ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Doğan ÖZASLAN

TAVLAMA SICAKLIĞININ FARKLI KALINLIKLARDA HAZIRLANAN Cu_2O İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2016

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAVLAMA SICAKLIĞININ FARKLI KALINLIKLARDA HAZIRLANAN Cu_2O İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Doğan ÖZASLAN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2016 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

.....	.....	.....
Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ	Prof. Dr. Faruk KARADAĞ	Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

.....	.....
Doç. Dr. O. Murat ÖZKENDİR	Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ
ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2015-3778

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

TAVLAMA SICAKLIĞININ FARKLI KALINLIKLARDA HAZIRLANAN Cu_2O İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Doğan ÖZASLAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yıl: 2016, Sayfa: 207
Jüri : Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
: Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ

Bu tezde, SILAR yöntemi (ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu) kullanılarak 70 °C'de cam alttabanlar üzerine 10, 30 ve 40 daldırma döngüsü ile Cu_2O yarıiletken ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen Cu_2O ince filmler, 100, 300 ve 500 ^oC'de bir saat süre ile tavlanarak tavlama sıcaklığının filmlerin yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Cu_2O ince filmlerin X-ışını kırınım (XRD) analizlerinden filmlerin polikristal yapıda ve kübik fazda oluştuğu görülmüştür. Tavlama ile Cu_2O ince filmlerin CuO ince filmlere dönüştüğü tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan enerji bant aralığı (E_g), yansıma (R), kırılma indisi (n) değerleri hesaplanmıştır. Bakır oksit ince filmlerinin görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerleri %2-61 olarak bulunmuştur. Görünür bölgedeki ortalama kırılma indisi (n) değerleri 2.14-11olarak hesaplanmıştır. Filmlerin enerji bant aralığı değerlerinin (E_g) tavlama sıcaklığı ile azaldığı ve 2.57-1.77 eV arasında değiştiği tespit edilmiştir. FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntülerinden filmlerin genellikle küresel yapıda homojen dağılım gösterdiği ve tavlama sıcaklığının etkisi ile daha sıkı bir yapının oluştuğu görülmüştür. Hall ölçümlerinden ince filmlerin p-tipi iletkenlik gösterdiği bulunmuştur. Cu_2O ve CuO ince filmlerin özdirenç (ρ) değerleri ise sırasıyla $7.4x10^3$-$1.1x10^4$ ve $5.1x10^2$-$8.2x10^3$ Ωcm bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: SILAR, İnce film, Cu_2O, CuO, XRD, SEM, Optik ve Elektriksel özellikler

ABSTRACT

PhD THESIS

PHYSICAL PROPERTIES OF Cu_2O THIN FILMS PREPARED WITH DIFFERENT THICKNESSES OF THE ANNEALING TEMPERATURE EFFECT ON

Doğan ÖZASLAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Year: 2016, Pages: 207
Jury : Assoc. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
: Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Assoc. Prof. Dr. O. Murat ÖZKENDİR
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ

In this thesis, semiconductor Cu_2O thin films are obtained using SILAR (Succesive Ionic Layer Adsorption and Reaction) method at 70 °C on a substrate through 10, 30 and 40 immersion cycles. The films then are subjected to different annealing procedures at 100, 300 and 500 °C. The effect of various annealing temperatures are examined in terms of the change in structural, optical, morpholgical and electrical properties of the films. The XRD analyses indicate that Cu_2O thin films exhibit a polycrystal structure and cubic phase. It is also concluded that annealing leads to a transition from Cu_2O to CuO in the thin film structure. Optical parameters such as energy band gap (E_g), reflectivity (R) and refractive index values are acquired using aforementioned basic parameters. Optical transmittance values of Cu_2O thin films in the visible region are attained to be between 2-61% whereas calculations for refractive indices (n) indicate that the values vary between 2.14-11. There found to be an inverse correlation between the annealing temperature and energy band gap values (E_g) where an increase in the anneling temperature leads to a drop in the energy band gap of given thin films within the interval of 2.57-1.77 eV. FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) analyses demonstrate that a homogeneous spherical structure through the sample is observed. A more closely-packed structure is detected with respect to increasing annealing temperature. From the Hall effect measurement, it was found that Cu_2O and CuO thin film exhibits p-type conduction. The resistivity values of Cu_2O and CuO thin films are measured to be $7.4x10^3$-$1.1x10^4$ ve $5.1x10^2$-$8.2x10^3$ Ωcm, respectively.

Key Words: SILAR, Thin film, Cu_2O, CuO, XRD, SEM, Optical and Electrical properties

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren, danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimde yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Gülay ALTINDEMİR ve Öğrt. Gör. Dr. Necdet TOSUN'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve varlıklarıyla hayatıma mutluluk, neşe ve anlam katan sevgili oğlum Arda Çağan ÖZASLAN ve sevgili eşim Sibel ÖZASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ X
SİMGELER VE KISALTMALAR XVIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Yarıiletkenlerin Tarihçesi ve Önemi 1
1.2. İnce Film Üretme Teknikleri 3
1.2.1. Buhar Fazda Büyütme 4
1.2.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme 4
1.2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme 5
1.2.2. Sıvı Fazda Büyütme 6
1.2.2.1. SILAR Yöntemi 6
1.2.2.2. Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) 7
1.2.2.3. Sol-Jel Yöntemi 8
1.2.2.4. Elektrokimyasal Yöntem 8
1.2.3. Katı Fazda Büyütme 9
1.2.3.1. Mekanik Aşındırma 9
1.2.3.2. Devitrifikasyon 10
1.3. Katıların Kristal Yapısı 10
1.3.1. Amorf, Moleküler ve Kristal Yapı 10
1.3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri 13
1.3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri 16
1.4. Katıların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 18

1.4.1. X-Işınları 18
1.4.2. X-Işınları Kırınımı 22
1.4.3. Bragg Yasası 23
1.4.3.1. Laue Yöntemi 25
1.4.3.2. Döner Kristal Yöntemi 27
1.4.3.3. Toz Yöntemi 28
1.5. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri 29
1.6. Katılarda Enerji Seviyeleri ve Bant Yapıları 33
1.6.1. İletkenler 35
1.6.2. Yalıtkanlar 36
1.6.3. Yarıiletkenler 36
1.7. Yarıiletken Tipleri 42
1.7.1. Katkısız (Saf) Yarıiletkenler 42
1.7.2. Katkılı Yarıiletkenler 45
1.7.2.1. n-tipi yarıiletkenler 46
1.7.2.2. p-tipi Yarıiletkenler 48
1.8. Mobilite 51
1.9. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik 53
1.9.1. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı 54
1.10. Hall olayı 57
1.11. Yarıiletkenlerde Optik Özellikler 60
1.11.1. Temel Soğurma 64
1.11.1.1. Doğrudan Bant Geçişi 66
1.11.1.2. Dolaylı Bant Geçişi 68
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 73
3. MATERYAL VE METOT 103
3.1. GİRİŞ 103
3.2. SILAR Yöntemiyle Cu_2O İnce Film Elde Edilmesi 103

3.2.1. SILAR Yöntemi 103
3.2.2. Alt Tabanların Hazırlanması 106
3.2.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması 106
3.2.4. Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi (Deneyin yapılışı) 107
3.2.5. Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar 108
3.2.6. Kristalin Büyüme Mekanizması 109
3.2.7. Tavlama Etkisinin Araştırılması 112
3.3. Yapısal Analizler 112
3.3.1. X-Işını Kırınım Yöntemi 112
3.3.2. Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 113
3.3.3. Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi 114
3.3.3.1. Optiksel Sabitlerin Hesaplanması 115
3.3.3.2. Enerji Bant Aralığının Bulunması 116
3.3.3. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi 118
3.3. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi 120
3.4. Bakır (I) Oksit (Cu_2O) ve Özellikleri 120
3.5. Bakır (II) Oksit (CuO) ve Özellikleri 121
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 123
4.1. Bakır Oksit İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Analizleri 123
4.2. Bakır Oksit İnce Filmlerin Optik Özellikleri 150
4.3. Cu_2O ve CuO İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri 171
4.4. Film Kalınlıklarının Hesabı 180
4.5. Cu_2O ve CuO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri 181
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 183
5.1. Sonuçlar 183
5.2. Öneriler 190

KAYNAKLAR.....191
ÖZGEÇMİŞ.....207

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri..... 14
Çizelge 1.2. İlk dört ana enerji seviyesindeki elektronların düzenlenmesi 34
Çizelge 4.1. 70 °C'de 10 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 126
Çizelge 4.2. 100 °C'de tavlanan d39 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 128
Çizelge 4.3. 300 °C'de tavlanan d39 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 130
Çizelge 4.4. 500 °C'de tavlanan d39 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 132
Çizelge 4.5. 70 °C'de 30 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 134
Çizelge 4.6. 100 °C'de tavlanan d43 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 136
Çizelge 4.7. 300 °C'de tavlanan d43 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 138
Çizelge 4.8. 500 °C'de tavlanan d43 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 140
Çizelge 4.9. 70 °C'de 40 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 142
Çizelge 4.10. 100 °C'de tavlanan d44 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 144
Çizelge 4.11. 300 °C'de tavlanan d44 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 146
Çizelge 4.12. 500 °C'de tavlanan d44 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri..... 148

Çizelge 4.13. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri..... 156
Çizelge 4.14. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri..... 162
Çizelge 4.15. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri..... 167

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. İnce film üretim teknikleri 4
Şekil 1.2. Fiziksel buhar biriktirme teknikleri..... 5
Şekil 1.3. Katılarda atomların diziliş biçimleri (a) Amorf yapı (b) Kristal yapı..... 11
Şekil 1.4. Kristal örgü ve birim hücre 12
Şekil 1.5 Birim hücrede, kristali tanımlamak için gereken parametrelerin gösterimi 13
Şekil 1.6. Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi 15
Şekil 1.7 Kristal doğrultularının ve birim hücredeki bazı kristal düzlemlerinin Miller indisleriyle gösterimi 16
Şekil 1.8. Farklı yönelimlere sahip kristal düzlemleri ve Miller indisleri..... 17
Şekil 1.9. X-ışını oluşumunun şematik gösterimi 20
Şekil 1.10. X-ışını tüpünün şematik gösterimi..... 20
Şekil 1.11. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışını spektrumu..... 22
Şekil 1.12. Paralel iki dalga vektörü arasındaki etkileşmenin iki sınır durumu 23
Şekil 1.13. X-ışınlarının kristal düzlemleri tarafından yansıtılması..... 24
Şekil 1.14. Paralel iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı..... 24
Şekil 1.15. ZnMgHo kristali için Laue deseni 26
Şekil 1.16. Laue yöntemi için deneysel düzeneğin şematik gösterimi..... 26
Şekil 1.17. Döner kristal yöntemi için deneysel düzeneğin şematik gösterimi 27
Şekil 1.18. Silisyum ve Germanyum atomu..... 31
Şekil 1.19. Siliyumun kristalindeki kovalent bağ 31
Şekil 1.20. Bohr atom modeline göre bakır atomunun yapısı ve enerji seviyeleri. 34

Şekil 1.21. İletken, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin elektron bant yapısının şematik gösterimi 35
Şekil 1.22. (a) Yarıiletkenin bant yapısı (b) bandın şematik olarak gösterimi 37
Şekil 1.23. Farklı sıcaklıklar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun enerjiye göre değişimi..... 38
Şekil 1.24. Silisyum ve germanyum elmas yapıda kristalleşir..... 44
Şekil 1.25. Saf silisyum atomunun kovalent bağ yapısı..... 45
Şekil 1.26. Silisyum atomuna fosfor katkılanmasının temsili olarak gösterimi 46
Şekil 1.27. Donör enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde ve iletim bandına yakındır 47
Şekil 1.28. Silisyum içindeki galyum safsızlığının temsili olarak gösterimi 49
Şekil 1.29. Akseptör enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde ve valans bandına yakındır..... 49
Şekil 1.30. (a) Saf, (b) n tipi, ve (c) p tipi yarıiletkenlerin enerji seviyeleri 51
Şekil 1.31. Elektrik alanın etkisi altında elektronların ve boşlukların hareket yönleri 52
Şekil 1.32. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi 57
Şekil 1.33. p-tipi yarı iletkende Hall olayı 58
Şekil 1.35. (a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar materyalden geçer (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar soğrulur 65
Şekil 1.36. Yarıiletkende temel soğurma spektrumu 65
Şekil 1.37. Doğrudan bant geçişi; gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ise 1, büyük ise 2 geçişi olarak görülür 66
Şekil 1.38. Dolaylı bant geçişlerinde momentumun korunumu için bir fonon salınması ve soğurulmasının şematik gösterimi..... 69
Şekil 3.1. SILAR yöntemiyle Cu_2O ince film elde etmek için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi..... 107

Şekil 3.2. 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ince filmler ve kullanılan çözeltiler (a) sodyum hidroksit, (b) bakır tiosülfat..... 108
Şekil 3.3. Frank-Van Der Merwe büyüme modeli 110
Şekil 3.4. Volmer-Weber büyüme modeli 111
Şekil 3.5. Stranski-Krastanov büyüme modeli..... 111
Şekil 3.6. Rigaku RadB difraktometre sistemi..... 113
Şekil 3.7. ZEISS SUPRA 55VP alan taramalı elektron mikroskobu 114
Şekil 3.8. Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi..... 115
Şekil 3.9. Yarıiletkenin a-*E* değişim grafiği 117
Şekil 3.10. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değişiminden, enerji bant aralığının belirlenmesi 118
Şekil 3.11. Ecopia marka hall ölçüm sistemi HS-3000..... 119
Şekil 3.12. (a) Mıknatıs kiti (b) Dört nokta yöntemli sistem aparatı..... 119
Şekil 3.13. Cu_2O bileşiğinin birim hücresi..... 121
Şekil 3.14. CuO bileşiğinin (a) birim hücresi, (b) kristal yapısının bir bölümü 122
Şekil 4.1. MAUD programı ile çizilen a) Cu_2O ve b) CuO'nun kristal birim hücre yapıları..... 124
Şekil 4.2. 70 °C'de 10 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 125
Şekil 4.3. 10 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 100 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 128
Şekil 4.4. 10 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 300 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 130
Şekil 4.5. 10 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 132
Şekil 4.6. 70 °C'de 30 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni..... 134

Şekil 4.7. 30 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 100 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 136
Şekil 4.8. 30 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 300 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 138
Şekil 4.9. 30 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 140
Şekil 4.10. 70 °C'de 40 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 142
Şekil 4.11. 100 °C'de 40 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmine ait X-ışını kırınım deseni 144
Şekil 4.12. 40 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 300 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 146
Şekil 4.13. 40 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni 148
Şekil 4.14. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği 150
Şekil 4.15. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği 151
Şekil 4.16. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmler için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre $h\nu$ değişim grafiği 151
Şekil 4.17. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 152
Şekil 4.18. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 152
Şekil 4.19. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 155

Şekil 4.20. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği 155
Şekil 4.21. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filminde $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine $h\nu$ bağlı değişimi 156
Şekil 4.22. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 157
Şekil 4.23. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 157
Şekil 4.24. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 160
Şekil 4.25. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği 161
Şekil 4.26. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filminde $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine $h\nu$ bağlı değişimi 161
Şekil 4.27. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 162
Şekil 4.28. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 163

Şekil 4.29. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 166
Şekil 4.30. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı soğurma grafiği 166
Şekil 4.31. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filminde $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine $h\nu$ bağlı değişimi 167
Şekil 4.32. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 168
Şekil 4.33. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 168
Şekil 4.34. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin 150000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 171
Şekil 4.35. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 172
Şekil 4.36. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 172
Şekil 4.37. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 173
Şekil 4.38. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin 150000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 175

Şekil 4.39. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 175
Şekil 4.40. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 176
Şekil 4.41. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 176
Şekil 4.42. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin 150000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 178
Şekil 4.43. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 178
Şekil 4.44. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 179
Şekil 4.45. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü 179

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\%T$	: Optiksel Geçirgenlik
$[Cu(S_2O_3)]^-$	: Bakır Tiosülfat
$\mathcal{E}$	: Dielektrik sabiti
$\mathcal{E}_1$	: Reel Dielektrik Katsayısı
$\mathcal{E}_2$	: İmajiner Dielektrik Katsayısı
A	: Optik soğurma (Optik Yoğunluk)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALE	: Atomik Tabaka Epitaksi
CBD	: Kimyasal Banyo Depolama
Cu_2O	: Kuprit, $a=b=c=4{,}1800$, $\alpha=\beta=\delta=90^o$
Cu_2O	: Bakır (I) Oksit, $a=b=c=4{,}2685$, $\alpha=\beta=\delta=90^o$
CuO	: Tenorit, Bakır (II) Oksit
$CuSO_4.5H_2O$	: Bakır Sülfat Pentahidrat
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
E_a	: Alıcı (Akseptör) Enerji Seviyesi
E_{c1}	: İletim Bandının Alt enerji Değeri
E_{c2}	: İletim Bandının Üst enerji Değeri
EBE	: Elektron Atmalı Buharlaştırma
EDS	: Enerji Saçılım Spektroskopisi
EDX-EDAX	: Enerji Dağınımlı X-Işını Spektroskopisi
E_F	: Fermi Enerjisi
E_g	: Enerji Bant Aralığı
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analizi
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans

ETA	: Elektrotermal Analiz
E_v	: Verici (Donör) Enerji Seviyesi
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
FTO	: Flor Karışımlı Kalay Oksit
h	: Plank Sabiti
$g_e(E)$	: İletim Bandındaki Elektronların Durum Yoğunluğu
$g_v(E)$	: Valans Bandındaki Boşluklar İçin Durum Yoğunluğu
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
HPS	: Hidrojen Plazma Söktürme
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Sönüm Katsayısı
k_B	: Boltzman Sabiti
M	: Molar
M_i	: Film Oluşturulmadan Önce Alttaban Kütlesi
M_s	: Film Oluşturulduktan Sonra Alttaban Kütlesi
MAUD	: Material Analysis Using Diffraction
MBE	: Molekül Demet Epitaksi
MOCVD	: Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
n	: Kırılma İndisi
$n_i(T)$	: Özgün Taşıyıcı Yoğunluğu
$Na_2S_2O_3$	: Sodyum Tiosülfat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NW	: Nano Tel
PEC	: Foto Elektrokimyasal Hücre
PL	: Fotolüminesans

PLD	: Lazer Atmalı Depolama
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
Scmm	: Aktif gaz akış oranı
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SE	: Spektroskopik Elipsometri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	: Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SIMS	: Sekonder İyon Kütle Spektroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFT	: İnce Film Transistör
TL	: Tauc-Lorentz
TSC	: Trisodyum Sitrat
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işınları Floresans Spektroskopisi
α	: Soğurma Katsayısı
ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik
θ	: Bragg Açısı
m_e^*	: Elektronların Etkin Kütlesi
m_b^*	: Boşluğun Etkin Kütlesi
m_0	: Durgun Kütle
λ	: Dalgaboyu
υ	: Işığın frekansı
$f(E)$	: Fermi dirac dağılım fonksiyonu

1. GİRİŞ

1.1. Yarıiletkenlerin Tarihçesi ve Önemi

18. yüzyılın başlarında malzemeler, iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılmaktaydı. 1833'de Michael Faraday gümüş sülfürde, sıcaklığın artmasıyla elektriksel direncin azaldığını keşfetmiş ve yeni bir malzeme sınıfı tanımlayarak bu sınıfa "Yarıiletken Malzeme" adını vermiştir (Kasap, 2006). 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğu gözlemleyerek Fotovoltaik (PV) olayını bulmuştur. 1873 yılında Willoughby Smith selenyumun (Se) foto iletkenliğini keşfederek katı maddelerinde PV etki oluşturabileceğini görmüş ve ilk PV düzeneği oluşturmuştur (Erken, 2015). 1883'de Charles Fritts güneş ışığını, selenyum ve altın kullanarak elektriğe dönüştüren bir cihaz olarak ilk solar hücreyi üretmiştir. Fotovoltaik etki ile ilgili en kapsamlı teorik çalışma ise 1904'te Albert Einstein tarafından yapılmış ve bu çalışma ile 1921 yılında Nobel ödülünün sahibi olmuştur. Einstein' in bu teorik açıklaması, 1916 yılında Robert Millikan tarafından denenmiş ve 1932 yılında Cd-Se yapısında fotovoltaik etkinin gözlendiği açıklanmıştır. Edison'un ampulü bulmak için yaptığı denemelerde tesadüfen keşfettiği ancak pratik bir uygulamasını bulamadığı elektrotlu lambayı (vakum tüpü), İngiliz J. A. Fleming 1904'te telsiz sinyallerini algılamak için kullanmıştır. Bu olaydan sonra ABD'li mucit L. de Forest, 1906'da Edison'un iki elektrotlu lambasına bir elektrot daha takarak lambanın (triyot) ses sinyali yükselticisi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Tek yönde kontrollü akım geçiren triyot sayesinde, elektronik gelişerek radyo, telsiz ve daha sonra da televizyonlar dünyaya yayılmıştır. İlk bilgisayarın yapımında ise yirmi bin civarında vakum tüpü kullanılmıştır. 1923 yılında Schottky'nin yayınladığı kuru doğrultmaçlar (redresör) teorisi, yarı iletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olarak kabul edilmektedir. 1943'de Karkl Lark-Horovitz yüksek kalitede germanyumu diyot yapmak için kullanmıştı. İkinci dünya savaşının

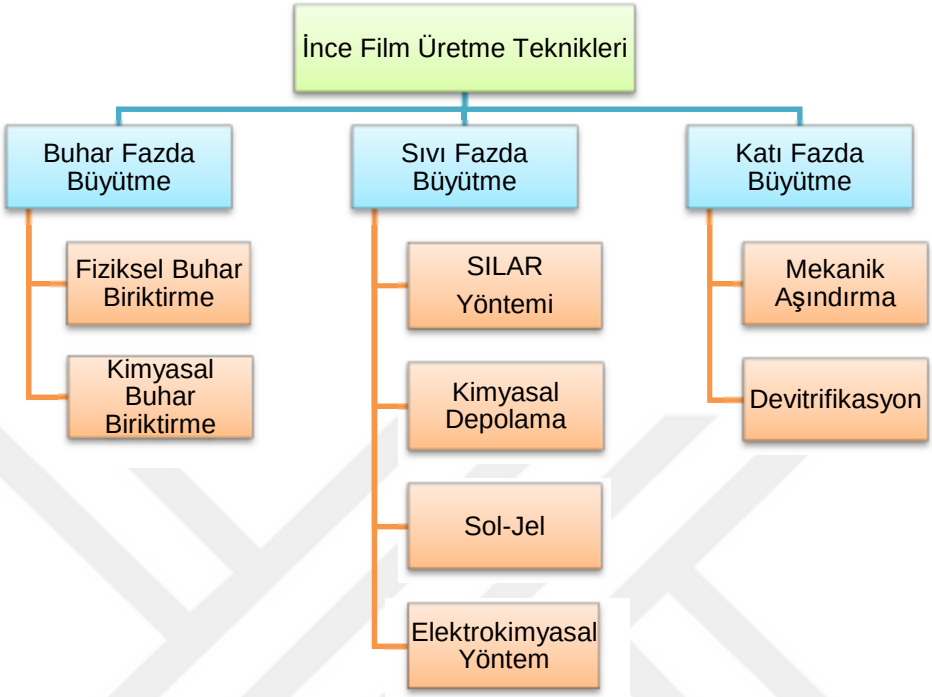
çıkmasıyla savunma sanayi uygulamaları ve radar gereksinimleri yarıiletken diyotların gelişimine hız kazandırmıştır. 1945'de Bell Telephone Laboratuvarları vakum tüpü teknolojisinin yerine geçecek bir araştırma girişimi başlattı. Shockley, Brattain ve Bardeen yüzlerce denemeden sonra 1947'de nokta-temaslı germanyum transistörünü icat ederek 1956'da Nobel ödülü aldılar. Yarı iletken teknolojisinin sıçrama noktası olan transistörler elektronik sanayinde devrim olarak nitelendirilecek gelişmelere yol açmıştır. Intel şirketinin kurucularından biri olan Robert Noyce 1958'de entegre devre teknolojisi olarak adlandırılan bir süreç başlatmış ve mikroişlemcilerin günlük hayata geçmesini sağlamıştır. Güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik diyotlar ilk kez 1954 yılında Chapin tarafından silikon kristali üzerine gerçekleştirilmiştir. Fotovoltaik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen bu tarihi izleyen yıllarda araştırmalar ve ilk tasarımlar, uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Fotovoltaik güç sistemleri 1960'ların başından günümüz kadar uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı sürdürmektedir. Güneş pillerinin yeryüzünde de elektriksel güç sistemi olarak kullanılabilmesine yönelik araştırma ve geliştirme çabaları 1954'lerde başlamış olmasına karşın, gerçek anlamda ilgi 1973 yılındaki 1. petrol bunalımını izleyen zamanlarda olmuştur. Amerika, Avrupa, Japonya'da büyük bütçeli, geniş kapsamlı araştırma ve geliştirme projeleri başlatılmıştır. Bir yandan uzay çalışmalarında kendini ispatlamış silikon kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliğini artırma çabaları ve diğer yandan alternatif olmak üzere çok daha az yarı iletken malzemeye gerek duyulan ve bu nedenle daha ucuza üretilebilecek ince film güneş pilleri üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir. Yarıiletken malzemelerden üretilen ZnO, SnO_2, In_2O_3, Cu_2O, CuO, $CuGaO_2$ gibi saydam, iletken oksit filmler güneş pilleri, sıvı kristal ekranları, gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar, transistörler ve detektörler gibi optoelektronik devrelerde de yaygın kullanım alanları bulmaktadır (Alkoy 2005; Kim ve ark., 2008; Kawwam ve ark., 2013; Karabat ve Arsel, 2015).

Bakır oksit, son yıllarda güneş pili yapımında en çok tercih edilen malzemelerden birisidir. Bunun sebebi düşük maliyet ile kolayca elde edilebilir olmasının yanında düşük termal yayınıma ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışığı soğurma özelliğine sahip olmasıdır (Sumikura ve ark., 2008). Bakır oksitin iyi bilinen iki bileşik formu vardır. Bunlar, tenorite diye adlandırılan bakır (II) oksit (CuO) ve cuprite diye adlandırılan bakır (I) oksit (Cu_2O) dir (Thobor, 2003). Her ikisi de p-tipi yarıiletken özelliğe sahiptir. CuO siyaha yakın kahverengi veya koyu kahverengi renkte, yoğunluğu 6.3 g/cm^3, molekül ağırlığı 79.45 g/mol olan bir katıdır. 1.21-1.71 eV arasında doğrudan enerji bant aralığına sahiptir (Umeri ve Emumejaye, 2015). Cu_2O ise kırmızı renkli, molekül ağırlığı 143,09 g/mol ve enerji bant aralığı 2.10-2.60 eV arasında olan bir bileşiktir (Yoon, 2000; Oral, 2004; Alami, 2014). Bakır (I) oksit (Cu_2O) tabanlı güneş pilleri üzerinde yapılan bilimsel çalışmalar verimin %20 olabileceğini göstermektedir (Noguet, 1977; Olsen, 1982; Tanaka ve ark., 2005; Mageshwari, 2013; Shabu ve ark., 2015).

Bu çalışmada amaçlanan, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemiyle elde edilen yarıiletken Cu_2O ince filmlerinin yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özellikleri ve tavlamanın bu özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

1.2. İnce Film Üretme Teknikleri

19. yüzyıldan itibaren ince filmler üzerine yapılan bilimsel çalışmalar, daha yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir. Temel olarak ince film üretim teknikleri, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlayan depolama teknikleri, depolanacak olan malzemenin fiziksel haline göre, Şekil 1.1'deki gibi alt gruplara ayrılmaktadır (Zor, 1987; Sönmezoğlu ve ark. 2012).



Şekil 1.1. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

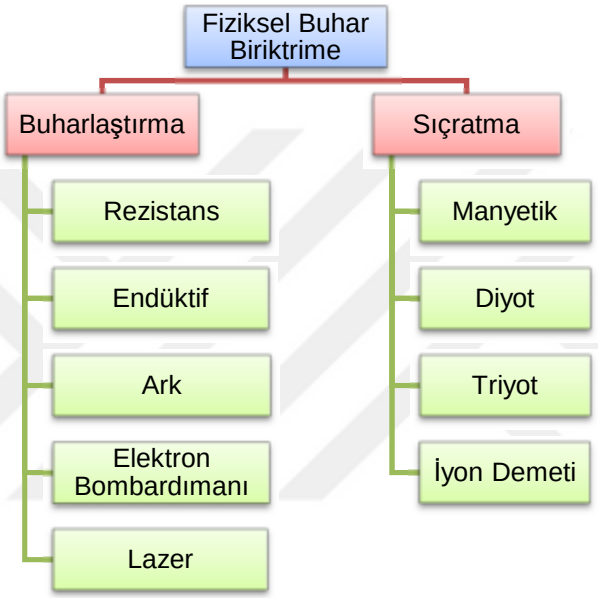
1.2.1. Buhar Fazda Büyütme

Kaplamaya veya taban malzemeye herhangi bir sınırlama getirmeksizin buhar fazında yapılan kaplama teknikleri; kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition - PVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

1.2.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme

Farklı kaplama işlemleri ile uygulanan bu tekniğin mekanizması; vakumlu ortamda, bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilmesi veya katı haldeki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma haline getirilerek, kontrollü olarak kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi olarak özetlenebilir (Joseph ve ark., 2005). Vakum ortamında katı veya sıvı halde

bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan alttaban malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan FBB yöntemi buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere iki grupta incelenmektedir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). Şekil 1.2'de fiziksel buhar biriktirme teknikleri gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Fiziksel buhar biriktirme teknikleri (Erken, 2015)

1.2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu genel olarak kimyasal maddelerin aynı anda buharlaşmasını sağlayıp taşıyıcı gazlar yardımıyla buharlaşan kimyasalların taşınarak ve eş zamanlı olarak iyon kaynağı olan hidrojen gazı ile reaksiyonun alttaban etrafında gerçekleşmesini sağlayan sistemdir. Hidrojen (H_2), azot (N_2), argon (Ar) ve helyum (He) MOCVD (metal-organik kimyasal buharlaştırma) büyütme süreçlerinde yaygın olarak tercih edilen inert (ilgili kaynakla tepkime vermeyen) taşıyıcı gazlardır (Perkgöz ve Bay, 2015). Kimyasal buhar biriktirme reaksiyonları çok geniş bir basınç yelpazesinde gerçekleşebilir.

Düşük basınç, sınır katmanlarında yayınımı (difüzyonu) ve eş biçimliliği yükseltir ve çoğunlukla biriktirme verimliliğinde artış sağlar (Erken, 2015).

1.2.2. Sıvı Fazda Büyütme

Sıvı fazda büyütme teknikleri, SILAR, kimyasal depolama, sol-jel ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere 4 gruba ayrılır.

1.2.2.1. SILAR Yöntemi

Sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu olarak adlandırılan SILAR yöntemi, ince film elde etmek için kullanılan en yeni çözüm metotlarından birisidir. SILAR yöntemi, değiştirilmiş kimyasal depolama yöntemi olarak da bilinir ve temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyonu ve reaksiyonu işleminden ibarettir (Ravichandran ve ark., 2015a; Bayansal ve ark., 2015). Alttaban malzeme kullanarak bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi adsorpsiyon olarak bilinir ve alttaban malzeme yüzeyi ile çözeltideki iyonlar arasında gerçekleşen ekzotermik bir yüzey işlemidir. Elde edilmek istenen ince filme göre kullanılacak çözeltiler uygun molarite ve miktarlarda hazırlandıktan sonra alttaban belirlenen süre kadar çözeltilere sırayla daldırılır ve işlem istenen sayı kadar tekrarlanır. Böylece çözeltiler arası daldırma işlemiyle bir çözeltiden alttaban üzerine yapışan madde ile diğer çözeltiden yapışan madde arasında kimyasal reaksiyon meydana gelerek istenilen ince film oluşur. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, konsantrasyonu, alttaban malzemenin doğası ve yüzey alanı gibi etkiler adsorpsiyon işlemini etkiler (Sasagawa ve Nosaka, 2003).

Bu yöntem çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda elde edilmesi için kullanılır. Ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişli bir metottur. Reaksiyon oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, alttaban olarak yalıtkan, yarıiletken, metal veya sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli malzemeler kullanılabilir ve alttaban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etme sürecinde,

başlangıç maddelerinin konsantrasyonu, karmaşık aracıların doğası, öncül çözeltilerin pH değeri ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartları önem taşımaktadır (Umeri ve Emumejaye, 2015). Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir. Bunlar şöyle sıralanabilir:

a) Yüksek kalitede alttaban ve herhangi bir aşamada vakum gerektirmektedir. Bu durum metodun endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantajlar sağlar.
b) Alttaban olarak kullanılacak malzemenin boyutları ve yüzey profili ile ilgili bir sınırlama yoktur.
c) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir.
d) Filme herhangi bir oranda element katkılama, katkı elementini katyonik çözeltinin bazı formlarına katma şeklinde oldukça kolay yapılabilir.
e) Çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle film kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilir.

SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili veya I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI, II-V-VI üçlü sülfürlü ve diğer muhtelif filmleri büyütmek için kullanışlı bir yöntemdir. Tez çalışmasında Cu_2O ince filmlerini oluşturmak için bu yöntem kullanılmıştır ve yöntemin uygulanması materyal ve metot kısmında daha detaylı anlatılmıştır.

1.2.2.2. Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD)

Kimyasal depolama yöntemi, çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Ultrasonik olarak temizlenmiş cam alttabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir süre tutularak cam alttaban yüzeyinde ince filmler oluşturulur. İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler arasında kimyasal depolama metodu (CBD) maliyeti oldukça

ucuz ve basit olan bir yöntemdir. Bu sistemde, sıcaklık ve reaksiyon zamanı, çözeltinin pH değeri, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi film kalitesine ve kalınlığına etki eden parametrelerdir (Demir, 2010).

1.2.2.3. Sol-Jel Yöntemi

Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; ince film kaplamalar, oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar, aşırı gözenekli aerojel malzemelerdir. “Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-gel sürecinde ana malzeme, çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan sole dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez ve çözücüden ayrılmazlar (Hui ve ark., 2013). Bu yöntemle ince filmler bir alttaban üzerine, solün döndürme ile kaplama (spin coating), püskürtme ile kaplama (spray pyrolsis), daldırma ile kaplama (dip coating) yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilebilir. Sol bu alttaban üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşür. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek film meydana gelir. Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır. Bu yöntemin dezavantajlarından bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir ve filmlerde karbon çözeltisi kalma olasılığı yüksektir (Hasançebi, 2006).

1.2.2.4. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme tekniği ile çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin metalik ya da metalik olmayan tabanlar üzerinde

elektrik alan sayesinde toplanmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde denetlenen değişkenin potansiyel ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri potansiyel kontrollü ve akım kontrollü elektrolizler olmak üzere ikiye ayrılır. Akım kontrollü elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması uygulanan potansiyelin artırılması ile mümkün olur. Bu potansiyel artışının sebep olacağı sakıncaları gidermek amacıyla genellikle tüketilen madde sürekli olarak ilave edilerek derişim sabit tutulur. Potansiyel kontrollü elektrolizle toplanma tekniği ard ardına elektron değişimi gerektiren durumlarda üstünlük sağlar (Asıl, 2010).

1.2.3. Katı Fazda Büyütme

Katı fazda büyütme işlemi temel olarak mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

1.2.3.1. Mekanik Aşındırma

Mekanik aşındırma, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nano yapılı malzemeleri üretmede kullanılır. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşme işlemlerini kapsar. Bu işlemlerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nano kristalli ince film yapılar elde edilir. Öğütme zamanı yeteri kadar uzun olduğunda, herhangi bir malzemede nanometre boyutunda taneler elde edilebilmektedir ve tane boyutları öğütme zamanı ile ters orantılı olarak minimum bir değere (ergime sıcaklığı ile ters orantılı) doğru azalmaktadır. Bununla beraber tane boyutları genellikle tam olarak nano boyutta değildir ve 3-5 μm arasındadır. Ancak bilimsel olarak bu mekanik öğütme işleminin safsızlık oluşumuna sebep olacağı, boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilemeyeceği konularında endişeler bulunmaktadır. Burada genellikle beklenen, mikron altı tane boyutunda çalışarak,

hacimsel yüksek saflıktaki malzemeler üretme olasılıklarını arttırmaktır (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

1.2.3.2. Devitrifikasyon

Devitrifikasyon, hızlı katılaştırma metodu olarak bilinir. Eriyik malzeme kompozisyonu hızlı katılaştırma ile amorf faz elde edilir. Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını arttırarak ve büyüme oranını azaltarak) nano yapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır. Bu basit metot nano kristalli malzemelerin manyetik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda ortak metottur (Sönmezoğlu ve ark., 2012; Erken, 2015).

1.3. Katıların Kristal Yapısı

Katı malzemeler, atomların veya iyonların oluşturdukları düzene göre sınıflandırılabilir. Bir kristal malzemede uzun aralıkta düzen mevcuttur. Atomlar, atomsal ölçekte uzun mesafelerde tekrar eden düzenli bir yapı oluştururlar. Yani katılaşma sırasında atomlar, en yakın komşu atomlara bağlanırken üç boyutta tekrar eden bir düzenin içinde yerlerini alırlar (Kittel, 1996). Normal katılaşma koşullarında, bütün metallerde, seramik malzemelerin çoğunda ve polimerlerin bir kısmında kristal yapı oluşur. Kristalleşmeyen malzemelerde, uzun aralıkta atomsal düzen bulunmaz (Uzun ve ark., 2003). Atomların diziliş şekilleri amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta incelenir.

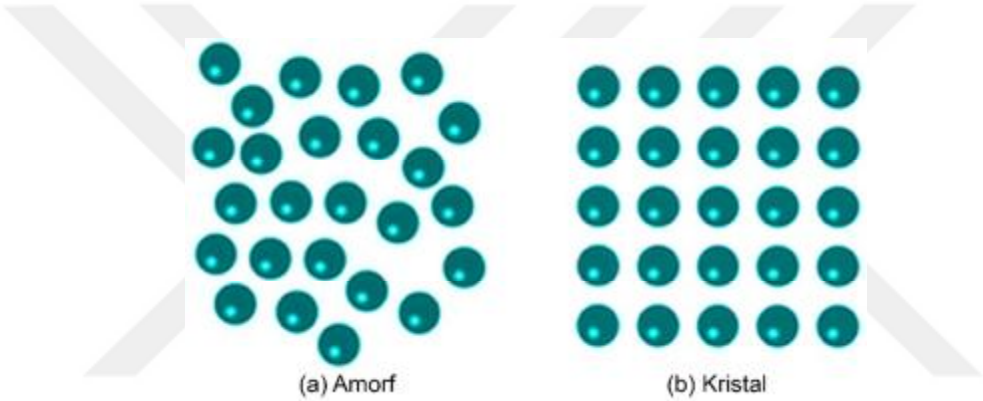
1.3.1. Amorf, Moleküler ve Kristal Yapı

Gazlar, sıvılar ve katı maddelerden camda atomlar rastgele yerleşmiştir. Atomların rastgele yerleşmesiyle oluşan yapı, amorf yapılı maddeler olarak isimlendirilir.

Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunuyorsa bu tür yapılara da moleküler yapı denir. Moleküler yapılı malzemelerde, molekül içerisinde düzenli bir diziliş söz

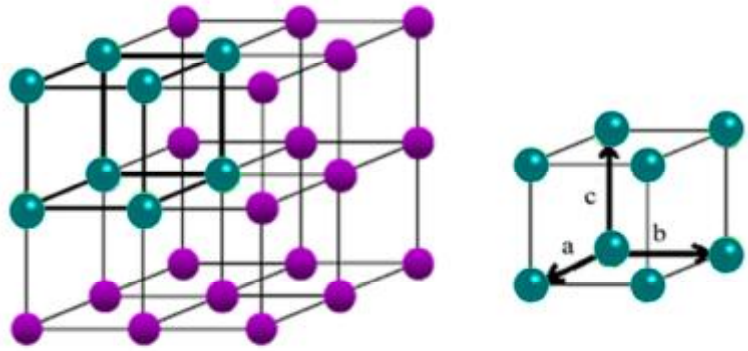
konusu iken moleküller arası rastgele bir diziliş vardır. Karbondioksit (CO_2), su (H_2O), oksijen (O_2), azot (N_2) ve birçok polimer malzeme moleküler yapıya sahiptir.

Kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik olarak düzenlenmesinden oluşan katı bir madde olarak tarif edilebilir (Kittel, 1996). Bir kristalin en belirgin ayırt edici özelliği yapının düzgün yüzeylere ve keskin köşelere sahip olmasıyla beraber, amorflarla karşılaştırıldığında düzenli atom dizilimlerine sahip olması (Şekil 1.3) olarak gösterilebilir (Rosenberg, 1978).



Şekil 1.3. Katılarda atomların diziliş biçimleri (a) Amorf yapı (b) Kristal yapı

Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde bulunduğu katı cisme kristal denir. İdeal bir kristal Şekil 1.4'teki gibi özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur. Tüm kristallerin yapısı ise bir örgü ile tanımlanabilir. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir (Kittel, 1996).



Şekil 1.4. Kristal örgü ve birim hücre

Kristal örgüdeki atomların yerlerini belirlemek için, özdeş örgü noktalarından biri koordinat başlangıcı olarak seçilir. Seçilen koordinat başlangıcından çıkan ve koordinat başlangıcına komşu üç farklı örgü noktasına giden a, b ve c örgü öteleme vektörleri seçilir. Verilen bir örgü için örgü öteleme vektörleri seçildikten sonra, bu vektörlerin üzerine kurulan paralel yüzlüye birim hücre denir (Dikici, 2012; Erken, 2015). Örgü öteleme vektörleri kullanılarak basit kristaldeki herhangi bir örgü noktasının yeri

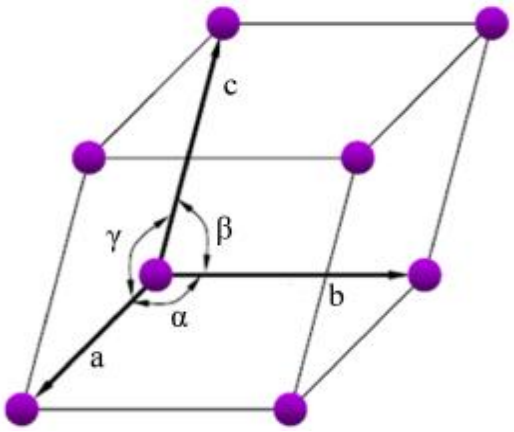
$$\vec{r} = u\,\vec{a} + v\,\vec{b} + w\,\vec{c} \tag{1.1}$$

Denklemi ile bulunabilir. Burada u, v ve w her değeri alabilen 3 tamsayıdır. Sonsuz bir kristal, böyle bir vektörle bağlantılı iki noktadan aynı yönde ve aynı gözükür. $\vec{a}$, $\vec{b}$,$\vec{c}$ vektörleri birbirlerine dik olabilecekleri gibi aralarında birbirinden farklı açılar da bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar kristalin örgü parametrelerini oluşturur ve kristal özelliklerini tanımlayan da bu parametrelerdir. Eğer öteleme vektörleri a, b ve c mümkün olduğunca küçük birim hücre oluşturmak için seçilirse hem öteleme vektörleri hem de birim hücre primitif olarak isimlendirilir (Hall, 1987; Pillai, 2005).

1.3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Kristallerdeki örgü kavramını belirleyen ilk gösterim, 1848 de Bravais tarafından ortaya çıkarılmış ve Bravais örgüleri adı ile anılmıştır (Durlu, 1992). Bravais, atomların birim hücrelerin köşelerinde bulunması ile oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında (yüzeylerinde, hacim merkezlerinde) da başka noktaların bulunması ile en fazla on dört çeşit nokta örgü olabileceğini ispatlamıştır (Hammond, 1998).

Uzayı üç takım düzleme bölünce, bu düzlemleri seçme şeklimize göre çeşitli şekilde birim hücreler elde edebiliriz. Bir kristal üç kenar uzunluğu *a*, *b*, *c* eksenleri ve bu eksenler arasındaki α, β, γ açılarına göre tanımlanır. Eksen uzunlukları ve açılar bir köşeden komşu hücreye kadar ölçülür. Başlangıç, herhangi bir köşeden alınabilir. Fakat hücrenin sol gerisindeki köşeden almak daha uygundur. Kristali tanımlamak için gerekli parametreler Şekil 1.5'de gösterilmektedir.

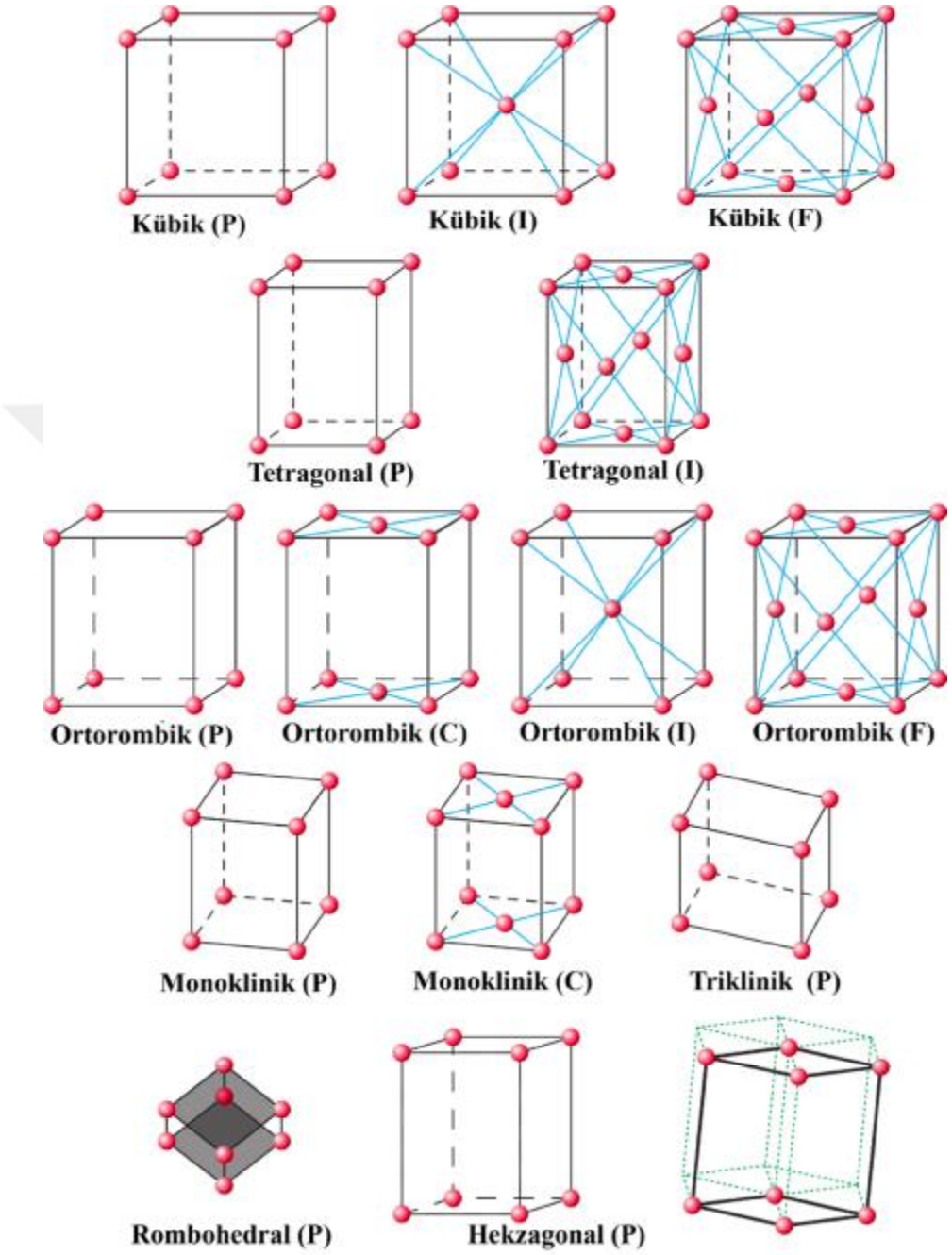


Şekil 1.5. Birim hücrede, kristali tanımlamak için gereken parametrelerin gösterimi (Erken, 2015)

Çizelge 1.1'de yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri, Şekil 1.6'da ise Bravais örgü yapıları gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Aydoğan, 2011)

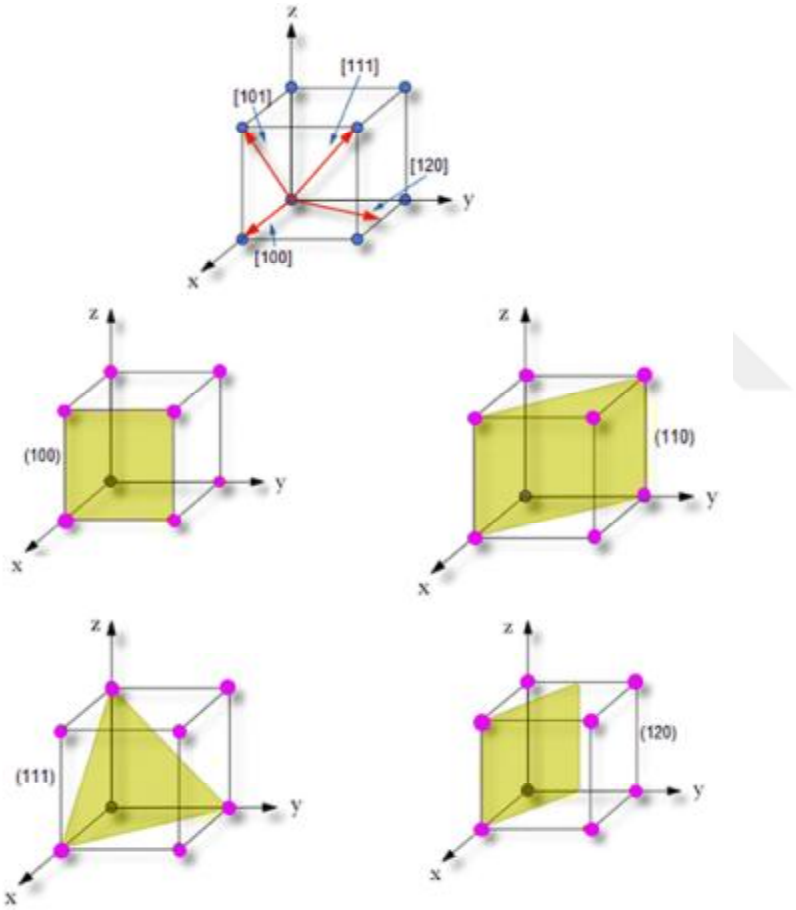
Sistem	**Eksen Uzunlukları ve Açılar**	**Bravais Örgüsü**
Kübik	Birbirine dik üç eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (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 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Basit (P)
Hegzagonal	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen, üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	Basit (P)



Şekil 1.6. Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi Kaynak: https:// commons. wikimedia.org /wiki / File: Bravais_lattices.svg

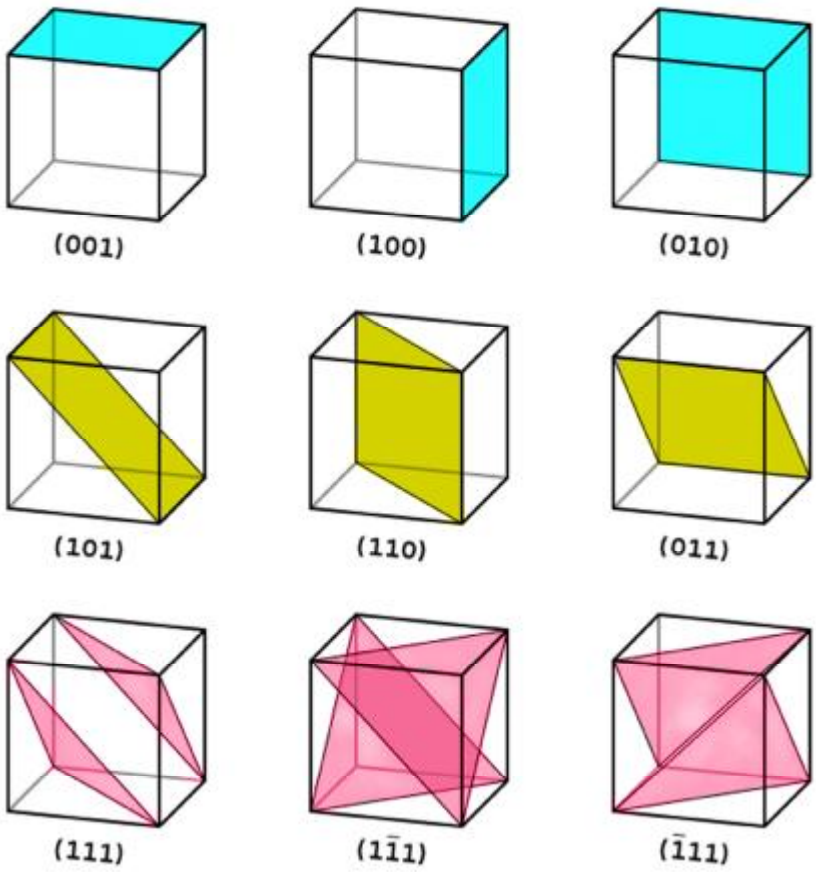
1.3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal yapılar her doğrultuda ve düzlemde farklı özellik gösterebilir. Bu nedenle, kristal yapı analizleri için kristalografik doğrultuları belirleyecek bir gösterim şekli gerekmektedir. Bunun kolay bir yolunu İngiliz kristalograf Miller bulmuş ve bu yüzden bu gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denilmiştir (Kittel, 1996). Düzleme ait Miller indisler (hkl) biçiminde parantez ile doğrultulara ait Miller indisleri ise [hkl] şeklinde köşeli parantez ile gösterilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Kristal doğrultularının ve birim hücredeki bazı kristal düzlemlerinin Miller indisleriyle gösterimi (Erken, 2015)

Bir düzlemin Miller indislerini belirlemek için düzlemin birim hücre eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri cinsinden belirlenir. Belirlenen bu sayıların tersleri alınarak, bulunan sayıların hepsi en küçük tamsayı olacak şekilde bir sayı ile çarpılır ve ortak parantez içinde toplanır (Whittaker, 1981). Eğer bir düzlem, eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indis üzerine (–) işareti konularak belirtilir ($\bar{h}kl$).



Şekil 1.8. Farklı yönelimlere sahip kristal düzlemleri ve Miller indisleri Kaynak: http://www.diracdelta.co.uk/science/source/m/i/miller%20indices/source.html#.V9JjXPmLTq4

1.4. Katıların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Bir kristalin içyapısını belirlemek için dalga boyu çok küçük olan X-ışınları, nötronlar ve elektronlar kullanılır. Bunların içerisinde en yaygın kullanılanı X-ışınlarıdır. Kristalin atomik düzlemleriyle etkileşen dalgaların verdiği kırınım desenlerinin ve şiddetlerinin ölçüm sonuçları ile kristalin yapısı hakkında bilgi sahibi olunur. Kırınım deneylerinde radyasyon kaynağı olarak elektron ve nötron da kullanılabilir. Elektron ve nötron kırınımının fiziksel temeli X-ışınları ile aynıdır, tek fark saçılma mekanizmasıdır. Nötronlar kristaldeki elektronlarla etkileşmezler ve çekirdekten saçılırlar. Yüksüz oldukları için iyonize X-ışınlarına göre dedekte edilmeleri zordur. Atom numarası küçük olan atomlar nötron kırınım deseninde daha iyi çözünürlüğe sahiptir. Elektron kırınımı yöntemi ise vakumda yapılabildiği için pahalı ve zor bir yöntemdir. Elektron demetinin incelenecek örneğin derinlerine nüfuz edebilmesi için çok yüksek enerjiye (50 KeV-1 MeV) ihtiyaç duyulur. Düşük enerjili elektronlar kullanılırsa nüfuz derinliği az olur ve ışın yüzeyden yansır. Bu yüzden elektron kırınımı yüzey yapı araştırmalarında tercih edilir.

1.4.1. X-Işınları

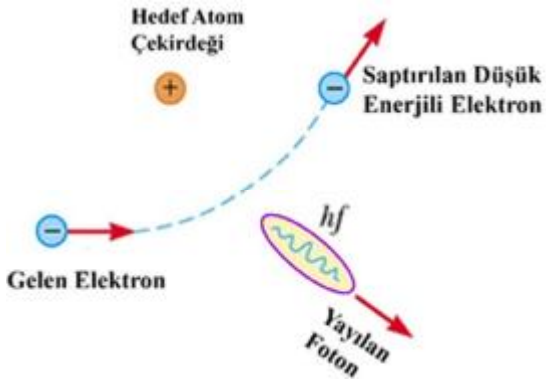
Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde de yeni bir çağ açan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platinsiyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemiş ve bu tür pırıltılara neden olan ışınlara, o ana kadar bilinmemesinden dolayı "X-ışınları" adını vermiştir. Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda parıldamalar oluşturan ışınların değişik cisimleri, farklı derecelerde geçebildiği, kurşun plaklar tarafından ise tutulduğunu gözleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini de fark

etmişti. Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine karısının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir. Röntgen, tespitlerini ve bu yöntemle elde ettiği görüntüleri ilk olarak 28 Aralık 1895'te Würtzburg Fiziksel Tıp Derneğinde sunmuş, bu buluşla birlikte aynı yıl içinde günümüzdekilerle kıyaslanamayacak ölçüde basit ilk röntgen cihazları imal edilmeye başlanmıştır.

