

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE BÜYÜTÜLEN CuO İNCE FİLMLERDE
SENTEZ SÜRESİ VE SICAKLIĞININ FİMLERİN YAPISAL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Ömer KAYA

Danışman: Doç. Dr. Aykut ASTAM

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2019

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Aykut ASTAM danışmanlığında, Ömer KAYA tarafından hazırlanan bu çalışma 22/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza:

Üye : Doç. Dr. Aykut ASTAM

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 06/09/2019 tarih ve 36/10..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“HİDROTERMAL YÖNTEMLE BÜYÜTÜLEN CuO İNCE FİLMERDE SENTEZ SÜRESİ VE SICAKLIğININ FİMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.
22/08/2019

Ömer KAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROTERMAL YÖNTEMLE BÜYÜTÜLEN CuO İNCE FİLMLERDE SENTEZ SÜRESİ VE SICAKLIĞININ FİMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Ömer KAYA

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aykut ASTAM

Bu tez çalışmasında, CuO ince filmler florin katkılı kalay oksit (FTO) altlıklar üzerine, hidrotermal yöntem kullanılarak, farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda büyütüldü. Sentez süresi ve sıcaklığının filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX) ve optik soğurma ölçümleri kullanılarak incelendi. XRD sonuçları tüm filmlerin polikristal bir doğaya ve monoklinik yapıya sahip olduğunu, artan sentez süresi ve sıcaklığının filmlerdeki kristalleşmeyi arttırdığını gösterdi. SEM görüntüleri filmlerin yüzeyinde, denizkestanesine benzer küresel yapıların bir araya gelip yığılmasıyla oluşmuş adacıkların varlığını ortaya koydu. Ayrıca bu görüntülerden artan sentez süresi ve sıcaklığının bu yığılma miktarını da arttırdığı tespit edildi. Tüm filmlerde Cu ve O elementlerinin varlığı EDAX ölçümlerinden belirlendi. Bunun yanı sıra, elde edilen EDAX spektrumlarından, Cu/O oranının 1,18-0,93 aralığında olduğu hesaplandı. Tüm EDAX spektrumlarında görülen Sn elementine ait küçük pikler, FTO altlık malzemeye bağlandı. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümleri, tüm filmlerin direkt geçiş ve 1,30-1,50 eV aralığında yasak enerji aralığına sahip olduğunu gösterdi. Her ne kadar, artan sentez süresi filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde bir miktar azamaya neden olsa da, artan sentez sıcaklığı filmlerin yasak enerji aralığında belirgin bir değişime neden olmadı.

2019, 86 Sayfa

Anahtar Kelimeler: CuO, EDAX, Hidrotermal, İnce Film, SEM, XRD

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF SYNTHESIS TEMPERATURE AND TIME ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CuO THIN FILMS GROWTH BY HYDROTHERMAL METHOD

Ömer KAYA

Erzincan Binali Yıldırım University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aykut ASTAM

In this study, CuO thin films were deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) substrates at different synthesis time and temperature by hydrothermal method. The influences of synthesis time and temperature on the structural and optical properties of the films were investigated, via X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDAX), and optical absorption measurements. XRD results showed that all films were polycrystalline nature with monoclinic structure and the crystallinity was improved with increasing synthesis time and temperature. SEM images revealed existence of the islands, which were formed agglomeration of number of urchin like spherical structures, on the surface of the films. It was also seen from the images that amount of agglomeration increased with increasing synthesis time and temperature. EDAX measurements indicated the presence of Cu and O elements in all the films. Cu / O ratio was also calculated and found to be in the range of 1,18-0,93 from the obtained EDAX spectra. The minor peaks of Sn which was seen all the EDAX spectra were due to the FTO substrates. Room temperature optical absorption studies showed that all the films have direct transitions with band gap energies between 1,30-1,50 eV. Although increasing synthesis time caused to decrease band gap energy, increasing synthesis temperature did not cause a significant change.

2019, 86 Pages

Keywords: CuO, EDAX, Hydrothermal, Thin Film, SEM, XRD

TEŐEKKÖR

Bu tez alıőmasının planlanması ve yűrűtűlmesi sırasında her tűrlű yardımı bizden esirgemeyen, kendisinden ok Őey űđrendiđim kıymetli danıőman hocam Do. Dr. Aykut ASTAM'a sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Bilgilerinden faydalanma imkânı bulduğum değerli hocalarım Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ ve Doç. Dr. ağrı ÇIRAK'a teőekkűr ederim.

Laboratuvar alıőmaları ve teknik cihazların kullanımında katkılarından dolayı Harun ARSLANER ve Abdulaziz GŪNEŐ'e, çalıőmalarım sűresince bana maddi manevi bűyűk destek olan aileme çok teőekkűr ederim.

Ömer KAYA

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	16
2.1. Yarıiletken Malzemeler	16
2.2. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığını Etkileyen Faktörler	21
2.3. Yarıiletkenlerde Foton Soğrulması ve Bant Geçişleri.....	22
3. MATERYAL YÖNTEM	24
3.1. İnce Film Büyütme Yöntemleri ve Uygulamaları	24
3.2. Hidrotermal Yöntem.....	27
3.2.1. Hidrotermal araştırmalarda kullanılan malzemeler	32
3.2.2 Hidrotermal kristal büyümesi	33
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	36
3.3.1 Altlıkların temizlenmesi	36
3.3.2. Çözeltilerin hazırlanması	37
3.3.3. CuO İnce filmlerin büyütülmesi	37
3.4. Analiz Yöntemleri	40
3.4.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	40
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	43
3.4.3. Enerji ayırımı X-ışını analizi (EDAX)	45
3.4.4. UV-vis spektroskopisi	46
4. ARAşTIRMA BULGULARI	49
4.1. Giriş	49
4.2. CuO İnce Filmlerin X-ışını Difraksiyon Desenleri	49
4.3. CuO İnce Filmlerin SEM Görüntüleri	53
4.5. CuO İnce Filmlerin EDAX Ölçümleri	63
4.6. CuO İnce Filmlerin Optik Soğurma Grafikleri	68
5. TARTIşMA ve SONUÇ	74

KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	87



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Bakır oksit yapıları.....	3
Şekil 2.1. Yarıiletken çeşitleri ve iletken, yarıiletken, yalıtkan için enerji bant diyagramları	17
Şekil 2.2. Silisyum atomunun enerji bant diyagramı	18
Şekil 2.3. p-tipi ve n-tipi katkıli yarıiletken bant modelleri.....	19
Şekil 2.4. Arsenik katkıli silisyum kristali ve n tipi yarıiletken.....	20
Şekil 2.5. Bor katkıli silisyum kristali ve p-tipi yarıiletken	21
Şekil 2.6. x kalınlığındaki bir ince filmde ışığın soğrulması	22
Şekil 2.7. Doğrudan (a) ve dolaylı (b) bant geçişlerinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.1. İnce film büyütme şeması	25
Şekil 3.2. İnce film büyütme yöntemleri.....	26
Şekil 3.3. CuO ince film büyütme için hazırlanan çözelti	37
Şekil 3.4. Hidrotermal ve solvotermal sentezlerde kullanılan otoklav sistemi	39
Şekil 3.5. Hidrotermal sentezlerde kullanılan sıcaklık ve zaman ayarlı fırın	39
Şekil 3.6. X-ışınlarının kristal düzlemden yansıması	40
Şekil 3.7. X-ışınlarının numunede yansıması ve kırınımının şematik gösterimi	41
Şekil 3.8. Kristal yapı analizinde kullanılan X-ışını difraktometresi (XRD).....	43
Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı.....	44
Şekil 3.10. Yüzey morfolojisini incelemek için kullanılan SEM cihazı	45
Şekil 3.11. $(ahv)^n$ 'nin hv' 'ye bağlı grafiği.....	47
Şekil 3.12. Soğurma ölçümleri için kullanılan UV-vis spektrofotometre.....	48
Şekil 4.1. CuO ince filmlerin, sabit 180 C sentez sıcaklığında, farklı sentez süreleri için elde edilen XRD desenleri.....	50
Şekil 4.2. CuO ince filmlerin, 24 saat sentez süresinde, farklı sentez sıcaklıkları için elde edilen XRD desenleri.....	50
Şekil 4.3. 180 C sıcaklıkta ve 12 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.4. 180 C sıcaklıkta ve 16 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.5. 180 C sıcaklıkta ve 20 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	56

Şekil 4.6. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.7. 120 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.8. 140 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.9. 160 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.10. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.11. 200 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.12. 180 C sıcaklıkta ve 12 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	63
Şekil 4.13. 180 C sıcaklıkta ve 16 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	64
Şekil 4.14. 180 C sıcaklıkta ve 20 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	64
Şekil 4.15. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	64
Şekil 4.16. CuO ince filmlerde Cu/O oranının sentez süresine bağlı değişimi.....	65
Şekil 4.17. 120 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	65
Şekil 4.18. 140 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	66
Şekil 4.19. 160 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	66
Şekil 4.20. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	66
Şekil 4.21. 200 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu.....	67
Şekil 4.22. CuO ince filmlerde Cu/O oranının sentez sıcaklığına bağlı değişimi.....	67
Şekil 4.23. 180 C sıcaklıkta ve 12 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	68
Şekil 4.24. 180 C sıcaklıkta ve 16 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	69
Şekil 4.25. 180 C sıcaklıkta ve 20 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	69

Şekil 4.26. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	70
Şekil 4.27. CuO ince filmlerde yasak enerji aralığının sentez süresine bağlı değişimi	70
Şekil 4.28. 120 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	71
Şekil 4.29. 140 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	71
Şekil 4.30. 160 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	72
Şekil 4.31. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	72
Şekil 4.32. 200 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği.....	73
Şekil 4.33. CuO ince filmlerde yasak enerji aralığının sentez sıcaklığına bağlı değişimi	73

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1. CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinin sentez süresine bağlı değişimi.....	51
Tablo 4.2. CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinin sentez sıcaklığına bağlı değişimi	51
Tablo 4.3. CuO ince filmlerin bazı yapısal parametrelerinin sentez süresine bağlı değişimi	52
Tablo 4.4. CuO ince filmlerin bazı yapısal parametrelerinin sentez sıcaklığına bağlı değişimi	52



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

β	Yarı yükseklikteki tam pik genişliği
ε	Zorlanma
λ	Dalga boyu
δ	Dislokasyon yoğunluğu
C	Santigrad
cm	Santimetre
D	Tanecik boyutu
E_f	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
eV	Elektron Volt
$h\nu$	Foton Enerjisi
I	Işık yoğunluğu
K	Kelvin
m	Metre
M	Molarite
n	Nano
pH	Asitlik veya Bazlık Derecesi
V	Volt
x	Film kalınlığı
α	Soğurma katsayısı
μ	Mikro
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm (Direnç Birimi)

Kısaltmalar

- CVD* Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
- EDAX* Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
- EDS* Enerji Dağılımlı Spektroskopi
- EG* Ethylenglycol
- FTO* Florin katkılı kalay oksit
- JCPDS* Joint committee for powder diffraction standards
- PVD* Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
- SEM* Taramalı Elektron Mikroskobu
- SILAR* Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
- T_C* Tercihli yönelim katsayısı (texture coefficient)
- UV-vis* Ultraviyole ve görünür ışık
- XPS* X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
- XRD* X-Işınları Kırınımı

1.GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde kullanılan elektronik cihazların en önemli bileşenlerinden biri, kontrol edilebilir elektriksel ve optik özellikleri ile önem kazanan yarıiletkenlerdir. Elektrik iletkenliği yönünden iletkenler ve yalıtkanlar arasında yer alan yarıiletken malzemeler, normal şartlarda yalıtkan davranış gösterirken, ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan gibi etkilere maruz bırakıldıklarında iletkenlik özelliği kazanabilmektedirler. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlikleri geçici veya kalıcı olarak geniş bir aralıkta kontrol edilebilir, farklı maddelerle katkılandırma suretiyle yarıiletkenlerin elektrik özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilir, hatta metaller kadar iletken hale getirilebilirler. Bununla birlikte sıcaklıkları mutlak sıfır sıcaklığı olan 0 K'e yaklaştığında özdirençleri büyük artış göstererek çok iyi bir yalıtkan haline gelebilirler. Serbest elektronların bulunduğu iletim bandı ile değerlik bandı arasındaki yasak enerji aralığının farklı oranlarda yapılan katkılama ile değiştirilerek fiziksel özelliklerine müdahale imkânı vermesi, yarıiletkenlerin ön plana çıkan özelliklerindedir.

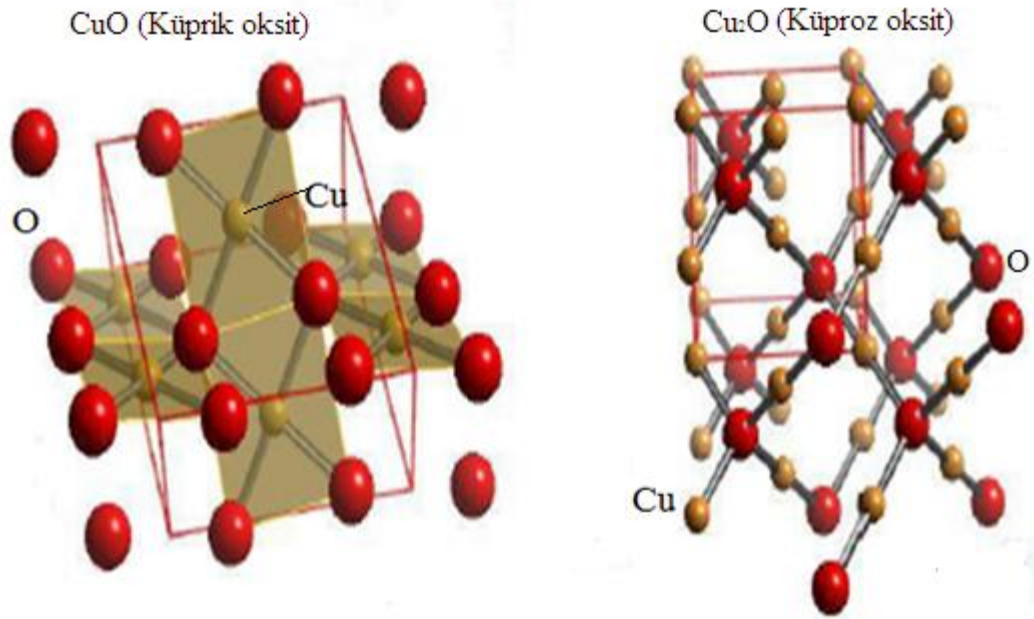
Böyle bir yapıya sahip olmaları yarıiletkenleri, lazer, diyot, transistör, termistör, modülatör, güneş pilleri, gaz sensörleri gibi birçok teknolojik alanda vazgeçilmez bir malzeme haline getirmiştir. Periyodik tablonun IV. grubunda yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) en çok bilinen yarıiletkenlerdir ve tek cins atomlardan oluştukları için elementel yarıiletken şeklinde isimlendirilirler. Bununla birlikte periyodik tablonun III. ve V. grup elementlerinin sentezlenmesiyle elde edilen GaAs, InP, II. ve VI. grup elementlerinden elde edilen ZnO, ZnSe, ZnS, CdO ve CdTe, I. ve VI. grup elementlerinden sentezlenen CuS, Ag₂S, CuO, ve Cu₂O gibi yarıiletkenlere ise ikili bileşik yarıiletkenler denir. Ayrıca CuInS₂, CuGaO₂, AlGaAs gibi üçlü ve InGaAsP, InAlGaAs, Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂ZnSnSe₄ gibi dörtlü bileşik yarıiletkenler de mevcuttur (Neamen, 1992).

Silisyum doğada bol miktarda bulunan ve en fazla kullanılan yarıiletken olmasına rağmen, devre elemanlarında saf olarak kullanılması durumunda bazı yetersizliklerin ortaya çıkması, araştırmacıları çeşitli yöntemlerle yarıiletken malzeme geliştirme çalışmalarına yönlendirmiştir. Yarıiletkenlerin basit, çevreci ve düşük maliyetlerle

üretilebilmeleri amacıyla yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde sürerken, görünür bölgede düşük elektriksel özdirence ve yüksek optik geçirgenliğe sahip yarıiletken malzemelerden elde edilen saydam metal oksitler ile ilgili çalışmalar da son zamanlarda hız kazanmıştır. Son yıllarda sahip oldukları özellikler ve uygulama potansiyellerinden dolayı iyi tanımlanmış morfolojik yapıya sahip inorganik maddelerin sentezlenmesi oldukça popülerdir. Metal oksitler, enerji teknolojisi, veri depolama, kaplama teknolojisi, kataliz gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilmeleri nedeniyle inorganik materyal araştırmalarının en önemli elemanlarından biridir (Zhao vd., 2011). Kimyasal duyarlılıkları nedeniyle özellikle sensör teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Başta ZnO, CuO, In₂O₃ ve SnO₂ olmak üzere metal oksit ince filmler gaz sensörleri ve elektronik sistemlerin yanında optik, manyetik, güneş enerji dönüşüm sistemleri, piller, nem sensörleri, fotovoltatik malzemeler gibi çok çeşitli uygulama alanlarında tercih edilen, bilimsel araştırmalarda yıllardır üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan malzemelerdir (Şahin, 2016). Uygun katkılama malzemesi ile neredeyse metaller kadar iletken hale getirilebilen yarıiletkenlere katkılı yarıiletken denir. Katkı malzemesinin türüne bağlı olarak katkılanmış yarıiletkenlerde iletim, oluşan elektron ya da boşluk fazlalığı ile sağlanabilir. Elektronların iletme daha çok katkı sağladığı yarıiletkenler n-tipi yarıiletken, iletimin çoğunlukla boşluklarla sağlandığı yarıiletkenler ise p-tipi yarıiletken olarak isimlendirilir. N-tipi iletkenlik gösteren ZnO, SnO₂ ve In₂O₃ gibi saydam metal oksitler birçok opto-elektronik uygulamada tercih edilmekle beraber p-tipi iletkenlik gösteren CuO, Cu₂O, CuGaO₂, SrCuO₂ gibi metal oksitler, diyot ve transistör gibi p-n eklem tabanlı aygıtlar için önem arz eden malzemelerdir (Bulut, 2015).

Boyutları 100 nanometreden daha küçük olan parçacıklara genellikle nanoparçacıklar denmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte bilimsel çalışmaların yanında günlük hayatın birçok alanında kullanımı artmakta olan nanoteknolojinin en temel malzemeleri bu nanoparçacıklardır. Nanoparçacıklar, uzay, havacılık, kimya, biyoloji, genetik mühendisliği, malzeme mühendisliği, otomotiv, sağlık, bilişim, haberleşme ve savunma sanayii gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Arığ, 2010). Bu alanlarda kullanılan teknolojinin en önemli aygıtlarından olan diyotlar ve transistörler ilk keşfedildiklerinde çok büyük

boyutlarda üretilmişlerdir. Ancak nano teknolojinin ilerlemesi sayesinde artık sadece bir entegre devresine milyonlarca diyot ve transistör monte edilebilmektedir (Karabat, 2014). Nanoteknoloji konusundaki bilgi birikiminin artması, yüzey manipülasyon tekniklerinin ve bunun için kullanılan cihazların gelişmesi metal oksitlerin gaz sensörü uygulamaları alanında yapılan çalışmaları da olumlu yönde etkilemektedir. Metal oksit yüzeyi ile hedef gazların etkileşimi temeline dayanan bu teknoloji, mikrofabrikasyonun ötesinde, daha geniş yüzey alanına sahip, kompozit ve katkılı metal oksit ince filmlerin elde edilebilmesi için nano boyutlarda modifikasyon olanaklarını kullanmak ve geliştirmek durumundadır (Çakır, 2014). Bu amaçla geliştirilen ince filmler, malzemenin sadece çok ince bir katmanının kullanılması ile elde edilmesine rağmen, malzemenin bütün özelliklerini taşıyabilmesi ve bunun yanında birçok yeni özellik (elektriksel, manyetik, optik, mekanik) kazanması nedeniyle ekonomik olarak büyük bir öneme sahiptir.



Şekil 1.1. Bakır oksit yapıları

Bakır madeni, doğada bol miktarda bulunan ve diğer malzemelere göre oldukça kolay oksitlenen bir özelliğe sahiptir. Bakır, geniş yüzey alanı, yüksek kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve düşük maliyetli üretim olanakları gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen bir malzemedir (Tosun, 2017). Oksidasyonun meydana geldiği şartlara yani oksitlenme sıcaklığı, yöntemi ve oksijen basıncına bağlı olarak bakırın, küprik

oksit (CuO) ve küproz oksit (Cu_2O) olmak üzere iki temel oksidi olup, CuO ve Cu_2O nun kristal yapıları birbirinden farklıdır (Şekil1.1). CuO üzerindeki araştırmalar başlaması on dokuzuncu yüzyılın başlarına tekabül ederken, 1970'li yıllardan sonra Cu_2O üzerindeki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Büyük ölçekli entegre teknolojisinde bakır, elektriksel difüzyona karşı direnci ve yüksek iletkenlik özelliği nedeni ile alüminyumun yerini alabilir. Lakin bakır bazlı bağlantılı uygulamalarda bakırın SiO_2 içine difüzyonu ve düşük sıcaklıklardaki yüksek oksidasyonu gibi iki önemli sorun ortaya çıkmaktadır. Alüminyum ince ve yoğun bir oksit tabakası oluşturmak sureti ile ileri düzeydeki oksidasyonu engellerken, bakır oksitlerin daha düşük pasif oksit tabakasına sahip olmasından dolayı oksit tabakası önemli miktarda artarak ara bağlantılarda ciddi hasarlara yol açabilmektedir. Bundan dolayı bakırın oksidasyon ve pasivasyon özelliklerinin bilinmesi, orta ve düşük sıcaklıklarda kullanılan bakır filmlerin fabrikasyon ve entegre devre uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Orta ve yüksek sıcaklık aralıklarında elementel bakırın oksidasyonu üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde günümüzde de devam etmektedir (Nancheva vd., 1999).

CuO bileşiği, kúprik oksit, siyah bakır, bakır (II) oksit ya da tenorit gibi farklı farklı şekillerde isimlendirilir. 1,2 eV ile 1,9 eV aralığında değişen yasak enerji aralığı değerine sahip CuO bileşiği, yapısındaki Cu boşlukları nedeniyle p-tipi elektriksel iletkenlik gösterir (Brown vd., 2006). Yüksek sıcaklık süper iletkenlik özelliği göstermesi, antiferromanyetik olması ve nispeten dar bir yasak enerji aralığına sahip olması gibi fiziksel özellikleri nedeniyle bileşik ailesinin basit bir üyesi olan CuO ya duyulan ilgi giderek artmaktadır. Redoks reaksiyonlarındaki seçiciliği ve yüksek aktivitesi nedeniyle kimyasal çalışmalarda CuO yaygın olarak kullanılmaktadır. H_2 içeren reaksiyonlarda platin, paladyum, rodyum gibi değerli metal katalizörleri, otomobil egzoz sistemlerinde NOx 'in indirgenmesi, CO ve hidrokarbonların oksidasyonu gibi çeşitli uygulamalarda alternatif malzeme olarak değerlendirilmektedir. CuO bileşiği, CO ve H_2 den metanol sentezi, su-gaz dönüşüm reaksiyonu gibi uygulamalarda da kullanılan bir malzemedir (Pike vd., 2006). CuO nanoparçacıkların inorganik materyaller haline getirilebilmesi, biyolojik etkileri tespit etmede yaygın olarak kullanımına da imkân sağlamıştır. Hayvanlar üzerinde yapılan deneysel çalışmalarda nanoparçacıkların beyin-kan bariyerlerini geçebildiği,

bu etkiye maruz kalan hayvanların merkezi sinir sistemlerine nüfuz ettiği görülmüştür (Xu vd., 2008). Yüksek sıcaklık süper iletken küpratrlara benzerlik göstermesi, fakat sadece Cu-O bağı içermesinden dolayı CuO yüksek sıcaklık süperiletkenler için temel malzeme olarak kullanılmaktadır. (Chen vd., 2008). CuO in yasak enerji aralığının dar olması, spektrumun görünür bölgesinde yüksek soğurma yapabildiğini sağlar. Dolayısıyla CuO ince filmler güneş pillerinde aktif tabaka olarak kullanılmaya aday bir malzemedir. Bunun yanında, gaz sensörleri, lityum batarya uygulamaları, foto detektörler ve diyabetik glikoz tespiti gibi çok çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan önemli bir malzemedir. CuO nanoparçacıkların, akışkanların ısı iletkenlikleri üzerindeki etkileri de incelenmiş, CuO nano akışkanlarının ısı transferi uygulamalarında önemli bir potansiyele sahip oldukları görülmüştür. Akışkan maddeye nanoparçacıkların katılması suretiyle ısı transferi performansı artırılmaktadır. Bunun üzerinde yapılan çalışmalarda CuO'ın etilen glikolün termal iletkenliğini arttırmasındaki etkisi araştırılmış, CuO nano akışkanının termal iletkenliğindeki artışın yaklaşık olarak nanoparçacık hacmiyle doğru orantılı olduğu görülmüştür. İnce filmler üretilirken bu filmlerin özellikleri, kullanım alanları, kullanılacak temel kimyasalların ve altlık malzemenin sıcaklık optimizasyonu, sentez hızı, homojenlik, maliyet gibi birçok faktörün dikkate alınması gerekir. Kullanım amacına uygun malzemenin elde edilebilmesi için kullanılacak kaynak ve altlıkların avantaj ve dezavantajlarının iyi bilinmesi, tercih edilecek biriktirme yönteminin buna uygun olarak seçilmesi gerekir. Kaliteli ince filmlerin elde edilebilmesi için üretimin vakum ortamında gerçekleştirilmesi önemlidir. Malzemenin buharlaştırılarak farklı yüzeyler üzerinde biriktirilmesi temeline dayanan ve kimyasal reaksiyon içermeyen Fiziksel Buharlaştırma Tekniği (PVD), bu amaçla kullanılan en eski ve en kapsamlı yöntemlerden biridir (Tokuş, 2018). Elektroliz, sıçratma tekniği, kimyasal oksidasyon ve metalik bakırın termal oksidasyonu gibi yöntemler kullanılarak çeşitli bakır oksit yapılar elde edilebilmektedir (Richthofen vd., 1996). Numune yüzeyinden buharlaştırılan parçacıkların fiziksel saçırma tekniği ile biriktirilmesi temeline dayanan ve termal bir işlemde ziyade mekanik bir aktivasyon işlemi olan Plazma Saçırma Yöntemi, PVD nin alt uygulamalarından biridir. Bunun yanında CuO ince filmlerin üretiminde

Termal Buharlaştırma Yöntemi, Dönel Spin Kaplama Yöntemi, Daldırma (Dip) Kaplama Yöntemi gibi farklı teknikler de kullanılmaktadır.

Cu₂O bileşiği, oluşan Cu boşlukları nedeniyle p-tipi bir yarıiletken olup 1,9 eV ila 2,6 eV arasında değişen, doğrudan yasak enerji aralığına sahip bir malzemedir (Brown vd., 2006). Yeryüzünde bol miktarda bulunan Cu₂O, görünür bölgede yüksek bir soğurma katsayısına ve 600 nm'nin üzerindeki dalga boylarında yüksek bir optik geçirgenliğe sahiptir. Kırmızı bakır oksit olarak da adlandırılan Cu₂O, inorganik bir bileşik olup fotovoltaik uygulamalar için dikkat çekici bir malzemedir (Balamurugan vd., 2002). Bunun yanında, tarımda mantar öldürücü, yabancı otlardan kurtulma, hayvanlar için tamamlayıcı metal gıdalar, cam ve seramik endüstrisi, kirlenme önleyici boyalar cam boyası vs. gibi birçok alanda kullanılan önemli bir malzemedir (Zhang vd., 2014, Zoolfakar vd., 2014).

Bakır oksit filmlerin fiziksel, morfolojik ve kimyasal özelliklerinin, kullanılan tekniğe, deneysel parametrelere, farklı ortamlarda tavlama ya da bağlama olarak değişkenlik gösterdiği bilinmektedir. Farklı elementler kullanılarak yapılan katkılama işlemi ile bakır oksit filmlerinin öz direnç ve optik geçirgenlikleri değiştirilebilir (Saravanan vd., 2005). Fe, Zn, Al, Li, Ag, Pd, Ar, ve Au gibi elementler bakır oksite katkı maddesi olarak seçilip çeşitli devre uygulamalarında istenilen kalitede filmler elde edilebilmektedir (Tokuş, 2018). CuO ince filmlerinin geçirgenliklerinin tercih edilen katkı elementine göre değiştiği yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Örnek olarak Al katkılı bakır oksit ince filmlerinin %95 geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmüştür (Maruyama, 1998). Ayrıca birçok araştırmacı tarafından bakır oksit ince filmlere Mn, Li ve In gibi atomlar katılarak yapısal, optik, manyetik ve elektriksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir (Zhao vd., 2008, Yıldız vd., 2014). Metal katkılı CuO ince filmlerin gaz algılama özellikleri Rydosz ve Szkudlarek (2015) tarafından araştırılmış, yaptıkları deneylerle bakır oksit ince filmlere metal katkısının filmlerin gaz algılama özelliklerini artırdığını kanıtlamışlardır.

Bakır oksit yapılar, maliyetlerinin düşük olması, toksik olmaması, oksit tabaka oluşumunun ve üretiminin kolay olması, güneş enerji dönüşüm verimlerinin teorik olarak yüksek olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Örneğin, güneş pillerinde CuO ya göre daha geniş bir yasak enerji aralığına sahip olan Cu₂O tercih

edilirken, daha küçük bir yasak enerji aralığına sahip olan CuO ise güneş emiciliğinin yüksek olması ve düşük ısı yayılım özellikleri nedeniyle güneş enerji kollektörlerinde seçici-emici yüzey olarak kullanılmaktadır (Yeşilçubuk, 2002).

Bhuvaneshwari vd. (2016), havadaki NH₃ emisyonunu tespit etmek için NH₃ algılamada duyarlı maddelerden olan CuO nano yapılar, hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Çözücü olarak su, etilen glikol (EG) ve farklı oranlarda su+EG karışımı kullanılmış olup, elde edilen nano yapıların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sıcaklığın etkisine bağlı olarak incelenmiştir. Hidrotermal çözücü olarak su kullanılması durumunda reaksiyon süresinin uzun ve elde edilen yapıların şekilsiz olması; EG kullanılması durumunda ise CuO yerine Cu₂O oluşumu gibi istenmeyen sonuçlar gözlenmiştir. Su ve EG karışımı birlikte kullanıldığında 3D CuO yapıları nispeten daha düşük sıcaklık ve sürelerde elde edilmiştir. Tüm örnekler için XRD desenlerinin standart desenlerle uyumlu olduğu görülmüştür. FESEM kullanılarak yapılan morfolojik analizlerin sonucunda, yalnız su kullanıldığında küre ve çiçek benzeri yapıların oluştuğu, su+EG karışımında ise bu yapıların dikey olarak hizalanmış çubukların birleşmesiyle oluşmuş içi boş küre şeklini aldığı gözlenmiştir. Sıcaklığın 100 C den 200 C ye çıkarılması ile her iki durumda da daha fazla 3D yapı oluştuğu görülmüştür. Morfolojik yapıdaki bu evrim sıcaklıktaki değişim ve çözücü oranları ile açıklanmıştır.

Janene vd. (2016), monoklinik plak benzeri nanokristal CuO, hidrotermal yöntemle, başlangıç malzemesi olarak bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂.3H₂O) ve 1,3 diaminopropan kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış cam üzerine biriktirilen CuO filmlerin elektrokimyasal özellikleri, alkali elektrolit Li, Na ve K üzerinde döngüsel voltametri kullanılarak incelenmiştir. Oluşan CuO nano yapıların morfolojisi üzerine sentez süresinin etkisini incelemek için 180 C sıcaklıkta 2, 4, 12 ve 24 saat sentez sürelerinde numuneler elde edilmiştir. XRD verileri ile teyit edilen CuO ve Cu₂O nun bir arda bulunması, daha yüksek reaksiyon süreleri için Cu(II) nin oksit halinin kolayca Cu(I) e indirildiğini, saf CuO fazının herhangi bir safsızlık fazı olmaksızın oluşumunu açıkça göstermektedir. Kırınım piklerinde gözlemlenen genişleme, hazırlanan malzemelerin parçacık boyutlarının nanometre aralığında olduğunu göstermiş ve bu durum SEM analizleri

ile de teyit edilmiştir. Morfolojik yapıda ve özellikle tanecik büyüklüğünde hidrotermal sentez süresinin belirgin bir etkisinin olduğu görülmüştür. Ortalama tanecik büyüklükleri CuO (111) düzlemlerinin ana kırınım piklerine dayalı olarak Debye Scherrer formülü ile hesaplanmış, 2 ve 24 saat boyunca sentezlenen numunelerin hesaplanan ortalama kristal boyutunun sırasıyla 33nm ve 42nm olduğu bulunmuştur. 180 C de 2 saat süreyle sentezlenen numunelerin SEM incelemesinde yaklaşık 50nm kalınlığında nano yapıların olduğu, 4 saatlik sentez sonunda toplanan numunenin plaka şeklini koruduğu ancak 100 nm daha kalın olduğu görülmüştür. 12 saate kadar sentez süresinde bazı parçacıkların ara ürün olduğu, 24 saat süre sonunda numunenin morfolojisinin plakalardan meydana gelmiş polihedron benzeri yapılara dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, katkılanan kationun (Li^+ , K^+ , Na^+) 2 saatlik süre neticesinde sentezlenen CuO nanotopların elektroaktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiş, elde edilen elektrokimyasal sonuçlar bakır oksidin iyi bir elektrot olması nedeniyle lityum-iyon piller için elektrot malzemesi gibi birçok uygulamada umut verici bir aday olabileceğini göstermiştir.

