

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-GEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN BAKIR OKSİT İNCE FİMLERİN  
ELEKTRİKSEL, YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özge HASANÇEBİ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tülay SERİN

Bu çalışmada sol-gel yöntemi ile bakır oksit ince filmler hazırlandı ve bu filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri incelendi. Sıcaklığın, kalınlığın ve katkılandırmanın filmlerin bu özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Filmlerin optiksel özellikleri UV-VIS spektrumları çekilerek, yapısal özellikleri AFM, XRD ve FTIR spektrumları çekilerek incelendi. Ayrıca hazırlanan filmlerin elektriksel iletkenlikleri hesaplandı.

**2006, 55 sayfa**

**Anahtar Kelimeler :** Sol-Gel, CuO ince filmler, optiksel özellik, yapısal özellik, elektriksel özellik, AFM, UV-VIS, XRD, FTIR spektrumları

## ABSTRACT

Master Thesis

### ELECTRICAL, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF COPPER OXIDE THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Özge HASANÇEBİ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Engineering Physics

Supervisor: Prof. Dr. Tülay SERİN

In this study, copper oxide thin films were prepared by sol-gel method and the optical, electrical and structural properties of these films were investigated. The effects of temperature, thickness and doping on these properties of the films were examined. The optical properties of films were examined by taking the UV-VIS spectrums of the films. The structural properties of the films were examined by taking by AFM, XRD and FTIR spectrums of the films. Also electrical conductivity of the prepared films were measured.

**2006, 55 pages**

**Key Words :** Sol-Gel, CuO thin films, optical properties, structural properties, electrical properties, AFM, UV-VIS, XRD, FTIR spectrums

## TEŐEKKÖRLER

Tez alıŐmam boyunca benden bilgi ve birikimini esirgemeyen, her zaman alıŐmalarına yakın ilgi gōsteren ve desteğini hissettiren hocam Sayın Prof. Dr. Tūlay SERİN'e sonsuz teŐekkōr ederim.

ÇalıŐmalarım sūresince önerileri ile beni yōnlendiren Sayın Prof. Dr. Necmi SERİN'e, çalıŐmalarımda yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç Dr. Meral ŐAHİN'e, Sayın Prof. Dr. Yalçın ELERMAN ve ekibine, Sayın Prof. Dr. Ali GENCER ve ekibine, Sayın ArŐ Gör. Kemal ÖZTÖRK'e, Sayın ArŐ Gör. Osman PAKMA'ya, Sayın ArŐ Gör. Pınar ACAR'a, Sayın Fizik Yōksek Mōhendisi Deniz ŐENER'e teŐekkōrlerimi sunarım.

Özge HASANÇEBİ

Ankara, Ekim 2006

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri.....	3
2.2 Kristal Yapılar.....	5
2.2.1 Kristal düzlemler için indis sistemi.....	7
2.2.3 Kristallerde dalga kırınımı.....	8
2.2.3 Bragg yasası.....	8
2.3 Elektriksel İletkenlik.....	9
2.4 Aktivasyon Enerjisi.....	11
2.5 Kullanılan Cihazlar.....	12
2.5.1 IR spektroskopisi.....	12
2.5.2 Toz kırınım difraktometresi (XRD).....	13
2.5.3 UV-VIS spektrometresi.....	14
2.5.4 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	15
3.METERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1 Sol-Gel Yöntemi.....	17
3.2 Sol-Gel Daldırma Yöntemi.....	18
3.3 Alt Tabakaların ve Çözeltinin Hazırlanması.....	20
3.5 Filmin Kaplanması.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	23
4.1 Hazırlanan CuO İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
4.2 İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	31
4.3 Filmlerin Morfolojik Özelliklerinin AFM ile İncelenmesi.....	37
4.4 İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	42

<b>4.4.1 Yapısal özelliklerinin XRD ile incelenmesi.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4.2 Yapısal özelliklerin IR spektroskopisi ile incelenmesi.....</b>	<b>48</b>
<b>5.SONUÇ.....</b>	<b>50</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>55</b>

## SİMGELER DİZİNİ

Al	Alüminyum
As	Arsenik
B	Bor
Bi	Bizmut
cm	Santimetre
CuK $\alpha$	Bakır K $\alpha$ radyasyonu
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	Bakır Asetat
CuO	Bakır (II) Oksit
Cu <sub>2</sub> O	Bakır Oksit
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol
e	Elektron Yüğü
E	Elektrik Alan
E <sub>a</sub>	Aktivasyon Enerjisi
E <sub>g</sub>	Enerji Bant Aralığı
eV	Elektron volt
g	Gram
Ga	Galyum
Ge	Germanyum
H	Hidrojen
h $\nu$	Foton Enerjisi
I	Akım
I	Geçen Işığın Şiddeti
I <sub>0</sub>	Gelen Işığın Şiddeti
In	İndiyum
IR	Infrared (Kızıl ötesi)
J	Akım Yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
K	Kelvin
KBr	Potasyum bromür
l	Film uzunluğu

ml	mililitre
nm	Nanometre
O	Oksijen
P	Fosfor
R	Direnç
Sb	Antimon
Si	Silisyum
t	Film Kalınlığı
T	Sıcaklık
T	Geçirgenlik
Ti	Titanyum
Tl	Talyum
U	Hız
V	Gerilim
w	Filmin Eni
Zn	Çinko
q	Yük
$\alpha$	Soğurum katsayısı
$\beta$	Yarı Şiddet Genişliği
°C	Celcius
$\theta$	Bragg Açısı
$\lambda$	Dalga Boyu
$\mu$	Mobilite
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\mu_n$	Elektron Mobilitesi
$\mu_p$	Deşik Mobilitesi
$\rho$	Özdirenç
$\sigma$	İletkenlik
$\Omega$	Ohm
Å	Angström
%	Yüzde
$\eta$	Viskozite

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 a. n-tipi ve b. p-tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu.....	5
Şekil 2.2 a.Saf b.n-tipi ve c. p-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri.....	5
Şekil 2.3 Kristali meydana getiren birim hücre ve kafes yapısı.....	6
Şekil 2.4 Kristal sistemlerin 3 boyutlu çizimleri: a)Kübik, b)Tetragonal, c)Hekzagonal, d)Trigonal, e)Ortorombik, f)Monoklinik, g)Triklinik.....	7
Şekil 2.5 Bragg yasası.....	9
Şekil 2.6 IR spektrometresinin şematik görünümü.....	13
Şekil 2.7 Toz kırınım difraktometresinin şematik görünümü.....	14
Şekil 2.8 Bir UV-VIS spektrometresinin şematik görünümü.....	15
Şekil 2.9 AFM çalışma prensibi.....	16
Şekil 3.1 Sol-gel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.2 Sol-Gel daldırma yöntemi.....	19
Şekil 3.3 CuO ince film elde edilmesinin akış diyagramı.....	22
Şekil 4.1 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları (a.360°C b.450°C c.550°C).....	24
Şekil 4.2 550 °C ön ısıtma sıcaklığında ve farklı daldırma sayılarında hazırlanan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları (a. 5 kat b.10 kat).....	25
Şekil 4.3 450°C ön ısıtma sıcaklığında ve farklı katkı malzemeleri kullanılarak hazırlanmış CuO ince filmlerin UV- VIS spektrumları (a. katkısız b. Al katkılı c.Ti katkılı d. Zn katkılı) .....	26
Şekil 4.4 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin $\alpha^2 - h\nu$ grafığı (a. 360°C b.450°C c. 550°C).....	28
Şekil 4.5 Farklı daldırma sayılarında hazırlanan CuO ince filmlerin $\alpha^2 - h\nu$ grafığı (a. 5 katlı b. 10 katlı).....	29
Şekil 4.6 Farklı katkılandırma malzemeleri katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin $\alpha^2 - h\nu$ grafığı (a. Katkısız b. Ti katkılı c. Zn katkılı d. Al katkılı).....	30
Şekil 4.7 Üzerinden I akımı geçen filmin şematik görünüşü.....	31



Şekil 4.8 Sıcaklığa bağlı akım gerilim değerlerini ölçmek için kurulan düzeneğin şematik görünüşü.....	33
Şekil 4.9 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarındaki CuO ince filmlerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği (a.360°C b.450°C c.550°).....	34
Şekil 4.10 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği (a.5kat b. 10 kat).....	35
Şekil 4.11 Farklı malzemeler katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği (a.Al katkılı b. Ti katkılı c. Zn katkılı).....	36
Şekil 4.12 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin 2 boyutlu AFM görüntüleri.....	37
Şekil 4.13 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	38
Şekil 4.14 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin 2 boyutlu AFM görüntüleri.....	39
Şekil 4.15 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	39
Şekil 4.16 Zn katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	40
Şekil 4.17 Ti katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	41
Şekil 4.18 Al katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	41
Şekil 4.19 a.550°C b.450°C c.360°C'de 10 daldırma yapılarak hazırlanmış CuO filmlerin x-ışınım kırınım spektrumları.....	43
Şekil 4.20 a.Alüminyum b.Titanyum c.Çinko katılarak ve 450°C ön ısıtma sıcaklığında hazırlanmış filmlerin x-ışını kırınım spektrumları .....	44
Şekil 4.21 a. 5 daldırma b.10 daldırma yapılarak ve 550°C ön ısıtma sıcaklığında hazırlanan filmlerin x-ışını kırınım spektrumları.....	45
Şekil 4.22 CuO ince filmlerin farklı sıcaklıklarda ki (360-450-550 °C) IR spektrumları.....	49

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Üç boyutlu uzayda kristal sistemleri.....	6
Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklarda hazırlanan CuO ince filmlerin enerji bant aralıkları...	27
Çizelge 4.2 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin enerji bant aralıkları.....	29
Çizelge 4.3 Farklı katkılandırma malzemeleri katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin enerji bant aralıkları.....	30
Çizelge 4.4 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarındaki CuO ince filmlerin aktivasyon enerjileri.....	35
Çizelge 4.5 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin aktivasyon enerjileri.....	36
Çizelge 4.6 Farklı malzemeler katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin aktivasyon enerjileri.....	37
Çizelge 4.7 ASTM kartında bulunan CuO'nun $2\theta$ değerleri.....	42
Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış filmlerin düzlemler arası mesafeleri.....	46
Çizelge 4.9 Zn, Al ve Ti katılarak hazırlanmış filmlerin düzlemler arası mesafeleri....	46
Çizelge 4.10 5 ve 10 daldırma sayılarında hazırlanan filmlerin düzlemler arası mesafeleri.....	47
Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış filmlerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları.....	47
Çizelge 4.12 Zn, Al ve Ti katılarak hazırlanmış filmlerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları.....	48
Çizelge 4.13 5 ve 10 daldırma sayılarında hazırlanan filmlerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları.....	48

# 1. GİRİŞ

Genel olarak kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ ' nin altında olan malzemelere ince film adı verilir. İnce filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Birkaç örnek verilecek olursa, elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında vb, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde vb, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince film kullanılmaktadır (Horzum 2005). Elektrik alan şiddeti birim kalınlık başına potansiyel farkı olarak tanımlanır. Bu yüzden ince filmlerdeki elektrik alan şiddeti, düşük potansiyel farklarında bile yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Ayrıca ince filmlerin boyutlarının diğer malzemelere oranla çok daha küçük olmasından dolayı elektronik devre tasarımlarında büyük kolaylık sağlar. Bunlar gibi ince film teknolojisinin birçok avantajı vardır.

İnce film üretim yöntemlerinden bazıları; fiziksel buhar depolama (PVD), kimyasal buhar depolama (CVD) (Ottoson and Carlsson 1966), alkol bazlı çözeltilerle hazırlanan sol-gel, magnetron püskürtme (Pierson *et al.* 2003), vakumda buharlaştırma, elektro kimyasal tortulaşma (ECD), yüzeye iyon bombalama, hızlı termik işleme (RTP) ve kimyasal kaplamadır (Ristov *et al* 1685, Nair *et al.*1999).

Sol-gel yöntemi kimyasal reaksiyonlara dayanan, seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu süreçte ana malzeme bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile 'sol'e dönüşür. Devam eden süreç sonunda da jel meydana gelir.

Bakırın en çok kullanılan iki oksidi vardır. Bunlar; bakır (I) oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ve bakır (II) oksit ( $\text{CuO}$ ) 'tir. Bakır (I) oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) kırmızı renkte bir katıdır. Molekül ağırlığı 143.09, yoğunluğu  $5.75 \text{ g.cm}^{-3}$ , bant aralığı 2 eV değerindedir.  $\text{Cu}_2\text{O}$  p-tipi yarıiletkenidir. Kübik kristal yapıya sahiptir. Örgü sabiti  $a = 4.27 \text{ \AA}$ 'dur (Balamurugan and Mehta *et al.* 2001).

Bakır (II) oksit (CuO) siyah ya da siyahla kahverengi arasında oldukça koyu renge sahip oldukça parlak bir katıdır. Molekül ağırlığı 79.45, yoğunluğu  $6.3 \text{ gcm}^{-3}$ , bant aralığı 1.3 ile 1.8 eV arasındadır. CuO p-tipi yarıiletkenidir. Monoklinik kristal yapıya sahiptir. Birim hücreinde 2 atom bulundurur. Örgü sabitleri  $a = 4.684 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.425 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.129 \text{ \AA}$  ve  $\beta = 99^\circ$  dir (Balamurugan and Mehta *et al.* 2001).

Optiksel özellikleri dikkate alındığında CuO güneş pili üretiminde kullanılmaya oldukça uygun bir malzemedir. Ayrıca yüksek güneş ışınımı soğurma ve ısı kaybetme özelliklerine sahip olduğu için güneş soğurucusu olarak da kullanılır.

Bu çalışmada sol-gel tekniği kullanılarak cam alt tabakalar üzerine CuO ince filmler büyütülmüştür. Bunun için ana malzeme olarak bakır asetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan ince filmlerin toz kırınım difraktometresi (XRD) ve IR spektrometresi kullanılarak yapısal özellikleri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak morfolojik özellikleri, UV-VIS spektrometresi kullanılarak optiksel özellikleri ve sıcaklığa bağlı olarak elektriksel özellikleri incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri

Malzemeler elektrik iletimlerine göre üç grupta incelenir, yalıtkanlar özdirençleri çok yüksek ( $10^{12}\Omega\text{-cm}$ ), metaller özdirençleri çok düşük ( $10^{-6}\Omega\text{-cm}$ ) ve yarıiletkenler özdirençleri ( $10^6\text{-}10^{-3}\Omega\text{-cm}$ ) metallerle yalıtkanlar arasındadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, optiksel uyarılma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmıştır.

Saflik derecesi yüksek bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, değerlik bandından  $E_g$  kadar bir enerji ile ayrılmıştır (Şekil 2.1.a). Yarıiletkenlerde enerji bant aralığı 1 eV ile 3.5 eV arasında değişmektedir.

Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçerler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında bu deşikler pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ve değerlik bandındaki deşiklerin hareketlerinin toplamı olarak kabul edilir (Menşur 2002).

Yarıiletkenler saf yarıiletkenler ve saf olmayan yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenir. Saf yarıiletkenlerde mutlak sıfırda yük taşıyıcıları yoktur ve yalıtkandırlar. İletim bandı boş, değerlik bandı tamamıyla doludur. Sıcaklık artışı ile değerlik bandındaki elektronların iletim bandına geçişi ile yük taşıyıcıları oluşur. İletim bandındaki elektronlar ile değerlik bandındaki deşik yoğunlukları birbirine eşittir.

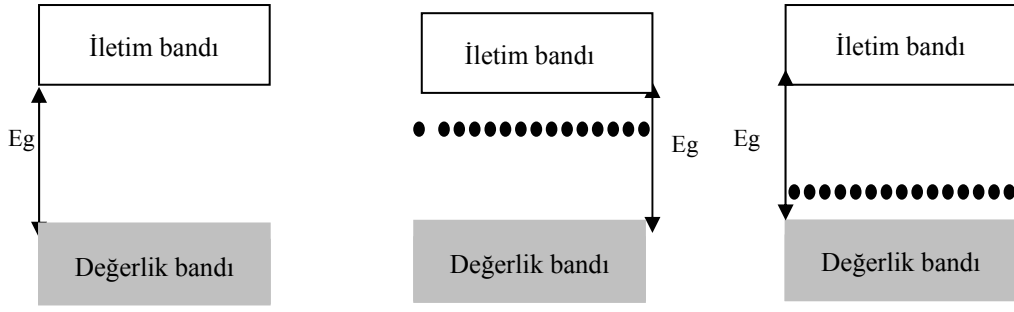
Saf olmayan yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi yarıiletken olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a.) n-tipi yarıiletkenler;

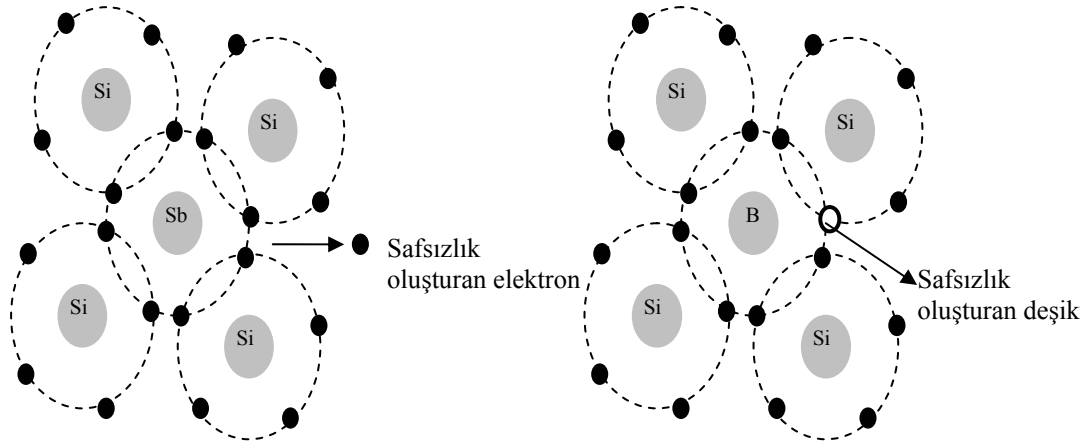
Silisyum ve germanyum periyodik cetvelin IVA grubunda yer alan elementer yarıiletkenlerdir ve atom başına dört değerlik elektronları vardır. Periyodik cetvelin 5A grubu beş değerlik elektronlu elementlerinden biri (N, P, As, Sb, Bi) bu yarıiletken malzemelere katıldığında komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında bağ yapamayan bir elektron atoma zayıfça bağlı kalır (şekil 2.2.a). Bu atomlar yasak enerji aralığında iletim bandının altında bir enerji seviyesi meydana getirirler (şekil 2.1.b). Bu oluşan enerji seviyesindeki elektronlar çok küçük bir enerjiyle uyarıldıklarında iletim bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken değerlik bandında serbest deşikler meydana gelmez. Bu yüzden iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki deşik yoğunluğundan daha fazladır. Bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir. N-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar azınlık taşıyıcıları ise deşiklerdir.

b.) p-tipi yarıiletkenler;

IVA grubu elementi olan silisyum ve germanyum elementine IIIA grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In, Tl) katıldırılırsa komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında Si ya da Ge elementinin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu da atoma bağlı bir deşik olarak kabul edilir (Şekil 2.2.b). Bu deşikler değerlik bandının hemen üstünde bir enerji seviyesi oluştururlar (Şekil 2.1.c). Değerlik bandında ki uyarılmış elektronlar bu enerji seviyesindeki deşiklere yerleşirler. Böylece değerlik bandında serbest deşikler meydana gelirken iletim bandında serbest elektron meydana gelmez. Yani değerlik bandındaki deşik yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olur. Bu tip yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletkenler adı verilir. P-tipi yarı iletkenlerde ise çoğunluk taşıyıcıları deşikler azınlık taşıyıcıları ise elektronlardır.