X-ışınları ~0.1 - 100 Å aralığında dalga boyuna sahip olan, elektromanyetik spektrumda g ışınıyla morötesi ışın arasında yer alan elektromanyetik bir dalgadır. Görünür ışığın dalga boyu aralığı olan 4000 - 7000 Å ile kıyaslandığında oldukça düşük dalga boyuna sahiptir.

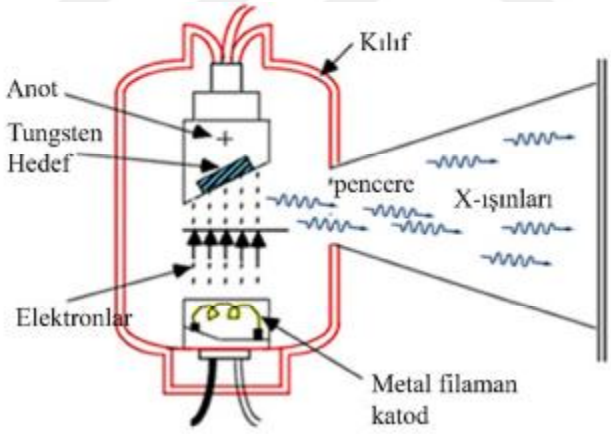
Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0.5 Å ile 2.5 Å arasında değişir. Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafeler 0.15-0.4 nm arasındadır. Bu mesafe 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X-ışınlarının elektromanyetik spektrum dalga boyuna karşılık gelir. Bu aralıktaki dalga boyu hemen hemen bütün araştırma laboratuvarlarında kolayca üretilebilir (Pecharsky, 2003). Kristal ve molekül yapılar X-ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir ve incelenen numuneyi değiştirmemektedir. Analitik amaçlarla kullanılan X-ışınlarının sürekli ve karakteristik olmak üzere iki tür spektrumu vardır (Arslan, 2010).

Sürekli X-ışınları, bir atoma yaklaşan elektronun büyük bir ivmeyle frenlenmesi veya atom çekirdeği alanında ivmeli hareket yapması sonucu oluşur (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. X-ışını oluşumunun şematik gösterimi

Böyle bir radyasyon elde etmek için, havası boşaltılmış cam tüpün bir ucunda, elektrik akımı geçirilerek ısıtılmış iletken telden oluşan katot (negatif elektrot), diğer ucunda ise ısıya dayanıklı hedef levha olarak anot (pozitif elektrot) bulunan X-ışını tüpü kullanılır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. X-ışını tüpünün şematik gösterimi (Arslan, 2010)

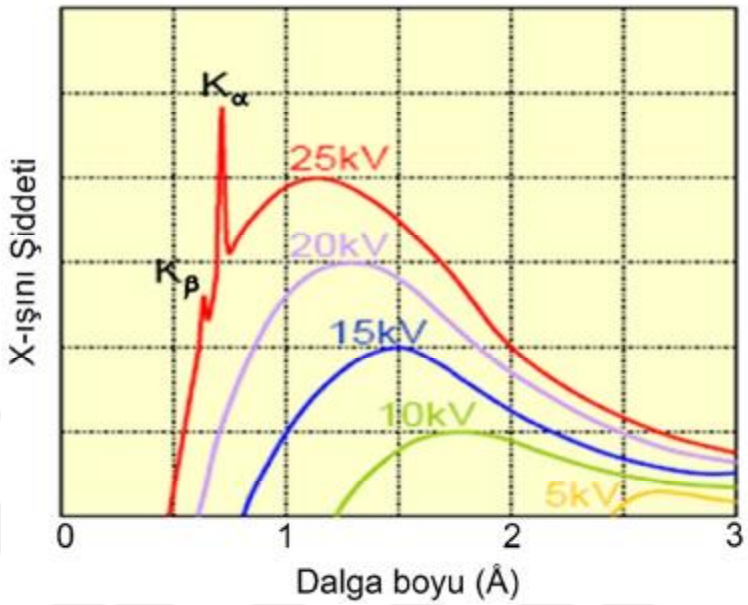
Tungsten materyalinden yapılmış olan katot, ısıtıldığında elektron salar. Anot ve katot arasında uygulanan yüksek potansiyel farkı, elektronları anoda veya hedef metale doğru sürükler. Sürüklenen elektronlar çok büyük bir hızla hedefe çarpar. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak

foton yayınlarlar ve hedef maddesinin X-ışınlarının sürekli spektrumunu ortaya çıkarır. Oluşan X-ışınlarının dalga boyu, tüp gerilimine bağlı olarak değişir. Ancak hedef metalden bağımsızdır. 35 kV'de molibden hedef metali ile elde edilen spektrumun dalga boyu ile aynı gerilim değerinde tungsten metali ile elde edilen dalga boyu aynıdır. X-ışını demetindeki en büyük enerjili fotonun enerjisi, kendisini oluşturan elektronun kinetik enerjisine eşittir. Bir X-ışını fotonunun enerjisi onun dalga boyuna

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{1.2}$$

eşitliği ile verilen Einstein bağıntısıyla bağlıdır (Cullity, 1967).

Karakteristik X-ışınları, hızlandırma gerilimi hedef metalin karakteristiği ile ilgili olan kritik bir değerin üzerine çıktığında sürekli spektrumun üzerinde keskin şiddetli pikler olarak ortaya çıkar ve hedef metalin cinsine göre belirli dalga uzunluklarına sahiptir (Şekil 1.11). Bu tip ışıma için hızlandırma gerilimi, atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Hedefe gönderilen yeterli kinetik enerjiye sahip elektronlar hedefin iç yörüngesinden bir elektron söktüğünde üst enerji seviyelerindeki elektronlardan biri oluşan boşluğu doldurur. Üst seviyedeki bir elektronun bu alçak enerji seviyesindeki boşluğa düşmesi ile açığa çıkan enerji farkı X-ışınımı halinde yayılır ve atom eski enerji düzeyine geri döner. Bu yolla oluşan X-ışınlarına karakteristik X-ışınları denir (Cullity, 1967; Göymen ve Demirel, 2013). Her bir elementin kendine özgü karakteristik ışıma dalga boyu vardır ve hızlandırma gerilimi kullanılan hedef elementinin atom numarası ile artmaktadır. Atom numarası 29 olan bakır için hızlandırma gerilimi 20 kV, 42 olan molibden için 20 kV ve atom numarası 72 olan tungsten için 70 kV'den daha düşük hızlandırma gerilimlerinde karakteristik X-ışını gözlenmez.



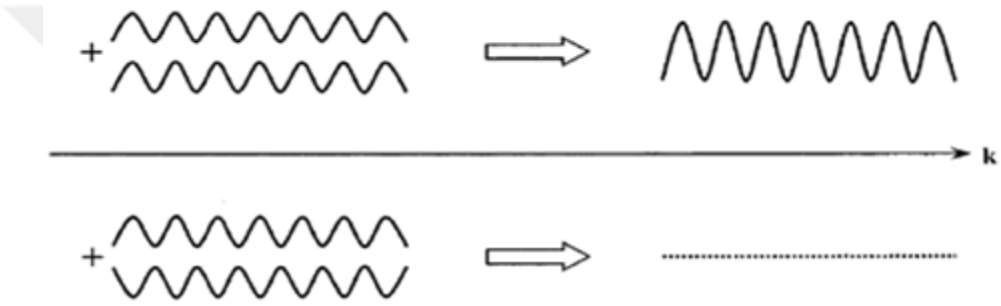
Şekil 1.11. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak molibdenin X-ışını spektrumu (Cullity, 1967; Güneri, 2009)

1.4.2. X-Işınları Kırınımı

X-ışını kırınımı ile filmlerin kalınlık, tanecik boyutu, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, tek kristal ya da polikristal durumu, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kimyasal bileşim ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir. Günümüzde kristal yapıların hemen hemen hepsi bilindiğinden kırınım, kristalin mükemmelliği ve doğrultusu hakkında bilgi almak için yapılır. Ayrıca yeni modeller geliştirmeye yönelik çalışmalarda veya endüstriyel değerlere sahip polimerler, alaşımlar, süper iletkenler, biyomoleküler gibi malzemelerin yapılarının ve örgü sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmaktadır.

Tek renkli X-ışını demeti bir kristale gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlarla etkileşir. Bu etkileşme X-ışınlarının oluşumu sırasında anlatılan, hedef metale gönderilen elektronlarla metal içerisindeki atom çekirdekleri ve orbital elektronları arasındaki etkileşimle aynıdır. X-ışını fotonları

kristaldeki atoma ait iç ve dış yörüngelerdeki elektronlarla çarpıştığında bir kısmı enerjisini kaybetmeden saçılır. Bir kısmı da elektronlar tarafından soğrulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar bir X-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışını fotonları yayarlar. Örgü noktalarındaki tüm atomlar birer kaynak gibi davranarak X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar. Bu ışımalar aralarında girişim yaparak, aynı fazda olmaları durumunda birbirlerini destekler ve aynı fazda değilseler birbirlerini söndürürler (Şekil 1.12).

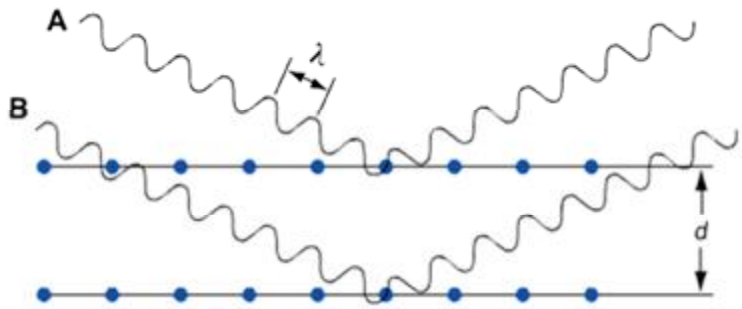


Şekil 1.12. Paralel iki dalga vektörü arasındaki etkileşmenin iki sınır durumu (Pecharsky, 2003)

1.4.3. Bragg Yasası

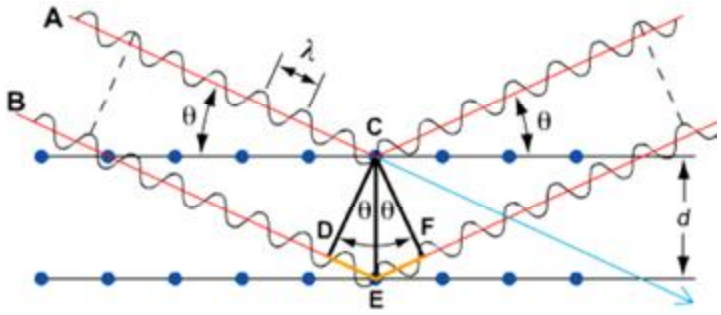
X ışınlarının kırınımında kristallerin kullanımı W.L. Bragg tarafından yapılmıştır ve bu nedenle Bragg kırınımı veya Bragg yansıması olarak bilinir. Bragg yasasına göre, tek renkli X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde, kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem X-ışınlarının sadece küçük bir oranını yansıtır. Yansıma ışının dalga boyu ve kristalin örgü sabitlerine bağlı uygun açılarda meydana gelir. Birbirine paralel düzlemlerden yansıyan X-ışınları arasındaki yol farkı ışına ait dalga boyunun tam katlarına eşit olması halinde kuvvetlendirici girişim meydana gelir. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Şekil 1.13'de gösterildiği gibi kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu X-

ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren X-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Yansıyan bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler (Göde, 2007).



Şekil 1.13. X-ışınlarının kristal düzlemleri tarafından yansıtılması Kaynak: http://www.panalytical.com/technology-background/braggs-law.htm

Komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı nedeniyle, iki farklı ışın demeti farklı uzunlukta yol kat eder (Şekil 1.14). İki demet birbirine dik çizgilerle bağlandığında bu yol farkı hesaplanır.



Şekil 1.14. Paralel iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı Kaynak: http://www.panalytical.com/technology-background/braggs-law.htm

Paralel iki düzlem arasındaki yol farkı $|DE| + |EF| = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta$ şeklinde bulunur. Yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olduğu zaman kuvvetlendirici girişim gerçekleşir. Buna göre Bragg yasası

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1.3)$$

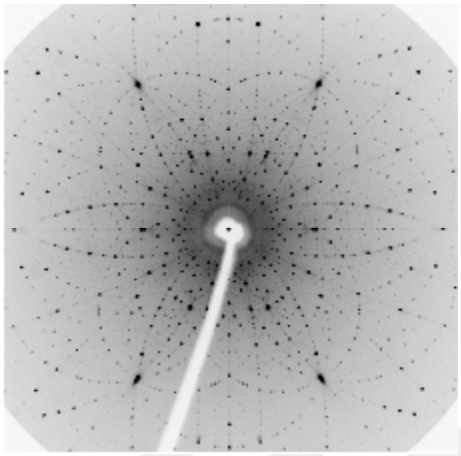
şeklinde tanımlanır. Burada d değeri kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, θ bir (hkl) düzleminden Bragg yansıma açısı, n yansımanın derecesini gösteren tamsayı (n=1,2,3, ..), λ gelen dalganın dalga boyudur. Tek dalga boylu X-ışınlarının kırınımı Bragg yasasını sağlayan özel açılarda oluşur. $Sin\theta$, -1 ile 1 arasında değerler alabileceğinden, Bragg yansıması $n\lambda \leq 2d$ dalga boyu şartında meydana gelir.

Kırınımın gözlenebilmesi, ya dalga boyu, ya da açının taranmasını gerektirmektedir. λ ve θ nın değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır. Bunlar:

1. Laue Yöntemi; θ sabit, λ değişken
2. Döner Kristal Yöntemi; θ değişken, λ sabit
3. Toz Yöntemi; θ değişken, λ sabit

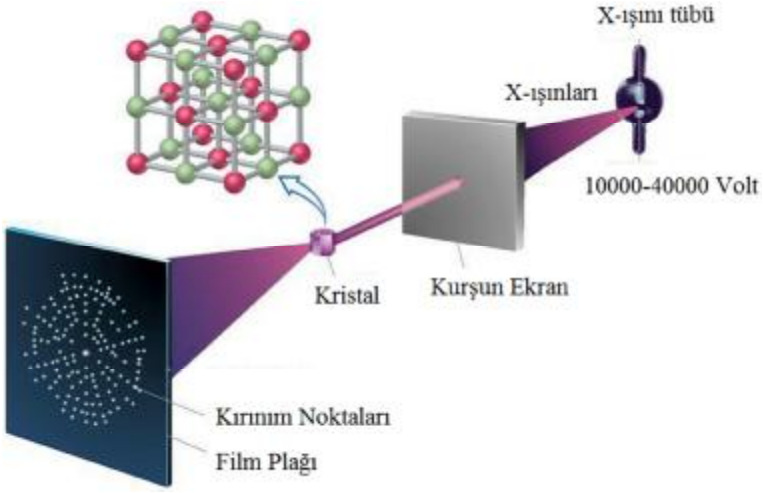
1.4.3.1. Laue Yöntemi

Laue yönteminde kristal sabit tutularak değişen dalga boylarında gönderilen X-ışınları ile kırınım koşulları sağlanır. Kullanılan X-ışınları 0.2-2 Å dalga boyu aralığında ve sürekli spektrumdur. İncelenecek kristalin boyutu 1 mm'den daha küçük olmalıdır. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde X-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer. İkinci yöntemde ise ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film, X-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur. Bragg yasasının sağlandığı dalga boylarında kırınıma uğrayan ışınlar Şekil 1.15'deki gibi film üzerinde noktalar deseni oluşturur.



Şekil 1.15. ZnMgHo kristali için Laue deseni Kaynak: http:/wcp-ap.eng. hokudai.ac.jp / takakura / gallery3.html

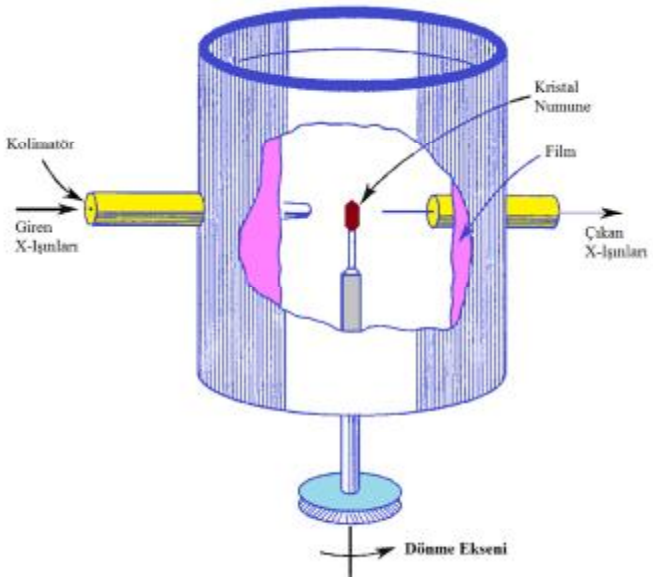
Film plakları üzerinde oluşan Laue desenlerinden, birim hücrenin şekli ve simetrisi belirlenir. Ancak her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu bilinemediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek büyüklükleri hesaplanamaz (Dikici, 2012).



Şekil 1.16. Laue yöntemi için deneysel düzeneğin şematik gösterimi. Kaynak: :http://www.xraymachines.info/article/56798049/x-ray-diffraction-crystal-structure/

1.4.3.2. Döner Kristal Yöntemi

Bu yöntemde monokromatik X-ışınları kullanılır ve kristal, X-ışını yolu üzerinde sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde konumlandırılır. Kristalin etrafı, iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilen bir silindir ile sarılır. Kristal, seçilen bir eksen etrafında döndürülürken, silindir ile kristalin ekseni ile çakışmalıdır (Şekil 1.17). Düzlemlerinden birisi dönme eksenine paralel hale getirilerek yerleştirilen kristal, ekseni etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası uzaklık d, Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Kırınımın gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelir.



Şekil 1.17. Döner kristal yöntemi için deneysel düzeneğin şematik gösterimi

Ortaya çıkan yansımada, kristalin farklı düzlemlerine ait olanlar birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmektedir. Bu metot ile bazı yansımaların üst üste binmesi engellenir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir (Cullity, 1958; Dikici, 2012; Erken, 2015).

1.4.3.3. Toz Yöntemi

Toz yönteminde incelenecek kristal, çok ince toz haline getirilerek silindir şeklindeki bir cam tüpün içerisine konulur. Tüp, döner kristal yöntemindeki deney düzeneği kullanılarak, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. İç yüzeyi film kaplanmış silindir, cam tüp ile aynı merkezli olacak şekilde tüpün etrafında yer alır. Yeteri kadar inceltilmiş monokromatik x-ışını, tüpün dönme eksenine dik olacak şekilde gönderilir. Toz halindeki kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur ve uygun açılarda kırınıma uğramış ışın saçılır. Tüp döndürüldükçe oluşan yeni durumlar için, farklı kristal taneleri kırınım konumuna gelir ve farklı düzlem uzaklıklarına karşılık gelen kırınımlar oluşur. λ ve θ'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir hassasiyetle tayin edilir (Durlu, 1992). Elde edilen toz kırınım deseni verileri, simetrisi en yüksek olan kristal sistemine uydurulur. Bu nedenle yedi kristal sisteminden simetrisi en yüksek olan kübik sistemden başlanır ve simetri derecesine göre numunenin kırınım deseni her bir kristal sistemi için değerlendirilir.

Kübik $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{1.4}$$

Tetragonal $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1.5}$$

Ortorombik $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2} \quad (1.6)$$

Rombohedral $$\frac{1}{d^2}=\frac{\left[(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)\right]}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)} \quad (1.7)$$

Hekzagonal $$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \quad (1.8)$$

Monoklinik $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}+\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \quad (1.9)$$

Triklinik $$\frac{1}{d^2}=\frac{\left[\begin{array}{l}\frac{h^2}{a^2\sin^2\alpha}+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\\ \frac{k^2}{b^2\sin^2\beta}+\frac{2hl}{ac}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+\\ \frac{l^2}{c^2\sin^2\gamma}+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)\end{array}\right]}{(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)} \quad (1.10)$$

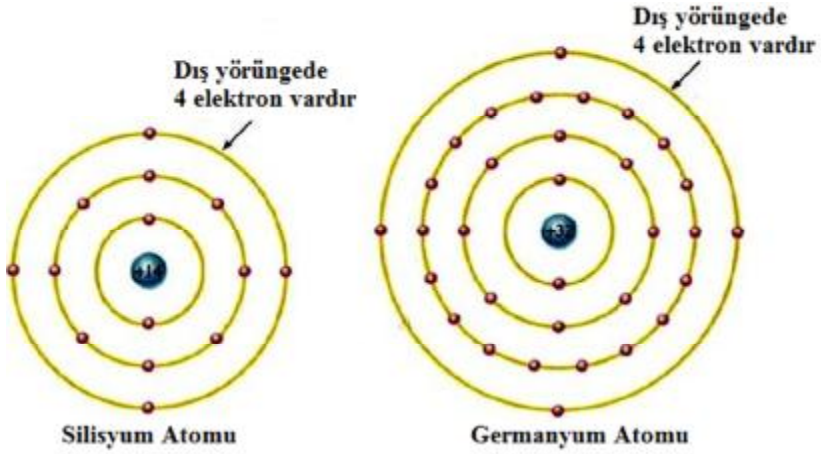
Yukarıdaki formüller yardımıyla ince filmi oluşturan bileşiğin kristal sistemi tespit edilebilir (Pecharsky, 2003).

1.5. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

Elektriksel iletkenlikleri geçici veya kalıcı olarak geniş bir aralıkta kontrol edilebilen katılar yarıiletken olarak adlandırılabilir. Yarı iletkenlerin valans yörüngelerindeki elektron sayısı 3 ile 6 arasında değişmektedir. Bu yüzden yarı iletkenler, iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer almakta ve metallerden yalıtkanlara

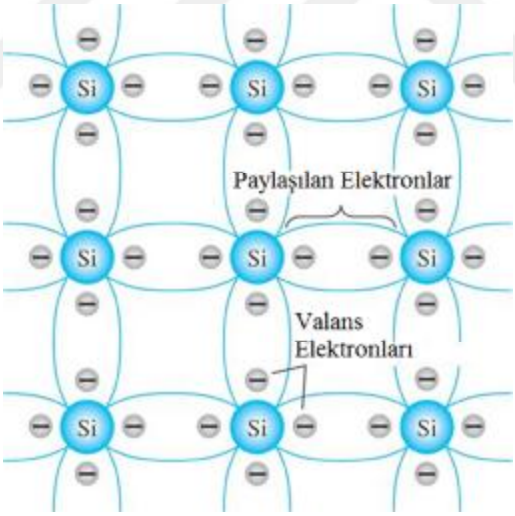
uzanan geniş bir bölgeyi kapsamaktadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2}-10^{9} Ωcm aralığındadır. Mutlak sıfırda yarıiletken maddelerin saf kristalleri yalıtkan özelliği gösterir (Edmundo ve ark., 2001). Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, basınç, optiksel uyarılma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilmektedir. Sıcaklığın ve yabancı madde konsantrasyonun arttırılmasıyla elektriksel iletkenliğinin artması, yarıiletkenin en belirgin özelliğidir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim, elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri oldukça önemli hale getirmiştir. Elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler Germanyum ve Silisyumdur. Tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e çıkarma çabasındadırlar.

Yarıiletken malzemeler, elementlerin periyodik cetveldeki konumuna bağlı olarak benzer davranışlı gruplara ayrılırlar. Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler, periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Bu elementlerden özellikle Si ve Ge üzerinde yoğun çalışmalar yapılmış ve elektronik teknolojisinde geniş kullanım alanları bulmuştur. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi silisyum ve germanyumun bağ yapabilen 4 valans elektronu bulunur.



Şekil 1.18. Silisyum ve Germanyum atomu

Saf silisyum ve germanyum maddesinde komşu atomlar, son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Siliyumun kristalindeki kovalent bağ Kaynak: http:// slideplayer.biz.tr/ slide/ 3671036/

Silisyum ve Germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz. Bu maddelere katkı katılarak pozitif ve negatif maddeler elde edilir.

III-V grubu bileşikleri, bileşik yapıdaki yarıiletkenlerin önemli bir sınıfını oluşturur. Bu grubun en iyi bilinen bileşikleri GaAs, InSb, GaP, InAs, GaSb'dir. Üç ve beş değerlikli elementlerin oluşturduğu bu bileşiklere, III-V (üç-beş) bileşikleri denir. Bu gruptaki bağlanma tam olarak kovalent değildir. Bileşikteki iki element farklı olduğundan, bağ boyunca elektronların dağılımı simetrik olmaz. Bundan dolayı yük yoğunluğu atomların büyüğüne doğru kaymış durumdadır. Bu nedenle atomlardan biri net bir elektrik yük fazlalığı taşır ve bağdaki elektronların dağılımı negatifliği fazla olan atoma doğru kayar. Burada atom başına aktarılan yük etkin yük olarak bilinir ve bu yük aktarması III-V grubundaki bağlanmaya iyonik bir görünüm kazandırır. Bu gruptaki bağlanmalar, kovalent ve iyonik bileşenlerin karışımıdır ve grup bileşikleri polar kovalent karaktere sahiptir.

İki ve altı değerlikli elementlerin oluşturduğu bileşiklere, II-VI bileşik adı verilir. Bu grubun örnekleri çinko sülfür ve kadmiyum sülfürdür. Bu grupta yük aktarımı, III-V grubundakinden daha büyüktür. Bileşikteki iyonik katkı daha büyük ve polar karakter daha güçlüdür. Yarıiletkenlerin çeşitli kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Jundale ve ark., 2011; Kawwam ve ark., 2013; Yan ve ark., 2015; Karabat ve İsmail 2015).

a) Işık Şiddetini Ölçme: Görünür ışık fotonlarının enerjileri (1.7-3.5eV) yarıiletken elektronlarını uyarabilecek düzeydedir. Elektronik devrelerde kullanılan yarıiletkenlerle, devreden geçecek akım miktarı ışık şiddeti ile ayarlanabilir.
b) Sıcaklık Ölçme: Yarıiletkenlerin enerji aralığı sıcaklığa çok duyarlıdır. Sıcaklığın artması ile iletkenlikleri de artar. Bu özelliklerinden yararlanılarak geliştirilen termistörler sayesinde yaklaşık 10^{-4} ^{o}C'lik sıcaklık farkı bile ölçülebilmektedir. Dolayısı ile sıcaklığa karşı duyarlı birçok aletin yapımında yarıiletkenler kullanılmaktadır.
c) Basınç Ölçme: Kovalent bağlı yarıiletkenlerin koordinasyon sayısı düşüktür. Bu, basınçla atomların birbirine daha fazla yaklaştırılabileceği

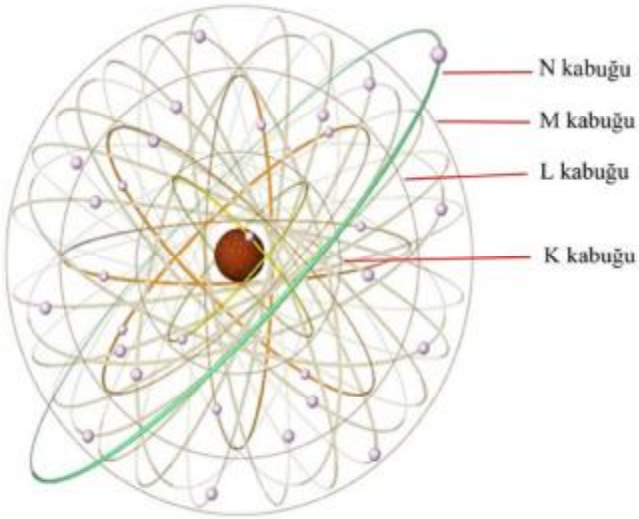
anlamına gelir. Yani enerji bant aralığı azalır, iletkenliği artar. Basınç ölçüm cihazlarında bu tür yarıiletkenler kullanılabilir.

d) Işık Yayan Diyot Yapımı: n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler birleştirilerek diyotlar oluşturulabilir. Birleştirilmiş bu diyotlara gerilim uygulayınca n-tipi yarıiletkendeki elektronlar p-tipi yarıiletkendeki deşiklerle birleşerek foton yayar. Fotonlar frekanslarına göre farklı özellikler gösterirler. Örneğin galyum arsenit (GaAs) kırmızı, galyum fosfor (GaP) ise yeşil ışık fotonları yayar. Elektronik cihazlarda doğru akım kullanıldığından, yarıiletkenlerle üretilen doğrultucu diyotlar ile alternatif akım doğru akıma çevrilebilir (Eckertova, 1986; Horzum, 2005).

1.6. Katılarda Enerji Seviyeleri ve Bant Yapıları

20. Yüzyılın başlarında Bohr ve diğer bilim adamları tarafından yapılan çalışmalar elektron yörüngelerinin belirli enerji seviyelerine sahip katmanlar halinde oluştuğunu göstermiştir. Bu enerji seviyelerine elektron kabuğu da denilmektedir. Atom çekirdeği etrafındaki elektron enerji seviyeleri, çekirdeğe en yakından itibaren K, L, M, N, O, P ve Q harfleri ile ifade edilir. Enerji seviyesi atom çekirdeğine ne kadar yakınsa, sahip olduğu enerji düzeyi o kadar düşük olur. Her bir enerji düzeyi belirli sayıda elektron tutabilir. Çekirdeğe en yakın ve en düşük enerji düzeyine sahip K tabakası en fazla 2 elektron barındırabilir. Elektronlar enerji seviyelerini doldururken, önce en düşük enerji seviyesini ve artan elektronlar diğer enerji seviyelerini maksimum dolduracak şekilde yerleşirler (Dikici, 2012). Elektron bulunan en yüksek enerjili seviyeden sonra gelen enerji düzeyi, yerleşecek başka elektron kalmadığı için, boş kalacaktır (Şekil 1.20).

Çekirdek etrafındaki enerji seviyeleri, kendi içinde alt enerji seviyelerine ayrılır ve bunlara orbital denir. Orbitaller s, p, d, f harfleri ile gösterilirler (Tablo 1.1). Örneğin bakır atomunun 29 elektronu $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^1$ $3d^{10}$ şeklinde orbitallere dağılmıştır. Her orbitalde spinleri farklı olmak koşulu ile en fazla iki elektron yer alır ve çekirdekten uzaklaştıkça elektronun enerji seviyesi artar.



Şekil 1.20. Bohr atom modeline göre bakır atomunun yapısı ve enerji seviyeleri. Kaynak: http://www.radartutorial.eu/ 21.semiconductors/hl04.tr.html

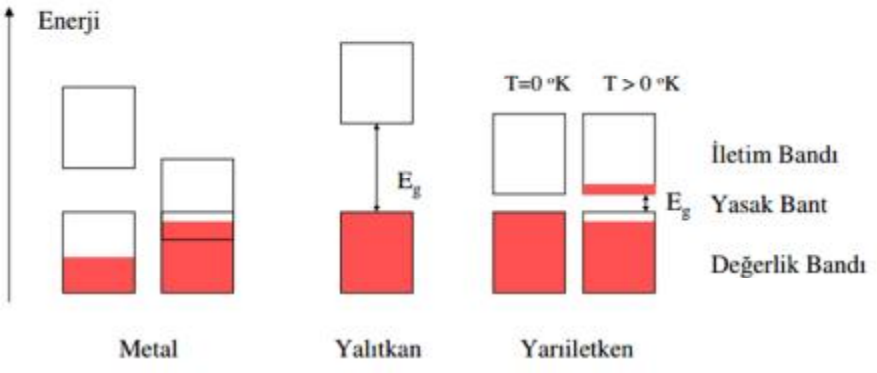
Çizelge 1.2. İlk dört ana enerji seviyesindeki elektronların düzenlenmesi

Ana Enerji Seviyesi	Tabaka	Alt Enerji Seviyesi	Orbital Sayısı	Maksimum Elektron Sayısı
1	K	1s	1	2
2	L	2s 2p	1 3	8
3	M	3s 3p 3d	1 3 5	18
4	N	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	32

Elektriksel iletkenliğin oluşması ve kontrol edilmesi maddenin atomik yapısına bağlıdır. Atomik yapıya bağlı olarak tüm elementler iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak sınıflandırılırlar.

1.6.1. İletkenler

Bir maddenin iletkenliğini belirleyen en önemli faktör, atomlarının son yörüngesindeki elektron sayısıdır. Herhangi bir sıcaklıkta elektron bulunan en yüksek enerji seviyesine valans Yörünge veya valans bant, üzerinde bulunan elektronlara da valans elektron denir. Valans elektronlar atom çekirdeğine zayıf olarak bağlıdır. Valans bandının üzerinde iletim bandı bulunmaktadır ve elektriksel iletkenliğe katılabilen elektronlar tarafından doldurulmasıyla oluşmaktadır (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. İletken, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin elektron bant yapısının şematik gösterimi

Bu bantlar elektronların enerji açısından bulunmalarının mümkün olmadığı yasaklı enerji bandı tarafından ayrılır. Metal olmayan tüm malzemelerde yasaklı enerji aralığı (E_g) görülür (Güneri, 2009). Mutlak sıfırda metallerin iletim bandı kısmen dolu, yalıtkan ve yarıiletkenlerin ise boştur. Valans bandının elektronlarla kısmen dolu olduğu veya elektronlarla tam dolu valans bandının serbest bantlarla kısmen üst üste geldiği durumlarda bir dış elektrik alan uygulanırsa valans

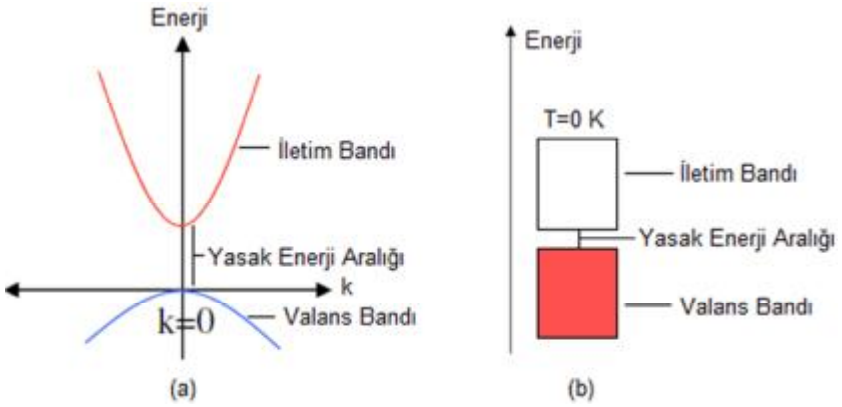
bandındaki elektronlar serbest üst düzeylere geçebilir ve elektrik akımı oluşturur. Böyle bant yapısına sahip malzemeler iletken olarak tanımlanır. Örneğin magnezyumun 12 elektronun orbitallere dağılımı $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ şeklindedir ve elektronlarla dolmuş 3s valans bandının üstünde boş 3p iletim bandı yer alır. Böylece 3s bandındaki elektronlar kolayca 3p düzeyine geçerek yük taşıyıcıları rolü oynarlar. Valans bandında 1 elektron bulunduran bakır iletken bir metaldir. En dış yörüngesinde 2 elektron bulunduran demir ve 3 elektron bulunduran alüminyumun iletkenlikleri bakıra göre azdır. İletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-6} Ωcm dir.

1.6.2. Yalıtkanlar

Elektronlarla tam dolmuş valans bandı ve üzerindeki boş iletim bandı, geniş bir yasak bant (E_g>4 eV) ile ayrılmış olan katılarda, büyük şiddette uygulanan dış elektrik alan (E~10^6 V/cm) elektrik akımı oluşturmaz. Çünkü elektronlar tam dolu valans bandında hareket edemezler ve elektron alıp verme gibi bir durum gerçekleşmez. Bu sebeple de elektriği iletmezler ve yalıtkan olarak adlandırılırlar. Tahta, cam, plastik, mika gibi yalıtkanların özdirençleri 10^{14}-10^{20} Ωcm civarındadır.

1.6.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin bant yapısı incelendiğinde, mutlak sıcaklıkta (T=0) valans bandından daha düşük enerjili olan bantlar tamamen dolu ve iletim bandından daha yüksek enerjili bantlar ise tamamen boştur. Bu durum yalıtkanların bant yapısı ile benzerlik göstermektedir. Ancak yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı (E_g =0.1- 4 eV) yalıtkanlarınkinden (E_g>4 eV) daha küçüktür. Valans bandındaki elektronlara, iletim bandına çıkarmaya yetecek kadar enerji verilmezse, elektriksel iletkenlik sağlanamaz. Bu yüzden, gerekli uyarma enerjisi, iletim bandının en düşük enerji seviyesi (E_c) ile valans bandının en yüksek enerji seviyesi (E_v) arasındaki fark (E_g) kadar olmalıdır.



Şekil 1.22. (a) Yarıiletkenin bant yapısı (b) bandın şematik olarak gösterimi (Erken, 2015)

Valans bandındaki elektronlar yasak enerji aralığını aşacak şekilde uyarılırsa, valans bandının tepesi civarında hol denen pozitif yüklü boşluklar bırakarak iletim bandının tabanına geçerler. Holler ve elektronlar elektriksel iletkenliğe birlikte katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla iletime katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısı artacaktır. Bu yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri olan elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artması özelliğini açıklamaktadır (Erken, 2015). Bandın tepe noktası sıfır seçilmek kaydıyla, valans bandının enerjisi;

$$E_v\left(\mathbf{r}\right) = -\frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m_p^*} \tag{1.11}$$

şeklindedir. İletim bandının dip enerji düzeyi ise;

$$E_c\left(\mathbf{r}\right) = E_g + \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m_e^*} \tag{1.12}$$

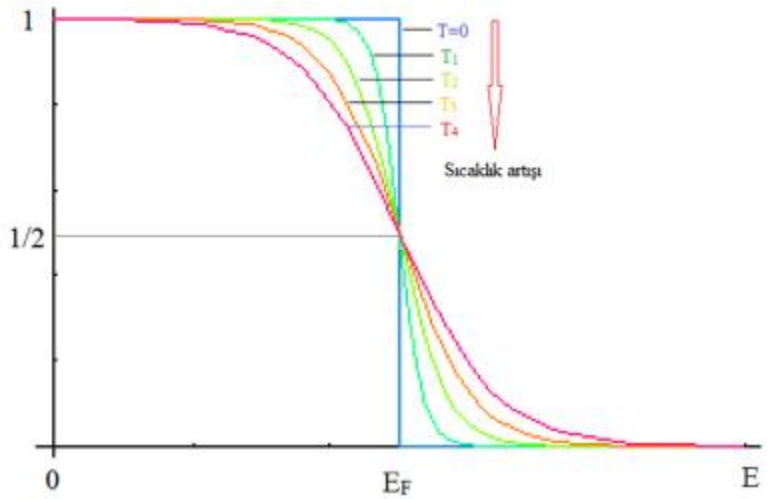
şeklinde ifade edilir. Burada m_e^*, elektronun etkin kütlesidir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı (E_g) sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir fakat bu değişme büyük değildir. Değişmenin sebebi ise, ısınma sonucu kristal örgü sabitlerinin değişmesidir (McKelvey, 1966; Edmundo ve ark., 2001; Dikici, 2012).

Birim hacimdeki elektron ve boşlukların sayısı yarıiletkenlerin önemli bir özelliği olduğundan, elektron ve boşluk yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Bunun için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu;

$$f(E,T)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_BT)}+1} \tag{1.13}$$

bağıntısı ile verilir. Burada; E_F, Fermi enerji seviyesi k_B ise Boltzmann sabitidir. Fermi enerji seviyesi; mutlak sıfır sıcaklığında, elektronların doldurabileceği en yüksek enerji seviyesidir. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, elektronun T sıcaklığında ve E enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Farklı sıcaklıklar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun enerjiye göre değişimi

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelenirse; $T \rightarrow 0^0$ K iken, $E<E_F$ için $(E - E_F)/k_BT \rightarrow -\infty$ ve $E>E_F$ için de $(E - E_F)/k_BT \rightarrow \infty$ olur. Böylece $f(E<E_F)=1$ ve $f(E>E_F)=0$ elde edilir. Buna göre $T=0$ ^oK iken E_F'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. $T>0$ ^oK ve $E=E_F$ için $f(E)=1/2$ olur. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı 1/2'dir (Ulutaş, 2007). Elde edilen bu matematiksel sonuç, valans ve iletim bandındaki elektronların etkin kütleleri aynı olduğunda geçerlidir (Azaroff, 1960). $E - E_F >> k_BT$ olması durumunda ise $e^{(E- E_F)/(k_BT)}$ değeri 1'den çok büyük olacağından $e^{(E- E_F)/(k_BT)}$ teriminin yanındaki 1 sayısı ihmal edilebilir. Bu durumda denklem (1.13),

$$f(E,T) = \exp[(E_F - E)/(k_BT)] \tag{1.14}$$

şeklinde ifade edilen Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu fonksiyon ile elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. $g_c(E)$ elektron durum yoğunluğu olmak üzere, E ile $E+dE$ enerji aralığı bölgesindeki durumların sayısı $g_c(E)dE$ olur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E,T)$ ise, elektronların bu enerji aralığı bölgesinde bulunma yoğunluğu $f(E,T)g_c(E)dE$ olur. Bu durumda iletim bandındaki elektronların yoğunluğu n,

$$n = \int_{E_{c1}}^{E_{c2}} f_e(E,T)\, g_e(E)\, dE \tag{1.15}$$

denklemi ile bulunur. İntegralin sınırları iletim bandının alt (E_{c1}) ve üst (E_{c2}) enerji değerleridir. İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu $g_e(E)$,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(E - E_g\right)^{1/2} \tag{1.16}$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlik $E < E_g$ için tanımlı değildir. (1.13) Eşitliğindeki $f_e(E,T)$ ve (1.6) eşitliğindeki $g_e(E)$, (1.15) eşitliğinde yerlerine konursa;

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{E_F/(k_BT)} \int_{E_g}^{\infty} dE\ \left(E - E_g\right)^{1/2}\ e^{-E/(k_BT)} \tag{1.17}$$

eşitliği elde edilir ve sınır değerlerine göre integral alınırsa;

$$n = \frac{1}{4}\left(\frac{2m_e^* k_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\ e^{-(E_g - E_F)/(k_BT)} \tag{1.18}$$

elektron yoğunluğuna ait denklem elde edilir. Bu eşitlikte iletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu n_e,

$$n_e = \frac{1}{4}\left(\frac{2m_e^* k_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{1.19}$$

olarak tanımlanırsa,

$$n = n_e\, e^{-(E_g - E_F)/(k_BT)} \tag{1.20}$$

olarak elektron yoğunluğu bulunur (Ulutaş, 2009). Bu ifadede üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir (Omar, 1975; Nag, 1980). Benzer şekilde valans bandındaki boşluk (hol) yoğunluğu p ise;

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f(E,T)) g_v(E) dE \tag{1.21}$$

denklemi ile hesaplanır. Burada $g_v(E)$ valans bandındaki boşluk durum yoğunluğu, $g_v(E)dE$, boşluklar için $(E, E+dE)$ enerji aralığı bölgesindeki durumların sayısı, E_{v1} ve E_{v2} valans bandının alt ve üst sınır değerleridir. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $(1-f(E,T))$ dir. Valans bandındaki bu enerji bölgesinde bulunan boşlukların yoğunluğu $(1-f(E,T))\ g_v(E)dE$ 'ye eşittir. Valans bandındaki boşluklar için durum yoğunluğu $g_v(E)$,

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2} \tag{1.22}$$

$$1 - f(E,T) = f_b(E,T) \tag{1.23}$$

$$f_b(E,T) = \frac{1}{e^{(E_F - E)/(k_B T)} + 1} \tag{1.24}$$

$E-E_F >> k_B T$ için,

$$f_b(E,T) \approx e^{(E_F - E)/(k_B T)} \tag{1.25}$$

olur. (1.22) ve (1.25) ifadeleri (1.21) denkleminde yerine yazılarak,

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_F/(k_B T)} \int_{-\infty}^{0} dE\, (-E)^{1/2}\, e^{E/(k_B T)} \tag{1.26}$$

eşitliği elde edilir. Valans bandındaki boşluk yoğunluğu ise,

$$p = \frac{1}{4}\left(\frac{2m_b^* k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} e^{-E_F/k_B T} \tag{1.27}$$

olarak hesaplanır. Boşlukların durum yoğunluğu p_b,

$$p_b = \frac{1}{4}\left(\frac{2m_b^* k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \tag{1.28}$$

olarak tanımlanırsa (1.27) ifadesi,

$$p = p_b\, e^{-E_F/(k_B T)} \tag{1.29}$$

şeklinde yazılır. Elektron (n) ve boşlukların (p) durum yoğunluğu termal dengede bulunan saf veya katkılı yarıiletkenler için geçerlidir.

1.7. Yarıiletken Tipleri

1.7.1. Katkısız (Saf) Yarıiletkenler

Katkı atomu veya örgü kusuru içermeyen yarıiletkenler katkısız (saf) yarıiletken olarak tanımlanır. Böyle bir malzemede mutlak sıfır sıcaklığında, serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır. Bununla beraber termal uyarma sonucunda valans bandındaki her bir elektron geride bir boşluk bırakarak iletim bandına çıkmaktadır. Saf yarıiletkenlerde iletim bandına çıkan elektronların sayısı ile valans bandındaki boşlukların sayısı birbirine eşittir.

$$n = p \tag{1.30}$$

ve verilen sıcaklıkta çarpımları sabittir.

$$np = n_i^2(T) \tag{1.31}$$

Eşitlik (1.20)'deki n ve eşitlik (1.29)'daki p, (1.30)'da yerine yazılırsa, birkaç matematiksel işlemden sonra,

$$\left(\frac{m_b^*}{m_e^*}\right)^{3/2} = e^{(2E_F - E_g)/(k_B T)} \tag{1.32}$$

elde edilir. (1.32) Eşitliğinde her iki tarafın e tabanına göre logaritması alınır ve Fermi enerji seviyesi E_F' ye göre düzenlenirse,

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_b^*}{m_e^*}\right) \tag{1.33}$$

şeklinde yazılır. Saf yarıiletkenlerde elektron ve boşluk etkin kütleleri ($m_b^* = m_e^*$) eşit alındığında,

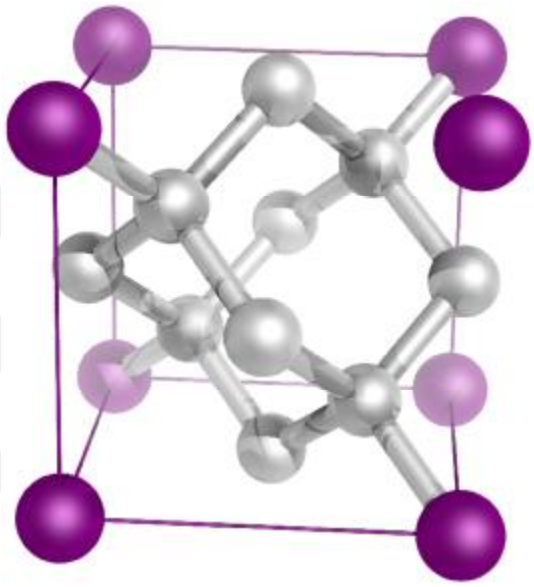
$$E_F = \frac{E_g}{2} \tag{1.34}$$

Fermi enerji seviyesi, yasak enerji bant aralığının tam ortasında olur. Etkin kütleler farklı olduğu durumlarda ise bir banda doğru kayma gösterir (Dilip, 1992). Benzer şekilde p ve n denklemleri eşitlik (1.31)'de yerine konursa,

$$n_i(T) = 2\left[\frac{2\pi (m_b^* m_e^*)^{1/2} k_B T}{h^2}\right]^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \tag{1.33}$$

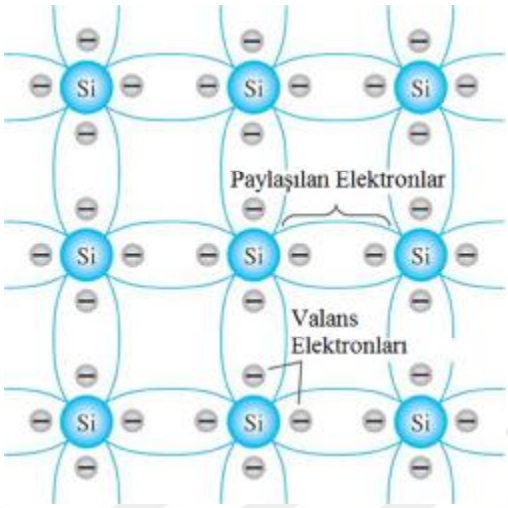
bağıntısı elde edilir. $n_i(T)$ ifadesi özgün taşıyıcı yoğunluğudur ve yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Katkısız yarıiletkenlere örnek olarak Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) verilebilir. Ge ve Si karakteristik yapı olarak birbirine benzemektedir. İkisi de IV. grup elementi olup, Şekil 1.23'deki gibi üç boyutlu elmas yapıya sahiptirler.



Şekil 1.24. Silisyum ve germanyum elmas yapıda kristalleşir. Kaynak: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Carbon_lattice_diamond.png

Ge'nin toplam 32, Si'nin ise 14 elektronu vardır. Valans yörüngelerindeki elektron sayıları ikisinde de 4'tür. Her Si atomunun valans bandındaki 4 elektron diğer komşu Si atomunun elektronları ile arasında kovalent bağ yaparak kristalize yapıyı oluşturur (Şekil 1.25). Oda sıcaklığı şartlarında $1cm^3$ saf silisyum maddesinde $1.5x10^{10}$ adet serbest taşıyıcı elektron bulunur.



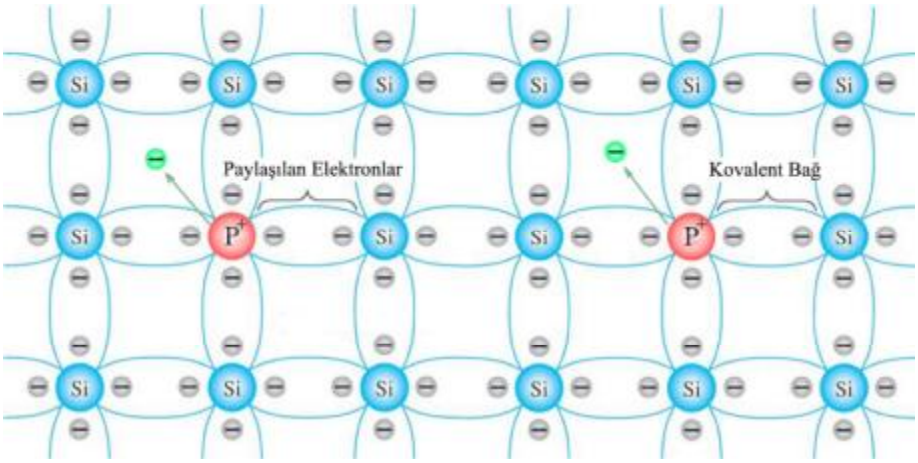
Şekil 1.25. Saf silisyum atomunun kovalent bağ yapısı Kaynak: http:// slideplayer.biz.tr/ slide/ 3671036/

1.7.2. Katkılı Yarıiletkenler

Saf bir yarıiletkende elektron ve boşlukların konsantrasyonları birbirine eşittir. Çünkü bir elektron valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma ile çıkarılırken geride daima bir boşluk bırakır. Ancak endüstriyel uygulamalarda veya bazı aletlerin tasarlanmasında bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı yarıiletkenlere ihtiyaç vardır. Uygun safsızlıkların yarıiletkenin kristal örgüsü içine ilave edilmesiyle, tek tür taşıyıcının (elektronlar veya boşluklar) elektriksel iletimde baskın olduğu yarıiletkenler oluşturulurken, taşıyıcı konsantrasyonunun da artması sağlanır. Yarıiletkenleri büyütme sırasında, uygun katkı atomlarının belli oranlarda ve çeşitli tekniklerle katılmasına, katkılama ve bu şekilde elde edilen yarıiletkenlere de katkılı yarıiletkenler denir. Katkılama işlemiyle yarıiletkenin elektriksel özellikleri önemli ölçüde değişir. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler (Göde, 2007; Sze ve Kwok, 1976).

1.7.2.1. n-tipi yarıiletkenler

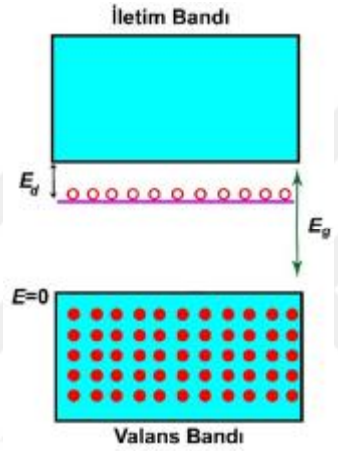
Yarıiletkenin kristal örgüsü içine katılan uygun safsızlıklar ile yarıiletkende, elektron yoğunluğu, boşluk yoğunluğundan daha fazla hale getirilebilir. Elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğundan fazla olan yarıiletkenlere n tipi yarıiletken adı verilir. N tipi yarıiletken elde etmek için silisyum veya germanyum kristaline periyodik tablonun V. Grup elementlerinden fosfor (P), arsenik (As) veya antimon(Sb) gibi beş değerlikli bir element katkılanır. Katkı elementi atomları silisyum veya germanyumun kristal örgüsündeki normal bir atomla yer değiştirirse, bu yabancı atom en yakın dört komşu atomla kovalent bağ oluşturduktan sonra geriye bir değerlik elektronu kalır. Beşinci değerlik elektronu bağa giremez ve iletim elektronu olarak kristalin içinde serbestçe hareket edebilir. Örneğin saf silisyum yarıiletkenine fosfor elementi katkılandığında, fosfor atomu silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine geçer ve fosforun beş valans elektronundan dördü kavalent bağda kullanılır. Beşinci elektron çok küçük bir enerjiyle fosfora bağlı kalır (Şekil 1.26).



Şekil 1.26. Silisyum atomuna fosfor katkılanmasının temsili olarak gösterimi

Bu enerji, silisyumun yasak enerji aralığı olan 1.1 eV'a göre oldukça küçüktür (Ulutaş, 2009). Fosforun beşinci elektronunu vermesi sonucu iletim

bandında elektron artışı olurken valans bandında hol artışı olmaz. Katkı atomu bir elektron kaybettiği için artı yüklü hale gelir. Kristale katkılanan safsızlık atomlarına elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi (E_d) denir. n tipi yarıiletkenlerde E_d enerji seviyesi valans bandından uzaklaşarak iletim bandına yaklaşmaktadır (Şekil 1.27) ve fermi enerjisi düzeyi valans ve donör enerji düzeyleri farkına eşittir.



Şekil 1.27. Donör enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde ve iletim bandına yakındır

Bohr atom modeli kullanılarak donörün iyonlaşma enerjisi hesaplanabilir. Buna göre katkılı yarıiletkende donör enerji seviyesi E_d,

$$E_d = \left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) \frac{e^4 m_o}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2} \tag{1.34}$$

bağıntısı ile verilir. Burada ε_r, yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitidir. Bu bağıntıdaki son çarpan hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisidir ve büyüklüğü –13.6 eV dir. Böylece (1.34) eşitliği

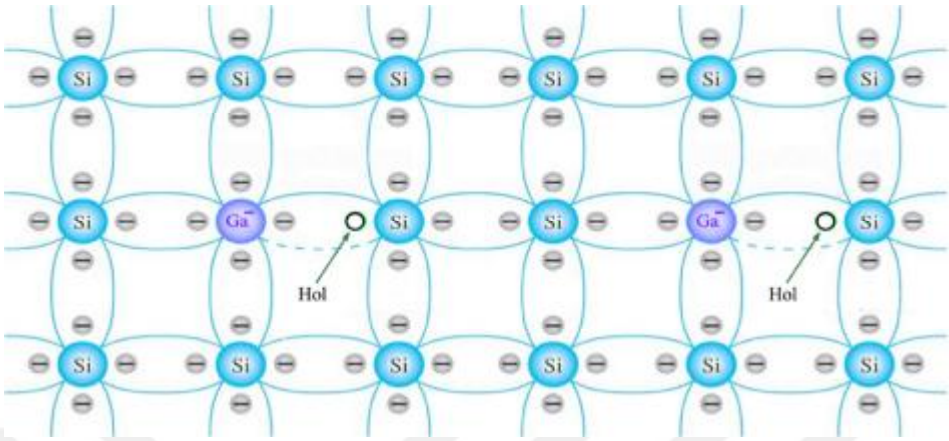
$$E_d = \left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \tag{1.35}$$

şeklinde yazılabilir (Göde, 2007; Erken, 2015).

n-tipi yarıiletken materyallerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan daha az olacağından, elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, boşluklara ise azınlık taşıyıcıları denir (Smith, 1990).

