

**KALAY KATKISININ CuO İNCE FİLMLERİN YAPISAL
OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

NİZAMETTİN İPEK

HAZİRAN 2025

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALAY KATKISININ CuO İNCE FİLMLERİN YAPISAL,
OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

NİZAMETTİN İPEK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
FİZİK ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

HAZİRAN 2025

DIYARBAKIR

KALAY KATKISININ CuO İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Nizamettin İPEK tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Fizik Ana Bilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

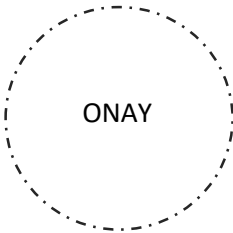
Doç. Dr. Şılan BATURAY
Danışman, **Fizik Bölümü,**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Işık Yeşim ERDAMAR (*)
Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Şılan BATURAY (**)
Fizik Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Cihat ÖZAYDIN
Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Baman Üniversitesi



Savunma Tarihi: 24/06/2025

(*) Jüri Başkanı.
(**) Tez Danışmanı.



Babama ve Aileme...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanıyla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: NİZAMETTİN İPEK

İmza:

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanma sürecinde, akademik bilgi ve birikimini benimle paylaşarak yol gösterici olan, çalışmamın her aşamasında desteğini esirgemeyen, özellikle deney setlerinin oluşturulması, analizlerin gerçekleştirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve tez taslağındaki düzeltmelerin yapılması konularında aktif bir şekilde katkı sunan danışmanım Doç. Dr. Şilan BATURAY'a en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Kendisinin yönlendirmeleri, sabırlı yaklaşımı ve akademik rehberliği, bu çalışmanın şekillenmesinde büyük rol oynamıştır. Tüm bunların yanı sıra, eğitim hayatım boyunca beni daima destekleyen, bana inanan ve her koşulda yanımda olan aileme gönülden teşekkür ederim.

Onların sevgisi, sabrı ve desteği olmasaydı, bu süreci başarıyla tamamlamam mümkün olmazdı. Son olarak, çalışmamın yürütülmesinde gerekli altyapıyı sağlayan ve olanaklarını kullanmama izin veren kurumuma ve ilgili laboratuvar birimlerine de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 İnce Film.....	2
1.1.1 Fiziksel Buhar Depolama.....	6
1.1.2 Kimyasal Buhar Depolama.....	8
1.1.3 Dönel Kaplama	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
3. MALZEME VE YÖNTEM	22
3.1 İnce Filmlerinin Hazırlık Süreci.....	23
3.2 X-Işınları ve Özellikleri.....	25
3.3 X-Işını Tüpü ve Oluşumu.....	27
3.4 Bragg Yasası.....	29
3.5 X-Işınları Kırınım Yöntemleri.....	30
3.6 Numunelerin İletkenliklerinin Dört Nokta Kontak Teknikleri.....	33
3.7 Ultraviyole ve Görünür Bölge Soğurma Spektrofotometresi.....	36
3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu	40
4. TARTIŞMA	44
4.1 Yapısal Özellik	44
4.2 CuO ince filmlerinin optik özellikleri	52
4.3 Elektriksel Özellik	72
5. SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	83

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Fiziksel buhar depolamanın sistematik diyagramı.....	7
Şekil 1.2 Kimyasal buhar depolama sistemi için sistematik diyagram.....	9
Şekil 1.3 Dönel kaplama tekniği sistematik diyagramı.....	11
Şekil 3.1 X-ışını radyasyonu tüpü.....	28
Şekil 3.2 X-ışınlarının kristallerdeki atomik düzlemlerden kırınımına uğraması sürecinde PP', QQ' ve RR' gibi paralel düzlemler ile bu düzlemler arasındaki mesafe d ile gösterilir.	29
Şekil 3.3 Laue yöntemi deneysel düzeneği	31
Şekil 3.4 Döner kristal tekniğinden deneysel düzeneği	32
Şekil 3.5 Dört nokta Hall etkisi.....	34
Şekil 3.6 Dört nokta Hall etkisi cihaz gösterimi (Dicle Üniversitesi).....	35
Şekil 3.7 Van der Pauw yöntemi şematik gösterimi	36
Şekil 3.8 Uv-vis Spektrofotometre cihazındaki ana bileşenler	38
Şekil 3.9 Numune ile gelen elektron demetinin etkileşmesi	41
Şekil 4.1 Katkısız CuO ince film XRD spektrumu	46
Şekil 4.2 %1 Sm katkılı CuO ince film XRD spektrumu	46
Şekil 4.3 %1 Sn katkılı CuO ince film XRD spektrumu	47
Şekil 4.4 %1 Sm ve %1 Sn katkılı CuO ince film XRD spektrumu	47
Şekil 4.5 %1 Sm ve %2 Sn katkılı CuO ince film XRD spektrumu	48
Şekil 4.6 CuO ince film XRD spektrumu	48
Şekil 4.7 Katkı maddesine bağlı olarak (-111) yönelimi için kristalit büyüklüğü ve dislokasyon değerlerindeki değişim	51
Şekil 4.8 Katkı maddesine bağlı olarak (200) yönelimi için kristalit büyüklüğü ve dislokasyon değerlerindeki değişim	51
Şekil 4.9 Elde edilen ince filmlerin soğurma grafiği	52
Şekil 4.10 10 300–1100 nm dalga boyu aralığında elde edilen ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarını (%T)	53
Şekil 4.11 CuO ince filmlerinin oda sıcaklığındaki soğurma katsayısı spektrumları	55
Şekil 4.12 CuO ince filmlerine ait enerji bant aralığı grafiği.....	57
Şekil 4.13 Elde edilen ince filmlere ait sönüm katsayısı	61
Şekil 4.14 Elde edilen CuO örneklerine ait yüzey derinliği.....	63

Şekil 4.15 Elde edilen ince filmlere ait optik iletkenlik grafiği	64
Şekil 4.16 CuO-0, CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmleri için $\ln(\alpha)$ ve enerji bandı arasındaki değişim.....	65
Şekil 4.17 İki farklı büyütmede CuO-1 ince film SEM görüntüsü	66
Şekil 4.18 İki farklı büyütmede CuO-2 ince film SEM görüntüsü	67
Şekil 4.19 İki farklı büyütmede CuO-3 ince film SEM görüntüsü	67
Şekil 4.20 İki farklı büyütmede CuO-4 ince film SEM görüntüsü	68
Şekil 4.21 İki farklı büyütmede CuO-5 ince film SEM görüntüsü	68
Şekil 4.22 CuO-1 ince film EDX grafiği	69
Şekil 4.23 CuO-2 ince film EDX grafiği	70
Şekil 4.24 CuO-3 ince film EDX grafiği	70
Şekil 4.25 CuO-4 ince film EDX grafiği	71
Şekil 4.26 CuO-5 ince film EDX grafiği	71

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1 Kırınım Yöntemleri.....	30
Tablo 4.1 XRD verilerinden elde edilen CuO ince filmlerine ait kristal parametreleri	50
Tablo 4.2 CuO ince filmlerine ait optik parametreler	60



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge ve Kısaltmalar	Açıklama
°C	Selsiyus
T	Geçirgenlik
nm	Nanometre
Ω	Ohm Metre
μm	Mikrometre
Å	Angstrom
θ	Teta
λ	Lambda
α	Soğurma katsayısı
ε	Mikro-gerinim
δ	Dislokasyon yoğunluğu
IR	Kızılötesi
CuO/Cu ₂ O	Bakır oksit
Ti	Titanyum
Zr	Zirkonyum
H ₂ S	Hidroflorik asit
UV–Vis	Ultraviyole-görünür spektrofotometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
ZnO	Çinko oksit
TiO ₂	Titanyum dioksit
PL	Fotoluminesans
GaAs	Galyum arsenik
GaN	Galyum nitrat
Si	Silisyum

InP	İndiyum fospat
CTS	Cu_2SnS_3
NaOH	Sodyum hidroksit
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
I-V	Akım gerilim
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
PLA	Darbeli lazer ablasyonu
SILAR	Ardışık iyon katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
Ag	Gümüş
RF	Radyo frekans
MBE	Moleküler ışın epitaksisi
APCVD	Atmosferik basınç kiyasal buhar depolama
LPCVD	Düşük basınç kiyasal buhar depolama
PECVD	Plazma destekli kiyasal buhar depolama
MOCVD	Metal organic kiyasal buhar depolama

ÖZET

KALAY KATKISININ BAKIR OKSİT İNCE FİMLERİN YAPISAL OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

İPEK, Nizamettin

Yüksek Lisans, Fizik Bölümü

Danışman: Doç. Dr. Şilan BATURAY

Haziran 2025, 99 sayfa

Bu çalışmada, farklı katkı maddeleri ile zenginleştirilmiş bakır oksit (CuO) ince filmler, dönel kaplama yöntemi ile cam altlıklar üzerine biriktirilmiş ve 500 °C sıcaklıkta tavlama işlemi uygulanmıştır. Çalışmanın temel amacı, katkı maddelerinin CuO ince filmlerin kristal yapısı üzerindeki etkilerini X-ışını kırınım (XRD) analizleri aracılığıyla belirlemek, bu doğrultuda kristal büyüklüğü, kristal yönelimi, mikro-gerinim ve dislokasyon yoğunluğu gibi kristalit özellikleri incelemektir. XRD analizleri sonucunda katkısız ve katkılı tüm filmlerin monoklinik yapıya sahip, polikristalin özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Katkı maddelerinin varlığı, XRD desenlerinde kırınım piklerinin şiddetinde ve konumlarında küçük kaymalara neden olmuştur. Bu kaymalar, katkılarının kristal örgü parametrelerinde değişikliğe, iç gerilim oluşumuna ve kristal yöneliminde farklılaşmalara yol açtığını göstermektedir. Ayrıca piklerin keskinliğinde ve yoğunluklarında gözlemlenen değişiklikler, katkılarının kristal büyümesi ve kristallenme kalitesi üzerinde etkili olduğunu kanıtlamaktadır. Optik soğurma analizleri, katkısız CuO ince filminin yaklaşık 374 nm dalga boyunda bir soğurma pikine sahip olduğunu göstermiştir. %1 mol Sm katkısı ile bu soğurma kenarında hafif bir kırmızıya kayma gözlenmiş ve pik 377 nm'ye kaymıştır. Bu kayma, tane boyutunda azalma ve kuantum sınırlama etkilerine işaret etmektedir. Gözlemlenen soğurma pikleri, parçacıklar içinde yüksek derecede yapısal düzen olduğunu ve metal iyonları arasındaki verici-alıcı etkileşimlerin malzemenin elektronik yapısını değiştirerek bant geçişleriyle ilişkili boyut-kantizasyon etkisine yol açtığını göstermektedir. UV bölgesinde ise katkısız ve katkılı örneklerde soğurma azalmakta ve zayıf bir soğurma piki eşlik etmektedir. Soğurmadaki azalma, malzeme içindeki yapısal kusurlar ve yeni moleküller arası bağların elektronik geçişlere etkisiyle ilişkilendirilmektedir. Dalga boyu arttıkça tüm örneklerde soğurmanın belirgin şekilde azalması, katkı maddelerinin CuO'nun yapısal ve optik özellikleri üzerinde önemli etkiler oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

Katkısız, samaryum (Sm) katkılı, kalay (Sn) katkılı ve Sm/Sn eş katkılı CuO ince filmlerin kristalografik, yüzeysel ve optik davranışları araştırılmıştır. İnce filmler, dönel kaplama tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine üretilmiştir. Sm, Sn katkıları ve Sm/Sn eş katkısı, CuO ince filmlerin soğurma özelliklerini değiştirerek, bu malzemeleri güneş pili uygulamaları için daha uygun hale getirmiştir. Bu ince filmlerin optik özellikleri; kırılma indisi, statik dielektrik sabiti ve yüksek frekanslı dielektrik sabiti gibi çeşitli önemli parametreler hesaplanarak karakterize edilmiştir. Söz konusu değerler, literatürde yaygın olarak kullanılan Moss, Herve & Vandamme ve Ravindra bağıntıları kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, tüm yöntemler arasında iyi bir uyum göstermiş ve böylece verilerin tutarlılığı ve güvenilirliği doğrulanmıştır. İncelenen farklı bileşimler arasında, katkısız CuO ince film, görünür ışık bölgesinde en yüksek soğurma katsayısını göstermiştir. Bu bulgu oldukça önemlidir; zira yüksek soğurma katsayısı, daha iyi ışık soğurulması anlamına gelir ve bu da güneş pili verimliliğinin artırılması açısından kritik bir faktördür. Ayrıca, katkısız CuO ince film, daha düşük bant aralıklarında daha yüksek yüzey derinliği sergilemiştir; bu da malzemenin belirli

uygulamalarda iyi bir performans göstereceğine işaret etmektedir. Bununla birlikte, katkısız CuO ince film, büyük bant aralığı bölgesinde en yüksek optik iletkenliği göstermiştir; bu özellik güneş pilleri ve fotodedektörler açısından oldukça avantajlıdır. Katkısız CuO ince filmin geliştirilmiş optik özellikleri, onu güneş pillerinde ve fotodedektörlerde aktif soğurucu katman olarak kullanılmak üzere ideal bir aday haline getirmektedir. Artan soğurma ve iletkenlik özellikleri, güneş enerjisinin daha verimli dönüştürülmesine katkı sağlayabilir ve bu sayede gelecekteki yenilenebilir enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli bir rol oynayabilir. Sonuç olarak, bu çalışma Sm katkısı, Sn katkısı ve Sm/Sn eş katkısının CuO ince filmlerin optik özelliklerini iyileştirmede etkili bir strateji olduğunu ve bu sayede CuO'nun güneş pili uygulamaları için daha etkili bir malzeme haline gelebileceğini ortaya koymaktadır. Samaryum ve kalay katkısının farklı oranlarda CuO ince filmlerin yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Dönel kaplama yöntemi ile hazırlanan katkısız CuO, %1 Sm katkılı CuO, %1 Sn katkılı CuO, %1 Sn+%1 Sm CuO ve %1 Sm+%2 Sn katkılı CuO ince filmlerin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntülerde, katkısız CuO, %1 Sm katkılı CuO, %1 Sn katkılı ve %1 Sm+%2 Sn katkılı CuO numaralı filmlerin pürüzsüz ve düzgün yüzey yapısına sahip olduğu ve alt tabakaya iyi yapıştığı belirlenmiştir. Özellikle %1 Sn katkılı CuO-3 filminde yoğun paketlenmiş bir topoloji ve artmış nanoparçacık kaplama oranı gözlemlenmiştir. Bu morfolojik değişimlerin, filmlerin öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği gibi elektriksel özelliklerini etkilediği saptanmıştır. Ayrıca, CuO ve %1 Sm+%2 Sn CuO ince filmlerinde hafif topaklanma ve poligonal ile yarı-küresel nanoyapıların bir arada bulunduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kalay-Samaryum katkısı, CuO, XRD, SEM, Uv-Vis

ABSTRACT

THE EFFECT OF TIN DOPING ON THE STRUCTURAL OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF COPPER OXIDE THIN FILMS

İPEK, Nizamettin

Master of Science in Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şilan BATURAY

June 2025, 99 pages

In this research, copper oxide (CuO) thin films doped with various elements were prepared on glass substrates using the spin coating technique, followed by annealing at 500 °C in an air environment. The primary aim was to explore how the introduction of dopant materials influences the structural characteristics of CuO films, with a particular emphasis on parameters such as crystallite size, preferred orientation, microstrain, and dislocation density, assessed via X-ray diffraction (XRD) analysis. The XRD results confirmed that all samples, whether doped or undoped, exhibited a polycrystalline structure consistent with the monoclinic phase of CuO. The incorporation of dopants led to subtle shifts in both the positions and intensities of the diffraction peaks, suggesting alterations in lattice parameters, the development of internal stresses, and modifications in the dominant crystal orientation. Furthermore, variations in peak sharpness and intensity pointed to significant effects of doping on crystal growth behavior and the overall degree of crystallinity within the films.

Optical absorption measurements demonstrated that the undoped CuO thin film featured a prominent absorption peak around 374 nm. With the introduction of 1 mol% samarium (Sm) as a dopant, a slight redshift of the absorption edge to approximately 377 nm was detected, suggesting a reduction in crystallite size—likely attributed to quantum confinement effects. These absorption features imply an increased level of structural order within the nanostructures, which can be linked to donor–acceptor interactions among metal ions. Such interactions are known to significantly influence the electronic configuration, resulting in size-dependent quantum effects associated with interband transitions. In the ultraviolet region, a decrease in overall absorption was observed for both undoped and Sn/Sm-doped CuO films, along with the appearance of a weak absorption peak. The diminished absorption intensity observed in the undoped CuO sample may be attributed to structural defects arising from newly formed intermolecular bonds between cations and anions, which can interfere with electronic transitions. In all samples, a pronounced decline in absorption with increasing wavelength was evident, reinforcing the conclusion that dopant incorporation significantly alters both the structural characteristics and optical absorption behavior of CuO thin films.

The optical, structural, and morphological characteristics of undoped, Sm-doped, Sn-doped, and Sm/Sn co-doped CuO thin films were systematically examined. The films were fabricated on glass substrates via the spin coating method. The introduction of Sm, Sn, and combined Sm/Sn dopants was found to notably influence the optical absorbance of the CuO films, enhancing their potential for solar cell applications. Key optical parameters—including the refractive index, high-frequency dielectric constant, and static dielectric constant—were calculated to further understand these effects. These values were derived using established theoretical models, specifically the Moss relation, the Herve and Vandamme approach, and the Ravindra model. Notably, the calculated values obtained from the various theoretical models showed strong agreement, confirming the consistency and reliability of the optical

analysis. Among all the compositions investigated, the undoped CuO thin film exhibited the highest absorption coefficient within the visible spectrum—an important result, as a higher absorption coefficient enhances light harvesting, which is critical for the performance of solar cells. Additionally, the undoped film demonstrated a greater skin depth at higher band gap energies, indicating favorable behavior for specific optoelectronic applications. Moreover, it showed the highest optical conductivity in the wide band gap region, a property that is particularly advantageous for devices such as solar cells and photodetectors. The superior optical performance of the undoped CuO thin film highlights its potential as an effective active (absorber) layer in solar cells and photodetectors. Its enhanced absorption capability and high optical conductivity suggest improved solar energy conversion efficiency, aligning well with the increasing demand for sustainable energy technologies. Overall, the findings of this study indicate that doping CuO thin films with Sm, Sn, and their combination is a promising approach to tuning and enhancing the material's optical properties. Such modifications could significantly expand the applicability of CuO in next-generation solar cell devices and other optoelectronic applications.

The influence of samarium and tin doping at varying concentrations on the surface morphology of CuO thin films was examined through scanning electron microscopy (SEM). SEM analyses were conducted on undoped CuO, 1% Sm doped CuO, 1% Sn doped CuO, 1% Sn+1% Sm doped CuO, and 1%Sm+2% Sn doped CuOfilms, all fabricated via the spin coating technique. The results revealed that the undoped CuO, 1% Sm doped CuO, 1% Sn doped CuO, and 1%Sm+2% Sn doped CuOfilms exhibited smooth, uniform surfaces with strong adhesion to the glass substrates. Notably, the CuO-3 film, containing 1% Sn dopant, displayed a densely packed surface morphology with an enhanced nanoparticle coverage, indicating improved film compactness. These morphological features were found to significantly influence key electrical properties, including resistivity, carrier concentration, and mobility. Furthermore, slight agglomeration and the coexistence of polygonal and quasi-spherical nanostructures were observed in the CuO and 1% Sm+2% Sn doped CuOfilms, suggesting a degree of heterogeneity in nanoparticle shape and distribution.

Keywords: Tin-Samarium doping, CuO, XRD, SEM, UV-Vis

1. GİRİŞ

Metal oksit nanoyapılar, son yıllarda optik, elektriksel ve katalitik özellikleri bakımından olağanüstü performans sergilemeleri nedeniyle önemli ölçüde ilgi görmektedir [1]. Bu üstün özellikleri sayesinde, optik, elektronik, enerji sistemleri ve kataliz gibi pek çok alanda geniş uygulama potansiyeline sahip umut verici adaylar olarak değerlendirilmektedir[2]. Bu malzemeler arasında, özellikle güneş pilleri ve güneş ışığı seçici soğurucular gibi enerji dönüşüm cihazlarının geliştirilmesinde büyük potansiyel taşıyan çok yönlü ve maliyet açısından avantajlı bir yarı iletken metal oksit olan bakır oksit ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$), dikkat çekmektedir [3]. CuO monoklinik bir kristal yapıya sahip olup, bant aralığı genellikle 1.0 ile 2.1 eV arasında değişmektedir. Buna karşılık, Cu_2O kübik bir yapıya sahiptir, bant aralığı 2–2.6 eV arasındadır ve siyah renktedir [4], [5]. Ayrıca, bu bileşiklerin bileşenleri toksik değildir, maliyet açısından ekonomiktir ve nispeten basit sentez yöntemleriyle üretilebilmektedir [4]. Uygun bant aralığı enerjisi, görünür bölgedeki yüksek soğurma katsayısı ve çevre dostu yapısı gibi avantajlı özellikleri sayesinde, opto-elektronik uygulamalarda performansının optimize edilmesine yönelik çok sayıda araştırmaya konu olmuştur [6].

Bakır oksit, *p*-tipi bir yarı iletken olarak uzun yıllardır kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bu araştırmalar ağırlıklı olarak sentez yöntemleri, yapısal bütünlük, optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bakır oksit ince filmlerin üretimi için elektro-depolama [7], aktif reaktif buharlaştırma [8], darbeli lazer biriktirme [9] ve Sol-jel dönel kaplama [10] gibi çeşitli ince film kaplama yöntemleri uygulanmıştır. Her bir yöntem kendine özgü avantajlar sunmakla birlikte, dönel kaplama yöntemi, geçiş metali oksit filmlerin üretiminde dikkat çeken, verimli ve etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemin tercih edilme nedenleri arasında basit donanım gereksinimi, film kalınlığının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi, düşük maliyetli oluşu, ölçeklenebilirliği ve dönme hızı, çözelti derişimi ile altlık sıcaklığı gibi kaplama parametrelerinin ayarlanabilir olması yer almaktadır. Tüm bu faktörler, homojen ve yüksek kaliteli ince filmlerin üretimini mümkün kılmaktadır.

Bu çalışmada, dönel kaplama tekniği kullanılarak hem katkısız hem de Sm ve Sn katkılı bakır oksit ince filmler üretilmiştir. Çalışmanın temel amacı, katkılamanın CuO malzeme özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek ve elde edilen örneklerin yapısal, yüzeysel ve optik karakteristiklerini ayrıntılı olarak incelemektir. Optik özellikler, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analizler sayesinde, ince filmlerin ışığı soğurma davranışı gözlemlenmiş ve yüzey derinliği gibi önemli optik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca dönel kaplama kullanılarak Sm ve Sn katkılı CuO'nun yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elde edilen filmlerin yüzey topolojisindeki değişimi ortaya koymuştur. Metal katkılı filmlerin yapısal ve optik özellikleri sırasıyla XRD ile oda sıcaklığında incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları aracılığıyla, farklı katkılama türlerinin bakır oksit ince filmlerin mikro yapısal özelliklerini ve elektronik geçiş davranışlarını nasıl etkilediğine dair önemli bulgular elde edilmiştir. Bu tür değişimlerin anlaşılması, özellikle fotovoltaik sektöründe ve yük taşıma verimliliğinde büyük ölçüde soğurucu katmanın kristal yapısına ve bant aralığına bağlı olduğu düşünüldüğünde, malzemenin uygulamaya özgü optimize edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek verimli güneş enerjisi cihazlarının geliştirilmesine yönelik bakır oksit temelli malzemelerin araştırılmasına katkı sağlamaktadır.

1.1 İnce Film

Mikro-elektronik, enerji toplama, biyomedikal cihazlar ve opto-elektronik gibi alanlarda yüksek performanslı teknolojilerin hızla gelişmesi, hassas ve güvenilir ince film kaplama tekniklerine olan talebi önemli ölçüde artırmıştır [11], [12]. Genellikle birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen kalınlıklarda olan ince filmler, fonksiyonel malzemelerin ve cihazların yapısal, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynamaktadır [7], [13], [14]. Günümüzde cihaz teknolojilerinin giderek daha küçülmesi ve yapıların daha karmaşık hâle gelmesi, malzeme mühendisliği alanında çeşitli zorlukları da beraberinde getirmektedir. Bu zorlukların başında, farklı yüzey özelliklerine sahip altlıklar üzerine, özellikle yüksek oranlı, çok katmanlı veya üç boyutlu karmaşık geometrilere sahip yapılar üzerine, düzgün, kontrollü kalınlıkta, hatasız ve homojen ince filmlerin kaplanabilmesi gelmektedir.

Elektronikten enerjiye, sensör teknolojilerinden opto-elektronığe kadar birçok ileri teknoloji uygulamasında, ince film kaplama süreçleri, cihaz performansını doğrudan etkileyen temel bir üretim adımı olarak karşımıza çıkmaktadır. İnce film kaplama yöntemleri, kullanılan malzemeye, hedeflenen uygulamaya ve istenilen film özelliklerine göre çeşitlilik göstermektedir. Bu teknikler arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve dönel kaplama gibi ince film elde etme yöntemleri en yaygın olarak tercih edilenlerdir. Her biri, farklı avantajlar ve sınırlamalar sunarak uygulama alanlarına özgü çözümler geliştirilmesine imkân tanır.

PVD yöntemi, bir vakum ortamında gerçekleşen ve kaynak materyalin doğrudan fiziksel yollarla altlık üzerine transfer edilmesini sağlayan bir tekniktir. Genellikle termal buharlaştırma ve sıçratma teknikleriyle uygulanır. PVD, özellikle yüksek saflıkta, yoğunlukta ve iyi yapışma özelliği gösteren filmler elde etmek için tercih edilir. Metalik ve metal oksit esaslı malzemelerin kaplanmasında oldukça etkilidir. Mikro-elektronik devre üretiminden optik kaplamalara kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak, yüksek vakum sistemlerinin gerekliliği nedeniyle kurulum ve işletme maliyetleri görece yüksektir ve bu durum, yöntemin ekonomik uygulanabilirliğini sınırlandırabilir [15].

CVD ise, gaz fazındaki öncül maddelerin ısıtılmış altlık yüzeyinde veya yakın çevresinde kimyasal reaksiyonlara girerek katı hâlde bir film oluşturduğu bir yöntemdir. Bu teknik, özellikle karmaşık ve üç boyutlu yüzeylerde bile yüksek derecede homojen kaplama sağlayabilme kapasitesiyle öne çıkar. Yarı iletken endüstrisinde transistör, LED, güneş pili gibi cihazların üretiminde sıkça kullanılır. Yöntemin alt türleri arasında yer alan Plasma-Enhanced CVD (PECVD) ve Metal-Organik CVD (MOCVD), işlem sıcaklığını düşürme veya özel kompozisyonlarda film üretme gibi avantajlar sunar. Öte yandan, CVD işlemleri genellikle yüksek sıcaklık ve toksik/reaktif gazların kullanılmasını gerektirdiğinden, donanım güvenliği ve çevresel kontrol açısından dikkatli bir süreç yönetimi zorunludur [16].

Dönel kaplama yöntemi ise, özellikle çözelti temelli sistemler için uygun, basit ve düşük maliyetli bir tekniktir. Genellikle polimerler, metal oksitler veya fonksiyonel nano boyutlu parçacık içeren çözeltiler, altlık üzerine damlatılır ve ardından yüksek hızda döndürülerek

çözelti yüzeye eşit şekilde yayılır. Bu yöntemle elde edilen filmler, özellikle laboratuvar ölçeğinde yapılan temel araştırmalar ve ilk örnek geliştirme çalışmaları için idealdir. Dönel kaplama, genellikle Sol-jel yöntemleriyle bütünleştirilerek seramik ya da oksit filmlerin üretiminde kullanılır. Ancak yöntemin, büyük alanlara veya karmaşık şekilli yüzeylere kaplama yapma konusundaki sınırlamaları, endüstriyel ölçekli üretimde yaygın kullanılmasını kısıtlamaktadır [17].

Özellikler	PVD	CVD	Dönel Kaplama
Vakum Gereksinimi	Yüksek	Orta-Yüksek	Gerekli değil
Kalınlık Kontrolü	Yüksek	Yüksek	Orta
Homojenlik	Düz yüzeylerdeyi	Karmaşık yüzeylerdeyi	Düz yüzeylerle sınırlı
Maliyet	Yüksek	Yüksek	Düşük
Uygulama Ölçeği	Endüstriyel	Endüstriyel	Laboratuvar/Prototip
Güvenlik Riski	Düşük	Yüksek (reaktif gazlar)	Düşük

Sonuç olarak, uygun ince film kaplama yönteminin seçimi, yalnızca teknik gerekliliklere değil, aynı zamanda ekonomik, çevresel ve uygulamaya özgü parametrelere de bağlıdır. Yüksek performans gerektiren endüstriyel uygulamalar için PVD ve CVD gibi vakum tabanlı yöntemler daha uygun görünürken, maliyet etkinliği ve deneysel esneklik açısından dönel kaplama hâlâ vazgeçilmez bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Gelecekte, bu tekniklerin birlikte kullanımıyla, daha karmaşık yapılar üzerinde işlevsel, dayanıklı ve yüksek performanslı ince filmlerin üretilmesi mümkün olacaktır. PVD, CVD ve dönel kaplama yöntemlerinin karşılaştırmalı analizi, ince film kaplama tekniği seçiminin uygulamaya özgü gereksinimlerin yanı sıra donanım maliyeti, altlık uyumluluğu ve çevresel etkiler gibi pratik unsurlarca da yönlendirildiğini ortaya koymaktadır. Her bir

yöntem, farklı avantajlar ve sınırlamalar sunmakta olup, bunlar ilgili alanlardaki uygunluğunu belirlemektedir. Genel olarak, kaplama yöntemi seçimi; film kalitesi, süreç karmaşıklığı, ölçeklenebilirlik ve maliyet arasında bir denge kurmayı gerektirir. Gelecekteki gelişmelerin, birden fazla tekniğin avantajlarını bir araya getiren hibrit sistemler ve uygun süreç stratejilerine odaklanarak, yeni nesil cihazlar için çok işlevli ince filmlerin üretimini mümkün kılması beklenmektedir [6], [12], [18], [19].

Her ince film kaplama yöntemi, elde edilen filmlerin mikro-yapısal özellikleri, optik davranışları ve elektriksel performansları üzerinde belirleyici etkilere sahiptir ve dolayısıyla bu yöntemlerin, foto-voltaik sistemlerden gaz algılayıcılara ve opto-elektronik cihazlara kadar uzanan geniş bir uygulama yelpazesinde farklı derecelerde uygunluk gösterdiği anlaşılmaktadır. Literatürdeki çeşitli deneysel çalışmalar, PVD yöntemleriyle sentezlenen filmlerin yapısal parametrelerinin (kalınlık, büyüme yönelimi ve kristal boyutu)kontrollü biçimde ayarlanarak, taşıyıcı yük yoğunluğu ve bant aralığı uygun hale getirilmiş nano-yapılı malzemelerin elde edilebileceğini ortaya koymaktadır. Bu da PVD'nin, ayarlanabilir enerji seviyeleri ile uyarlanabilir cihaz tasarımı geliştirilmesindeki stratejik rolünü pekiştirmektedir [20].