Kannaki vd. (2012), başlangıç malzemesi olarak bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), çözücü olarak ise sulu amonyak (NH_4OH) ve etanol (CH_3CH_2OH) kullanılarak hidrotermal yolla CuO tozları başarılı bir şekilde elde edilmiş, elde edilen numuneler XRD, SEM, ve UV-vis soğurma ölçümleri gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. XRD incelemesinde CuO parçacıklarının monoklinik yapıya sahip olduğu ve elde edilen piklerin literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmüş, ortalama parçacık büyüklüğünün 8nm-37nm aralığında olduğu belirlenmiştir. CuO parçacıklarının yasak enerji aralığı, UV-vis soğurma ölçümleri yardımıyla hesaplanmış, 4,6 eV gibi oldukça yüksek bir değer ile karşılaşılmıştır. Yasak enerji aralığındaki bu artışın sentezlenen numunenin kuantum boyut etkisi nedeniyle olabileceği düşünülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde CuO tozlarının küresel topluluklar şeklinde dizildiği, parçacık üzerinde daha yüksek büyütme yapıldığında karahindiba benzeri bir şekle sahip oldukları görülmüştür. Daha düşük sıcaklıktaki reaksiyonlarda $Cu(NO_3)_2$ kullanarak aynı morfolojiye sahip küresel şekilli CuO tozları elde edilmiştir.

Gürakar (2009), bakır oksit ince filmler kimyasal kaplama yöntemi ile büyütülmüş, farklı tavlama sıcaklıkları ve daldırma sayılarında elde edilen ince filmlerin optik ölçümleri yapıp geçirgenlikleri ve yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. XRD incelemelerinde 200 C de 1saat tavlanan filme ait değerlerin Cu_2O ya, 350 C de 1saat tavlanan filmlerden elde edilen değerlerin ise CuO fazına denk geldiği görülmüştür. Daldırma sayısı arttıkça kalınlık artacağından Cu_2O nin optik geçirgenliğinin azaldığı, aynı zamanda yasak enerji aralığında da azalma olduğu tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı yapılan incelemede ise optik geçirgenliğin sıcaklıkla ters orantılı bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. 200 C de tavlanan ince filmin yasak enerji aralığının 2,32 eV civarında çıkması Cu_2O fazına, 350 C de tavlanan filmde ölçülen 1,60 eV luk yasak enerji aralığı ise CuO fazına karşılık gelmesi, 200 C den 350 C ye çıkılırken Cu_2O nun CuO ya dönüştüğünü göstermiştir.

Outokesh vd. (2011), CuO nanoparçacıkların kritik ve süper kritik koşullar altında hidrotermal yöntemle sentezi araştırılmıştır. CuO nano parçacıkların hidrotermal sentezi için bakır II nitrat trihidrat [$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$] kullanılmış, sıcaklık, sentez süresi, pH ve konsantrasyon etkileri incelenmiştir. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin başlangıçtaki pH değeri sodyum hidroksit (NaOH) veya nitrik asit (HNO_3) çözeltilerinin hassas bir şekilde eklenmesi ile 3 ila 3,75 arasındadır. Konsantrasyon değerleri $0,1 \text{ mol/dm}^3$ - $0,5 \text{ mol/dm}^3$, sıcaklık 300 C – 500 C ve sentez süresi 1-3 saat arasında değişmiştir. Üretilen parçacıklar, iletim elektron mikroskobu (TEM) ve XRD ile incelenmiştir. 300 C'nin altındaki sıcaklıklarda oldukça düşük bir reaksiyon verimi gözlenirken, 500 C gibi yüksek sıcaklıklarda ise oluşan aşırı buhar basıncı ekstra güvenlik önlemleri gerektirmiştir. $\text{pH}>4$ değeri hemen bir çökelmeye sebep olurken $\text{pH}<2$ olduğunda ise CuO nanoparçacıkların yeniden eridiği gözlenmiştir. Öte yandan çok yüksek konsantrasyonlarda parçacıkların topaklandığı görülmüştür. Bir saatin altındaki sürelerde reaksiyon verimi çok düşüktür, ancak 350 C ve üzerindeki sıcaklıklarda en az 1 saat beklendiğinde nanoparçacıkların oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Süper kritik koşullarda nanoparçacıkların karakteristiğini önemli ölçüde etkileyen kontrol faktörlerinin sıcaklık, sentez süresi, başlangıçtaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu ve pH olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık ile sentez süresi arasında kapsamlı bir ilişkinin olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, reaksiyon veriminin konsantrasyon ve pH ile arttığı, boyut ve saflığın ise önemli ölçüde

bozulduğu, dolayısı ile verimi ciddi şekilde azalttıkları için düşük pH ve konsantrasyonların tercih edilemeyeceği sonucu ortaya çıkmıştır. pH değeri yükseldikçe Cu^{2+} çökelti reaksiyonları daha hızlı ve verimi yüksek olacaktır. Uygun şekilde ayarlanabilen ve diğer parametrelerin olumsuz etkilerini hafifleten parametre sıcaklıktır.

Rahmetolahzadeh vd. (2016), Cu ve CuO nano yapılar, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) ve hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kullanılarak hidrotermal yolla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. XRD, SEM, EDX, ve FTIR gibi karakterizasyon teknikleri ile elde edilen nano yapıların morfolojisi üzerinde hidrazin hidrat, etilendiamin, sentez sıcaklığı ve zamanın etkisi araştırılmıştır. SEM görüntülerinden, nano parçacıkların büyüklüğü ve homojenliği üzerinde kullanılan hidrazin hidrat miktarının etkili olduğu, bu miktarın 0,25 ml den 1ml ye artırıldığında oluşan yapıların daha homojen olduğu ve çok ince parçacıkların bir araya gelerek daha büyük topaklar oluşturduğu görülmüştür. Benzer şekilde etilendiamin miktarının nanoparçacıkların oluşumunda gözle görülür olumlu bir etkiye sahip olduğu, bu maddeler kullanılmadığında ise homojenliğin bozulduğu ve daha kompleks yapıların oluştuğu gözlenmiştir. NH_3 kullanılarak hazırlanan numunenin SEM görüntülerinde, çubuk benzeri nano yapıların oluştuğu, ancak hidrazin hidrat ve etilendiamin ile birlikte NaOH kullanılması durumunda, nanoparçacıkların kendiliğinden bir araya gelerek homojen olmayan yığılmalar yaptığı gözlenmiştir. Ortamdaki NaOH varlığı, OH konsantrasyonunu artırarak çekirdeklenme oranını yükseltmiş ve parçacık boyutunu azaltmıştır. Bu sonuçlar Cu ve CuO nanoparçacıkların etilendiamin varlığında kolayca sentezlenebileceğini göstermektedir. Ayrıca UV ışık kullanılarak metilen mavinin renk dönüşümü için bir fotokatalist olarak CuO nun etkinliği değerlendirilmiş ve CuO nanoparçacıkların nanoçubuklara göre daha etkin bir fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun da nanoçubuklara kıyasla nanoparçacıkların daha fazla yüzey alanına sahip olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Hu vd. (2016), CuO ince filmler, bakır asetat monohidrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})\text{H}_2\text{O}$) ve su-etanol, etilen glikol gibi çeşitli karışımlar çözücü olarak kullanılarak solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Öz direnci 9,5 Ωm olan, yüzeyi F katkılı SnO_2 (FTO) kaplı

cam altlıklar kullanılarak 60-120 C sıcaklık aralığında yapılan tüm deneylerde CuO nanofiber toplarının sentezlenebildiği görülmüştür. Elde edilen numunelerin XRD, SEM ve UV-vis soğurma ölçümleri yapılmış, kırınım piklerinin JCPDS kart değerleri ile uyumlu olduğu, FTO yüzey ve CuO dan kaynaklanan pikler hariç diğer fazlara ait kırınım piklerinin görülmediği tespit edilmiştir. UV-görünür ışık filtreleme verimliliğinin sentez süresi ile doğru orantılı olduğu (yaklaşık %100 verimlilik), CuO filmlerin sadece UV ışığında değil, aynı zamanda görünür ışık filtresinde de etkili bir uygulamaya sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde CuO nun monoklinik yapısını koruduğu, artan sentez süresinin parçacıkların büyümesinde etkili olduğu görülmüştür. Su-etanol karışımında etanol oranı artırıldığında CuO nanofiber toplarının boyutlarının giderek küçüldüğü ancak belli bir orandan sonra (1:9) bu etkinin azaldığı gözlenmiştir. Dolayısı ile bu yöntemle Cu(CH₃COO)H₂O dan CuO sentezlemek için suyun gerekli olduğu ve CuO parçacıklarının boyutlarının, çözücüdeki su-etanol oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi değişkenlerle kontrol edilebildiği belirlenmiştir. Neticede elde edilen, 1,2 eV gibi dar bir yasak enerji aralığına sahip olan nano ölçekli CuO'in, benzersiz boyutu, geniş yüzey alanı, ölçülebilir reaksiyon süresi ile oldukça ilgi çekici bir malzeme olduğu görülmüştür.

Chang vd. (2005), elektroforez metotları kullanılarak Cu elektrotu üzerinde CuO oluşmasını sağlayarak elde ettikleri bu CuO ince filmi termoelektrik jeneratörün yüzeyine yapıştırmak suretiyle bir güneş-termoelektrik modülü geliştirmişlerdir. Güneş enerjisinden faydalanmak amacıyla yapılan bu çalışmada, termoelektrik jeneratör yüzeyinin CuO ince film ile kaplanması ile birlikte sıcaklığın yaklaşık 2 C, akımın ise yaklaşık olarak %15 arttığını deneysel olarak göstermişler, böylece termoelektrik jeneratörün, termoelektrik dönüştürme kapasitesinin %10 ve toplam güç çıktısının ise %2.35 arttığını ifade etmişlerdir.

Mageshwari ve Sathyamoorthy (2013), nanokristal CuO ince filmler ucuz ve basit bir kimyasal büyütme yöntemi olan sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve döngü sayısının filmlerin birtakım yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD ölçümlerinden, filmlerin monoklinik kristal yapısı ile birlikte polikristal bir doğaya sahip olduğunu

ortaya konulmuş, tek fazlı CuO'in oluşumu FTIR incelemeleri ve Raman spektroskopisi ile doğrulanmıştır. SEM görüntülerinden, elde edilen filmlerin çubuk şeklinde uzamış parçacıklardan oluştuğu belirlenmiştir. Döngü sayısının artmasına bağlı olarak, CuO ince filmlerin soğurma bandının daha uzun dalga boyuna kaydığı, ve yasak enerji aralığının 2,48 eV'tan 2,31 eV'a azaldığı gözlenmiştir. Neticede, elde edilen CuO ince filmlerinin yapısal, optik ve yüzeysel özelliklerinin döngü sayısına bağlı olarak değişiklik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Wang vd. (2014), CuO ince filmler, elektrodepozisyon metodu kullanılarak ITO kaplı cam yüzeyler üzerine büyütülmüştür. Bu yöntemle sentezlenen CuO ince filmlerin özellikleri XRD, SEM ve UV-vis soğurma ölçümleri ile incelemiş, ayrıca CuO ince filmlerin özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisini araştırılmıştır. Elde edilen filmlerin iyi bir fotokatalitik etkiye sahip olduğu ve yasak enerji aralığının 3,3 eV olduğunu belirlenmiştir. Bununla birlikte nanoyapılı CuO filmlerin iyi kristalize olduğu ve ince filmlerin şeklini kontrol etmede en önemli faktörün elektrodepozisyon akımı olduğu ifade edilmiştir.

Hussain vd. (2018), hidrotermal büyütme tekniği kullanılarak SnO₂ mikrofilmlerin katalizör kullanılmadan büyütülmesi incelenmiştir. Sentez sıcaklığı 150 C den 250 C yükseltilecek film kalınlığının ve SnO₂ yapısının gelişimi gözlemlenmiştir. Uygun miktarda kalay tetraklorür (SnCl₄.5H₂O) deiyonize suda çözülerek 2 saat süre ile 150 C ile 250 C arasında değişen sıcaklıklarda hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur. 150 C, 200 C ve 250 C gibi üç farklı sıcaklıkta sentezlenen SnO₂ numunelerin XRD incelemelerinde elde edilen difraksiyon piklerinin standart verilerle uyum içinde olduğu, (200) düzlemine ait pikin yarı maksimumdaki tam genişliğinin, artan sentez sıcaklığı ile azaldığı, dolayısıyla numunenin kristal kalitesinin arttığı görülmüştür. Bu durum yüksek büyüme sıcaklığının, örgü noktalarına yerleştirmek için taşıyıcılara yeterli termal enerjiyi sağlayabilmesiyle açıklanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, sıcaklığın 150 C den 250 C ye yükseltilmesi ile birlikte elde edilen mikroyapıların kalınlığının 4,1 µm'den 5,2 µm'ye arttığı, 250 C ye gelindiğinde levha şeklindeki yapıların birleşerek tuğla benzeri bir yapı oluşturmaya başladıkları görülmüştür. Raman spektrometresinden elde veriler de XRD ve SEM verilerini destekler nitelikte olup, artan sentez sıcaklığının başlangıçtaki amorf yapıda %68

oranında bir kristalleşmeye neden olduğunu göstermiştir. 200 C ve 250 C de çok iyi kırınım pikleri gözlenirken 150 C sıcaklığında nispeten zayıf bir pik elde edilmiştir. Bu da düşük sıcaklıklarda taşıyıcıların örgü noktalarına yerleşecek kadar enerji elde edemediğini, bu nedenle örgünün kusurlanmasına neden olduğunu ortaya koymuştur. SnO₂ mikroyapılarının UV-vis incelemesinde Raman sonuçlarını doğrulayacak şekilde maksimum soğurma bandında kayma olduğu gözlenmiştir. 150 C, 200 C ve 250 C deki yasak enerji aralıkları sırasıyla 3,85 eV, 3,76 eV ve 3,72 eV olarak hesaplanmıştır. Sentez sıcaklığı arttıkça yasak enerji aralığında görülen bu azalmanın kuantum hapsleme etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu etki, yasak enerji aralığının parçacık büyüklüğündeki artışla doğru orantılı olduğunu göstermiştir.

Li vd. (2017), Fe₂O₃ ince filmler, hidrotermal yöntem kullanılarak, FTO altlıklar üzerine farklı sentez sıcaklığı ve sürelerde elde edilen β -FeOOH filmlerin 550 C ve 750 C sıcaklıklarda tavlama neticesinde elde edilmiş, sıcaklığın ve sürenin filmlerin morfolojik, optik ve fotoelektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan SEM ölçümlerinden, 95 C’de filmlerin altlık yüzeyine dik nanoçubuklar şeklinde oluştuğu ve artan süreyle birlikte bu nanoçubukların birleşmeleri neticesinde kalınlıklarının arttığı belirlenmiştir. 125 C ve 155 C sentez sıcaklıkları için de başlangıçta benzer bir yapı gözlenmiş, ayrıca artan süreyle birlikte ikinci bir tabakanın oluştuğu ve izotropik bir büyümenin meydana geldiği görülmüştür. XRD ölçümlerinden 95 C’de elde edilen filmlerin [110] doğrultusunda bir yönelime sahip olduğu, 125 C ve 155 C sentez sıcaklıklarında ise (110) düzlemine ilave olarak (104) ve (116) düzlemlerine ait difraksiyon piklerinin de varlığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, artan sentez süresiyle birlikte genel olarak pik şiddetlerinin de arttığı gözlenmiştir. Gerçekleştirilen soğurma ölçümlerinden filmlerin 2,0-2,1 eV civarında bir yasak enerji aralığı değerine sahip olduğu, ayrıca artan sentez sıcaklığı ve süreye bağlı olarak 600-800nm aralığında soğurma değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. Yapılan fotoelektrokimyasal ölçümler, filmlerin fotoelektrokimyasal tepkisinin yapıya bağlı olarak değiştiğini, elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri ise hem elektrot içindeki, hem de elektrotla elektrolit arasındaki direnç değerlerindeki azalmanın fotoelektrokimyasal tepkiyi arttırdığını göstermiştir.

Margoni vd. (2017), V_2O_5 ince filmler, FTO altlıklar üzerine, hidrotermal yöntem kullanılarak, 230 C'de 4 ve 8 saat sentez sürelerinde, 500 C'de 1 ve 2 saat sürelerle tavlama neticesinde elde edilmiştir. Yapılan XRD ölçümleri, filmlerin ortorombik yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra, 4 saatlik sentez neticesinde elde edilen filmlerin XRD grafiğinde sadece (002) doğrultusunda belirgin bir difraksiyon piki gözlenirken, 8 saatlik sentez neticesinde (200), (001), (101), (400), (011) gibi farklı düzlemlerde difraksiyon piklerinin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin tanecik büyüklüğü değerlerinin artan sentez süresine bağlı olarak bir miktar azaldığı gözlenmiştir. FTIR ölçümlerinden filmlerin titreşim frekansının sentez ve tavlama süresinden etkilendiği belirlenmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak incelenmiş, 4 saatlik sentez neticesinde elde edilen filmlerin rastgele yönelimli nanoçubuklardan oluştuğu, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte bu nanoçubukların birleşerek küresel yapılar meydana getirdiği gözlenmiştir. 8 saatlik sentez sonucu elde edilen filmlerin ise nanoçubuklardan oluşan küresel mikro yapılardan meydana geldiği, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte bu mikro yapıların sayısının arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen SEM görüntülerinden, artan sentez süresinin, altlık yüzeyinde oluşan taneciklerin yoğunluğunu da arttırdığı gözlenmiştir. Yapılan AFM ölçümleri, filmlerin yüzey yapısının ve pürüzlülüğünün sentez ve tavlama süresine bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Filmlerin optik özelliklerinin incelemek için, 400-1100 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik ölçümleri yapılmış, elde edilen sonuçlardan maksimum optik geçirgenliğin 500-800 nm dalga boyu aralığında olduğu, artan sentez süresinin filmlerin optik iletim ve yasak enerji aralığı değerlerinde bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Bu durum artan sentez süresi ile birlikte yapının dikey olarak hizalanmış nanoçubuklardan küresel mikro yapılara dönüşmesiyle açıklanmıştır.

Liu vd. (2018), $TiOF_2/TiO_2$ nano yapılar hidrotermal yöntemle sentezlenmiş, sentez sıcaklığının bu nano yapıların fiziksel ve fotokatalitik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. 140, 160, 180 ve 200 C gibi farklı sentez sıcaklıklarının, elde edilen nano yapıların kompozisyonları, morfolojileri, kristal boyutları ve fotoelektrik özellikleri üzerindeki etkisi XRD, EDS, TEM, SEM gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. XRD ölçümlerinden elde edilen difraksiyon desenlerinin standart verilerle uyumlu olduğu, hidrotermal sentez sıcaklığının artması

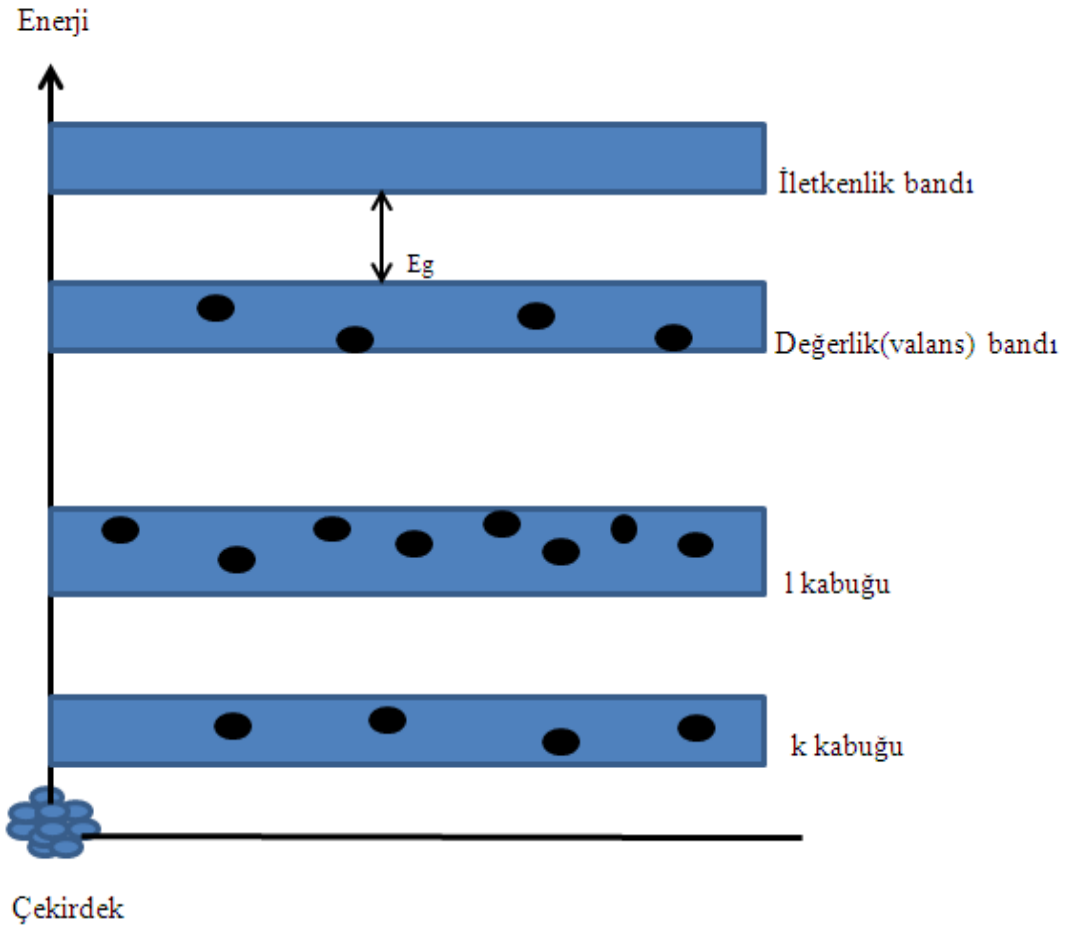
ile birlikte oluşan kristallerin büyüklüğünün de arttığı görülmüştür. UV-vis incelemesinde tüm numunelerin UV bölgede şiddetli soğurma sergilediği tespit edilmiştir. Sıcaklık 140 C olduğunda, sentez ürünleri yüzeyde adsorbe edilmiş F iyonları olan küçük TiO₂ nano tabakaları şeklinde bulunduğu, hidrotermal sentez sıcaklığının artmasıyla nano tabakalar yavaş yavaş büyürken, spesifik yüzey alanı ve oksijen boşluğu konsantrasyonun azaldığı görülmüştür. 160 C'de hidrotermal reaksiyonla elde edilen TiOF₂/TiO₂ nano tabakaları, diğer numunelere kıyasla daha yüksek TiOF₂ kristalleri içeriği nedeniyle çok iyi fotokatalitik performans gösterdikleri tespit edilmiştir. Yasak enerji aralıkları 140, 160, 180 ve 200 C sıcaklıklarında sırasıyla 3,290 eV, 3,285 eV, 3,281 eV ve 3.275 eV olarak hesaplanmış, hidrotermal reaksiyon sıcaklığı arttıkça, numunenin yasak enerji aralığında görülen azalmanın, nanomalzemelerin boyutları ile ilgili olduğu, dolayısı ile nanoparçacık boyutu azaldıkça bant aralığının artacağı ifade edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletken Malzemeler

Elektronik devrelerin en önemli bileşenlerinden biri olan transistörlerin keşfi ile birlikte bunların temel yapıtaşı olan yarıiletken teknolojisi üzerindeki çalışmalar çok büyük önem kazanmıştır. Yarıiletkenleri bu kadar dikkat çekici kılan özellikleri belirli koşullar altında iletken ya da yalıtkan gibi davranabilmeleridir. Elektriksel iletkenliklerine göre katı maddeler yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler olmak üzere üç grupta incelenirler. Yalıtkanlar $10^{10} \Omega\text{m}$ ve üzerinde yüksek bir özdirence sahip iken, iletken gurubu oluşturan metallerin özdirenci 10^{-6} ila $10^{-4} \Omega\text{m}$ arasındadır. Bu ikisi arasında ($10^{-4} - 10^{10} \Omega\text{m}$) ki özdirence sahip maddeler ise yarıiletken olarak adlandırılır. Yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenlerin farklı optik ve elektriksel özellikler göstermesinin temel nedeni bant yapıları (Şekil 2.1) ve kristal yapılarındaki farklılıklardır. Bildiğimiz gibi bütün maddeler, merkezdeki pozitif yüklü çekirdek ve bu çekirdek etrafında kabuk olarak adlandırılan bölgelerdeki negatif yüklü elektronlardan meydana gelmektedir. Maddelerin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesinde atomun en dış kabuğunda bulunan serbest elektronlar etkilidir. Bu elektronların en yüksek enerji seviyesine sahip olmaları ve çekirdekte en uzakta bulunmaları nedeniyle atomdan kopup ayrılmaları daha kolaydır. Kabuklar arasındaki elektron geçişleri her madde için aynı olmayıp bunun için bant yapısı olarak adlandırılan, aralarında elektronun bulunmadığı farklı enerji seviyeleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.2). En dıştaki seviye iletkenlik bandını, bunun hemen altında bulunan seviye ise değerlik (valans) bandını oluşturur. Bu iki bant arasındaki boşluğa ise yasak enerji aralığı denir ve E_g ile gösterilir. Yalıtkanlarda değerlik bandı tam dolu iletkenlik bandı ise boştur. Bu aralık geniş olup elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi çok yüksek enerji gerektirdiğinden madde yalıtkan özellik gösterir. İletken maddelerde ise değerlik ve iletkenlik bandı ya birbirine çok yakın ya da üst üste binmiş olup, yasak enerji aralığının hemen hemen hiç olmadığı bir bant yapısı ortaya çıkar. Yarıiletkenlerde yalıtkan ve iletkenlerin arasında bir yasak enerji aralığı olmasına rağmen ısı iletkenliği ve erime noktalarının altındaki sıcaklarda elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına geçebildiklerinden elektrik iletimi sağlanmaktadır. Dolayısı ile yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla doğru

almaktadır. Enerji bakımından süreklilik gösteren böyle bir sistemde, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronu çok düşük sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden öbürüne rahatlıkla geçebilir. Metallerin elektrik iletkenliğini çok iyi sağlayabilmesi, değerlik elektronlarının bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabilmesinin bir sonucudur. Yine metallerin iletkenliği artan sıcaklığa bağlı olarak azalır. Çünkü artan sıcaklıkla kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlar, aralarından geçen elektronların hareketini engeller (Kartal, 2015).



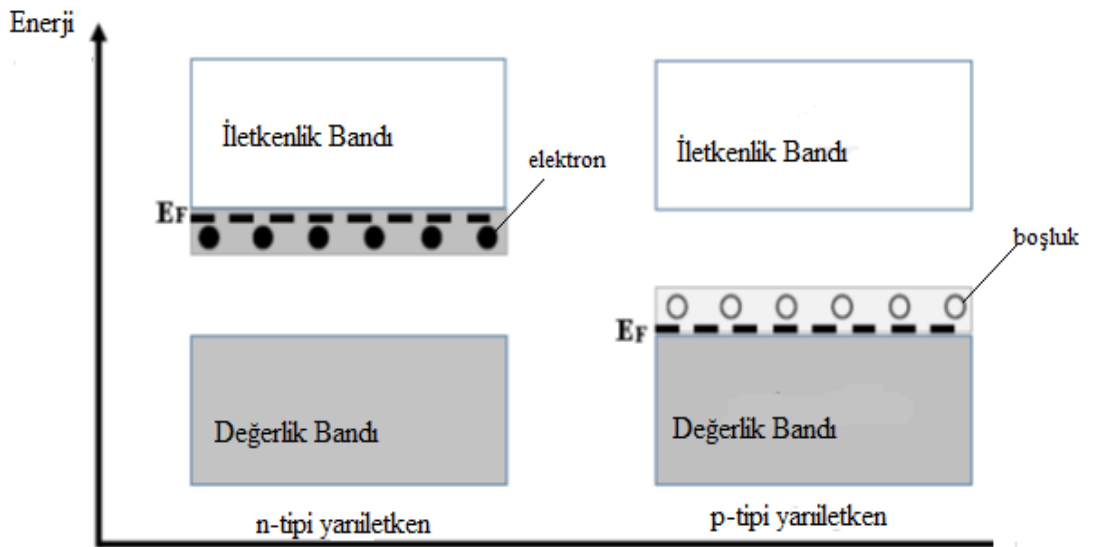
Şekil 2.2. Silisyum atomunun enerji bant diyagramı

IV. Grup elementleri olan Germanyum ve Silisyum günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan doğal yarıiletkenlerdir. Elementel yarıiletkenlerden olan silisyum, düşük mobilite ve indirekt bant yapısına sahip olmasından dolayı yüksek güç ve frekans uygulamalarında yetersiz kalmaktadır. Teknolojide çok önemli bir yeri olmasına rağmen silisyumun bu yetersizliğinden dolayı farklı yarıiletken

malzeme elde edebilme çalışmalarına gidilmiştir. III-V, II-VI ve I-VI grup bileşik yarıiletkenler üzerinde yapılan çalışmalar önem kazanmış ve bileşik yarıiletkenlerin istenilen birçok özelliğe sahip olabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Demirci, 2006).

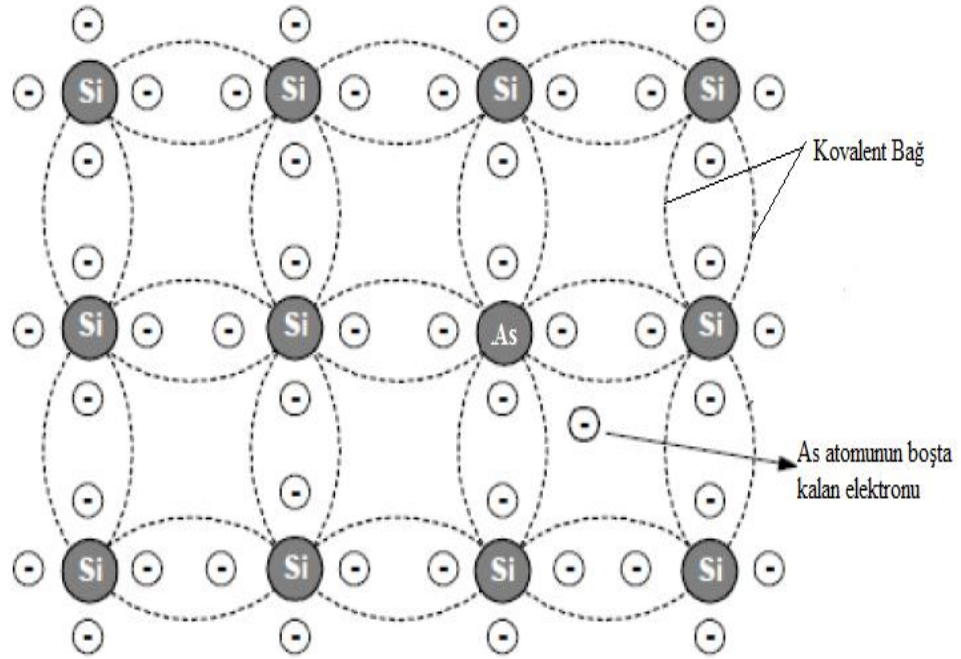
Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri bant teorisi ile başarılı bir şekilde açıklanmıştır. Yüksek saflık derecesine sahip bir yarıiletkende sıfır K sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş iken değerlik bandındaki tüm yörüngeler doludur. Sıcaklığın artması ile birlikte değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına geçerler. Böylece iletkenlik bandına geçen elektronlarla birlikte değerlik bandından ayrılan elektronların geride bıraktığı boşluklarda (holler) elektrik iletimine katkıda bulunurlar.