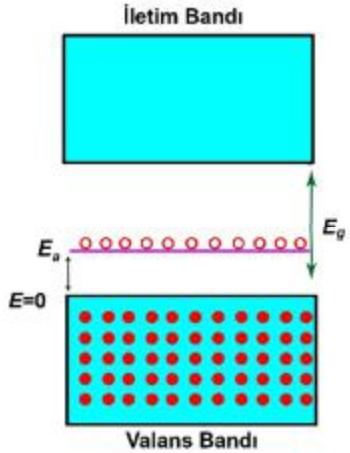
1.7.2.2. p-tipi Yarıiletkenler

Yarıiletkenin kristal örgüsü içerisine katılacak safsızlık atomunun uygun seçilmesiyle, yarıiletkende elektron yoğunluğu yerine boşluk yoğunluğu arttırılabilir. Bu şekilde boşluk yoğunluğu arttırılmış yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. P tipi yarıiletken elde etmek için, germanyum veya silisyum yarıiletken kristaline periyodik tablonun III. grubunda yer alan bor (B), alüminyum (Al), galyum (Ga) veya indiyum (In) gibi üç değerlikli atomlar katılır. Örneğin silisyum kristaline galyum atomları katkılanırsa, bu atomlar silisyum atomu ile yer değiştirerek örgü noktalarına yerleşirler. Galyum üç değerlikli olduğu için Şekil 1.28'de gösterildiği gibi kendisine komşu silisyum atomları ile yapacağı dört kovalent bağdan birinde bir elektron eksik kalır. Bu eksiklik ise bir başka bağdan ayrılan bir elektron tarafından tamamlanır ve boşluk bu elektronun yerine geçer. Boşluk bu şekilde kristal içerisinde serbestçe hareket eder. Valans banda bu şekilde boşluk oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Elektron kazanan Ga atomu, (Ga^-) iyonu haline geçer.



Şekil 1.28. Silisyum içindeki galyum safsızlığının temsili olarak gösterimi

Silisyum yarıiletkenine üç değerlikli galyum atomunun uygun oranlarda katılmasıyla, boşluk yoğunluğu istenilen seviyeye çıkarılabilir. Al, Ga, In ve B gibi üç değerlikli katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için elektron alıp geride bir boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılırlar. Bulundukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi (E_a) denir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. Akseptör enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde ve valans bandına yakındır

Bir elektron valans bandından boşluğun bulunduğu yeri dolduracak şekilde enerji aldığında, elektron bandın üst tarafına çıkar, boşluk ise aşağı iner. Bu nedenle, iyonlaşma olayı enerji diyagramında elektronun yukarı doğru çıkışı, boşluğun ise aşağı inişi olarak temsil edilebilir (Dikici, 2012). Akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Fermi enerji seviyesi ise yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak, katkı oranına bağlı olarak valans bandına doğru kayar. Akseptör enerji seviyesi;

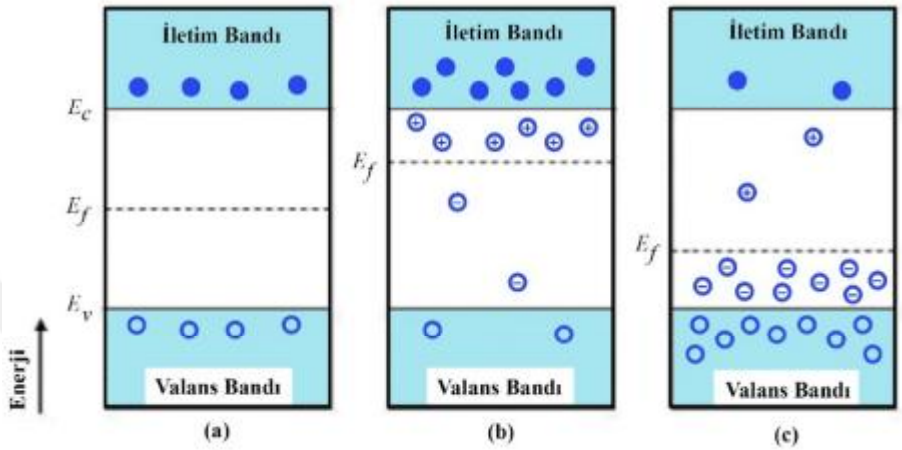
$$E_a = \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \left(\frac{m_b^*}{m_b}\right) E_H \tag{1.36}$$

eşitliği ile hesaplanır. Katkılı yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi ise,

$$E_F = E_{Fi} - k_B T \sinh^{-1} \frac{(n_d - n_a)}{2n_i} \tag{1.37}$$

bağıntısı ile verilir. Eşitlikteki n_d donör yoğunluğu, n_a akseptör yoğunluğu E_{Fi} ise saf yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesidir. Akseptör yoğunluğuna bağlı olarak, p-tipi yarıiletkenlerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe boşluktan gelen katkı daha fazla olacaktır. Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.045 eV, Al için 0.057 eV, Ga için 0.065 eV ve In için ise 0.157 eV'dir. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri, B için 0.0104 eV, Al için 0.0102 eV, Ga için 0.0108 eV ve In için ise 0.0112 eV'dir (Göde, 2007). Saf, n tipi ve p tipi yarıiletkenlerin enerji seviyeleri Şekil 1.30'da gösterilmiştir. Saf yarıiletkende yasak enerji aralığı iletim ve valans bantlarının toplamının yarısı kadardır. n tipi bir yarıiletkende fermi enerji düzeyi valans bandından uzaklaşarak iletim bandına yaklaşır ve p tipi bir

yarıiletkende ise fermi enerjisi düzeyi iletim bandından uzaklaşarak valans bandına yaklaşır (Özkan, 2007; Blackmore, 1985).



Şekil 1.30. (a) Saf, (b) n tipi, ve (c) p tipi yarıiletkenlerin enerji seviyeleri (Özkan, 2007; Blackmore, 1985)

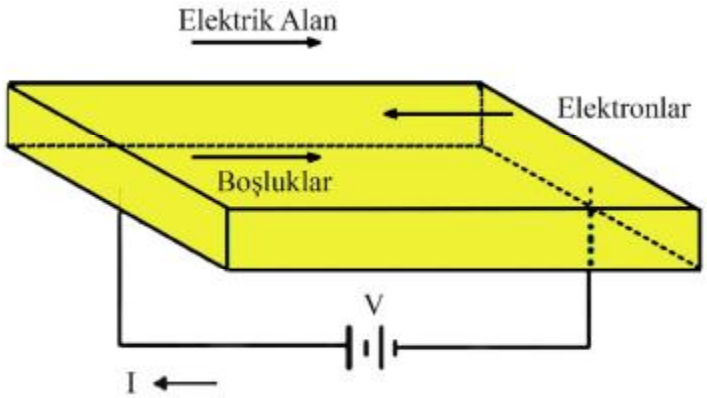
P ve n tipi yarıiletkenlerin her iki yönde de akım geçişine izin verdiği görülür. Bu nedenle elektronik uygulamalarda p ve n tipi yarıiletkenler tek başlarına değil, çeşitli şekillerde bir araya getirilerek kullanılırlar. p ve n tipi yarıiletken malzemeler bir arada kullanılırsa, bu birleşime pn birleşimi (junction) veya pn eklemi denir. Pn eklemi elektronik endüstrisinde diyot, transistör vb. devre elemanlarının yapımında kullanılır (Balamurugan, 2001).

1.8. Mobilite

Mobilite (μ), yük taşıyıcılarının birim elektrik alan (E) başına ortalama sürüklenme hızı olarak tanımlanır.

$$\mu = \frac{|\mathbf{v}|}{|E|} \tag{1.38}$$

Yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları elektronlar veya boşluklar olduğundan ortalama sürüklenme hızı iki tip için farklıdır. Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende serbest elektronlar uygulanan alana zıt yönde atomlar arasında rastgele bir şekilde hareket ederler. Boşluklar ise alan yönünde hareket eder (Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Elektrik alanın etkisi altında elektronların ve boşlukların hareket yönleri

Bu durumda toplam mobilite,

$$\mu = \mu_e + \mu_b = \frac{|\mathbf{v}_e|}{|\mathbf{E}|} + \frac{|\mathbf{v}_b|}{|\mathbf{E}|} \tag{1.39}$$

Elektronun elektrik alan yönündeki ortalama sürüklenme hızı,

$$\vec{v}_e = - \frac{e t_e}{m_e^*} \vec{E} \tag{1.40}$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki eksi işareti hız vektörü ile alan vektörünün ters yöne sahip olduğunu gösterir. t_e, elektronun çarpışmalar arasında harcadığı ortalama serbest zamandır. Boşluğun sürüklenme hızı ise,

$$\vec{v}_b = \frac{e t_b}{m_b^*} \vec{E} \tag{1.41}$$

eşitliği ile tanımlanır. Elektron ve boşluğun hızı (1.39) eşitliğinde yerlerine yazılırsa toplam mobilite,

$$\mu = \frac{e t_e}{m_e^*} + \frac{e t_b}{m_b^*} \tag{1.42}$$

şeklinde yazılabilir. Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. Fononların ve iyonize katkı atomlarının bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını azaltır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur (Bar-Lev, 1979).

1.9. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik (σ) birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{\vec{J}}{\vec{E}} \tag{1.43}$$

eşitliği ile verilir. Yarıiletkenlerde elektronlar ve boşluklar elektriksel iletkenliğe birlikte katkıda bulunduğundan, elektronların ve boşlukların oluşturduğu akım yoğunluğunu dikkate almak gerekir. Akım yoğunluğu ($\vec{J}$) taşıyıcıların yükleriyle

hızlarının çarpımına eşittir. $\vec{E}$ elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektron ve boşlukların oluşturduğu toplam akım yoğunluğu $\vec{J}$,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_b = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_b \tag{1.44}$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıda *-e*, elektronun yükü, *n*, elektronun yoğunluğu, $\vec{v}_e$, elektronun sürüklenme hızı ve *+e*, boşluğun yükü, *p*, boşluğun yoğunluğu, $\vec{v}_b$, boşluğun sürüklenme hızını göstermektedir. (1.40) ve (1.41) eşitliklerinden elektronun ve boşluğun sürüklenme hızları (1.44) eşitliğinde yerlerine yazılırsa akım yoğunluğu mobilite cinsinden

$$\vec{J} = e\,(n\mu_e + p\mu_b)\,\vec{E} \tag{1.45}$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_b = e\,(n\mu_e + p\mu_b) \tag{1.46}$$

eşitliği ile verilir. Bu bağıntıya göre elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

1.9.1. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı

Elektriksel iletkenliği sağlayan taşıyıcı yoğunluğu, sıcaklığa bağlı olarak, hakiki (intrinsic) ve harici (extrinsic) olmak üzere iki bölgeye ayrılır.

Hakiki bölgedeki taşıyıcıların yoğunluğu esas olarak termal yoldan, ara bant geçişleri ile belirlenir. Bu yüzden $n \gg p$ yaklaşımı yapılabilir. Bu yaklaşım saf yarıiletkenlerde ve çok az yabancı maddenin saf yarıiletkenlere katılması halinde geçerlidir. Böyle olduğunda taşıyıcı yoğunluğu hakiki bölgeye düşer (Erken, 2015). Verici maddelerin yoğunluğu n_v ve alıcı maddelerin yoğunluğu n_a

olmak üzere, hakiki bölge kabulünün geçerli olabilmesi için $n \gg (n_v - n_a)$ olması gerekir. Bu durumda; verici enerji seviyesinde n_v elektron bulunduğu halde, bunların n_a kadarı alıcı bölgeye düşer. Sonuçta verici enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronların sayısı $n_v - n_a$ olur. (1.33) eşitliğindeki n, sıcaklıkla hızla arttığından, hakiki bölge şartı yüksek sıcaklıklarda daha kolay sağlanır (Göde, 2007).

Harici bölgede ise $n \gg p$ şartı sağlanmaz. İlk sapma $n_v \gg n_a$ olduğu zaman ortaya çıkar. Bu durumda, elektron yoğunluğu hemen hesaplanabilir. Vericilerin iyonlaşma enerjileri oldukça küçük olduğundan; bütün vericiler iyonlaşır ve elektronlar iletim bandına geçer. Bu nedenle $n = n_v$ alınabilir ve boşluk yoğunluğu düşüktür. np çarpımı sadece sıcaklığa bağlıdır. Bununla beraber E_F Fermi enerjisi ile yarıiletkene katılan madde miktarına ve katılma şekline bağlı değildir. Bunun için

$$n_i^2 = n\,p \tag{1.47}$$

alınabilir (Dikici, 2012).

Hakiki bölgede bir yarıiletkeni alalım. Bu bölgede $n = p$ olduğundan (1.46) eşitliği,

$$\sigma = en\,(\mu_e + \mu_b) \tag{1.48}$$

olarak elde edilir. (1.33) elektron yoğunluğu bağıntısı (1.48)'de yerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sigma = 2e(\mu_e + \mu_b)\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e^{*} m_b^{*})^{3/4} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \tag{1.49}$$

elde edilir. Bu eşitlik hakiki bölgedeki elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için kullanılır. Burada üstel terim dışındaki terimler *C(T)* ile gösterilirse iletkenlik,

$$\sigma = C(T)\, e^{-E_g/(2k_BT)} \tag{1.50}$$

şeklinde yazılabilir ve *C(T),* üstel terim ile karşılaştırıldığında, *T* sıcaklığına daha zayıf bir şekilde bağımlılık gösterir. Bununla beraber *C(T),* parçacıkların etkin kütlelerine ve mobilitelerine bağlıdır (Erken, 2015). İletkenlik eşitliğinde eşitliğin her iki tarafının *e* tabanına göre logaritması alınırsa,

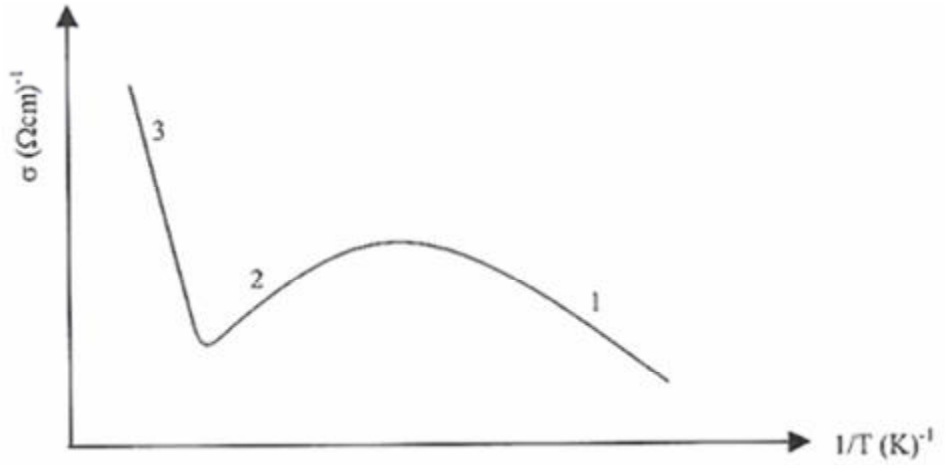
$$\ln(\sigma) = \ln\{C(T)\} - \frac{E_g}{2k_BT} \tag{1.51}$$

elde edilir. Burada *C(T)* fonksiyonunun *T* sıcaklığına göre değişimi zayıf olduğundan, bu terim ihmal edilerek;

$$\ln(\sigma) \approx -\frac{E_g}{2k_BT} \tag{1.52}$$

yazılabilir. Buna göre enerji bant aralığı ln(σ)-1/*T* grafiği çizilerek elektriksel iletkenlik ölçümlerinden belirlenebilir. Pratikte böyle bir grafik yaklaşık bir değer verir. Çünkü ln(σ) taşıyıcıların etkin kütlesine bağlıdır.

Yarıiletken hakiki bölgede değilse elektriksel iletkenlik (1.46) eşitliği ile hesaplanır. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 1.32'de gösterilmiştir.



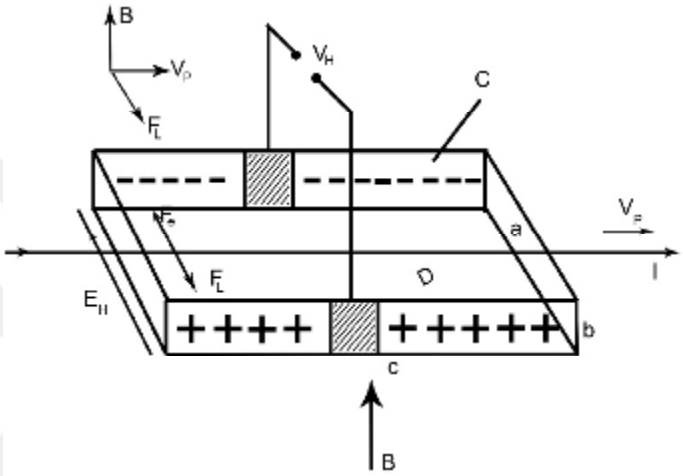
Şekil 1.32. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Göde, 2007)

Şekil 1.32'ye göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar verici (donör) enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından alıcı (akseptör) enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkılı (harici) bölge olarak adlandırılır. 2 bölgesinde sıcaklık arttıkça verici enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir ve alıcı enerji seviyeleri doyuma ulaşabilir. Sıcaklık arttığı için fononların sayısı artacak ve dolayısıyla mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesi ile birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır. 3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısıl enerji nedeni ile çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olamayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan saf iletkenlik şeklinde olur ve bu bölge katkısız (hakiki) bölge olarak adlandırılır (Güneri, 2009).

1.10. Hall olayı

1879 yılında Edwin H. Hall, altın bir örnekten elektrik akımı geçirirken akım yönüne dik doğrultuda bir manyetik alan uyguladığında, örneğin iki zıt kenar yüzeyi arasında bir potansiyel farkı oluştuğunu gözledi. Bu olay Edwin H. Hall

tarafından keşfedildiği için Hall olayı olarak bilinir. Hall etkisi olarak da bilinen Hall olayı, yarıiletken ve metallerin elektronik özelliklerini belirlemek açısından oldukça önemlidir. Yarıiletkenlerde Hall etkisi ile yarıiletkenin türünü ve taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek mümkündür.



Şekil 1.33. p-tipi yarı iletkende Hall olayı

p-tipi bir yarıiletkene, Şekil 1.33'de gösterildiği gibi yüklerin hareket yönüne dik şekilde bir manyetik alan uygulanırsa, pozitif yüklü boşluklara Lorentz kuvveti (F_L)

$$F_L = eVB \tag{1.53}$$

etki eder. Burada V elektronların hızı, B ise manyetik alandır. Hareket eden yükler belirli yüzeylerde toplanıp dengeye ulaştığında (F_L=F_e) ,

$$eVB = eE_H \tag{1.54}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada F_e elektriksel kuvvettir. Hall elektrik alanı (E_H),

$$E_H = \frac{V_H}{\alpha} \tag{1.55}$$

şeklindedir. Burada V_H Hall potansiyeli, α ise numunenin genişliğidir. (1.55) ifadesi ile verilen Hall alanının (1.54) denkleminde yerine konmasıyla, örneğin C ve D yüzeyleri arasındaki Hall potansiyeli,

$$V_H = \frac{1}{pe}\frac{iB}{b} \tag{1.56}$$

şeklinde yazılır. Burada b örneğin manyetik alan yönündeki boyutudur. (1.56) denkleminde görüldüğü gibi Hall potansiyeli boşlukların konsantrasyonu (p) ve örneğin kalınlığı (b) ile ters orantılıdır. (1.56) denklemi

$$V_H = R_H\frac{iB}{b} \tag{1.57}$$

şeklinde de yazılabilir. Hall sabiti,

$$R_H = \frac{1}{pe} \tag{1.58}$$

ile verilir. Görüldüğü gibi yarıiletken bir malzeme için Hall sabitinin işareti çoğunluk yük taşıyıcılarını belirler. İşaret negatif ise (-) n tipi yarıiletken, pozitif ise (+) p tipi yarıiletken malzemedir. Hall geriliminin çıkarılışında yük taşıyıcılarının hızı, ortalama hız olarak kabul edilmiştir. Gerçekte, elektron ve boşlukların hıza bağlı olan dağılım fonksiyonunu hesaba katmak lazımdır. Hall gerilimi ve Hall sabiti ifadelerinde yük taşıyıcılarının saçılma mekanizmaları da göz önüne alınmıştır. Bu faktörler hesaba katıldığında Hall sabitinin daha doğru ifadesi

$$R_H = \frac{1}{pe} \tag{1.59}$$

$$R_H = -\frac{1}{ne} \tag{1.60}$$

şeklinde verilir.

1.11. Yarıiletkenlerde Optik Özellikler

Yarıiletken üzerine düşürülen elektromanyetik dalgaların bir kısmı yarıiletken içine girerken bir kısmı da geriye yansır. Yarıiletkene giren elektromanyetik dalganın elektrik yükleri ile etkileşmesi sonucunda geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi optik olaylar meydana gelir. Eğer yarıiletken üzerine gönderilen elektromanyetik dalga, malzemenin elektrik yükleriyle etkileşerek enerji kaybına uğrarsa soğurma olayı gerçekleşir. *t* kalınlığındaki bir yarıiletkende soğurma,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \tag{1.61}$$

eşitliği ile bulunabilir ve Beer-Lambert tarafından geliştirilmiştir. Burada I_0, yarıiletken malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddeti, I yarıiletkenden geçen dalganın şiddeti, t yarıiletkenin kalınlığı ve α soğurma katsayısıdır. Eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır ve düzenlenirse,

$$A = Ln(I_0/I) \tag{1.62}$$

$$\alpha = 2.303A/t \tag{1.63}$$

eşitlikleri elde edilir. Burada A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α, elektromanyetik dalganın dalga boyuna, yarıiletkenin yoğunluğuna ve enerji bant

aralığına bağlı olarak değişir (Nadeem ve ark., 1999). Yarıiletkenlerin bant aralığını belirlemek için en basit yöntem soğurma spektrumunu ölçmektir. Soğurma sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, soğurma spektrumunda enerji seviyeleri arasında mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir. Yansıma için,

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{1.64}$$

eşitliği kullanılır. Yarıiletken filmde toplam geçirgenliği bulmak için Şekil 1.34'de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz ve film içerisine giren ışık miktarı I,

$$I = (1 - R) I_0 \tag{1.65}$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise

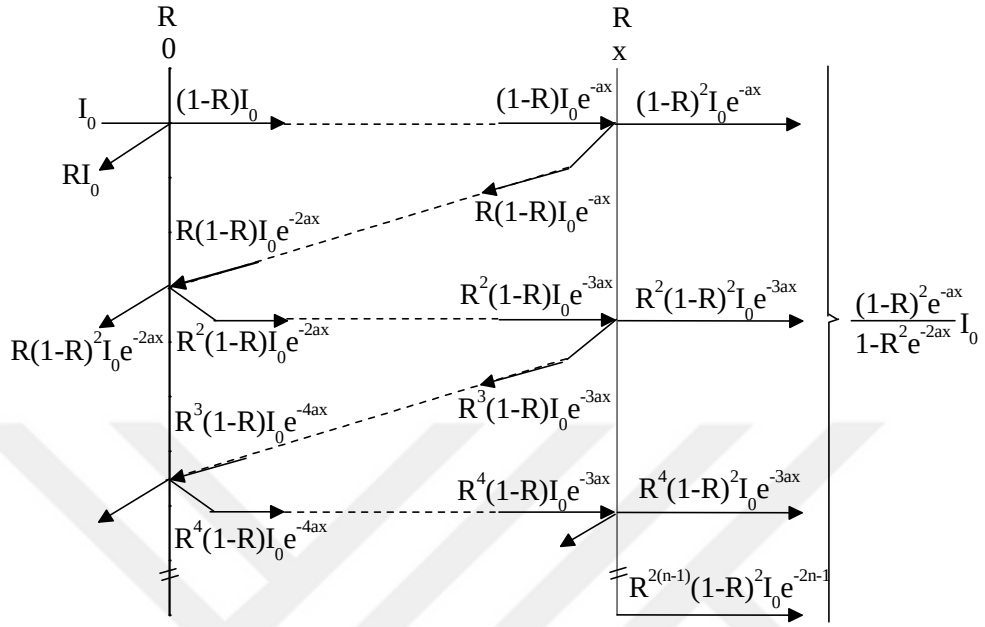
$$I = I_0 (1 - R) e^{-\alpha x} \tag{1.66}$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı ise

$$I = R(1 - R) I_0 e^{-\alpha x} \tag{1.67}$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar Şekil 1.34'de görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir

$$I = R^{2n} (1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha x} \tag{1.68}$$



Şekil 1.34. Yarıiletken ince filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Gümüş 1998)

(1.68) terimi kadar arttığı görülmektedir. Bu katkılar göz önüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliği,

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d}\left(\sum_n R^{2n} e^{-2n\alpha x}\right) \tag{1.69}$$

geometrik serisi ile hesaplanır. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{1.70}$$

şeklinde tanımlanır. İç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{1.71}$$

şekline indirgenir.

$$Optik\ yoğunluk = O.Y. = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{1.72}$$

şeklinde tanımlanarak (Gümüş, 1998; Das ve Pandey, 2011) T cinsinden yazılırsa

$$T = 10^{(-O.Y.)} \tag{1.73}$$

ve (1.71) eşitliğinde içler dışlar çarpımı yapılırsa

$$TR^2 e^{-2\alpha x} + (1 - R)^2 e^{-\alpha x} - T = 0 \tag{1.74}$$

denklemi elde edilir. Burada $e^{-\alpha x} = y$ tanımı yapılırsa $e^{-2\alpha x} = y^2$ olur ve (1.74) eşitliği

$$TR^2 y^2 + (1 - R)^2 y - T = 0 \tag{1.75}$$

ikinci dereceden denklem şeklinde yazılır. Bu denklemin çözümü ($e^{-\alpha x}$ değeri en küçük sıfır olabileceğinden eksi kök atılır)

$$y = \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \tag{1.76}$$

α ise,

$$a = -\frac{1}{x}\ln\left[\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^2+4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \quad (1.77)$$

şeklinde elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. (1.77) denklemi kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir.

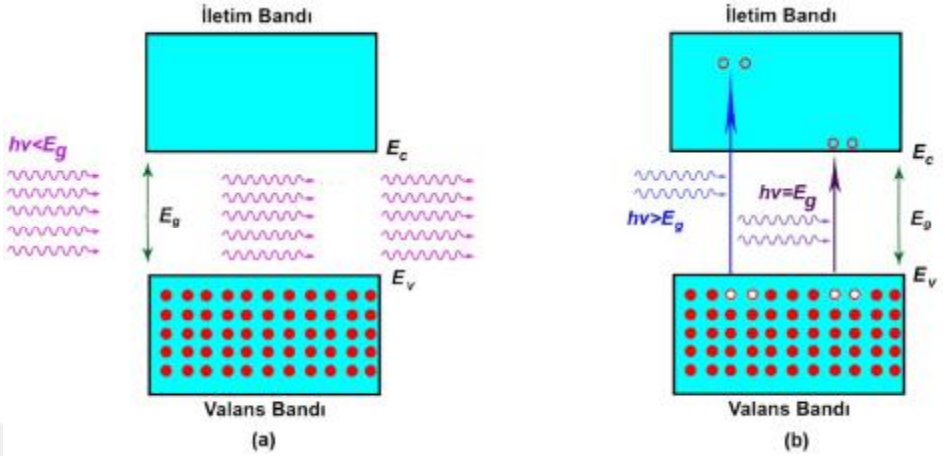
1.11.1. Temel Soğurma

Temel soğurma olayı, yarıiletkenin valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışından frekansı ϑ ve enerjisi $h\vartheta$ olan bir fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir.

$$\vartheta \geq E_g / h \quad (1.72)$$

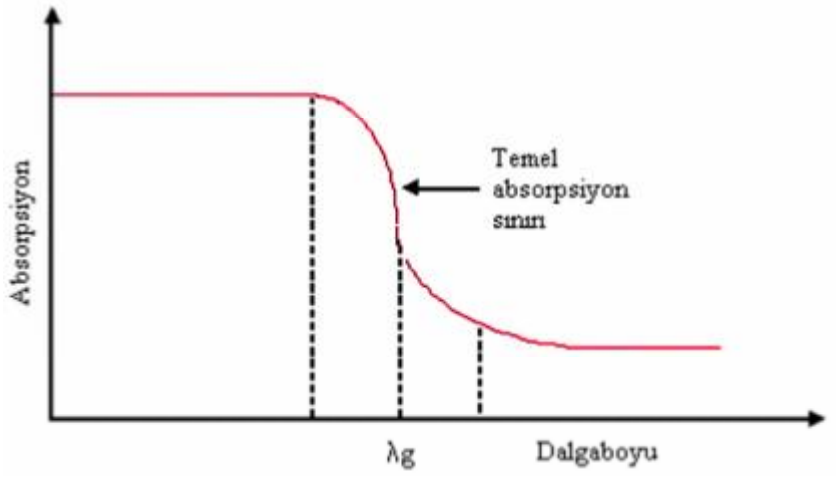
$$l_g \leq hc / E_g \quad (1.73)$$

λ_g Yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyudur. h Planck sabiti, c ise ışık hızıdır. Gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşitse veya daha büyükse soğurma olayı gerçekleşir (Şekil 1.35).



Şekil 1.35. (a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar materyalden geçer (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar soğrulur

Şekil 1.36'da görülen bir yarıiletkenin temel soğurma spektrumunda λ_g dalga boyuna yakın değerlerden sonra soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma (absorpsiyon) sınırı olarak adlandırılır (Altındemir, 2016).

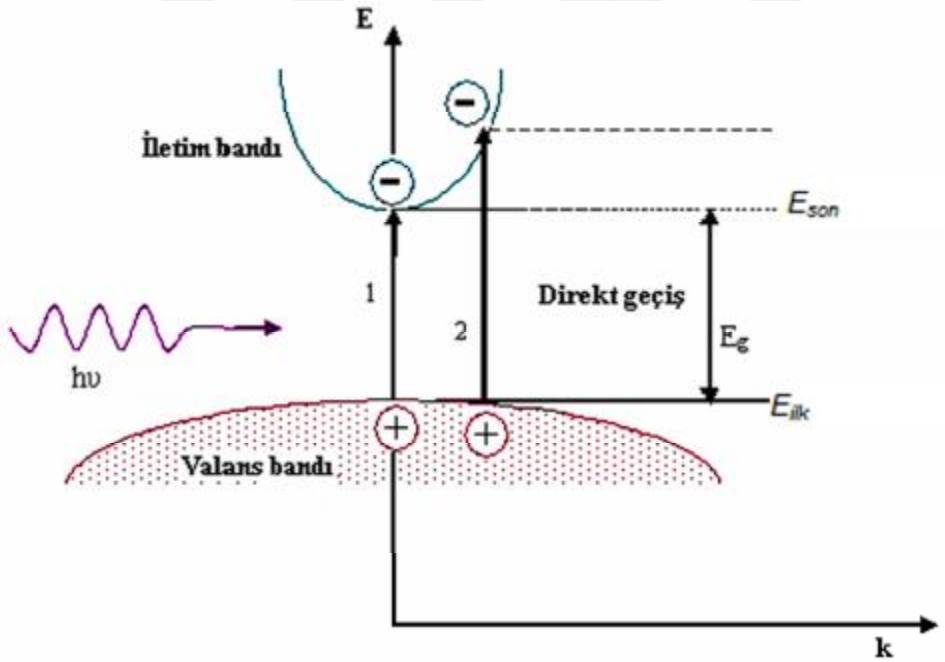


Şekil 1.36. Yarıiletkende temel soğurma spektrumu (Altındemir, 2016)

Temel soğurma olayında yarıiletken malzemenin yapısına bağlı olarak temel soğurma sınırında doğrudan ve dolaylı bant geçişleri olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

1.11.1.1. Doğrudan Bant Geçişi

Bir yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine sahip olabilir $(\Delta\vec{k} = 0)$. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi doğrudan bant geçişi olarak adlandırılır (Şekil 1.37). Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve momentum korunur. Doğrudan bant geçişlerinde yasak enerji aralığının altında soğurma beklenmez (Durlu, 1992; Güneri, 2009).



Şekil 1.37. Doğrudan bant geçişi; gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ise 1, büyük ise 2 geçişi olarak görülür (Göde, 2007)

Yarıiletkene gelen $h\vartheta$ enerjili fotonun soğrulması halinde enerji korunur ve son durum enerjisi E_{son},

$$E_{son} = h\vartheta - E_{ilk} \tag{1.74}$$

şeklinde yazılır (Nag, 1980). Parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak elektronlar için ilk enerji seviyesi,

$$E_{son} - E_g = \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m_e^*} = \frac{p^2}{2m_e^*} \tag{1.75}$$

ve boşluklar için ilk enerji seviyesi,

$$E_{ilk} = \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m_b^*} = \frac{p^2}{2m_b^*} \tag{1.76}$$

şeklinde yazılır. Burada m_e^* elektronun, m_h^* holün etkin kütlesidir. (1.75) ve (1.76) eşitlikleri, (1.74) de yerlerine yazılırsa,

$$h\vartheta - E_g = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}\right) \tag{1.77}$$

eşitliği elde edilir. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende soğurma katsayısı gelen fotonun enerjisine,

$$n_0\alpha(h\vartheta) = A^*\left(h\vartheta - E_g\right)^n \tag{1.78}$$

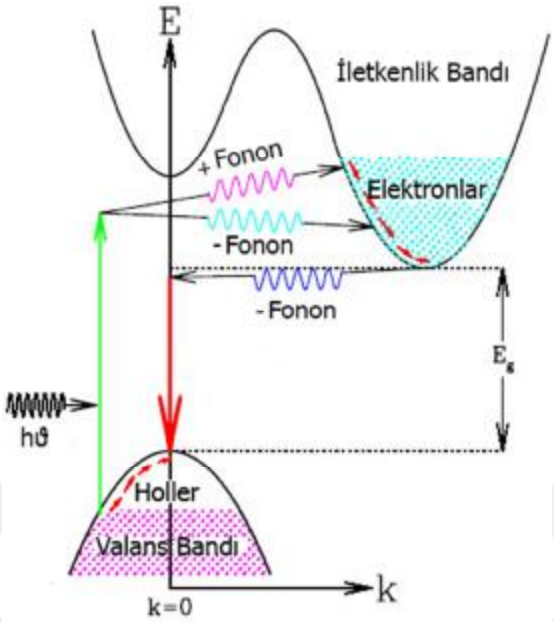
eşitliği ile bağlıdır. Burada n_0 kırılma indisi, n ise izinli doğrudan bant geçişleri için 1/2, yasaklı doğrudan bant geçişleri için 3/2 değerini alan sabittir (Subramanyam ve ark, 1999). A^* izinli doğrudan bant geçişleri için (1.79a) ve yasaklı doğrudan bant geçişleri (1.80b) bağıntısı ile tanımlanan sabittir (Güneri, 2009).

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(\frac{m_b^* m_e^*}{m_b^* + m_e^*}\right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \tag{1.79a}$$

$$A^* \approx \frac{4}{3} \frac{q^2 \left(\frac{m_b^* m_e^*}{m_b^* + m_e^*}\right)^{5/2}}{n_0 c h^2 m_e^* m_b^*} (h\vartheta)^{-1} \tag{1.80b}$$

1.11.1.2. Dolaylı Bant Geçişi

Bir yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine karşılık gelmiyorsa $(\Delta\vec{k} \neq 0)$, bu tür bantlara dolaylı bantlar denir. Bu tür bantlar arasındaki geçişlere dolaylı bant geçişleri denir. Dolaylı bant geçişlerinde, elektron iletkenlik bandına geçerken enerji korunur. Fakat momentum korunabilmesi için bir fonon salınması veya soğurulması gereklidir (Şekil 1.38).



Şekil 1.38. Dolaylı bant geçişlerinde momentumun korunumu için bir fonon salınması ve soğurulmasının şematik gösterimi

Şekil 1.38'de gösterilen fonon salınması ile gerçekleşen geçişler için E_{fo} fononun enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu,

$$h\vartheta = E_{son} - E_{ilk} + E_p = E_g + E_{fo} \qquad \left(h\vartheta > E_g + E_{fo}\right) \tag{1.81}$$

şeklinde yazılır. Fonon soğurularak gerçekleşen geçişler için enerjinin korunumu,

$$h\vartheta = E_{son} - E_{ilk} - E_{fo} = E_g - E_p \qquad \left(h\vartheta > E_g - E_{fo}\right) \tag{1.82}$$

ile verilir. Dolaylı bant geçişlerinde valans bandının tüm doldurulmuş durumları iletkenlik bandının tüm boş durumları ile bağlantılı olabilir. E_{ilk} enerjisindeki ilk durum yoğunluğu,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_b^*)^{3/2}(E_i)^{1/2} \tag{1.83}$$

E_{son} enerjisindeki son durum yoğunluğu,

$$N(E_s) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{3/2}\left(h\vartheta - E_g \mp E_p + E_i\right)^{1/2} \tag{1.84}$$

bağıntıları ile verilir. Soğurma katsayısı (1.83) bağıntısı ile tanımlanan ilk durumların yoğunluğunun çarpımıyla orantılıdır ve (1.84) bağıntısı ile tanımlanan son durum yoğunluğu $h\nu \pm E_g$ tarafından ayrılan durumların tüm olası kombinasyonları ile birleşmiştir. Soğurma katsayısı α fononlarla etkileşme olasılığı ile de orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiği ile,

$$N_{fo} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{fo}}{k_B T}\right) - 1} \tag{1.85}$$

şeklinde verilir. Bu durumda soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\vartheta) = A\left(N_{fo}\right)\int (E_i)^{1/2}\left(h\vartheta - E_g \mp E_{fo} + E_i\right)^{1/2} dE_i \tag{1.86}$$

ile verilir. (1.85) eşitliği, (1.86) ifadesinde yerine yazılır ve integrali alınırsa en genel halde; fonon soğurulması ile gerçekleşen dolaylı bant geçişleri için soğurma katsayısı ($h\nu > E_g - E_{fo}$);

$$\alpha(h\vartheta) = \frac{A\left(h\mathrm{J} - E_g - E_{fo}\right)^n}{\exp\left(\frac{E_{fo}}{k_B T}\right) - 1} \tag{1.87}$$

şeklindedir ve fonon salınması ile gerçekleşen geçişler için soğurma katsayısı ($h\mathrm{u} > E_g + E_{fo}$);

$$\alpha(h\vartheta) = \frac{A\left(h\mathrm{J} - E_g + E_{fo}\right)^n}{1 + \exp\left(\frac{E_{fo}}{k_B T}\right)} \tag{1.88}$$

şeklinde tanımlanır. Hem fonon salınması hem de fonon soğurulması olduğu durumlarda soğurma katsayısı (1.87) ve (1.88) bağıntılarının toplamı olarak tanımlanır.

$$\mathrm{a}(h\mathrm{u}) \gg \frac{(h\mathrm{u} - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\mathrm{u} - E_g + E_f)^n}{1 + \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \tag{189}$$

Burada *n* izinli dolaylı bant geçişleri için 2, yasaklı dolaylı bant geçişleri için 3 değerini alan sabittir (Pankove, 1971, Erken, 2015).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yüksek kalitede Cu_2O ince filmler atmosfer basıncı altında kimyasal buhar depolama yoluyla MgO (*1 1 0*) cam alttaban üzerine epitaksiyel olarak büyütülmüştür. X-ışını kırınımının ω salınım ölçümü ile (*2 2 0*) düzleminin yarı maksimum tam genişliği 0.1429^o ve (*1 1 0*) düzleminin 0.303^o olduğu görülmüştür. Bu sonuç, Cu_2O filmlerin dış düzlem ve iç düzlem kristalliğinin yüksek derecede olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kutup-figürü ve Cu_2O filmlerin karşıt uzay haritalaması filmlerin zorlanma olmadan büyümüş olduğunu göstermiştir. Cu_2O filmin optik bant aralığı enerjisi soğurma spektrumu yoluyla hesaplanmış ve 2.38 eV olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, yüksek kalitede Cu_2O filmleri büyütmede AP-HCVD yönteminin umut verici olduğunu göstermiştir (Kobayashi ve ark., 2007).

Nano kristal bakır oksit (Cu_2O) ince filmler, tek aşamalı kimyasal depolama (CBD) yöntemi ile üretilmiştir (Xu ve ark., 2014). Filmlerin yönelimi, morfolojisi, kristal boyutu ve ince filmlerin foto katalitik etkinlik üzerine kenetleme maddesinin etkisi XRD, TEM ve UV spektrofotometrisi kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, enerji bant aralığının 2.71 eV ile 2.49 eV arasında değiştiğini göstererek, filmlerin kristal boyutu ve yöneliminin, trisodyumsitratın (TSC) hacmine bağımlı olduğunu doğrulamıştır. Elde edilen numuneler iyi bir fotokatalitik etkinlik özelliği göstermiştir. Hazırlanan numunelerden özellikle TSC hacmi 16 mL olan numunelerin en iyi fotokatalitik aktivite sergilediği gözlenmiştir. Buna ek olarak, mümkün olan fotokatalitik mekanizma ayrıntılı olarak tartışılmıştır. H_2O_2 yardımıyla Cu_2O ince filmlerin geliştirilmiş fotokatalitik aktivitesi de detaylı olarak incelenmiştir.

İnce Cu2O katmanlarının çelik üzerine depolanması için ekonomik olan ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılmıştır. Alkali banyosunda OH^- iyonları için Cu^+ iyonlarının mol oranları ve çeşitli özelliklerindeki değişiklikler, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),

fotolüminesans (PL) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. XPS analizlerinde Cu 2p piklerin bağlanma enerji değerlerinde artış tespit edilmiştir. Optimum bakır konsantrasyonu, Cu^{+}/OH^{-} mol oranı için 1:10 ve 1:15 arasında elde edilmiştir. SEM çalışmalarında Cu_2O ince filmleri için yoğun, düzgün bir mikro yapının bu bileşimler ile kaplandığı teyit edilmiştir. PL analizlerinde 580 nm'de gözlenen en güçlü mutlak doruk yoğunluğu tepe noktası sayılır. UV-Görünür spektrumlarında eğrilerin aşamalı düşmesi Cu_2O filmlerinin bant aralığının daha çok, tuzaklı durumlar ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Alkali konsantrasyonun rolü, optimum bakır boşluğu ile oluşan kararlı $Cu_{2-\delta}O$ yapısı ile olan ilişkisi ile açıklanmıştır. Bu şekilde üretilen Cu_2O ince filmlerin, çeşitli elektriksel ve mekanik uygulamalarda için cihaz entegrasyonlarında kullanılabileceği görülmüştür. (Chowdhury ve ark., 2014).

Bakır oksit ince filmler, farklı fırınlama sıcaklıklarında, daldırma tekniğine benzer bir şekilde sol jel yöntemiyle, kuprik kloridin metanolik çözeltisi kullanılarak hazırlanılmıştır. XRD çalışması, 360 ^{o}C fırınlama sıcaklığında hazırlanılan Cu_2O ince filmleri ve 400-500 ^{o}C fırınlama sıcaklığında hazırlanılan CuO filmleri için değerlendirilmiştir. Cu_2O ve CuO filmleri için enerji bant aralığı sırayla 2.10 ve1.90 eV olarak hesaplanmıştır (Ray, 2001).

N katkılı Cu_2O filmleri, bakır oksit hedefinin püskürtme yöntemi kullanılarak Ar ve N_2 ortamında kuvars yüzeyler üzerinde biriktirilmesiyle elde edilmiştir. Filmlerin yapısı, elektriksel özellikleri ve birikme oranının azotun kısmi basıncı tarafından etkilendiği görülmüştür. Azotun, Cu_2O filmlerinin elektriksel özelliklerini kontrol etmede çok etkili olduğu bulunmuştur. Cu_2O:N filmlerinin sahip olduğu yapı ve elektriksel özellikleri üç farklı azot kısmi basıncına bağlı olarak ölçülmüştür. 0.035 Pa azot kısmi basıncında biriken film, en düşük dirence (0.112 Ω cm) sahip olduğu bulunmuştur. Bu tür direnç ile Cu_2O:N filmleri, optoelektronik cihazlarda daha fazla uygulama alanı bulabileceği düşünülmüştür (Lai ve ark., 2013).

Elektrokimyasal depolama yöntemi ile flor karışımlı kalay oksit (FTO) yüzeyinde, Cu_2O ince filmlerin büyütülmesi incelenmiştir. pH değeri 11 ile oluşturulan Cu_2O ince filmlerinin foto elektrokimyasal, morfolojik, yapısal ve optik özellikleri üzerinde tavlama sıcaklıklarının ve tavlama sürelerinin etkisi incelenmiştir. 11 pH değerinde Cu_2O ince filmlerin daha yüksek fotoakım yoğunluğuna sahip olduğu gözlenmiştir. Cu_2O ince filmlerin foto elektrokimyasal özelliği, kristallenme derecesine ve morfolojisine bağlı olduğu tespit edilmiştir. En iyi yapısal ve foto elektrokimyasal özelliklere sahip Cu_2O ince film, vakumda 30 dakika süreyle 200 °C tavlama sıcaklığında elde edilmiştir. Bu durumda tavlanmış Cu_2O ince filmlerin en yüksek (*1 1 1*) / (*2 0 0*) XRD pik şiddeti oranı 52.5 ve en yüksek fotoakım yoğunluğu (RHE karşı 0.17 V) 2.90 mA/cm^{2}'dir (Kim ve ark., 2014).

Titanyum oksit ince film üzerine kimyasal depolama metodu kullanılarak yarıiletken bakır oksit film üretilmiştir. Depolanan filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri ısısal tavlamanın etkisini değerlendirmek için 673 K sıcaklığına kadar çeşitli sıcaklıklarda tavlanarak çalışılmıştır. Sonuçlar sıcaklık artışıyla kristal büyümesinde daha fazla yönelim ve daha fazla kristalizasyon olduğunu göstermiştir. TiO_2 üzerine depolanan Cu_2O ince filmi 0.8 – 3.5 m^{-1} aralığında değişen α değerlerine sahiptir. Enerji bant aralığı 2.99 ile 4.00 eV arasında hesaplanmıştır. İnce filmin ısı kontrolü ve güneş kontrol kaplaması, elektriksel yalıtma ve UV radyasyon soğurma gibi çeşitli amaçlar için kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Agbo ve ark., 2013).

Cu_2O filmlerinin mikro yapısı, optik ve foto elektrokimyasal özellikleri üzerine, depolama sıcaklığının etkisini yorumlamak için bir çalışma yapılmıştır. Üç farklı sıcaklık (35, 50 ve 65 °C) dikkate alınmıştır. Bu sıcaklıklarda, bakır sülfat ve laktik asit içeren bir alkali banyosu içinde -0.30 V'de elektrokimyasal biriktirme ile bakır folyo alttabanlar üzerinde p-tipi Cu_2O ince filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu filmler belirgin morfolojilere ve kristal yapıya sahip olmakla beraber farklı optiksel ve elektriksel özellikler sergilemiştir. 50 ve 65 °C'de üretilen

filmler mikro partiküllerden meydana gelirken, 35 °C'de üretilen Cu_2O film, nano parçacıklardan meydana gelmiştir. 35 °C'de kaplanmış Cu_2O filmleri, daha küçük piramit benzeri kristal boyutuna ve yüksek fotolüminesans (PL) özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu özellikler, 35 °C'de -0.4 V fotoakım yoğunluğu ile daha iyi bir elektrokimyasal performansa sahip Cu2O filmini hazırlamayı mümkün kılar. Bütün filmlerin enerji bant aralığı 2.17 eV'dir. Ancak farklı konsantrasyonlarda, farklı kirliliğe ve kusurlara sahiptirler. Filmlerin enerji seviyesi diyagramları incelenmiştir. 35 °C'deki film 50 ve 65 °C'de hazırlanan filmlere göre çok daha yoğun PL sinyali vermiştir. Buna ek olarak, Raman spektroskopisi Cu_2O film bileşimlerini doğrulamak için kullanılmıştır. Cu_2O filmlerinin özellikleri film bileşimlerinin yapıları ile yakından ilişkili olduğu tespit edilmiştir (Huang ve ark., 2014).

Bu çalışmada, plazma destekli molekül demet epitaksi yöntemi (MBE), filmin yönelimini ve Cu_2O hetero yapıların ara yüzey kimyasını kontrol altına almak için kullanılmıştır. Cu_2O ince filmler MgO tek kristal alttaban üzerindeki Pt ve Au ince filmler üzerine MBE ile depolanmıştır. p-tipi yarıiletken Cu_2O, dikkat çekici fotovoltaik özellikler göstermiş olmasına rağmen yüzey dengesizliği ve yüksek kalitede ince filmlerin elde edilememesi ile sınırlı kalmıştır (Tolstova ve ark., 2015).

Reaktif sıçratma yöntemi kullanılarak cam ve silikon yüzeylerde ayarlanabilir büyüme yönelimlere sahip Cu_2O ince filmlerinin eş kristal yapılı büyümesi incelenmiştir. Başlangıç büyümesi aşamasında meydana gelen belirli kristal yönelimlerinin daha sonraki kristal gelişimi üzerine etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Çeşitli kaplama koşulları arasında basıncın, Cu_2O filmlerinin tercihli yönelimi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Buna göre düşük basınçta (0.5Pa) (*1 0 0*) yönelimi, yüksek basınçta (1Pa) ise (*1 1 1*) yönelimi meydana gelmiştir. Ayrıca biriken filmlerin dokusu çekirdek katmanı olarak davranan ilk Cu_2O katmanı tarafından etkilenmektedir. Etkin bir şekilde, iki aşamalı bir biriktirme yöntemi kullanılarak, kontrollü bir yönlendirme ile birçok

dokuya sahip Cu_2O ince filmi, biriktirme koşullardan bağımsız bir şekilde oluşturulabilmektedir. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu analizleri, tek kristal gruplarından oluşan bir mikro yapıya sahip olan çekirdek tabakası ile homo epitaksi bir büyümenin gerçekleştiğini kanıtlamıştır (Wang ve ark., 2014).

Püskürtme yöntemi ile SnO_2 ve kimyasal çökeltme yöntemi ile Cu_2O filmleri, cam alt tabanlar üzerinde farklı sıcaklıklarda elde edilmiştir. Bu filmlerin elektriksel özdirenci, oda sıcaklığındaki optik geçirgenliği ve x-ışınları kırınımı incelenmiştir. Filmlerden SnO_2 / Cu_2O güneş pili yapılmıştır (Çabuk, 1992).

Cu_2O ince filmler üretmek için reaktif magnetron püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Cu_2O ince filmler, zengin N ve O koşullarında imal edilmiştir. Oksijence zengin koşul altında biriken filmlerin dar enerji bant aralığı ve yüksek elektriksel iletkenlikleri varken azot bakımından zengin koşul altında üretilen filmlerin geniş enerji bant aralığı ve düşük elektriksel iletkenlik sergilediği gözlenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi sonuçları bant aralığının gaz bağımlılığını açıklamak için sunulmuştur. Fermi-Dirac istatistiklerine dayalı geliştirilen teorik bir model, filmde yüksek elektriksel iletkenliklerin Fermi seviyesinin altında bulunan alıcı seviyelerinden kaynaklı olduğunu göstermiştir. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri, geçirgenlik ölçümleri, bant aralıklı simülasyonlar ve refraktif indeks hesaplamaları ile incelenmiştir. Hall ölçümleri bize zengin N koşullarında depolanmış filmlerin, zengin O koşulları altında depolanan filmlerden daha düşük iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu bulguların, Cu_2O ince filmlerin performansını optimize etmek için yararlı olacağı düşünülmüştür (Zhang ve ark., 2013).

CdO ve Cu_2O ince filmleri kimyasal depolama yöntemiyle cam alt taban üzerine büyütülmüştür. İnce filmlerin 400-900 nm aralığında optik geçirgenlikleri CdO için % 60-70 ve Cu_2O için % 3-8 olarak ölçülmüştür. CdO ve Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik eğrilerinden bant aralıkları sırasıyla 2.3 ve 2.1 eV olarak hesaplanmıştır. X-ışını analizleri filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir.

Filmlerin özdirençleri, Van der Pauw yöntemiyle CdO için yaklaşık 10^{-2}-10^{-3} Ωcm ve Cu_2O için 10^3 Ωcm olarak ölçülmüştür. CdO/Cu_2O güneş pilleri CdO ve Cu_2O ince filmler kullanılarak yapılmıştır. Güneş hücreleri için açık devre gerilimleri ve kısa devre akımları, gümüş macun kontaklar yoluyla ölçülmüş ve 1-8 mV ile 1-4 μA arasında olduğu tespit edilmiştir (Hameş ve ark., 2004).

Bakır oksit (Cu_2O) ince filmler, kimyasal depolama tekniği (CBD) ile basit bir şekilde ve ısıl olarak 523 K kadar çeşitli sıcaklıklarda tavlanarak hazırlanmıştır. Filmler elektromanyetik spektrumun kızıl ötesine yakın bölgelerinde çok yüksek geçirgenlik (%80-95) göstermiş ve sonucunda özellikle ılıman yerlerde ısıtma uygulamalarıyla oksitli filmlerden çok iyi malzeme yapılmıştır. Soğurma ve yansıtma, uzun dalga boylarında azalarak (<%10) düşüş göstermiştir. Oksit filmlerin bant aralığı 2.65-2.70 eV dir. Bu değerlerin değişimi tavlama sıcaklıkları ve banyo konsantrasyonuyla kontrol altına alınabilmiştir. Değişen sıcaklıklarda elde edilen kırılma indisinin maksimum değeri 2.63 tür (Eya ve ark., 2005).

Bakır oksit ince filmler ilk olarak bakır kompleks çözeltisine daha sonra 1M NaOH çözeltisi içine ardışık olarak 20 saniyede bir daldırılmasıyla mikroskop cam slaytlar üzerine 0.05-0.45 μm arasında değişen kalınlıkta depolanmıştır. Bakır çözeltisi oda sıcaklığında tutulurken NaOH çözeltisinin sıcaklığı, 50-90 °C arasında değiştirilmiştir. X-ışını kırınım desenleri filmlerin Cu_2O bileşiminde ve kuprit yapıda olduğunu göstermiştir. 350 °C'de hava ortamında filmlerin tavlanmasıyla bu filmler CuO yapısına dönüşmüştür. Bu dönüşüm, optik bant aralığı 1.75 eV'den (doğrudan) 2.1 eV'ye (doğrudan) kadar değişiklik ile birlikte meydana gelmiştir. Filmlerin, p-tipi, 0.15 μm kalınlığında ve iletkenliğinin ~ $5x10^{-4}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ olduğu gözlenmiştir. 1 kWm^{-2} tungsten halojen radyasyon altında aydınlatılması filmin elektriksel iletkenliğini 3 kat arttırmıştır. 400 °C sıcaklığa kadar nitrojen ortamında tavlanması filmlerin bileşimini değiştirmemiştir. 400°C'de hava ortamında tavlanan CuO ince filmlerin elektriksel iletkenliği yüksektir ($7x10^{-3}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$). Ayrıca bu filmler fotoiletkendir (Nair ve ark., 1999).

Bakır oksit ve bakır ince filmler potensiyostatik bir asetat banyosu içinde elektro birikimli olarak elde edilmiştir. Depolama potansiyeli, banyo çözeltisinin pH ve sıcaklığı gibi büyüme parametrelerini araştırmak için Voltametrik eğrileri kullanılmıştır. Potansiyele bağımlı biriken filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektronik özellikleri, x-ışını difraksiyon ölçümleri, taramalı elektron mikrografları, absorpsiyon ölçümleri, koyu ve açık akım-voltaj tiplemeleri ile incelenmiştir. -700 mV Vs den daha fazla doymuş kalomel elektrot (SCE) biriktirme potansiyelinde tek fazlı Cu ince filmler üretilmiştir. Bir foto elektrokimyasal hücrede gelişmiş foto tepkisi, -400 mV Vs SCE'de hazırlanan Cu_2O ince bir film tarafından elde edilmiştir. Bu çalışma, biriktirme parametrelerinin kontrolü ile hem Cu ve Cu_2O ayrı ayrı hem de Cu-Cu_2O bir karışımının biriktirilmesi için tek bir biriktirme banyosu kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Çalışmalar tek fazlı Cu_2O ve Cu ince filmlerinin sulu bir çözelti ihtiva eden sodyum asetat ve bakır asetat sırasıyla 0 ile -300 mV Vs SCE ve -700 ile -900 mV Vs SCE potansiyel aralıkları içinde potansiyometrik olarak elektro kaplama gerçekleştirebilir olduğunu ortaya koymuştur. -400 ile -600 mV Vs doymuş kalomel elektrot potansiyel aralığında Cu ve Cu_2O'nun aynı anda elektro kaplama yapılması mümkün olmuştur. Yaklaşık olarak 1-2 µm düzeyinde kübik şekilli, tek fazlı Cu_2O ince filmleri çok dar potansiyel etkide SCE de -200 mV Vs ile mümkün olabilmiştir. Bir foto elektrokimyasal hücre (PEC) içindeki aydınlık ve karanlık akım-gerilimi ölçümleri, PEC içindeki Cu_2O ince filmlerin foto aktifliğinin Cu_2O ince filmlerin üstüne mikroskobik ölçekli rastgele Cu biriktirilmesi ile geliştirilebilir olduğunu ortaya koymuştur (Wijesundera ve ark., 2006).

P tipi ince film transistörler, sol jel yöntemi ile bakır (II) asetat öncülleri kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemle ilk olarak Cu üretilmiş ve daha sonra Cu_2O ve CuO üretimi için Cu oksitlendirilmiştir. Bu uygulamalar 500 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bundan dolayı şeffaf ekran uygulamalarının kullanımı için standart ekran cam alt taban ile uyumludur. Sol-jel işleminde bakır oksit tabakasının morfolojisini kontrol altında tutabilmek için öncül çözeltiye ek

olarak su eklenmiştir. Alkoksit oranındaki suyun artışıyla, hidroliz derecesi yükselmiştir. Böylece CuO ve Cu_2O tane boyutu da artmıştır. Sonuçlar p-tipi CuO ve Cu_2O TFT'ler, 1.0×10^{-2} cm^2/Vs $-2.0x10^{-3}$ cm^2/Vs alan etki mobilitesi ve yaklaşık 10^3 de açık / kapalı oran ile ince film transistörün performansının gelişmiş olduğunu ortaya çıkarmıştır (Jang ve ark., 2016).

