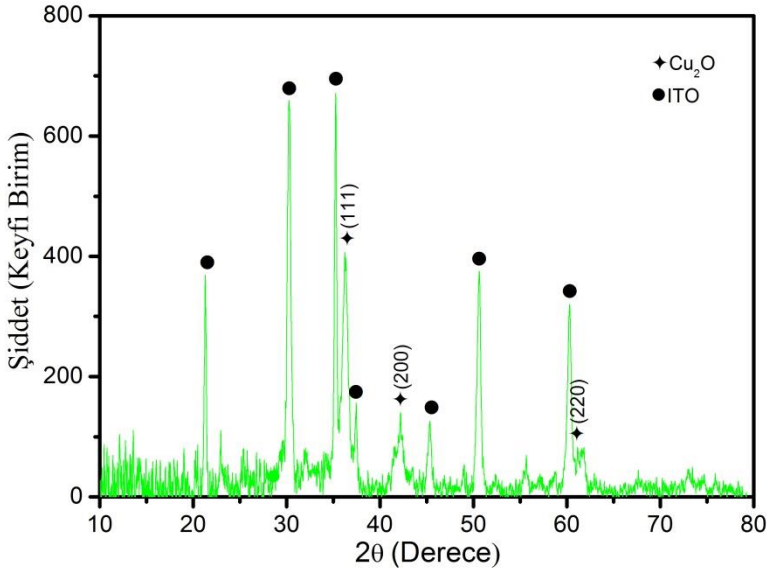
- $2\theta = 36.29° \rightarrow (111)$ (en şiddetli pik; tercihli yönelim)
- $2\theta = 42.04° \rightarrow (200)$
- $2\theta = 61.09° \rightarrow (220)$

Bu piklerin dışında görülen pikler ITO alttabanına ait piklerdir.

Çizelge 4.5 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri

Standart 2θ (°)	Ölçülen 2θ (°)	(hkl) Düzlem	Standart d (Å)	Ölçülen d (Å)	Standart $a=b=c$ (Å)	Ölçülen $a=b=c$ (Å)	Hacim (Å)^3	ρ (g/cm^3)
29.57	30.23	(110)	3.018	2.953				
36.43	36.29	(111)	2.464	2.473	4.268	4.271	77.91	6.10
42.31	42.04	(200)	2.134	2.147				
61.38	62.09	(220)	1.509	1.494				

X-ışını kırınım verilerinden elde edilen 2θ açı değerleri, d, örgü parametreleri, hacim ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.5'te görülmektedir. Çizelgedeki bu değerler Cu_2O'nun PDF kartında verilen standart değerler ile uyumludur. 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak ITO alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmin yine kübik fazda ve polikristal yapıda oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.6 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.6'daki XRD grafiği, ITO alttaban üstünde 4M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanmış Cu_2O ince filmine aittir. Şekilde belirtilen piklerin açı değerleri ve bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri aşağıda verilmiştir:

- $2\theta = 36.24° \rightarrow (111)$ (en şiddetli pik ve tercihli yönelim)
- $2\theta = 42.08° \rightarrow (200)$
- $2\theta = 61.39° \rightarrow (220)$

XRD deseninde görülen diğer pikler ITO alttabanına ait olan piklerdir. Bakır oksit ince filmi için bulunan en şiddetli pik (111) düzlemi boyunca olan piktir. Tercihli yönelimin bu pik boyunca olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmin kristal parametre değerleri

Standart 2θ (°)	Ölçülen 2θ (°)	(hkl) Düzlem	Standart d (Å)	Ölçülen d (Å)	Standart $a=b=c$ (Å)	Ölçülen $a=b=c$ (Å)	Hacim $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
29.57	30.27	(110)	3.018	2.954				
36.43	36.24	(111)	2.464	2.477	4.268	4.271	77.91	6.10
42.31	42.08	(200)	2.134	2.145				
61.38	61.39	(220)	1.509	1.509				

XRD verilerinden elde edilen 2θ açı değerleri, d, örgü parametreleri, hacim ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.6'da görülmektedir. Çizelgedeki bulunan ve hesaplanan bu değerler Cu_2O'nun PDF kartında verilen standart değerler ile uyumlu çıkmıştır. 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filmi diğerlerinde olduğu gibi kübik fazda ve polikristal yapıda bulunmuştur.

Farklı NaOH molaritelerinde (1 M, 2 M ve 4 M) ITO alttabanlar üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmlerin XRD pik şiddetlerinde değişiklik görülmüştür. 1 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan filmin biraz daha iyi kristalleştiği görüldü. Bu durumda, Cu_2O ince filmin büyüme koşulları kristalin optimal oryantasyonunu desteklemiş olabilir bu da iyi düzenlenmiş kristal yapısına ve yüksek XRD pik şiddetine yol açmış olabilir. 2 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin pik şiddetinin azalması, film oluşumunda kısmi bir bozulma veya daha az düzenli bir kristal yapı oluşumu ile ilişkili olabilir. Ayrıca, ortamdaki yüksek OH- konsantrasyonu $Cu(OH)_4^{2-}$ komplekslerinin oluşumunu artırmış olabilir. Bu durum, Cu_2O kristallerinin düzenli büyümesini engelleyerek daha düşük kristalliğe ve dolayısıyla düşük XRD pik şiddetine neden olmuş olabilir. 4 M NaOH'da ise, çok yüksek OH^- konsantrasyonu Cu_2O' nun çökme kinetiğini değiştirmiş ve muhtemelen daha büyük kristallerin oluşumunu teşvik etmiştir. Bu da XRD pik şiddetinin tekrar artmasına neden olmuş olabilir. Bu değişimler, NaOH konsantrasyonunun SILAR yöntemi ile Cu_2O ince film kristalografik özellikleri nasıl etkilediğini göstermektedir.

Sonuç olarak, cam alttabanlar üzerinde depolanan Cu_2O ince filmlerin XRD pik şiddetleri, ITO alttabanlar üzerinde hazırlanan XRD pik şiddetlerinden daha büyük bulunmuştur. Cu_2O ince filmlerinin XRD şiddetindeki bu farklılık olası aşağıdaki nedenler ile açıklanabilir:

1- Cam alttaban, amorf yapısı nedeniyle Cu_2O kristallerinin daha rastgele yönelimde büyümesine izin verebilir. Bu, daha fazla kristalin Bragg koşulunu sağlamasına ve dolayısıyla daha yüksek XRD pik şiddetlerine yol açabilir. ITO alttaban ise polikristal yapıya sahip olduğundan, Cu_2O polikristallerinin belirli bir yönelimde büyümesini teşvik edebilir. Bu, bazı düzlemlerin XRD'de daha az görünür olmasına neden olabilir.

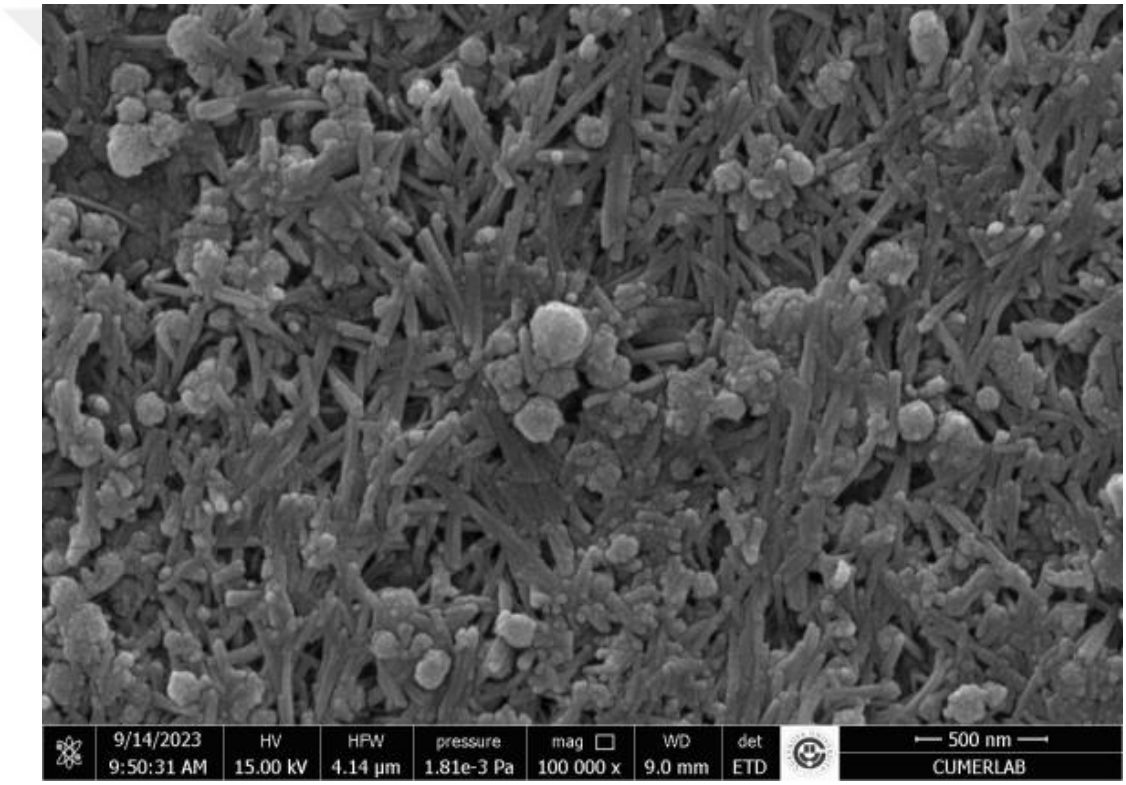
2- Alttabanların farklı yüzey enerjileri, büyüme hızını etkileyebilir Cam üzerinde büyüyen Cu_2O kristalleri daha büyük olabilir, bu da daha şiddetli XRD piklerine neden olur. ITO, kristal büyümesini sınırlayabilir veya daha küçük kristallerin oluşumunu teşvik edebilir.

3- Cam ve ITO alttabanların termal genleşme katsayıları farklıdır. Bu, soğuma sırasında filmlerde farklı stres seviyelerine yol açabilir. Cam üzerindeki film daha az stres altında olabilir, bu da daha iyi kristallenmeye ve daha yüksek XRD pik şiddetlerine neden olabilir.

4- Cam ve ITO alttabanların yüzey pürüzlülükleri farklı olabilir. Daha pürüzlü bir yüzey, daha fazla çekirdeklenme noktası sağlayabilir ve bu da kristal büyümesini etkileyebilir.

4.2. Cu_2O İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

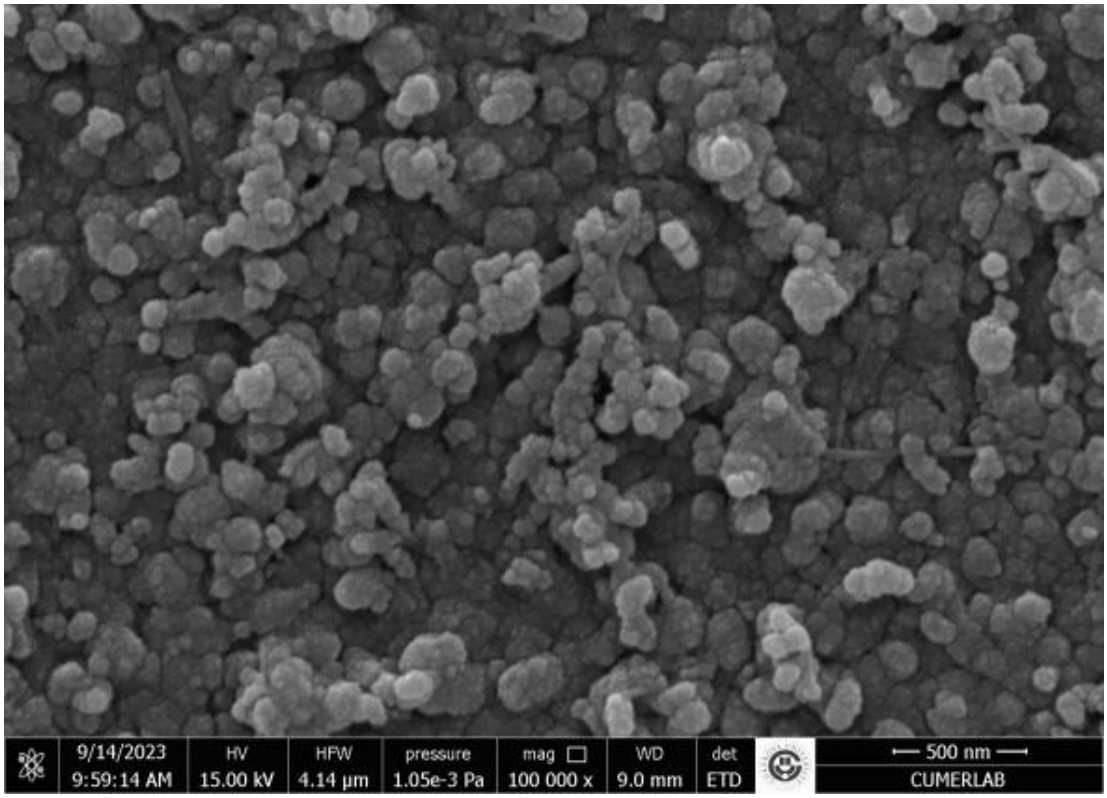
SILAR yöntemi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile farklı molarite (1 M, 2 M ve 4 M) ve alttaban (Cam, ITO) üzerinde depo edilen Cu_2O ince filmlerin morfolojik yapısının incelemesi için Çukurova Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı (ÇÜMERLAB)'nda bulunan FEI marka Quanta 650 FE-SEM cihazı kullanılarak 100kx büyütmede bakıldı.