Şekil 2.1 a. Saf , b.n-tipi , c. p-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri

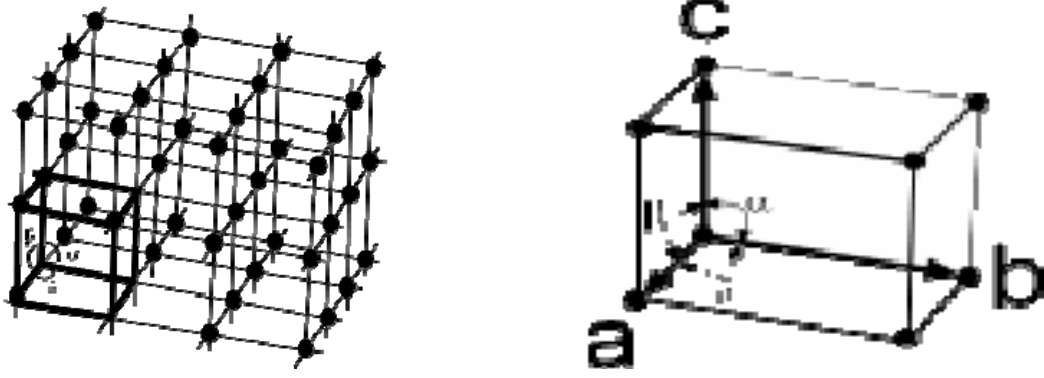


Şekil 2.2 a. n-tipi , b. p-tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu

## 2.2 Kristal Yapılar

Kristal, atom ya da atom gruplarının üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarından meydana gelir.

Atom gruplarının oluşturduğu birim hücreler birbiri ile özdeş ve paraleldir. Bu birim hücrelerin tekrarı ile oluşan üç boyutlu örgü yapısı şekil 2.3' de gösterilmiştir. Koyu renkle gösterilen yapı birim hücredir. Burada a, b, c vektörleri ve  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açıları birim hücre parametreleridir .



Şekil 2.3 Kristali meydana getiren birim hücre ve yapısı (Yalçın 2005)

Üç boyutlu uzayda yedi kristal sistemi vardır. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hegzagonaldır. Bu kristal sistemlerin örgü yapıları ve örgü parametreleri çizelge 2.1’ de verilmiştir. Bu kristal sistemlerin üç boyuttaki görüntüleri ise şekil 2.4’ de verilmiştir. Dört temel Bravais hücresi olmak üzere üç boyutlu uzayda toplam 14 tane Bravais hücresi vardır.

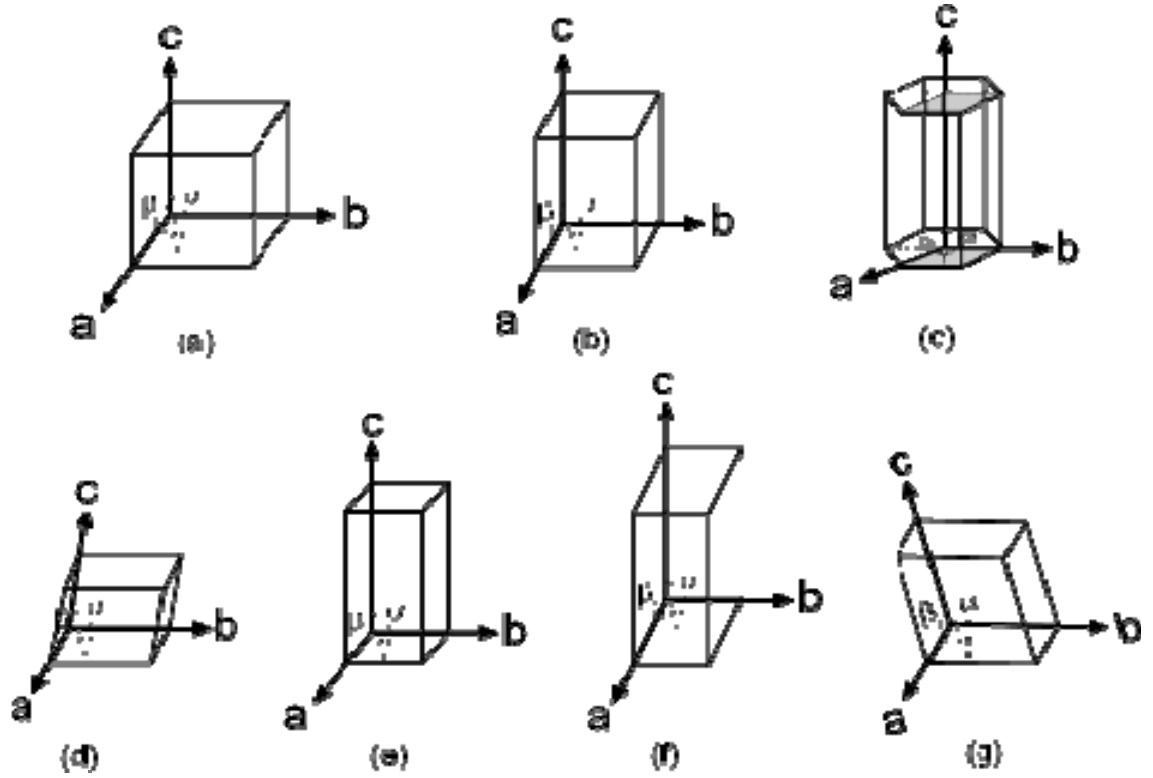
Dört temel Bravais hücreleri aşağıda verilmiştir;

- 1.) Basit hücre (P tipi) : Yalnızca köşelerde atom bulunur.
- 2.) Hacim merkezli hücre (I tipi) : Köşelerde ve tam merkezde atom bulunur.
- 3.) Yüzey Merkezli hücre (F tipi): Köşeler ve tüm yüzey merkezlerde atom bulunur.
- 4.) Yan Merkezli hücre (C tipi): Köşeler, taban ve tavan merkezlerinde atom bulunur.

Çizelge 2.1 Üç boyutlu uzayda kristal sistemleri

Ktystal Sistemi	Örgü Sayısı	Örgü Parametreleri
Triklinik	1(P)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2(P,C)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4(P,C,F,I)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2(P,I)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3(P,I,F)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1(P)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1(P)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$





Şekil 2.4 Kristal sistemlerin üç boyutlu çizimleri (Yalçın 2005)  
 (a)Kübik, b)Tetragonal, c)Hekzagonal, d)Trigonal, e)Ortorombik, f)Monoklinik, g)Triklinik)

### 2.2.1 Kristal düzlemler için indis sistemi

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal eksenini üzerinde yer alıyorsa düzlemi belirten noktaların koordinatları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  örgü sabitleri cinsinden verilebilir.

Ancak kristal yapı içerisinde herhangi bir noktanın koordinatlarını belirleyebilmek ve kristal yapı analizlerinde kolaylık sağlayabilmek için indisler tanımlanmış ve bu indislere Miller indisleri ( $hkl$ ) adı verilmiştir. Düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri cinsinden belirlenir. Bu sayıların tersleri alınarak aynı orana sahip en küçük tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bu tamsayıyı elde etmek için kullanılan üç tam sayı grubu ( $hkl$ ) şeklinde Miller indisi olarak verilir.

(hkl) indisleri bir düzlemi ya da birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Bir düzlem eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indis üzerine (–) işareti konularak belirtilir (  $\bar{h}kl$  ) (Kittel 1996).

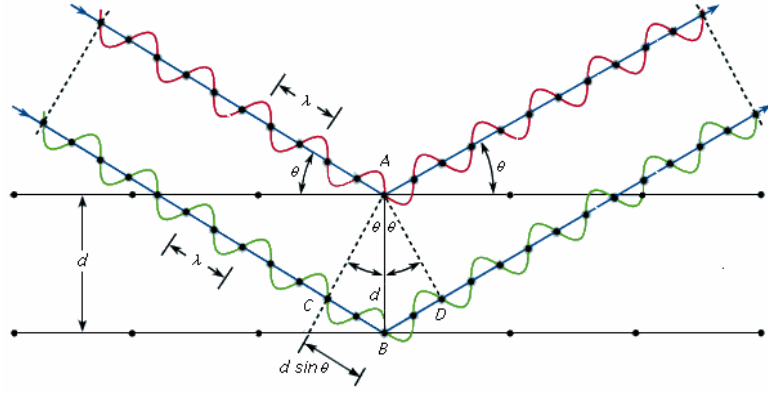
### 2.2.3 Kristallerde dalga kırınımı

Kristal yapısı foton, nötron ve elektronların kırınımı yolu ile incelenir. Kırınım kristal yapısına ve gelen parçacığın dalga boyuna bağlıdır. Dalga boyu 5000 Å' a kadar olan dalgaların kristal atomlarından saçılması sonucu optik kırınım meydana gelir. Kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır ve Bragg yasası olarak bilinir (Kittel 1996).

### 2.2.4 Bragg yasası

Bir kristal yapıya gönderilen elektromanyetik dalganın kristalle etkileşebilmesi için bu dalganın dalga boyunun kristal yapının atomları arasındaki mesafe mertebesinde olması gerekir. Kristal yapılarda atomlar arası mesafe angström (Å) olduğu için x-ışınları kullanılmaktadır çünkü x-ışınlarının dalga boyu  $10^5$  ile  $10^2$  Å arasında değişmektedir. Kristale gönderilen x-ışınları yansıtılarak kırınıma uğrattılır.

Kristale gelip kırınıma uğrayan dalgaların yapıcı girişim yapacakları doğrultular Bragg yasası ile belirlenir. Bu yasaya göre, birbirine paralel iki düzlemden yansıyan x-ışınları arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşitse yapıcı girişim olur.



Şekil 2.5 Bragg yasası

Şekil 2.5 de görüldüğü gibi paralel iki demet arasındaki yol farkı  $|CB| + |BD|$  'dir. Bu yol farkları  $d \sin \theta$  ifadesine eşittir. O halde toplam yol farkı  $2d \sin \theta$  'dır. Bragg yasası, yapıcı girişimin olması için bu yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olmasını belirtir (denklem 2.1) .

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

### 2.3 Elektriksel İletkenlik

Bir katının uçlarına gerilim uygulandığı zaman katı içerisindeki serbest parçacıklar elektriksel alana zıt yönde belli bir hızda hareket etmeye başlarlar. Hareket halindeki parçacıklar örgü atomları ya da kristal bozuklukları ile çarpışarak hareket yönlerini değiştirirler.

Elektriksel kuvvet etkisiyle hareket eden  $q$  yüklü ve  $m$  kütleli bir parçacığın hareket denklemi (2.2) dir.

$$m a = q E \quad (2.2)$$

İvme hızın zamana göre türevi olarak yazılırsa

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{m} E \quad (2.3)$$

şeklinde diferansiyel bir denklem elde edilir. Bu denklemin çözümü ile (2.4) eşitliği bulunur.

$$v = \frac{q}{m} Et + v_0 \quad (2.4)$$

$v_0$  parçacığın ilk hızıdır ve sıfır olara kabul edilebilir. Parçacığın  $t = 2\tau$  süre sonra bir çarpışma yaptığı varsayılırsa (2.4) denklemi

$$v = \frac{q}{m} E2\tau \quad (2.5)$$

ifadesine dönüşür. İlk ve son hızın toplamının yarısı olarak tanımlanan ortalama hız (2.6) denklemiyle verilir ve ortalama hız parçacıkların sürüklenme hızıdır.

$$v_s = \frac{q}{m} E\tau \quad (2.6)$$

Belirli bir geometriye sahip malzemenin direnci (2.7) denklemiyle verilir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.7)$$

Burada  $\rho$  öz direnç ,  $l$  malzeme uzunluğu ve  $A$  malzemenin kesit alanıdır. Direnç bağıntısı ohm yasasında yerine konulursa;

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{A} \rho \quad (2.8)$$

denklemi elde edilir. Eşitliğin sol tarafı elektrik alanını, sağ tarafın kesirli kısmı ise akım yoğunluğunu gösterir ve (2.8) denklemi (2.9) şeklinde de ifade edilebilir.

$$E = J\rho \quad (2.9)$$

Özdirencin tersi iletkenliktir ve denklem (2.9) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$J = E\sigma \quad (2.10)$$

Akım yoğunluğu denklem (2.11) şeklinde de ifade edilebilir.

$$J = nqv_s \quad (2.11)$$

Sürüklenme hızı ifadesi bu denklemde yerine konulursa;

$$J = \frac{nq^2\tau}{mE} \quad (2.12)$$

denklemini bulunur. Burada bulunan ifade denklem (2.10) da yerine konulursa;

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (2.13)$$

denklemini elde edilir. Buradaki  $q\tau/m$  ifadesine mobilite denir ve  $\mu$  simgesi ile gösterilir. İletkenlik denklem (2.14) şeklinde bulunur.

$$\sigma = nq\mu \quad (2.14)$$

## 2.4 Aktivasyon Enerjisi

Kimyasal bağlanmalarda değerlik elektronlarının alınıp verilmesiyle reaksiyon oluşur. Bu sebepten dolayı bir reaksiyonun oluşabilmesi için iki atomun değerlik elektronlarının birbirleri ile etkileşmeleri gerekir. Bu etkileşme, iki atomun elektronları arasında oluşan itme kuvvetini yenerek çarpışmayı sağlayacak bir enerjinin oluşması ile mümkündür. Çarpışmayı sağlayacak yeterli en küçük enerji miktarına aktivasyon enerjisi adı verilir ve  $E_a$  ile gösterilir.

İletkenlik ve aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki (2.15) denklemiyle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2.15)$$

Burada k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Denklemın logaritması alınarak;

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir.  $\ln \sigma - 1/T$  grafiğinin eğiminden malzemenin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunur.

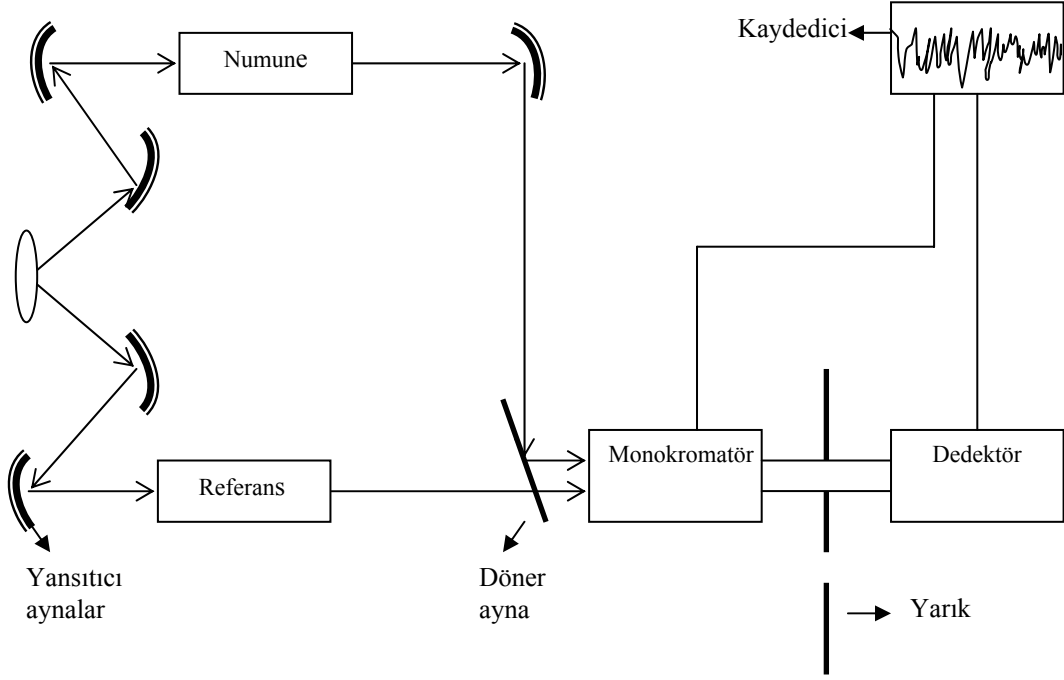
## 2.5 Kullanılan Cihazlar

### 2.5.1 IR spektrometresi

IR spektroskopisi görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümünü esas alan bir yöntemdir. Kırmızı ötesi ışınması elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0.8-500  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12500-20 $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışımadır. 0.8-2.5  $\mu\text{m}$  (12500-4000 $\text{cm}^{-2}$ ) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2.5 $\mu\text{m}$  - 25  $\mu\text{m}$  (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500 $\mu\text{m}$  (400-20 $\text{cm}^{-1}$ ) uzak kırmızı ötesi ışınımın sınırı 2.5 - 15 $\mu\text{m}$  (4000-666 $\text{cm}^{-1}$ ) olarak verilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgelerde spektrum gözlemek zordur. Bu yüzden de 2.5 $\mu\text{m}$  - 25  $\mu\text{m}$  arasında kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlar incelenir.

Atomların titreşim hareketlerinden dolayı elektrik alan oluşur. Bu yüzden IR spektroskopisi çekilen malzemedeki atom titreşimlerinden kaynaklanan elektrik alan IR ışınının titreşiminin elektriksel alanına uyarırsa ışın soğurulur. Bu sayede bu malzemenin IR spektrumları elde edilir.

IR spektroskopisi ile malzemenin yapısı hakkında bilgi edinileceği gibi malzemenin miktarı ve farklı malzemelerin karşılaştırmaları da yapılabilir. Şekil 2.6' da IR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir (Tarımcı 2004).



Şekil 2.6 IR spektrometresinin şematik görünümü

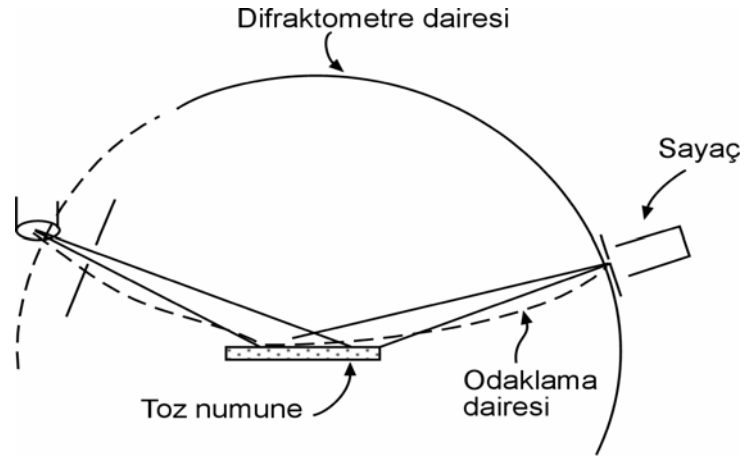
### 2.5.2 Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. Bu cihazlar malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi malzeme hakkında bilgi verir. Bu bilgi yapı üzerine gönderilen ışın demetlerinin malzemenin örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılması yardımı ile oluşan spektrumdan elde edilir. Elde edilen piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler saptanır.