Öte yandan, CVDteknigi, özellikle karmaşık yüzey morfolojilerine sahip altlıklar üzerinde bile yüksek homojenliğe sahip kaplamalar oluşturma kapasitesiyle ön plana çıkmaktadır. Gaz fazındaki öncül çözeltilerin reaksiyona girerek yüzeye çökmesiyle oluşan bu filmler, sadece mükemmel yapışma ve kristalin kaliteyle sınırlı kalmayıp aynı zamanda dielektrikler, yarı iletkenler ve katalitik yüzeyler gibi çok çeşitli malzeme sistemlerininyüksek saflıkla sentezine olanak tanır. Nitekim tasarlanmış morfolojik yapılara ve gelişmiş opto-elektronik özelliklere sahip CuO, ZnO ve TiO₂ gibi fonksiyonel oksit malzemelerinin başarıyla üretildiği çalışmalar, CVD'nin bu alandaki esnekliğini ve başarımını açıkça göstermektedir [21], [22]. Bununla birlikte, CVD ile film elde etme sürecinde, çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve toksik ya da reaktif gazların kullanımını gerektirmesi, bazı uygulamalar açısından güvenlik ve maliyet açısından zorluklar yaratabilmektedir. Ancak, PECVD ve MOCVD gibi teknikler, daha düşük

sıcaklıklarla işlem yapabilme kabiliyeti sunarak, sıcaklığa duyarlı uygulamalar için daha uygun bir alternatif oluşturur.

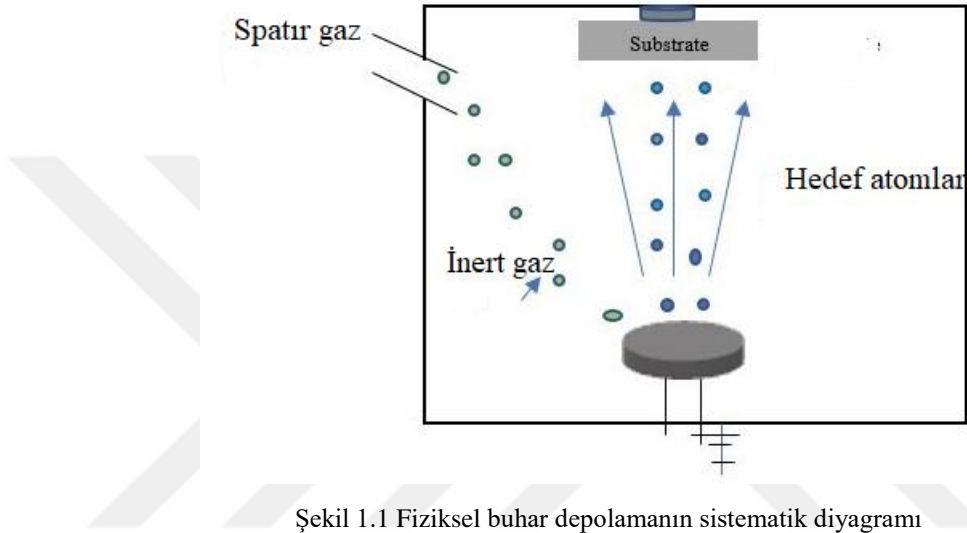
Dönel kaplama tekniği, endüstriyel üretim açısından sınırlı kullanım alanına sahip olsa da, araştırma ve geliştirme çalışmalarında sıklıkla tercih edilen, çözeltiden film elde etmeye dayalı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Özellikle sol-jel tabanlı süreçlerle birleştirildiğinde, metal oksitler içeren çözeltilerden yüksek homojenlikte ve istenilen kalınlıkta ince filmlerin ekonomik ve hızlı bir biçimde elde edilmesini sağlar [10], [23]. Dönel kaplamanın en dikkat çekici avantajlarından biri, işlem parametrelerinin (örneğin dönüş hızı, süre ve çözeltinin viskozitesi) film kalınlığı, tane boyutu ve optik bant aralığı gibi temel film özelliklerini doğrudan etkileyebilmesidir.

Sonuç olarak, her bir kaplama tekniği; hedeflenen uygulamaya, malzeme bileşimine, istenen film özelliklerine ve işlem koşullarına göre farklı avantajlar sunmakta ve bu bağlamda, cihaz mühendisliğinde ince film sentezine yönelik tekniklerin dikkatli biçimde seçilmesi, istenilen performansa ulaşmada belirleyici rol oynamaktadır.

1.1.1 Fiziksel Buhar Depolama

PVD, katı malzemelerin buhar fazına fiziksel olarak dönüştürülüp, ardından bir altlık üzerine yoğunlaştırılarak katı ince film hâlinde biriktirildiği, vakum tabanlı ince film kaplama teknikleri sınıfıdır. Bu işlem, kirlenmeyi önlemek ve yüksek film saflığını sağlamak amacıyla kontrollü bir vakum ortamında gerçekleştirilir (Şekil 1.1). PVD, birden fazla yöntemi kapsar; bunlar arasında en yaygın kullanılanlar termal buharlaştırma ve sıçratma yöntemleridir. Termal buharlaştırma yönteminde, genellikle dirençli ısıtma ya da elektron ışını ile kaynak malzeme buharlaşana kadar ısıtılır. Elde edilen buhar, vakum odası boyunca hareket eder ve daha soğuk olan altlık yüzeyine ulaşarak burada yoğunlaşır ve bir ince film oluşturur. Bu yöntem, nispeten düşük erime noktasına sahip malzemeler için uygundur ve alüminyum, altın ve gümüş gibi metallerin biriktirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [24], [25], [26]. Öte yandan sıçratma yöntemi, hedef malzemenin genellikle bir plazmadan elde edilen yüksek enerjili iyonlarla bombardımana tutulmasını içerir. Bu etkileşim sonucunda hedef malzemedan atomlar kopar ve altlık üzerine

taşınarak ince film hâlinde büyür. Sıçratma, buharlaştırma yöntemine kıyasla daha iyi film homojenliği ve yapışma sağlar; ayrıca refrakter metaller ve karmaşık oksitler dâhil olmak üzere çok daha geniş bir malzeme yelpazesinin kaplanmasına olanak tanır [27].



Mahana ve ark. [21], PVD yöntemi kullanılarak 300 °C’de biriktirilen başlangıçtaki çok kristalli kübik bakır fazının tamamen çok kristalli kübik Cu_2O fazına dönüştüğünü belirtmiştir. Sıcaklık 400 °C’ye ulaştığında ise, bu ara Cu_2O fazı tamamen tek fazlı, termal olarak kararlı monoklinik CuO fazına dönüşmektedir. Elde edilen Cu_2O ve CuO filmleri yaklaşık 15 nm ortalama kristalit boyutuna sahip nano-kristalin yapılarda olup, sırasıyla yaklaşık 2,3 eV ve 1,8 eV civarında optik bant aralığı enerjileri sergilemektedir. Plociennik ve ark. [28], PVD yöntemiyle oda sıcaklığında biriktirilen ZnO ince filmlere ait sıcaklığa bağlı fotoluminesans (PL) ölçümlerinin, ölçüm sıcaklığı arttıkça tipik bir bant aralığı daralması gösterdiğini belirtmiştir. Ancak bu çalışmada, bant daralmasının boyutu belirgin şekilde daha düşük düzeyde gözlemlenmiştir. Özellikle, 825K’de biriktirilen ZnO ince filmler için, sıcaklık aralığı boyunca bant altı geçişlerde herhangi bir gözle görülür kayma tespit edilmemiştir. Bu gözlem, bu biriktirme sıcaklığında altlıkta hafif bir deformasyon meydana gelebileceğini ve bunun örnek ile kullanılan altlık arasındaki yapısal uyumu artırarak kafes eşleşmesini iyileştirdiğini ve dolayısıyla ara yüzeydeki kusur oluşumunu potansiyel olarak azaltabileceğini düşündürmektedir. Dias ve

ark. [29], PVD yöntemi kullanılarak biriktirilen Cu_2SnS_3 (bakır kalay sülfür) ince filmlerinin optik ve elektriksel karakterizasyonunun, bu malzemenin fotovoltaik uygulamalar için uygunluğunu vurguladığını belirtmiştir. Malzeme, yaklaşık 10^4 cm^{-1} değerinde bir soğurma katsayısı ve 1,3 eV optik enerji boşluğu sergileyerek Cu_2SnS_3 'ü ince film güneş hücresi yapısı için umut verici bir soğurucu katman olarak konumlandırmaktadır. Elde edilen ince filmlerin optik sabitlerini belirlemek için spektroskopik elipsometri sistemi kullanılmıştır. Ayrıca, Hall etkisi ölçümleri, örneklerin *p*-tipi iletkenliğe sahip olduğunu doğrulamış ve delik yoğunluğunun $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, elektriksel iletkenlik değerinin 9 S/cm, holl hareketliliği değerinin ise $29 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ olduğunu ortaya koymuştur. Optik soğurma, uygun bant aralığı ve iyi bir yük taşıyıcı hareketliliği kombinasyonu, Cu_2SnS_3 'ün yeni nesil fotovoltaik cihazlarda verimli ve uygulanabilir bir malzeme olarak potansiyelini vurgulamaktadır. Vishvakarma ve ark. [30], PVD yöntemi kullanılarak sentezlenen titanyum dioksit ince filminin optik bant genişliğinin yaklaşık 3,23 eV olarak belirlendiğini ifade etmiştir. Filmin gaz algılama özellikleri, oda sıcaklığında 0 ile 5000 ppm arasındaki sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) için değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, anataz fazındaki titanyum dioksit ince filmin mükemmel duyarlılık ve hızlı tepki özellikleri sergileyerek, yaklaşık %198'lik bir zirve duyarlılığına ulaşmış ve bu da filmin yüksek yanıt veren bir LPG sensörü olarak kullanım potansiyelini ortaya koymuştur.

1.1.2 Kimyasal Buhar Depolama

CVD, uçucu öncül gazların reaksiyon alanına sunulduğu ve burada kimyasal reaksiyonlara girdiği katı bir örnek oluşturduğu yaygın bir ince film üretim yöntemidir (Şekil 1.2). Reaksiyonun yan ürünleri genellikle gaz hâlinde olup, kontrollü bir egzoz sistemi aracılığıyla odadan uzaklaştırılır. CVD süreçleri, filmlerin mükemmel homojenlik, yüksek saflık ve karmaşık geometrilere sahip ve yüksek oranlı altlıklar üzerinde dahi kaplama sağlama yetenekleri nedeniyle yüksek değer taşır. Bu özellik, CVD'yi özellikle yarı iletken cihaz üretimi, koruyucu ve dekoratif kaplamalar ile ileri düzey seramik ve nanomalzeme üretimi gibi uygulamalar için uygun kılar. CVD'nin, her biri belirli malzemelere ve işleme koşullarına yönelik özelleştirilmiş birkaç varyantı bulunmaktadır. Örneğin, PECVD, plazma kullanarak kimyasal reaksiyonları aktive ederek daha düşük bir

biriktirme sıcaklığı sağlar; bu da sıcaklığa duyarlı altlıklar için avantajlıdır [31]. MOCVD, metal-organik öncülleri kullanarak yapılan bir yöntem olup, GaAs ve GaN gibi bileşik yarı iletken malzemelerinin büyütülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [32], [33]. Avantajlarına rağmen, CVD yüksek işlem sıcaklıkları ve tehlikeli veya toksik öncül gazların kullanımını içerebilir, bu da sıkı güvenlik protokollerini ve uygun reaktör tasarımlarını zorunlu kılar. Bununla birlikte, CVD'nin sunduğu çok yönlülük, ölçeklenebilirlik ve malzeme kalitesi, onu modern malzeme bilimi ve elektronik cihaz üretiminde temel bir teknik hâline getirmektedir.



Şekil 1.2 Kimyasal buhar depolama sistemi için sistematik diyagram

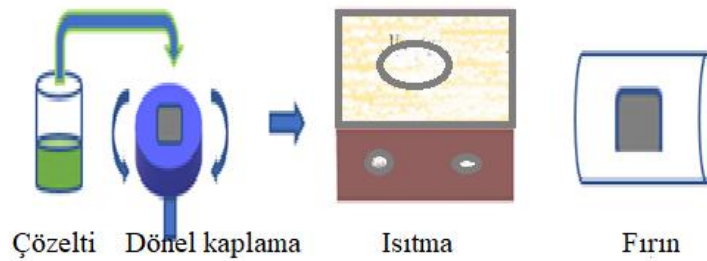
Valtierra ve ark. [34], fiber cam altlık üzerine desteklenen CuO ince filmlerinin, nispeten düşük sıcaklıklarda sikloheksanın kısmi oksidasyonunda önemli bir katalitik aktivite sergilediğini belirtmiştir. Katalitik performans, etkinlik ve ürün seçiciliği dâhil olmak üzere, reaksiyon sıcaklığına yüksek oranda bağlı olduğu bulunmuştur. 300 °C gibi daha düşük bir reaksiyon sıcaklığında, sikloheksanın dönüşümü %39'a ulaşmış ve sikloheksanol (%21) ve sikloheksanon (%27) gibi ürünlerin yanı sıra, önemli miktarda adpik asit (%22) oluşmuştur. Buna karşın, daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları kullanıldığında, ürün dağılımı önemli ölçüde değişmiş; sikloheksen ve sikloheksenonlar baskın ürünler hâline gelmiş ve sırasıyla %41 ve %18 verim elde edilmiştir. Adpik asit üretimi ise önemli ölçüde azalarak yalnızca %2'ye düşmüştür. Bu sonuçlar, daha düşük sıcaklıkların oksijenli ara ürünlerin ve adpik asit üretimini maksimize etmek için daha uygun olduğunu, yükseltilmiş sıcaklıkların ise doymamış döngüsel bileşiklerin

oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Purica ve ark. [35], ZnO ince filmlerinin belirgin tercihsel yönelimler sergilediğini göstermiştir. Tanelerin boyut analizi, 18–40 nm aralığında ölçülen boyutlar ile nano-kristalin ince filmleri doğrulamıştır. $2043,5 \times 2021,5$ nm² alanda yapılan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri, maksimum yüzey pürüzlülüğünün 5,4 nm ve ortalama pürüzlülüğün 1,31 nm olduğunu ortaya koymuştur. Si ve InP altlıkları üzerinde büyütülen ZnO örneklerine dayalı hetero-yapılı yarı iletkenler, 120 µA/klux'luk belirgin bir tepki ve %70'in üzerinde bir kuantum verimliliği sergilemiştir. Mathur ve Kuhn, çalışmalarında, titanyum izopropoksit organometalik öncülünü kullanarak, atmalı DC plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle TiO₂ ince filmlerinin büyütülmesini araştırmışlardır. Kinetik olarak kontrol edilen rejimde, biriktirme işlemi 41,6 kJ/mol'lik bir aktivasyon enerjisi sergilemiştir. SEM analizleri, 350 °C'de biriktirilen filmlerin, iyi gelişmiş yüzeylere sahip, yoğun bir şekilde paketlenmiş tanelerden oluştuğunu göstermiştir. 450 °C gibi hafif yüksek bir sıcaklıkta, tane yapılarının ve belirgin tane sınırlarının geliştiği bir geçiş gözlemlenmiştir. Biriktirme sıcaklıkları 500 °C'yi aştığında ise, yüzey morfolojisi, yüzey reaksiyonla sınırlı büyümeden kütle taşıma baskın bir geçiş gösteren yarı benzeri bir görünüme dönüşmüştür. DC plazma işlemi sırasında iyon bombardımanının, anataz yapılı kristalin fazının oluşumunu baskıladığı ve yüzey türleri arasında artan kusur yoğunlukları ve yapısal bozulmalarla sonuçlandığı bulunmuştur. Plazmaya eklenen azot, filmlere azot eklenerek, aynı zamanda karbon kirlenmesini %5,9'a kadar minimize eden önemli bir rol oynamıştır. Ancak, daha yüksek plazma güç seviyeleri, karbon ile birleşmesi sonucunda belirgin bir artışa yol açmış ve %22,7'ye kadar çıkmıştır. Kristallik üzerindeki olumsuz etkiye rağmen, biriktirme sırasında enerjik iyon etkileşimlerinin, TiO₂ filmlerinin bazı yapısal ve bileşimsel özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir [35]. Okamura ve ark. [36], Cu₂SnS₃ (CTS) örneklerinin, çift kaynaklı ince kanal sis kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretildiğini belirtmişlerdir. Farklı koşullarda biriktirilen ve keskin ve dar XRD zirveleri gösteren örneklerin Raman spektrumları, monoklinik CTS'ye özgü dört farklı titreşimsel mod ile birlikte tetragonal faza karşılık gelen bir zirve ortaya koymuştur. Bu gözlemler doğrultusunda, XRD pikleri, monoklinik CTS'nin (200), (131), (133) ve (333) düzlemlerine indekslenebilir. Filmler için belirlenen optik bant aralığı değerleri sırasıyla 0,93 eV ve 0,96 eV olarak bulunmuştur. Diğer taraftan, örneklerde gözlemlenen bant

aralığı enerji sapması, stokiyometrik bileşimden sapmalara atfedilmekte olup, bu durum filmlerin elektronik yapısını değiştirmiştir.

1.1.3 Dönel Kaplama

Dönel kaplama (Şekil 1.3), ince film biriktirme için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir, özellikle optoelektronik ve fotovoltaik cihazların üretiminde. Bu yöntem, ZnO, CuO, TiO₂ ve CTS gibi çeşitli metal oksit ve kalsogenit ince filmlerinin hazırlanmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır [37], [38], [39], [40]. Dönel kaplama yönteminde, bir sıvı öncül çözeltisi, dönen bir altlık üzerine uygulanır ve santrifüj kuvvetleri çözeltinin yüzeye eşit şekilde dağılmasını sağlar, bu da homojen bir ince film oluşumuna yol açar. ZnO filmleri için dönel kaplama, örnek kalınlığı ve morfoloji üzerinde sabit bir kontrol sağlamayı mümkün kılar, bu da onu şeffaf iletken katmanlar ve UV sensörleri gibi uygulamalar için ideal hale getirir [41]. Benzer şekilde, *p*-tipi yarı iletken özellikleri sergileyen CuO ince filmleri, fotokataliz ve sensör cihazları gibi uygulamalar için genellikle dönelkaplama yöntemiyle hazırlanır [42]. Yüksek optik şeffaflıkları ve fotokatalitik aktiviteleri ile bilinen TiO₂, güneş pilleri ve gaz sensörleri gibi uygulamalar için bu yöntemle etkili bir şekilde biriktirilen malzemelerdir [43].



Şekil 1.3 Dönel kaplama tekniği sistematik diyagramı

Fotovoltaik uygulamalar için gelişmekte olan bir malzeme olan CTS için, dönel kaplama, kontrol edilebilir kalınlıklara sahip homojen filmler elde etmek için basit bir yaklaşım sunar; ancak faz saflığını ve en uygun film özelliklerini sağlamak için öncül yoğunluğu

ve dönme parametrelerinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Genel olarak, dönel kaplama, yüksek kaliteli homojen ince filmler üretmek için çok yönlü ve verimli bir tekniktir ve film özelliklerini çeşitli opto-elektronik uygulamalar için özelleştirme esnekliği sunar. Jyoti ve Kumar [44], bakır asetat dihidrat öncül madde olarak kullanılarak Sol-jel dönel kaplama yöntemiyle cam altlıklar üzerine biriktirilen ince filmlerin elektriksel, optik, yapısal, morfolojik ve gaz algılama özellikleri üzerindeki dönüş hızı etkisi araştırılmıştır. Film biriktirme işlemi, farklı kalınlıklar elde etmek amacıyla 1500 rpm ile 2500 rpm arasında değişen dönüş hızlarında gerçekleştirilmiş; bu hızlara karşılık gelen film kalınlıkları sırasıyla 470 nm ile 157 nm arasında değişmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, dönüş hızı azaldıkça film kalınlığı artmış ve buna bağlı olarak film rezistivitesi $75,5 \Omega \cdot m$ 'den $42,5 \Omega \cdot m$ 'ye düşmüştür. Ayrıca XRD analizleri, kristalit boyutunun 18,14–27,48 nm aralığında değiştiğini göstermiştir. Numunelerin optik bant aralığı 2 eV ile 1,69 eV arasında, değişmiş ve bu değerler, bu filmlerin gaz algılama uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymuştur.

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri, hazırlanan filmlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve hidrojen sülfür (H_2S) gazı algılaması için elverişli olduğunu göstermiştir. Filmler, farklı H_2S gazı konsantrasyonlarında ve çeşitli çalışma sıcaklıklarında test edilmiştir. Sonuçlar, hidrojen sülfür gazına karşı algılayıcı yanıtın film kalınlığına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur. En yüksek hidrojen sülfür gazı yanıtı, CuO ince filmlerinde $25^\circ C$ sıcaklıkta gözlemlenmiştir. Sol-jel dönel yöntemi kullanarak cam altlıklara biriktirilen örneklerin elektriksel, optik, kristalografik, topolojik ve gaz algılama davranışları üzerindeki dönüş hızının etkisini araştırmışlardır. Bakır asetat dihidratı öncül olarak kullanılmıştır. XRD deseni, birkaç yansıma pikini göstermiş, $38,7^\circ$ 'de belirgin yüksek yoğunluklu bir pik ve yaklaşık $32,2^\circ$, $36,1^\circ$, $44,9^\circ$ ve $64,9^\circ$ civarında daha zayıf pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla (200), (110), (-111), (-112) ve (-312) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Film kalınlığının 370 nm'den 157 nm'ye düşmesi, tane boyutunun 45 nm'den 41 nm'ye azalmasıyla birlikte olmuş ve bu parametreler arasında doğrudan bir ilişki olduğu gösterilmiştir. Örneklerin enerji genişliğinin, 0,75 M1 çözeltisi için 2 eV'den 0,75 M3 çözeltisi için 1,69 eV'ye düştüğü

bulunmuş, daha kalın filmlerin daha dar bant aralıkları sergilediği ve bunun da film performansının iyileştiğini gösterdiği anlaşılmıştır. Gaz algılama uygulamalarında, filmler havaya maruz bırakıldığında, oksijen molekülleri filmin yüzeyine doğru soğrulur ve O^- iyonlarının oluşmasına yol açar. Hidrojen sülfür gazına maruz kaldığında ise bu O^- iyonları, gaz ile reaksiyona girerek CuS oluşturur. Ayrıca, çalışma sıcaklığı, sensörün tepkisinde önemli bir rol oynamaktadır; daha yüksek sıcaklıklar, sensör malzemesi ile gaz arasındaki kimyasal reaksiyonları kolaylaştırarak hassasiyeti artırabilir, ancak aşırı ısınma, sensörün performansını bozabilir veya ömrünü kısaltabilir. Murugesan ve Meher [45], tek fazlı titanyum dioksit ve çinko oksit örneklerini ve bunların kompozitlerini, cam altlıklar üzerinde kolay bir sol-jel dönel kaplama yöntemiyle üretmişlerdir. XRD analizi, titanyum dioksit için anataz fazını ve ZnO için wurtzit yapısını ortaya koymuştur. Bu filmlerin empedans algılama özellikleri, çeşitli uçucu organik bileşikler için değerlendirilmiştir.

Kompozit tabanlı sensörler, asetona karşı arttırılmış seçicilik göstermiş ve bu sensörlerin tek başına TiO_2 ve ZnO fazlarına kıyasla daha iyi performans sergilemelerini sağlamıştır. Kompozit sensörler, asetona çözeltisi için 3 ppm'lik daha düşük bir tespit limiti göstermiş ve 70 ppm asetonçözeltisinde en yüksek tepkiyi %93,83 olarak elde etmiştir. Bu geliştirilmiş hassasiyet, kompozit filmlerin arttırılmış yüzey pürüzlülüğü ve daha yüksek oksijen boşluğu yoğunluğuna bağlanmaktadır. Dahası, kompozit sensörler, tek fazlı sensörlere kıyasla 42 saniyelik daha hızlı bir yanıt süresi göstermiştir. Oda sıcaklığında çalışabilme yeteneği, bu sensörleri özellikle diyabet izleme için uygun hale getirmektedir. Ancak, kompozit sensörler, 149 saniyelik daha yavaş bir iyileşme süresi sergileyerek, performanslarının artırılması için fonksiyonel malzemelerin birleşimi gibi ek optimizasyonlara ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Dahman ve ark. [40], cam altlıklarda bir adımlı sol-jel dönel yöntemi kullanarak yaklaşık 600 nm kalınlığında CTS örneklerini başarıyla hazırladıklarını rapor etmişlerdir; bu, bu sürecin ilk kez gösterildiği çalışmadır. Film, merkezi emilim kenarına yakın $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ büyüklüğünde bir soğurma katsayısı ile önemli bir soğurma sergilemektedir. CTS filminin optik enerji genişliği, doğrudan enerji bant genişliği yarı iletkenleri için Tauc formülü kullanılarak hesaplanmış

ve 1,34 eV olarak belirlenmiştir. Filmin yüzeyi, yaklaşık 42 nm'lik bir karekök ortalama pürüzlülükle nispeten pürüzlüdür.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ali ve ark. tarafından ortak çöktürme yöntemiyle CuO nanoparçacıklarının sentezlenmesini yapılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) katkısının CuO yapısına uygun şekilde ilave edilmesi, XRD, SEM, UV-görünür bölge spektroskopisi, FTIR ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile karakterize edilmiştir. XRD analizleri, elde edilen CuO nanoparçacıklarının kristalin, nanoskopik boyutta ve yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri, düşük NaOH konsantrasyonlarında parçacıkların küresel biçimde olduğunu, daha yüksek NaOH oranlarında ise parçacıkların topaklamaya uğradığını ve tane boyutlarının değiştiğini ortaya koymuştur. Farklı NaOH konsantrasyonlarına bağlı olarak nanoparçacıkların optik bant aralığında azalma gözlemlenmiştir. Kristal boyutu ve mikro gerinim değerleri Williamson-Hall yöntemi ile hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen grafik görülen negatif eğim, CuO yapısında basma tipi mikro gerinim olduğunu doğrulamaktadır. Bu çalışma sonucunda, sentezlenen CuO nanoparçacıklarının, yansımayı azaltıcı filmlerle birleştirilerek optoelektronik cihazlarda özellikle akım yoğunluğu özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [13].

Örneğin, CuO/ZnO heteroeklemleri, ITO kaplı cam altlık üzerine tek adımlı ıslak kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Elde edilen örneklerin morfolojisi, kimyasal bileşimi ve optik soğurma tepkileri sırasıyla FE-SEM, XRD, XPS ve UV-görünür spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. $I-V$ ölçümleriyle gerçekleştirilen elektriksel karakterizasyon, iyi biçimlenmiş heteroyapıların karakteristik özelliği olan ideal $p-n$ eklem davranışını ortaya koymuştur. Özellikle, 365 nm dalga boyunda lazer ile aydınlatıldığında sensör, önceki benzer nanoyapılarla yapılan çalışmalara kıyasla hızlı yanıt süresi, yüksek duyarlılık ve yüksek fotosensitivite arasında iyi bir denge sağlayarak mükemmel kendi kendine çalışan UV algılama yetenekleri sergilemiştir. Önerilen düşük maliyetli, enerji gereksinimi olmayan sensör tasarımı ve kolay üretim yöntemleri, harici bir güç kaynağına ihtiyaç duymaksızın uzun vadeli ve sürdürülebilir kullanım potansiyeline sahiptir. Bu da cihazın UV maruziyetinin izlenmesi ve değerlendirilmesi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir [42].

Başka bir çalışmada ise, Cu_2O – CuO ve CuO ince filmleri, fiber cam altlık üzerine CVD yöntemiyle hazırlanmış ve ardından sikloheksan oksidasyonu reaksiyonunda katalitik olarak değerlendirilmiştir. Cu_2O – CuO film düşük sıcaklıklarda yüksek katalitik aktivite göstermiş; örneğin $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %43 dönüşüm ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %37 oranında sikloheksanol üretiminde iyi bir seçicilik sergilemiştir. CuO film ise daha yüksek bir katalitik aktivite göstermiş; örneğin $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %48 dönüşüm ve $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %37 oranında sikloheksanon üretiminde yüksek verim elde edilmiştir. Aynı CuO içeriğine sahip CuO/SiO_2 katalizörü, benzer koşullarda CuO /fiber cam sistemiyle benzer sonuçlar vermiştir. Ancak, bu sistemde sikloheksan molekülü parçalanmış ve $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %30 oranında heksen türevlerine daha yüksek seçicilik gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, sikloheksan oksidasyonundaki katalitik aktivite ve seçicilik üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen uzun süreli sabit akış deneylerinde, CuO /fiber cam sisteminin katalitik performansı 4 saatlik çalışmada yalnızca hafif bir düşüşle %40'tan %38'e gerilemiş, sonrasında ise katalizör yeniden kullanılabilmiş ve herhangi bir belirgin aktivite kaybı gözlemlenmemiştir [34].

Polikristalin bakır oksit filmleri, cam altlık üzerine sıçratma ve termal buharlaştırma teknikleriyle biriktirilen Cu metal filmlerinin termal oksidasyonu yoluyla sentezlenmiştir. Oksidasyon işlemi $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 2–5 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Oksitlenen filmler XRD, FE-SEM, Raman spektroskopisi ve UV–Görünür bölge soğurma spektroskopisi ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça, Cu metal filmleri kademeli olarak $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar Cu_2O fazına dönüşmüştür. Tek fazlı ve termal olarak kararlı CuO ince filmleri ise $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen termal oksidasyon sonucunda elde edilmiştir. Termal oksidasyon sonrası, başlangıçta düzgün yüzeye sahip olan Cu metal filmi, Cu_2O ve CuO fazları için daha büyük tanecikli bir morfolojiye dönüşmüştür. Cu_2O ve CuO filmlerinin optik bant aralıkları sırasıyla yaklaşık 2,3 eV ve 1,8 eV olarak belirlenmiştir. Her iki biriktirme tekniğiyle hazırlanan Cu filmlerinin termal dönüşüm sürecinin benzer bir oksit faz geçişine sahip olduğu görülmüştür. Ancak, daha ince tanelere sahip sıçratma ile kaplanmış

Cu filmlerinin, daha iri taneli buharlaştırılmış Cu filmlerine kıyasla daha hızlı okside olduğu gözlemlenmiştir [21].

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ içeren sulu bir çözelti, yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilerek, kimyasal spreylendirme yöntemiyle cam yüzey üzerine CuO filmleri elde edilmiştir. Termal analizler, CTAB ile katılanmış kurutulmuş öncül maddenin ekzotermik bir reaksiyonla bozunuma uğradığı ve film kaplama için minimum yüzey sıcaklığının 270°C 'nin üzerinde olması gerektiğini göstermektedir. XRD analizleri, tüm film örneklerinde monoklinik kristal yapıda CuO oluştuğunu ve (002) düzlemi yönünde tercihli büyüme olduğunu ortaya koymuştur. Prekürsöre katyonik yüzey aktif madde olarak eklenen CTAB, CuO kristallerinin (110), (020) ve (220) düzlemleri boyunca tane büyümesini baskılamaktadır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş filmler, 300°C 'lik yüzey sıcaklığında 14 nm kristalit boyut artışı göstermiştir. FESEM görüntüleri, yüzeyin tamamına düzgün şekilde dağılmış yüzeyli tane yapılarının oluştuğunu doğrulamaktadır. CTAB ile modifiye edilmiş filmler, parçacık yığılmalarında belirgin bir azalma sergilemektedir. 300°C yüzey sıcaklığında, yüzey aktif maddeli ve maddesiz olarak elde edilen CuO filmlerin elektriksel özellikleri karşılaştırıldığında, CTAB katkısının iletim için gereken aktivasyon enerjisini 0,217 eV artırdığı ve oda sıcaklığında amonyak gazına karşı %9 daha fazla yanıt verdiği belirlenmiştir. Amonyak gazının film yüzeyine soğurma kinetiği, Elovich ve Difüzyon modellerine uygunluk göstermektedir [46].

