



**DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) YÖNTEMİ
İLE SİLİSYUM ALTTAŞ ÜZERİNE BAKIR OKSİT
İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ**

Gökhan UYGUR

Yüksek Lisans Tezi

**Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı**

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Tolga YURTCAN

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DARBELİ LAZER BİRİKTİRME
(PLD) YÖNTEMİ İLE
SİLİSYUM ALTTAŞ ÜZERİNE BAKIR OKSİT
İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ**

Gökhan UYGUR

**NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) YÖNTEMİ İLE SİLİSYUM ALTTAŞ ÜZERİNE
BAKIR OKSİT İNCE FİMLERİN BÜYÜTÜLMESİ

Dr. Öğr. Üyesi M. Tolga YURTCAN danışmanlığında, Gökhan UYGUR tarafından hazırlanan bu çalışma, 06/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi M. Tolga YURTCAN

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Özkan BAYRAM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **29.08/2019** tarih ve ...**34**.../**57**..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) YÖNTEMİ İLE SİLİSYUM ALTTAŞ ÜZERİNE BAKIR OKSİT İNCE FİMLERİN BÜYÜTÜLMESİ

Gökhan UYGUR

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Tolga YURTCAN

Tez kapsamında darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi kullanılarak atış sayısı, tekrarlama frekansı, hedef-alttaş mesafesi, lazer uyarma enerjisi, ısıtma ve soğutma hızı sabit tutulup basınç ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek ve p-tipi silisyum alttaş üzerine en iyi kristal yapıya sahip bakır oksit büyütme yapılması hedeflenmiştir. Sıcaklık 300 - 500 °C arasında 100 °C'lik adımlarla, büyütme basıncı ise 50 - 200 mTorr arasında 50 mTorr'luk adımlarla değiştirilerek kristal büyütme işlemleri yapılmıştır. Ultraviyole, görünür ışık ve yakın kızılötesi (UV-VIS-NIR) soğurma, Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (GIXRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılarak ince filmlerin yapısı tayin edilmeye çalışılmıştır. PLD ile büyütülen bakır oksit ince filmlerden kristal yapı olarak en iyi sonuç, düşük basınç ve düşük sıcaklık (300 °C ve 100 mTorr) değerlerinde elde edilmiştir. 300 °C ve 100 mTorr basınçta büyütülen bakır oksit ince filmin AFM analizi sonucu aritmetik ortalama pürüzlülüğü 2,19 nm olarak tespit edilmiş ve film kalınlığı 400 - 460 nm olarak tayin edilmiştir. Büyütülen bakır oksit ince filmlerde en küçük tanecik boyutu 20 nm, en büyük tanecik boyutu 140 nm olmuştur. Büyütülen bakır oksit ince filmlerde tanecik boyutunun sıcaklık ve basınç artışı ile arttığı gözlemlenmiştir.

2019, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: CuO (kuprik oksit), Cu₂O (kupröz oksit), Bakır oksit, Si, PLD (Darbeli Lazer Biriktirme).

ABSTRACT

Master Thesis

COPPER OXIDE THIN FILM GROWTH ON SILICONE SUBSTRATE WITH PULSED LASER DEPOSITION (PLD) METHOD

Gökhan UYGUR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nano Material Discipline

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa Tolga YURTCAN

In this thesis, pulse number, repetition frequency, target-substrate distance, laser excitation energy, heating and cooling speed were kept constant, pressure and temperature parameters were changed by using pulsed laser deposition (PLD) method and the best crystalline copper oxide growth on p-type silicon substrate was aimed. Crystalline growth was performed by changing the temperature between 300 - 500 °C 100 °C steps and pressure between 50 - 200 mTorr in 50 mTorr steps. Ultraviolet, visible light and near infrared (UV-VIS-NIR) absorption, Grazing Incidence X-ray Diffraction - GIXRD, Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques were used to determine the structure of thin films. The best result as a crystal structure of copper oxide thin film grown with PLD were obtained at low pressure and low temperature (300 °C and 100 mTorr). As a result of AFM analysis of copper oxide thin film grown at 300 °C and 100 mTorr pressure, the arithmetic mean roughness was determined as 2.19 nm and film thickness was determined as 400 - 460 nm. The smallest particle size in the expanded copper oxide thin films was 20 nm and the largest particle size was 140 nm. It was observed that the particle size increased with increasing temperature and pressure in copper oxide thin films.

2019, 66 pages

Keywords: CuO (cupric oxide), Cu₂O (cuprous oxide), Copper oxide, Si, PLD (Pulsed Laser Deposition).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans döneminde danışmanlığını yapan, çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Tolga YURTCAN'a ve silisyum kristal temizleme konusunda yardımcı olan Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümünden Arş. Gör. Dr. Meltem GÖR BÖLEN'e saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencisi Aykut COŞKUN'a, değerli arkadaşım Serdar ILDIRIM'a, ablam Sibel UYGUR TOPTAŞ'a, kardeşim Hakan UYGUR'a, anneme, babama ve diğer kardeşlerime minnettarım.

Gökhan UYGUR

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Kristal Yapı	5
2.1.1. Kristallerde dalga kırınımı.....	9
2.1.2. Bragg yasası	9
2.2. Silisyum.....	10
2.3. Yarıiletkenler.....	12
2.3.1. Saf yarıiletkenler	13
2.3.2. Katkılı yarıiletkenler.....	14
2.3.2.a. n-tipi yarıiletkenler	14
2.3.2.b. p-tipi yarıiletkenler	15
2.4. Güneş Pilleri	16
2.4.1. Güneş pilinin çalışma mekanizması	18
2.4.2. Güneş pili türleri.....	18
2.4.2.a. Aynı türden eklemli güneş pilleri	18
2.4.2.b. Farklı türden eklemli güneş pilleri	18
2.4.2.c. Polikristal güneş pilleri	18
2.4.2.d. Schottky bariyer (MS ve MIS) güneş pilleri	19
2.4.2.e. Amorf silisyum güneş pilleri	19
2.5. Bakır Oksit	19
2.5.1. Bakır (I) oksit (Cu_2O).....	21

2.5.2. Bakır (II) oksit (CuO).....	22
2.5.3. Bakır oksit yapıların kullanım alanları	24
2.6. İnce Film.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. CuO Tabletın Hazırlanması.....	27
3.2.Silikon Alttaşın Hazırlanması	28
3.2.1. RCA-1 organik kalıntıların temizlenmesi	29
3.2.2. RCA-2 metal iyonlarının temizlenmesi.....	30
3.2.3. RCA-3 oksit tabakasının temizlenmesi	30
3.2.4. Darbeli lazer biriktirme (PLD) sistemi.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
4.1. XRD Analizleri.....	37
4.2. AFM Analizi.....	50
4.3. SEM Analizleri.....	51
4.4. UV-VIS Analizleri	55
5. SONUÇ	59
KAYNAKÇA.....	62
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a, b, c	Kristalografik örgü parametreleri
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
d	Kristal düzlemleri arası uzaklık
eV	Elektron volt
E _g	Yasak enerji aralığı
(hkl)	Miller indisleri
m*	Etkin Kütle
MPa	Megapascal
n	Kırılma indisi
nm	Nanometre
PV	Fotovoltaik (photovoltaic)
R _a	Aritmetik ortalama pürüzlülük
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür
GIXRD	Sıyırma açısında X-ışını kırınımı difraksiyonu
χ	Elektron ilgisi
Å	Angström
Ω	Ohm direnç birimi
μm	Mikrometre
λ	Dalgaboyu
θ	Bragg açısı
$\vec{a}$	Örgü vektörü
α, β, γ	Birim hücreye ait açılar

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristal yapı, Amorf yapı ve Moleküler yapı örnekleri	5
Şekil 2.2. Kristal yapıyı oluşturan birim hücre, baz ve örgü yapısı.....	6
Şekil 2.3. Üç boyutlu uzaydaki Bravais örgü modelleri	8
Şekil 2.4. Bragg yasası.....	9
Şekil 2.5. a) Kristal silisyum yapısı, b) Amorf silisyum yapısı.....	11
Şekil 2.6. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin yasak bant aralığı	13
Şekil 2.7. n-tipi malzeme	14
Şekil 2.8. p-tipi malzeme	15
Şekil 2.9. İlk PV cihaz yapısı.....	16
Şekil 2.10. Yarıiletken güneş pilinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.11. Bakır ve bakıroksitin üç fazının (CuO , Cu_2O , Cu_4O_3) kristal yapısı.....	20
Şekil 2.12. Toz Bakır (I) Oksit (Cu_2O).....	21
Şekil 2.13. Cu_2O 'nun kristal yapısı.	22
Şekil 2.14. TozBakır (I) Oksit (Cu_2O).....	23
Şekil 2.15. CuO bileşiğinin birim hücresi ve kristal yapısının bir bölümü	23
Şekil 2.16. İnce film büyütme yöntemleri	26
Şekil 3.1. a) Alfa aesar toz b) tartılan miktar c) kalıp takımı ve toz d) kapatılan kalıp takımı.....	27
Şekil 3.2. a) Hidrolik pres b) Kül fırın c) CuO hedef tablet.....	28
Şekil 3.3. P-tipi silisyum plaka	28
Şekil 3.4. Silikon temizleme işlemi için kullanılan glovebox	29
Şekil 3.5. Darbeli lazer biriktirme sistemi	31
Şekil 3.6. a) Gümüş yapıştırıcı b) yapıştırılan silikon alttaş	32
Şekil 3.7. Silikon alttaşın oksitlenmesini engellemek için yapılan düzenek	33
Şekil 3.8. Vakum odası içindeki karosel düzenek	33
Şekil 3.9. Vakum Odası	34
Şekil 4.1. CuO hedef tablete ait XRD spektrumu.....	37
Şekil 4.2. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 50 mTorr için XRD grafiği	38
Şekil 4.3. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 100 mTorr için XRD grafiği	39

Şekil 4.4. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 150 mTorr için XRD grafiği	40
Şekil 4.5. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 200 mTorr için XRD grafiği	41
Şekil 4.6. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 50 mTorr için XRD grafiği	42
Şekil 4.7. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 100 mTorr için XRD grafiği	43
Şekil 4.8. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 150 mTorr için XRD grafiği	44
Şekil 4.9. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 200 mTorr için XRD grafiği	45
Şekil 4.10. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 50 mTorr için XRD grafiği	46
Şekil 4.11. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 100 mTorr için XRD grafiği	47
Şekil 4.12. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 150 mTorr için XRD grafiği	48
Şekil 4.13. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 200 mTorr için XRD grafiği	49
Şekil 4.14. 300 °C ve 100 mTorr’da büyütülen bakır oksit ince filmin AFM yüzey görüntüsü ve R_a değerleri	50
Şekil 4.15. 300 °C ve 100 mTorr basınçta büyütülen bakır oksit filmine ait 60000 büyütme SEM kesit görüntüsü	51
Şekil 4.16. 300 °C kaplama sıcaklığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeyinden SEM görüntüleri	52
Şekil 4.17. 400 °C kaplama sıcaklığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeyinden SEM görüntüleri	53
Şekil 4.18. 500 °C kaplama sıcaklığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeyinden SEM görüntüleri	54
Şekil 4.19. 300 °C’de büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları.....	56
Şekil 4.20. 400 °C’de büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları.....	57
Şekil 4.21. 500 °C’de büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İki boyuttaki bravais örgüleri.....	7
Çizelge 2.2. Üç boyutlu uzaydaki yedi bravais örgü modeli ve parametreler arasındaki ilişki	7
Çizelge 2.3. Silisyumun oda sıcaklığındaki özellikleri.....	10
Çizelge 2.4. Bakıroksit sentezleme yöntemleri	24
Çizelge 3.1. Deney parametreleri.....	35
Çizelge 5.1. İnce filmlerin soğurdukları dalga boyları	61

1. GİRİŞ

Sanayi devrimi ile beraber endüstriyel tesisler ve bu tesislerin üretim faaliyetleri artmıştır. Tesis sayısının ve üretim faaliyetlerinin artması ile enerji tüketiminde de ciddi miktarda artış gözlemlenmiştir. Bunun yanında teknolojinin gelişmesi ile çeşitlenen elektronik cihazlar, günlük hayatta kullanılan enerji miktarının artmasına neden olmuştur. Bu enerji ihtiyaçlarının büyük bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların dengesiz dağılımı, doğaya verdiği zarar (küresel ısınma) ve enerji ihtiyacını karşılayamama durumu, teknolojinin gelişmesi ve bilgiye ulaşmanın kolay hale gelmesi ile insanları bilinçli davranmaya ve araştırma faaliyetlerine yöneltmiştir.

1973 Orta Doğu Petrol Ambargosu, var olan enerji krizini daha da derinleştirmiş, enerji sorununu uluslararası bir sorun haline getirmiştir. Sorunun çözümüne ilişkin bilim insanları dünya enerji ihtiyacını karşılamak için sürdürülebilir, uygun maliyetli, çevre dostu ve yüksek verimli alternatif enerjileri araştırmaya başlamıştır.

Alternatif sayılabilecek yenilenebilir enerji kaynakları: Jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, rüzgâr enerjisi, nükleer enerji ve güneş enerjisidir. Jeotermal enerjinin dengesiz dağılım göstermesi, hidroelektrik santrallerin kurulum aşamasında doğaya zarar vermesi, rüzgâr enerjisinden her yerde yeterli verim alınamaması ve nükleer enerjinin radyoaktivite ile ilgili güvenlik sıkıntılarının olması, bu enerji kaynaklarının dezavantajlarıdır. Diğer enerji kaynaklarının dezavantajlarına rağmen güneş enerjisinin kirlilik yaratmaması, her yerde kullanılabilmesi, tehlikesiz olması, kurulum ve bakım onarım maliyetinin düşüklüğü güneş enerjisini cazip kılmaktadır.

Güneş enerjisinin termal enerjiye, kimyasal enerjiye ve elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi ve güneş enerjisinden yararlanmanın karmaşık teknoloji gerektirmemesi, güneş enerjisi ile ilgili çalışmaları hızlandırmıştır (Hasan 2017).

Güneş enerjisi jeotermal enerji hariç diğer enerji türlerinin ana kaynağıdır. Güneşin çekirdeğinde meydana gelen tepkime sonucu açığa çıkan enerjiyi fotovoltaik (photovoltaic - PV) etki sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlara güneş pili denir.

1839'da Becquerel tarafından metal bir plakanın aydınlatılması ile ilgili yaptığı çalışma, güneş enerjisini kullanabilmek için yapılan ilk çalışmadır. 1883'te Charles Fritts, erimiş selenyumunu iki metal plaka arasına yerleştirerek selenyum bazlı ince filmi oluşturmuştur. 1954'te Chapin ve arkadaşları silisyum bazlı güneş pilleri üretmiştir. Daha sonraki yıllarda güneş pilleri ile ilgili çalışmalar hız kazanarak ilerlemiştir.

Güneş pillerinin yapısında yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Yarıiletken malzemelerde yasak enerji aralığı (E_g) 0 - 4 eV arasındadır. Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar dış bir uyarımla (manyetik etki, elektriksel gerilim, ısı ve ışık) iletkenlik bandına geçer ve yarıiletkeni iletken hale getirir. Dış uyarım ortadan kalktığı zaman yarıiletken tekrar eski halini alır. Yarıiletkenlerde sıcaklık artışı ile iletkenlik özelliği artmaktadır.

Yarıiletkenler, doğal ve yapay yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Silisyum ve germanyum gibi elementler doğal yarıiletkene örnek verilebilirken Bi_2Te_3 , SiC, ZnS gibi bileşikler yapay yarıiletkene örnektir.

Mevcut olan güneş pillerinin çoğu silisyum bazlıdır ve silisyum bazlı güneş pilleri için bildirilen en yüksek teorik verim %25'tir (Yıldız 2018). Güneş pilleriyle ilgili yapılan çalışmalar, silisyum bazlı güneş pillerinin verimini arttırmaya ve silisyum dışında güneş pillerinde kullanılabilecek alternatif malzemeler keşfetmeye yöneliktir.

Silisyum dışında GaAs güneş pilleri ile ilgili çalışmalar yapılmış ve %28,8 verim elde edilmiştir. Fakat GaAs'in toksik olması ve hammaddesinin az olmasından dolayı çok fazla yol katedilmemiştir (Jacobsen 2015).

Bakır oksit; toksik olmaması, ham maddesinin yaygınlığı, üretiminin kolay olması, üretim maliyetinin düşük olması, bant aralığının güneş ışığını soğurmak için ideal aralıkta olması, n-tipi ve p-tipi yarıiletken özellik göstermesinden dolayı ilgi görmektedir (Balamurugan and Mehta 2001; Chopra 2004).

Bakır oksitin CuO (bakır (II) oksit ya da kuprik oksit) ve Cu₂O (bakır (I) oksit ya da kupröz oksit) olmak üzere iki ana fazı ve Cu₄O₃ ara fazı bulunmaktadır (Wang 2004). Bakır oksitler genellikle p-tipi yarıiletkendir (Gao *et al.* 2012). Fakat bakır oksitin n-tipi yarıiletken özellik sergilediği durumlarda bulunmaktadır (Yu *et al.* 2015; Samarasekara 2010; Musa 2016). CuO'nun bant aralığı 1,2 - 1,9 eV arasında iken Cu₂O'nun bant aralığı 1,8 - 2,5 eV arasındadır (Gao *et al.* 2012).

İnce film bakır oksit üretim yöntemleri, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) olmak üzere iki ana başlıkta toplanmıştır. CVD yöntemi ile vakum ortamında kimyasal tepkime sonucu gaz faza geçen malzemenin alttaş üzerine biriktirilmesi sağlanır. CVD yönteminde dışarıdan ısı verilmez, ısı kimyasal tepkime sonucu açığa çıkar (Doğan 2011). PVD yönteminde kaplanacak malzemenin vakum ortamında iyon bombardımanı ile ya da ısıtılarak buharlaştırılıp alttaş üzerine taşınması sağlanır (Keleşoğlu 2011).

Yapılan çalışmalar PVD yöntemlerinden biri olan, darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi ile bakır oksitin silisyum alttaş üzerine başarılı bir şekilde biriktirildiğini göstermiştir (Chen 2009). Darbeli lazer biriktirme yöntemi, bir vakum odasında hedefe odaklanan yüksek enerjili lazer ışını ile malzemenin buharlaştırılıp plazma oluşturarak alttaş üzerine biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Darbeli lazer biriktirme yönteminde; süperiletkenler, metaller, metal oksitler, yalıtkanlar, yarıiletkenler, manyetik malzemeler, biyomalzemeler ve süperörgü polimerler gibi basitten karmaşığa hemen her çeşit malzeme istenilen stokiyometri ile ince filme başarılı şekilde aktarılabilmektedir (Yurtcan 2011).

Bu tez çalışması kapsamında darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi ile p-Si (100) alttaş üzerine bakır oksit ince film kaplaması yapılmış ve üretilen CuO/Si ince filmlerin, sıcaklık ve basınç parametrelerinden nasıl etkilendiği XRD, SEM, AFM ve UV-VIS analizleri yapılarak belirlenmeye çalışılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kristal Yapı

Malzemeyi oluşturan atom ya da atom gruplarının dizilimi bize malzemenin yapısı hakkında bilgi verir. Atom dizilimindeki farklılıklara göre malzemeler; kristal, amorf ve moleküler olmak üzere üç grupta incelenmektedir (Tatar 2015). Şekil 2.1’de bu üç farklı yapıya ait atom dizilimi gösterilmiştir.



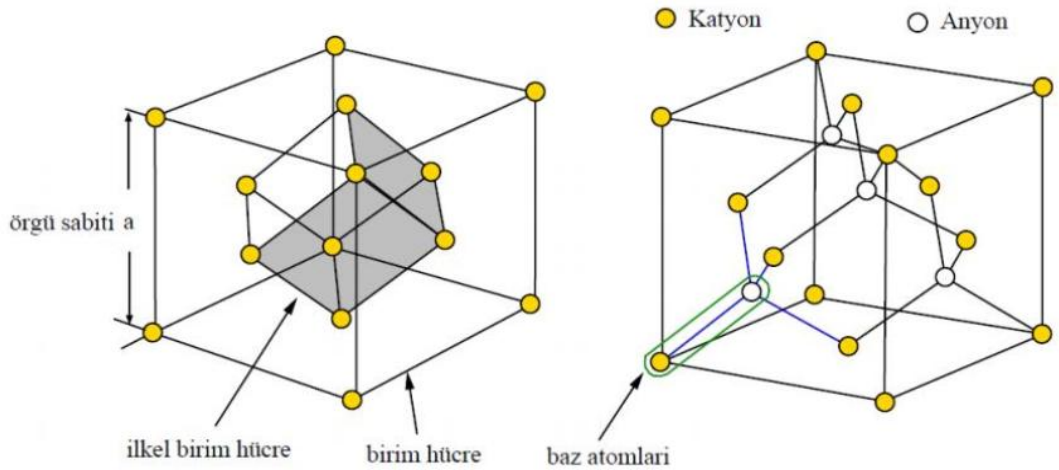
Şekil 2.1. Kristal yapı, amorf yapı ve moleküler yapı örnekleri (Uzun ve ark. 2003)

Atom ya da atom grupları belirli bir düzen olmadan, yani dağınık halde dizilim göstermişse bu tür yapılara amorf yapı denir. Cam ve plastik gibi malzemeler amorf yapıya örnektir (Akdemir 2014).

Atomlar arası bağın güçlü olup atom grupları arası bağın zayıf olduğu yapılara moleküler yapı denir. Yani atomlar arası dizilimde belli bir kural varken atom grupları arasındaki dizilimde belli bir kural yoktur. H₂O, CO₂, SiO₂, O₂ ve N₂ moleküler yapıya örnektir (Akdemir 2014).

Birbirine özdeş yapıtaşlarının (atom ya da atom gruplarının) belli bir düzende periyodik olarak mükemmel simetri ve geometri ile dizilmesi sonucu oluşan üç boyutlu örgüye kristal yapı denir. Seramiklerin bir bölümü, bazı polimerler ve metaller kristal yapıya örnektir (Ayduğan 2009; Hasançebi 2006).

Kristal yapı örgü ve bazdan oluşur (Şekil 2.2). Kristal yapıyı oluşturan örgü, uzayda periyodik olarak aynı yönelim ve görünümde sıralanmış noktalar dizisidir. Baz ise örgü noktasındaki atom grubudur. Her kristal kendine özgü bir örgü ile tanımlanmaktadır. Örgü noktaları $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörleri ile gösterilir. Bu örgü vektörleri kullanılarak ifade edilen en küçük yapı, birim hücredir. Birim hücre, kristal yapıya ait atomların konumları ve oluşan geometri hakkında bilgi verir (Ayduğan 2009).