Yarıiletkenlerin bir diğer önemli özelliği, katkılama denilen bir işlemle, yani amaca uygun olarak içerisine belli oranlarda farklı malzemeler eklenerek özelliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesidir. Katkı atomları, donör (elektron verici) ya da akseptör (elektron alıcı) olarak adlandırılır. Donör atomlarıyla katkılanmış bir yarıiletkende elektron yoğunluğu fazla olup iletim bu elektronlarla sağlanır ve bu tip bir yarıiletkenler *n*-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Boşluk yoğunluğunun fazla olduğu akseptör atomlarıyla katkılanmış bir yarıiletken ise *p*-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Yabancı safsızlık atomları katkılanarak elde edilen *n*-tipi ve *p*-tipi katkılı yarıiletken bant yapı modelleri Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



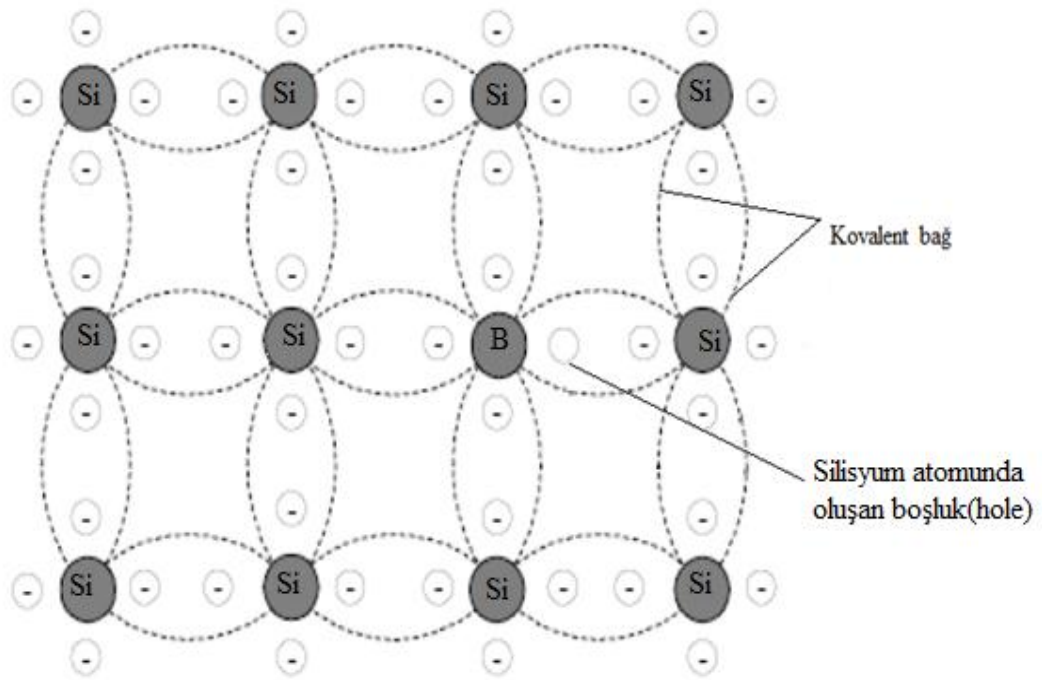
Şekil 2.3. p-tipi ve n-tipi katkılı yarıiletken bant modelleri

Değerlik bandı ve iletkenlik bandı hem yalıtkanlarda hem de yarıiletkenlerde birbirlerinden ayrılmış olduğundan Fermi seviyesi bu bant aralığında yer alır. Örneğin saf silisyumda iletkenlik bandı elektron yoğunluğu ile değerlik bandı boşluk yoğunluğu eşit olduğundan Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Bu durumda silisyum atomuna bir safsızlık maddesi katılarak bu Fermi seviyesi değerlik bandına doğru aşağıya veya iletkenlik bandına doğru yukarıya kaydırılır. Fermi seviyesi elektron fazlalığından dolayı n-tipi yarıiletkenlerde iletkenlik bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise elektron eksikliğinden dolayı değerlik bandına doğru kayar. Dolayısı ile n tipi yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu daha fazla olup iletim elektronlarla sağlanırken, p tipi yarıiletkenlerde ise pozitif yüklü boşluk yoğunluğu fazla olup iletim bu boşluklarla sağlanır. Silisyumun elementine, 5. grup elementlerinden beş değerlik elektronuna sahip arsenik (As), bizmut (Bi), antimon (Sb) ya da fosfor (P) katıldığında, her katkı atomu, bir silisyum atomunun yerine geçerek silisyumun dört elektronuyla kovalent bağ yapar. Boşta kalan diğer değerlik elektronu serbest kalarak iletkenliğe katkıda bulunur. (Şekil 2.4.) Böyle bir yapıda elektron fazlalığı olacağından iletkenlik bu serbest elektronlarla sağlanır ve n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır.



Şekil 2.4. Arsenik katkılı silisyum kristali ve n tipi yarıiletken

Bir başka katkılama örneği olarak saf silisyum kristaline III. grup elementlerinden bor (B) ilave edilirse dört değerlik elektronuna sahip olan silisyum katkı atomu olan borun üç değerlik elektronu ile kovalent bağ yaparken oluşması gereken dördüncü bağın yerinde bir boşluk meydana gelir. silisyum bu bağ için ihtiyaç duyduğu dördüncü elektronu komşu atomdan kopararak telafi eder. Bu durumda ise silisyum kristalinin yapısında elektron eksikliği ortaya çıkar. Böyle bir yapıda hol denilen pozitif yüklü boşluklar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur ve bu tip yarıiletkenler p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Bor katkılı silisyum kristali ve p-tipi yarıiletken

2.2. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığını Etkileyen Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı üzerinde sıcaklık, süre, uygulanan basınç, elektrik alan, manyetik alan, kusur konsantrasyonu gibi parametrelerin önemli rolü vardır. Bu çalışmada tez konumuza bağlı olarak öncelikle süre ve sıcaklığın yasak enerji aralığı üzerine olan etkisi üzerinde durulacaktır.

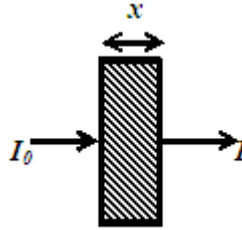
2.3. Yarıiletkenlerde Foton Soğrulması ve Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçişleri doğrudan geçiş ve dolaylı geçiş olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Bu bant geçişlerinin ve yarıiletkenin yasak enerji aralığının belirlenmesinde güvenilir sonuçları vermesi nedeniyle optik soğurma yöntemi tercih edilir. Yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük enerjili bir foton yarıiletken malzeme üzerine gönderildiğinde valans bandındaki elektron-boşluk bağının kırılarak elektronun iletkenlik bandına geçmesine soğurma olayı denir (Streetman, 1980).

x kalınlığındaki bir ince film üzerine gönderilen ışının filmde geçebilen ışının şiddeti arasındaki ilişki Beer-Lambert yasası olarak ifade edilen

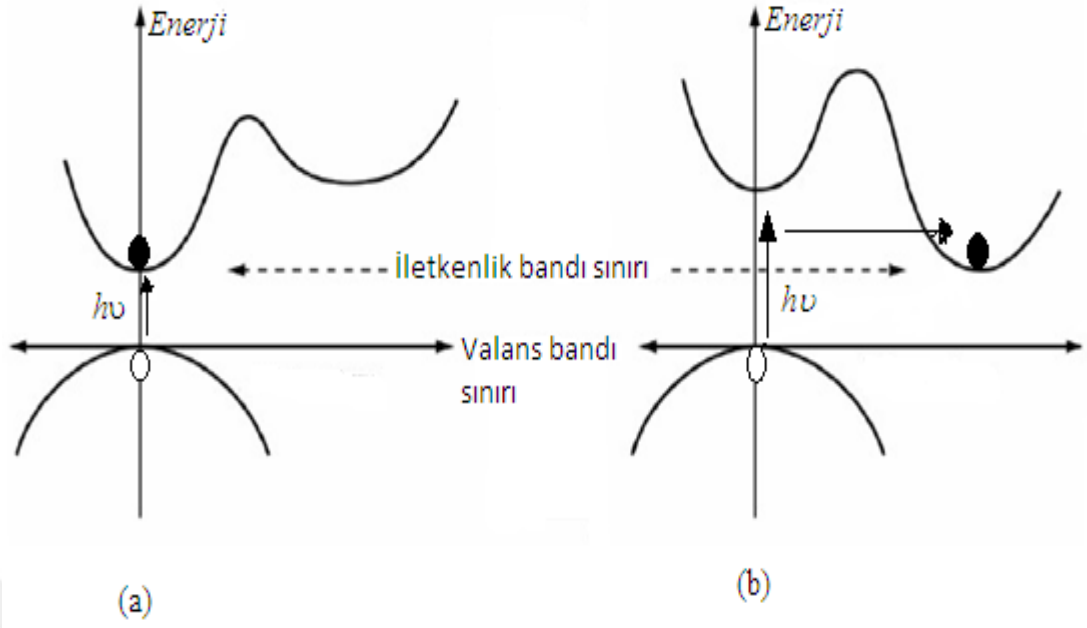
$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.1)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada I_0 film üzerine düşürülen ışığın yoğunluğunu, I filmde geçen ışık yoğunluğunu, x film kalınlığını, α ise yarıiletken malzemenin soğurma katsayısını temsil etmektedir.



Şekil 2.6. x kalınlığındaki bir ince filmde ışığın soğurulması

Yarıiletken malzemenin valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumunun aynı momentuma sahip olması durumu doğrudan bant geçişi olarak isimlendirilir. Şekil 2.7 (a) da, doğrudan bant geçişi şematik olarak gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi valans bandındaki bir elektron momentumunu değiştirmeden bir foton soğurmakta ve aldığı enerji bu elektrona iletim bandına taşımaktadır.



Şekil 2.7. Doğrudan (a) ve dolaylı (b) bant geçişlerinin şematik gösterimi

Doğrudan bant geçişli yarıiletken bir maddenin elektron ve boşluk momentumları eşit olmasına rağmen dolaylı bant geçişine sahip yarıiletken maddelerin elektron ve boşluk momentumları eşit değildir. Bu durum az sayıdaki taşıyıcıların ömürleri ve yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Tokuş, 2018).

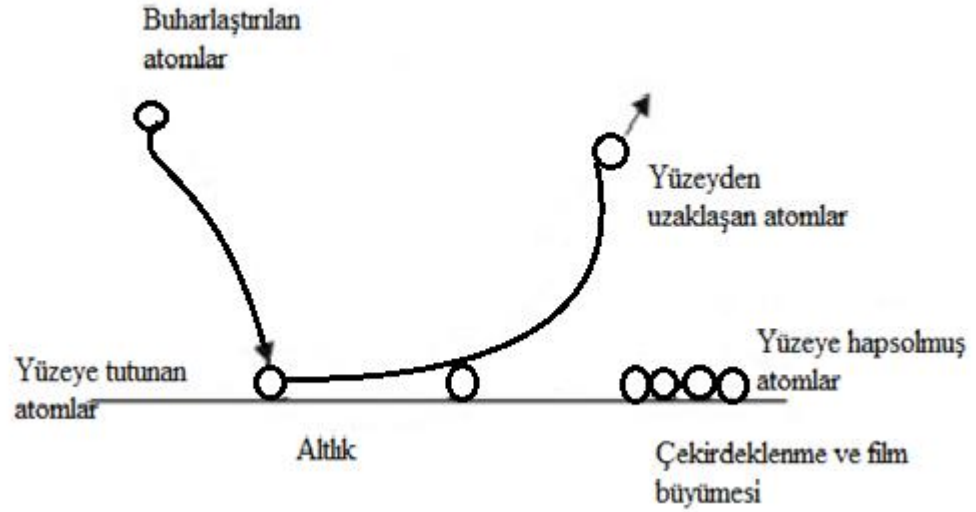
3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. İnce Film Büyütme Yöntemleri ve Uygulamaları

İnce filmler günümüz teknolojisinin en önemli malzemelerinden olup, elektrik, manyetik ve optik özellikleri nedeniyle hemen hemen her alanda kullanılan aygıtlar içerisinde çok önemli bir yeri vardır. Yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, elektronik devre elemanı yapımında elektriksel özellikleri ön plana çıkarken, optik özellikleri ile yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, optik disklerde ve girişim filtrelerinde tercih edilmektedir. Bunun yanında manyetik özellikleri nedeniyle hafıza disklerinde, kimyasal özellikleri ile de oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensör sistemlerinde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır. Genel olarak birkaç mikronun altındaki kalınlıklarda üretilen ince filmler, atomların uygun bir altlık üzerinde biriktirilmesi süreci ile üretilmektedir. Elde edilen filmlerin morfolojisi, yapısal, optik ve elektriksel özellikleri, film kalınlığı gibi temel özellikleri biriktirme/büyütme şartlarına bağlı olarak değişmektedir. İnce film büyütme işlemleri genel olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak iki grupta incelenmektedir. Fiziksel yöntemlerde atomların, kaynaktan altlığa doğrudan taşınması ile ince film oluşumu sağlanır. Bu biriktirme tekniğinin mekanizması, iki şekilde özetlenebilir:

I. Bir ısıtıcı kullanılarak buharlaştırılan kaplayıcı madde, vakumlanmış bir ortamda kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir tabaka halinde biriktirilir.

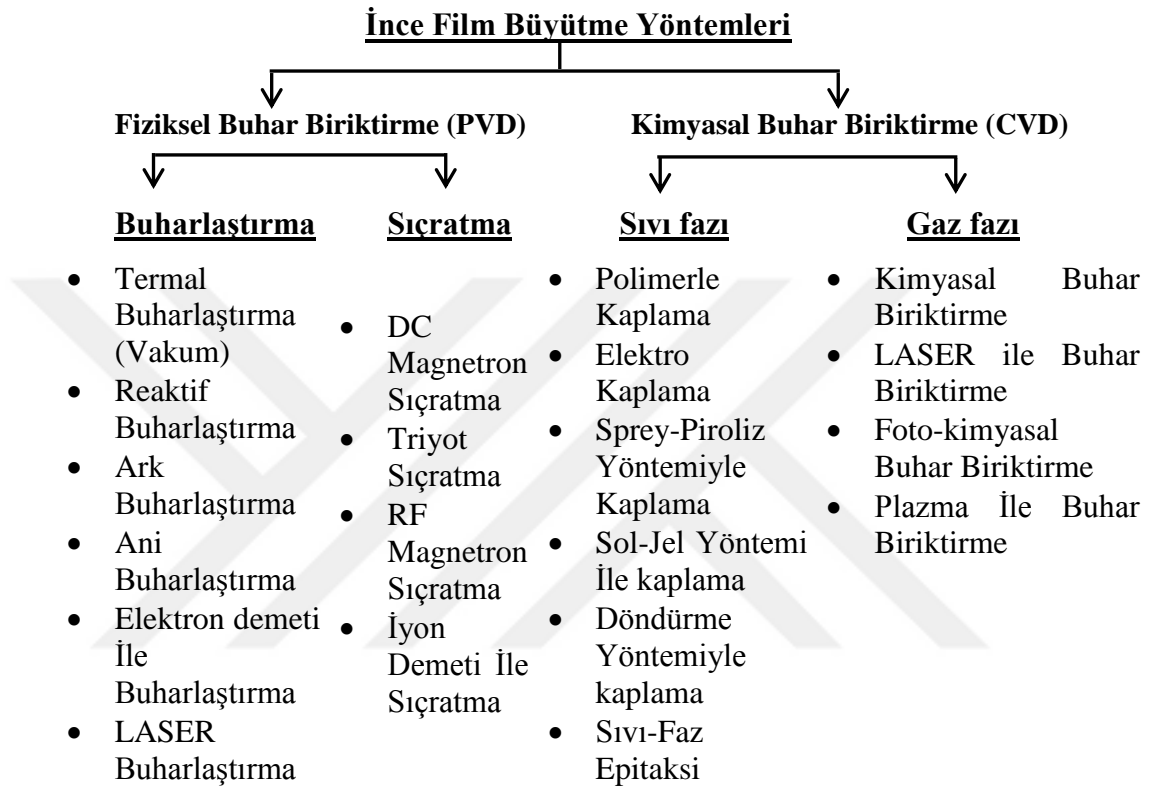
II. Katı haldeki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma haline getirilip, kontrollü bir şekilde kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılarak ince film tabakası elde edilir (Sönmezoğlu vd., 2012). Kimyasal yöntemlerde ise altlık yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile ince film elde edilmiş olur. Şekil 3.1.de ince film büyütme işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. İnce film büyütme şeması (Wasa, 2012)

İnce film oluşumu yüzey üzerinde rastgele çekirdeklenme ile başlayıp çekirdeklenme ve büyüme aşamaları şeklinde devam ederken filmdeki faz dağılımları biriktirme şartlarına bağlı olarak değişir. Bu aşamalarda altlık yüzeyinin kimyasal yapısı, oluşan hatalı yapılar ve sıcaklık gibi parametreler filmin mikro yapısı üzerinde önemli rol oynar. Bu işlemden çekirdeklenme aşaması elektron ya da iyon bombardımanı gibi çeşitli dış etkilerle modifiye edilebilmektedir. İnce film üretiminde tercih edilen metal oksit malzemeler, yüzeylerindeki oksijen boşluklarından kaynaklanan doğal kusurlardan dolayı ortamdaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlere karşı oldukça hassas davranışlar göstermektedir. Günümüzde nanoteknolojinin aygıt ve malzeme üretiminde göstermiş olduğu eşsiz özelliklerin öneminin kavranması ile nanoyapılı malzeme üretimi için çok yoğun çalışmalar yapılmakta, buna paralel olarak nanoyapılı metal oksit alanındaki çalışmaların sayısında da artış yaşanmaktadır. Nanotel, nanotüp ve nanoçubuk gibi çok çeşitli metal oksit nanoyapıların üretimi de gerçekleşmiştir (Şennik, 2015). Bakır oksit ince filmler kimyasal püskürtme, kimyasal buharla çöktürme, elektro çöktürme, termal oksitleme, magnetron sıçratma ve sol-gel oluşumu gibi çeşitli ince film üretim teknikleri ile elde edilmektedirler (Morales vd., 2004). Metal oksit nanoyapıların üretimi konusunda üzerinde en çok üzerinde durulan üretim yöntemleri kimyasal buhar depolama, hidrotermal işlem, kalıp yardımcı büyütme ve anodizasyon işlemlerinden oluşmaktadır. (Şennik, 2015) Yarıiletken ince film sentezlemek amacıyla toksik maddelerin kullanımını içeren,

maliyeti yüksek ve kolay olmayan süreçler içeren yöntemlerin yanında, zararsız kimyasal maddelerin kullanıldığı, daha basit ve düşük maliyetli tekniklerin tercih edildiği çeşitli yöntemler de kullanılmaktadır (Astam, 2006; Bulut, 2015). Şekil 3.2. de yaygın olarak kullanılan bazı ince film büyütme teknikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.2. İnce film büyütme yöntemleri (Wasa vd, 2004)

Fiziksel buhar büyütme yöntemlerinden biri olan ve oldukça yaygın olarak kullanılan sıçratma yöntemi, çok çeşitli iletken, yarıiletken veya yalıtkan malzeme biriktirilmesi için uygun bir yöntemdir. Günümüzde sıçratma tekniği yaygın olarak yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, ince film biriktirmede ve yüzey analizinde kullanılmaktadır (Wasa, 2012). Bu yöntemin yüksek büyüme oranı gibi bir avantaj sunmasının yanında, 800-1000 C gibi yüksek sıcaklık gerektirmesi önemli bir dezavantaj olarak değerlendirilebilir (Bulut, 2015).

Yüksek kimyasal saflığa sahip, homojen ve nano boyutta malzeme üretiminde tercih edilen Sol-jel ince film büyütme tekniği ile toz, fiber, ince film kaplama, monolit ve nanokompozit malzemeler üretilebilmektedir. (Orbay, 2017). Kullanılan

ekipmanların basit ve ekonomik olması, üretilen tozların şekil ve boyutlarını kontrol edebilmesi, enerji tasarruflu ve çevreci bir yöntem olması gibi avantajlarının yanında sol-jel yönteminin, başlangıç malzemelerinin pahalı olması ve üretim sürecinin uzun olması gibi dezavantajları da vardır. Nanokalıpla büyütme yöntemi ise, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, daha ucuz ve basit bir şekilde metal oksit nanotellerin elde edilmesi için ideal bir yöntemdir. (Şennik, 2015). Anodizasyon yöntemi, metalik yüzey üzerinde dekoratif veya koruma amaçlı bir film oluşturmak için kullanılan elektrolitik bir sentez yöntemidir. Bu yöntemle metal bir yüzey üzerinde oluşturulan oksit tabakasının yoğunluğu ve kalınlığı, anodizasyon süresi, uygulanan potansiyel, sıcaklık, çözelti türü, derişimi ve pH vb. parametrelerle kontrol edilerek istenilen yapılar büyütülebilir (Macak vd., 2007; Arslan, H., 2013).

3.2. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntemin temeli, tarihsel olarak jeolojik bilimlere dayanır. “Hidrotermal” terimi ilk olarak 19. yüzyılın ortalarında İngiliz Jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından soğutma mağmasından ortaya çıkan sıcak su çözeltilerinde mineral oluşumunu tanımlamak için kullanılmıştır. Günümüze gelinceye kadar, yeni malzemelerin sentezini, yeni hidrotermal yöntemlerin geliştirilmesini ve reaksiyon mekanizmasının anlaşılmasını incelemek için kapsamlı birçok çalışma yapılmıştır (Feng, 2017).

Hidrotermal yöntem, başlangıç maddeleri ve çözücünün kapalı bir kap içerisine konularak belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir. Çözücü olarak su kullanılması halinde hidrotermal yöntem, alkol ya da başka bir organik çözücünün kullanılması durumunda ise solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi amaçlanmış olsa da bu sağlanamadığında sıcaklık ve pH gibi farklı parametrelerin kontrolü ile istenilen doğrultuda deneyleri gerçekleştirmek mümkün olabilmektedir. Hidrotermal yöntemde pahalı otoklav sistemlerine gerek duyulması önemli bir dezavantaj gibi görünse de, yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilmesi, hammaddelere oranla daha iyi homojenlik sağlaması, aşırı yüksek sıcaklıklara, mekanik öğütme ve kalsinasyon gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaması gibi önemli avantajlar sunmaktadır.

Ayrıca nano boyuttaki taneciklerin sentezinin tamamen kapalı bir ortamda yapılması çözücülerin zamanla azalmasını engellemektedir. Hidrotermal yöntemde sentez sıcaklığı kimyasal reaksiyonu kontrol etmede çok önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık artışı çözültideki çarpışma sayısını artırabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon oranı ve mikrofilm kalınlığının artması beklenir (Hussain vd., 2019). Sentez tepkimeleri 120-250 C aralığında gerçekleştirildiğinden elde edilen nano boyutlu taneciklerin yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları bulundurabilmektedir. Dolayısı ile bu gruplar, elde edilen nano taneciklerin amaca göre polar ya da apolar çözücü sistemlerde kolaylıkla şeffaf tabakalar oluşturabilmektedirler. Bu nedenle son yıllarda üzerinde en fazla çalışılan konulardan biri olan fotokatalitik ince filmlerin üretilmesine imkân sağlamaktadır (Esen, 2011).

Hidrotermal yöntem, doğal koşullar altında nispeten çözünmeyen materyalleri çözmek ve yeniden kristalleştirmek amacıyla yüksek sıcaklık ve basınç etkisi altında sulu çözücüler veya mineralizatörler yardımıyla, herhangi bir homojen (nanoparçacıklar) veya heterojen (yığın malzemeler) reaksiyonu olarak da tanımlanabilir. Byrappa ve Yoshimura'nın bir başka hidrotermal tanımı ise şöyledir: Sulu veya susuz bir çözücünün kapalı bir sistemde 1 atm den daha büyük bir basınç altında ve oda sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta gerçekleştirilen homojen ya da heterojen bir kimyasal reaksiyondur. Hidrotermal teriminin kullanımı ile ilgili bazı farklılıklar vardır. Mesela kimyagerler, "süperkritik koşullar ya da süperkritik koşullara yakın şartlarda sulu ya da susuz bir çözücü varlığında gerçekleştirilen kimyasal bir reaksiyon" şeklinde tanımlayıp bunu da solvotermal yöntem olarak adlandırmışlardır. Benzer şekilde glikotermal, karbonotermal, amonotermal, liyotermal gibi başka terimlerde kullanılmakla birlikte, tüm bu çeşitlendirilmiş süreçlerin temelleri hidrotermal teknolojiye dayanmakta olup çözücü ve çalışma koşulları (basınç-sıcaklık) dışında çok yakın ilişki içindedirler. Fiziksel buhar biriktirme, kolloidal kimya yaklaşımı, mekanik öğütme, mekanik alaşımlama teknikleri, sol-jel yöntemi, mekanik taşıma, hidrotermal, biyomimitik, alev pirolizi, lazer absorpsiyonu, ultrason teknikleri, elektrodepozisyon işlemi, plazma sentezi teknikleri, mikrodalga tekniği, diğer çökeltme işlemleri vb. gibi çok sayıda malzeme işleme yöntemi olmakla beraber bunlar içinde hidrotermal yöntem sadece %6 gibi bir

paya sahiptir. Ancak hidrotermal tekniğin istenen fizikokimyasal özelliklere sahip en zor veya en karmaşık malzemelerin üretimini kolaylaştırdığı da dikkate değerdir. Enerji tasarrufu, daha iyi çekirdeklenme ve şekil kontrolü, daha yüksek dağılım, daha yüksek reaksiyon hızı, basitliği ve maliyet bakımından diğer geleneksel süreçlere göre çok farklı avantajlar sunmaktadır. Bunun yanında, hidrotermal yöntem, katı ve sıvı türler arasındaki etkileşimi hızlandırdığı, saf ve homojen malzemeler elde edilebildiği, reaksiyon kinetiğinin geliştirilebildiği, hidrotermal akışkanların daha yüksek yayılma kabiliyeti, daha düşük viskozite, kütle taşınımını kolaylaştırma ve daha yüksek çözünme sunması gibi birçok avantaja sahiptir. Bunlardan daha önemlisi ise kimyasal ortamın istenildiği gibi ayarlanabilmesine imkân vermesidir. Hidrotermal yöntem, buhar biriktirme işlemlerine veya öğütmeye kıyasla biraz daha uzun bir reaksiyon süresi gerektirmesine rağmen, elde edilecek yüksek kristalli parçacıkların büyüklüğü ve şekli üzerinde daha iyi bir kontrol imkânı sağlar. Son yıllarda hidrotermal çözelti kimyası üzerinde, termodinamik hesaplamalar yoluyla uygun bir çözücü ve uygun bir basınç-sıcaklık aralığının seçilmesini kolaylaştırmak, sadece ürünlerin sentezlenmesine yardımcı olmakla kalmayıp deney süresinde de önemli bir azalma ile birlikte ürünlerin boyut ve şeklinin kontrol edilmesi gibi yönlerden daha çok durulmaktadır.

Doğal elementler kullanılarak metal oksitler, hidroksitler, silikatlar, karbonatlar, sülfidler, fosfatlar, tellüritler, nitritler, selenitler vb. gibi çok çeşitli malzemeler, nanotüpler, nanoteller ve nanoçubuklar gibi nano yapılar ve partiküller olarak hidrotermal yöntemle elde edilmiştir. Ayrıca çeşitli karbon formlarının sentezi için de hidrotermal popüler bir yöntemdir. Günümüzde hidrotermal yöntem, sadece toplu kristaller değil, aynı zamanda kontrollü boyut ve morfolojiye sahip ince parçacıklardan nanoparçacıklara kadar çok geniş bir malzeme işleme alanında kullanılmaktadır.

Hidrotermal teknoloji üzerinde yapılan çalışmalarda geçmişten günümüze çok büyük gelişmeler sağlanmıştır. 20. Yüzyılın ortalarında çok popüler olan hidrotermal teknoloji, esas olarak çeşitli bileşiklerin çözünürlüğü ve uygun bir çözücünün seçilmesi konusunda bilgi eksikliğinden dolayı, çalışmalar malzemelerin işlenmesinde daha çok yüksek basınç ve sıcaklık üzerine yoğunlaşmıştı. Çeşitli bilim

dallarından uzmanların katıldığı 1982 yılında Tokyo da düzenlenen Birinci Hidrotermal Sempozyumunda fiziksel kimya konusundaki bilgilerle beraber, hidrotermal sistemlerdeki PVT ilişkisi büyük ölçüde geliştirilerek işlemin sıcaklık ve basınç koşullarında önemli ölçüde azalma sağlandı (Somiya, 1983).

21. yüzyılda teknolojinin önemli konularının çevre ve kaynak ile enerji sorunlarının dengesi olduğu tahmin edilmektedir. Bu, 21. yüzyılda, örneğin endüstriyel ekolojide veya sürdürülebilirlik biliminde gelişmiş materyallerin işlenmesiyle ilgili yeni bir kavramın geliştirilmesine yol açmıştır (Jelinski, 1992). Enerji sarfiyatının az olması, katı ya da az katı, sıvı veya gaz atık tüketmemesi, geri kazanma işlemi gerektirmemesi, tehlikeli işlem malzemesinin olmaması, yüksek seçiciliği, kapalı bir işlem sistemi olması vb. gibi özelliklerinden dolayı hidrotermal sistem, insanlık için çevreci, doğal ve sürdürülebilir bir teknoloji olarak ön plana çıkmaktadır (Byrappa, 2005). Hidrotermal kimyanın yumuşak ve çevresel olarak iyi huylu koşullar altında işlenmesi için tam olarak anlaşılması gerekir. Kritik, süperkritik ve kritik altı koşullar altındaki yapı, dielektrik sabiti, pH varyasyonu, viskozite, genleşme katsayısı, yoğunluk vb. gibi değişkenlerle ilgilenilen hidrotermal şartlar altındaki çözücü davranışları basınç ve sıcaklıkla ilgili olarak anlaşılmalıdır. Günümüzde hidrotermal araştırmaların çoğu, gerçek deneylerden önce hidrotermal reaksiyonların akıllı modeline dayanılarak yapılmaktadır. Bu, kontrol edilen şekli ve büyüklüğü ile istenen bir faz elde etmek için deneysel koşulların öngörülmesinde büyük ölçüde yardımcı olmaktadır (Lencka, 1995; Hao, 2003). Modelleme, termodinamik prensiplere dayanmaktadır ve günümüzde termodinamik hesaplamalar için piyasada satılan çeşitli yazılımlar bulunmaktadır. Bu yazılımlar kullanılarak deneysel koşullar kesin olarak tahmin edebilir ve ayrıca verilen bir sistem için verim diyagramları oluşturulabilir. Böyle bir rasyonel yaklaşım, PZT ve diğer sistemlerin faz saflığını, parçacık büyüklüğünü, boyut dağılımını ve partikül morfolojisini kontrol etmek ve optimal sentez koşullarını tahmin etmek için oldukça başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Riman vd., 2002).