Bir toz difraktometre de numune etrafında dönecek şekilde, bir kol üzerinde hareketli bir sayaç bulunur. Numune sayaç ile aynı eksen etrafında döner; dönme hızı, sayacın dönme hızının tam olarak yarısıdır. Bundan dolayı, numune yüzeyi, her zaman gelen ve

kırınımına uğrayan demetlerin tam ortasında yerleşiktir. Diğer bir deyimle, numune yüzeyi gelen ve kırınımına uğrayan demetlerle  $\theta$  açısı ve sayaç ise gelen demet ile her zaman  $2\theta$  açısı yapar.

Bu geometrik düzenin amacı; kırınımına uğrayan bütün demetleri, kırınım açısı ne olursa olsun sayacın önündeki aralığın üzerine odaklamaktır. Şöyle ki, X-ışınları tüpündeki aralık, sayaçtaki aralık ve numune yüzeyi yaklaşık olarak hepsi, bir silindir yüzeyi veya "odaklama dairesi" üzerine yerleşik olduğunda, daha önce de değinilen odaklama koşulu sağlandığında, X-ışınları tüpünden gelen demetler ıraksak olsa bile odaklama meydana gelir (Yalçın 2005).

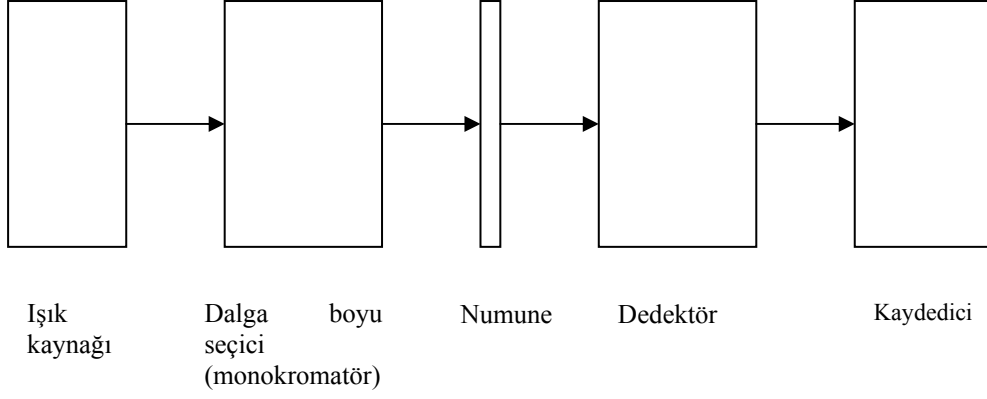


Şekil 2.7 Toz kırınım difraktometresinin şematik görünümü

### 2.5.3 UV-VIS spektrometresi

Bir UV-VIS (mor ötesi ve görünür bölge) spektrometresi ışık kaynağı, bir monokromatör (dalga boyu seçicisi) ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline dönüşen optik sinyal bir kaydedici ya da galvanometre ile ölçülür.





Şekil 2.8 Bir UV-VIS spektrometresinin temel bileşenleri

Bu cihazlarda ışık kaynağı olarak tungsten fitilli lambalar, ksenon ark lambaları, döteryum ve hidrojen lambaları kullanılır.

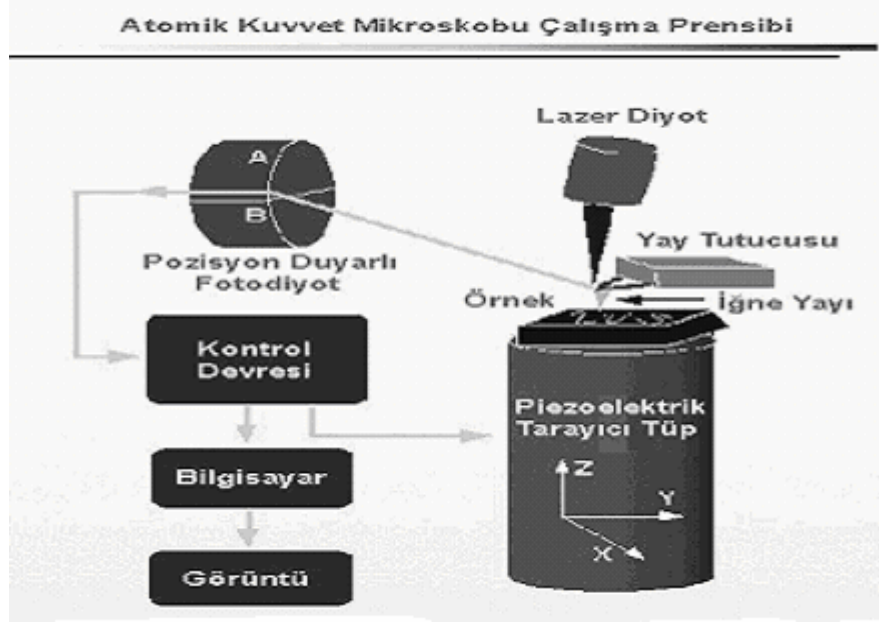
Soğurulmanın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini sağlayan düzeneğe monokromatör (dalga boyu seçicileri) adını alır. Monokromatör olarak prizma ya da optik ağ adını alan parçalar kullanılır.

Daha sonra tek dalga boyuna ayrıştırılmış olan ışık numune üzerine düşer. Burada eğer fotonun enerjisi, enerji bant aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, enerji bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer (Şener 2005).

Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe dedektör yerleştirilmiştir. Mor ötesi ve görünür bölgede kullanılan üç türlü dedektör vardır. Bunlar, fotovoltik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerdir.

#### 2.5.4 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı yada katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküler arası (nN,pN) ölçebilen bir sistemdir.



Şekil 2.9 AFM çalışma prensibi

Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldıraç mekanizması nm ölçeğinde hareket eder. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilir ya da iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülür (Doğan 2004).

AFM çalışma ilkesi özellikleri ve kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

- 1.) Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsü elde edilir.
- 2.) Örneğin iletken olma koşulu yoktur.
- 3.) Örnek hazırlama, kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskobik tekniktir .
- 4.) Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapılabilir.
- 5.) Biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilir ve elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir.

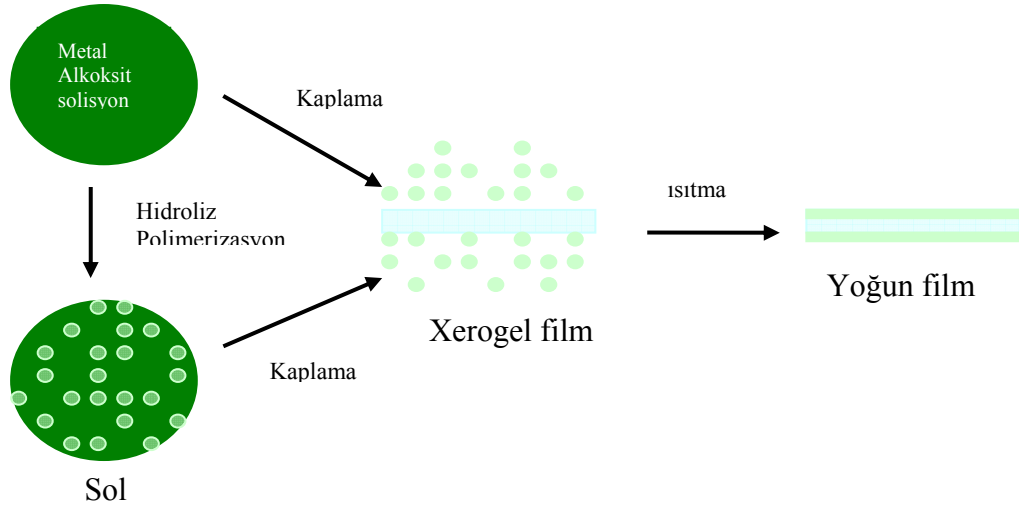
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli arojel malzemelerdir.

“Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-gel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücünden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine “sol”ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. “Sol” bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşecektir. Daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film meydana gelecektir (Şekil 3.1).

Sol-gel yönteminin birçok avantajı vardır. Bu yöntemde kullanılan alet ve malzemeler çok basittir. Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve saf bir kaplama elde edilir. Enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir.



Şekil 3.1 Sol-gel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi

### 3.2 Sol-Gel Daldırma Yöntemi

Bu yöntem atmosferik durumlarda ve kontrol altındaki sıcaklıklarda bir alt tabakanın belirlenmiş bir hızda hazırlanan çözeltinin içine daldırılıp geri çekilmesiyle kaplama yapılan bir yöntemdir (Şekil 3.2). Daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareketi sağlanmalıdır. İnce ve düzgün kaplama akıcı bir yüzeye, alt tabakanın minimum titreşimine ve doğru hız kontrolüne bağlıdır. Kaplama kalınlığı esas olarak çekilme hızı, katının kalınlığı ve sıvının akışkanlığına bağlı olarak tanımlanır.

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Filmin kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumu yönlerinden başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir; yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti, yerçekimi kuvveti, taşıyıcıya tutunmaya çalışan solun yüzey gerilimi, kaplama alanına ulaşan solün eylemsizlik momenti ve ayırıcı ya da birleştirici basınç (Şener 2005).

Kaplama kalınlığı denklem 3.1' de verilmiştir.

$$t = c \left( \frac{\eta v}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

t : kaplama kalınlığı

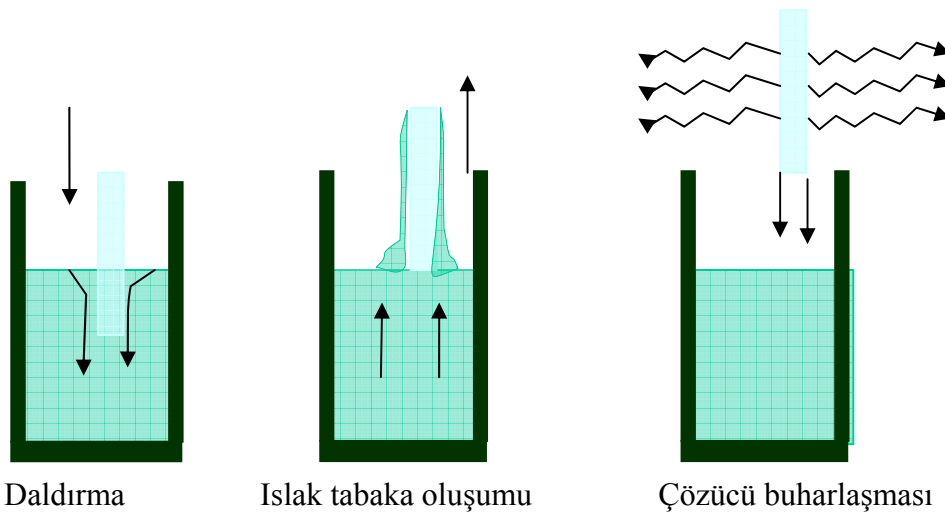
$\eta$ : sıvının viskozitesi

v: alt tabakanın hızı

g: yerçekimi kuvveti

c: oran sabiti

$\rho$ : yoğunluk



Şekil 3.2 Sol-Gel daldırma yöntemi

### 3.3 Alt Tabakaların ve Çözeltinin Hazırlanması

Elde edilen ince filmlerin özelliklerini etkilediğinden dolayı kaliteli film elde edebilmek için alt tabaka temizliği oldukça önemlidir. Alt tabaka olarak kullanılan malzemenin ne kadar temiz olması sağlanırsa o kadar kaliteli ince film elde edilir.

Bu çalışmada alt tabaka olarak 75x25 mm' lik mikroskop camları kullanılmıştır. Bu temizleme işleminde cam alt tabaka ultrasonik su banyosunda sırasıyla 5 dak. asetonda, 5 dak. saf suda, 5 dak. 2-propanol alkolde ve son olarak tekrar 5 dak. saf suda bekletilerek ve bu işlem 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır. Temizlenen camlar fırında kurutulmuştur.

Bakır oksit elde edebilmek için bakır kaynağı olarak, bakır (II) asetat monohidrat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Kaynak olarak bakır asetatın kullanılmasının sebebi diğer bakır elde edilebilecek kaynaklarla karşılaştırıldığında, bakır asetat kullanılarak elde edilen bakır oksit ince filmlerin daha iyi kristal yapıya ve homojenliğe sahip olmasıdır (Ohya *et al.* 2000).

Çözeltiyi hazırlarken çözücü olarak ethanol, çözünürlüğü arttırmak için ise triethylamin ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ) ve laktik asit kullanılmıştır.

İlk olarak 100 ml ethanolün içersine 2.5 gr bakır (II) asetat eklenmiş ısıtılarak çözünmesi sağlandıktan sonra 1 ml laktik asit eklenip biraz soğuyuncaya kadar karıştırılmıştır. Soğuyan çözelti magnetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Magnetik karıştırıcıda karışan çözeltiye 3 ml triethylamin eklenmiştir. Çözelti 2 saat karıştıktan sonra 1 gün dinlendirilip daldırma işlemine geçilmiştir.

### 3.5 Filmin Kaplanması

Belli işlemlerden geçirilerek temizlenmiş olan mikroskop camları hazırlanan çözeltiye düşey olarak oldukça düzgün bir biçimde 12 s'de daldırılıp çözeltinin içinde hiç bekletmeden yine aynı sürede geri çekilmiştir. Çözelti içersinden çıkarılan camlar

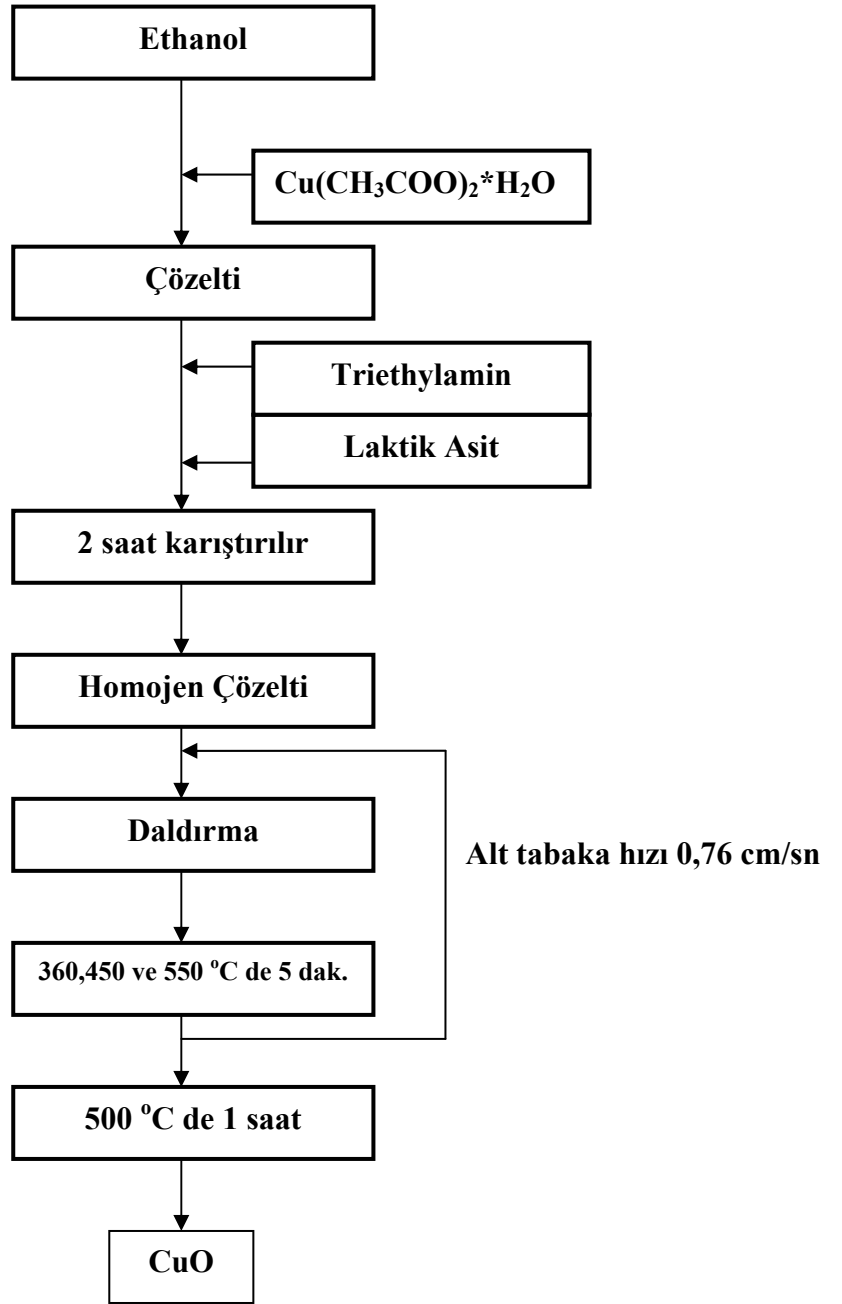
düŖey bir Ŗekilde oda koŖullarında 2 dak. bekletilerek camın üzerindeki fazlalığın süzülmesi ve homojen bir dağılım elde edilmesi sađlanmıŖtır.

Farklı özelliklerde CuO ince filmler elde edebilmek için farklı ön ısıtma sıcaklıkları, farklı daldırma sayıları ve farklı katkılandırma malzemeleri kullanılmıŖtır.

Ön ısıtma sıcaklığı olarak 360 °C, 450 °C ve 550 °C' de çalıŖılmıŖtır. Kaplanan camlar her biri ayrı ayrı bu sıcaklıklarda 5 dak. bekletilerek kurutulmuŖtur. Son olarak da 500 °C'de 1 saat tavlanarak farklı sıcaklıklarda elde edilen CuO ince filmler oluŖturulmuŖtur.

Belirlenen bu sıcaklıkların her biri için ayrı ayrı yapılan daldırma iŖlemi 5 ve 10 defa tekrarlanarak 5 katlı ve 10 katlı CuO ince filmler elde edilmiŖtir.

Ayrıca farklı katkılandırma malzemeleri çözeltiliye eklenerek bu malzemelerin film özellikleri üzerindeki etkiler gözlenmiŖtir. Bu çalıŖmada katkılandırma malzemeleri olarak çinko (Zn), alüminyum (Al) ve titanyum (Ti) kullanılmıŖtır. Bu malzemeler her biri için hazırlanan bakır (II) asetat çözeltilisine karıŖtırılarak 10 katlı CuO ince filmler hazırlanmıŖtır.