Şekil 2.2. Kristal yapıyı oluşturan birim hücre, baz ve örgü yapısı (Öztürk 2010)

Atomların diziliminde belli kısıtlamalar yoksa sınırsız sayıda örgü elde edilebilir. Belli kısıtlamalar getirilerek elde edilen sınırlı sayıdaki örgüye Bravais örgüleri denir. İki boyutta beş adet Bravais örgüsü bulunmaktadır (Kittel 1996). İki boyuttaki Bravais örgü türleri ve örgü parametreleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

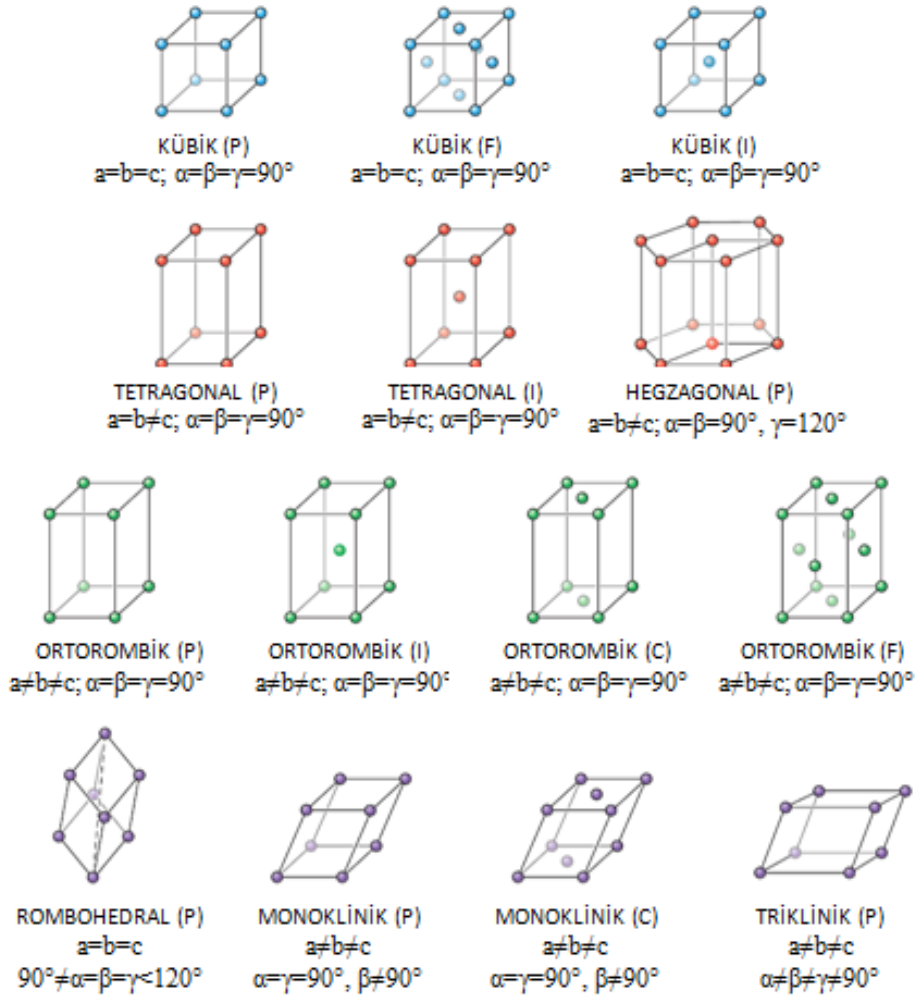
Çizelge 2.1. İki boyuttaki bravais örgüleri (Ayduğan 2009)

Örgü Türü	Örgü Sayısı	Eksen ve Açıları
Kare Örgü	1	$a_1=a_2$; $\alpha=90^\circ$
Altıgen Örgü	1	$a_1=a_2$; $\alpha=120^\circ$
Dikdörtgen Örgü	1	$a_1 \neq a_2$; $\alpha=90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	2	$a_1 \neq a_2$; $\alpha=90^\circ$

Birim hücreye ait parametreler $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleri ve α, β, γ açılarıdır. Birim hücreye ait parametrelerin farklılığı, farklı kristal sistemlerinin oluşmasına yol açmıştır. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve yedi kristal sistemi içerisinde 14 farklı Bravais örgü (Çizelge 2.2) modeli bulunmaktadır (Uzun ve ark. 2003; Ayduğan 2009; Hasançebi 2006). Bravais hücreleri; atomların konumuna göre basit birim hücre (P), hacim merkezli birim hücre (I), yüzey merkezli birim hücre (F) ve yan merkezli birim hücre (A, B veya C) olarak isimlendirilmektedir. Bu 14 farklı Bravais örgüsü Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Üç boyutlu uzaydaki yedi Bravais örgü modeli ve parametreler arasındaki ilişki (Tatar 2015)

Kristal Birim Hücre	Kenar ve açıların ilişkisi	Bravais Hücreleri
Kübik	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	F,I,P
Rombohedral (trigonal)	$a=b=c$; $90^\circ \neq \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ$	P
Tetragonal	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,I
Hegzagonal	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P
Ortorombik	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	C,F,I,P
Monoklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	C,P
Triklirik	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P



Şekil 2.3. Üç boyutlu uzaydaki Bravais örgü modelleri (Askeland and Wright 2012)

Kristallere ait düzlemler “()” sembolü ile gösterilirken doğrultular “[]” sembolü ile gösterilmektedir. Bir noktanın a, b, c noktalarına olan doğrultusu [a, b, c] şeklinde ifade edilmektedir (Hasançebi 2006).

Kristal yapılar, farklı doğrultu ve düzlemde farklı özellikler göstermektedir. Kristal yapıdaki farklı özellikleri belirlemede, yani kristal yapı analizi için düzlemlere farklı indisler tanımlanmıştır. Bir orjin olmadan düzlem ve doğrultulara tanımlanan bu indislere miller indisleri (hkl) denir. (hkl) bir düzlemi ifade edebileceği gibi birden fazla

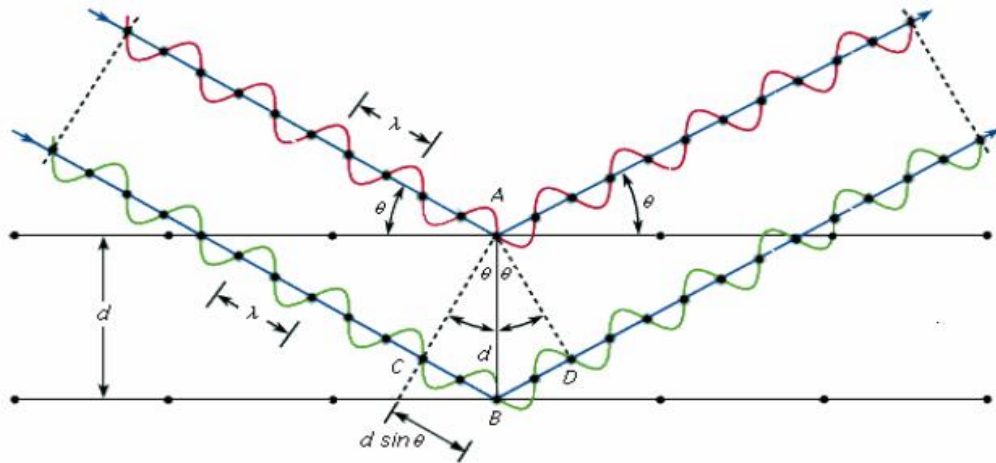
paralel düzlemi de ifade edebilir. Eğer düzlem eksenini negatif tarafta kesiyorsa buna karşılık gelen indis üzerine “-” işareti konulur ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) (Kittel 1996).

2.1.1. Kristallerde dalga kırınımı

Kristalin yapısı incelenirken elektronların, nötronların veya fotonların dalga boyundan kaynaklı kırınımına bakılır. Optik kırınım, 5 000 Å ve daha küçük dalga boyuna sahip parçacığın saçılması ile oluşmaktadır. Kırınım olayı W.L. Bragg tarafından açıklanmıştır (Kırmızıgül 2008).

2.1.2. Bragg yasası

Kristale ait atomlar arası mesafe angström (Å) mertebesindedir. Kristal yapı incelenirken gönderilecek ışınların, kristal yapı ile etkileşime geçebilmesi için ışınların dalga boyunun angström mertebesinde olması gerekmektedir. Kristal yapı incelenirken X-ışınlarının kullanılması nedeni X-ışınlarının dalga boylarının 0,1 - 100 Å arasında olmasıdır. Kristale gönderilen X-ışınlarının paralel iki düzlemden saçılması ve aynı fazda olan, yani yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması durumunda (Şekil 2.4) ışınların belli noktalarda yoğunlaşması ile tepeler oluşur (yapıcı girişim) ve bu tepeler belli periyotlar ile tekrarlanır (Hasançebi 2006).



Şekil 2.4. Bragg yasası (Hasançebi 2006)

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi paralel iki demet arasındaki yol farkı $|CB|+|BD|$ 'dir ve toplam yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Bragg yasasına göre yol farkı dalga boyunun katlarına eşitse ($2d\sin\theta = n\lambda$) yani aynı fazda ise yapıcı girişim oluşmaktadır. Bu yapıcı girişim bilgisi kullanılarak kristal yapısı hakkında bilgi elde etmek mümkündür.

2.2. Silisyum

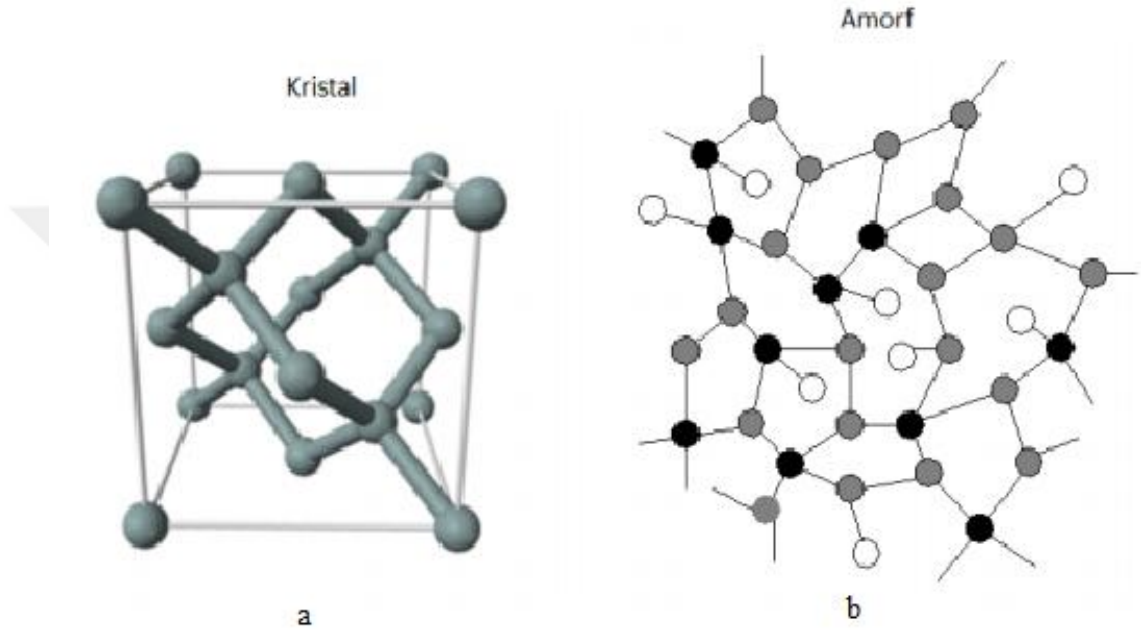
Yer kabuğunun yaklaşık %7'si silisyum elementinden oluşmaktadır. Oksijenden sonra doğada bileşikler halinde en fazla bulunan element silisyumdur. Silisyum doğada silikat ya da silisyum dioksit (kum ve kuartz) şeklinde bulunur, serbest halde bulunmaz (Yücetürk ve Barut 2017).

Oda sıcaklığındaki silisyumun bazı özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Silisyumun oda sıcaklığındaki özellikleri (Karabat 2014)

Özellikler	Silisyum elementinde
Atom Yoğunluğu	5×10^{22} (atom/cm ³)
Atom Ağırlığı	28,09
Kırılma Alanı	3×10^5 (V/cm)
Kristal Yapısı	Elmas
Yoğunluğu	2,328 (g/cm ³)
Dielektrik Sabiti	11,9
İletkenlik Bandındaki Durumların Yoğunluğu	$2,8 \times 10^{19}$ (cm ⁻³)
Valans Bandındaki Durumların Yoğunluğu	$1,04 \times 10^{19}$ (cm ⁻³)
Saf Taşıyıcı Yoğunluğu (n)	$1,45 \times 10^{19}$ (cm ⁻³)
Saf Özdirenci	$2,3 \times 10^5$ (cm)
Örgü Sabiti	5,43095 (Å)
Elektronların Örgün Kütlesi	$m_1^*=0,98$ $m_t^*=0,19$
Deşiklerin Örgün Kütlesi	$m_{lh}^*=0,16$ $m_{hh}^*=0,49$
Elektron Yakınlığı	4,05 (eV)
Yasak Enerji Aralığı	1,12 (eV)
Mobilitesi elektron-boşluk	1,450 - 500 (cm ² /V.s)
Erime Sıcaklığı	1414 (°C)
Termal Sıcaklığı	1,56 (W/cm.K)
Kaynama Noktası	2900 (°C)
Molar Hacmi	12,06 (ml/mol)
Mineral Sertliği	6,5

Silisyumun, amorf silisyum ve kristal silisyum olmak üzere iki allotropu bulunmaktadır (Şekil 2.5). Amorf silisyum koyu kahve renklidir ve tanecik yapısı ile kristal silisyumdan ayrılır. Amorf silisyum, kristal silisyuma göre daha hızlı ve kolay reaksiyon vermektedir (Karabat 2014).



Şekil 2.5. a) Kristal silisyum yapısı, b) Amorf silisyum yapısı (Anutgan 2017)

Kristal silisyumda silisyum atomları arasında kovalent bağ oluşurken her silisyum atomu diğer dört silisyum atomuna komşu olacak şekilde dizilir. Kristal silisyum monokristal ve kübik yapıya sahiptir. Küpün her köşesinde ve her yüzeyin tam ortasında bir silisyum atomu bulunmaktadır. Elmas yapıda kristalleşen silisyumun örgü sabiti $a=5,43 \text{ Å}$ 'dur. Silisyum saydam olmayan, koyu gri renkli, parlak, sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir (Karakız 2014).

Silisyumun yarıiletken özellik göstermesi, ekonomik oluşu, teknolojik üstünlüğü, kolay ve düşük maliyetli üretimi, hammadde bolluğu, kolay işlenebilmesinin yanında kusursuz elektrik, optik, termal ve mekanik özellikleri silisyumu birçok alanda ön plana çıkarmıştır (Ardağ 2012). Silisyum, çanak-çömlek, beton, cam, tuğla, kuartz, güneş hücreleri, vernik, transistörler, elektronik mikroçipler, hidrolik sıvılar, doğrultucular ve

alaşımlar (çelik, bronz ve pirinç) gibi alanlarda bolca kullanılmaktadır (Yüçetürk ve Barut 2017).

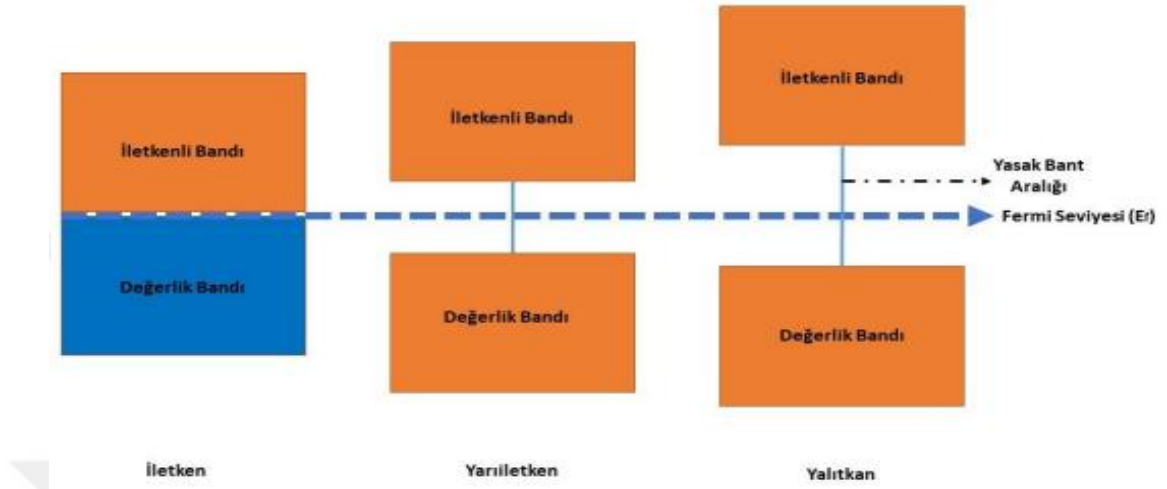
2.3. Yarıiletkenler

Malzemeler elektrik iletme özelliğine göre üç gruba ayrılırlar: Özdirenci yüksek olan ($10^{12} \Omega\text{cm}$ ve üzeri) malzemelere yalıtkan malzeme, öz direnci düşük ($10^{-6} \Omega\text{cm}$ ve daha düşük) olan malzemelere iletken malzeme ve özdirenci iletken ile yalıtkan arasında (10^{-6} - $10^{12} \Omega\text{cm}$) olan malzemelere yarıiletken malzeme denir (Hasançebi 2006).

Yapısındaki atomlar arası metalik bağdan dolayı elektriği iyi ileten malzemeler metal (iletken) malzemelerdir. Metallerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı çakışmaktadır ve aralarında boşluk bulunmamaktadır. Metallerde iki bant arasında boşluk olmamasından dolayı elektronların bir banttan diğer banda geçişi çok kolay olmaktadır.

Periyodik tabloda metallerin sağ kısmında yer alan elementlere yalıtkan denilmektedir. Yalıtkanların iletkenlik ve değerlik bandı, yasak enerji aralığı (E_g) ile birbirinden ayrılmıştır. Yalıtkanlarda E_g 'nin büyük olmasından dolayı elektronlar bir banttan diğerine geçiş yapamaz, bu yüzden yalıtkanlar elektriği iletmezler.

Yarıiletkenler mutlak sıfırda (0 K) tamamen dolu bir valans bandına sahip, dar ve 2,0 eV den daha az enerji seviyesi ile, iletkenlik bandından ayrılmış malzemelerdir. Mutlak sıfırda yarıiletken bantlarının tamamen dolu ya da tamamen boş olmasından dolayı yarıiletken malzemeler, yalıtkan malzemeler gibi davranış sergilerler. Saf yarıiletkenlerin iletkenlik bandı boştur ve E_g kadar bir enerji ile değerlik bandından ayrılırlar (Şekil 2.6). Yarıiletkenler 1,0 - 3,5 eV arasında bant aralıklarına sahip malzemelerdir (Hasançebi 2006).



Şekil 2.6. İletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin yasak bant aralığı (Hasançebi 2006)

Yarıiletkenlerde sıcaklık artışı sonucu, elektronlar yasak bandı aşarak iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar iletkenliğe katkı sağlarlar. Metallerde sıcaklığın artmasıyla azalan iletkenlik, yarıiletkenlerde tam tersi etki göstermekte ve sıcaklığın artması ile iletkenlik artmaktadır (Aydoğan 2011).

Yarıiletkenlerde, değerlik bandındaki elektronların dış uyarımla (ışık, ısı, manyetik etki ve elektriksel gerilim) iletkenlik bandına geçmesi ile oluşan elektron boşluğu, pozitif yük gibi davranır. Yarıiletkenlerde elektrik akımı, değerlik bandındaki boşluk ile iletkenlik bandındaki elektron hareketinin toplamına eşittir (Menşur 2002; Tatar 2015).

Yarıiletkenler saf yarıiletkenler ve katkılı (saf olmayan) yarıiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılır.

2.3.1. Saf yarıiletkenler

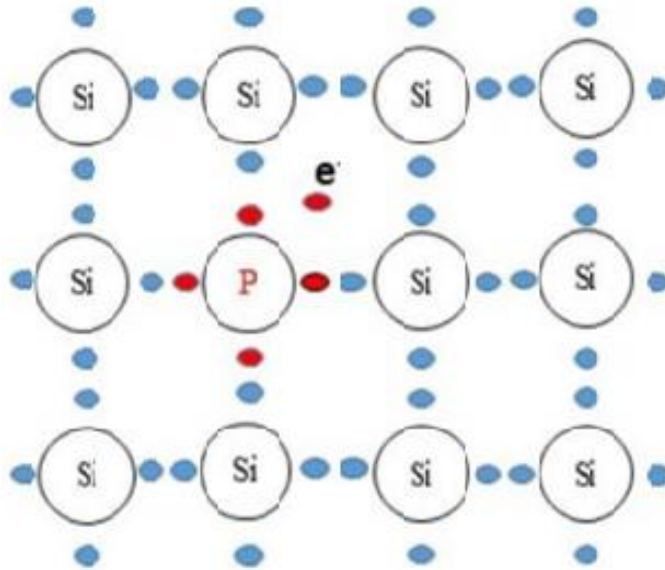
Saf yarıiletkenlerin mutlak sıfırda yük taşıyıcıları bulunmaz. Sıcaklık artışı, değerlik bandında bulunan elektronların hareketlenerek iletim bandına geçmesine neden olur ve

burada yük taşıyıcıların oluşumunu sağlar. Bunun sonucunda değerlik bandında oluşan boşluk yoğunluğu, iletim bandında bulunan elektron yoğunluğuna eşit olur.

2.3.2. Katkılı yarıiletkenler

2.3.2.a. n-tipi yarıiletkenler

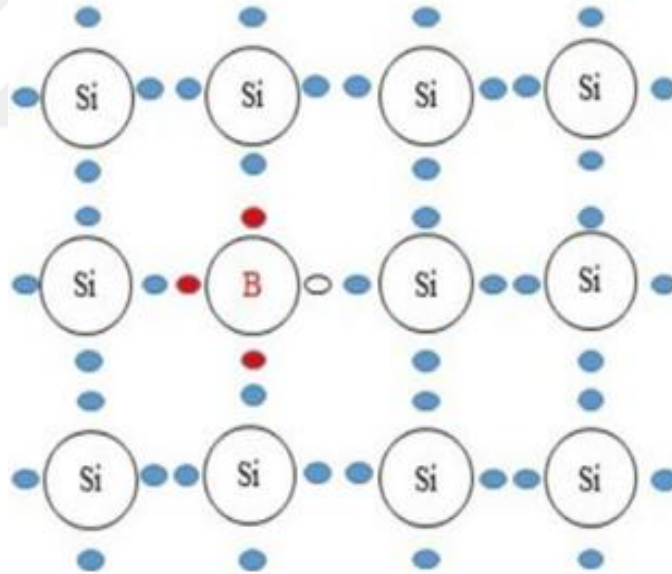
Silisyum ve germanyum elementleri, dört değerlik elektrona sahip olan 4A grubu elementlerdir. Silisyum ve germanyum elementleri, beş değerlik elektrona sahip 5A grubu elementleri (P, N, As, Sb) ile kovalent bağ yaparken bir elektron bağ yapamaz ve bağlanma enerjisi düşük olduğu için serbest halde kalır (Şekil 2.7). Serbest halde kalan bu elektron, yasak bant aralığına yerleşir ve iletim bandının enerji seviyesinin altında bir enerji seviyesi oluşturur. Dışarıdan bir uyarımla bu elektron iletim bandına geçer ve burada serbest elektronları oluşturur. Böylece iletim bandındaki elektron yoğunluğu, değerlik bandındaki boşluk yoğunluğundan fazla olur. Bu tip özellik gösteren yarıiletken malzemeler n-tipi yarıiletken malzeme olarak tanımlanmaktadır. n-tipi yarıiletkenlerde azınlık taşıyıcılar boşluklarken, çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır.



Şekil 2.7. n-tipi malzeme (Meriç 2018)

2.3.2.b. p-tipi yarıiletkenler

Dört değerlik elektrona sahip olan 4A grubu elementleri silisyum ve germanyum, üç değerlik elektrona sahip 3A grubu elementleri (B, Ga, Tl, In, Al) ile kovalent bağ yaparken kendilerine ait birer elektron bağ yapamaz. Yani bir elektron eksik kalarak boşluk oluşturur (Şekil 2.8). Oluşan boşluk, değerlik bandı enerji seviyesinin üzerinde bir enerji seviyesi oluşturur ve elektronların buraya geçişini sağlar. Yani elektronlar ve boşluklar yer değiştirir. Değerlik bandında boşluk oluşurken iletim bandında serbest elektronlar oluşmaz. Yani değerlik bandındaki boşluk yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğuna eşit değildir. Bu tip özellik gösteren yarıiletkenler, p-tipi yarıiletken olarak tanımlanmaktadır. p-tipi yarıiletkenlerde azınlık taşıyıcılar elektronlar, çoğunluk taşıyıcılar boşluklardır.

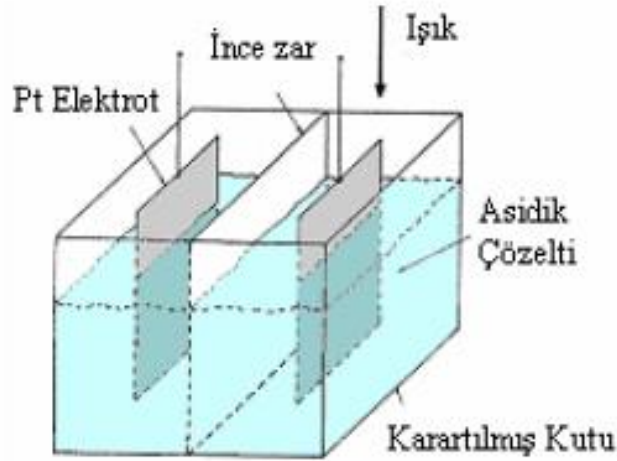


Şekil 2.8. p-tipi malzeme (Meriç 2018)

2.4. Güneş Pilleri

Güneş çekirdeğinde meydana gelen füzyon tepkimesi (hidrojenlerin birleşerek helyuma dönüşmesi) sonucu muazzam bir enerji açığa çıkmaktadır. Güneş pilleri, güneşin çekirdeğinde gerçekleşen tepkime sonucu açığa çıkan bu enerjiyi fotovoltaiik etki sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır (Seçkin 2010).

