

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SİS KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN Cu_2O
YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Ece KUTLU NARİN

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

SİS KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN Cu_2O YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Ece KUTLU NARİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ş. Barış EMRE
Eş Danışman: Prof. Dr. S. Bora LİŞESİVDİN

Bu tez çalışmasında sis-CVD tekniği ile büyütülen Cu_2O ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Cu_2O ince filmlerin büyüme davranışları, kullanılan sıvı öncülün pH değeri, büyütme sıcaklığı ve ITO ve FTO kaplı cam, c- Al_2O_3 ve Silisyum farklı kristal örgülere sahip alttaşılarla ilgili olarak incelenmiştir. Cu_2O ince filmlerin fiziksel özellikleri XRD, AFM, SEM, EDS, Raman spektroskopisi, UV-görünür bölge spektrofotometre ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Büyütülen Cu_2O ince filmlerin tümünde, kübik Cu_2O kristalinin karakteristik piki olan (111) pikinin baskın olduğu ve polikristal bir büyüme davranışı görülmüştür. Sıcaklığa bağlı büyütme süreçlerinde, artan büyütme sıcaklığı ile birlikte 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarda CuO kristal fazının oluştuğu görülmüştür. Büyütülen Cu_2O ince filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 300 nm ile 550 nm aralığında bulunmuştur. Optik ölçümler sonucunda Cu_2O ince filmlerden alınan ölçümlerde 400-1100 nm aralığında maksimum geçirgenliğin %70 olduğu görülmüştür. Büyütülen Cu_2O ve CuO ince filmler oda sıcaklığında gerçekleştirilen Hall etkisi ölçümleri sonucunda p-tipi yarıiletken davranış sergilemiştir. Elde edilen bulgular kapsamında yapısal ve optik özellikleri açısından kaliteli Cu_2O ince filmlerin, sıvı öncülün pH değerinin 10 ve büyütme sıcaklığının ise 300 °C olduğu deneysel parametreler ile belirlenmiştir. Tek kristal alttaşlar c- Al_2O_3 ve Si üzerine gerçekleştirilen büyütme süreçlerinde ince filmlerin alttaşın örgüsünden bağımsız olarak kendi kristal fazında büyüdüğü belirlenmiştir. Optoelektronik uygulamalar ve literatür için elde edilen bulgular önem taşımaktadır.

Ağustos 2024, 93 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sis-CVD, Cu_2O , pH etkisi, Farklı sıcaklık, Farklı alttaş

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Cu₂O SEMICONDUCTOR THIN FILMS GROWN BY MIST CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

Ece KUTLU-NARİN

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

Supervisor: Prof. Dr. Ş. Barış EMRE
Co-Supervisor: Prof. Dr. S. Bora LİŞESİVDİN

In this study, the structural, electrical, and optical properties of Cu₂O thin films grown by the Mist-CVD method were investigated. Cu₂O thin film growth behaviors were analyzed depending on the pH value of the used liquid precursor, growth temperature, and substrates, as ITO and FTO-coated glass, c-Al₂O₃, and Silicon had different crystal lattices. The physical properties of Cu₂O thin films were carried out via XRD, AFM, SEM, EDS, Raman spectroscopy, and UV-visible spectrophotometer measurements. It was determined that all of the grown Cu₂O thin films had the dominant (111) diffraction peak, which is the characteristic peak of the cubic structure of Cu₂O, and the polycrystalline growth behavior was observed. In temperature-dependent growths, it was observed that the CuO crystal phase was formed with increasing growth temperatures at 400 °C and 450 °C of temperature. The thickness of Cu₂O thin films was approximately between 300 nm and 550 nm. As a result of optical measurements, it was observed that the measurements taken from Cu₂O thin films had a maximum optical transmittance of 70% in the range of 400-1100 nm. It was determined that the grown Cu₂O and CuO thin films exhibited p-type semiconductor behavior due to Hall effect measurements performed at room temperature. Within the scope of the findings obtained, it was determined by experimental parameters that the pH value of the liquid precursor was 10, and the growth temperature was 300 °C for quality Cu₂O thin films in terms of their structural and optical properties. In the growths performed on single crystal substrates like c-Al₂O₃ and Si, it was determined that thin films were preferred to grow in their crystal phase regardless of the lattice of the substrate. The findings obtained are important for optoelectronic applications and literature.

August 2024, 93 pages

Key Words : Mist-CVD, Cu₂O, pH effect, Different temperature, Different substrate

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamı her zaman destekleyen, ilgisini ve yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ş. Barış EMRE'ye göstermiş olduğu ilgisinden dolayı teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışma hayatım boyunca ve doktora tezimde tam desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi birikimi ile eğitim hayatıma yön veren ve her konuda tüm yardımlarını sağlayan hakkını asla ödeyemeyeceğim sevgili danışman hocam Prof. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN'e göstermiş olduğu sabır ve emeği için çok teşekkür ederim. Tez numunelerinin ölçümlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Abdullah YILDIZ'a teşekkür ederim. Tez çalışmasının olgunlaşmasında ve gelişmesinde emekleri olan Tez İzleme Komitesi üyesi sayın Prof. Dr. Barış AKAOĞLU ayırmış olduğu değerli vakti ve değerli yorumları için teşekkür ederim. Elektriksel ölçümlerin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Emrah SARICA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar arkadaşlarımdan beni destekleyen ve motive eden Tuğçe HAN'a ve çeşitli ölçümlerimde yardımcı olan ve bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen Öğr. Dr. Abdullah ATILGAN'a teşekkür ederim.

Bu tez aşamasında gerekli kimyasal ve ölçüm analizleri Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FGA-2022-7619 bilimsel kodu ile desteklenmiştir.

Bugüne gelmemde ve bana olan inançlarını asla yitirmeyen, verdiğim kararlarımın her zaman arkasında olan sabırlı aile üyelerim, abim Rezan KUTLU'ya, zorluklara karşı her zaman her konuda beni destekleyen babam Ahmet KUTLU'ya, en yakın arkadaşım, tanıdığım en muhteşem, güzel insan annem Şerife KUTLU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışmalarım ve akademik hayatımda verdiği destekler için meslektaşım, yol arkadaşım ve sevgili eşim Polat NARİN'e çok teşekkür ederim. Ve hayatımıza hızlı bir giriş yapan kızım Parla NARİN'e ithaf ediyorum.

Ece KUTLU-NARİN
Ankara, Ağustos 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1 Bakır Oksit (CuO_x) Fazları	7
2.2 Cu_2O Kristalinin Yapısal Özellikleri	8
2.3 Cu_2O Kristalinin Elektronik Özellikleri	10
2.4 Cu_2O Kristalinin Optik Özellikleri	11
2.5 Cu_2O Büyütmelerinde Alttaş Seçimi	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	16
3.1 İnce Film Büyütme Yöntemleri.....	16
3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	18
3.2.1 Termal buharlaşma.....	19
3.3 Çözelti Temelli Kimyasal Yöntemler (SBC)	20
3.3.1 Sol-jel Yöntemi	20
3.3.2 Sprey piroliz yöntemi.....	21
3.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	22
3.4.1 Düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme (LPCVD)	24
3.4.2 Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD)	24
3.4.3 Atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme (APCVD).....	25
3.4.4 Sis Kimyasal Buhar Biriktirme (Mist-CVD).....	25
3.5 Ultrasonik Titreştirici ile Sis Üretimi	29
3.5.1 Kapiler (Kılcal) Dalga Hipotezi	29

3.6 Sıvı Öncül Hazırlanması	31
3.7 Alttaşların Temizlenmesi	34
3.8 Cu₂O Büyütmeleri İçin Deneysel Şartlar	35
3.8.1 pH etkisinin incelenmesi	35
3.8.2 Büyütme sıcaklığının etkisinin incelenmesi	36
3.8.3 Farklı alttaş kullanımının etkisinin incelenmesi	37
3.9 Büyütülen İnce Filmlerin Karakterizasyonları.....	37
3.9.1 X-ışınları kırınımı (XRD)	38
3.9.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	40
3.9.3 Taramalı Elektron Mikroskobu	42
3.9.4 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi	43
3.9.5 Raman Spektroskopisi	45
3.9.6 Hall Etkisi Ölçümleri	47
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	49
4.1 Çözelti pH Değerlerinin Cu₂O Büyüme Davranışı Üzerine Etkisi	49
4.2 Büyütme Sıcaklığının Cu₂O İnce Filmlerin Büyüme Davranış Üzerine Etkisi .	58
4.3 Farklı Alttaşlar Üzerine Cu₂O Büyütmeleri	70
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom
a_0	Örgü parametresi
c_0	Örgü parametresi
°C	Santigrat celsius
d	Düzlemler arası mesafe
D	Kristalik boyutu
E_g	Yasak bant aralığı
h	Miller indisi
k	Miller indisi
i	Miller indisi
l	Miller indisi
m^2	Metrekare
m_e^*	Elektron etkin kütlesi
m_h^*	Deşik etkin kütlesi
M	Molarite
N	Mol sayısı
V	Hacim
A	Optik Soğurma
mm^2	Mikrometrekare

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ALD	Atomik Katman Biriktirme
NaOH	Sodyum hidroksit
HCl	Hidroklorik asit
ASTN	Aseton
C-Al ₂ O ₃	C-yüzlü Safir alttaş
DLE	Derin Seviye Emisyonu

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
LPCVD	Düşük Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	Plazma ile Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme
APCVD	Atmosferik Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DiS	Deiyonize saf su
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
ETN	Etanol
FET	Alan etkili transistör
TCO	Şeffaf İletken Oksit malzemeler
FTO	Flor katkılı Kalay Oksit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
İPN	İzopropanol
H	Hidrojen atomu
V_{Cu}	Bakır Boşluk Kusuru
V_O	Oksijen Boşluk Kusuru
Cu_i	Bakır Ara Yerleşimi
O_i	Oksijen Ara Yerleşimi
LD	Lazer diyot
PLD	Darbeli Lazer Biriktirme
LED	Işık yayan diyot
MBE	Moleküler demet epitaksi
MC	Mikroskop camı
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
AgS	Gümüş Sülfür
ZnO	Çinko oksit
Cu	Bakır atomu
CuO	Bakır II Oksit
Cu ₂ O	Bakır I Oksit
N	Azot atomu
O	Oksijen atomu

P	Fosfor atomu
PLD	Pulslu Lazer biriktirme
RF	Radyo frekansı
Rs	Kaya-tuzu kristal fazı
RMS	Kök kare ortalama
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silikon
Ge	Germanyum
SİS-CVD	Sis kimyasal buhar biriktirme
UT	Ultrasonik titreştirici
UV	Ultraviyole
Wz	Hekzagonal kristal fazı
XRD	X-ışınları kırınımı
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
SBC	Çözelti Temelli Kimyasal İşlemler
PV	Fotovoltaik Hücreler
ASE	Atomic Simulation Environment

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil 1.1 Cu ₂ O temelli bazı uygulamalar	3
Şekil 1.2 Yıllara göre Cu ₂ O içerikli yayın sayısı (veriler Web of Science üzerinden taranmıştır).....	4
Şekil 1.3 Yıllara göre Sis-CVD yöntemiyle gerçekleştirilen yayın sayısı (veriler Web of Science üzerinden taranmıştır)	5
Şekil 2.1 Kübik Cu ₂ O, monoklinik CuO ve tetragonal Cu ₄ O ₃ 'un birim hücreleri.....	8
Şekil 2.2 Mikroskop camı üzerine büyütülen Cu ₂ O ince filmi.....	8
Şekil 2.3 a) Cisim merkezli kübik (bcc) hücreli Cu ₂ O'nun atomik yapısı. (b) 2x2x2 Süper hücreli Cu ₂ O atomik yapısı. Oksijen atomları kırmızı küreler ile Bakır atomları mavi küreler ile verilmiştir.....	9
Şekil 2.4 Cu ₂ O'nun elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterimi	11
Şekil 2.5 a) Katkısız Cu ₂ O kristalinin geçirgenlik spektrumu ve b) Tauc metodu ile hesaplanmış yasak bant aralığı	12
Şekil 2.6 Brillouin bölgesi merkezine yakın Cu ₂ O'nun E-k diyagramı (solda), bantlar arası geçişleri temsil eden bir bant diyagramı (sağda).....	13
Şekil 3.1 Volmer-Weber (3-boyutlu ada şeklinde büyüme), Frank-Van der Merwe (2-boyutlu katman şeklinde büyüme) ve Stranski-Krastanov (hem katman hem ada şeklinde büyüme)	16
Şekil 3.2 İnce film büyütme yöntemlerinin sınıflandırılması	18
Şekil 3.3 PVD yönteminin şematik gösterimi	19
Şekil 3.4 CVD yöntemi ile kristal büyüme süreci	23
Şekil 3.5 CVD yönteminin şematik gösterimi	23
Şekil 3.6 a) Sıcak duvarlı reaktör, b) Hassas kanallı reaktör, c) Doğrusal kaynaklı Sis-CVD sistemlerine ait şematik gösterim.....	26
Şekil 3.7 Sıcak duvarlı sis-CVD yöntemine ait şematik gösterim	27
Şekil 3.8 Cu ₂ O ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan Sis-CVD Sistemi.....	28
Şekil 3.9 a) Sis buharı oluşturma sistemi, b) kullanılan sıvı öncül.....	29