Kimyasal depolama tekniğiyle üretilen Cu_2O filmlerin sentezinde periyodik boyutlarının küre ve çubuktan koniye dönüşmüş olduğu keşfedilmiştir. Film üretim yöntemi iki aşamalı bir süreçtir; ilk olarak alttaban bakır tiyosülfat çözeltisi içine daha sonra NaOH çözeltisine daldırılması takip etmiştir. Cu_2O filmlerin morfolojisi ve boyutu, daldırma sayısı (depolama zamanı) ve NaOH çözeltisinin yoğunluğu ayarlanarak kontrol edilmiştir. Üç boyutlu küre, bir boyutlu çubuk ve üç boyutlu koni Cu_2O film modellerin periyodik sıralamasında NaOH çözeltisinin konsantrasyonu, 1.2 M'dan az ise ve daldırma döngüsü 10'dan fazla olduğunda yani daldırma döngüsü sayısının artmasıyla periyodik olarak oluşabilmiştir. Cu_2O filmlerin peryodik model dönüşümü için büyüme mekanizması önerilmiş ve araştırılmıştır. Cu_2O filmlerin fotovoltaik özellikleri çubuk ve koni benzeri filmlerin görünür ışık altında küre benzeri filmlerden daha iyi fotoelektrik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu basit yöntem, özel yapılara ve iyi özelliklere sahip olmasından dolayı diğer metal oksitler filmlerin sentezi için de kullanılabilmektedir (Xiong ve ark., 2010).

Sulu çözelti içinde sentezlenen 40, 65, 100, 230 ve 420 nm ortalama boyutlarında yüksek verimli mono dağılımlı büyüme gösteren Cu_2O nano küpleri rapor edilmiştir. Nano küpler oda sıcaklığında 2 saat içinde oluşmuştur. Her bir örnek için nano küplerin boyutlarındaki standart sapma %10'nun altında olmuştur. Yapısal analizler, bu nano küplerin altı (*1 0 0*) yüzleri ve (*1 1 0*) kenarlarını kestiğini ve (*1 1 1*) köşelerine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve $CuSO_4$ bileşimi, yapısal olarak iyi Cu_2O nano küplerin oluşumu için kritik bir öneme sahip olduğu bulunmuştur. Nano küpler muhtemelen sülfat iyonları ile kesik kübik yapı elde etmek için ve daha sonra SDS yüzey geriliminin

kapatma etkisi altında yüzeyin yeniden yapılanması ile Cu_2O çekirdek parçacıklarının kümeleşmeleri kontrol altına alınarak oluşturulmuştur. Optiksel karakterizasyon 515-525 nm'de soğurma bandında 200 nm'dan daha büyük nano küpler olduğunu ortaya çıkarırken nano küplerin yaklaşık 490 nm luk soğurmada 100 nm daha küçük olduğunu göstermiştir. Bununla beraber soğurma özelliği yoluyla, kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede ışık saçılma etkisinden dolayı büyük Cu_2O nano küpler gözlenmiştir. Cu_2O nano yapıların fotokatalitik aktivitesinden sorumlu aktif yüzeylere bağlı olarak rodamin B ışınımsal bozunumunda bu nano küplerin uygulama araştırmasında (*1 1 1*) kristal yüzeyi tespit edilmiştir. (Kuo ve ark., 2007).

Bakır oksit Cu-O ince film reaktif iyon kaplama (RIP) yöntemiyle depolanmıştır. Oksijen oranı değiştirilerek, Cu-O ince filmlerin termoelektrik özellikleri araştırılmıştır. Bakır elektron tabancası ile buharlaştırılmış ve Cu-O ince filmler oksijen plazmadaki reaksiyonla depolanmıştır. Oksijen gazı akım oranı ayarlanarak depolanan ince filmin oksijen içeriği kontrol altında tutulabilmiştir. Cu_2O nun oda sıcaklığında Seebeck katsayısı ve direnci sırasıyla 0.7 mV/K ve 83.5 Ωcm dir. Cu_2O ince film üretmek için bakır kullanılıp, oksijen gazı ve nitrojen gazı ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Sonuç olarak nitrojen ilavesi yapılmadan düşük öz direnç saptanmıştır. Seebeck ve en düşük özdirenç 0.3mV/K ve 2 Ωcm olarak elde edilebilmiştir (Uchiyama ve ark., 2006).

Farklı parçacık şekillerine sahip bakır oksit (Cu_2O) ince filmi ucuz bir yöntem olan kimyasal depolama yöntemi ile tek basamakta ve düşük sıcaklıkta (80 °C), trisodyum olarak glukoz kullanılmasıyla kolay bir şekilde üretilmiştir. Süper doyma etkileri glukoz, trisodyumsitrat ve bakır iyonu konsantrasyonunun bulunduğu reaksiyon şartları altında yoğunluk değerine göre ve Cu_2O nun parçacık morfolojisi detaylı bir şekilde incelenerek belirlenmiştir. Filmin parçacık morfolojisi, aşırı glukoz ile düşük bakır iyonu konsantrasyonunda oktahedral ve artan bakır iyonu konsantrasyonu ile aşırı glukozdan dolayı küresel parçacıklar elde

edilmiştir. İyon konsantrasyonun belirlenmesiyle morfolojik kontrol mekanizması ortaya çıkarılmıştır (Xu ve ark., 2013).

Nano kristal bakır oksit (Cu_2O) ince filmler, kimyasal depolama yöntemiyle oda sıcaklığında amorf cam alttabanlar üzerinde elde edilmiştir. Depolama kinetikleri aynı kalınlıkta ve iyi kalitede nano kristal filmlerin elde edilebilmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Filmlerin yapısal özellikleri, yüzey morfolojileri, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Kristalleşme ve büyüme sürecinde, küçük nano parçacıkların yığılımından dolayı mikro-küresel şekilli taneler halinde Cu_2O oluştuğu tespit edilmiştir. Optiksel ve elektriksel karakterizasyon yoluyla filmin optik bant genişliği ile elektriksel iletkenlik ve türü üzerinde de çalışma yapılmıştır (Ahirrao ve ark., 2011).

Kübik yapılı polikristal bakır oksit (Cu_2O) ince filmler potansiyostatik elektro depolama yöntemiyle, Cu ve kalay oksit kaplı cam alttabanlar üzerine biriktirilmesiyle elde edilmiştir. Uygun birikim parametreleri deneysel olarak incelenmiştir. X-ışını kırınım çalışmaları doymuş kalomel elektrottaki (SCE) -0.355 ile -0.555 V depolama potansiyel aralığında tek fazlı kübik Cu_2O filmlerin oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Çalışmalarda 9 pH değerinde tek fazlı filmler elde edilebilmiştir. Tercih edilen yöneliminin (*2 0 0*), 30-70 °C aralığındaki banyo sıcaklığıyla arttığı bulunmuştur. Tipik Cu_2O filmlerin direnç, bant aralığı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla $5x10^6$ Ωcm, 1.99 ve 0.85eV olduğu tahmin edilmektedir. 350 °C sıcaklığa kadar tavlanan filmlerin bant aralığında değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte tavlama, kristal boyutunu arttırmış ve filmin elektrik direncini (10^7 ile 10^3 Ωcm) düşürmüştür. 450 °C'de tavlanan filmlerin yapısının Cu_2O'dan CuO haline dönüştüğü tespit edilmiştir. Enerji bant aralığı 1.97 eV'den 2.25 eV'ye, film renginin ise kırmızı tuğla renginden siyaha renge dönüştüğü gözlenmiştir (Mahalingam ve ark., 2005).

Cu_2O kristallerin galvanik depolanmasında elektrolit etkileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji-dağıtıcı X-ışını (EDX) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiştir. Sonuçlar Cu_2O kristallerinin galvanik depolanmasında

elektrolitlerin kimyasal doğasının çok önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Cu_2O kristallerinin depolanması nitrat, sülfat ve florür ile dengelenmiş ise (*1 1 1*) düzleminde kesik oktahedral ve oktahedral, klorür ile dengelenmiş ise (*1 0 0*) düzlemlerinde kübik kristal oluşumu ortaya çıkmıştır. Galvanik elde edilen Cu_2O kristallerinin morfolojisini kontrol altında tutabilmek için inorganik soğurma faktörlerinin, dolaylı olarak ayarlanabilen basit bir yöntem olduğu görülmüştür (Wang ve ark., 2011).

Düzgün ve homojen Cu_2O ince filmler Sn katkılı indiyum oksit alttaban (ITO) üzerine elektrokimyasal olarak $Cu(Ac)_2$ elektrolitler yoluyla tiyoüre ilave edilerek hazırlanmıştır. Bu ince filmlerin oluşumunda depolama potansiyeli ve tiyoüre konsantrasyonunun etkileri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Pürüzsüz ve düzgün Cu_2O ince filmler 0.5 mM tiyoüre ile -0.1 V (SCE) potansiyel altındaki elektro depolamada gerçekleştirilmiş ve görünür ışık aralığında belirgin soğurma ve fotoakım tepkisi sergilediği gözlenmiştir. Dahası, tiyoüre konsantrasyonu arttıkça, Cu_2O ince filmlerin yoğunluğu azalmıştır. Bunun sonucu olarak, tiyoüre bağlı büyüme sürecinin pürüzsüz ve düzgün Cu_2O ince filmlerin oluşumu için iyi bir mekanizma olduğu öne sürülmüştür (Xue ve ark., 2013).

Bu makale ince tabaka lityum iyon pil için yeni bir anot malzemesi olarak elektro birikimli Cu_2O ince filmin son zamanlardaki araştırmalarını bildirmiştir. Saf kübik faz ile bakır oksit başarılı bir şekilde elektrokimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiştir. Elektrokimyasal depolama ile homojen Cu_2O filmi, sonrasında ısı işlemine gerek kalmadan $Pt/Ti/SiO_2/Si$ alttaban üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Birleştirilmiş elektrokimyasal hücre testlerinin sonuçları elektro birikimli bakır oksit filmin yüksek elektrokimyasal kapasiteye sahip olduğunu ve mükemmel döngü tutmaya izin verdiğini göstermiştir. 50 döngü sonrasında, kapasitelerinin hala yaklaşık 220 mAh/g'da sürdürülebilir olduğu ve bozunmanın ilk döngü dışında anlamlı olmadığı görülmüştür. SEM ve TEM

gözlemi, film ve alt-tabaka arasında iyi bir yapışma özellikleri olduğunu göstermiştir (Lee ve ark., 2004).

Bakır oksit ince filmler (Cu_2O) bakır oksit tozlarının termal buharlaştırılması yoluyla depolanmıştır. Alttabanlar, ısıtılmadan ve 300 ^oC sıcaklığa kadar ısıtılarak kullanılmıştır. Filmler, aynı zamanda 3 saat boyunca 500 ^oC sıcaklığa kadar hava ortamında tavlanmıştır. Filmler X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve UV-görünür spektrofotometre ile karakterize edilmiştir. Kaplama sonrası tavlama ve alttaban sıcaklığının etkileri, kimyasal, yapısal ve optiksel özellikleri bakımından araştırılmıştır. Isıtılmamış alttaban üzerinde depolanan filmler, karışık bakır oksit (CuO ve Cu_2O) fazlarında olduğu, ayrıca Cu_2O fazının daha yüksek konsantrasyonlu bir şekilde oluştuğu görülmüştür. Ancak, ısıtılarak hazırlanan alttabanlarda depolanan ve tavlanmış filmlerde CuO fazının baskın olduğu belirlenmiştir (Al-Kuhaili, 2008).

Nano kristal Cu_2O ince filmler aktive edilmiş bir reaktif buharlaştırma tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Bu filmlerin yapısal ve optik karakterizasyonları, açılı X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre, geçirimli elektron mikroskobu ve UV-VIS-NIR spektrofotometre ile ortaya çıkarılmıştır. Bu nano kristal filmlerin boyutu değişen depolama parametreleri ile değiştirilmiştir. Optik çalışmalar; doğrudan izinli geçiş olduğunu ve nano kristal boyutlu bu filmlerin optik soğurma kenarında kayma olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, tek fazlı nano kristal Cu_2O ince filmlerin aktif reaktif buharlaştırma tekniği kullanılarak, nispeten düşük bir alttaban sıcaklığında elde edilebileceğini göstermiştir. Bu çalışmalar, bu filmlerde kübik Cu_2O fazının kararlı ve nano kristal şeklinde olduğunu göstermiştir (Balamurugan ve ark., 2001).

Cu_2O ince filmler reaktif doğru akım magnetron püskürtme yoluyla kuvars alttaban üzerinde hazırlanmıştır. Kısmi oksijen basıncı etkileri ve gaz akış oranının depolan filmlerin özellikleri üzerine yaptığı etki araştırılmıştır. Kısmi oksijen basıncı değişimi farklı mikro yapılarda Cu_2O, Cu_4O_3 ve CuO sentezine yol açmıştır. Gaz akış oranı 80 sccm altında olduğunda ve 6.6×10^2 Pa sabit kısmi

oksijen basıncında, yalnızca Cu_2O filmler elde edilebilmiştir. Cu_2O ince filmler görünür bölgede yüksek soğurmaya sahiptir ve görünür ışıkta fotokatalitik etki meydana gelmiştir (Zhu ve ark., 2009).

Doğru akım reaktif magnetron püskürtme, cam alttaban üzerine bakır oksit (Cu_2O) ince tabakaları depolamak için kullanılmıştır. Hedef olarak saf bakır katı disk kullanılarak argon gazı ortamında 0.133 Pa'den 4 Pa'ya kadar değişen püskürtme basıncında püskürtülmüştür. Cu_2O ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine püskürtme gücü ve basınç etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Depolanan katmanlar, X-ışını kırınım, atomik kuvvet mikroskobu, profilometrik ve spektrofotometri kullanılarak karakterize edilmiştir. Filmlerin optik geçirgenliği görünür bölgede ölçülmüştür. Basınç artışı ile püskürtme gücünün artması nedeniyle daha yüksek büyüme oranı sonucunu ortaya çıkarmıştır. Güç artışının, üretilen Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenliğine zarar verdiği görülmüştür (Rastkar ve ark., 2009).

Bakır oksit filmleri silikon alttabanlar üzerine vakumlu ortamda bakır katmanları buharlaştırılarak, oksidasyonla büyütülmüştür. Oksidasyonlar, atmosfer basıncında %10 oksijen içeren azot-oksijen karışımı ve 185 ile 450 ^{o}C'ye kadar değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım (XRD) desenleri oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak, filmlerin 350 °C'nin üzerinde CuO ve 225 °C'de Cu_2O bileşimi olduğunu göstermiştir. 185 °C'de elde edilen filmlerde alttaban ve Cu_2O ara yüzü yakınında bakır silisid oluşmuştur. 280 °C'de filmlerde bakır silisid, Cu_2O ve CuO bileşikleri oluşmuştur. Fourier dönüşümlü kızılötesi geçirgenlik spektrumları, XRD ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Filmlerin optik özellikleri enerji aralığı 1 den 3.5 eV'ye kadar değişen spektroskopik elipsometri ölçümleri ile araştırılmıştır. Bu ölçümler, filmlerin düzensiz karmaşık kırılma indisi dağılımını simüle etmek için Tauc-Lorentz (TL) modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Bu TL modeli ile bakır oksit filmlerin düzensiz kırılma indisi tanımlanarak gösterilmiştir. Band aralığı, TL

modeli tarafından tanımlanarak Cu_2O için 2.3 eV ve CuO için 1.05 ile 1.2 eV arasında olduğu bulunmuştur. (Papadimitropoulos ve ark., 2006).

Bakır (II) oksit ince filmler mikroskop cam alttabanlar üzerine sol-jel benzeri bir yöntemle, izopropil alkol öncül çözelti içinde bakır asetat çözülmesiyle hazırlanmıştır. Çeşitli dengeleyiciler ve katkı maddeleri kullanılarak bakır asetat çözünürlüğünün arttırılması sağlanmıştır. Ayrıca bu maddeler, film ile cam yüzeyi arasındaki yapışmayı güçlendirmek için de kullanılmıştır. 600 °C'de 30 dakika ısıtma işlemi uygulandıktan sonra bu filmlerin tenorit yapıda CuO olarak kristalleştiği gözlenmiştir. Filmlerin genel görünümleri düzgün dağılımlı ve kahverengi siyah renklidir. Filmlerin mikro yapıları, kimyasal olarak öncül çözeltilerden etkilenmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları 1.6 ve 1.75 eV arasında olduğu bulunmuştur (Oral ve ark., 2003).

Bakır oksit (CuO) ince filmler ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemiyle farklı daldırma zamanlarında cam alttaban üzerine depolanmıştır. Filmler, bakır tiyosülfat çözeltisi kullanılarak farklı daldırma zamanları ve 15, 20, 25, 30 daldırma ile elde edilmiştir. Kristal fazları bütün daldırma seviyelerinde elde edilmiştir. Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopi çalışmaları ile bakır oksit oluşumu değerlendirilmiş ve CuO'nun karakteristik titreşim modu tespit edilmiştir. Bakır oksit ince filmlerinin hem yapısal ve hem de yüzeysel özellikleri depolama zamanı artıkça gelişmiştir. Bakır oksitin optik soğurma kenarı uzun dalga boylarına doğru kaymıştır. Bant aralık enerjisi 1.43 den 1.96 eV'ye kadar değişmiştir. Film kristalliği maksimum çekirdeklenme süreci sağlandığında yüksektir (Ravichandran ve ark., 2015b).

Bu çalışmada çabuk çöktürme yoluyla bakır asetat sulu çözeltisinden hareketle ortalama boyutu 6 nm olan bakır oksit (CuO) nano partiküllerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, başlangıç malzemesi olarak kullanılan $Cu(NO)_3.3H_2O$ çözeltisinin pH'ı Na_2CO_3 (1M) ilavesiyle hızlı bir şekilde 10'a ayarlanmıştır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında belli bir süre bekletilerek sonrasında yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilmiş ve 350 ^oC'de 4 saat kalsine

edilerek elde edilmiştir. Ayrıca reaksiyon koşullarının CuO nano kristalinin morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıcaklığa ve eklenen NaOH'a göre farklı yapılarda CuO nano kristallerinin üretilebileceği gözlenmiştir (Zhu ve ark., 2004).

Polikristal bakır oksit ince filmler atmosfer basıncında kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi ile 280 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklığında hazırlanmıştır. Temel malzemeler, bakır dipivaloilmetan ve oksijendir. Bu deney iki çeşit film oluşumunu açığa çıkarmıştır. Cu_2O ve CuO kısmi oksijen basıncı kontrol edilerek büyütülmüştür. Elde edilen filmler, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre ile karakterize edilmiş ve güneş ısısal dönüşüm performansı da tespit edilmiştir. Sonuçlar iyi kristalize CuO filminin, düşük kızılötesi geçirgenliğine sahip olduğunu göstermiştir (Maruyama, 1998).

Oksijen-argon karışım ortamında, oksijenin kısmi basıncı değiştirilerek reaktif püskürtme ile bakır oksit filmler elde edilmiştir. Faz bileşiminin özellikleri, direnç ve optik sabitler araştırılmıştır. Fazlar $Cu+Cu_2O$, Cu_2O, Cu_2O+CuO, CuO olarak tespit edilmiş olup her bir fazın direnç değerlerinin ve optik sabitlerinin karakteristiği bulunmuştur. Cu_2O görünür bölge aralığında yüksek kırılma indis (n=2.8-3.4) değerleriyle faydalı yarı-iletken ince film bir malzeme olabilir. Yaklaşık olarak 25−104 Ωcm arasında değişen direnç değerleri elde edilebilmiştir (Drobny ve Pulfrey, 1979).

Bu çalışmada, 1000 ^oC'ye kadar farklı sıcaklıklarda tavlanarak ısısal oksitlenme sağlandıktan sonra $Cu/SiO_2/Si$ ince filmin oksitli oluşumlarının elektriksel direnç ve kristal yapısı çalışılmıştır. Tavlama sıcaklığı artıkça, X-ışını kırınım görüntüsünde $Cu\rightarrow Cu+Cu_2O\rightarrow Cu_2O\rightarrow Cu_2O+CuO\rightarrow CuO$ gelişmiş fazının gerçekleşmiş olduğu tespit edilmiştir. Saf Cu_2O filmler 200 ^oC elde edilmiştir. 300-550 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda düzgün CuO ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen bu filmlerin gözenek, çatlak, bükülme veya yüzey kusurlarına sahip olmaksızın her yerde düzgün dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir. Her iki

oksitlenme durumunda da tavlama sıcaklığı artıkça kristalleşme gelişmiştir. Direnç faz diyagramı, akım-voltaj verilerinden elde edilmiştir. Direncin, oksitlenmenin değişerek artmasından dolayı tavlanma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak doğrusal artması beklenmiştir. Ancak, farklı sıcaklık aralıklarında anormal düşüşler gözlenmiştir. Bunun sebebinin sıcaklığın artmasıyla kristalleşme ve kristal büyüklüğünün değişerek gelişmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür (Valladares ve ark., 2012).

Fotoelektrokimyasal sistemde azaltılmış CO_2 yakıt üretimi için bir katot malzeme olarak, CuO/Cu_2O katmanlı filmler geliştirilmiş ve bunların yüzeylerine geçiş metalleri (örneğin, Ag, Au, Cd, Cu, Pb ve Sn) eklenmiştir. Geçiş metallerinin etkili bir şekilde depolanması sayesinde termsof faradaysal verimlilik koşulu altında karbondioksitin (CO_2) yakıt dönüşümü artmıştır. Özellikle; $Pb/CuO/Cu_2O$ için geçiş metalleri arasında üstün performansı -0.16 V toplam faradaysal verimlilik %40.45 olduğunda 0.102 metanol mol/s cm^2 ve % 0.524 mol/scm^2 formik asitte CO_2 elde edilirken formik asit ve metanol standart redoks potansiyelinde daha yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Dahası; elektrokimyasal alternatif akım direnç spektroskopisi (EIS), geçiş metalleriyle depolanmış olan CuO/Cu_2O elektrot üzerine düşürülen görünür ışık aydınlatmasının altında etkili bir şekilde açığa çıkan foton-uyarılmış elektron-deşik çiftlerini göstermiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonucu; dıştaki CuO tabakasında Cu_2O/Cu tabakasının aniden azaldığını ve kompozisyondaki bu bozukluk aktif yerlerdeki elektron iletiminin engellenmesinin tahribatla ilişkili olduğunu ortaya çıkarmıştır (Won ve ark., 2014).

CuO ince filmleri güneş hücreleri için oldukça ince soğurucu tabaka olmasından dolayı çok dikkat çekicidir. Bu yüzden bu çalışmada, 350 ^oC de sabit alttaban sıcaklığında farklı konsantrasyonda öncüller kullanılarak hazırlanmış ve püskürtme yöntemiyle depolanmış CuO soğurucu tabakalarının yapısal, yüzeysel, optiksel, elektriksel karakterizasyonu gibi özellikleri incelenmiştir. Pürüzsüz bir yüzey ve yüzey tane dağılımı dağınık olup katyonun ana oksidasyon durumu olan

Cu^{2+} içermesinden dolayı enerji soğurucu tabakalar olarak CuO ince filmin uygun olduğu tespit edilmiştir. Belirli bölgelerdeki optiksel soğurma, düşük yoğunluklu fotolüminesans pikleri, CuO filmlerinin ışık tutma kapasitesi ve optik bant aralığı hesaplanmıştır. CuO nano yapısının iyi elektriksel iletime sahip olması, muhtemelen gelecekte soğurucu tabaka olarak CuO'lu güneş hücreli alttaban gelişimi için önemli yardımı olacaktır (Shabu ve ark., 2015).

CuO ince filmler nano iğneler, nano fiber gibi bir boyutlu nano yapılar olarak üretilebilirler. Saf kimyasal bakır oksit ince filmleri, hazırlanılan çözeltilerde değişik yoğunlukta sodyum hidroksitin kullanılması yoluyla farklı pH değerlerinde üretilmiştir. Farklı CuO nano yapıların oluşumu üzerine pH etkisi, filmlerin kimyasal bileşimi, kristal doğası ve yüzey morfolojisi analiz edilerek araştırılmıştır. CuO ince filmlerin optik özellikleri UV-Vis ve IR yansıma ölçümleri alınarak çalışılmıştır. XRD çalışması, CuO nano yapısının tek fazlı ve yüksek kalitede kristalleşmiş olduğunu göstermiştir. Bir boyutlu CuO nano yapılardan hazırlanılmış olan tüm ince filmler, yüksek güneş ışığı soğurması (%95) ve düşük termal yayınımla (%7) iyi güneş seçiciliğine sahiptir. CuO ince filmleri yüksek güneş seçiciliği 13.8 değerine sahiptir ve bunun sonucu olarak termal enerji dönüşümü için güneş kollektörlerinde, soğurucu tabakası olarak kullanılması uygun olabilir (Kumar ve ark., 2013).

Nano yapılı CuO ince filmler, alkalin banyosuna ek katkı maddesi olarak sakarin eklenerek üretilmiştir. X-ışını kırınım analizi filmlerin ortalama kristal boyutunu, kristalleşmesini ve fazını belirlemek için kullanılmıştır. XRD analizi yoluyla filmlerin polikristal yapıda ve monoklinik fazda büyüdüğü anlaşılmıştır. Ayrıca, ortalama kristal boyutu taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) araştırılmıştır. SEM görüntüleri filmlerin, 25 nm kalınlığında levha benzeri nano yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Sakarin yoğunluğunun, filmlerin geçirgenlik ve bant aralığı üzerine etkisi UV-VIS spektrometresi kullanılarak çalışılmıştır. UV-VIS spektrumları, bant aralığı ve geçirgenlik özelliklerinin büyüme banyosu içinde sakarin konstrasyonun artmasıyla değiştiğini göstermiştir (Bayansal ve ark., 2013).

CuO nano yaprakları, hidroksitin oksite solvothermal dönüşümü yoluyla bakır hidroksit asetat tabaka diziliminin kontrollü bir şekilde hazırlanması ile elde edilmiştir. Reaksiyon, yeniden kristalleştirme ya da nano partikül toplanmasını önlemek için 1-bütanol eklenerek denenmiştir. Küçük açılı X-ışını taraması, geçirimli elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu analizleri, CuO nano yapraklarının yaklaşık 1 nm kalınlığında olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yanal büyüklük ortalaması yaklaşık olarak 5 nm dir. 1-bütanol için sabit dispersiyonda nano yaprakların, döndürmeli kaplama ve püskürtmeli basma tekniği ile CuO ince filmlerin homojen ve şeffaf üretilmesi için en uygun yol olduğu görülmüştür. Bu araştırma, oksitli materyallerin tabakalaşmadan nanometrik, 2 boyutlu nano yapraklar oluşturmasında ender karşılaşılan en iyi stratejik örnek olmuştur (Demel ve ark., 2015).

90 ^{o}C den düşük sıcaklıkta bakır alttaban üzerine yüksek kaliteli tek kristal yapısında, dik sıralanmış ince CuO nano yapraklarının üretimi için tek adımlı solvothermal süreç geliştirilmiştir. Hazırlanılan nano yaprakların kalınlık ve boyutu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı değiştirilerek ayarlanmıştır. Deneysel sonuçların temeli; dikey olarak hizalanmış ultra ince CuO nano yaprakların oluşumu için olası bir mekanizma olduğu ihtimali araştırılmıştır. Elde edilen ultra-ince CuO nano yaprakların kusursuz alan emisyonu (FE) özellikleri, 2.19 V/μm düşük dönüş elektrik alanı ve 4.5 mA/cm^2 den 8.23 V/μm kadar yüksek akım yoğunluğu bulunmuştur. FE ölçümünün sıcaklığa bağlı olarak kararlı FE özelliği, levha şekilli CuO vericilerin düşük lokal ısıtma etkisinde yüksek ısı dağılım kabiliyeti olduğuna dayandırılabilmiştir (Liao ve ark., 2014).

Bakır oksit filmlerin yüzey morfolojisinin araştırılması için filmler atmalı lazer depolama tekniği (PLD) ile çeşitli alttabanlar üzerine hazırlanmıştır. Alttaban sıcaklığı azaltıldığında filmlerde yüzey pürüzlülüğünün azalmış olduğu gözlenmiştir. Bu eğilim, filmlerin polikristal yapısı ile ilişkilidir. Düşük basınçta depolanmış örnekler daha fazla yüzey pürüzlülüğüne sahip olmuştur. Çünkü yüzeyde çok büyük kristaller oluşmuştur. Fakat yüksek oksijen basıncı altında daha

düz film yüzeyi ve daha küçük kristaller üretilmiştir. LED lazer enerji yoğunluğunun azaltılması ile mikro sıvı damlacıkları yüzeylerde oluşmuştur. Şu anki sonuçlar, CuO film morfolojisinin kontrol altında tutulabilmesi için süreçteki parametrelerin etkisini daha iyi anlamada faydalı olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, CuO ince filmlerin yüksek kaliteli olmasından dolayı CuO tabanlı aygıtların üretimi için referans olarak değerlendirilebilirler (Kawwam ve ark., 2012).

Bakır oksit (CuO) filmler 250- 450 ^{o}C arasında değişen sıcaklıklarda, moleküler gaz ortamında RF plazma destekli ve iki farklı atmalı lazer depolama sistemi (PLD) yoluyla MgO (*1 0 0*) alttaban üzerine depolanmıştır. Filmler, yüksek enerjili elektron kırınım ve yansıma (RHEED), atomik kuvvet mikroskobu, (AFM), elipsometre ve 4 temaslı iletim ölçümü, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri yoluyla karakterize edilmiştir. Isıtma sıcaklığı standart gaz ortamı durumunda elde edilen filmlerde önemli etkilere sahip iken RF plazma büyütme yoluyla elde edilen filmlerin yapısal özellikleri üzerinde sınırlı etkisi olduğu bulunmuştur. Ayrıca elde edilen CuO ince filmin en iyi optoelektronik özellikleri bu yayında açıklanmıştır (Kawwam ve ark, 2013).

Bakır oksit ince filmler, oda sıcaklığında, değişen oksijen miktarına bağlı olarak kısmi basınç altında RF magnetron sıçratma yöntemiyle cam alttaban üzerine büyütülmüştür. XRD ve XPS analitik ölçümleri kullanılarak Cu_2O ve CuO fazlarının oluşum ve depolama şartları optimize edilmiştir. Cu_2O ve CuO'nun optiksel bant aralıkları sırasıyla 2.31 ve 1.41 eV'dir. Transistörün katmanlı tabakasının en üst kısmında bulunan p-tipi CuO aktif katmanı, sistemde 10^4 açma /kapama oranının artırılmasıyla elde edilmiştir ve alan etki mobilitesi 0.01 cm^2 /Vs olarak bulunmuştur (Sanal ve ark., 2014).

Cam alttaban üzerine kaplanmış indiyum kalay oksit (ITO) üstüne yıldız benzeri morfolojik yapıdaki monoklinik CuO filmleri, pH 5.7 olan asidik çözeltide elektrokimyasal yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen filmler; X ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-görünür bölge

spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. CuO filmlerin büyümesi üzerine farklı elektro depolama parametrelerinin ve tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar; elektro depolama voltajının, morfoloji oluşumunu kontrol altında tutmak için ana faktör olduğunu, nano yapılı CuO filmin iyi kristalleştiğini ve iyi fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. Optiksel bant aralığı 3.3 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca, yıldız benzeri yapıda CuO film oluşumu için makul bir büyüme mekanizması ilk kez önerilmiştir (Wang, ve ark., 2014).

Metal-yarıiletken arasına yerleştirilen ince metal-oksit (CuO) filmin diyot karakteristikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Metal yarıiletken arasına yerleştirilen CuO nano yapılı ince filmleri büyütmek için spin kaplama tekniği kullanılmış ve bir Al/CuO/p-Si/Al diyot yapısı üretilmiştir. Üretilen Al/CuO/p-Si/Al diyot yapısının geleneksel (I-V) karakteristiklerinden, idealite faktörü (n), engel yüksekliği (ΦB0) ve Norde fonksiyonları kullanılarak seri direnç (R_s) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen CuO filmler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-VIS spektroskopisi ile incelenmiştir. Optiksel enerji bant aralığının 2.08 eV olduğu belirlenmiştir. Hesaplamalara göre, üretilen diyotun doğrultucu diyot olduğu ve fotodiyot özellik gösterdiği görülmüştür (Karabat ve İsmail, 2015).

Geniş nano plakalardan oluşan gül benzeri CuO yapılar kalıp, katkı maddesi ve herhangi bir dış manyetik alan uygulanmaksızın yumuşak bir çözelti faz rotası ile hazırlanmıştır. Üretilen CuO mikro çiçeklerinin çapları yaklaşık 4 μm'dir. Gül benzeri çiçeklerin nano taç yapraklarının kalınlığı 30-40 nm, genişliği 1.2 μm ve uzunluğu yaklaşık olarak 2.2 μm olduğu bulunmuştur. Enerji bant aralığı yaklaşık 2.65 eV olarak hesaplanmıştır. Bakır bileşiği parçacıklar katalitik uygulamalarda, elektrokimyada ve sensörlerde kullanılabilecek malzemelerdir (Yu ve Zhang, 2009).

Basit elektrokimyasal aşındırma tekniği ve sonrasında oda sıcaklığında saf fazda nano tel benzeri CuO ince filmleri sentezlemek için ısıl işlem rapor edilmiştir. Reaksiyon ortamı, malzemelerin optik ve fotokatalitik aktivitelerini geliştirmek için ürünlerin mikro yapısı üzerine büyük bir etkisi olmuştur.

Sentezlenen nano malzemelerin detaylı karakterizasyonu, kristallik ve morfolojisi için X-ışını kırınımı (XRD) ve alan yayınım taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak test edilmiştir. Fotolüminesans (PL) spektrumu, bir ana yayınım piki ve mavi yayınım bandının merkezinde sırasıyla 352 nm ve 463 nm de yer alan pikleri göstermiştir. Fotokatalitik çalışma, atık su arıtma potansiyel uygulaması gösteriminde, metilen mavisi (MB) bozunmasında 210 dakika ışınlama sonrası % 95.6'ya ulaşılabileceğini ortaya çıkarmıştır (Wang ve ark., 2015).

Nano tel (NW) tabanlı p-n eklemi meydana getirmek için dikey olarak hizalanmış ZnO-CuO hibrid NW dizileri, iki aşamalı termal kimyasal buhar depolama yöntemi ile üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ölçümleriyle, elde edilmiş olan paralel bağlı ZnO ve CuO nano tellerin çapları sırasıyla 146 ± 12 nm ve 55 ± 11 nm olarak hesaplanmıştır. ZnO-CuO hibrid NW dizilerinin kimyasal ve yapısal karakterizasyonları için X-ışını foto elektron spektroskopisi kullanılarak, yüksek kaliteli altıgen ZnO ve monoklinik CuO NW oluşumu ortaya çıkarılmıştır (Pukird ve ark., 2015).

Güvenli ve çevre dostu kimyasal çözelti metotları, uygun maliyete sahip olması ve düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesinden dolayı homojen nano yapılı CuO filmlerini üretmek için hazırlanıp kullanılmıştır. Farklı alttaban kullanılarak (cam, kuvars, Cu folyo ve Si) CuO nano yapıların değişik çeşitleri (levha, iğne ve ağ benzeri) üretilmiştir. Üretilmiş olan filmlerin morfolojik, kristalografik yapı ve elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu, X ışını kırınım ve sıcaklığa bağlı karanlık elektrik özdirenç ölçümleri yoluyla karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyonlar, farklı teknikler ve farklı alttabanlarla üretilmiş olan nano yapıların morfolojik, kristalografik, yapısal ve elektriksel özellikleri arasında önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir. Bununla beraber CuO filmlerin büyüme mekanizması da araştırılmıştır (Bayansal ve ark., 2012).

CuO ince filmlerin elektriksel taşınım özellikleri magnetron püskürtme tekniği ile oluşum koşulları ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için araştırılmıştır. Taşıyıcı sekme parametrelerine bağlı olarak ayrıntılı bir analiz

magnetron püskürtme koşullarında elektriksel taşınım özelliklerinin birbiriyle ilişkisi kullanarak yapılmıştır (Serin ve ark., 2012).

CuO mikro küreler elde etmek için aşamalı kimyasal depolama yönteminde, $Cu(OH)_2$ nano çubuklar ilk olarak CuO nano yapraklara dönüşür ve daha sonra bu nano yapraklar kendiliğinden CuO mikro küreleri oluşturmuştur. Sentezlenen nano materyallerin detaylı karakterizasyonu yani kristal fazı, morfolojisi ve optik özellikleri için sırasıyla X ışını kırınımı (XRD), alan yayınımlı taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve UV-Vis spektrofotometre ile incelenmiştir. Dahası; fotokatalitik performansı $Cu(OH)_2$/CuO bileşimi ve saf CuO nano yapılar üzerinde değerlendirme yapılmıştır. Optiksel aralıkları sırasıyla 2.75 eV ve 1.33 eV'dir. Metilen mavisi (MB) foto bozunumu göstermiş olduğu anda elde edilen CuO nano yapıları ticari CuO kıyasla, fotokatalitik özellikte önemli bir artış sergilediği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca; CuO nano yapısı için bir büyüme mekanizması önerilmiştir (Jiang ve ark., 2015).

Entegre CuO nano partiküllere dayalı sensörler, geleneksel kaplama usulü yapılmadan ticari düzlemsel sensör alttaban üzerine, Cu film doğrudan magnetron püskürtmeli ısısal oksitlenmeyle üretilmiştir. Buna karşılık; CuO nano parçacıklar ve CuO nano tel sensörler basit çözelti yöntem ile silindirik alttaban üzerine, hazırlanmış materyallerin elle kaplanması ile üretilmiştir. Algılama ölçüm sonuçları; püskürtülerek oluşturulmuş CuO nano parçıkların sensörü 4-10 sn tepki süresi ve 4-8 sn iyileşme süresi ile 200^oC de 20-500 ppm etanol buharında kaplanmış diğer iki CuO nano yapılı sensörlerden daha yüksek ve daha hızlı tepki sergilemiştir. CuO depolanan nano parçacık sensör, 200 ^oC'de yeniden üretilebilmesi ve tersine çevrilebilme özelliği ile iyi seçicicilik göstermiştir. Klorlanmış uçucu organik bileşikler dizisi (VOC) için entegre CuO nano partiküller sensörünün algılama özellikleri ayrıca incelenmiştir. CuO depolanan sensör 20–500 ppm CCl_4 buharda maruz bırakıldığında anormal bir şekilde direnç azalması göstermiştir. Entegre CuO nanoparçacık sensör VOC algılama

uygulamaları için umut verici bir aday olabileceği düşünülmektedir (Yan ve ark., 2015).

Bu yayında, bakır oksit (CuO) nano yapılı ince filmlerin ekonomik, basit ve düşük sıcaklıkta hazırlanılan çözelti yöntemi ile üretilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu yöntemle iyi kristalliğe sahip yoğun ve sıkı CuO filmleri 15 dakika gibi kısa bir zamanda hazırlanabilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri; sentezlenen CuO plaka benzeri nano yapıların 100 nm RMS kalınlıklara sahip olduğunu göstermiştir. XRD ölçümleri, CuO nano yapılarının (*-1 1 1*) ve (*1 1 1*) yönelimine doğru monoklinik kristal yapılı ve iyi kristalliğe sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sıcaklığa bağlı karanlık elektriksel direnç ölçümleri yoluyla filmlerin safsızlık seviyelerinin iyonlaşma enerjileri ve ısısal bant aralıkları hesaplanmıştır (Bayansal ve ark., 2011) .

Dokuz günlük periyot boyunca bakır alttabanın, oda sıcaklığında ve pH'ı 11 olan 75 mmol/L amonyak çözeltisi içerisine daldırılarak kimyasal modifikasyon yoluyla elde edilen bakır oksit filmlerin zamana bağlı gelişimi rapor edilmiştir. Göreli yönlenmiş spektral emicilik ve yansıma Vis-NIR spektrometresi ile ölçülmüştür. Oksit alttabanın morfolijik ve yapısal karakterizasyonu SEM-EDX ve XRD ile ortaya çıkarılmıştır. Oluşum sürecinin, amorf şekildeki CuO/Cu'nun morfolojik yapısını ve renk oluşumunu kontrol altına alarak spektral soğurmanın gelişmesine pozitif katkısı olmuştur. 36 saatten 168 saate kadar daldırılan filmlerin bant aralık değerleri 1.29-1.39 eV'ye kadar genişlemiştir (Alami ve ark., 2014).

Bakır oksit filmler fotovoltaik, elektrokimyasal ve katalik özelliklerinden dolayı günümüzde oldukça ilgi çekicidir. Eşsiz özellikleri nedeniyle nano teknoloji alanında önemli avantajı vardır çünkü bu nano malzemeler transistör, nano lazer dönüştürücü, fotokataliz, nano sensör üretimi ve tasarımı için uygulanabilirler. Günümüzde tek boyutlu nano yapılar olan nano çubukların, nano tellerin vb. eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkatte değer olup ve yaygın üretime sahiptir. Bu çalışmada, sprey kimyasal buhar yöntemiyle borosilikat cam alttaban üzerine ve CuO, ZnO ve TiO_2 üzerine sentezlenen CuO nano çubuklar ve nano tellerin

optiksel özellikleri ve mikro yapısal karakterizasyonu rapor edilmiştir. Çözelti öncülünün yoğunluğu 0.1 mol dm^{-3} ve gaz akışının taşınması 5 L min^{-1} olarak ayarlanmış ve optimize edilmiştir. Alttaban sıcaklığı, taşıyıcı gaz hızı, depolama zamanı sırasıyla 623-973 K, 0.88-1.77 m s^{-1} ve 11-16 dakika aralığında değişmiştir. Nano çubukların ve nano tellerin mikro yapı, morfolojik ve optiksel özelliklerinin etkileri analiz edilmiştir. Malzemelerin kristal yapısı yayılım etkili X-ışını kırınımı yoluyla incelenmiştir. X-ışını sonuçları tenorit fazın varlığına işaret etmiştir. Yüzey morfolojisi ve mikro yapı alan yayınımlı taramalı elektron mikroskobu ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ile çalışılmıştır. UV-VIS-NIR aralığında yansıma ve geçirgenlik spektrumlarıyla analiz edilmiştir (Ruelas ve ark., 2015).

Nano kristal CuO ince filmler basit ve düşük maliyetli ardışık iyonik tabaka soğurma yöntemi ile elde edilmiş ve CuO ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerine depolama döngüsünün etkisi araştırılmıştır. X-ışını difraksiyon çalışmaları bütün filmlerin polikristal yapı içinde monoklinik kristaller halinde büyüdüğünü göstermiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ve raman çalışmaları tek fazlı CuO oluşumunu doğrulamıştır. Ayrıca Cu-O karakteristik titreşim modunda olduğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskop çalışmaları çubuk şekilli uzun parçacıkların dağınık bir şekilde büyüdüğünü ortaya çıkarmıştır. CuO ince filmlerin hem yapısal hem de yüzey özelliklerinin yöntemdeki döngü sayısının artışı ile daha iyiye gittiği görülmüştür. CuO optik soğurma kenarı uzun dalga boyuna doğru kaymıştır ve optik bant aralığı enerjisi 2.48 eV'den 2.31 eV'ye kadar azalmıştır. Oda sıcaklığında fotolüminesans spektrumu sonucu Burstein-Moss etkisi CuO'nun yakın bant kenar emisyonuyla bağdaşan 468 nm merkezli mavi emisyon bandı göstermiştir (Mageshwari ve ark., 2013).

Bu çalışmada p-tipi CuO nano tel ince filmlerin yüzey çalışma analizleri Kelvin Probe (KP) yöntemi ile kıyaslanarak ortaya çıkarılmıştır. İnce filmler RF magnetron püskürtme sistemi ile hazırlanmıştır ve nano teller, ince filmlerin ısı oksidasyonu yoluyla büyütülmüştür. Yapısal karakterizasyon, SEM ve mikro-

Raman spektrofotometresi ile araştırılmıştır. Filmler bazı oksitleyicilere maruz bırakılmış ve gaz algılama performansları aralarında kıyaslanarak araştırılmıştır. Toplanan sonuçlar analiz edilmiş ve p-tipi malzemelerin algılama mekanizmalarını anlamak amacıyla geliştirilerek karşılaştırılmıştır (Mazhar ve ark., 2014).

Bakır oksit ince filmleri basit, güvenli ve çevre dostu kimyasal çözelti metodu olarak bilenen ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yoluyla cam ve paslanmaz çelik alttaban üzerine depolanmıştır. Filmler 1 M NaOH çözeltisine ve 0.1 M bakır kompleks çözeltisine sıralı bir şekilde 20 saniyede bir ardışık olarak daldırılarak elde edilmiştir. Bakır kompleks çözeltisi (pH 8-12) oda sıcaklığında bulunurken NaOH çözeltisinin sıcaklığı 70 ^{o}C'dir. Filmler x-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri CuO nano yapılarının oluşumunda cam alt tabanın paslanmaz çelik alt tabana kıyasla CuO'nun daha fazla kristalleştiğini göstermiştir. SEM görüntüleri paslanmaz çelik üzerine depolanan filmlerdeki tane boyutlarının cam alttabana depolanan filmlerdekinden daha büyük olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bakır oksit filmler cam alttabanlar kullanılarak depolandığında daha iyi morfoloji, yüksek kristallik ve Cu/O bileşim yüzde oranı olduğu görülmüştür (Umeri ve ark., 2015).

P-tipi CuO ince filmler sprey piroliz tekniği ile cam alttaban üzerine depolanmıştır. Bakır klorit öncül madde çözeltisi 350°C'de üç farklı molaritede 0.10 M, 0.15 M ve 0.20 M hazırlanmıştır. X ışını kırınım çalışmaları bütün filmlerin taneciklerinin dağınık bir şekilde olduğunu ve polikristal yapıda monoklinik fazda kristal yapısı sergilediğini olduğunu ortaya çıkarmıştır. Mobilite gibi elektriksel özellikleri, iletkenlik Hall katsayısı (RH) ve taşıyıcı konsantrasyonu araştırılmıştır. Hall etkisi ölçümleri ile filmlerin p tipi iletkenlik gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca enerji bant aralığı genişliği, direnç ve ortalama parçacık boyutu da tespit edilmiştir. Farklı molar yoğunluklarında elde edilen filmlerin dirençleri dört probe metodu ile araştırılmıştır (Saravanakannan ve ark., 2014).

Bakır oksit (CuO) ince filmler sprey piroliz tekniğiyle 250-450 °C'ye kadar değişen farklı sıcaklıklarda bakır asetat $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ öncülü kullanılarak sentezlenmiştir. Depolanan CuO ince filmlerinin yapısı X-ışını difraksiyonu yoluyla karakterize edilmiştir. Yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu ile elementlerin oranı ve dağılımı enerji dağıtıcı x-ışını analizi (EDX) ile optiksel geçirgenlik spektrumu, ultraviyole görünür ışık spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektriksel direnç Van-der Pauw metoduyla çalışılmıştır. Bütün CuO filmlerin (*1 1 1*) yönelimli ve monoklinik yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca 350 ^oC sentezlenen ince filmin kristal büyüklüğü 8.4784 Å'dur. Depolanan filmlerin optiksel geçirgenliği alttaban sıcaklığı arttığı zaman azaldığı bulunmuştur. İnce filmlerin optiksel bant aralığı 1.60 eV dan 1.90 eV'ye kadar değiştiği ve farklı alttaban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki elektriksel dirençlerinin 18 ohm.cm'den 30 ohm.cm'ye kadar değiştiği görülmüştür (Roy ve ark., 2015).

Bakır oksit (CuO) ince filmlerin optiksel ve yapısal özellikleri, ısısal oksitleme yoluyla ortamda hava ve oksijen olması durumunda hazırlanılarak araştırılmıştır. Bakır ince filmlerin yapısal analiz sonuçları; (*1 1 1*) yönelimini tercih eden tek fazlı bakırın (Cu) yüksek kristallik göstermiş olduğu tespit edilmiştir. X ışını kırınım sonuçları her iki metotla da hazırlanılan saf (CuO) fazının oluşumu incelenmiştir. Optiksel sabitler 300-1100 nm'ye kadar değişen dalga boyundaki ölçümler için soğurma katsayısı, yansıma katsayısı, sönüm katsayı ve dielektrik sabit hesaplanmış ve araştırılmıştır (Maiyaly ve ark., 2014).

Nano kristal bakır oksit (CuO) ince filmleri bakır asetat çözeltisi kullanılarak spin kaplama tekniği ile cam alttaban üzerine depolanmıştır. Bu filmler X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV spektroskopi ve dört probe yöntemi ile yapısal, morfolojik, optoelektronik özellikleri için karakterize edilmiştir. CuO filmleri monoklinik kristal yapıda (*1 1 1*) doğrultusunda yönelim göstermiştir. Bu filmler H_2S sensör olarak çok faydalıdır. Çalışma sıcaklığında H_2S yanıt verme yatkınlığı, H_2S yoğunluğu etkisi üzerine CuO filmleri (700 ^oC'de tavlanmış) araştırılmıştır. CuO film H_2S için seçicilik

göstermiştir. 200 °C çalışma sıcaklığında 100 ppm gaz konsantrasyonunda CuO filmi için H_2S ortamında % 25.2 maksimum tepkisi elde edilmiştir (Jundale ve ark., 2011).

Bakır oksit (CuO) ince filmleri, alttabanın sıcaklığı 350 ^oC'ye getirilmiş ve öncüllerin 3 farklı molar yoğunluğu için (0.05 M, 0.10 M ve 0.15 M) spery piroliz tekniği ile cam alttaban üzerine büyütülmüştür. Daha sonra filmler 2 saat 400 ^oC de tavlanmıştır. Kristalize filmlerin yapısal, elektriksel ve morfolojik özellikleri üzerine tavlama ve öncüllerin yoğunluk etkisi araştırılmıştır. X ışını kırınım görüntüsü filmlerin tenorite yapıda tek fazlı CuO olarak büyüdüğünü göstermiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu, Hall (RH) katsayısı, mobilitesi ve iletkenlik gibi filmlerin elektriksel özelliklerinin Hall etkisi ölçümleri incelenmiştir. RH pozitif değerli olması filmlerin p-tipi iletken olduğunu göstermiştir. Direnç tavlanmış filmler için şiddetli bir şekilde iki kat düşüş göstermiştir. 0.15 M konsantrasyondaki örnek taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. SEM görüntüsüyle filmlerin tavlama olayından etkilendiği yani film yüzeyinin tavlamadan sonra fıstık şekilli tanelerin dağınık kümeler şeklinde olduğunu ortaya çıkarmıştır. Tavlanan ve tavlanmamış CuO sensörlerinin düşük konsantrasyonlu etanol (10 ppm) ortamına tepkisi kıyaslanmıştır. Tavlanmış CuO filmi, tavlanmamış olan filmlere göre daha yüksek sensör tepkisi vermiştir. Sonuç olarak tavlamanın CuO'nun etanol algılama performansı üzerine önemli bir etkisi olduğu ileri sürülmüştür (Gopalakrishna ve ark., 2013).

Cam alt tabaka üzerinde CuO, nano tellerin (NW) büyümesi ve CuO NW nem sensörlerinin sentezlenmesi rapor edilmiştir. Bu CuO NW'nun ortalama uzunluğu sırasıyla 0.4 µm'den 2.8 µm ve 6 µm'ye arttığı tespit edilmiştir. Oksidasyondan sonra başlangıç bakır film kalınlığı 0.5 µm'den 1 ve 2 µm'ye kadar artmıştır. Aynı zamanda CuO'nun p-tipi olmasından dolayı bağıl nem arttıkça CuO NW direncinin arttığı tespit edilmiştir. Bundan başka, başlangıçta daha büyük bir bakır film kalınlığı ve dolayısıyla ortalama daha uzun CuO NW uzunluğu ile

numunelerin daha büyük bir sensör tepkisi sağlayabileceği bulunmuştur (Hsueh ve ark., 2011).

CuO nano küplere bağlı olarak yüksek düzeyde formaldehite duyarlı gaz sensörü üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Cu_2O nano küpler ıslak, kolay ve kütle-üretilebilir poliol işlemi ile hazırlanmıştır. Okside CuO nano küpler hava koşullarında ısı oksidasyonu kullanılarak hazırlanmıştır. CuO nano küp gaz sensörleri sonra başarılı bir şekilde silikon yüzeyde üretilmiştir. Hassasiyet, tekrarlanabilirlilik, doğrusallık ve geri kazanımı gibi HCHO gazına tepki özellikleri farklı çalışma sıcaklıklarında (250-350 °C) keşfedilmiştir. Sentezlenen nano küplerin düzgün dağılımlı olduğu ve ortalama kenar boyutları yaklaşık 90 nm ve ortalama gözenek boyutları yaklaşık 52 nm olarak gözlenmiştir. Bu uygun bir duyarlılık ve hızlı tepki süresi göz önüne alındığında, gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığının 300 °C olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sıcaklığında CuO nano küp gaz sensörleri, yüksek HCHO gazına tepki göstermiştir. Kapalı ortam havasında CuO nano küp gaz sensörleri 300 °C'de, C_6H_6, NO_2, CO, CO_2, NH_3 ve HCHO test gazları arasından, HCHO gazına en sert tepkiyi göstermiştir. Bu araştırma okside CuO nano küpleri kullanarak HCHO gaz algılama için alternatif bir platform olabileceğini göstermiş ve kütle üretilebilir poliol işlemi kullanarak gelişmiş formaldehit algılama malzemelerin geliştirilmesi için yeni bir yol açmıştır (Park ve ark., 2014).

CuO nano partiküller termal ayrıştırma yöntemleri tarafından sentezlenmiş ve UV-VIS, XRD ve TEM analizi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen taneciklerin küre şeklinde olduğu ve ortalama tanecik büyüklüğünün 15-30 nm aralığında olduğu görülmüştür. Sentezlenen CuO nano partiküllerin antioksidan davranışı 2.2-difenil-1-fenilhidrazin hidrat (DPPH) serbest radikalleri ile değerlendirilmiştir. CuO nano partiküllerin serbest radikal temizleme aktivitesi UV-spektrofotometri ile takip edilmiş ve 1 saat içinde en fazla % 85 oranında serbest radikal temizleme aktivitesi gösterdiği gözlenmiştir. CuO nano partiküller polimer işleme ve biyolojik olmayan sistemlerde umut verici antioksidanlardır.

CuO nano partiküllerin anti bakteriyel aktivitesi, aralarında genetik farklılıklar bulunan çeşitli bakteri gruplarına karşı test edilmiştir. CuO nano partiküllerin konsantrasyon artışı ile, bakteri büyümesinde önemli bir azalma olmuştur. CuO nano partiküller etkin antioksidan aktivitesi Eschericia coli (kalın bağırsakta enfeksiyona neden olan bakteri) ve Pseudomonas aeruginosa'ya karşı bakteri öldürücü etki göstermiştir (Das ve ark., 2013).

Deiyonize su içinde darbeli tel patlama yöntemi kullanılarak yüksek en-boy oranına sahip küçük boyutlu CuO nano kristallerin sentezi rapor edilmiştir. Patlama sıcaklığı ile nano partiküllerin fiziksel ve kimyasal yapısındaki değişimi, temel partiküllerin oksidasyonu ve kristal büyüme mekanizması arasındaki ilişkiyi ortaya koymayı amaçlayan çalışmalar yapılmıştır. Çekirdeklenme aşamasında oluşan CuO nano kümeleri Brownian hareketi aracılığıyla epitaksiyel olarak hizalanarak nano kristal büyümesine yol açmıştır. Düşük boyutlu geçiş metal oksit nano partiküllerin geniş bir şekilde akım iletim özellikleri araştırılmıştır. Kimyasal katkı maddeleri ile yeni bir darbeli tel patlama yöntemi kullanılarak şekil kontrollü bakır nano kompozitleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Parçacık arası elektrostatik etkileşim ve ortamın termodinamik kararlılığı, tanecik morfolojisini belirlemiştir (Krishnan ve ark., 2014).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. GİRİŞ

Cu_2O yarıiletken ince filmleri birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Son yıllarda çok tercih edilen ve yeni bir film üretme tekniği olan SILAR yöntemi bunlardan birisidir.

Bu bölümde, tez çalışması kapsamındaki Cu_2O ince filmlerin silar yöntemiyle elde edilmesi sürecine ve üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan ölçüm sistemlerine yönelik bilgiler verilmiştir.

3.2. SILAR Yöntemiyle Cu_2O İnce Film Elde Edilmesi

3.2.1. SILAR Yöntemi

Son yıllarda film üretme tekniği olarak tercih edilen sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda eldesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmıştır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal veya sıcaklığa duyarlı alttaban malzemeler kullanılabilir. Sıcaklığın düşük olması alttaban malzemenin oksidasyonunu ve korozyonunu da önler. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karmaşık aracıların doğası, öncül çözeltilerin pH'ı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir (Umeri ve Emumejaye, 2015). Basitliğinin yanı sıra SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir:

1. Filme, herhangi bir elementi istenilen oranda katkılamak, onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak suretiyle son derece kolaydır.
2. Kapalı buhar çökeltme (CVD) metodundan farklı olarak SILAR, yüksek kalitede hedef veya alttaban ve herhangi bir aşamada vakum

gerektirmemektedir. Bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar.