Şekil 3.3 CuO ince film elde edilmesinin akış diyagramı



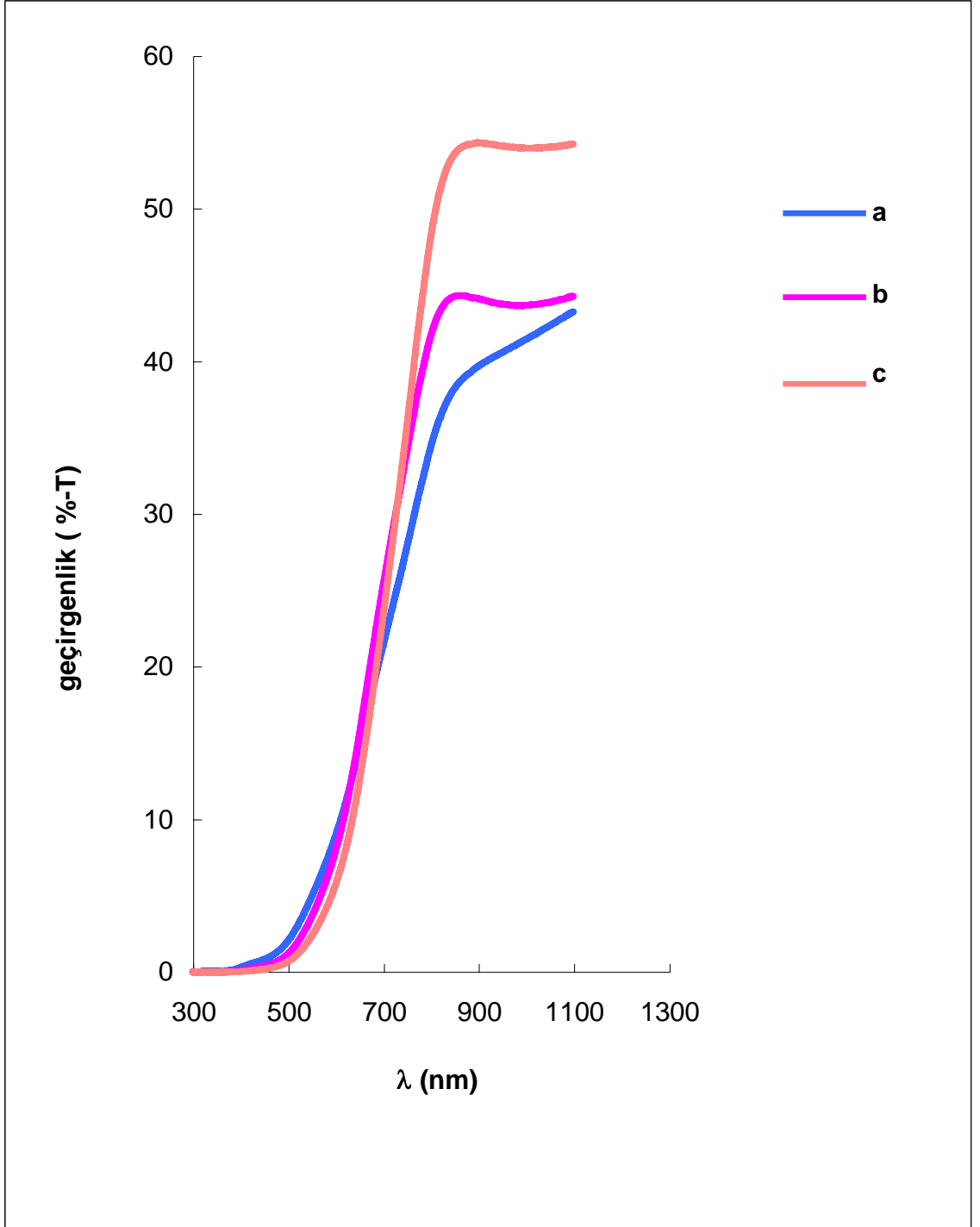
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Hazırlanan CuO İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

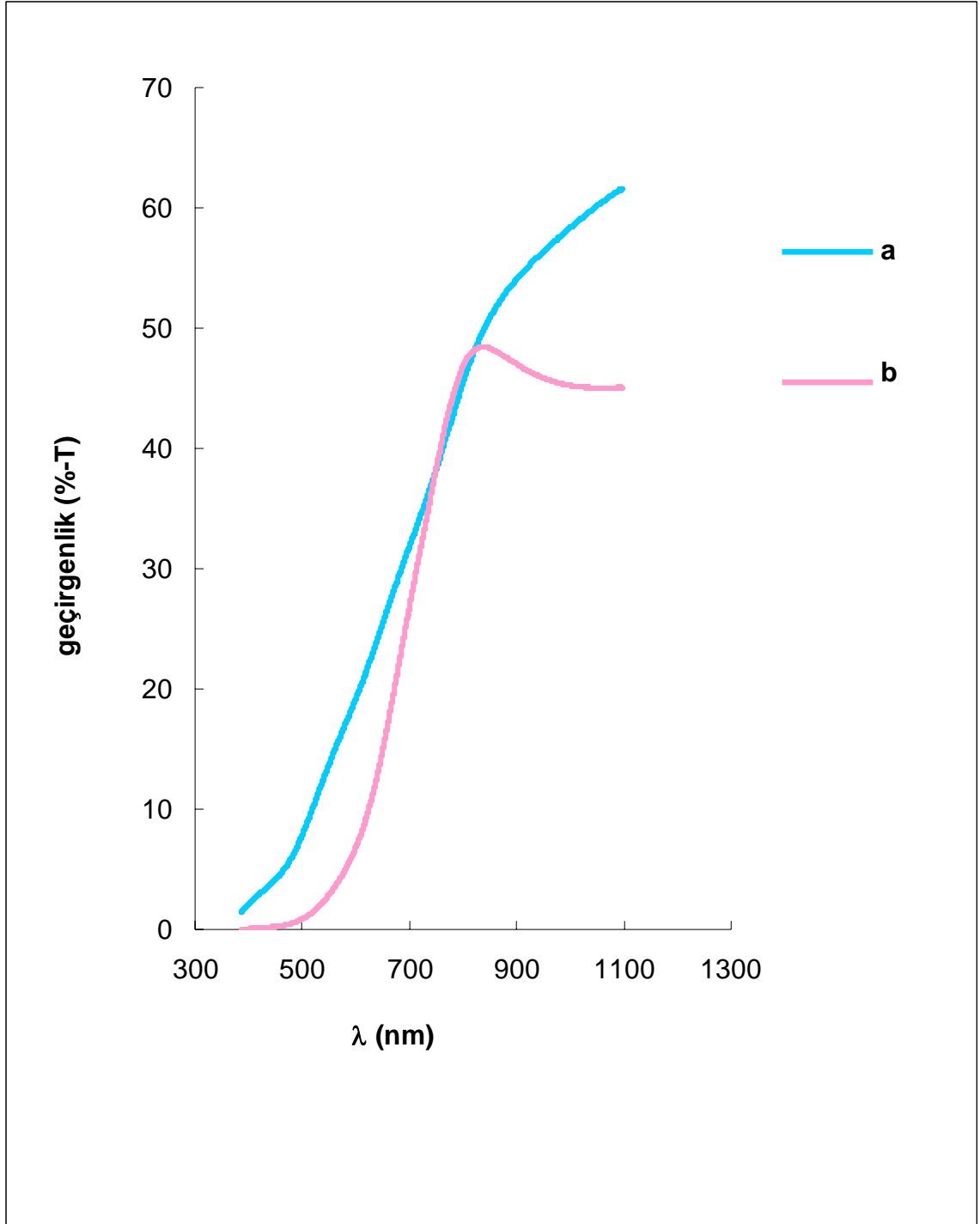
Farklı Őekillerde hazırlanan (farklı daldırma sayılarında, farklı ön ısıtma sıcaklıklarında ve farklı malzemeler katılarak) bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları 300-1100 nm dalga boyu aralığında Perkin Elmer Lambda-2 UV-VIS spektrometresi ile ölçülmüştür.

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları Şekil 4.1' de, farklı daldırma sayılarında olan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları Şekil 4.2' de, farklı katkılandırma malzemeleri kullanılarak hazırlanan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları ise Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

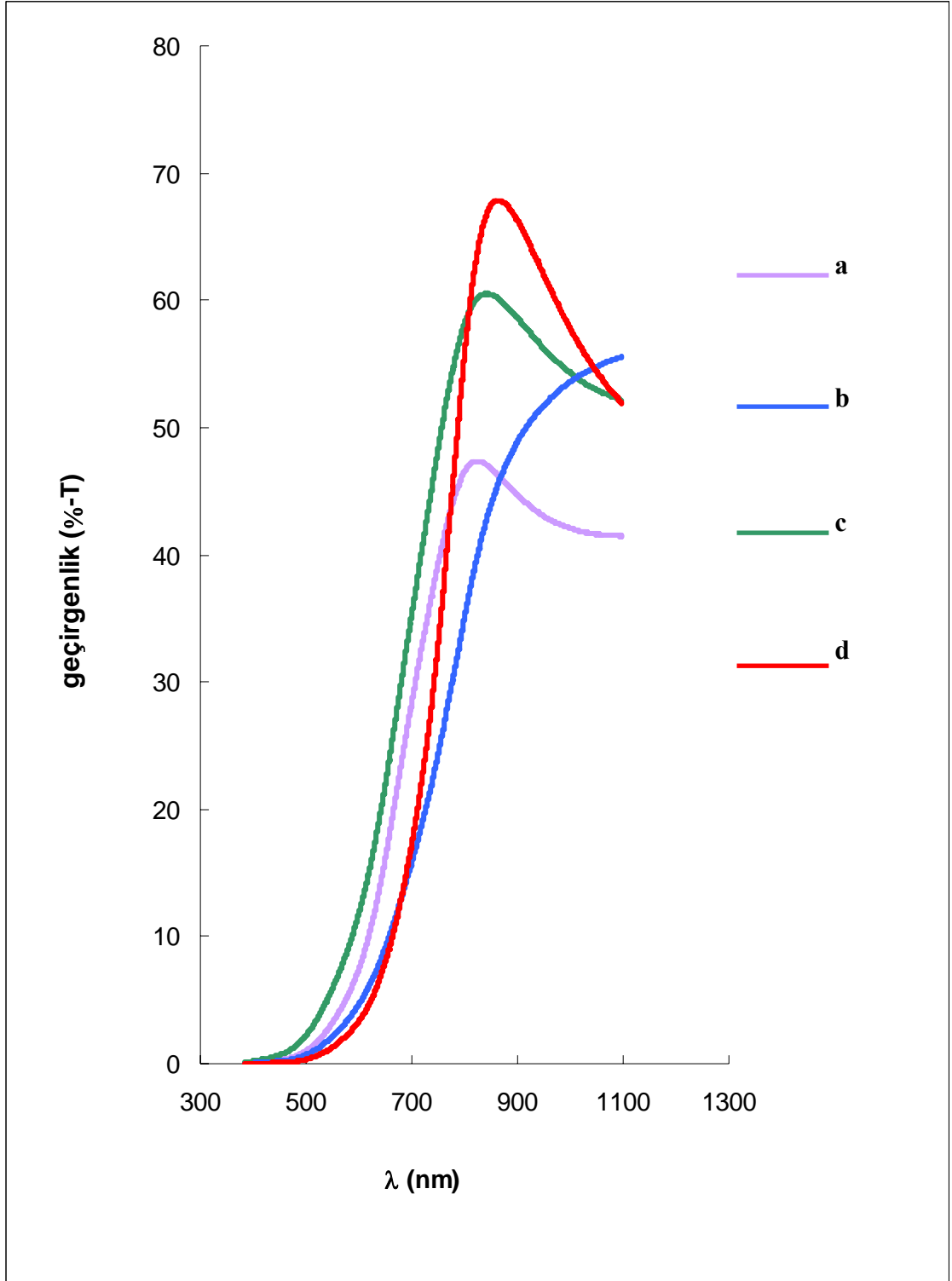
Farklı ön ısıtma sıcaklıklarındaki spektrumlar kıyaslandığında ön ısıtma sıcaklığı arttıkça gećirgenliđin arttığı, farklı daldırma sayılarındaki spektrumlar kıyaslandığında daldırma sayısı arttıkça kalınlık artacağından gećirgenliđin azaldığı, katkılandırma malzemeleri katılarak hazırlanan filmlerde de katkısız filmlere göre gećirgenliđin arttığı gözlenmiŐtir.



Şekil 4.1 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları (a.360°C b.450°C c.550°C)



Şekil 4.2 550 °C ön ısıtma sıcaklığında ve farklı daldırma sayılarında hazırlanan CuO ince filmlerin UV-VIS spektrumları (a. 5 kat b.10 kat)



Şekil 4.3 450°C ön ısıtma sıcaklığında ve farklı malzemeler katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin UV- VIS spektrumları (a.katkısız b. Al katkılı c. Ti katkılı d. Zn katkılı)

UV-VIS spektrumlarından yararlanarak filmlerin bant aralıkları bulunmuştur. Bunun için öncelikle filmlerden geçen ışık şiddetleri ve 4.1 bağıntısı 4.2 şekline dönüştürülerek kullanılmış ve farklı dalga boylarındaki soğurum katsayıları hesaplanmıştır.

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.1)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{T} \quad (4.2)$$

$I_0$  = Gelen şiddet

$I$  = Geçen şiddet

$t$  = Filmin kalınlığı

$T$  = Geçirim yüzdesi

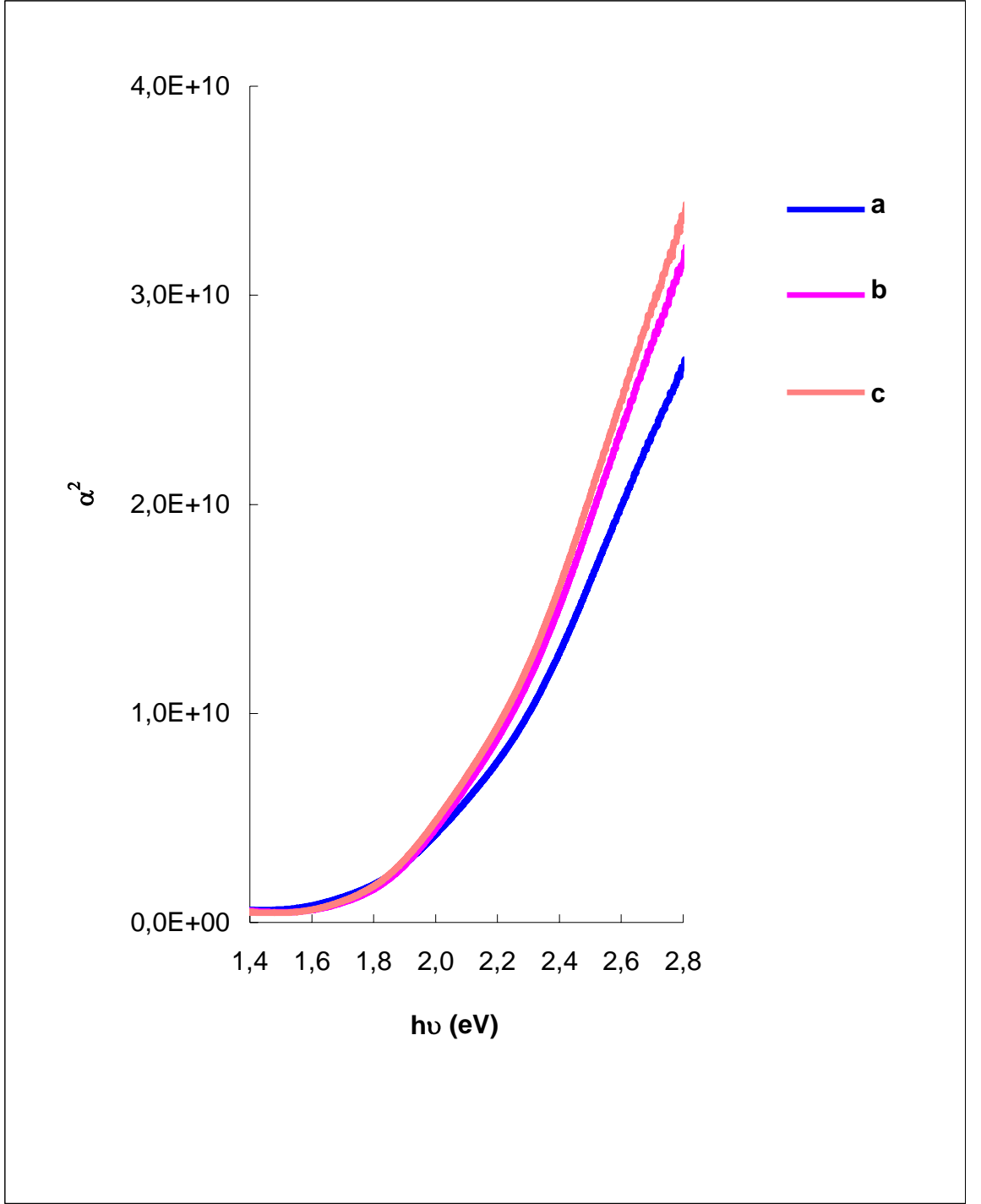
$\alpha^2 - h\nu$  grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler 4.3 bağıntısına uymaktadır ve filmler direk bant aralıklıdır (Maruyama 1998).

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.3)$$

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında kaplanan filmler için çizilen  $\alpha^2 - h\nu$  grafiği şekil 4.4' de verilmiştir. Bu grafikten faydalanarak bulunan enerji bant aralıkları çizelge 4.1' de verilmiştir. Değerlerden görüldüğü gibi ön ısıtma sıcaklığı arttıkça enerji bant aralığında azalma olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin enerji bant aralıkları

Ön ısıtma sıcaklığı	360 °C	450 °C	550 °C
$E_g$ (eV)	2,075 eV	2,046 eV	2,043 eV

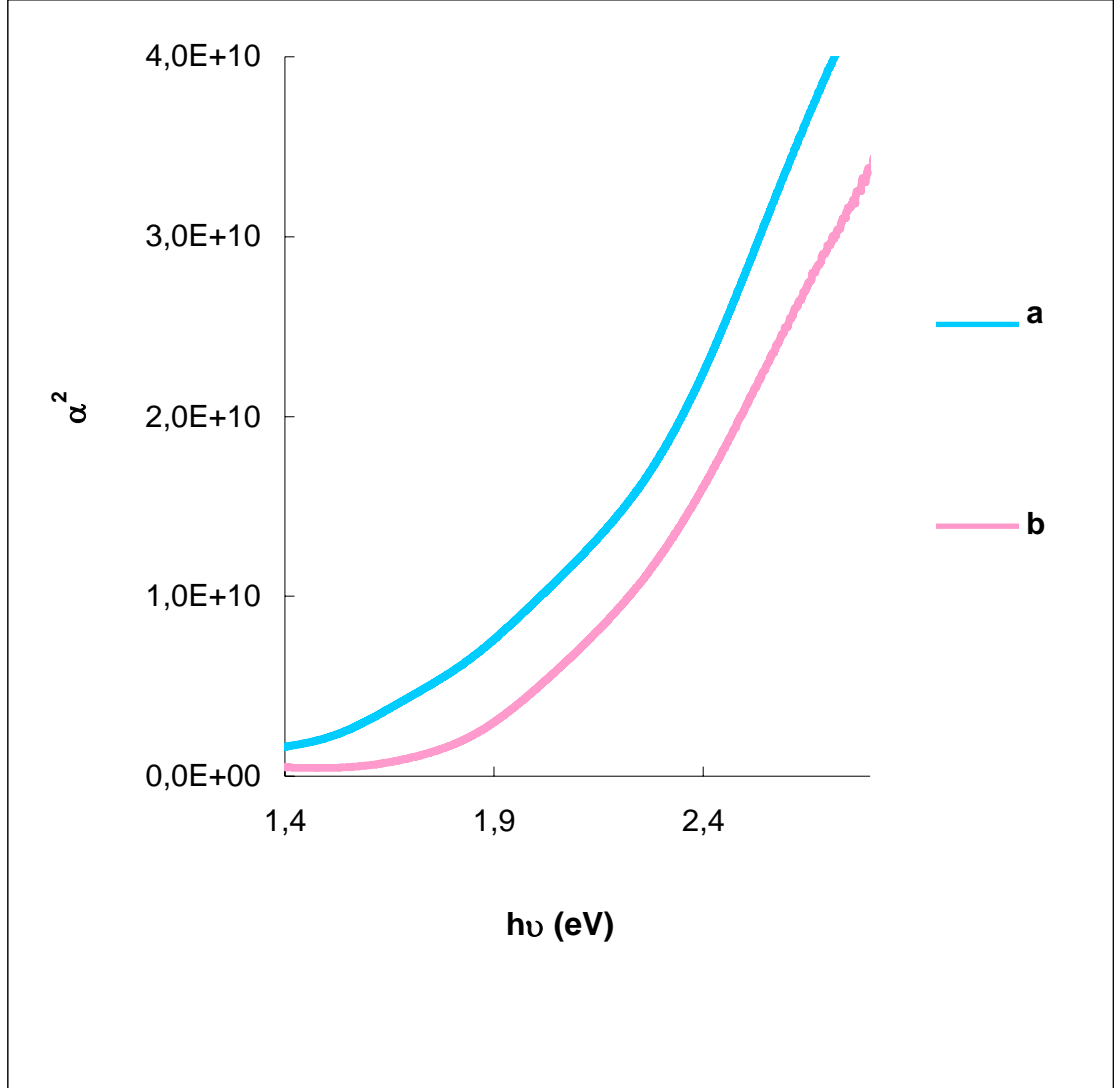


Şekil 4.4 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin  $\alpha^2$  -  $h\nu$  grafiği (a. 360°C b.450°C c. 550°C)