Güneş pilleri ile ilgili ilk çalışma 1839 yılında Edman Becquerel'in, babasının laboratuvarında yaptığı çalışmadır. Becquerel, burada asitli bir çözelti içerisinde metal plaka daldırdığı zaman güneş ışığı kaynaklı bir gerilim oluşumunu gözlemlemiştir (Şekil 2.9).

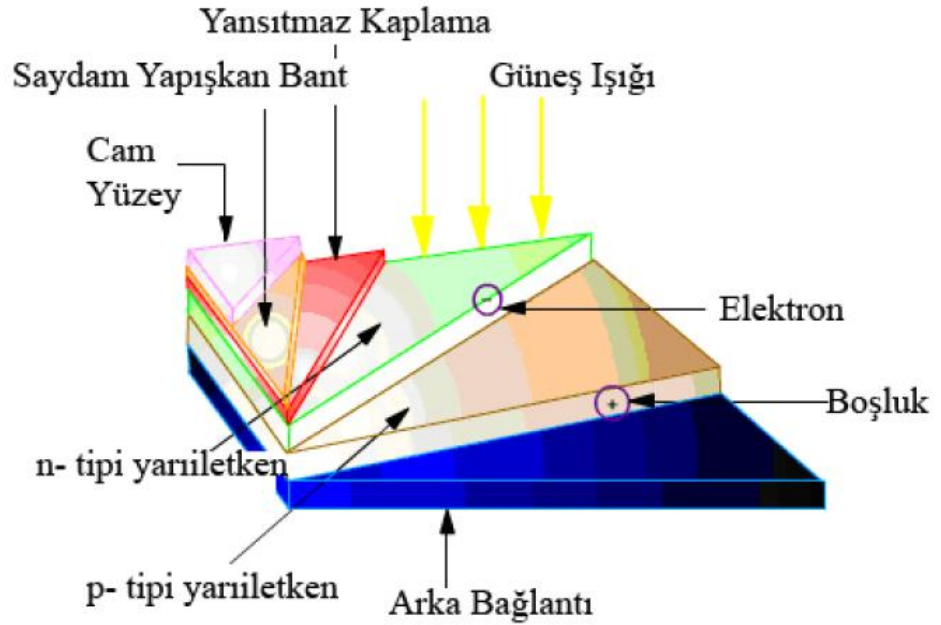


Şekil 2.9. İlk PV cihaz yapısı (Oruç 2007)

1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day selenyumun PV etkisini araştırmak üzere sadece ışığın hareketi sonucu selenyum üzerinde akımın oluşup oluşmadığını incelemiştir. 1883'te Fritts erimiş selenyumunu iki metal plaka arasına sıkıştırıp selenyumun yalnızca bir tabakaya yapıştığını gözlemlemiştir. Bu da ilk ince film fotovoltaiik cihazın temelini oluşturmuştur. 1905'te Einstein fotovoltaiik etkiyi daha belirgin bir şekilde açıklamış ve 1921 yılında bu açıklamalarından dolayı Nobel Fizik Ödülü almıştır. 1946 yılında Russell Ohl güneş pili patenti almıştır. 1954'te Chapin ve arkadaşları %6 verime sahip

silisyum bazlı güneş pili üretmiştir. 1958 yılında güneş pilinin ilk uygulaması Vanguard-I uydusunda kullanılmıştır (Seçkin 2010). 1973 petrol krizi ile ticari güneş pili üretimleri yapılmaya başlanmıştır.

Güneş pili, elektronik olarak birbirine benzemeyen iki malzemenin arasına yükü ayırmak için yerleştirilen ince bariyerle güneş ışınlarının oluşturduğu potansiyel farktan yararlanarak fotovoltajik etki ile elektrik elde etmektedir (Chopra 2004). Şekil 2.10'da yarıiletken güneş pilinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.10. Yarıiletken güneş pilinin şematik gösterimi

Çoğu yarıiletken, kural olarak güneş pili üretiminde kullanılabilir. İdeal güneş pili için dalga boyunun 350 - 1000 nm arasında, optik soğurmasının $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ve bant aralığının 1,0 - 1,5 eV arasında olması gerekmektedir (Poortmans and Arkhipov 2006).

Güneş pilleri yarıiletken malzemeden üretilir ve genellikle silisyum bazlıdır. Silisyumun tercih edilme nedeni hammadde bolluğu ve ucuz olmasıdır.

2.4.1. Güneş pilinin çalışma mekanizması

Güneş pilinin yapısında, çok elektrona sahip olan yarıiletken bir bölge ve az elektrona sahip olan diğer bir bölge bulunmaktadır. Güneş pili üzerine düşen fotonlar, fotovoltaiik hücrelerce soğurulur ve p bölgesinden elektron kopararak elektronun serbest hale geçmesini sağlar. Böylece fotonun enerjisi elektrona geçer. Enerji kazanan elektron n bölgesine (yani değerlik bandından iletim bandına) geçer. İletim bandına geçen elektron burada elektron-boşluk çiftini oluşturur. Elektrik alan bu çifti uzaklaştırır. Güneş pili, elektronları n bölgesine, boşlukları ise p bölgesine doğru hareket ettiren bir yapı sergiler ve güç açığa çıkmasını sağlar (Seçkin 2010).

2.4.2. Güneş pili türleri

2.4.2.a. Aynı türden eklemli güneş pilleri

İki yarıiletkeni birden p-tipi ya da n-tipi yarıiletkenden oluşan güneş pilleridir. Bu tip güneş pillerinde maliyet düşüktür. Aynı zamanda güneş spektrumunun sadece belli bir kısmını soğurduğu için verimleri de düşüktür.

2.4.2.b. Farklı türden eklemli güneş pilleri

p-tipi yarıiletken ile n-tipi yarıiletkenin bir araya gelmesi ile oluşturulan güneş pilleridir. Farklı türden eklemli güneş pillerinin verimleri, aynı türden eklemli güneş pillerine göre daha yüksektir. Bunun nedeni farklı türden eklemli güneş pillerinin güneş spektrumunun daha fazla kısmını soğurmasıdır.

2.4.2.c. Polikristal güneş pilleri

Polikristal güneş pilleri, atomik olarak homojen olmayıp birçok monokristal yapıdan oluşmaktadır. Üretim maliyeti en düşük olan güneş pili. Verimlerinin maliyete oranla yüksek olmasından dolayı, en yaygın kullanılan güneş pilleridir.

2.4.2.d. Schottky bariyer (MS ve MIS) güneş pilleri

Elektrik alanı metal–yarıiletken (Metal-Semiconductor - MS) kontakla oluşturma esasına dayanır. Yarıiletken üzerine metal biriktirmenin kolay olmasından dolayı bu tür güneş pillerini üretmek kolay ve az maliyetlidir. Metaller, gelen fotonları yansıttığı için metalin ince olması avantajdır.

Metal-yarıiletken arasına bir yalıtkan malzeme konularak MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) güneş pilleri elde edilir.

2.4.2.e. Amorf silisyum güneş pilleri

Üretimi kristal ve polikristal güneş pillerine göre daha basittir. Atomlar ve atom grupları kristal güneş pillerinden farklı olarak dağınık şekildedir. Atom ve atom grupları arasındaki dağınıklık bağlar arası kopukluğa, dolayısı ile verimin düşük olmasına neden olmaktadır.

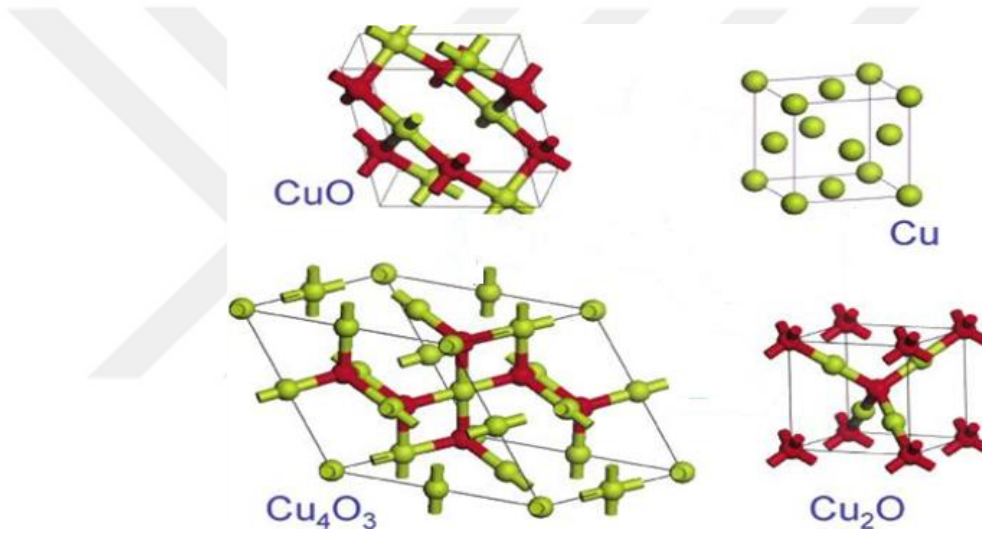
2.5. Bakır Oksit

Bakır oksitin fotovoltaiik etkisi ilk defa 1917 yılında Kennard ve Dieterich tarafından keşfedilmiştir. Silisyum ve germanyumun keşfi ile bakır oksite olan ilgi azalmıştır. 1973 yılında Orta Doğu’da yaşanan petrol ambargosu ile bakır oksit tekrar ön plana çıkmıştır (Gupta 2013).

Bakır oksitin toksik olmayışı, hammadde bolluğu, üretim yönteminin çeşitliliği, üretim maliyetinin düşüklüğü, bant boşluğunun fotovoltaiik uygulamalar için ideal aralıkta olması, n-tipi ve p-tipi özellik gösterebilmesi (Chopra 2004; Abdu 2009), düşük oluşum sıcaklığına rağmen Hall hareketliliğinin yüksek olması, çok geniş alanda cihaz üretiminde kullanılabilmesi, görünür bölgede yüksek emme kapasitesine sahip olması (Lu *et al.* 2005) ve sürdürülebilir olması bakır oksiti ilgi odağı haline getirmiştir.

Bakır oksit, nanotabakalar (Balamurugan *et al.* 2001), nanoteller (Kim *et al.* 2008), nanoşeritler (Simonet 2015), nanoçubuklar (Shrestha *et al.* 2010), nanopartiküller (Rahnama and Gharagozlou 2012) ve nanokristaller (Ramamurthi *et al.* 2015) gibi birçok farklı morfoloji ile üretilmiştir.

Bakır oksitin, monoklinik CuO ve kübik Cu₂O olmak üzere iki ana fazı ve tetragonal Cu₄O₃ ara fazı bulunmaktadır (Wang 2004; Iordanescu 2011; Özmenteş 2018). Şekil 2.11’de bakırın kristal yapısı ve bakır oksitin fazlarına ait kristal yapılar gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Bakır oksitin üç fazının (CuO, Cu₂O, Cu₄O₃) ve bakırın (Cu) kristal yapısı (Wang 2004)

Bakır oksitler genel olarak yapısındaki bakır boşluklarından dolayı p-tipi yarıiletken özeliği göstermektedir (Johan *et al.* 2011). Fakat bakır oksitin n-tipi özellik gösterdiği özel durumlar bulunmaktadır (Yu *et al.* 2015; Samarasekara 2010; Musa 2016).

Bakır oksitlerin (CuO ve Cu₂O) fiziksel özellikleri, kristal yapıları ve elektriksel özellikleri birbirinden farklıdır. CuO, Cu₂O’ya göre daha iyi iletken ve geçirgendir (Yoon 2000). Cu₂O çok çabuk oksitlendiği için CuO üretimi daha kolaydır ve CuO daha karardır. CuO’nun bant aralığı, güneş ışınlarının görünür bölgedeki fotonlarını soğurmada Cu₂O’ya göre daha idealdir (Gao *et al.* 2012). Bu özellikler CuO’nun güneş pili üretimi için daha ideal bir aralıkta olduğunu göstermektedir.

Bakır oksit güneş pillerinde, şu ana kadar bildirilen en yüksek verim %6,1 (Liu *et al.* 2017), teorik verim ise %20'dir (Kaur 2015).

Bakır oksitin iki dezavantajı bulunmaktadır. Birinci dezavantaj bakır oksitin SiO_2 içine çok hızlı difüze olması, ikinci dezavantajı ise bakırın çok hızlı oksitlenmesidir (Yeşilçubuk 2002). Bakır oksitin tüm fazları arasında (CuO , Cu_2O ve Cu_4O_3) oksitlenmeden kaynaklı çok hızlı bir geçiş söz konusudur.

2.5.1. Bakır (I) oksit (Cu_2O)

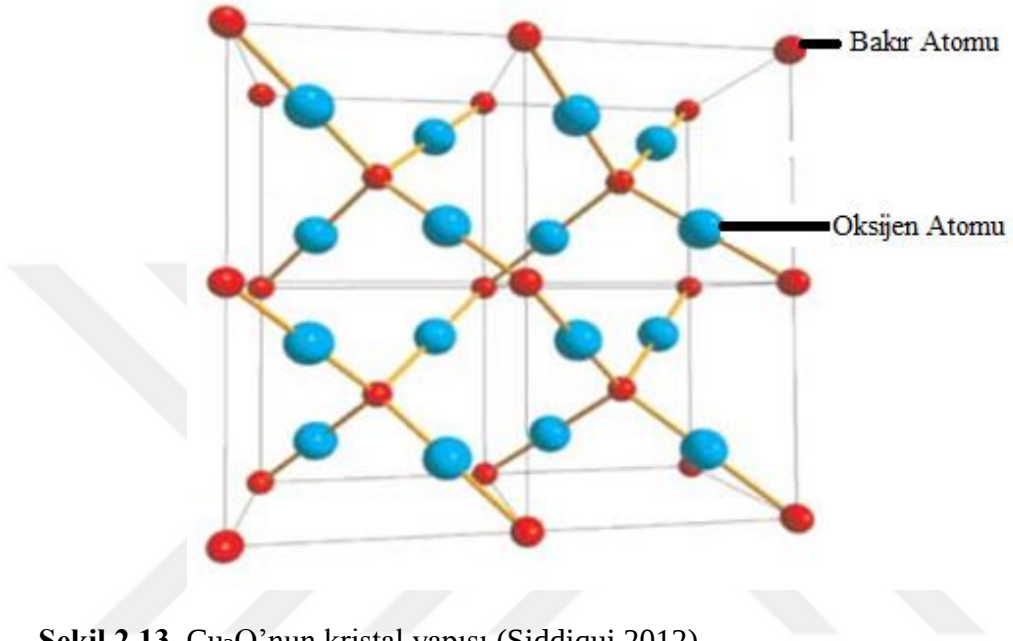
Kupröz oksit ya da kırmızı bakır oksit olarak bilinen Cu_2O ; kübik yapıda (Wang 2004) genellikle p-tipi özellik gösteren, 1,8 - 2,5 eV arasında bant boşluğuna sahip, (Özmenteş 2018), kırmızı renkli (Şekil 2.12) yarıiletken malzemedir (Bayansal 2009).



Şekil 2.12. Toz bakır (I) oksit (Cu_2O)

Cu_2O 'nun yoğunluğu $6,0 \text{ g/cm}^3$, erime sıcaklığı $1235 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama sıcaklığı $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, molekül ağırlığı $143,09 \text{ g/mol}$ (Bayansal 2009), aktivasyon enerjisi 140 meV (Ishizuka ve ark. 2000) ve kafes sabiti $4,27 \text{ Å}$ 'dur (Özaslan ve ark. 2016).

Cu_2O da her Cu atomu iki oksijen atomu ile koordine ve her oksijen atomu dört Cu atomu ile çevrilidir (Şekil 2.13). Birim hücreyi dört Cu ve iki O atomu oluşturur. Uzak grubu tam oktohedral simetriye sahiptir ve nokta grubu $\text{Pn}3\text{m}$ 'dir (Siddiqui 2012).



Şekil 2.13. Cu_2O 'nın kristal yapısı (Siddiqui 2012)

Cu_2O , su ve organik çözücülerde çözünmez, amonyak içinde çözünür ve oksitlenince CuO 'ya dönüşür (Bayansal 2009).

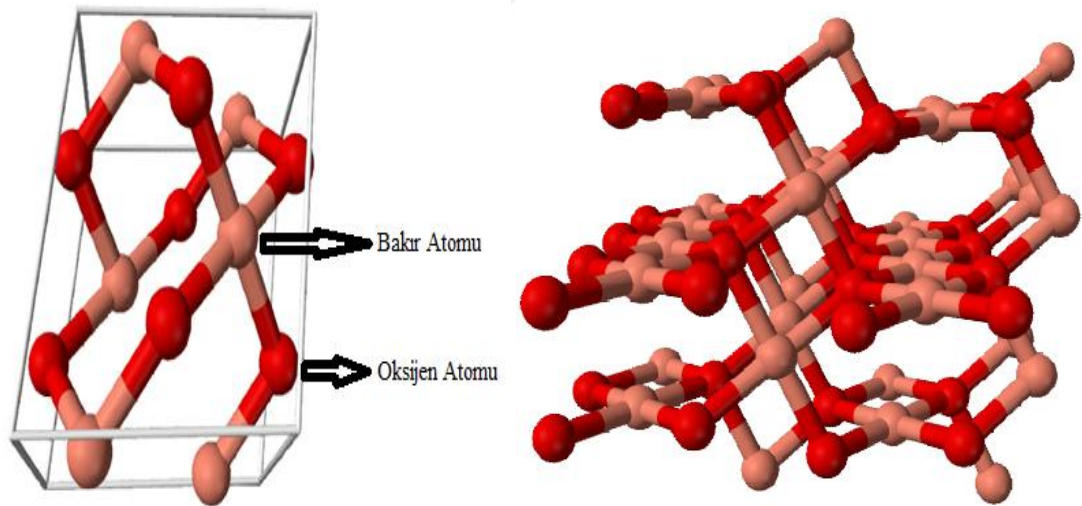
2.5.2. Bakır (II) oksit (CuO)

Mineral formu tenorit olarak bilinen bu bakır oksit (kuprik oksit); monoklinik yapıda ($a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) (Kuş 2010) olup genellikle p-tipi özellik gösteren (Özmenteş 2018), 1,2 - 2,0 eV bant boşluğuna sahip (Filipic and Cvelbar 2012), iyonik yapılı, siyah ya da koyu kahve renkli (Şekil 2.14), yarıiletken malzemedir (Bayansal 2009). Erime sıcaklığı 1336°C (erirken oksijen açığa çıkar), molekül ağırlığı 79,45 g/mol, yoğunluğu $6,3 \text{ g/cm}^3$ ve elektron ilgisi (χ) 4,07 eV'dir (Kuş 2010).



Şekil 2.14. Toz bakır (I) oksit (Cu_2O)

Birim hücreinde iki çeşit atom bulunur ve her bakır atomu dört oksijenle bağ yapar (Şekil 2.15.). $2/m$ veya C_{2h} nokta grubuna sahiptir. Örgü sabitleri $a = 4,6837\text{\AA}$, $b = 3,4226\text{\AA}$, $c = 5,1288\text{\AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 99,54^\circ$ 'dir (Hasan 2017; Siddiqui 2012).



Şekil 2.15. CuO bileşiğinin birim hücresi ve kristal yapısının bir bölümü (Bayansal 2009)

CuO yüksek güneş ışığı soğurması ve düşük ısısal direncinden dolayı soğurma tabakası olarak kullanılır (Maruyama 1998). CuO oksijen fazlalığı olduğu ortamlarda daha kararlı yapı göstermektedir (Akgül 2016).

2.5.3. Bakır oksit yapıların kullanım alanları

Bakır oksitler; gaz sensörlerinde (Zhang *et al.* 2006), biyosensörlerde, ince film transistorlerinde, kapasitörlerde (Bind 2015), CO oksidasyonunda (White *et al.* 2006), güneş pillerinde (Siddiqui 2012), manyetik depolama aygıtlarında (Laskowski *et al.* 2003), lityum pillerde (Chowdhury *et al.* 2014), boya molekülünün parçalanmasında, fotokimyasal uygulamalarda (Xu *et al.* 2006), optoelektronik aygıtlarda (Balamurugan *et al.* 2001), antibakteriyel yüzey üretiminde (Madera 2018), hayvanlarda bakır eksikliği takviyesinde (Zhang *et al.* 2014), kuru ve sıvı pillerde, optik malzemelerin parlatılmasında, kirlenme önleyici boyalarda, su altı boya koruyucularda, pigment malzemesinde (Bayansal 2009) ve süperiletken uygulamalarında (Bind 2015; Aadim 2015) kullanılmaktadır.

Bakır oksit birçok yöntem ile sentezlenebilir. Bu yöntemlerden yaygın olanları Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Bakır oksit sentezleme yöntemleri

• Kimyasal Depolama	• Reaktif Buharlaştırma
• Sol-Jel	• Kimyasal Buhar Depolama
• Kimyasal Buhar Depolama	• Moleküler Işın Epitaksisi
• Darbeli Lazer Biriktirme (PLD)	• Kimyasal Dönüşüm
• Hidrotermal Biriktirme	• İyon Demeti Püskürtme
• Termal Oksidasyon	• Sılar Metodu
• Anodik Oksidasyon	• Kimyasal Banyo Biriktirme
• Daldırma	• Kimyasal Buhar Biriktirme
• Plazma Buharlaştırma	• Reaktif Lazer Ablasyonu
• Aşındırma	• Elektro Kimyasal Biriktirme
• Püskürtme	

2.6. İnce Film

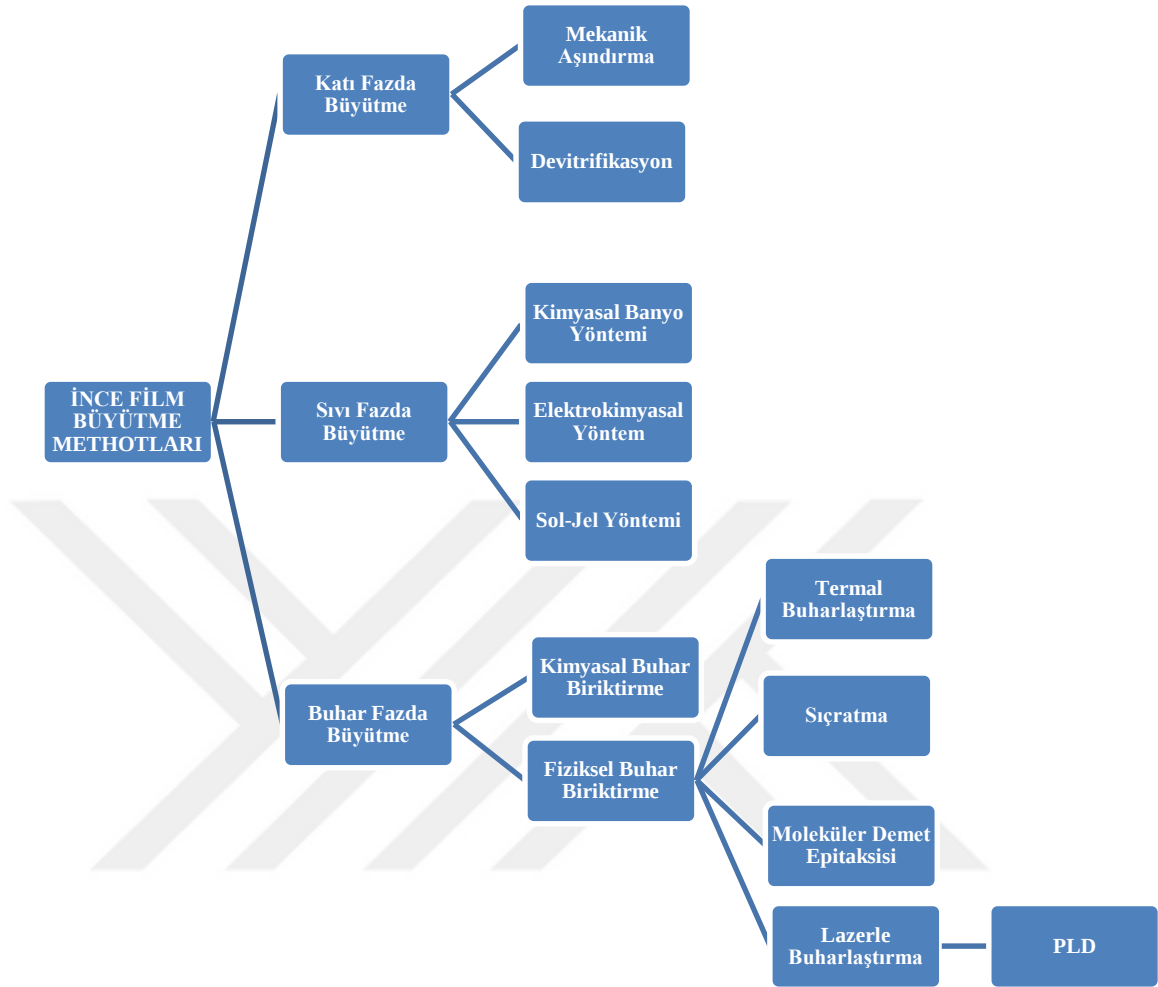
Bir alttaş üzerine atom ya da moleküllerin rastgele çekirdeklenmesi ile oluşan ve kalınlığı 1000nm ($1\mu\text{m}$)’den az olan filmlere ince film denir (Poortmans and Arkhipov 2006; Özüğür 2012).

İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başlarına sahip olmadıkları birçok farklı özelliği gösterebilirler. İnce filmlerin farklı özellikler göstermesi optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmasını sağlamaktadır. İnce filmler, çok katmanlı üretildiklerinde malzemenin hacimli halinden tamamen farklı özelliklere sahip yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılmaktadır (Özdemir 2010).

İnce filmlerin fiziksel, kimyasal, yapısal ve morfolojik yapısı alttaşa, biriktirme yöntemine ve biriktirme parametrelerine bağlıdır (Poortmans and Arkhipov 2006). İnce filmlerde önemli olan film kalınlığının az olması ve difüzyon mesafesinin film kalınlığından küçük olmamasıdır. İnce film üretim yöntemleri ile diğer yöntemlerle üretilmesi zor ya da maliyetli olan komplike yapılar kolaylıkla üretilebilmektedir. Üretilen ince filmler, ham maddesi aynı olan hacimli malzemedan benzersiz özelliklere sahiptir.

Elektrik-elektronik teknolojisinin temelinde olan ince filmler, ilk olarak eski uygarlıklarda çeşitli malzemelerin üzerini altın kaplama yapmak için kullanılmıştır. İnce filmlere olan ilginin artması ile çeşitli çalışmalar yapılmış ve ince filmler birçok alanda farklı yöntemlerle üretilmiştir.

İnce film büyütme için birçok yöntem kullanılmaktadır. İnce film büyütme teknikleri katı, sıvı ve gaz fazda olmak üzere Şekil 2.16’da gösterildiği gibi gruplandırılabilir.



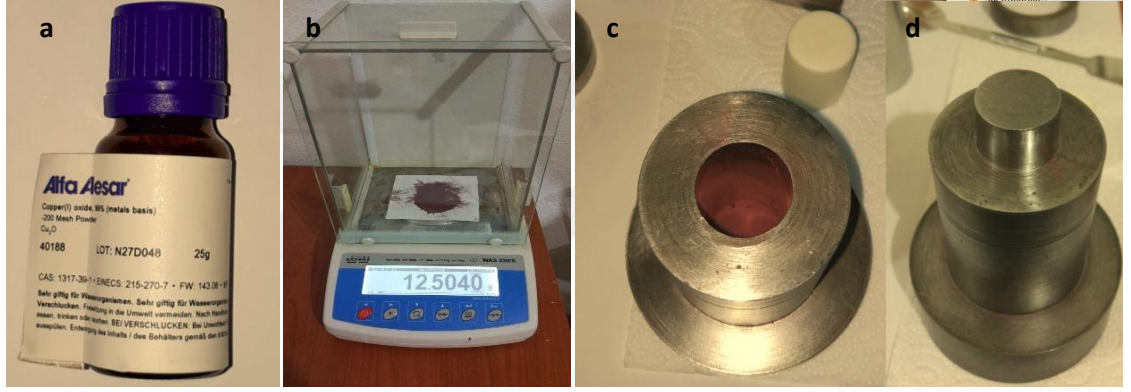
Şekil 2.16. İnce film büyütme yöntemleri

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinde kaplanacak malzeme vakum ortamında iyon bombardımanı yardımıyla ya da ısıtılarak buhar fazı elde edilir (Keleşoğlu 2011). Daha sonra buharlaştırılan malzeme vakum ortamında alttaş üzerine taşınır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden olan Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) yöntemi, özet olarak malzemenin vakum odasında lazer yardımıyla plazma bulutu olarak yüzeyden kaldırılması ve alttaş üzerine biriktirilmesi prensibine dayanmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

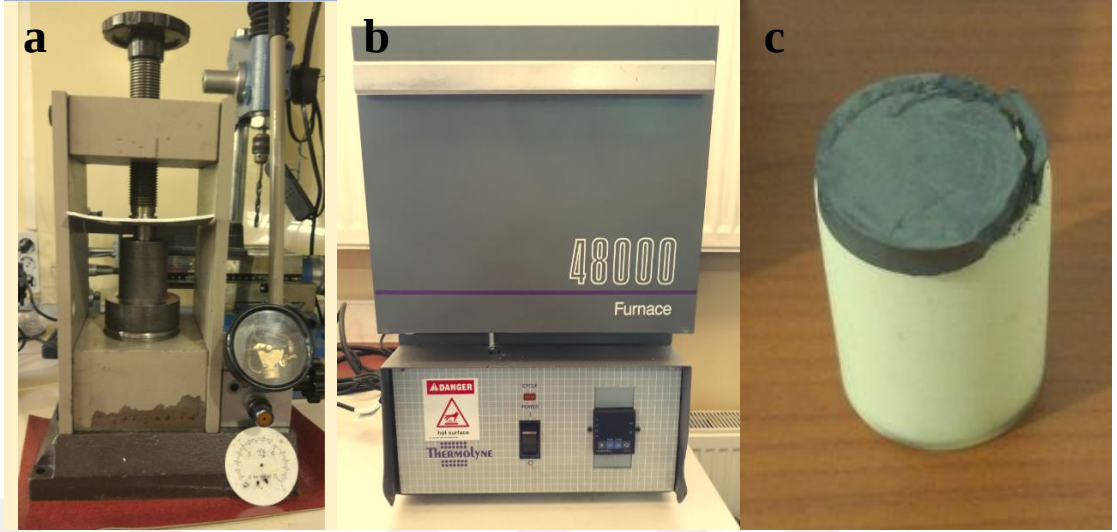
3.1. CuO Tabletin Hazırlanması

CuO hedef tableti hazırlamak için Alfa Aesar marka %99 saflıkta bakır (I) oksit toz (Şekil 3.1.a), yaklaşık 12,5 gram tartılarak (Şekil 3.1.b) bir inç çaplı kalıp takımına doldurulmuş (Şekil 3.1.c) ve içerisinde hava kalmayacak şekilde kalıp takımı kapatılmıştır (Şekil 3.1.d).



Şekil 3.1. a) Alfa aesar toz b) Tartılan miktar c) Kalıp takımı ve toz d) Kapatılan kalıp takımı

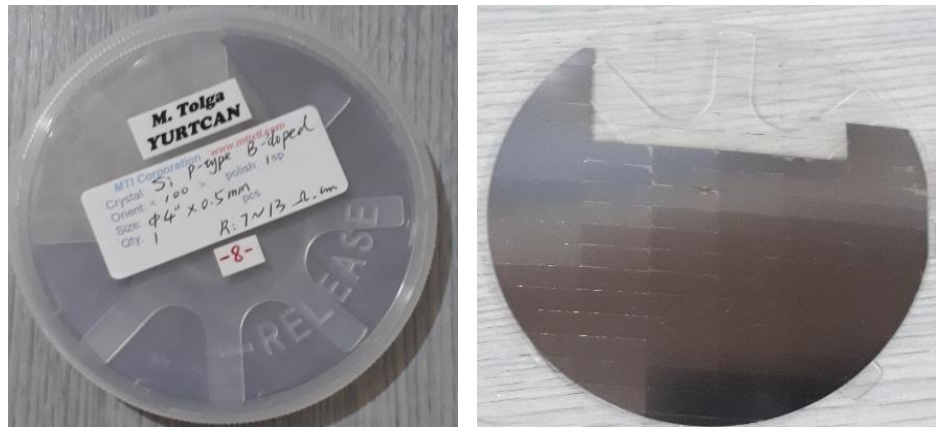
Kalıp takımı hidrolik pres (Şekil 3.2.a) yardımıyla 30 MPa basınç altında sıkıştırılıp tablet haline getirilmiştir. Preslenen toz tablet Thermolyne 48000 marka kül fırında (Şekil 3.2.b), atmosfer basıncında 10 saat süre ile 900 °C de sinterlenmiş (Gupta 2009) ve doğal soğumaya bırakılarak hedef olarak kullanılacak CuO tablet elde edilmiştir (Şekil 3.2.c).



Şekil 3.2. a) Hidrolik pres b) Kül fırın c) CuO hedef tablet

3.2.Silikon Alttaşın Hazırlanması

Bakır oksit ince film kaplama için silikon alttaş yaygın olarak kullanılmaktadır. B katkılı p-tipi (100) yönelimindeki silikon plaka; 4 inç çapında, 0,5 mm kalınlığında, 7×13 ohm.cm direnç aralığında ve tek yüzü cilalı olarak MTI şirketinden ticari yolla satın alınmıştır (Şekil 3.3). Silikon plaka Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'nde bulunan DAD322 marka hassas dilimleyici kullanılarak $15 \times 5 \times 0,5$ mm boyutlarında kesilmiş ve alttaş haline getirilmiştir.



Şekil 3.3. p-tipi silisyum plaka

İstenilen boyuta getirilen silisyum alttaşın yüzeyindeki organik ve metalik kirliliği kaldırmak için silikonun standart temizleme yöntemi olarak kullanılan RCA-1, RCA-2 ve RCA-3 işlemlerinin sırasıyla uygulanması gerekmektedir. Bu işlemler sırasında kullanılan kimyasallar (NH_4OH , H_2O_2 , HCl , HF) zararlı ve tehlikelidir. Kimyasal buharlarının zararlarından korunmak ve temizlenmiş silikonun tekrar oksitlenmesini engellemek için kimyasallara dayanıklı neopren eldivenli ve polipropilen malzemeden üretilmiş bir glovebox hazırlanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.4. Silikon temizleme işlemi için kullanılan glovebox

3.2.1. RCA-1 organik kalıntıların temizlenmesi

RCA-1 işlemi uygulamasında kullanılan kimyasalların zararlarından korunabilmek için glovebox düzeneği kurulmuş, gerekli malzemeler glovebox içerisine konulmuş ve gloveboxın havalandırma çıkışı, havalandırma sistemine verilmiştir. Borosilikat beher içerisine 10 ml DI H_2O ve 2 ml NH_4OH (%27) karıştırılarak $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}=5:1$ solüsyonu hazırlanmıştır. Borosilikat beher içindeki solüsyon $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı ısıtıcının üzerinde konulmuş ve 10 dakika bekletilmiştir. Isıtıcı üzerinden alınan solüsyon

içerisine 2 ml H_2O_2 (%30) eklenerek $H_2O:NH_4OH:H_2O_2=5:1:1$ solüsyonu elde edilmiştir. Solüsyonda kabarcıklar oluşuncaya kadar (yaklaşık 2 dakika) bekletilmiştir. Solüsyon hazır olunca içerisine silikon alttaşlar bırakılmıştır. Silikon alttaşların solüsyonun yüzeyine çıkmasını engellemek için seramik pens kullanılmış ve silikon alttaşlar solüsyon içerisinde 15 dakika bekletilmiştir. Solüsyondan çıkarılan silikon alttaşlar, önce 25 ml'lik beherdeki DI H_2O içinde daldırılıp çıkarılmış daha sonra diğer 25 ml'lik DI H_2O bulunan kaba konulup 5 dakika bekletilmiş ve durulanmıştır.

3.2.2. RCA-2 metal iyonlarının temizlenmesi

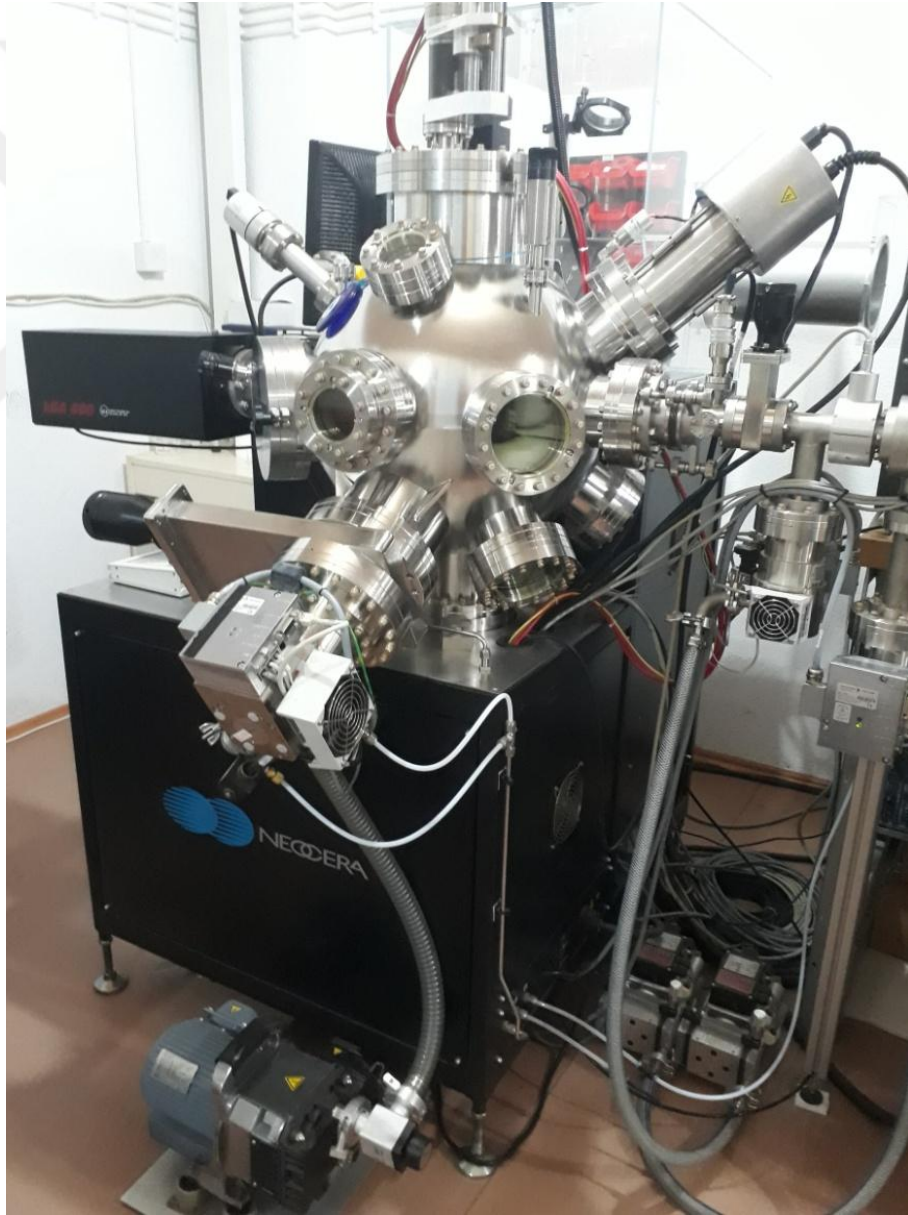
Borosilikat beher içerisine 12 ml DI H_2O ve 2 ml HCl (%37) karıştırılarak $H_2O:HCl = 6:1$ solüsyonu hazırlanmıştır. Borosilikat beher içindeki solüsyon $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı ısıtıcının üzerinde konulmuş ve 10 dakika bekletilmiştir. Isıtıcı üzerinden alınan solüsyon içerisine 2 ml H_2O_2 (%30) eklenerek $H_2O:HCl:H_2O_2= 6:1:1$ solüsyonu elde edilmiştir. Solüsyonda kabarcıklar oluşuncaya kadar (yaklaşık 2 dakika) bekletilmiştir. Solüsyon hazır olunca içerisine silikon alttaşlar bırakılmıştır. Silikon alttaşların solüsyonun yüzeyine çıkmasını engellemek için seramik pens kullanılmış ve silikon alttaşlar solüsyon içerisinde 15 dakika bekletilmiştir. Solüsyondan çıkarılan silikon alttaşlar, önce 25 ml'lik beherdeki DI H_2O içinde daldırılıp çıkarılmış daha sonra diğer 25 ml'lik DI H_2O bulunan kaba konulup 5 dakika bekletilmiş ve durulanmıştır.

3.2.3. RCA-3 oksit tabakasının temizlenmesi

Polipropilen beher içerisine daha önce seyreltilmiş 5 ml HF (%2,5) asit konulmuştur. Silikon alttaşlar, içerisinde HF bulunan beher içerisine konulmuş ve 2 dakika bekletilmiştir. HF içerisinden çıkarılan silikon alttaşlar, 25 ml'lik beherdeki DI H_2O içinde daldırılıp çıkarılarak diğer 25 ml'lik DI H_2O bulunan kaba konulmuş 5 dakika bekletilmiş ve durulanmıştır. Silikon alttaşlar üzerine su damlatılarak su testi yapılmış ve silikonların hidrofobik olduğu tespit edilmiştir. Silikon alttaşların oksitlenmemesi için kilitli poşet içerisine konulmuş ve desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.2.4. Darbeli lazer biriktirme (PLD) sistemi

Darbeli lazer biriktirme yöntemi, bir vakum odasında hedefe odaklanan yüksek enerjili lazer ışını ile malzemenin buharlaştırılıp plazma haline getirilerek alttaş üzerine biriktirmesi esasına dayanmaktadır. Darbeli lazer biriktirme sistemi; vakum odası, turbo moleküler pompa, ultra yüksek enerjili lazer, optik bileşenler, ısıtıcı, vakum odası içerisinde hedef ve alttaş tutucudan oluşmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.5. Darbeli lazer biriktirme sistemi

PLD sisteminde buharlaştırma işlemi, yüksek vakum altında ya da oksijen gazı varlığında (oksit elde etmek için) yapılmaktadır. PLD sisteminde hedef ablasyonu için Kr, F₂, He ve Ne gazları ile çalışan ve dalga boyu 198 - 308 nm olan eksimer lazerler kullanılmaktadır. Deneylerde Neocera firmasına ait 248 nm dalga boylu lazere sahip olan ‘Complete P180 PLD Laboratory’ model PLD sistemi kullanılmıştır.

Biriktirme işlemi için, öncelikle alttaş tutucu su kullanılarak zımparalanmış, ardından kurularak yüzeyindeki kaba kirlerin temizlenmesi sağlanmıştır. Alttaş tutucunun organik kirlerden arındırılması için sırasıyla aseton ve metanol kullanılmıştır. Kaba ve organik kirlerden arındırılan alttaş tutucu üzerine alttaş yapıştırılmaya hazır hale getirilmiştir.

Alttaş tutucu yüzeyine alttaşı yapıştırmak için, TED Pella şirketine ait yüksek termal iletkenliğe sahip ‘200 Silver Paint’ gümüş yapıştırıcı (Şekil 3.6.a), numune tutucunun orta noktasına damlatılmıştır. Temizlenip desikatöre konulan silikon alttaş, cilalanmamış yüzü damlatılan gümüş yapıştırıcıya gelecek şekilde ve alttaş tutucu ile arasında boşluk kalmamasına dikkat edilerek gümüş yapıştırıcı damlasının üzerine pens yardımıyla konulmuştur (Şekil 3.6.b).



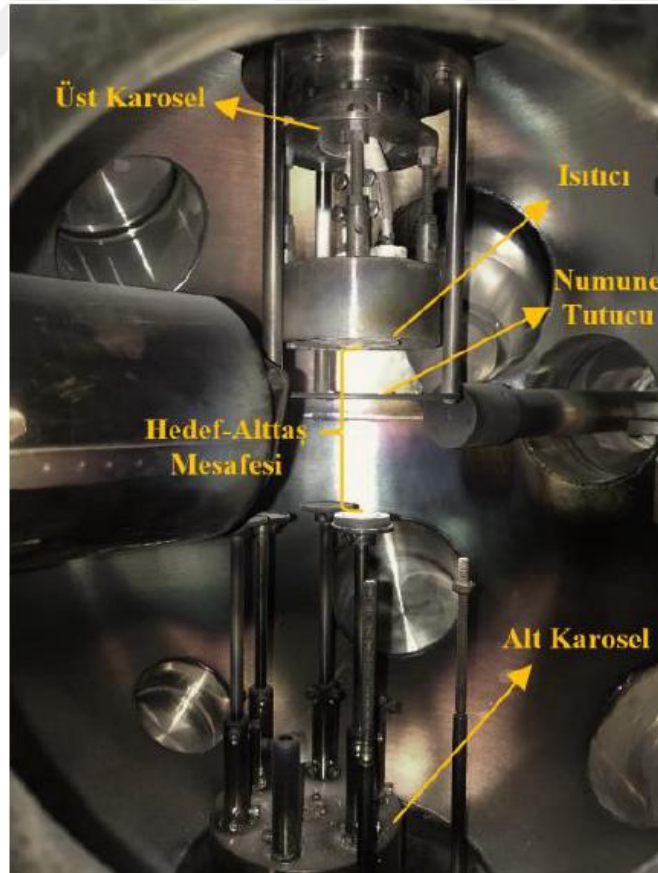
Şekil 3.6. a) Gümüş yapıştırıcı b) Yapıştırılan silikon alttaş

Daha sonra glovebox içerisinde silikonun oksitlenmesini engellemek için özel olarak hazırlanan yalıtılmış ve gaz giriş çıkışı olan ısıtıcı düzeneği 70 °C'ye ısıtılmıştır. 70 °C'de düzeneğin içerisinde bulunan silikon alttaşın oksitlenmesinin engellenmesi için, düzeneğin içerisine Ar gazı verilmiş ve yarım saat ısıtılarak silikon alttaşın gümüş yapıştırıcısının kuruması ile alttaş tutucuya yapışması sağlanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Silikon alttaşın oksitlenmesini engellemek için yapılan düzenek

Üzerine silikon alttaş yapıştırılan alttaş tutucu, tutucu yuvası ile birlikte vakum odası içerisinde, CuO tabletin tam karşısına gelecek şekilde üst karosele (Şekil 3.8) yerleştirilmiştir. Plazma bulutunun şekli düşünülerek CuO tablet ve silikon alttaş arasındaki mesafe 4,3 cm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.8. Vakum odası içindeki karosel düzenek (Soykan 2019)

Vakum odasına alttaş ve CuO tablet yerleştirildikten sonra kapak kapatılarak vakum odasının dışarı ile bağlantısı kesilmiştir. Vakum odasında (şekil 3.8) bulunan ısıtıcı dışey olarak dışarıdan kontrol edilerek alttaşa yaklaştırılmıştır.



şekil 3.9. Vakum odası

Deęiřken olan basınç ve sıcaklık değerlerinin yanı sıra sabitlenen değerler kontrol yazılımına girilerek, deneylerin aynı şartlarda kontrollü bir şekilde yapılması sağlanmıştır. Biriktirme basıncı 50 - 200 mTorr, biriktirme sıcaklığı 300 - 500 °C arasında belirlenerek 12 farklı deney planlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Deney parametreleri

Deney No	Sıcaklık	Basınç
1	300°C	50 mTorr
2	300°C	100 mTorr
3	300°C	150 mTorr
4	300°C	200 mTorr
5	400°C	50 mTorr
6	400°C	100 mTorr
7	400°C	150 mTorr
8	400°C	200 mTorr
9	500°C	50 mTorr
10	500°C	100 mTorr
11	500°C	150 mTorr
12	500°C	200 mTorr

Sistem çalıştırılmış ve vakum odası içerisindeki kirliliğin giderilmesi için ana vakum pompası ve turbo moleküler pompa aşamalı olarak devreye sokulmuştur. Vakum pompalarının devreye girmesi ile 9×10^{-6} Torr taban basıncına ulaşılmıştır. İstenilen taban basıncına ulaşıldıktan sonra ısıtıcı 10 °C/dakika olarak devreye girmiştir. Isıtıcı ile alttaş tutucu arasında boşluk olduğu için ayarlanan sıcaklık ile alttaş sıcaklığı arasında %20 değerinde bir kayıp olmaktadır. Bu yüzden hedeflenen sıcaklıklara %20 ekleme yapılarak ısıtma işlemi tamamlanmıştır. Biriktirme sırasında vakum odası basıncını sabit tutmak için ortama %99,999 saflıkta oksijen gazı verilmiştir.