Son zamanlarda, mikrodalga gibi harici enerjinin eklenmesi enerji, sonar veya mekanokimyasal, elektriksel, manyetik vb. hidrotermal içine yeni bir bölüm açarak malzeme işleme başlanmıştır. Bu, malzemelerin çok enerjili işlenmesi olarak

adlandırılmaktadır. Çünkü şimdiye kadar, hidrotermal teknikte araştırmacılar sadece materyallerin işlenmesinde üç ana değişken olarak sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyel ile uğraşmış ve termodinamik konuların çoğu az çok kesin olarak anlaşılmıştır. Ancak sistemdeki ek enerji değişkenleriyle, termodinamik ilişki tamamen farklı ve karmaşıktır. Bu, ileri işleme materyallerinin yeni yöntemleri olarak adlandırılabilir materyal işlemenin geleceğini oluşturur (Byrappa vd., 2006; Roy, 2006). Günümüzde araştırmacılar arzu edilen nanoparçacıkları mümkün olan en kısa sürede elde etmek için anlık hidrotermal reaksiyonlar konseptini kullanmakta ve hatta bazı fiziksel özelliklere sahip istenen nanoparçacıkları üretmek için otomat gibi bir sistemi düşünmektedirler (Lester vd., 2006). İleri malzeme işleme gibi çok enerjili bir kavramda birçok avantaj vardır. Çok enerjili malzeme işleme ile ilgili ilk çalışmalar, 1970 ve 1980 li yıllarda elektrokimyasal ve mekanik enerji ile hidrotermal reaksiyonları deneyen Tokyo Teknoloji Enstitüsü'ndeki araştırmacılar tarafından yapılmıştır (Somiya, 1983). Bunu 1990 larda bir başka araştırma merkezindeki hidrotermal reaksiyonlarda mikrodalga ve sonar olanaklarının araştırılması takip etmiştir. 1970 li yıllarda denizlerin derinliklerinde hidrotermal faaliyetlerin keşfedilmesi malzeme işlemede yeni bir trend oluşturan deniz biyolojisi ve jeokimyada yeni fikirlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Günümüzde dünyadaki yaşam köklerinin hidrotermal ekosistemlerde bulunabileceğine dair kuvvetli bir inanış vardır. Böylelikle hidrotermal koşullar altında organik sentez oluşturulmuş ve bu da günümüzde önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Suyun ve entropi (enerji) gibi diğer bileşenlerin sirkülasyonu, su buharı ve ısı (dış veya iç) tarafından tahrik edilir. Gezegenimizin en önemli temel bileşeni olan su, malzemenin oluşumunda veya doğada bulunan malzemelerin dönüşümünde çok önemli bir role sahiptir ve hidrotermal dolaşım her zaman bakteri, fotokimyasal ve diğer ilgili faaliyetler tarafından desteklenmiştir. Böyle bir anlayış, gelişmiş inorganik malzemelerin, örneğin proteinler, organik ligandlar (merkezi bir metale bağlanan bir atom, iyon veya molekül), DNA, amino asitler, vb. gibi biyomoleküllerin yardımıyla işlenmesine yardımcı olur. Malzemelerin yerinde üretilmesi, sentez sonrası işleme tabi tutulmadan malzemelerin işlenmesinde mevcut eğilimdir. Bu, in situ boyut, morfoloji kontrolü ve aynı zamanda yüzey

modifikasyonunu kolaylaştıran hidrotermal işlemenin en büyük avantajıdır. Hidrotermal işleme, yumuşak zltili işlemede en önemli tekniklerden biridir. zltili işlemede anahtar parametre zcdr. Hidrotermal işlem durumunda, üzücü birden fazla rol oynar ve hidrotermal koşullar altında malzemelerin işlenmesinde bir mekanizma geliştirilirken zcnn rolünün açıkça anlaşılması gerekir (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

3.2.1. Hidrotermal araştırmalarda kullanılan malzemeler

Genel olarak, ideal bir hidrotermal otoklavın řu ana özelliklere sahip olması gerekir:

1. Yüksek basınç ve sıcaklık deneylerini uzun süre devam ettirmek için yüksek mekanik dayanıma sahip olmalıdır.
2. Mükemmelen asit, alkali ve oksidan direncine sahip olmalıdır.
3. Basit bir mekanik yapıya sahip olmalı ve kullanımı ve bakımı kolay olmalıdır.
4. Gerekli sıcaklık ve basıncı elde etmek için iyi bir sızdırmazlık performansına sahip olmalıdır.
5. İstenilen sıcaklık derecesinin elde edilebileceği uygun bir boyut ve şekle sahip olmalıdır.

Uygun bir otoklav seçiminde göz önünde bulundurulması gereken en öncelikli parametre, deneysel basınç ve sıcaklık koşulları ve hidrotermal bir zltideki korozyon direncidir. Bu özelliklere sahip hidrotermal otoklavları üretmek için genellikle kalın cam silindirler, kalın kuvars silindirler ve yüksek mukavemetli refrakter alaşım gibi malzemeler tercih edilir. Üzücü ya da reaktiflerin aşındırıcı olmadığı hidrotermal reaksiyon eşitleri doğrudan hidrotermal otoklavlarda gerçekleşebilir ancak, hidrotermal reaksiyonların çoğunda kullanılan üzücü ya da reaktifler çok aşındırıcı olduklarından yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde otoklava zarar verebilirler. Bu durumun önüne geçebilmek için otoklavlar, inert astarlar içeren Teflon, pyrex, kuvars, grafit, Arko demir, titanyum, gümüş, platin, tantal, bakır, nikel ve altın gibi malzemelerden imal edilir. şekil 3.4. te hafif

hidrotermal ve solvotermal reaksiyonların sıklıkla yapıldığı en yaygın teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavı gösterilmiştir. Bu tür otoklavlarda 270C sıcaklığına ve çelik duvarların teknik özelliklerine bağlı olarak yaklaşık 150 MPa basınç değerlerine kadar çıkılabilmektedir (Feng, 2017).

Son yıllarda, malzemelerin konvansiyonel hidrotermal işlemesi için yeni enstrümantasyonların tasarlanmasına çok fazla odaklanılmamaktadır. Jeolojik ve jeofizik ile ilgili çalışmalarda aşırı basınç rektörleri, kayış aparatları, silindirik pistonlar ve örs tipi malzemeler yoğun bir şekilde kullanılır. Akademik ve endüstriyel alanda çalışmalar malzeme işleme ile ilgili olup daha düşük basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden daha çevresel olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, mikrodalga ile hidrotermal veya sonar ya da mekanik, manyetik ve aynı zamanda malzemelerin israfsız işlenmesi için çok enerjili uygulamalarla hidrotermal teknikle ilgili aparatların tasarımı ve üretimi halen çekici bir araştırma alanıdır.

3.2.2 Hidrotermal kristal büyümesi

Önceki yıllarda hidrotermal çalışmalar özellikle toplu tek kristallerin büyümesine odaklanmış, ilk olarak kuvars malzemesi geliştirilmiş, ardından yakut, korindon ve birçok başka silikat, karbonat, fosfat, sülfat, vb. gibi dökme formda geniş bir mineral türü bunu izlemiştir. Öyle ki tek bir büyük otoklavda deneysel bir çalışmada 5.000 kg'dan fazla kuvars kristallerinin hidrotermal teknolojisi ile üretilmesi başarılmış ve şimdiye kadar hiçbir kristal, hidrotermal tekniği kullanarak tek bir deneysel çalışmada üretilen kuvarsın büyüklüğüne ve miktarına ulaşmamıştır. Günümüzde hidrotermal teknolojiyi kullanan toplu tek kristallerin ticari üretiminin çoğu hala kuvars, renkli kuvars, zümrüt, korindon, yakut, vb. ile sınırlandırılmıştır. Bu nedenle, 1970'lerden itibaren diğer büyük tek kristallerin büyümesi için hidrotermal teknolojinin kullanımı önemli ölçüde azalmıştır. Son yıllarda, ZnO, GaPO₄ ve GaN in tekli kristal büyümesi için hidrotermal teknolojinin kullanımına tekrar ilgi artmaktadır. Bu kristallerin tümü de istisnai özellikleri nedeniyle stratejik materyaller olarak kabul edilir. İnce seramik parçacıklarını, özellikle de metal oksitleri sentezleme girişimlerinde 1960 ve 1970 li yıllarda en popüler araştırma alanı hidrotermal yöntem kullanılarak çok çeşitli seramik malzemeler sentezlendi ve

yüksek kristalli ince seramik parçacıkların işleminde hidrotermal teknik çok büyük önem kazandı (Somiya, 2006). Bu aynı zamanda hidrotermal tekniğin ateşleme, ısı işleme, kalıplama, sıcak presleme vb. gibi diğer geleneksel tekniklere göre daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Kontrollü bir ebat ve morfolojiye sahip ince ve çok ince parçacıkların hidrotermal işlenmesine ilişkin çalışmaların başlangıcı ise 1990'lı yıllara tekabül eder. İnce ve nanomalzemeler gibi gelişmiş sistemlerin kontrollü bir boyut ve şekilde işlenmesinde günümüzde en etkili kimyasal yöntemlerinden biri hidrotermal yöntemidir.

PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) (kurşun zirkonat titanat) seramik grubu hidrotermal teknik kullanılarak incelenmiş, bunların termodinamik hesaplamaları ve kinetiği üzerinde yoğun olarak çalışılmıştır (Riman vd., 2002). Bu elektronik seramiklerin işlenmesinde çok çeşitli çözücüler denenmiş, bazı yeni çeşitlerin ya da yaklaşımların, işlem süresini kısalttığı, büyüklüğü ve şeklini kontrol ettiği, fazların homojenliğini koruduğu, kinetiği arttırdığı ve tekrarlanabilirliği sağladığı ifade edilmiş, hatta bu seramiklerin uygun bir alt tabaka üzerinde ince film oluşturması sağlanmıştır (Cho vd., 1997). Bu elektro-kimyasal hidrotermal, ileri malzeme işlemede en önemli gelişmelerden biridir. Hidrotermal elektro-kimyasal olarak hazırlanan numune, büküldükten sonra bile herhangi bir dökülme göstermemiştir. Bunun yanında, elektronik seramikler, titanatlar, tantalatlar, tungstatlar, vanadatlar, vb. gibi diğer birçok karışık oksit ve bunların kompozitleri, hidrotermal koşullar altında bu yumuşak çözelti işleme yöntemi kullanılarak çeşitli substratlarda kristalize edilmiş ince filmler halinde işlenmişlerdir. Bütün bu çalışmalar, 1980'li yıllarda malzemelerin yumuşak hidrotermal şartlar altında işlenebileceğini ispatlamıştır. Bu çalışmaları müteakiben mikrodalga enerjisinin, sonarın veya mekanokimyasal vb. gibi dış enerjinin, malzemelerin hızlı kristalleşmesinde geleneksel yöntemlere göre belirgin avantajlar sağlayan hidrotermal teknikte kullanılması ile ilgili çalışmalar çoğalmıştır. Örnek olarak materyal hazırlamada kullanılan mikrodalga-hidrotermal teknik ile, rutil, anataz, Ni, Zn, Co ve Mn ferritleri, baryum titanat ince taneciklerin vs. hızlı bir şekilde kristalleşmesi sağlanmıştır (Lee vd., 2002; Komarneni vd., 1988).

Nano yapı malzemeler mekanik, kimyasal, fiziksel, termal, elektriksel, optik, manyetik yüzey alanı vb. gibi özellikleri bakımından diğer malzemelerden farklı

olmaları nedeniyle bunlar, nanoyapılar, nanoelektronik, nanofotonikler, nanobiyoteknoloji, nanoanalitikler vb. gibi değişik şekillerde adlandırılırlar. Son yıllarda, metallere, metal oksitler, seramikler (hem oksit hem de oksit olmayan), silikatlar, organikler, polimerler, vb. gibi temel nanoparçacıklar kullanılarak yeni özelliklere sahip çok çeşitli nanomalzemeler ve cihazlar üretilmiştir. Nano yapı malzemeleri diğerlerinden ayıran en önemli farklardan biri malzemelerin değişen fiziksel özelliklerdir. Nano parçacıklar, eşdeğer kütle örnekleri için gözlenmeyen eşsiz optik ve elektronik özelliklere sahiptir. Yüzey fraksiyonundaki önemli bir artış nedeniyle atomlar ve yüzey etkilerinin artan rolü sadece optik özellikler değil, aynı zamanda malzemelerin diğer özellikleri (elektronik enerji seviyelerinin yapısı ve geçişleri, elektron ilgisi, iletkenlik, faz geçiş sıcaklığı, manyetik özellikler, erime noktaları vb.) nano parçacık büyüklüğü ve şekline de bağımlı hale gelir. Bu tür bir boyuta bağlı özellikler biyolojik etiketleme için, örneğin floresan biyolojik etiketleri olarak kullanılmıştır. Bu nedenle, istenen bir fiziksel özellik elde etmek için nanoparçacıkların / nanokristallerin boyutunu ve şeklini kontrol etmek son derece önemlidir. Bu nedenle, işlevselleştirme alanı neredeyse sonsuzdur ve keşfedilmeyi bekleyen çok büyük bir alanı temsil eder. Bu, moleküler görüntüleme ile birlikte yeni bir bilim dalı veya nanobiyoteknoloji görüntüleme araştırması sağlayabilir. Nanoparçacıklar, katı maddenin katı veya sıvıya, katı veya gazın katıya dönüşmesini içeren çok çeşitli işlemlerden elde edilebilir (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Yüksek sıcaklık ve su basıncı etkisi altında gerçekleştirilen hidrotermal sentez, saf oksit tozlarının üretiminde tercih edilen en iyi yöntemlerden biridir. Hidrotermal yöntemde suya (H_2O) bazen katalizör, bazen de katı faz bileşeni olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak başlangıç malzemelerinin mümkün olduğu kadar saf ve homojen olması gerekir. Bu yöntemde doğrudan çözüldüğü elde edilen oksit tozları, üretim sıcaklığına bağlı olarak susuz, kristal ya da amorf yapıya sahip olabilirler. Hidrotermal yöntemde parçacık boyutunu sıcaklık, parçacık şeklini ise başlangıç malzemesi parametreleri ile kontrol etmek mümkündür (Somiya ve Roy, 2000).

Metal oksitlerin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesinde genel olarak direkt (in-situ) dönüşüm ve çözünme-çökme (dissolution-precipitation) olarak adlandırılan iki yöntem tercih edilmektedir. Direkt dönüşüm yönteminde, çözelti içerisinde

dağıtılan başlangıç bileşenlerinin doğrudan polimorfik veya kimyasal faz dönüşümüne uğramasını içeren bir dönüşüm mekanizması kullanılır. Diğer bir yöntem olarak çözünme-çökme mekanizması ise başlangıç bileşenlerinin önceden hazırlanan çözelti içerisinde çözünerek, daha sonra aşırı doygunluğa ulaşmasını takiben çökmesini içermektedir (Riman vd., 2002). Hidrotermal sentezin diğer kimyasal sentezlere göre en önemli avantajı, reaksiyon değişkenleri ile boyut ve şekil kontrolü sağlanarak tek basamakta oksit elde edilmesidir. Bununla birlikte şekil kontrollü, dar tane boyut dağılımına sahip, düzenli dağılmış (aglomeresiz) metal oksit tozlarının büyük çapta üretimi sentez sonunda ikinci bir ısıl işleme ihtiyaç duyulmadan yapılabilmektedir (Hirano, 1987). Ayrıca hidrotermal sentez, diğer kimyasal sentez yöntemlerine oranla daha yavaş artış gösteren sistem içi doygunluk oranı ile meydana gelen kristallerin büyüme davranışı ve şekli daha hassas bir biçimde incelenmesine imkân sağlamaktadır (Li vd., 1999).

3.3. Numunelerin Hazırlanması

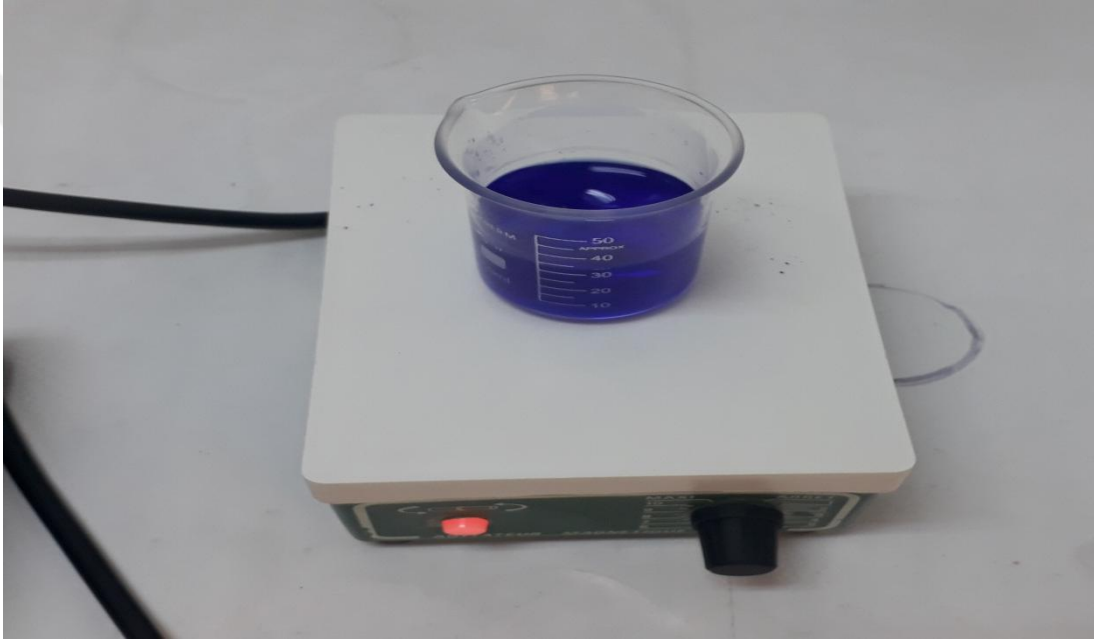
3.3.1 Altlıkların temizlenmesi

Yüzey temizliği ince filmlerin biriktirilmesinde önemli bir rol oynar. Altlıkların temizliği ve hidrofiliği yüksek kaliteli ince filmlerin büyütülmesinde oldukça önemlidir. Çünkü temiz yüzey üzerinde istenmeyen çekirdeklenme bölgelerinin oluşumu azalır. Böylece daha homojen birikmeler ve daha düzgün bir yapıya sahip filmlerin oluşması kolaylaşır.

Bu çalışmada CuO ince filmlerin hidrotermal yöntemle büyütülmesi için altlık malzeme olarak öz direnci $7 \Omega\text{cm}$ olan FTO camlar tercih edildi. Yaklaşık boyutları $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ olacak şekilde kesilen FTO cam altlıklar, film büyütme işlemi öncesinde kapsamlı bir temizlik işlemine tabi tutuldu. Önce deterjanlı normal su ile, daha sonra sırasıyla aseton ve 1:1 etanol: deiyonize su çözeltileri içerisinde oda sıcaklığında de 15'er dakika ultrasonik olarak temizlendi. Bütün yıkama-durulama işlemleri deiyonize su ($\sim 18 \mu\Omega$) ile yapıldı.

3.3.2. Çözeltilerin hazırlanması

FTO altlıklar üzerine CuO ince film elde etmek için 30 ml, 0,05 Molar bakır sülfat (CuSO_4) çözeltisi kullanıldı. Bunun için 50 ml beher içerisindeki deiyonize suya uygun miktarda %99,5 saflıktaki bakır sülfat eklenip manyetik karıştırıcı ile 15 dakika oda sıcaklığında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Belirli aralıklarda pipet yardımıyla damla damla amonyumhidroksit (NH_4OH) eklenip berrak bir koyu lacivert çözelti elde edilinceye kadar karıştırma işlemine devam edildi. Karışım sonrasında elde edilen çözeltinin pH değeri 10,5 olarak elde edilmiştir.



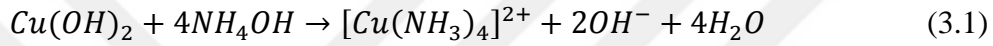
Şekil 3.3. CuO ince film büyütme için hazırlanan çözelti

3.3.3. CuO İnce filmlerin büyütülmesi

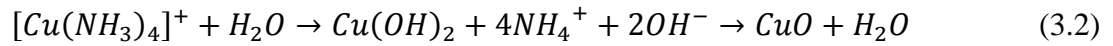
FTO cam altlıklar üzerinde CuO ince filmlerin büyütülmesi CuSO_4 sulu çözeltisi kullanılarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirildi. Temizlenmiş FTO cam altlıklar iletken yüzeyi sıvı çözeltiye temas edecek şekilde dik olarak 50 ml lik silindirik teflon otoklav sisteminin içerisine yerleştirilip oda sıcaklığında hazırlanan çözelti de üzerine eklenerek kapağı sıkıca kapatıldı. Daha sonra çelik muhafaza içine yerleştirilip istenen sıcaklığa kadar önceden ısıtılmış zaman ve sıcaklık ayarlı fırına

konuldu. Belirlenen sürenin sonunda fırın kapağı açılarak otoklav sisteminin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Yeteri kadar soğuduğunda numune kap içerisinde çıkarılarak deiyonize suda durularak oda sıcaklığında kurutuldu.

Hidrotermal yöntemle CuO ince film oluşum sürecinde ilk olarak $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sulu çözeltisine azar azar NH_4OH eklendiğinde çözülen bazik $Cu(OH)_2$ nin oluşumu nedeniyle önce süt mavisi çökelti ortaya çıkar. Karışmakta olan çözeltiye NH_4OH eklenmeye devam edildikçe çözeltinin pH değeri artar. Asit-baz oranının değişimine bağlı olarak renk kademeli bir şekilde koyulaşır şeffaf lacivert bir görünüm alır. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (bakır-amonyak) kompleksinin oluşumuna yol açan genel reaksiyon denklemi



şekindedir. FTO altlık bu çözeltiye daldırıldığında bakır iyonları ve negatif yüklü FTO altlık arasındaki çekim kuvveti nedeniyle yüzey tarafından emilir. Bu çekim kuvveti Van der Waals tipinde yada elektrostatik olabilir ya da her ikisinde temel olarak FTO altlıklarda bulunan kalıntı veya dengesiz kuvvetten kaynaklanmış olabilir (Ghosh vd., 2008). Yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen reaksiyon süresince $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksi önce $Cu(OH)_2$ şeklinde çökeler ve ardından CuO ya dönüşür. CuO nun oluşumuna yol açan $Cu(OH)_2$ in dehidrasyonu nedeniyle FTO yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun denklemi



şekindedir (Mageshwari ve Sathyamoorthy, 2013).



Şekil 3.4. Hidrotermal ve solvotermal sentezlerde kullanılan otoklav sistemi

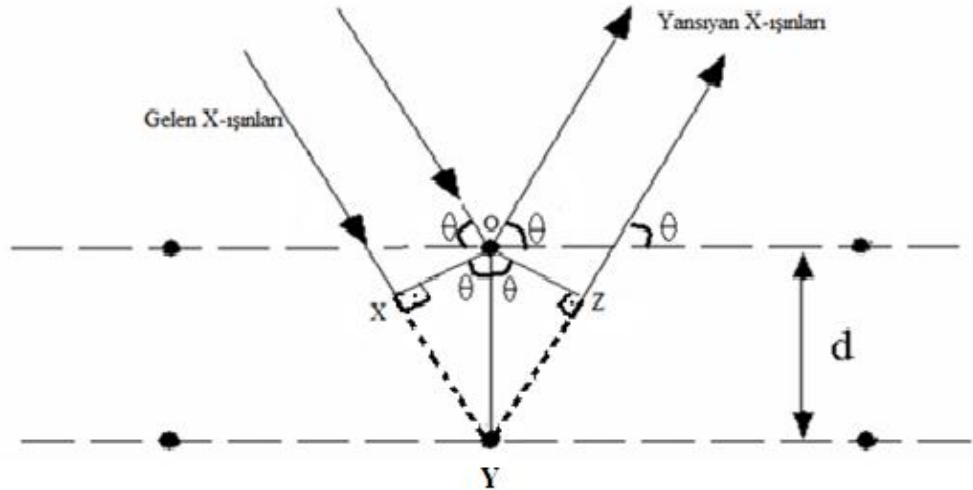


Şekil 3.5. Hidrotermal sentezlerde kullanılan sıcaklık ve zaman ayarlı fırın

3.4. Analiz Yöntemleri

3.4.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Maddelerin kristal yapı karakterizasyonunda X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi önemli bir yere sahiptir. XRD yöntemi ile malzemenin kristal dizilişi, taneciklerin ortalama boyutu, tanecikler arası boşluklar, kristal kusurları, kristalin tercihli yönelimleri tayin edilebilmektedir. X-ışınları kırınımı, kırınım deseninden kristal yapıyı belirlemede kullanılan en yaygın yöntem olup, malzemenin içerdiği fazları belirlemede, nicel ve nitel faz analizinde, sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, örgü sabitlerini bulmada kullanılır. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir. Herhangi bir kristal yapıdaki kırınım olayı W.L. Bragg tarafından açıklanmıştır ve Bragg yasası olarak ifade edilir. Kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğu göz önüne alındığında, gelen X-ışınlarının her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrayıp bir girişim deseni oluşturması beklenir. X-ışınlarının kristal tarafından difraksiyonu Şekil 3.6. da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. X-ışınlarının kristal düzlemlerden yansımaları

λ dalgaboyu X-ışınları kristaldeki d aralıklı paralel örgü düzlemlerine θ gelme açısıyla çarpıp saçıldıklarında, komşu iki düzlem arasında $2d\sin\theta$ kadar yol farkı meydana gelir.

$XY=d\sin\theta$ ve $YZ=d\sin\theta$ olduğundan $XY+YZ=2d\sin\theta$ olur.

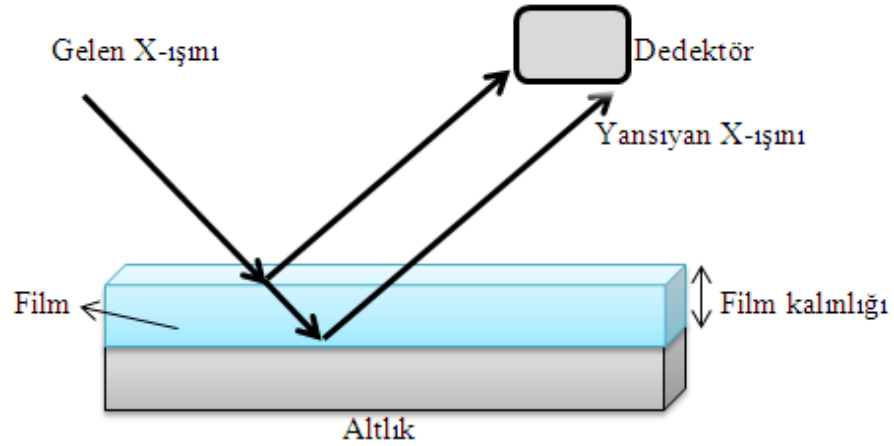
Bragg yasası aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3.3)$$

Burada n kırınımın mertebesi, d ise düzlemler arası mesafeyi temsil eder. Bragg yansıması sadece

$$n\lambda \leq 2d \quad (3.4)$$

dalga boyu şartı sağlandığı zaman meydana gelir ve Bragg Kırınım Şartı olarak ifade edilir. Dalga boyu büyük olduğundan görünür ışıkla bu şart sağlanamaz. Bunun için daha uygun dalga boyuna sahip X-ışınları kullanılır. X-ışınları numuneye gönderilerek yansıyan ışınların şiddeti bir dedektör tarafından kaydedilir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. X-ışınlarının numunede yansıması ve kırınımının şematik gösterimi

Bir bilgisayar yardımı ile kırınıma uğrayan ışınların şiddeti θ açısına bağlı olarak çizdirilip $d(hkl)$ değerleri hesaplanır ve piklerin karşılık geldiği elementlerin analizi yapılır. Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için tercihli yönelim katsayısı olarak

kullanılan T_C (texture coefficient), tercihli yönelimin hangi düzlemde olduğunu belirler. Tercihli yönelim katsayısı $T_C(hkl)$,

$$T_C(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada $I(hkl)$, (hkl) düzleminin ölçülen şiddeti, $I_0(hkl)$, (hkl) düzleminin standart şiddeti ve N , difraksiyon piklerinin sayısını gösterir (Nasser vd., 1998; Moon vd.,2000; Kaneko vd., 2001). Tercihli bir yönelimin gerçekleştiğini söyleyebilmek için $T_C(hkl)$ değeri 1 den büyük olmalıdır. Hesaplanan T_C değeri ile filmin maksimum tercihli yöneliminin değeri elde edilmiş olur. Scherrer eşitliği;

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

kullanılarak üretilen ince filmlerin kristal boyutları hesaplanır. Burada D kristalin tanecik boyutu, k şekil faktörü denilen sabit bir değer (0,9), λ X-ışını dalgaboyu ve β yarı maksimumdaki tam pik genişliğidir (Cullity, 1966; Oral, 2012). Malzemeye bir eksenli çekme veya basma kuvveti uygulandığında malzeme elastik bozulmaya uğrar. Malzemenin boyutlarındaki değişme miktarının önceki boyutlarına oranı *zorlanma* olarak ifade edilir. Örgü uyumsuzluğundan kaynaklanan zorlanma değeri (ε);

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3.7)$$

eşitliğinden hesaplanır (Mariappan vd, 2012). Kristal yapıda atomların bir çizgi boyunca hatalı dizilimleri sonucu oluşan çizgisel kusurlara dislokasyon denir. Malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısı da *Dislokasyon Yoğunluğu* şeklinde ifade edilir (Zhao vd., 2002). İnce filmlerin dislokasyon yoğunlukları (δ);

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.8)$$

eşitliğinden elde edilir (Callister, 1997).

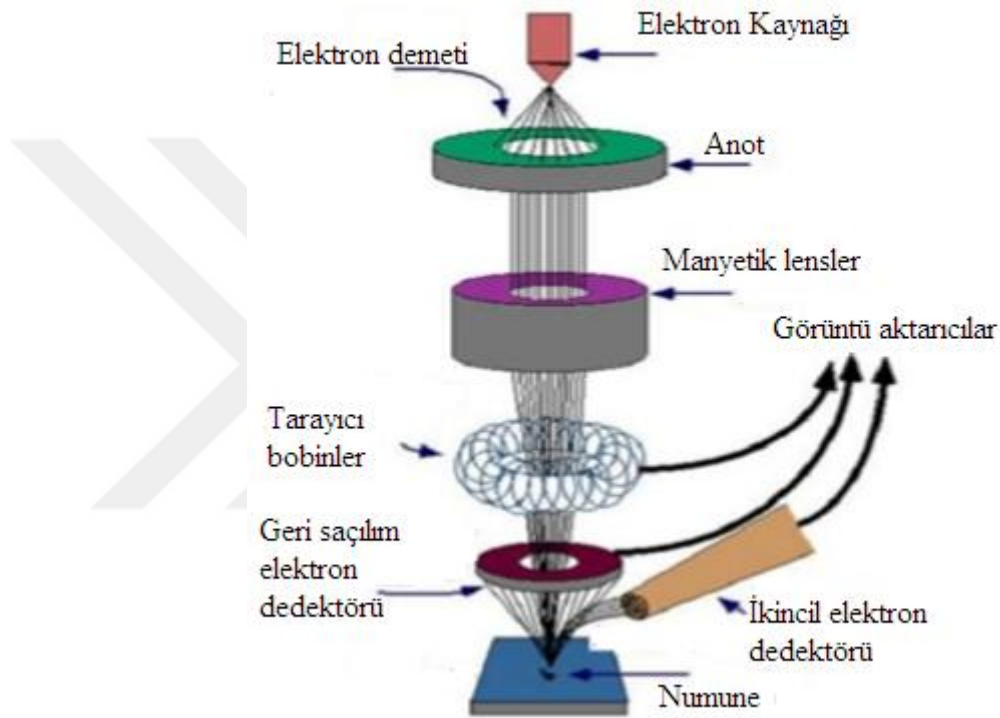


Şekil 3.8. Kristal yapı analizinde kullanılan x-ışını difraktometresi (XRD)

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), parçacıkların şekil ve boyutla birlikte numunelerin topoğrafik özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemek için kullanılan bir sistemdir. Numune üzerine elektron demeti gönderilip bu elektronların saçılması ile çözünürlüğü yüksek görüntülerin elde edilebildiği bir çalışma sistemine sahiptir. Fotonlara göre daha küçük dalga boylarına sahip olan elektronların madde ile nanometre boyutlarında etkileşime girebilmesi böyle bir görüntülemeye imkân sağlamaktadır. Yüksek çözünürlüğünün yanında görüntü ve analizleri birleştirebilme gibi avantajlar da sunan bu yöntem, ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi ve toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerinin karakterize edilmesinde sıklıkla tercih edilmektedir. Bununla birlikte polimer, seramik, kompozit, metal kaplama ya da mikro elektronik üretimi, biyoloji, tıp ve kriminal uygulamaları gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadır. Mikroskop üzerine eklenen bir EDAX dedektörü ile hem toz hem yığın hem de kaplamaların üzerinden noktasal, alan, çizgisel, haritalama ve elementel analizler hassas bir şekilde yapılabilmektedir (Kartal, 2015). Elektoron mikroskoplarının çalışma prensiplerine göre

taramalı, geçirimli ve alan yayınlamalı şeklinde üç farklı modeli vardır. Taramalı ve geçirimli elektron mikroskoplarında numunenin üzerine elektron demeti düşürülerek bir görüntü oluşturulur. Alan yayınlamalı mikroskopta ise elektron kaynağı numunenin kendisidir (Aksoy, 2015). Genel olarak, bir elektron tabancası, yoğunlaştırıcı lens sistemi, tarama bobinleri, dedektörler ve görüntüleme sistemlerinden oluşan taramalı elektron mikroskobunun şeması Şekil 3.9. da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı (Bozkurt, 2013)

Yoğunlaştırılmış elektron demeti numune üzerine odaklanarak yüzey taraması yapılır. Yansıyan veya ikincil elektronların dedektörlerle yakalanıp görüntüleme sistemine aktarılması suretiyle SEM görüntüleri elde edilir.