3. Film kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir.
4. Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, çok çeşitli malzemeler üzerine film büyütülebilir.
5. Radyo frekansı magnetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak depolanan materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz.
6. Kullanılacak olan alttaban için boyut ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur.
7. Diğer metotlara göre oldukça ucuz, basit ve geniş alanda film kaplamak için kullanışlıdır.
8. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir.
9. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir.
10. Kimyasal bir yöntem olması sebebiyle çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun alttaban olabilir.
11. Metalik taban malzemelerinin korozyonu veya oksidasyonundan kaçınmak için depolama oda sıcaklığında veya civarında gerçekleştirilir.
12. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilerek en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyonu ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapıtaşıdır ve adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon, atom, iyon veya

moleküllerin bir ortam yüzeyinde tutundurulması işlemidir. Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller, kendi aralarındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimlerden dolayı, kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Vander Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir moleküle etki eden çekim kuvvetleri, bu molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Taban malzeme yüzeyinden dışarı doğru uzanmış kuvvetler sıvı içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine nazaran tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak taban malzeme yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı dengelenerek yüzey gerilimi düşer (Veglio ve Beolchini, 1997). Böylece çözeltide çözünmüş maddelerin alttaban yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, konsantrasyonu, alttaban malzemesinin doğası ve yüzey alanı gibi etkiler adsorpsiyon işlemini etkiler (Sasagawa ve Nosaka, 2003). Önceden alttaban malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek kimyasal reaksiyon, elde edilmek istenen ince filmi oluşturur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması da çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa kristal yapı yerine amorf yapıda ince filmler elde edilir. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda filmler alttaban üzerine aşırı birikir ve tortu oluşturur (Pathan ve ark, 2002).

3.2.2. Alt Tabanların Hazırlanması

Kaliteli film elde edilmesinde alt tabanların temizliği önemli bir faktördür. Elde edilecek ince filmin özellikleri, alt tabanların ultrasonik bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Bu çalışmada 76 mm x 26 mm x 1 mm ebatında cam alt tabanlar kullanılmıştır ve temizleme işlemi aşağıdaki şekilde sistematik olarak yapılmıştır.

1. Camlar kromik asitte 10 dakika bekletilerek çeşme suyunda durulanmıştır.
2. Deterjanlı suda temizlenerek tekrar çeşme suyunda durulanmıştır.
3. Deiyonize suda 10 dakika bekletilmiştir.
4. %99.9 saflıktaki etil alkolde 15 dakika bekletilmiş ve yeniden deiyonize sudan geçirilmiştir.
5. 100 °C'ye ayarlanan etüvde 1 saat boyunca kurutulmuştur.

3.2.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması

Cu_2O ince filmlerini elde etmek için bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4.5H_2O$, Merck) çözeltisi ile sodyum tiosülfat ($Na_2S_2O_3$, Merck) çözeltisinin karışımından oluşan renksiz bakır tiosülfat $[Cu(S_2O_3)]^-$ kompleks çözeltisi ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck) çözeltisi kullanılmıştır.

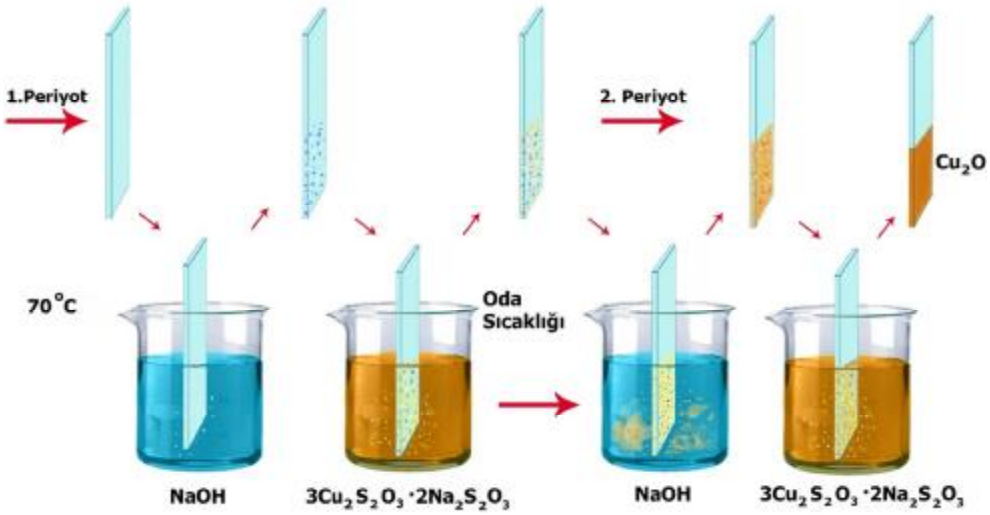
1M'lık bakır tiosülfat ($3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$) çözeltisi elde etmek için, 2.49 g ($CuSO_4.5H_2O$) bir beherde üzerine saf su eklenerek 10 ml yapılmış ve manyetik karıştırıcıda manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. 9.92 g ($Na_2S_2O_3$), bir beherde üzerine saf su eklenerek 40 ml yapılmış ve manyetik karıştırıcıda manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan 10 ml $CuSO_4$ ve 40 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltileri bir behere dökülerek üzerine 50 ml saf su eklenmiş ve renksiz oluncaya kadar karıştırılarak toplam 100 ml'lik bakır tiosülfat kompleks çözeltisi elde edilmiştir.

2M'lık sodyum hidroksit çözeltisi hazırlamak için 8 g NaOH bir beherde üzerine saf su eklenerek 100 ml yapılmış ve manyetik karıştırıcıda tortu

kalmayıncaya kadar manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan sodyum hidroksit çözeltisi, sıcaklık kontrollü ısıtıcı üzerine konularak sıcaklığının 70 ^{o}C'de sabit olması sağlanmıştır.

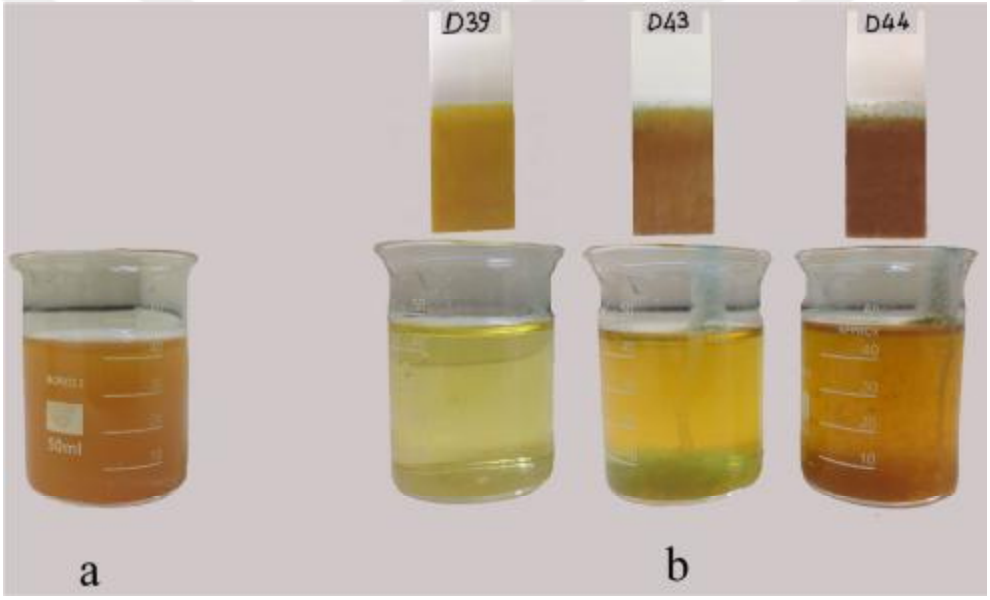
3.2.4. Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi (Deneyin yapılışı)

Temizlenmiş olan cam alttaban ilk önce 70 ^{o}C sıcaklıktaki sodyum hidroksit çözeltisinde (NaOH) düşey olarak 2s (1s daldırma,1s çıkarma) tutulur. Daha sonra üzerine OH iyonları yapışan alttaban, bakır tiosülfat kompleks çözeltisinde 2 s tutulur. Böylece Cu^{+} iyonları $(OH)^{-}$ iyonları ile tepkimeye girerek cam alttaban yüzeyine yapışır ve Cu_2O oluşur. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekilde bir SILAR döngüsünde geçen zaman; birinci çözeltiye daldırma 1s çıkarma 1s, diğer çözeltiye erişim 1s, ikici çözeltiye daldıma 1s çıkarma 1s şeklinde kronometre ile kontrol edilmiştir. Bu işlem basamakları birinci örnek (d39) için 10 defa tekrarlanmıştır. 10 döngü sonrasında örnek saf suya daldırılıp çıkarılarak kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.1. SILAR yöntemiyle Cu_2O ince film elde etmek için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi

SILAR döngü sayısının artmasıyla, alttaban yüzeyi açık sarı renkten turuncu renge doğru değişmiştir. Diğer örnekler için (d43 ve d44) bakır tiosülfat ve sodyum hidroksit çözeltileri tekrar hazırlanıp, 30 ve 40 SILAR döngüsü yapılmıştır. Daldırma sayısının artması film kalınlığını arttırdığından, buna bağlı olarak, cam alttaban üzerindeki film renginin sırasıyla açık sarıdan, sarı, koyu sarı, turuncu ve kahverengiye doğru değiştiği gözlenmiştir (Şekil 3.2). Alttabanın her iki yüzeyi de film kaplandığı için bir yüzü amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltisine batırılan pamuk ile silinmiş ve kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.2. 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ince filmler ve kullanılan çözeltiler (a) sodyum hidroksit, (b) bakır tiosülfat

3.2.5. Cu_2O İnce Filmlerin Elde Edilmesi Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

Tez kapsamında elde edilen Cu_2O ince filmler, depolama sürecinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmuştur.

Bakır tiosülfat kompleks çözeltisinde, Cu(I) iyonları aşağıdaki reaksiyonlar sonucu açığa çıkmaktadır.

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

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

Oluşan bakır iyonları, NaOH çözeltisinden cam alttabana yapışan OH^- iyonları ile tepkimeye girerek bakır (I) oksit (Cu_2O) filmini oluşturmaktadır (Nair ve ark., 1999; Aref ve ark., 2011; Ravichandran ve ark., 2015a).

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

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

3.2.6. Kristalin Büyüme Mekanizması

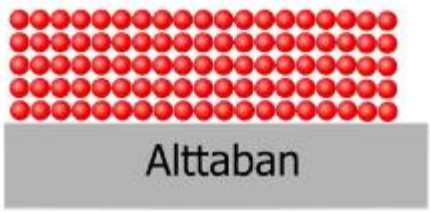
SILAR yönteminde kristalin büyümesi, çözeltilerden gelen atom veya moleküllerin alttaban üzerine kimyasal bağ yapmadan yapışması (adsorpsiyon) ve daha sonra bunların atomik basamaklara doğru difüzyona uğrayarak bu basamaklarla birleşmesi ile olur. Yüzeye gelen atomların yüzeyle bağ yapması (kemisorpsiyon) ve atomların yüzeye adsorpsiyonu arasındaki temel fark onların bağ kuvvetleri ve oluşum mekanizmalarından ileri gelir. Atomların absopsiyonu olayı yüzeyle bağ yapma olayından daha zayıf bir etkileşimdir ve herhangi bir kimyasal etkileşim içermez. Adsorpsiyon olayının meydana gelebilmesi için gerekli aktivasyon enerjisi miktarı azdır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Bu olaydaki çekici etkileşimi van der waals kuvveti (dipol momentlerden dolayı oluşan) oluşturur. Yüzeye yapışan parçacıklar bir araya gelerek parçacık kümeleri (cluster) oluşturabilirler. Yüzey üzerindeki bu parçacık kümeleri çekirdekleşme olayını meydana getirirler. Büyümenin oluşabilmesi için çekirdekleşen parçacıkların belirli bir kritik çekirdek yarıçapına sahip olmaları gerekir. Bu yarıçap değerinin altındaki bir büyüklüğe sahip yapılar karasızdırlar ve

çok çabuk bozunurlar. Yüzey üzerindeki çekirdeklerin büyüklüğü yüzeye gelen parçacık akısına bağlıdır.

Büyütme olayında elde edilen film morfolojisine göre büyüme modları ilk defa 1958 yılında Ernst Bauer tarafından ortaya atılmıştır. Film oluşum mekanizması ince filmlerin yoğunlaşmasında, büyüyen film atomlarının ve film atomları ile kaplanacak yüzey arasındaki etkileşimin gücüne bağlı olarak, üç farklı büyüme mekanizması bulunmaktadır (Eckertova, 1986; Carbonea ve Cozzolia, 2010) bunlar;

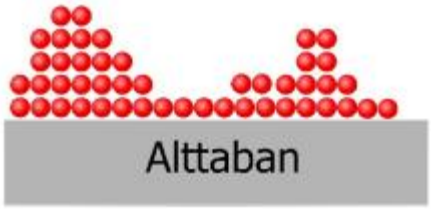
a) Tabaka-tabaka büyüme (Frank Van Der Merwe)
b) Üç boyutlu adacıklar şeklinde büyüme (Volmer Weber)
c) Tabaka ve adacıklar şeklinde büyüme (Stranski Krastanov)

Tabaka-tabaka büyüme modelinde, büyütülecek atomlar ile alttaban malzemesi arasındaki çekim kuvveti, atomların kendi aralarında oluşan çekim kuvvetinden daha güçlüdür ve büyüme tabaka tabaka şeklinde gelişir. Yani oluşan bir kristal tabakası, üzerine yeni bir tabaka oluşmaya başlamadan önce tamamlanma eğilimindedir ve yüzey üzerinde oluşmaya başlayan bir tabaka tamamlanmadan diğer bir tabakanın oluşumu başlamaz. Bu büyüme mekanizmasına iki boyutlu büyüme adı da verilir.



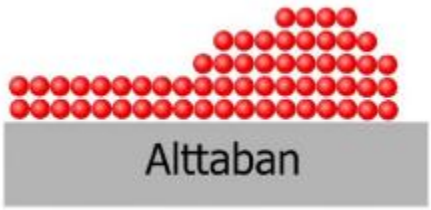
Şekil 3.3. Frank-Van Der Merwe büyüme modeli

Bunun tersi durumda, yani atomlar arasındaki çekim kuvveti, atomlar ile alttaban malzemesi arasındaki çekim kuvvetinden daha büyükse adalar oluşmaya başlar ve bu model Volmer-Weber veya üç boyutlu büyüme modeli olarak bilinir. Film oluşum aşamasında, oluşan çekirdekler kaplanacak yüzeye dağılırlar ve çekirdeklerin büyümesiyle daha geniş kümeler (adacıklar) oluşur. Bu aşamada oluşanlar genellikle küçük kristaller şeklindedir. Bu model içerisinde birçok kristal çekirdeği aynı anda oluşmaya başlar. Çekirdeklere veya adacıklara yapışan atomlar yüzeyde tepecik ve boşlukların oluşmasına sebep olurlar.



Şekil 3.4. Volmer-Weber büyüme modeli

Ara bir durumda ise Stranski-Krastanov büyüme modeli, tabaka ve adacık oluşumu şeklinde ortaya çıkar. Bu model içerisinde ilk önce parçacıklar alttaban malzemesi üzerinde tabaka-tabaka büyür ve birkaç tabaka oluştuktan sonra büyüme üç boyutlu hale gelir (Freund, 2003; Wasa, 2012).



Şekil 3.5. Stranski-Krastanov büyüme modeli

3.2.7. Tavlama Etkisinin Araştırılması

SILAR yöntemiyle 70 ^{o}C'de cam alttabanlar üzerine elde edilen Cu_2O ince filmlerin morfolojik, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine tavlamanın etkisini araştırmak amacıyla, üretilen filmlerden kesilen parçalar etüv fırınında 100, 300 ve 500 ^{o}C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta bir saat süre ile tavlanmıştır. Kesilen örnekler etüv fırınına, fırın soğukken yerleştirilmiş ve sıcaklık belirlenen değere ulaştıktan sonra bir saat bekletilmiştir. Bir saat sonunda örnekler hemen çıkarılmamış ve fırın içerisinde soğuması sağlanmıştır.

3.3. Fiziksel Analizler

Bu çalışmada elde edilen Cu_2O ve CuO ince filmlerin kristal yapılarının, optik özelliklerinin, yüzey morfolojilerinin ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD), Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-VIS), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılmış ve Hall ölçümleri yapılmıştır.

3.3.1. X-Işını Kırınım Yöntemi

Tez kapsamında SILAR yöntemiyle elde edilen bakır oksit ince filmlerin kristal yapısının belirlebilmesi için X-ışını kırınım ölçümleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEİTAM) biriminde bulunan Rigaku RadB difraktometre sistemi (CuK_{a1}, λ =1.5405 Å, 40 kV, 30 mA, tarama hızı 2 derece/dakika) ile otomatik veri hafızası kullanılarak$10^{o} \leq 2\theta \leq 80^{o}$ aralığında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümlerin yapılabilmesi için ince film kaplı cam alttabanlar 1 cm x 1cm ebatlarında kesilmiştir.



Şekil 3.6. Rigaku RadB difraktometre sistemi

X ışını kırınımından elde edilen analiz bilgileri kullanılarak ince filmlerin kristal yapıları, Miller indisleri ve örgü parametre değerleri belirlenmiştir. Kristal büyüklüğü Debye-Scherrer formülü ile hesaplanmıştır**.**

$$D = \frac{0.94\,\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (3.1)$$

Burada D kristal büyüklüğü, θ Bragg kırınım açısı, β maksimum yoğunluğa sahip pikin yarı maksimumdaki genişliği (FWHM), λ X-ışını dalga boyudur (λ =1.5405 Å) (Cullity,1958).

3.3.2. Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Alan Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), bir kaynaktan hızlandırılmış yüksek enerjili elektronların incelenecek malzeme yüzeyini taraması sonucunda yansıyan elektronların bir dedektör tarafından toplanması ve bir bilgisayar yazılımı yardımı ile değerlendirilerek malzemenin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 3.7. ZEISS SUPRA 55VP alan taramalı elektron mikroskobu

Tez çalışması kapsamında üretilen bakır oksit örneklerin FE-SEM görüntüleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan EDX entegreli Zeiss Supra 55 VP (GEMINI) model alan taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır. 1 cm x 1 cm kesilen örnekler platin kaplandıktan sonra vakum ortamında 100.000 ve 150.000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri alındı.

3.3.3. Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi

Tez çalışmasında elde edilen ince filmlerin oda sıcaklığında optik özelliklerini belirlemek için soğurma ve optik geçirgenlik spektrum ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak λ = 300–1100 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. Örnekler üzerinden okunacak optik geçirgenlik değerlerini cam alttaban soğurmasından bağımsız hale getirmek için boş cam

alttaban ile zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir.



Şekil 3.8. Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi

3.3.3.1. Optiksel Sabitlerin Hesaplanması

Filmden geçen ışık miktarını veren (1.17) denkleminde, yansıma katsayısı R değeri ihmal edilerek, I/I_0 yerine T/T_0 ve d yerine t yazılıp düzenlenirse, soğurma katsayısı α bulunur.

$$\alpha = -\frac{1}{t}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{3.2}$$

Burada T_0 spektrofotometreden gelen ışık verileri, T spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik verileri ve t film kalınlığıdır. Optik yoğunluk veya soğurma,

$$\text{Optik yoğunluk (O.Y.)} = A = Log_{10}(T/T_0) \tag{3.3}$$

bağıntısı ile verilir ve geçirgenlik denklemi optik yoğunluk cinsinden,

$$T = 10^{-O.Y.} = 10^{-A} \tag{3.4}$$

şeklini alır (Das ve Pandey, 2011). *A* terimi spektrofotometreden alınan soğurma verilerini, *T* terimi ise spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik (% *T*) verilerini ifade etmektedir. Sönüm katsayısı,

$$k = \frac{\alpha l}{4\pi} \tag{3.5}$$

eşitliği ile hesaplanır. Yansıma katsayısı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$R = 1 - \left[\frac{T}{T_0} + \exp(A)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.6}$$

Kırılma indisi (*n*) yansıma ve sönüm katsayısı cinsinden,

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{3.7}$$

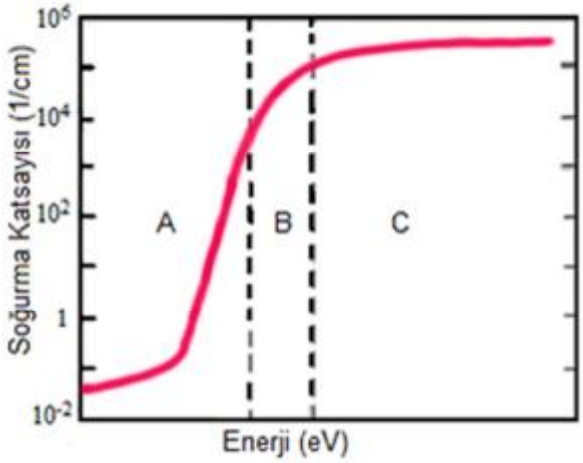
ifadesiyle hesaplanır (Das ve Pandey, 2011).

Tez kapsamında SILAR yöntemiyle elde edilen ince filmlerin soğurma katsayıları, yansıma değerleri ve kırılma indisleri yukarıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3.3.2. Enerji Bant Aralığının Bulunması

Bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.9 ile gösterilmiştir. Şekil 3.9'de gösterilen A bölgesi, enerji aralığındaki yapı

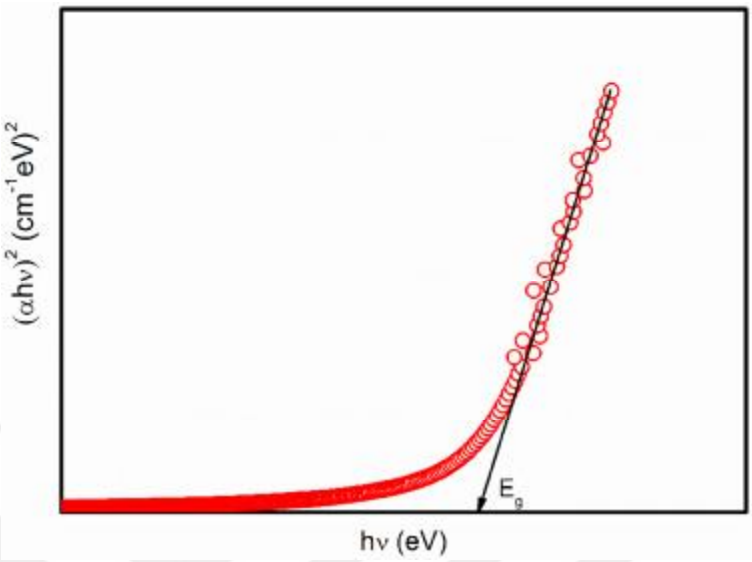
kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup α<1 cm^{-1} dir.



Şekil 3.9. Yarıiletkenin a-*E* değişim grafiği (Mott ve Davis, 1979)

B bölgesi, Urbach kuyruğu olarak isimlendirilen valans ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu bölgedir ve 1<α<10^4 cm^{-1} dir. A ve B bölgeleri arasındaki sınırlar kesin olmayıp iç içe girmiş haldedir. Yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığı B bölgesine düşmektedir. C bölgesi bandlar arasındaki geçişlerin oluşturduğu bölge olup foto iletkenlik yöntemiyle bile tamamen ölçülemeyen α>10^4 cm^{-1} bölgesidir (Gümüş, 1998; Kara, 2008).

İnce filmlerin enerji bant aralıklarının belirlenmesinde genelde optik soğurma yöntemi kullanılmaktadır. Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin enerji bant aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle materyalin enerji bant aralığını bulmak için Şekil 3.10'da gösterildiği gibi enerjinin $(\alpha h\nu)^{1/n}$'ye karşı grafiği çizilir.



Şekil 3.10. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değişiminden, enerji bant aralığının belirlenmesi

Grafikte gösterildiği gibi değişimin lineer olduğu bölgeden çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n}$=0'da kestiği noktanın değeri ince filmin enerji bant aralığını vermektedir (Karakaya ve Özbaş, 2014). Burada n elektronik geçişin doğasına bağlı olarak farklı değerler alabilen bir sabittir. Enerji aralığını veren noktada eğim hesaplanarak bant kenarı keskinliği değeri de bulunabilmektedir (Gümüş, 1998).

Bu çalışmada SILAR yöntemiyle elde edilen ince filmlerin enerji bant aralıkları, optik soğurma yöntemi kullanılarak bulunmuştur.

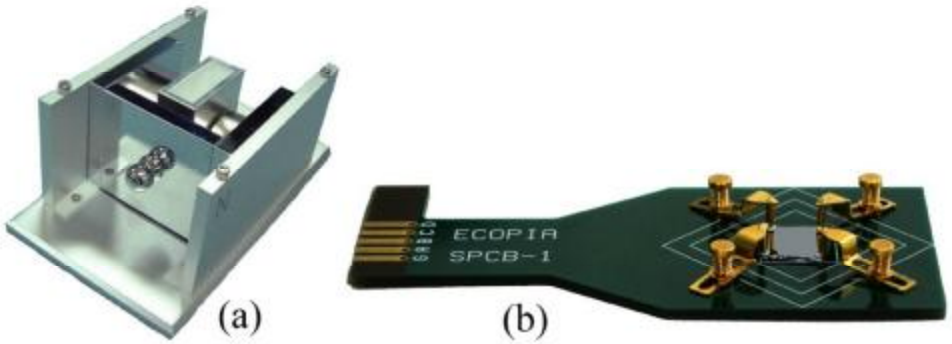
3.3.3. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi

Elde edilen ince filmlerin, oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri ile mobilite (μ), özdirenç (ρ), taşıyıcı yoğunluğu, iletkenlik tipi gibi elektriksel özellikleri belirlenmiştir.

Tez kapsamında elde edilen ince filmlerin Hall ölçümleri için Ecopia marka HS-3000 Ver 3.5 Hall ölçüm sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Ecopia marka hall ölçüm sistemi HS-3000



Şekil 3.12. (a) Mıknatıs kiti (b) Dört nokta yöntemli sistem aparatı

Elektriksel özelliklerin belirlenebilmesi için kare şeklinde kesilen örnekler, dört nokta yöntemine göre tasarlanmış aparata Şekil 3.12 (b) klipsler yardımıyla tutturularak mıknatıs kitine Şekil 3.12 (a) yerleştirilmiş ve bilgisayar yardımıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.3. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi

Cam alttabanlar üzerine elde edilen ince filmlerin kalınlıkları tartım metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Tartım işlemi maksimum 210 g tartabilen 0.1 mg hassasiyetli Denver Instrument TP-214 model hassas terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri, cam alttabanlar temizlenip kurutulduktan sonra ve üzerine film oluşturulduktan sonra olmak üzere iki aşamada yapılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam alttaban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları,

$$t = \frac{M_s - M_i}{\rho A} = \frac{\Delta M}{\rho A} \tag{3.11}$$

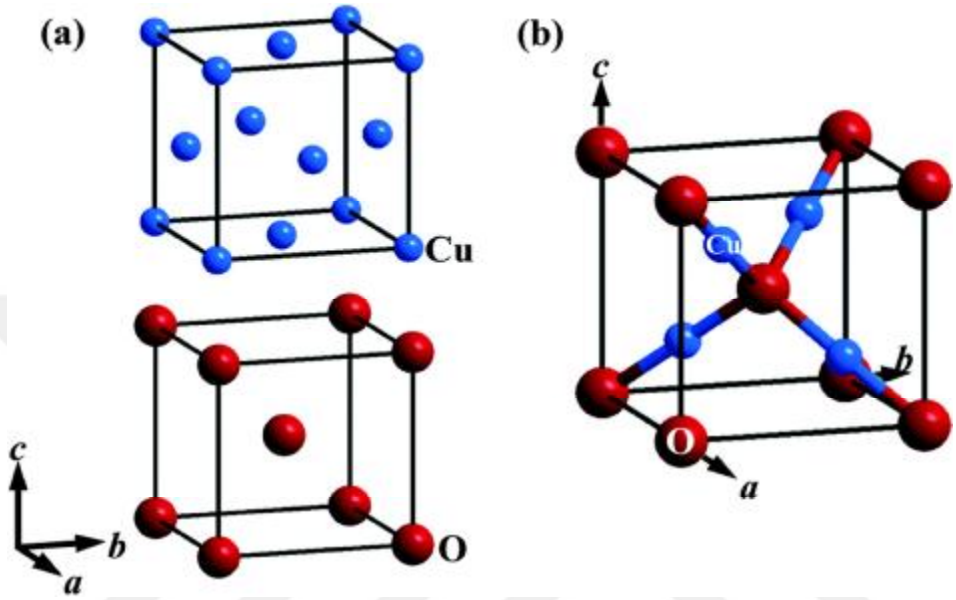
formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada M_i film üretilmeden önce cam alttaban kütlesi, M_s film kaplı cam alttabanın kütlesi, ρ filmin yoğunluğu ve A ise alttaban üzerindeki filmin yüzey alanıdır. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiş ve Cu_2O için yoğunluk değeri 6.08 g/cm^3 olarak alınmıştır.

3.4. Bakır (I) Oksit (Cu_2O) ve Özellikleri

Bakır (I) oksit bilinen en eski yarıiletken malzemedir. Silikonun endüstride standart malzeme olarak kullanılmasından çok daha önce 1924 yılında bakır (I) oksit doğrultucu diyotlar yapılmış ve endüstriyel olarak kullanılmıştır. Su ve organik çözücülerde çözünmeyen bakır (I) oksit amonyak içinde çözünebilen kırmızı renkli bir bileşiktir. Doğada bazı kaya türleri içinde mineral formda kırmızımsı renkte bulunur. Bakır oksijenle doğal etkileşim sonucu bakır (I) okside dönüşür. Oksitleme işlemi uygun koşullarda daha fazla devam ettirilirse bakır (I) oksit bakır (II) okside dönüştürülebilir (More ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2007).

Bakır (I) oksit, Şekil 3.9'da görülen kübik kristal yapıya sahip olup molekül ağırlığı 143.09 gr, erime sıcaklığı 1235 ^{o}C ve kaynama sıcaklığı 1800 ^{o}C olan bir bileşiktir. Örgü sabitleri $a = b = c = 4.269$ Å, $\alpha = 90^o$, $\beta = 90^o$, $\gamma = 90^o$ ve birim hücre uzay grubu *Pn-3m*(*224*) dir. Cu atomları kübik (F) kafeste, O atomları ise

kübik (I) alt kafeste dizilmiştir. Bir alt kafes diyagonal birimin dörtte bir oranında yer değiştirir. (Akimoto, 2006; Aref, 2011).



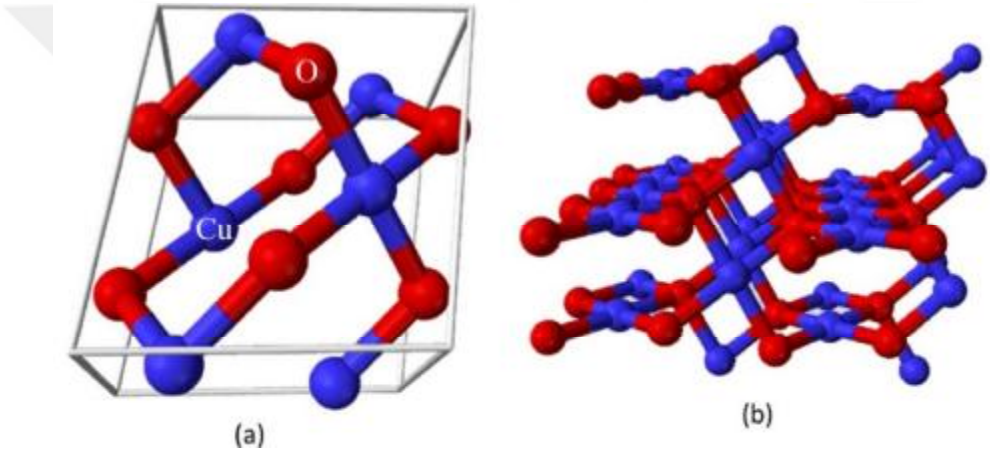
Şekil 3.13. Cu_2O bileşiğinin birim hücresi (Akimoto, 2006; Aref, 2011)

Cu_2O ince filmler, düşük elektriksel özdirence ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olmasından dolayı özellikle güneş pillerinde kullanım için uygun bant aralıklı bir yarıiletkendir. Bu elektro-optik özellikleri sebebiyle Cu_2O filmleri, optoelektronik cihazlar, güneş pilleri, elektrolüminesans devreler, sıvı kristal ekranları, detektörler, gaz sensörleri, diyot ve transistörler gibi birçok yerde yaygın kullanım alanları bulmaktadır (Alkoy ve Kelly, 2005; Morales ve ark., 2004; Lai ve ark., 2013).

3.5. Bakır (II) Oksit (CuO) ve Özellikleri

Tenorit diye adlandırılan bakır (II) oksit (CuO) bakırın yüksek derecede oksitlenmesi sonucu oluşan siyah ya da siyahla kahverengi arasında oldukça koyu renge sahip yarıiletken bir malzemedir. Film üretme yöntemleri ile büyütülürken ya ortama oksijen vermek gerekir ya da Cu_2O elde edildikten sonra 350 ^{o}C'nin

üzerindeki sıcaklıklarda tavlama yapılması gerekmektedir. CuO Şekil 2.7'de görüldüğü gibi monoklinik kristal yapıya sahiptir. Molekül ağırlığı 79.45 g., yoğunluğu 6.2 g.cm^{-3} ve bant aralığı 1.2 eV ile 1.9 eV arasında olan p-tipi yarıiletkendir. Erime sıcaklığı 1200 ^{o}C'dir ve erirken oksijen açığa çıkar. Örgü sabitleri a = 4.6837 Å, b = 3.4226 Å, c = 5.1288 Å, $\alpha = 90^{o}$, $\beta = 99{,}54^{o}$, $\gamma = 90^{o}$ ve birim hücre uzay grubu *C2/c* (*15*) dir. Her bir bakır atomu dört adet oksijen atomu ile bağ yapar (Balamurugan ve Mehta, 2001).



Şekil 3.14. CuO bileşiğinin (a) birim hücresi, (b) kristal yapısının bir bölümü (Aref, 2011)

Seramiklerde kırmızı, mavi, pembe, yeşil, gri ve siyah renklendirmeler için, suni ipek yapımında, hayvanlarda bakır eksikliğinde, çeşitli bakterilere karşı antioksidan olarak, optik ekipmanların parlatılmasında, güneş pillerinde, kuru pillerde, sıvı pillerin elektrot kısımlarında, gaz sensörlerinde vs gibi kullanım alanları vardır. Bunların yanı sıra dar bir bant aralığında yarıiletken özellik gösterdiği için yarıiletken teknolojisi en önemli kullanım alanlarından birisidir (Saravanan ve ark., 2005; Mahanubhav ve Patil, 2007; Herran ve ark., 2009; Jia ve ark., 2009; Das ve ark., 2013; Yu ve Zhang, 2009).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

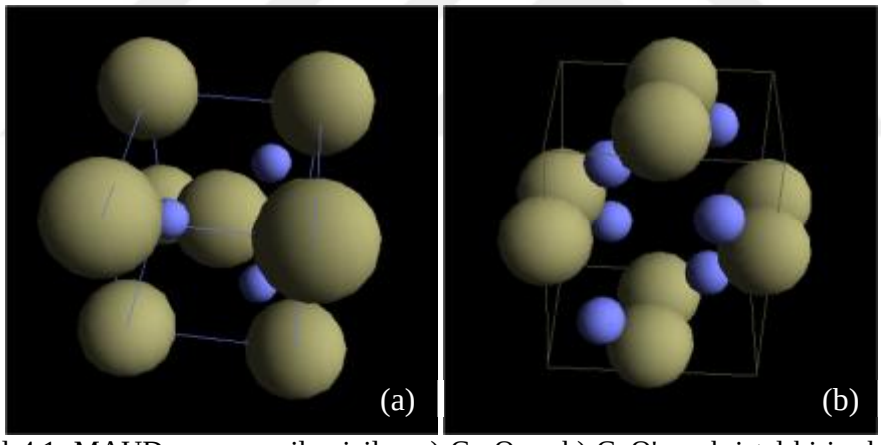
4.1. Bakır Oksit İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Analizleri

X-ışını kırınım tekniği; yarıiletken ince filmlerin kristalleşme durumunu, malzemenin içerdiği fazları, sıcaklık, basınç vs. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimini, tanecik boyutunu, tercihli yönelimi, kimyasal kompozisyonu ve örgüye ait hücre parametrelerini belirlemede bizlere bilgi verir. Elde edilen ince filmin X-ışını kırınım deseninin pik şiddetine ve genişliğine bakılır. Pik dar, keskin ve kırınım şiddeti büyük ise yarıiletken ince filmin iyi kristalleştiği eğer kırınım deseninde pik yoksa ve geniş yayvan bir tepe varsa ince filmin amorf doku içinde kristalleştiği söylenebilir.

Bakır (I) oksit (Cu_2O), kuprit (Cu_2O) ve tenorit (CuO) teknolojik ve endüstriyel uygulamaları açısından çok önemli yarıiletkenlerdir. Bu yarıiletkenler üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Birçok deneysel gözlemler ve yarıiletken uygulamalar ilk kez bu malzemeler kullanılarak gösterilmiştir. Bakır (I) oksit, basit kübik yapıda olup örgü parametresi (*a*=*b*=*c*), *a*=4.2685 *Å*, birim hücre uzay grubu *Pn-3m*(*224*) ve birim hücreyi oluşturan eksen açıları; alfa=90.000^o, beta=90.000^o, gama=90.000^o dir (PDF Kart No.:00-071-3645). Kuprit (Cu_2O) ise yine kübik yapıda olup örgü parametresi (*a*=*b*=*c*), *a*=4.1800 *Å*, birim hücre uzay grubu *Pn-3m*(*224*) ve birim hücreyi oluşturan eksen açıları; alfa=90.000^o, beta=90.000^o, gama=90.000^o dir (PDF Kart No.:01-078-5773). Tenorit (CuO) ise monoklinik yapıda olup örgü parametreleri (*a*≠*b*≠*c*), *a*=4.6850, *b*=3.4230, *c*=5.1320 *Å*, birim hücre uzay grubu *C2/c* (*15*) ve birim hücreyi oluşturan eksen açıları; alfa=90.000^o, beta=99.520^o, gama=90.000^o (PDF Kart No.:00-041-0254) dir.

Bakır (I) oksit (Cu_2O), Cu^+ iyonizasyonuna sahiptir. Cu_2O ince filmi tavlama işlemine maruz bırakılırsa artan moleküler titreşimler ve örgü salınımları, zayıf bağların kopmasına ve aktarılan ısı enerjisinin izin verdiği en uygun kristal yapıya geçiş yapmalarına neden olur. Yaklaşık 250 ^{o}C civarında bu yapı kendisini kübik kuprit yapısı olarak gösterir. Bakır (I) oksit (Cu_2O) yapısından kuprit (Cu_2O)

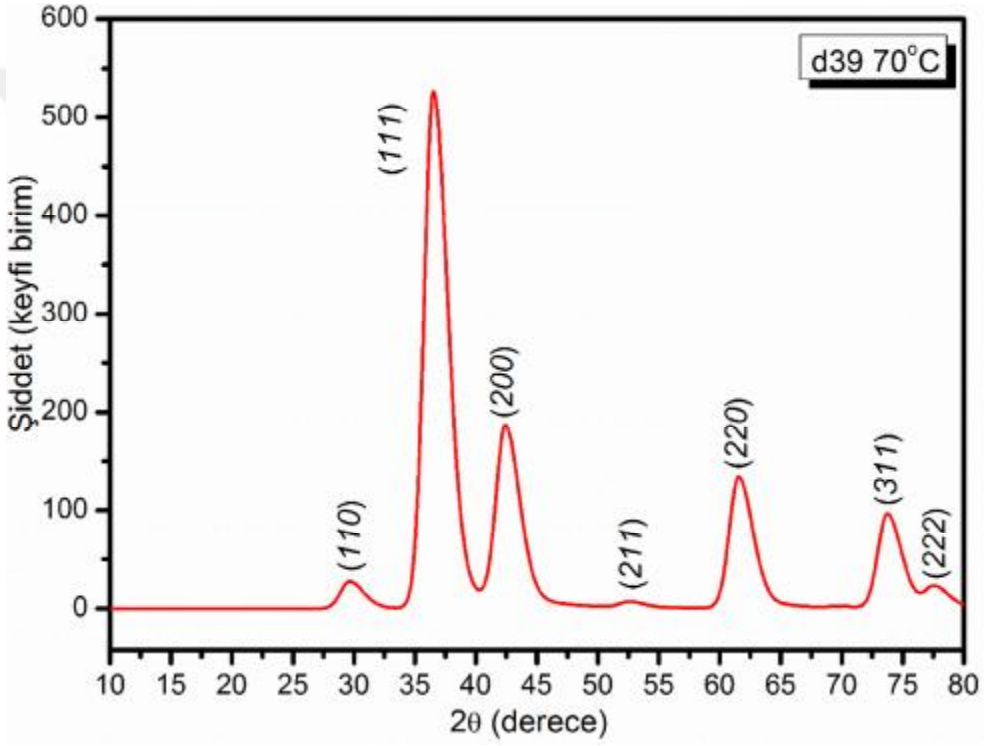
yapıya faz geçişi sırasında bakır atomlarının iyonik özelliklerinin korunması nedeniyle çevresi ve moleküler özellikleri yapısını korur. Tavlama işlemi sırasında sıcaklığın kuprit faz oluşumundan daha yüksek değerlere arttırılması kristal yapıların iyonik yapısında ve dolayısıyla sahip olduğu bağ özelliklerinde değişime neden olur. 250~300 ^{o}C sıcaklığı arasında bakır atomlarının elektron kaybederek Cu^{+} iyonizasyonundan Cu^{2+} iyonizasyonuna geçiş yaparlar. Tavlama işleminin daha da yüksek değerlere ulaşması, ne kadar kararlı olsa da, artan moleküler salınımlar ve örgü titreşimleri hava ortamında $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$ denklemine göre tenorit (CuO) yapının oluşmasına neden olur. MAUD (Material Analysis Using Diffraction) programı kullanılarak yapılan analizler sonucunda elde edilen bakır (I) oksit (Cu_2O) ve bakır (II) oksit (CuO)'ya ait olan kristal birim hücre yapıları Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. MAUD programı ile çizilen a) Cu_2O ve b) CuO'nun kristal birim hücre yapıları

SILAR yöntemi kullanılarak 70 ^{o}C'de 10 (d39), 30 (d43), 40 (d44) daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan yarıiletken bakır oksit ince filmlerin X-ışını kırınım analizleri oda sıcaklığında $10^{o} \leq 2\theta \leq 80^{o}$ aralığında, 2 derece/dakika sabit tarama hızında ve otomatik veri hafızası kullanılarak yapıldı. X-ışını kırınım çalışmalarından elde edilen grafiklerin dikey

ekseni X-ışını kırınım şiddetini, yatay ekseni ise Bragg kırınım açısı 2q 'yı göstermektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmlerin faz değişimleri incelendi. Bakır (I) oksit, kuprit (Cu_2O) ve tenorit (CuO) ince filmlerin; 2θ değerleri, düzlemler arası *d*-aralıkları, (*hkl*) Miller düzlemleri, örgü sabitleri (*a*, *b*, *c*), kristal yapıları, fazları, birim hücre yoğunlukları *(ρ)* ve birim hücre hacimleri (*V*) belirlenmiştir.



Şekil 4.2. 70 °C'de 10 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.1. 70 °C'de 10 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri *a=b=c* (Å)		*V* $(Å)^3$	*ρ* (g/cm^3)
2θ (^{o})	*d* (*Å*)	*2θ* (^{o})	*d* (*Å*)		Standart	Hesaplanan		
29.57	3.02	29.66	3.01	(*110*)	4.268	4.263	77.47	6.14
36.43	2.46	36.52	2.46	(*111*)				
42.31	2.13	42.42	2.13	(*200*)				
52.47	1.74	52.38	1.75	(*211*)				
61.38	1.51	61.56	1.51	(*220*)				
73.53	1.29	73,76	1.28	(*311*)				
77.38	1.23	77,54	1.23	(*222*)				

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü (d39 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.2'de görülmektedir. Şekilde 29.66^o, 36.52^o, 42.42^o, 52.38^o 61.56^o, 73.76^o ve 77.54^o'de birçok pik gözlenmiştir ve bu açı değerlerinden yararlanarak bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralık değerleri Bragg kırınım eşitliği (1.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den de görüleceği gibi standart *d*-değerleri ile uyum içindedir. Piklere karşılık gelen Miller indisleri sırasıyla (*110*), (*111*), (*200*), (*211*), (*220*), (*311*) *ve* (*222*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.2'de pikler arasında en şiddetli iki pikin 2θ=36.52^o ve 2θ=42.42^o deki pikler olduğu ve bu piklerin bakır (I) oksite ait karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. Burada tercihli yönelimin (*111*) düzlemi boyunca olduğu ayrıca kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu söylenebilir. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri Cu_2O [bakır (I) oksit]'nun standart PDF kartındaki (01-071-3645) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin bire bir uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan bakır (I) oksit ince filmlerin polikristal yapıda ve kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Kübik yapıdaki bir

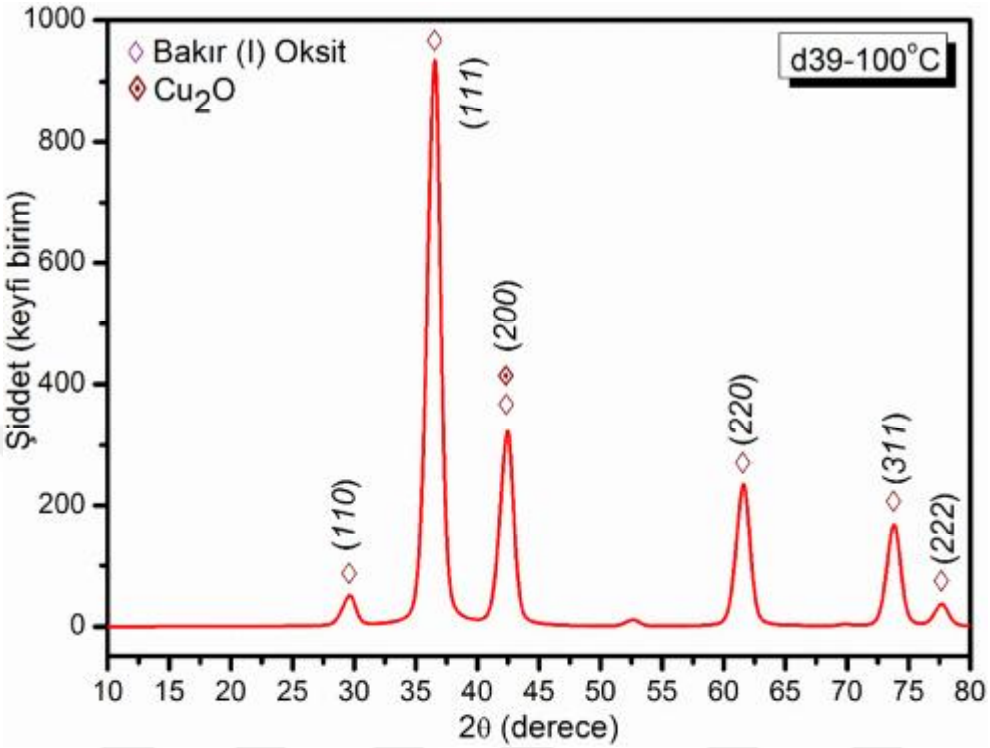
kristal kafes için birim hücre parametreleri (a=b=c) ve atom düzlemleri arasındaki d-aralığı aşağıdaki eşitlik yardımı ile karakterize edildi (Cullity, 1966).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{4.1}$$

Monoklinik yapıdaki bir kristal kafes için birim hücre parametreleri ($a \neq b \neq c$) ve atom düzlemleri arasındaki d-aralığı aşağıdaki eşitlik yardımı ile karakterize edilir (Cullity, 1966).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \tag{4.2}$$

Bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametreleri, Çizelge 4.1'de verilen d-değeri kullanılarak a=4.263 $Å$ olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler kübik yapıdaki bakır (I) oksite ait standart örgü parametresi (a=4.268 $Å$) değeri ile uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca, bakır (I) oksit (Cu_2O)'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu değerlerin bakır (I) oksit (Cu_2O)'nun standart değerleri (PDF Kart No.:01-071-3645) ile uyum içinde olduğu görüldü.

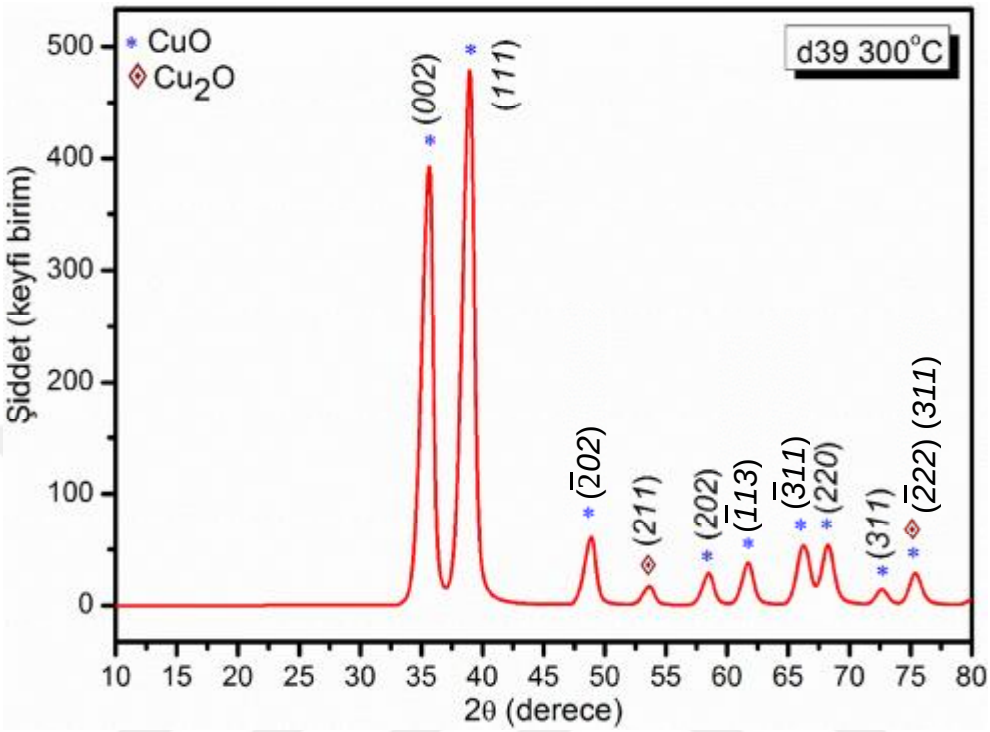


Şekil 4.3. 10 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 100 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.2. 100 °C'de tavlanan d39 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		**Hesaplanan Değerler**		***(hkl)***	**Hücre Parametreleri *a=b=c* (Å)**			
					Standart	**Hesaplanan**	***V*** **(Å)^3**	***ρ*** **(g/cm^3)**
2θ **(°)**	***d*** **(Å)**	***2θ*** **(°)**	***d*** **(Å)**					
29.57	3.02	29.68	3.01	(*110*)	4.268	4.263	77.47	6.15
36.43	2.46	36.56	2.46	(*111*)				
42.31 43.25	2.13 2.09	42.46 43.42	2.13 2.08	(*200*) (*200*)				
52.47	1.74	52.66	1.74	(*211*)				
61.38	1.51	61.62	1.50	(*220*)				
73.53	1.29	73.82	1.28	(*311*)				
77.38	1.23	77.70	1.23	(*222*)				

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü (d39 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 100 ^{o}C de 1 saat tavlanan bakır (I) oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'de görülmektedir. Şekilde kırınım deseninden 29.68^{o}, 36.56^{o}, 42.46^{o}, 43.42^{o} (kuprit), 52.66^{o}, 61.62^{o}, 73.82^{o}, 77.70^{o}'de birçok pik gözlenmiştir ve bu açı değerleri kullanılarak piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki uzaklık (*d*) değerleri Bragg kırınım yasasından hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen Miller (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*110*), (*111*), (*200*), (*211*), (*220*), (*311*) *ve* (*222*) şeklinde bulunmuştur. Ayrıca, 100 ^{o}C'deki ısısal tavlama ile 43.42^{o} de kuprite (Cu_2O) ait pik oluşmuştur (Kim ve ark., 2014). Burada yine Şekil 4.3'de pikler arasında en şiddetli iki pikin 2θ=36.56^{o} ve 2θ=42.46^{o} deki pikler olduğu ve bu piklerin bakır (I) oksite ait karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. MAUD (Material Analysis Using Diffraction) programı kullanılarak yapılan analizlerde 100 ^{o}C'de tavlanan d39 örneğinin % 97.7 bakır (I) oksit (Cu_2O) ve % 2.3 kuprit (Cu_2O) olduğu bulunmuştur. Yine tercihli yönelimin (*111*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Hesaplanan d ve 2θ değerleri Cu_2O [bakır (I) oksit]'nun standart PDF kartındaki (01-071-3645) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin bire bir uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan bakır (I) oksit ve kuprit ince filmin polikristal yapıda ve kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır (I) oksit ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametresi, Çizelge 4.2'de verilen *d*-değeri kullanılarak a=4.256 $\AA$ olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler kübik yapıdaki bakır (I) oksite ait standart örgü parametresi (a=4.268 $\AA$) değeri ile uyum içinde olduğu görüldü. Bakır (I) oksit (Cu_2O) nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu değerlerin bakır (I) oksit (Cu_2O)'nun standart değerleri (PDF Kart No.:01-071-3645) ile uyum içinde olduğu görüldü.

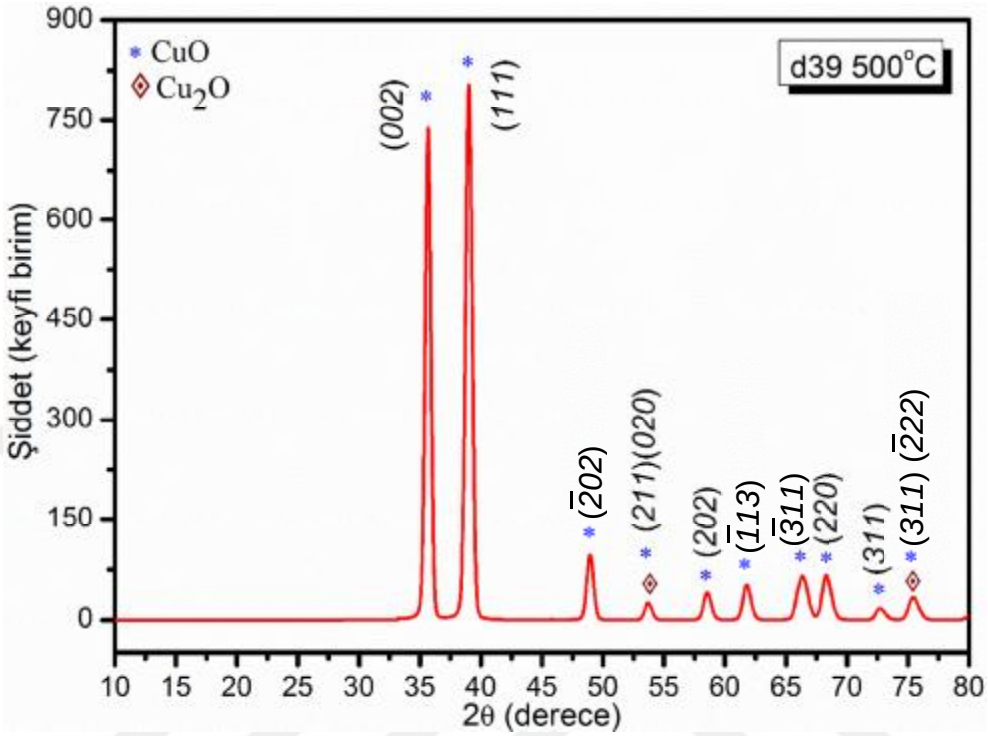


Şekil 4.4. 10 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 300 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.3. 300 °C'de tavlanan d39 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri (Å)		*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
					Standart	Hesaplanan		
2θ (°)	*d* (Å)	*2θ* (°)	*d* (Å)					
35.74	2.53	35.62	2.52	(*002*)	CuO a=4.685 b=3.423 c=5.132	CuO a=4.681 b=3.425 c=5.129	82.23	6.52
38.96	2.32	38.92	2.31	(*111*)				
49.21	1.85	48.92	1.86	($\bar{2}$*02*)				
53.67	1.71	53.68	1.71	(*211*)				
58.76	1.58	58.52	1.58	(*202*)				
61.80	1.51	61.76	1.50	($\bar{1}$*13*)				
66.23	1.41	66.24	1.41	($\bar{3}$*11*)				
68.42	1.37	68.24	1.37	(*220*)				
72.67	1.30	72.66	1.30	(*311*)				
75.37	1.26	75.38	1.26	($\bar{2}$*22*)				
75.35	1.26	75.37	1.26	(*311*)				

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü (d39 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 300 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.4'te görülmektedir. 300 ^{o}C tavlama sonucunda bakır oksitin tenorit ve kuprit fazı bulunmuştur. Şekildeki kırınım deseninde 35.62^{o} ve 38.92^{o} iki şiddetli pik dışında 48.92^{o}, 53.68^{o} (kuprit), 58.52^{o}, 61.76^{o}, 66.24^{o}, 68.24^{o}, 72.66^{o}, 75.37^{o} (kuprit), 75.38^{o}'de birçok küçük pik gözlenmiştir (Yu ve Zhang, 2009; Wijesundera, 2010). Bu açı değerleri kullanılarak piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-değerleri Bragg kırınım yasası yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*002*), (*111*), ($\bar{2}02$), (*211*), (*202*), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}11$), (*220*), (*311*), ($\bar{2}22$) ve (*311*) şeklinde bulunmuştur. Şekilde en şiddetli iki pikin karakteristik tenorit (CuO) fazına ait olduğu tespit edildi. MAUD (Material Analysis Using Diffraction) programı kullanılarak yapılan analizlerde 300 ^{o}C'de tavlanan d39 örneğinin % 96.7 tenorit (CuO) ve % 3.3 kuprit (Cu_2O) olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu söylenebilir. Hesaplanan *d* ve 2θ değerleri CuO (tenorit) 'nun standart PDF kartındaki (No.:00-041-0254) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin çok uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuO ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır oksit ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametreleri; Çizelge 4.3'de verilen d-değeri kullanılarak *a*=4.682, *b*=3.425 ve *c*=5.131 *Å* olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler monoklinik fazdaki CuO'ya ait standart örgü parametresi (*a*=4.685, *b*=3.423 ve *c*=5.132 *Å*) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görüldü. CuO'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu değerlerin CuO'nun standart değerleri (PDF Kart No.:00-041-0254) ile uyum içinde olduğu görüldü.