Şekil 3.10 Kılcal bir dalgadan oluşan bir sis damlacığının gösterimi.....	31
Şekil 3.11 Cu(acac) ₂ 'nin [Cu(CH ₃ COCH ₃) ₂] bakır atomu maviyle, oksijen kırmızıyla, karbon griyle ve hidrojen beyazla şematik bir şekildeki gösterimleri.....	32
Şekil 3.12 a) Cu(acac) ₂ (Cu(O ₂ C ₅ H ₇) ₂), Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), sodyum hidroksit (NaOH) tuzları ve b) Manyetik karıştırıcı yardımı ile oluşturulan çözelti.....	33
Şekil 3.13 Hazırlanan öncülün pH değerini ölçmede kullanılan PH 200E pH metre.....	34
Şekil 3.14 Pirana çözeltisinin hazırlanma prosedürü	35
Şekil 3.15 (a) XRD düzeneğinin gösterimi, (b) yapıcı girişimin oluşması için gerekenleri gösteren bir Bragg kırınımı örneği ve (c) ölçümlerde kullanılan Rigaku Miniflex 600 cihazı.....	39
Şekil 3.16 a) AFM sisteminin temas modundaki şeması, b) AFM-Workshop TT-2 sistemi	41
Şekil 3.17 a) SEM sisteminin şematik gösterimi b) Hitachi SU5000 taramalı elektron mikroskop sistemi.....	43
Şekil 3.18 Shimadzu UV-1700 cihazına ait optik sistem	44
Şekil 3.19 a) Raman şematik gösterimi b) Jasco NRS-4500 Konfokal Raman spektroskopi sistemi	46
Şekil 3.20 Hall Etkisinin temel prensibi.....	47
Şekil 4.1 NaOH ekmeden pH değeri 1,9 olduğunda büyütülen Cu ₂ O kristalinin XRD sonucu.....	50
Şekil 4.2 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin XRD sonuçları.....	51
Şekil 4.3 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin AFM ölçümleri, a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196	52
Şekil 4.4 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin üstten SEM görüntüleri a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.....	53
Şekil 4.5 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin yandan SEM görüntüleri a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.....	54
Şekil 4.6 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin EDS görüntüleri a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.....	55

Şekil 4.7 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin Raman sonuçları.....	56
Şekil 4.8 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik sonuçları.....	57
Şekil 4.9 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin Tauc yöntemiyle hesaplanan yasak bant aralıkları a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.....	58
Şekil 4.10 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait XRD sonuçları.....	60
Şekil 4.11 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait AFM ölçümleri a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201.....	61
Şekil 4.12 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait üstten SEM görüntüleri a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201.....	62
Şekil 4.13 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine yandan SEM görüntüleri a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201.....	63
Şekil 4.14 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait EDS ölçüm sonuçları a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201.....	64
Şekil 4.15 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait Raman ölçümleri	65
Şekil 4.16 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri.....	66
Şekil 4.17 Sıcaklığa bağlı büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlere ait numune fotoğrafları.	66
Şekil 4.18 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerine ait Tauc bant aralıkları.....	67
Şekil 4.19 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu ₂ O-CuO ince filmlerinin faz geçişine ait örgü parametresi ve yasak bant aralığının değişimi.....	68
Şekil 4.20 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu ₂ O ince filmlerine ait XRD sonuçları...	71
Şekil 4.21 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu ₂ O ince filmlerine ait AFM ölçümleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205.....	72
Şekil 4.22 Şekil 4.22 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu ₂ O ince filmlerine ait üstten SEM görüntüleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205.....	73

Şekil 4.23 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait yandan SEM görüntüleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205.....	74
Şekil 4.24 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait EDS ölçümleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205.....	75
Şekil 4.25 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait Raman ölçümleri.....	76
Şekil 4.26 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri a) RB202, b) RB203	77
Şekil 4.27 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmleri için Tauc yöntemiyle hesaplanan yasak bant aralıkları a) RB202, b) RB203.....	77



ÇİZELGELERİN DİZİNİ

Çizelge 2.1 Cu ₂ O kristaline ait yapısal parametreler.....	9
Çizelge 2.2 Dört bölgeden elde edilen dalga boyları ve enerji bant değerleri.....	13
Çizelge 2.3 Farklı alttaşların Cu ₂ O ile ilgili örgü uyumsuzlukları.....	14
Çizelge 3.1 Farklı pH değerleri için gerçekleştirilen Cu ₂ O ince filmlerin büyütme şartları.....	36
Çizelge 3.2 Farklı büyütme sıcaklıklarında gerçekleştirilen Cu ₂ O ince filmlerin büyütme şartları.....	36
Çizelge 3.3 Farklı alttaşlar üzerine gerçekleştirilen Cu ₂ O büyütme şartları.....	37
Çizelge 4.1 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu ₂ O ince filmlerin bazı yapısal ve optik parametreleri.....	53
Çizelge 4.2 Farklı Büyütme sıcaklıkları için Cu ₂ O ve CuO ince filmler için yapısal ve optik parametreler.....	69
Çizelge 4.3 Farklı Büyütme sıcaklıkları için Cu ₂ O ve CuO ince filmler oda sıcaklığı Hall etkisi sonuçları.....	69
Çizelge 4.4 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu ₂ O ince filmler için yapısal ve optik parametreleri.....	78

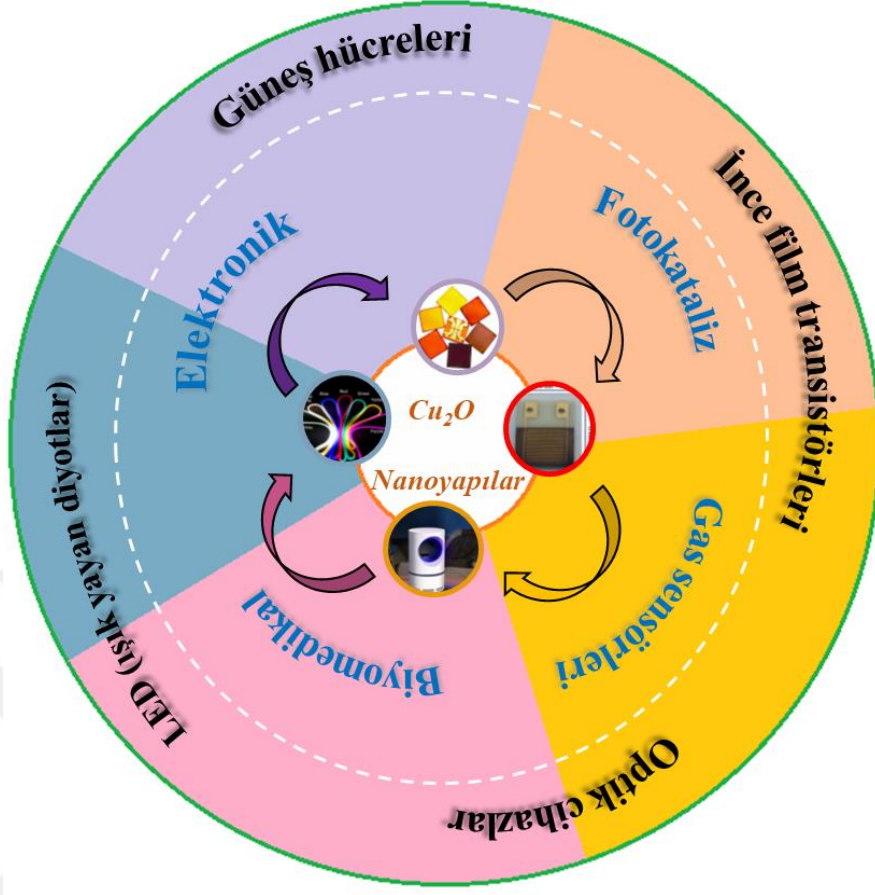
1. GİRİŞ

Yarıiletkenler üzerine yapılan araştırmaların temeli 1872 yılında Volta tarafından öne sürülmüş olup, 1833 yılında Michael Faraday tarafından gümüş sülfür (AgS) direncinin sıcaklık ile birlikte azaldığı ve metallere farklı olduğu gösterilmiştir. Bu davranış literatürde ilk olarak yarıiletken etkisi olarak adlandırılmıştır (Laeri vd. 2006, Busch vd. 1989).

Yarıiletken malzemelerin keşfi ile birlikte yarıiletken teknolojisi, başta enerji sektörü olmak üzere birçok alanda ilerlemiştir. Günümüze kadar uzanan bu yarıiletken malzeme gelişimi modern hayatımızda; elektronik, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED) (aydınlatma), güç elektroniği, termoelektrik ve optoelektronik gibi geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları içerisinde günümüzde şeffaf iletken oksit malzemeler (TCO) üzerine birçok araştırma ve inceleme yapılmıştır (Bdelfatah vd. 2018, Ciria 2023, Tanaka vd. 2004). TCO kristalleri, hem elektrik akımını iletebilen hemde görünür ışık aralığında yüksek şeffaflığa, kimyasal kararlılık ve mekanik sağlamlık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle optoelektronik teknoloji kullanımı alanlarında önemli bir bileşen haline gelmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO), Flor katkılı kalay oksit (FTO) ve Çinko oksit (ZnO) en yaygın kullanılan yüksek optik geçirgenlik ve geniş bant aralığına sahip TCO malzemelere örnektir. Genellikle n-tipi yarıiletken davranış sergileyen TCO malzemelere ek olarak p-tipi şeffaf oksit yarı iletkenlerin geliştirilmesi güneş pilleri ve LED uygulamaları için önemlidir. Bu noktada Bakır (I) oksit (Cu_2O) 500 nm'den yüksek dalga boylarında yüksek optik geçirgenliğe sahip oluşu ve ideal bant aralığı 2.0 -2.7 eV aralığında değişen değerlerine sahip p-tipi bir yarı iletken olması önem taşımaktadır. Cu_2O , özellikle az sayıda p-tipi oksitlerden biri olması, benzersiz elektronik, optik özellikleri ve potansiyel uygulanabilirlikleri açısından önemli malzemelerden biridir (Visibile vd. 2019, Huang vd. 2015, Wang 2019). Bakır iyonunun (Cu^{+2}) küçük iyonik yarıçap değerine sahip oluşu, onun daha sıkı paketlenmiş bir yapı oluşturmasına olanak sağlar ve buda bileşiğin yüksek elektrik iletkenliğine katkıda bulunur. Oksijen iyonunun (O^-) büyük yarıçap değeri ise Cu^{+2} iyonu ile güçlü bağ oluşturmasına olanak sağlar (Wang vd. 2003, He vd. 2005, Huang vd. 2015)