Şekil 3.10. Yüzey morfolojisini incelemek için kullanılan SEM cihazı

3.4.3. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX)

Çeşitli fizikokimyasal yöntemlerle üretilen yarıiletken ince filmlerin elementel analizinde kullanılan sistemlerden biri de Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (EDAX) dir. Özellikle ikili, üçlü, dördü bileşik yarıiletken filmlerin stokiyometrisinin ve malzemenin kimyasal karakterizasyonunun belirlenmesinde bu yöntem yaygın olarak kullanılır. Birden fazla elementin oluşturduğu bileşiklerde atomik oranının belirlenmesi, asal örgü kusurlarının yoğunluğuyla ve dolayısıyla yarıiletken filmlerin taşıma özellikleriyle ilişkili olduklarından son derece önemlidir. Bunun yanında, sentezlenen malzemenin stokiyometrisi bu yarıiletken ince filmlerin optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Malzemelerin karakterizasyonu ve yüzey yapısı hakkında oldukça faydalı bilgiler verebilen enerji dağılımlı X-ışını analizleri yöntemi, numune yüzeyine gönderilen yüksek enerjili elektronların malzeme ile etkileşimi sonucunda yayınlanan X-ışınlarının analiz edilmesi temeline dayanır. Numuneden yayınlanan X-ışınları, çalışılan dalga boyunu seçmek için kristal bir

spektrometrenin kullanıldığı dalga boyu dağılımlı spektroskopi sistemi (WDS), ya da X-ışınlarını farklı enerji seviyeleri ile ayıran enerji dağılımlı spektroskopi sistemi (EDS) ile elde edilebilir. EDS sistemi, dedektör tek tek X-ışını dalga boyundan sinyaller toplamak yerine, bir numunedeki tüm elementlerden gelen karakteristik X-ışınları sinyallerini aynı anda topladığı için diğer sisteme göre daha hızlıdır. Enerji dağılımlı spektroskopide algılanabilen en hafif element oksijendir ve enerji dağılımının tipik çözünürlüğü yaklaşık 150-200 eV aralığındadır. EDS sistemlerinde çoğunlukla Si (Li) diyot şeklinde p-tipi silisyum ve lityumdan oluşan küçük bir silindirik dedektör kullanılmaktadır. Dedektör tarafından toplanan X-ışını fotonları belirli sayıda elektron-boşluk çiftleri meydana getirir. Bu elektron-boşluk çiftlerini oluşturabilecek fotonların ortalama enerjisi Si (Li) diyotunda yaklaşık 3,8 eV' dur. Oluşacak çiftlerin sayısı fotonun enerjisi ile doğru orantılıdır. Karakteristik X-ışını fotonlarının enerji seviyelerine göre kategorize edilmesi ürettikleri elektron-boşluk çiftlerinin sayısına bağlı olarak yapılır. EDS spektrumu, X-ışını enerji aralığında karakteristik X-ışınlarının şiddetini gösterir. EDS tipi X-ışını spektrometresi genellikle SEM ve TEM cihazlarına monte edilerek birlikte kullanılır. Böylece malzemenin elementel analizi ile birlikte yüzey morfolojisini aynı anda inceleme imkânı sağlanmış olur (Çetin, 2017).

3.4.4. UV-vis spektroskopisi

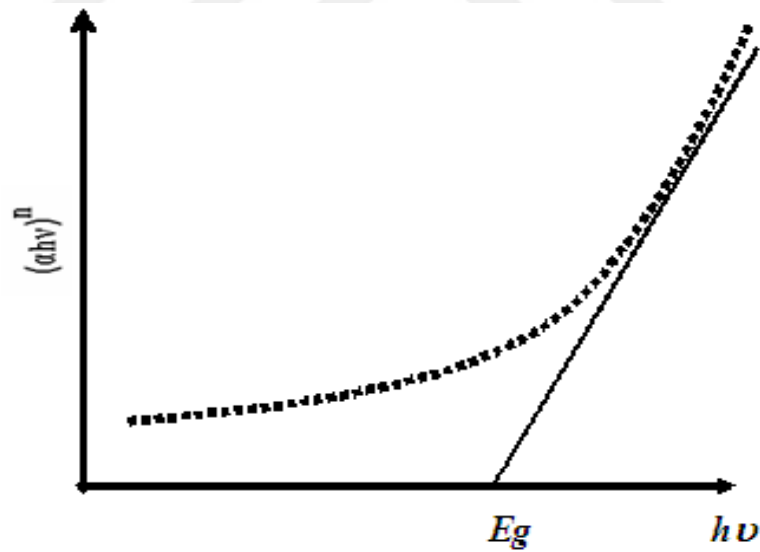
UV-vis spektroskopisi, atom, molekül veya iyonların enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde yayınlanan ya da soğrulan elektromanyetik ışın miktarının ölçülerek, elde edilen grafiklerin yorumlanması işlemidir. UV-vis spektrofotometresi, moleküler yapıdaki maddelerin görünür bölge ve mor ötesi ışınları soğurması esasına dayanır. Bu sistemde numune üzerine gönderilen fotonun atom, molekül veya iyonla etkileşime girip malzemenin soğurma katsayısına etkisi ölçülerek yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı hesaplanır. Gelen fotonun enerjisinin yasak enerji aralığından daha büyük olması durumunda fotonlar soğurulur. Yasak enerji aralığından daha küçük enerjili fotonlar ise malzemenin soğurulmadan geçerler. Numuneden geçen ya da soğrulan ışımının şiddeti, malzemenin kalınlığı, gelen ışığın şiddeti, frekansı, dalga boyu gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir. Gerçekleşen soğurma ya da geçiş miktarı spektrofotometre tarafından bilgisayara

aktarıp uygun yazılım programları ile grafikler çizilerek ölçüm ve hesaplamalar yapılır.

Absorbans (soğurma) in film kalınlığına oranı olarak ifade edilen soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasındaki ilişki *Tauc Eşitliği* denilen

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.9)$$

denklemleri ile belirlenir (Şahin ve Bayansal, 2014). Eşitlikteki A , etkin kütleyle ilgili bir sabit, $h\nu$ ise gelen fotonun enerjisini temsil etmektedir. Yarıiletken malzeme direkt bant geçişi gösteriyorsa eşitlikte $n=1/2$, indirek bant geçişine sahip ise $n=1$ olarak alınır. Soğurmanın dalgaboyuna bağlı değişimi $(\alpha h\nu)^n - h\nu$ grafiğine dönüştürülerek Şekil 3.11. de gösterildiği gibi bir grafik elde edilir. Grafiğin doğrusal kısmı yatay eksenle birleştirildiğinde α 'nın sıfır değerine karşılık gelen nokta yarıiletken ince filmin yasak enerji aralığını (E_g) verir.



Şekil 3.11. $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye bağlı grafiği



Şekil 3.12. Soğurma ölçümleri için kullanılan UV-vis spektrofotometre

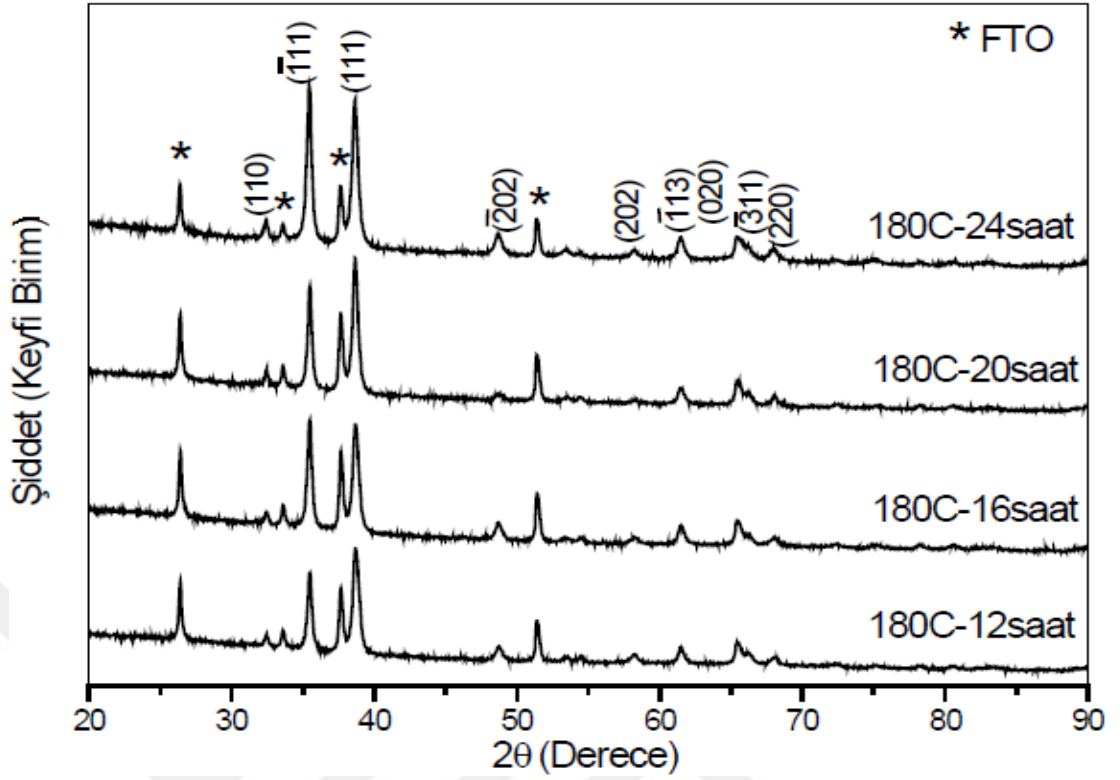
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Giriş

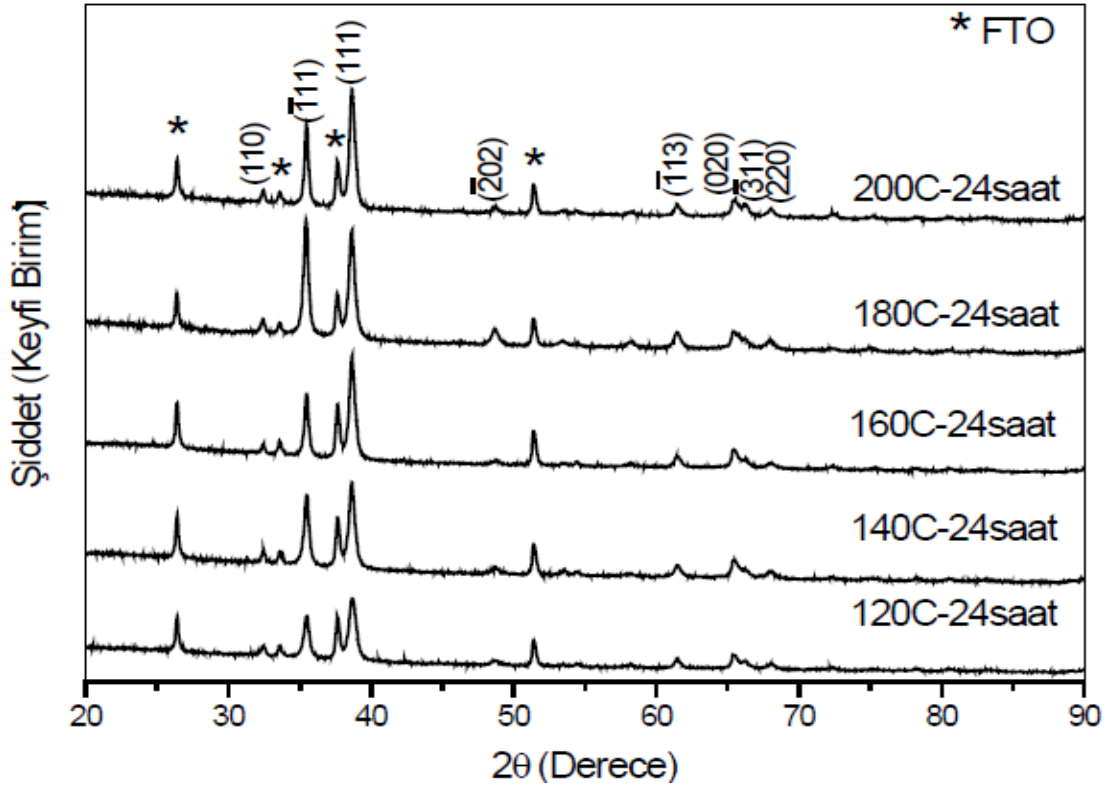
Bu kısımda FTO altlıklar üzerine, farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda, hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin yapısal, morfolojik, elementel ve optik özelliklerini incelemek için yapılan ölçümlerden elde edilen grafik ve resimler yer almaktadır. Ayrıca CuO ince filmlerin birtakım karakteristik parametreleri, bu ölçümler kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

4.2. CuO İnce Filmlerin X-ışını Difraksiyon Desenleri

FTO altlıklar üzerine, farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda, hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin yapısal özellikleri XRD ölçümleri kullanılarak incelendi. XRD desenleri PANalytical Empyrean X-ışını difraktometre cihazıyla, CuK_{α} radyasyonu (1,5405 Å) kullanılarak ve $2\theta=20-90^{\circ}$ aralığında elde edildi. Sabit 180 C sentez sıcaklığında, farklı sentez süreleri (12, 16, 20 ve 24 saat) için elde edilen XRD desenleri, Şekil 4.1'de; Sabit 24 saat sentez süresinde, farklı sentez sıcaklıkları (120 C, 140 C, 160 C, 180 C ve 200 C) için elde edilen XRD desenleri ise Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. CuO ince filmlerin, sabit 180 C sentez sıcaklığında, farklı sentez süreleri için elde edilen XRD desenleri



Şekil 4.2. CuO ince filmlerin, 24 saat sentez süresinde, farklı sentez sıcaklıkları için elde edilen XRD desenleri

Farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda, hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin düzlemeler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerleri gerçekleştirilen XRD ölçümleri yardımıyla sırasıyla denklem 3.3 (Bargg Yasası) ve eşitlik 3.6 (Scheerer Eşitliği) kullanılarak (-111) ve (111) düzlemleri için hesaplandı. Elde edilen sonuçlar, düzlemler arası mesafelerin standart değerleri ile birlikte, farklı sentez süresi ve sıcaklıklar için sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinin sentez süresine bağlı değişimi

Numune	2θ (gözlenen)	hkl	d (Å) (standart)	d (Å) (gözlenen)	Ortalama Tanecik Büyüklüğü(nm)
180 C-12 saat	35,488	-111	2,522	2,527	20,387
	38,666	111	2,321	2,326	
180 C-16 saat	35,488	-111	2,522	2,527	20,523
	38,666	111	2,321	2,326	
180 C-20 saat	35,488	-111	2,522	2,527	22,793
	38,640	111	2,321	2,328	
180 C-24 saat	35,436	-111	2,522	2,531	22,915
	38,666	111	2,321	2,326	

Tablo 4.2. CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinin sentez sıcaklığına bağlı değişimi

Numune	2θ (gözlenen)	hkl	d (Å) (standart)	d (Å) (gözlenen)	Ortalama Tanecik Büyüklüğü (nm)
120 C-24 saat	35,488	-111	2,522	2,527	17,914
	38,666	111	2,321	2,326	
140 C-24 saat	35,488	-111	2,522	2,527	20,228
	38,640	111	2,321	2,328	
160 C-24 saat	35,488	-111	2,522	2,527	22,437
	38,666	111	2,321	2,326	
180 C-24 saat	35,436	-111	2,522	2,531	22,915
	38,666	111	2,321	2,326	
200 C-24 saat	35,462	-111	2,522	2,529	23,383
	38,640	111	2,321	2,328	

Ayrıca CuO ince filmlerin tercihli yönelim katsayısı (T_c), zorlanma (ϵ) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) gibi birtakım yapısal parametreleri sırasıyla eşitlik 3.5, 3.7 ve 3.8 kullanılarak hesaplandı. Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin hesaplanan bu yapısal parametreleri farklı sentez süresi ve sıcaklıklar için sırasıyla Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de gösterilmektedir.

Tablo 4.3. CuO ince filmlerin bazı yapısal parametrelerinin sentez süresine bağlı değişimi

Numune	hkl	T_c	$\epsilon \times 10^2 (\text{çizgi}^{-2} m^{-4})$	$\delta \times 10^3 (nm^{-2})$
180 C-12 saat	-111	0,97	8,557	1,857
	111	1,03	11,304	3,240
180 C-16 saat	-111	1,12	8,853	1,987
	111	0,88	10,670	2,886
180 C-20 saat	-111	0,99	8,188	1,700
	111	1,01	9,310	2,197
180 C-24 saat	-111	1,16	7,477	1,417
	111	0,84	10,306	2,693

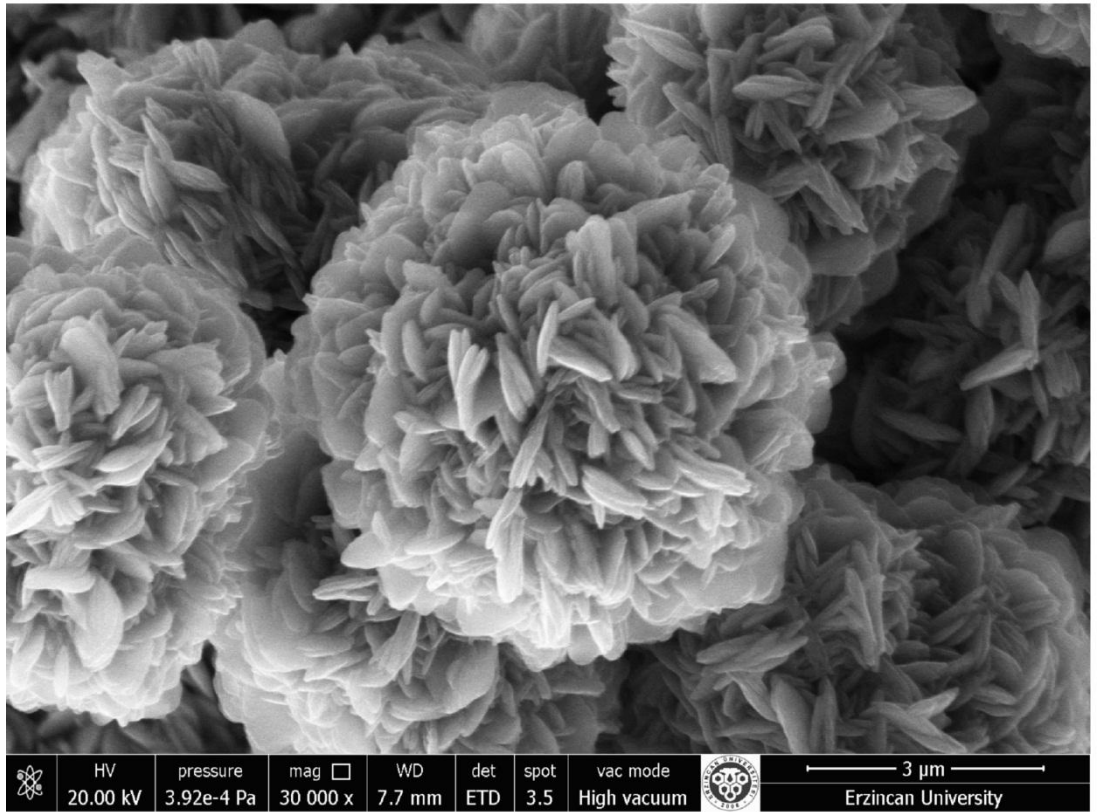
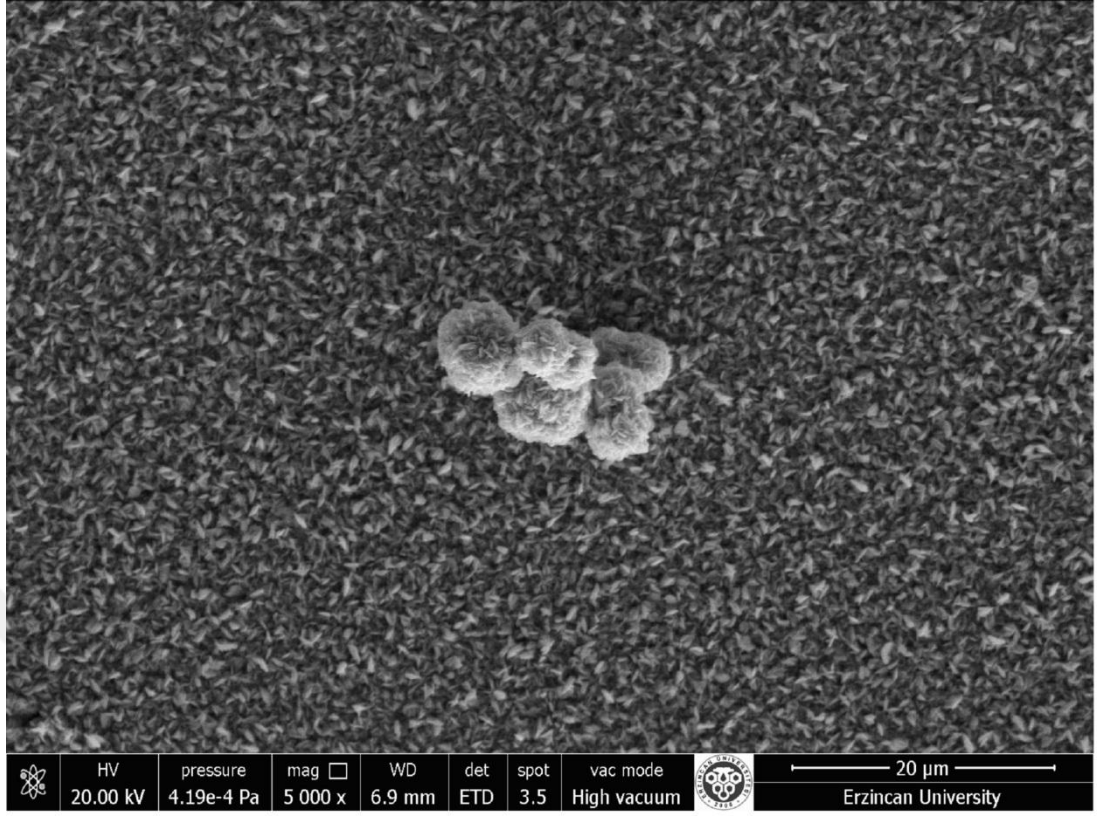
Tablo 4.4. CuO ince filmlerin bazı yapısal parametrelerinin sentez sıcaklığına bağlı değişimi

Numune	hkl	T_c	$\epsilon \times 10^2 (\text{çizgi}^{-2} m^{-4})$	$\delta \times 10^3 (nm^{-2})$
120 C-24 saat	-111	0,91	10,317	2,698
	111	1,09	11,980	3,638
140 C-24 saat	-111	1,03	9,584	2,329
	111	0,97	10,062	2,567
160 C-24 saat	-111	0,87	7,879	1,574
	111	1,13	10,097	2,585
180 C-24 saat	-111	1,16	7,477	1,417
	111	0,84	10,306	2,693
200 C-24 saat	-111	0,93	7,315	1,357
	111	1,07	10,123	2,598

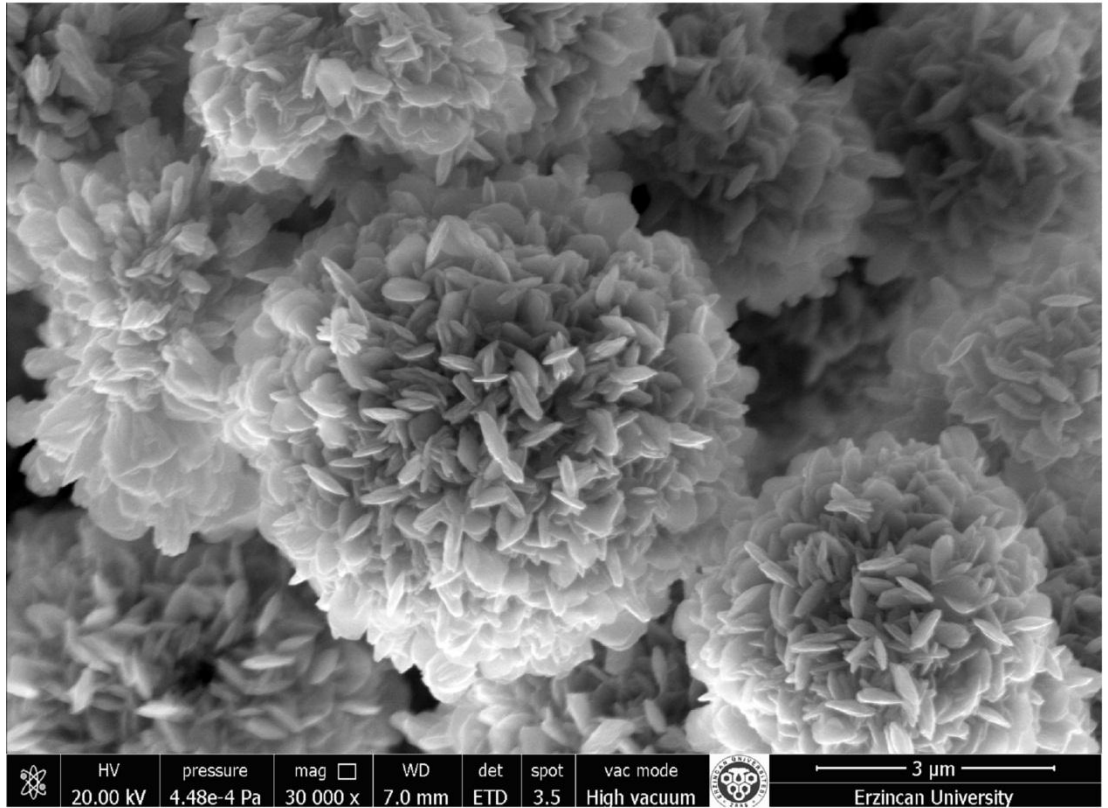
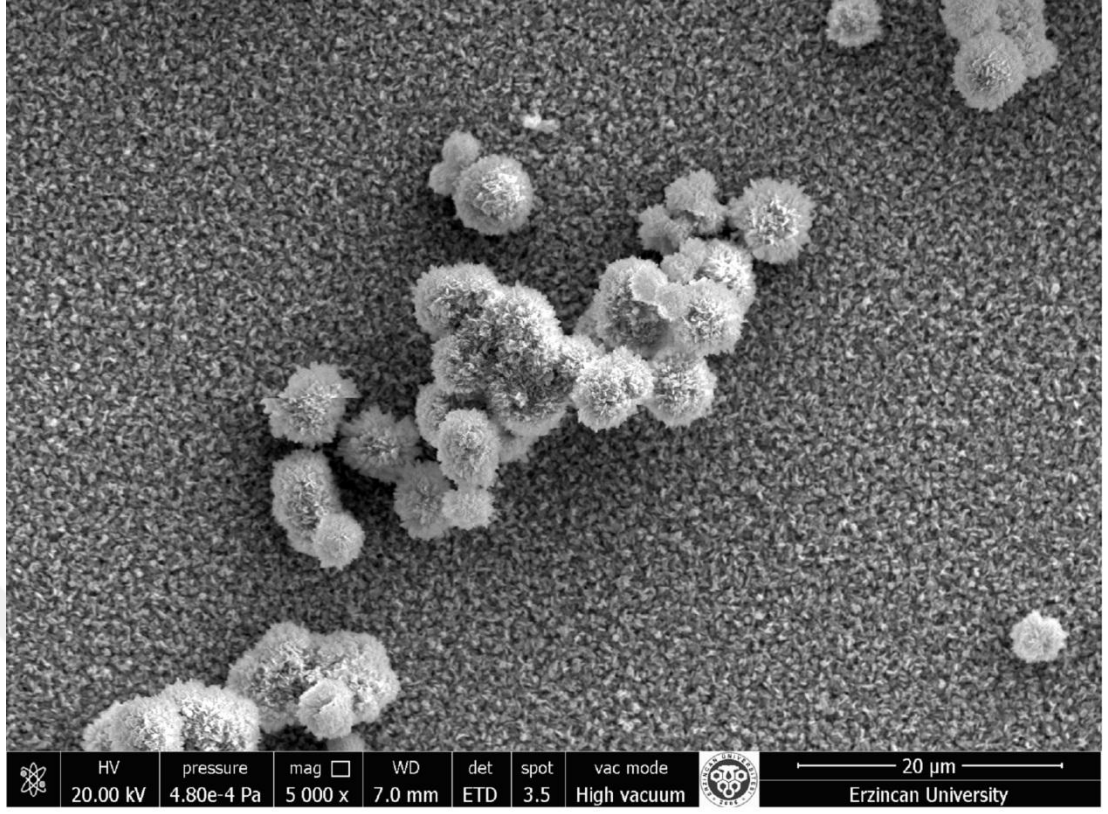
4.3. CuO İnce Filmlerin SEM Görüntüleri

Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin yüzey özellikleri, sentez süresi ve sıcaklığının bu yüzey özellikleri üzerine etkisi gerçekleştirilen SEM ölçümleri yardımıyla incelendi. CuO ince filmlerin 5000 ve 30000 büyütmedeki SEM görüntüleri, farklı sentez süreleri için Şekil 4.3-4.6'da; farklı sentez sıcaklıkları için ise için Şekil 4.7-4.11'de gösterilmektedir.