CuO nanoparçacıkları, aktif madde kullanılmaksızın, sulu ortamda darbeli lazer ablasyonu (PLA) yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen CuO'nun optik, yapısal, yüzey ve elektriksel özellikleri genel olarak iyileşme göstermiştir. Soğurma spektrumu incelendiğinde 340 nm'de pik gözlemlenmiştir. Artan ablasyon sonucunda, lazer akısının artması ile birlikte soğurmadegerlerinde de artış kaydedilmiştir. Optik bant aralığı, 3,8 eV'den 3,4 eV'ye düşerek daralmıştır. PL analizi, optik bant aralığındaki bu değişimle uyumlu hafif bir kayma sergilemiştir. XRD desenleri, belirgin kırınım düzlemleri ile CuO

nanoparçacıklarının varlığını doğrulamıştır. Farklı lazer akıları altında darbeli lazer ablasyonu ile küresel biçimli CuO nanoparçacıklar elde edilmiş; FE-SEM görüntüleri bu durumu desteklemiştir. Lazer akısının artmasıyla, bazı bölgelerde nanoparçacık topaklaşması oluşmuştur. AFM görüntüleri, parçacıkların düzensiz dağılımını ve küresel şeklini açıkça göstermektedir. Artan lazer akısına bağlı olarak parçacık boyutlarında artış ve belirgin yığılma gözlemlenmiştir. Doğru akım iletkenlik ölçümleri, sıcaklık arttıkça artan, yarıiletken karakterli bir eğilim sergilemiştir. Bu bulgular, CuO nanoparçacıklarının yapısal ve elektriksel açıdan avantajlı özellikleri sayesinde optoelektronik aygıtlar, enerji depolama sistemleri ve gaz sensörleri gibi uygulamalarda kullanım için uygun olduğunu göstermektedir [14].

Katkısız ve %15 ile %25 oranlarında gümüş (Ag) katkılı CuO ince filmler, 0,2 M öncül konsantrasyonu kullanılarak cam altlık üzerine iki farklı yöntem olan Sol-jel daldırma kaplama ve Sol-jel dönel kaplama ile kaplanmıştır. Elde edilen örnekler; XRD, FTIR, SEM, EDX, UV-görünür bölge spektrofotometrisi ve dört uç problama yöntemi ile karakterize edilmiştir. Gümüş katkılı CuO ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD analizine göre, elde edilen tüm pik değerleri monoklinik yapıya sahip tenorite fazının oluşumunu doğrulamaktadır. İnce filmlerin tümü, (200) düzlemleri boyunca yönlenmiş polikristalin yapıdadır. SEM görüntülerine göre, filmlerin morfolojisi genel olarak düzgün bir yüzeye sahiptir. Elektriksel iletkenlik, morfoloji, enerji bandı aralığı ve görünür bölgedeki ortalama ışık geçirgenliği açısından iki üretim tekniği arasında karşılaştırma yapılmıştır [6].

Gelişmiş optoelektronik aygıt özellikleri için buhar biriktirme yöntemiyle hibrit CuO nanoparçacıkları ile kaplanmış ZnO nanotel yapılarından oluşan *p*-CuO/*n*-ZnO heteroekleminin üretimi araştırılmıştır[19]. Akıllı termal CVD yöntemiyle herhangi bir katalizör kullanmaksızın, ortalama uzunluğu 1,5 µm ve ortalama çapı 40 nm olan, oldukça düzgün boyut dağılımına sahip ZnO nanotellerin kontrollü büyümesi sağlanmıştır. CuO nanoparçacıkları, sıçratma ve termal oksidasyon yöntemiyle ZnO nanotel yüzeyine

başarıyla gömülerek iyi bir hibrit yapı elde edilmiştir. Bu hibrit yapıda, ZnO nanotellerin yüzeyine çapı 10 nm'den küçük olan CuO nanoparçacıkların düzgün bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir. Yapılan analizler, saf ZnO nanotellere kıyasla kristal yapı kalitesinin daha iyi olduğunu ve içsel kusurların azaldığını, buna bağlı olarak PL özelliklerinin önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir. Bu iyileşme, ZnO nanotelleri ile CuO nanoparçacıkları arasında oluşan güçlü ara yüzey etkileşimine ve oluşan p -CuO/ n -ZnO heteroekleme atfedilmiştir. Tek bir hibrit nanotel üzerinde oluşturulan heteroeklemin CuO/ZnO ara yüzeyinde gerçekleştirilen $I-V$ karakteristik ölçümleri, ultra-yüksek vakum altında iletken atomik kuvvet mikroskobu ile yapılmış; karanlık ortamda belirgin doğrultucu bir davranış ve düşük histerezis göstermiştir. CuO nanoparçacıkları/ZnO nanotelleri heteroekleminde yüzeyde daha az sayıda yük tuzağı olduğu belirlenmiş, bu da ideal bir $p-n$ birleşim özelliği sergilediğini göstermektedir. Oluşturulan heteroekleminde eşiği düşük çalışma voltajı ($\sim 0,7$ eV) ve oldukça iyi bir idealite faktörü ($\sim 1,58$) gözlemlenmiştir. XPS analiziyle belirlenen enerji bant yapısı, heteroeklemin tip II bant hizalanmasına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Optik bant aralığında içsel kusur içermeyen mükemmel bir uygunluk, bu yapıların yüksek kristallik, iyi hizalanma ve yüksek boy/en oranından kaynaklandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenen hibrit CuO nanoparçacıkları/ZnO nanoteller heteroeklemlerinin optoelektronik aygıtlar ve diğer enerji uygulamaları için büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [19].

Junaid ve ark. [18], tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, hidrojen ve yenilenebilir yakıtlar, suyun ayrıştırılması yoluyla, maliyet etkin ve verimli elektrokatalizörler kullanılarak üretilmiştir. Bu çalışmada, hidrojen enerjisi üretimi amacıyla PVD tekniğiyle hazırlanmış CuO bazlı bir fotokatot, su bölünmesi uygulamalarında kullanılmıştır. XRD analizi, ITO altlıklar üzerine monoklinik yapıda CuO ince filminin başarıyla biriktirildiğini göstermiştir. XRD ve lineer tarama voltametrisi analizleri, CuO'nun yarı iletken türünün p -tipi olduğunu doğrulamıştır. SEM görüntüleri, CuO ince filminin dairesel ve düzenli morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen CuO ince filminin tane boyutu yaklaşık 18 nm olarak belirlenmiştir. UV spektroskopisi ile yapılan

optik analizlerde, CuO ince filminin görünür bölgede (415–425 nm) yüksek fotokatalitik performans sergilediği gözlemlenmiştir. Hazırlanan ince filmin UV bölgesindeki (280–300 nm) maksimum geçirgenlik oranı %7.6 olarak ölçülmüştür. Tauc grafiği kullanılarak hesaplanan optik bant aralığı 2,98 eV olup, bu değer su ayrışması uygulamaları için oldukça uygundur. FTIR analizi, biriktirilen CuO ince filminin gerilme, titreşim ve fonksiyonel gruplarını göstermiştir; özellikle monoklinik CuO'daki Cu–O bağlarının geniş gerilme bandı 500–700 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir, ayrıca 1500–1600 cm⁻¹ aralığında başka pikler de tespit edilmiştir. Lineer tarama voltametrisi analizleri analizi, güneş ışığı spektrumu yokluğunda ve varlığında gerçekleştirilmiş, güneş ışığı altında akım değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Güneş ışığından hidrojen üretim verimi CuO için %2,04 olarak kaydedilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile yapılan analizde, boş ITO ve CuO kaplı ITO altlıklarının düşük Nyquist eğrileri gözlemlenmiş, bu durum CuO kaplamasının empedans spektroskopisi performansını artırdığını göstermiştir. Elektrokimyasal hücre ile hesaplanan hidrojen üretim hızı ise 6 saatlik süre sonunda 5325,21 mol g⁻¹ olarak bulunmuştur [18].

CuO, çok işlevli bir metal oksit olup, gaz sensörleri için mükemmel bir malzemedir. CVD tekniği, film bileşimi, stekiyometrisi, safsızlık düzeyi, yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutu üzerinde yüksek kontrol sağlar. Bu kontrol, sensörlere yüksek seçicilik, yanıt verme kabiliyeti, hassasiyet ve tekrarlanabilirlik; düşük histerezis ve hızlı geri dönüş özellikleri kazandırmaktadır. Üstelik tüm bunlar, pahalı ve ölçeklenemez nanoyapılar veya heteroeklem yapılara ihtiyaç duyulmadan, teknolojik olarak olgunlaşmış bir CVD yöntemiyle elde edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda (≤ 350 °C) biriktirilen filmler, yüksek hassasiyet gösterse de tuzaklar ve küçük taneler nedeniyle yavaş tepki verir. Yüksek sıcaklıklarda (≥ 550 °C) elde edilen filmler ise histerezis göstermese de, yüzey durumlarının yetersizliği nedeniyle düşük hassasiyet ve yavaş tepki süresi sergiler. Optimum sıcaklık aralığında (350–450 °C) biriktirilen filmler ise her iki bölgenin avantajlarını birleştirerek 5 ppm NO₂'ye karşı %300 yanıt, 300 ppb algılama sınırı, <%20 histerezis, tekrarlanabilir performans ve yaklaşık 1 dakikalık geri dönüş süresi sunan

sensörler üretir. Bu çalışma, CVD'nin oksit bazlı gaz sensörleri üretiminde daha etkili bir yöntem olabileceğini göstermektedir [47].



3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, katkısız, Sm katkılı, Sn katkılı ve kalay /samarium eş katkılı CuO ince filmler, kireç taşı cam altlıklar (SLG) üzerinde oda sıcaklığında dönel kaplama yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen filmlerin kristalografik, yüzeysel ve optik özellikleri üzerindeki katkı maddesinin etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve değerlendirmelerde kullanılan karakterizasyon teknikleri detaylandırılmıştır.

İnce film üretim teknikleri genel olarak sıvı faz ve buhar fazı temelli yöntemler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bu yöntemlerde, atomik ya da moleküler türlerin kontrollü bir biçimde yüzeye taşınması ve biriktirilmesiyle ince film oluşumu sağlanır. Bu süreçte film kalınlığının ve biriktirme parametrelerinin hassas şekilde kontrolü, elde edilecek yapının fonksiyonel ve yapısal özelliklerini doğrudan belirlemektedir. Üretilen filmler, genellikle 100 Å ile birkaç mikrometre kalınlık aralığında olup, bu çalışmada hedeflenen kalınlık aralığına uygun olacak şekilde üretim parametreleri optimize edilmiştir. Dönel kaplama yöntemi, düşük maliyetli olması, basit ekipman gerektirmesi ve homojen film elde etme kolaylığı nedeniyle tercih edilmiştir. Kaplama işlemi sırasında, hazırlanan çözelti belirli bir devirde dönen altlık üzerine damlatılarak ince film oluşturulmuştur. Kuruma ve tavlama işlemleri ise uygun sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilerek kristal yapı ve yüzey morfolojisi geliştirilmiştir. Üretim sürecinde; çözelti bileşimi, dönme hızı, süre, kurutma sıcaklığı ve tavlama koşulları gibi parametreler dikkatle kontrol edilmiştir. Bu parametrelerin her biri, film kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, kristal yapı yönelimi ve nihai elektriksel özellikler üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Ayrıca, film kalınlığının nanometrik boyutlara ulaşmasıyla ortaya çıkan kuantum sınırlama etkileri sayesinde, elektron taşıma özelliklerinin de modifiye edilebildiği bilinmektedir. Sonuç olarak, bu çalışmada uygulanan üretim yöntemi, CuO tabanlı katkılı ince filmlerin istenen yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklere sahip olacak şekilde elde edilmesine olanak sağlamıştır [24], [46], [47].

3.1 İnce Filmlerin Hazırlık Süreci

İnce film üretiminde elde edilecek film kalitesinin yüksek olması, büyük ölçüde altlık yüzeyinin temizliğine bağlıdır. Yüzeyde bulunan partiküller, organik kalıntılar veya kimyasal kirleticiler, film üzerinde istenmeyen çekirdeklenmelere ve morfolojik düzensizliklere yol açabilmektedir. Bu nedenle, üretim öncesi altlıkların detaylı ve çok aşamalı bir temizliğe tabi tutulması kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada, ince filmlerin biriktirileceği SLG altlıklar yaklaşık $2 \times 2 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilmiştir. Temizlik işlemi öncelikle yüzeydeki kaba kirleri gidermek amacıyla deterjanlı suyla ön yıkama ile başlatılmıştır. Ardından, altlıklar 90°C sıcaklıkta, De-iyonize su, amonyak (NaOH) ve hidrojen peroksit içeren bir çözelti içinde 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Aynı sıcaklık ve süre koşullarında, ikinci bir temizlik aşaması olarak iyonize su, hidroklorik asit (HCl) ve saf su karışımıyla işlem tekrarlanmıştır. Bu işlemler, yüzeydeki inorganik kirleticilerin ve metal kalıntılarının uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Son aşamada, altlıklar etanol ve De-iyonize su kullanılarak yeniden ultrasonik banyoda temizlenmiş ve ardından azot gazı akışı altında kurutulmuştur. Bu kurutma işlemi, yüzeydeki nemin ve oksijenin uzaklaştırılarak film biriktirme öncesi yüzeyin kimyasal olarak kararlı hâle getirilmesini sağlamıştır. Uygulanan bu temizlik protokolü sayesinde, homojen, iyi yapışmış ve kusursuz morfolojiye sahip ince filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Katkısız, Sm katkılı, Sn katkılı ve Sm/Sn eş katkılı CuO ince filmleri, sol-jel döne kaplama yöntemiyle oda sıcaklığında kireç taşı cam altlıklar üzerinde üretildi. %97 saflıkda MERCK firmasından satın alınan bakır(II) asetat monohidrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (CAS: 6046-93-1), 50,0 mL saf etanol içinde manyetik karıştırıcıda oda koşullarında çözülerek 0,1 M konsantrasyonunda çözelti elde edildi. Tüm kimyasal ve çözücüler Merck firmasından emin edildi. Samaryum (III) asetat ve kalay ise ayrı ayrı 20,0 mL saf etanol içinde manyetik karıştırıcıda oda koşullarında çözülerek 0,01 M konsantrasyonuna sahip bir çözelti sağlandı. CuO, $\text{Cu}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Sn}_{0,01}\text{O}$, ve $\text{Cu}_{0,97}\text{Sm}_{0,01}\text{Sn}_{0,02}\text{O}$ ince filmleri elde etmek için, uygun oranlarda katkı maddeleri içeren beş farklı öncül çözelti hazırlandı. Katkılı CuO ince filmlerin

hazırlanmasında, katkı elementleri olan Sm ve Sn, istenen stekiyometrik oranlarda önceden hazırlanmış bakır asetat çözeltisine ilave edilmiştir. Homojen bir çözelti elde edebilmek amacıyla her bir karışım, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde belirli bir süre boyunca karıştırılmıştır. Karışımın pH seviyesini düzenlemek ve çözelti stabilitesini artırmak amacıyla, %10 oranında trietanolamin (TEA) eklenmiş; bu işlem sonrasında çözelti, koyu mavi ve homojen bir görünüm alana kadar yaklaşık 3 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Kaplama işlemi, daha önce temizlenmiş SLG alttaşlar üzerine dönel kaplama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplama döngüsünde, çözelti cam yüzey üzerine damlatılmış ve ardından 2000 rpm dönüş hızında 73 saniye süreyle dönel kaplamaya tabi tutulmuştur. Kaplama işlemini takiben, filmler 220 °C sıcaklıktaki sıcak plakada 10 dakika boyunca kurutularak çözücü artıkları uzaklaştırılmıştır.

Katmanlar arası bütünlüğün sağlanması amacıyla bu işlem, her film için belirli sayıda döngüyle tekrarlanmıştır. Son olarak, kristal yapının gelişimini sağlamak üzere, kaplanan örnekler kuvars tüp fırında, hava atmosferinde, kademeli sıcaklık artışıyla birlikte 500 °C'de 60 dakika boyunca tavlansmıştır. Bu tavlama işlemi, CuO fazının kristallenmesini ve katkı elementlerinin örgü içerisine düzgün şekilde dağılmasını amaçlamaktadır.

Elde edilen numuneler, bileşimlerine göre şu şekilde adlandırıldı:

- $\text{CuO (katkısız)} \rightarrow \text{CuO-0}$
- $\text{Cu}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{O} \rightarrow \text{CuO-1}$
- $\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O} \rightarrow \text{CuO-2}$
- $\text{Cu}_{0.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{O} \rightarrow \text{CuO-3}$
- $\text{Cu}_{0.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Sn}_{0.02}\text{O} \rightarrow \text{CuO-4}$

Bu çalışmada üretilen CuO-0, CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla Konya Selçuk Üniversitesinde mevcut olan Rigaku Ultima III XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri, monokromatik Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å) ışını ile 40 kV hızlandırma gerilimi ve 30 mA tüp akımı altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri üzerinden, filmlerin kristal yapıları, faz oluşumları ve kristallenme dereceleri değerlendirilmiştir. XRD verileri kullanılarak, ince filmlerin kristalit boyutu, düzlemler arası mesafe, mikro-gerinim ve dislokasyon yoğunluğu gibi parametreler uygun eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. Bu analizler, katkı oranlarının kristal yapı üzerindeki etkilerini belirlemede önemli veriler sunmuştur. Filmlerin yüzey morfolojisini gözlemlemek amacıyla, Dicle Üniversitesine bağlı DÜBTAM'da mevcut olan SEM ve EDX ölçümsistemi kullanılmıştır. SEM görüntüleri, ince filmlerin yüzey homojenliği, tane boyutu dağılımı ve yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi sağlamıştır. Optik özelliklerin belirlenmesi için ise, yine Dicle Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Shimadzu UV-3600 (Tokyo, Japonya) UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu cihaz ile ince filmlerin 300–1100 nm dalga boyu aralığında ışık soğurma spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektral veriler, bant aralığı hesaplamaları ve optik geçiş türlerinin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir.

3.2 X-Işınları ve Özellikleri

Bir malzemenin yapısını ayrıntılı şekilde anlayabilmek için hem mikroskobik ölçekte hem de daha büyük ölçeklerde analiz edilmesi gereklidir. Ancak görünür ışığın dalga boyu, kristallerdeki atomlar ve moleküller arası mesafelere göre oldukça uzun olduğundan, bu yapıların doğrudan gözlemlenmesinde yeterli değildir. Bu nedenle, daha kısa dalga boyuna sahip olan X-ışınları, elektronlar ve nötronlar kristal yapıların incelenmesinde tercih edilmektedir. Bu yöntemler arasında en yaygın kullanılan teknik, X-ışını analizidir [48]. 1895 yılında Würzburg'da çalışan Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), havası boşaltılmış bir vakum tüpü ile gazların elektrik iletimi üzerine yaptığı deneyler sırasında, baryum platin siyanür kaplı bir levhanın yakınında, siyah kartonla kapatılmış bir katot ışını tüpünden gelen gizemli bir ışımayı tesadüfen fark ederek X-ışınlarını keşfetmiştir.

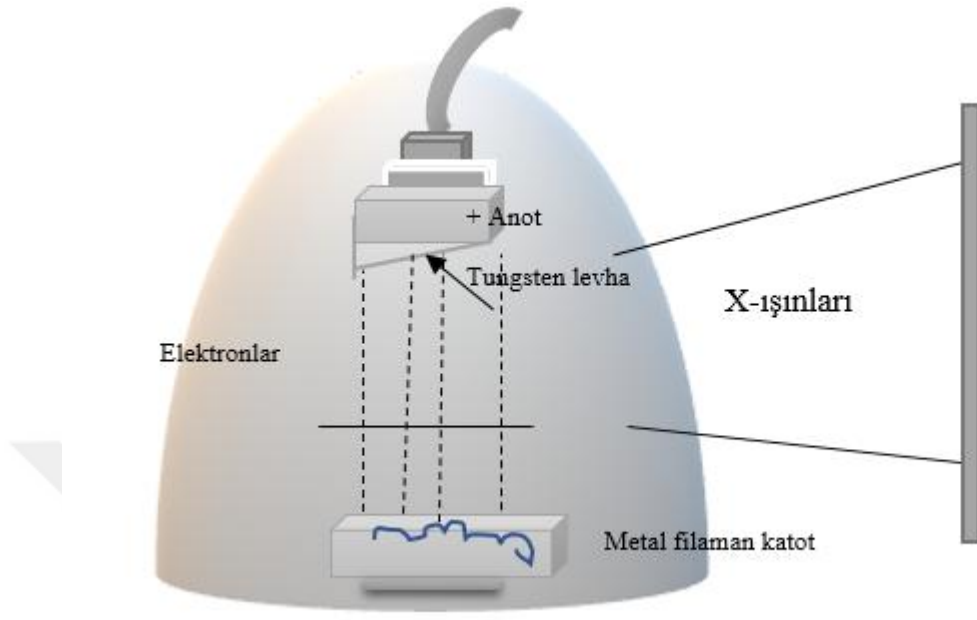
Katot ışın tüplerinde, elektrik alan sayesinde ivmelenen elektronlar, düşük basınçlı bir ortamda hızla ilerler. Bu yüksek enerjili elektronlar cam yüzeye çarptığında, X-ışınlarının ortaya çıkmasına neden olur; bu ışınlar, tüp içerisinde bulunan tuzların parlamasını sağlar. Işıkla ilgili bilgiler o dönemde sınırlı olduğundan, keşfedilen bu yeni radyasyon türüne X-ışını adı verilmiş ve bu ad, keşfi gerçekleştiren Röntgen'e ithafen günümüze kadar korunmuştur. X-ışınlarının özellikleri arasında, elektriksel ya da manyetik alanlardan etkilenmemesi, doğrusal bir yol izlemesi, saydam maddeleri geçebilme yeteneği, fosfor gibi bazı maddelerde ışıldamaya yol açması ve fotoğraf filmleri üzerinde kalıcı izler bırakması yer almaktadır. Ayrıca, X-ışınlarının madde içerisinden geçiş gücü ve şiddeti, bu ışınları oluşturan elektronların sahip olduğu kinetik enerjiye bağlı olarak artış gösterir; yani elektronlar daha yüksek hızlara ulaştıkça, X-ışınları daha nüfuz edici ve güçlü hale gelir [49]. Fizikçiler ve mühendisler, saydam olmayan maddelerin içyapılarını gözlemlemek amacıyla X-ışınlarını kullanmaya başlamışlardır. Bir cismin bir yüzeyine X-ışını kaynağı, karşı tarafına ise bir fotoğraf plağı yerleştirildiğinde; düşük yoğunluğa sahip bölgelerden ışınlar daha kolay geçer ve bu sayede nesnenin iç kısmına dair bir gölge resmi, yani radyografik görüntü elde edilir. Bu yöntem; kırılmış kemiklerin yerinin saptanması ya da metal bir parçadaki iç çatlakların belirlenmesi gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılır.

1912 yılına kadar X-ışınlarının tam olarak ne tür bir yapıya sahip olduğu netleşmemişti. Aynı yıl, X-ışınlarının dalga boylarının belirlenebilmesi için yeni bir deneysel yaklaşım geliştirildi. X-ışınlarının dalga özelliklerini incelemek adına bir kırınım düzeneği kullanılması düşünülüyordu, ancak ışığın bu kadar kısa dalga boylarına sahip olması, klasik kırınım ızgaralarının yetersiz kalmasına neden oluyordu. Bu sorunu çözmek üzere Max von Laue, kristal yapılarındaki atomlar arasındaki mesafenin, X-ışınlarının dalga boyu ile benzer boyutlarda olduğunu keşfetti. Böylece kristallerin, X-ışınlarını kırmak için doğal bir kırınım ağı olarak işlev görebileceğini ileri sürdü [50]. Daha sonraki araştırmalar, X-ışınlarının dalga boylarının yaklaşık 0,0013 ila 0,048 nanometre arasında değiştiğini göstermiştir. Bu değerler, görünür ışığın dalga boyunun yaklaşık on binde biri kadar olup, X-ışını fotonlarının enerjisinin görünür ışıktan yaklaşık 10.000 kat daha

yüksek olmasına neden olur. X-ışınları, elektromanyetik spektrumda dalga boyu 0,01 ile 10 nanometre arasında bulunan ışına türü olarak tanımlanır. Ancak bu aralık kesin sınırlara sahip değildir; spektrumun uzun dalga boyuna doğru morötesi (ultraviyole) ışınlarla, kısa dalga boyuna doğru ise gama ışınlarıyla örtüşen geçiş bölgeleri mevcuttur [51].

3.3 X-Işını Tüpü ve Oluşumu

X-ışını tüpü, yüksek gerilimle çalışan ve tamamen havası alınmış cam bir tüp içerisinde yer alan katot ve anottan meydana gelir. Tüpün bir ucunda yer alan negatif elektrot (katot), tungsten telden oluşan ve ısıtıldığında elektron yayan bir filamandır. Pozitif kutup olan anot ise, kalın bir metal çubuk biçimindedir ve ucunda genellikle metal bir hedef bulunur. Katot ile anot arasına yüksek voltaj uygulandığında, katottan yayılan elektronlar güçlü bir elektrik alan etkisiyle hız kazanarak anoda yönelir. Yüksek hızla hareket eden bu elektronlar, hedef metale çarptıklarında sahip oldukları enerjiyi aniden kaybederek fotonlar üretir. Bu fotonlar, X-ışını olarak adlandırılır. Üretilen X-ışını demeti, cam tüpteki özel olarak tasarlanmış ince bir cam pencere sayesinde dış ortama çıkar. Bazı sistemlerde, elde edilen X-ışını demetinin belirli bir dalga boyuna sahip olması istenirse, özel filtreler kullanılarak ışınların seçilmesi sağlanır [52].



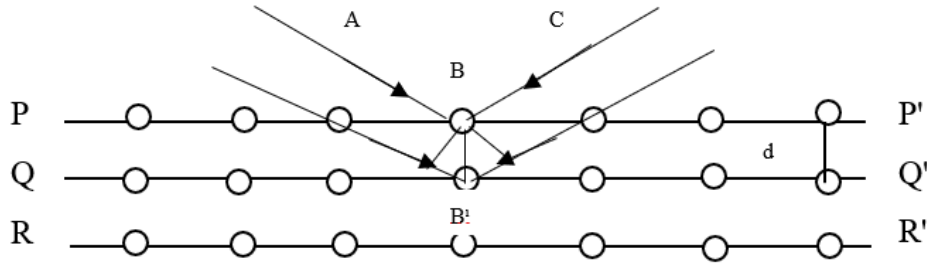
Şekil 3.1 X-ışını radyasyonu tüpü

Yüksek hızla ilerleyen bir elektron, tungsten hedefe çarptığında, hedefteki atomlarla çok sayıda çarpışma yaşayarak yavaşlar ve sonunda durur. Bu çarpışmalar sırasında elektronun kaybettiği enerjinin büyük kısmı ısıya dönüşürken, yalnızca küçük bir bölümü x-ışını üretimine katkı sağlar. X-ışını tüpünde, hedef metale ulaşan elektronların neden olduğu x-ışını ışımlarının maddeye nüfuz etme gücü sertlik olarak tanımlanır. Bu sertlik iki temel etmene bağlıdır: biri tüp içerisindeki vakum kalitesi, diğeri ise uygulanan yüksek gerilim düzeyidir. Tüp içindeki gaz ne kadar iyi tahliye edilmişse, elektronların hedefe varmadan önce gaz molekülleriyle etkileşime girme ihtimali o kadar azalır. İkinci etken olan yüksek gerilim ise, elektronların hedefe çarpma şiddetini belirler; gerilim arttıkça bu çarpışmaların enerjisi de artar. Katottan yayılan ve voltajı milyonlar seviyesine kadar çıkabilen elektronlar, erime sıcaklığı yüksek olan tungsten hedefe yönlendirilir. Bu hedef çubuk, filamana yakın ucunda belirli bir eğimle kesilmiştir ve bu eğimli bölge “hedef noktası” olarak adlandırılır. X-ışınları, bu hedef noktadan çıkarak yönlendirilir; ancak cam tüp, kalın bir kurşun tabakasıyla kaplandığından ışınlar sadece belirli bir açıklıktan geçebilir. Bu yapı sayesinde, x-ışınları sadece izin verilen dar bir alandan çıkarak yönlendirilmiş bir demet halinde ilerler. XRD, numunenin kalınlığı, kristal yapısı, katkı

elementleri, yönelimi, örgü sabitleri ve kimyasal bileşimi gibi birçok yapısal özelliği analiz etmek için kullanılır. Sadece kimyasal analizle, bir örnekte hangi elementlerin bulunduğu belirlenebilir; ancak bu yöntem, faz yapısı hakkında bilgi veremez. XRD analizi ise, yalnızca bileşenleri değil, aynı zamanda bu bileşenlerin hangi kristal fazlarda bulunduğunu da tespit edebilir [53]. Ayrıca bu teknikle, numunedeki bileşenlerin oranları da pik şiddetleri üzerinden belirlenerek nicel analiz yapılabilir. Bilinmeyen bir maddenin x-ışını kırınım deseni, JCPDS veri tabanındaki standartlarla karşılaştırılarak tanımlanabilir. Elde edilen spektrumda görülen piklerin yüksekliği, genişliği ve taban seviyesi gibi parametreler, malzemenin kristal boyutu ve gerilimi hakkında fikir verir. Zemin şiddetinin yüksek olması, piklerin hem daha geniş hem de daha zayıf olmasına yol açar ve bu, düşük kristalleşme derecesine işaret eder. Ayrıca, yüksek taban seviyesi nedeniyle bazı zayıf şiddetli pikin ayırt edilememesi, kristal yapının düzensizliğini gösterebilir [54].

3.4 Bragg Yasası

Bragg, X-ışını dalgalarının kristal içindeki atomik düzlemlerden yansıyarak belirli açılarda kırınıma uğradığını öne sürmüştü ve bu olguyu açıklamak için optik temelli bir yasa geliştirmiştir. X-ışınlarının kristal düzlemleriyle belirli açılarda etkileşime girerek girişim desenleri oluşturduğunu gösteren Bragg, bu yolla kristal yapılarının anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. Kristallerin atomik düzeninin ve düzlemsel yapılarının analizinde kullanılan XRD yöntemlerinde, Bragg Yasası temel bir ilke olarak kabul edilir.



Şekil 3.2 X-ışınlarının kristallerdeki atomik düzlemlerden kırınıma uğraması sürecinde PP' , QQ' ve RR' gibi paralel düzlemler ile bu düzlemler arasındaki mesafe d ile gösterilir.

Şekil 3.2’de, yansıyan ışınlar arasında yapıcı girişim meydana gelmesi için, aldıkları yol farkının

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

koşulunu sağlaması gerekir. Bu eşitlikde n , girişim desenindeki sıralı kırınımı ifade eden bir tamsayıdır. Kristal düzlemlerine belirli bir θ açısıyla gelen X-ışınlarının kırınımına uğrayarak belirli açılarda yansıması Bragg Yasası olarak adlandırılır; burada θ değeri, Bragg açısı olarak bilinir. X-ışını kırınımının gözlemlenebilmesi için, kristal düzlemleri arasındaki mesafe d , kullanılan X-ışını radyasyonunun dalga boyu λ ile karşılaştırıldığında, $\lambda/2$ ’den daha büyük olmalıdır [55].