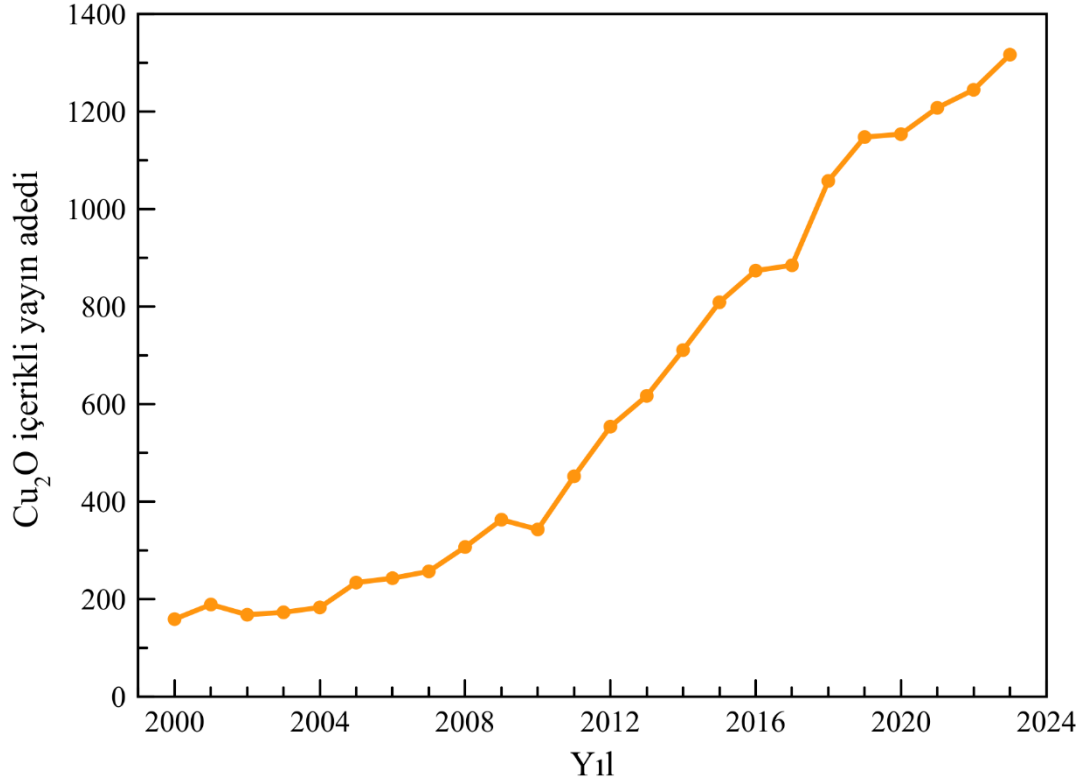
Cu_2O , 1900'lerin başlarında tanınan en eski yarıiletken özelliklerinden dolayı zengin bir geçmişe sahiptir. 1924'te ilk yarı iletken cihazlardan biri olan bakır kontaklı Cu_2O üzerinde kullanılan ve daha sonra Schottky kontağı olarak tanınacak bir doğrultucu bağlantı oluşturmuştur (Rai vd. 1988, Starr vd. 1936, 14]. Bununla birlikte, Brattain ve Bell'in 1956 yılında Nobel ödülü almasına yol açan ve bugün bildiğimiz yarı iletken cihaz fiziğinin temelini oluşturan silikon (Si) ve germanyum (Ge) transistörler üzerine yapılan çalışmalara da öncülük etmiştir. O zamandan bu yana Cu_2O üzerinde geniş çapta çalışılan bir malzeme oldu ve aynı zamanda fotoelektrik etkinin gözlemlendiği ilk malzemelerden biriydi; ancak 1940'larda yüksek kaliteli Ge ve Si üretiminin keşfedilmesinden sonra Cu_2O hücrelerine olan ilgi azalmıştır. Yenilenebilir enerjiye olan talebin artması nedeniyle, olası büyük ölçekli güneş pili soğurucu malzemesine olan ilgi yeniden artmıştır. O zamandan beri Cu_2O yarıiletken kristali büyük ilgi görmemiştir. Bununla birlikte, Cu_2O 'de ortaya çıkan kolay, kurulum maliyeti düşük çevre dostu çeşitli büyüme teknikleri ile çeşitli optoelektronik uygulamalara entegrasyon yeteneğiyle son zamanlarda Cu_2O yarıiletkeni yeniden ilgi görmeye başlamıştır.

Cu_2O ince film transistörler, akıllı pencereler, IR dedektörleri, optik sınırlayıcılar, spintronik, düşük üretim maliyetinde güneş enerjisi dönüşümü ve fotovoltaiik hücreler (PV) konusundaki potansiyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta olup şekil 1.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Cu₂O temelli bazı uygulamalar

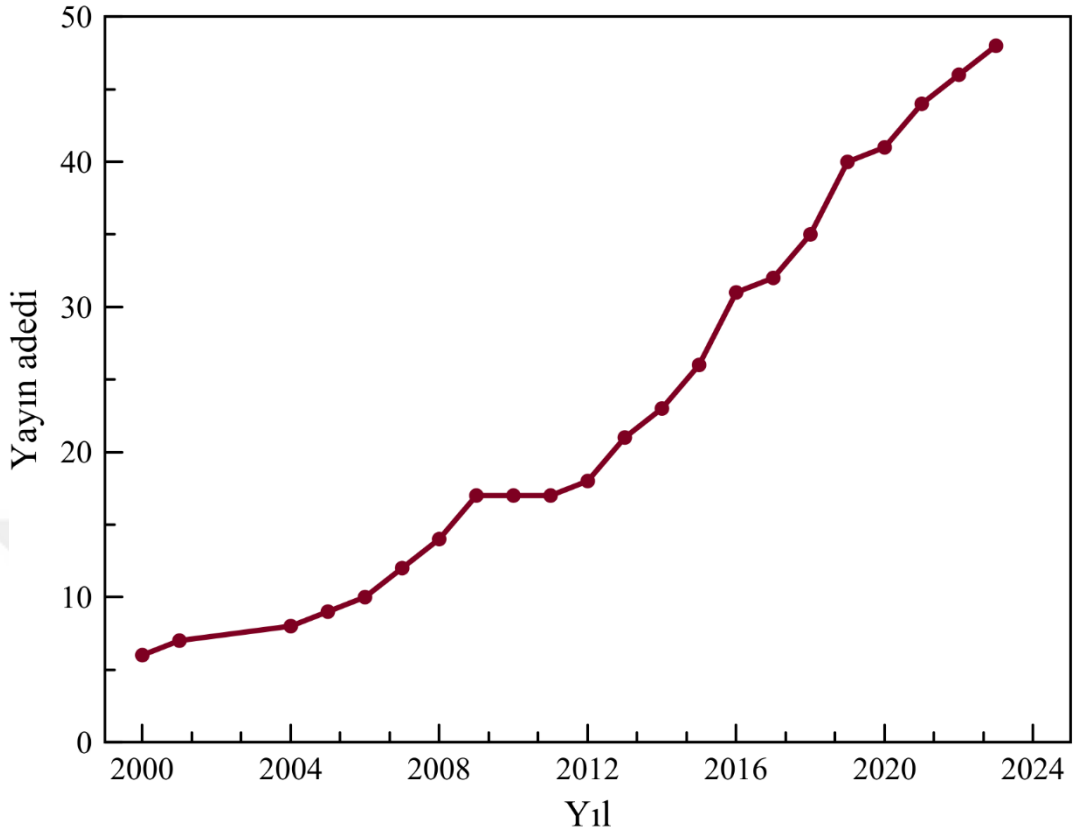
Cu₂O ince film teknolojisi çeşitli üretim alanlarının yanı sıra, düşük üretim maliyeti, verimliliği, çevre dostu olması gibi özellikleri ile birçok araştırmacı tarafından araştırma konusu olmuştur. Şekil 1.2’de yıllara bağlı Cu₂O içerikli yayın sayıları görülmektedir.



Şekil 1.2 Yıllara göre Cu₂O içerkli yayın sayısı (veriler Web of Science üzerinden taranmıştır)

Web of Science üzerinden alınan verilere göre Cu₂O üzerine yapılan araştırmalar yıllara göre artış göstermiştir. Özellikle son 15 yılda büyük bir ivme kazandığı görülmektedir.

Bakır oksitler fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda üç farklı oksit fazı bulunmaktadır. Bakır (I) oksit veya kuprik oksit (Cu₂O) yapısal formülüne sahip, Bakır (II) oksit veya tenorit (CuO) ve Paramelakonit olarak bilinen Cu₄O₃ kimyasal formülüne sahiptir (Zoolfakar vd. 2014, Heinemann vd. 2013, Yamazaki 2024) Cu₂O yarıiletken kristalleri ince filmler şeklinde oluşturmak için, RF-püskürtme, termal oksidasyon, Darbeli Lazer Biriktirme (PLD), sol-jel yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme (CVD), Atomik Katman Biriktirme (ALD) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda atmosfer basıncında büyütme yapılabilen ve sıvı kaynak kullanılan büyütme yöntemi olarak Sis Kimyasal Buhar Biriktirme (Sis-CVD) yöntemi ise Cu₂O büyüttmelerinde potansiyel bir büyütme yöntemi olarak dikkat çekmektedir (Kaneko 2024, Kato 2024).



Şekil 1.3 Yıllara göre Sis-CVD yöntemiyle gerçekleştirilen yayın sayısı (veriler Web of Science üzerinden taranmıştır)

Geleneksel CVD yöntemleri zararlı kimyasal gazların kullanımı ve vakum gereksinimi gibi maliyet gerektirmektedir. ALD büyütme ise tekniği Cu_2O film üretiminde, yüksek kalitede ve homojen bir yapı oluşturmaktan dolayı tercih edilir. ALD, Sis-CVD'ye benzer bir kontrol seviyesi sunar, fakat bu yöntemin film büyüme hızı hem daha yavaş hem de maliyetlidir. Sis-CVD yüksek film kalitesinde Cu_2O ince filmlerinin iyi kristallik, homojen film kalınlığı ve düşük yüzey pürüzlülüğü ile büyütülmesine olanak sağlamaktadır. Sis-CVD yönteminin en önemli avantajlarından birisi sahip olduğu birkaç deneysel parametre ile büyütme kontrol edilebilir olmasıdır. Kullanılan büyütme sıcaklığı, sıvı öncül molaritesi, gaz akış oranı gibi deneysel parametrelere bağlı olarak, film kalınlığı, morfoloji ve kristal yönelimi üzerinde hassas kontroller sunmaktadır. Ayrıca düşük maliyetli kurulumu, sıvı öncül kullanımı, atmosfer basıncında çalışması, zehirsiz kimyasal/gaz kullanımı, düşük büyütme sıcaklığı gibi birçok avantaja sahiptir. Sis-CVD büyütme yöntemi ile gerçekleştirilen yayınların yıllara bağlı olarak değişimi

şekil 1.3'te görülmektedir. Yöntemi son yıllarda önemli bir ivme kazandığı görülmektedir. Sis-CVD yöntemi hem gelişen literatüre önemli katkı sağlamakta hem de düşük maliyetli kaliteli Cu_2O ince filmlerin üretilmesini sağlayabilmektedir. Buradaki kaliteli Cu_2O ince filmlerden kasıt baskın bir yönelime sahip, düşük yüzey pürüzlülüğü, yüksek deşik hareketliliğinin elde edilmesidir.

Bu tezin içeriği şu şekilde organize edilmiştir. Birinci bölümde, şeffaf iletken oksitler, büyütme yöntemlerine genel bir bakış ve sis-CVD yönteminin literatürdeki yeri hakkında bilgilere yer verilmiştir. İkinci bölümde, bu tez çalışması kapsamında büyütülen Cu_2O bileşiğinin yapısal özellikleri, elektronik özellikleri ve optik özellikleri hakkında bilgiler sunulmuştur ayrıca farklı bakır oksit fazların özellikleri de ele alınmıştır. Üçüncü bölümde ince film büyütme teknikleri, tez çalışmasında ince filmlerin büyütülmesinde kullanılan sis-CVD büyütme tekniği hakkında açıklamalar yapılmıştır. Ayrıca bu bölümde çalışma boyunca kullanılan deneysel teknikler ince filmlerin karakterizasyonları için kullanılan tekniklerin fiziksel prensiplerine yer verilmiştir. Dördüncü bölümde büyütülen Cu_2O ince filmlerin büyüme davranışları, yapısal, elektriksel ve optik sonuçları detaylı olarak anlatılmıştır. Beşinci bölümde elde edilen bulgular ışığında sonuç değerlendirmeleri ve genel bakış sunulmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde bakır oksit fazları hakkında genel bilgiler, Cu₂O kristalinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri hakkında bilgilere yer verilmiştir.