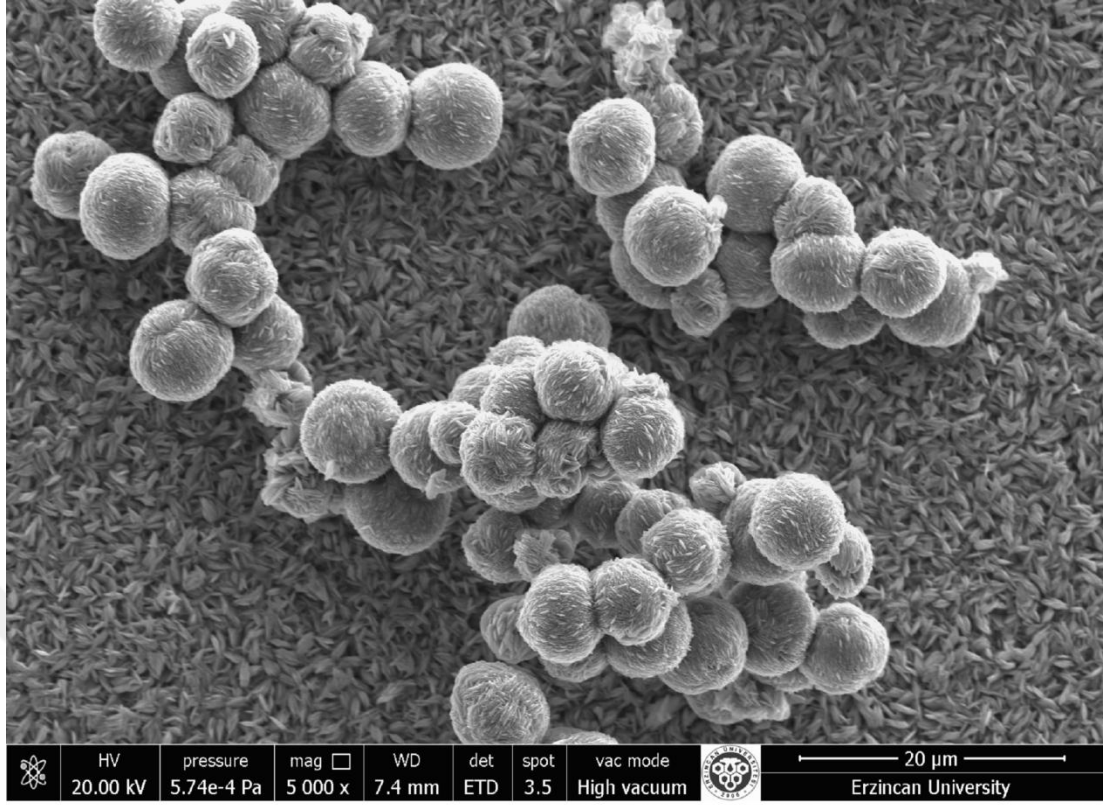




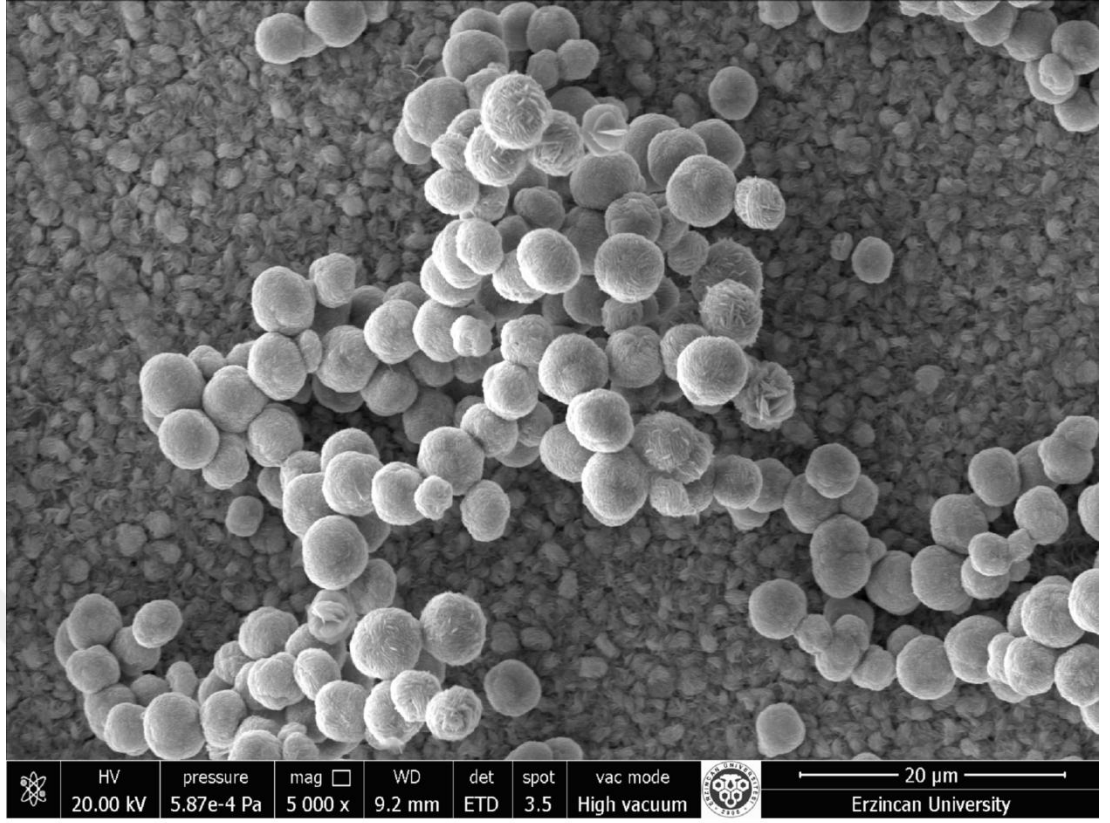
Şekil 4.3. 180 C sıcaklıkta ve 12 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



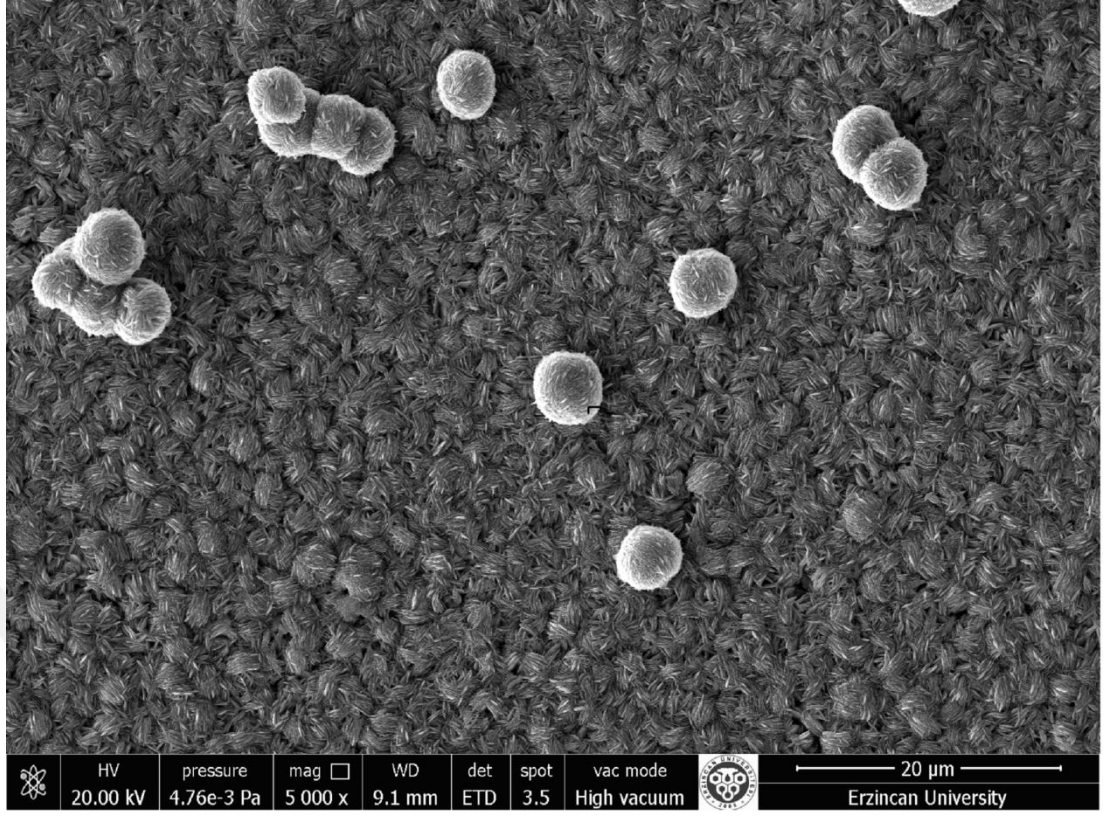
Şekil 4.4. 180 C sıcaklıkta ve 16 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



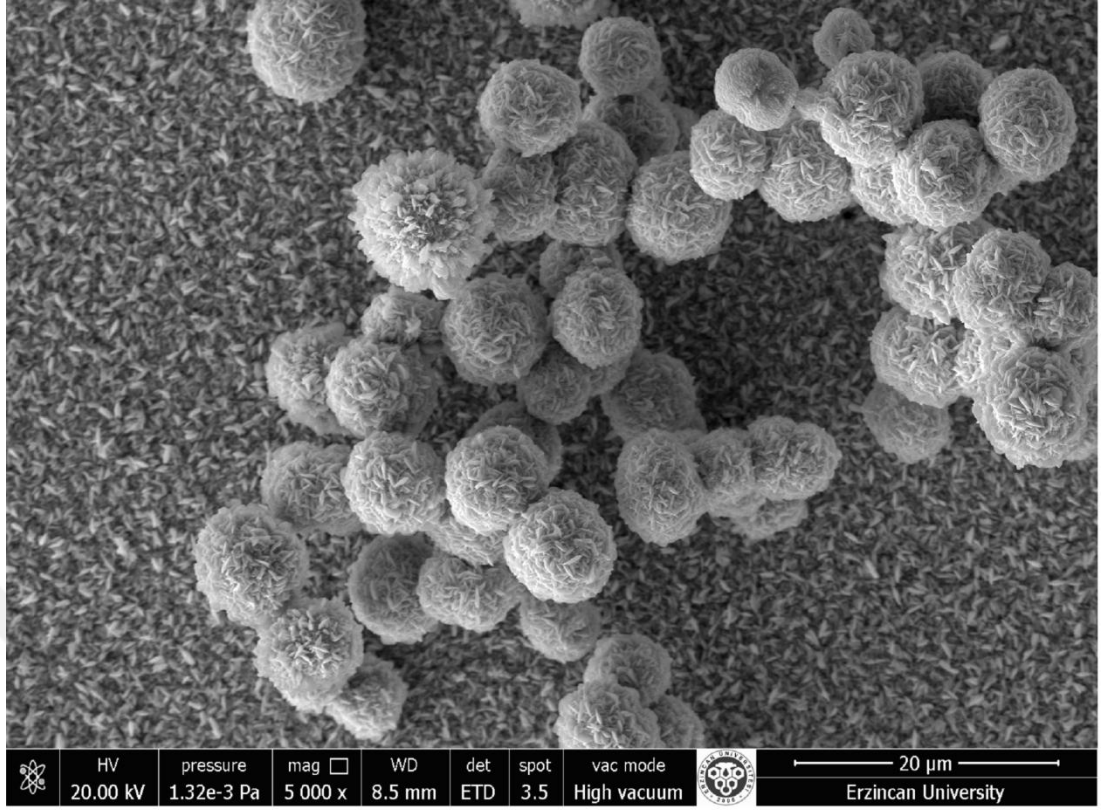
Şekil 4.5. 180 C sıcaklıkta ve 20 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



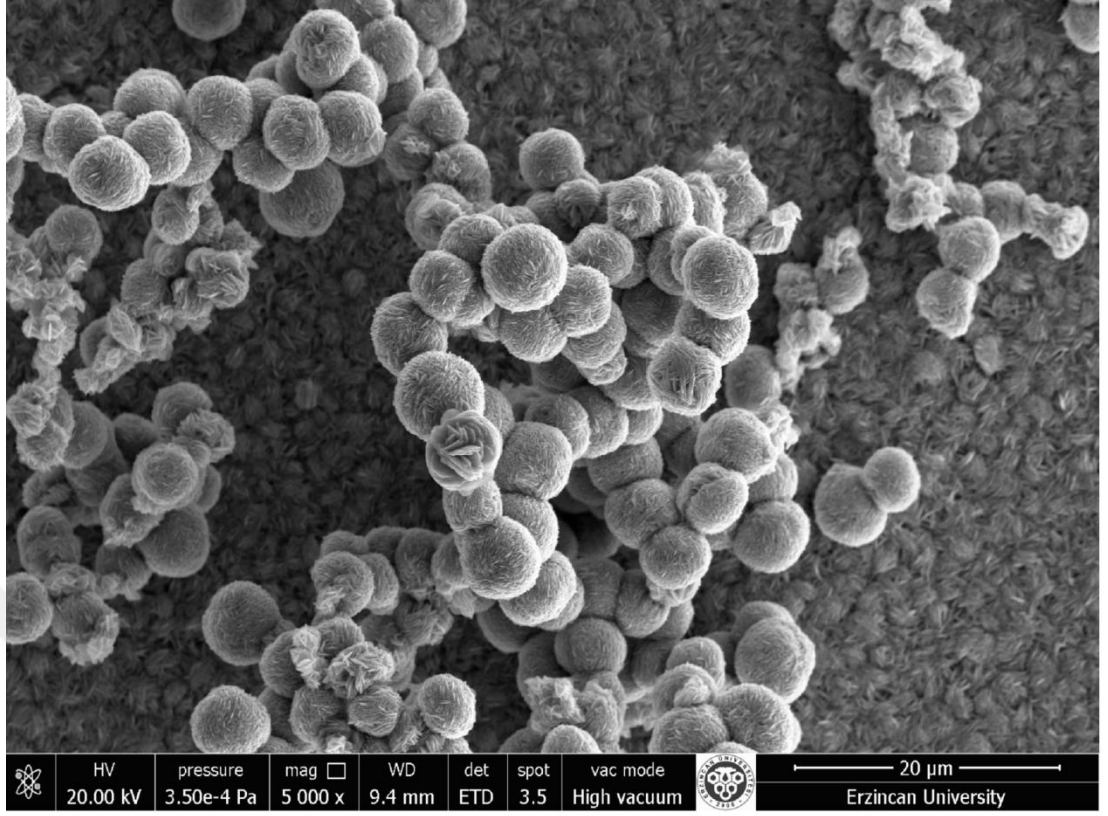
Şekil 4.6. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



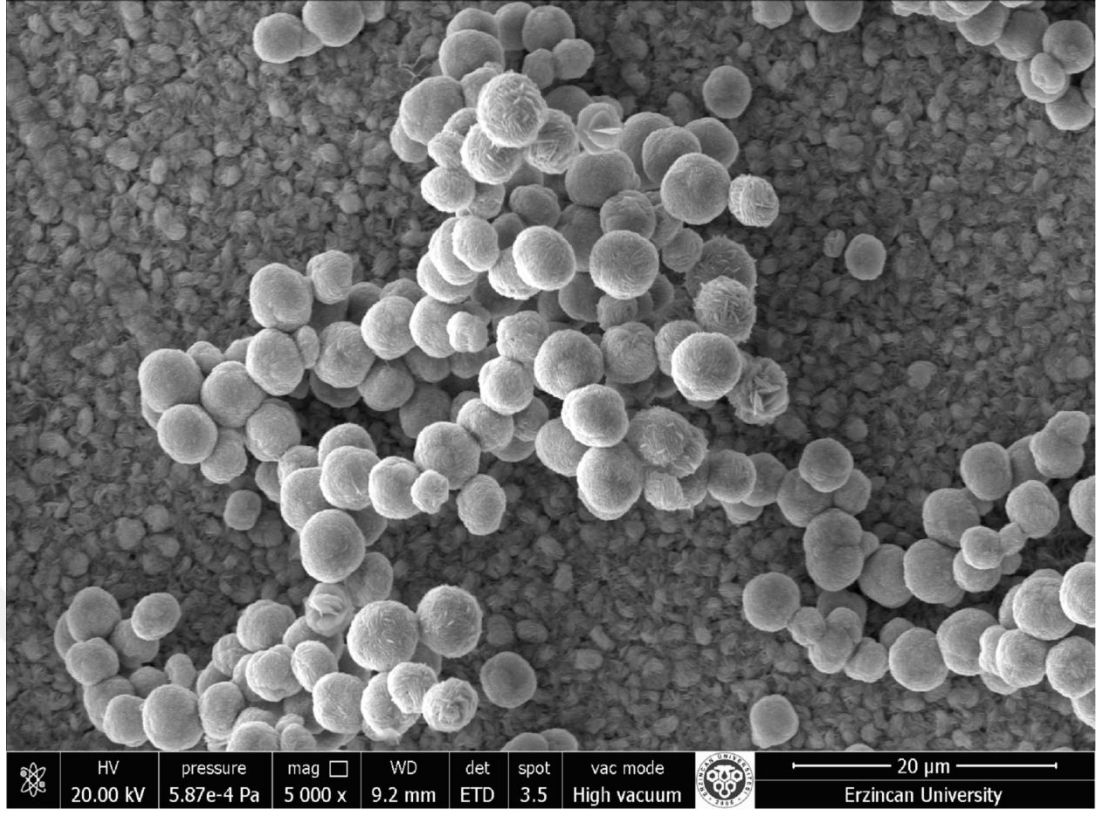
Şekil 4.7. 120 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



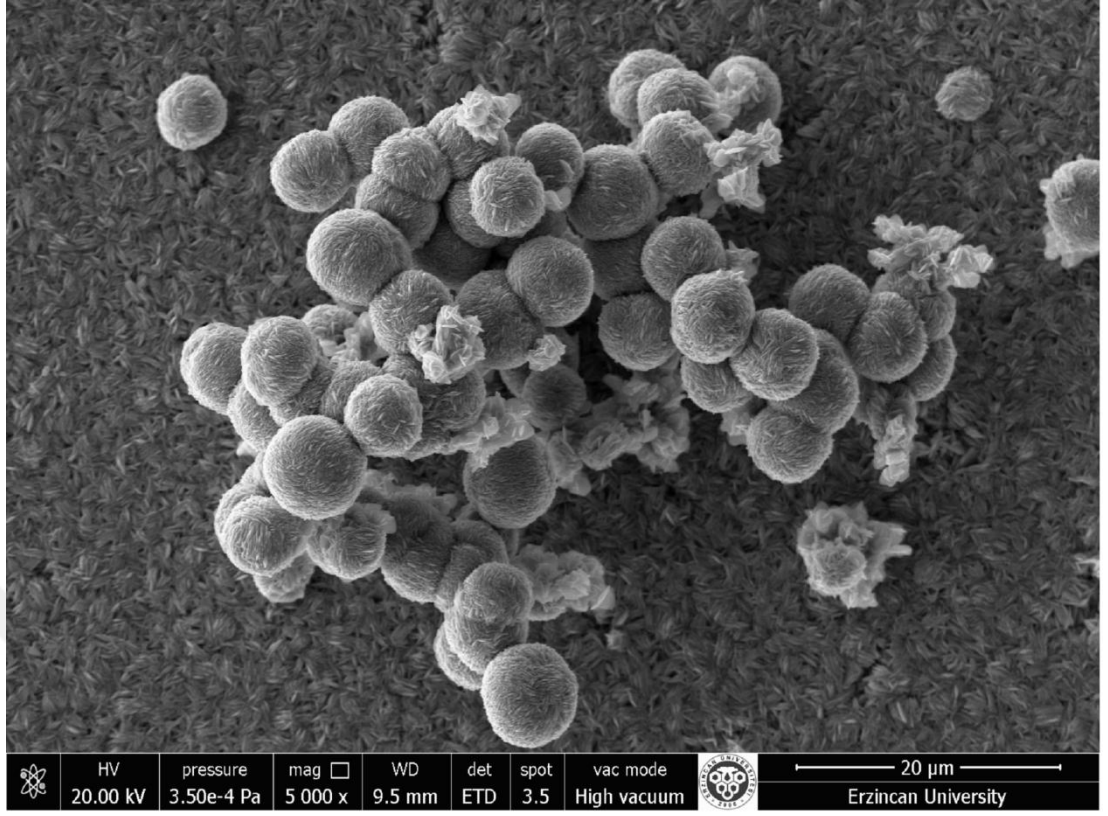
Şekil 4.8. 140 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.9. 160 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



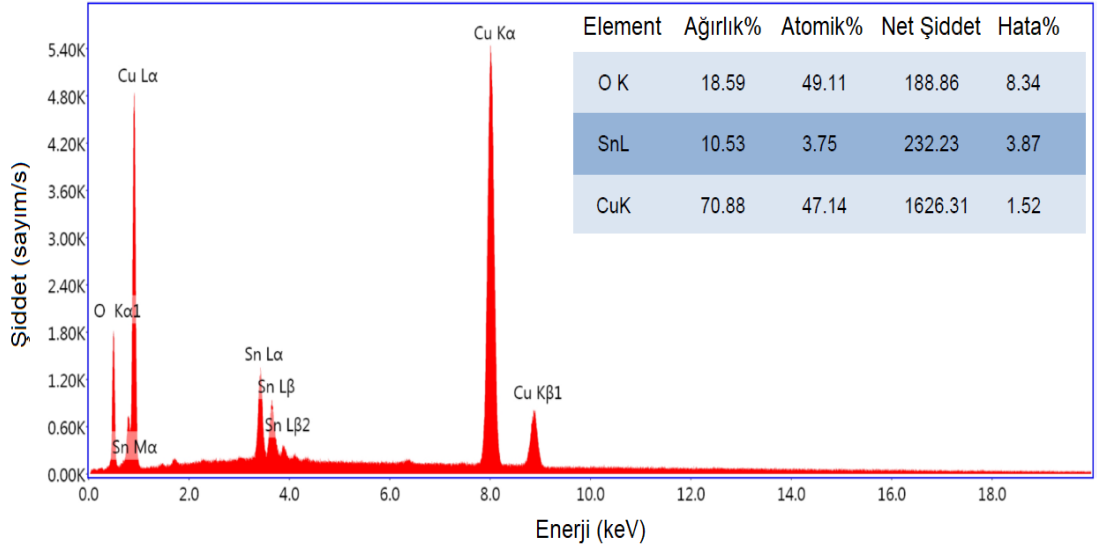
Şekil 4.10. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri



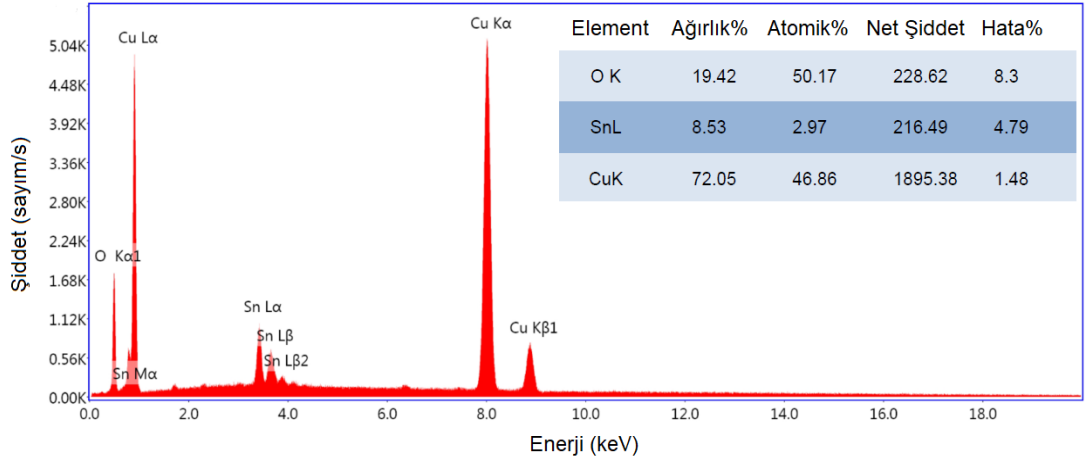
Şekil 4.11. 200 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin SEM görüntüleri

4.5. CuO İnce Filmlerin EDAX Ölçümleri

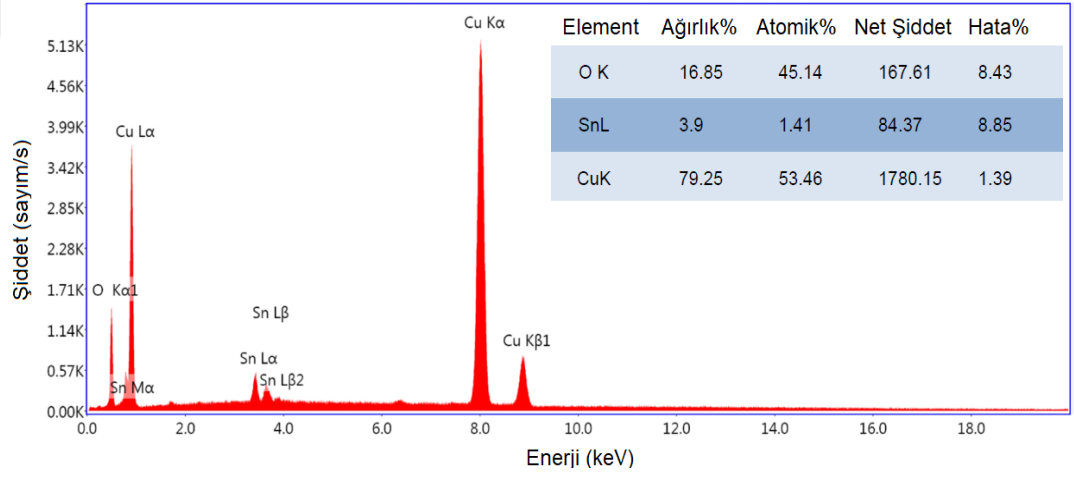
Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin elementel analizi ve sentez süresi ve sıcaklığının atomik oran üzerine etkisi gerçekleştirilen EDAX ölçümleri yardımıyla incelendi. CuO ince filmlerden elde edilen EDAX spektrumları, farklı sentez süreleri için Şekil 4.12-4.15’de; farklı sentez sıcaklıkları için ise Şekil 4.17-4.21’de gösterilmektedir. EDAX spektrumlarından yararlanılarak Cu ve O elementlerinin atomik miktarları ve Cu/O oranları farklı sentez süreleri ve sıcaklıkları için hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre Cu/O oranının sentez süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.22’deki grafiklerle gösterilmiştir.



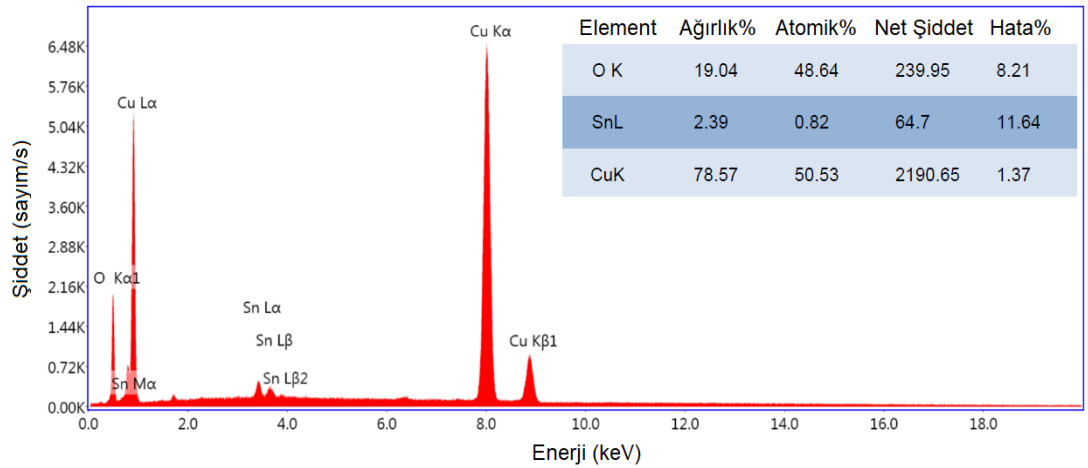
Şekil 4.12. 180 C sıcaklıkta ve 12 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



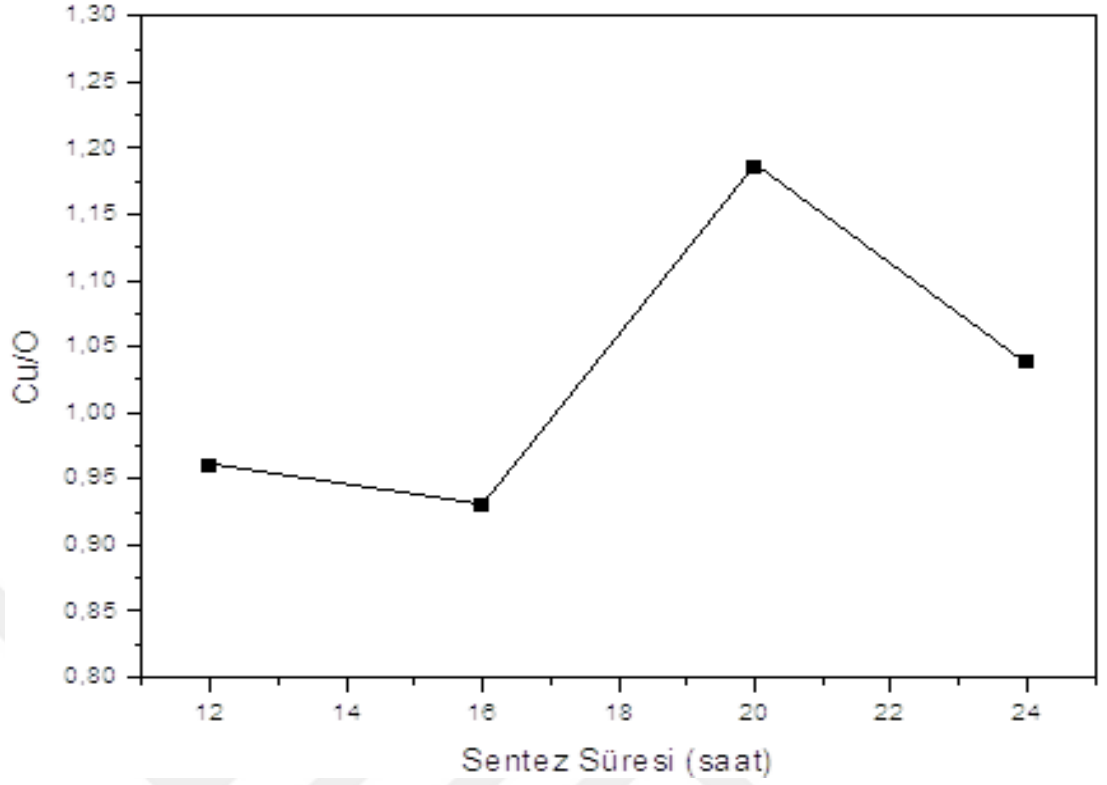
Şekil 4.13. 180 C sıcaklıkta ve 16 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



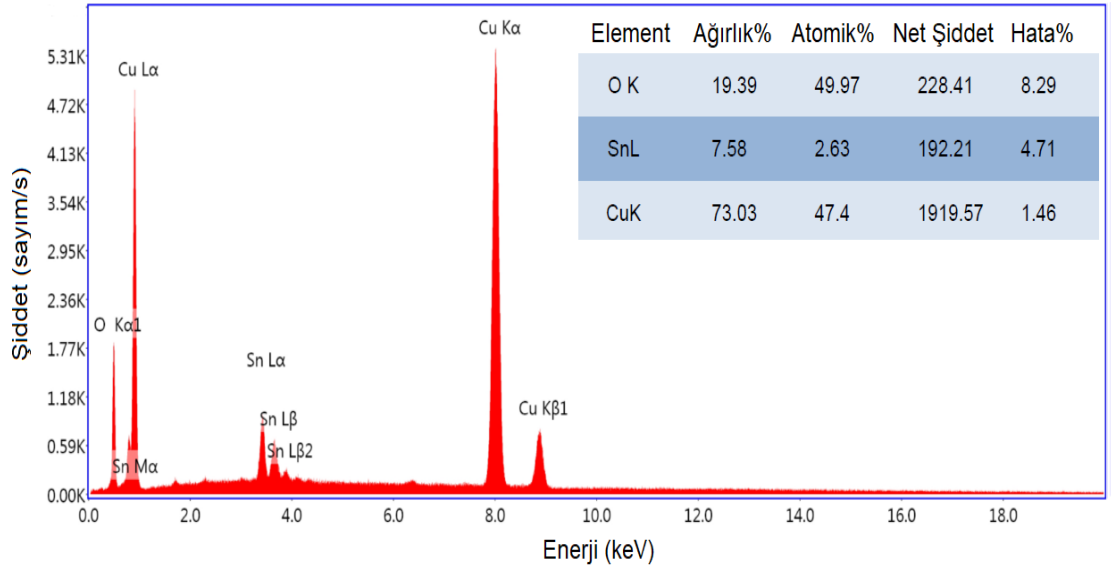
Şekil 4.14. 180 C sıcaklıkta ve 20 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



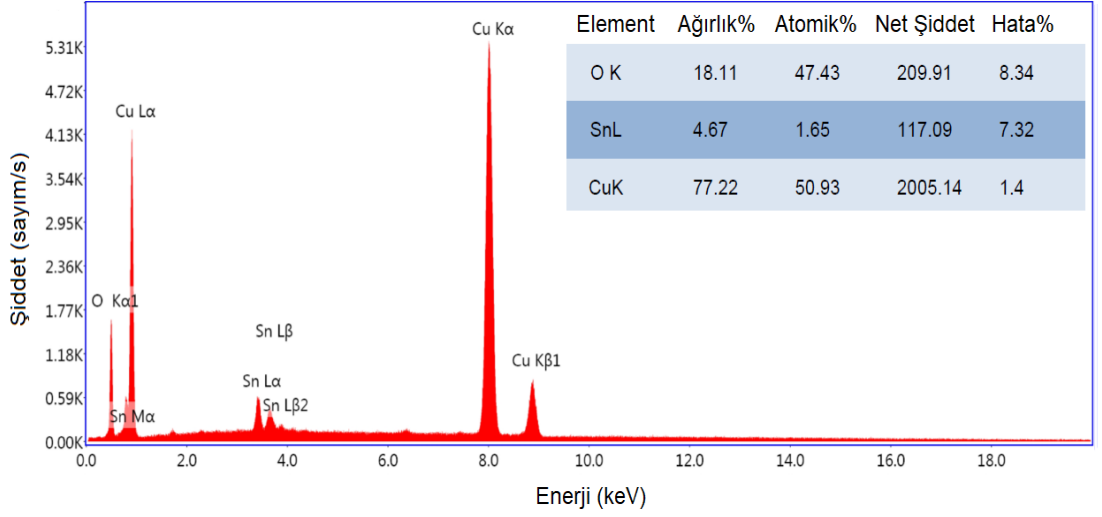
Şekil 4.15. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



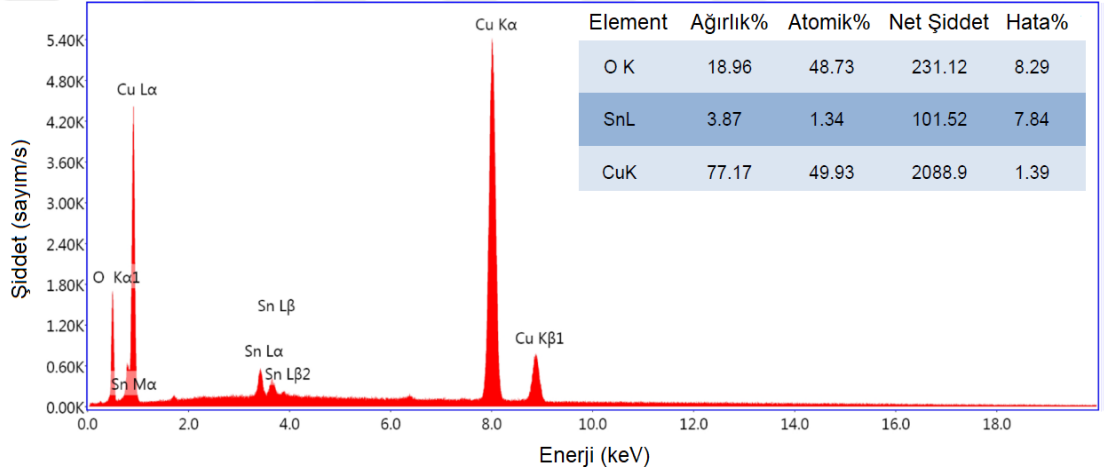
Şekil 4.16. CuO ince filmlerde Cu/O oranının sentez süresine bağlı değişimi