Her deney için farklı olan sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşıldıktan sonra, lazer optik bileşenler yardımıyla pencereden hedef üzerine gelecek şekilde yansıtılarak odaklanmıştır. Kullanılan lazerin çıkış enerjisi 125 mJ olarak sabitlenmiştir.

Hedef üzerine yönlendirilen lazer, hedefle etkileşerek elektron uyarımına ve elektromanyetik enerji oluşumuna yol açarak plazma bulutu oluşturmuştur. Oluşan plazma bulutu sayesinde hedef malzeme alttaş yüzeyine birikerek kaplama yapılmasını sağlamıştır.

Kaplama sırasında homojen dağılımı sağlamak için hedef ve alttaş döndürülmektedir. Kaplama öncesi hedef yüzeyin temizlenmesi için hedefle alttaş arasına koruyucu plaka

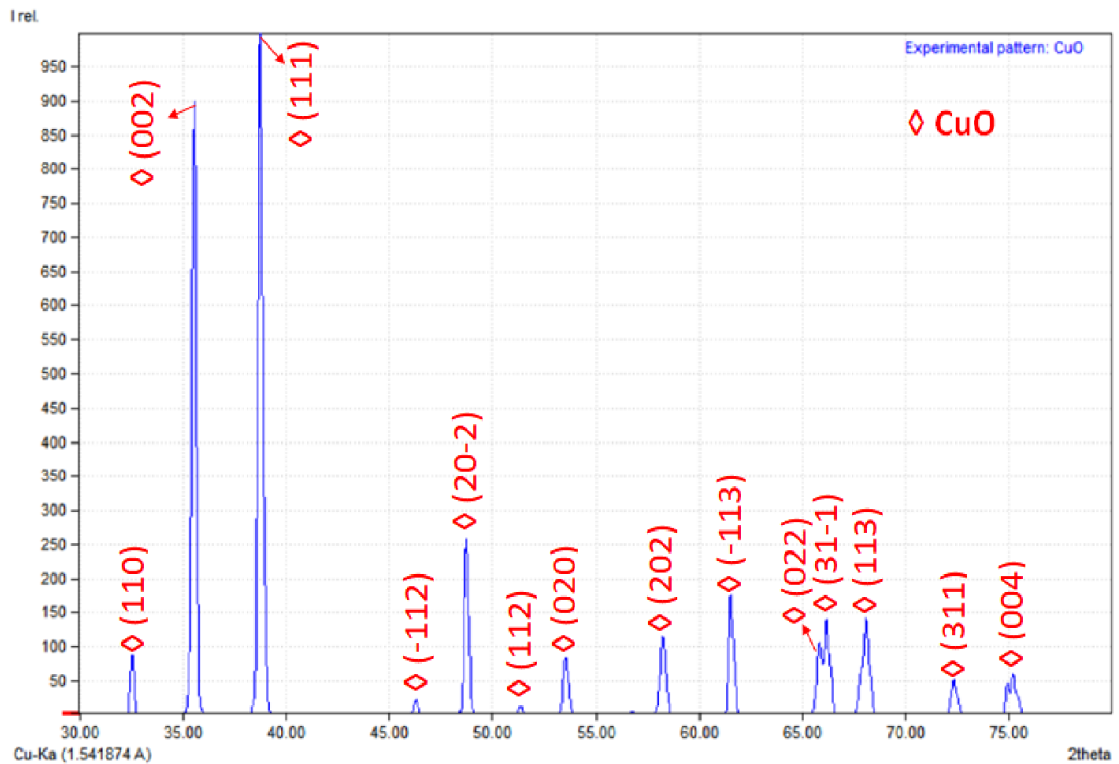
çekilerek 1 000 temizlik atışı yapılmıştır. Kristalleşmenin daha iyi olması için ilk 2 000 atış 1 Hz'de, sonraki 18 000 atış ise 10 Hz'de yapılmıştır. 20 000 atış tamamlandığında lazer kapatılmıştır.

Lazerin kapatılmasından sonra silikon alttaş ve bakır oksitin termal genleşme katsayıları farklılığının çatlamaya sebep olmaması için soğuma işlemi, dakikada 10 °C azaltılarak kontrollü bir şekilde soğutulmuştur. Soğutulmuş numunenin vakum odasından alınabilmesi için vakum odası basıncı, atmosfer basıncına getirilmiş ve vakum odasının kapağının açılması sağlanmıştır. Kaplanan numune dikkatli bir şekilde vakum odasından çıkarılmıştır. Kaplanan silikon alttaş kazıyıcı yardımı ile alttaş tutucudan ayrılmış ve paketlenerek desikatöre konulmuştur. Her numune farklı parametrelerde aynı işlem adımları kullanılarak büyütülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

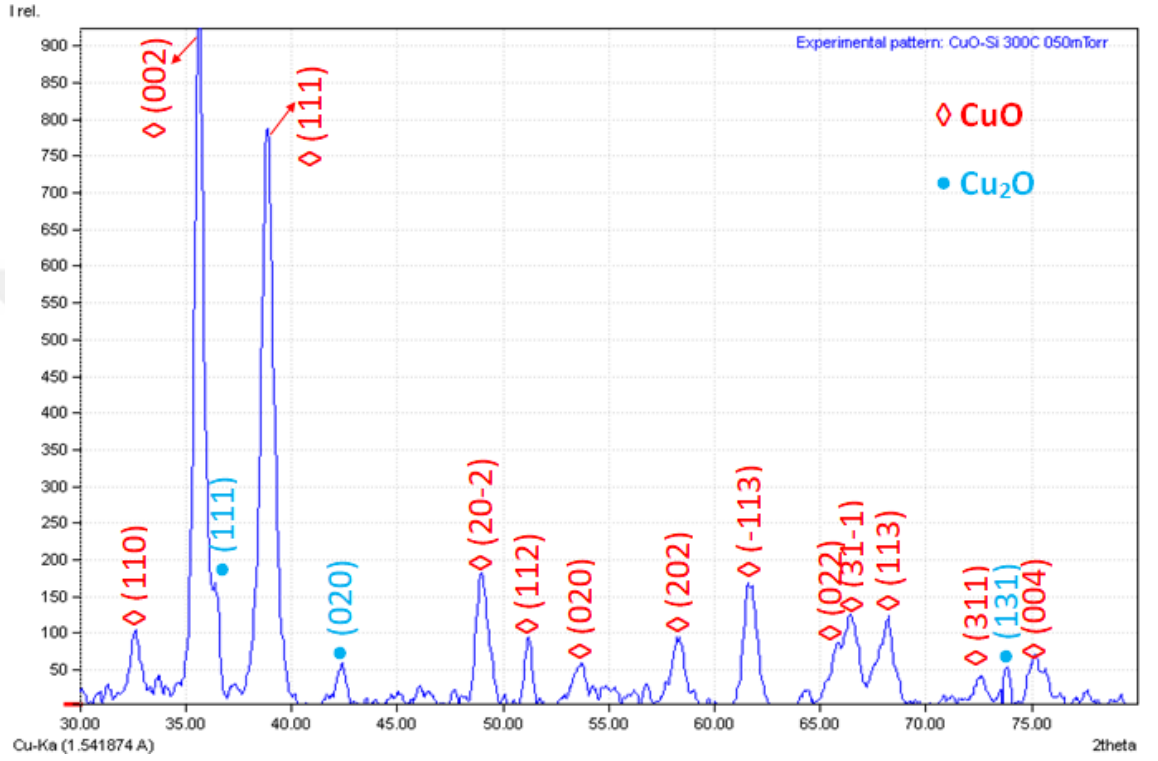
4.1. XRD Analizleri

Hedef tablet ve büyütülen ince filmlerin X-ışını kırınım deseni, Atatürk Üniversitesi DAYTAM’nde bulunan Panalytical Empyrean X-ışını Difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Büyütülen ince filmlerde alttaşa ait piklerin görülmemesi için, Sıyırma Açısında X-ışını Difraksiyonu (Grazing Incidence X-ray Diffraction - GIXRD) modunda X-ışını kırınım deseni elde edilmiştir. CuO hedef tabletin ve farklı fazdaki ince filmlerin spektrumlarının analizi için kristografi açık veri tabanının (Crystallography Open Database - COD) #1011148, #9015924, #1010941 ve #900063 numaralı girdileri kullanılmıştır. Analizlerde fazların daha kolay ayırt edilebilmesi için yazılımsal olarak gürültü çıkartma ve veri düzeltirme filtrelemeleri yapılmıştır. Hedef olarak kullanılan CuO tablete ait XRD spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir.



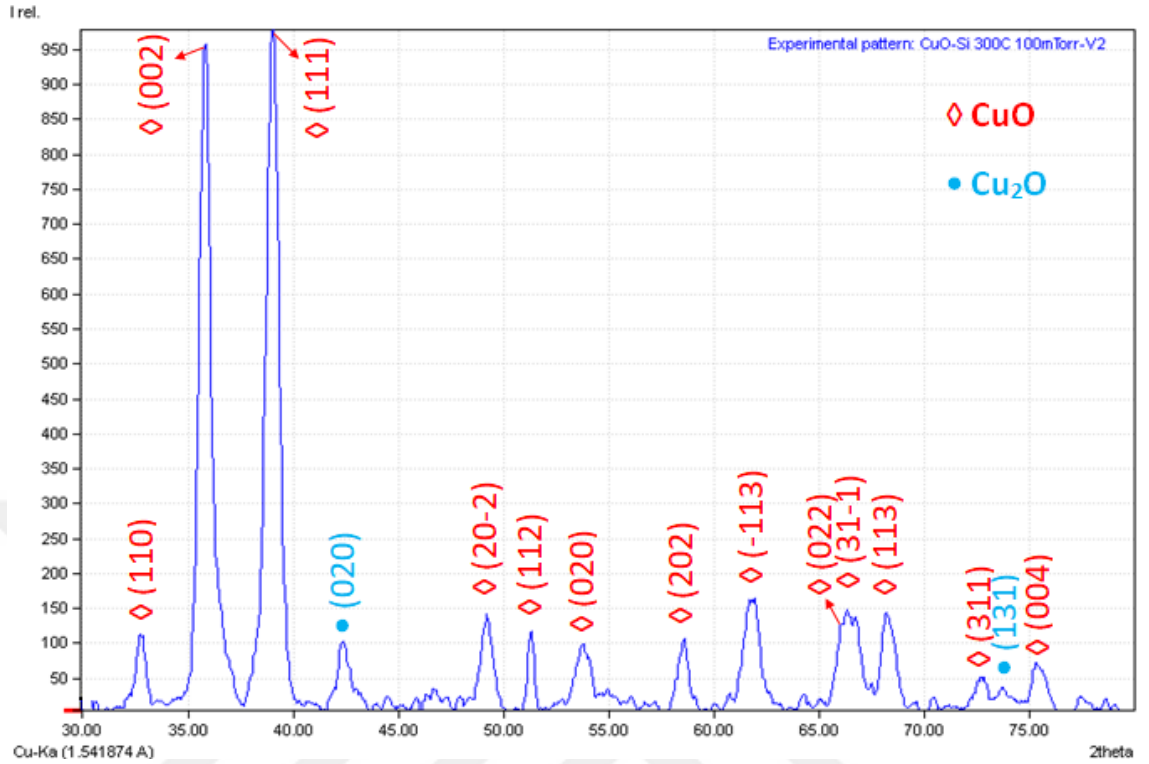
Şekil 4.1. CuO hedef tablete ait XRD spektrumu

PLD tekniği kullanılarak 300 - 500 °C sıcaklık aralığının da 100 °C'lik adımlarla ve 50 – 200 mTorr basınç aralığında 50 mTorr'luk adımlarla büyütülen bakır oksit numunelere ait spektrumlar, sırasıyla incelenmiş (Şekil 4.2 – Şekil 4.13) ve yorumlanmıştır.



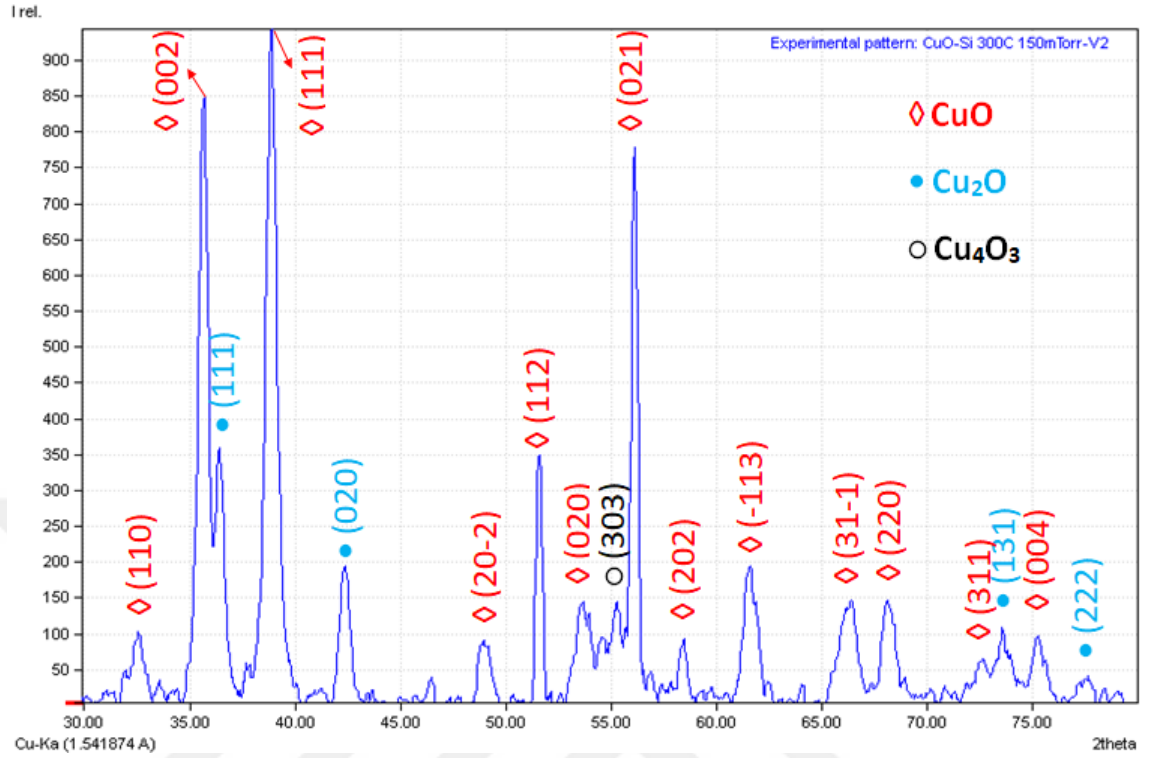
Şekil 4.2. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 50 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 50 mTorr'da hazırlanan ince filmin XRD verisi (Şekil 4.2) incelendiğinde, CuO'ya ait en şiddetli pik (002) yönelimine aitken (111) yönelimine ait pik değeri de oldukça yüksektir. Cu₂O'ya ait (111), (020) ve (131) pikleri ise düşük şiddette gözlemlenmiştir.



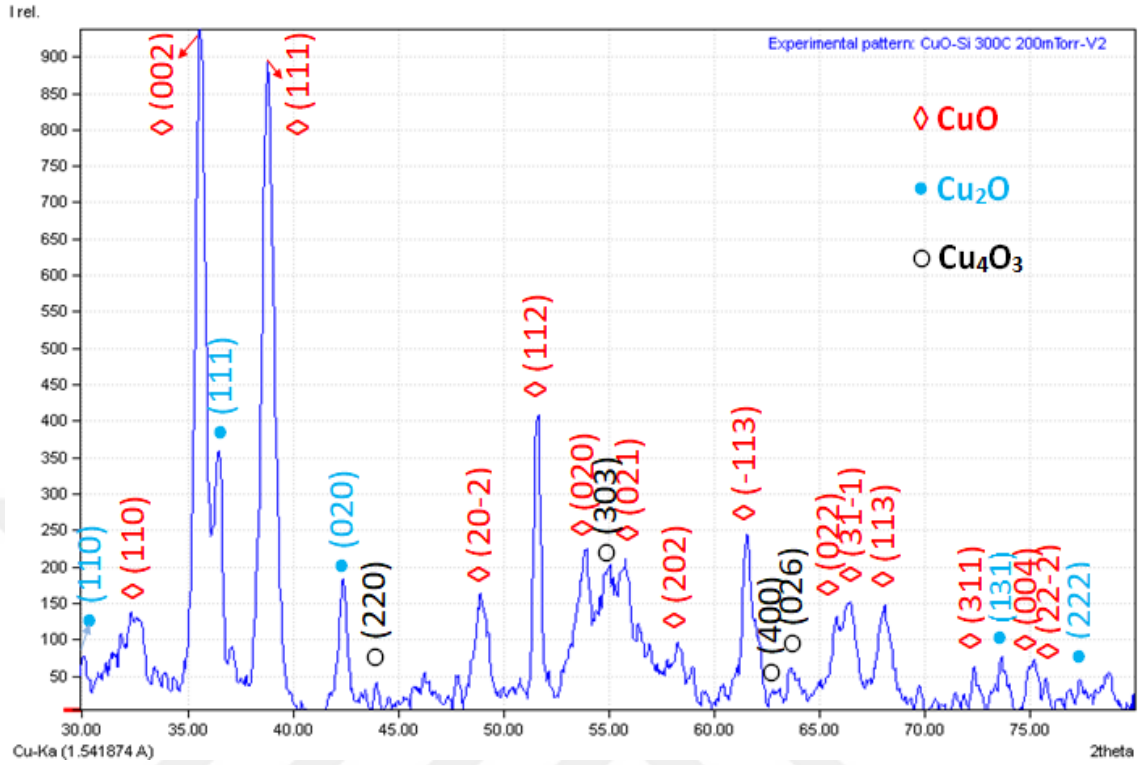
Şekil 4.3. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 100 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 100 mTorr'da hazırlanan ince filmin XRD verisi (Şekil 4.3) incelendiğinde, CuO'ya ait (111) pikinin şiddeti artmış ve en şiddetli pik (111) yönelimine ait olmuş, (002) yönelimine ait pik değeri de (111) pikine yakın şiddet göstermiştir. Cu₂O'ya ait (110), (020) ve (131) pikleri ise düşük şiddette gözlemlenirken Cu₂O'ya ait (111) piki kaybolmuştur.



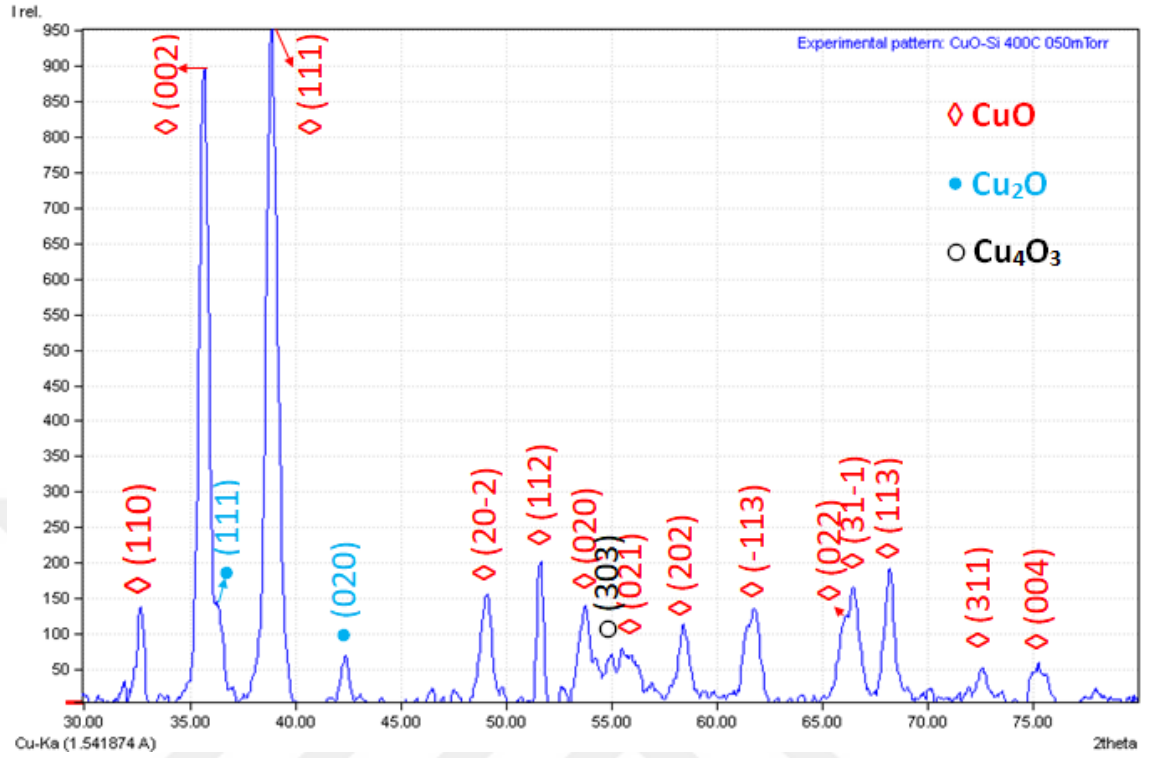
Şekil 4.4. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 150 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 150 mTorr'da hazırlanan ince filmin XRD verisi (Şekil 4.4) incelendiğinde, CuO'ya ait en şiddetli pik (111) yönelimine aitken (002) yönelimindeki pikte yüksek şiddettedir ve (021) yönelimli yüksek şiddette pik oluşmuştur. Cu₂O'ya ait (111), (020) ve (131) pikleri düşük şiddette gözlenmiş ve Cu₄O₃'e ait (303) yönelimli pik oluşumu gözlemlenmiştir.



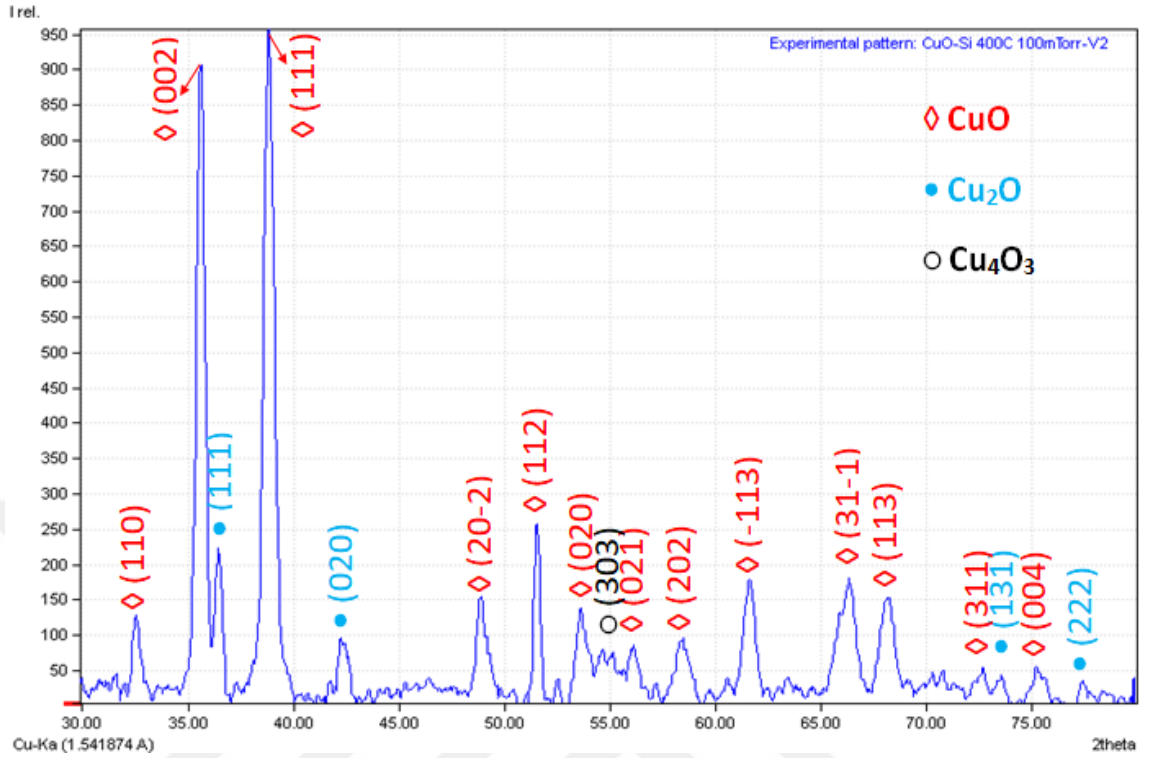
Şekil 4.5. Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 200 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 300 °C, kaplama basıncı 200 mTorr'da hazırlanan ince filmin XRD verisi (Şekil 4.5) incelendiğinde, CuO'ya ait en şiddetli pik (002) yönelimine aitken (111) yönelimine ait pik değeri de oldukça yüksek şiddettedir. Cu₂O'ya ait (110), (111), (020), (131) ve (222) pikleri ve Cu₄O₃'e ait pikler artmış ve (220), (400) ve (026) pikleri düşük şiddette gözlemlenmiştir.