2.1 Bakır Oksit (CuO_x) Fazları

Bakır metali (Cu), mükemmel elektrik iletkenliği nedeniyle entegre mikroelettronik alanında kullanılan önemli bir geçiş metalidir. Bakırın elektron konfigürasyonu [Ar] 3d¹⁰ 4s¹'dir ve Cu'nun yaygın bileşikler +1 ve +2 değerlikli oksidasyon durumlarında mevcuttur (Li vd. 1992). Bakırın oksitlenmesi ile eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3)'de belirtildiği gibi üç farklı bakır oksit fazı meydana gelmektedir;

- Cu⁺ iyonlarının O⁻² iyonları ile oksitlenmesiyle Cu₂O kimyasal formülüne sahip bakır (I) oksit kübik kristal fazında kristallenmektedir. Doğada küpşit olarak bilinen mineral formu bulunmaktadır.



- Cu⁺² iyonlarının O⁻² iyonları ile oksitlenmesiyle CuO kimyasal formülüne sahip bakır (II) oksit monoklinik fazda kristallenmektedir. Doğada tenorit olarak bilinen mineral formu bulunmaktadır.

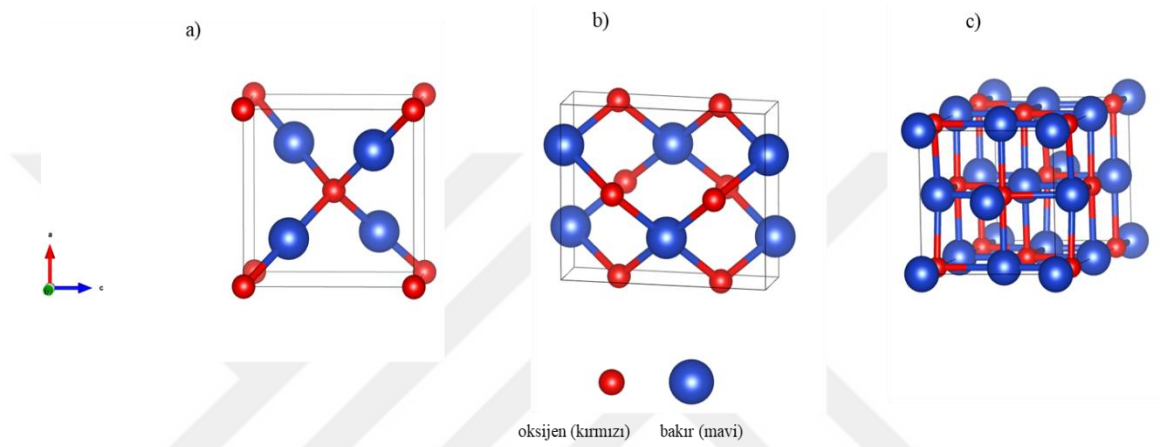


- CuO ve Cu₂O arasında bir ara bileşik olarak bilinen yarıkararlı tetragonal birim hücreli Cu₄O₃ kimyasal formülüne sahip bir bakır oksit bileşiği bulunmaktadır. Doğada paramelakonit olarak bilinen mineral formu bulunmaktadır.



Bakır oksitin Cu₂O, CuO ve Cu₄O₃ fazlarına ait atomik gösterimler Şekil 2.1'de

verilmektedir. Cu_2O ilk büyüyen bakırın oksit fazıdır ve daha fazla oksidasyon ikinci tip CuO 'nun ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$) oluşumuna yol açar. Daha sonra ilk büyüyen Cu_2O ve ikinci tip olarak bilinen CuO oksitlerin arasında oluşan yarı kararlı bileşik Cu_4O_3 ile bakır oksit sentezleri oluşur. Şimdiye kadar Cu 'nun ısı oksidasyonu, oksidasyon koşulunun oksidasyon süresi ve sıcaklığı değiştirilerek kontrol edildiği ortamdaki oksijen buharıyla bu üç farklı faz oluşumları gerçekleştirilmiştir (Al-Kuhaili 2008, Armelao vd.2003, Filipic vd. 2012, Meyer vd. 2012, Ruiz vd. 1997).



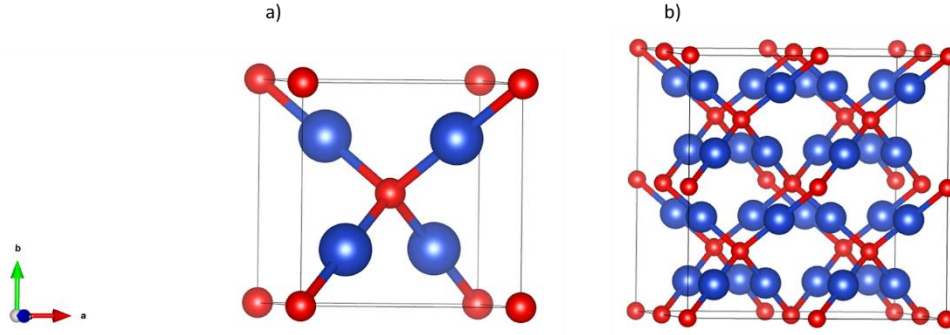
Şekil 2.1 a) Kübik Cu_2O , b) monoklinik CuO ve c) tetragonal Cu_4O_3 'un birim hücreleri.

2.2 Cu_2O Kristalinin Yapısal Özellikleri



Şekil 2.2 Mikroskop camı üzerine sis-CVD ile büyütülen Cu_2O ince filmi

Oksit malzeme ailesinin p-tipi yarıiletken bileşikler grubundaki Cu_2O yapısı, 4.2696 Å örgü parametresine sahip kübik kristal yapıda kristallenmektedir. Birim hücrede altı atomlu Cu_2O kristali $Pn\bar{3}m$ uzay grubuna karşılık gelmektedir. Cu_2O kristali, 2,0- 2,7 eV aralığında değişen direk geçişli bant aralığına sahiptir (Anonymous. 2014).



Şekil 2.3 a) Cisim merkezli kübik (bcc) hücreli Cu_2O 'nun atomik yapısı ve (b) 2x2x1 süper hücreli Cu_2O atomik yapısı. Oksijen atomları kırmızı küreler ile Bakır atomları mavi küreler ile verilmiştir.

Çizelge 2.1 Cu_2O kristaline ait yapısal parametreler (Beg vd. 1976, Lang vd. 1965)

Yapısal parametre	Deneysel sonuç	Referans
a (Å)	4,269	(Anonymous. 2014.)
Cu-O (Å)	1,849	(Anonymous. 2014.)
Cu-Cu (Å)	3,012	(Anonymous. 2014.)
O-O (Å)	3,681	(Anonymous. 2014.)
B (GPa)	112	(Halberg vd. 1970)
C_{11} (GPa)	116-126	(Halberg vd. 1970, Jayatissa vd. 2009)
C_{12} (GPa)	105-108	(Halberg vd. 1970, Jayatissa vd. 2009)
C_{44} (GPa)	11-13	(Halberg vd. 1970, Jayatissa vd. 2009)
Yoğunluk (g/cm^3)	6,10	(Elbasiony vd. 2024)
Molar kütle (g/mol)	143,1	-
Cu konsantrasyonu (cm^{-3})	$5,05 \times 10^{22}$	-
O konsantrasyonu (cm^{-3})	$2,52 \times 10^{22}$	-

O atomları bcc birim hücre olarak kabul edilmesi durumunda, 4 Cu atomu köşegenlerde (dört yüzölçümü) geometri olarak koordine edilmiştir. Şekil 2.3 a) ile görüldüğü gibi Cu atomları $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ konumlarında bulunmaktadır (Muller 2006, Allmann vd. 2007). Cu₂O kristaline ait yapısal parametreler Çizelge 2.1 ile verilmektedir.

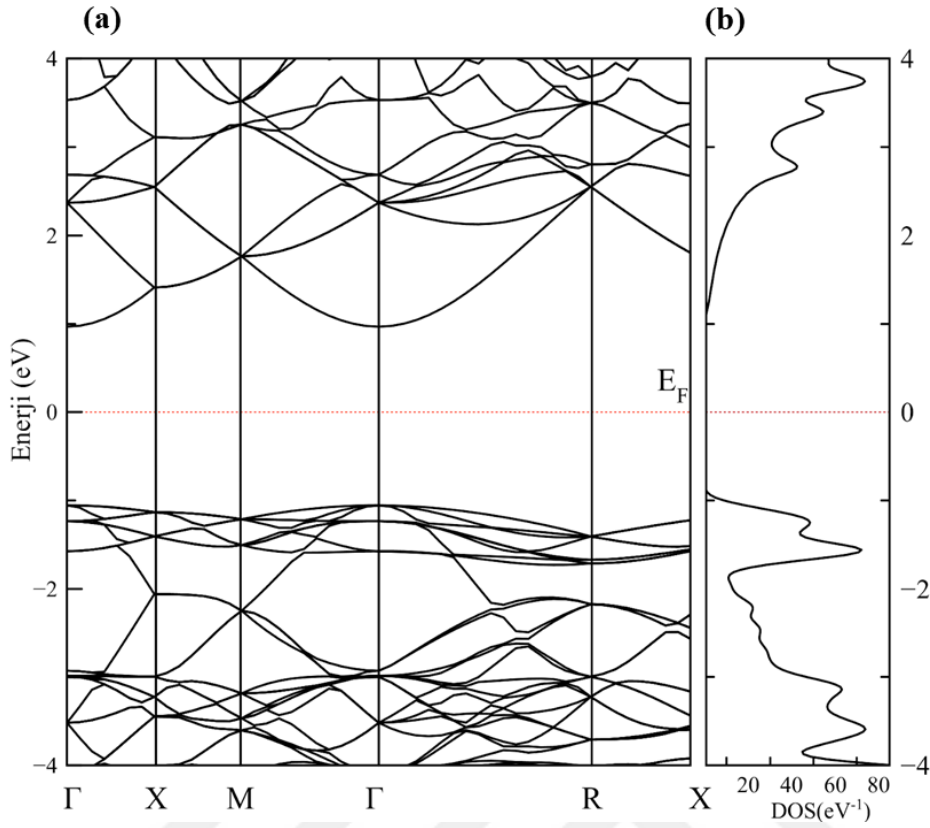
2.3 Cu₂O Kristalinin Elektronik Özellikleri

Cu₂O; bakır ve oksijen atomlarından oluşan 2,0-2,7 eV aralığında değişen bir yasak bant aralığına sahip p-tipi bir yarıiletkenlerdir. Cu₂O kristalinin p-tipi yarıiletken davranış göstermesi örgü içerisindeki Cu kusurlarından kaynaklanmaktadır (Elbasiony vd. 2024, Anonymous. 2014).

Literatürde Cu₂O kristalinin değişik hareketliliği ve taşıyıcı yoğunluğu sırasıyla ~250 cm²/V.s ve ~10¹⁴-10¹⁵ cm⁻³ olarak verilmektedir (Li vd. 2009). Γ -noktasında değişimin etkin kütlesi 0,66±0,01m₀ iken, elektronun etkin kütlesi 0,98±0,01m₀ olarak bilinmektedir (Goltzene vd. 1976).

Bu tez çalışması hesaplamalı sonuçları içermemesine karşın katkısız Cu₂O kristalinin elektronik durumunu daha iyi anlayabilmek için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile 2x2x1 Cu₂O süper örgüsü için elektronik yapı hesaplaması yapılmıştır.