Şekil 4.7 1 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü

SILAR yöntemiyle 1 M NaOH çözeltisiyle üretilen filmin 100kx büyütme kullanılarak elde edilen FE-SEM görüntüsü Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu görüntü ışığında filmin farklı şekillenmiş yapılarda ince film yapısında hem çubuksu (rod-like) hem de küresel (spherical) yapılar gözlenmektedir. Çubuksu yapılar birbirine geçmiş/örgülü bir ağ oluşturmakta ve yüzeye homojen şekilde dağılmış durumdadır. Burada, çubuksu yapının baskın olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum literatür taramasıyla uyumludur (Erdoğan, 2010; Özaslan, 2016). Literatürde farklı alttaban üzerinde 1 M NaOH çözeltisi kullanarak kimyasal depolama yöntemiyle üretilen Cu_2O ince

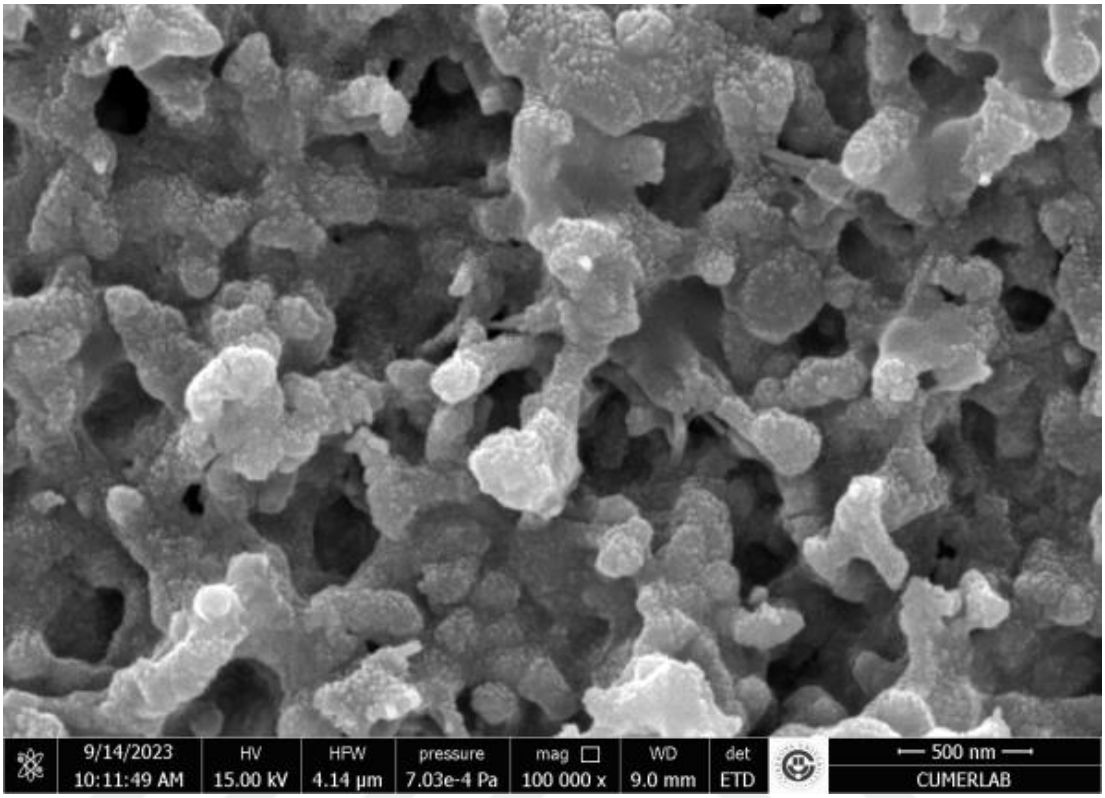
filmlerin de çubuksu yapıda oluştuğu belirtmiştir (Xiong ve ark., 2010). Görüntünün alt kısmındaki ölçek çubuğu 500 nm'yi göstermektedir. Çubuksu yapıların uzunluğu yaklaşık 200–300 nm, küresel parçacıkların çapı ise yaklaşık 50–100 nm civarındadır. 1 M NaOH ortamında ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 30 SILAR döngüsü, Cu_2O kristallerinin hem çubuksu hem de küresel formda büyümesine olanak sağlamıştır. Bu çift morfolojili yapı, malzemenin yüzey alanını artırarak potansiyel uygulamalarda (örneğin, fotokataliz veya gaz sensörleri) avantaj sağlayabilir. Görüntüde belirgin boşluklar veya çatlaklar görülmemekte, taneciklerin homojen bir dağılım gösterdiği bu da SILAR yönteminin homojen bir kaplama oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8 2 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü

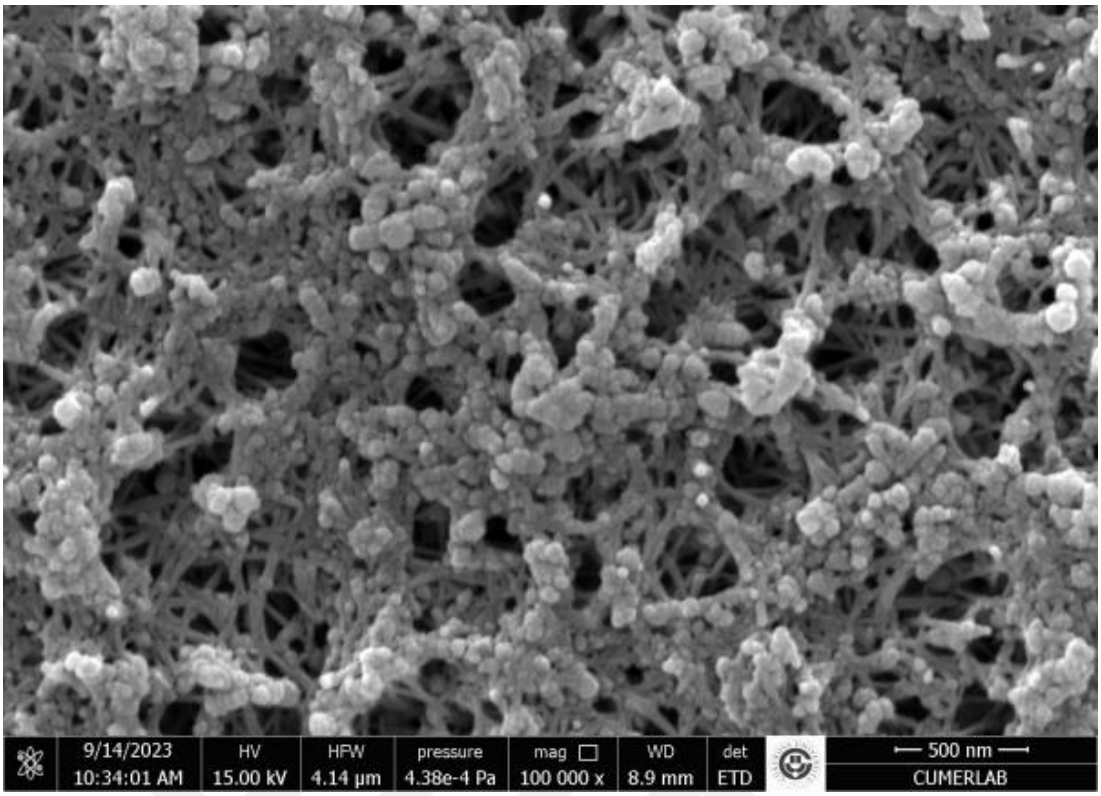
Şekil 4.8'de 2 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde Cu_2O nano yapıları küresel veya küresele yakın morfoloji sergilemektedir. Bu da literatürle uyumludur (Altındemir, 2016). Bu düzgün morfoloji, kontrollü bir büyüme mekanizmasının göstergesidir. 500 nm' lik ölçek çubuğu referans alındığında, Cu_2O taneciklerin yaklaşık 50–100 nm aralığında bir boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Taneciklerin yüzey üzerinde nispeten homojen bir dağılım gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu, SILAR yönteminin başarılı bir şekilde uygulandığını gösterir. Bazı bölgelerde taneciklerin bir araya gelerek kümeler oluşturduğu görülmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklık (60 °C) ve bazik ortamın (2 M NaOH) etkisiyle ilişkili olabilir. Görüntü,

filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu özellik, malzemenin potansiyel uygulamaları (örneğin, sensör veya fotokatalitik uygulamalar) için avantajlı olabilir.



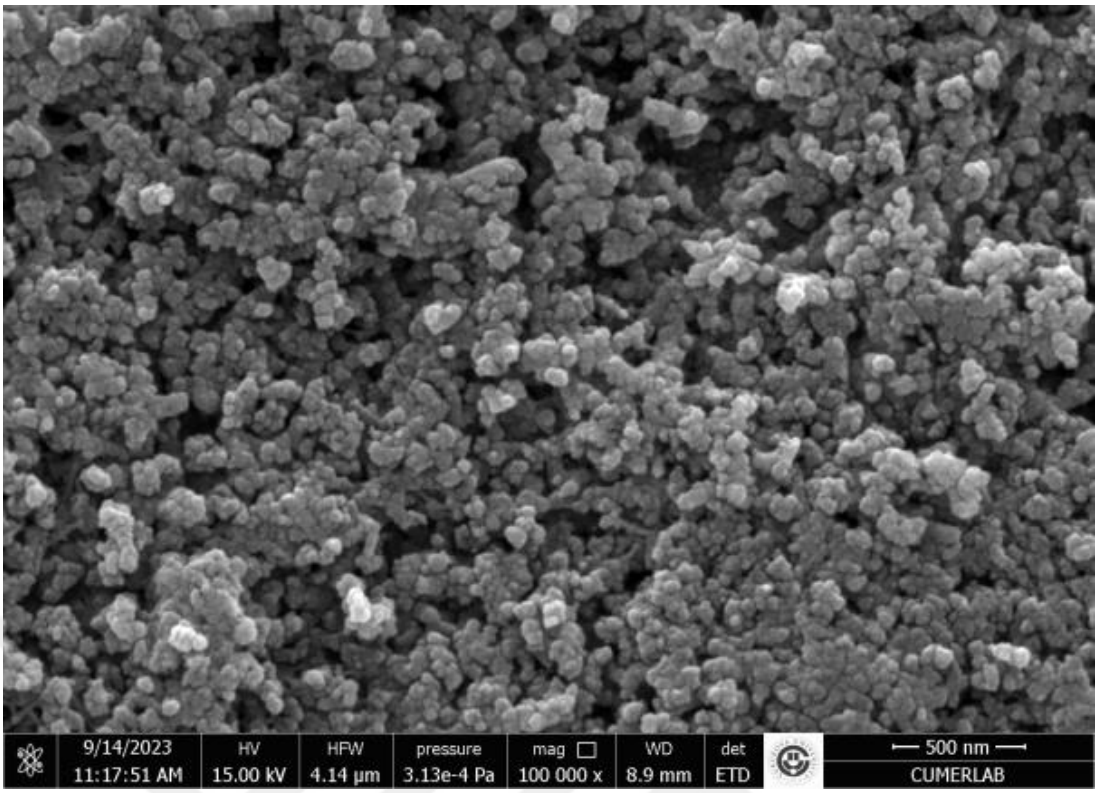
Şekil 4.9 4 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü

4 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile cam alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü Şekil 4.9'da verilmiştir. Görüntüye bakıldığında yüzey morfolojisi oldukça gözenekli bir yapı sergilemektedir. Tanecikler birbirleriyle bağlantılı ve dallanmış bir yapı oluşturmuştur. Bu yapı, SILAR yönteminin ve kullanılan yüksek NaOH konsantrasyonunun (4 M) bir sonucu olabilir. 60 °C sıcaklık ve 30 SILAR döngüsü, bu spesifik morfolojinin oluşmasında önemli parametreler olarak görünmektedir. Bu tür yüzey morfolojisi, özellikle güneş pilleri, gaz sensörleri veya fotokatalitik uygulamalar için uygun olabilir, çünkü geniş yüzey alanı ve gözenekli yapı, bu tür uygulamalarda performansı artırıcı özelliklerdir.



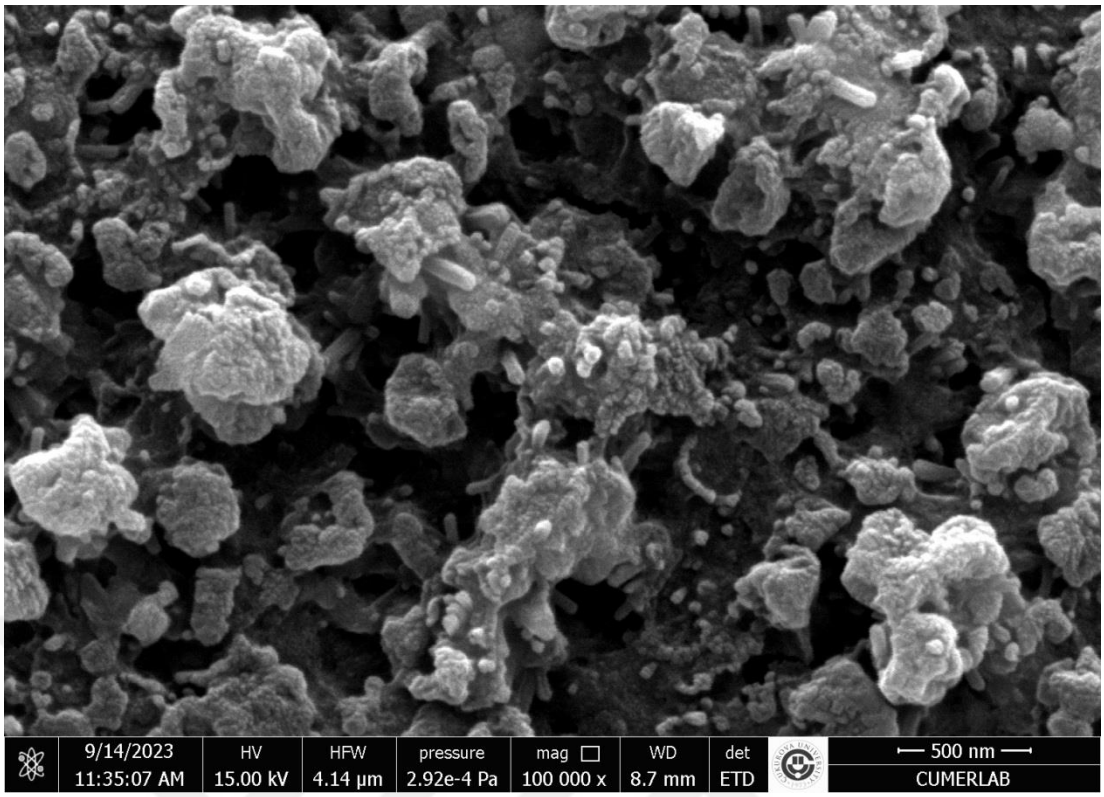
Şekil 4. 10 1 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.10'da 1 M NaOH çözeltisi ve 60 °C 'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Film yüzeyi oldukça gözenekli (poroz) bir yapı sergilemektedir. Cu_2O nano tanecikleri ağsı (network) bir yapı oluşturmuştur. Görüntünün altındaki ölçek çubuğu (500 nm) referans alındığında, Cu_2O taneciklerin yaklaşık 50–100 nm boyutlarında olduğu tahmin edilebilir. Nano taneciklerin dağılımı görece homojendir ve yüzey boyunca benzer morfolojik özellikler göstermektedir. Bu tür gözenekli yapılar, geniş yüzey alanı sayesinde özellikle fotokatalizör, gaz sensörü veya elektrokimyasal uygulamalarda avantaj sağlayabilir. Temel alkali ortamda (1 M NaOH) ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen SILAR işlemi, bu karakteristik morfolojinin oluşmasında etkili olmuştur.