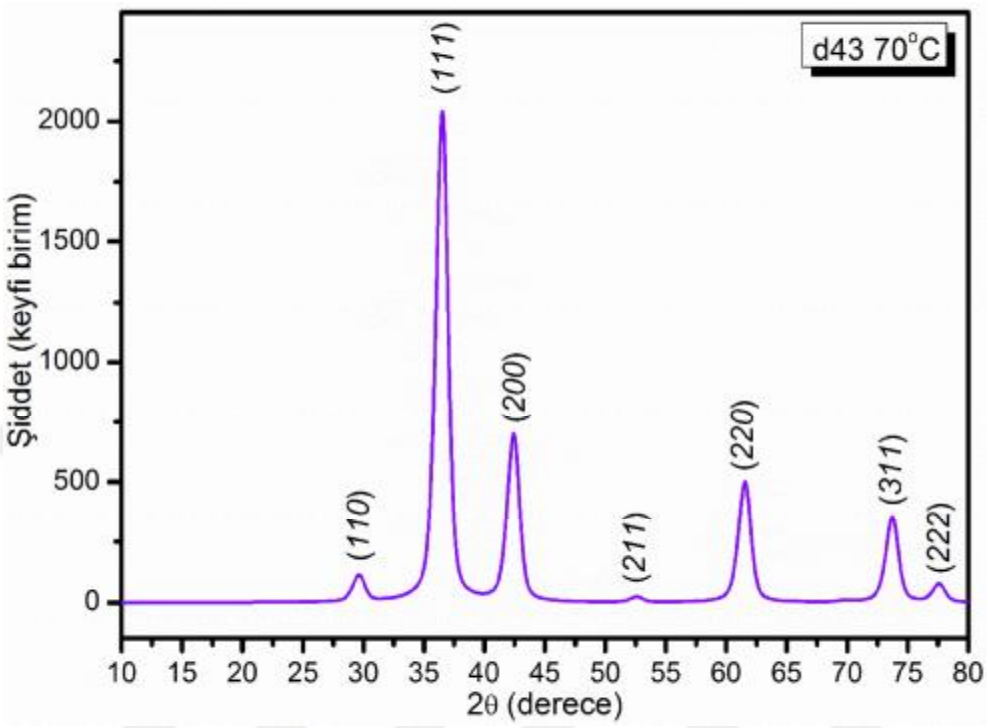


Şekil 4.5. 10 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.4. 500 °C'de tavlanan d39 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri (Å)		*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
					Standart	Hesaplanan		
2θ (°)	*d* (Å)	*2θ* (°)	*d* (Å)					
35.74	2.53	35.68	2.51	(002)	CuO a=4.685 b=3.423 c=5.132	CuO a=4.681 b=3.421 c=5.130	82.15	6.51
38.96	2.32	38.99	2.31	(111)				
49.21	1.85	48.94	1.86	($\bar{2}$02)				
53.67	1.71	53.58	1.71	(211)				
58.76	1.58	58.54	1.58	(202)				
61.80	1.51	61.76	1.50	($\bar{1}$13)				
66.23	1.41	66.36	1.41	($\bar{3}$11)				
68.42	1.37	68.28	1.37	(220)				
72.67	1.30	72.70	1.30	(311)				
75.37	1.26	75.48	1.26	($\bar{2}$22)				
75.35	1.26	75.40	1.26	(311)				

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü (d39 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.5'de görülmektedir. 500 ^{o}C tavlama sonucunda bakır oksitin tenorit ve kuprit fazı bulunmuştur. Şekildeki X-ışını kırınım deseninde 35.68^{o} ve 38.99^{o}'de iki şiddetli pik dışında 48.94, 53.58 (kuprit), 58.54, 61.76, 66.36, 68.28, 72.70, 75.48, 75.40 (kuprit) derecelerde küçük pikler gözlenmiştir (Moura ve ark., 2010; Park ve ark., 2014). Bu 2θ açı değerleri kullanılarak kırınım piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-değerleri Bragg kırınım yasası kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*002*), (*111*), ($\bar{2}$*02*), (*211*), (*202*), ($\bar{1}$*13*), ($\bar{3}$*11*), (*220*), (*311*), ($\bar{2}$*22*) ve (*311*) şeklinde bulunmuştur. Şekilde en şiddetli karakteristik iki pikin tenorit (CuO) fazına ait olduğu tespit edilmiştir. MAUD (Material Analysis Using Diffraction) programı kullanılarak yapılan analizlerde 500 ^{o}C de tavlanan d39 örneğinin % 98.8 tenorit (CuO) ve % 1.2 kuprit (Cu_2O) bakır oksit olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu Şekil 4.4'e göre söylenebilir. Hesaplanan *d* ve 2θ değerleri CuO (tenorit) nun standart PDF kartındaki (No.:00-041-0254) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin çok uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuO ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır oksit ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametreleri; Çizelge 4.4'de verilen *d*-değeri kullanılarak *a*=4.681, *b*=3.423 ve *c*=5.130 *Å* olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler monoklinik fazdaki CuO'ya ait standart örgü parametresi (*a*=4.685, *b*=3.423 ve *c*=5.132 *Å*) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görüldü. CuO'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu değerlerin CuO'nun standart değerleri (PDF Kart No.:00-041-0254) ile uyum içinde olduğu görüldü.

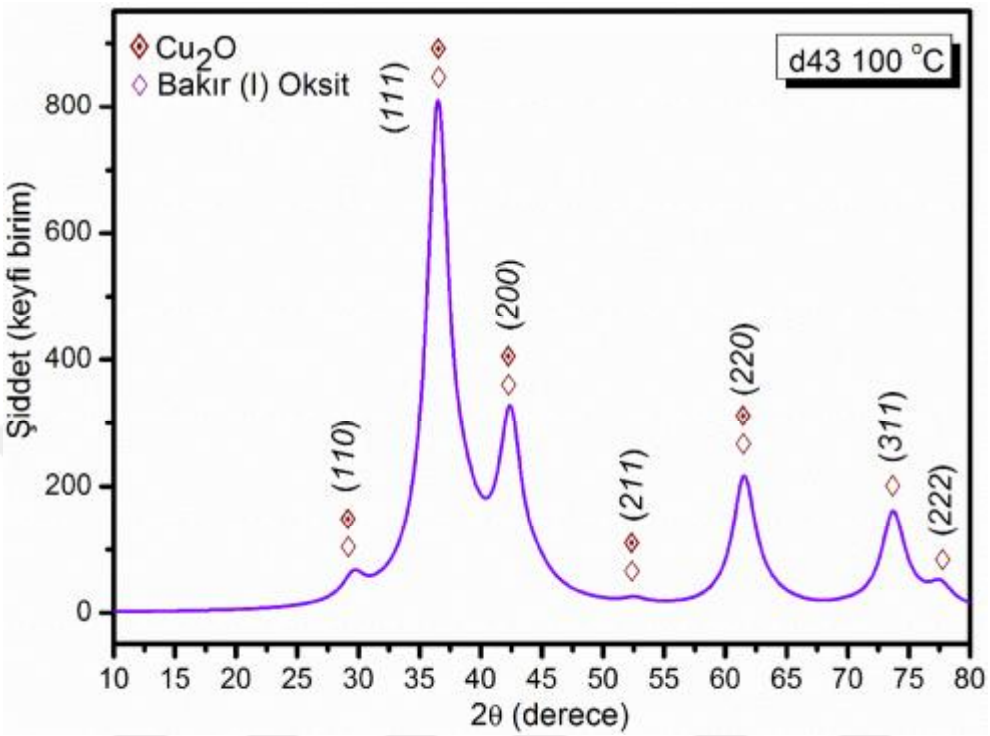


Şekil 4.6. 70 °C'de 30 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.5. 70 °C'de 30 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		**Hesaplanan Değerler**		**(*hkl*)**	**Hücre Parametreleri *a=b=c* (Å)**		***V*** **(Å)^3**	***ρ*** **(g/cm^3)**
2θ **(^{o})**	***d*** **(*Å*)**	***2θ*** **(^{o})**	***d*** **(*Å*)**		**Standart**	**Hesaplanan**		
29.57	3.02	29.64	3.01	(*110*)	4.268	4.263	77.47	6.14
36.43	2.46	36.52	2.46	(*111*)				
42.31	2.13	42.42	2.13	(*200*)				
52.47	1.74	52.60	1.74	(*220*)				
61.38	1.51	61.56	1.51	(*220*)				
73.53	1.29	73.74	1.28	(*311*)				
77.38	1.23	77.60	1.23	(*222*)				

70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü (d43 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.6'da görülmektedir. Şekilde 29.64^{o}, 36.52^{o}, 42.42^{o}, 52.60^{o} 61.56^{o}, 73.74^{o} ve 77.60^{o} 'de pikler gözlenmiştir (Wang ve ark., 2011) ve bu açı değerlerinden yararlanarak bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-aralık değerleri Bragg kırınım eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri Cu_2O [bakır (I) oksit]'nun standart PDF kartındaki (01-071-3645) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin bire bir uyumlu olduğu görüldü. Piklere karşılık gelen yansıma düzlemleri sırasıyla (*110*), (*111*), (*200*), (*211*), (*220*), (*311*) *ve* (*222*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.6'da pikler arasında en şiddetli iki pikin 2θ=36.52^{o} ve 2θ=42.42^{o} deki pikler olduğu ve bu piklerin bakır (I) oksite ait karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. Burada tercihli yönelimin (*111*) düzlemi boyunca olduğu ayrıca kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bulunan bu sonuçlardan bakır (I) oksit ince filmlerin polikristal yapıda ve kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametresi, Çizelge 4.1'de verilen *d*-değeri kullanılarak *a*=4.261 *Å* olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler kübik yapıdaki bakır (I) oksite ait standart örgü parametresi (*a*=4.268 *Å*) değeri ile uyum içinde olduğu görüldü. Bakır (I) oksit (Cu_2O)'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.5'de verilmiştir. Bu değerlerin bakır (I) oksit (Cu_2O) nun standart değerleri (PDF Kart No. :01-071-3645) ile uyum içinde olduğu görüldü.

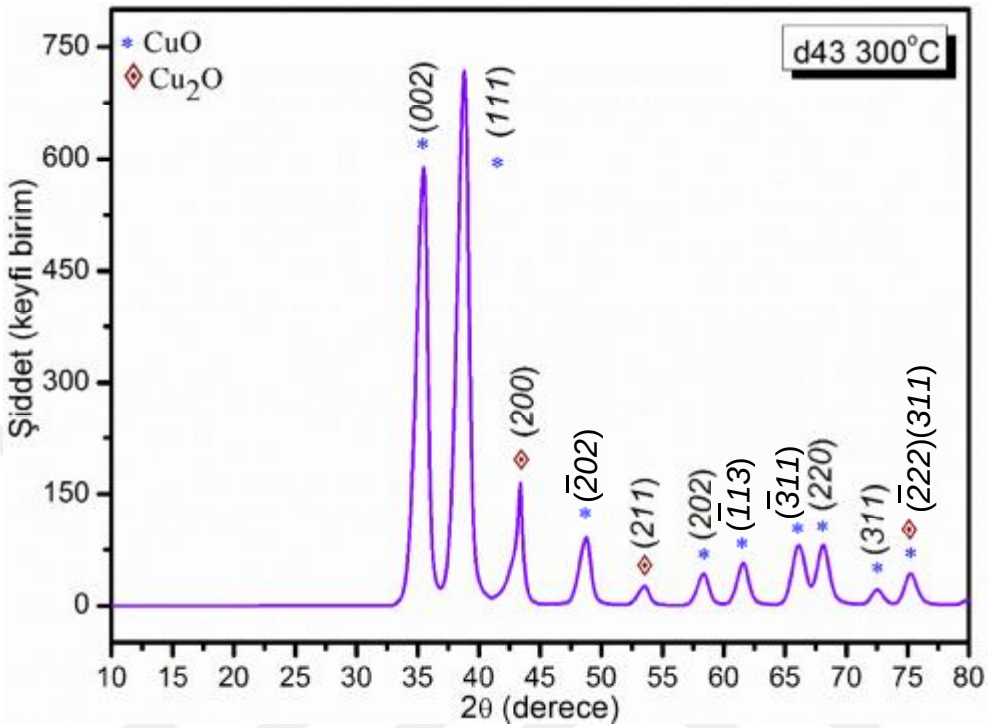


Şekil 4.7. 30 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 100 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.6. 100 °C'de tavlanan d43 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		**Hesaplanan Değerler**		**(*hkl*)**	**Hücre Parametreleri *a=b=c* (Å)**		***V*** **(Å)^3**	***ρ*** **(g/cm^3)**
2θ **(^{o})**	***d*** **(*Å*)**	***2θ*** **(^{o})**	***d*** **(*Å*)**		**Standart**	**Hesaplanan**		
29.57	3.02	29.76	3.01	(*110*)				
30.21	2.97	30.36	2.94	(*110*)				
36.43	2.46	36.52	2.46	(*111*)	Cu_2O	Cu_2O		
37.23	2.41	37.05	2.42	(*111*)				
42.31	2.13	42.38	2.13	(*200*)	4.180	4.19	73.56	6.47
43.25	2.09	43.66	2.07	(*200*)				
52.47	1.74	52.50	1.74	(*211*)	Bakır(I)	Bakır(I)		
53.67	1.71	53.30	1.72	(*211*)	Oksit	Oksit		
61.38	1.51	61.54	1.51	(*220*)				
62.83	1.48	62.49	1.49	(*220*)	4.268	4.263	77.47	6.08
73.53	1.29	73.72	1.28	(*311*)				
77.38	1.23	77.40	1.23	(*222*)				

70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü (d43 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 100 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekilde kırınım deseninden 29.57^{o}, 30.21^{o} (kuprit), 36.43^{o}, 37,23^{o} (kuprit), 42.31^{o}, 43.25^{o} (kuprit), 52.47^{o}, 53.67^{o} (kuprit), 61.38^{o}, 62.83^{o} (kuprit), 73.53^{o}, 71.29, 77.38 derecelerde birçok pik gözlenmiştir ve bu açı değerleri kullanılarak piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki uzaklık (*d*) değerleri Bragg kırınım yasasından hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri hem bakır (I) oksit hem de kuprit (Cu_2O) için sırasıyla (*110*), (*111*), (*200*), (*211*), (*220*), (*311*) *ve* (*222*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.7'de pikler arasında en şiddetli iki pikin 2θ=37.23^{o} ve 2θ=43.25^{o} deki pikler olduğu ve bu piklerin kuprite ait karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. MAUD (Material Analysis Using Diffraction) programı kullanılarak yapılan analizlerde 100 ^{o}C'de tavlanan d43 örneğinin %97.2 kuprit ve %2.8 bakır (I) oksit olduğu bulunmuştur. Yine tercihli yönelimin (*111*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu söylenebilir. Hesaplanan *d* ve 2θ değerleri sırasıyla kuprit ve bakır (I) oksitin standart PDF kartlarındaki (01-078-5773) ve (01-071-3645) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin bire bir uyumlu olduğu görüldü. Kuprit ve bakır (I) oksit fazlarına ait ince filminin en büyük piklerine ait olan örgü parametre değerleri Çizelge 4.6'da verilen *d*-değeri kullanılarak sırasıyla *a*=4.190 ve 4.277 *Å* olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler kübik yapıdaki kuprit ve bakır (I) oksite ait standart örgü parametresi (*a=4.180 ve a*=4.268 *Å*) değeri ile uyum içindedir. Kuprit ve bakır (I) oksitin birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.6'da verilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin kuprit ve bakır (I) oksite ait standart değer (PDF Kart No.:01-078-5773) (PDF Kart No. :01-071-3645) ile uyum içinde olduğu görüldü.

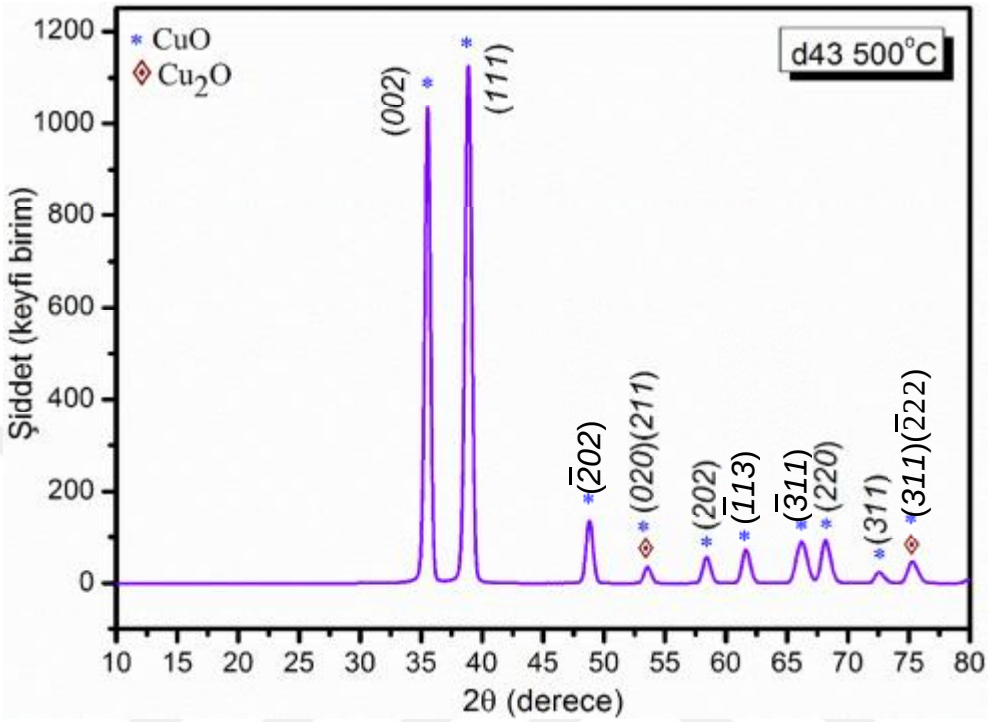


Şekil 4.8. 30 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 300 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.7. 300 °C'de tavlanan d43 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri			
					Standart	Hesaplanan	*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
2θ (^{o})	*d* (Å)	*2θ* (^{o})	*d* (Å)					
35.74	2.53	35.47	2.53	(002)				
38.96	2.32	38.77	2.32	(111)	CuO	CuO		
43.25	2.09	43.29	2.09	(200)	a=4.685	a=4.687	82.41	6.52
49.21	1.87	48.75	1.87	($\bar{2}02$)	b=3.423	b=3.424		
53.67	1.71	53.52	1.71	(211)	c=5.132	c=5.133		
58.76	1.58	58.37	1.58	(202)				
61.80	1.51	61.82	1.50	($\bar{1}13$)				
66.23	1.41	66.25	1.41	($\bar{3}11$)				
68.42	1.37	68.17	1.37	(220)				
72.67	1.30	72.49	1.29	(311)				
75.37	1.26	75.39	1.26	($\bar{2}22$)				
75.35	1.26	75.28	1.26	(311)				

70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü (d43 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 300 ^{o}C'de 1 saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.8'de görülmektedir. 300 ^{o}C tavlama sonucunda bakır oksitin tenorit (CuO) ve kuprit (Cu_2O) fazları bulunmuştur. Şekildeki kırınım deseninde 35.47^{o} ve 38.77^{o} derecelerde iki şiddetli pik dışında 43.29 (kuprit), 48.75, 53.52, 58.37, 61.82, 66.25, 68.17, 72.49, 75.39, 75.28 (kuprit) derecelerde birçok küçük pik gözlenmiştir (Al-Kuhaili, 2008). Bu açı değerleri kullanılarak piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-değerleri Bragg kırınım yasası ile hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*002*), (*111*), (*200*), ($\bar{2}02$), (*211*), (*202*), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}11$), (*220*), (*311*), ($\bar{2}22$) ve (*311*) şeklinde bulunmuştur. Şekilde en şiddetli iki pikin tenorit (CuO) fazına ait karakteristik pikler olduğu tespit edildi. MAUD programı kullanılarak yapılan analizlerde 300 ^{o}C'de tavlanan d43 örneğinin % 97.73 oranında tenorit (CuO) ve % 2.27 oranında kuprit (Cu_2O) fazı olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer küçük düzlemlere göre daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Hesaplanan d ve 2θ değerleri CuO (tenorit) ve Cu_2O (kuprit)'nun standart PDF kartlarındaki (No:00-041-0254) ve (No:01-078-5773) 2θ ve d-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuO ve Cu_2O ince filmin polikristal yapıda ve sırasıyla monoklinik ve kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Tenorit fazına ait en büyük pikin örgü parametre değerleri, Çizelge 4.7'de verilen d-değeri kullanılarak a=4.68, b=3.42 ve c=5.13 $\AA$ olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler monoklinik fazdaki CuO'ya ait standart örgü parametresi (a=4.685, b=3.423 ve c=5.132 $\AA$) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görüldü. CuO'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu değerlerin CuO'nun standart değerleri (PDF Kart No:00-041-0254) ile uyum içinde olduğu görüldü.

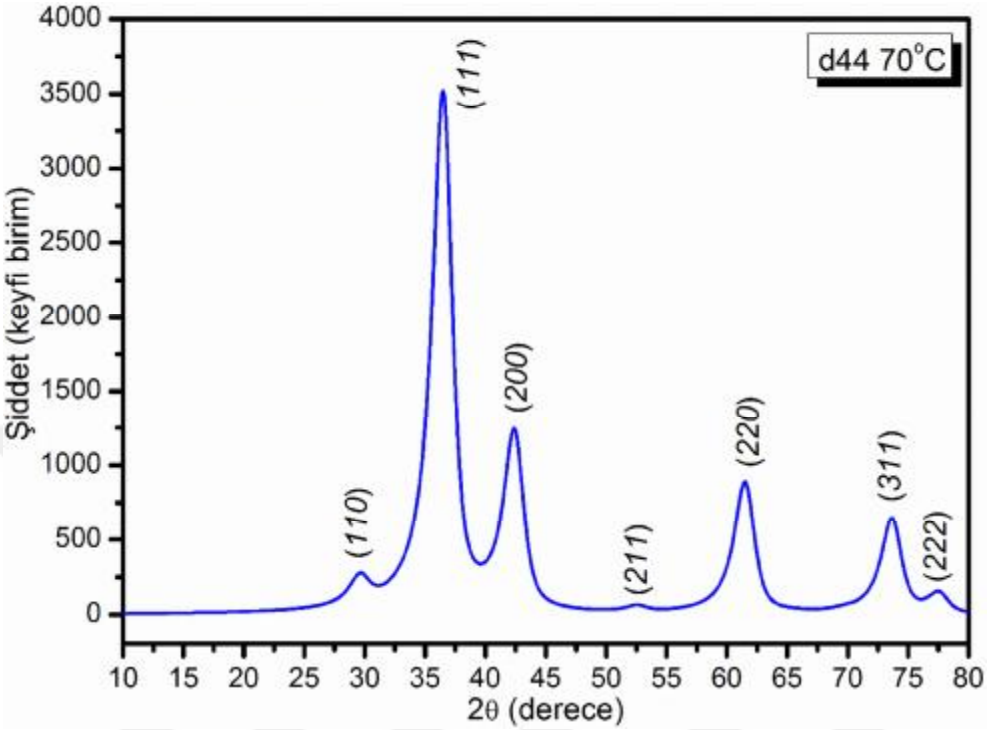


Şekil 4.9. 30 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.8. 500 °C'de tavlanan d43 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri (Å)		*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
2θ (°)	*d* (Å)	*2θ* (°)	*d* (Å)		Standart	Hesaplanan		
35.74	2.53	35.54	2.52	(*002*)	CuO a=4.685 b=3.423 c=5.132	CuO a=4.684 b=3.423 c=5.131	82.267	6.51
38.96	2.32	38.88	2.31	(*111*)				
49.21	1.85	48.80	1.86	($\bar{2}02$)				
53.89	1.71	53.51	1.71	(*020*)				
53.67	1.71	53.56	1.71	(*211*)				
58.76	1.58	58.40	1.58	(*202*)				
61.80	1.50	61.64	1.50	($\bar{1}13$)				
66.23	1.41	66.24	1.41	($\bar{3}11$)				
68.42	1.37	68.16	1.37	(*220*)				
72.44	1.30	72.58	1.30	(*311*)				
75.37	1.26	75.36	1.26	($\bar{2}22$)				
75.35	1.26	75.28	1.26	(*311*)				

70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü (d43 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.9'da görülmektedir. 500 ^{o}C tavlama sonucunda bakır oksitin tenorit ve kuprit fazı bulunmuştur. Şekildeki X-ışını kırınım deseninde 35.54^{o} ve 38.88^{o} derecelerde iki şiddetli pik dışında 48.80^{o}, 53.56^{o} (kuprit), 58.40^{o}, 61.64^{o}, 66.24^{o}, 68.16^{o}, 72.58^{o}, 75.36^{o} ve 75.28^{o} (kuprit)'de küçük pikler gözlenmiştir. Bu 2θ açı değerleri kullanılarak kırınım piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki uzaklıklar (*d*-aralıkları) Bragg kırınım yasası kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*002*), (*111*), ($\bar{2}02$), (*020*), (*211*), (*202*), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}11$), (*220*), (*311*), ($\bar{2}22$) ve (*311*)K şeklinde bulunmuştur. Şekilde en şiddetli iki pikin karakteristik tenorit (CuO) fazına ait olduğu tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2015). MAUD programı kullanılarak yapılan analizlerde 500 ^{o}C'de tavlanan d43 örneğinin % 99 tenorit (CuO) ve % 1 kuprit (Cu_2O) bakır oksite ait olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu Şekil 4.9'dan söylenebilir. Hesaplanan *d* ve 2θ değerleri CuO (tenorit) ve (Cu_2O) (kuprit) nun standart PDF kartlarındaki (No.:00-041-0254) ve (No.:01-078-5773) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin çok uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuO ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda ve Cu_2O'nun kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Tenorit bakır oksit ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametre değerleri, Çizelge 4.8'de verilen *d*-değeri kullanılarak *a*=4.68, *b*=3.42 ve *c*=5.13 *Å* olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler monoklinik fazdaki CuO'ya ait standart örgü parametresi (*a*=4.685, *b*=3.423 ve *c*=5.132 *Å*) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca, CuO'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.8'de verilmiştir. Bu değerlerin CuO'nun standart değerleri (PDF Kart No. :00-041-0254) ile uyum içinde olduğu görüldü.

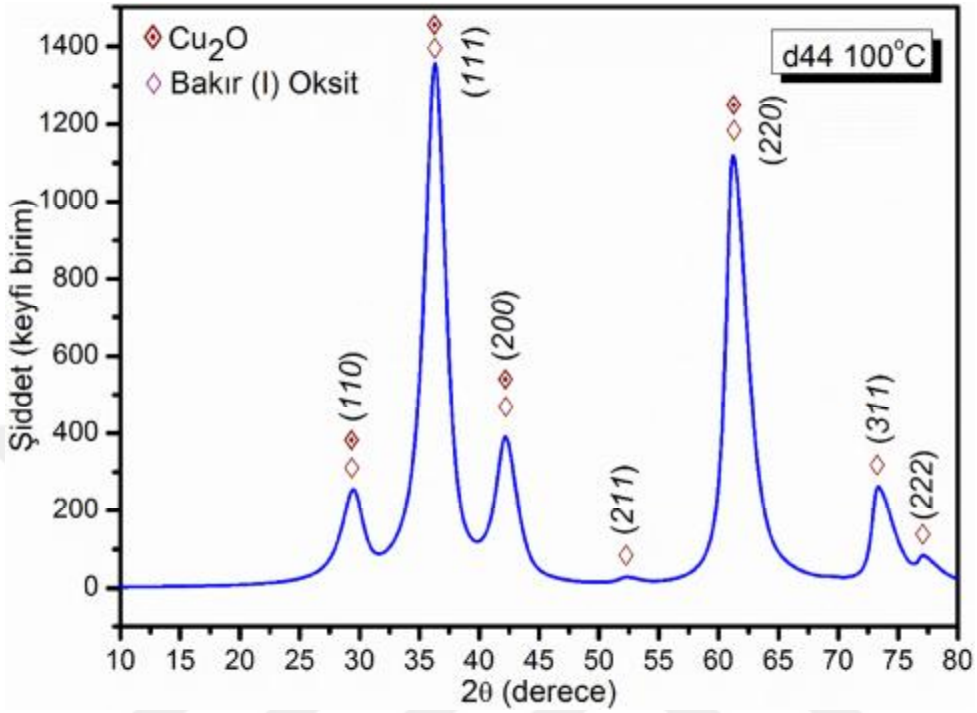


Şekil 4.10. 70 °C'de 40 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.9. 70 °C'de 40 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		**Hesaplanan Değerler**		**(*hkl*)**	**Hücre Parametreleri *a=b=c* (Å)**		***V*** **(Å)^3**	***ρ*** **(g/cm^3)**
2θ **(°)**	***d*** **(*Å*)**	***2θ*** **(°)**	***d*** **(*Å*)**		**Standart**	**Hesaplanan**		
29.57	3.02	29.70	3.01	(*110*)	4.269	4.263	77.47	6.13
36.43	2.46	36.48	2.46	(*111*)				
42.31	2.13	42.52	2.12	(*200*)				
52.47	1.74	52.56	1.74	(*211*)				
61.38	1.51	61.48	1.51	(*220*)				
73.53	1.29	73.66	1.29	(*311*)				
77.38	1.23	77.48	1.23	(*222*)				

70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü (d44 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.10'da görülmektedir. Şekilde 29.70^{o}, 36.48^{o}, 42.52^{o}, 52.56^{o} 61.48^{o}, 73.66^{o} ve 77.48^{o} 'de pikler gözlenmiştir ve bu açı değerlerinden yararlanarak bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d-aralığı) değerleri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri bakır (I) oksitin standart PDF kartındaki (01-071-3645) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. Piklere karşılık gelen yansıma düzlemleri sırasıyla (*110*), (*111*), (*200*), (*211*), (*220*), (*311*) *ve* (*222*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.10'da pikler arasında en şiddetli iki pikin 2θ=36.52^{o} ve 2θ=42.42^{o} deki pikler olduğu ve bu piklerin bakır (I) oksite ait karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir (Chatterjee ve ark., 2016). Burada tercihli yönelimin (*111*) düzlemi boyunca olduğu ayrıca kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bulunan bu sonuçlardan bakır (I) oksit ince filmlerin polikristal yapıda ve kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır (I) oksit ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametre değeri, Çizelge 4.9'da verilen *d*-değeri kullanılarak *a*=4.261 *Å* olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler kübik yapıdaki bakır (I) oksite ait standart örgü parametresi (*a*=4.268 *Å*) değeri ile uyum içinde olduğu görüldü. Bakır (I) oksitin birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu değerlerin bakır (I) oksitin standart değerleri (PDF Kart No. :01-071-3645) ile uyum içinde olduğu görüldü.

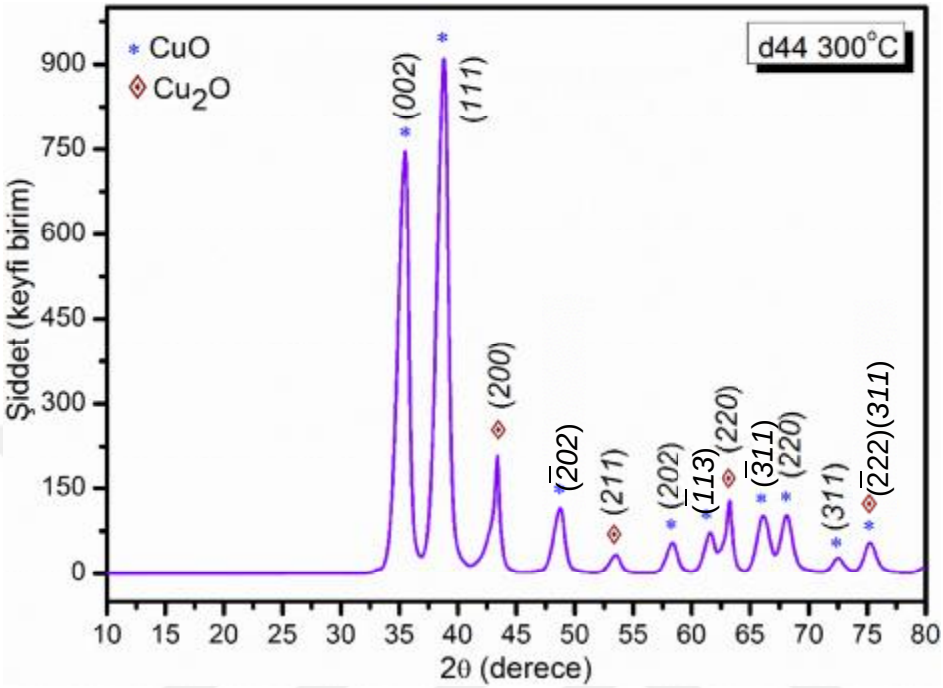


Şekil 4.11. 100 °C'de 40 SILAR döngüsüyle elde edilen Cu_2O ince filmine ait X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.10. 100 °C'de tavlanan d44 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri *a=b=c* (Å)		*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
2θ (°)	*d* (Å)	*2θ* (°)	*d* (Å)		Standart	Hesaplanan		
29.57	3.02	29.50	3.02	(*110*)	Cu_2O 4.18 Bakır(I) Oksit 4.269	Cu_2O 4.19 Bakır(I) Oksit 4.278	73,56 78.29	6.60 6.04
30.21	2.96	30.06	2.97	(*110*)				
36.43	2.46	36.32	2.47	(*111*)				
37.23	2.41	37.05	2.42	(*111*)				
42.31	2.13	42.20	2.14	(*200*)				
43.25	2.09	43.46	2.08	(*200*)				
52.47	1.74	52.34	1.75	(*211*)				
61.38	1.51	61.24	1.51	(*220*)				
62.83	1.49	62.28	1.49	(*220*)				
73.53	1.29	73.36	1.29	(*311*)				
77.38	1.23	77.12	1.24	(*222*)				

70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü (d44 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 100 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekilde kırınım deseninden 29.50^{o}, 30.06^{o} (kuprit), 36.32^{o}, 37,05^{o} (kuprit), 42.20^{o}, 43.46^{o} (kuprit), 52.34^{o}, 61.24^{o}, 62.28^{o} (kuprit), 73.36^{o}, 77.12 derecelerde birçok pik gözlenmiştir (Yurddaskal ve ark., 2016) ve bu açı değerleri kullanılarak piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki uzaklık (*d*) değerleri Bragg kırınım yasasından hesaplanmış ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri hem bakır (I) oksit hemde kuprit (Cu_2O) için sırasıyla (*110*), (*111*), (*200*), (*211*), (*220*), (*311*) *ve* (*222*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.11'de pikler arasında en şiddetli pikin 2θ=37.05^{o} deki pik olduğu ve bu pikin kuprite ait karakteristik pik olduğu belirlenmiştir. MAUD programı kullanılarak yapılan analizlerde 100 ^{o}C'de tavlanan d44 örneğinin %77.6 kuprit ve %22.4 bakır (I) oksit olduğu bulunmuştur. Yine tercihli yönelimin (*111*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu söylenebilir. Hesaplanan *d* ve 2θ değerleri sırasıyla kuprit ve bakır (I) oksitin standart PDF kartlarındaki (01-078-5773) ve (01-071-3645) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin bire bir uyumlu olduğu görüldü. Kuprit ve bakır (I) oksit fazlarına ait ince filminin en büyük piklerine ait olan örgü parametre değerleri Çizelge 4.10'da verilen *d*-değeri kullanılarak sırasıyla *a*=4.160 ve 4.286 Å olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler kübik yapıdaki kuprit ve bakır (I) oksite ait standart örgü parametresi (*a*=4.180 ve *a*=4.268 Å) değeri ile uyum içindedir. Kuprit ve bakır (I) oksitin birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.10'da verilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin kuprit ve bakır (I) oksite ait standart değer (PDF Kart No.:01-078-5773) (PDF Kart No. :01-071-3645) ile uyum içinde olduğu görüldü.

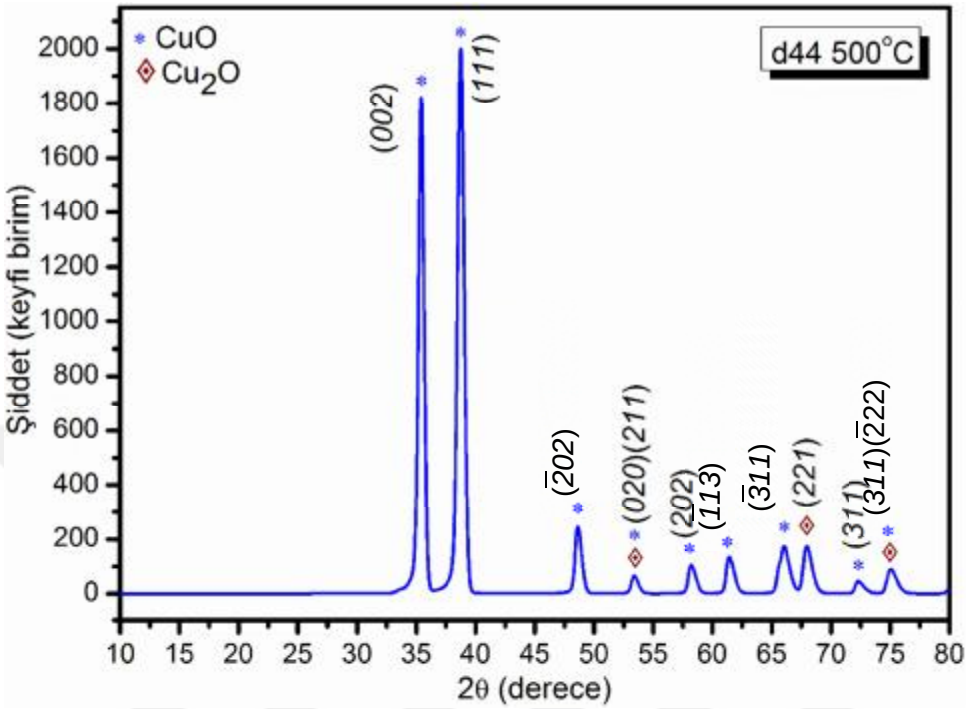


Şekil 4.12. 40 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 300 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.11. 300 °C'de tavlanan d44 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri (Å)		*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
2θ (°)	*d* (Å)	*2θ* (°)	*d* (Å)		Standart	Hesaplanan		
35.74	2.53	35.50	2.53	(*002*)	CuO a=4.685 b=3.423 c=5.132	CuO a=4.691 b=3.428 c=5.139	82.64	6.52
38.96	2.32	38.80	2.32	(*111*)				
43.25	2.09	43.32	2.09	(*200*)				
49.21	1.85	48.80	1.86	($\bar{2}02$)				
53.67	1.71	53.56	1.71	(*211*)				
58.76	1.58	58.40	1.58	(*202*)				
61.80	1.50	61.64	1.50	($\bar{1}13$)				
62.83	1.48	62.92	1.48	(*220*)				
66.23	1.41	66.12	1.41	($\bar{3}11$)				
68.15	1.37	68.12	1.38	(*220*)				
72.67	1.30	72.54	1.30	(*311*)				
75.37	1.26	75.26	1.26	($\bar{2}22$)				
75.35	1.26	75.25	1.26	(*311*)				

70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü (d44 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 300 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.12'de verilmiştir. 300 ^{o}C tavlama sonucunda bakır oksitin tenorit (CuO) ve kuprit (Cu_2O) fazları bulunmuştur (Chatterjee ve ark., 2016). Şekildeki kırınım deseninde 38.80^{o} ve 35.50^{o} derecelerde iki şiddetli pik dışında 43.32^{o} (kuprit), 48.80^{o}, 53.56^{o} (kuprit), 58.40^{o}, 61.64^{o}, 62.92^{o} (kuprit), 66.12^{o}, 68.12^{o}, 72.54^{o}, 75.26^{o}, 75.25^{o} (kuprit)'de birçok küçük pik gözlenmiştir. Bu açı değerleri kullanılarak piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki *d*-değerleri Bragg kırınım yasası ile hesaplanmış ve Çizelge 4.11'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*002*), (*111*), (*200*), ($\bar{2}02$), (*211*), (*202*), ($\bar{1}13$), (022), (*220*), (*311*), ($\bar{2}22$) ve (311) şeklinde bulunmuştur. Şekilde en şiddetli iki pikin karakteristik tenorit (CuO) fazına ait olduğu tespit edildi. MAUD programı kullanılarak yapılan analizlerde 300 ^{o}C'de tavlanan d43 örneğinin % 97.74 oranında tenorit (CuO) ve % 2.26 oranında kuprit (Cu_2O) fazı olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer küçük düzlemlere göre daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Hesaplanan *d* ve 2θ değerleri CuO (tenorit) ve Cu_2O (kuprit)'nun standart PDF kartlarındaki (No.:00-041-0254) ve (No.:01-078-5773) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuO ve Cu_2O ince filmin polikristal yapıda ve sırasıyla monoklinik ve kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Tenorit fazına ait en büyük pikin örgü parametre değerleri, Çizelge 4.11'de verilen *d*-değeri kullanılarak *a*=4.68, *b*=3.42 ve *c*=5.13 Å olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler monoklinik fazdaki CuO'ya ait standart örgü parametresi (*a*=4.685, *b*=3.423 ve *c*=5.132 *Å*) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görüldü. CuO'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu değerlerin CuO'nun standart değerleri (PDF Kart No. :00-041-0254) ile uyum içinde olduğu görüldü.



Şekil 4.13. 40 SILAR döngüsüyle elde edilen ve 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin X-ışını kırınım deseni

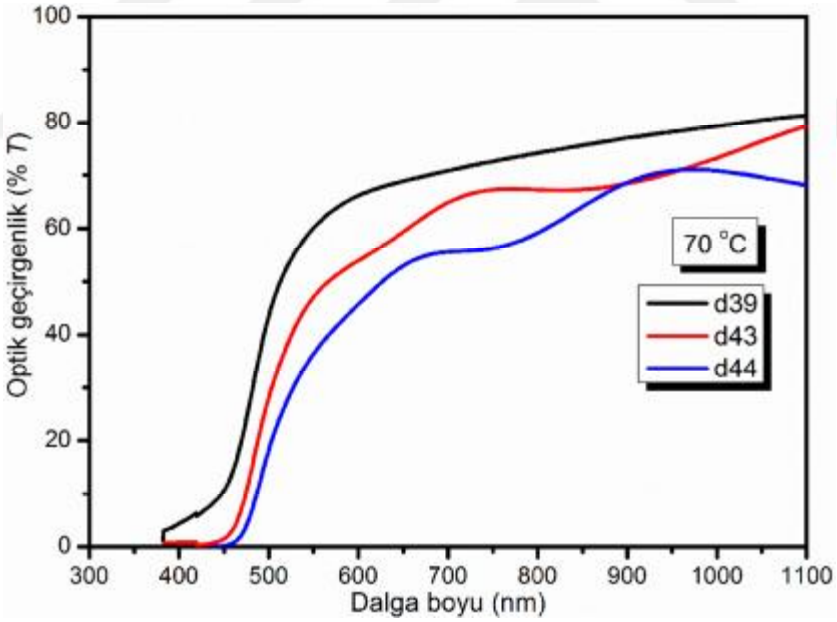
Çizelge 4.12. 500 °C'de tavlanan d44 örneğinin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart Değerler		Hesaplanan Değerler		(*hkl*)	Hücre Parametreleri (Å)		*V* (Å)^3	*ρ* (g/cm^3)
2θ (°)	*d* (Å)	*2θ* (°)	*d* (Å)		Standart	Hesaplanan		
35.74	2.53	35.42	2.53	(*002*)	CuO a=4.685 b=3.423 c=5.132	CuO a=4.688 b=3.427 c=5.135	82.49	6.44
38.96	2.32	38.76	2.32	(*111*)				
49.21	1.85	48.64	1.87	($\bar{2}$*02*)				
53.89	1.71	53.38	1.71	(*020*)				
53.67	1.71	53.63	1.71	(*211*)				
58.31	1.58	58.20	1.58	(*202*)				
61.80	1.50	61.42	1.51	($\bar{1}$*13*)				
66.23	1.41	66.06	1.41	($\bar{3}$*11*)				
67.12	1.39	67.98	1.38	(*211*)				
72.67	1.30	72.32	1.31	(*311*)				
75.35	1.26	75.19	1.26	(*311*)				
75.37	1.26	75.22	1.26	($\bar{2}$*22*)				

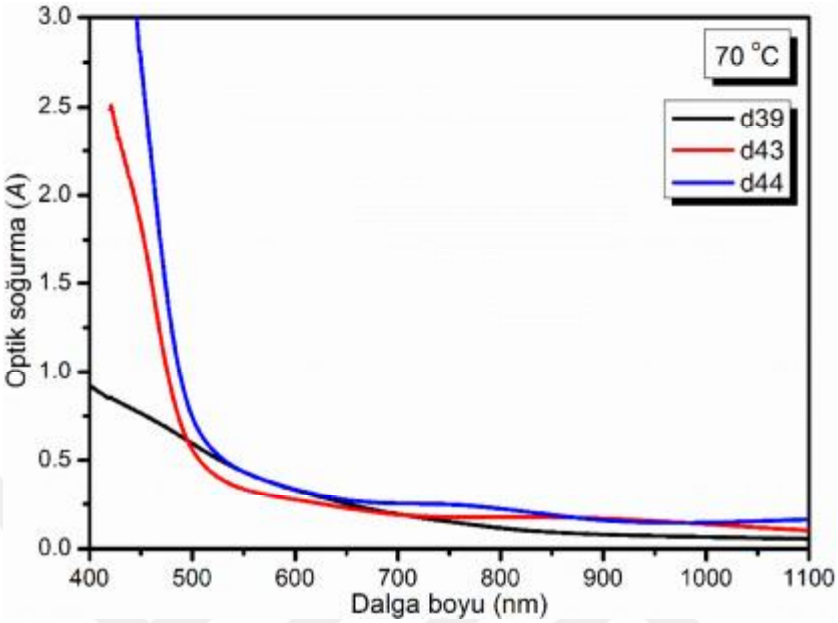
70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü (d44 örneği) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ve 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan bakır oksit ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.13'de görülmektedir. 500 ^{o}C tavlama sonucunda bakır oksitin tenorit ve kuprit fazı bulunmuştur (Chen ve ark., 2012). Şekildeki X-ışını kırınım deseninde 35.42^{o} ve 38.76^{o} derecelerde iki şiddetli pik dışında 48.64^{o}, 53.38^{o}, 53.63^{o}, 58.20^{o}, 61.42^{o}, 66.06^{o}, 67.98^{o}, 72.32^{o}, 75.19^{o} ve 75.22 (kuprit) 'de birçok küçük pikler gözlenmiştir. Bu 2θ açı değerleri kullanılarak kırınım piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d uzaklıkları Bragg kırınım kanunu kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.12'de verilmiştir. Piklere karşılık gelen (*hkl*) yansıma düzlemleri sırasıyla (*002*), (*111*), ($\bar{2}02$), (*020*), (*211*), (*202*), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}11$), (*221*)K, (*311*), (*311*)K ve ($\bar{2}22$) şeklinde bulunmuştur. Şekilde en şiddetli iki pikin karekteristik tenorit (CuO) fazına ait olduğu tespit edilmiştir. MAUD programı kullanılarak yapılan analizlerde 500 ^{o}C de tavlanan d44 örneğinin % 99 tenorit (CuO) ve % 1 kuprit (Cu_2O) bakır oksite ait olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu ve kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu Şekil 4.13'den söylenebilir. Hesaplanan d ve 2θ değerleri CuO (tenorit) ve Cu_2O (kuprit)'nun standart PDF kartlarındaki (No.:00-041-0254) ve (No.:01-078-5773) 2θ ve d-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin çok uyumlu olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuO ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda ve Cu_2O'nun kübik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Tenorit bakır oksit ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametre değerleri, Çizelge 4.12'de verilen d-değeri kullanılarak a=4.68, b=3.42 ve c=5.13 $\AA$ olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler monoklinik fazdaki CuO'ya ait standart örgü parametresi (a=4.685, b=3.423 ve c=5.132 $\AA$) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görüldü. CuO'nun birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanarak Çizelge 4.12'de verilmiştir. Bu değerlerin CuO'nun standart değerleri (PDF Kart No. :00-041-0254) ile uyum içinde olduğu görüldü.

4.2. Bakır Oksit İnce Filmlerin Optik Özellikleri

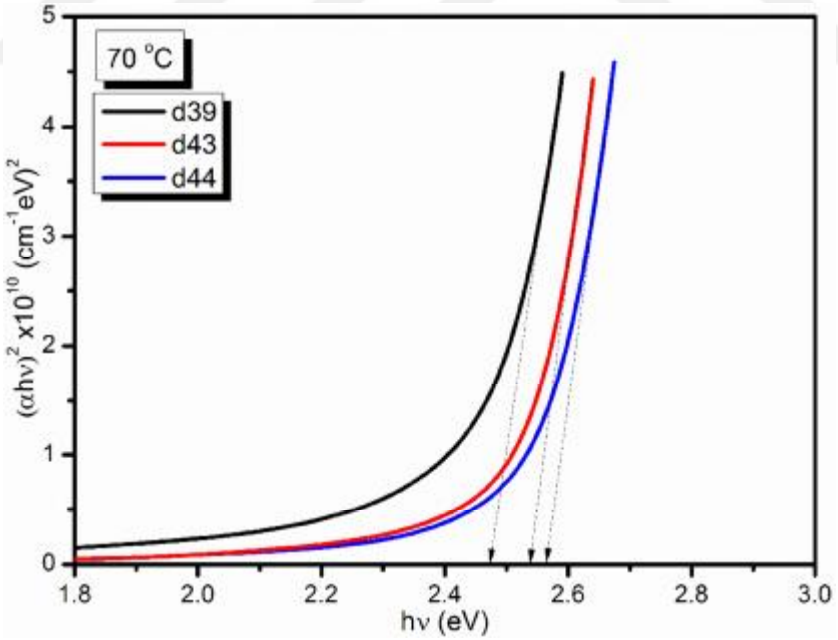
Bakır oksit ince filmlerin optik ölçümleri ve bunların karakterizasyonu; filmlerin optik geçirgenliği, yasıması, soğurması, enerji bant aralığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. SILAR yöntemi kullanılarak 70 ^{o}C'de 10 (d39 örneği), 30 (d43 örneği), 40 (d44 örneği) daldırma döngüsü yapılarak cam alttabanlar üzerinde elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan bakır oksit ince filmlerin optik geçirgenlik (%T) ve optik soğurma ölçümleri (A) Perkin Elmer UV-Vis Lamda 2S spektrofotometresi ile (λ=190-1100 nm) yapıldı. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak cam olan alttabandan geçen ışınım %100 olarak normalize edildi. Böylece bakır oksit örnekleri üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri cam alttabandan gelen soğurmadan bağımsız hale getirildi.



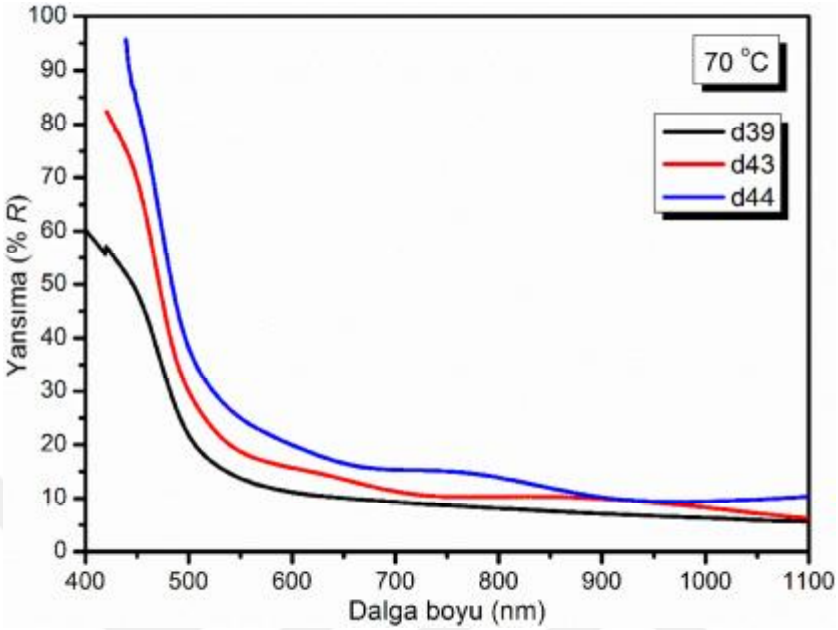
Şekil 4.14. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



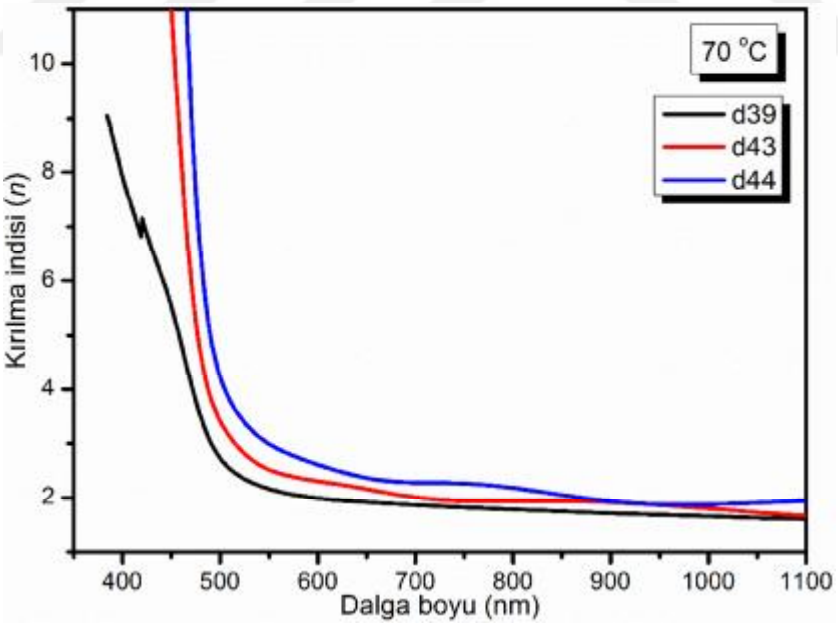
Şekil 4.15. 70 °C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



Şekil 4.16. 70 °C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmler için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre $h\nu$ değişim grafiği



Şekil 4.17. 70 °C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği



Şekil 4.18. 70 °C'de 10, 30, 40 SILAR döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

Bakır oksit ince filmin 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 400-1100 nm aralığında Şekil 4.14'de verilmiştir. Farklı daldırma döngülerinde ve kalınlıklarda elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-450 nm'de sıfır iken daha sonra dalga boyunun artması ile geçirgenlik artmaya başlamıştır. d39 örneği için 550 nm'de %61, 1100 nm'de geçirgenlik %81 dolaylarına çıkmıştır. d43 örneği için 550 nm'de %47, 1100 nm'de %79.4 bulunmuştur. d44 örneği için 550 nm'de %37, 1100 nm'de %67 bulunmuştur. 10, 30, 40 daldırma döngüsüne bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin bir miktar azaldığı görülmüştür (Oral ve ark., 2004; Xu ve ark., 2014).