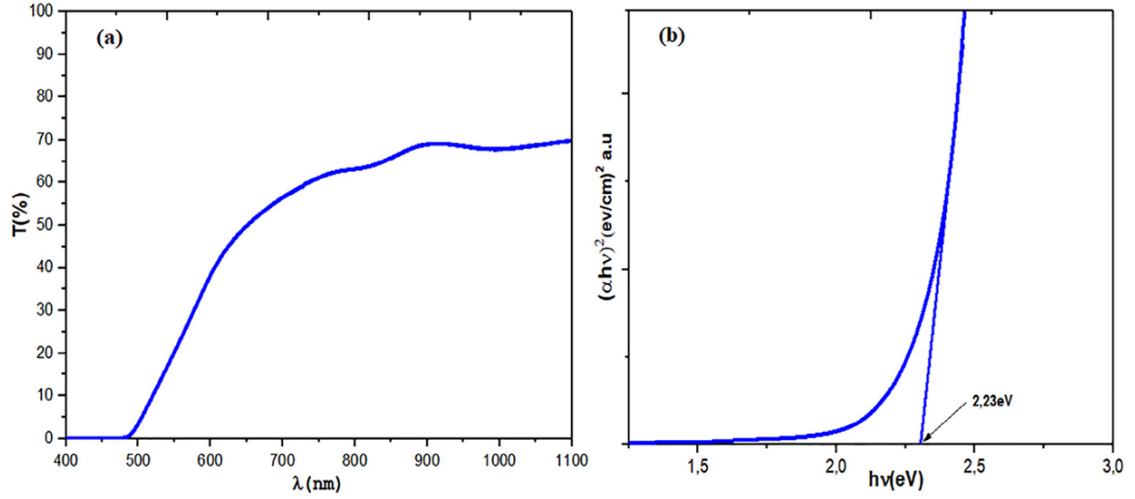
Hesaplamalar, Atomic Simulation Environment (ASE) ile çalışan DFT yazılımı olan GPAW ve onun arabirimi olarakta *gpaw-tools* ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar sonucunda katkısız Cu₂O kristalinin elektronik bant yapısı şekil 2.4 ile verilmektedir. Görüldüğü gibi Γ -noktasında direk geçişli bir yarıiletken davranış sergilemektedir.



Şekil 2.4 Cu₂O'nun elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterimi

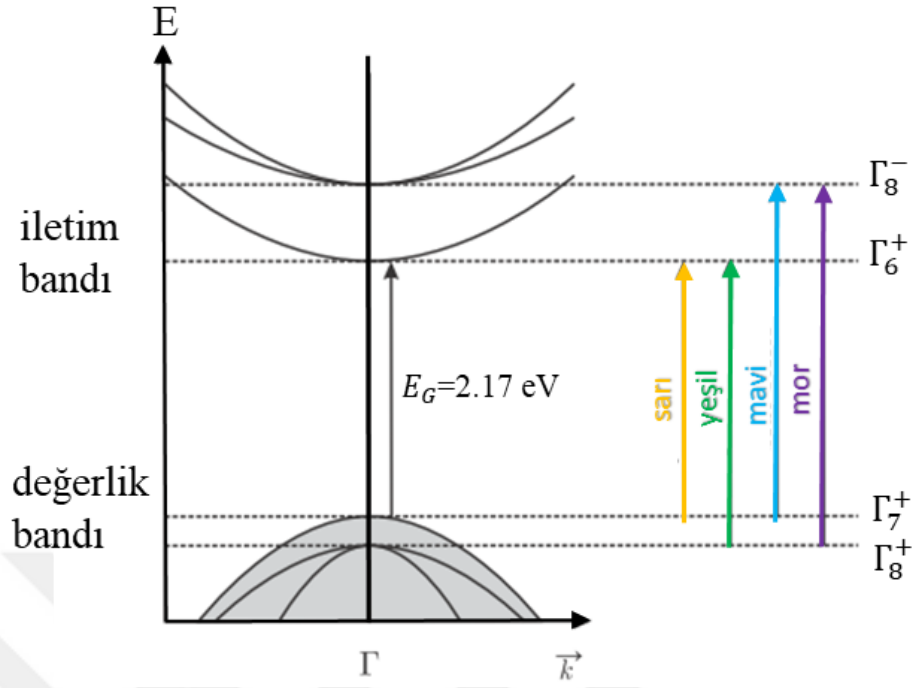
2.4 Cu₂O Kristalinin Optik Özellikleri

Bir kristalin optik özelliklerini belirlemek için madde-ışık etkileşmesini incelemek gereklidir. Optik özellikleri, bir malzemenin UV-görünür spektrum kısmında elektromanyetik radyasyonla basitçe nasıl etkileşime girdiğini açıklamaktadır. Kristal üzerine ışık düştüğünde 3 temel olay gerçekleşebilir; yansıma, geçme veya soğurma. Kristalin UV-görünür bölge spektrofotometre ölçümleri ile bu temel optik olaylar incelenmektedir. Cu₂O, görünür bölgede optik geçirgen bir kristaldir. Şekil 2.5 dalga boyuna bağlı olarak geçirgenlik ve Tauc yöntemi ile hesaplanmış yasak bant aralığı spektrumu görülmektedir. Geçirgenlik spektrumunda Cu₂O kristali yaklaşık ~500 nm'den itibaren optik geçirgenlik göstermektedir (Hssi vd.2020). Cu₂O kristali görünür bölgede yaklaşık %60-70 oranından geçirgenliğe sahiptir. Soğurma spektrumu kullanılarak Cu₂O kristali için Tauc metodu ile yaklaşık yasak bant aralığı değeri elde edilmektedir (Hssi vd 2020).



Şekil 2.5 a) Katkısız Cu_2O kristalinin geçirgenlik spektrumu ve b) Tauc metodu ile hesaplanmış yasak bant aralığı (Hssi vd 2020).

Cu_2O kristali görünür bölgede (500-700 nm) aralığında görünür ışığın bir kısmını soğurduğu, bir kısmını da geçirdiği için şeffaftır. Kristallerin optik özellikleri, katkılama ve kusurlar gibi yabancı veya kendi atomlarından kaynaklı etkiler ile değişebilmektedir. Cu_2O kristalinde iki olası boşluk kusurları ve iki ara yerleşim yapısal kusurları vardır; bakır boşluk kusuru (V_{Cu}) ve oksijen boşluk kusuru (V_{O}) ile bakır ara yerleşimi (Cu_i) ve oksijen ara yerleşimi (O_i) gibi yapısal kusurlar iletim bandı ve değerlik bantları arasında sıg ve derin seviyeleri oluşturmaktadır. Şekil 2.6 ile verilen şematik enerji bant gösteriminde V_{Cu} ve V_{O} kusurları derin seviye emisyonu (DLE) olan sarı, yeşil, mavi ve mor emisyonlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.6 Brillouin bölgesi merkezine yakın Cu_2O 'nun E - k diyagramı (solda), bantlar arası geçişleri temsil eden bir bant diyagramı (sağda) (Siddiqui vd. 2012)

Çizelge 2.2 Dört bölgeden elde edilen dalga boyları ve enerji bant değerleri

Sarı emisyon (eV)	1,91-2,38 (520-650 nm)
Yeşil emisyon (eV)	2,30-2,58 (480-540 nm)
Mavi emisyon (eV)	2,53-2,76 (450-490 nm)
Mor emisyon (eV)	2,48-3,54 (350-500 nm)
Elektronik yasak bant değeri (eV)	2,17

Cu_2O 'nun deneysel olarak soğurma spektrumları, Şekil 2.6'da (sağda), dört bölgeden elde edilen eksitonik seride veriler gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ışığın soğurulması incelendiğinde dört ışık serisi ile karşılaşılır; sarı, yeşil, mavi ve mor. Değerlik bandından, iletim bandına olası geçişler, en düşük optik geçişler için mavi ve mor renkte ve bir fonon uyarımı meydana gelirse sarı ve yeşil renkte temsil edilmektedir. Şekil 2.6'da

(sağda). Bu geçişler Cu_2O 'nun bant aralığının değer aralığını çizelge 2.2'de açıklamaktadır. Sarı ışık, 7+ ve 6+ bantları boyunca bir elektron-deşik çifti oluştuğunda oluşur. Burada en düşük iletim bandı (7+) ile en yüksek değerlik bandı (6+) arasındaki boşluk 2,17 eV'dir (8,31,35,36). Diğer seriler tabloda verildiği gibi renk düzenine göre tanımlanmıştır.

2.5 Cu_2O Büyütmelerinde Alttaş Seçimi

Cu_2O büyütmelerinde alttaş seçimi, filmin kalitesi ve kristal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Seçilen alttaşın kristal yapısı ve üzerine büyütülen film ile örgü uyumsuzluğu, büyütülen Cu_2O filminin büyüme davranışını yüzey morfolojisini kristal kalitesini elektriksel ve optik özelliklerini etkileyebilir. Genellikle Cu_2O büyütmeleri cam alttaşlar üzerine büyütülmektedir. Ancak şeffaf oksit alttaş olarak, flor katkılı kalay oksit (FTO), indiyum katkılı kalay oksit (ITO) alttaşlar birçok oksit büyütmelerinde sıklıkla tercih edilmektedir (Lu vd. 2009, Alsultany vd. 2021, Baka vd. 2023). Kaliteli ince film büyütebilmek için c- Al_2O_3 ve Si gibi bazı tek kristal alttaşlar da tercih edilmektedir.

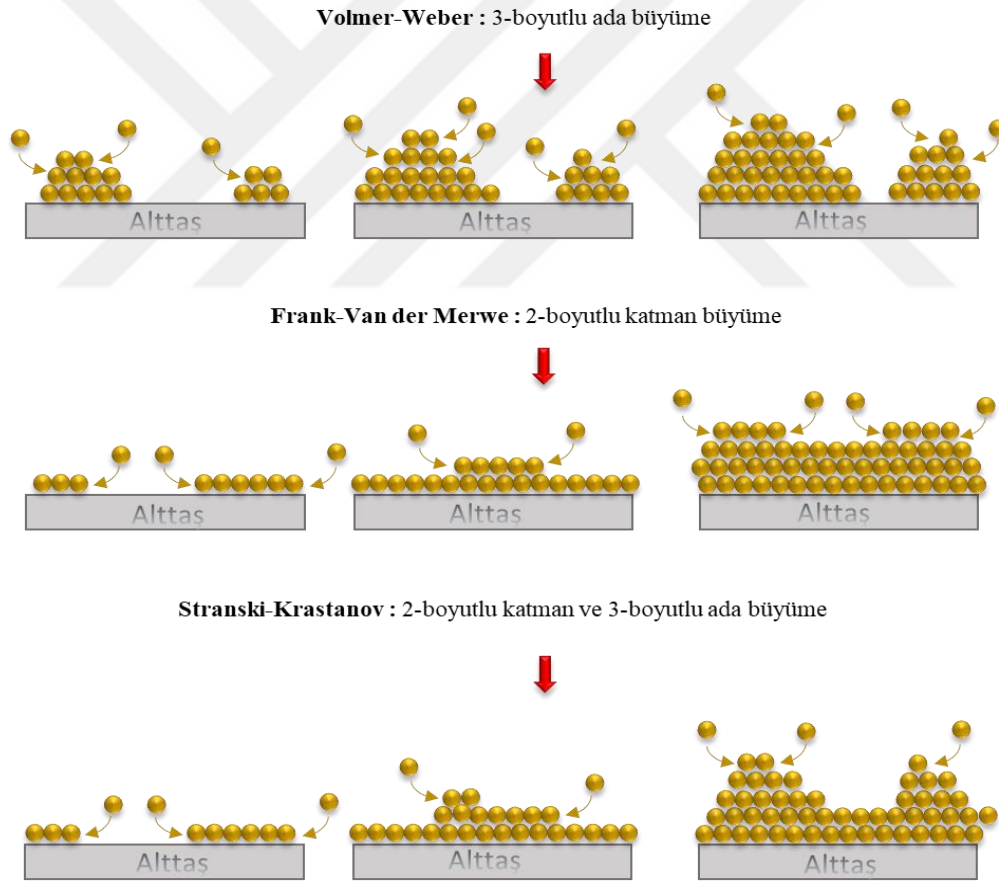
Çizelge 2.3 Farklı alttaşların Cu_2O ile örgü uyumsuzlukları (Hu vd. 2004, Lu vd. 2009, Alsultany vd. 2021, Baka vd. 2023, Hom vd. 1975).