Şekil 4.11 2 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.11'de verilen görsel 2 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsüdür. Film yüzeyi oldukça homojen dağılmış nano taneciklerden oluşmaktadır. Tanecikler küresel benzeri bir yapıya sahiptir. Ölçek çubuğu (500 nm) referans alındığında, taneciklerin yaklaşık 50–100 nm boyut aralığında olduğu tahmin edilebilir. Görüntüden anlaşıldığı üzere film pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahiptir. Bu özellik, malzemenin yüzey alanını artırarak, özellikle sensör veya fotokatalitik uygulamalar için avantaj sağlayabilir. Bu tür nano-yapılı Cu_2O filmleri, güneş pilleri, gaz sensörleri ve fotokatalitik uygulamalar gibi çeşitli teknolojik alanlarda kullanım potansiyeline sahiptir.



Şekil 4.12 4 M NaOH çözeltisi ve 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile ITO alttaban üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmin 100kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü

4 M NaOH çözeltisiyle ITO alttaban üzerine üretilmiş filmin FE-SEM görüntüsü Şekil 4.12' de verilmiştir. Yüzeyde küresel benzeri topaklanmalar (aglomereler) görülmektedir. Bu yapılar nispeten homojen bir dağılım göstermekte ve birbirleriyle bağlantılı görünmektedir. Ölçek çubuğuna (500 nm) göre, topaklanmaların boyutları yaklaşık 100–200 nm aralığındadır. Görüntü, filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu gözenekli yapı, malzemenin yüzey alanını artırarak, potansiyel uygulamalar (örneğin, fotokatalitik aktivite veya gaz sensörleri) için avantaj sağlayabilir. 30 döngülük SILAR işlemi ve yüksek konsatrasyon (4 M NaOH), Cu_2O kristallerinin düzenli büyümesine ve kontrollü morfoloji oluşumuna katkıda bulunmuştur.

4.3. Cu_2O İnce Filmlerin Optik Özellikleri

SILAR yöntemi kullanılarak 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile farklı molarite (1 M, 2 M ve 4 M) ve alttaban (Cam ve ITO) üzerinde depolanan Cu_2O ince filmlerin optik karakterizasyonu için $\%T$ (optik geçirgenlik) ve A (optik soğurma) ölçümleri Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak yapıldı. $\%T$ ve A ölçüm sonuçları kullanılarak Çizelge 4.7'de verilen formüller aracılığı ile ince filmlerin $\%R$ (yansıma), k (sönüm katsayısı), n (kırılma indisi), ε_1, ε_2 (dielektrik sabitleri) ve E_g (enerji bant aralığı) gibi parametreleri hesaplandı. Elde edilen veriler yardımı ile bu parametrelere ait grafikler çizildi. Bu parametrelerin bilinmesi üretilen ince

filmlerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olur (Gümüş ve Altındemir, 2016).

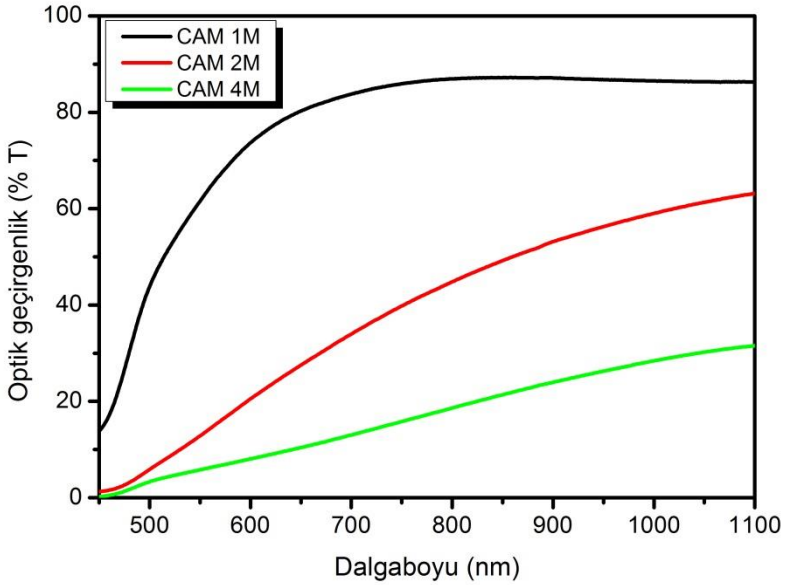
Çizelge 4.7 Çalışmada kullanılan optik parametreler ve formülleri

PARAMETRE	FORMÜL
Yansıma	$R = 1 - \sqrt{\frac{T}{100}e^{A}}$ T →Geçirgenlik A →Soğurma
Sönüm katsayısı	$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$ λ→cm cinsinden dalgaboyu
Kırılma indisi	$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}$
Reel dielektrik katsayısı	$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$
İmajinal dielektrik katsayısı	$\varepsilon_2 = 2nk$
Soğurma katsayısı	$\alpha = -\frac{1}{t} In\left(\frac{T}{100}\right)$ t →μm cinsinden kalınlık
Enerji bant aralığı (E_g)	$(\alpha E_i)^2$ E_i →foton enerjisi $E_i = h\nu = \frac{1238}{\lambda}$ λ→nm cinsinden dalgaboyu

Cu_2O ince filmlerin kalınlıklarını hesaplamak için alttabanlar boş ve film üretildikten sonra tartıldı. Eşitlik 3.1 aracılığı ile filmlerin kalınlıkları hesaplandı. Bu kalınlıklar 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileriyle üretilen filmler için sırasıyla cam alttabanlarda yaklaşık 0.24 μm, 0.44 μm ve 0.46 μm ve ITO alttabanlarda yaklaşık 0.28 μm, 0.43 μm ve 0.50 μm olarak bulundu.

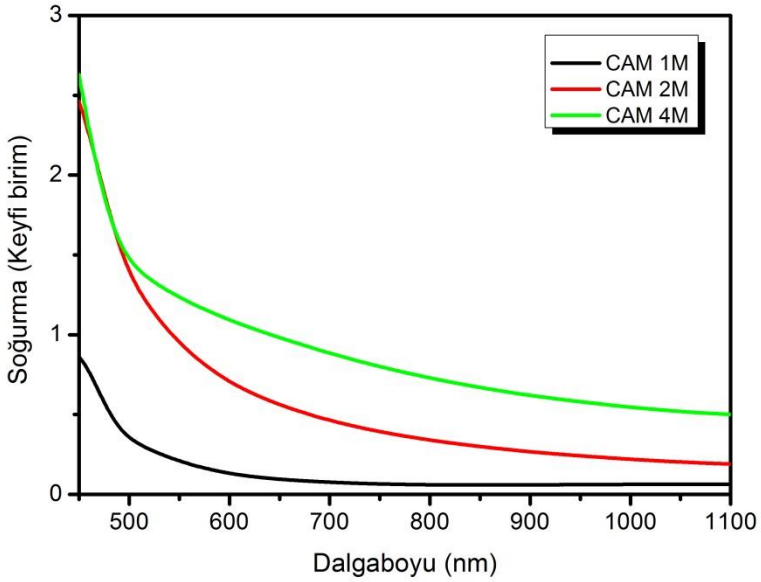
4.3.1. Cam alttaban üzerinde 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmlerin optik özellikleri

Yarıiletken malzemelerin üzerlerine gönderilen ışığa karşı verdikleri farklı tepkiler vardır. Bunlar; ışığı geçirme, yansıtma, soğurma ve saçılma mekanizmalarıdır. Malzemeye gönderilen ışınla malzemeden geri dönen ışının oranı yansımayı, malzemeden geçen ışınla oranı ise geçirgenliği ifade eder. Soğurma ise gönderilen ışının malzeme tarafından absorbe edilen ışın arasındaki oranı gösterir.



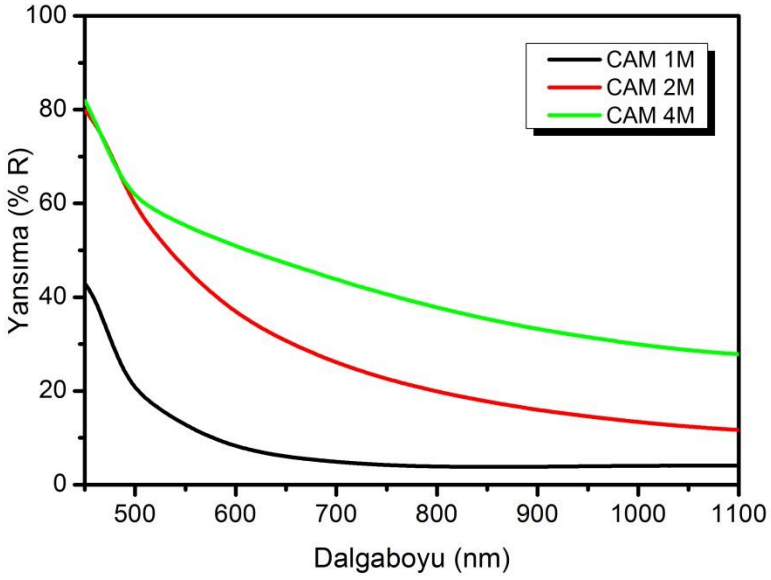
Şekil 4.13 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik geçirgenlik-dalgaboyu grafiği

Şekil 4.13'de farklı NaOH konsantrasyonlarında (1 M, 2 M ve 4 M) cam alttaban üzerine hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenliğin dalga boyuna karşı grafiği verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu arttıkça optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı, buna karşın dalga boyu arttıkça optik geçirgenlik değerlerinin arttığı görüldü. 1 M NaOH konsantrasyonu için optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortası için (550 nm) %62 olarak bulundu. 2 M ve 4 M NaOH konsatrasyonlarında hazırlanan Cu_2O filmler için optik geçirgenlik değerleri 550 nm'de sırası ile yaklaşık %12.9, %5.5 ve 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için 1100 nm'deki optik geçirgenlik değerleri ise sırası ile yaklaşık %86, %63.6 ve %31.5 olarak bulundu. NaOH konsantrasyonundaki artış ortamda daha fazla iyon ve molekül bulunmasını sağlayacağından daha kalın filmlerin oluşmasına neden olur. Bu durum ışığın soğrulmasını ve saçılmasını arttırarak geçirgenliğin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, filmin kristal yapısı, filmdeki oksijen boşluğu, filmi oluşturan tanecik sınırları, yüzey kirliliği ve pürüzlülüğü optik geçirgenliğin değişimine sebep olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Çevlik, 2019).



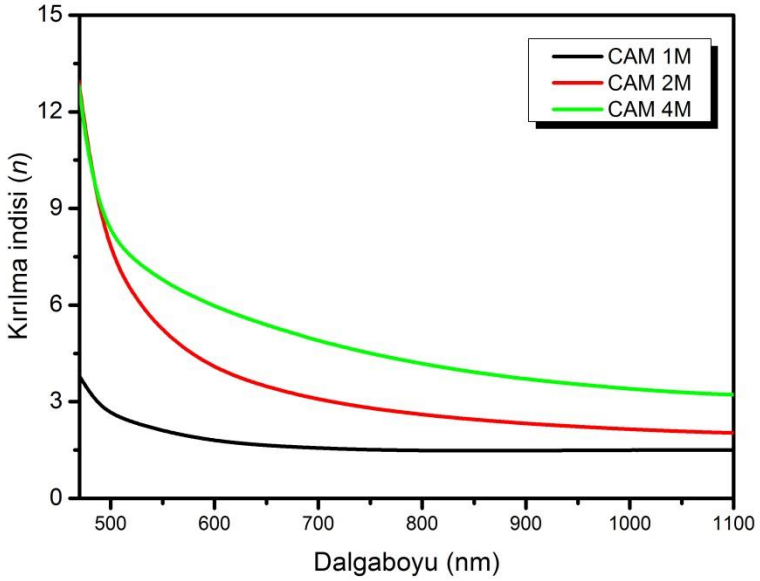
Şekil 4.14 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik soğurma-dalgaboyu grafiği

Şekil 4.14'de cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde (1 M, 2 M ve 4 M) 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmlerin optik soğurma-dalgaboyu grafikleri görümektedir. 550 nm dalga boyunda 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için ölçülen soğurma değerleri sırasıyla 0.21, 0.95 ve 1.24 iken 1100 nm dalga boyunda bu değerler 0.06, 0.19 ve 0.5 olmaktadır. Grafikte de beklediğimiz gibi konsantrasyon artışı ile soğurma değerinde artış gözlenmektedir.