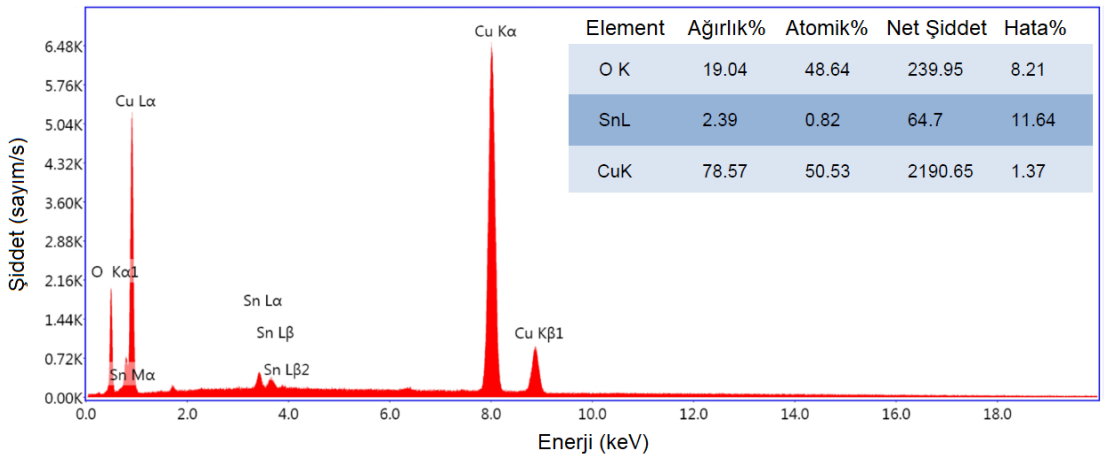
Şekil 4.17. 120 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



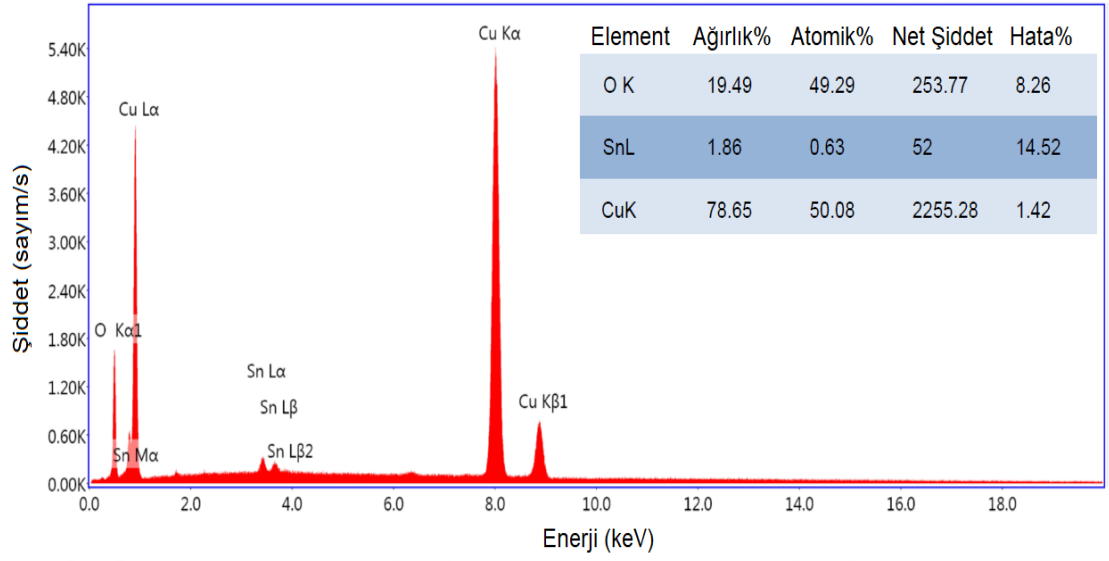
Şekil 4.18. 140 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



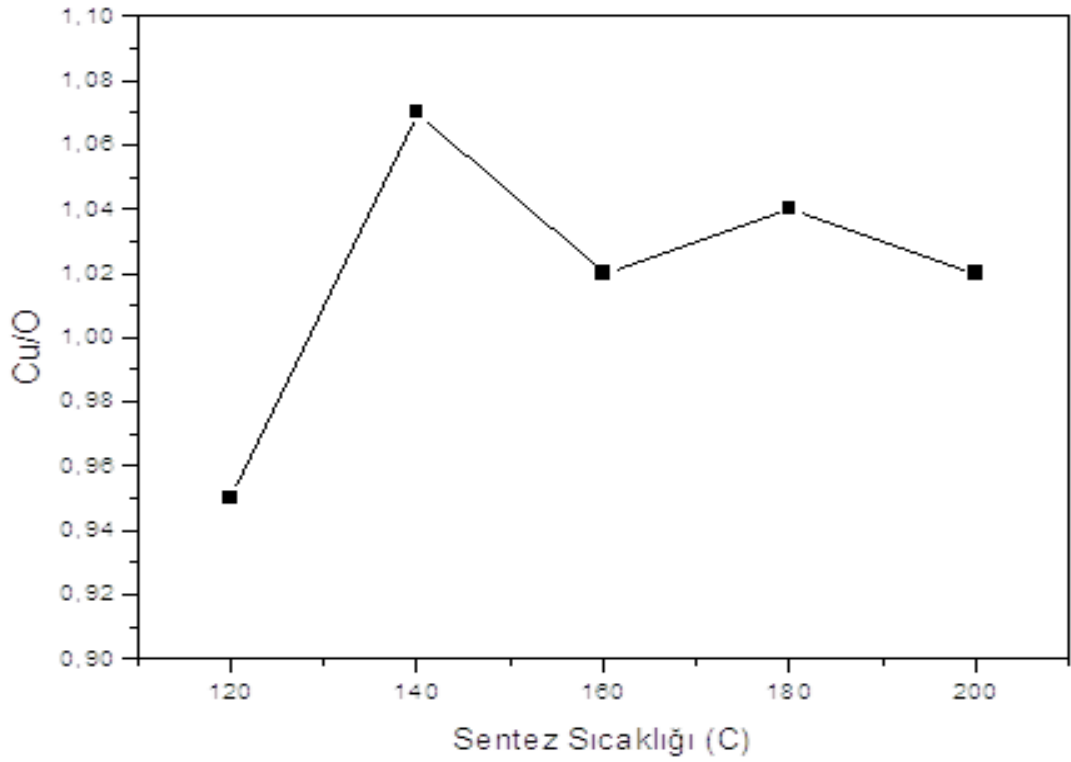
Şekil 4.19. 160 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



Şekil 4.20. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu



Şekil 4.21. 200 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin EDAX spektrumu

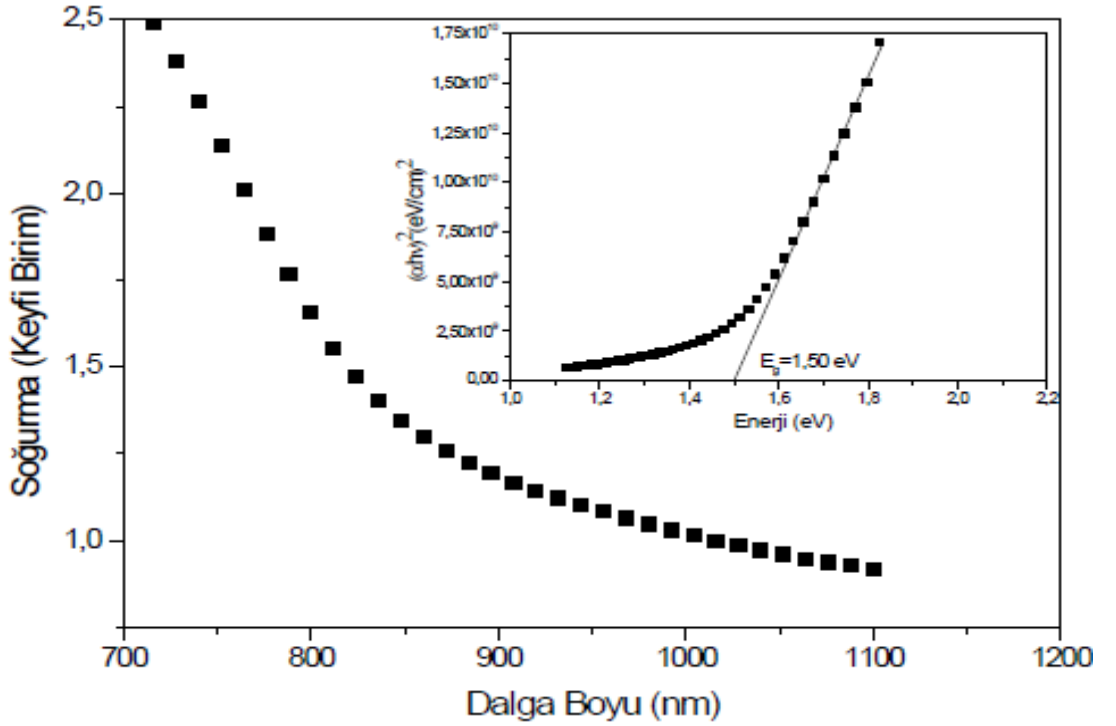


Şekil 4.22. CuO ince filmlerde Cu/O oranının sentez sıcaklığına bağlı değişimi

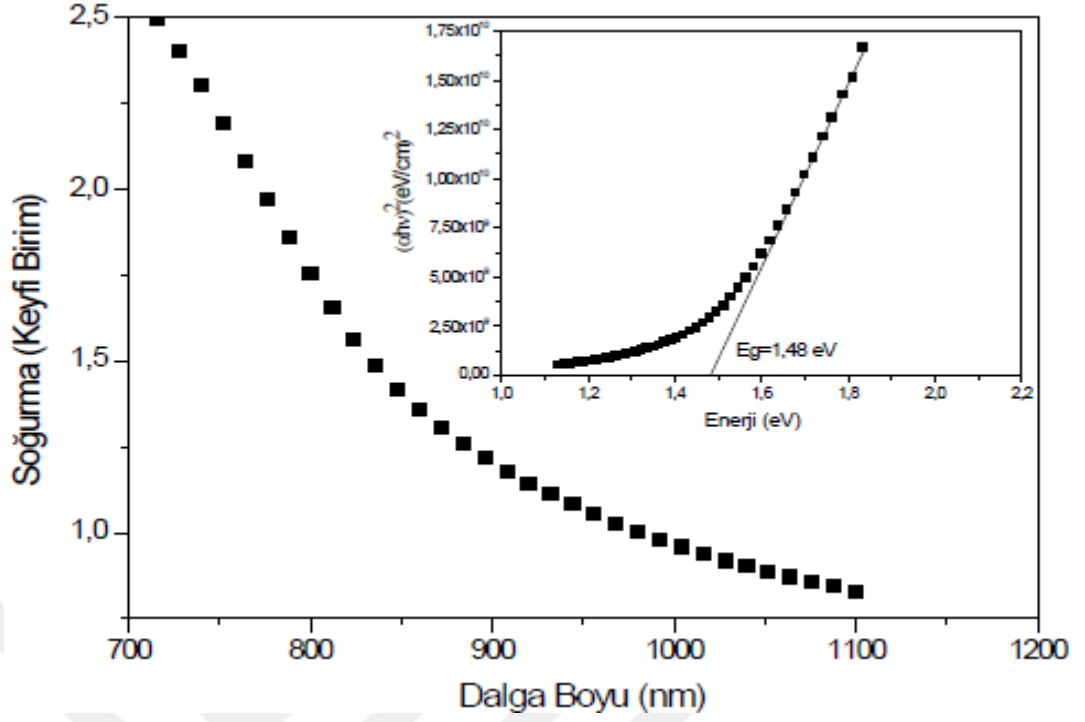
4.6. CuO İnce Filmlerin Optik Soğurma Grafikleri

Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında, UV-1810 DASPC UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 1100-500nm dalga boyu aralığında, 0,1 nm'lik adımlarla gerçekleştirilmiştir. CuO ince filmlerden elde edilen soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği, farklı sentez süreleri için Şekil 4.23-4.26'da; farklı sentez sıcaklıkları için ise Şekil 4.28-4.32'de gösterilmektedir.

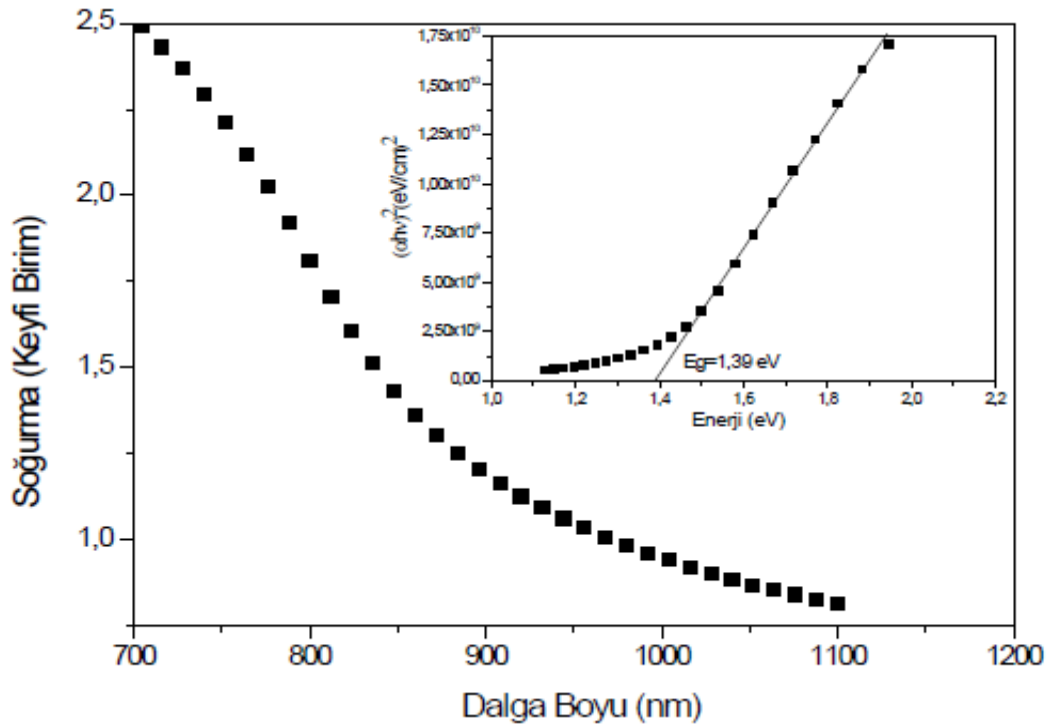
CuO ince filmlerin $(ahv)^2-hv$ grafikleri kullanılarak elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinin sentez süresine ve sentez sıcaklığına bağlı değişimi sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.33'deki grafiklerle gösterilmiştir.



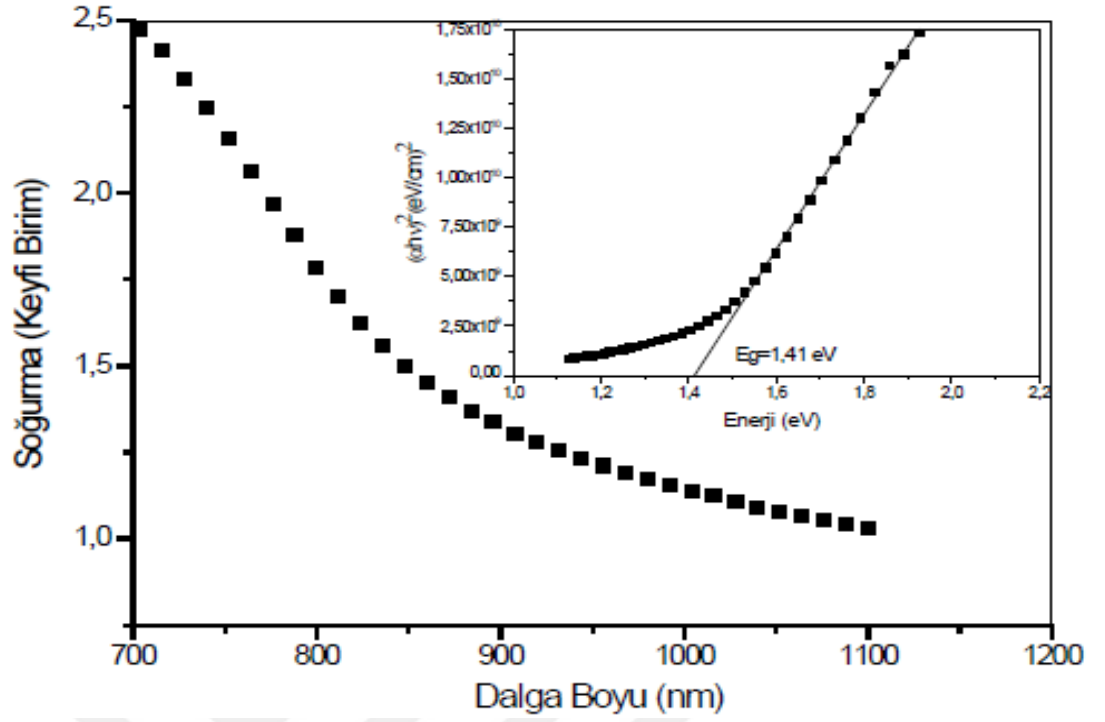
Şekil 4.23. 180 C sıcaklıkta ve 12 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2-hv$ grafiği



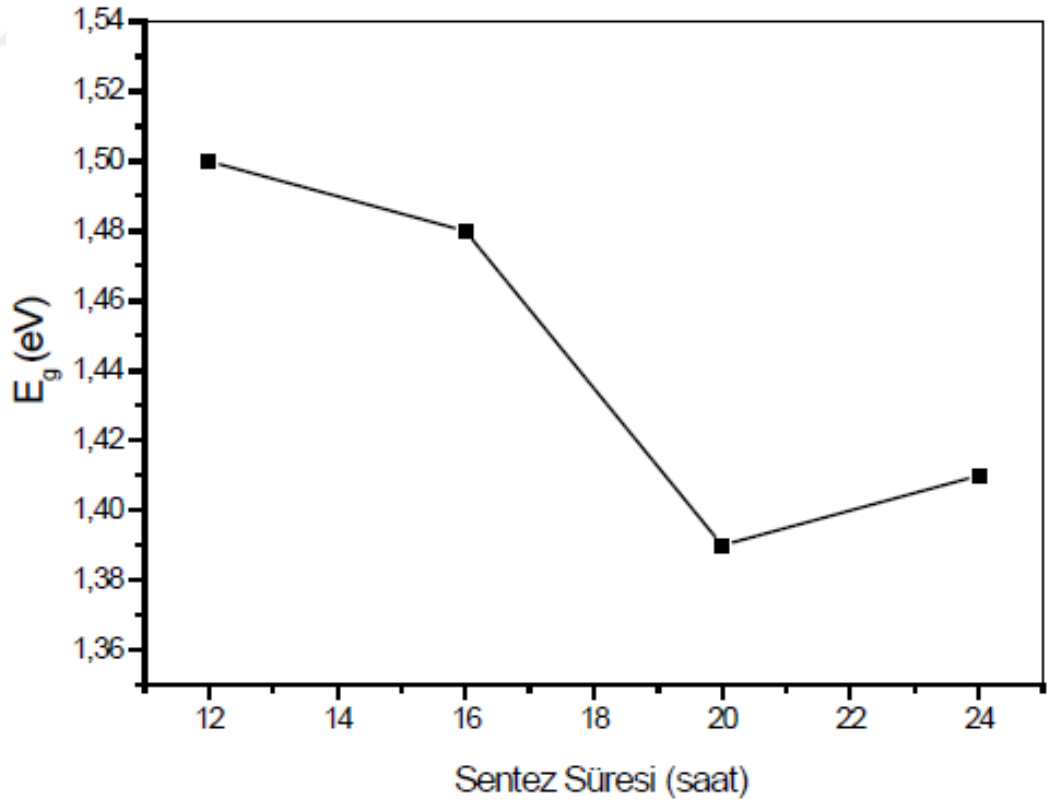
Şekil 4.24. 180 C sıcaklıkta ve 16 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği



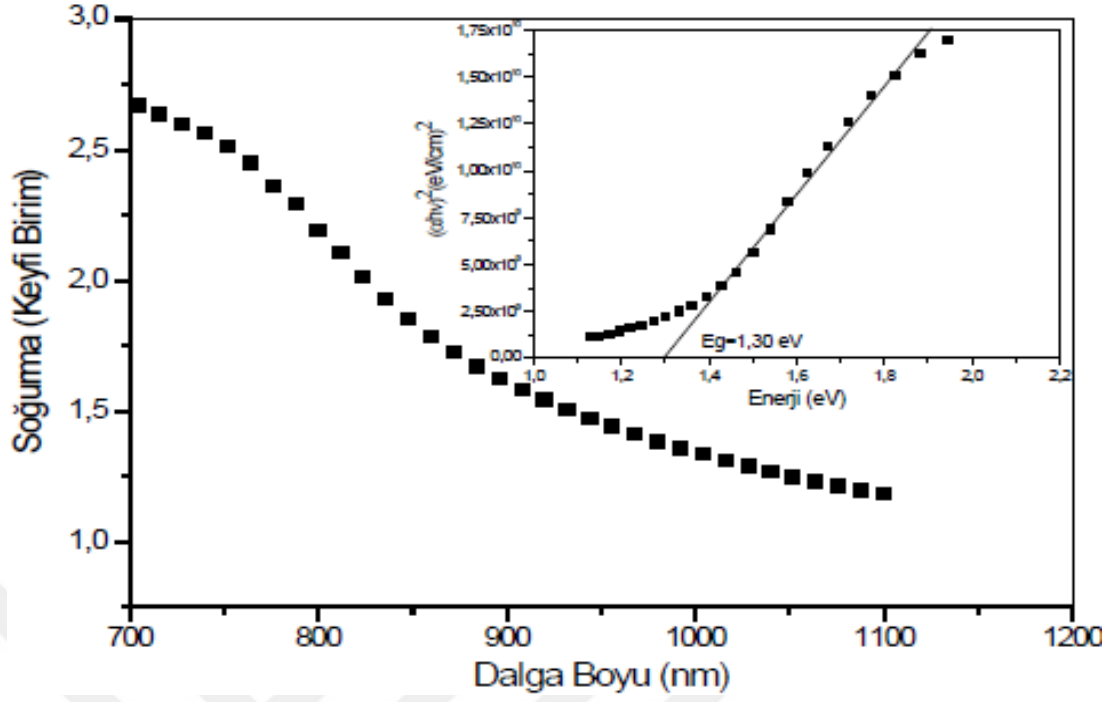
Şekil 4.25. 180 C sıcaklıkta ve 20 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği



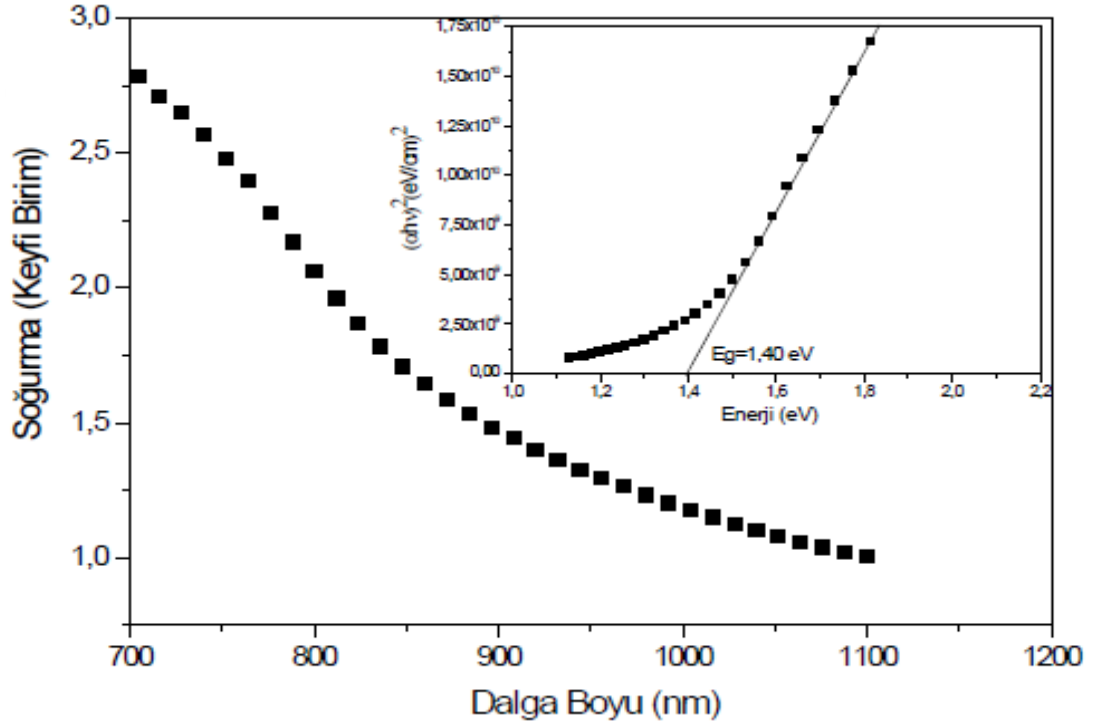
Şekil 4.26. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2 - hv$ grafiği



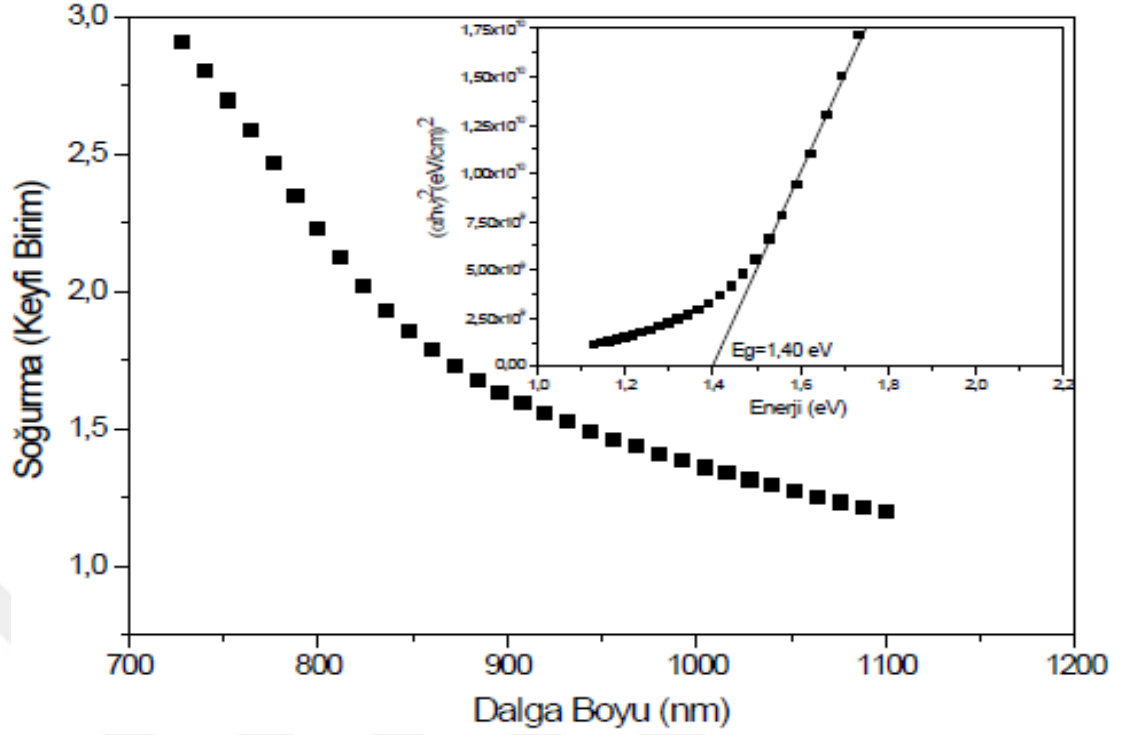
Şekil 4.27. CuO ince filmlerde yasak enerji aralığının sentez süresine bağlı değişimi



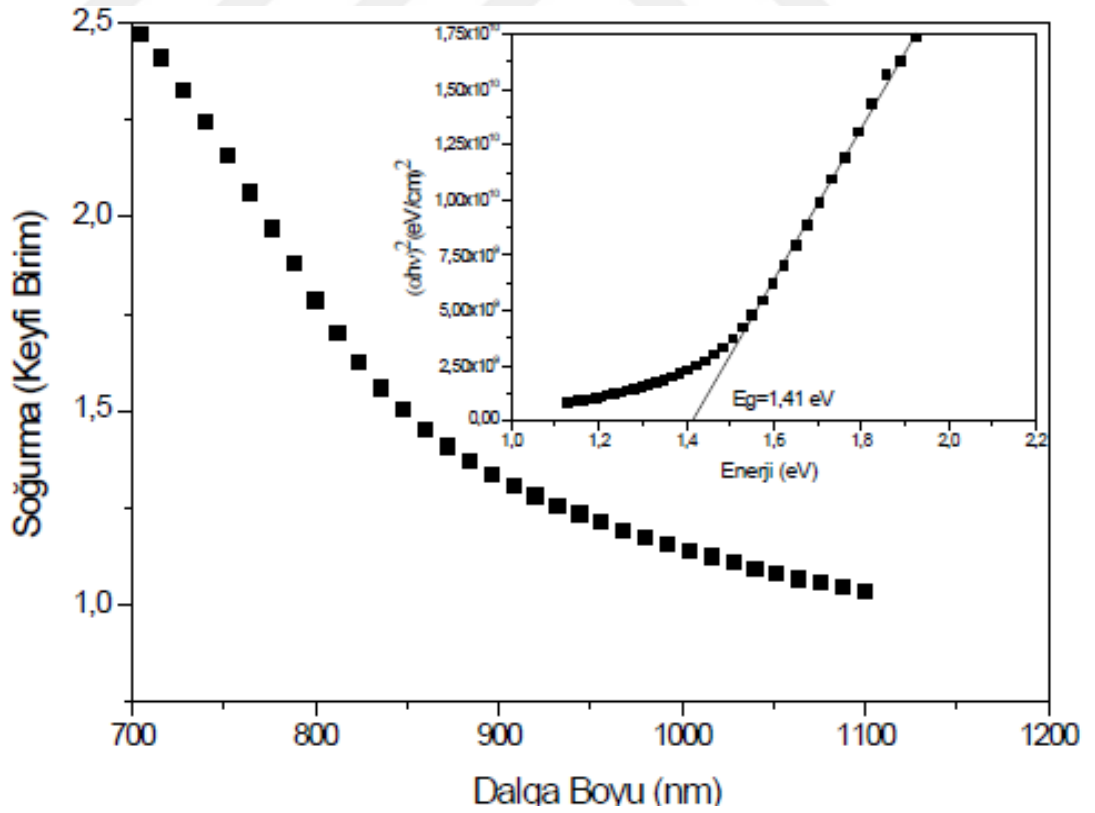
Şekil 4.28. 120 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2 - hv$ grafiği



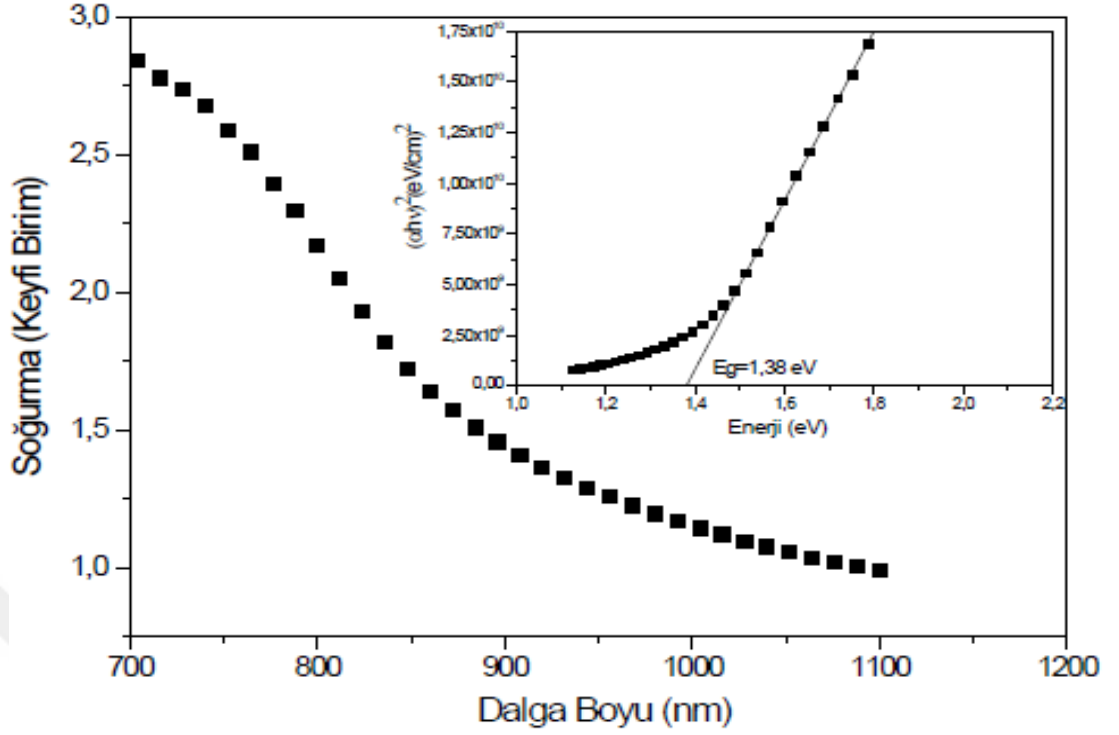
Şekil 4.29. 140 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2 - hv$ grafiği



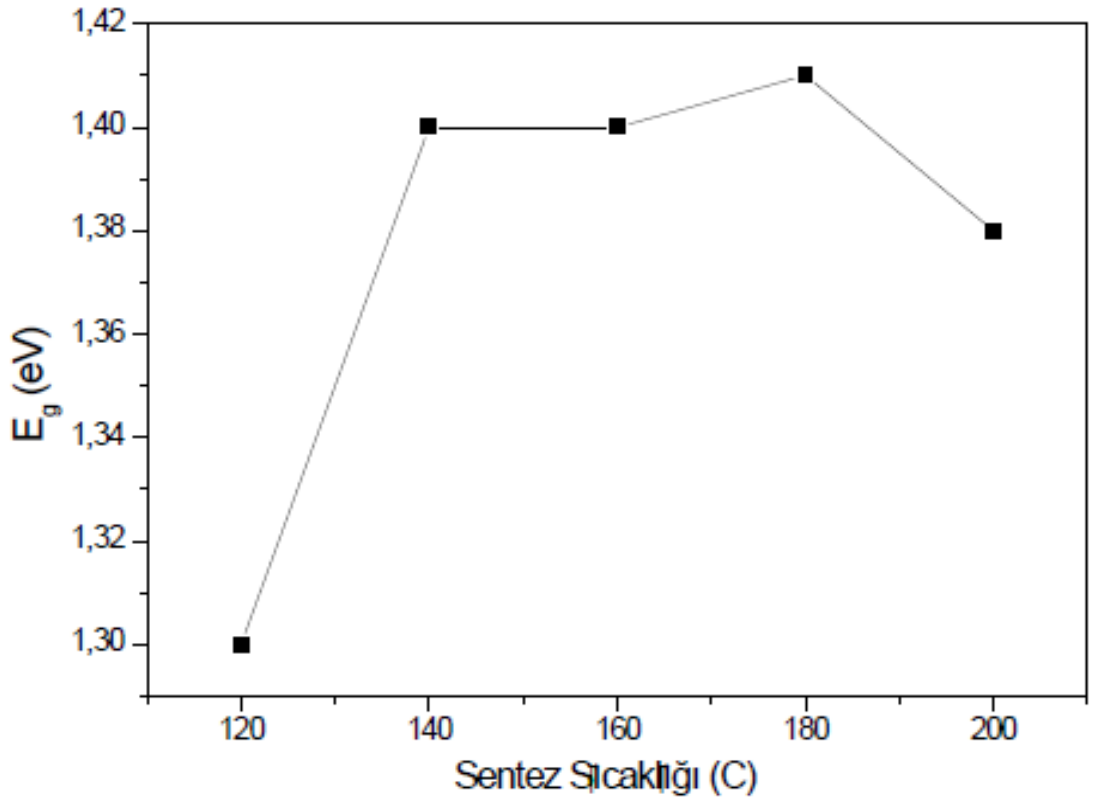
Şekil 4.30. 160 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2 - hv$ grafiği



Şekil 4.31. 180 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2 - hv$ grafiği



Şekil 4.32. 200 C sıcaklıkta ve 24 saat sentez süresinde elde edilen CuO filmlerin soğurma spektrumu ve $(ahv)^2 - hv$ grafiği



Şekil 4.33. CuO ince filmlerde yasak enerji aralığının sentez sıcaklığına bağlı değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında, CuO ince filmler hidrotermal yöntemle FTO altlıklar üzerine farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda büyütülmüş, sentez süresi ve sıcaklığının, elde edilen filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma ölçümleri yardımıyla incelenmiştir.