Farklı daldırma sayılarında hazırlanan filmler için çizilen  $\alpha^2$  -  $h\nu$  grafiği şekil 4.5'de verilmiştir. Bu grafikten faydalanarak bulunan enerji bant aralıkları çizelge 4.2'de verilmiştir. Değerlerden görüldüğü gibi daldırma sayısı arttıkça enerji bant aralığında artma olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin enerji bant aralıkları

Daldırma sayısı	5 kat	10 kat
Eg (eV)	2 eV	2,043 eV

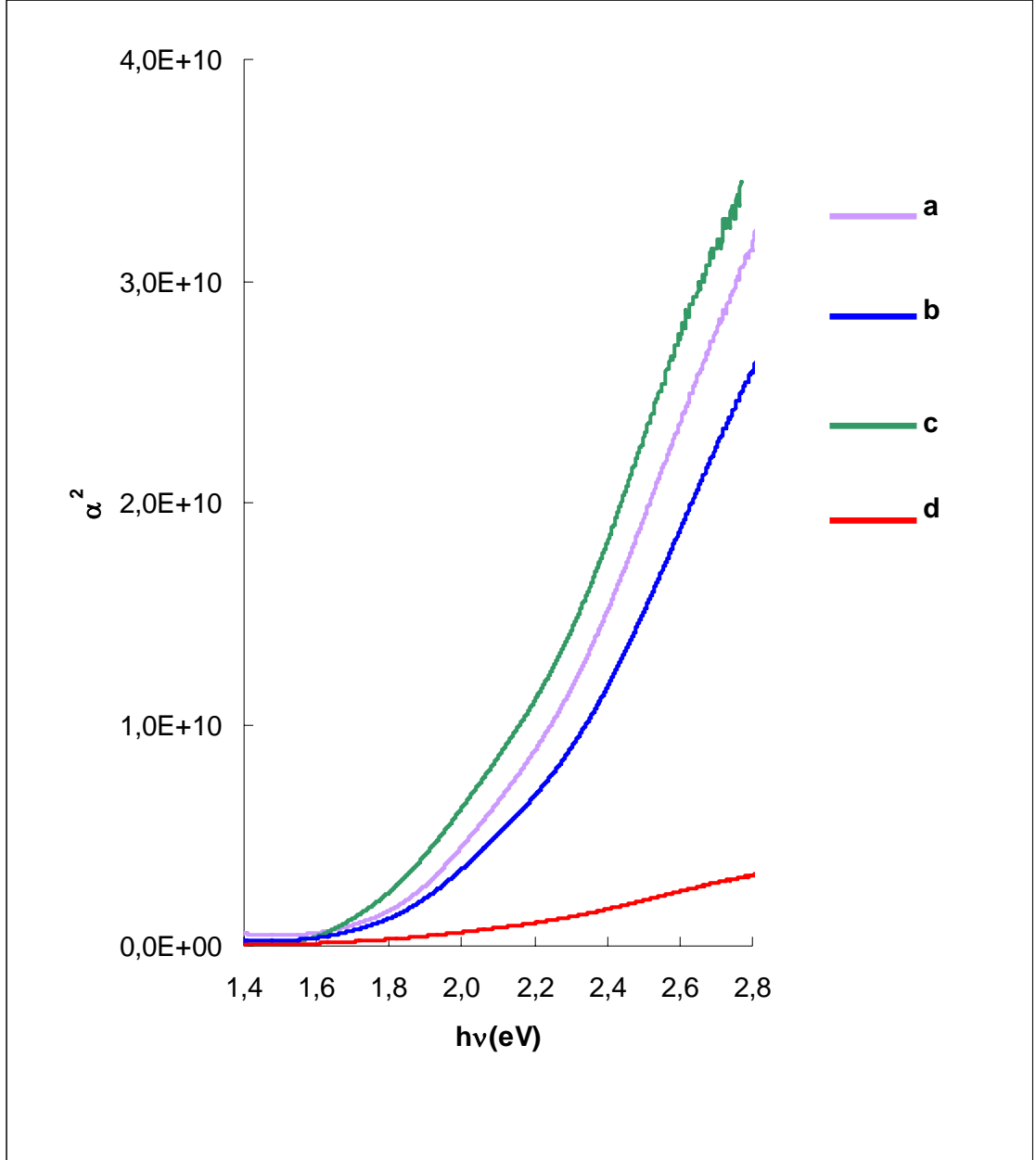


Şekil 4.5 Farklı daldırma sayılarında hazırlanan CuO ince filmlerin  $\alpha^2$  -  $h\nu$  grafiği (a. 5 katlı b. 10 katlı)

Farklı malzemeler katılarak hazırlanan filmler için çizilen  $\alpha^2$  -  $h\nu$  grafiği şekil 4.6'da verilmiştir. Bu grafikten faydalanarak bulunan enerji bant aralıkları çizelge 4.3'de verilmiştir. Katkılandırma malzemelerinin enerji bant aralığı değerlerini değiştirdiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı malzemeler katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin enerji bant aralıkları

Katkı malzemeleri	Katkısız CuO	Titanyum	Çinko	Alüminyum
Eg (eV)	2,046 eV	2,124 eV	2 eV	1,95 eV



Şekil 4.6 Farklı katkılandırma malzemeleri katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin  $\alpha^2 - h\nu$  grafiği (a. Katkısız b. Ti katkılı c. Zn katkılı d. Al katkılı)

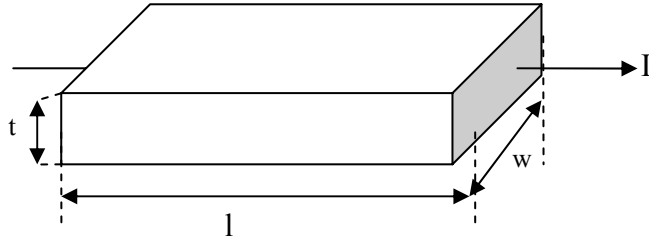


## 4.2 İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında, farklı daldırma sayılarında ve farklı malzemeler katılarak hazırlanmış olan CuO ince filmlerin iletkenliklerine incelenmiştir.. Bunun için iki nokta yöntemi kullanılmıştır. Filmler 2.5-0.5 cm ebatlarında kesilerek kendisinden biraz daha büyük kesilen ve iyice zımparalanıp parlatılan fiberler üzerine yapıştırılmış daha sonra her iki ucundan gümüş pasta yardımı ile omik kontak alınmıştır.

Belirli bir geometriye sahip filmin direnç ifadesi denklem 2.7' de verilmişti. Burada öz direnç yalnız bırakıldığında aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (4.4)$$



Şekil 4.7 Üzerinden I akımı geçen filmin şematik görünüşü

Buradan alan  $A = wt$  şeklinde ifade edileceği için denklem 4.4 denklem 4.5 şeklinde yazılır.

$$\rho = \frac{Rwt}{l} \quad (4.5)$$

Elektriksel iletkenlik öz direncin tersi olduğu için ;

$$\sigma = \frac{l}{wtR} \quad (4.6)$$

denklemini elde edilir.

İletkenliğin sıcaklıkla değişimini gösteren bağıntı;

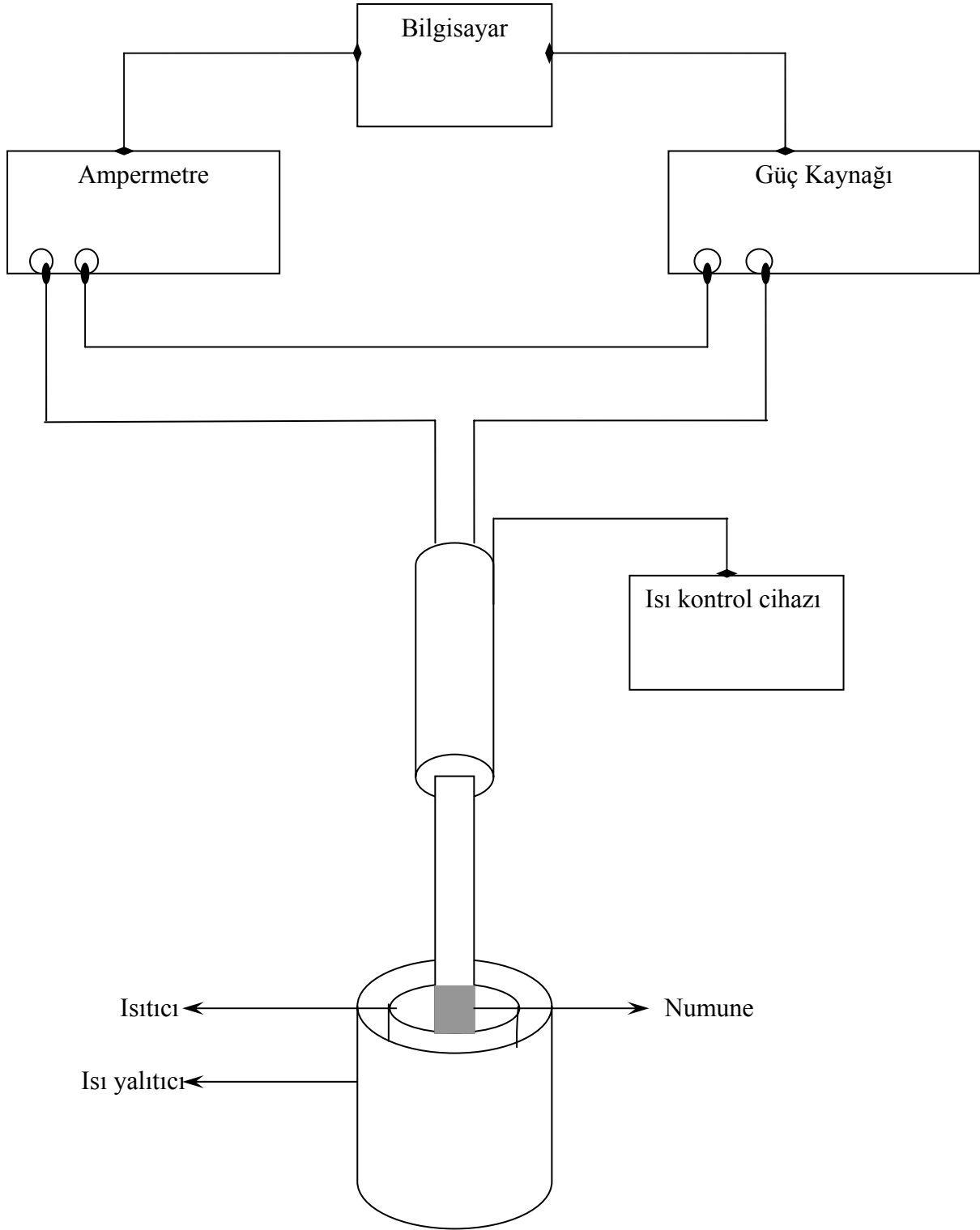
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (4.7)$$

Burada  $\sigma_0$  orantı sabiti ,  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $T$  mutlak sıcaklık,  $k$  Boltzmann sabitidir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için denklem 4.7' nin logaritması alınarak denklem 4.8 yazılır.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (4.8)$$

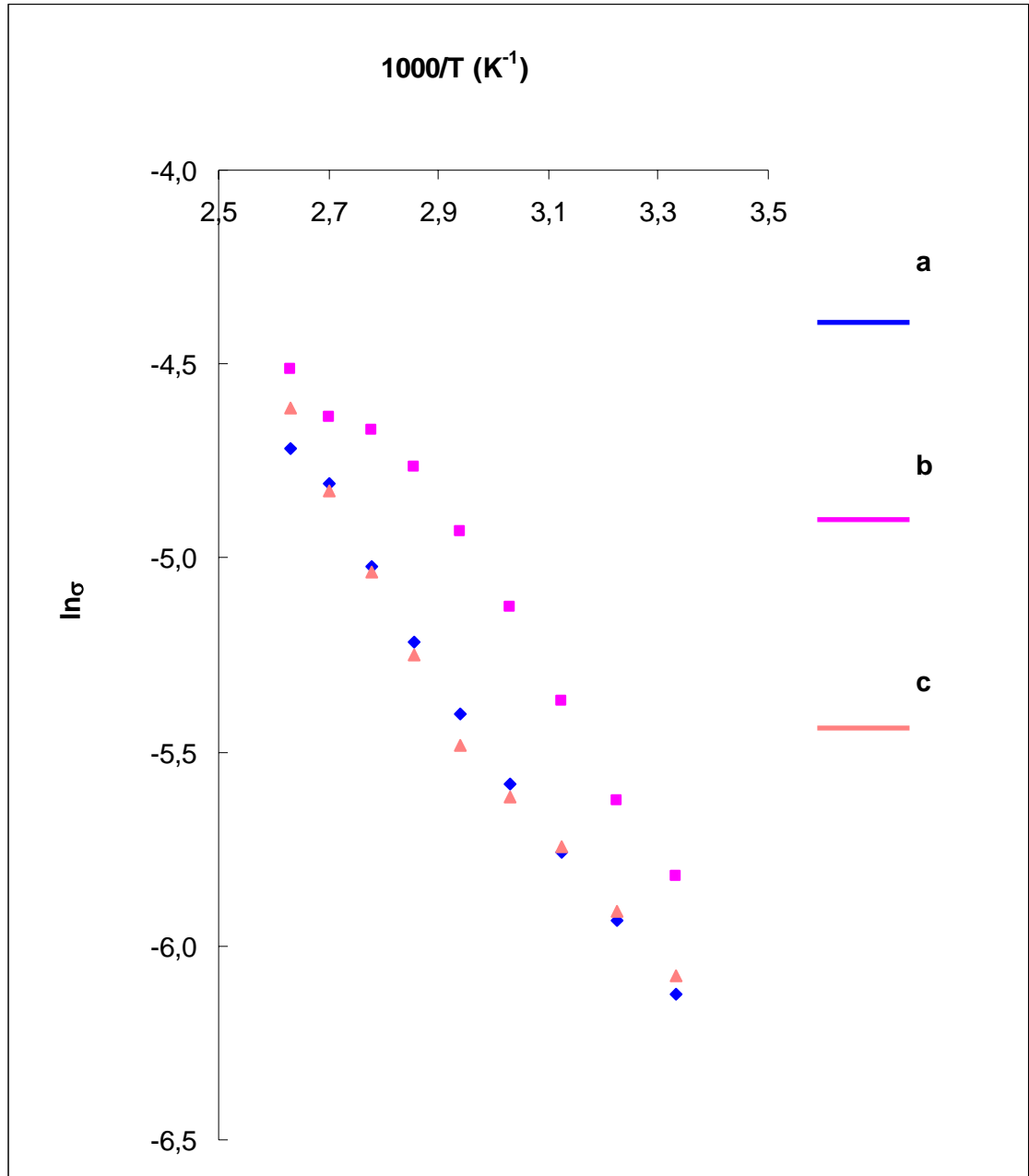
Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçülerek,  $\ln \sigma - 1/T$  grafiği çizildiğinde denklem 4.8' e göre eğim  $E_a / k$  ifadesine eşit olacaktır. Eğim  $k$  Boltzmann sabiti ile çarpılarak filmlerin aktivasyon enerjileri hesaplanabilir.

Sıcaklığa bağlı iletkenlik değerlerinin bulunması için iki nokta yöntemiyle numunelerin akım-gerilim ölçümleri farklı sıcaklıklarda şekil 4.8' de şematik olarak gösterilen düzenekte alınmıştır. Bu düzenekte Keithley 228A güç kaynağı, Keithley 485 pikoampermetresi ve Lake Shore 330 sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır. Ölçülen akım-gerilim belirtkenlerinden farklı sıcaklıklardaki direnç değerleri bulunmuştur. Daha sonra bu direnç değerlerinden yararlanarak denklem 4.6' da verilen bağıntı yardımıyla iletkenlikler hesaplanmıştır.



Şekil 4.8 Sıcaklığa bağlı akım- gerilim değerlerini ölçmek için kurulan düzeneğin şematik görünüşü

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan numuneler için  $\ln\sigma - 1/T$  grafiği şekil 4.9' da ve bu grafiklerin eğimlerinden faydalanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri de çizelge 4.4' de verilmiştir. Ön ısıtma sıcaklığıyla aktivasyon enerjisinin düştüğü iletkenliğin arttığı gözlenmiştir.