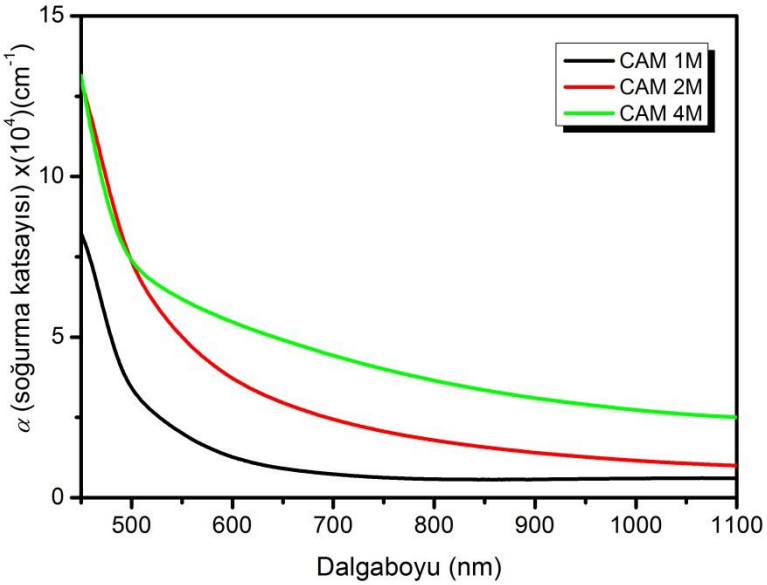
Şekil 4.15 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için yansıma-dalgaboyu grafiği

Şekil 4.15 cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmlerin yansıma-dalgaboyu grafiğini göstermektedir. 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için 550 nm dalga boyunda ölçülen yansıma değerleri sırasıyla %13, %46 ve %55 dir. 1100 nm için ise bu değerler %4, %11 ve %28 bulunmuştur. NaOH çözelti konsatrasyonunun artışı ile tüm dalga boylarında yansımanın arttığı görüldü. Bu durum, daha yüksek molaritelerde hazırlanan filmlerin ışığı daha çok yansıttığını gösterir. 4 M konsantrasyon yüksek yansıtıcılık gerektiren uygulamalar için daha uygun olabilir. Bu sonuçlar, Cu_2O ince filmlerin optik özelliklerinin molarite ile kontrol edilebileceğini göstermektedir.



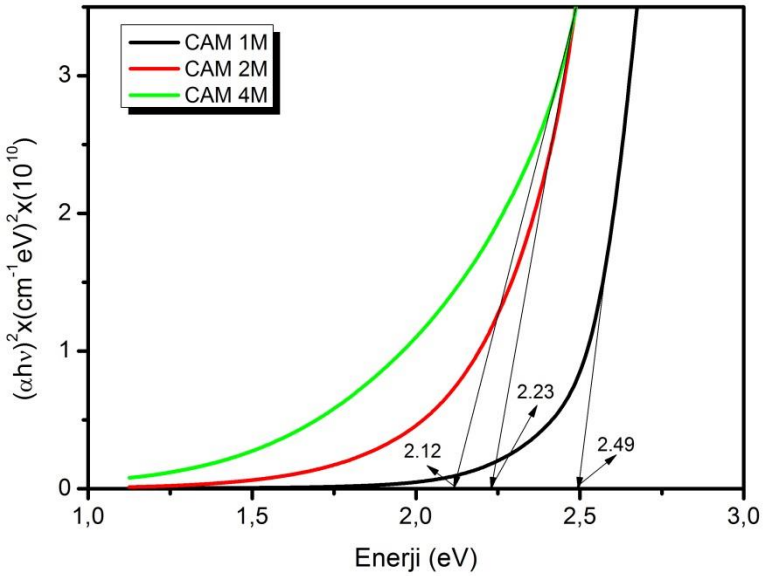
Şekil 4.16 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için kırılma indisi-dalgaboyu grafiği

Kırılma indisi (n), bir yarıiletkende ışığın geldiği ortamdaki hızı ile geçtiği ortamdaki hızı arasındaki oranla ifade edilebilir. Kırılma indisi değerleri, geçirgenlik ve soğurma değerleri ile hesaplanabilir. Cam alttaban üzerinde depolanan filmlerin kırılma indisleri Çizelge 4.7'de verilen denklem yardımıyla hesaplandı ve 450–1100 nm aralığında dalga boyuna bağlı değişim grafiği çizildi (Şekil 4.16). 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileriyle elde edilen Cu_2O ince filmlerin görünür bölge ortasındaki (550 nm) kırılma indisleri sırasıyla 2.11, 5.25 ve 6.79 bulunmuştur. Şekilde görüldüğü gibi çözeltinin molaritesindeki artışa bağlı olarak kırılma indisi de artış göstermiştir. Dalga boyunun 1100 nm olduğu durumda kırılma indisi 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için sırasıyla 1.50, 2.03 ve 3.22 değerlerindedir. Bu durum, daha yoğun çözeltilerden elde edilen Cu_2O ince filmlerin optik yoğunluğunun daha fazla olduğunu gösterir. Literatürde kırılma indisindeki artışın yansıma değerini de arttırdığı belirtilmiştir (Özaslan, 2016).



Şekil 4.17 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için soğurma katsayısı-dalgaboyu grafiği

İnce filmler için önemli parametrelerden biri de soğurma katsayısıdır. Cam alttaban üzerine 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri kullanılarak üretilen filmlerin soğurma katsayısı Çizelge 4.7'de verilen denklem yardımıyla hesaplandı. Elde edilen değerlerin dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.17'de verildi. 550 nm dalga boyunda hesaplanan soğurma katsayısı değerleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltilerinde üretilen ince filmler için sırasıyla $2.01x10^4$, $5.02x10^4$ ve $6.18x10^4$ dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde bu değerler $0.61x10^4$, $0.99x10^4$ ve $2.50x10^4$ bulunmuştur. Cu_2O ince filmler için dalga boyu arttıkça azalan bir soğurma karakteristiği gösteren eğrilerden, düşük dalga boylarında (450–500 nm) filmlerin soğurma katsayı değerlerinin maksimum değerlere ulaştığı görüldü. Bu sonuç bize Cu_2O ince filmlerinin görünür bölgede yüksek soğurma değerlerine sahip olduğunu gösterdi. Kızılötesi bölgeye doğru (800–1100 nm) gidildikçe soğurma katsayı değerleri azalmakta ve sabit değerlere yaklaşmaktadır. Sonuç olarak NaOH molarite değerleri arttıkça soğurma katsayısı değerlerinde bir artış gözlendi. Bu durum, daha büyük NaOH molarite değerlerinde elde edilen filmlerin ışığı daha fazla soğurduğunu gösterir.

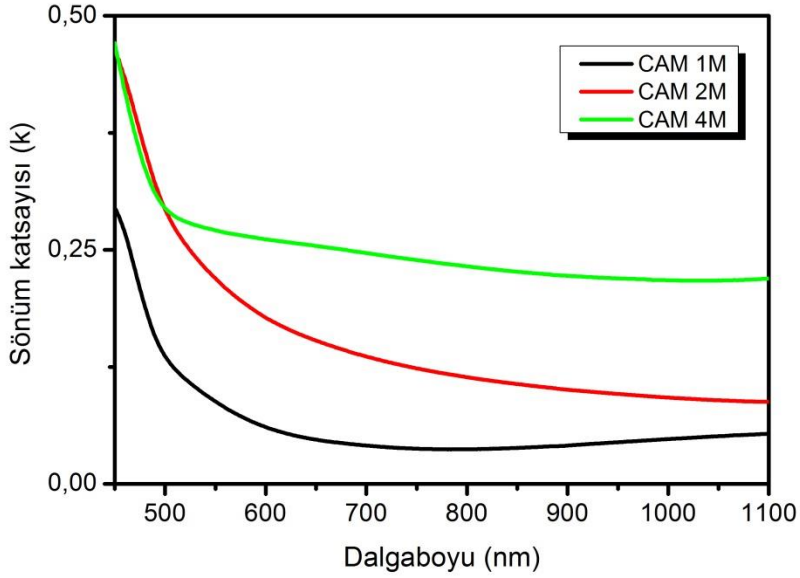


Şekil 4.18 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için enerji bant aralığı grafiği

Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerden biri olan Cu_2O için enerji bant aralığı değerleri denklem 4.2'de verilen Tauc eşitliği yardımı ile hesaplanmıştır (Aydın ve ark., 2016; Karabat, 2014).

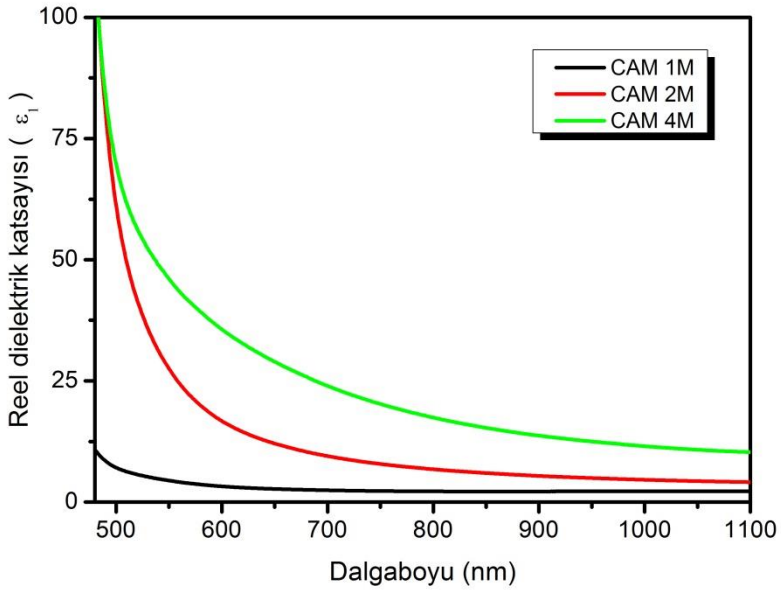
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^b \qquad 4.2$$

Burada A bağımsız bir sabiti, $h\nu$ foton enerjisini, α soğurma katsayısını göstermektedir. Doğrudan izinli geçişler için b değeri ½ dir. Şekil 4.18'de filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ foton enerjisine bağlı değişim grafikleri verilmiştir. NaOH çözeltisinin farklı molaritelerinde (1 M, 2 M ve 4 M) elde edilen filmlerin UV-Vis sonuçları aracılığıyla hesaplanan E_g değerleri yaklaşık olarak sırası ile 2.49 eV, 2.23 eV ve 2.12 eV olarak bulunmuştur. Cu_2O ince filmleri için enerji bant aralığındaki bu azalışın nedeni Moss-Burstein kayması ile açıklanabilir. Bir yarıiletkende Moss-Burstein kayması iletim bandı kenarının alçalması ve valans bandı kenarının simetrik olarak yukarı itilmesi ile ilişkilidir (Ulutaş ve ark., 2022). Yapılan literatür taraması Cu_2O filmler için enerji bant aralığının 1.9 eV ile 2.6 eV aralığında olduğunu gösterdi (Farhad, 2019; Karabat, 2014; Çetinel, 2021). Bulunan sonuçlar literatürle uyum içindedir.



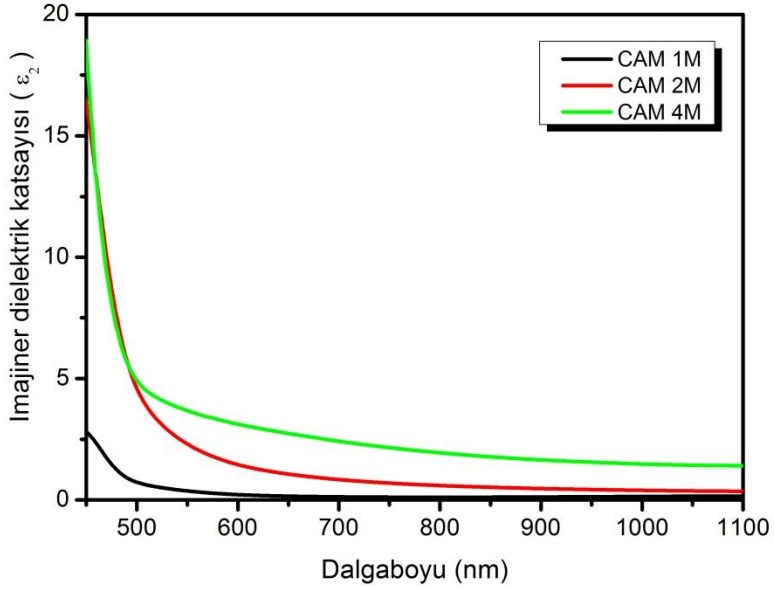
Şekil 4.19 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için sönüm katsayısı-dalgaboyu grafiği

Sönüm katsayısı fotonun dalga boyuna ve soğurma katsayısına bağlı bir ifadedir (Çizelge 4.8). Şekil 4.19 farklı molaritelerde NaOH çözeltisiyle cam üzerine üretilmiş filmlerin sönüm katsayısılarının dalga boyuyla değişimini göstermektedir. 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için sönüm katsayıları görünür bölge ortasında (550 nm) sırası ile 0.09, 0.21 ve 0.27 iken dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde 0.05, 0.08 ve 0.22 bulundu.