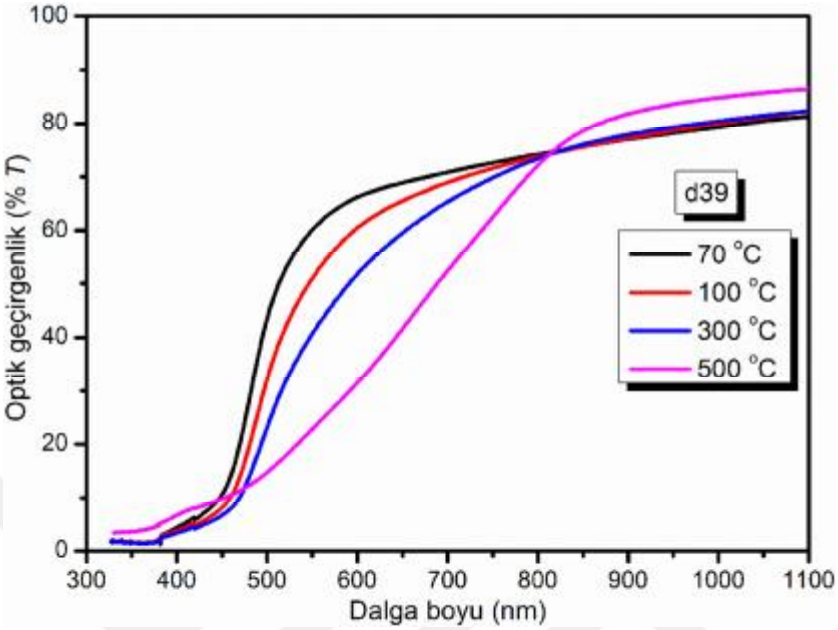
70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit (Cu_2O) ince filmlerin optik soğurmalarının dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.15'de görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi düşük dalga boylarında soğurma değerleri büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerleri azalmaktadır (Chatterjee ve ark., 2016).

Bakır oksit yarıiletken ince filmler için enerji bant aralığı değerleri kısım 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi optik soğurma yöntemi kullanılarak belirlendi. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri için $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ grafikleri çizildi (Şekil 4.16) ve buradan enerji bant aralıkları sırasıyla 2.47, 2.53, 2.57 eV bulundu. Bulunan bu değerler literatürde verilen değerler ile çok uyumludur (Kuo ve ark., 2007; Ahirrao ve ark., 2011; Xu ve ark., 2014).

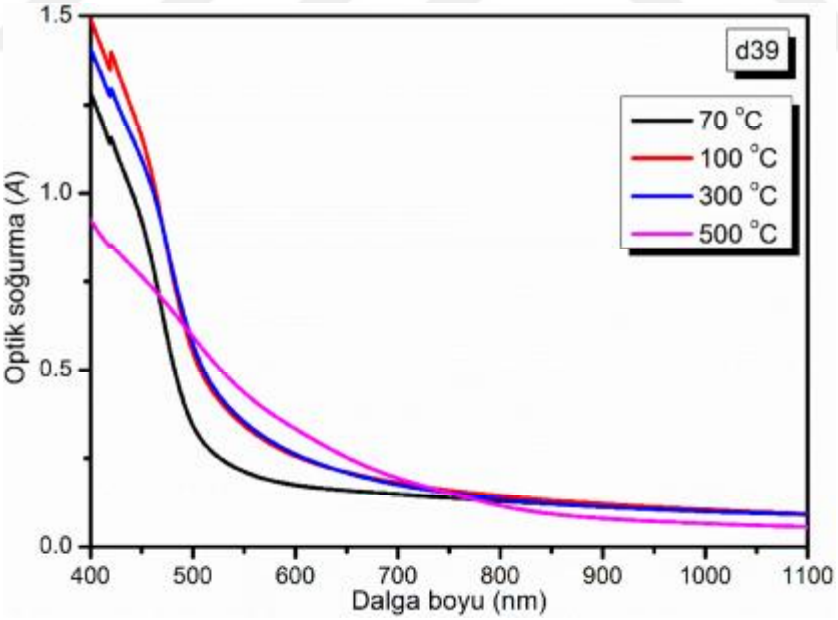
Şekil 4.17'de 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği verilmiştir. Yansıma değerleri geçirgenlik ve soğurma değerleri kullanılarak eşitlik-(3.6) yardımıyla hesaplanmıştır. Işık, tamamen geçirgen ve kırılma indisleri farklı bir ortamdan diğer bir ortama geçerken, ışığın bir kısmı iki malzemenin ara yüzeyinde saçılır. Yansıma (R), gelen ışığın ara yüzeydeki yansıtılan kısmını ifade eder. İnce filmin kırılma indisi büyürse filmin yansıması da artar. Yarıiletken ince filmin yansıma

miktarı dalga boyu ile değişiklik gösterir. Grafik incelendiğinde döngü sayısının arttırılmasına bağlı olarak film kalınlığının arttığı filmlerde yansıma değerlerinin bir miktar arttığı açıkça görülmektedir. Görünür bölge (400-700 nm) ortasında 550 nm'de d39 örneği %13, d43 örneği %19, d44 örneği %25 yansıma değerine sahiptir. Dalga boyunun artması ile 1100 nm'ye doğru yansıma değeri tüm örnekler için %6-10 arasındadır (Ravichandran ve ark., 2015a).

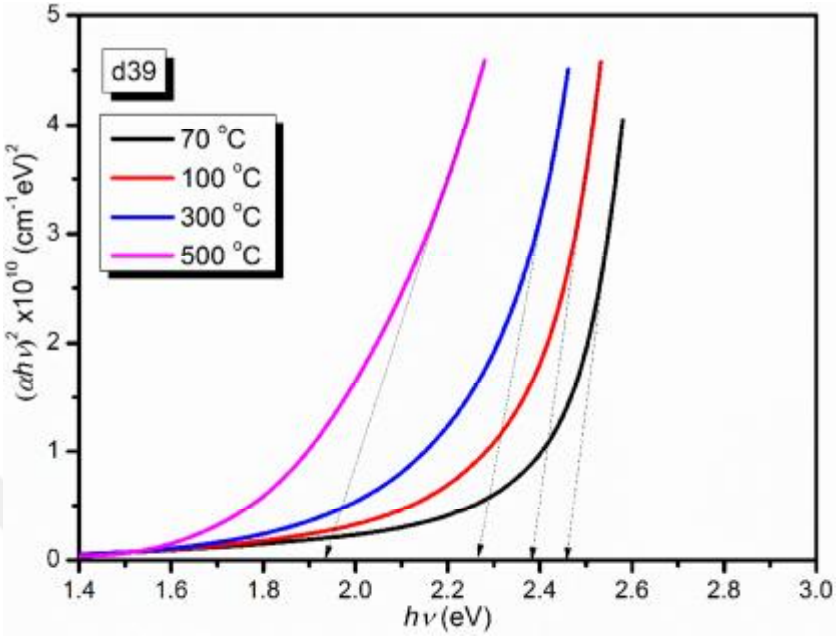
70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir. Işığın, yarıiletken ince filmlerinden geçiş hızı vakumda geçiş hızından daha azdır. Kırılma indisinin (n) büyüklüğü ışığın dalga boyuna bağlıdır. Filmi oluşturan tanecik boyutları bu etkinin büyüklüğüne etki eder. Bakır oksit yarı iletken ince filmi oluşturan tanecik boyutu büyüdükçe, elektronik kutuplaşma artar, hız düşer ve buna bağlı olarak kırılma indisi değerleri artar. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen filmlerin tanecik boyutları yaklaşık olarak d39, d43, d44 örnekleri için ortalama olarak sırasıyla 166 nm, 392 nm, 442 nm olarak FE-SEM görüntülerinden bulunmuştur. Bu değerlerden anlaşılacağı gibi ortalama tanecik büyüklüğü film kalınlığı arttıkça artmaktadır. Bu da kırılma indisi değerlerinin büyümesine neden olmaktadır. Şekil 4.18'den görüleceği gibi 550 nm'de kırılma indisi değeri d39 örneği için 2.13, d43 örneği için 2.53, d44 örneği için ise 3.02 bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürle uyumludur (Eya ve ark., 2005).



Şekil 4.19. 70 °C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği



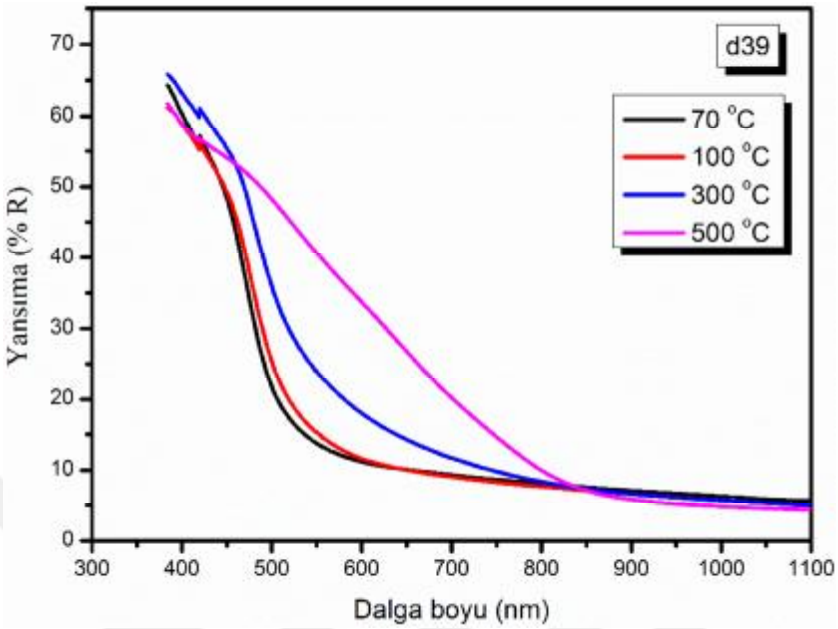
Şekil 4.20. 70 °C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



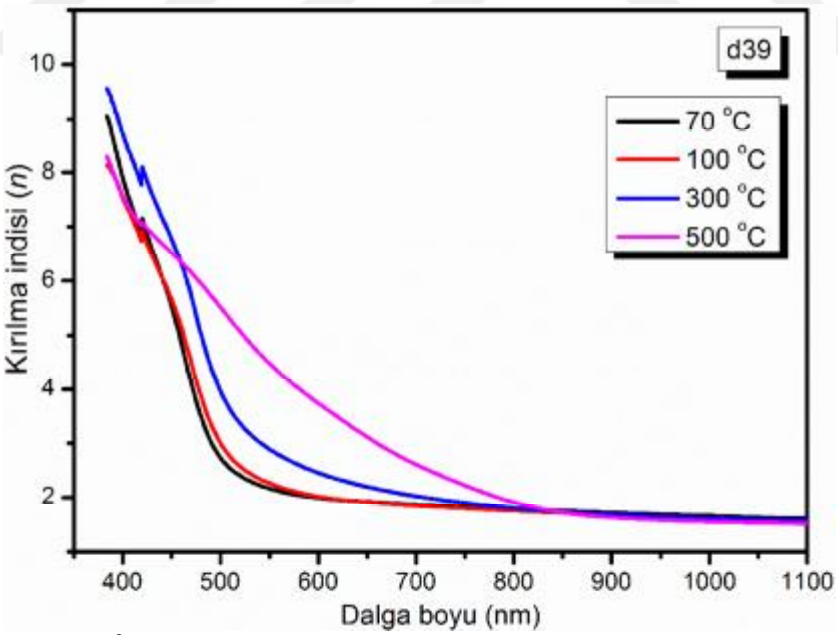
Şekil 4.21. 70 °C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filminde $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine $h\nu$ bağlı değişimi

Çizelge 4.13. 70 °C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri

Örnek Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Enerji Bant Aralığı (eV)
d39	70	2.47
	100	2.38
	300	2.27
	500	1.93



Şekil 4.22. 70 °C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği



Şekil 4.23. 70 °C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

Bakır oksit ince filmlerde tavlama işlemi 100, 300, 500 ^{o}C sıcaklıklarda 3 adımda birer saatte gerçekleşti. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin optik geçirgenliği, optik soğurması, enerji bant aralığı, yansıma ve kırılma indisi değerlerinin nasıl değiştiği araştırıldı.

10 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 300-1100 nm aralığında Şekil 4.19'da verilmiştir. 70 ^{o}C'de elde edilen bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortasında (550 nm) %61'dir. 100 ^{o}C'de bir saat tavlanan ince film için bu değer %51'e düşmüştür. 300 ^{o}C tavlama sonucunda oda sıcaklığındaki geçirgenlik değeri %41 olarak bulunmuştur. 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan aynı film için geçirgenlik değeri %23'lere kadar bir azalma göstermiştir (Al-Kuhaili, 2008). Bu azalış bir kaç nedene bağlanabilir ilk olarak film içindeki ara kesitlerde bulunan su ve çözelti kalıntıları tavlama sıcaklığı ile beraber uçarak yerinde daha az yoğun bir madde bırakmaktadır. Bu oluşum sonunda saçılma artmaktadır bu da optik geçirgenlikte azalmaya neden olmaktadır. İkinci olarak daldırma döngüsünün artmasıyla bakır oksit filmin kalınlığı artmakta bu da optik geçirgenlikte azalmaya neden olmaktadır. Üçüncü olarak tavlama ile ortalama tanecik boyutu artmakta ve alttaban üzerindeki boşluklar dolarak daha sıkı bir yapı meydana gelmektedir. Bu durum FE-SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Şekil 4.19'da filmin 500 ^{o}C tavlama sonunda, 800 nm'den sonraki dalga boylarında optik geçirgenlikte bir miktar artış görülmüştür. Bunun nedeni olarak sıcaklıkla beraber cam alttaban üzerindeki filmin dökülmesi ile kalınlığında bir miktar azalma olduğu görüşündeyiz.

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik soğurma-dalga boyu grafiği 400-1100 nm aralığında Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi düşük dalga boylarında soğurma değerleri büyük ve bant içine doğru

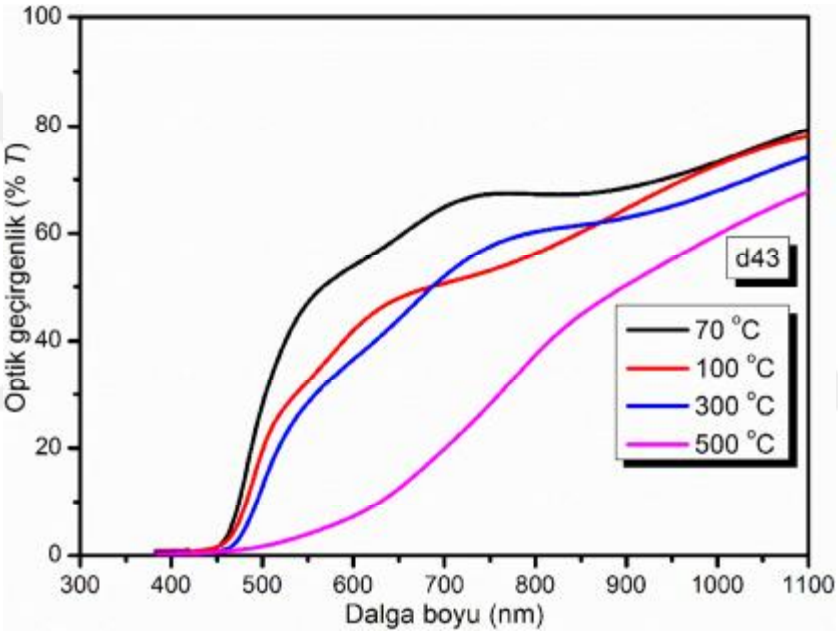
kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerleri azalmaktadır (Bushra ve ark., 2014; Sun ve ark., 2016).

10 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsünde elde edilen bakır oksit (Cu_2O) filmin enerji bant aralığı değeri 2.47 eV bulunmuştur. Aynı filmin 100 ^{o}C tavlanması ile 2.38 eV, 300 ^{o}C tavlanması ile 2.27 eV ve 500 ^{o}C tavlanması ile 1.93 eV'ye düşmüştür. Yukarıda X-ışını kırınım kısmında elde edilen veriler bu durumu desteklemektedir. Burada başlangıçta Cu_2O olarak üretilen film tavlama sıcaklığı ile oksitlendirilerek CuO'ya dönüşmüştür. Tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Bulunan bu değerler literatürde bulunan değerler ile uyum içindedir (Johan ve ark., 2011).

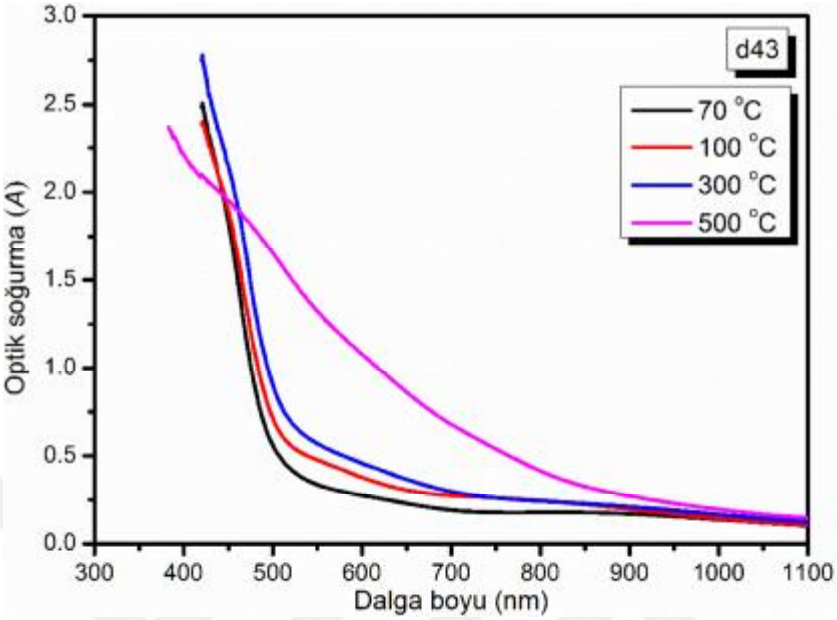
10 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin yansıma değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir. Yansıma değerleri geçirgenlik ve soğurma değerleri kullanılarak eşitlik-(3.6) yardımıyla hesaplanmıştır. Yarıiletken ince filmin yansıma miktarı dalga boyu ile değişiklik gösterir. Grafik incelendiğinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak yansıma değerlerinin bir miktar arttığı açıkça görülmektedir. Görünür bölge (400-700 nm) ortasında 550 nm'de 70 ^{o}C'de %14, 100 ^{o}C'de %16, 300 ^{o}C'de %24, 500 ^{o}C'de %41 yansıma değerine sahiptir. Dalga boyunun artması ile yakın kızıl ötesi bölgesinde (750-1100 nm) yansıma değeri bütün tavlama sıcaklıklarında d39 örneği için %5-6 arasında bulunmuştur (Ruelas ve ark., 2015).

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi görünür bölge ortasında (550 nm) kırılma indisi değeri 70 ^{o}C'de 2.14, 100 ^{o}C'de 2.27, 300 ^{o}C'de 2.89, 500 ^{o}C'de 4.5 değerine sahiptir. Bulunan bu değerler literatürle uyumludur (Bushra ve ark., 2014). Tavlama sıcaklığının artışı ile kırılma indisi değerinin artığı görülmektedir.

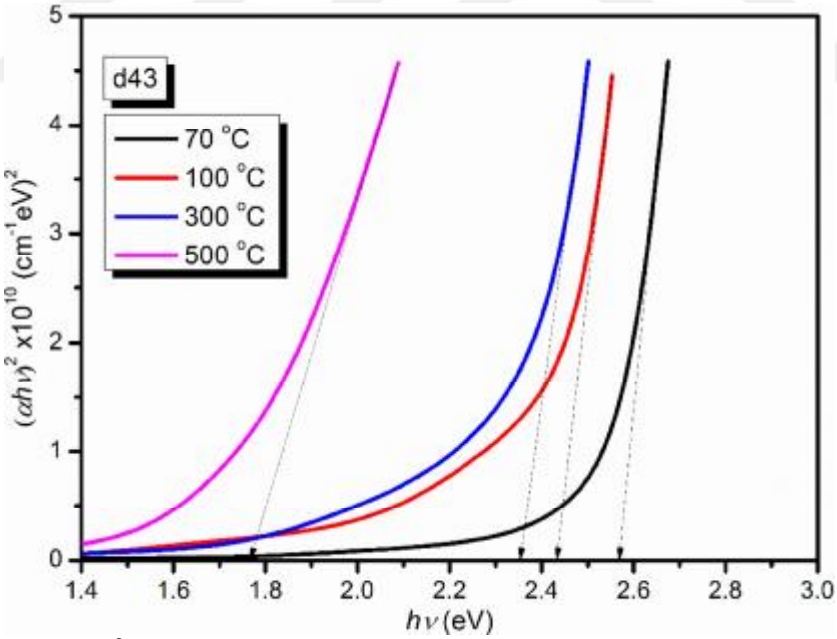
Başlangıçta 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen filmin FE-SEM görüntülerinden anlaşılacağı gibi yüzeyde tanecikler arasında boşlukların olduğu görülmektedir. Tavlama sıcaklığı ile boşlukların dolduğu ve taneciklerin boyutlarında bir miktar artışın olduğu daha sıkı bir yapıdan bahsedilebilir. Aynı zamanda ara yüzeylerde kalan sıvı çözeltinin sıcaklığın artmasıyla uçarak yerinde boşluklar bırakmaktadır. Bu boşluklardan geçen ışığın saçılmalara neden olduğu bunun da kırılma indisi değerlerini büyüttüğü söylenebilir.



Şekil 4.24. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği



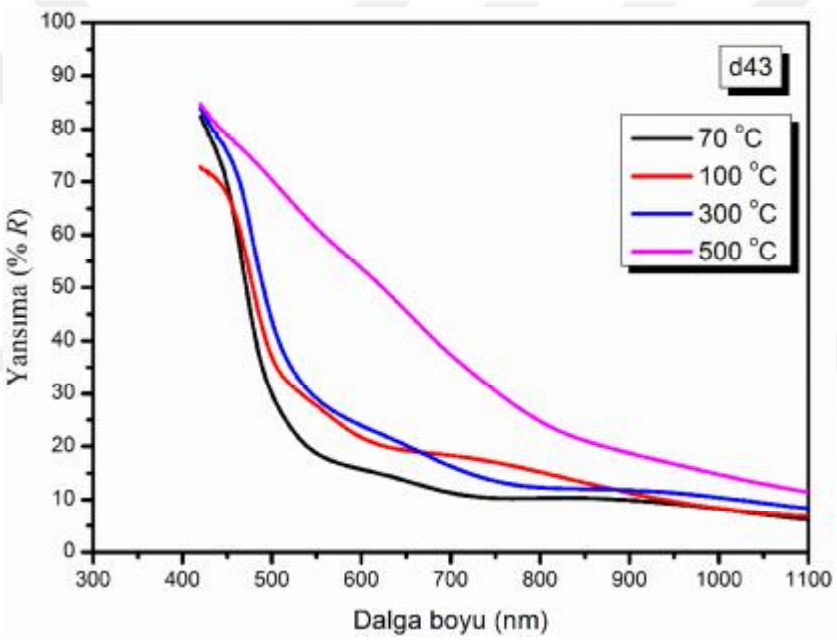
Şekil 4.25. 70 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



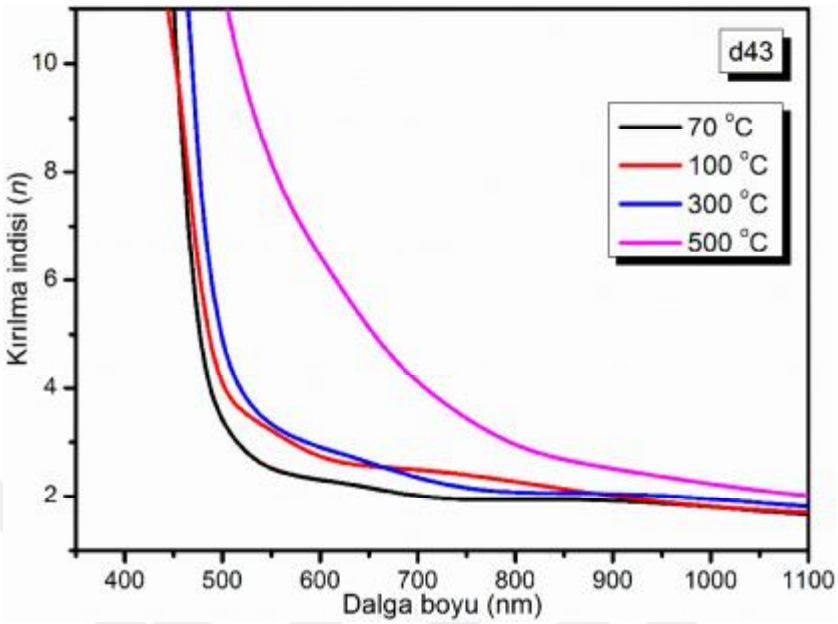
Şekil 4.26. 70 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filminde $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine $h\nu$ bağlı değişimi

Çizelge 4.14. 70 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri

Örnek Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Enerji Bant Aralığı (eV)
d43	70	2.53
	100	2.43
	300	2.35
	500	1.77



Şekil 4.27. 70 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği



Şekil 4.28. 70 °C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

30 daldırma döngüsü ile 70 °C'de elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 300-1100 nm aralığında Şekil 4.24'de verilmiştir. 70 °C'de elde edilen bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortasında (550 nm) %47 dir. 100 °C'de bir saat tavlanan ince film için bu değer %33'tür. 300 °C tavlama sonucunda oda sıcaklığındaki geçirgenlik değeri %28 olarak bulunmuştur. 500 °C'de bir saat tavlanan aynı film için geçirgenlik değeri %4 olarak bulunmuştur (Chen ark., 2009; Mageshwari ve Sathyamoorthy, 2012). 100, 300 °C'de tavlanan film için dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik değerlerinde çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. 500 °C'de ise dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik değerlerinde gözle görülür bir azalma görülmüştür. Tavlama sıcaklığının artması ile filmin optik geçirgenlik değerlerinin azalması bir kaç nedene bağlanabilir. Yukarıda anlatıldığı gibi, film içindeki tanecik sınırları arasında bulunan su ve çözelti tavlama sıcaklığı ile beraber uçarak yerinde daha az

yoğun bir madde bırakmaktadır. Bu oluşum sonunda, saçılma artmaktadır bu da optik geçirgenlikte azalmaya neden olmaktadır. İkinci olarak bakır oksit filmin kalınlığı artmakta bu da optik geçirgenlikte azalmaya neden olmaktadır. Üçüncü olarak tavlama ile ortalama tanecik boyutu artmakta ve alttaban üzerindeki boşluklar dolarak daha sıkı bir yapı meydana gelmektedir. Bu durum FE-SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.

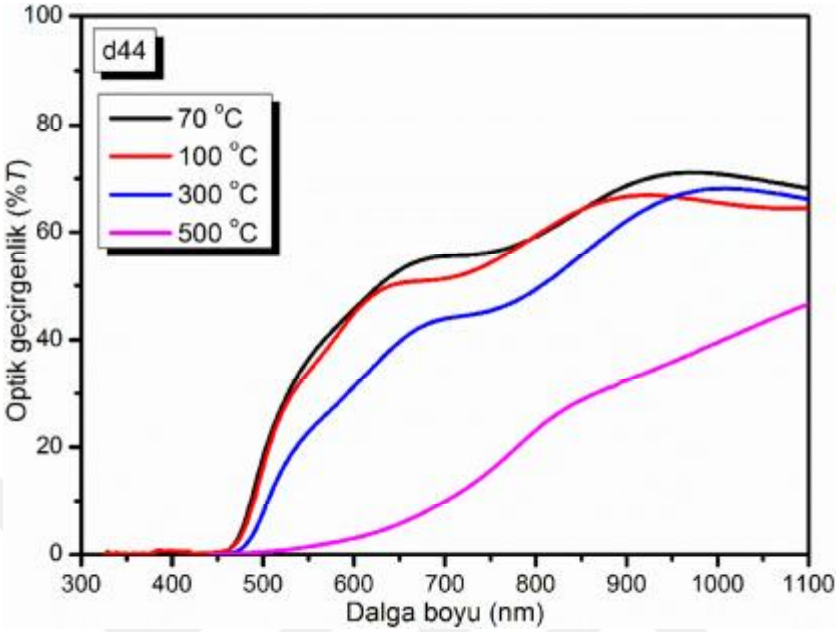
30 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik soğurma-dalga boyu grafiği 300-1100 nm aralığında Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi düşük dalga boylarında soğurma değerleri büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerleri azalmaktadır. Şekilden de görüleceği gibi 70, 100, 300 ^{o}C'deki optik soğurma değerleri bir birine yakın çıkmıştır. Fakat 500 ^{o}C'deki tavlama sonucunda görünür bölgedeki optik soğurma değeri artmıştır (Sun ve ark., 2016). Bu artışın nedeni olarak tavlama sıcaklığı ile beraber daha sıkı bir yapının oluştuğu şeklinde açıklanabilir.

70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsünde elde edilen bakır oksit (Cu_2O) filmin enerji bant aralığı değeri 2.53 eV, aynı filmin 100 ^{o}C tavlanması ile 2.43 eV, 300 ^{o}C tavlanması ile 2.35 eV ve 500 ^{o}C tavlanması ile 1.77 eV bulunmuştur. Başlangıçta Cu_2O olarak elde edilen ince film, tavlama sıcaklığının artması ile CuO fazına dönüşmüştür. Bu durumu, yukarıda X-ışını kırınım kısmında elde edilen veriler desteklemektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Hesaplanan bu enerji bant aralığı değerleri literatürde bulunan değerler ile uyum içindedir (Johan ve ark., 2011).

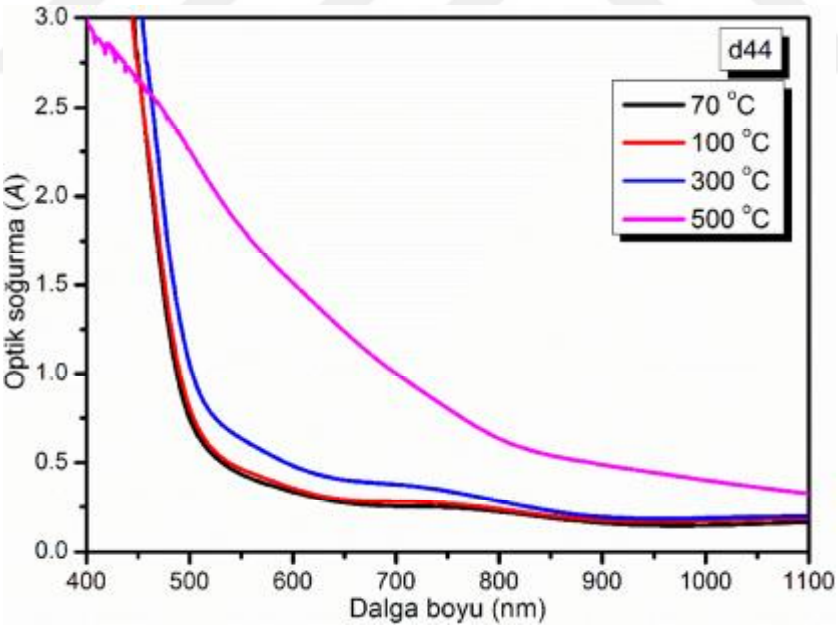
30 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin yansıma değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.27'de verilmiştir. Yansıma değerleri geçirgenlik ve soğurma

değerleri kullanılarak eşitlik-(3.6) yardımıyla hesaplanmıştır. Şekil incelendiğinde 70, 100 ve 300 ^{o}C tavlama sıcaklığında dalga boyuna bağlı yansıma değerlerinin de bir birine yakın olduğu, 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında görünür bölge için (400-700 nm) yansıma değerlerin arttığı açıkça görülmektedir (Maiyaly ve ark., 2014). Bütün tavlama sıcaklıklarında dalga boyunun artması ile yakın kızıl ötesi bölgesi (750-1100 nm) için yansıma değeri %8-12 arasında olduğu görülmüştür.

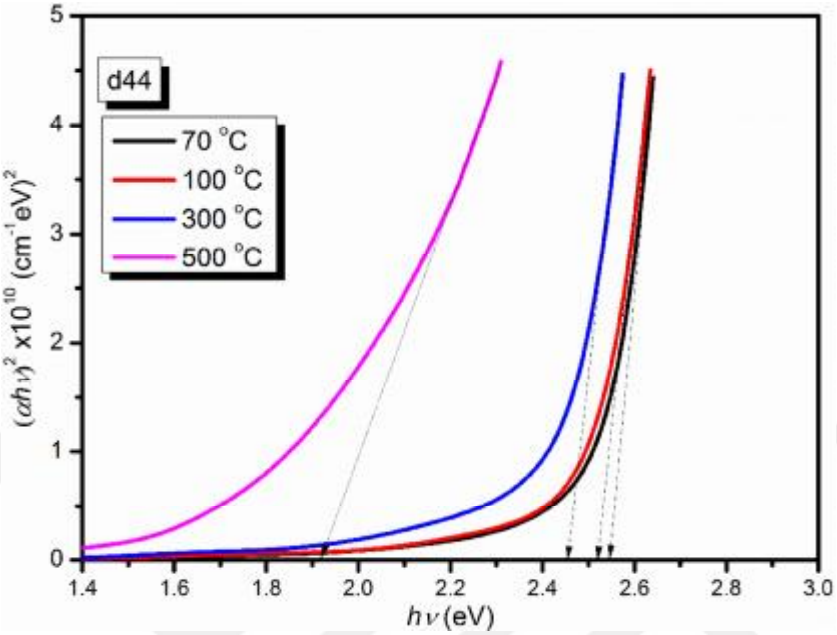
70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi görünür bölge ortasında (550 nm) kırılma indisi değeri 70 ^{o}C'de 2.50, 100 ^{o}C'de 3.23, 300 ^{o}C'de 3.34, 500 ^{o}C'de 8.13 değerine sahiptir. 70, 100 ve 300 ^{o}C tavlama sıcaklıklarında bulunan kırılma indisi değeri bir birine yakın bulunmuştur. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise kırılma indisi değerleri dalga boyunun azalışı ile artmaktadır. 500 ^{o}C deki tavlama sıcaklığı ile filmdeki ara boşlukların dolduğu ve daha sıkı bir yapının oluştuğu FE-SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Bulunan bu değerler literatürle uyumludur (Drobyn ve Pulfrey, 1979).



Şekil 4.29. 70 °C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği



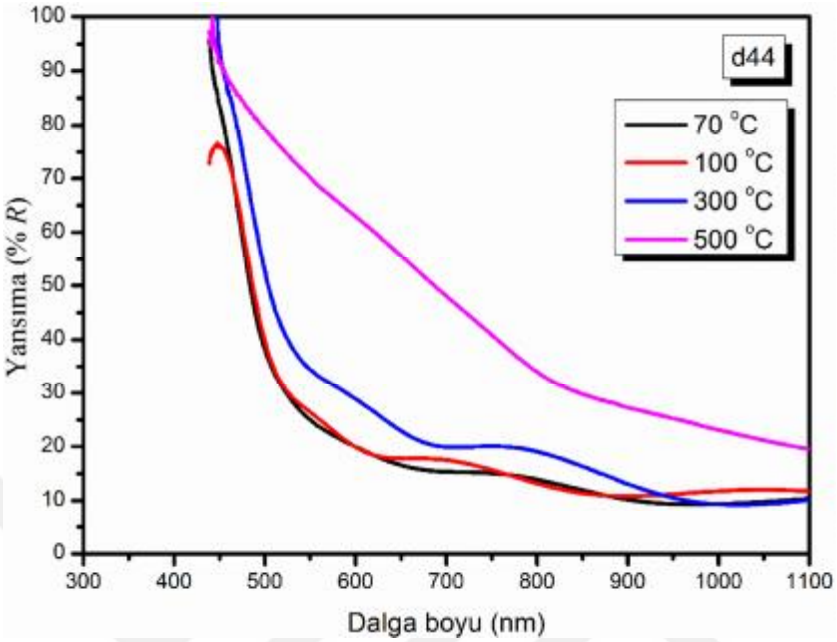
Şekil 4.30. 70 °C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı soğurma grafiği



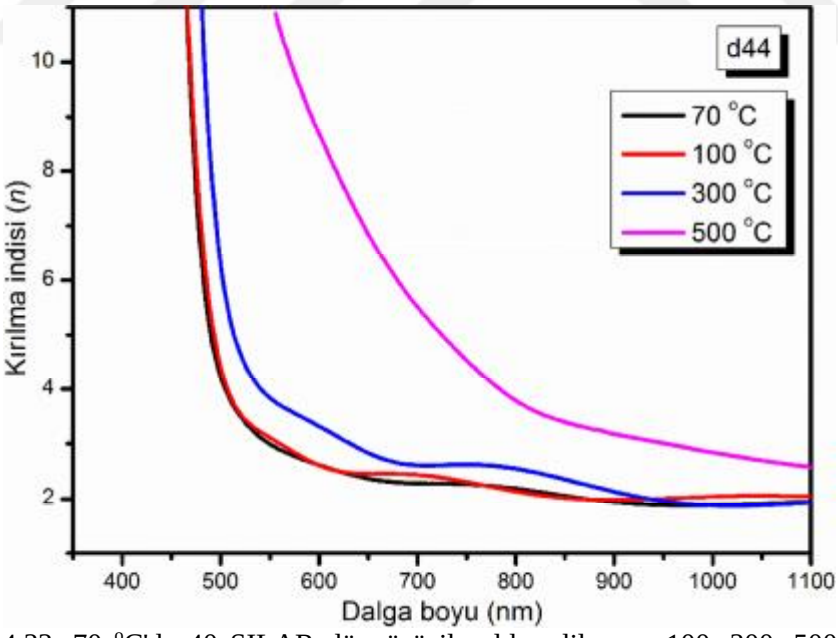
Şekil 4.31. 70 °C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filminde $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine $h\nu$ bağlı değişimi

Çizelge 4.15. 70 °C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri

Örnek Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Enerji Bant Aralığı (eV)
d44	70	2.57
	100	2.52
	300	2.45
	500	1.91



Şekil 4.32. 70 °C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği



Şekil 4.33. 70 °C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 °C'de tavlanan Cu_2O ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 300-1100 nm aralığında Şekil 4.29'da görülmektedir. 70 ^{o}C'de elde edilen bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortasında (550 nm) %37'dir. 100 ^{o}C'de bir saat tavlanan ince film için bu değer %33'tür. 300 ^{o}C tavlama sonucunda oda sıcaklığındaki geçirgenlik değeri %23 olarak bulunmuştur. 500 ^{o}C de bir saat tavlama sonuncunda ise aynı film için geçirgenlik değeri %2 olarak bulunmuştur. Yakın kızıl ötesi bölgesinde ise ortalama geçirgenlik değeri %35 civarındadır. 100 ^{o}C'de tavlanan film için dalga boyuna bağlı oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinde çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. 300 ^{o}C'de ise dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik değerlerinde bir miktar azalma görülmüştür. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik değerlerinde büyük bir azalma meydana gelmiştir (Ravichandran ve ark., 2015b). Yarıiletken bakır oksit filmi içindeki tanecik sınırları arasında bulunan su ve çözelti tavlama sıcaklığı ile beraber uçarak yerinde daha az yoğun bir ortam bırakmaktadır. Bu oluşum ışığın saçılmasına sebep olup optik geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca, tavlama sıcaklığı ile boşluklar dolarak daha sıkı bir yapı meydana gelmiştir. Bu durum FE-SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.

40 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik soğurma-dalga boyu grafiği 400-1100 nm aralığında Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi düşük dalga boylarında soğurma değerleri büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artması ile beraber soğurma değerleri azalmaktadır. Şekilden de görüleceği gibi 70, 100, 300 ^{o}C'deki optik soğurma değerleri bir birine yakın çıkmıştır. d43 örneğinde olduğu gibi filmin 500 ^{o}C'deki tavlama sonucunda görünür bölgedeki optik soğurma değeri artmıştır (Sun ve ark., 2016). Bu artışın nedeni tavlama sıcaklığı ile beraber daha sıkı bir yapının oluştuğu şeklinde açıklanabilir.

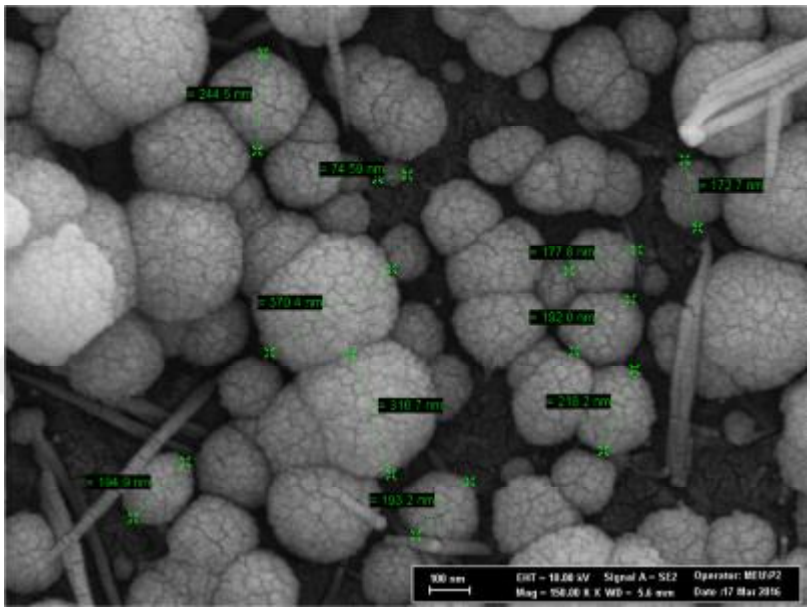
70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.31'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsünde elde edilen bakır oksit (Cu_2O) filmin enerji bant aralığı değeri 2.57 eV, aynı filmin 100 ^{o}C tavlanması ile 2.52 eV, 300 ^{o}C tavlanması ile 2.45 eV ve 500 ^{o}C tavlanması ile 1.91 eV bulunmuştur. Başlangıçta Cu_2O olarak elde edilen ince film tavlama sıcaklığının artması ile CuO fazına dönüştüğü görülmektedir. Bu durumu, yukarıda X-ışını kırınım kısmında elde edilen veriler desteklemektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı enerji bant aralığı değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir. Hesaplanan bu enerji bant aralığı değerleri literatürde bulunan değerler ile uyum içindedir (Johan ve ark. 2011, Ravichandran ve ark. 2015).

40 daldırma döngüsü ile 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin yansıma değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.32'de görülmektedir. Yansıma değerleri geçirgenlik ve soğurma değerleri kullanılarak eşitlik-(3.6) yardımıyla hesaplanmıştır. Şekil incelendiğinde 70 ve 100 ^{o}C tavlama sıcaklıklarında dalga boyuna bağlı yansıma değerlerinin bir birine yakın olduğu, 300 ^{o}C tavlama sıcaklığında bir miktar arttığı görülmektedir. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise yasıma değerlerinin görünür bölge (400-700 nm) içinde çok arttığı açıkça görülmektedir. Bütün tavlama sıcaklıklarında dalga boyunun artması ile yakın kızıl ötesi bölgesi (750-1100 nm) için yansıma değerleri %10-20 arasında olduğu görülmüştür (Shabu ve ark., 2015).

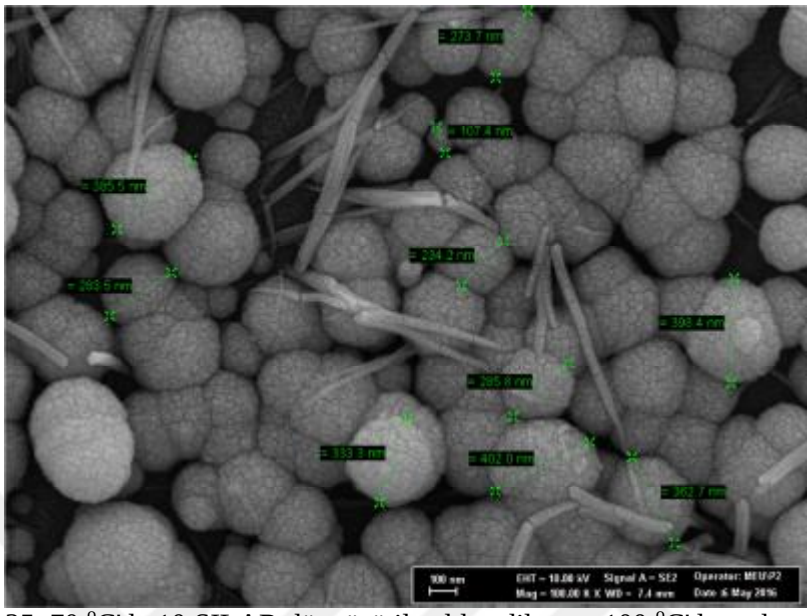
70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.33'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi görünür bölge ortasında (550 nm) kırılma indisi değeri 70 ^{o}C'de 2.95, 100 ^{o}C'de 3.10, 300 ^{o}C'de 3.85, 500 ^{o}C'de ise 11 civarında bir değere sahiptir. Şekilden görüleceği gibi 70 ^{o}C'de elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan bakır oksit filmin kırılma indisi değerleri dalga boyuna bağlı olarak bir birine yakın değerlere sahiptir. 300 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise kırılma indisi değerlerinde bir miktar artış görülmektedir. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise kırılma

indisi değerleri dalga boyunun azalışı ile dramatik bir şekilde artmaktadır. 500 ^{o}C'deki tavlama sıcaklığı ile filmdeki ara boşlukların dolduğu ve daha sıkı bir yapının oluştuğu FE-SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Bulunan bu değerler literatürle uyumludur (Drobny ve Pulfrey, 1979; Eya ve ark., 2005; Mageshwari ve Sathyamoorthy, 2013).

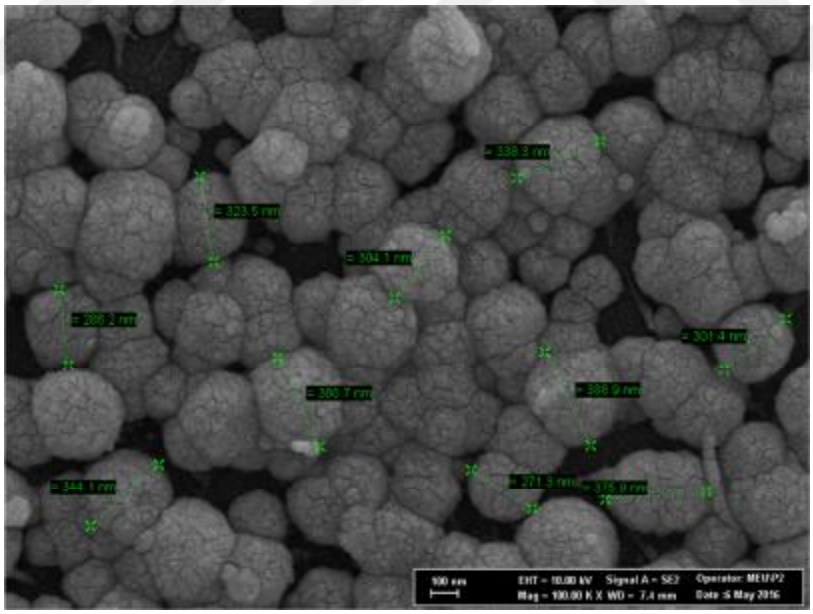
4.3. Cu_2O ve CuO İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri



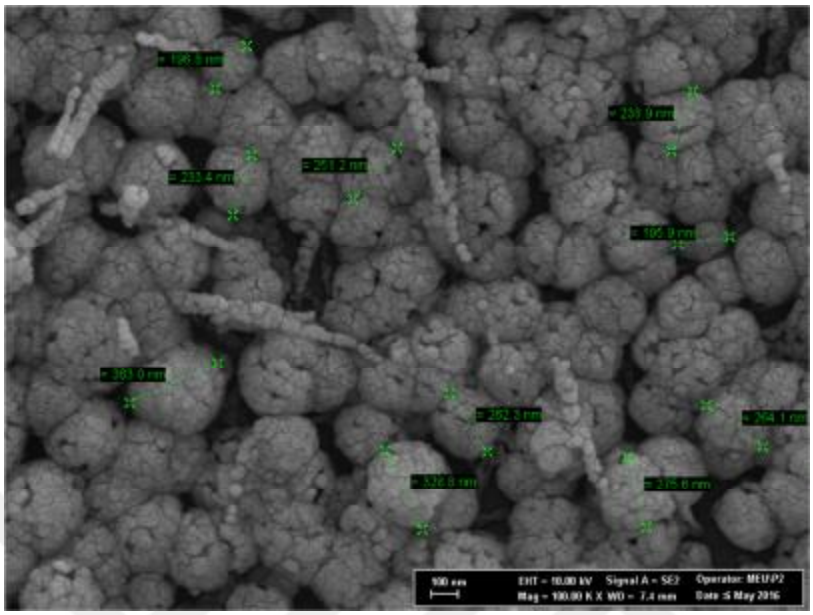
Şekil 4.34. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin 150000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü



Şekil 4.35. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü



Şekil 4.36. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü

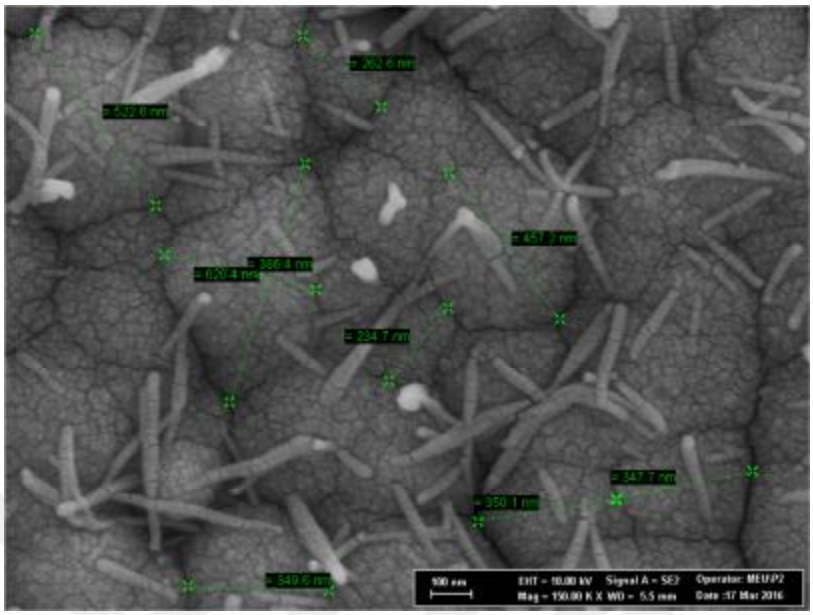


Şekil 4.37. 70 ^{o}C'de 10 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü

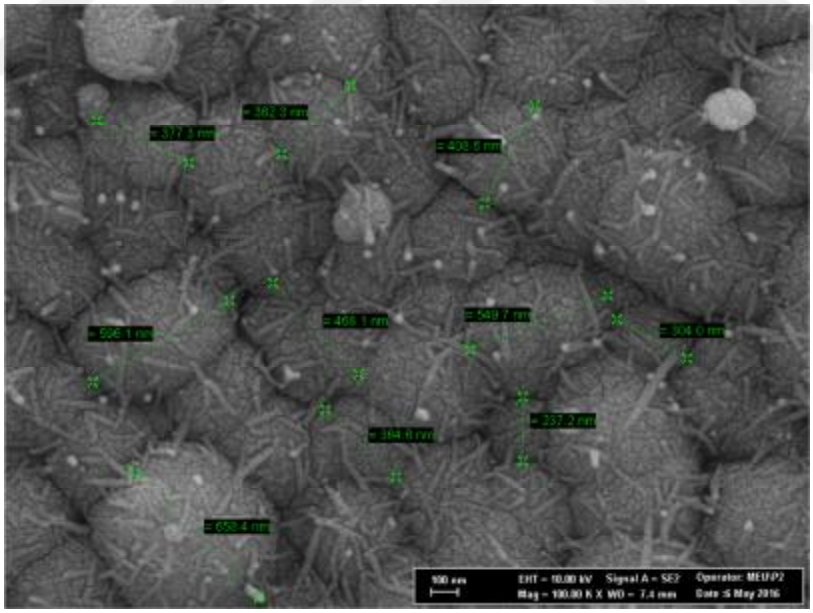
Cu_2O ince filmlerin FE-SEM görüntüleri incelenerek filmlerin, yüzey görüntüsü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları gibi morfolojik özellikleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Morfolojik özellikler, filmin elektriksel ve optik özelliklerinin değerlendirilmesi açısından da oldukça önem taşımaktadır.

Şekil 4.34'de 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü yer almaktadır. FE-SEM görüntüsünde, elde edilen filmin baskın bir şekilde küre benzeri kümelenmiş taneciklerden ve az da olsa çubuksu yapılardan oluştuğu görülmektedir. Küre benzeri kümelerin homojen sayılabilecek bir dağılıma sahip olduğu söylenebilir. Filmi oluşturan tanecik kümelerinin büyüklükleri 74.6-370.4 nm arasında değişmektedir. Cam alttaban üzerine büyütülen Cu_2O taneciklerinin, yüzeydeki dağılımı ve şeklinden dolayı Volmer-Weber büyümesi olarak ifade edilen bir mekanizma ile büyüdüğü saptanmıştır. Film oluşum aşamasında oluşan çekirdekler yüzeye dağılmış ve daha geniş kümeler (adacıklar) oluşmuştur. Bu aşamada daha küçük kristallerin

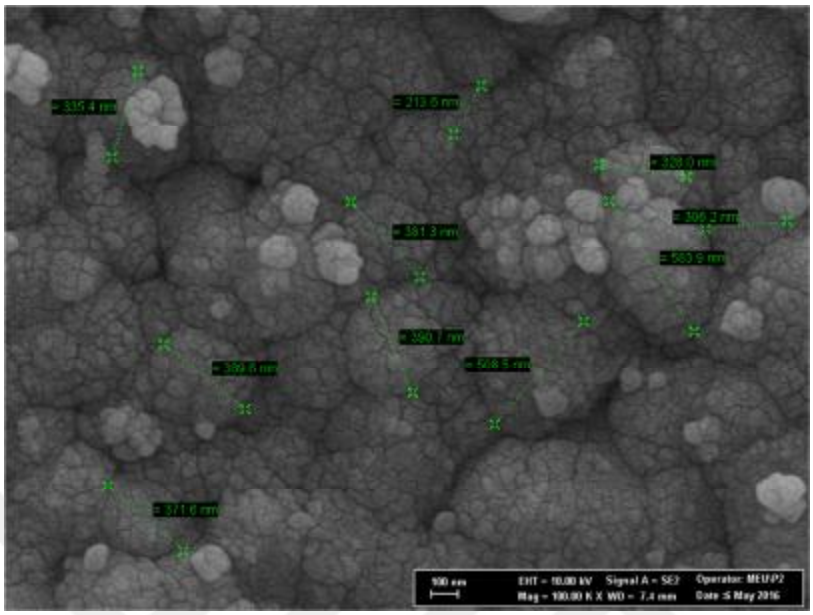
oluştuğu, yeni yapıların ise var olan çekirdeklerin ve oluşan adacıkların üzerine yapıştığı gözlenmiştir. Xiong ve ark. (2010), SILAR yönteminin benzeri olan kimyasal depolama yöntemi ile 1 M NaOH çözeltisi kullanarak elde ettikleri filmlerde kristallerin çubuksu yapılardan oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bu filmde oluşan az miktardaki çubuksu kristallerin, yapının oluştuğu yerde OH^- iyonlarının az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ravichandran ve ark. (2015a), SILAR yöntemiyle 1.0 M NaOH, 0.1 M $Na_2S_2O_3$ ve 0.1 M $CuSO_4$ çözeltileri kullanarak farklı daldırma sürelerinde (15, 20, 25 ve 30s) 30 daldırma döngüsü ile elde ettikleri filmlerde düzgün dağılım gösteren küresel kümeler ve çubuksu yapılar elde etmişlerdir. Şekil 4.35'de 100 ^oC'de tavlanan Cu_2O ince filminde küresel kümelerin sıcaklık etkisi ile daha da küresel bir yapıya doğru kaydığı, küme boyutlarının ise 107.4-402.0 nm arasında değişerek azda olsa arttığı görülmektedir. Şekil 4.36'da 70 ^oC'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 300 ^oC'de tavlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü yer almaktadır. 300 ^oC'de tavlanan Cu_2O ince filmin mikro yapısının sıcaklık etkisi ile küresel kümeler olarak dağılım gösterdiği, tanecikler ve kümeler arası boşlukların azaldığı görülmüştür. Küme yarıçaplarının 271.3-375.9 nm arasında değiştiği, 300 ^oC'de tavlama ile küme büyüklüklerinin fazla değişmediği tespit edilmiştir. 500 ^oC'de tavlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü Şekil 4.37'de yer almaktadır. 500 ^oC'de tavlanan filmin CuO yapısına tamamen dönüştüğü X-ışını kırınım deseninden açıkça anlaşılmıştır. FE-SEM görüntüsünde ise taneciklerden oluşan kümelerin boyutlarının küçüldüğü, kümeler arası boşlukların kapanarak daha sıkı bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Filmi oluşturan küre benzeri kümelerin çapları 195.9 nm'den 363.0 nm'ye kadar değişmektedir. Guo ve ark. (2015) magnetron sıçratma yöntemiyle elde ettikleri ve 500 C^o'de tavlama yaptıkları Cu_2O filmlerinde benzer yapı elde etmişlerdir.