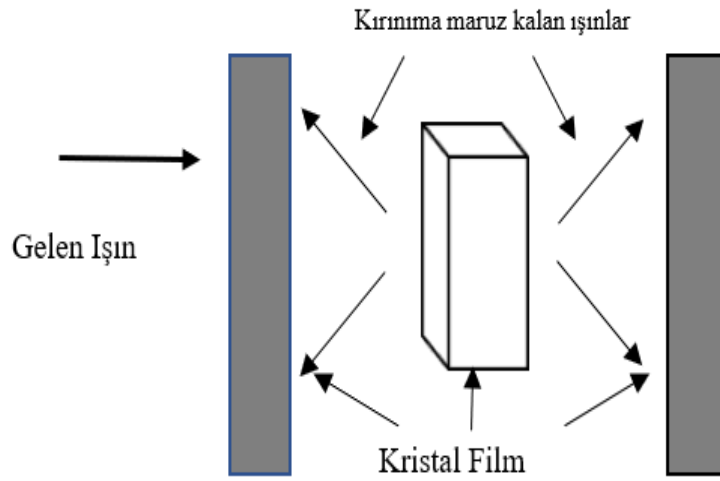
3.5 X-Işınları Kırınım Yöntemleri

Bragg yasası, X-ışını kırınımının gözlemlenebilmesi için dalga boyu, kristal düzlemleri arasındaki mesafe ve gelme açısı arasında belirli bir matematiksel ilişkinin sağlanmasını zorunlu kılar. Tek dalga boyuna sahip X-ışınları, üç boyutlu bir kristal yapıya rastgele açılarla çarptığında, bu ilişki sağlanmazsa genellikle yansıma veya kırınım meydana gelmez. Çünkü belirli kristal düzlemleriyle etkileşim oluşmadığında kırınım deseni oluşmaz ve algılanamaz. Kırınım olayının gerçekleşebilmesi için, ya X-ışınının dalga boyunun ya da kristale çarpma açısının değiştirilmesi gerekir. Bu prensipten hareketle, X-ışını kırınımını gerçekleştirmek ve farklı kristal yapıları incelemek amacıyla üç temel yöntem geliştirilmiştir: Laue yöntemi, Döner kristal tekniği ve Toz yöntemi [55], [56].

Tablo 3.1 Kırınım Yöntemleri

Teknik	λ	θ
Laue	Değişken	Sabit
Döner kristal	Sabit	Değişken
Toz	Sabit	Değişken

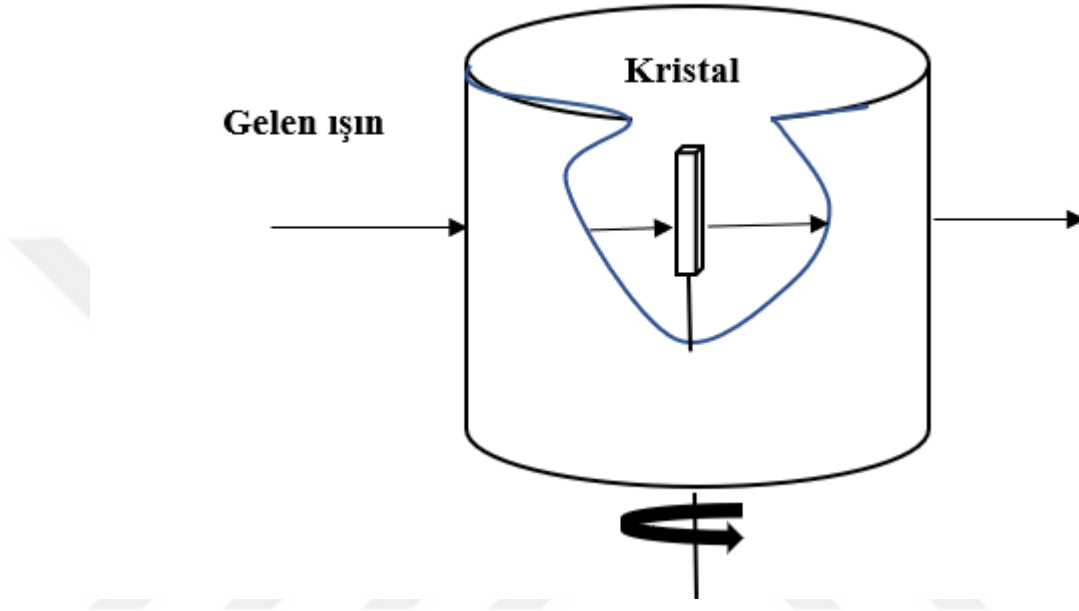
Laue yöntemi, tek kristal numunelerin kristalografik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan bir X-ışını kırınım tekniğidir. Bu yöntemde, sabit konumda tutulan tek kristal üzerine, sürekli spektruma sahip X-ışını veya nötron demeti yönlendirilir. Kristal, yalnızca Bragg yasasını sağlayan belirli düzlem aralıkları ve kırınım açılarına karşılık gelen dalga boylarında gelen ışınları kırınıma uğratar. Bu kırınım desenleri, kristalin iç yapısı, simetrisi ve oryantasyonu hakkında doğrudan bilgi sağlar. Yöntemde kullanılan X-ışını kaynağı, oldukça geniş bir spektral aralıkta (yaklaşık 0,2 Å ve üzeri dalga boylarında) radyasyon yayabilme kapasitesine sahiptir. Bu geniş spektrum, farklı düzlemlere ait kırınım koşullarının aynı anda sağlanmasına olanak tanır ve bu durum, kristal yapının çok sayıda yöne ilişkin kırınım bilgisini tek bir ölçümde elde etmeyi mümkün kılar. Laue yöntemi özellikle kristal yöneliminin belirlenmesinde, kusur analizi ve simetri değerlendirmelerinde tercih edilmektedir [56], [57].



Şekil 3.3 Laue yöntemi deneysel düzeneği

Döner kristal tekniğinde, tek bir kristal numune sabit bir ekseninde dönecek şekilde yerleştirilir ve bu kristale tek renkli X-ışını veya nötron ışınları yönlendirilir. Görüntülerin alınabilmesi için, dönme hareketine paralel bir şekilde, kristalin etrafında silindirik bir yüzeyin içine fotoğraf filmi konur. Gelen ışın, kristalin yüzeyinden yansıtılarak veya bir

filtre aracılığıyla yalnızca tek bir dalga boyuna sahip hale getirilir. Bu süreçte, kristalin belirli düzlemi, dönme eksenine paralel olarak hizalanmaya dikkat edilir [19].



Şekil 3.4 Döner kristal tekniğindeneyysel düzeneği

Kristalin eksenini etrafında dönerken, Bragg yansıma koşulu, farklı kristal düzlemleri için geçerli olacak şekilde uyarlanır. Gelen X-ışını demetinin dalga boyu sabit olduğundan, yalnızca ışığın geliş açısı ve düzlemler arası mesafe Bragg kırınım yasasını sağladığı belirli paralel düzlemlerde kırınım meydana gelir. Dönme eksenine paralel olan düzlemlerden yansıyan ışınlar, sıfır tabaka çizgisini yatay ekseninde oluşturacak şekilde kırınım yapar. Diğer düzlemler, ışını farklı açılarla yansıtarak kırınım oluşturur. Bu kırınım açıları ve şiddetleri analiz edilerek, birim hücredeki atomların yerleri, hücrenin şekli ve boyutları hakkında bilgi edinilebilir. Böylece, kristalin yapısal özellikleri ve atomik düzeni hakkında kapsamlı veriler elde edilir [58].

Toz yöntemi ise, toz haline getirilmiş veya toz formunda sentezlenmiş bir malzeme kullanılarak yapılan bir analiz yöntemidir. Toz numunesi, kolayca döndürülebilmesi için silindirik bir cam tüp içine yerleştirilir. Tüpün dönme eksenine dik bir şekilde, tek renkli

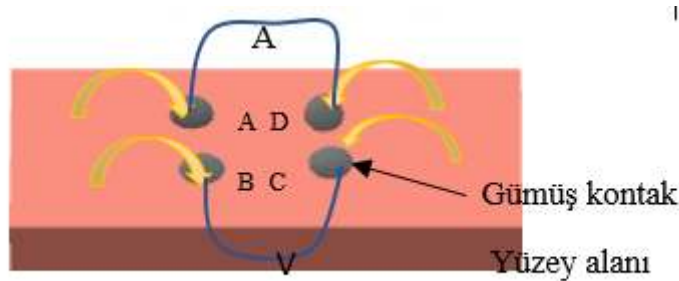
ışın demeti gönderilir. Bu ışınlar, tüpün iç yüzeyine yerleştirilen fotoğraf filmi ile kaydedilir. Toz halindeki kristaller, rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasına uyan uygun yönelime sahip bir kristal parçası bulunur ve böylece kırınım oluşur. Hem dalga boyu hem de geliş açısı ölçülerek, düzlemler arası mesafe hesaplanabilir. Tüp içindeki örnek döndürüldükçe, farklı kristal taneleri Bragg koşulunu sağlayarak kırınım yapacak şekilde yönlenir ve bu sayede bir dizi kırınım deseni elde edilir. Kristalin yapısı bilindiğinde, örgü sabiti yüksek doğrulukla hesaplanabilir.

3.6 Numunelerin İletkenliklerinin Dört Nokta Kontak Teknikleri

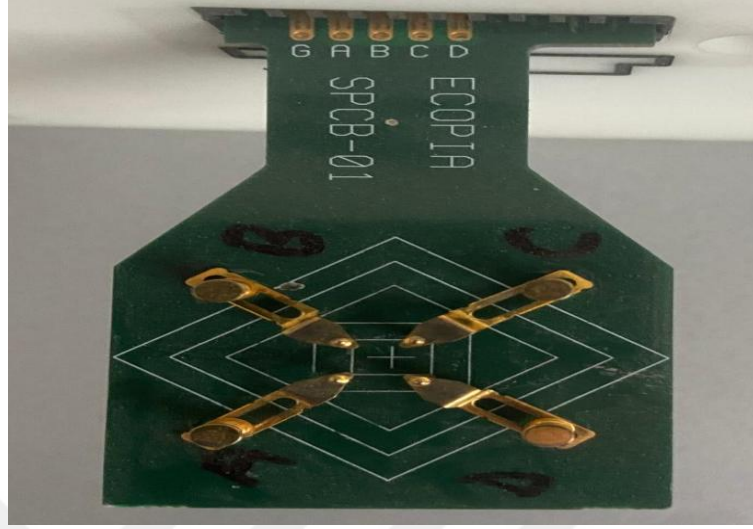
Dört nokta prob metodu ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından toprak öz direncinin ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir [59]. Bu teknikte, iki adet metal çubuk toprağa yerleştirilerek aralarından elektrik akımı geçirilir. Aynı zamanda, dışta bulunan diğer iki elektrot yardımıyla bu akımın sebep olduğu potansiyel farkı ölçülür. Böylece, toprağın elektriksel iletkenliği ya da öz direnci hakkında bilgi elde edilir. Elde edilen Akım (I) ve Gerilim (V) değerinden öz direnç hesap edilir. Bu yöntem jeofizikte Wenner metodu olarak bilinmektedir. Yer kabuğunun sismik çalışmalarında kullanılmaktadır. 1954 yılında Valdes yarıiletkenlerin öz dirençlerinin ölçülmesi amacıyla bu metodu elektroniğe uygulamıştır [60].

İnce metal filmler ve yarı iletken malzemelerin elektriksel iletkenliklerinin ölçülmesinde genellikle dört noktalı bağlantı yöntemi tercih edilir. İki noktalı bağlantı yönteminde, bağlantı noktalarındaki dirençlerin etkisi göz ardı edilemezken, dört noktalı bağlantı yöntemi sayesinde bu etki minimize edilir ve daha hassas ölçümler yapılabilir [61]. Bu nedenle, dört noktalı bağlantı yöntemi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, Dört nokta prob metodu ve Van Der Pauw metotları olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

Dört nokta prob yöntemi ile Van der Pauw tekniği, birbirine oldukça yakın prensiplere dayanan ölçüm yöntemleridir. Her iki yöntemde de örnek üzerinden bir akım geçirilirken, farklı noktalarda oluşan gerilim farkları temel alınarak ölçümler gerçekleştirilir. Bu yaklaşımlar, özellikle ince film yapılar ve yarıiletken malzemelerde; elektriksel öz direnç, iletkenlik, manyeto-rezistans davranışı, Seebeck katsayısı ve Hall etkisi gibi elektriksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılır. Dört nokta temas yöntemi, yarıiletken teknolojisinde sıkça tercih edilen bir ölçüm tekniğidir. Bu yöntem, elektronik devre üretiminin çeşitli aşamalarında kontrol ve test amaçlı olarak kullanılırken; fizik, kimya ve biyoloji gibi disiplinlerde de yüzeysel direnç ölçümleri için uygulanmaktadır. Bununla birlikte, nano ve mikroskobik ölçekteki devrelerin elektriksel karakterizasyonunda da yüksek doğruluk sağlayan bir yöntem olarak öne çıkar [60]. Dört nokta prob yöntemi, özellikle ince film yapılar ve yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenlik ve özgül direnç değerlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan hassas bir tekniktir. Bu yöntemin sağlıklı sonuç verebilmesi için, ölçüm yapılacak yüzeyin düzgün ve düzlemsel olması, ayrıca bu yüzeyin boyutlarının prob uçlarına göre oldukça büyük olması gerekir. Ölçüm doğruluğu, malzemenin biçimine doğrudan bağlı olduğundan, numunelerin mümkün olduğunca simetrik ve düzenli geometrik şekillerde (kare, dikdörtgen ya da dairesel formlarda) hazırlanması önerilir. Bu, ölçümdeki hata payını azaltır ve sonuçların güvenilirliğini artırır [62].



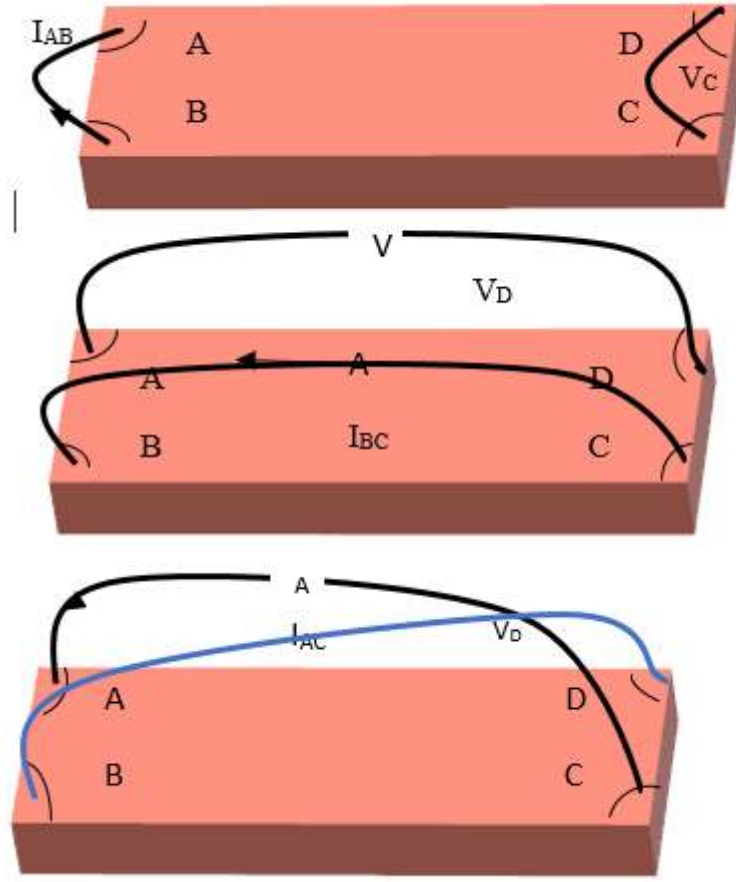
Şekil 3.5 Dört nokta Hall etkisi



Şekil 3.6 Dört nokta Hall etkisi cihaz gösterimi (Dicle Üniversitesi)

Dört nokta prob yöntemiyle yapılan özdirenç ölçümlerinde, ölçüm sistemi Şekil 3.6 ve 3.7 de’de gösterildiği gibi yapılandırılır. Bu düzende, dışta yer alan A ve D uçlarına akım kaynağı bağlanırken, içteki B ve C noktaları arasında oluşan potansiyel farkı ölçülür. Bu yöntemle ölçülen akım ve gerilim değerleri, belirli bir formül kullanılarak malzemenin özdirenç değerini belirlemede kullanılır. Ölçümde doğruluk sağlamak için problemler aynı düzlem üzerinde ve birbirinden eşit uzaklıkta yerleştirilmelidir. Düzeltme katsayısı, numunenin sınır koşullarını ve elektrot yerleşimini de dikkate alarak daha hassas bir ölçüm yapılmasını sağlar.

Van der Pauw yöntemi ise, şekli belirli olmayan, sadece tek yüzeyi düzlemsel olan levha formundaki malzemelerin özdirençinin ölçülmesine olanak tanır. Bu teknikte, levhanın kenarlarında dört farklı noktaya omik temas sağlayacak şekilde kontaklar yerleştirilerek ölçüm gerçekleştirilir [63], [64]. Bu sayede klasik yöntemlere göre daha esnek ölçüm imkânı sunar.



Şekil 3.7 Van der Pauw yöntemi şematik gösterimi

Van der Pauw yöntemiyle yapılan dört nokta öz direnç ölçümlerinde, elektrotlar örneğin kenarına A, B, C ve D noktalarından temas ettirilir (Şekil 3.8). Bu yöntemde, A ve B noktaları arasında bir akım uygulanırken, C ve D noktaları arasındaki potansiyel fark ölçülerek direnç tanımlanır. Benzer şekilde, B ve C noktalarından akım geçirilerek A ve D arasında ölçülen potansiyel farkla da R_{BC-DA} direnci elde edilir.

3.7 Ultraviyole ve Görünür Bölge Soğurma Spektrofotometresi

Çözeltiye geçen ışık miktarı, çözeltinin konsantrasyonu ve ışığın izlediği yol uzunluğuyla logaritmik bir ilişki içerisinde. Bu nedenle, çözeltinin konsantrasyonu arttıkça, ışığın emilim miktarı da orantılı olarak artar. Organik bileşenler içeren çözeltiler, UV ve görünür

ışıkla etkileşime girdiklerinde, ışığın bir kısmı seçici olarak soğurulur; geri kalan ışık ise ya daha az emilir ya da çözeltiden iletilir. Renkli bir çözeltide, çözeltiden geçen ışığın şiddeti (I), genellikle giren ışık şiddetinden (I_0) daha az olur, çünkü çözeltinin bir kısmı ışığı emer. Çözeltiden çıkan ışığın şiddetinin, çözeltiye giren ışığın şiddetine oranı transmissiyonu temsil eder. Bu oran, geçirgenlik (T) olarak tanımlanır ve şu formülle hesaplanır [65]:

$$T = I / I_0 \quad (3.2)$$

Transmisyon oranı yüzdesel olarak ifade edilirse, buna yüzde geçirgenlik denir ve şu şekilde hesaplanır[65]:

$$\%T = (I / I_0) \times 100 \quad (3.3)$$

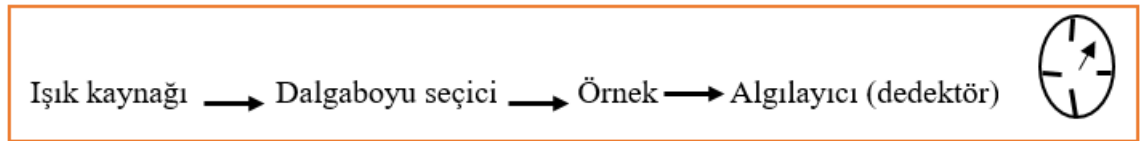
Geçirgenliğin tersinin logaritmasını almak, çözelti tarafından emilen ışık miktarını, yani optik yoğunluğu (A) ya da soğurma değerini verir. Bu değer, çözeltinin emdiği ışığın miktarını ifade eder ve şu formülle hesaplanır [65]:

$$A = \log (1 / T) = -\log T = -\log (I / I_0) \quad (3.4)$$

Çözelti içerisinde geçen ışık şiddeti, çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla ters orantılı olarak azalır; bu durum, ışığın soğurulma miktarının çözeltinin yoğunluğuna logaritmik bir fonksiyon olarak bağlı olduğunu göstermektedir. Bir maddenin renk karakteristiği, elektromanyetik spektrumda belirli dalga boylarındaki ışığın soğurulması, yansıma veya geçirgenlik davranışlarına göre belirlenir. Maddenin seçici olarak belirli dalga boylarındaki fotonları soğurması ve kalan dalga boylarını yansıtması veya iletmesi

sonucu gözlemci tarafından renk algılanır. Görsel algı, retina üzerinde bulunan koni hücreleri tarafından bu dalga boylarının dedekte edilmesi ile gerçekleşir. Saydam materyallerde ışığın büyük bir kısmı madde içerisinden geçerek gözlemlenirken, opak materyallerde ışık yüzeyde yansır ve bu yansıyan ışık renk algısını belirler. Elektromanyetik spektrumda, görünür ışık bölgesi (380–750 nm) insan görme sisteminin algılayabildiği dalga boylarını içerirken, kızılötesi bölge termal etkilerle ilişkilendirilir. İnsan gözü, bu dalga boyu aralığında farklı foton enerjilerini renk olarak yorumlayabilmektedir [66], [67].

Fotometrik analiz, bir çözeltideki analit konsantrasyonunun belirlenmesinde, çözeltiden geçen veya çözeltinin emdiği ışık miktarının ölçülmesine dayanır. Bu amaçla kullanılan cihazlar genel olarak fotometre olarak adlandırılır. Bu cihazlar, ışık demetini belirli dalga boylarında filtre, yarık veya prizma gibi optik elemanlar aracılığıyla ayırarak, seçici dalga boylarında ölçüm yapabilme kabiliyetine sahiptir. Spektrofotometre olarak bilinen bu sistemler, geniş dalga boyu aralığında ışık ölçümleri gerçekleştirebilir. Spektrofotometrik ölçümler sırasında, önceden bilinen standart çözeltilerin optik yoğunluk (soğurma) değerleri referans alınarak, analiz edilen çözeltilerin konsantrasyonları belirlenir. Bu yöntemde, maddenin ışık absorpsiyon kapasitesi doğrudan ölçülerek, çözelti içerisindeki madde miktarı kantitatif olarak tespit edilir. Soğurma spektrofotometresi, ışık kaynağı, dalga boyu seçici optik sistem ve dedektör olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Bu bileşenler, belirlenen dalga boyundaki ışığı örnek üzerine yönlendirir ve örnek tarafından emilen ışık miktarını ölçer [68]. Şekil 3.8’de gösterildiği üzere, bu sistemler örneğin optik özelliklerinin hassas ölçümüne olanak sağlar.



Şekil 3.8 Uv-vis Spektrofotometre cihazındaki ana bileşenler

UV ve görünür ışık spektrumlarında, genellikle sürekli spektrum üreten ışık kaynakları kullanılır. Soğurma analizlerinde, polikromatik bir ışık kaynağından çıkan ışığın istenilen dalga boyunun seçilmesi gerekmektedir. Bu işlem, dalga boyunu seçebilen ve çoğunlukla prizma ya da optik ağ içeren bir monokromatör (dalga boyu seçici cihaz) ile yapılır. Bir maddenin soğurma düzeyini belirlemek için, ışık kaynağından çıkan ışığın yoğunluğunu ölçen dedektörler kullanılır. Spektrofotometrelerdeki dedektörler, ışık şiddetindeki küçük değişikliklere bile duyarlı olacak şekilde tasarlanır. Dedektörler, üzerine düşen ışık miktarı ile orantılı olarak elektriksel bir sinyal üretir. Bu sinyalin doğru ve hızlı bir şekilde alınabilmesi için dedektörlerin, diğer elektronik devrelerle uyumlu çalışacak biçimde tasarlanmış olmaları önemlidir. UV ve görünür ışık ölçümleri için genellikle fotovoltaiik dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler tercih edilmektedir [69].

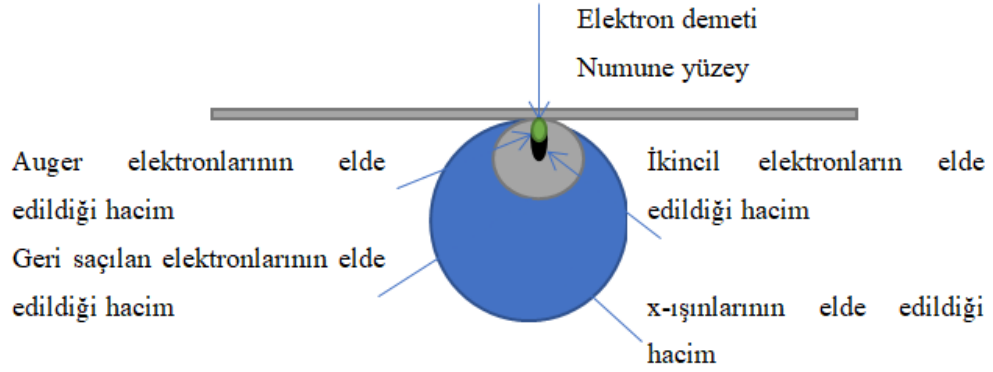
Dedektörün algıladığı ışık sinyali, soğurma spektrofotometresinde elektriksel bir sinyale dönüştürülür ve bu sinyal, bir kayıt cihazı ya da galvanometre ile ölçülür. Spektrofotometrelerde, ışığın yönlendirilmesi ve kontrol edilmesi için mercekler, aynalar, ışık bölücüleri ve giriş-çıkış aralıkları gibi yardımcı bileşenler bulunur. Bu bileşenler, ışığı toplar, odaklar, yönlendirir ve numuneye kontrollü bir şekilde iletir. Analiz edilecek numune, belirli dalga boylarındaki ışığın geçişine veya soğurulmasına imkân veren özel hücrelere yerleştirilir ve ölçüm yapılır.

UV-görünür spektroskopisi, bir ışık demetinin bir hücre boyunca geçerken veya numune yüzeyinden yansıdıktan sonra ışık şiddetindeki azalmayı ölçen bir analiz yöntemidir. Işık şiddetindeki bu azalma, maddenin soğurmasının arttığını gösterir. Numunenin derişimi, belirli dalga boylarındaki soğurma ölçümleri ile belirlenebilir. UV-Vis spektrofotometresi, organik moleküller, inorganik iyonlar ve kompleks bileşiklerin çözelti ortamındaki analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemle elde edilen soğurma spektrumunda, moleküllerin yapısını yansıtan farklı soğurma bantları görülür. Soğurma bantları, genellikle büyük moleküllerdeki bağ elektronlarının daha yüksek enerji seviyelerine uyarılmasıyla oluşur. Sonuç olarak, moleküler soğurma spektroskopisi,

yalnızca bir moleküldeki fonksiyonel grupların tespitini sağlamakla kalmaz, aynı zamanda benzer fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerin nicel analizinde de etkili bir yöntem olarak kullanılır [70], [71], [72].

3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM, malzeme incelemelerinde uzun yıllardır tercih edilen etkili tekniklerden biridir. SEM'in temelini, Manfred von Ardenne'nin 1930'larda geliştirdiği elektron ışını odaklama teknolojisi oluşturur. 1960'larda bu teknik, çeşitli alanlarda kullanıma uyarlanarak geniş bir yayılım alanı bulmuş; Amerika'da 1963 ve Almanya'da 1935 yıllarında yapılan çalışmalarla önem kazanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu yönteminde, numunenin yalnızca bir kesiti değil, tamamı incelenir. Bu sayede yüzey yapılarına ait ayrıntılar üç boyutlu olarak gözlemlenebilir. SEM, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek amacıyla vakum altında çalışarak, elektromanyetik lenslerle odaklanmış bir elektron demeti kullanarak numunenin detaylı analizini yapar. SEM'in yüksek çözünürlüklü görüntüler sunabilmesi için vakum altında çalışır ve aynı ortamdaki elektromanyetik lenslerle elektron demeti kullanarak malzeme yüzeyinden detaylı bilgiler elde eder. SEM sadece yüzey görüntüsü sağlamakla kalmaz; numuneyi döndürerek, farklı katmanların kalınlıkları hakkında da bilgi sunar. SEM'de en yaygın kullanılan yöntemlerden biri, yüzeyden yayılan ikincil elektronların ölçülmesi olup, bu yöntem yüzeyin engebeli yapısını ortaya çıkarır. Bu teknikte analiz edilecek alan, numune yüzeyine odaklanmış elektronlarla aydınlatılır ve mikro hacimlerde incelemeler yapılır. Elektron demeti numuneye çarptığında ise ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, X-ışınları ve çeşitli enerjilerde fotonlar gibi sinyaller üretilir. Her bir sinyal, numuneye gelen elektronların yüzeyle etkileşimlerinden doğan farklı bilgileri sunarak numunenin yapısı hakkında ayrıntılı bir analiz sağlar (Şekil 3.9) [73], [74].



Şekil 3.9 Numune ile gelen elektron demetinin etkileşmesi

SEM kullanılarak, incelenecek numunenin yüzeyi düşük enerjili (~ 10 eV) ikincil elektronlar yardımıyla görüntülenebilir. Bu sinyaller, elektron demetinin numune yüzeyini tamamen taraması sırasında yüzeydeki yapısal değişimlere bağlı olarak çeşitlenir. Numune yüzeyinde birbirinden farklı kimyasal özelliklere sahip alanlar bulunduğu, dik yönde gelen elektronların ürettiği ikincil elektronların yoğunluğu da bu alanlara göre farklılık gösterir. SEM analizinde, numunenin elektriksel iletkenliği, sinyallerin alınabilmesi açısından büyük önem taşır. Ancak iletken olmayan numuneler, genellikle yüzeylerine yüksek iletkenlik gösteren (örneğin altın, gümüş, vb) bir kaplama uygulanarak analiz edilebilir hale getirilir [74], [75].

Geri saçılan elektronlar, yüzeye ulaşan elektronların atomlarıyla etkileşime girmesi ve yüzeyden geri yansıtılması sonucunda ortaya çıkar. Bu elektronların enerjileri, incelenen örneğin yüzeyine çarpan elektronların enerjisi ile ikincil elektronların enerjisi arasında yani yaklaşık 25 keV-10 eV bir aralığa denk gelir. Auger elektronları ise 1-2 keV enerjiye sahip olup, incelenen örneğin yaklaşık olarak 10 Å kalınlığındaki bölgesinde yer alan atomların iç kabuk elektronları ile etkileşimden doğan elektronlardır. Karakteristik x-ışınları ise numunenin yüzey görüntüsünden ziyade kimyasal analiz yapılması amacıyla kullanılır [76].

Şekil 3.10'da, SEM'in çalışma prensibinin görsel sunumu verilmiştir. Şekil incelendiğinde, SEM'in ana bileşenleri arasında elektron kaynağı, lens sistemi, tarama mekanizması, dedektörler, sinyal güçlendiriciler ve görüntüleme ile kayıt işlemleri için katot ışını tüpü gibi parçalardan oluştuğu görülmektedir. SEM düzeneğine ayrıca bir EDX eklenmesiyle, örneğin elementel analizi de yapılabilir. Günümüzde çoğu SEM cihazında bu dedektör standart olarak bulunmakta olup, böylece incelenen örneğe dair hem yüzey özellikleri hem de örneğin bileşimi hakkında kapsamlı bilgiler elde edilmektedir [77].

SEM görüntü, yüksek voltajla hızlandırılan elektronların numuneye odaklanmasıyla oluşturulur. Elektron demetinin yüzeyde tarama yapması esnasında, numunedeki atomlarla elektronlar arasında çeşitli etkileşimler gerçekleşir. Bu etkileşimlerin oluşturduğu sinyaller, özel algılayıcılarla toplanarak sinyal güçlendiricilerinden geçirilir ve sonrasında bir katot ışını tüpünün ekranında görüntülenir. Günümüz modern sistemlerinde ise, algılayıcılardan alınan bu sinyaller dijital formata çevrilerek bilgisayar ekranına aktarılır. Elektron tabancası, yaklaşık 1 keV ile 40 keV arasında değişen enerjilere sahip elektronlar üretir. Ancak, doğrudan tabancadan çıkan bu elektron demeti oldukça geniş bir çapta yayıldığından, yüksek çözünürlükte ve detaylı bir görüntü oluşturmak zorlaşabilir. Bu nedenle, elektron demetinin çapını daraltarak, numune yüzeyinde istenen noktaya odaklanabilmesi için elektron mercekleri devreye girer. Pek çok SEM uygulamasında, numune yüzeyinde 10 nanometre (100 Å) veya daha küçük çaplı, yoğun bir elektron demeti oluşturulması mümkündür. Bu sayede, yüzeydeki ince detaylar daha net bir şekilde görüntülenebilir [78]. Bir SEM düzeneğinde, iki veya daha fazla mercekle bulunabilir. Elektron demeti, son mercekten geçtikten sonra numune odasına ulaşır. Burada, yaklaşık 1 mikrometre derinliğe kadar numune yüzeyi ile etkileşime girerek görüntü oluşumu için gerekli sinyalleri sağlar. Gerçek bir görüntü oluşturabilmek için, SEM'de numune yüzeyinin nokta nokta taranması gerekir ve bunun için tarama sistemi devreye girer. Numune, tarama bobinleri aracılığıyla tüm yüzey boyunca taranır. Kontrastlı bir görüntü elde edebilmek amacıyla, demet ile numune arasındaki etkileşimden kaynaklanan sinyaller, yüzey üzerinde nokta nokta ölçülür. Dedektör ise yüzeyden yayılan düşük enerjili ikincil elektronlar ve diğer sinyallerin miktarını kaydeder.