Şekil 4.20 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için reel dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği

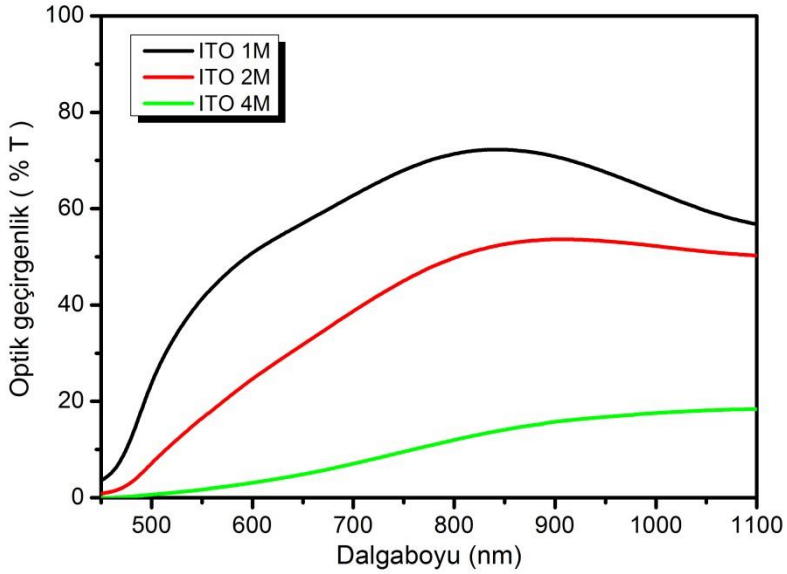
Reel ve imajiner dielektrik sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Burada ε_1 dielektrik sabitinin gerçek kısmı depolanan enerjiyi, ε_2 dielektrik sabitinin imajiner kısmı ortamdaki enerji kaybını göstermektedir (Farea ve ark., 2008). Cam alttaban üzerine 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri ile 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için reel dielektrik katsayısının dalga boyuyla değişim grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. 550 nm dalga boyuna ait değerler 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için sırasıyla 4.45, 27.53 ve 46.09 olarak hesaplandı. Dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde bu değerler 2.25, 4.12 ve 10.30 olarak hesaplandı.



Şekil 4.21 Cam alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için imajiner dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği

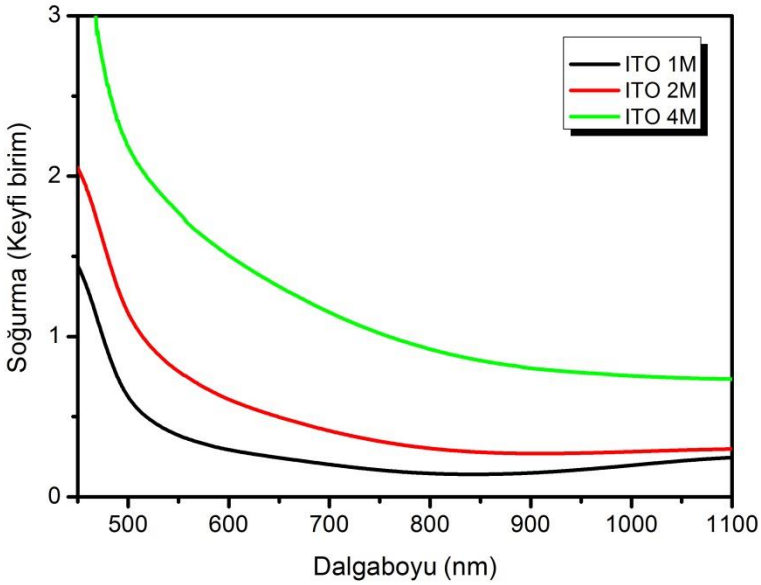
Şekil 4.21 ise imajiner dielektrik katsayısının dalga boyuna bağlı değişimini göstermektedir. İmajiner dielektrik katsayısının 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için dalga boyunun 550 nm olduğu durumda değerleri sırası ile 0.37, 2.30 ve 3.68 iken 1100 nm dalga boyu için 0.16, 0.35 ve 1.41 olduğu bulundu.

4.3.2. ITO alttaban üzerinde 60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmlerin optik özellikleri



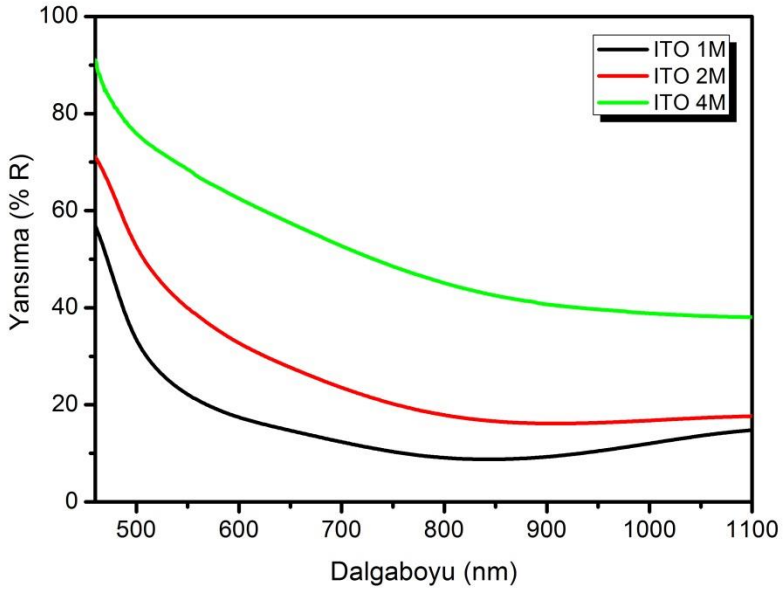
Şekil 4.22 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik geçirgenlik-dalgaboyu grafiği

Şekil 4.22'de farklı NaOH konsantrasyonlarında (1 M, 2 M, 4 M) ITO alttaban üzerine depolanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenliğinin dalga boyuna karşı grafiği verilmiştir. 1 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin görünür bölge ortası için (550 nm) optik geçirgenlik değeri %41.3 olarak bulundu. Yakın kızılötesi bölgesinde filmin optik geçirgenlik değeri %72.2 gibi maksimum bir değere ulaşmıştır. 1100 nm deki optik geçirgenlik değeri ise %56.7 olarak bulunmuştur. 2 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O filmin 550 nm deki geçirgenlik değeri %16.4 iken, maksimum geçirgenlik değeri 907 nm de %53.9 olarak bulundu. 1100 nm deki değeri ise %50.4 tür. 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan film için 550 nm deki geçirgenlik değeri %1.87 dir. 1100 nm deki değeri ise %18.5 olarak bulundu. Oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucunda NaOH konsantrasyonun artışı ile Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerlerinin arttığı ve bunun sonucunda optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görüldü.



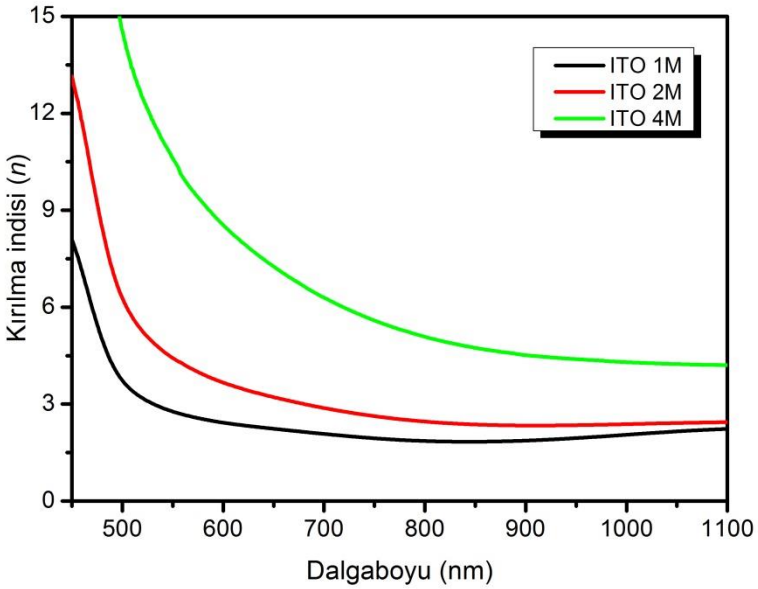
Şekil 4.23 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik soğurma-dalgaboyu grafiği

ITO alttaban üzerinde farklı molarite değerlerinde (1 M, 2 M ve 4 M) 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.23'de görülmektedir. 550 nm dalga boyunda 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için ölçülen soğurma değerleri sırası ile 0.38, 0.78 ve 1.77 iken 1100 nm dalga boyunda bu değerler 0.24, 0.29 ve 0.73 bulunmuştur. Şekilde, Cu_2O ince filmlerin soğurma değerleri, düşük dalga boylarında (450–600 nm) bant aralığına doğru kaymakta ve molarite değerinin artışına bağlı olarak artmaktadır. Dalga boyuna bağlı en yüksek soğurma değerleri 4 M NaOH çözeltisinden elde edilmiştir. Bu da, artan NaOH molaritesi ile birlikte daha kalın ve/veya daha yoğun Cu_2O ince film oluşumuna işaret etmektedir. Bu davranış, Cu_2O'nun karakteristik optik özelliklerini yansıtmaktadır. 800 nm'den sonra soğurma neredeyse sabit bir değere ulaşmaktadır, bu da filmlerin kızılötesi bölgede daha düşük optik aktivite gösterdiğini belirtir. Soğurma spektrumunun şekli, Cu_2O'nun yarıiletken karakterini ve bant yapısını yansıtmaktadır.



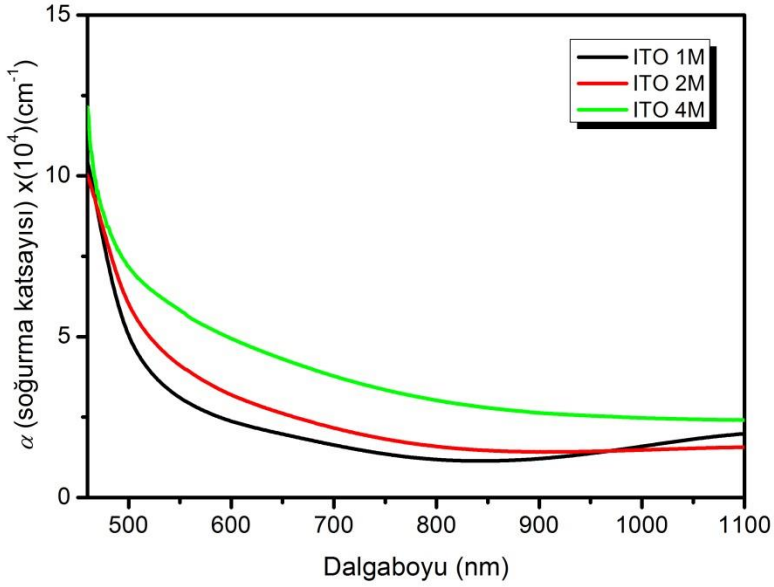
Şekil 4.24 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için yansıma-dalgaboyu grafiği

60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile ITO alttabanlar üzerinde farklı molaritelerde (1 M, 2 M ve 4 M) depolanan bakır (I) oksit ince filmler için yansıma değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir. Cu_2O ince filmlerin yasıma (%*R*) değerleri, Çizelge 4.7. de verilmiş olan yansıma förmülü ile hesaplanmıştır. 1 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O filmin 550 nm yansıma değeri %22.2 iken 1100 nm deki yansıma değeri ise %14.8 olarak bulunmuştur. 2 M NaOH çözeltisi ile hazırlanan Cu_2O filmin 550 nm deki yansıma değeri %39.8 iken 1100 nm deki değeri ise %17.5 dir. 4 M NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan film için 550 nm yansıma değeri %68.2 dir. 1100 nm deki değeri ise %38.2 olarak bulundu. Dalga boyu arttıkça, tüm filmler için yansıma azalmaktadır. Tüm filmlerde 550–600 nm civarındaki yansıma düşüşü, Cu_2O'nun optik bant aralığının bu spektral bölgeye karşılık gelmesiyle ilişkilidir. Bu yarıiletken ince filmler için tipik bir özelliktir. NaOH konsantrasyonun artışı ile beraber Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerleri artmıştır. Buna bağlı olarak yansıma değerleri de artmıştır. Özetle, grafik ITO üzerinde SILAR yöntemi ile üretilen Cu_2O ince filmlerin optik yansıma özelliklerinin NaOH konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini göstermektedir. 1 M NaOH konsantrasyonu en iyi optik performansı sergilemektedir.



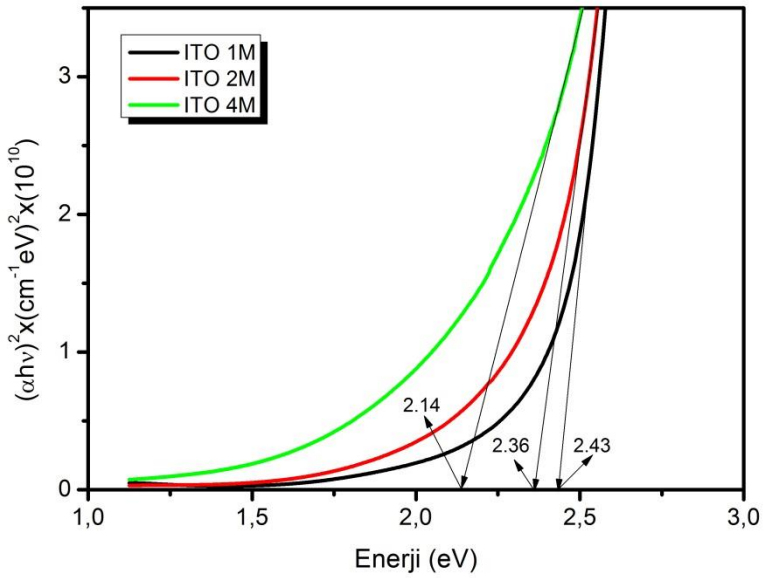
Şekil 4.25 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için kırılma indisi-dalgaboyu grafiği

ITO alttaban üzerine üretilen filmlerin kırılma indisleri Çizelge 4.7'de verilen denklem yardımıyla hesaplandı ve 450–1100 nm aralığında dalgaboyuna bağlı değişim grafiği çizildi (Şekil 4.25). 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileriyle elde edilen Cu_2O ince filmlerin görünür bölge ortasındaki (550 nm) kırılma indisleri sırasıyla 2.77, 4.40 ve 10.55 bulunmuştur. Dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde 2.23, 2.44 ve 4.21 olarak bulunmuştur. Şekilde görüldüğü gibi çözeltinin molaritesindeki artışa bağlı olarak kırılma indisi de artış göstermiştir.