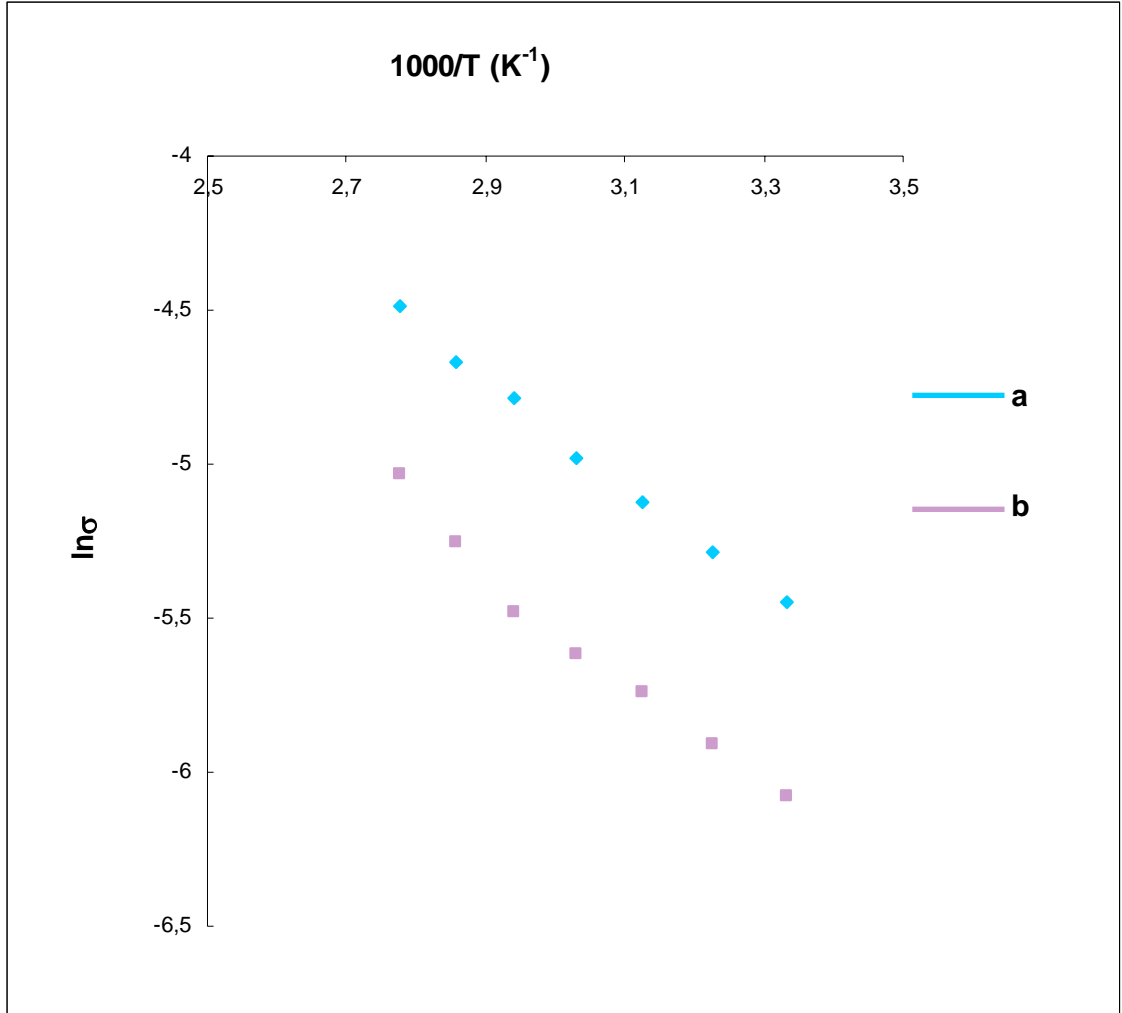


Şekil 4.9 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarındaki CuO ince filmlerin  $\ln\sigma - 1/T$  grafiği (a.360°C b.450°C c.550°)

Çizelge 4.4 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarındaki CuO ince filmlerin aktivasyon enerjileri

Filmler	360°C'de	450°C'de	550°C'de
Aktivasyon enerjileri	0,19 eV	0,17 eV	0,17 eV

Farklı daldırma sayılarında hazırlanan CuO ince filmlerin  $\ln\sigma-1/T$  grafiği şekil 4.10'da verilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinden faydalanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri çizelge 4.5'de verilmiştir. Daldırma sayısı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı gözlenmiştir.

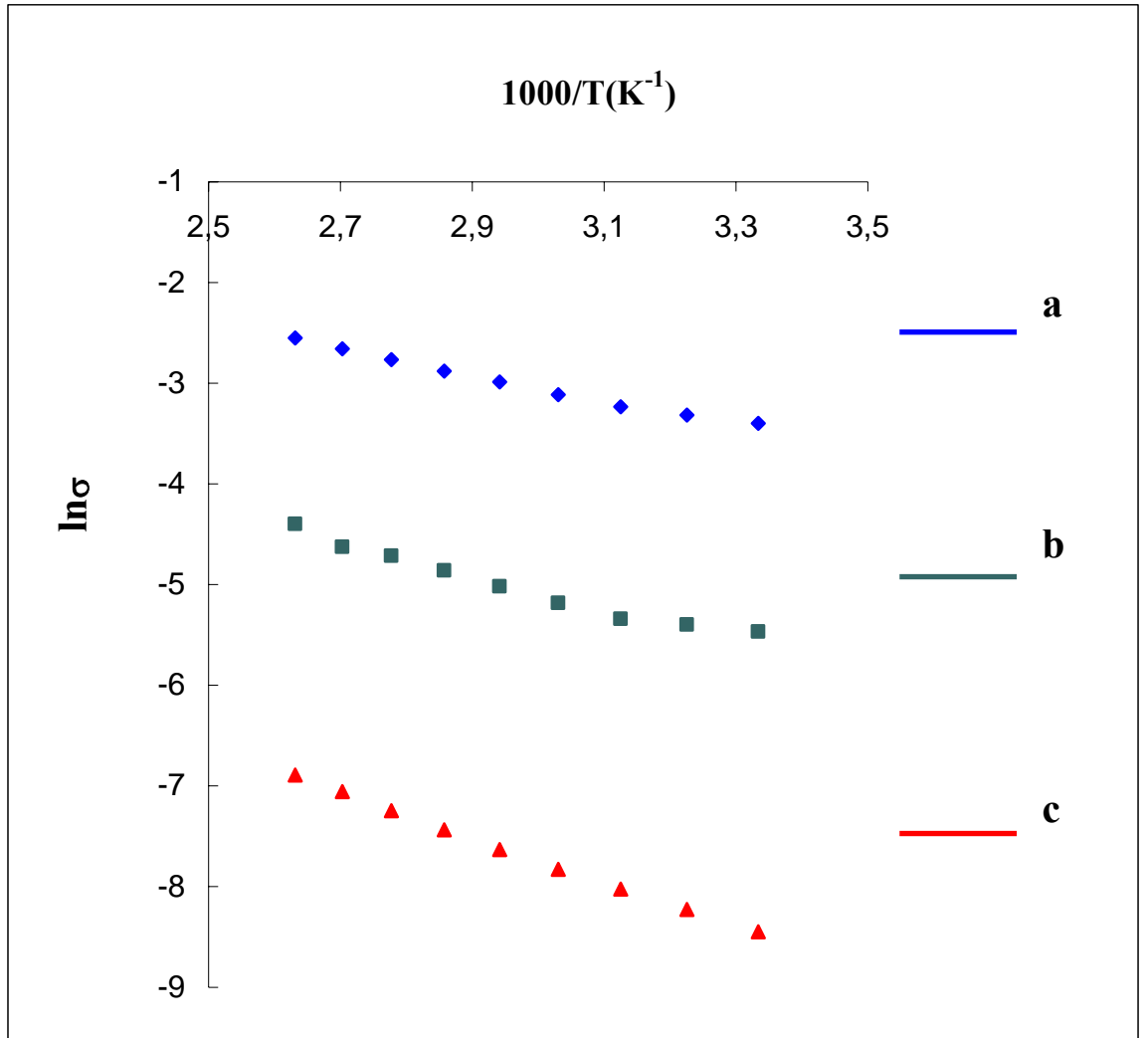


Şekil 4.10 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin  $\ln\sigma - 1/T$  grafiği (a.5kat b. 10 kat)

Çizelge 4.5 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin aktivasyon enerjileri

Filmler	5 kat daldırma	10 kat daldırma
Aktivasyon enerjileri	0,14 eV	0,16 eV

Farklı malzemeler (çinko, titanyum, alüminyum) katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin  $\ln\sigma-1/T$  grafiği şekil 4.11’de verilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinden faydalanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri çizelge 4.6’de verilmiştir. Farklı malzemelerin kullanılmasıyla aktivasyon enerjisinde farklılıklar gözlenmiştir.



Şekil 4.11 Farklı malzemeler katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin  $\ln\sigma - 1/T$  grafiği (a. Al katkı b. Ti katkı c. Zn katkı)

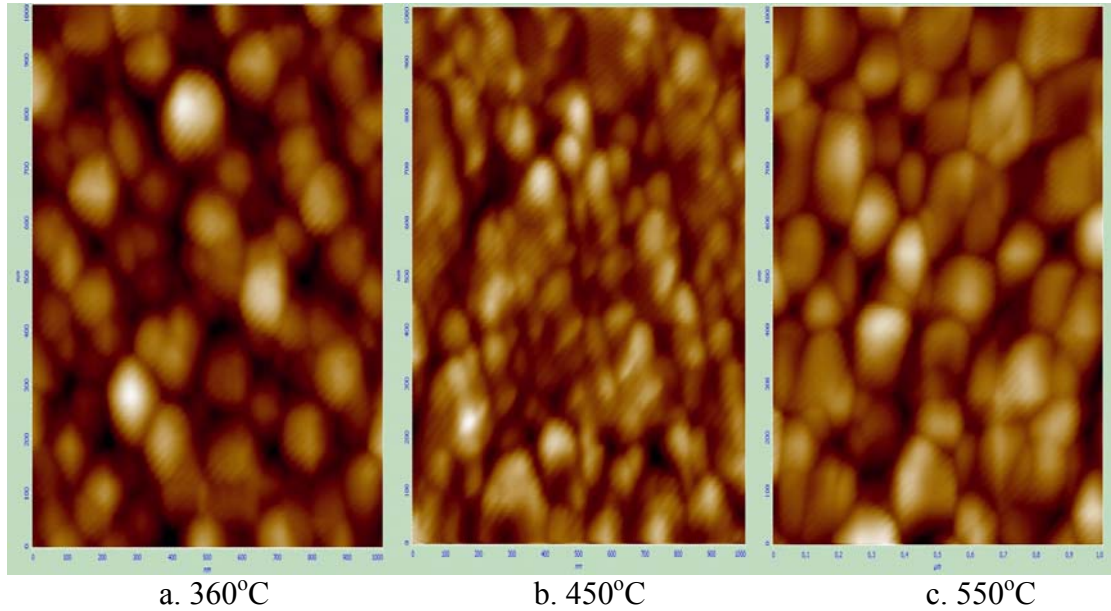
Çizelge 4.6 Farklı malzemeler katılarak hazırlanan CuO ince filmlerin aktivasyon enerjileri

Katılan malzemeler	Zn katkılı	Ti katkılı	Al katkılı
Aktivasyon enerjileri	0,11 eV	0,13 eV	0,19 eV

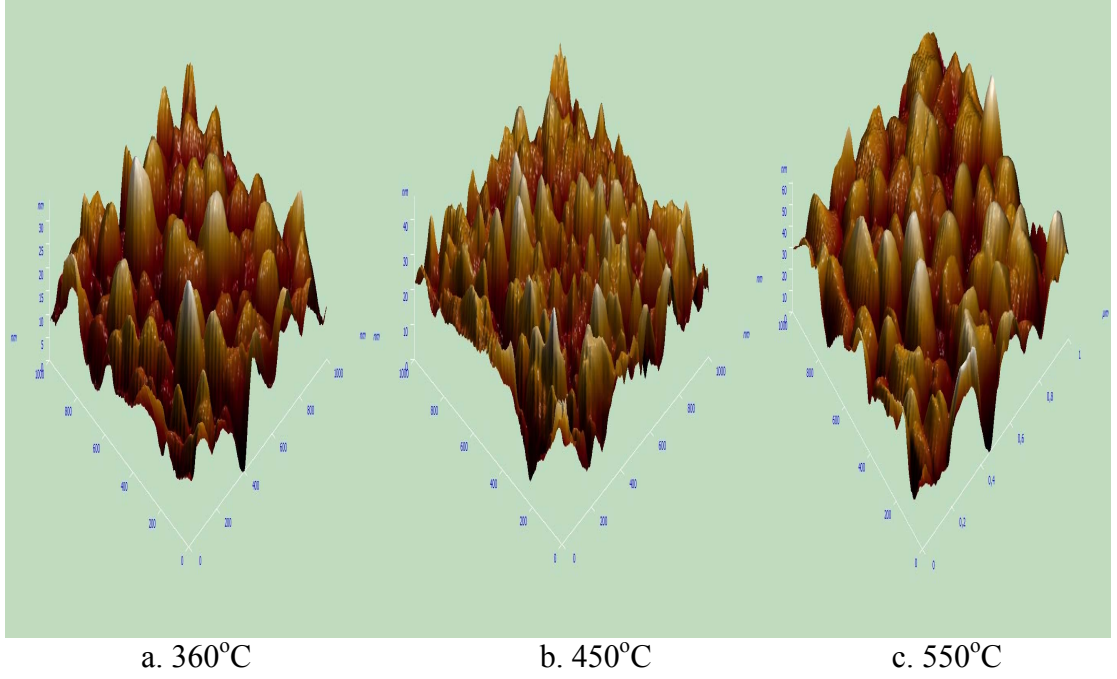
### 4.3 Filmlerin Morfolojik Özelliklerinin AFM ile İncelenmesi

Farklı yollarla hazırlanan CuO ince filmlerin makro yapısını incelemek için filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Bunun için NT-MDT Solver Pro Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır.

İlk önce sıcaklığın filmlerin yapısına etkisini incelemek için farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri çekilmiştir. 360°C, 450°C ve 550°C ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin 2 boyutlu görüntüleri şekil 4.12’ de, 3 boyutlu görüntüleri şekil 4.13’ de verilmiştir.



Şekil 4.12 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin 2 boyutlu AFM görüntüleri

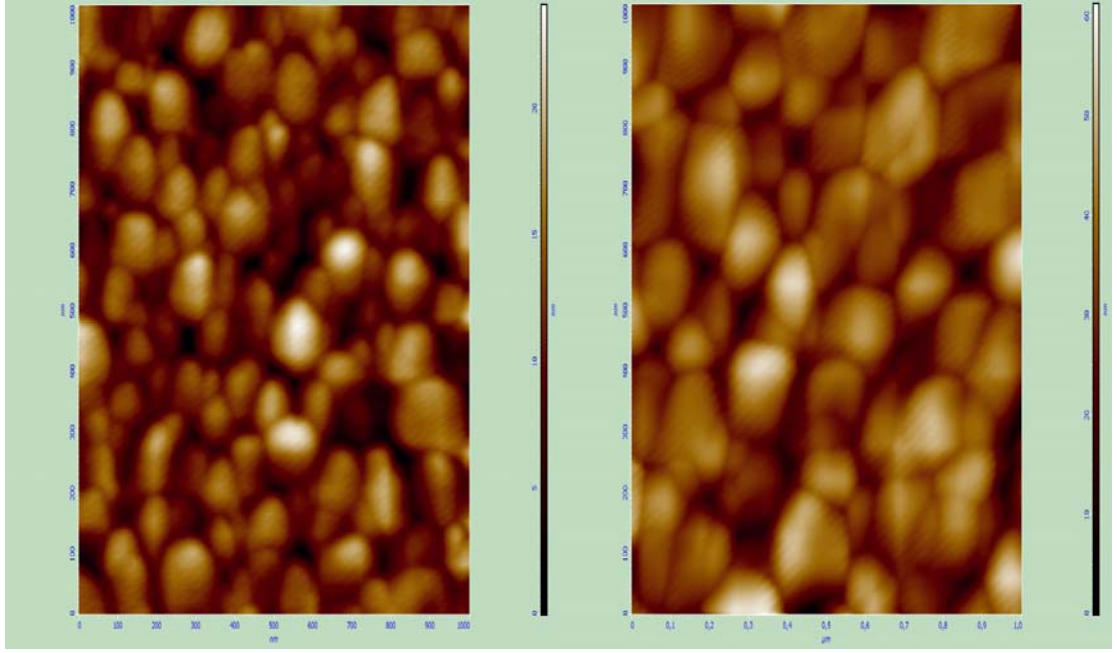


Şekil 4.13 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarının tanecik boyutunu etkilediği gözlenmiştir. Ön ısıtma sıcaklığı arttıkça tanecik boyutlarının da büyüdüğü görülmüştür. 360°C’ de hazırlanan film için tanecik boyutunun en büyük değeri 34,76 nm iken 450°C’ de ki filmin tanecik boyutunun en büyük değeri 46,6 nm, 550°C’ de hazırlanan filmdeki tanecik boyutunun ise en büyük değeri 60,99 nm’ dir.

Daldırma sayılarının filmlerin mikro yapılarındaki etkilerini incelemek için 10 katlı ve 5 katlı daldırmalarla hazırlanan filmlerin AFM’leri çekilerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Örnek olarak ön ısıtma sıcaklığı 550°C’ deki örneklerin 2 boyutlu AFM görüntüleri şekil 4.14’ de, 3 boyutlu görüntüleri ise şekil 4.15’ de verilmiştir. 5 katlı filmin tanecik boyutu 24,016 nm iken 10 katlı filmin tanecik boyutu 60,99 nm olmuştur. Bu da daldırma sayısıyla yani kalınlıkla tanecik boyutunun büyüdüğü görülmüştür.

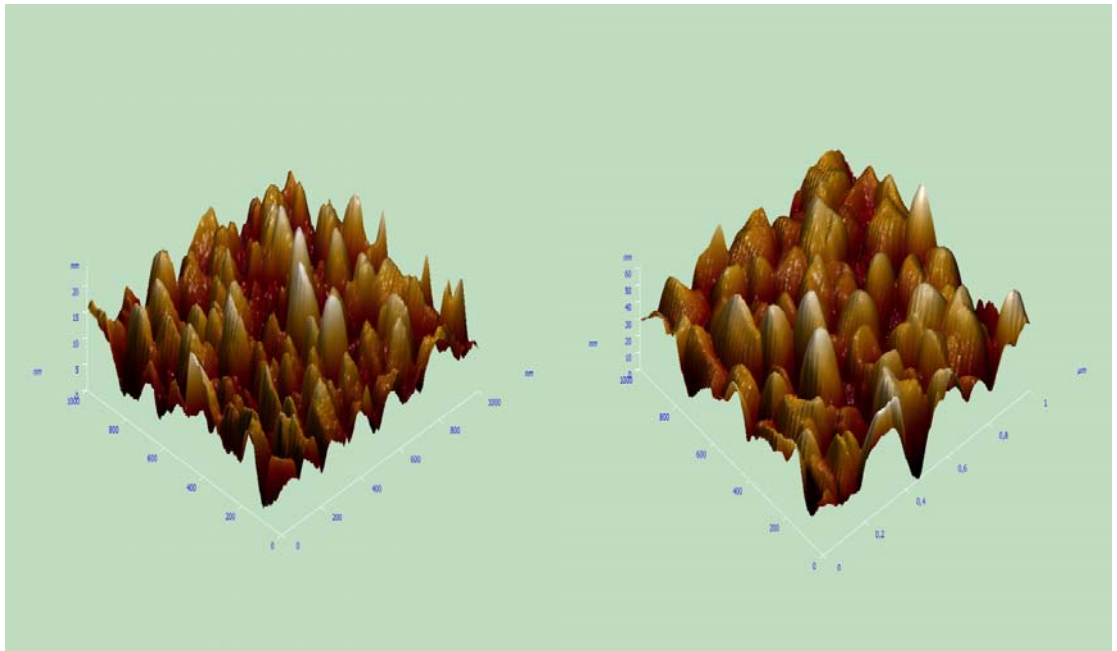




a. 5 kat

b. 10 kat

Şekil 4.14 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin 2 boyutlu AFM görüntüleri