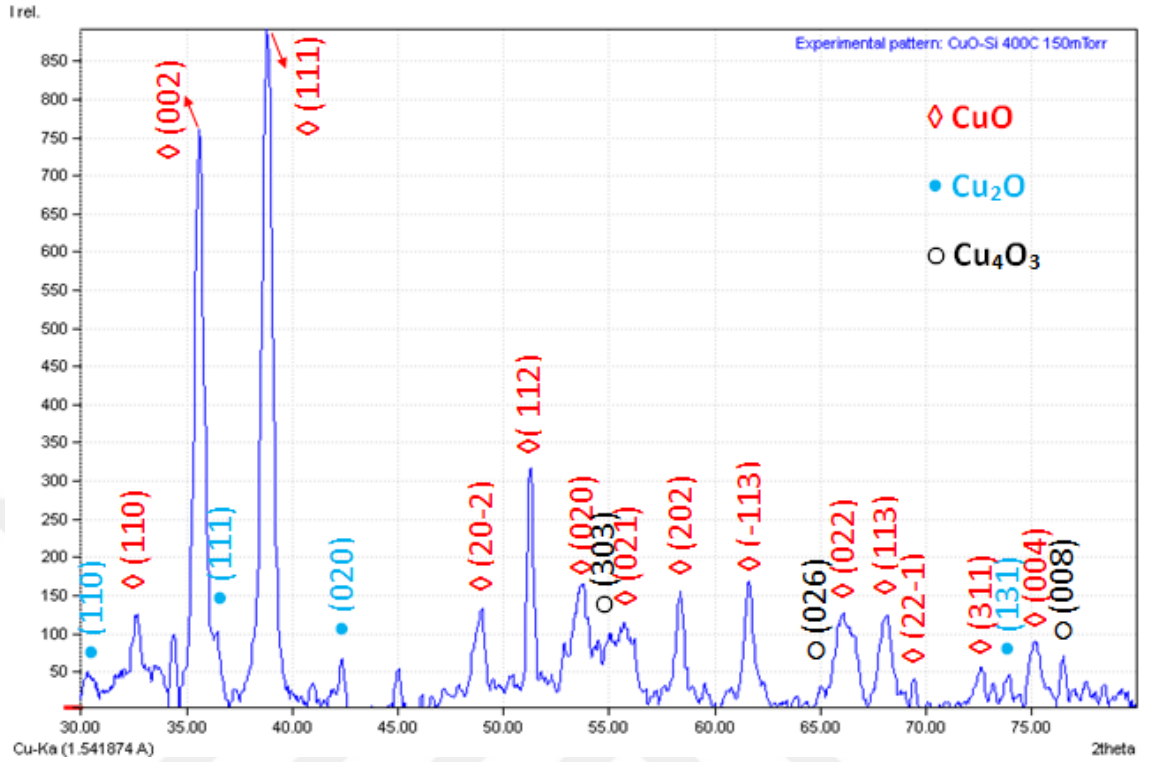
Şekil 4.6. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 50 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 50 mTorr'da hazırlanan ince filmin XRD verisi (Şekil 4.6) incelendiğinde, CuO'ya ait en şiddetli pik (111) yönelimine aitken (002) yönelimine ait pik değeri de oldukça yüksek şiddettedir. Cu₂O'ya ait (111) ve (020) pikleri ve Cu₄O₃'e ait (303) pikleri düşük şiddette gözlemlenmiştir.



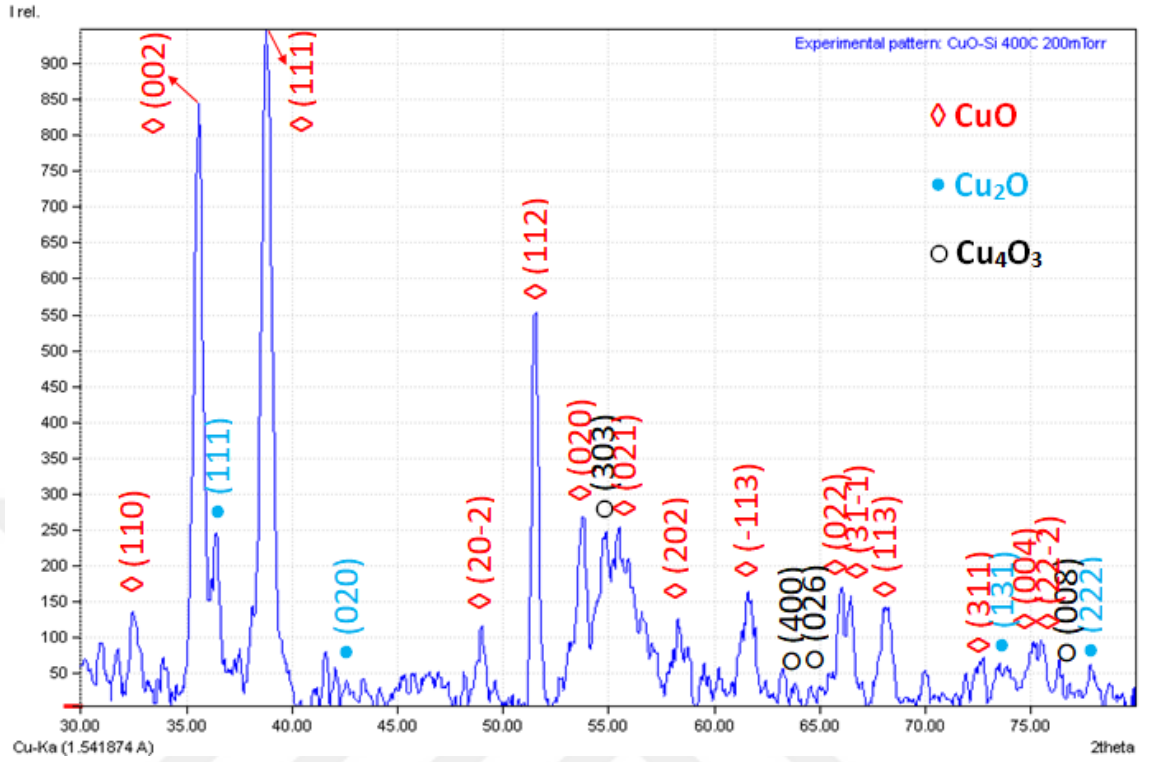
Şekil 4.7. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 100 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 100 mTorr'da hazırlanan ince filmin XRD verisi (Şekil 4.7) incelendiğinde, CuO'ya ait en şiddetli pik (111) yönelimine aitken (002) yönelimine ait pik değeri de oldukça yüksek şiddettedir. Cu₂O'ya ait (111), (020), (131) ve (222) pikleri ve Cu₄O₃'e ait (303) pikleri düşük şiddette gözlemlenmiştir.



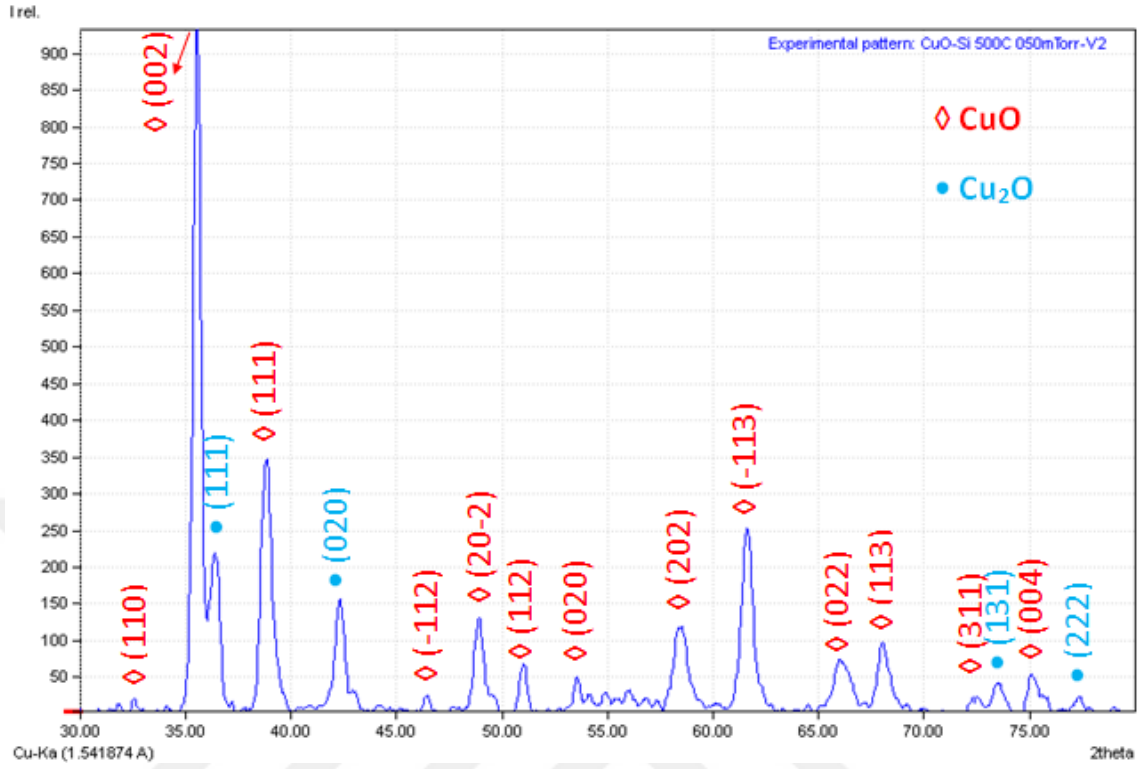
Şekil 4.8. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 150 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 150 mTorr'da hazırlanan ince filmde (Şekil 4.8) CuO'ya ait en şiddetli pik (111) yönelimine aitken (002) yönelimine ait pik değeri de oldukça yüksek şiddettedir. Cu₂O'ya ait (110), (111), (020) ve (131) pikleri ve Cu₄O₃'e ait (303), (026) ve (008) pikleri düşük şiddette gözlemlenmiştir.



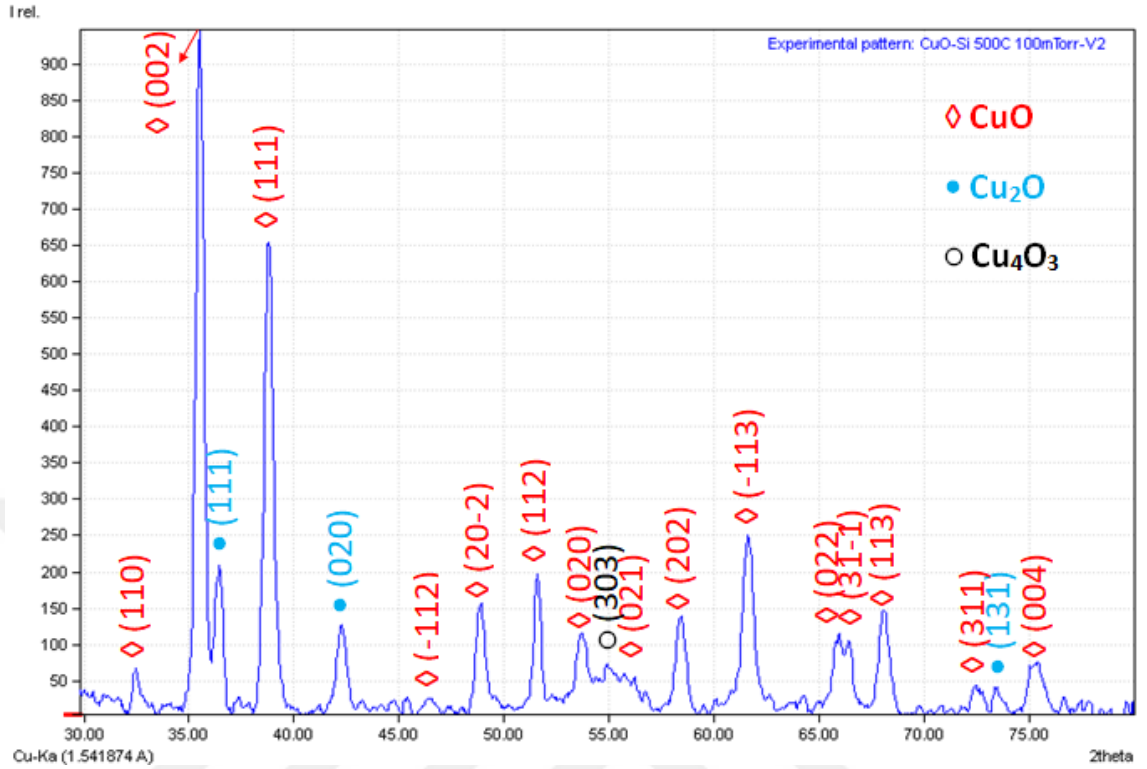
Şekil 4.9. Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 200 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 400 °C, kaplama basıncı 200 mTorr'da hazırlanan ince filmde (Şekil 4.9) CuO'ya ait en şiddetli pik (111) yönelimine aitken (002) yönelimine ait pik değeri de oldukça yüksek şiddettedir. Cu₂O'ya ait (111), (020), (131) ve (222) pikleri ve Cu₄O₃'e ait (303), (400), (026) ve (008) pikleri düşük şiddette gözlemlenmiştir.



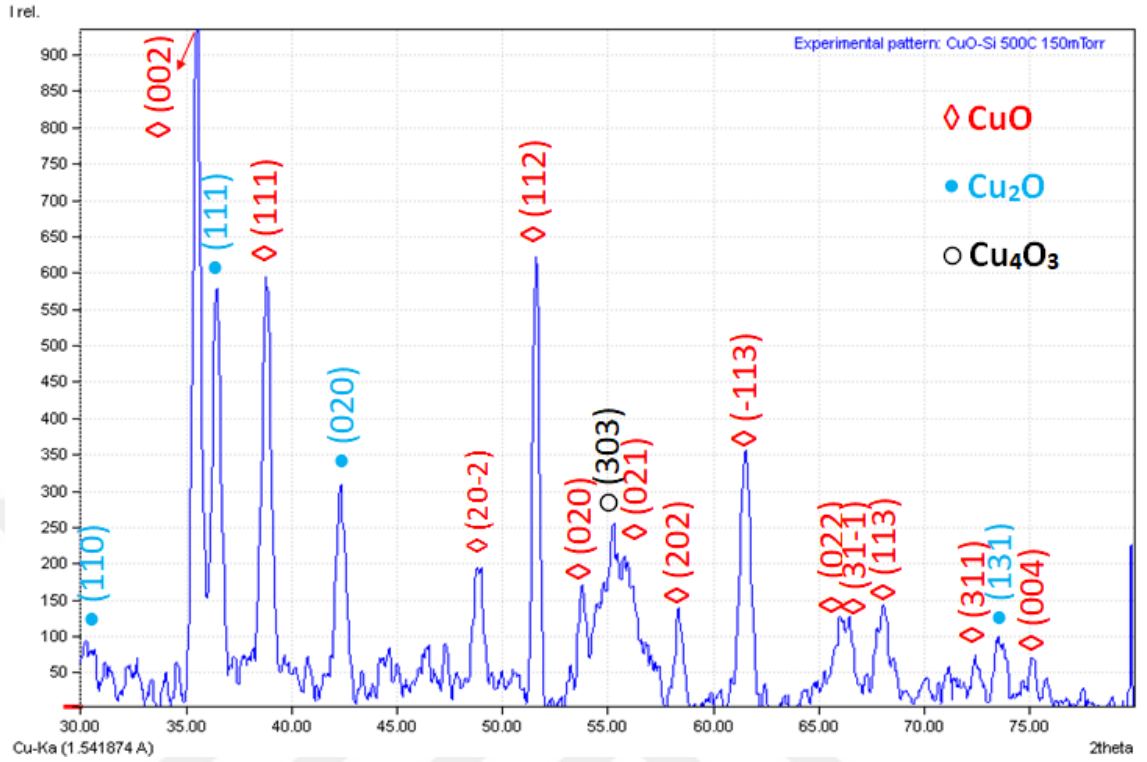
Şekil 4.10. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 50 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 50 mTorr’da hazırlanan ince filmde (Şekil 4.10) CuO’ya ait en şiddetli pik (002) yönelimine aitken (111) yönelimine ait pik değeri oldukça düşük şiddettedir. Cu₂O’ya ait (111), (020), (131) ve (222) pikleri düşük şiddette gözlemlenmiştir.



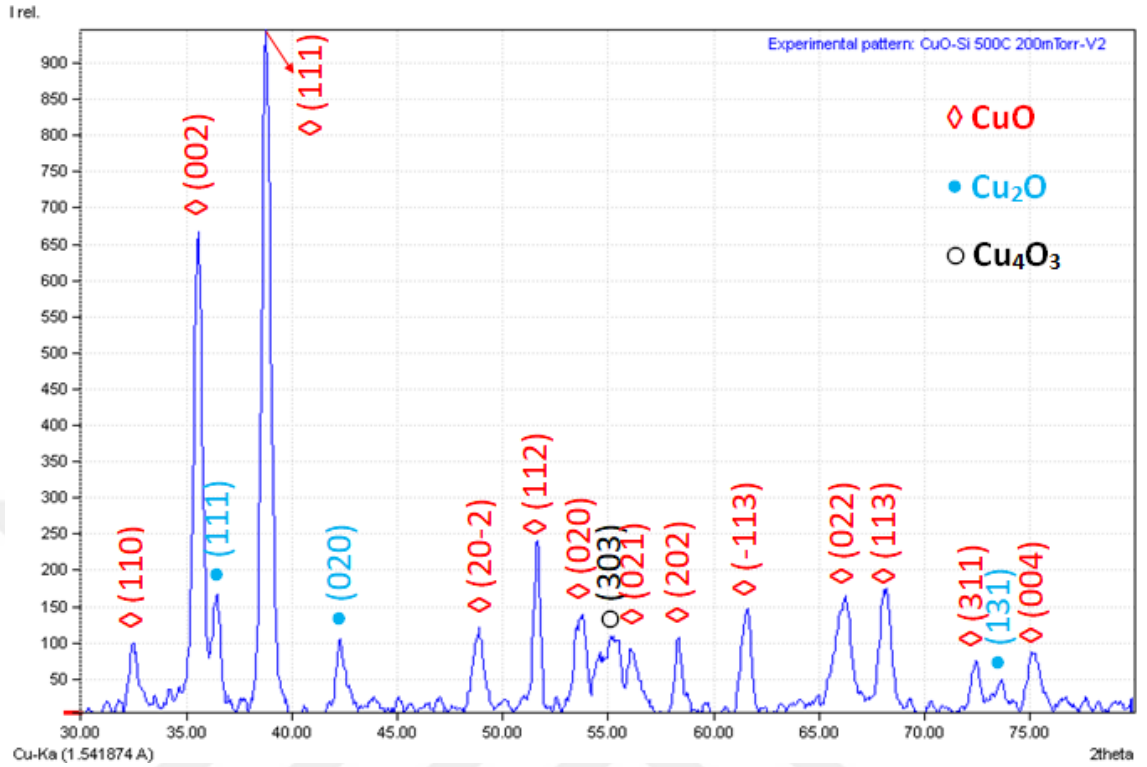
Şekil 4.11. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 100 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 100 mTorr’da hazırlanan ince filmde (Şekil 4.11) CuO’ya ait en şiddetli pik (002) yönelimine aitken (111) yönelimine ait pik şiddeti basınç artışı ile artmıştır. Cu₂O’ya ait (111), (020) ve (131) pikleri ve Cu₄O₃’e ait (303) piki düşük şiddette gözlemlenmiştir.



Şekil 4.12. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 150 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 150 mTorr'da hazırlanan ince filmde (Şekil 4.12) CuO'ya ait en şiddetli pik (002) yönelimine aitken (111) ve (112) yönelimine ait pik değerleri de oldukça yüksek şiddettedir. Cu₂O'ya ait (110) (020) ve (131) pikleri düşük şiddette gözlenmişken (111) şiddeti artmış ve Cu₄O₃'e ait (303) pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.



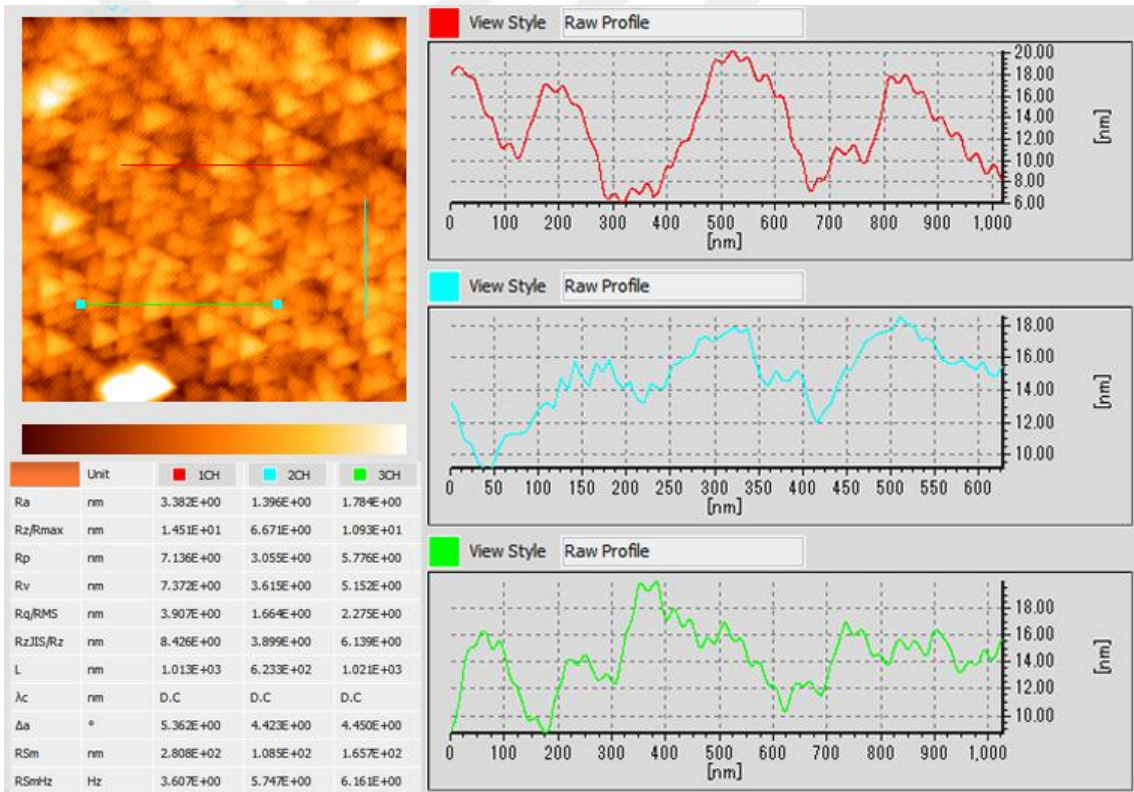
Şekil 4.13. Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 200 mTorr için XRD grafiği

Kaplama sıcaklığı 500 °C, kaplama basıncı 200 mTorr'da hazırlanan ince filmde (Şekil 4.13) CuO'ya ait (111) pik şiddeti artarak en şiddetli pik olmuş, (002) ve (112) pik şiddeti azalmıştır. Cu₂O'ya ait (111) yönelimli pik şiddeti azalmış, (020) ve (131) pikleri düşük şiddette görülmüştür. Cu₄O₃'e ait (303) piki düşük şiddette gözlemlenmiştir.