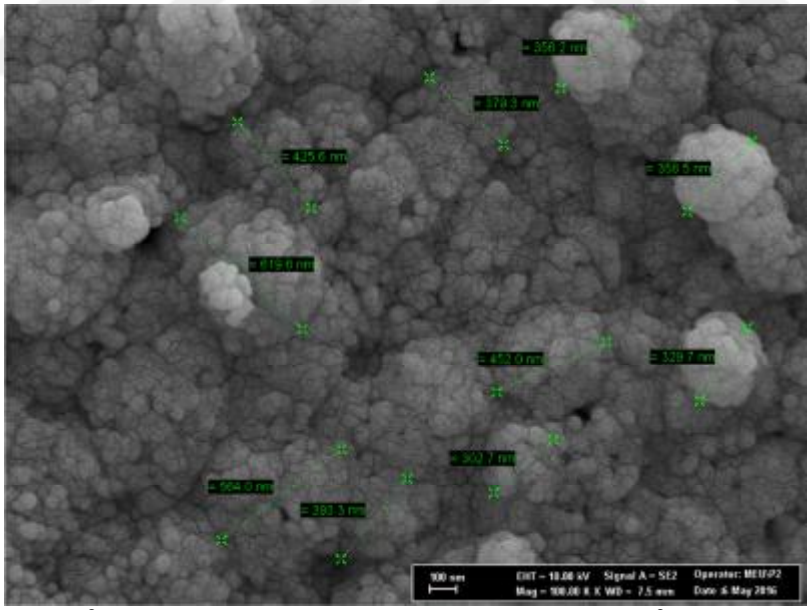
Şekil 4.38. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin 150000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü



Şekil 4.39. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü

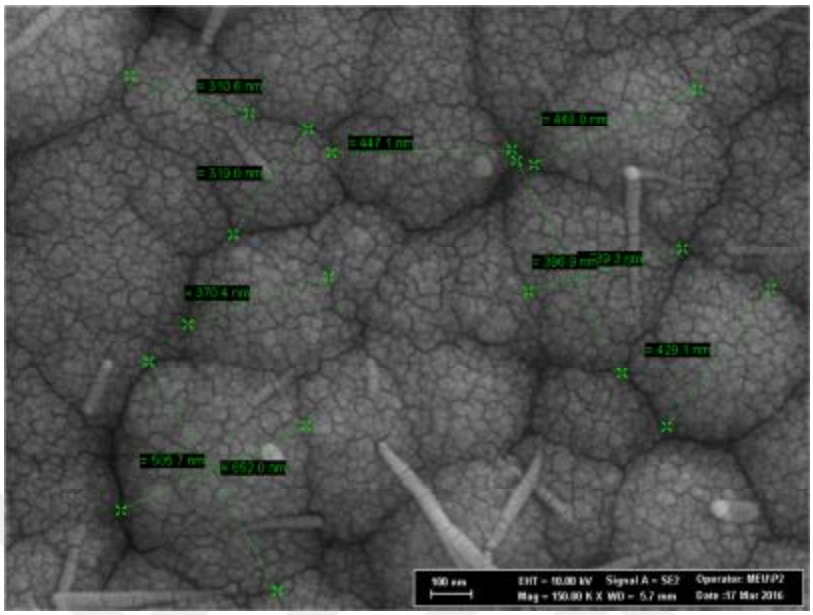


Şekil 4.40. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü

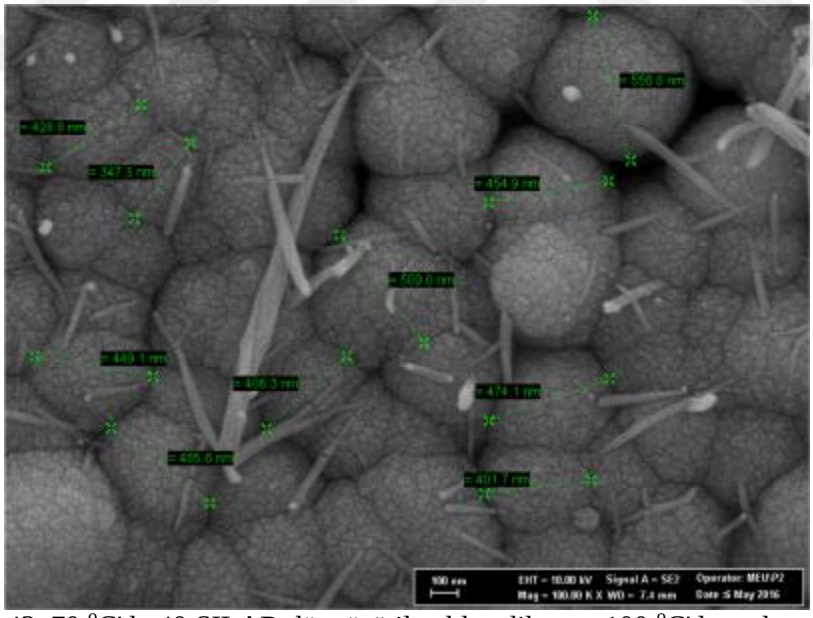


Şekil 4.41. 70 ^{o}C'de 30 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü

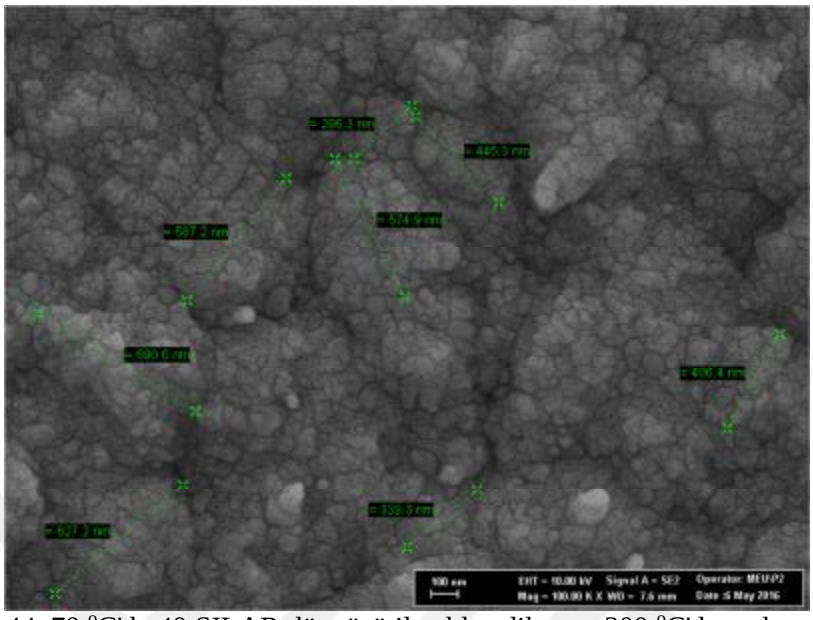
Şekil 4.38'de 70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin Fe-SEM görüntüsü yer almaktadır. FE-SEM görüntüsünde, filmin nano yapısında küre benzeri kümelerin ve az sayıdaki çubuksu taneciklerin homojen şekilde bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Film oluşum aşamasında oluşan çekirdekler tüm yüzeye dağılmış, daha geniş, daha sıkı ve boşluksuz kümeler (adacıklar) oluşmuştur. Maksimum çekirdeklenme süreci sağlandığında filmin kristalliği de artmaktadır (Ravichandran ve ark., 2015b). Oluşan kümelerin çapları 234.7-620.4 nm arasında değişmektedir. 30 daldırma döngüsü ile elde edilen filmde kümelerin büyüklüğü ve dağılımı 10 daldırma döngüsünde elde edilenden daha sıkı, daha homojen ve biraz daha büyüktür. Filmde oluşan az miktardaki çubuksu kristaller, yapıların oluştuğu bölgede Cu^{2+} iyonları ile tepkimeye girecek bol miktarda OH^- iyonları bulunmaması sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir (Xiong ve ark., 2010). Altındemir (2016), SILAR yöntemiyle elde ettiği Cu_2O ince filmlerin topaklanmış iri tanecikler şeklinde kümelenen bir yapıda oluştuğunu bildirmiştir. Ahirrao ve arkadaşları (2011) kimyasal depolama ile elde ettikleri filmin mikro yapısının, küçük nano taneciklerin yığılmasıyla mikrometre büyüklüğünde düzgün, pürüzsüz, küresel taneler elde ettiklerini bildirmişlerdir. Şekil 4.39'da 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin mikro yapısının sıcaklık etkisi ile daha da küresel hale dönüştüğü, taneciklerden oluşan küme boyutlarının ise 237.2-658.4 nm arasında değişerek azda olsa arttığı görülmüştür. Şekil 4.40'da 70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü yer almaktadır. 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmde sıcaklık etkisi ile kümelerin daha sıklaştığı ve karnabahar benzeri bir yapıya döndüğü görülmektedir. 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü Şekil 4.41'de yer almaktadır. 500 ^{o}C'de tavlanan filmin CuO yapısına tamamen dönüştüğü X-ışını kırınım deseninden açıkça anlaşılmıştır. FE-SEM görüntüsünde ise filmin tanecik yapısının daha homojen olduğu, taneciklerden oluşan kümelerin iç içe geçerek daha sıkı hale geldiği görülmektedir (Ahirrao ve ark., 2011).



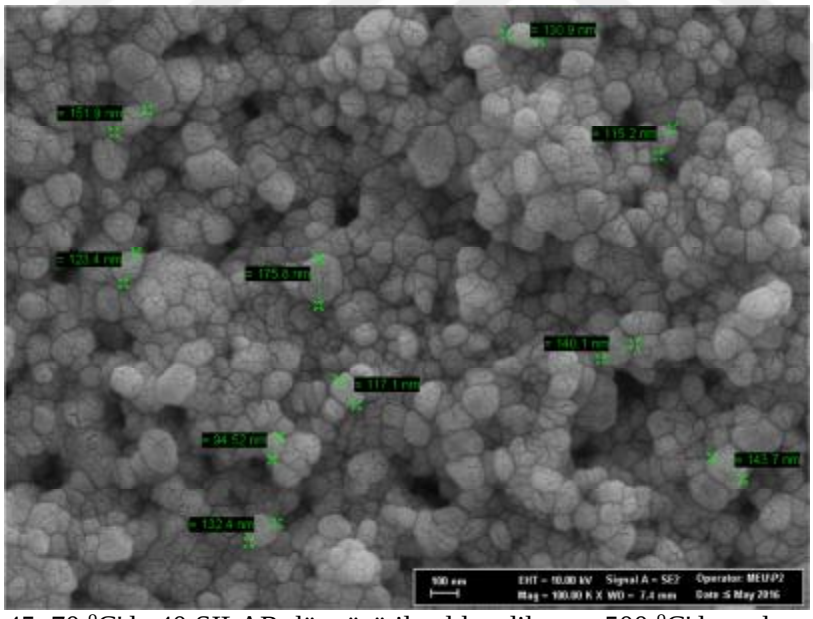
Şekil 4.42. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin 150000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü



Şekil 4.43. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü



Şekil 4.44. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü



Şekil 4.45. 70 ^{o}C'de 40 SILAR döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin 100000x boyutundaki FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.42'de 70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü yer almaktadır. FE-SEM görüntüsünde, filmin nano yapısının küre benzeri partiküller ve az da olsa çubuksu tanecikler şeklinde homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Film oluşum aşamasında oluşan çekirdekler tüm yüzeye dağılmış, daha sıkı ve boşluksuz düzgün yüzeyli partiküller oluşmuştur. 40 daldırma döngüsü ile elde edilen filmin tanecik büyüklüğü ve dağılımı 70 ^{o}C'de 10 ve 30 daldırma döngüsü ile elde edilenlerden daha sıkı ve daha homojendir. Maksimum çekirdeklenme süreci sağlandığından filmin kristalliği de artmıştır (Ravichandran ve ark., 2015a). Bu filmde oluşan az miktardaki çubuksu yapıların OH^- iyonlarının azlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.43'de 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin nano yapısının sıcaklık etkisi ile daha da küresel hale dönüştüğü, partikül boyutlarının fazla değişmediği görülmüştür. Şekil 4.44'de 70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü yer almaktadır. 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmde sıcaklık etkisi ile partiküllerin daha sıklaştığı ve karnabaharımsı bir yapıya döndüğü görülmektedir. Şekil 4.45'de 70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü yer almaktadır. 500 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filmin sıcaklık etkisi ile küme sınırlarının ortadan kalktığı, yapının daha da sıkılaştığı, birim alandaki kristal sayısının arttığı ve partiküllerin porozitesiz olduğu görülmektedir (Ahirrao ve ark., 2011).

4.4. Film Kalınlıklarının Hesabı

SILAR yöntemiyle 10, 30 ve 40 SILAR döngüsü ile elde edilen yarıiletken ince filmlerin kalınlıkları (3.11) eşitliği kullanılarak hesaplandı. d39, d43 ve d44 filmlerinin kalınlıkları sırası ile 163.24, 397.63 ve 487.99 nm olarak bulunmuştur. Daldırma döngü sayısının artmasıyla film kalınlıkları artmıştır.

4.5. Cu_2O ve CuO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

70 ^oC'de elde edilen ve tavlanan Cu_2O ince filmlerin özdirenç (ρ) ve iletkenlik tipi gibi elektriksel parametreleri oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri ile belirlenmiştir. Hall ölçümlerinden Cu_2O ve CuO ince filmlerin p-tipi iletkenlik gösterdiği, özdirenç (ρ) değerleri ise sırasıyla $7.44x10^3$-$1.12x10^4$, $5.11x10^2$-$8.23x10^3$ Wcm aralığında olduğu bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürle uyum içesindedir (Alkoy and Kelly, 2005; Li ve ark., 2011). Bakır (I) Oksitin, CuO'ya dönüşmesiyle elektriksel iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, yarıiletken bakır oksit ince filmleri SILAR yöntemi kullanılarak 70 ^{o}C'de 10 (d39), 30 (d43), 40 (d44) daldırma döngüsünde cam alttabanlar üzerinde elde edildi. Elde edilen ince filmler 100, 300, 500 ^{o}C'de ardışık olarak birer saat tavlandı. Tavlama sıcaklığının bu filmlerin yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Yarıiletken bakır oksit ince filmlerin X-ışını kırınım analizleri oda sıcaklığında $10^{o} \leq 2\theta \leq 80^{o}$ aralığında, 2 derece/dakika sabit tarama hızında ve otomatik veri hafızası kullanılarak yapıldı.

X-ışını kırınım analizlerinden 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü (d39) ile cam alttaban üzerinde elde edilen filmin bakır (I) oksit ince filmi olduğu ve bu filme ait d-değerleri, örgü parametreleri (a=b=c) ve 2θ değerleri Cu_2O'nun standart PDF kartındaki değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan; bakır oksit ince filmin polikristal yapıda, kübik fazda ve tercihli yönelimin (*111*) düzlemi boyunca olduğu bulunmuştur. 100 ^{o}C'de tavlanan filmin % 97.7 bakır (I) oksit (Cu_2O) ve % 2.3 kuprit (Cu_2O) fazlara sahip olduğu MAUD (Material Analysis Using Diffraction) programı ile bulunmuş, yine tercihli yönelimin (*111*) düzlemi doğrultusunda olduğu görülmüştür. 300 ^{o}C tavlama sonucunda filmin %96.7 tenorit ve %3.3 kuprit fazlarına dönüştüğü tespit edilmiştir. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemleri doğrultularında olduğu görülmüştür. X-ışını kırınım sonuçlardan tenorit (CuO) ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır oksit filmin 500 ^{o}C tavlanması sonucunda tenorit (% 98.8) ve kuprit (% 1.2) fazları bulunmuştur. Yine tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemleri doğrultularında olduğu görülmüştür.

X-ışını kırınım analizlerinden 70 ^{o}C'de 20 daldırma döngüsü (d43) ile cam alttaban üzerinde elde edilen filmin bakır (I) oksit ince filmi olduğu görülmüştür. İnce filmin *d*-değerleri, örgü parametreleri (a=b=c) ve 2θ değerleri bakır oksitin

standart PDF kartındaki değerler ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan; bakır oksit ince filmin polikristal yapıda, kübik fazda ve tercihli yönelimin (*111*) düzlemi boyunca olduğu bulunmuştur. 100 ^{o}C'de tavlama ile filmin % 97.2 bakır (I) oksit (Cu_2O) ve % 2.8 kuprit (Cu_2O) fazlarına dönüştüğü MAUD programı ile tespit edilmiştir. Yine tercihli yönelimin (*111*) düzlemi doğrultusunda olduğu görülmüştür. Bakır oksit ince filmin 300 ^{o}C tavlama sonucunda %97.73 tenorit ve %2.27 kuprit fazlarına dönüştüğü bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemleri doğrultularında olduğu görülmüştür. X-ışını kırınım sonuçlardan tenorit (CuO) ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. 500 ^{o}C'de tavlanan ince filmin % 99 tenorit (CuO) ve % 1 kuprit (Cu_2O) fazlarına dönüştüğü ve tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemi doğrultusunda olduğu bulunmuştur.

X-ışını kırınım analizlerinden 70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü (d44) ile cam alttaban üzerinde elde edilen ince filmin bakır (I) oksit ince filmi olduğu görülmüştür. İnce filmin *d*-değerleri, örgü parametreleri (*a*=*b*=*c*) ve 2θ değerleri bakır oksitin standart PDF kartındaki değerler ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan; bakır oksit ince filmin polikristal yapıda, kübik fazda ve tercihli yönelimin (*111*) düzlemi boyunca olduğu bulunmuştur. 100 ^{o}C'de tavlama sonucunda filmin % 77.6 kuprit ve % 22.4 bakır (I) oksit fazlarına dönüştüğü MAUD programı ile tespit edilmiştir. Tercihli yönelimin (*111*) düzlemi doğrultusunda olduğu görülmüştür. Bakır oksit ince filmin 300 ^{o}C tavlanması sonucunda % 97.73 tenorit ve % 2.27 kuprit fazlarına dönüştüğü bulunmuştur. Tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemleri doğrultularında olduğu görülmüştür. X-ışını kırınım sonuçlardan tenorit (CuO) ince filmin polikristal yapıda ve monoklinik fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Filme ait örgü parametreleri standart değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür. 500 ^{o}C'de tavlama sonucunda filmin % 99 tenorit (CuO) ve % 1 kuprit (Cu_2O) fazlarına dönüştüğü ve tercihli yönelimin (*111*) ve (*002*) düzlemleri doğrultusunda olduğu bulunmuştur.

70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmleri 100, 300, 500 ^{o}C sıcaklıklarda tavlandı. Tavlama işlemi üç adımda birer saatte gerçekleşti. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin optik geçirgenliği, optik soğurması, enerji bant aralığı, yansıma ve kırılma indisi değerlerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır.

Bakır oksit ince filmin 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik ölçümlerinden; d39 örneği için 550 nm'de %61, 1100 nm'de geçirgenlik %81 dolaylarına çıkmıştır. d43 örneği için 550 nm'de %47, 1100 nm'de %79.4 bulunmuştur. d44 örneği için 550 nm'de %37, 1100 nm'de %67 bulunmuştur. 10, 30, 40 daldırma döngüsüne bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin bir miktar azaldığı görülmüştür. Aynı filmlerin optik soğurma değerleri düşük dalga boylarında büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerlerinin azaldığı görülmüştür. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.47, 2.53, 2.57 eV olarak bulunmuştur. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmlerin yansıma değerleri görünür bölge (400-700 nm) ortasında 550 nm'de d39 örneği için %13, d43 örneği için %19, d44 örneği için %25 olduğu görülmüştür. Dalga boyunun artması ile 1100 nm'ye doğru yansıma değeri tüm örnekler için %6-10 arasında bulunmuştur. 70 ^{o}C'de 10, 30, 40 daldırma döngüsü ile elde edilen filmlerin 550 nm'de kırılma indisi değeri sırasıyla 2.13, 2.53, 3.02 değerlerinde bulunmuştur. Daldırma döngüsü ile film kalınlığının ve tanecik boyutunun artığı görülmüştür. Buna bağlı olarak da kırılma indisi değerlerinin bir miktar arttığı tespit edilmiştir.

70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortasında (550 nm) %61 olduğu görülmüştür. Filmin 100 ^{o}C'de bir saat tavlanması ile optik geçirgenlik değeri %51'e düşmüştür. 300 ^{o}C tavlama sonucunda oda sıcaklığındaki geçirgenlik değeri %41 olarak bulunmuştur. 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan aynı film için

geçirgenlik değeri %23'lere kadar bir azalma göstermiştir. 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik soğurma değerleri düşük dalga boylarında büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerleri azalmaktadır. 70 ^{o}C'de 10 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit (Cu_2O) filmin enerji bant aralığı değeri 2.47 eV bulunmuştur. Aynı filmin 100 ^{o}C tavlanması ile 2.38 eV, 300 ^{o}C tavlanması ile 2.27 eV ve 500 ^{o}C tavlanması ile enerji bant aralığı değeri 1.93 eV olarak bulunmuştur. 10 daldırma döngüsü ile filmin yansıma değerleri görünür bölge (400-700 nm) ortasında 550 nm'de 70 ^{o}C'de elde edilen %14, 100 ^{o}C'de %16, 300 ^{o}C'de %24, 500 ^{o}C'de %41 olarak bulunmuştur. Aynı filmin görünür bölge ortasında (550 nm) kırılma indisi değeri 70 ^{o}C'de 2.14, 100 ^{o}C'de 2.27, 300 ^{o}C'de 2.89, 500 ^{o}C'de 4.5 olarak bulunmuştur.

70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortasında (550 nm) %47 olduğu görülmüştür. Filmin 100 ^{o}C'de bir saat tavlanması ile optik geçirgenlik değeri %33'e düşmüştür. 300 ^{o}C tavlama sonucunda oda sıcaklığındaki geçirgenlik değeri %28 olarak bulunmuştur. 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan aynı film için geçirgenlik değeri %4'lere kadar bir azalma göstermiştir. 70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik soğurma değerleri düşük dalga boylarında büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerlerinin azaldığı görülmüştür. 70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit filmin enerji bant aralığı değeri 2.53 eV bulunmuştur. Aynı filmin 100 ^{o}C tavlanması ile 2.43 eV, 300 ^{o}C tavlanması ile 2.35 eV ve 500 ^{o}C tavlanması sonucu enerji bant aralığı değeri 1.77 eV olarak bulunmuştur. Filmin yansıma değerleri 70, 100 ve 300 ^{o}C tavlama sıcaklığında dalga boyuna bağlı olarak bir birine yakın bulunmuştur. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise görünür bölge için (400-700 nm) yansıma değerlerin arttığı görülmektedir. Bütün tavlama sıcaklıklarında dalga boyunun artması ile yakın kızıl ötesi bölgesi (750-1100 nm) için yansıma

değeri %8-12 arasında olduğu görülmüştür. Filmin kırılma indisi değerleri görünür bölge ortasında (550 nm) 70 ^{o}C'de 2.50, 100 ^{o}C'de 3.23, 300 ^{o}C'de 3.34, 500 ^{o}C'de 8.13 olarak bulunmuştur. İnce filmin 70, 100 ve 300 ^{o}C tavlama sıcaklıklarında bulunan kırılma indisi değeri bir birlerine yakın bulunmuştur. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise kırılma indisi değerlerinin dalga boyunun azalışı ile arttığı tespit edilmiştir.

70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri görünür bölge ortasında (550 nm) %37 olduğu görülmüştür. Filmin 100 ^{o}C'de bir saat tavlanması ile optik geçirgenlik değeri %33'e düşmüştür. 300 ^{o}C tavlama sonucunda oda sıcaklığındaki geçirgenlik değeri %23 olarak bulunmuştur. 500 ^{o}C'de bir saat tavlanan aynı film için geçirgenlik değeri %2 bulunmuştur. Yakın kızıl ötesi bölgesinde ise filmin tavlama sıcaklığına bağlı ortalama geçirgenlik değeri %35 civarında çıkmıştır. 70 ^{o}C'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen ve 100, 300, 500 ^{o}C'de birer saat tavlanan bakır oksit ince filmin oda sıcaklığındaki optik soğurma değerleri düşük dalga boylarında büyük ve bant içine doğru kaymakta, dalga boyunun artmasıyla ile beraber soğurma değerlerinin azaldığı görülmüştür. 70, 100, 300 ^{o}C'deki optik soğurma değerleri bir birine yakın çıkmıştır. 70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit filmin enerji bant aralığı değeri 2.57 eV bulunmuştur. İnce filmin 100 ^{o}C tavlanması ile 2.52 eV, 300 ^{o}C tavlanması ile 2.45 eV ve 500 ^{o}C tavlanması sonucu enerji bant aralığı değeri 1.91 eV olarak bulunmuştur. Başlangıçta Cu_2O olarak elde edilen ince film tavlama sıcaklığının artması ile CuO (tenorit) fazına dönüştüğü açıkça görülmüştür. Filmin kırılma indisi değerleri görünür bölge ortasında (550 nm) 70 ^{o}C'de 2.50, 100 ^{o}C'de 3.23, 300 ^{o}C'de 3.34, 500 ^{o}C'de 8.13 olarak bulunmuştur. İnce filmin 70, 100 ve 300 ^{o}C tavlama sıcaklıklarında bulunan kırılma indisi değeri bir birlerine yakın bulunmuştur. 500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise kırılma indisi değerlerinin dalga boyunun azalışı ile arttığı tespit edilmiştir. 70 ve 100 ^{o}C tavlama sıcaklıklarında dalga boyuna bağlı yansıma değerlerinin bir birine yakın olduğu, 300 ^{o}C tavlama sıcaklığında bir miktar arttığı görülmüştür.

500 ^{o}C tavlama sıcaklığında ise yasıma değerlerinin görünür bölge (400-700 nm) içinde çok arttığı açıkça görülmüştür. Bütün tavlama sıcaklıklarında dalga boyunun artması ile yakın kızıl ötesi bölgesi (750-1100 nm) için yansıma değerleri %10-20 bulunmuştur. Bakır oksit filmin görünür bölge ortasında (550 nm) kırılma indisi değeri 70 ^{o}C'de 2.95, 100 ^{o}C'de 3.10, 300 ^{o}C'de 3.85, 500 ^{o}C'de ise 11 civarında değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

70 ^{o}C'de üretilen ve tavlanan filmlerin morfolojik yapısı dijital bilgisayar kontrolü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. 70 ^{o}C'de ve 10 daldırma döngüsü ile elde edilen filmin FE-SEM görüntüsünde filmin baskın bir şekilde küre benzeri kümelenmiş taneciklerden ve az da olsa çubuksu yapılardan oluştuğu görülmüştür. Küre benzeri kümelerin homojen sayılabilecek bir dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir. Filmi oluşturan tanecik kümelerinin büyüklükleri 74.6-370.4 nm arasında değişmektedir. 100 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filminde küresel kümelerin sıcaklık etkisi ile daha da küresel bir yapıya doğru kaydığı, küme boyutlarının ise 107.4-402.0 nm arasında değişerek azda olsa arttığı görülmüştür. 300 ^{o}C'de tavlanan Cu_2O ince filminde nano yapının sıcaklık etkisi ile tanecikler ve kümeler arası boşlukların azaldığı görülmüştür. Küme yarıçaplarının 271.3-375.9 nm arasında değiştiği, 300 ^{o}C'de tavlama ile küme büyüklüklerinin fazla değişmediği tespit edilmiştir. 500 ^{o}C'de tavlanan filmin FE-SEM görüntüsünde ise nano taneciklerden oluşan küme boyutlarının küçüldüğü, kümeler arası boşlukların kapanarak daha sıkı bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Filmi oluşturan küre benzeri kümelerin çapları 195.9 nm'den 363.0 nm'ye kadar değişmektedir.

70 ^{o}C'de 30 daldırma döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin Fe-SEM görüntüsünde nano parçacıklardan oluşan küremsi kümelerin ve az miktardaki çubuksu yapıların boşluksuz olarak homojen bir şekilde dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Film oluşum aşamasında oluşan çekirdekler tüm yüzeye dağılmış, daha geniş, daha sıkı ve boşluksuz kümeler (adacıklar) oluşmuştur. Küremsi oluşan kümelerin çapları 234.7-620.4'nm arasında değişmektedir. 100 ^{o}C'de tavlanan

Cu_2O ince filmin mikro yapısının sıcaklık etkisi ile daha da küresel hale dönüştüğü, taneciklerden oluşan küme boyutlarının ise 237.2-658.4 nm arasında değişerek azda olsa bir miktar arttığı görülmüştür. 300 ^oC'de tavlanan Cu_2O ince filmde sıcaklık etkisi ile kümelerin daha sıklaştığı ve karnabahar benzeri bir yapıya döndüğü görülmektedir. 500 ^oC'de tavlanan filmin FE-SEM görüntüsünde ise filmin tanecik yapısının daha homojen olduğu, taneciklerden oluşan kümelerin iç içe geçerek daha sıkı hale geldiği görülmüştür.

70 ^oC'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsünde, filmin nano yapısının küre benzeri partiküller ve az da olsa çubuksu tanecikler şeklinde homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Film oluşum aşaması sırasında oluşan çekirdekler tüm yüzeye dağılmış, daha sıkı ve boşluksuz düzgün yüzeyli partiküller oluşmuştur. 40 daldırma döngüsü ile elde edilen filmin tanecik büyüklüğünün ve dağılımının 10 ve 30 daldırma döngüsü ile elde edilenlerden daha sıkı ve daha homojen olduğu tespit edilmiştir. Filmin 100 ^oC'de tavlanması ile nano tanelerden oluşan partiküllerin küreselliğinin arttığı, boyutlarının ise fazla değişmediği görülmüştür. 300 ^oC'de tavlanan filmde sıcaklık etkisi ile partiküllerin daha sıklaştığı ve karnabaharımsı bir yapıya döndüğü görülmüştür. 500 ^oC'de tavlanan filmin FE-SEM görüntüsünde ise sıcaklık etkisi ile küme sınırlarının ortadan kalktığı, yapının daha da sıkılaştığı, birim alandaki kristal sayısının arttığı ve partiküllerin porozitesiz olduğu tespit edilmiştir.

FE-SEM görüntülerinde artan film kalınlığına bağlı olarak tanecikler arasındaki boşlukların gittikçe azaldığı, tanecik kümelerinin arttığı ve homojen dağılım gösterdiği görülmüştür. Bakır oksit filmlerinde filmi oluşturan nano yapıdaki taneciklerin gül, plaka, tel, fıstık, küre gibi değişik şekillerde oluşmasında, kullanılan çözeltilerin molariteleri ve seçilen film üretme yönteminin etkin rol oynadığı anlaşılmıştır.

5.2. Öneriler

Yarıiletken bakır oksit ince filmler SILAR yöntemi ile 70 ^{o}C de cam alttabanlar üzerinde elde edildi ve farklı sıcaklıklarda tavlandı. Elde edilen sonuçlar (yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel) ışığında bundan sonraki çalışmalarımızda bu filmlerinin oda sıcaklığındaki düşük optik geçirgenliklerinden dolayı güneş pili yapımında soğurucu (p-tipi) tabaka olarak kullanmayı planlamaktayız. Ayrıca, bu bakır oksit ince filmlerin farklı pH konsantrasyonlarında fiziksel özelliklerinin nasıl değişeceğinin araştırılması hedeflerimiz arasındadır.

KAYNAKLAR

Agbo, P. E., Ibeh, G. F., Okeke, S. O., Epke, J. E., 2013. Chemically Deposited Cuprous Oxide Thin Film on Titanium Oxide For Solar Applications. Communications in Applied Sciences, 1:38-46.

Ahirrao, P. B., Sankapal, B. R., Patil, R. S., 2011. Nanocrystalline P-Type-Cuprous Oxide Thin Films by Room Temperature Chemical Bath Deposition Method. Journal of Alloys and Compounds, 509:5551-5554.

Alami, A. H., Allagui, A., Alawadhi, H., 2014. Microstructural and Optical Studies of CuO Thin Films Prepared by Chemical Ageing of Copper Substrate in Alkaline Ammonia Solution. Journal of Alloys and Compounds, 617:542-546.

Alkoy, E. M. and 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, 79:221-230.

Al-Kuhaili, M. F., 2008. Characterization of Copper Oxide Thin Films Deposited by The Thermal Evaporation of Cuprous Oxide (Cu_2O). Vacuum, 82:623-629.

Altındemir, G., 2016. SILAR Yöntemi ile Farklı Bakır Tuz Kaynakları Kullanılarak Yarıiletken Cu_2O İnce Filmlerin Depolanması ve Karakterizasyonu. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 139s.

Arslan, T., 2010. X-Işınları ve Kullanım Alanları. G.Ü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 24s.

Asıl, H., 2010. Geniş Bant Aralıklı ZnO'nun, Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi, Karakterizasyonu ve Mümkün Elektronik Uygulamalarının Araştırılması. A.Ü. Doktora Tezi, Erzurum, 165s.

Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, 616s.

Azaroff, L. V., 1960. Introduction to Solids. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 460p.

Balamurugan, B. and Mehta, B. R., 2001. Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation. Thin Solid Films, 396:90-96.

Bar-Lev, A., 1979. Semiconductors and Electronic Devices. Prentice-Hall International, London, 381p.

Bayansal, F., Çetinkara, H. A., Kahraman, S., Çakmak, H. M., Güder, H. S., 2012. Nano-Structured CuO Films Prepared by Simple Solution Methods: Plate-Like, Needle-Like and Network-Like Architectures. Ceramics International, 38:1859-1866.

Bayansal, F., Kahraman, S., Çankaya, G., Çetinkara, H. A., Güder, H. S., Çakmak, H. M., 2011. Growth of Homogenous CuO Nano-Structured Thin Films by A Simple Solution Method. Journal of Alloys and Compounds, 509:2094-2098.

Bayansal, F., Şahin, B., Yüksel, M., Çetinkara, H. A., 2013. SILAR-Based Growth of Nanostructured CuO Thin Films From Alkaline Baths Containing Saccharin As Additive. Materials Letters, 98:197-200.

Blackmore, J. M. and Cullis, A. G., 1991. The Structure of ZnS Thin Films Deposited R.F. Sputtering. Thin Solid Films, 199(2):321-324.

Bushra, K. H. M., Khudayer, I. H., Ayser, J. I., 2014. Effect Ambient Oxidation on Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 3(1):8694-8700.

Carbonea, L. and Cozzolia, P. D., 2010. Colloidal Heterostructured Nanocrystals: Synthesis and Growth Mechanisms. Science Direct, 5: 449-493.

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 Tecnique. Solar Energy Matterials & Solar Cells, 147: 17-26.

Chen, H. L., Chiang, T. H., Wu, M. C., 2012. Evolution of Morphology of Nano-Scale CuO Grown on Copper Metal Sheets in 5 wt% NaCl Solution of Spray Fog Environment. Applied Surface Science, 2:278-283.

Chowdhury, A., Bijalwan, P. K., Sahu, R. K., 2014. Investigations on the Role Of Alkali To Obtain Modulateddefect Concentrations for Cu_2O Thin Films. Applied Surface Science, 289:430-436.

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

Çabuk, S., 1992. İnce Film SnO/Cu_2O Güneş Pilleri. Ç.Ü. Yüksek Lisans Tezi, Adana, 47s.

Das, D., Nath, B. C., Phukon, P., Dolui, S. K., 2013. Synthesis and Evaluation of Antioxidant and Antibacterial Behavior Of CuO Nanoparticles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 101:430-433.

Das, R. and Pandey, S., 2011. Comparison of Optical Properties of Bulk and Nano Crystalline Thin Films of CdS Using Different Precursors. International Journal of Material Science, 1(1):35-40.

Demel, J., Zhigunov, A., Jirka, I., Klementova, M., Lang, K., 2015. Facile Synthesis of CuO Nanosheets Via the Controlled Delamination of Layered Copper Hydroxide Acetate. Journal of Colloid and Interface Science, 452:174-179.

Demir, R., 2010. Kimyasal Depolama Yöntemi ile CdS İnce Filminin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. ANAÜ. Doktora Tezi, Eskişehir, 112s.

Dikici, M., 2012. Katıhal Fiziği. Seçkin Yayıncılık, Ankara, 424s.

Dilip, K. R., 1992. Physics of Semiconductor Devices. Universities Press Hyderabad, India, 470p.

Drobny, V. F. and Pulfrey, L., 1979. Properties of Reactively-Sputtered Copper Oxide Thin Films. Thin Solid Films, 61:89-98.

Durlu, T. N., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set Ofset Ltd., Ankara, 313s.

Eckertova, L, 1986. Physics of Thin Films. Plenum Press, New York and London, 340 p.

Edmundo, A., Deen, M. J., Claeys, C. L., 2001. Low Temperature Electronics: Physics, Devices, Circuit and Applications. Academic Press, USA, 964p.

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

Engin, R., 1995. Güneş Pilleri, Van, 152s.

Erken, Ö. (2015). Kimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanan Zns Ve Zn1-Xsmnx(0.01≤X≤0.1) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal, Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 223s.

Eya, O., Ekpunobi, A. J., Okeke, C. E., 2005. Optical Properties of Cuprous Oxide Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition Technique. The Pacific Journal of Science and Technology, 6:98-104.

Freund, L. B. and Suresh, S., 2003. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge University Press, 774p.

Gopalakrishna, D., Vijayalakshmi, K., Ravidhas, C., 2013. Effect of annealing on the properties of nano structured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity. Ceramics International, 39p.

Göde, F., 2007. Kimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. ANAÜ. Doktora tezi, 118s.

Göymen, B. ve Demirel, B., 2013. Katı Hale Giriş. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 182s.

Guo, L., Zhao, M., Zhuang, D. M., Cao, M. , Ouyang, L., Li, X., Sun, R., Gao, Z., 2015. Influences of CuO Phase on Electrical and Optical Performance Of Cu_2O Films Prepared by Middle Frequency Magnetron Sputtering. Applied Surface Science, 359: 36-40.

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

Güneri, E., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 154s.

Halin, D. S. C., Talib, I. A., Hamid, M. A. A., Daud, A. R., 2008. Characterization of Cuprous Oxide Thin Films on *n*-Si Substrate Prepared by Sol-Gel Spin Coating. Solid State Science and Technology, 16(1): 232-237.

Hall, H., 1987. Solid State Physics. Arrowsmith Ltd. Bristol, 240p.

Hameş, Y. and San, S. E., 2004. CdO/Cu_2O Solar Cells by Chemical Deposition. Solar Energy, 77: 291-294.

Hammond, C., 2001. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Pres., New York, 320p.

Hasançebi, Ö., 2006. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Balır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 55s.

Horzum, Ş., 2005. Kimyasal Olarak Kaplanmış Cu_2O İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 64s.

Hsueh, H. T., Hsueh, T. J., Chang, S. J., Hung, F. Y., Tsai, T. Y., Weng, W. Y., Hsu, C. L., Dai, B. T., 2011. CuO Nanowire-Based Humidity Sensors Prepared on Glass Substrate. Sensors and Actuators B: Chemical, 156: 906-911.

Huang, M. C., Wang, T., Chang, W. S., Lin, J. C., Wu, C. C., Chen, I. C., Peng, K. C., Lee, S. W., 2014. Temperature Dependence on p-Cu_2O Thin Film Electrochemically Deposited Onto Copper Substrate. Applied Surface Science, 301:369-377.

Jang, J., Chung, S., Kang, H., Subramanian, V., 2016. P-type CuO and Cu_2O Transistors Derived from a Sol–Gel Copper (II) Acetate Monohydrate Precursor. Thin Solid Films, 600:157-161.

Johan, M. R., Suan, M. S. M., Hawari, N. L., Ching, H. A., 2011. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. International Journal of Electrochemical Science, 6:6094-6104.

Joseph, M. C., Tsotos, C., Baker, M. A., Kench, P. J., Rebholz, C., Matthews, A., Leyland, A., 2005. Characterisation and Tribological Evaluation of Nitrogen-Containing Molybdenum–Copper PVD Metallic Nanocomposite Films. Surface & Coatings Technology, 190:345-356.

Jundale, D., Pawar, S., Chougule, M., Godse, P., Patil, S., Raut, B., Sen, S., Patil, V., 2011. Nanocrystalline CuO Thin Films for H_2S Monitoring: Microstructural and Optoelectronic Characterization. Journal of Sensor Technology, 1:36-46.

Karabat, M. F. ve İsmail, A., 2015. Al/CuO/p-Si/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri. Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 5(1):40-53.

Karakaya, S. ve Özbaş, Ö., 2014. CdS:In Filmlerinin Optik, Yüzey ve Elektrik Özellikleri Üzerine Isıl Tavlamanın Etkisi. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 3(1):1-7.

Kasap, S. and Capper, P., 2006. Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Science+Business Media, 708p.

Kawwam, M., Alharbi, F. H., Kayed, T., Aldwayyan, A., Alyamani, A., 2013. Characterization of CuO(1 1 1)/MgO(1 0 0) Films Grown Under Two Different PLD Backgrounds. Applied Surface Science, 276:7-12.

Kawwam, M., Alharbi, F., Aldwayyan, A., Lebbou, K., 2012. Morphological Study of PLD Grown CuO Films on SrTiO3, Sapphire, Quartz and MgO Substrates. Applied Surface Science, 258:9949-9953.

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.

Kim, Y. S., Hwang, I. S., Kim, S. J., Lee, C. Y., Lee, J. H., 2008. CuO Nanowire Gas Sensors for Air Quality Control in Automotive Cabin. Sensors and Actuators B: Chemical, 135:298-303.

Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc., New York, 434p.

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, 106:292–295.

Krishnan, S., Haseeb, A. S., Johan, M. R., 2014. Low Dimensional CuO Nanocomposites Synthesis by Pulsed Wire Explosion and Their Crystal Growth Mechanism. Ceramics International, 40:9907-9916.

Kumar, K. S., Suresh, S., Murugesan, S., Raj, S. P., 2013. CuO Thin Films Made of Nanofibers for Solar Selective Absorber Applications. Solar Energy, 94:299-304.

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, 17:3773-3780.

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, 285:7558-758.

Lee, Y. H., Leu, I. C., Chang, S. T., Liao, C. L., Fung, K. Z., 2004. The Electrochemical Capacities and Cycle Retention of Electrochemically Deposited Cu_2O Thin Film Toward Lithium. Electrochimica Acta, 50:553-559.

Li, F. M., Waddingham, R., Milne, W. I., Flewitt, A. J., Speakman, S., Dutson, J., Wakeham, S., Thwaites, M., 2011. Low Temperature (<100 °C) Deposited P-type Cuprous Oxide Thin Films: Importance of Controlled Oxygen and Deposition Energy. Thin Solid Films, 520: 1278-1284.

Liao, A. Z., Zhu, W. D., Chen, J. B., Zhang, X. Q., Wang, C. W., 2014. Vertically Aligned Single-Crystalline Ultra-Thin CuO Nanosheets: Low-Temperature Fabrication, Growth Mechanism, and Excellent Field Emission. Journal of Alloys and Compounds, 609:253-261.

Mageshwari, K. and Sathyamoorthy, R., 2013. Physical Properties of nanocrystalline CuO Thin Films Prepared by the SILAR Method. Materials Science in Semiconductor Processing, 16:337-343.

Mahalingam, T., Chitra, C. S., Chu, J. P., Velumani, S., Sebastian, P. J., 2005. Structural and Annealing Studies of Potentiostatically Deposited Cu_2O Thin Films. Solar Energy Materials & Solar Cells, 88:209-216.

Maiyaly, B. K., Khudayer, I. H., Ibraheim, A. J., 2014. Effect Ambient Oxidation on Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 3:8694-8700.

Maruyama, T., 1998. Copper Oxide Thin Film Prepared by Chemical Vapor Deposition from Copper Dipivaloylmethanate. Solar Energy Materials & Solar Cells, 56:85-92.

Mazhar, M. E., Faglia, G., Baratto, C., Comini, E., Zappa, D., Kumar, R., Sberveglieri, G., 2014. p-Type CuO Nanowires and Thin Film for highly Sensitive Kelvin Probe Gas Sensing Applications. Procedia Engineering, 87:16-19.

Mckelvey, J. P., 1966. Solid State and Semiconductor Physics. Harper & Row, New York, 529p.

More, P. S., Khollam, Y. B., Deshpande, S. B., Date, S. K., Sali, N. D., Bhoraskar, S. V., Sainkar, S. R., Krekar, R. N., Aiyer, R. C., 2004. Introduction of δ-Al_2O_3/Cu_2O Material for H_2 Gas Sensing Applications. Materials Letters, 58:1020-1025.

Moura, A.P., Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C. , Stroppa, D.G., Paris, E.C., Ramirez, A.J., Varela, J.A., Longo, E., 2010. Structure and Growth Mechanism of CuO Plates Obtained by Microwave-Hydrothermal Without Surfactants. Advanced Powder Technology, 21:197-202.

Nag, B. R., 1980. Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, 461p.

Nair, M. T., Guerrero, L., Arenas, O. L., Nair, P. K., 1999. Chemically Deposited Copper Oxide Thin Films: Structural, Optical and Electrical Characteristics. Applied Surface Science, 150:143-151.

Nouget, C., Tapiero, M., Schwab, C., Zielinger, J. P., 1977. Photovoltaic Solar Energy Conf., Luxenburg, 1170p

Olsen, L. C., Addis, F. W., Miller, W., 1982. Experimental and Theoretical Studies of Cu_2O Solar Cells. Solar Cells, 7(3):247-279.

Omar, M. A., 1975. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. Addison-Wesley Publishing, USA, 461 p.

Oral, A. Y., Menşur, E., Aslan, M. H., Başaran, E., 2004. The Preparation of Copper(II) Oxide Thin Films and the Study of Their Microstructures and Optical Properties. Materials Chemistry and Physics, 83:140–144.

Özkan, Ş., 2007. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Doktora Tezi, Eskişehir, 248s.

Öztop, E., 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi İle Kaplanan Polimer Malzemelerin Özellikleri, İTÜ. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 108s.

Pankove, J., I., 1971. Optical Processes In Semiconductors. Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 429p.

Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V. E., Davazoglou, D., 2006. Optical and Structural Properties of Copper Oxide Thin Films Grown by Oxidation of Metal Layers. Thin Solid Films, 515:2428-2432.

Park, H. J., Choi, N. J., Kang, H., Jung, M. Y., Park, J. W., Park, K. H., Lee, D. S., 2014. A ppb-Level Formaldehyde Gas Sensor Based on CuO Nanocubes Prepared Using a Polyol Process. Sensors and Actuators B: Chemical, 203:282-288.

Pathan, H. M., Desai, J. D., Lokhande, C. D., 2002. Modified Chemical Deposition and Physico-Chemical Properties of Copper Sulphide (Cu_2S) Thin Films. Applied Surface Science, 202:47-56.

Pecharsky, V. and Zavalij, P., 2003. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer Science+Business Media, Inc. USA, 703p.

Perkgöz, N. K., Bay, M., 2015. Kimyasal Buhar Yöntemiyle MoS2(1-x)-Se2x Alaşımından Nanoboyutta İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu. Electronic Journal of Occupational Improvement And Research, 2:42-47.

Pillai, S., 2005. Solid State Physics. Solid State Physics. New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 794p.

Pukirda, S., Song, W., Noothongkaew, S., Kim, S. K., Min, B. K., Kim, S. J., Kim, K. S., Myung, S., An, K. S., 2015. Synthesis and Electrical Characterization of Vertically-Aligned ZnO-CuO Hybrid Nanowire p–n Junctions. Applied Surface Science, 351:546-549.

Rastkar, A. R., Niknam, A. R., Shokri, B., 2009. Characterization of Copper Oxide Nanolayers Deposited by Direct Current Magnetron Sputtering. Thin Solid Films, 517:5464-5467.

Ravichandran, A. T., Dhanabalan, K., Valanarasu, S., Vasuhi, A., Kathalingam, A., 2015b. Role of Immersion Time on the Properties of SILAR Deposited CuO Thin Films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26:921-926.

Ravichandran, A. T., Dhanabalan, K., Vasuhi, A., Chandromahan, R., Mantha, S., 2015a. Morphology, Bandgap, and Grain Size Tailoring in Cu_2O Thin Film by SILAR Method. Transactions On Nanotechnology, 14:108-112.

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 & Solar Cells, 68:307-312.

Rosenberg, H., 1978. The Solid State an Introduction to the Physics of Crystals for Students of Physics, Materials Science and Engineering. Clarendon Pres. Oxford, 326 p.

Roy, S. S., Bhuiyan, A. H., Podder, J., 2015. Optical and Electrical Properties of Copper Oxide Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique. Sensors & Transducers, 191:21-27.

Ruelas, M. L., Madrid, P. A., Pereyra, O. E., Flores, W. A., Ruiz, P. P., 2015. Synthesis, Microstructural Characterization and Optical Properties of CuO Nanorods and Nanowires Obtained by Aerosol Assisted CVD. Journal of Alloys and Compounds, 643:46-50.

Sanal, K. C., Vikas, L. S., Jayaraj, M. K., 2014. Room Temperature Deposited Transparent p-Channel CuO Thin Film Transistors. Applied Surface Science, 297:153-157.

Saravanakannan, V. and Radhakrishnan, T., 2014. Structural, Electrical and Optical Characterization of CuO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. International Journal of ChemTech Research, 6:306-310.

Sasagawa, M. and Nosaka, Y., 2003. The Effect of Chelating Reagents on the Layer-by-Layer Formation of CdS Films in the Electroless and Electrochemical Deposition Processes. Electrochimica Acta, 48:483-488.

Serin, N., Yıldız, A., Çam, E., Uzun, Ş., Serin, T., 2012. Fluctuating in the Hopping Rate of CuO Thin Films with Respect to Substrate Temperature. Superlattices and Microstructures, 52:759-764.

Shabu, R., Raj, A. M. E., Sanjeeviraja, C., Ravidhas, C., 2015. Assessment of CuO Thin Films for Its Suitablity as Window Absorbing Layer in Solar Cell Fabrications. Materials Research Bulletin, 68:1-8.

Shabu, R., Raj, M. E., Sanjeeviraja, C., Ravidhas, C., 2015. Assessment of CuO Thin Films for İts Suitablity as Window Absorbing Layer in Solar Cell Fabrications. Materials Research Bulletin, 68:1-8.

Smith, W. F., 1990. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw Hill Publishing Co., New York, 864p.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401.

Sumikura, S., Mori, S., Shimizu, S., Usami, H., Suzuki, E., 2008. Photoelectrochemical Characteristics of Cells with Dyed and Undyed Nanoporous p-type Semiconductor CuO Electrodes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194:143-147.

Sun, H., Wen, C. K., Chen, S. C., Chuang, T. H., Yazdi, M. A. P., Sanchette, F., Billard, A., 2016. Microstructures and Optoelectronic Properties of Cu_xO Films Deposited by High-Power Impulse Magnetron Sputtering. Journal of Alloys and Compounds, 688:672-678

Sze, S. M. and Kwok, K. N., 1976. Phsics of Semiconductor Devices. New Jersey, USA, 814p.

Tanaka, H., Shimakawa, T., Miyata, T., Sato, H., Minami, T., 2005. Effect of AZO Film Deposition Conditions on the Photovoltaic Properties of AZO–Cu_2O Heterojunctions. Applied Surface Science, 244:568-572.

Tolstova, Y., Wilson, S. S., Omelchenko, S. T., Lewis, N. S., Atwater, H. A., 2015. Molecular Beam Epitaxy of Cu2O Heterostructures for Photovoltaics. IEEE, 978:7944-7952.

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. IEEE:379-381.

Ulutaş, C., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş Mns İnce Filmlerin Özelliklerine Isısal Tavlamanın Etkisi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 140s.

Umeri, D. and Emumejaye, R. K., 2015. Comparative Studies on the Morphological and Structural Properties of Silar Deposited Copper Oxide Thin Film on Glass and Stainless Steel Substrates. Global Journal of Advance Engineering Technology and Sciences, 2:33-40.

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

Valladares, S. I., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., 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, 520:6368-6374.

Veglio, F. and Beolchini, F., 1997. Removal of Metals by Biosorption. Hydrometallurgy, 44:301-316.

Wang, L., Liu, G., Xue, D., 2011. Effects of Supporting Electrolyte on Galvanic Deposition of Cu_2O Crystals. Electrochimica Acta, 56:6277- 6283.

Wang, Y., Ghanbaja, J., Soldera, F., Boulet, P., Horwat, D., Mucklıch, 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.

Wang, Y., Jiang, T., Meng, D., Jin, H., Yu, M., 2015. Controllable Fabrication of Nanowire-Like CuO Film by Anodization and Its Properties. Applied Surface Science, 349:636–643.

Wang, Y., Jiang, T., Meng, D., Jin, H., Yu, M., 2015. Controllable Fabrication of Nanowire-Like CuO Film by Anodization Andits Properties. Applied Surface Science, 349:636-643.

Wang, Y., Jiang, T., Meng, D., Yang, J., Li, Y., Ma, Q., Han, J., 2014. Fabrication of Nanostructured CuO Films by Electrodeposition and Their Photocatalytic Properties. Applied Surface Science, 317:414-421.

Whittaker, E., 1981. Crystallography an Introduction for Earth Science (and Other Solid State) students. Pergamon pres., Oxford, 254p.

Wijesundera, R. P., 2010. Fabrication of the CuO/Cu_2O Heterojunction Using an Electrodeposition Technique for Solar Cell Applications. Semiconductor Science And Technology, 25:045015-045020.

Wijesundera, R. P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., Siripala, W., 2006. Growth and Characterisation of Potentiostatically Electrodeposited Cu_2O and Cu Thin Films. Thin Solid Films, 500:241-246.

Won, D. H., 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, 158-159:217-223.

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, 518:6738-6745.

Xu, H. Y., Chen, C., Xu, L., Dong, J. K., 2013. Direct Growth and Shape Control of Cu_2O Film Via One-Step Chemical Bath Deposition. Thin Solid Films, 527:76–80.

Xu, H., Dong, J., Chen, C., 2014. One-Step Chemical Bath Deposition and Photocatalytic Activity of Cu_2O Thin Films with Orientation and Size Controlled by a Chelating Agent. Materials Chemistry and Physics, 143:713-719.

Xue, J., Shen, Q., Liang, W., Lıu, X., Bian, L., Xu, B., 2013. Preparation and Formation Mechanism of Smooth and Uniform Cu_2O Thin Films by Electrodeposition Method. Surface & Coatings Technology, 216:166-171.

Yan, H., Tian, X., Ma, F., Sun, J., 2015. CuO Nanoparticles Fabricated by Direct Thermo-Oxidation of Sputtered Cu Film for VOCs Detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 221:599-605.

Yoon, K. H., Ahn, J. K., Cho, J. Y., 2001. Optical Characteristics of Undoped and Mn Doped ZnS Films. Journal of Materials Science, 36:1373-1376.

Yu, Y. and Zhang, J., 2009. Solution-Phase Synthesis of Rose-Like CuO. Materials Letters, 63:1840-1843.

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, Doi: 10.1016.

Zhang, H., Zhu, Q., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, L., Yu, B., 2007. One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu_2O Microspheres with Nanocrystals- Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties. Advanced Functional Materials, 17:2766-2771.

Zhang, L., Mcmillon, L., Mcnatt, J., 2013. Gas-Dependent Bandgap and Electrical Conductivity of Cu_2O Thin Films. Solar Energy Materials & Solar Cells, 108:230-234.

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, 517:5700-5704.

Zhu, J., Li, D., Chen, H., Yang, X., Lu, L., Wang, X., 2004. Highly Dispersed CuO Nanoparticles Prepared by a Novel Quick-Precipitation Method. Materials Letters, 58:3324-3327.

Zor, M. and Hogarth, C. A., 1987. High Field Electrical Conduction in Thin Films of Polypropylene. Physica Status Solidi, 99:513-519.

Zor, M., 1991. Modern Fizik Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri. Anadolu Üniversitesi Yayınları, 99s.

http://slideplayer.biz.tr/slide/3671036/ (Erişim Tarihi: 12 Mayıs 2016)

http://www.diracdelta.co.uk/science/source/m/i/miller%20indices/source.html#.V9JjXPmLTq4 (Erişim Tarihi: 2 Ocak 2016)

http://www.panalytical.com/technology-background/braggs-law.htm (Erişim Tarihi: 20 Eylül 2015)

http://www.radartutorial.eu/ 21.semiconductors/hl04.tr.html (Erişim Tarihi: 23 Eylül 2016)

http://www.xraymachines.info/article/56798049/x-ray-diffraction-crystal-structure/ (Erişim Tarihi: 2 Ekim 2015)

http:/wcp-ap.eng.hokudai.ac.jp/takakura/gallery3.html (Erişim Tarihi: 23 Eylül 2016)

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bravais_lattices.svg (Erişim Tarihi: 21 Haziran 2016)

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Carbon_lattice_diamond.png (Erişim Tarihi: 23 Eylül 2016)

ÖZGEÇMİŞ

3 Aralık 1969 yılında Elazığ'da doğdu. Orta öğrenimini Adana Atatürk Ortaokulunda ve lise öğrenimini Adana Merkez Teknik Lisesinde tamamladı. 1988 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde yükseköğretime başladı ve 1992 yılında mezun oldu. 1992-1993 Yılları arasında Kozan Meslek Yüksekokulunda öğretim görevlisi olarak çalıştı. 1993 Yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve aynı yıl Adana Özel Gönen Kolejinde Fizik öğretmeni olarak çalışmaya başladı. 1995 Yılında yüksek lisans çalışmasını tamamladı. 1999 Yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde öğretim görevlisi olarak görev yapmaya başladı. 2010 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2005 yılından itibaren Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.