Alttaşlar	Örgü parametreleri a (Å)	Örgü uyumsuzluğu (%) $ \Delta a/a_{alttaş} = \frac{a_{film} - a_{alttaş}}{a_{alttaş}} \times 100\%$
c- Al_2O_3	4,76	10,5
Si	5,43	21,5
ITO/cam	10,1	57,8
FTO/cam	4,72	9,74

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 İnce Film Büyütme Yöntemleri

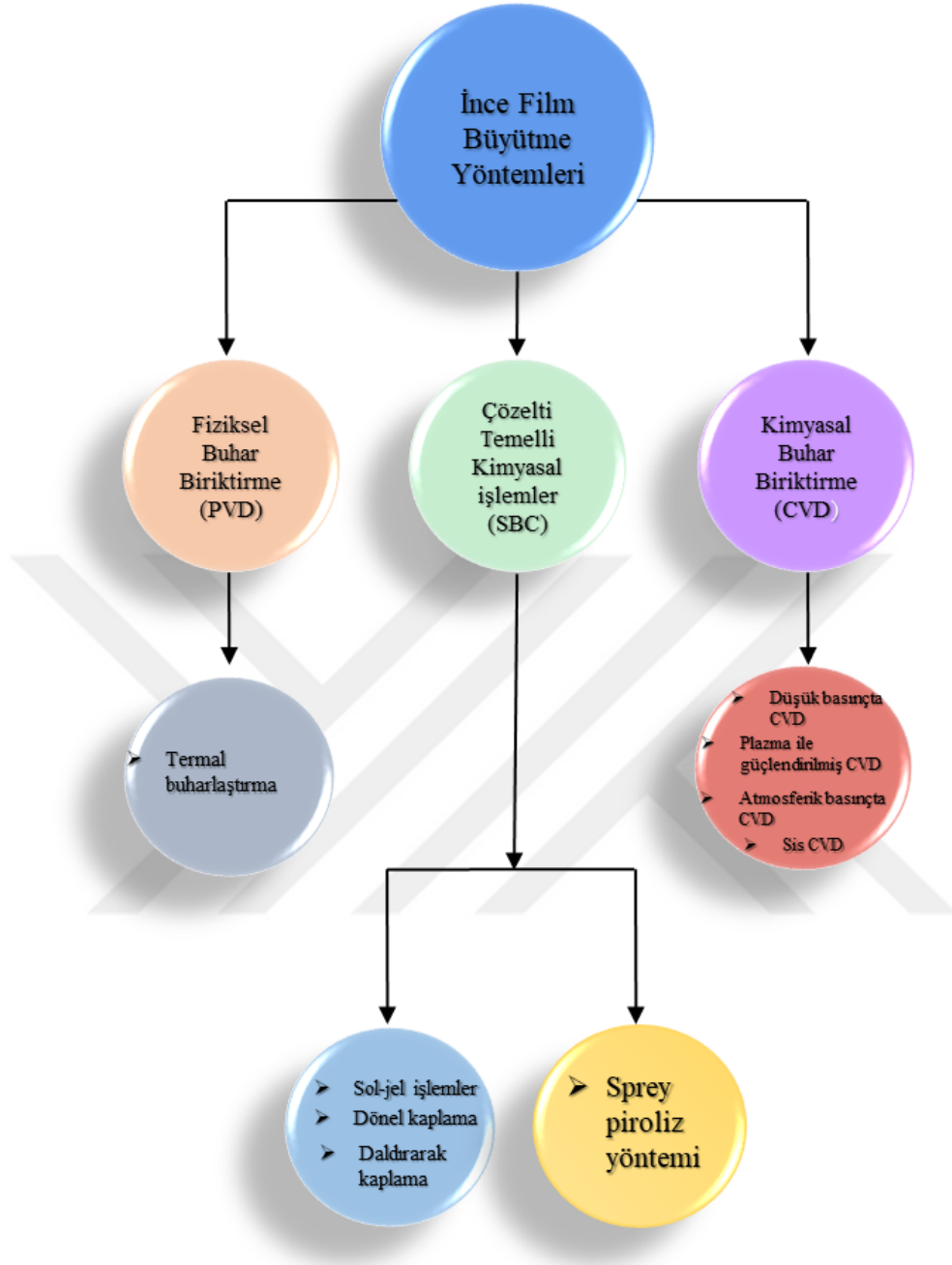
İnce film büyütme, atomların birbirine bağlanma, yüzeye tutunma ve alttaş yüzeyinde çekirdeklenmenin oluşmasını içeren temel fiziksel ve kimyasal bir süreçtir. Atomların veya atom kümelerinin etkileşimleri, kendi kendine birleşmenin termodinamik ve kinetik süreçlerine bağlıdır. Alttaş üzerinde ince film büyütme için üç farklı büyüme modu vardır. Bu büyüme modları şekil 3.1’de gösterildiği gibi Volmer-Weber (ada şeklinde büyüme), Frank-Van der Merwe (2 boyutlu katman şeklinde büyüme) ve Stranski-Krastanov (hem 2 boyutlu katman hem de 3-boyutlu ada şeklinde büyüme).



Şekil 3.1 Volmer-Weber (3-boyutlu ada şeklinde büyüme), Frank-Van der Merwe (2-boyutlu katman şeklinde büyüme) ve Stranski-Krastanov (hem katman hem ada şeklinde büyüme) (Mahan 2000).

- **Volmer-Weber modu (3-boyutlu ada büyümesi):** Küçük atom kümeleri doğrudan alttaş üzerinde çekirdeklenir ve ardından yoğunlaşmış adalar şeklinde üç boyutlu büyür. Biriken atomların birbirlerine bağlanma enerjisi alttaşa bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğundan adacık şeklinde 3 boyutlu büyüme modu oluşur.
- **Frank-van der Merwe (2-boyutlu katman büyüme):** Bu modda büyüme iki boyutta gerçekleşir, alttaş üzerine bir sonraki atom katmanını oluşturmada önce bir atom katmanını doldurur ve atomlar alt katmana her birinden daha güçlü bir şekilde bağlanır.
- **Stranski-Krastanov (2 ve 3 boyutlu katman ve ada büyüme):** Alttaş üzerinde birkaç katmanın oluşumu ile başlayan ve daha sonra ada oluşumuyla devam eden katman ve ada büyümesinin birleşim modudur (Mahan 2000).

Günümüzde ince film büyütme yöntemlerini çeşitli koşullara bağlı olarak olarak Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), Çözelti Temelli Kimyasal İşlemler (SBC) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) şekil 3.2’de görüldüğü gibi üç aşamada gruplandırılmaktadır.



Şekil 3.2 İnce film büyütme yöntemlerinin sınıflandırılması

3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

PVD yöntemi; bir malzemenin atomlarını katı bir kaynaktan yüksek bir sıcaklıkta ısıtılıp veya başka bir enerji kaynağı ile buharlaştırılarak alttaş üzerine çok yönlü bir ince film biriktirme tekniğidir. Yarıiletken endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır, örneğin;

- 1) Vakum ortamında, kaplamanın gerçekleştiği reaktörde gaz molekülleri arasındaki çarpışmayı azaltarak yüksek saflıkta ince filmler üretebilmek ve kaynak atomlarının kaplama reaktöründe herhangi bir parçacık ile etkileşime girmesini engellemektedir.
- 2) Belirlenen bir kaynak malzemeyi dirençli bir ısıtıcı ile yüksek sıcaklıkta ısıtılıp atomlarının bağlarından kopması ve buhar fazdaki gazların uygun bir alttaş üzerine birikmesine neden olmaktadır.
- 3) Buharlaşan atomlar vakum boyunca hareket eder ve alttaş üzerinde bir ince film oluşturur. Oluşan filmin kalınlığı kullanılan alttaşın mesafesine, kaynağa, biriktirme süresine ve buharlaşma hızına göre belirlenmektedir.

3.3 Çözelti Temelli Kimyasal Yöntemler (SBC)

Katı ve gaz fazı reaksiyonlarının aksine sıvı çözeltiler kullanılarak ince film büyütme işlemidir. Bu yöntemle kimyasal reaksiyon oluşturmak için başlangıç malzemeleri (girenler) ve ürünlerin oluşumuyla adım adım kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve bir sıvı içerisinde çözülerek kristal büyütmelerinde kullanılacak çözelti oluşur. En bilindik çözelti temelli işlemlerin başında sol-jel yöntemi gelmektedir.

3.3.1 Sol-jel yöntemi

Homojenliği, kimyasal bileşim kontrolü ve çeşitli nanoyapıların, özellikle metal oksit nanoparçacık sentezi için tercih edilen kimyasal bir yöntemdir. Sol-jel yöntemindeki; sol terimi, mikroskobik (kolloidal) nanopartiküllerin bir sıvı içinde düzenli olarak süspanse edildiği ve eşit şekilde dağılımıyla ifade edilmektedir. Sol ayrıca yoğun, gözenekli veya polimerik altyapıya sahip amorf kristal parçacıkları da içerir (Maon vd. 2018, Rahmani vd. 2022). Jel terimi, mikrometrenin altındaki boyutlarda gözeneklere ve ortalama uzunluğu bir mikrometreden daha büyük olan polimerik zincirlere sahip bir ağ olarak kabul edilmektedir (Otitojo vd. 2022, Ouyang vd. 2022). Jel, sürekli bir sıvı fazı

çevreleyen ve destekleyen gözenekli, üç boyutlu, sürekli bir katı ağa atfedilir. Sol-jel yöntemi en yaygın iki formuyla da kullanılmaktadır.

- Daldırarak kaplama yöntemi: Bir alttaşın öncü bir çözeltiye batırıldığında yerçekimiyle çözeltinin yüzey üzerinden kayması ve ardından çözücü buharı uzaklaştırmak için ısıtılarak daha fazla yoğunlaşan reaksiyonun, yüzeyde ince bir film oluşturma yöntemidir. Oluşturulan filmler amorf olma eğilimindedir ve filmlerde genellikle kristalleşmeyi oluşturmak için ısıtılma işlemi uygulanır.

- Döndürerek kaplama: Hedef bir yüzeyi sabit bir vakum sabitleyiciyle sıkıştırarak atmosfer altında döndürme işlemi gerçekleştirirken, dönen alt tabaka üzerine öncü bir kaplama solüsyonu damlatılır. Dönme hareketi ile solüsyonun yayılması ve alttaş üzerinde kaplama gerçekleşir. Daha sonra solüsyon ile kaplı yüzeye ısıtılma işlemi uygulanarak çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılır ve yüzey üzerinde ince bir film oluşumu gerçekleştirilir. Bu yöntemler pahalı vakum ekipmanı veya gaz ortamı gerektirmediğinden ince film büyütme süreçlerinde genelde tercih edilir.

3.3.2 Sprey piroliz yöntemi

Sprey piroliz, genel olarak, öncül çözeltilerden oluşan kaplamaların ve tozların üretimi için bir işleme yöntemidir. Bu sürecin kendi alanında üç aşamaya ayrılır. Birincisi: Damlacık üretimi, ikincisi, damlacık taşınması ve üçüncüsü, malzeme biriktirme ve dönüştürmedir. Püskürtülen öncül çözelti bu aşamalarda aşağıdaki işlemlerden bir veya daha fazlasına tabi tutulur;

- Damlacıkların atomizasyonu ve yeniden birleşmesi,
- Çözücünün buharlaşması,
- Çözünen maddelerin dağılımı,
- Öncülün termolizi veya ayrışması
- Öncülün tavlama ve parçacıkların oluşturulması.

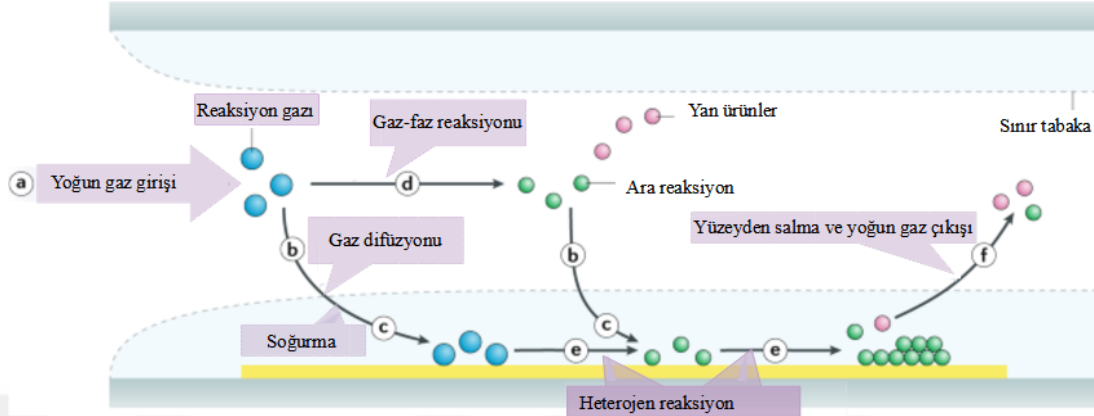
Yönteme bağılı olarak, tipik bir sprey piroliz düzeneği, damlacıklar üreten bir atomize edici nozülünden veya aerosoller üreten piezoelektrik kristalli bir nebulizatörden oluşur. Damlacıklar üretildikten sonra bir elektrik alan oluşturur ve yerçekimi tarafından hızlandırılarak, basınçlı gazla taşınarak belirlenen hedefe doğru düşer. Hedefe ulaştıktan sonra, damlacıklar aniden yüksek sıcaklıklara kadar ısınır ve çözücüler bir fırına girdiklerinde veya ısıtılmış bir yüzeye ulaştıklarında buharlaşır. Çözünen maddeler çökerir veya termal olarak dönüşerek tozlar veya tek/çok bileşenli katmanlar üretir. Atomize edici nozüllerden çıkan damlacıklar genellikle ısıtılmış alt tabaka yüzeylerinde pirolize olarak katmanlar oluşturur. Yaygın öncül çözeltileri genelde saf veya çözünmüş metalik tuzlar, organik moleküller veya dağılmış kolloidal parçacıkların karışımlarını içermektedir (Ortel 2013).