PLD yöntemi ile silisyum alttaş üzerine bakır oksit kaplama işlemi sonucu yapılan GIXRD analizleri sonucu, biriktirme basıncı sabit tutulup biriktirme sıcaklığı artırıldığı zaman CuO piklerinde azalma olurken Cu₂O ve Cu₄O₃ piklerinde artış gözlenmiştir. GIXRD analiz sonuçları en iyi kristal yapıya sahip CuO elde etmek için düşük basınç ve düşük sıcaklıkta büyütme yapılabileceğini göstermiş ve en iyi sonucun elde edildiği tespit edilmiştir.

4.2. AFM Analizi

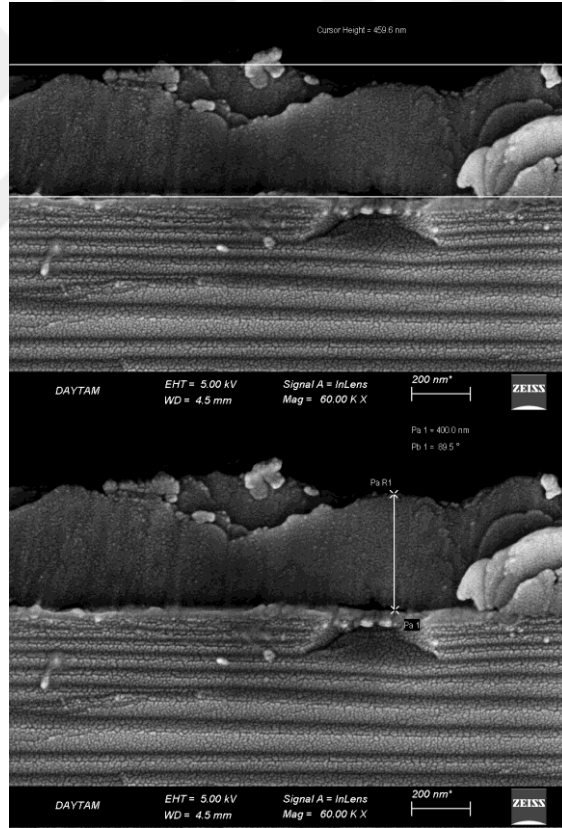
PLD yöntemi ile farklı sıcaklık ve basınçlarda hazırlanan bakır oksit ince filmlerden silisyum alttaş üzerine en iyi kristallikte biriktirilen ince filmin (300 °C 100 mTorr'da) yüzey pürüzlülüğünü tespit etmek için, Atatürk Üniversitesi DAYTAM'nde bulunan Hitachi 5100N marka AFM cihazı ile yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. İncelenen bakır oksit ince filmin AFM yüzey görüntüsü ve yüzey profili (Şekil 4.14) alınarak, aritmetik ortalama pürüzlülüğü (R_a) belirtilen kırmızı, yeşil ve mavi doğrular boyunca alınmış ve bunların ortalaması hesaplanarak 2,19 nm bulunmuştur. Tepe-çukur arası değerler ise maksimum 14,5 nm'dir.



Şekil 4.14. 300 °C ve 100 mTorr'da büyütülen bakır oksit ince filmin AFM yüzey görüntüsü ve R_a değerleri

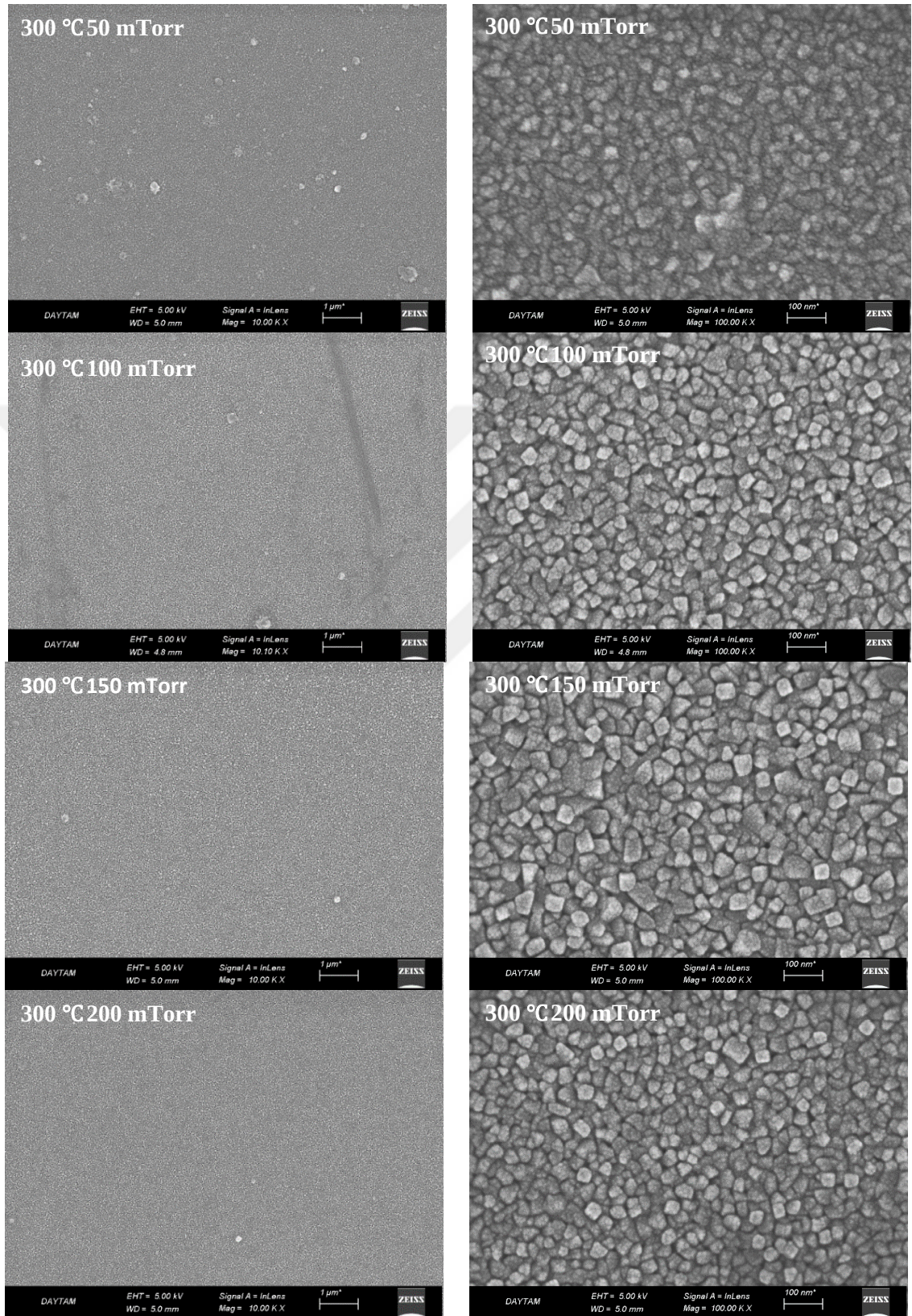
4.3. SEM Analizleri

PLD yöntemi ile büyütülen bakır oksit ince filmlerin sıcaklık ve basınç değişimi ile yüzey morfolojisinin ve tanecik boyutunun nasıl değiştiği hakkında yorum yapabilmek için Atatürk Üniversitesi DAYTAM’nde bulunan Zeiss Sigma 300 marka SEM cihazı ile yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. En iyi kristallığe sahip bakır oksit ince filmin (300 °C ve 100 mTorr) yatay kesitinden alınan 60 000 büyütme oranındaki SEM yüzey görüntüsü (Şekil 4.15) incelendiği zaman silisyum alttaş üzerine bakır oksit kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığı ve film kalınlığının 400 - 460 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

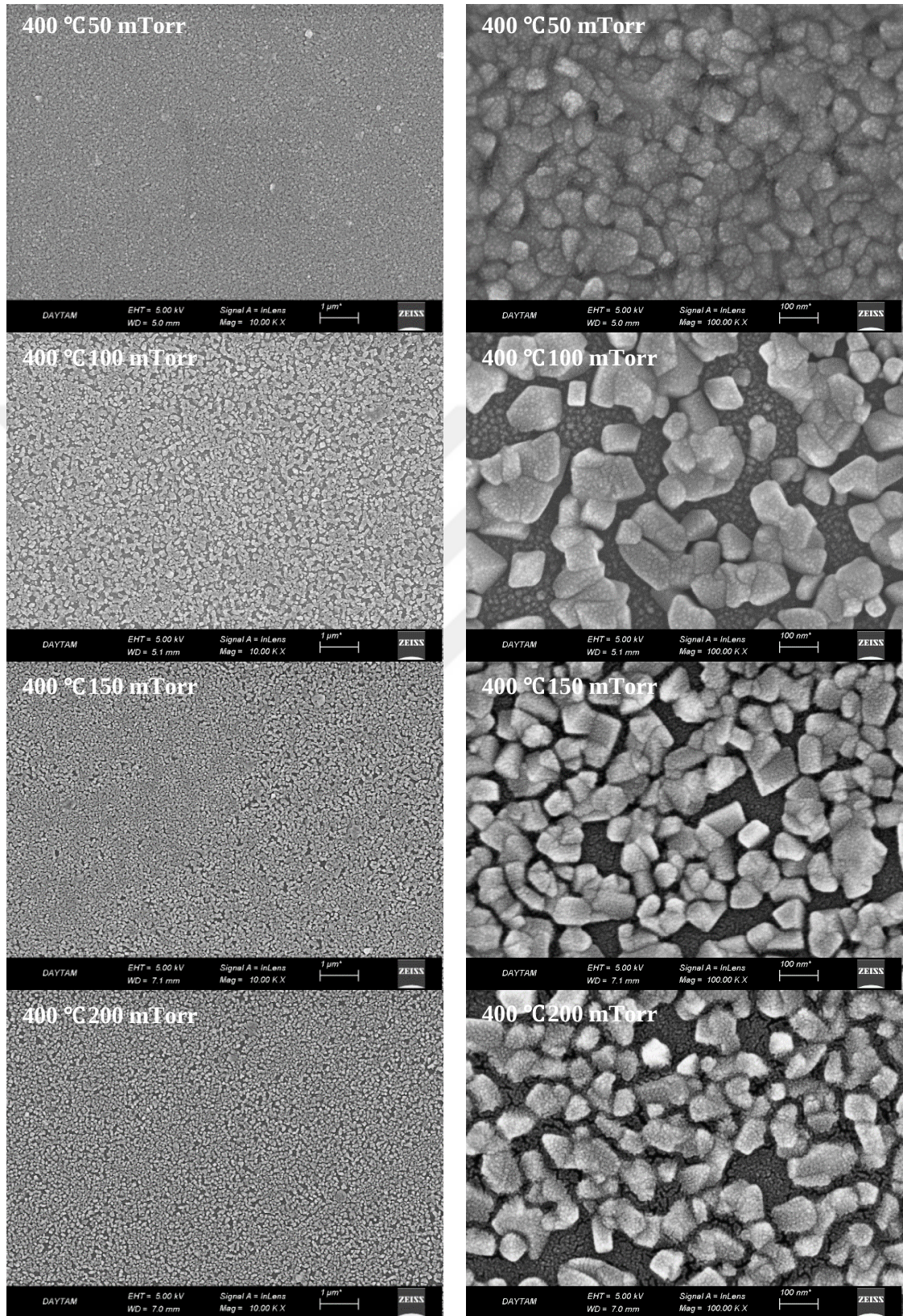


Şekil 4.15. 300 °C ve 100mTorr basınçta büyütülen bakır oksit filmine ait 60 000 büyütmeli SEM kesit görüntüsü

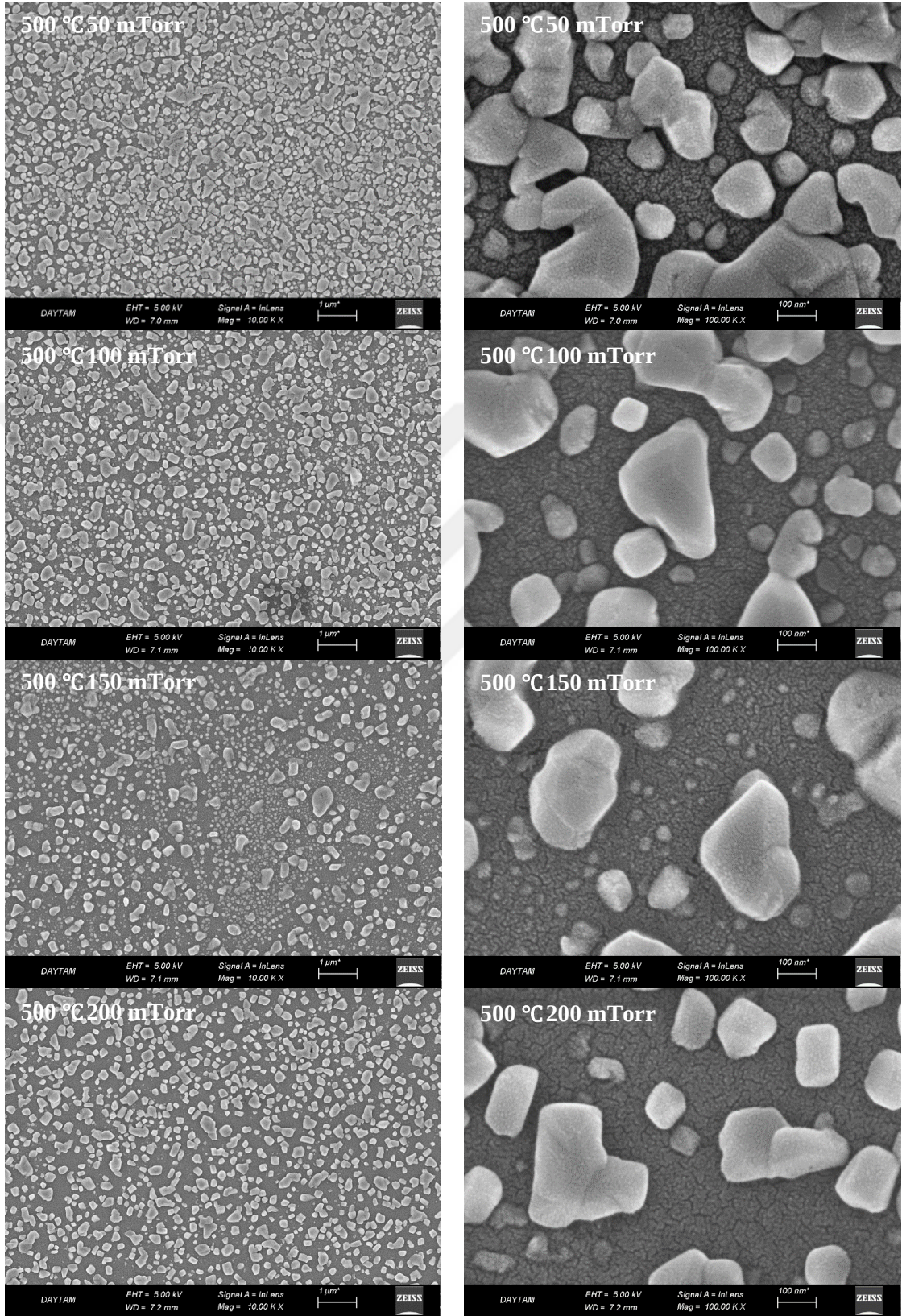
Yüzey karakterizasyonu için 300 - 500 °C ve 50 - 200 mTorr aralığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeylerinden 10 000 ve 100 000 büyütme oranlarıyla SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 4.16 - Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.16. 300 °C kaplama sıcaklığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeyinden SEM görüntüleri



Şekil 4.17. 400 °C kaplama sıcaklığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeyinden SEM görüntüleri



Şekil 4.18. 500 °C kaplama sıcaklığında büyütülen bakır oksit ince film yüzeyinden SEM görüntüleri

Farklı basınçlarda 300 °C'de elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri (Şekil 4.16) incelendiği zaman en büyük tanecik boyutunun 150 mTorr'da, en küçük tanecik boyutunun ise 200 mTorr'da elde edildiği ve tanecik boyutunun 20 - 80 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Yüzeyinde en fazla globül bulunan ince filmin 50 mTorr basınçta elde edilen numune olduğu ve 300 °C'de kaplanan numunelerin yüzeyinde çatlak olmadığı gözlemlenmiştir.

Farklı basınçlarda 400 °C'de elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri (Şekil 4.17) incelendiğinde en büyük tanecik boyutunun 100 mTorr da, en küçük tanecik boyutunun 200 mTorr da elde edildiği ve tanecik boyutunun 40 - 110 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. 150 mTorr ve 200 mTorr basınçlarında yapılan kaplamalar arasında herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.

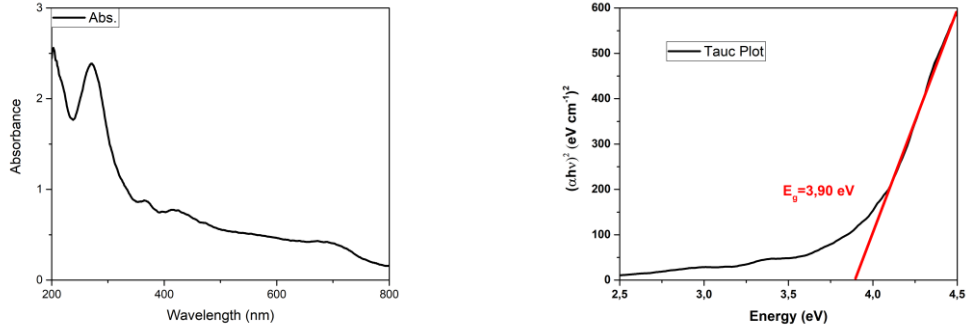
Farklı basınçlarda 500 °C'de elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiği zaman en büyük tanecik boyutunun 50 mTorr'da, en küçük tanecik boyutunun 200 mTorr'da elde edildiği ve tanecik boyutunun 25 - 140 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. 150 mTorr'da yüzeydeki partikül sayısının daha seyrek olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.18).

Yüzeylerde çatlak olmadığı, yüzeyde belli bölgelerde hedeften kopan globüller olduğu ve büyütme sıcaklığı arttıkça yüzeylerin pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir.

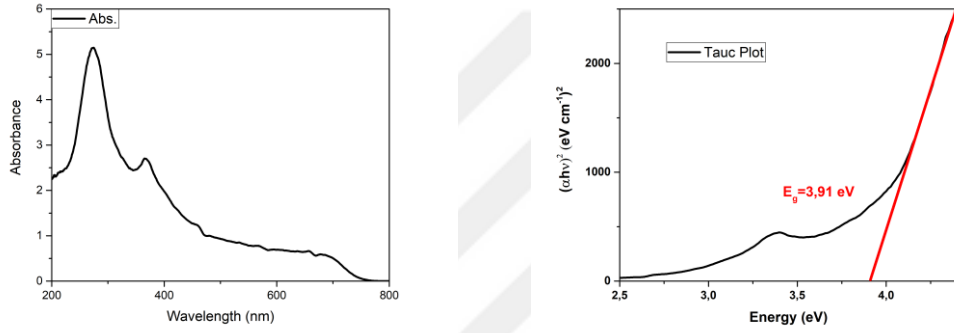
4.4. UV-VIS Analizleri

Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS karakterizasyonu için Atatürk Üniversitesi DAYTAM'nde bulunan Shimadzu UV 3600 Plus marka UV-VIS spektrometresi kullanılmıştır. Bant aralığı hesaplaması için öncelikle bakır oksit ince filmlerin soğurma değerleri kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizilmiş ve grafik üzerinde teğet çizimi yapılarak enerji bant aralıkları bulunmuştur (Şekil 4.19-4.21).

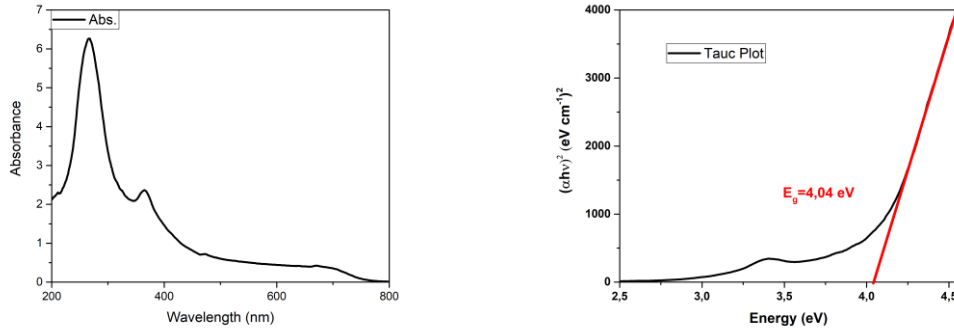
CuO/Si 300°C 50mTorr



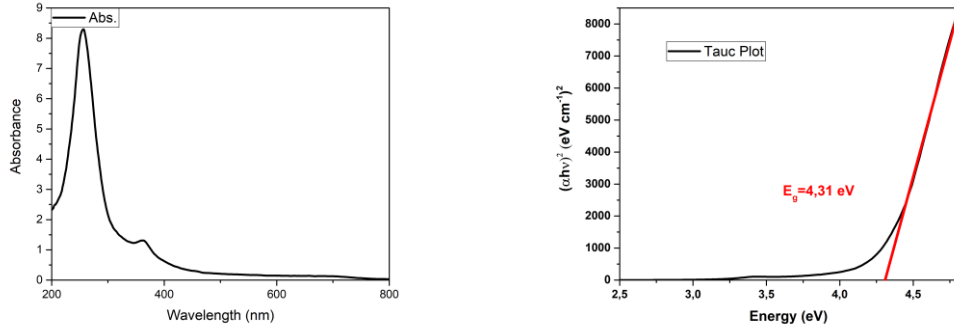
CuO/Si 300°C 100mTorr



CuO/Si 300°C 150mTorr

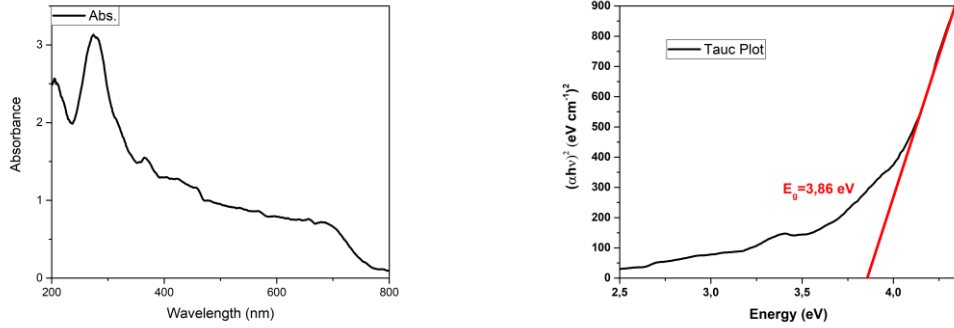


CuO/Si 300°C 200mTorr

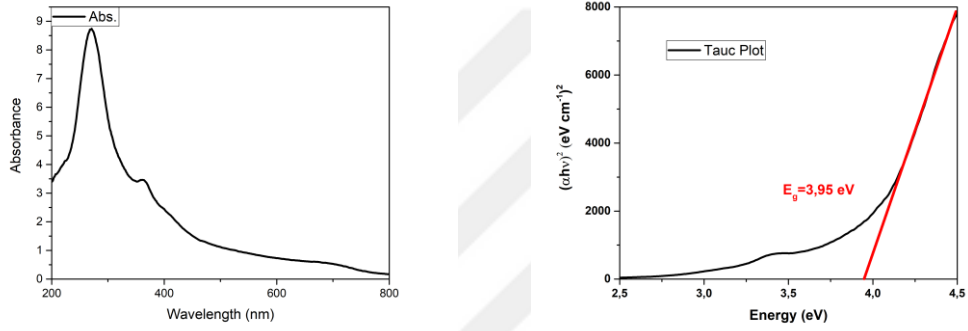


Şekil 4.19. 300 °C'de büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları

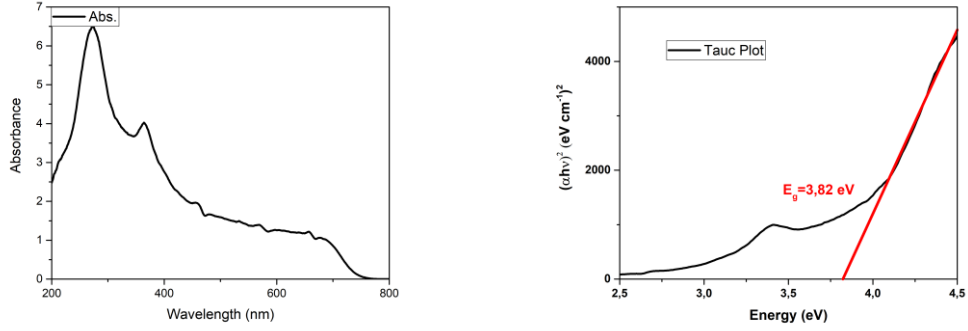
CuO/Si 400°C 50mTorr



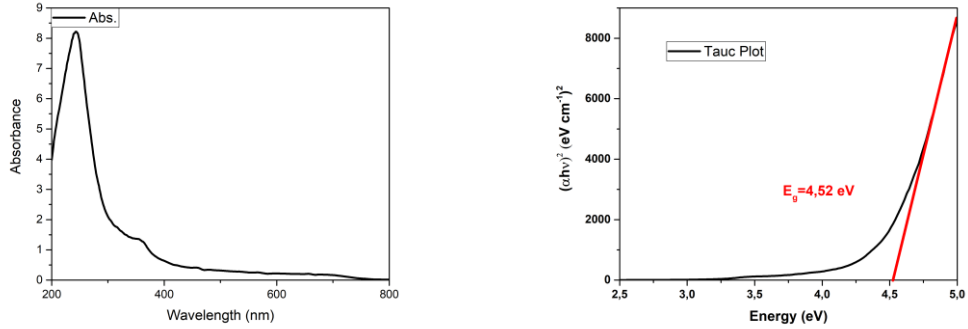
CuO/Si 400°C 100mTorr



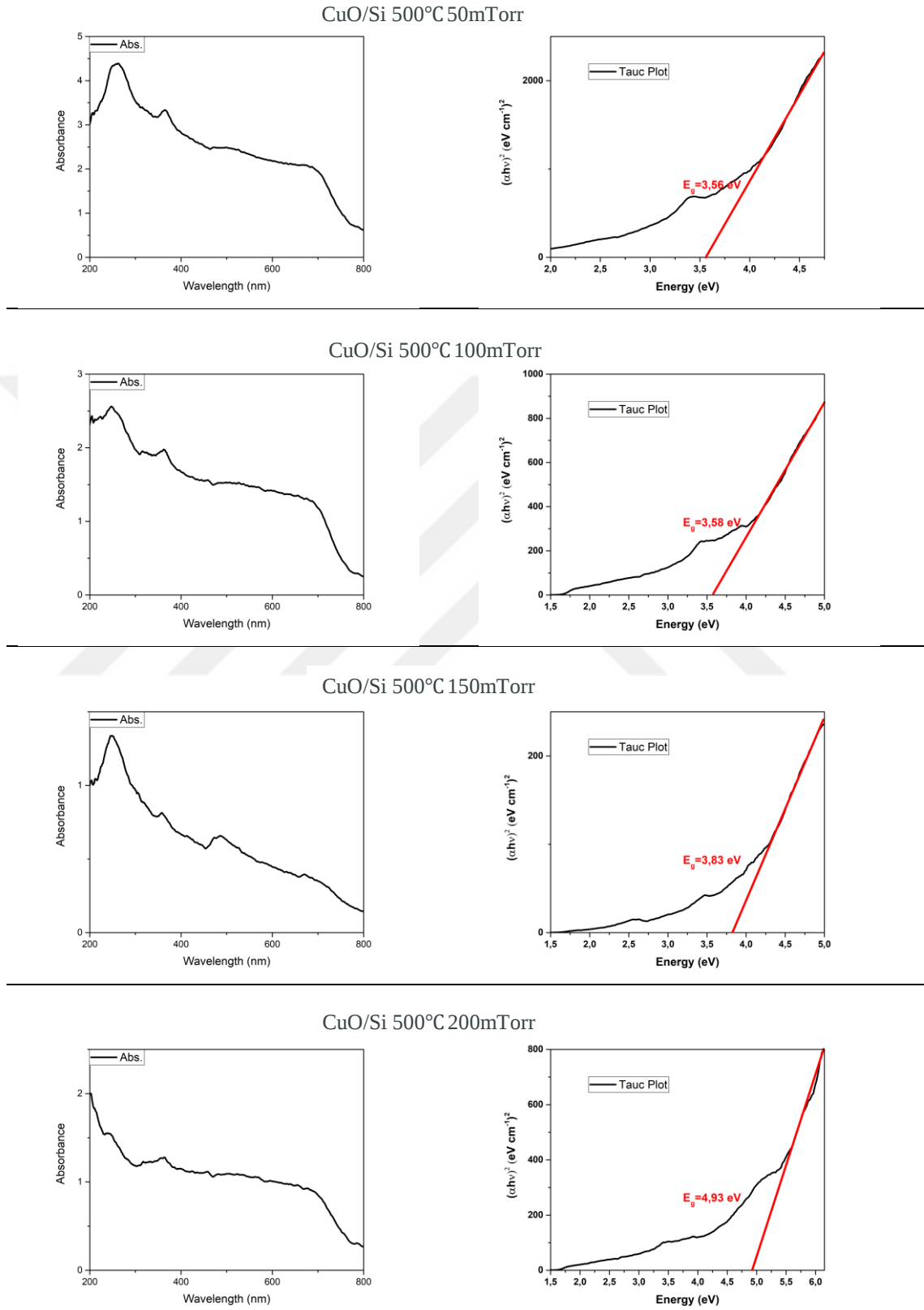
CuO/Si 400°C 150mTorr



CuO/Si 400°C 200mTorr



Şekil 4.20. 400 °C'de büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları



Şekil 4.21. 500 °C'de büyütülen bakır oksit ince filmlerin UV-VIS spektrumları

5. SONUÇ

Bu çalışmada PLD yöntemi ile 300 - 500 °C arasında 100 °C'lik adımlarla ve 50 - 200 mTorr aralığında 50 mTorr'luk adımlarla, bir yüzeyi önceden cilalanmış 7×13 ohm.cm öz dirence sahip B katkılı (100) yönelimli p-tipi silisyum alttaş üzerine, Alfa Aesar marka %99 saflıkta bakır (I) oksit tozun hidrolik pres yardımıyla 30 MPa basınç altında sıkıştırılıp kül fırında 10 saat süreyle 900 °C'de sinterlenmesi ile elde edilen CuO tablet kullanılarak bakır oksit ince filmler büyütülmüştür. Büyütülen CuO ince filmlerin morfolojik özellikleri AFM ve SEM, yapısal özellikleri XRD ve optik özellikleri UV-VIS karakterizasyon yöntemleri ile tayin edilmiştir.

Hedef olarak kullanılan CuO tabletin ve büyütülen tüm bakır oksit numunelerin yapısal özellikleri belirlemek için XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon sonucu bakır oksit ince filmlerin silisyum alttaş üzerine başarılı bir şekilde büyütüldüğü gözlenmekle birlikte, tüm numunelerde baskın olarak CuO'ya ait karakteristik (002) ve (111) pikleri gözlemlenmiştir. Farklı yönelimde pik şiddetlerinin olması CuO'nun polikristal yapıda büyütüldüğünü göstermektedir.

XRD analizleri sıcaklık ve basınç arttıkça CuO pik zirvelerinin küçülüp azaldığını, Cu₂O ve Cu₄O₃ piklerinde artış olduğunu göstermiştir. XRD sonuçları en iyi büyütmenin 300 °C sıcaklığında ve 100 mTorr basıncında yapıldığını ve bu sonuçların hedef olarak kullanılan CuO'ya ait XRD sonuçları ile benzerlik gösterdiğini göstermiştir. En iyi kristalliğe sahip CuO ince film büyütme, düşük sıcaklık ve düşük basınçta elde edilmiştir.

Büyütülen tüm bakır oksit numunelerin morfolojik özelliklerini incelemek için SEM karakterizasyonu yapılmıştır. Alınan SEM görüntüleri CuO partiküllerinin polikristal yapıda büyüdüğünü göstermiştir. Yüzeylerde herhangi bir çatlak tespit edilmemiş, belli bölgelerde hedeften kopan globüllere rastlanmıştır. 300 °C'de CuO partikülleri homojen dağılım göstermektedir. SEM ve XRD sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu tespit

edilmiş ve en iyi bakır oksit büyüme koşullarının 300 °C ve 100 mTorr olduğu gözlemlenmiştir. 300 °C ve 100 mTorr da büyütülen ince filmin yatay kesitinden alınan SEM görüntüsü sonucunda CuO ince filmine ait tabaka net bir şekilde görülmüş ve ince film kalınlığının 400 - 460 nm arasında olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiği zaman en küçük tanecik boyutunun 20 nm, en büyük tanecik boyutunun 140 nm olduğu bulunmuştur. Sıcaklık ve basınç artışı ile CuO tanecik boyutu ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Düşük basınçta büyütülen ince filmlerde partikül sayısının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

En iyi bakır oksit ince film büyütme koşulu olan 300 °C ve 100 mTorr da büyütülen filmin AFM karakterizasyonu yapılarak bakır oksit ince filmin aritmetik ortalama pürüzlülüğü 2,19 nm, tepe-çukur arası değerlerin ise maksimum 14,5 nm olduğu tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün büyük olması, yüzeye gelen ışınların daha az miktarda yansımaya yol açarak soğurulan fotonların artmasını sağlamaktadır.

Büyütülen tüm bakır oksit ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-VIS karakterizasyonu yapılmıştır. UV-VIS soğurma verileri ve bakır oksit ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri çizilmiştir. Hazırlanan $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri üzerine teğet çizilmiş, teğetin enerji eksenini kestiği yer optik bant aralığı olarak alınmıştır. UV-VIS analizlerinde 300 °C'de optik bant aralığı 3,90 - 4,04 eV aralığında; 400 °C'de 3,82 - 4,52 eV aralığında ve 500 °C'de 3,56 - 4,93 eV aralığında hesaplanmıştır. Optik bant aralığının literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Shahid ve ark. 2016; Mohammed ve ark. 2016; Anand ve ark. 2017). Basıncın artması ya da sıcaklığın azalması ile optik bant aralığının arttığı gözlemlenmiştir.

UV-VIS karakterizasyonunda bakır oksit ince filmlerin minimum ve maksimum soğurduğu dalga boyları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. İnce filmlerin soğurdukları dalga boyları

Numune	Soğurulan dalga boyları	
300 °C 50 mTorr	204	270
300 °C 100 mTorr	272	367
300 °C 150 mTorr	262	362
300 °C 200 mTorr	255	362
400 °C 50 mTorr	203	273
400 °C 100 mTorr	269	362
400 °C 150 mTorr	269	365
400 °C 200 mTorr	240	358
500 °C 50 mTorr	258	365
500 °C 100 mTorr	247	362
500 °C 150 mTorr	247	358
500 °C 200 mTorr	243	365

Biriktirilen bakır oksit ince filmlerin hepsi polikristal yapıda olup tek fazlı bakır oksit CuO elde edilememiştir. En iyi sonucu veren 300 °C ve 100 mTorr şartlarında büyütülen numunenin ısıtma işlemi ile tek fazlı CuO haline getirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Aadim, K.A., Hussain, K., and Abdulameer, M.R., 2009. Copper (I) Oxide (Cu_2O) Based Solar Cells - A Review. *Acta Physica Polonica A*, 128 (3), 419-422.
- Abdu, Y. and Musa, A.O, 2015. Effect of Laser Pulse Energy on the Optical Properties of Cu_2O Films by Pulsed Laser Deposition. *Acta Physica Polonica A*, 2 (2), 8-12.
- Akdemir, H.K., 2014. X-Işınları Toz Kırınımı İle Azitromisin'in Kristal Yapısının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Akgül, F.A., 2017. Küprik Oksit/Silisyum Heteroeklemlı Nanodiyotların Fotovoltaik Özellikleri. S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Dergisi, 5 (4), 460-471.
- Anand, B., Muthuvel, A., Mohana, V., 2017. Optical and Structural Properties Ni Doped CUO Nanoparticles Using Chemical Precipitation Method. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, 45 (98), 638-642.
- Anutgan, A., 2017. Amorf Silisyum Bazlı Diyotlarda Negatif Sığa Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Karabük.
- Ardağ, Y., 2012. Güneş Pili Karakteristiklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Askeland, D. R., Fulay P. P., Wright W. J., 2011. The science and engineering of materials, sixth edition. Ed: Bha*p0ttacharya D. K. Cengage Learning, Canada, 62.
- Aydoğan, S., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım. Erzurum. Sayfa 339,340,341.
- Aydoğan, Z., 2009. Silisyum Yüzeyinde Toplanan Atom veya Molekülün Atomik ve Elektronik Özellikleri. Doktora Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Balamurugan, B., Mehta, B. R., and Shivaprasad, S. M., 2001. Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu_2O nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 79 (19), 3176-3178.
- Balamurugan, B., Mehta, B.R., 2001. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*, 396 (2001), 90-96.
- Bayansal, F., 2009. Katkılı-Katkısız Bakır Oksit İnce Filmlerin Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Bind, U.C., Dutta, R.K., Sekhon, G.K., Yadav, K.L., Krishna, J.B.M., Menon,R., Nabhiraj, P.Y., 2009. Ion implantation induced phase transformation and enhanced crystallinity of as deposited copper oxide thin films by pulsed laser deposition. *Superlattices and Microstructures*, 84 (2015) 24–35.
- Chen, A., Long, H., Li, X., Li, Y., Yang, G., Lu,P., 2009. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu_2O and CuO films by pulsed laser deposition. *Vacuum*, 83 (2009) 927–930.
- Chopra1, K. L., Paulson, P. D., and Dutta1, V., 2004. Thin-Film Solar Cells: An Overview. *Progress In Photovoltaics: Research and Applications*, 69 (92) 69–92.

- Chowdhury, A., Bijalwan P.K., Sahu, R.K., 2013. Investigations on the role of alkali to obtain modulated defect concentrations for Cu₂O thin films. *Applied Surface Science*, 289 (2014) 430– 436.
- Doğan, F., 2011. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Filipi, G., Cvelbar U., 2012. Copper oxide nanowires: a review of growth. *Nanotechnology*, 23 (2012) 1-16.
- Gao, A., Liu, X.J., Zhang, J.S., Song, M.S., Li, N., 2011. Photovoltaic properties of the p-CuO/n-Si heterojunction prepared through reactive magnetron sputtering. *Journal Of Applied Physics*, 084507 (2012) 29–45.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Kahol, P.K., 2009. Effect of temperature on current–voltage characteristics of Cu₂O/p-Si Schottky diode. *Physica E*, 41 (2009) 876–878.
- Gupta, N., Singh, R., Wu, F., Narayan, J., McMillen, C., Alapatt, G.F., Poole K.F., Hwu, S., Sulejmanovic, D., Young, M., Teeter, G., Ullal H.S., 2012. Deposition and characterization of nanostructured Cu₂O thin-film for potential photovoltaic applications.
- Hasan, A.F.H., 2017. Deposition And Investigation Of Copper Oxide Nano-Particle On Copper Oxide Thin Films. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Hasançebi, Ö., 2006. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Iordanescu, C.R., Tenciu, D., Feraru, I.D., Kiss, A., Bercu, M., Savastru, D., Notonier, R., Grigorescu, C.E.A., 2009. Structure And Morphology Of Cu-Oxides Films Derived From PLD Processes. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6 (2) 863–868.
- Ishizuka, S., Maruyama, T., Akimoto, K., 2000. Thin-film deposition of Cu₂O by reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L786–L788.
- Jacobsen, E.C., 2015. Analysis of the ZnO/Cu₂O Thin Film Heterojunction for Intermediate Band Solar Cell Applications. Yüksek Lisans Tezi, Norwegian University of Science and Technology, Norway.
- Johan, M.R., Suan, M.S.M., Hawari, N.L., Ching, H.A., 2011. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 6094 - 6104.
- Karabat, M.F., 2014. P Tipi Silisyum Tabanlı Altlık Üzerine CuO Maddesinin Kaplanarak Elde Edilen Yapıların Akım İletim Mekanizmaları. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi, Bingöl.
- Karakız, M., 2014. Silisyum ve Germanyum Nanoçubukların Elektron Demeti Biriktirme Sistemi ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Kaur, G., Mitra, A., Yadav, K.L., 2015. Influence of oxygen pressure on the growth and physical properties of pulsed laser deposited Cu₂O thin films. *Mater Electron*, 26 (2015) 9689 - 9699.
- Keleşoğlu, E., 2011. Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri Ve Özellikleri. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Kim, Y.S., Hwang, I.S., Kim, S.J., Lee, C.Y., Lee J.H., 2008. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Sensors and Actuators B*, 135 (2008) 298–303.
- Kırmızıgül, F., 2008. CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kuş, F.Ö., 2010. Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kumaresan, N., Ramamurthi, K., Mathuri S., Sinthiya, M.M.A., 2015. Solid State Synthesis Of CuO Nanoparticles For Photo Catalytic Application. *International Journal of ChemTech Research*, 7 (3), 1598–1602.
- Lawskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K., 2003. Charge distribution and chemical bonding in Cu₂O. *PHYSICAL REVIEW B* 67, 075102 (2003) 1–8.
- Liu, X., Xu, M., Zhang, X., Wang, W., Feng X., Song, A., 2017. Pulsed-laser-deposited, single-crystalline Cu₂O films with low resistivity achieved through manipulating the oxygen pressure. *Applied Surface Science*, 435 (2018) 305–311.
- Lu, Y.M., Chen, C.Y., Lin, M.H., 2005. Effect of hydrogen plasma treatment on the electrical properties of sputtered N-doped cuprous oxide films. *Materials Science and Engineering B*, 118 (2005) 179–182.
- Madera, R.G.B., Martinez, M.M., Vasquez, M.R., 2018. Effects of RF plasma treatment on spray-pyrolyzed copper oxide films on silicon substrates. *Japanese Journal of Applied Physics* 57, 01AB05 (2018) 1–5.
- Maruyama, T., 1998. Copper oxide thin Films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 56 (1998) 85-92.
- Menşur, E., 2002. Sol-Jel yöntemi ile CuO ince filmlerinin elde edilmesi ve mikroyapısal ve optik karakterizasyonu. Yüksek lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, (Yayınlanmış). Kocaeli
- Meriç, E., 2018. Efficiency Studies Of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cell. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Mohammed, K.I., Jasim, A.S., Rashid, S.N., 2016. Effect of Annealing by CO₂ Laser on Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Prepared by Sol – Gel Method. *Science and Education Publishing*, 4(3) 59–63.
- Musa, I.M., Abdu, Y., 2016. Fabrication of p-Cu₂O/n-Cu₂O for Photovoltaic Applications. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, 33 (2016) 271–276.
- Oruç, E., 2007. Silisyum Güneş Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri ve Üretim Teknolojileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Özaslan, D., Güneş, M., Gümüş, C., 2016. Sıkar metodu ile hazırlanan Cu₂O ince filmlerin fiziksel özellikleri. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, 23 (7), 854-857.
- Özdemir, R., Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Öz direnç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2010.

- Özmenteş, R., Temırcı, C., Özkartal, A., Ejderha, K., Yıldırım, N., 2018. Characterization of CuO/n-Si heterojunction solar cells produced by thermal evaporation. *Materials Science-Poland*, 36 (4), 668-674.
- Öztürk, Y., 2010. Garnet Esaslı Nano Filmlerin Üretilmesi ve Manyeto Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Özüğur, B., 2012. SiO₂ Esaslı Nanomalzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Poortmans, J., Vladimir A., 2006. Characterization and Applications; Thin Film Solar Cells Fabrication. Ed: Capper P. John Wiley & Sons Ltd, Belgium, 19.
- Rahmana, A., Gharagozlou, M., 2012. Preparation and properties of semiconductor CuO nanoparticles via a simple precipitation method at different reaction temperatures. *Opt Quant Electron*, 44 (2012), 313–322.
- Samarasekara, P., 2010. Characterization of Low Cost P-Cu₂O/N-Cuo Junction. *Physics*, 2 (4), 1–8.
- Seçkin, E., 2010. Titanyum Anodizasyonu Yöntemi ile Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretilmesi ve Verim Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Shahid, T., Arfan, M., Ahmad, W., Bibi, T., Khan, T.M., 2016. Synthesis and doping feasibility of composite-hydroxide-mediated approach for the Cu_{1-x}Zn_xO nanomaterials *Advanced Materials Letters*, 7 (8), 100–150.
- Shrestha, K.M., Sorensen, C.M., Klabunde, K.J., 2010. Synthesis of CuO Nanorods, Reduction of CuO into Cu Nanorods, and Diffuse Reflectance Measurements of CuO and Cu Nanomaterials in the Near Infrared Region. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 14368–14376.
- Siddiqui, H., Para, M.R., Pandey, P., Singh, N., Qureshi, M.S., Haque, F., 2012. A Review: Synthesis, Characterization and Cell Performance of Cu₂O Based Material for Solar Cells. *Oriental Journal Of Chemistry*, 28 (3), 1533–1545.
- Simonet, P., Bischoff, D., Moser A., Ihn T., Ensslin K., 2015. Graphene nanoribbons: Relevance of etching process. *Journal Of Applied Physics* 117, 184303 (2015), 1–5.
- Soykan, Ü., 2019. Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) Bileşiminin Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) Tekniğiyle İnce Film Olarak Büyütülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Tatar, D., 2015. Spray Pyrolysis Yöntemi ile Farklı Altlık Sıcaklığında Elde Edilen SnO₂ ve SnO₂: F İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özelliklerine, Altlık Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Uzun H., Fındık F., Salman S., 2003. Malzeme Biliminin Temelleri. Değişim Yayınları, İstanbul. 247s.
- Wang, X., Hanson, J.C., Frenkel A.I., Kim J.Y., Rodriguez J.A., 2004. Time-resolved Studies for the Mechanism of Reduction of Copper Oxides with Carbon Monoxide: Complex Behavior of Lattice Oxygen and the Formation of Suboxides. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 13667-13673.
- White, B., Yin, M., Hall A., Le D., Stolbov, S., Rahman, T., Turro, N., O'Brien, S., 2006. Complete CO Oxidation over Cu₂O Nanoparticles Supported on Silica Gel. *Nano Letters*, 6 (9), 2095-2098.

- Xu, H., Wang, X., Zhu, W., 2006. Shape Evolution and Size-Controllable Synthesis of Cu₂O Octahedra and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 13829-13834.
- Yeşilçubuk, S.A., 2002. Reaktif DC Magnetron Sıçratma Tekniği ile n-Tipi Silisyum Altlık Üzerine Bakıroksit İnce Film Biriktirme. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Yıldız, Z.K., 2018. TiO₂Based Dye Sensitized Solar Cells Obtained By Sol-Gel Method. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara.
- Yoon, K.H., Choi, W.Y., Kang, D.H., 2000. Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an n-Si substrate. *Thin Solid Films*, 372 (2000), 250-256.
- Yu, L., Xiong, L., Yu, Y., 2015 Cu₂O Homojunction Solar Cells: F- Doped N- type Thin Film and Highly Improved Efficiency. *ACS Publications*, 119 (2015), 22803-22811.
- Yurtcan, M.T., 2011. YBCO İnce Filmlerin Darbeli Lazer Yığma Tekniğiyle Hazırlanması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Yüçetürk, G., Barut, H.B., 2017. Hafifletilmiş Silisyum Harcının Değerlendirilmesi. *Uluslararası Sürdürülebilir Mühendislik ve Teknoloji Dergisi*, 1 (1), 7-14.
- Zhang, J., Liu, J., Peng, Q., Wang, X., Li, Y., 2006. Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors. *Uluslararası Sürdürülebilir Mühendislik ve Teknoloji Dergisi*, 18 (2006), 867-871.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2011 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 2014 yılında Atatürk Üniversitesinde Nanomalzeme Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2012 Eylül ayı itibariyle Millî Eğitim Bakanlığında öğretmen olarak görev yapmaktadır.