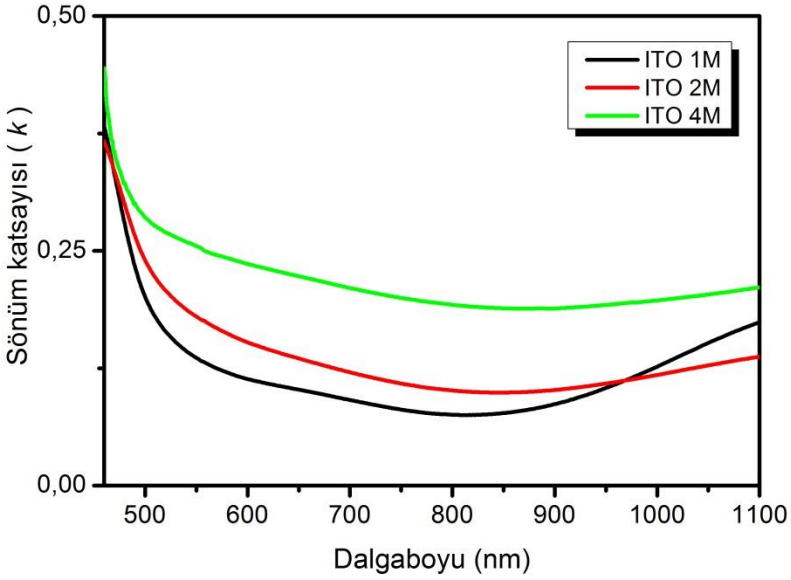
Şekil 4.26 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler soğurma katsayısı-dalgaboyu grafiği

ITO alttaban üzerine 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri kullanılarak üretilen filmlerin soğurma katsayısının dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.26'da verildi. Görünür bölge ortasında (550 nm) hesaplanan soğurma katsayısı değerleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltilerinde üretilen ince filmler için sırasıyla $3.1x10^4$, $4.11x10^4$ ve $5.82x10^4$ bulundu. Dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde ise $1.98x10^4$, $1.56x10^4$ ve $2.41x10^4$ olarak bulundu. Cu_2O ince filmler için düşük dalga boylarında (450–500 nm) filmlerin soğurma katsayı değerlerinin maksimum değerlere ulaştığı görüldü. Bu durum ince filmlerin görünür bölgede yüksek soğurma değerlerine sahip olduğunu gösterdi. Kızılötesi bölgeye doğru (800–1100 nm) gidildikçe soğurma katsayı değerleri azaldı. Sonuç olarak, NaOH molarite değerleri arttıkça soğurma katsayısı değerlerinde bir artış olması, daha yoğun çözeltilerden elde edilen filmlerin ışığı daha fazla soğurduğunu göstermiştir.



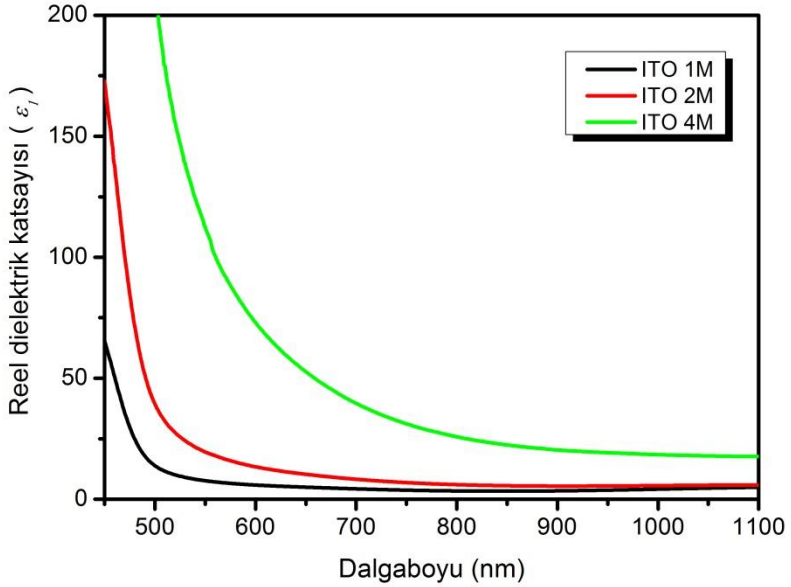
Şekil 4.27 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için enerji bant aralığı grafiği

Şekil 4.27'de ITO alttaban üzerinde farklı NaOH molaritelerinde (1 M, 2 M ve 4 M) depolanan Cu_2O ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ foton enerjisine bağlı değişim grafikleri verilmiştir. Bu grafikte, *x*-ekseni enerjiyi (eV) gösteriyor ve *y*-ekseni $(\alpha h\nu)^2 x10^{10}$ gösteriyor. Enerji bant aralığını (E_g) bulmak için, eğrilerin lineer kısmının *x*-eksenini kestiği noktayı belirlemek gerekir. 1 M, 2 M ve 4 M çözeltileriyle elde edilen filmlerin hesaplanan E_g değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 2.43 eV, 2.36 eV ve 2.14 eV olarak bulunmuştur. Cu_2O ince filmleri için enerji bant aralığındaki bu azalışın nedeni Moss-Burstein kayması ile açıklanabilir. Bir yarıiletkende Moss-Burstein kayması iletim bandı kenarının alçalması ve valans bandı kenarının simetrik olarak yukarı itilmesi ile ilişkilidir (Ulutaş ve ark., 2022).



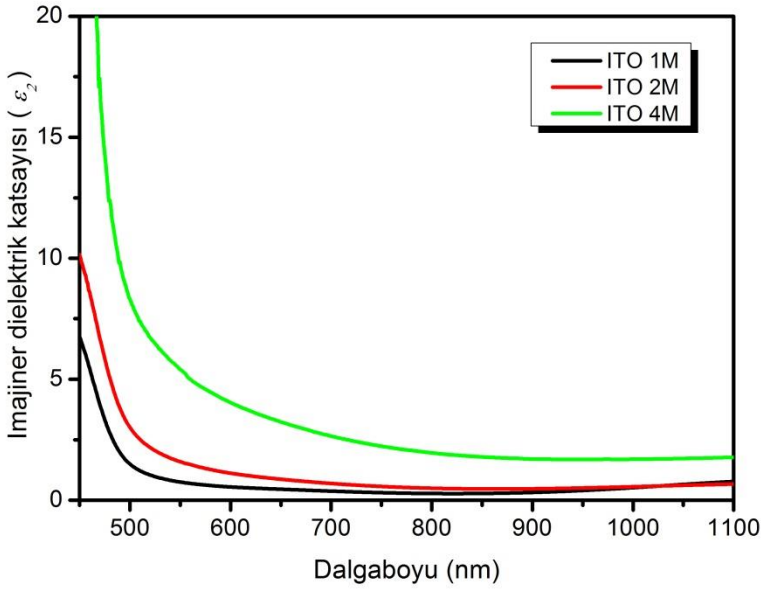
Şekil 4.28 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için sönüm katsayısı-dalgaboyu grafiği

Şekil 4.28'de 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile farklı molaritelerde NaOH çözeltisiyle ITO üzerinde üretilen filmlerin sönüm katsayısı-dalga boyu değişim grafiğini görülmektedir. 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için sönüm katsayıları görünür bölge ortasında (550 nm) sırası ile 0.14, 0.18 ve 0.25 iken 1100 nm de ise 0.17, 0.14 ve 0.21 olarak bulundu.



Şekil 4.29 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için reel dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği

ε_1 dielektrik sabitinin gerçek kısmı olan depolanan enerjiyi, ε_2 dielektrik sabitinin imajiner kısmı olan ortamdaki enerji kaybını gösterir (Farea ve ark., 2008). ITO alttaban üzerine 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri ile 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile hazırlanan Cu_2O ince filmler için reel dielektrik katsayısının dalga boyuyla değişim grafiği Şekil 4.29'da verilmiştir. 550 nm dalga boyuna ait değerler 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için sırası ile 7.66, 19.57 ve 112.4 iken 1100 nm de 4.96, 5.94 ve 17.66 bulunmuştur.



Şekil 4.30 ITO alttaban üzerinde farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için imajiner dielektrik sabiti-dalgaboyu grafiği

Şekil 4.30 imajiner dielektrik katsayısının dalga boyuyla değişimini gösteren grafiği içerir. İmajiner dielektrik katsayısının 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için dalga boyunun 550 nm olduğu durumda değerleri sırasıyla 0.75, 1.59 ve 5.41 iken 1100 nm dalga boyu için 0.78, 0.67 ve 1.78 olduğu bulunmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, birçok alanda kullanılan Cu_2O ince filmleri ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemiyle 30'ar daldırma döngüsünde cam ve ITO alttabanlar üzerinde 60 °C sıcaklığında tutulan 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri ile üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin özelliklerini (yapısal, morfolojik ve optik) araştırmak için, X-ışın kırınım (XRD), Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve UV-Vis spektrofotometresi gibi çeşitli aletler kullanıldı.

Üretilen Cu_2O ince filmlerin XRD çalışmaları 2θ =10°–80° aralığında 2 derece/dakika tarama hızında elde edildi. Farklı NaOH çözeltilerinden cam ve ITO üzerine depolanan Cu_2O ince filmlerin bulunan 2θ yansıma açı değerleri, düzlemler arası d uzaklıkları, kristal kafesinin hücre parametreleri (a, b, c), filmin yoğunluk değerleri ve birim hücre hacimleri Cu_2O'un standart PDF kartındaki (PDF Kart No. :00–071–3645) değerler ile uyumlu oldukları tespit edildi. XRD desenleri incelendiğinde cam ve ITO alttaban üzerine üretilen filmler için;

- İyi gelişmiş kristallerin varlığına işaret eden keskin sayılabilecek piklere sahip
- Başka fazlara ait pikleri bulunmayan (ITO alttabana ait pikler hariç)
- Yüksek saflıkta Cu_2O içeren
- (111) düzlemi boyunca tercihli yönelim gösteren
- kübik fazda ve polikristal yapıda

filmler oluşmuştur. Ayrıca cam ve ITO alttaban üzerine üretilen filmler içinde en iyi pik şiddeti değeri 1 M NaOH çözeltilerinden üretilen filmlerdir.

60 °C'de 30 SILAR döngüsü ile farklı NaOH (1 M, 2 M ve 4 M) molaritelerde ve alttabanlar (Cam ve ITO) üzerinde depolanan Cu_2O ince filmlerin morfolojik yapısının incelemesi için FE-SEM cihazı kullanıldı. SILAR yöntemi ile üretilen filmlerin FE-SEM görüntülerinden (100kx) elde ettiğimiz bilgiler şu şekilde açıklanabilir;

- 1 M NaOH çözeltisi ile cam alttaban üzerinde üretilen ince filmin görüntüsünde belirgin boşluklar veya çatlaklar görülmediğini, farklı şekillenmiş (çubuk ve küresele benzer) yapılarda taneciklerden oluştuğunu ve çubuksu yapının baskın olduğu gözlemlendi. ITO alttaban üzerinde üretilen ince filmin görüntüsünde ise film yüzeyinin oldukça gözenekli (poroz) ve Cu_2O nano taneciklerin ağsı (network) bir yapı oluşturduğu gözlenmektedir. Her iki alttaban üzerinde de taneciklerin nispeten homojen dağılımın gösterdiği görüldü.

- 2 M NaOH çözeltisi ile cam ve ITO alttabanlar üzerinde üretilen filmler için yapının küresel ve küresele yakın taneciklerden meydana geldiği ve nispeten taneciklerin homojen dağılım gösterdiği gözlemlendi. Her iki alttabana ait görüntüde de ince filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu gözlemlendi.
- 4 M NaOH çözeltisi ile cam alttaban üzerinde üretilen ince filmin görüntüsüne bakıldığında yüzey morfolojisi oldukça gözenekli bir yapı sergilemektedir. Tanecikler birbirleriyle bağlantılı ve dallanmış bir yapı oluşturmuştur. ITO alttaban üzerinde üretilen ince filmin görüntüsünde ise film yüzeyinde küresel benzeri topaklanmalar (aglomereler) görülmektedir. Bu topaklanmalar birbirleriyle bağlantılı gözenekli bir yapı oluşturmaktadır. Her iki filmde de görülen bu gözenekli yapı, SILAR yönteminin ve kullanılan yüksek NaOH konsantrasyonunun (4 M) bir sonucu olabilir. 60 °C sıcaklık ve 30 SILAR döngüsü, bu spesifik morfolojinin oluşmasında önemli parametreler olarak görünmektedir.

Farklı NaOH konsantrasyonlarında cam ve ITO alttaban üzerine hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenliğinin dalga boyuna karşı grafiği incelendiğinde optik geçirgenlik değerleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsatrasyonlarında sırasıyla;

- Görünür bölge ortası (550 nm) için cam alttabanlarda yaklaşık %62, %12.9 ve %5.5 iken ITO alttabanlarda yaklaşık %41.3, %16.4 ve %1.87 olarak bulundu.
- 1100 nm için cam alttabanlarda yaklaşık %86, %63.6 ve %31 iken ITO alttabanlarda yaklaşık %56.7, %50.4 ve %18.5 olarak bulundu.

Oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucunda her iki alttaban içinde NaOH konsantrasyonun artışı ile Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerlerinin arttığı ve bunun sonucunda optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görüldü. Buna NaOH konsantrasyonundaki artışın ortamda daha fazla iyon ve molekül bulunmasını sağlamasından kaynaklı daha kalın filmlerin oluşması ve bu durumunda ışığın soğrulmasını ve saçılmasını arttırması sebep olduğu söylenebilir.