Bu sinyaller, tarama sistemi, dedektör ve yükseltici yardımıyla katot ışını tüpünde net bir görüntü oluşturur. Ekranda beliren noktaların parlaklığı, dedektörden gelen sinyaller doğrultusunda yükseltici akım aracılığıyla ayarlanır. Demet ile numune arasındaki etkileşimden gelen sinyallerin ölçülmesiyle, yüzey detayları detaylı olarak taranmış olur. Tarama sisteminin temel işlevi, demeti bir çizgi boyunca yüzey üzerinde hareket ettirerek bir sonraki tarama için çizgiyi yeniden ayarlamaktır.

Katı malzemelerin mikro-yapısal özelliklerini belirleme ve analiz etmede yaygın olarak kullanılan SEM tekniğinin ayırma gücü, taramalı elektron mikroskobuna (TEM) kıyasla daha düşüktür, ancak kullanım açısından avantajlara sahiptir. SEM'in ayırma gücü yaklaşık 4 nm iken, TEM'in ayırma kapasitesi 0,2-0,4 nm aralığındadır. TEM, elektronların numunenin iç katmanlarına ulaşarak daha ince detayların gözlemlenmesine olanak tanır. Ancak TEM ile incelenebilecek numunenin kalınlığı 0,2 μm 'den (2000 Å) daha az olmalıdır. SEM'de ise böyle bir kısıtlama bulunmamaktadır [79], [80].

4. TARTIŞMA

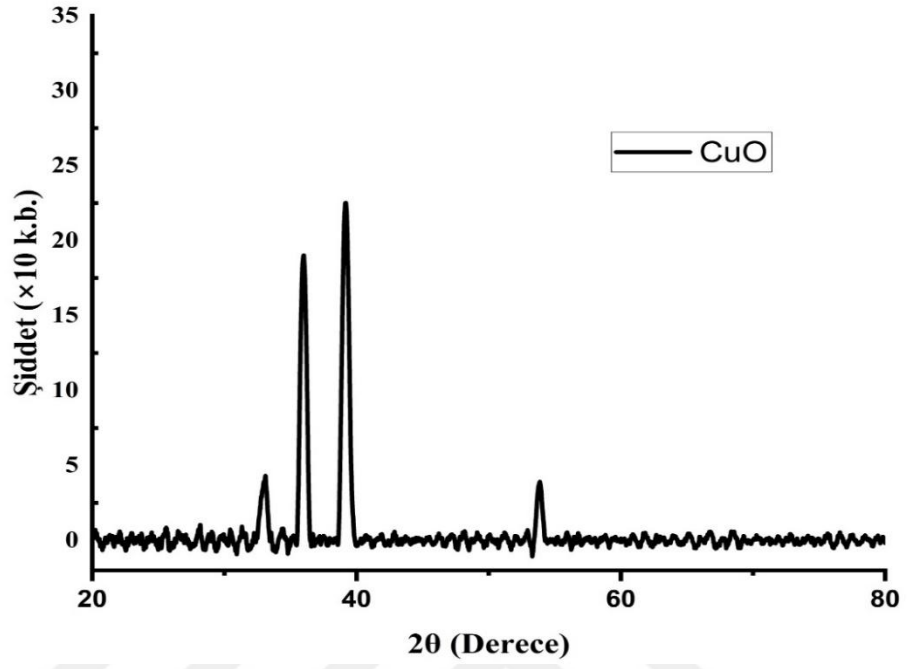
4.1 Yapısal Özellik

Farklı katkı maddelerine bağlı olarak elde edilen ve 500 °C'de tavlanan bakır oksit ince filmlerinin, Kristal büyüklüğü, yönelim, mikro-gerinim, dislokasyon yoğunluğu gibi kristalit özelliklerini belirlemek amacıyla XRD analizleri ile hesaplamaları yapıldı. XRD desenleri $2\theta = 20 - 80^\circ$ aralığında $0,01^\circ$ lik adımlarla $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($1,5406 \text{ \AA}$) Rigaku ultima III X-ışını kırınım cihazı kullanılarak elde edildi. Analiz sonrasında elde edilen, X-ışınları kırınım desenleri CuO-0, CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmleri için sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verildi. XRD desenleri incelendiğinde, ince filmlerin monoklinik yapıli polikristal doğaya sahip olduğu görülmektedir. Katkısız CuO ince filmi, sırasıyla (110), (-111), (200) ve (020) kırınım düzlemlerine karşılık gelen, yaklaşık $2\theta = 32,97^\circ$, $35,97^\circ$, $39,13^\circ$ ve $53,76^\circ$ 'de kırınım pikleri göstermektedir. CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmleri ise, sırasıyla (-111) ve (200) kırınım düzlemlerine karşılık gelen, yaklaşık $2\theta=35,91^\circ$ ve $39,08^\circ$ 'de kırınım pikleri göstermektedir. Katkısız CuO ince filmine ait $32,97^\circ$ ve $53,76^\circ$ 'de gözlemlenen kırınım pikleri, katkı maddesinin eklenmesiyle şiddeti azalmış ve yok olmuştur.

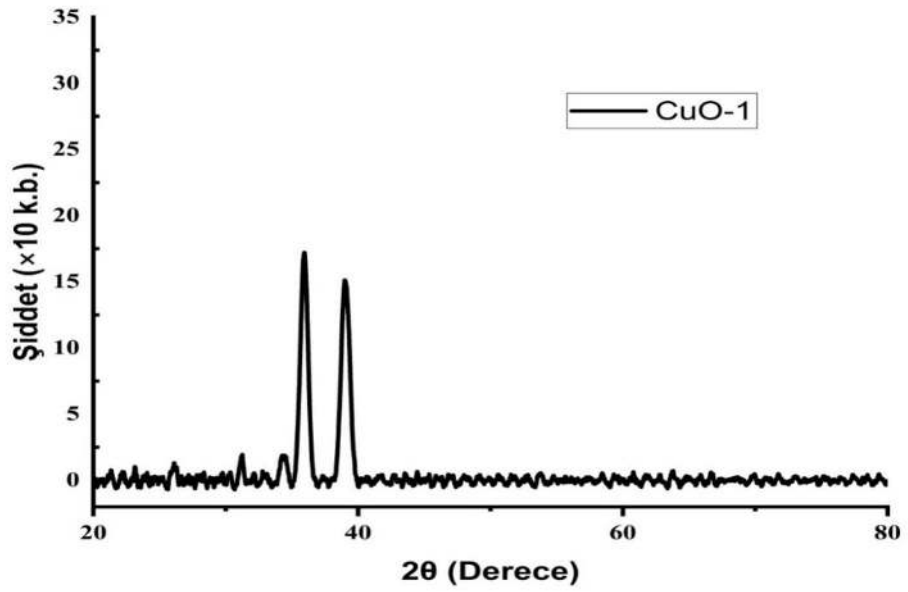
Analizler sonucunda elde ettiğimiz difraksiyon desenleri, başka araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir [81], [82]. İnce film biriktirme işlemi esnasında kullanılan, dönel kaplama tekniği parametrelerinin veya birikme işlemi sonrasında ince filmlere eklenen katkı maddesinin etkisine bağlı olarak filmlerin yapısında, Cu_2O , Cu_4O_3 , Sm_2O_3 veya SnO_2 gibi ikinci bir fazın olmadığı görüldü. XRD desenlerinde ikinci piklerin bulunmaması, ince filmlerin Kristal yapısında safsızlıkların olmadığını göstermektedir yani; elde edilen sonuçlar ince filmlerin, CuO tek fazından ibaret olduğunu göstermektedir. İnce filmlerin hava ortamında, 500 °C'lik sıcaklıkta farklı katkı maddelerine bağlı olarak tavlınması, filmlerin Kristal yönelimde kaymaya ve şiddetinde değişime neden olmuştur. Bu da katkı maddesinin bakır oksit örgüsüne yerleştiğini ve yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

XRD desenlerinden, katkısız CuO ince filminin, en şiddetli pikin (200) düzleminden gerçekleştiği görülmektedir. Piklerin keskinliği, iyi bir kristallenmenin oluştuğunun ve kristallenmenin kalitesini göstermektedir. Eklenen katkı maddesi, filmlerdeki kristal parametrelerinin değişmesine neden olabilecek daha fazla enerji sağlar ve kristal kalitesini değiştirir. Filmlerin tavlama ile, elde edilen CuO ince filmlerine ait XRD desenindeki piklerin konumlarında, küçük bir kaymanın meydana gelmediği görüldü. Katkısız CuO ince filmi için referans olarak alınan ve $35,97^\circ$ 'lik 2θ açısında görülen (-111) pikinin konumu, CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmlerine ait desenlerde, sırasıyla $35,91^\circ$, $35,92^\circ$, $35,96^\circ$ ve $35,93^\circ$ 'lik kırınım açılarına kaydı. Katkısız CuO ince filmi için referans olarak alınan ve $39,13^\circ$ 'lik 2θ açısında görülen (200) pikinin konumu, CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmlerine ait desenlerde, sırasıyla $39,08^\circ$, $39,15^\circ$, $39,13^\circ$ ve $39,14^\circ$ 'lik kırınım açılarına kaydı.

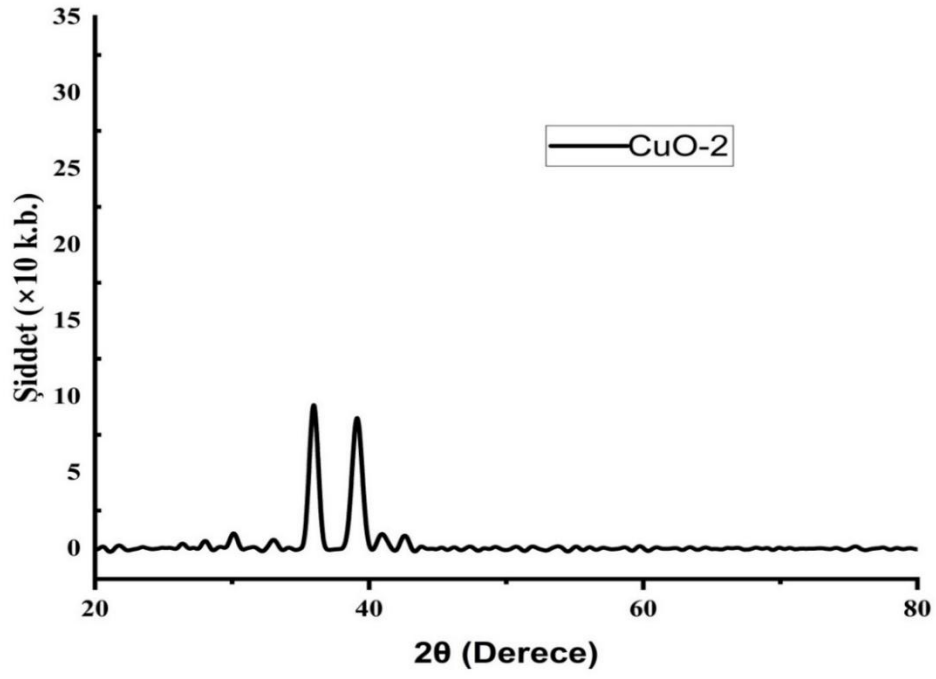
XRD Pik konumlarında oluşan kayma, ince filmlerdeki mikro-gerilmeden kaynaklanan, düşük kristal örgü deformasyonunu göstermektedir [81]. Baturay, tarafından yapılan Zr katkılı CuO ince filmlerinde kırınım piklerinin konumundaki benzer kaymalar gözlemlenmiştir [83]. Aynı zamanda Baturay ve ark. tarafından dönel kaplama tekniği ile yapılan Co katkılı CuO ince filmlerinde kırınım piklerinin şiddetinde ve konumlarında benzer değişimler gözlemlenmiştir [10].



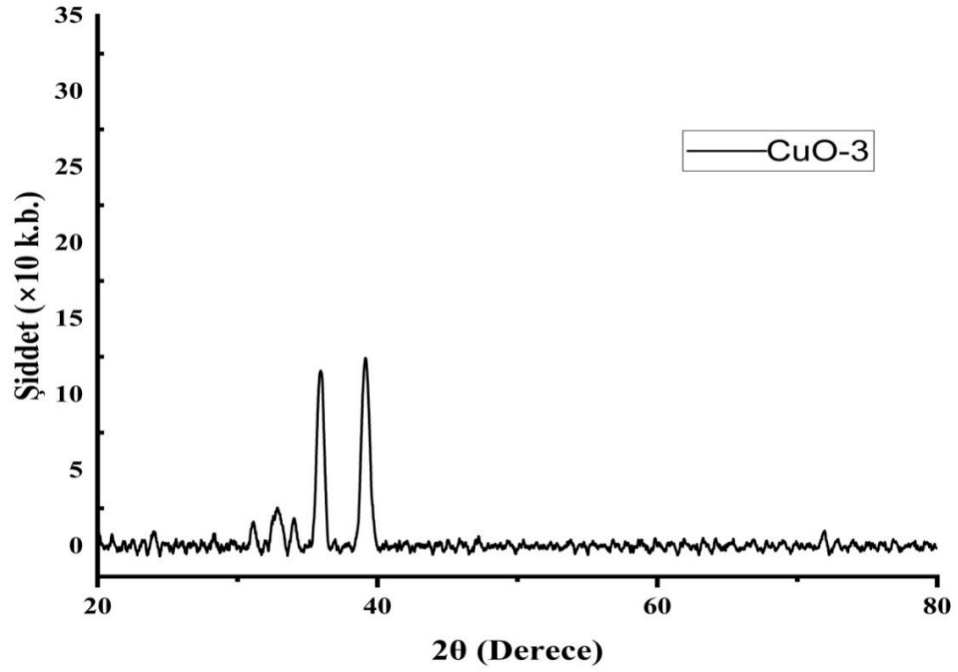
Şekil 4.1 Katkısız CuO ince film XRD spektrumu



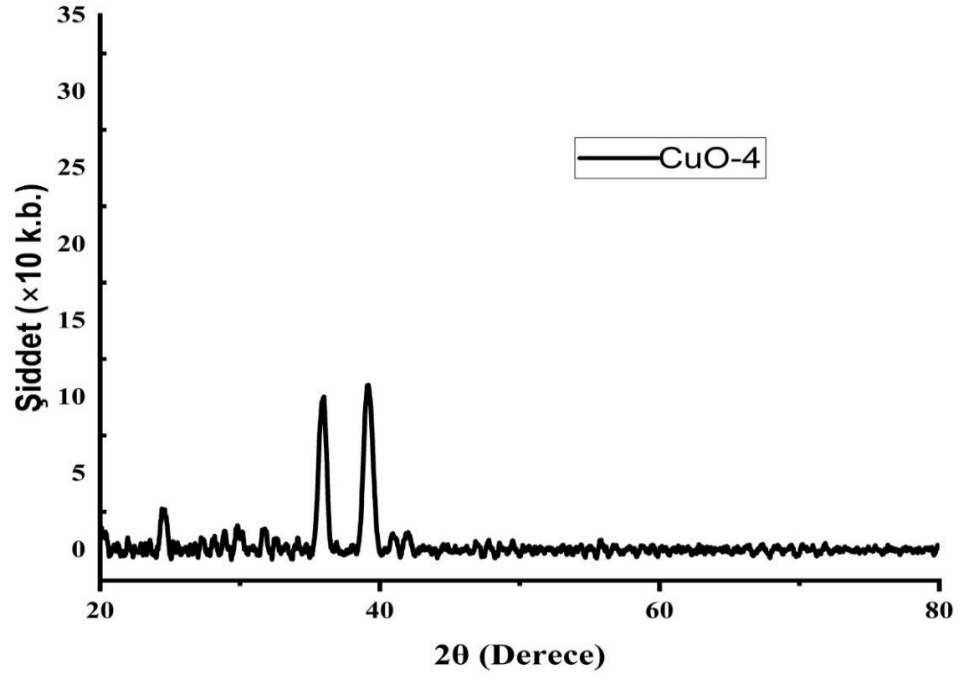
Şekil 4.2 %1 Sm katkılı CuO ince film XRD spektrumu



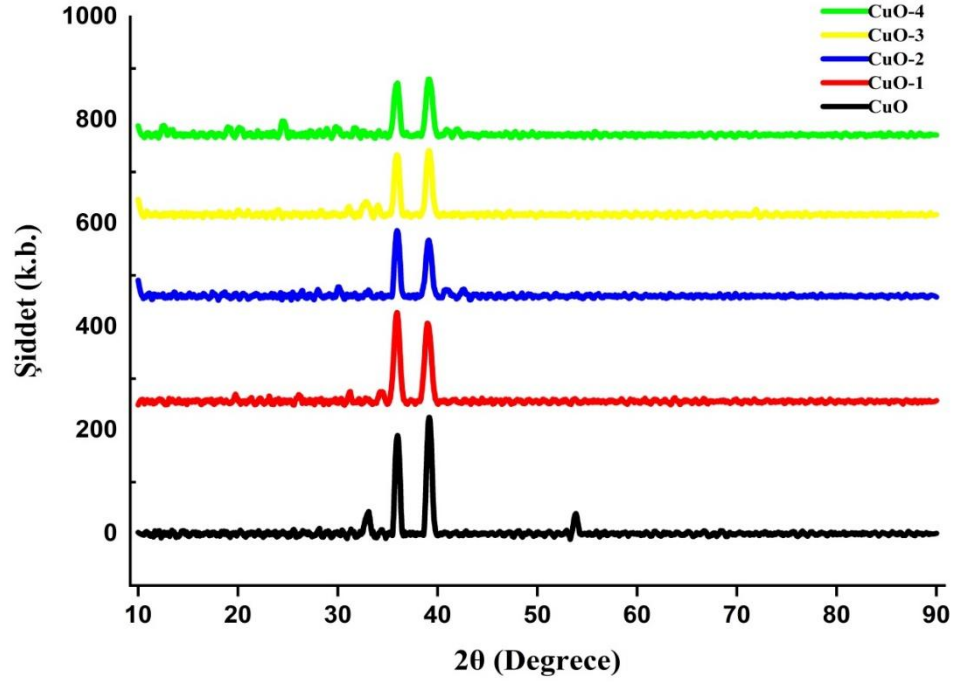
Şekil 4.3 %1 Sn katkılı CuO ince film XRD spektrumu



Şekil 4.4 %1 Sm ve %1 Sn katkılı CuO ince film XRD spektrumu



Şekil 4.5 %1 Sm ve %2 Sn katkılı CuO ince film XRD spektrumu



Şekil 4.6 CuO ince film XRD spektrumu

XRD verileri kullanılarak elde edilen monoklinik yapılu CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe değerleri (d_{hkl}) eşitlik 4.1 de verilen Bragg yasası kullanılarak teorik olarak hesaplanmış ve Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde hesaplanan düzlemler arası mesafe standart olarak verilen değerler ile uyumludur.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Burada, n pozitif bir tam sayı olup, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ kullanılan x-ışını kırınımı cihazının radyasyon dalga boyunu ve θ ise; (hkl) düzlemlerinin Bragg açısını göstermektedir. Katkısız ve katkılı CuO ince filmlerinin kristalit boyutu (D_{hkl}), eşitlik (4.2) kullanılarak (222), (204) ve (2020) düzlemlerine ait piklerin radyan cinsinden tam genişlik yarı maksimum ($\text{FWHM}=\beta_{hkl}$) değeri ölçülerek hesaplanmış ve Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (4.2)$$

Burada, K pozitif bir sayı olup, Scherrer sabiti olarak bilinmektedir. Kristalit boyutunu hesaplamak için kullanılan bu sabitin değeri küresel yapılar için 0,94 olarak alınır. Scherrer sabiti, genişliğin nasıl belirlendiğine, kristalin şekline ve boyut dağılımına bağlıdır. Scherrer sabiti için en yaygın değerler, kübik simetriye sahip küresel kristallerin FWHM değeri için 0,94 ve kübik simetriye sahip küresel kristallerin integral genişliği için bu değer 0,89 olarak alınır.

Tablo 4.1 XRD verilerinden elde edilen CuO ince filmlerine ait kristal parametreleri

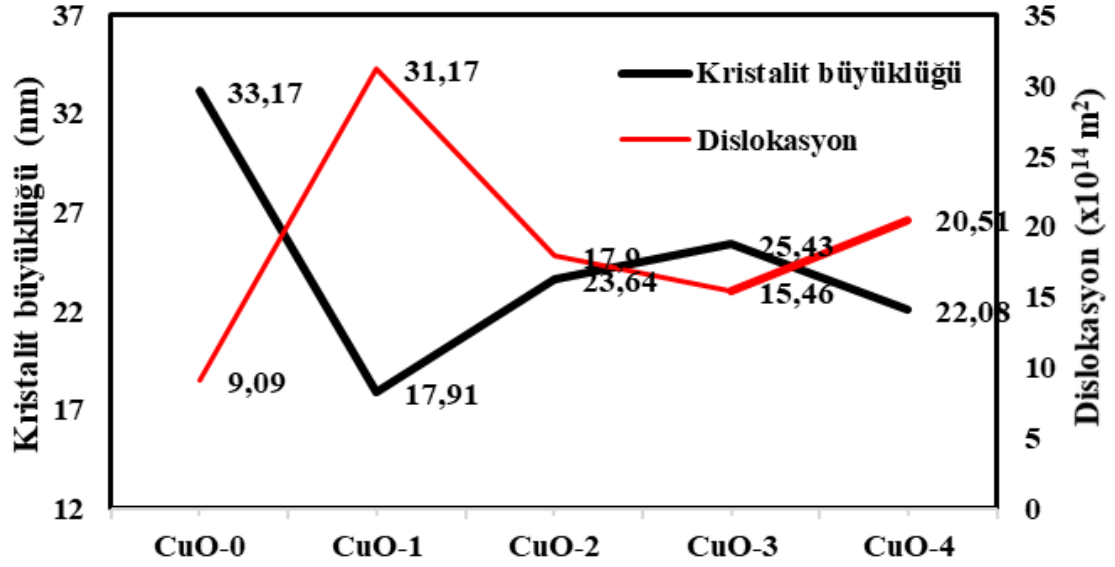
Örnek	2θ (°)	FWHM (Derece)	D_{hkl} (nm)	d_{hkl} (Å) (Teorik)	hkl	δ_{hkl} ($\times 10^{14} \text{m}^{-2}$)	ϵ_{hkl} ($\times 10^{-3}$)
CuO-0	35,97	0,263	33,17	2,49	(-111)	9,09	0,35
	39,13	0,330	26,68	2,30	(200)	14,04	0,41
CuO-1	35,91	0,487	17,91	2,50	(-111)	31,17	0,66
	39,08	0,579	15,20	2,30	(200)	43,24	0,71
CuO-2	35,92	0,369	23,64	2,50	(-111)	17,90	0,50
	39,15	0,410	21,48	2,30	(200)	21,68	0,50
CuO-3	35,96	0,343	25,43	2,50	(-111)	15,46	0,46
	39,13	0,255	34,53	2,30	(200)	8,39	0,31
CuO-4	35,93	0,395	22,08	2,50	(-111)	20,51	0,53
	39,14	0,297	29,65	2,30	(200)	11,38	0,37

CuO ince filminde katkı maddesinin değişimi, kristal yüzeyindeki moleküler yoğunluk nedeniyle kristalit boyutunda değişikliklere neden olmuştur. 500 °C'de tavlanan (-111) düzlemine sahip CuO ince filmler için kristalit boyutları katkı maddesine bağlı olarak yaklaşık olarak 33,17 nm ile 17,91 nm aralığında değişirken (200) düzlemi için 15,20nm ile 34,53 nm aralığında değişmiştir. Elde edilen sonuçlar fiziksel ve kimyasal tekniklerin birleşimiyle elde edilen CuO ince filminin kristal büyüklüğü değeri ile uyumludur[83].

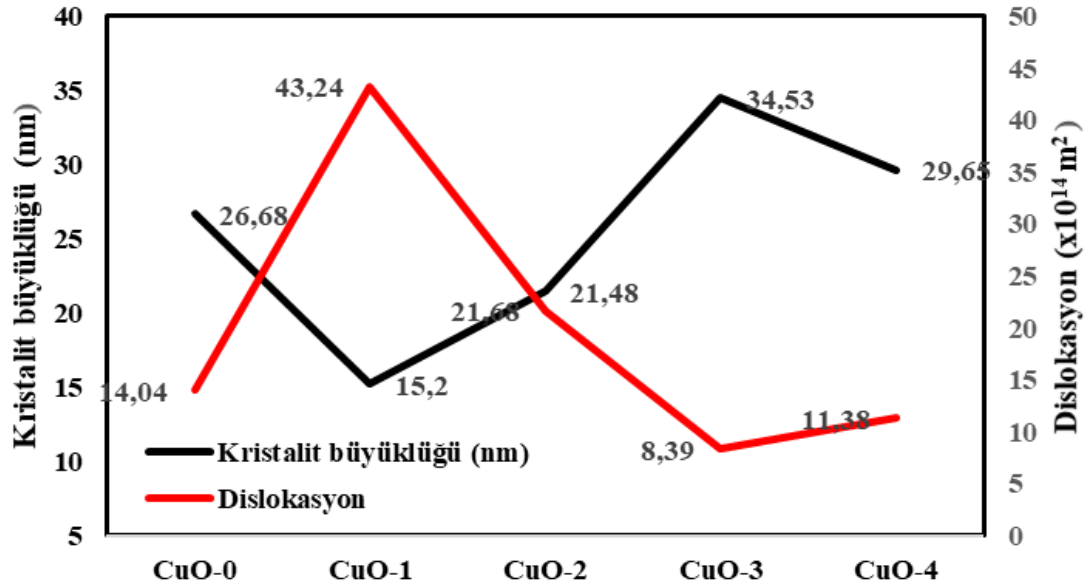
Dislokasyon yoğunluğu (δ_{hkl}), birim hacim başına kristal örgüdeki kusurları temsil ederken, mikro-gerinim (ϵ_{hkl}) kusurlar veya distorsiyonlar nedeniyle örgüdeki yerel gerinim değerini ifade eder. Elde edilen örnekler için dislokasyon yoğunluğu ve mikro-gerinimsırasıyla eşitlik (4.3) ve (4.4) ile verilmiştir[83].

$$\delta_{hkl} = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (4.4)$$



Şekil 4.7 Katkı maddesine bağlı olarak (-111) yönelimi için kristalit büyüklüğü ve dislokasyon değerlerindeki değişim

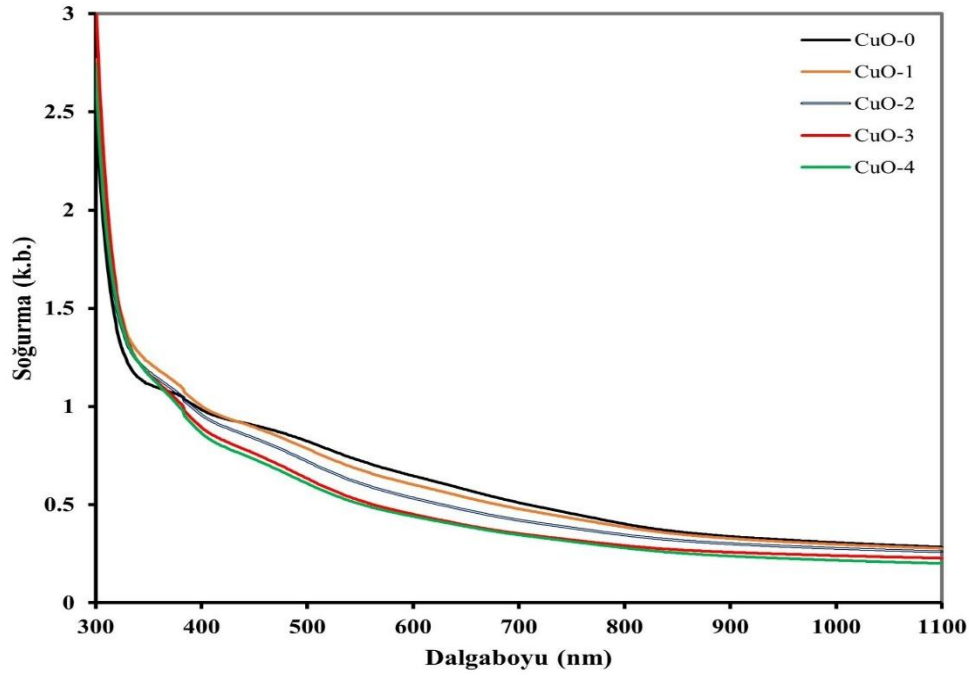


Şekil 4.8 Katkı maddesine bağlı olarak (200) yönelimi için kristalit büyüklüğü ve dislokasyon değerlerindeki değişim

Şekil 4.7 ve şekil 4.8 incelendiğinde, katkı maddesine bağlı olarak kristalit büyüklüğünün değiştiği gözlemlenebilir. (-111) düzleminin dislokasyon yoğunluğu değeri, $9,09 \times 10^{14}$

m^{-2} ile $31,17 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ aralığında değişmiştir. Mikro-gerinim değeri de $0,35 \times 10^{-3}$ ile $0,61 \times 10^{-3}$ aralığında değişmiştir. (200) düzleminin dislokasyon yoğunluğu değeri, $11,38 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ile $43,24 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ aralığında, mikro-gerinim değeri de $0,31 \times 10^{-3}$ ile $0,71 \times 10^{-3}$ aralığında değişmiştir. Bu nedenle, kristalit boyutundaki değişikliğin ana etkisinin mikro-gerinim değerindeki değişiklik ile bağlantılı olduğu görülmüştür.

4.2 CuO ince filmlerinin optik özellikleri

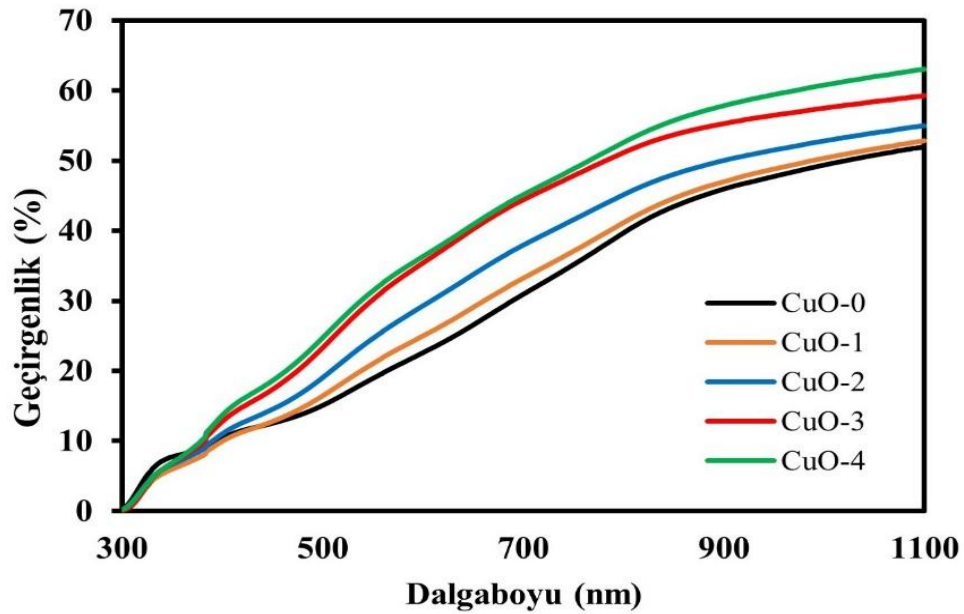


Şekil 4.9 Elde edilen ince filmlerin soğurma grafiği

UV-Vis spektrofotometresi (300–1100 nm dalga boyu aralığında), saf etanol çözücüsünde hazırlanmış katkısız CuO çözeltisine Sm, Sn ve değişen Sm-Sn ortak katkılamaasının optik özellikler üzerindeki etkisini anlamak amacıyla soğurma grafiği olarak elde edilmiştir.