3.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde; öncü bir gaz, önceden yerleştirilmiş ve yüzey kaplaması için ısıtılmış bir alttaşı bulduğu reaktör içerisine gönderilir. Reaktör içerisindeki sıcak yüzey üzerinde, kimyasal reaksiyonlar meydana geldiğinden, yerleştirilen alttaş üzerinde ince film oluşur. Genellikle bu süreç sırasında üretilen uçucu yan ürünler, reaksiyona girmemiş öncü gazlarla birlikte reaktör içinden gaz akışıyla uzaklaşmaktadır. CVD yöntemi sıcak veya soğuk duvarlı reaktör, oldukça geniş büyütme sıcaklık aralığı (200–1600 °C), hem vakum altında hem de atmosfer basıncında çalışabilme gibi birçok avantaja sahiptir. Bu parametreler aynı zamanda büyütülen ince filmin büyüme hızını, kristal kalitesini ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

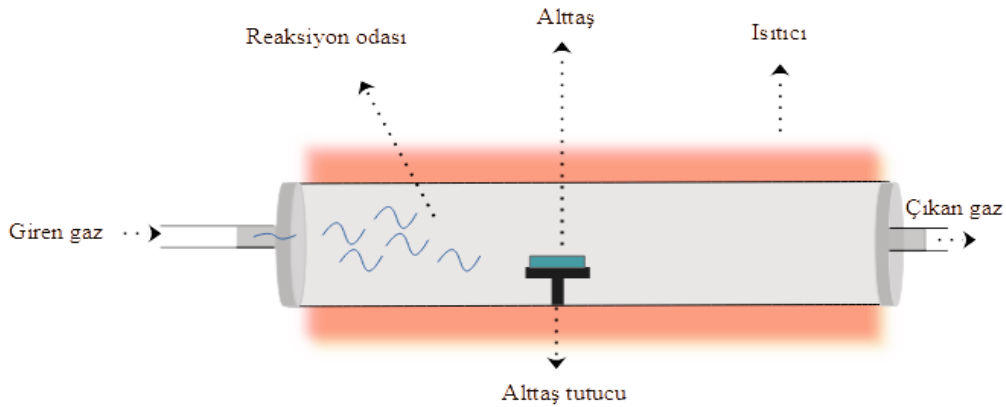
CVD tekniğinde çekirdeklenme ve kristal oluşumu temel süreçleri birkaç adımdan oluşur ve şekil 3.4 ile bu adımlar gösterilmiştir. İlk olarak, öncü gazlar reaktöre taşınır. Bu öncü gazlar daha sonra ya gaz fazında birbirleriyle reaksiyona girerek homojen reaksiyonlar yoluyla ara reaksiyonlar ve yan ürünler oluştururlar ya da doğrudan sınır tabakasından alt tabakaya yayılırlar. Her iki durumda da, reaksiyona giren gazlar ve ara reaksiyonlar ısıtılmış alttaş yüzeyinde soğurma elde eder ve yüzey üzerinde yayılır. Reaksiyona giren gaz ve ara yüzeydeki heterojen reaksiyonlar, çekirdeklenme, büyüme ve birleşme yoluyla sürekli ince film oluşumuna ve ayrıca reaksiyon yan ürünlerinin oluşumuna yol açar. Son

olarak gaz halindeki ürünler ve reaksiyona girmemiş türler yüzeyden ayrılır ve reaksiyon bölgesinden uzağa taşınır.



Şekil 3.4 CVD yöntemi ile kristal büyüme süreci (Sun vd. 2021)

Sıcak duvar reaktörlü CVD tipinde reaktör, onu çevreleyen bir fırın tarafından ısıtılır. Altta reaktör içerisinde istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır ve ardından reaktif gazlar sisteme verilir. Sıcak duvarlı sistemler genellikle yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçlarda çalışması için dizayn edilmiştir ve şematik gösterimi şekil 3.5’de verilmiştir. Soğuk duvarlı reaktörlerde sıcak duvarlı reaktörlerin tam tersidir. Bu reaktör tipinde sadece altta ısıtılırken reaktör duvarları soğuktur. Soğuk duvarlı reaktörler genellikle birkaç yüz Torr’dan atmosferik basınca kadar değişen nispeten yüksek basınçlar altında çalışır (Kim vd. 2004, Park vd. 2001)



Şekil 3.5 CVD yönteminin şematik gösterimi

Bu reaktör parametrelerine bağlı olarak üç tip CVD reaktörü bulunmaktadır; bunlar düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme (LPCVD), plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD), atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme (APCVD) yöntemleridir.

3.4.1 Düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme (LPCVD)

Düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme (LPCVD) sistemi, 0,1 ile 1 Torr aralığında düşük basınç altında gerçekleştirilir. Düşük basınçta çalışması nedeniyle bu yöntem APCVD sistemine göre yaklaşık 1000 kat daha düşük biriktirme oranına sahiptir. Düşük ve kontrollü büyütme sayesinde yüksek tekdüze büyütme sağlanabilmektedir. Bu sebeple endüstriyel uygulamalarda epitaksiyel ince film biriktirme için sıklıkla kullanılmaktadır. LPCVD'nin bir diğer önemli avantajı H₂ veya O₂ olası kusur/kirlilik gibi istenmeyen durumların düşük vakum ile sistem dışına atılabilesidir (Seshan vd. 2018).

3.4.2 Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD)

Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD) sistemi ile birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar kalınlıklara sahip ince filmlerin biriktirilmesi sağlanmaktadır. PECVD sistemleri, biriktirme işleminde yer alan kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerji kaynağı olarak yüksek sıcaklıkta geliştirmek yerine plazma yöntemi kullanır ve sonucunda elektriksel, mekanik özelliklere sahip yüksek kaliteli, tekdüze filmler elde edilmektedir. Plazma aynı zamanda kimyasal bağları kırabilecek enerjiye sahip elektronları ve iyonları içerir. Bu nedenle elektron-molekül çarpışmaları gaz fazıyla reaksiyonlar oluşturur ve büyüyen filmin yüzeyinde iyonlar yardımıyla kimyasal bağlar aktive olur. PECVD'de termal enerji kullanmak yerine, enerjiyi plazma ile sağladığı için çok daha düşük sıcaklıklarda meydana getirmektedir. Bu da yüksek sıcaklık fırınlarına ihtiyaç olmadığını ve yüksek sıcaklıklara tolerans gösteremeyen alttaşlar üzerine ince filmler biriktirilebileceği anlamına gelir (Seshan vd. 2012).

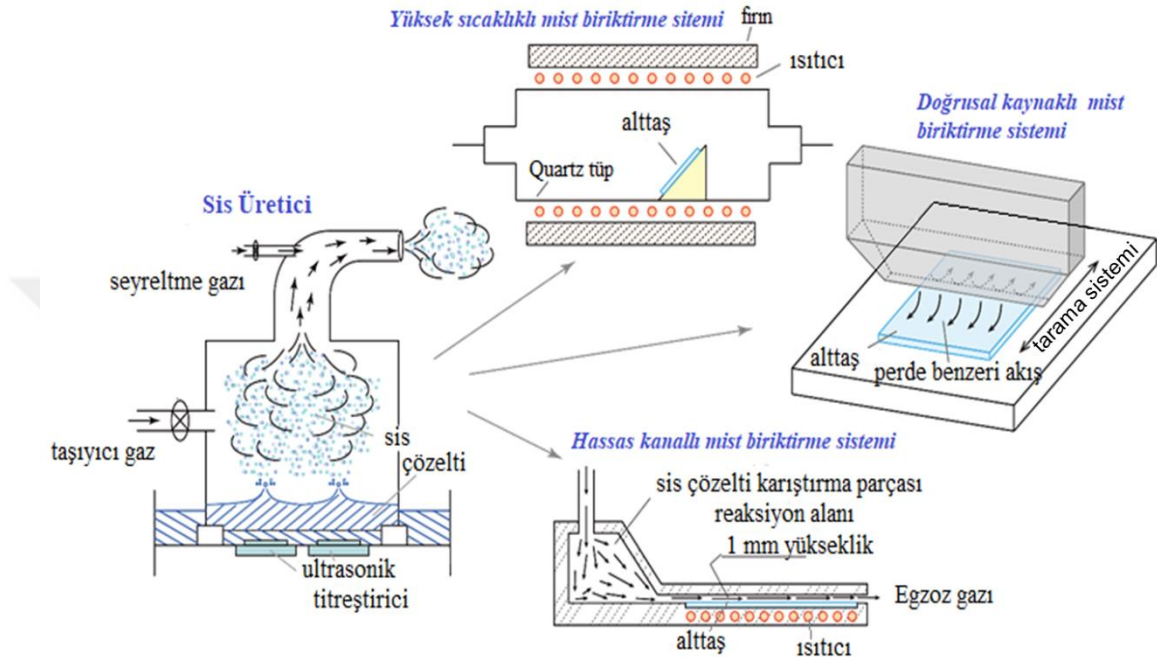
3.4.3 Atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme (APCVD)

Atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme (APCVD) yöntemi; atmosfer basınca ince film biriktirme yapabilmektedir. Gaz moleküllerini yüzeye difüze edebilmek için gerekli olan enerji görece daha yüksek sıcaklıklarda sağlanmaktadır. APCVD diğer CVD yöntemlerine göre yüksek biriktirme hızı avantajına sahiptir. Hem yüksek büyütme sıcaklığı (reaksiyon sıcaklığı) hem de gaz basıncı ile yüksek biriktirme hızı elde edilebilmektedir. Endüstride, düşük basamak kaplama (ing. Step coverage) nedeniyle APCVD yöntemi çok fazla tercih edilen bir yöntem değildir. Ancak vakum ekipmanı gerektirmediğinden kurulumu ve ince film araştırması daha düşük maliyetli bir CVD yöntemidir.

3.4.4 Sis kimyasal buhar biriktirme (Sis-CVD)

Gelişmekte olan teknolojilerden biri olan Sis Kimyasal Buhar Biriktirme (Sis-CVD) yöntemi, APCVD sistemi ve 3.3.2 alt başlığında anlatılan sprej piroliz yönteminin birleşimi ile oluşan hibrit bir yöntemdir. Bu yöntem, düşük maliyetli, vakumsuz ortamda, çevre dostu ve yüksek güçlü elektronik cihazlar için ölçeklenebilir uygun büyütme sağlanmaktadır. Son on yılda, Şekil 1.3’de gösterildiği gibi Sis-CVD büyütme yöntemiyle ilgili yayınlanmış makaleler ve atıflarda kayda değer bir artış oluşturmuştur (Kan vd. 2018, Bayraktaroglu vd. 2017, Cheng vd. 2020, Akaiwa vd. 2016, Kawaharamura vd. 2008, Dang vd. 2019, Oda 2016, Vahlas 2006, Zhang 2023, Lu 2007). Son yıllarda Sis-CVD yöntemi ile büyütülen ilk ticari Schottky bariyer diyot (SBD) Japonya’da Kyoto Üniversitesinden araştırmacılar tarafından kurulan FLOSFIA adlı şirket tarafından üretilmiştir. Bu sonuç Sis-CVD yönteminin hem ticari hem de malzeme araştırması bakımından ayrıca öneme sahip olduğunu göstermektedir (Kawaharamura vd. 2012) Sis CVD yöntemi, şekil 3.6’da verildiği gibi doğrusal kaynaklı, hassas kanallı ve sıcak duvarlı reaktör yöntemleri olarak kategorize edilmiştir. Doğrusal kaynaklı sis-CVD, geniş bir alana hareketli ısıtıcı tabla üzerinde geniş yüzeylere yüksek verimli bir biriktirme sağlamaktadır. Hassas kanallı sis-CVD, ~1 mm kanal içerisine gönderilen öncü sis buharının, alttaş üzerinde yüksek basınç sağlayarak ince film biriktirmesini

sağlamaktadır. Hem doğrusal kaynaklı hem de hassas kanallı sis-CVD yönteminde büyütme sıcaklığı nispeten düşüktür. Sıcak duvarlı sis-CVD reaktör tipinde ise, sis buhar damlacıklarının nispeten uzun buharlaşma süresi nedeniyle yüksek kaliteli filmlerin büyütülmesi için umut vericidir.