CuO ince filmleri hidrotermal yöntemle elde etmek için, başlangıçta farklı kaynak çözeltileri, pH değerleri, çözücüler ve altlıklarla deneyler yapıldı. Hemen hemen homojen yapıya sahip CuO ince filmler, FTO altlıklar üzerine, çözücü olarak deiyonize suyun kullanıldığı 0,05 molar ve pH değeri yaklaşık 10,5 olan CuSO₄ kaynak çözeltisinden elde edildi.

Hidrotermal yöntemle elde edilen CuO ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine sentez süresinin etkisini incelemek için, sentez sıcaklığı 180 C’de sabit tutularak 12, 16, 20 ve 24 saat sürelerde dört farklı numune hazırlandı. Sentez sıcaklığının etkisini incelemek için ise, sentez süresi 24 saatte sabit tutularak 120 C, 140 C, 160 C, 180 C ve 200 C’de beş farklı numune hazırlandı.

FTO altlıklar üzerine, hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için XRD ölçümleri yapıldı. Sabit 180C sentez sıcaklığında 12, 16, 20 ve 24 saat sentez süreleri için elde edilen XRD desenleri, Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Sabit 180C sentez sıcaklığında, farklı sentez süreleri için elde edilen XRD desenlerinin tamamında filmlerin polikristal yapıya sahip olduğu, kırınım piklerinin standart değerlerle (JCPDS 45-0937) uyumlu olduğu, FTO ve monoklinik CuO’dan kaynaklanan pikler dışında diğer fazlara ait piklerin bulunmadığı ve ayrıca artan sentez süresinin pik şiddetlerinde genel olarak bir artışa neden olduğu görülmektedir. Elde edilen XRD ölçümleri kullanılarak, hidrotermal yöntemle büyütülen CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve tanecik büyüklüğü değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.1’de düzlemler arası mesafelerin standart değerleri ile birlikte gösterildi. Tablo 4.1’den görüleceği gibi düzlemler arası mesafelerin hesaplanan değerleri ile standart değerler genel olarak uyumludur. Ortaya çıkan küçük uyumsuzlukların kristal yapı kusurlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bunun yanı sıra artan sentez süresi ile birlikte

ortalama tanecik büyüklüğünün de arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar Hu vd. 2016, Janene vd.,2016, Li vd. 2017,ve Meşin., 2012'nin çalışmalarında da elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen CuO ince filmlerin tercihli yönelim, zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu gibi bazı yapısal parametreleri XRD ölçümleri kullanılarak hesaplanmış, elde edilen sonuçlar farklı sentez süreleri için Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Buna göre sentez süresinin elde edilen filmlerin tercihli yönelimi üzerinde bir etkiye sahip olduğu görülebilir. Tablo 4.3'deki Tc değerleri dikkate alındığında 12 ve 20 saat sentez süresi neticesinde filmlerin (111); 16 ve 24 saat sentez süresi neticesinde ise filmlerin (-111) tercihli yönelimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte artan sentez süresi ile birlikte zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu değerlerinde de genel olarak bir azalmanın olduğu yine Tablo 4.3'ten görülebilir.

Hidrotermal yöntem kullanılarak, sabit 24 saat sentez süresinde 120 C, 140 C, 160 C, 180 C ve 200 C sentez sıcaklıklarında elde edilen CuO ince filmlerin XRD desenleri, Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Sabit 24 saat sentez süresinde, farklı sentez sıcaklıkları için elde edilen XRD desenlerinin tamamında yukarıdakine benzer olarak, filmlerin polikristal yapıya sahip olduğu, kırınım piklerinin standart değerlerle (JCPDS 45-0937) uyumlu olduğu, FTO ve monoklinik CuO'den kaynaklanan pikler dışında diğer fazlara ait piklerin bulunmadığı ve ayrıca artan sentez sıcaklığının pik şiddetlerinde genel olarak bir artışa neden olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, Belaqziz vd., 2018, Hu vd., 2016; Liu vd., 2018 ve Hussain vd., 2019'in çalışmalarındaki sonuçlarla uyumludur. XRD ölçümleri kullanılarak, CuO ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve tanecik büyüklüğü değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de düzlemler arası mesafelerin standart değerleri ile birlikte gösterilmiştir. Tablo 4.2'den görüleceği gibi burada da, düzlemler arası mesafelerin hesaplanan değerleri ile standart değerler genel olarak uyumludur. Ortaya çıkan küçük uyumsuzlukların kristal yapı kusurlarından kaynaklandığı düşünülebilir. Sentez sıcaklığının artmasıyla (111) düzlemine ait pik şiddetinin arttığı, dolayısı ile kristal kalitesinde bir iyileşme olduğu görülmüştür. Bu durum, yüksek büyüme sıcaklığının, örgü noktalarına yerleştirmek için taşıyıcılara yeterli termal enerji sağlayabilmesiyle açıklanabilir (Hussain vd., 2019). Bunun yanı sıra artan sentez sıcaklığının, ortalama tanecik büyüklüğünde bir artışa neden olduğu

görülmektedir. Ayrıca elde edilen CuO ince filmlerin tercihli yönelim, zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu gibi bazı yapısal parametreleri XRD ölçümleri kullanılarak hesaplanmış, elde edilen sonuçlar farklı sentez sıcaklıkları için Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Buna göre sentez sıcaklığının da elde edilen filmlerin tercihli yönelimi üzerinde bir etkiye sahip olduğu görülebilir. Tablo 4.4'deki Tc değerleri incelendiğinde 120 C, 160 C ve 200 C sentez sıcaklıkları neticesinde filmlerin (111); 140 C ve 180 C sentez sıcaklıklarında ise filmlerin (-111) tercihli yönelimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, artan sentez süresine benzer şekilde, artan sıcaklığın da zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu değerlerinde genel olarak bir azalmaya neden olduğu yine Tablo 4.4'ten görülebilir.

Sentez süresi ve sıcaklığının, hidrotermal yöntemle elde edilen CuO ince filmlerin yüzey özellikleri üzerine etkisi, SEM ölçümleri yardımıyla incelenmiş, 5000 ve 30000 büyütmedeki SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.3-4.6 ve Şekil 4.7-4.11'de gösterilmiştir. Farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda elde edilen CuO ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm filmlerin yüzeylerinde denizkestanesine benzer küresel yapıların bir araya gelmesiyle oluşmuş adacıkların bulunduğu açıkça görüldü. Bunun yanı sıra artan sentez süresi ve sıcaklığının genel olarak, bu adacıkların büyüklüğünün artmasına neden olduğu da belirlendi. Elde edilen bu sonuçlar Bhuvaneshwari vd., 2016 ve Margoni vd., 2017 nin çalışmalarında elde edilen sonuçlarla uyumludur. Sentez sıcaklığının artması, belirli bir sıcaklık değerine kadar denizkestanesi benzeri yapıların oluşumundan sorumlu olan çekirdeklenme merkezlerinin sayısını artırabilen daha hızlı bir hidrolizi tetiklemektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda Şekil 4.11. de görüldüğü gibi yüzeyde çözülmelerin başlamasına, yüksek yüzey enerjisi ve daha yüksek büyüme hızının neden olduğu düşünülebilir (Mali vd. 2013). Ayrıca 30000 büyütmedeki SEM görüntüleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, buradaki denizkestanesine benzer küresel yapıların rastgele yönelimli nano-çubuklardan meydana geldiği görüldü.

Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen CuO ince filmlerin elementel özelliklerini incelemek için EDAX ölçümleri yapıldı. Elde edilen EDAX spektrumları farklı sentez süreleri ve sıcaklıklar için sırasıyla Şekil 4.12-4.15 ve Şekil 4.17-4.21'de gösterilmiştir. Bunun yanı sıra CuO ince filmlerde Cu/O oranının

sentez süresi ve sıcaklığına bağlı değişimi EDAX spektrumları yardımıyla hesaplandı ve elde edilen sonuçlar grafik halinde sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.22’de gösterildi. EDAX spektrumlarının tamamında Cu ve O elementlerine ait piklerin bulunması bu elementlerin filmlerde bulunduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bunun dışında elde edilen spektrumlarda yine tamamında görülen ve Sn elementine ait küçük pikler ise FTO altlık malzemedeki kaynaklanmaktadır. EDAX sonuçları incelendiğinde filmlerde bulunan Sn miktarının hem artan sentez süresi hem de artan sentez sıcaklığı ile azaldığı açıkça görülebilir. Bu durum SEM ölçümlerinden elde edilen, film yüzeylerindeki adacıkların büyüklüğünün artan sentez süresi ve sıcaklığıyla arttığı, sonucuyla uyumludur. Sentez sıcaklığın artması ile beraber (120-200 C) daha fazla 3D yapının oluştuğu, buradan yola çıkılarak morfolojik yapının termal yöntemle kontrol edilebileceği söylenebilir. Cu/O oranının sentez süresi ve sıcaklığına bağlı değişim grafikleri incelendiğinde ise (Şekil 4.16 ve Şekil 4.22) tüm numunelerde Cu/O oranının 1 civarında olduğu, bir başka deyişle hemen hemen stokiometrik numunelerin elde edildiği ve Cu/O oranının sentez süresi ve sıcaklığına bağlı olarak kayda değer bir değişim göstermediği görüldü.

CuO ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için oda sıcaklığında elde edilen soğurma spektrumları ve $(ahv)^2-hv$ grafikleri, farklı sentez süreleri ve sıcaklıklar için, sırasıyla Şekil 4.23-4.26 ve Şekil 4.28-4.32’de gösterilmektedir. Elde edilen tüm $(ahv)^2-hv$ grafiklerinde lineer bölgenin varlığı tüm filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Bunun yanı sıra bu lineer bölgeye yapılan fitin, $(ahv)^2=0$ ’da enerji eksenini kestiği noktadan numunelerin yasak enerji aralığı değerleri bulunarak farklı sentez süreleri ve sıcaklıklar için sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.33’deki grafiklerde gösterilmiştir. Şekil 4.27’ye bakıldığında artan sentez süresinin CuO ince filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde bir miktar azalmaya neden olduğu görülebilir. Bu durum Şekil 4.1’den de görüleceği gibi artan sentez süresine bağlı olarak kristal yapıda meydana gelen iyileşmeye bağlanabilir (Margoni vd., 2018). Şekil 4.33’e bakıldığında ise artan sentez sıcaklığının CuO ince filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde düzenli ve kayda değer bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Tüm numuneler için elde edilen yasak enerji aralığı değerleri 1,50-1,38 eV aralığında olup, bu sonuç literatürle uyumludur (Chen vd., 2018; Muiva vd., 2017; Gençyılmaz vd., 2017).

Özet olarak, bu çalışmada, fotovoltaiik ve fotokatalitik uygulamalardan sensörlere kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahip, önemli bir geçiş metal oksit malzeme olan CuO ince filmler, kolay uygulanabilen ve ekonomik bir kimyasal film büyütme yöntemi olan hidrotermal yöntemle büyütülmüştür. Çözücü olarak sadece suyun kullanıldığı bu çalışmada CuO ince filmler, farklı sentez süresi ve sıcaklıklarda tek faz ve hemen hemen stokiyometrik olarak elde edilmiş ve bu filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 120 C-200 C sıcaklık aralığındaki bütün çalışmalarda CuO nanoparçacıkların sentezlenebildiği görüldü. XRD ve SEM incelemesinde CuO nun monoklinik yapıyı koruduğu, sentez süresi ve sıcaklığındaki artışla beraber denizkestanesi görünümdeki yaklaşık 5µm çapında birbirine benzer CuO kürelerin çok sayıda bir araya gelerek bir yapı oluşturduğu görüldü. Benzer sonuçlara Hu vd., 2016'nın çalışmalarında da ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçların hidrotermal yöntemin kullanıldığı metal oksit malzemelerle ilgili yapılacak çalışmalarda faydalı olacağı kanaatindeyim.

KAYNAKLAR

- Ahn, H. J., Shim, H. S., Kim, W. B., Sung, Y. E. and Seong, T. Y. (2009) “Co-sputtering growth and electro-oxidation properties of Pt–CuO nanocomposites for direct methanol thin film fuel cells”, *Journal of alloys and compounds*, 471(1), L39-L42.
- Aksoy, M., (2015). “InSe ve InSe:Zn Yarıiletkenlerin Bridgman/Stockbarger Tekniğiyle Büyütülmesi Ve Yapısal Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Arıĝ, E., (2010). “Nano Yapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Arslan, H., (2013).” Titanyum Yüzeyinde Anodizasyon Yöntemi İle TiO₂ Nanotüp Eldesi Ve Nanotüplere Ag Katkısı”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- Astam, A., (2006). “InSe İnce Filmlerin SILAR Yöntemi ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Balamurugan, B., Mehta, B. R., Avasthi, D. K., Singh, F., Arora, A.K., Rajalakshmi, M., Raghavan, G., Tyagi, A. K., and Shivaprasad, S. M. (2002). “Modifying the Nanocrystalline Characteristics—structure, Size, and Surface States of Copper Oxide Thin Films by High-Energy Heavy-Ion Irradiation.” *Journal of Applied Physics* 92 (6). American Institute of Physics: 3304–10.
- Belaqziz, M., Medjonoun, K., Djessas, K., Chehouani, H. and Grillo, S.E. (2018) “Structural and optical characterizations of Cu₂SnS₃ (CTS) nanoparticles synthesized by one-step green hydrothermal route”, *Materials Research Bulletin* 99 182-188
- Bhuvaneshwari, S. and Gopalakrishnan, N. (2016) “Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing”, *Journal of Colloid and Interface Science* 480 76-84
- Bilgen, Y., (2008). “Sol-gel yöntemi ile üretilen nano kristal ZnO:Ga ince filmlerinin optik ve mikro yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü*, Kocaeli.
- Brown, K. E. R., Choi, S.K., Williams, D. E., Shumsky, M. G., Golden, T. D., Van Aken, D. C., Lara, V. H. and Domen, K. (2006) “Electrochemical Synthesis and Characterization of Transparent Nanocrystalline Cu₂O Films and Their Conversion to CuO Films.” *Chemical Communications* 138 (31). The Royal Society of Chemistry: 3311.

- Bulut, V., (2015). “Farklı Optik Özelliklere Sahip Cu₂O ve CuO Nanoyapılarının Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması ve Karakterizasyonu”. Yüksek Lisans Tezi, **Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bingöl.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2006) “A Novel Method of Advanced Materials Processing”, **Journal of Material Science**, 41, 1294–1682.
- Callister, W.D., (1997) *Materials Science and Engineering – An Introduction*, **John Wiley and Sons**, New York, USA,.
- Chang, S. S., Lee, H. J. and Park, H. J., (2005) “Photoluminescence properties of spark-processed CuO” **Ceramics international** 31(3), 411-415.
- Chen, J.T., Zhang, F., Wang, J., Zhang, G.A., Miao, B.B., Fan, X.Y., Yan, D. and Yan, P.X., (2008) “CuO Nanowires Synthesized by Thermal Oxidation Route”, **Journal of Alloys and Compounds** 454, 268-273.
- Chen, Y., Zhang, L., Zhang, H., Zhong, K., Zhao, G., Chen, G., Lin, Y., Chen, S. and Huang, Z., (2018) “Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array” **Ceramics international** 44, 1134-1141.
- Cho, W.S., Yashima M, Kakihana M, Kudo A, Sakata T. and Yoshimura M. (1997) “Active electrochemical dissolution of molybdenum and application for room-temperature synthesis of crytallized luminescent calcium molybdate film”, **Journal of The American Ceramic Society**, 80, 765-769.
- Cullity, B.D., (1966) “Difraksiyon Demetlerinin Doğrultuları” *X-Işınları Difraksiyonu*, (Çev: Sümer, A.), **İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları**, İstanbul, 87.
- Çakır, M.C., (2014). “Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi**, Ankara.
- Çetin, C. (2017), “Sılar Yöntemiyle Büyütülen Cu₃SnS₄ İnce Filmlerde Tavlama Sıcaklığının Filmlerin Yapısal Ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, **Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzincan.
- Demirci, B., (2006). “İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir.
- Engin, M., (2006). “CuO:Zn Filmlerinin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir.
- Eren, O., (2006). “Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir.

- Feng, S.H. and Li, G.H. (2017) “Modern İnorganic Synthetic Chemisty Second Edition”, *Elsevier* ISBN:978-0-444-63591-4. S.73-100.
- Gençyılmaz, O. ve Taşköprü, T. (2017) “Effect of pH on the synthesis of CuO films by SILAR method”, *Journal of Alloys and Compounds* 965, 1205-1212
- Ghosh, B., Das, M., Banerjee, P., Das, S.,(2008) “Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method”, *Applied Surface Science* 254, 6436-6440.
- Gürakar, S., (2009). “Antimon Katkılı Kalay Oksit/Bakır Oksit/Metal Diyotların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Hirano, S., (1987) “Hydrothermal processing of ceramics”, *American Ceramic Society Bulletin*. 66, 1342-1344
- Hu, X., Zhang, T., Chen, J., Gao, H. and Cai, W., (2016) “Novel synthesis of CuO nanofiber balls and films and their UV–visible light filtration property”, *Ceramics International* 42, 8505–8512
- Hussain, S., Jacob, J., Riaz, N., Mahmood, K., Ali, A., Amin, N., Nabi, G., Isa, M. and Mahmood, M.H.R, (2019) “ Effect Of Growth Temperature On Catalyst Free Hydrothermal Synthesis Of Crystalline SnO₂ Micro-Sheets”, *Ceramics International* 45, 4053–4058
- Janene, F., Dhaouadi H., Arfaoui, L., Etteyeb, N. and Touati, F., (2016) “Nanoplate-like CuO: Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties”, *Ionics* 22, 1395–1403
- Jelinski, L.W., Graedel, T.E, Laudise R.A., McCall D.W. and Patel C.K. (1992) “Industrial ecology: concepts and approaches”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 89, 793-797
- Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K. and Okuya, M., (2001) “Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the Spray 111 pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films,” *Solid State Ionics*, 141-142, 463-470.
- Kannaki, K., Ramesh, P.S. and Geetha, D., (2012) “Hydrothermal synthesis of CuO Nanostructure and Their Characterizations”, *International Journal of Scientific & Engineering Research* Volume 3, Issue 9, September- 1 2229-5518
- Karabat, M.F., (2014). “P Tipi Silisyum Tabanlı Altık Üzerine Cuo Maddesinin Kaplanarak Elde Edilen Yapıların Akım İletim Mekanizmaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bingöl.

- Kartal, C., (2015). “Bakır Oksit Nanoyapılarının Upd Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Komarneni, S., Fregeau, E., Breval, E. and Roy, R. (1988) “Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and Their Sintering”, *Journal of The American Ceramic Society* 71:26
- Lee J.H., Kumagai N., Watanabe T. and Yoshimura M. (2002) “Direct fabrication of oxide films by a microwave–hydrothermal method at low temperature”, *Solid State Ionics* 151:41
- Lencka MM, Andreko A, and Riman RE. (1995) “Hydrothermal Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions: Thermodynamic Modeling and Experimental Synthesis”, *Journal of The American Ceramic Society*, 10, 78:2609
- Lester E, Blood P, Li J, and Poliakoff , M. (2006) “Reactor geometry and supercritical water reactions”, *Invited Talk*, ISHR & Sendai, Japan August 5–9
- Li, W.J., Shi, E.W., Zhong, W.Z. and Yin, Z.W. (1999) “Growth mechanism and growth habit of oxide crystals”, *Journal of Crystal Growth*, 203, 186-196,
- Liu , Z., Liu, X., Lu, Q., Wang, Q. and Ma, Z., (2019) “TiOF₂/TiO₂ Composite Nanosheets: Effect Of Hydrothermal Synthesis Temperature On Physicochemical Properties And Photocatalytic Activity”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 214–222
- Li, L., Liu, C., Qiu, Y., Mitsuzak, N. and Chen, Z. (2017) “The influence of the hydrothermal temperature and time on morphology and photoelectrochemical response of a-Fe₂O₃ photoanode”, *Journal of Alloys and Compounds* 696, 980-987
- Yoshimura, M. and Byrappa , K. (2008) “Hydrothermal processing of materials: past, present and future”, *Journal of Material Science*, 43, 2085–2103
- Macak, Jm., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R. ,(2007) “Properties and Applications”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 3-18
- Mageshwari, K. and Sathyamoorthy, R. (2013) “Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 337-343.
- Mali, S.S., Kim, H., Shim, C. S., Patil, P. S., Kim, J. H. and Hong, C. K. (2013). “Surfactant free most probable TiO₂ nanostructures via hydrothermal and its dye sensitized solar cell properties”. *Scientific Reports*, 3, 3004.

- Margoni, M.M., Mathuri, S., Ramamurthi, K., Bab, R.R., Ganesh, V. and Sethuraman, K.(2018), “Hydrothermally grown nano and microstructured V₂O₅ thin films for electrochromic application”, *Applied Surface Science*, 449, 193–202
- Mariappan, R., Ponnuswamy, V., Mohan, S.M., Suresh, P. and Suresh, R. (2012) “The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films”, *Materials Science Semiconductor Processing*, 15, 174–180
- Maruyama, T. (1998) “Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate”, *Solar Energy Materials & Solar cells*, 56, 85-92
- Meşin, T., 2012 Katalitik Uygulamalar İçin Tek Kristal CeO₂ Nanoparçacıklarının Hidrotermal Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Moon, W.S., Whoo, S.I. and Park, S.B. (2000) “Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition,” *Thin Solid Films*, 359, 77-81
- Morales, J., Sánchez, L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R., and Sánchez, M.(2004) “Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells”, *Electrochimica Acta*, 49(26), 4589-4597
- Muiva, C.M., Juma, A.O., Lepodise, L.M., Maabong, K. and Letsholathebe, D.(2017) “Surfactant assisted chemical bath deposition based synthesis of 1-D nanostructured CuO thin films from alkaline baths”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 67, 69-74
- Nancheva, N., Docheva, P., and Misheva, M. (1999) “Defects in Cu and Cu-O films produced by reactive magnetron sputtering”, *Materials Letters*, 39, 81-85
- Nasser, S.A., Afify, H.H., El-Hakim, S.A. and Zayed, M.K. (1998) “Structural and physical properties of sprayed copper-zinc oxide films”, *Thin Solid Films*, 315, 327-335,
- Neamen, D. A., (1992). “The Crystal Structure of Solids”, Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles , 4th ed., *Graw-Hill Companies*, Inc.,1221, 1-19
- Oral, D., (2012). “Silisyum Tabanlı Organik-İnorganik Diyotların Elektriksel Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Orbay, B., (2017). “Sol-Jel Yöntemi İle Üretilmiş Alüminanın Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Outokesh, M., Hosseinpour, M., Ahmadi, S.J., Mousavand, T, Sadjadi, S. and Soltanian, W. (2011) “Hydrothermal Synthesis of CuO Nanoparticles: Study on Effects of Operational Conditions on Yield, Purity, and Size of the Nanoparticles”, *I&EC Research*, 50, 3540–3554
- Pike, J., Chan, S.W., Zhang, F., Wang, X. and Hanson, J. (2006) “Formation of Stable Cu₂O from Reduction of CuO Nanoparticles”, *Applied Catalysis A: General*. 303, 273-277.
- Rahmatolahzadeh, R., Aliabadi, M. And Motevalli, K. (2017) “Cu and CuO Nanostructures: Facile Hydrothermal Synthesis, Characterization And Photocatalytic Activity Using New Starting Reagents”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 148–156
- Ray, S.C. (2001) “Preparation of copper oxide thin film by the sol–gel-like dip technique and study of their structural and optical properties”, *Solar energy materials and solar cells*, 68(3), 307-312.
- Riman RE., Suchanek WL., Byrappa, K., Chen CW., Shuk P. and Oakes CS. (2002) “Solution Synthesis of Hydroxyapatite Designer Particulates”, *Solid State Ionics*, Volume 151, No. 1-4, 393-402
- Roy, R. (2006) “Solvothermal as one example of multi-energy processing – history and current status”, *Plenary Talk*, Sendai, Japan August 5–9
- Rydosz, A. and Szkudlarek, A. (2015) “Gas-Sensing Performance of M-Doped CuO-Based Thin Films Working at Different Temperatures upon Exposure to Propane”, *Sensors*, 15, 20069-20085.
- Saravanan, P., Alam, S., and Mathur, G. N. (2005) “A liquid–liquid interface technique to form films of CuO nanowhiskers”, *Thin Solid Films*, 491(1), 168-172.
- Somiya, S.,(1983) “Proc. Ist international symposium on hydrothermal reactions, 1982”, *Gakujutsu Bunken Fukyukai Publications*, Tokyo, Japan, 965
- Somiya, S. and Roy, R., (2000) “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, *Bulletin of Material Science*, 23, 453-460.
- Somiya, S. (2006) “Historical developments of hydrothermal works in Japan, especially in ceramic science”, *Journal of Material Science*, 41, 1307–1318.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., (2012) “İnce film üretim teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Streetman, B.G., (1980). “Solid state electronic devices”, Second Edition, *Prentice-Hall*, Inc., 461

- Şahin, B. and Bayansal, F., (2014) “Facile synthesis of group-I elements (K, Li and Na)-doped nanostructured CdO films”, *Philosophical Magazine*, 94, 4171-4180.
- Şahin, Ş., (2016). “Katkılı Metal Oksit İnce Filmlerin Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara
- Şennik, E., (2015). “Katkılı-Katkısız TiO₂ Nanoyapıların Üretimi, Fiziksel Ve Gaz Algılama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Tokuş, M., (2018). “Fe-CuO İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- Tosun, D., (2017). “Farklı Oranlarda Al Katkılı CuO İnce Filmlerin SILAR Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Hatay.
- Richthofen, A.V., Domnick, R. and Cremer, R., (1997) “Preparation of cuprite (Cu₂O), paramelaconite (Cu₃²⁺Cu₂¹⁺O₄) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM” *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 358, 312–315.
- Wang, Y., Jiang, T., Meng, D., Yang, J., Li, Y., Ma, Q., and Han, J. (2014) “Fabrication of nanostructured CuO films by electrodeposition and their photocatalytic properties”, *Applied Surface Science*, 317, 414-421.
- Wasa K., Kitabatake M., Adachi H. (2004) “Thin film materials technology sputtering of compound materials”, *Springer, William Andrew Inc*, New York.
- Wasa, K., Kanno, I., and Kotera, H. (2012) “Fundamentals of Sputtering”, Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS, 2nd ed., *Elsevier*, USA, 4-7.
- Xu, L.J., Zhao, J.X., Zhang, T., Ren, G.G. and Yang, Z., (2008) “In Vitro Study on Influence of Nano Particles of CuO on CA1 Pyramidal Neurons of Rat Hippocampus Potassium Currents”, *Environmental Toxicology*, 10, 211-217.
- Yeşilçubuk, A., (2002). “Reaktif Dc Magnetron Sıçratma Tekniği İle N-Tipi Silisyum Altlık Üzerine Bakır Oksit ince film biriktirme”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Yıldız, A., Horzum, S., Serin ve N. Serin, T. (2014) “Hopping conduction in In-doped CuO thin films”, *Applied Surface Science*, 318, 105-107.
- Yoshimura, M. and Byrappa, K. (2008) “Hydrothermal processing of materials: past, present and future”, *Journal of Material Science*, 43, 2085–2103.

- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C. and Yang, S. (2014) "CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications." *Progress in Materials Science* 60. Elsevier: 208–337.
- Zhao Z., Morel D. L. and Ferekides C. S. (2002) "Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, 413, 203-211.
- Zhao, F., Qiu, H. M., Pan, L. Q., Zhu, H., Zhang, Y. P., Guo, Z. G., Yin, J. H. and Zhao, X. (2008) "Ferromagnetism analysis of Mn-doped CuO thin films", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(42), 425208, 5.
- Zhao, Y., Zhao, J., Li, Y., Ma, D., Hou, S., Li, L., Hao, X. and Wang, Z., (2011) "Room Temperature Synthesis of 2D CuO Nanoleaves in Aqueous Solution", *Nanotechnology*. 22, 9.
- Zoolfakar, A.S., Rozina A. R., Morfa, A.J., O'Mullane, A.P. and Kalantar-zadeh, K. (2014) "Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: A Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications." *Journal of Materials Chemistry, C* 2 (27): 5247.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzincan'da doğan Ömer KAYA, ilk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 1996 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başlayıp 2000 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2009 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında da yüksek lisans eğitimine başladı. 2001-2013 yılları arasında özel öğretim kurumlarında fizik öğretmeni olarak görev yaptı ve Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde bu görevine halen devam etmektedir.