Katkısız CuO ince filmi, yaklaşık 374 nm dalga boyunda optik soğurma pikini sergilemektedir. Ancak %1 mol Sm ile katkılama yapıldığında, optik soğurma kenarında hafif bir kırmızıya kayma gözlemlenmiş ve bu kenar 377 nm'ye kaymıştır. Bu kayma,

tane boyutunda bir azalmayı işaret etmektedir; çünkü daha küçük taneler, genellikle kuantum mekaniksel sınırlar etkisi nedeniyle soğurma kenarında bir kaymaya neden olur [84]. Gözlemlenen soğurma pikleri, parçacıklar içinde daha yüksek derecede yapısal düzen olduğunu göstermektedir. Bu yapısal düzenin, metal iyonları arasındaki verici-alıcı etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu etkileşimler, malzemenin elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirerek bant geçişleriyle ilişkili boyut-kantizasyon etkisine yol açmaktadır. UV bölgesinde hem katkısız CuO hem de Sn/Sm katkılı CuO örneklerinde soğurma azalmakta ve buna zayıf bir soğurma piki eşlik etmektedir. CuO-0 örneğinde gözlemlenen bu soğurma yoğunluğundaki azalma, katyonlar ve anyonlar arasında yeni oluşan moleküller arası bağların yapısal kusurlara neden olmasına bağlanabilir. Bu yapısal kusurlar, malzemenin elektronik geçişlerini değiştirerek soğurmada azalmaya yol açmaktadır. Katkısız ve katkılı tüm örneklerde dalga boyu arttıkça, soğurma spektrumlarında belirgin bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu durum, katkı elementlerinin neden olduğu yapısal CuO'nun optik soğurma özellikleri üzerinde önemli bir etki yarattığını desteklemektedir.



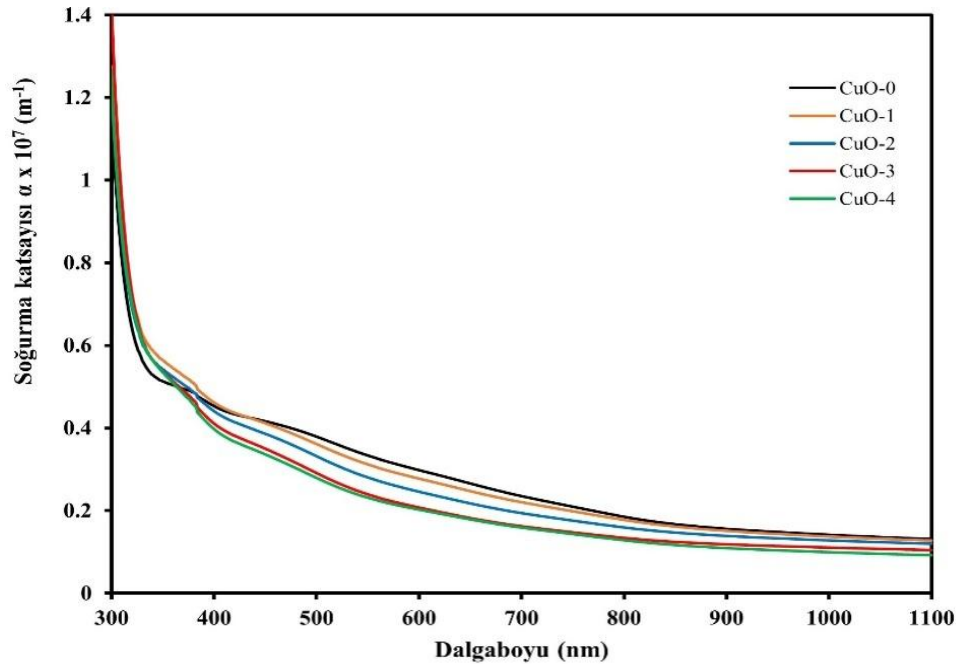
Şekil 4.10 10 300–1100 nm dalga boyu aralığında elde edilen ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarını (%T)

Şekil 4.10'daki geçirgenlik eğrilerinden de görüleceği üzere, elde edilen CuO örnekleri, 1000 nm'nin üzerindeki dalga boylarında ortalama %56 civarında bir geçirgenlik sergilemiştir. Katkılama ile birlikte geçirgenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artış, CuO'da değerlik bandı (V-B) ile iletkenlik bandı (C-B) arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanan soğurma ile ilişkilendirilmiştir. 300 nm gibi düşük dalga boylarında ise tüm örneklerin geçirgenlik değerleri sıfıra yakın seyretmiştir. Bu sonuçlar, ön tavllanmış ve samaryum katkılı CuO filmleri üzerine yapılan önceki çalışmalarla uyumlu bulunmuştur [85].

Ayrıca, tüm filmler 900–1100 nm arasındaki kızılötesi (IR) bölgede maksimum geçirgenlik göstermiştir. Sm, Sn ve Sm-Sn eş katkılı CuO örneklerinde, katkı miktarı arttıkça geçirgenlik eğrilerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Bu katkıların ortalama geçirgenlikleri %52 ile %62 arasında değişmiştir. Bu değişimin, katkı elementleri olan Sm ve Sn iyonlarının CuO örgüsüne girmesiyle oluşan kristal kusurlarının foton saçılması üzerindeki etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkılama, UV-Vis bölgesinde elde edilen örneklerin geçirgenlik davranışlarını önemli ölçüde etkilemiştir. CuO kafes yapısındaki bozulma ve enerji bandında iletkenlik bandının hemen altında oluşan safsızlık seviyeleri nedeniyle spektrumda bir kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Bu durum, değerlik bandındaki elektronların, CuO-1 örneğinde Sm^{3+} iyonlarının 4f orbitallerine ve CuO-2 örneğinde Sn^{2+} iyonlarının 4d orbitallerine geçişini kolaylaştırmıştır. Özellikle Sm^{3+} iyonları, sahip olduğu dolu 4f yörüngesi sayesinde birden fazla elektronik konfigürasyon oluşturabilmesiyle tanınan nadir toprak elementlerinden biridir. Bu özellik, enerji bandı yapısında değişimlere neden olmakta ve tane sınırlarında daha fazla aktif merkez oluşumuna katkı sağlamaktadır [85]. Gözlemlenen %T (geçirgenlik) artışı, nadir toprak elementleri içeren oksit nanoparçacıklarında yaygın olarak görülen elektronik geçişlerle ilişkili soğurma bantlarına bağlanmaktadır [86]. Katkı konsantrasyonundaki değişimle birlikte gözlemlenen düşük geçirgenlik, CuO kafesine farklı katkı elementlerinin dâhil edilmesiyle yüzeyde meydana gelen belirgin pürüzlülük değerine ve artan kusur yoğunluğuna bağlanmaktadır. Ayrıca, örneklerde bulunan gözenek yapıları da

kristal kusurları nedeniyle foton saçılımını artırmış ve bu durum geçirgenliğin azalmasına neden olmuştur [85].

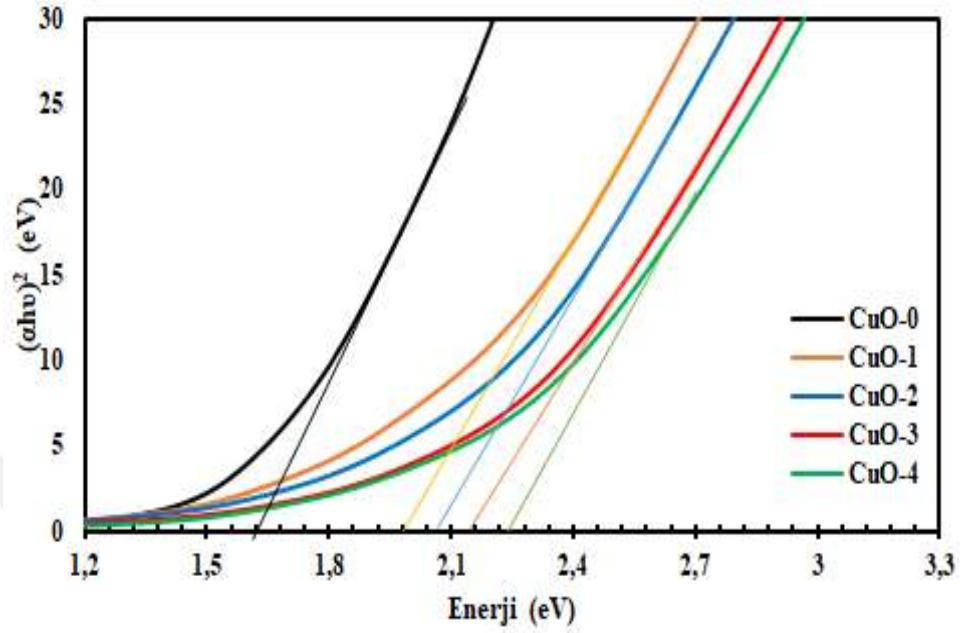
Ayrıca, katkı maddelerinin artışı, CuO filminin mavi bölgedeki soğurma kapasitesini engellemektedir. Bu durum, filmin kalınlığı ve morfolojisindeki değişimlerden kaynaklanan saçılma süreçlerinden ileri gelmektedir. Optik geçirgenlik değerindeki bu artış, ince filmin kristal yapısına atfedilmektedir; çünkü bu değişiklikler, ince filmlerin malzeme özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Elde edilen CuO ince filminin geçirgenlik değerindeki artış ise Moss–Burstein (M–B) etkisiyle açıklanabilir [87]. Dolayısıyla, CuO ince filmlerinin optik özelliklerinin, özellikle geçirgenlik ve soğurma değerlerinin, ultraviyole–görünür (UV–Vis) bölge aralığında farklı katkı madde içerikleriyle değiştirilebileceği söylenebilir. Wu ve ark. [1] CuO ince filmlerinin optik geçirgenlik değerinin, kolay bir sol-jel tekniği kullanılarak Sn katkısı ile iyileştirildiğini ortaya koymuştur. Talapatra ve ark. [88] sol-jel dönel kaplama yöntemi kullanarak Co katkısı ile yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde geçirgenliğin %3 mol'e kadar arttığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.11 CuO ince filmlerinin oda sıcaklığındaki soğurma katsayısı spektrumları

CuO örneklerinin soğurma katsayısı spektrumlarının ayrıntılı analizi, Şekil 4.11'de gösterildiği gibi, fotovoltaiik (PV) uygulamalar için uygunluklarını belirlemede önemli optik özellikler ortaya koymaktadır. CuO-0 örneğinin görünür bölgede soğurma katsayısı (α) yaklaşık $0,2 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ile $0,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişmektedir. Bu, CuO-0 örneğinin görünür ışığı güçlü bir şekilde soğurma yeteneğine sahip olduğunu gösterir ve bu, güneş hücrelerinde ışık Emilimi ve enerji dönüşüm verimliliğini doğrudan etkileyen istenen bir özelliktir. Buna karşılık, CuO-4 örneği, diğer örneklere kıyasla daha düşük bir soğurma katsayısına sahiptir, bu da bu spektral aralıkta ışık emme kapasitesinin azaldığını gösterir. Bu farklılığa rağmen, Şekil 4.11'de gözlemlenen genel eğilim, tüm CuO örneklerinin görünür bölgede $0,1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ 'den büyük soğurma katsayısı değerleri sergilediğini göstermektedir. Bu önemli bir bulgu olup, görünür spektrumda yüksek soğurma katsayısına sahip malzemeler, fotovoltaiik ve optoelektronik uygulamalar için umut verici adaylar olarak kabul edilmektedir.

Soğurma katsayısı, yarı iletken malzemelerin optik özelliklerini değerlendirirken kritik bir parametredir, çünkü bir malzemenin ne kadar verimli bir şekilde ışığı emip kullandığını belirler. CuO örneklerinde gözlemlenen yüksek α değerleri, bu malzemelerin gelen ışığın önemli bir kısmını etkili bir şekilde emebileceğini ve böylece potansiyel fotovoltaiik cihazların genel verimliliğini artırabileceğini gösterir. Bu malzemelerin güçlü ışıksoğurma yetenekleri, ince film güneş hücrelerinde kullanılmak üzere potansiyellerini gösterir; burada yüksek bir soğurma katsayısı, foton Emilimini maksimize etmek için gereklidir, aynı zamanda malzeme kalınlığını azaltarak verimliliği artırır.



Şekil 4.12 CuO ince filmlerine ait enerji bant aralığı grafiği

CuO ince filmlere, %1 Sm, %1 Sn, %1 Sm+%1 Sn ve %1 Sm+%2 Sn oranlarında katkı maddeleri eklenerek, bu filmlerin optik enerji bant aralıkları UV-Vis spektrofotometre ile incelenmiştir. Enerji bant aralığındaki değişimler, Tauc eşitliği (eşitlik 4.11) kullanılarak foton enerjisi ($h\nu$) ve soğurma katsayısı (α) arasındaki ilişki doğrultusunda hesaplanmıştır [83]. Grafıksel analizler (Şekil 4.11) gösteriyor ki, CuO'ya katkı maddelerinin ilavesiyle, optik enerji bant aralığı 1,62 eV'den 2,40 eV'ye kadar artış göstermiştir. Bu bant aralığı artışının, katkı maddelerinin CuO kristal yapısına başarılı bir şekilde dahil olmasından kaynaklanan taşıyıcı yoğunluğundaki azalmaya bağlı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, ince filmdeki tane sınırları, yapısal kusurlar ve kristal kalitesindeki değişimlerin de bant aralığının genişlemesinde etkili olduğu literatürde belirtilmiştir [83]. Örneğin, Erdoğan [89] tarafından yapılan çalışmada, dönel kaplama yöntemiyle hazırlanan CuZnO ince filmlerinde bant aralığı enerjisi saf CuO için 2,64 eV iken, %2-6 oranında çinko katkılanması sonucu bu değer 2,78 eV'ye yükselmiştir. Bizim çalışmamızdaki değerlerle Erdoğan'ın sonuçları arasındaki farklılık, kristalit boyutundaki değişimlere bağlı olabilir. Bu durum, kuantum boyut etkisi nedeniyle nanoyapıların ve

film oluşturma tekniklerinin enerji bant aralığını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir [90]. Benzer şekilde, Karazmoudeh ve çalışma arkadaşları RF magnetron co-sıçratma yöntemi ile hazırladıkları bakır oksit tabakalarda, katkısızdan katkılı örneklere doğru bant aralığının 2,95 eV'den 3,07 eV'ye kadar arttığını raporlamıştır [91]. Bu artış, Zr ve Ti elementlerinin CuO kristal yapısına dahil olmasıyla ortaya çıkan Burstein-Moss etkisi ile açıklanabilir. Bu etkiye göre, katkı maddesi konsantrasyonunun artması ile iletim bandındaki düşük enerji seviyeleri ek yük taşıyıcıları ile dolmakta ve Fermi seviyesi iletim bandına doğru yükselmektedir. Sonuç olarak, optik geçiş için gereken minimum enerji yani görünür bant aralığı, yükselmiş olmaktadır [92].

Kırılma indisi (n), bir malzemenin içyapısı ile gelen fotonlar arasındaki etkileşim nedeniyle ışığın nasıl yayıldığını belirlemede kritik bir rol oynayan temel bir optik parametredir. Kırılma indisi, ince filmlerin morfolojik özelliklerine, yüzey pürüzlülüğü, tane boyutu ve film yoğunluğu gibi faktörlere büyük ölçüde bağlıdır. Bu yapısal özellikler, ışığın nasıl kırıldığını ve geçirildiğini etkiler, nihayetinde malzemenin optik davranışını belirler. Kırılma indisi, matematiksel olarak çeşitli teorik modellerle tanımlanabilir; bunlardan en yaygın kullanılanlardan biri Moss ilişkisiyle tanımlanır. Bu ilişki, kırılma indisi ile diğer temel malzeme özellikleri, örneğin optik bant aralığı enerjisi arasında bir bağlantı kurar. Moss ilişkisi, yarı iletken malzemelerin kırılma indislerini elektronik bant yapıları temelinde tahmin etmek için yararlı bir araç sunar ve bu nedenle ince film optik özelliklerinin incelenmesinde önemli bir eşitlik sağlar. Dolayısıyla, bir malzemenin kırılma indisini anlamak ve doğru bir şekilde belirlemek, ince film fotovoltatik cihazların tasarımı ve verimliliğini optimize etmek için kritik öneme sahiptir [85], [93].

$$E_g n^4 = k \quad (4.6)$$

burada, k , 108 eV değerine sahip bir sabittir. Bunun yanı sıra, Enerji bant aralığı ile kırılma indisi arasındaki ilişki Herve&Vandamme tarafından eşitlik (4.6) ile tanımlanmaktadır [94]:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (4.7)$$

(A) ve (B) sabitleri, optik hesaplamalarda önemli bir rol oynayan sayısal değerlerdir ve sırasıyla 13,6 eV ve 3,4 eV değerlerine sahiptir. Bu sabitler, malzemelerin kırılma indeksini belirlemede kritik bir rol oynar ve optik ile elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi açıklamak için teorik modellerde sıklıkla kullanılır. Bu çalışmada, ince filmlerin kırılma indisi, hem Moss ilişkisi hem de Herve & Vandamme ilişkisi kullanılarak belirlenmiştir. Bu iki teorik modelden elde edilen sonuçların birbirleriyle güçlü bir uyum içinde olduğu görülmüş ve hesaplamaların güvenilirliği ve tutarlılığı ortaya konulmuştur. Bu modeller arasındaki yakın ilişki, yüksek doğrulukla ince film malzemelerinin optik davranışlarını tahmin etmek için etkili bir şekilde uygulanabileceklerini göstermektedir. Ayrıca, ince filmlerin optik bant aralığı arttıkça, buna bağlı olarak kırılma indisi değerlerinin azalan bir eğilim gösterdiği gözlemlenmiştir. Özellikle, kırılma indisi 2,71'den 2,59'a düşmüş ve bant aralığı enerjisi ile kırılma indisi arasındaki ters ilişki vurgulanmıştır. Bu davranış, daha geniş bant aralıklarına sahip malzemelerin, elektronik polarizasyon etkilerinin azalması nedeniyle genellikle daha düşük kırılma indislerine sahip olduğu genel anlayışıyla tutarlıdır.

Buna ek olarak, Ravindra, kırılma indisini hesaplamak için alternatif bir teorik ifade önermiştir ve bu eşitlik (4.8) ile temsil edilmektedir. Bu eşitlik, temel optik ve elektronik parametrelere dayalı olarak kırılma indeksini tahmin etmek için başka bir yaklaşım sunar. Moss, Herve & Vandamme ve Ravindra tarafından geliştirilen farklı teorik modellerin kullanılması, ince film malzemelerinde kırılma indisi varyasyonlarının kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlar ve fotovoltaikler ve optoelektronik cihazlar gibi çeşitli uygulamalar için optik özelliklerinin optimize edilmesine katkıda bulunur [95]:

$$n = 4,16 - 0,85E_g \quad (4.8)$$

Ravindra ilişkisiyle bulunan kırılma indisi değerleri, diğer eşitlikler ile hesaplanan değerlerden daha düşük bulunmuştur. Bant aralığı arttıkça, kırılma indisi değerleri 2,71'den 2,55'e düşmüştür.

Tablo 4.2 CuO ince filmlerine ait optik parametreler

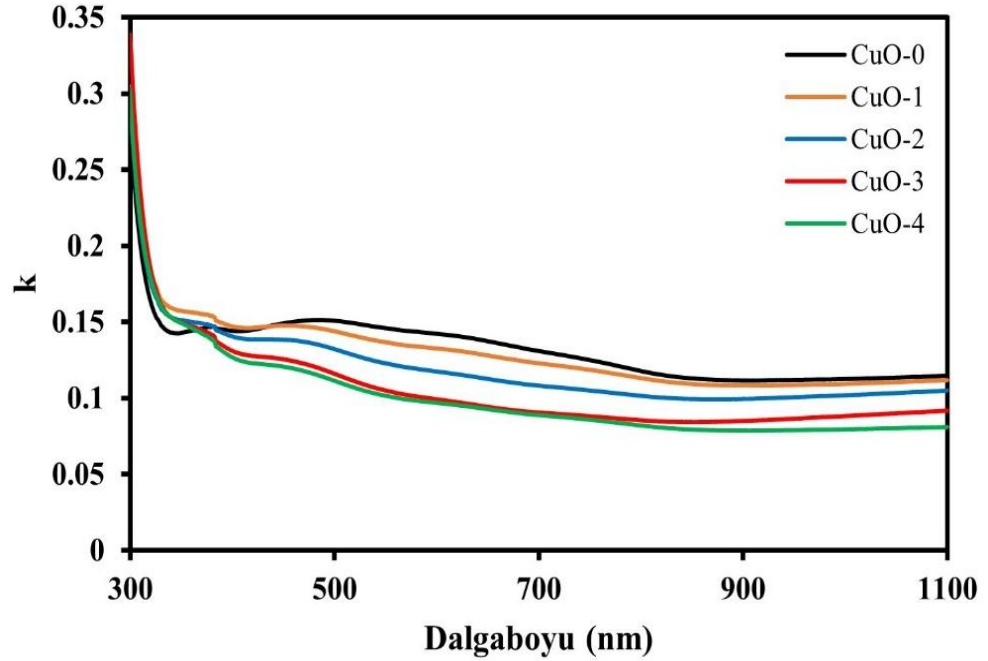
Örnek	Moss		Herve&Vandemme		Ravindra		ϵ_0
	n	ϵ_∞	n	ϵ_∞	n	ϵ_∞	
CuO-0	2,71	7,34	2,71	7,34	2,46	6,05	12,36
CuO-1	2,68	7,18	2,67	7,13	2,38	5,66	12,05
CuO-2	2,65	7,02	2,63	6,92	2,29	5,24	11,74
CuO-3	2,62	6,86	2,59	6,71	2,21	4,88	11,44
CuO-4	2,59	6,71	2,55	6,50	2,12	4,49	11,13

Elektrik alanı, yarı iletken bir malzeme içindeki taşıyıcılar arasındaki etkileşimi yöneten dielektrik sabiti tanımlamada önemli bir rol oynar. Bu alan, özellikle foto-uyandırılmış taşıyıcıların bir yarı iletken ince filmdeki hareketini belirlemede etkili olup, taşıyıcıların geçiş dinamiklerini doğrudan etkiler. Ayrıca, fotovoltaiik cihazlardaki yük toplama verimliliği üzerinde de önemli bir etkisi vardır ve bu da cihazların genel performansını ve enerji dönüşüm kapasitelerini etkiler. Bu bağlamda, iki ana dielektrik sabiti dikkate alınır: yüksek frekans dielektrik sabiti (ϵ_∞) ve statik dielektrik sabiti (ϵ_0). Bu parametreler, malzemenin farklı koşullar altında elektriksel enerjiyi depolama ve iletme yeteneği hakkında değerli bilgiler sunar. Bu dielektrik sabitlerinin değerleri, eşitlik (4.9) ve eşitlik (4.10)'da verilen matematiksel formüller kullanılarak türetilmiştir. Bu eşitlikler, malzemenin dielektrik özellikleri ile elektronik yapısı arasındaki ilişkiyi kurarak, malzemenin optik ve elektriksel davranışını daha derinlemesine anlamaya katkıda bulunur [96], [97].

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (4.9)$$

$$\epsilon_0 = 18,52 - 3,08E_g \quad (4.10)$$

Yüksek dielektrik sabiti, yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltarak, yük taşıyıcılarının düzgün geçişini kolaylaştırır, ömürlerini uzatır ve fotovoltaiik cihazlarda yük birikimini artırır. Bu yük taşıma ve toplama verimindeki iyileşme, güneş hücrelerinin performansını optimize etmek için kritik öneme sahiptir. Sonuç olarak, CuO-0 ince filmi, diğer ince filmlere kıyasla üstün özellikler sergileyerek, güneş hücresi uygulamalarında soğurucu katman olarak kullanılmak için özellikle uygun hale gelir. Geliştirilmiş dielektrik özellikleri, daha iyi ışık emilimi ve yük yönetimine katkıda bulunarak, fotovoltaiik verimliliği artırmak için gerekli olan temel faktörleri sağlar.



Şekil 4.13 Elde edilen ince filmlere ait sönüm katsayısı

Işık, bir ince filmden geçerken, emilim ve saçılma gibi süreçlerden önemli ölçüde etkilenebilir. Bu mekanizmalar, iletilen ışığın yoğunluğunun azalmasına yol açar ve genellikle, malzemenin belirli bir dalga boyunda ışığı ne kadar güçlü bir şekilde emdiğini karakterize eden sönüm katsayısı (k) tarafından yönetilir. Sönüm katsayısı, matematiksel olarak eşitlik (4.11) ile tanımlanır [98]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.11)$$

burada, λ dalga boyunu göstermektedir. Soğurma katsayısı (α) eşitlik (4.12) kullanılarak hesaplanmaktadır:

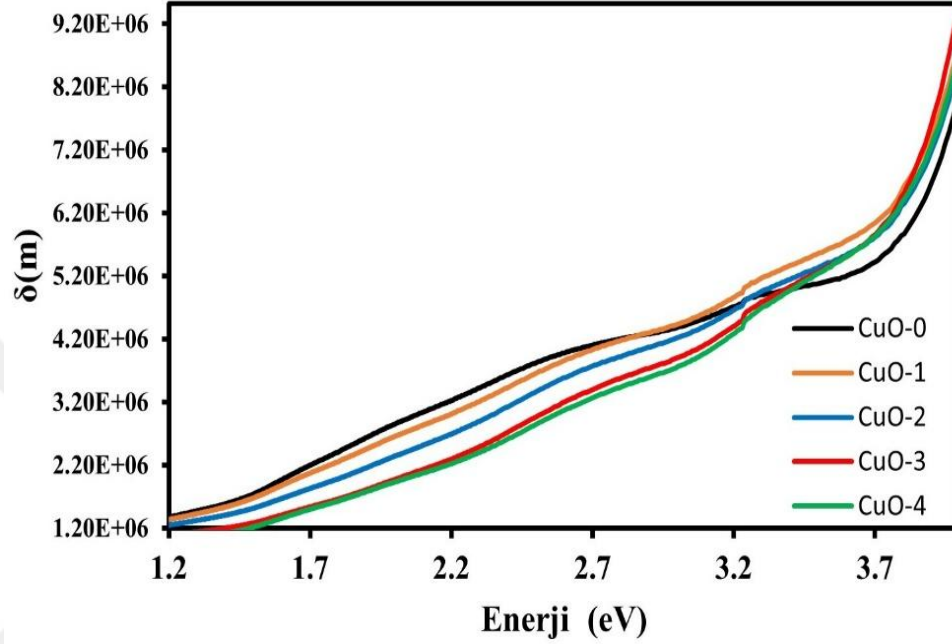
$$\alpha = 2,303(A/T) \quad (4.12)$$

Burada, A malzemenin soğurması ve T ince filmin kalınlığını temsil eder. Şekil 4.13'de gösterilen sönümleme katsayısı grafiğine göre, katkısız CuO ince filmi, tüm dalga boyu aralığında nispeten yüksek bir soğurma katsayısına sahiptir, bu da görünür bölgede güçlü bir soğurma gösterdiğini belirtir. Bu gözlemler ile ilgili ince filmlerin bant aralığı enerjileriyle güçlü bir şekilde örtüşmektedir, çünkü daha küçük bant aralığına sahip malzemeler genellikle daha uzun dalga boylarında daha verimli bir şekilde soğurma yapar. Bir diğer önemli optik parametre ise yüzey derinliği (δ) olup, ışığın malzeme içine girdiği etkin mesafeyi ifade eder; bu mesafe, ışığın soğurma nedeniyle yoğunluğunun önemli ölçüde düştüğü mesafeyi belirler. Yüzey derinliği, hem dalga boyu hem de sönüm katsayısının bir fonksiyonu olup eşitlik (4.13) ile verilir [99]:

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (4.13)$$

Şekil 4.13'de gösterildiği gibi, daha düşük foton enerjilerine karşılık gelen daha uzun dalga boylarında, CuO-0 ince filmleri daha büyük yüzey derinliği değerleri sergiler. Bu, ışığın bu filmlere daha derinlemesine nüfuz ettiğini gösterir ve bu durum, bu bölgedeki daha düşük yok olma katsayılarıyla tutarlıdır. Buna karşılık, CuO-4, daha kısa yüzey derinliği gösterir, bu da ışığın daha güçlü bir şekilde zayıfladığını ve özellikle daha yüksek soğurmaya karşılık gelen bölgelerde daha az penetrasyon olduğunu belirtir. Özellikle, 1,2 eV ile 1,64 eV arasındaki foton enerji aralığında, CuO-0 ince filmine ait yüzey derinliği

değerleri diğer bileşimlere göre belirgin şekilde daha büyüktür. Bu sonuçlar, soğurma spektrumlarında gözlemlenen eğilimlerle iyi bir uyum içindedir.