SILAR döngüsü ile 60 °C sıcaklıkta depolanan Cu_2O ince filmler için soğurma-dalga boyu grafiğinden elde edilen veriler;

- Cam alttabanlarda 550 nm dalga boyunda 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için ölçülen soğurma değerleri sırası ile 0.21, 0.95 ve 1.24 iken 1100 nm dalga boyunda değerler ise 0.06, 0.19 ve 0.5 olarak bulundu.
- ITO alttabanlarda 550 nm dalga boyunda 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için ölçülen soğurma değerleri sırası ile 0.38, 0.78, ve 1.77 iken 1100 nm dalga boyundaki değerler ise 0.24, 0.29 ve 0.73 bulundu.

Her iki alttaban içinde Cu_2O ince filmlerin soğurma değerleri, düşük dalga boylarında (450–600 nm) bant aralığına doğru kaymakta ve molarite değerinin artışına bağlı olarak artmaktadır. Dalga boyuna bağlı en yüksek soğurma değerleri alttaban farketmeksizin 4 M NaOH çözeltisinden elde edilmiştir. Bu durum artan NaOH molaritesi ile birlikte daha kalın ve/veya daha yoğun Cu_2O ince film oluşumunu destekler. Ayrıca 800 nm'den sonra soğurma nerede ise sabit bir değere ulaşmaktadır ki bu filmlerin kızılötesi bölgede daha düşük optik aktivite gösterdiğini belirtir. Elde edilen soğurma spektrumlarının şekli, Cu_2O'nun yarıiletken karakterini ve bant yapısını yansıtmaktadır.

Farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile hazırlanan bakır (I) oksit ince filmler için hesaplanan yansıma (%*R*) değerleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH konsantrasyonu için

- Cam alttabanlarda 550 nm dalga boyunda ölçülen değerleri sırası ile %13, %46 ve %55 dir. 1100 nm için ise değerler %4, %11 ve %28 olarak bulunmuştur.
- ITO alttabanlarda 550 nm dalga boyunda ölçülen değerleri sırasıyla %22.2, %39.8 ve %68.2 dir. 1100 nm için ise değerler %14.8, %17.5 ve %38.2 olarak bulundu.

Dalga boyu arttıkça, tüm filmler için yansıma azalmakta ancak NaOH çözelti konsatrasyonunun artışı ile tüm dalga boylarında yansımanın arttığı görülmektedir. Bu durum, daha yüksek molaritede hazırlanan filmlerin ışığı daha çok yansıttığını gösterir. 1 M NaOH konsantrasyonunda üretilen ince filmerin en iyi optik performansı sergilediği ve güneş pilleri gibi daha iyi ışık soğurmasını gerektiren uygulamalara uygun olabileceği söylenebilir. 4 M konsantrasyonunda üretilen ince filmler ise yüksek yansıtıcılık gerektiren uygulamalar için daha uygun olabilir. Bu sonuçlar, Cu_2O ince filmlerin optik özelliklerinin molarite ile kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Farklı molaritelerde NaOH çözeltileriyle elde edilen Cu_2O ince filmlerin geçirgenlik ve soğurma değerleri ile hesaplanan kırılma indisleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltisi için sırası ile

- Görünür bölge ortasında (550 nm) cam alttabanlar için sırası ile 2.11, 5.25 ve 6.79 hesaplanırken ITO alttabanlar için sırası ile 2.77, 4.40 ve 10.55 hesaplanmıştır.
- Dalga boyunun 1100 nm olduğu durumda kırılma indisi cam alttabanlar için sırası ile 1.50, 2.03 ve 3.22 değerlerindedir. ITO alttabanlar için hesaplanan değerler ise sırası ile 2.23, 2.44 ve 4.21dir.

Her iki alttaban üzerinde üretilen filmlerde çözeltinin molaritesindeki artışa bağlı olarak kırılma indisinde artış görüldü. Bu durum, daha yoğun çözeltilerden elde edilen Cu_2O ince filmlerin optik yoğunluğunun daha fazla olduğunu gösterir. Bu sonuçlar, Cu_2O ince filmlerin kırılma indisinin molarite ile kontrol edilerek istenilen optik özelliklere sahip filmler üretilebileceğini göstermektedir.

İnce filmler için önemli parametrelerden biri de soğurma katsayısıdır. Cam ve ITO alttabanlar üzerinde 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri kullanılarak üretilen filmlerin soğurma katsayısı değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerler 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltilerinde üretilen ince filmler için sırası ile;

- Cam alttabanlarda görünür bölge ortasında (550 nm) $3.1x10^4$, $4.11x10^4$ ve $5.82x10^4$ hesaplanırken dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde değerler ise $1.98x10^4$, $1.56x10^4$ ve $2.41x10^4$ olarak hesaplanmıştır.
- ITO alttabanlarda 550 nm dalga boyu için hesaplanan soğurma katsayısı değerleri $2.01x10^4$, $5.02x10^4$ ve $6.18x10^4$ iken dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde değerler ise $0.61x10^4$, $0.99x10^4$ ve $2.5x10^4$ olarak bulundu.

Cu_2O ince filmler için düşük dalga boylarında (450–500 nm) filmlerin soğurma katsayı değerlerinin maksimum değerlere ulaştığı görüldü. Bu durum ince filmlerin görünür bölgede yüksek soğurma değerlerine sahip olduğunu gösterdi. Kızılötesi bölgeye doğru (800–1100 nm) gidildikçe soğurma katsayı değerleri azaldı. Sonuç olarak, NaOH molarite değerleri arttıkça soğurma katsayısı değerlerinde bir artış olması, daha yoğun çözeltilerden elde edilen filmlerin ışığı daha fazla soğurduğunu gösterir.

NaOH çözeltisinin farklı molaritelerinde elde edilen Cu_2O ince filmlerin UV-vis sonuçları aracılığıyla hesaplanan E_g değerleri 1 M, 2 M ve 4 M için yaklaşık olarak sırası ile;

- Cam alttabanlar için 2.49 eV, 2.23 eV ve 2.12 eV
- ITO alttabanlar için 2.43 eV, 2.36 eV ve 2.14 eV olarak hesaplanmıştır.

60 °C sıcaklıkta 30'ar SILAR döngüsü ile üretilmiş filmlerin sönüm katsayısı değerleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltilerinde sırasıyla 550 nm dalga boyunda cam alttabanlar için 0.09, 0.21 ve 0.27; ITO alttabanlar için 0.14, 0,18 ve 0.25 olarak bulunurken dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde cam alttabanlar için 0.05 0.08 ve 0.22; ITO alttabanlar için 0.17, 0.14 ve 0.21 olarak bulunmuştur.

Farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta NaOH çözeltilerinde 30'ar SILAR döngüsü ile depolanan Cu_2O ince filmler için dielektrik katsayıları hesaplandı. Reel dielektrik katsayısının dalga boyuyla değişim grafiği verilerinden 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için sırası ile 550 nm dalga boyuna ait değerler cam alttabanlar 4.45, 27.53 ve 46.09; ITO alttabanlar da ise 7.66, 19.57 ve 112.4 olarak bulunmuştur. Dalga boyunun 1100 nm olduğu yerde bu değerler cam alttabanlar için 2.25, 4.12 ve 10.30 iken ITO alttabanlar için 4.96, 5.94 ve 17.66 olduğu bulunmuştur. İmajiner dielektrik katsayısının değerleri 1 M, 2 M ve 4 M NaOH çözeltileri için dalga boyunun 550 nm olduğu durumda sırası ile cam alttabanlar için 0.37, 2.30 ve 3.68 iken ITO alttabanlar için 0.75,

1.59 ve 5.41 bulundu. 1100 nm dalga boyu için cam alttabanlar için 0.16, 0.35 ve 1.41; ITO alttabanlarda ise 0.78, 0.67 ve 1.78 olarak hesaplandı.

Tüm bu veriler ışığında cam ve ITO alttabanlar üzerine 60 °C sıcaklıkta farklı molaritelerde NaOH çözeltilerinde 30'ar SILAR döngüsü ile yüksek saflıkta Cu_2O ince filmler üretilebildiği görüldü. Bu çalışma; kullanılan NaOH çözelti molaritesinin elde edilen bakır-I-oksit ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde etkin rol oynadığını ortaya koydu. Bu durum Cu_2O ince filmlerin molarite ile kontrol edilerek istenilen özelliklere sahip filmler üretilebileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Alkoy, E. M., & Kelly, P. J., 2005, The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets, Vacuum, 79(3-4), 221-230.

Altındemir, G., 2016, Sılar yöntemi ile farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak yarıiletken Cu_2O ince filmlerin depolanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 139s

Altındemir, G., & Gumus, C., 2020, Cu_2O thin films prepared by using four different copper salts at a low temperature: An investigation of their physical properties, Materials Science in Semiconductor Processing, 107, 104805.

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(3), 433-439.

Artioli, G., Dapiaggi, M., Fornasini, P., Sanson, A., Rocca, F., & Merli, M., 2006, Negative thermal expansion in cuprite-type compounds: A combined synchrotron XRPD, EXAFS, and computational study of Cu_2O and Ag_2O, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67(9-10), 1918-1922.

Aslan, M. S., 2019, Spin Kaplama Yöntemiyle Büyütülen ZnO/ Cu_2O Tabanlı Aygıtların Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 71s.

Aydın, R., Şahin, B., & Bayansal, F., 2016, SILAR yöntemi ile üretilen CuO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine ikili katkılamanın (Zn, Li) etkisi, Sakarya University Journal of Science, 20(3), 481-487.

Aydoğan, Ş., 2015. Katıhal Fiziği. Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık, Tic. Ltd. Şti., Ankara, 244s.

Baiga, F., Khattak, Y. H., Soucase, B. M., Beg, S., & Ullah, 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.

Balakirev, F. F., Betts, J. B., Migliori, A., Ono, S., Ando, Y., & Boebinger, G. S., 2003, Signature Of Optimal Doping In Hall-Effect Measurements On A High-Temperature Superconductor, Nature, 424, 912-915.

Caferov, T., 1998, Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi Basın-Yayın Merkezi, İstanbul, 200s.

Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L., 1954, A New Silicon P-N Junction Photocell For Converting Solar Radiation Into Electrical Power, Journal Of Applied Physics, 25, 676-677.

Chatterjee, S., Saha, S. K., & 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 and Solar Cells, 147, 17-26.

Chatterjee, S., & Pal, A. J., 2016, Introducing Cu_2O thin films as a hole-transport layer in efficient planar perovskite solar cell structures. The Journal of Physical Chemistry C, 120(3), 1428-1437.

Choi, C. H., Chung, J., & Woo, S. I., 2014, Photoelectrochemical production of formic acid and methanol from carbon dioxide on metal-decorated CuO/ Cu_2O-layered thin films under visible light irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 158, 217-223.

Chowdhury, A., Bijalwan, P. K., & Sahu, R. K., 2014, Investigations on the role of alkali to obtain modulated defect concentrations for Cu_2O thin films, Applied surface science, 289, 430-436.

Çayır Taşdemirci, T., 2020, Copper Oxide Thin Films Synthesized by SILAR: Role of Varying Annealing Temperature, Electronic Materials Letters, 16, 239-246.

Çetinel, A., 2021, Yarıiletken Kuproz Oksit(Cu_2O): Özellikleri, Üretimi ve Uygulamaları, Fen Bilimleri ve Matematikte Araştırma ve Değerlendirmeler, Mayıs(1):19-42.

Çevlik, Ç. H., 2019, SILAR Yöntemi ile Hazırlanan Bakır (I) Oksit İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Çoşğun, A., Taşçıoglu, A., Yılmaz, G., 2021, İnce Film Üretiminde Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ve Çeşitleri, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 12(2): 351-363.

Daniel-Umeri, R.A., Osuji, R.U., & Ezema, F.I., 2016, Synthesis and Characterisation of Copper Oxide Thin Films Using Successive Ionic Layer Adsorption Reaction (SILAR) Method. chemistry and materials research, 8, 68-76.

Demirci, Y., 2012, Döndürerek Kaplama Yöntemi İle CuO Yarıiletken Filmlerin Elde Edilmesi ve Optik, Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 63s.

ELmezayyen, A. S., Guan, S., Reicha, F. M., El-Sherbiny, I. M., & Xu, C., 2015, Effect of conductive substrate (working electrode) on the morphology of electrodeposited Cu_2O, Journal of Physics D: Applied Physics, 48(17), 175502.

Engin, M., 2006, CuO:Zn Filmlerin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 84s.

Erdem, E., 2021, Sılar yöntemi kullanılarak PbO İnce filminin üretimi ve Pb/PbO/p-Si MIS kontaklarının elektronik ve arayüzey özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman, 78s.

Erdoğan, N. H., 2010, P-tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana,189s.

Erken, Ö., 2015, Kimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanan ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal, Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 223s.

Esen, K., 2017, Sol-Jel Yöntemi ile ZrO_2 İnce Film Üretimi ve Yapısal Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi. Isparta.

Farea, A. M. M., Kumar, S., Batoo, K. M., Yousef, A., Lee, C. G., 2008, Structure and Electrical Properties of $Co_{0.5}Cd_xFe_{2.5-x}O_4$ Ferrites, Journal of Alloys and Compounds, 464:1-2(361).

Farhad, S. F. U., Hossain, M. A., Tanvir, N. I., Akter, R., Patwary, M. A. M., Shahjahan, M., & Rahman, 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.

Fritts, C., 1885, On The Fritts Selenium Cell And Batteries, Van Nostrand's Magazine, 32, 388-395.

Gökgöz, E. E., 2010, Renklendirilmiş Organik-TiO_2 ile Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Grundmann, M., 2006, The Physics Of Semiconductors: An Introduction Including Devices And Nanophysics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Gülcan, M., 2012, Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van,

Gümüş, C., & Altındemir, G., 2016, N-Tipi SnS_2 Yarıiletken İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 31(1), 83-92.

Gümüş, C. Ve Kırmızıgül, F., 2020, Kimyasal Depolama Yöntemi ile CuS Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 39(4),132-143.

Ilıcan, S., Çağlar, Y., & Çağlar, M., 2005, CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(1), 48-54.

Habiboğlu, C., 2017, Kimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanan CuS Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal, Optik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 146s.

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, 2014(1), 352156.