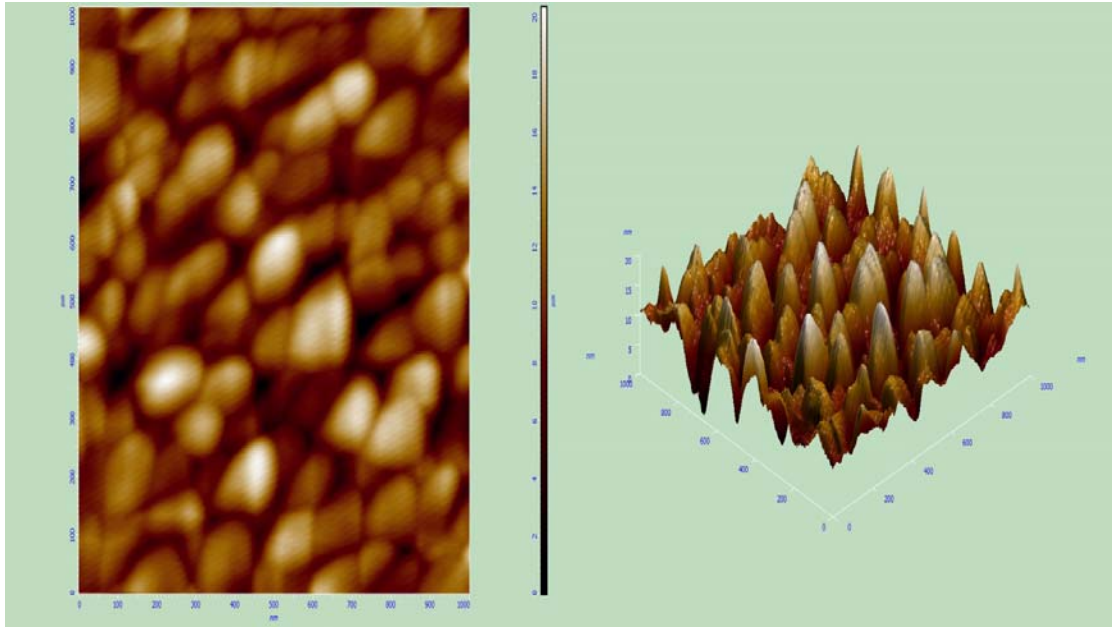
a. 5 kat

b. 10 kat

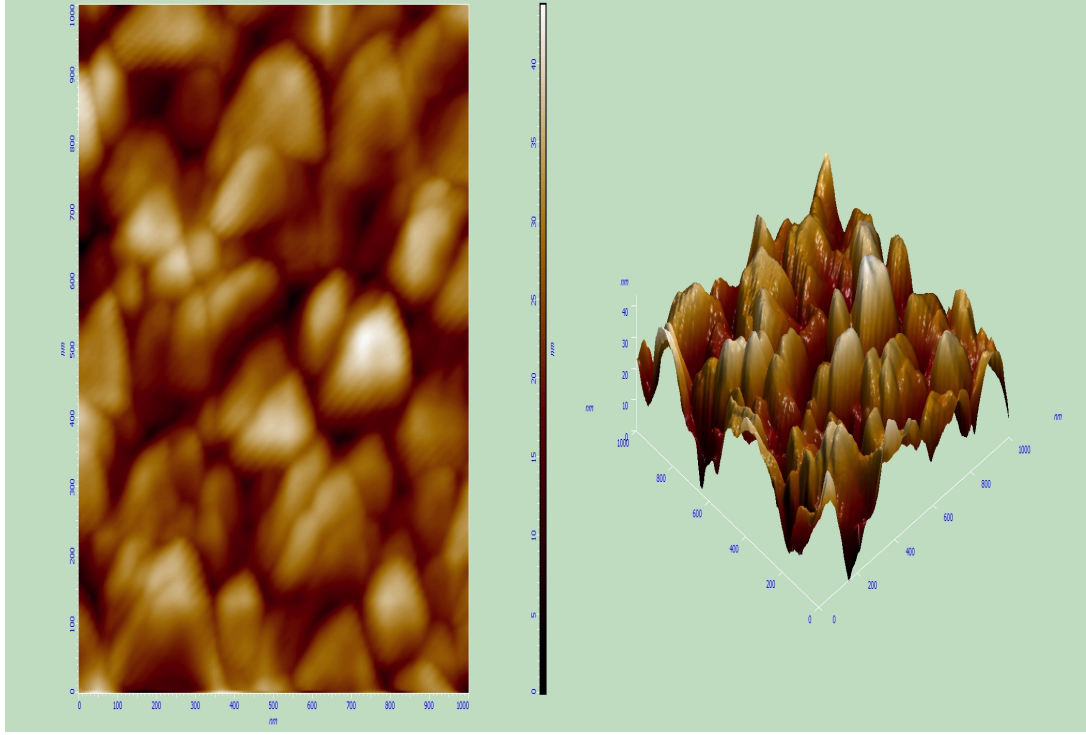
Şekil 4.15 Farklı daldırma sayılarındaki CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri

Ayrıca farklı malzemeler katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin de mikro yapıları AFM görüntüleri çekilerek incelenmiştir. Şekil 4.16' da çinko katılarak hazırlanmış filmin 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Aynı şekilde şekil 4.17' de titanyum katılarak hazırlanmış filmin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri, şekil 4.18' de ise alüminyum katılarak hazırlanmış filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntülerine yer verilmiştir.

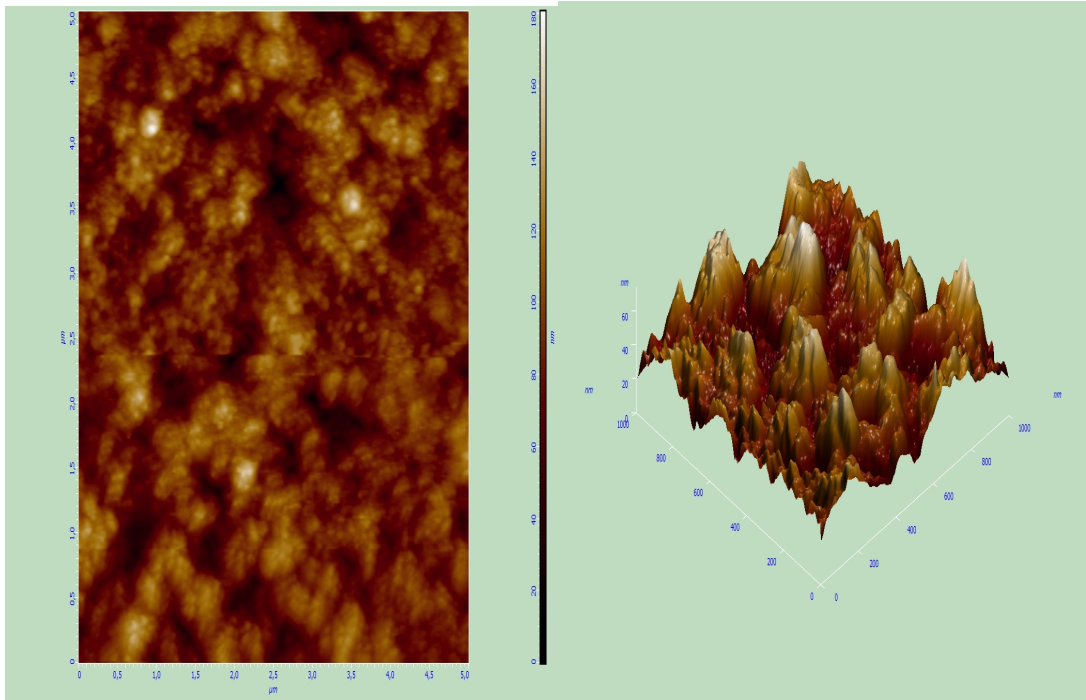
Tanecik boyutları çinko katkılı filmlerin 20,30 nm, titanyum katkılı filmlerin 43,69 nm ve alüminyum katkılı filmlerin ise 74,18 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.16 Zn katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 4.17 Ti katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 4.18 Al katılarak elde edilmiş CuO ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

## 4.4 İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

### 4.4.1 Yapısal özelliklerinin XRD ile incelenmesi

Yapısal özelliklerin incelenmesi için ayrıca hazırlanan CuO ince filmlerin toz kırınımı difraktometresi yardımı ile x-ışını kırınimleri incelenmiştir. Bunun için, dalga boyu 1,5405 Å olan CuK $\alpha$  radyasyonlu Rikagu D-max 2200 x-ışını difraktometresi ile D8 Advance x-ışını difraktometresi kullanılmıştır.

Hazırlanan filmlerin x-ışını kırınım sonuçları ASTM kartıyla karşılaştırılmıştır. CuO'ya ait ASTM veri değerleri çizelge 4.7' de verilmiştir.

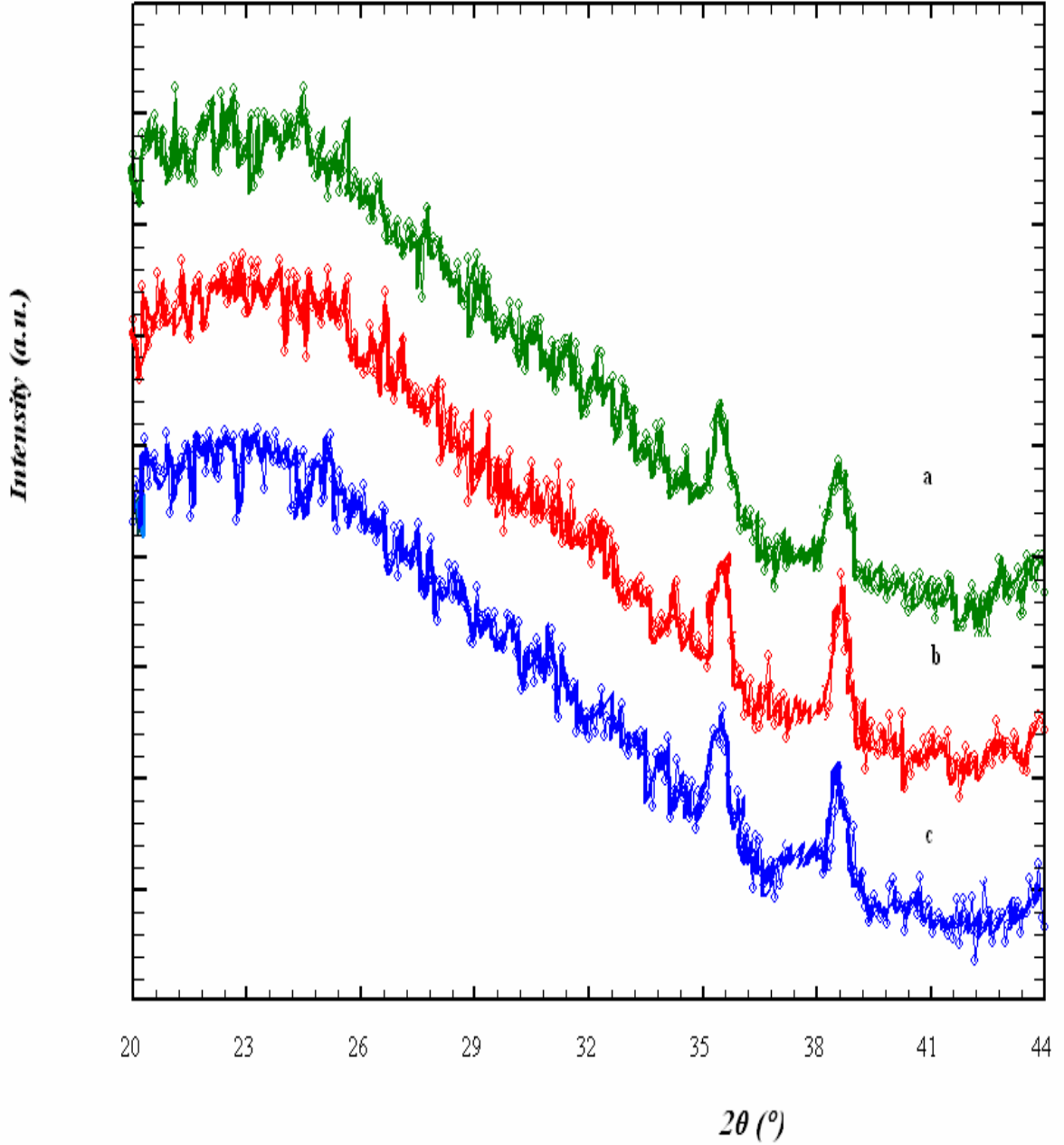
Çizelge 4.7 ASTM kartında bulunan CuO'nun 2 $\theta$  değerleri

Film	2 $\theta$ (°)	d (Å)	hkl
CuO	35,4	2,53	002
	38,7	2,32	111

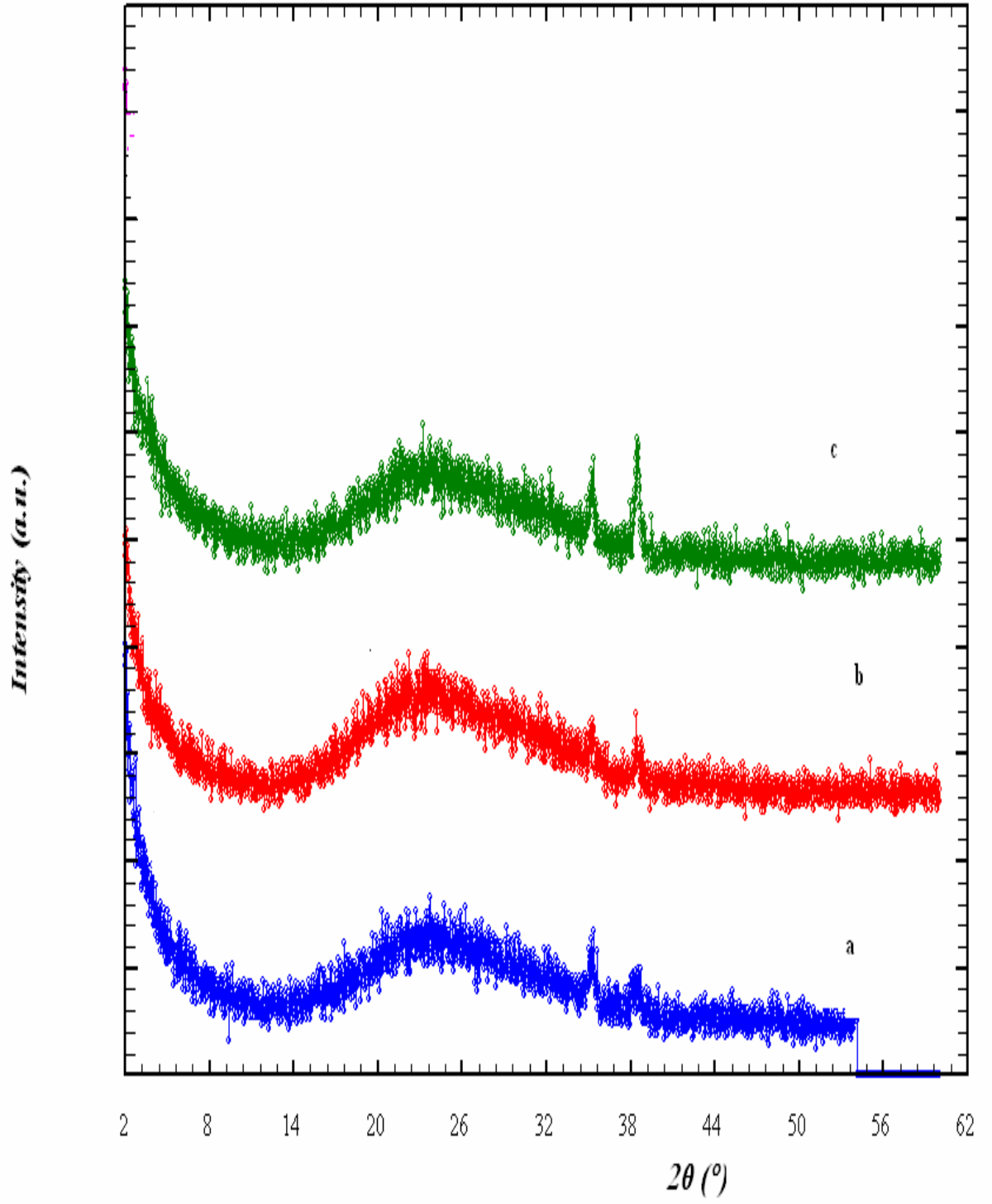
Şekil 4.19'da 360°C, 450°C ve 550°C ön ısıtma sıcaklığında 10 daldırma yapılarak hazırlanmış filmlerin x-ışını kırınım spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumda 360°C'de 2 $\theta$  = 35.46°C ve 2 $\theta$  = 38.41°C'de, 450°C'de 2 $\theta$  = 35.53°C ve 2 $\theta$  = 38.63°C'de, 550°C'de 2 $\theta$  = 35.32°C ve 2 $\theta$  = 38.42°C'de pikler gözlenmiştir. ASTM kartıyla karşılaştırılınca bu piklerin CuO'nun karakteristik pikleri olduğu ve kaplanan filmlerin CuO ince filmler olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.20'de çinko, alüminyum ve titanyum katılarak hazırlanmış çözeltiyle 10 daldırma yapılarak kaplanmış filmlerin x-ışını kırınım spektrumları görülmektedir. Buradan Zn katkılı ince filmde 2 $\theta$  =35.12°C ve 2 $\theta$  =38.39°C, Ti katkılı ince filmde 2 $\theta$  =35.22°C ve 2 $\theta$  =38.39°C, Al katkılı ince filmde ise 2 $\theta$  =35.33°C ve 2 $\theta$  =38.61°C' de pikler olduğu gözlenmiş ve bu piklerin de CuO' nun karakteristik pikleri olduğu görülmüştür.

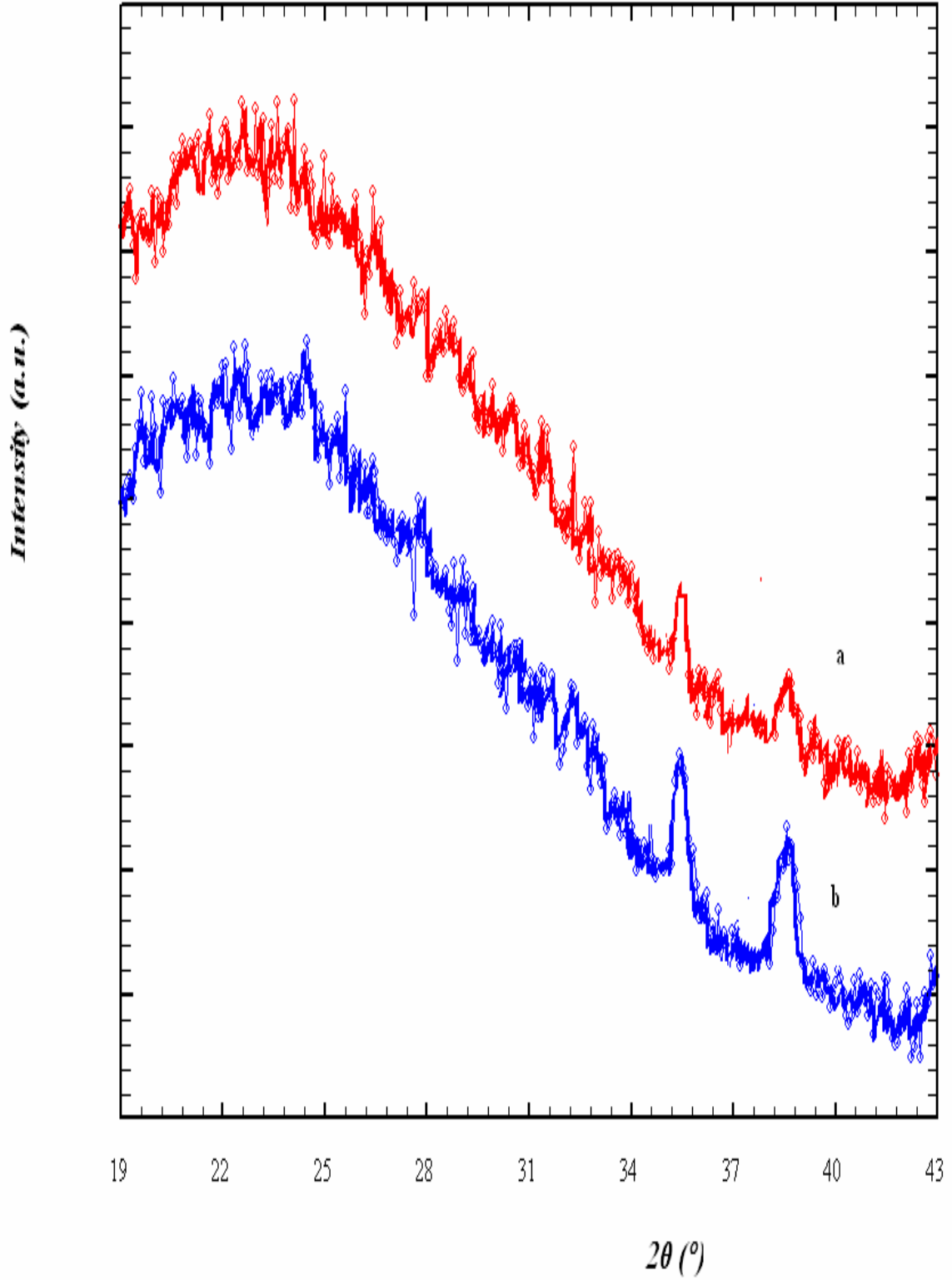
Şekil 4.21’de ise 5 daldırma ve 10 daldırma olmak üzere farklı daldırmada hazırlanan filmlerin x-ışını kırınım spektrumları görülmektedir. Bu sonuçlar da incelendiğinde 10 daldırma olan filmde  $2\theta = 35.39^\circ$  ve  $2\theta = 38.63^\circ$ ’de, 5 daldırma olan filmde  $2\theta = 35.53^\circ$  ve  $2\theta = 38.63^\circ$ ’de pikler gözlenmiş bunlar da CuO’nun karakteristik pikleri dir.