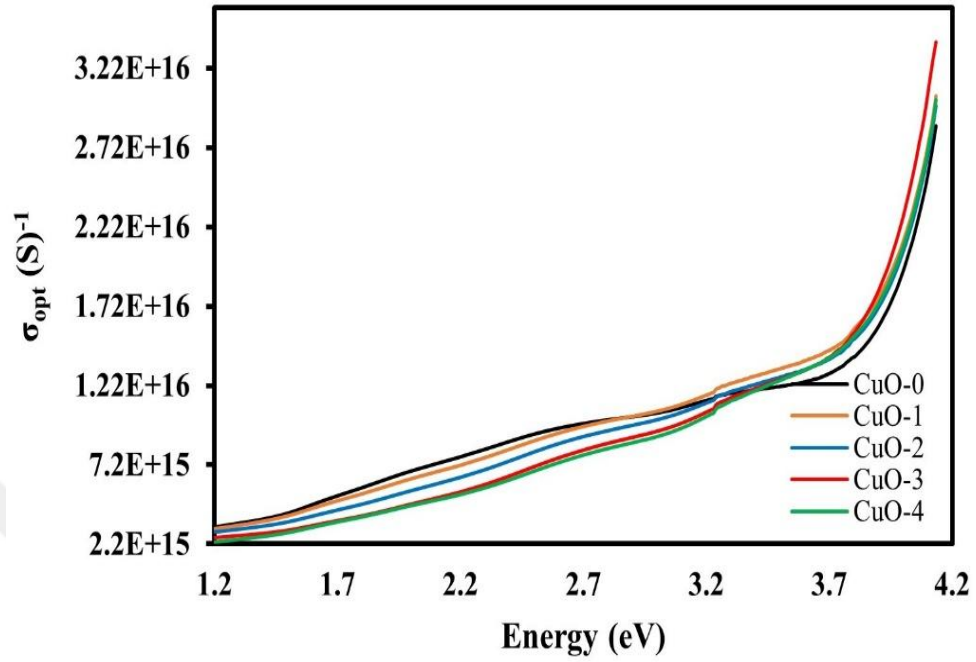


Şekil 4.14 Elde edilen CuO örneklerine ait yüzey derinliği

Yüzey derinliğine ek olarak, optik iletkenlik (σ_{opt}) başka bir önemli parametredir ve malzemedeki foto-jenerasyonlu yük taşıyıcılarının yoğunluğu hakkında bilgi verir. Optik iletkenlik, aşağıdaki eşitlik ile belirlenir (4.14):

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (4.14)$$

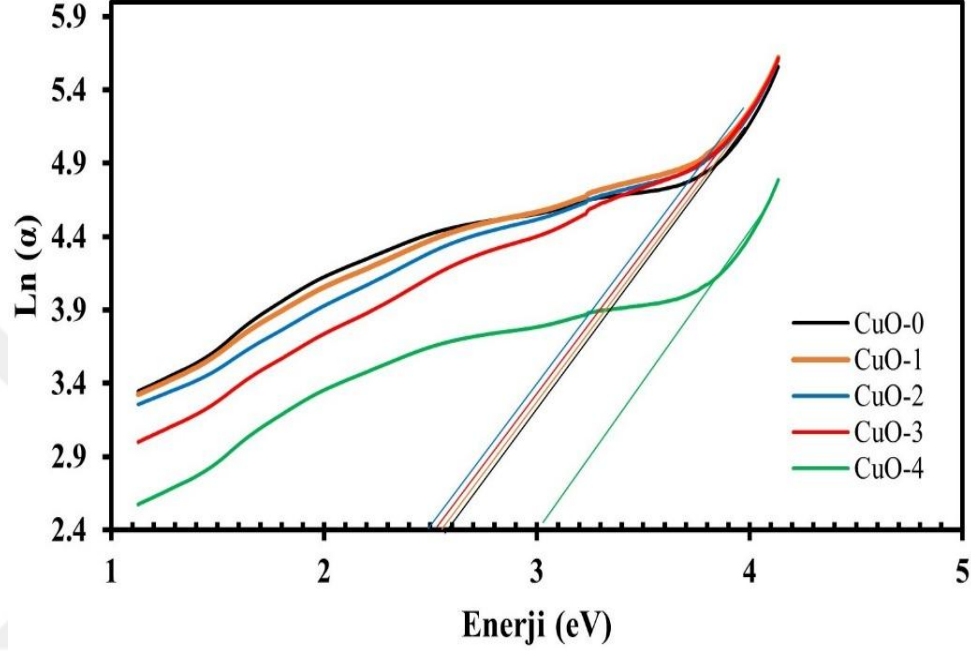
burada n kırılma sabitini ve c ışık hızını göstermektedir.



Şekil 4.15 Elde edilen ince filmlere ait optik iletkenlik grafiği

Şekil 4.15’de gösterildiği gibi, CuO-0 ince filmi, daha düşük dalga boyu bölgesinde daha fazla foton emer, bu da daha fazla foto-uyandırılmış yük taşıyıcısının üretilmesine yol açar. Sonuç olarak, bu film, o spektral bölgede artırılmış optik iletkenlik gösterir ve bu bölgedeki daha düşük emilimi sayesinde daha uzun dalga boylarında iyileştirilmiş optik iletimi sağlar. Buna karşın, CuO filmleri, daha uzun dalga boylarında daha yüksek emilim gösterir, bu da yakın kızılötesi bölgedeki daha fazla yük taşıyıcısının üretildiğini gösterir. Sonuç olarak, optik iletkenlikleri bu bölgede daha belirgindir ve kısa dalga boyu bölgesinde daha yüksek iletim sergilerler. Genel olarak, sönüm katsayısı, yüzey derinliği ve optik iletkenlik grafiklerinin bir arada incelenmesi, CuO’ya eklenen katkı maddelerinin ince filmlerindeki ışık-madde etkileşimini nasıl etkilediğine dair kapsamlı bir anlayış sunar. Bu bilgiler, fotovoltaik ve optoelektronik cihazlarda emici katmanların tasarımının optimize edilmesi için gereklidir. Pbu ve ark. Bakır oksit ince filmlerinin optik iletkenliği 800 nm’ye kadar azalmakta ve sonrasında tüm filmler için sabit kaldığını ifade etmişlerdir ve bu azalma, filmlerin düşük foton enerji bölgesindeki düşük soğurmalarından

kaynaklandığı, 5 mL çözelti içinde yapılan CuO ince filminin, düşük foton enerji bölgesinde hafif bir artış gösterdiğini ifade etmişlerdir [96].



Şekil 4.16 CuO-0, CuO-1, CuO-2, CuO-3 ve CuO-4 ince filmleri için $\ln(\alpha)$ ve enerji bandı arasındaki değişim

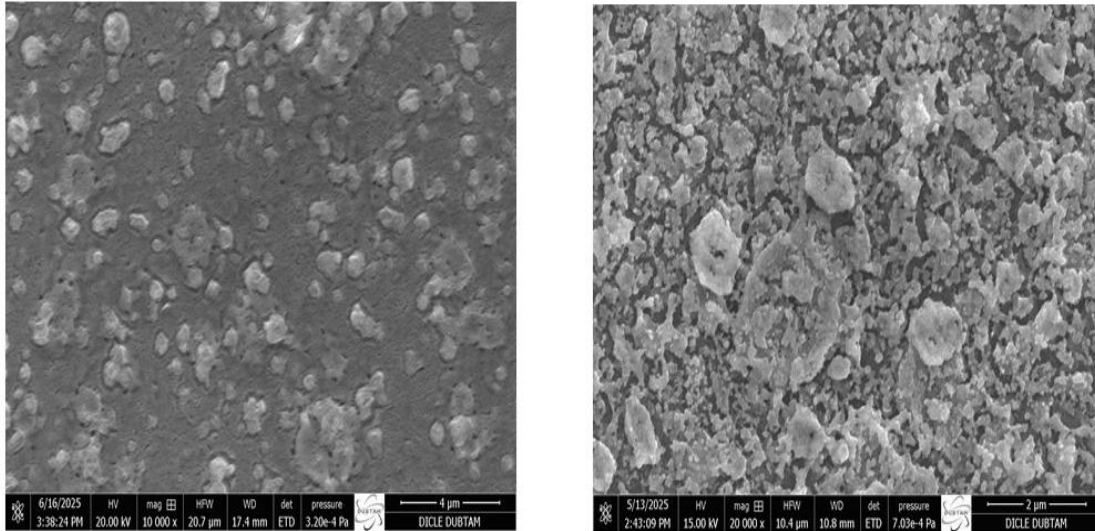
Urbach enerjisi (E_U), bant aralığında yerel kusurlardan kaynaklanan lokalize olmuş durumları karakterize eden önemli bir parametredir. Bu kusurlar, bant kuyruğu oluşumuna yol açar; burada enerji bantlarının kenarları uzar ve bu durum, malzemenin optik ve elektronik özelliklerini doğrudan etkiler. Urbach enerjisi, özellikle amorf, nanokristalin ve dağılmış malzemelerde belirgindir ve malzemedeki düzensizlik seviyesinin bir göstergesi olarak hizmet eder. Bu enerji, Urbach yasası kullanılarak hesaplanır; bu yasa, soğurma katsayısı ve foton enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişkiyi tanımlar [100]:

$$\alpha h\nu = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (4.15)$$

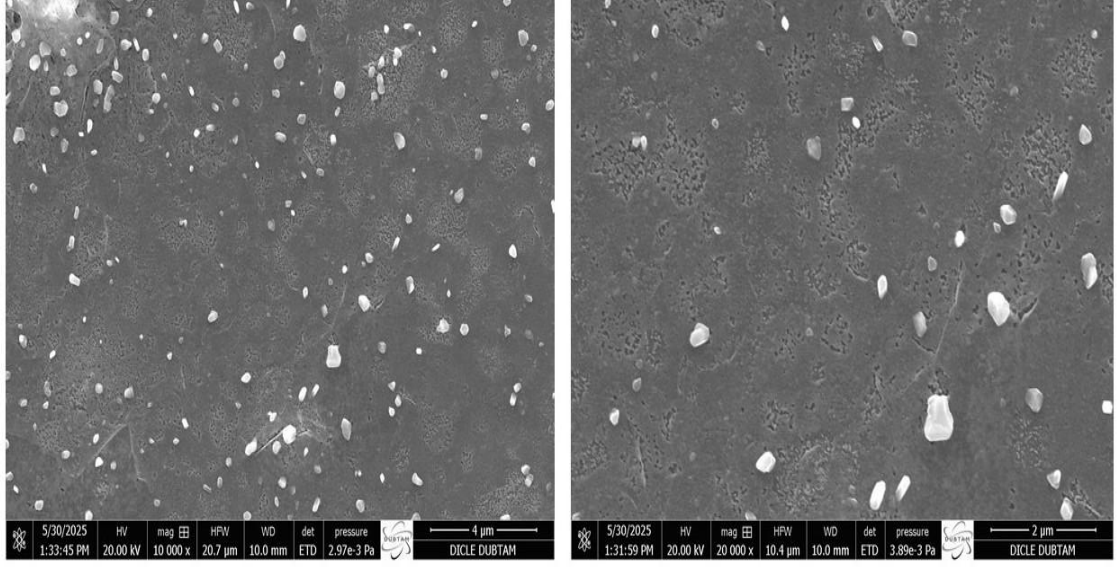
Burada, $\alpha h\nu$, foton enerjisi ile emilim katsayısının bir fonksiyonudur, α_0 bir sabittir, bu da bantın kenarına yakın emilim katsayısının üstel davranışını açıklar. Urbach enerjisi,

genellikle emilim katsayısının doğal logaritmasının foton enerjisine karşı çizilmesiyle belirlenir ve lineer bölgenin eğimi çıkarılır. Urbach enerjisi, sıcaklık, kusurlar, yapısal düzensizlik ve termal titreşimler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Daha yüksek bir Urbach enerjisi, malzemede daha fazla düzensizlik seviyesi olduğunu ve bunun da bant aralığında daha fazla lokalize olmuş durumlara yol açtığını gösterir. Yerelleşmiş durumların genişliği, $\ln(\alpha)$ ve enerji arasındaki eğimden belirlenir. En yüksek Urbach enerjisi, $\text{Cu}_{0.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Sn}_{0.02}\text{O}$ bileşimine sahip CuO-4 ince filminde gözlemlenmiştir. Bu sonuç, yapısal kusurların indüklediği düzensizlik derecesinin bu malzeme üzerinde önemli bir rol oynadığını güçlü bir şekilde göstermektedir.

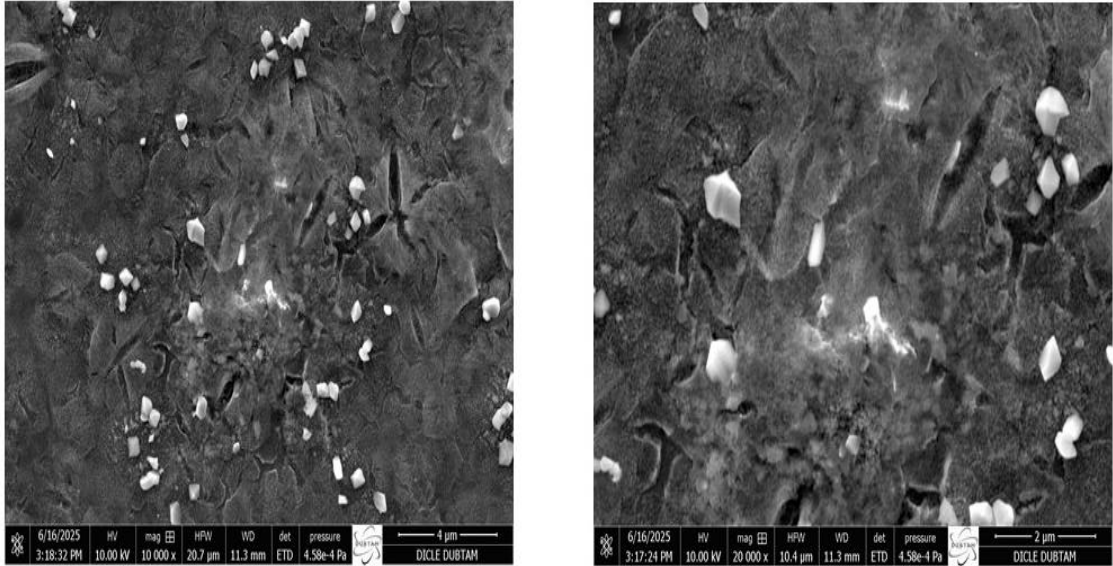
Kusurların varlığı, bant aralığında yerelize olmuş durumlara yol açar, bu da emilim kenarının genişlemesine ve Urbach enerjisinin artmasına neden olur. Ayrıca, örnek önemli miktarda kafes kusuru gösterir, bu da bant kenarlarının uzamasını daha da artırır. Bu yapısal düzensizlik, optik bant aralığı enerjisindeki gözlemlenen azalmayla iyi bir ilişki gösterir. Optik enerji bandının daralması, kusurlar tarafından indüklenen bant kuyruğu nedeniyle açıklanabilir; burada iletim ve değerlik bandı kenarlarına yakın yerelize olmuş durumların oluşumu, daha düşük foton enerjilerinde elektronik geçişleri kolaylaştırır.



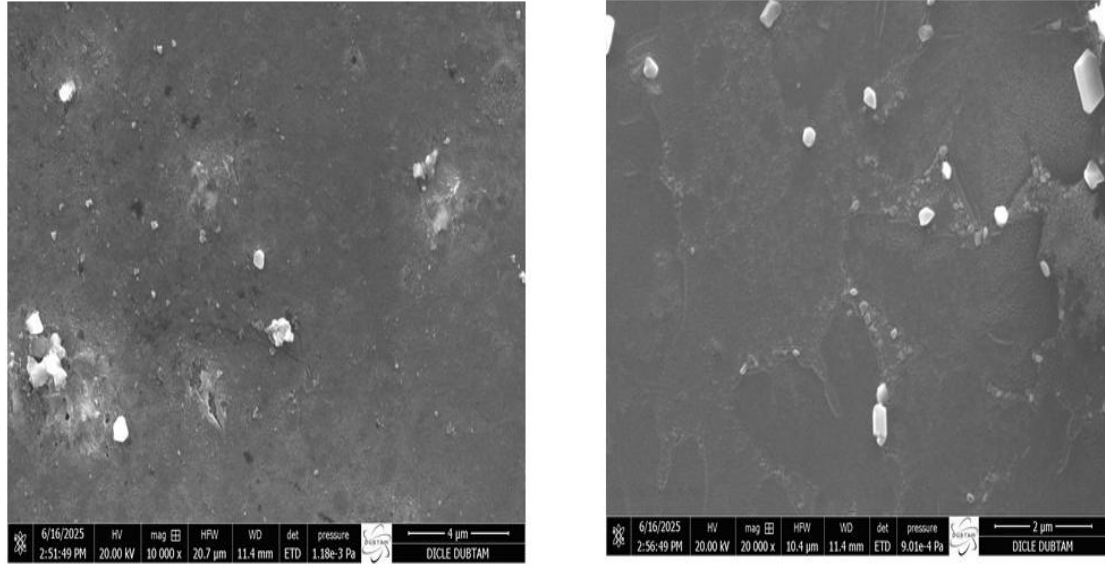
Şekil 4.17 İki farklı büyütmeye CuO-1 ince film SEM görüntüsü



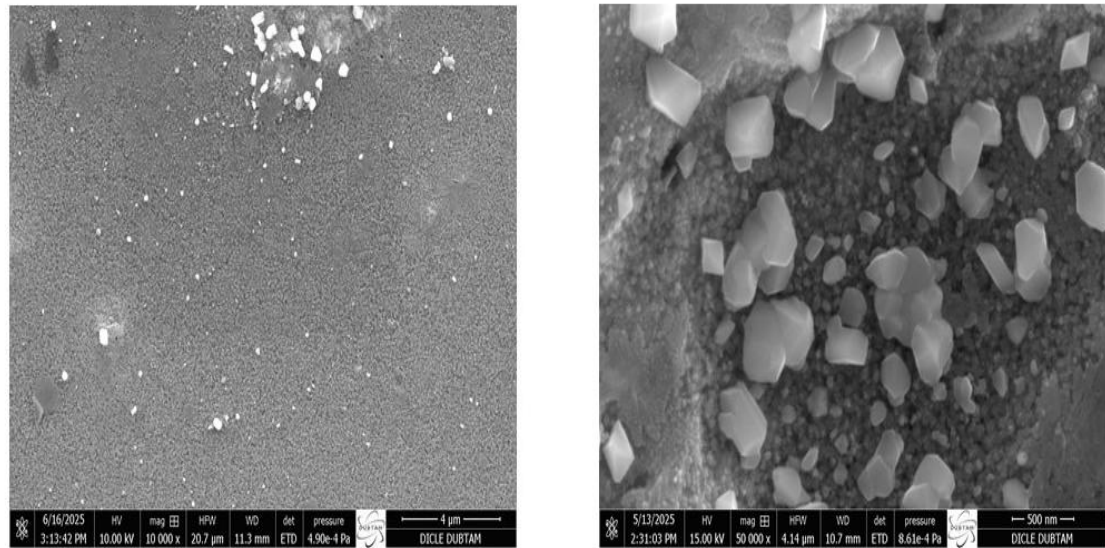
Şekil 4.18 İki farklı büyütmeye CuO-2 ince film SEM görüntüsü



Şekil 4.19 İki farklı büyütmeye CuO-3 ince film SEM görüntüsü



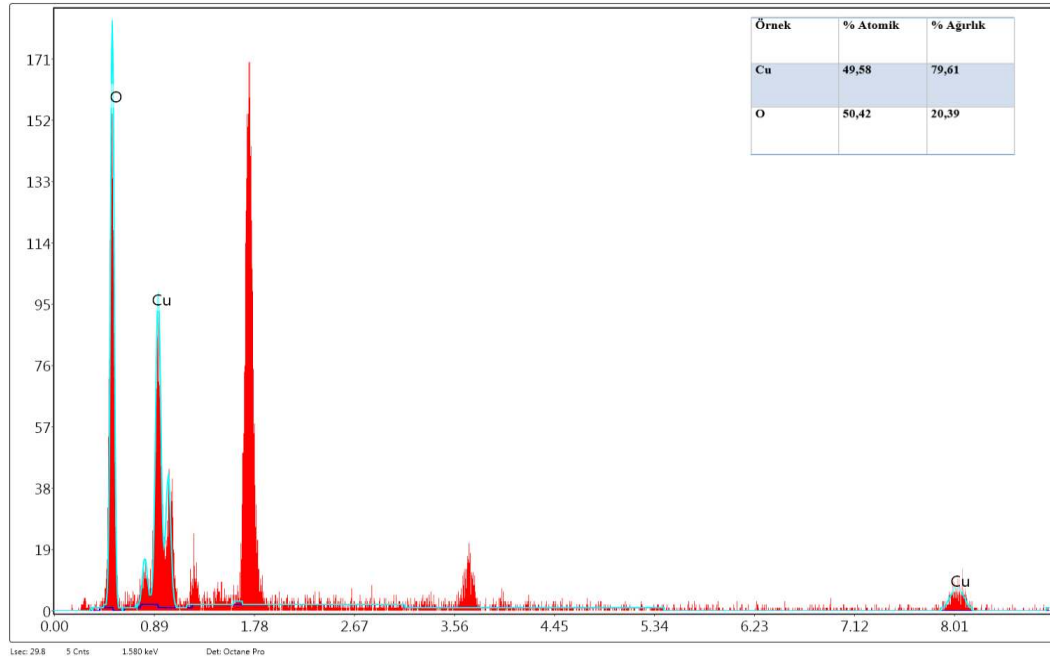
Şekil 4.20 İki farklı büyütmeye CuO-4 ince film SEM görüntüsü



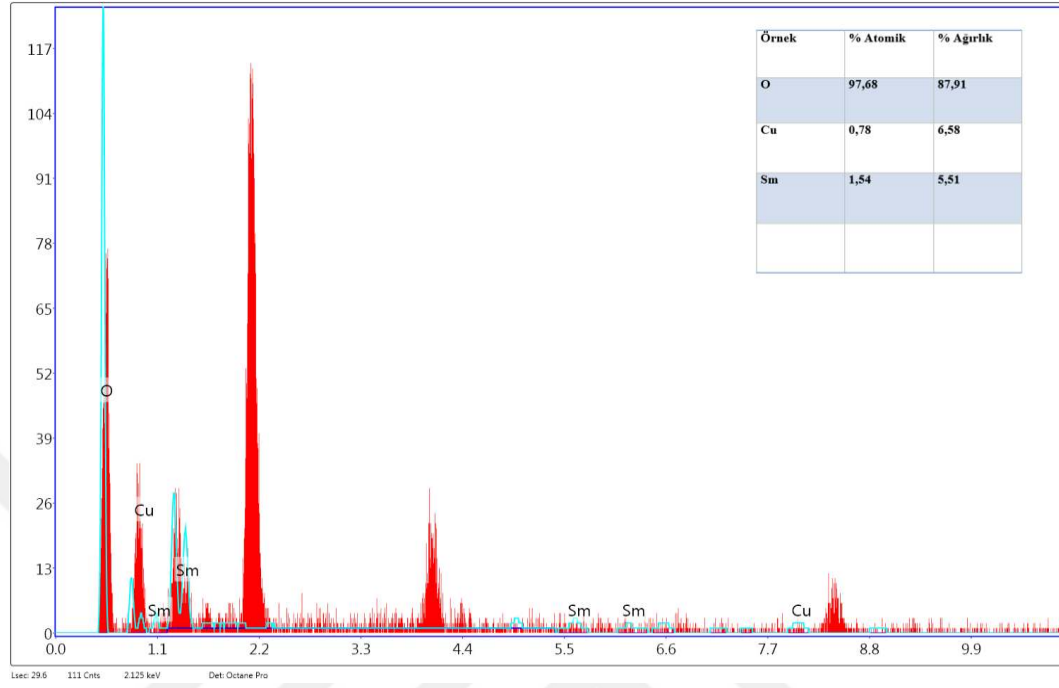
Şekil 4.21 İki farklı büyütmeye CuO-5 ince film SEM görüntüsü

Biriktirilen ince filmlerin yüzey morfolojisi, bu filmlerin yüzey özelliklerinin analiz edilmesinde kritik bir öneme sahiptir. Samaryum ve kalay katkısı, katkılama konsantrasyonuna bağlı olarak CuO ince filmlerin yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 4.17 ile Şekil 4.21 arasında, döne kaplama yöntemi ile büyütülen ve

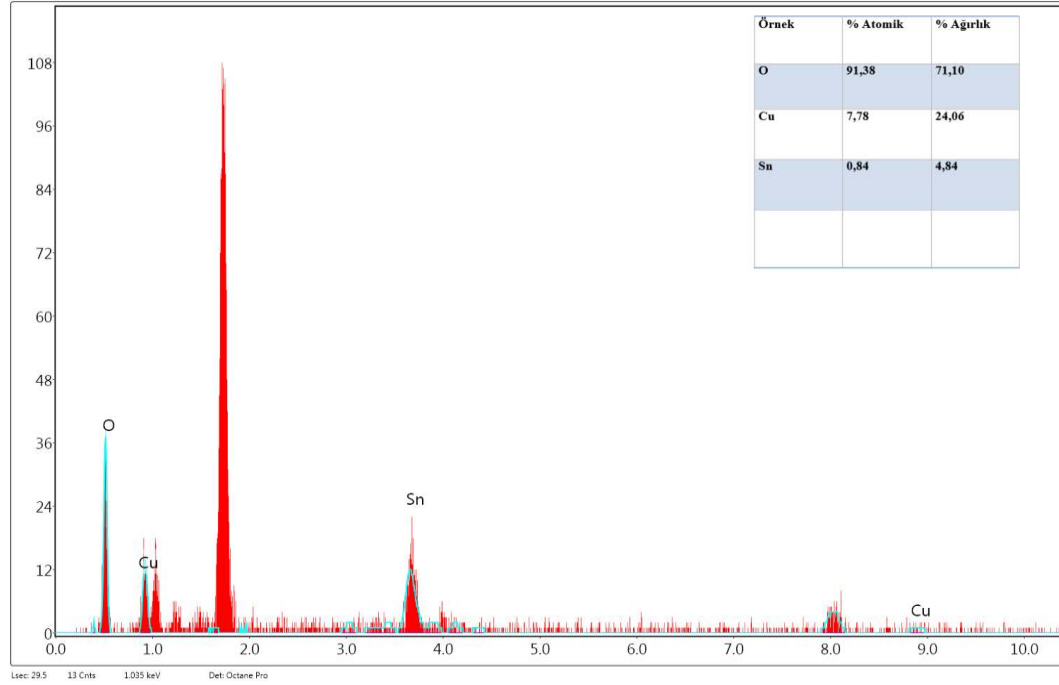
farklı katkı maddeleri ile katkı oranlarına sahip CuO ince filmlere ait SEM görüntüleri sunulmaktadır. Elde edilen CuO-1, CuO-2, CuO-4 ve CuO-5 numaralı ince filmler, nispeten düzgün ve pürüzsüz yüzey yapıları sergilemekte olup, alt tabaka ile iyi bir yapışma göstermektedir. Bu durum, film bütünlüğü açısından olumlu bir özellik olup, cihaz uygulamaları için uygun morfolojik özelliklerin elde edildiğini göstermektedir. Özellikle CuO-3 numaralı ince filme ait SEM görüntüsü incelendiğinde, yoğun biçimde paketlenmiş bir topolojik yapı gözlemlenmektedir. Bu tür sıkı yapılaşma, ince film güneş hücresi gibi uygulamalarda foto-akım kaçaklarının engellenmesi açısından büyük önem arz etmektedir. %1 Sn katkı oranına sahip CuO-3 filminde nanoparçacık kaplama oranının arttığı belirlenmiştir. Bu artışın, filmin özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği gibi parametreler üzerinde etkili olduğu değerlendirilmektedir [83]. Ayrıca, CuO-1 numaralı filme ait yüzey morfolojisinin, hafif topaklanma gösteren poligonal yapılardan oluştuğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, CuO-5 numaralı filmde ise yarı-küresel ve poligonal yapıların birlikte gözlemlendiği, hafif topaklama içeren bir morfoloji oluştuğu tespit edilmiştir. Bu gözlemler, katkı maddelerinin ve katkı oranlarının CuO ince filmin yüzey yapısını ve dolayısıyla işlevsel özelliklerini doğrudan etkilediğini ortaya koymaktadır.



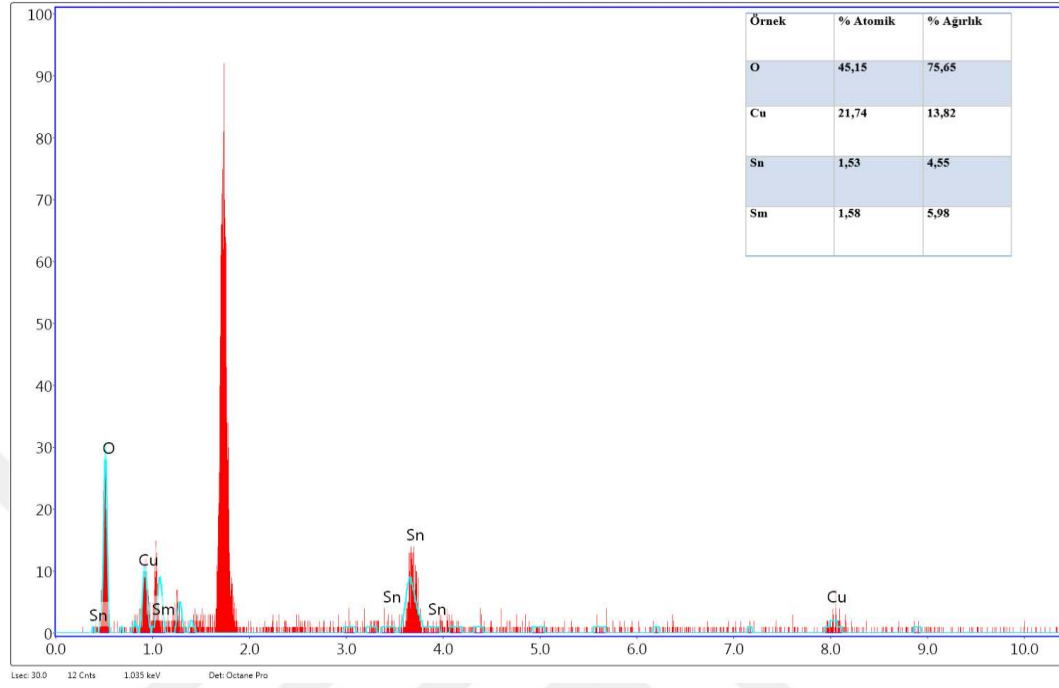
Şekil 4.22 CuO-1 ince film EDX grafiği



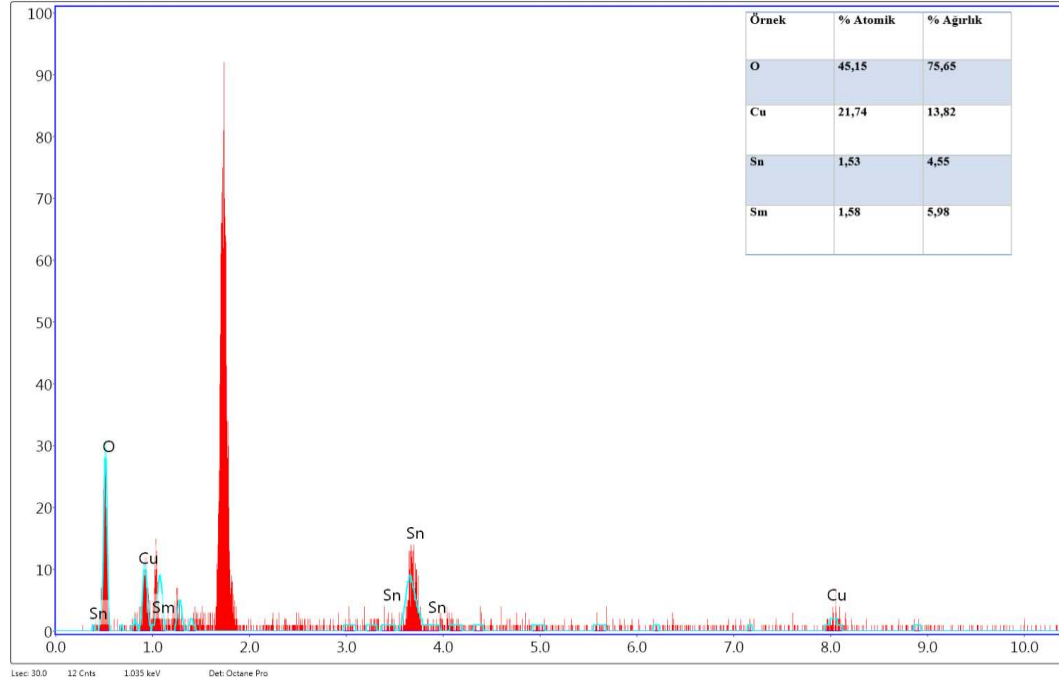
Şekil 4.23 CuO-2 ince film EDX grafiği



Şekil 4.24 CuO-3 ince film EDX grafiği



Şekil 4.25 CuO-4 ince film EDX grafiği



Şekil 4.26 CuO-5 ince film EDX grafiği

Şekil 4.22 ile Şekil 4.26 arasında CuO-1, CuO-2, CuO-3, CuO-4 ve CuO-5 ince filmlerine ait atomik ve ağırlık bazlı bileşim verileri sunulmaktadır. CuO-1 numaralı ince film yalnızca bakır ve oksijen elementlerini içermektedir. Bu durum, biriktirilen filmin beklenen CuO bileşiğine uygun olarak saf Cu ve O elementlerinden oluştuğunu ve CuO yapısının başarıyla biriktirildiğini doğrulamaktadır. Samaryum katkılı olarak hazırlanan CuO-2 numaralı filmde gerçekleştirilen EDX analizleri, Cu ve O elementlerine ek olarak Sm elementinin de yapıda bulunduğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, kalay katkısı içeren CuO-3 ince filminde de EDX analizleri, Cu ve O'ya ilave olarak Sn elementinin varlığını göstermektedir. Bu bulgular, her iki katkı elementinin de ince film yapısına başarıyla entegre edildiğini işaret etmektedir. Daha ileri katkılama ile elde edilen CuO-4 ve CuO-5 numaralı filmlerde, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da açıkça görüldüğü üzere, hem Sm hem de Sn elementleri tespit edilmiştir. Bu durum, söz konusu örneklerin Cu, O, Sn ve Sm elementlerinden oluşan çok bileşenli bir ince film yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar, katkı maddelerinin CuO örgüsüne etkin bir biçimde dâhil edildiğini ve çok elementli yapının başarıyla biriktirildiğini ortaya koymaktadır.