Hashinokuchi, M., Yoshigoe, A., Teraoka, Y., & Okada, M., 2012, The temperature dependence of Cu_2O formation on a Cu (110) surface with an energetic O_2 molecular beam, Journal of Physics: Condensed Matter, 24(39), 395007.

Johnsen, K., & Kavoulakis, G. M., 2001, Probing Bose–Einstein Condensation Of Excitons With Electromagnetic Radiatio, Phys. Rev. Lett, 86, 858-861.

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.

Karabat, M. F., 2014, P tipi silisyum tabanlı altlık üzerine CuO maddesinin kaplanarak elde edilen yapıların akım iletim mekanizmaları, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl,79s

Karabat, M. F., & Arsel, İ., 2015, Al/CuO/p-Si/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri, Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 5(1), 40-53.

Karakuş, E., & Koç, M. M.,2023, Temel İnce Film Üretim Teknikleri Bir Bakış. Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 9(1), 213-236.

Kaya, Ö., 2019, Hidrotermal Yöntemle Büyütülen CuO İnce Filmlerde Sentez Süresi ve Sıcaklığının Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 86s.

Kim, T. G., Oh, H. B., Ryu, H., & Lee, W. J., 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.

Kobayashi, H., Nakamura, T., & Takahashi, N., 2007, Preparation of Cu_2O films on MgO (1 1 0) substrate by means of halide chemical vapor deposition under atmospheric pressure, Materials Chemistry and Physics, 106(2-3), 292-295.

Koç, M., 2012, Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Alüminyum, Antimon ve Bakır Katkılı Nano Tanecikli TiO_2 İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Kundakçı, M. 2007, In_2S_3, CdS ve $In_{1-x}Cd_xS$ Yarıiletken İnce Filmlerinin Sılar Metodu ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu, A.Ü. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Kuo, C. H., Chen, C. H., & Huang, M. H., 2007, Seed-mediated synthesis of monodispersed Cu_2O nanocubes with five different size ranges from 40 to 420 nm, Advanced Functional Materials, 17(18), 3773-3780.

Lai, G., Wu, Y., Lin, L., Qu, Y., & Lai, F., 2013, Low resistivity of N-doped Cu_2O thin films deposited by rf-magnetron sputtering, Applied Surface Science, 285, 755-758.

Laidoudi, S., Bioud, A. Y., Azizi, A., Schmerber, G., Bartringer, J., Barre, S., & Dinia, A., 2013, Growth and characterization of electrodeposited Cu_2O thin films, Semiconductor science and technology, 28(11), 115005.

Lee, Y. S., Winkler, M. T., Siah, S. C., Brandt, R., & Buonassisi, T., 2011, Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering, Applied Physics Letters, 98(19).

Liu, Y. L. L., Liu, Y. C., Mu, R., Yang, H., Shao, C. L., Zhang, J. Y., Lu, Y. M., Shen, D. Z., & Fan, X. W., 2005, The Structural And Optical Properties Of Cu_2O Films Electrodeposited On Different Substrated, Semiconductor Science And Technology, 20, 44-49.

Maruyama, T., 1998, Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate, Solar energy materials and solar cells, 56(1), 85-92.

McShane, C. M., 2011, Electrochemical Fabrication Of Cu_2O Electrodes For Photoelectrochemical And Photovoltaic Applications, Purdue University, Ph. D. Thesis, Institute Of Science, Indiana.

Min, S. P., 2020, ParkSwitching enhancement via a back-channel phase-controlling layer for p-type copper oxide thin-film transistors, Applied Materials - ACS Publication, 12, 24929.

Nathan, M. I., Dumke, W. P., Burns, G., & Dill Jr, F. H., 1962, Stimulated Emission Of Radiation From GaAs P-N Junctions, Applied Physics Letters, 1, 62.

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, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27, 1897-1900.

Ohring, M., 1992, The Materials Science Of Thin Films, Academic Press.

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

Ot, H., 2015, Oksijen Basıncının D.C. Magnetron Sputtering Tekniğiyle Büyütülen CuO Filmlerin Optiksel ve Elektriksel Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 75s.

Ottosson, M., & Carlsson, J. O., 1996, Chemical vapour deposition of Cu_2O and CuO from CuI and O_2 or N_2O, Surface and Coatings Technology, 78(1-3), 263-273.

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

Özaslan, D., & Gümüş, C., 2016, SILAR metodu ile hazırlanan bakır oksit ince filmin fiziksel özelliklerine tavlamanın etkileri, Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 34(1), 130-138.

Özaslan, D., Güneş, M., & Gümüş, C., 2017, Physical properties of Cu_2O thin films prepared by Silar method, Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 23(7), 854–857.

Özyurt Kuş, F., 2010, Bakır oksit/çinko oksit heteroeklem yapıların elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 121s.

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(2), 421-427.

Park, J. W., Jang, H., Kim, S., Choi, S. H., Lee, H., Kang, J., & Wei, S. H., 2011, Microstructure, optical property, and electronic band structure of cuprous oxide thin films, Journal of Applied Physics, 110(10).

Pathan, H. M., & Lokhande, C. D., 2004, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, Bulletin of Materials Science, 27, 85-111.

Rao, C. N. R., 1989, Transition Metal Oxides. Annu, Rev. Phys. Chem, 40, 291–326.

Rastkar, A. R., Niknam, A. R., & Shokri, B., 2009, Characterization of copper oxide nanolayers deposited by direct current magnetron sputtering, Thin Solid Films, 517(18), 5464-5467.

Ravichandran, A. T., Dhanabalan, K., Vasuhi, A., Chandramohan, R., & Mantha, S., 2014, Morphology, bandgap, and grain size tailoring in Cu_2O thin film by SILAR method, IEEE Transactions on Nanotechnology, 14(1), 108-112.

Ray, S. C., 2001, Preparation of copper oxide thin film by the sol–gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, Solar Energy Materials and Solar Cells, 68(3-4), 307-312.

Reyes-Vallejo, O., Escorcia-García, J., & Sebastian, P. J., 2022, Effect of complexing agent and deposition time on structural, morphological, optical and electrical properties of cuprous oxide thin films prepared by chemical bath deposition, Materials Science in Semiconductor Processing, 138, 106242.

Riordan, M., Hoddeson, L., & Herring, C., 1999, The Invention Of The Transistor, Reviews Of Modern Physics, 71(2), 336-345.

Serin, T., Sarı, H., Tarımcı, Ç., Serin, N., 2010. Yüzey Durumlarının Metal/Bakır(I) oksit/Metal Yapılarının Foto-Voltaik Özellikleri Üzerindeki Etkisinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi Bilimsel Arastırma Projeleri, Ankara, 13s.

Sönmezoğlu, S., 2010, Nano Tanecikli TiO_2 İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., & Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 28(5), 389-404.

Subaşı, E., 2020, Cu_2O [Bakır (I) Oksit] İnce Filmlerin Elektrokimyasal Teknikle Üretilmesi ve Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 71s.

Sun, G., 2022, Cu_2O İnce filmlerin optik, yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 125s.

Taktakoğlu, R., ,2016, Elektrokimyasal yöntemle ZnO ince film üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 78s.

Taktakoğlu, R., & KAVAK, H., 2016, Elektrokimyasal yöntemle ZnO ince film üretimi ve karakterizasyonu, ÇÜ Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 34(3), 3-12.

Taşdemirci, T. Ç., 2020, Çözelti Konsantrasyonu ve Kalınlığın SILAR Tekniği ile Büyütülen CuO İnce Filmi Üzerine Etkisi, Erzincan University Journal of Science and Technology, 13(1), 171-180.

Terim Kapani, K. A., 2006, Scanning-Elektron Mikroskobu, YYÜ Vet. Fak. Derg, 17(1-2), 55-58.

Tezcan, F., 2018, Sudan Fotoelektrokimyasal Yöntemle Hidrojen Elde Edilmesi İçin Elektrot Geliştirilmesi, Ç.Ü, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Toprak, Ş., 2022, Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan Cr:CuO/n-Si Fotodiyotların Üretimi ve Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman, 67s.

Türküz, M. C., 2006, Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Yapılan Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamanın Kaplama Parametrelerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 291s.

Uchiyama, H., Hasegawa, Y., Morita, H., Kurokouchi, A., Wada, K., & Komine, T., 2006, Thermoelectric property of Cu_2O thin film deposited by Reactive Ion Plating method, In 2006 25th International Conference on Thermoelectrics (pp. 379-381). IEEE.

Ulutaş, C., 2009, Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş MnS İnce Filmlerin Özelliklerine Isısal Tavlamanın Etkisi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 140s.

Ulutas, C., Erken, Ö., Günes, M., Özkendir, O. M., & Gümüs, C., 2022, Investigation on the electronic and physical properties of gamma-MnS films as a function of thickness, Materials Science in Semiconductor Processing, 140, 106412.

Uzun, H., Fındık, F., ve Salman, S., 2003, Malzeme Bilimine Giriş, Değişim Yayınları, İstanbul, 247s.

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, 779s, 387-393.

Wang, Y., Ghanbaja, J., Soldera, F., Boulet, P., Horwat, D., Mücklich, F., & Pierson, J. F., 2014, Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu_2O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism, Acta Materialia, 76, 207-212.

Welch, D. F., 2000, A Brief History Of High-Power Semiconductor Lasers, IEEE Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics, 6, 1470-1477.

Xiong, L., Yu, H., Yang, G., Qiu, M., Chen, J., & Yu, Y., 2010, A simplified chemical synthesis of Cu_2O films with periodic pattern transfer. Thin Solid Films, 518(23), 6738-6745.

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 and Coatings Technology, 216, 166-171.

Valladares, L. D. L. S., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S. I., Mitrelias, T., Majima, Y., 2012, Crystallization and electrical resistivity of Cu_2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO_2/Si substrates, Thin Solid Films, 520(20), 6368-6374.

Yeşilçubuk, S. A., 2002, Reaktif Dc Magnetron Sıçratma Tekniği İle N-tipi Silisyum Altlık Üzerine Bakır Oksit İnce Film Biriktirme, Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yıldırım, G., 2022, Sürfaktan CAPB Kullanılarak Üretilen Bakır (II) Oksit (CuO) İnce Filmlerin Yapısal ve Optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 50s.

Yıldız, Y., 2022, Kobalt Katkılı Bakır Oksit İnce Film Tabanlı Yapıların Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Batman, 43s.

Yu, Z. Q., Wang, C. M., Engelhard, M. H., Nachimuthu, P., McCready, D. E., Lyubinetsky, I. V., & Thevuthasan, S., 2007, Epitaxial growth and microstructure of Cu_2O nanoparticle/thin films on $SrTiO_3$ (100), Nanotechnology, 18(11), 115601.

Yurddaskal, M., Dikici, T., & Celik, E., 2016, Effect of annealing temperature on the surface properties and photocatalytic efficiencies of Cu_2O /CuO structures obtained by thermal oxidation of Cu layer on titanium substrates, Ceramics International, 42(15), 17749-17753.

Zheludev, N., 2007, The Life And Times Of The LED- A 100-Year History, Nature Photonics, 1, 189-192.

Zhu, H., Zhang, J., Li, C., Pan, F., Wang, T., & Huang, B., 2009, Cu_2O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering, Thin Solid Films, 517(19), 5700-5704.

Zolfaghari-Isavandi, Z., & Shariatinia, Z., 2018, Enhanced efficiency of quantum dot sensitized solar cells using Cu_2O /TiO_2 nanocomposite photoanodes, Journal of Alloys and Compounds, 737, 99-112.

ÖZGEÇMİŞ

Gülüzar TEZCAN, İlköğrenime Şehit İlbey Gülbey İlköğretim Okulunda başladım. Ardından Şehitlik İlköğretim Okulu ve Şakirpaşa Anadolu Lisesinde okudum. 2006 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde başladığım yükseköğretimimi yatay geçiş yaparak 2011 yılında Çukurova Üniversitesin de tamamladım. 2022 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım.

EKLER

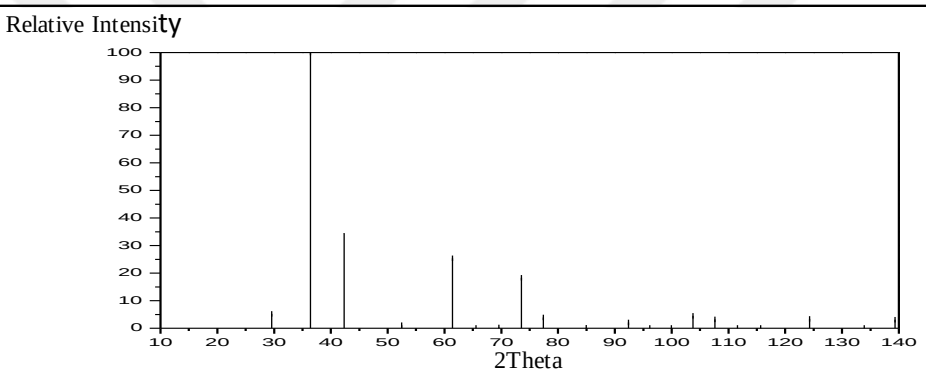
Ek 1: Cu_2O standart PDF kartı.

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

Sub-File Name: Inorganic, Alloy&Metal, Battery Material, Common Phase, Forensic, Superconducting Material, ICSD...

Formula:	Cu_2O	
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: Cu_2O 1.Formula from original source: Cu_2O . ICSD Collection Code: 52043. Calculated Pattern Original Remarks: The `forbidden` eeo-reflections are satisfactory represented by U12(Cu), R=.055. Wyckoff Sequence: b a(PN3-MS). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.



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	1	1	1							
3	42.31	2.134	34.3	2	0	0							
4	52.47	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	1.35	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	103.7	0.979	4.5	3	3	1							
15	107.6	0.954	3.2	4	2	0							
16	111.6	0.931	0.1	4	2	1							
17	115.7	0.91	0.1	3	3	2							
18	124.3	0.871	3.4	4	2	2							
19	133.9	0.837	0.1	5	1	0							
20	139.3	0.821	3.1	5	1	1							

Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

2014-Apr-17 10:11:22 Page-1/1