Şekil 4.19 a.550°C, b.450°C, c.360°C ön ısıtma sıcaklığında ve 10 katlı CuO ince filmlerin x-ışını kırınım spektrumları



Şekil 4.20 a.Alüminyum, b.Titanyum, c.Çinko katılarak ve 450°C ön ısıtma sıcaklığında hazırlanmış filmlerin x-ışını kırınım spektrumları



Şekil 4.21 a. 5 daldırma, b.10 daldırma yapılarak ve 550°C ön ısıtma sıcaklığında hazırlanan filmlerin x-ışını kırınım spektrumları

Elde edilen pikler yardımı ile Bragg yasası ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) kullanılarak her bir filmin düzlemler arası mesafesi (d) hesaplanmış böylelikle kristal yönelimleri bulunmuştur. Çizelge 4.8’ de farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (360°C, 450°C, 550°C) hazırlanmış filmlerin, çizelge 4.9’ da farklı malzemeler katılarak hazırlanmış filmlerin, çizelge 4.10’ da ise farklı daldırma sayılarında hazırlanmış filmlerin düzlemler arası mesafeleri hesaplanmıştır. Bütün pik değerlerinin karşılığı CuO’nun (002) ve (111) düzlemlerindeki kırınımına karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış filmlerin düzlemler arası mesafeleri

Filmler	$2\theta$ (°)	d (Å)	hkl
360°C’de	35.46°	2.59	002
	38.41°	2.34	111
450°C’de	35.53°	2.52	002
	38.63°	2.32	111
550°C’de	35.32°	2.53	002
	38.42°	2.34	111

Çizelge 4.9 Zn, Al ve Ti katılarak hazırlanmış filmlerin düzlemler arası mesafeleri

Filmler	$2\theta$ (°)	d (Å)	hkl
Zn katkılı	35.12°	2.54	002
	38.39°	2.34	111
Al katkılı	35.33°	2.54	002
	38.61°	2.33	111
Ti katkılı	35.22°	2.55	002
	38.39°	2.34	111



Çizelge 4.10 5 ve 10 daldırma sayılarında hazırlanan filmlerin düzlemler arası mesafeleri

Filmler	2θ (°)	d (Å)	hkl
5 daldırma	35.39°	2.53	002
	38.63°	2.33	111
10 daldırma	35.32°	2.53	002
	38.42°	2.34	111

Kristallerin kristalit boyutu ile yarı şiddet genişliği arasındaki bağıntı denklem 4.9' daki Debye-Scherrer formülü ile verilir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.9)$$

Burada D kristalit boyutu,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyu (1,5405 Å),  $\beta$  yarı şiddet genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır. XRD'leri çekilmiş her filmde elde edilen x-ışını kırınımı sonuçlarında ki piklerin yarı şiddet genişlikleri bulunmuş ve bu değerler ile kırınım açılarının değerleri denklem 4.9' da yerine konularak her bir filmin kristalit boyutu (D) hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarda hazırlanmış filmlerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları

Filmler	2θ (°)	β(Å)	D(Å)
360°C'de	35.46°	0.636026	131
	38.41°	0.392160	215
450°C'de	35.53°	0.325154	257
	38.63°	0.503555	167
550°C'de	35.32°	0.670080	107
	38.42°	0.809554	160

Çizelge 4.12 Zn, Al ve Ti katılarak hazırlanmış filmlerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları

Filmler	$2\theta$ (°)	$\beta$ (Å)	D(Å)
Zn katkılı	35.12°	0.555780	150
	38.39°	0.348324	242
Al katkılı	35.33°	0.676961	123
	38.61°	0.958154	89
Ti katkılı	35.22°	0.407970	204
	38.39°	0.506825	166

Çizelge 4.13 5 ve 10 kat hazırlanan filmlerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları

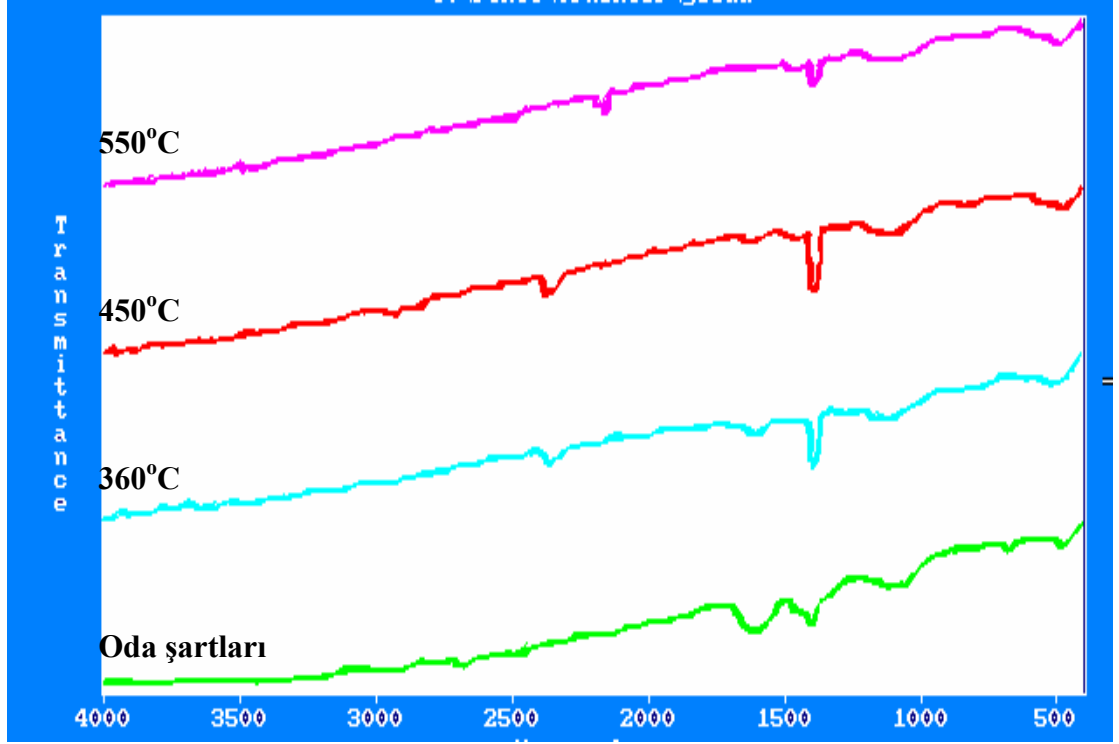
Filmler	$2\theta$ (°)	$\beta$ (Å)	D(Å)
5 daldırma	35.39°	0.611176	137
	38.63°	1.268074	94
10 daldırma	35.32°	0.670080	160
	38.42°	0.809554	107

#### 4.4.2 Yapısal özelliklerin IR spektroskopisi ile incelenmesi

Dalga boyu aralığı  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  olan Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile IR geçirim spektrumları çekilmiştir.

Yapısal özelliklerin incelenmesi için ayrıca FTIR (Fourier transform infrared) çalışması da yapıldı. Bunun için IR bölgede pik vermeyen potasyum bromürden tabletler hazırlanarak üzerlerine kullanılan çözeltilerden sürülmüş ve ince filmlerle aynı ısıl işlemlere tabii tutulmuşlar ve IR spektrumları elde edilmiştir (şekil 4.22).

Oda şartlarında elde edilen spektrumda çözeltiden kaynaklanan pikler görülürken ön ısıtma sıcaklığının artışı ile bu piklerin kaybolduğu  $\lambda = 496 \text{ cm}^{-1}$ , de Cu-O titreşim moduna karşı gelen CuO pikinin oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.22 CuO ince filmlerin farklı ön ısıtma sıcaklıklarında ki (360-450-550 °C) IR spektrumları

## 5. SONUÇ

Bu deneysel çalışmada sol-gel tekniği kullanılarak farklı ön ısıtma sıcaklıklarında, farklı kalınlıklarda ve farklı katkı malzemeleri kullanılarak (alüminyum, çinko ve titanyum) CuO ince filmler hazırlanmış ve bu ince filmlerin yapısal, elektriksel, optiksel özellikleri araştırılmıştır. Yapısal özellikleri toz kırınım difraksiyonu ve IR spektroskopisiyle, morfolojik özellikleri atomik kuvvet mikroskopuyla, optiksel özellikleri UV-VIS spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerjileri gibi elektriksel özellikleri farklı sıcaklıklarda ölçülmüş I-V belirtkenlerinden faydalanılarak bulunmuştur.

CuO ince filmlerin meydana gelmesi için 360°C ve üstünde ön ısıtma sıcaklığı uygulanması gerektiği tespit edilmiştir. Bu yüzden 360 °C, 450 °C ve 550 °C olmak üzere 3 ayrı ön ısıtma sıcaklığında hazırlanan filmlerin karşılaştırılmaları yapılmıştır. Ayrıca daldırma sayılarının etkilerini incelemek için 5 ve 10 katlı filmler hazırlanmıştır. aynı şekilde farklı katkılandırma malzemelerinin ince filme etkisini araştırmak için ise alüminyum, çinko ve titanyum katılarak hazırlanan çözeltilerle CuO ince filmler büyütülmüş, birbirleri ile ve katkılandırma yapılmadan hazırlanmış olan filmlerle karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.1' de farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin UV-VIS spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlardan sıcaklık arttıkça geçirgenliğin de arttığı görülmüştür. Şekil 4.2' de farklı daldırma sayılarında hazırlanan numunelerin UV-VIS spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlardan da daldırma sayısının artmasının yani film kalınlığında ki artışın geçirgenliği azalttığı görülmüştür. Sekil 4.3' de ise farklı katkılandırma malzemeleri kullanılarak hazırlanmış filmlerin UV-VIS spektrumları ve katısız hazırlanmış filmin UV-VIS spektrumları görülmektedir. Bu şekilde katkı malzemelerinin geçirgenlik yüzdesini artırdığı ve enerji bant aralığını değiştirdiği tespit edilmiştir.

Çekilen bu UV-VIS spektrumlarından yararlanılarak filmlerin soğurum katsayıları hesaplanarak  $\alpha^2$ -hv grafikleri çizilmiş ve çizilen teğetlerin enerji eksenini kestiği noktalardan bant aralıkları bulunmuştur. Şekil 4.4 ve şekil 4.5' de farklı ön ısıtma

sıcaklıklarında ve farklı daldırma sayılarında hazırlanan filmlere ait  $\alpha^2$ -hv grafikleri görülmektedir. Enerji bant aralığının ön ısıtma sıcaklığı arttıkça azaldığı ve kalınlık yani daldırma sayısı arttıkça arttığı görülmüştür. Şekil 4.6' da ise farklı katkılandırma malzemeleri ile oluşturulmuş filmlerin  $\alpha^2$ -hv grafiği görülmektedir. Bu grafikten bulunan bant aralık değerlerinin de aynı koşullarda hazırlanmış katkısız film bant aralıklarından farklı olduğu bulunmuştur.

Optiksel özelliklerinden sonra hazırlanan filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bunun için kesilip fiberler üzerine oturtulan camlardan gümüş pasta yardımı ile omik kontak alınmış ve bu numuneler şekil 4.8' de gösterildiği gibi hazırlanan düzeneğe yerleştirilmiştir. Isı kontrol cihazı yardımı ile sıcaklık 300 K'den 380 K'e kadar 10'ar derece arttırılarak her bir sıcaklık için akım-gerilim belirtkenleri ölçülmüş ve film iletkenlikleri hesaplanmıştır.  $\ln\sigma$ -1/T grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerin eğimlerinden elde edilen aktivasyon enerjileri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.9' da farklı ön ısıtma sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin  $\ln\sigma$ -1/T grafikleri görülmektedir. Bu grafiğin eğiminden bulunan aktivasyon enerjilerinin ön ısıtma sıcaklık artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.10' de farklı daldırma sayılarında hesaplanan filmlerin  $\ln\sigma$ -1/T grafikleri görülmektedir. Buradan bulunan aktivasyon enerjilerinin kalınlık artması ile arttığı tespit edilmiştir. Şekil 4.11' de farklı katkı malzemeleri kullanılarak hazırlanmış filmlerin  $\ln\sigma$ -1/T grafikleri görülmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin katkı malzemesine bağlı olduğu bulunmuştur.

Elektriksel özellikleri de incelenen filmlerin morfolojik özelliklerine bakıldı. Bunun için önce her bir filmin atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey karakterizasyonu incelendi ve her bir filmin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri elde edildi. Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin 2 boyutlu görüntüleri şekil 4.12' de, 3 boyutlu görüntüleri ise şekil 4.13' de verilmiştir. 360°C'de hazırlanan film için tanecik boyutunun en büyük değeri 34,76 nm iken 450°C'de ki filmin tanecik boyutunun en büyük değeri 46,6 nm, 550°C' de hazırlanan filmdeki tanecik boyutunun ise en büyük değeri 60,99 nm'dir. Değerlerden görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile tanecik boyutunun büyüdüğü gözlemlendi. Farklı daldırma sayılarında hazırlanan filmlerin 2 boyutlu görüntüleri şekil 4.14' de, 3 boyutlu görüntüleri ise şekil 4.15' de verilmektedir. 5 kat daldırma yapılan filmin tanecik boyutunun 24,016 nm, 10 kat daldırma ile hazırlanan

filmin tanecik boyutunun 60,99 nm olduğu görülmüş, daldırma sayısı artışının tanecik boyutunu büyüttüğü saptanmıştır. Şekil 4.16, şekil 4.17 ve şekil 4.18' de ise alüminyum, çinko ve titanyum katılarak hazırlanmış filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri görülmektedir. Çinko katkılı filmin tanecik boyutunun en büyük değeri 20,30 nm, titanyum katkılı filmlerin tanecik boyutunun en fazla 43,69 nm, alüminyum katkılı filmlerin tanecik boyutunun ise 74,18 nm olduğu bulunmuştur. Alüminyum katkılı filmin tanecik boyutunun büyüdüğü, çinko ve titanyum katkılı filmin tanecik boyutunun ise küçüldüğü gözlenmiştir.

Yapısal özelliklerini belirlemek için toz kırınım difraktometresi ile her bir filmin x-ışını kırınım spektrumları ölçülmüştür. Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında hazırlanmış olan filmlerin x-ışını kırınım spektrumları şekil 4.19' da, farklı daldırma sayılarında elde edilen filmlerin x-ışını kırınım spektrumları şekil 4.20' de ve farklı katkılandırma malzemesi katılarak hazırlanmış filmlerin x-ışını kırınım spektrumları ise şekil 4.21' de görülmektedir. Her bir spektrumda da  $2\theta = 35^\circ$  ve  $2\theta = 38^\circ$  de (002) ve (111) yönelimli CuO'ya ait 2 tane karakteristik pik gözlenmiştir. Pik şiddetleri hemen hemen aynı olduğu için üretilen filmlerin polikristal özellik gösterdiği bulunmuştur.

Son olarak IR spektroskopisi ile yapısal özellikleri incelendi. Bunun için potasyum bromürden hazırlanmış tabletler kullanılmıştır. Bu tabletler üzerine sürülen çözelti ince filmlerin hazırlandığı sıcaklıklarda tutulmuş ve her birinin IR spektrumu çekilmiştir. Şekil 4.22' de  $360^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  ve  $550^\circ\text{C}$ ' de ve oda sıcaklığında hazırlanmış olan tabletlerin IR spektrumları görülmektedir. Oda şartlarında ortam koşullarından meydana gelen birçok pikin sıcaklık arttıkça kaybolduğunu  $\lambda = 476 \text{ cm}^{-1}$ 'deki CuO'ya ait pikin oluştuğu gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Balamurgan, B. and Metha, B.R. 2001. Optical and Structural Properties nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation. *Thin Solid Films*, 396; 359-367.
- Doğan, M. 2004. 21. Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji, *Popüler Bilim Dergisi*, 128;32-36
- Gonzales, A.E.J., Urueta, J.A.S. and Parra, R.S. 1998. Optical And Electrical Characteristik of Aluminum-Doped ZnO Thin Films Prapered by Solgel Tecnique. *Journal of Crystal Growth*, 192, 430-438.
- Horzum, Ş. 2005. Kimyasal olarak kaplanmış Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kittel, C. 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, 434s., İstanbul.
- Menşur, E. 2002 Sol-Gel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin ve Mikroyapısal ve Optik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Nair, M.T.S., Guerro, L., Arenas, O.L. and Nair, P.K. 1999. Chemically Deposited Copper Oxide Thin Films: Structural, Optical and electrical Chacteristics. *Applied surface Science*, 150; 143-151.
- Ottoson, M.and Carlsson, J. 1996. chemical Vapor Deposition of Cu<sub>2</sub>O and CuO from CuI and O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O. *Surface and Coating Techonology*, 78; 263-273.
- Şener, D. 2006. Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tarımcı, Ç. 2002. Spektral Analiz Yöntemleri Ders Notları. Ankara Üniverisitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Pierson, J.F., Tohbor, A. and Billard, A. 2003. Cuprite, Paramelaconite and Tenorite Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Applied Surface Science*, 210; 359-367.
- Risto, M. and Sinadinovski, Gj. 1985. Chemical Deposition of Cu<sub>2</sub>O Thin Films. *Thin Solid Films*, 123;63-67.
- Serin, N., Serin, T., Horzum, Ş., and Çelik, Y., 2006. Annealing effectson the properties of copper oxide thin films prepared by chemicel deposition, 20; 398-401

Vale, G.G., Hammer, P., Pulcinelli, S.H. and Santilli, C.V. 2004. Transparent And Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip-Coating. Journal of the European Ceramic Society. 24,1009-1013

Yalçın, H. 2005. Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları. Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Özge HASANÇEBİ

Doğum Yeri : Trabzon

Doğum Tarihi : 20/11/1980

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu :

Lise : Cumhuriyet Lisesi (1997)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği  
Bölümü (2004)

Yüksek lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği  
Anabilim Dalı (2004-2006)