4.3 Elektriksel Özellik

Katkısız, Sm, Sn ve Sm/Sn eş katkılı CuO ince filmler dört prob yöntemi kullanılarak ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen Hall etkisi ölçümleriyle belirlenmiştir. Katkılama oranlarına bağlı olarak elde edilen örneklerin elektriksel özdirenç (ρ), yük taşıyıcı hareketliliği (μ) ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri bulunmuştur. Katkı maddesinin değişimine bağlı olarak elektriksel parameter değerleri CuO ince filme kıyasla değişmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kristalit büyüklüğüne ve tanecik sayısına bağlılık görülmektedir. Wu ve ark. [1] tarafından yapılan çalışmada, 400 °C'de tavlanan Sn katkılı bakır oksit filmlerde taşıyıcı yoğunluğunun $3,06 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 'den $2,14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 'e yükseldiği belirtilmiştir. Taşıyıcı hareketliliğindeki değişim, artan tane sınırı sayısına ve buna bağlı olarak taşıma süresi ile elektron çarpışmalarının artmasına bağlanmaktadır. Yüksek delik hareketliliği, daha düşük taşıyıcı yoğunluğu ile ilişkilidir; çünkü bu durumda yerel kusurlardan kaynaklanan saçılmalar azalır [101].

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, farklı katkı maddeleri kullanılarak elde edilen ve 500 °C sıcaklıkta hava atmosferinde tavlanan bakır oksit ince filmlerin kristal yapısal özellikleri XRD yöntemi ile kapsamlı olarak incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, katkı maddelerinin CuO ince filmlerin kristal yapısı üzerindeki etkilerini değerlendirmek, kristal büyüklüğü, yönelim, mikro-gerinim ve dislokasyon yoğunluğu gibi kristalit özellikleri belirlemektir.

XRD analizleri sonucunda, katkısız ve katkılı tüm filmlerin monoklinik kristal yapıda ve polikristalin özellikte olduğu saptanmıştır. Katkısız CuO ince filmi, $2\theta = 32,97^\circ$, $35,97^\circ$, $39,13^\circ$ ve $53,76^\circ$ değerlerinde sırasıyla (110), (-111), (200) ve (020) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri sergilemiştir. Katkı maddelerinin varlığı, özellikle katkısız filmde belirgin olan bazı kırınım piklerinin şiddetinin azalmasına ya da tamamen kaybolmasına neden olmuştur. Bu durum, katkı maddelerinin film yapısında kristal yönelim değişikliklerine yol açtığını ve kristal yapının yeniden düzenlendiğini göstermektedir.

XRD desenlerinde kırınım piklerinin konumlarında gözlemlenen küçük kaymalar, katkı maddelerinin CuO örgüsüne yerleşerek örgü parametrelerinde değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Bu açısal kaymalar, katkı atomlarının CuO kristal kafesine girerek iç gerilim oluşturduğuna ve birim hücre boyutlarında küçük değişimlere neden olduğuna işaret etmektedir.

Ayrıca XRD desenlerinde olası ikinci fazlara ait herhangi bir kırınım piki gözlemlenmemiştir. Bu da katkı maddelerinin yeni bir faz oluşturmadan CuO yapısına başarıyla entegre olduğunu ve ince filmlerin tek fazlı CuO'dan oluştuğunu göstermektedir. Katkısız CuO filminin en şiddetli kırınım pikinin (200) düzlemine karşılık geldiği ve bu piklerin keskinliğinin kristallenme kalitesinin yüksek olduğunu gösterdiği belirlenmiştir. Katkılı filmlerde bu keskinliğin değiştiği ve kristal yapının düzenliliğinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu değişim, katkı maddelerinin kristal büyümesi sürecine etki ederek kristal boyutu, mikro-gerinim ve dislokasyon yoğunluğu gibi parametrelerde farklılık yarattığını göstermektedir. Ayrıca katkı maddeleri, kristal büyümesini teşvik edici ya da engelleyici yönde etki ederek kristal morfolojisinin kontrolünde önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada elde edilen optik soğurma analizleri, katkı maddelerinin CuO ince filmlerin optik özellikleri üzerinde de etkili olduğunu göstermiştir. Katkısız CuO filmi yaklaşık 374 nm'de soğurma pikine sahipken, %1 mol Sm katkısı ile bu pik 377 nm'ye kaymış, bu da tane boyutunda azalma ve kuantum sınırlama etkilerini işaret etmektedir. Soğurma spektrumlarında gözlemlenen kaymalar ve pik yapıları, katkıların malzeme içindeki yapısal düzeni ve elektronik geçişleri değiştirdiğini göstermektedir. Katkısız ve katkılı tüm örneklerde, dalga boyu arttıkça soğurma miktarında belirgin azalma gözlenmiş; bu durum, katkı elementlerinin CuO'nun optik soğurma davranışını değiştirdiğini ve yapısal kusurların optik geçişlere etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Kırılma indisi, optik bant aralığı ile olan ilişkisi açısından çeşitli teorik modellerle ifade edilir. Bu çalışmada, CuO ince filmlerinin kırılma indisi hem Moss ilişkisi hem de Herve & Vandamme modeli kullanılarak hesaplanmış ve her iki modelden elde edilen sonuçlar birbirleriyle yüksek uyum göstermiştir. Dielektrik sabiti ise, yarı iletken malzemelerde elektrik alanı altında taşıyıcıların davranışını etkileyen bir diğer önemli parametredir. Bu çalışmada yüksek frekans dielektrik sabiti ve statik dielektrik sabiti değerleri, kırılma indisi ve bant aralığı üzerinden hesaplanmış ve CuO-0 ince filmi, en yüksek dielektrik sabiti değerlerini göstererek, fotovoltaik uygulamalar için daha uygun bir soğurucu katman olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek dielektrik sabiti, yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltarak, taşıyıcıların ömrünü uzatır ve böylece güneş hücresi verimliliğini artırır. Optik soğurma süreçleri, malzeme içindeki ışık emiliminden kaynaklanan sönüm katsayısı ve yüzey derinliği ile tanımlanır. CuO-0 örneği, özellikle görünür ışık bölgesinde yüksek soğurma katsayısı ve daha derin yüzey penetrasyonu sergilemiş, katkı oranı arttıkça soğurma gücünde azalma ve yüzey derinliğinde kısalma gözlenmiştir. Bu sonuçlar, ışık-madde etkileşiminin katkı miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Son olarak, Urbach enerjisi, malzemedeki yapısal düzensizlik ve kusurların bir göstergesi olarak hesaplanmıştır. Yapılan SEM analizleri ve morfolojik incelemeler neticesinde, samaryum ve kalay katkı maddelerinin türü ile miktarının CuO ince filmlerin yüzey yapısını belirgin şekilde değiştirdiği ortaya konmuştur. Bu morfolojik farklılıklar, nanoparçacık dağılımı, topolojik düzen ve yüzey pürüzlülüğü gibi parametrelerde değişikliklere yol açmakta ve dolayısıyla filmlerin elektriksel iletkenlik,

özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği gibi işlevsel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu durum, katkı maddelerinin kontrollü kullanımıyla CuO ince filmlerin performansının optimize edilebileceğini göstermekte ve ince film tabanlı cihazların geliştirilmesinde önemli bir strateji olarak değerlendirilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] J. Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, L. Li, H.-H. Chun, ve Y. R. Cho, “Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol–gel method”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, c. 27, sy 2, ss. 1719-1724, Şub. 2016, doi: 10.1007/s10854-015-3945-8.
- [2] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, ve Y. Li, “Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes”, *Nanotechnology*, c. 17, sy 15, s. 3939, Tem. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/15/055.
- [3] S. Karthick Kumar, S. Suresh, S. Murugesan, ve S. P. Raj, “CuO thin films made of nanofibers for solar selective absorber applications”, *Sol. Energy*, c. 94, ss. 299-304, Ağu. 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.05.018.
- [4] P. Ctibor, L. Straka, F. Lukáč, J. Sedláček, ve I. Králová, “Copper oxides CuO and Cu₂O processed by spark plasma sintering—Electrical characterization and photo-activated conductivity”, *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, c. 63, sy 6, ss. 413-424, 2024.
- [5] H.-A. T. Vu vd., “Atmospheric pressure spatial atomic layer deposition of p-type CuO thin films from copper (ii) acetylacetonate and ozone for UV detection”, *Dalton Trans.*, c. 54, sy 8, ss. 3266-3276, 2025.
- [6] M. Zerouali, R. Daira, D. Bouras, B. Boudjema, ve B. Regis, “Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of CuO Nanostructures Undoped and Doped with Silver”, *Acta Phys. Pol. ISSN 1898-794X*, c. 146, sy 3, s. 304, Eyl. 2024, doi: 10.12693/APhysPolA.146.304.
- [7] E. Arulkumar ve S. Thanikaikarasan, “Structure, morphology, composition, optical properties and catalytic activity of nanomaterials CuO, NiO, CuO/NiO using methylene blue”, *Optik*, c. 302, s. 171685, May. 2024, doi: 10.1016/j.ijleo.2024.171685.
- [8] B. Balamurugan ve B. Mehta, “Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation”, *Thin Solid Films*, c. 396, sy 1-2, ss. 90-96, 2001.
- [9] X. Hu vd., “Influence of oxygen pressure on the structural and electrical properties of CuO thin films prepared by pulsed laser deposition”, *Mater. Lett.*, c. 176, ss. 282-284, 2016.
- [10] Ş. Baturay, A. Tombak, D. Batibay, ve Y. S. Ocak, “n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping”, *Appl. Surf. Sci.*, c. 477, ss. 91-95, 2019.
- [11] G.-T. Hwang, M. Byun, C. K. Jeong, ve K. J. Lee, “Flexible Piezoelectric Thin-Film Energy Harvesters and Nanosensors for Biomedical Applications”, *Adv. Healthc. Mater.*, c. 4, sy 5, ss. 646-658, Nis. 2015, doi: 10.1002/adhm.201400642.
- [12] A. Khan, Z. Abas, H. Soo Kim, ve I.-K. Oh, “Piezoelectric thin films: an integrated review of transducers and energy harvesting”, *Smart Mater. Struct.*, c. 25, sy 5, s. 053002, Nis. 2016, doi: 10.1088/0964-1726/25/5/053002.
- [13] K. Ali, M. Sajid, S. Abu Bakar, A. Younus, H. Ali, ve M. Zahid Rashid, “Synthesis of copper oxide (CuO) via coprecipitation method: Tailoring structural and optical properties of CuO nanoparticles for optoelectronic device applications”, *Hybrid Adv.*, c. 6, s. 100250, Ağu. 2024, doi: 10.1016/j.hybadv.2024.100250.
- [14] M. H. Amin, J. A. Hasan, F. H. Rashid, ve M. H. Omar, “A comprehensive investigation of structural, optical, morphological, and electrical properties of CuO-

- NPs synthesized by pulsed laser ablation in water: effect of laser fluence”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, c. 35, sy 3, s. 210, Oca. 2024, doi: 10.1007/s10854-024-11954-5.
- [15] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [16] C. E. Morosanu, *Thin films by chemical vapour deposition*, c. 7. Elsevier, 2016.
- [17] A. C. Mendhe, “Spin coating: Easy technique for thin films”, içinde *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*, Springer, 2023, ss. 387-424.
- [18] M. Junaid, Noor-ul-Ain, M. Sharaf, M. El-Meligy, ve N. Ahmad, “Investigation of CuO/ITO Photoelectrode Fabricated by PVD for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting and Hydrogen Evolution”, *Luminescence*, c. 39, sy 11, s. e70020, Kas. 2024, doi: 10.1002/bio.70020.
- [19] M. A. Khan vd., “Interface study of hybrid CuO nanoparticles embedded ZnO nanowires heterojunction synthesized by controlled vapor deposition approach for optoelectronic devices”, *Opt. Mater.*, c. 117, s. 111132, Tem. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111132.
- [20] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, ve M. Panjan, “Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques”, *Coatings*, c. 10, sy 5, s. 447, 2020.
- [21] D. Mahana, A. K. Mauraya, P. Singh, ve S. K. Muthusamy, “Evolution of CuO thin films through thermal oxidation of Cu films prepared by physical vapour deposition techniques”, *Solid State Commun.*, c. 366-367, s. 115152, Haz. 2023, doi: 10.1016/j.ssc.2023.115152.
- [22] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, ve R. Gavrila, “Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD)”, *Thin Solid Films*, c. 403, ss. 485-488, 2002.
- [23] Ö. Çelik, Ş. Baturay, ve Y. S. Ocak, “Sb doping influence on structural properties of ZnO thin films”, *Mater. Res. Express*, c. 7, sy 2, s. 026403, 2020.
- [24] J. Noder, R. George, C. Butcher, ve M. J. Worswick, “Friction characterization and application to warm forming of a high strength 7000-series aluminum sheet”, *J. Mater. Process. Technol.*, c. 293, s. 117066, Tem. 2021, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2021.117066.
- [25] H. kamal, M. Mohammed, ve S. Abdel-Naby, “Physical Vapor Deposition as an Economical Alternative to Gold Plating in Imitation Jewelry”, *J. Des. Sci. Appl. Arts*, c. 2, sy 2, ss. 245-249, 2021, doi: 10.21608/jdsaa.2021.50381.1085.
- [26] M. Vorobyova vd., “PVD for Decorative Applications: A Review”, *Materials*, c. 16, sy 14, 2023, doi: 10.3390/ma16144919.
- [27] P. Mandal, U. P. Singh, ve S. Roy, “A Review on the effects of PVD RF sputtering parameters on rare earth oxide thin films and their applications”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, c. 1166, sy 1, s. 012022, Tem. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1166/1/012022.
- [28] P. Płociennik, A. Zawadzka, ve A. Korcala, “Study of ZnO thin film deposited by PVD”, içinde *2015 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Tem. 2015, ss. 1-3. doi: 10.1109/ICTON.2015.7193661.

- [29] S. Dias, B. Murali, ve S. B. Krupanidhi, "Solution processible Cu₂SnS₃ thin films for cost effective photovoltaics: Characterization", *Mater. Chem. Phys.*, c. 167, ss. 309-314, Kas. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.049.
- [30] A. K. Vishwakarma, A. K. Mishra, C. K. Dixit, ve L. Yadava, "Local structural and sensing properties of TiO₂ thin films using the PVD method", *Nanomater. Energy*, c. 14, sy 1, ss. 1-7, Mar. 2025, doi: 10.1680/jnaen.23.00087.
- [31] G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, ve G. A. Rizzi, "PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition", *Thin Solid Films*, c. 371, sy 1, ss. 126-131, Ağu. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(00)00998-6.
- [32] P. Dutta vd., "Epitaxial thin film GaAs deposited by MOCVD on low-cost, flexible substrates for high efficiency photovoltaics", içinde *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Haz. 2013, ss. 3393-3396. doi: 10.1109/PVSC.2013.6745177.
- [33] K. Subba Ramaiah, Y. K. Su, S. J. Chang, F. S. Juang, ve C. H. Chen, "Photoluminescence characteristics of Mg- and Si-doped GaN thin films grown by MOCVD technique", *J. Cryst. Growth*, c. 220, sy 4, ss. 405-412, Ara. 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(00)00860-5.
- [34] J. Medina-Valtierra, J. Ramírez-Ortiz, V. M. Arroyo-Rojas, ve F. Ruiz, "Cyclohexane oxidation over Cu₂O–CuO and CuO thin films deposited by CVD process on fiberglass", *Appl. Catal. Gen.*, c. 238, sy 1, ss. 1-9, Oca. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00074-1.
- [35] S. Mathur ve P. Kuhn, "CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes", *Surf. Coat. Technol.*, c. 201, sy 3, ss. 807-814, Eki. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.12.039.
- [36] K. Okamura, R. Saito, A. Kanai, ve K. Tanaka, "Fabrication of Cu₂SnS₃ thin films by dual-source fine channel mist CVD", *Appl. Phys. A*, c. 128, sy 11, s. 980, Eki. 2022, doi: 10.1007/s00339-022-06133-4.
- [37] M. Smirnov, C. Baban, ve G. I. Rusu, "Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films", *Appl. Surf. Sci.*, c. 256, sy 8, ss. 2405-2408, Şub. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.075.
- [38] H. Youl Bae ve G. Man Choi, "Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method", *Sens. Actuators B Chem.*, c. 55, sy 1, ss. 47-54, Nis. 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00038-6.
- [39] V. T. Lukong, K. Ukoba, ve T.-C. Jen, "Review of self-cleaning TiO₂ thin films deposited with spin coating", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, c. 122, sy 9, ss. 3525-3546, Eki. 2022, doi: 10.1007/s00170-022-10043-3.
- [40] H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, ve L. El Mir, "Structural, morphological and optical properties of Cu₂SnS₃ thin film synthesized by spin coating technique", *Rapid Commun. Orig. Artic. Spec. Sect. Meas. Charact. Use Quadrupole Mass Spectrometers Vac. Appl.*, c. 101, ss. 208-211, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.08.019.
- [41] A. J. Gimenez, J. M. Yáñez-Limón, ve J. M. Seminario, "ZnO–Paper Based Photoconductive UV Sensor", *J. Phys. Chem. C*, c. 115, sy 1, ss. 282-287, Oca. 2011, doi: 10.1021/jp107812w.

- [42] P. Pathak, M. Chimerad, P. Borjian, ve H. J. Cho, “In-situ fabrication of CuO/ZnO heterojunctions at room temperature for a self-powered UV sensor”, *Mater. Today Commun.*, c. 39, s. 109038, Haz. 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.109038.
- [43] S. F. Shaikh vd., “Low-Temperature Ionic Layer Adsorption and Reaction Grown Anatase TiO₂ Nanocrystalline Films for Efficient Perovskite Solar Cell and Gas Sensor Applications”, *Sci. Rep.*, c. 8, sy 1, s. 11016, Tem. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-29363-0.
- [44] Jyoti ve R. Kumar, “Effect of Spin Speed on the Physical Characteristics of CuO Films Synthesized by Sol–Gel Spin Coating for H₂S Gas Sensing”, *J. Electron. Mater.*, c. 53, sy 11, ss. 6631-6639, Kas. 2024, doi: 10.1007/s11664-024-11411-3.
- [45] M. Murugesan ve S. R. Meher, “TiO₂-ZnO Composite thin films fabricated by Sol-Gel spin coating for room temperature impedometric acetone sensing”, *Sens. Actuators Phys.*, c. 369, s. 115181, Nis. 2024, doi: 10.1016/j.sna.2024.115181.
- [46] I. Singh, G. Kaur, ve R. K. Bedi, “CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique”, *Appl. Surf. Sci.*, c. 257, sy 22, ss. 9546-9554, Eyl. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.061.
- [47] A. Nanda, V. Singh, R. K. Jha, J. Sinha, S. Avasthi, ve N. Bhat, “Growth-Temperature Dependent Unpassivated Oxygen Bonds Determine the Gas Sensing Abilities of Chemical Vapor Deposition-Grown CuO Thin Films”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 13, sy 18, ss. 21936-21943, May. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01085.
- [48] R. Demir, “Kimyasal depolama yöntemi ile CdS ince filminin elde edilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, 2010.
- [49] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, ve C. Krüger, “High-Resolution X-ray Crystallography—An Experimental Method for the Description of Chemical Bonds”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, c. 24, sy 4, ss. 237-247, Nis. 1985, doi: 10.1002/anie.198502373.
- [50] P. P. Ewald, “Max von Laue, 1879-1960”, *Biogr. Mem. Fellows R. Soc.*, c. 6, ss. 134-156, Oca. 1997, doi: 10.1098/rsbm.1960.0028.
- [51] K. Apte ve S. Bhide, “Chapter 1 - Basics of radiation”, içinde *Advanced Radiation Shielding Materials*, S. Verma ve A. K. Srivastava, Ed., Elsevier, 2024, ss. 1-23. doi: 10.1016/B978-0-323-95387-0.00013-3.
- [52] H. Ebel, “X-ray tube spectra”, *X-Ray Spectrom.*, c. 28, sy 4, ss. 255-266, Tem. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199907/08)28:4<255::AID-XRS347>3.0.CO;2-Y.
- [53] J. Epp, “X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization”, içinde *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier, 2016, ss. 81-124.
- [54] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [55] C. G. Pope, “X-ray diffraction and the Bragg equation”, *J. Chem. Educ.*, c. 74, sy 1, s. 129, 1997.
- [56] J. L. Amorós, M. J. Buerger, M. C. De Amorós, ve W. L. Bond, “The Laue Method”, *Phys. Today*, c. 28, sy 9, ss. 58-59, Eyl. 1975, doi: 10.1063/1.3069166.
- [57] K. Moffat, “[22] Laue diffraction”, içinde *Methods in enzymology*, c. 277, Elsevier, 1997, ss. 433-447.
- [58] B. B. He, *Two-dimensional X-ray Diffraction*. John Wiley & Sons, 2018.

- [59] F. Wenner, *A Method of Measuring Earth Resistivity: October 11, 1915.*(Reprinted from *Bulletin of the Bureau of Standards*, Vol. 12). US Government Printing Office, 1915.
- [60] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, ve W. J. Geerts, “A laboratory on the four-point probe technique”, *Am. J. Phys.*, c. 72, sy 2, ss. 149-153, Şub. 2004, doi: 10.1119/1.1629085.
- [61] L. B. Valdes, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors”, *Proc. IRE*, c. 42, sy 2, ss. 420-427, Şub. 1954, doi: 10.1109/JRPROC.1954.274680.
- [62] M A C S Brown ve E Jakeman, “Theory of the four-point probe technique as applied to the measurement of the conductivity of thin layers on conducting substrates”, *Br. J. Appl. Phys.*, c. 17, sy 9, s. 1143, Eyl. 1966, doi: 10.1088/0508-3443/17/9/305.
- [63] R. Chwang, B. J. Smith, ve C. R. Crowell, “Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement”, *Solid-State Electron.*, c. 17, sy 12, ss. 1217-1227, Ara. 1974, doi: 10.1016/0038-1101(74)90001-X.
- [64] A. A. Ramadan, R. D. Gould, ve A. Ashour, “On the Van der Pauw method of resistivity measurements”, *Thin Solid Films*, c. 239, sy 2, ss. 272-275, Mar. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90863-X.
- [65] D. A. Skoog, F. J. Holler, ve S. R. Crouch, “Textbook ‘principles of instrumental analysis’”, *Cengage Learn.*, 2019.
- [66] A. Klamt, “Calculation of UV/Vis Spectra in Solution”, *J. Phys. Chem.*, c. 100, sy 9, ss. 3349-3353, Oca. 1996, doi: 10.1021/jp950607f.
- [67] B. M. Tissue, “Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy”, içinde *Characterization of Materials*, 2002. doi: 10.1002/0471266965.com059.
- [68] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [69] M. Picollo, M. Aceto, ve T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy”, *Phys. Sci. Rev.*, c. 4, sy 4, s. 20180008, 2019.
- [70] P. Li ve J. Hur, “Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, c. 47, sy 3, ss. 131-154, 2017.
- [71] J. Myrczek, “Digital Filtering of Weakly Structured UV/VIS Spectra of Inorganic Compounds”, *Spectrosc. Lett.*, c. 23, sy 8, ss. 1027-1039, 1990.
- [72] M. Jaworska ve Z. Stasicka, “Structure and UV–Vis spectroscopy of nitrosylthiolatoferrate mononuclear complexes”, *J. Organomet. Chem.*, c. 689, sy 9, ss. 1702-1713, 2004.
- [73] H. J. Leamy, “Charge collection scanning electron microscopy”, *J. Appl. Phys.*, c. 53, sy 6, ss. R51-R80, Haz. 1982, doi: 10.1063/1.331667.
- [74] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, ve D. Joy, “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)”, içinde *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou ve Z. L. Wang, Ed., New York, NY: Springer New York, 2007, ss. 1-40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [75] A. Mohammed ve A. Abdullah, “Scanning electron microscopy (SEM): A review”, program adı: Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania, 2018, ss. 7-9.
- [76] J. Cazaux, “Recent developments and new strategies in scanning electron microscopy”, *J. Microsc.*, c. 217, sy 1, ss. 16-35, 2005.

- [77] T. Klenke, “Multifractal analysis of elemental distributions in SEM/EDX images of palladium conditioned ET-AAS platforms”, *Microchim. Acta*, c. 120, sy 1, ss. 91-100, Mar. 1995, doi: 10.1007/BF01244423.
- [78] D. B. Williams ve C. B. Carter, “The Transmission Electron Microscope”, içinde *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, D. B. Williams ve C. B. Carter, Ed., Boston, MA: Springer US, 2009, ss. 3-22. doi: 10.1007/978-0-387-76501-3_1.
- [79] C. Y. Tang ve Z. Yang, “Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM)”, içinde *Membrane Characterization*, N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, ve D. Oatley-Radcliffe, Ed., Elsevier, 2017, ss. 145-159. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.
- [80] S. Zaefferer, “A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM”, *Cryst. Res. Technol.*, c. 46, sy 6, ss. 607-628, Haz. 2011, doi: 10.1002/crat.201100125.
- [81] S. Yigit Gezgin, Ş. Baturay, C. Ozaydin, ve H. S. Kilic, “Experimental and Theoretical Investigation of Zr-Doped CuO/Si Solar Cell”, *Phys. Status Solidi A*, c. 221, sy 14, s. 2400112, Tem. 2024, doi: 10.1002/pssa.202400112.
- [82] S. R. Qutb, W. Z. Tawfik, S. El-Dek, M. Hussein, ve M. S. Abdel-wahab, “Superior photoelectrodes of nanostructured Mo-doped CuO thin film for green hydrogen generation from photoelectrochemical water-splitting”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 76, ss. 190-201, 2024.
- [83] Ş. Baturay, “Conversion from p-to n-type conductivity in CuO thin films through Zr doping”, *J. Electron. Mater.*, c. 51, sy 10, ss. 5644-5654, 2022.
- [84] A. C. Pradhan ve T. Uyar, “Morphological Control of Mesoporosity and Nanoparticles within Co₃O₄-CuO Electrospun Nanofibers: Quantum Confinement and Visible Light Photocatalysis Performance”, *ACS Appl Mater Interfaces*, c. 9, sy 41, ss. 35757-35774, Eki. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09026.
- [85] P. Arunkumar, S. Preethi, ve K. Suresh Babu, “Role of iron addition on grain boundary conductivity of pure and samarium doped cerium oxide”, *RSC Adv.*, c. 4, sy 84, ss. 44367-44376, 2014, doi: 10.1039/C4RA07781D.
- [86] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, ve J. L. Hutchison, “Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles”, *J. Phys. Chem. Solids*, c. 60, sy 4, ss. 503-508, Nis. 1999, doi: 10.1016/S0022-3697(98)00307-2.
- [87] Z. M. Gibbs, A. LaLonde, ve G. J. Snyder, “Optical band gap and the Burstein–Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy”, *New J. Phys.*, c. 15, sy 7, s. 075020, 2013.
- [88] S. Talapatra vd., “Enhanced opto-electronic properties of Nd doped CuO thin film”, *Ceram. Int.*, c. 50, sy 16, ss. 27699-27709, Ağu. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.05.067.
- [89] İ. Y. Erdoğan, “The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method”, *J. Alloys Compd.*, c. 502, sy 2, ss. 445-450, 2010.
- [90] E. A. Zeid, I. Ibrahim, W. A. Mohamed, ve A. M. Ali, “Study the influence of silver and cobalt on the photocatalytic activity of copper oxide nanoparticles for the degradation of methyl orange and real wastewater dyes”, *Mater. Res. Express*, c. 7, sy 2, s. 026201, 2020.

- [91] N. J. Karazmoudeh, M. Soltanieh, ve M. Hasheminiasari, “Impact of zinc on the physical and morphological properties of sputtered copper oxide thin films”, *Ceram. Int.*, c. 49, sy 5, ss. 7768-7776, 2023.
- [92] M. Bouzidi, Z. Benzarti, I. Halidou, S. Soltani, Z. Chine, ve B. E. Jani, “Photorefectance investigation of band gap renormalization and the Burstein–Moss effect in Si doped GaN grown by MOVPE”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, c. 42, ss. 273-276, 2016.
- [93] V. P. Gupta ve N. M. Ravindra, “Comments on the Moss Formula”, *Phys. Status Solidi B*, c. 100, sy 2, ss. 715-719, Ağu. 1980, doi: 10.1002/pssb.2221000240.
- [94] P. Hervé ve L. K. J. Vandamme, “General relation between refractive index and energy gap in semiconductors”, *Infrared Phys. Technol.*, c. 35, sy 4, ss. 609-615, Haz. 1994, doi: 10.1016/1350-4495(94)90026-4.
- [95] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, ve J. Choi, “Energy gap–refractive index relations in semiconductors – An overview”, *Infrared Phys. Technol.*, c. 50, sy 1, ss. 21-29, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.infrared.2006.04.001.
- [96] Y. Akaltun, “Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction”, *Thin Solid Films*, c. 594, ss. 30-34, Kas. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.10.003.
- [97] Ç. Oruç ve A. Altındal, “Structural and dielectric properties of CuO nanoparticles”, *Ceram. Int.*, c. 43, sy 14, ss. 10708-10714, Eki. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.006.
- [98] V. F. Drobny ve L. Pulfrey, “Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films”, *Thin Solid Films*, c. 61, sy 1, ss. 89-98, Tem. 1979, doi: 10.1016/0040-6090(79)90504-2.
- [99] M. R. Alfaro Cruz, D. Sanchez-Martinez, ve L. M. Torres-Martínez, “CuO thin films deposited by DC sputtering and their photocatalytic performance under simulated sunlight”, *Mater. Res. Bull.*, c. 122, s. 110678, Şub. 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.110678.
- [100] F. Urbach, “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids”, *Phys Rev*, c. 92, sy 5, ss. 1324-1324, Ara. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [101] R. Singh ve S. Dutta, “The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst”, *Nano-Struct. Nano-Objects*, c. 18, s. 100250, 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

İPEK, Nizamettin

Web sayfası

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi	2025
Lisans	Dicle Üniversitesi	2022
Lise	Muratpaşa Lisesi	2002

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2021-2023	Tesla Kurs	Fizik Öğretmeni
2023-2025	Bilim Teknik Koleji	Fizik Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Özel İlgiler

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Nizamettin İPEK		
Öğrenci No	22802006		
Ana Bilim Dalı	Fizik		
Program Türü	Proje ☐	Yüksek Lisans ☒	Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Doç. Dr. Şilan BATURAY		
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)			
Tez Başlığı	Kalay Katkısının CuO İnce Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi		
RAPOR BİLGİLERİ			
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası		
Sayfa Sayısı	99		
Raporlama Tarihi	27/06/2025		
Benzerlik Oranı (%)	8		

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 99 sayfalık kısmına ilişkin, 27/06/2025 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %8 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç
☒Kaynaklar hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Nizamettin İPEK

Tarih: 27/06/2025

İmza:

Danışman Doç Dr.Şilan BATURAY

İmza:

Tarih: 27/06/2025

Ana Bilim Dalı Başkanı Prof. Dr. M.Zafer KÖYLÜ

İmza:

Tarih: 27/06/2025