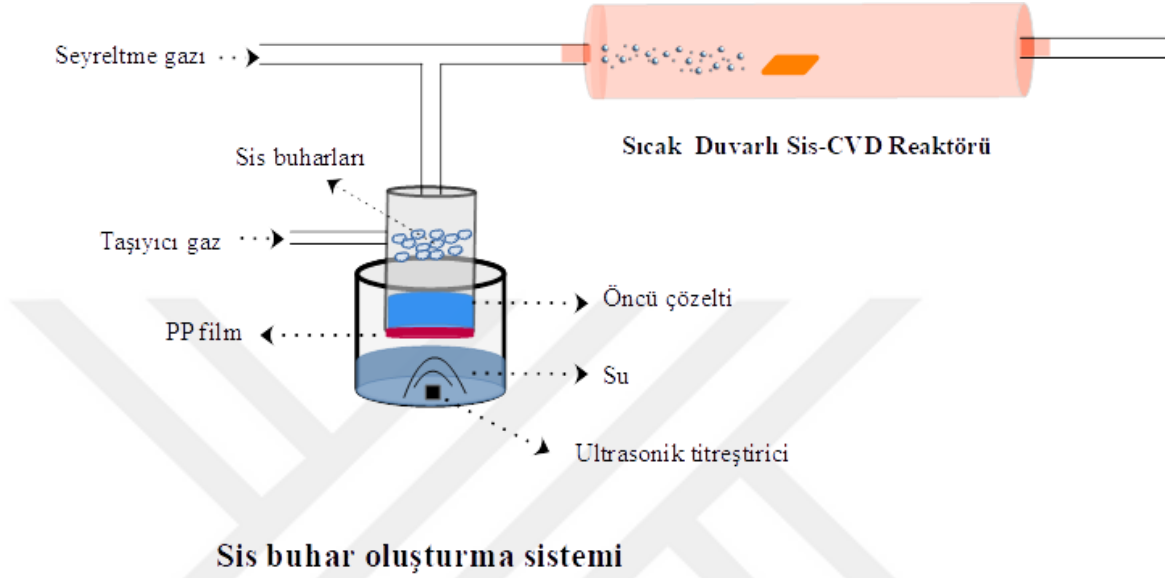


Şekil 3.6a) Sıcak duvarlı reaktör, b) Hassas kanallı reaktör, c) Doğrusal kaynaklı Sis-CVD sistemlerine ait şematik gösterim (Kawaharamura 2014, Kawaharamura 2008, Kawaharamura 2012).

Yüksek sıcaklıklarda büyütme gerçekleştirildiğinden yüksek kalitede ince filmler oluşturulmaktadır. Bu tez çalışmasında yenilikçi, atmosfer basıncında çalışabilen ve bu sebeple düşük maliyet sunan sıcak duvarlı sis-CVD yöntemi kullanılmıştır. Bu sebeple sıcak duvarlı sis-CVD yöntemi daha detaylı anlatılmıştır. Şekilde 3.7 ile sıcak duvarlı sis-CVD yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Sis buharı, reaktör, gaz akış ve yüksek sıcaklık gradyanından oluşan geleneksel sıcak duvarlı sis-CVD sisteminin önemli bir yöntemidir.

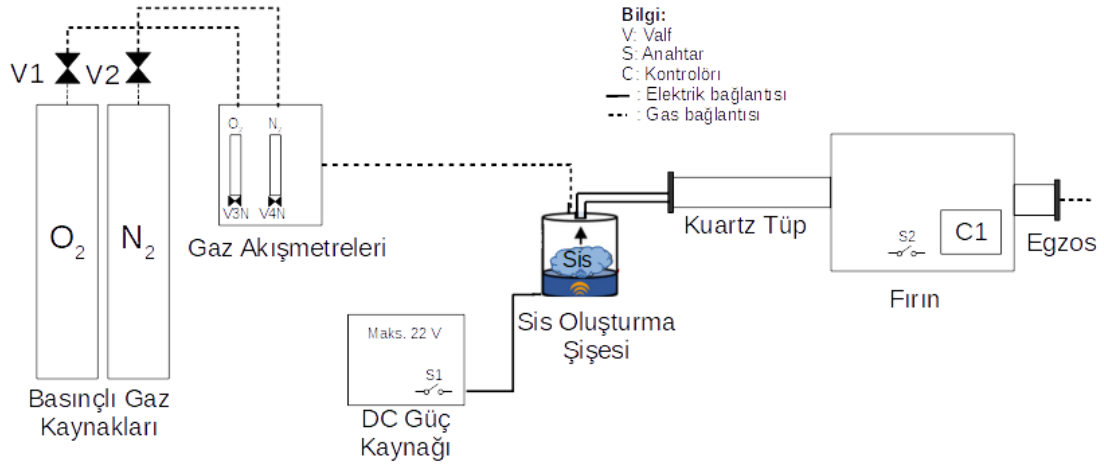
Sis buharı 1,7 MHz frekansında çalışan ultrasonik titreştirici ile oluşturulmaktadır. Oluşturulan sis buharı yaklaşık 1-3 μm aralığındadır. Bu sis daha sonra bir taşıyıcı gaz (N_2 , Ar , O_2 v.b.) tarafından kuvars tüp içerisine yatay konumda bulunan alttaş üzerine

taşınır. Alttaş yüzeyi üzerinde sis buharı, sıcaklık ile birlikte daha küçük nanoparçacıklara ayrışır. Oluşan bu nanoparçacıklar klasik CVD reaksiyonları gerçekleştirerek alttaş üzerinde bir ince film oluşumunu sağlamaktadır. Yüzeye tutunamayan ve reaksiyona girmeyen radikal gruplar büyütme sisteminde bulunan egzozdan dışarıya atılmaktadır.



Şekil 3.7 Sıcak duvarlı sis-CVD yöntemine ait şematik gösterim

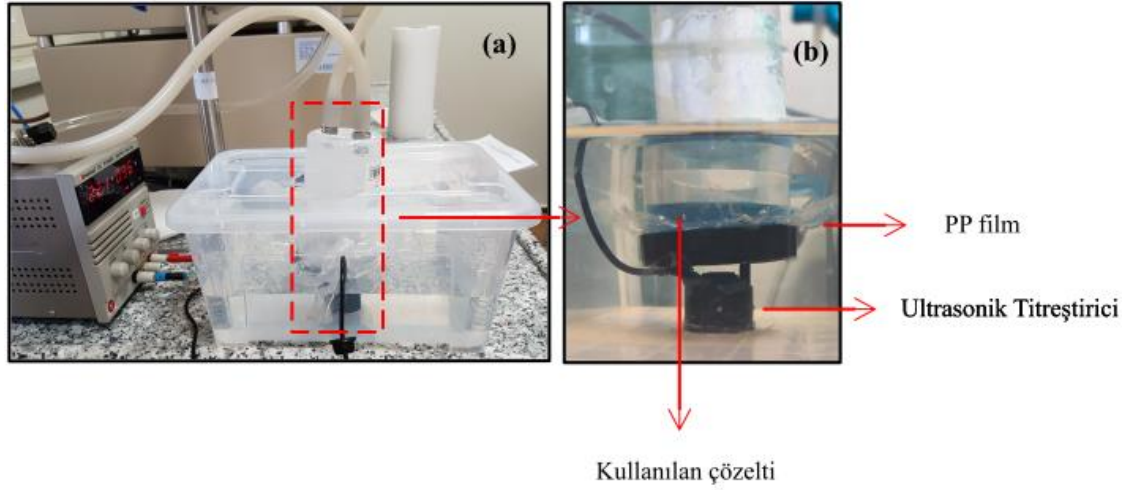
Sis-CVD yönteminde büyütme birçok parametre ile kontrol edilebilmektedir. Öncü çözeltisinin pH değeri, büyütme sıcaklığı, ultrasonik titreştirici gücü, çözelti molaritesi ve taşıyıcı gaz akış oranı gibi deneysel parametreler, istenen film özelliklerini elde etmek için hassas bir şekilde kontrol edilmektedir. Sis-CVD teknolojisi, öncülerini sıvı veya katı aerosol formda sunduğu için düşük sıcaklıklarda çalışma, çevre dostu oluşu, düşük ekipman maliyeti ve vakum ortamı gerektirmemesi gibi avantajlara sahip olması en önemli özelliklerinden biridir. Yukarıda detaylı anlatılan sis-CVD yöntemine ait tez çalışması kapsamında kullanılan Gazi Üniversitesi Fizik bölümü Düşük Boyutlu Malzemeler ve Sistemler Araştırma laboratuvarında bulunan Sis-CVD sisteminin bir görüntüsü şekil 3.8’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 Cu₂O ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan Sis-CVD Sistemi

Cu₂O ince filmleri büyütmek için kullanılan sistemi oluşturan teknik parçalar şematik diyagramda belirtilmiştir. Yüksek basınçlı gaz kaynakları sırasıyla O₂ ve N₂ gazlarıdır. Ultrasonik titreştiricinin kontrol edildiği güç kaynağı, ultrasonik titreştiricinin bulunduğu ve sis buharının oluşturulduğu bölüm ile tüm şematik diyagram verilmektedir. Yüksek basınçlı O₂ ve N₂ gazlarının sisteme gönderilmesini kontrol etmek için kullanılan ml hassasiyetinde kontrol sağlayabilen gaz akışmetre de görülmektedir. Sıcak duvarlı yüksek sıcaklık (oda sıcaklığı-1000 °C) fırında belirtilmiştir. Kullanılan kuartz tüpün çapı 1,8 cm uzunluğu ise 60 cm'dir.

Şekil 3.9' da sis buharının oluşturulduğu sistem detaylı gösterilmiştir. Şekil 3.9 b)'de mavi renk ile Cu metal komplekslerini içeren sıvı öncü çözelti görülmektedir. PP haznedeki öncü çözelti ile ultrasonik titreştirici yine PP ince film ile ayrılmıştır. Öncü çözelti ~22 V'luk gerilim altında soğuk buhar haline getirilmektedir. Bir taşıyıcı gaz yardımıyla tüpün giriş kısmına dairesel bir hareketle tabandan üste doğru bir buhar akışı gerçekleşmektedir. Bu esnada gaz, oluşan sis damlacıklarını toplayarak kuartz tüp içerisine taşımaktadır.



Şekil 3.9 a) Sis buharı oluşturma sistemi, b) kullanılan sıvı öncül

Numune kuvars tüpün ve fırının tam merkez kısmına konumlandırılarak buhar tüp boyunca ilerler, alttaş üzerinde sis buharının kimyasal reaksiyonları sonucu Cu_2O çekirdeklenmeleri ve ince film oluşumu gerçekleşir. Reaksiyona girmeyen gazlar ise reaktörün egzoz bölümünden dışarı atılır.

3.5 Ultrasonik Titreştirici ile Sis Üretimi

Sis-CVD, adından da anlaşılacağı üzere kimyasal buhar biriktirmenin bir türevidir. Sis-CVD'nin tanımlayıcı yönü, kaynak malzeme olarak bir çözeltiyi atomize etmek için kullanılan ultrasonik dönüştürücülerdir. İlk olarak Wood ve Loomis tarafından gözlemlenen atomizasyon, akustik titreşimlere maruz kalan bir sıvının yüzeyde ince bir sis oluşturduğu süreçtir (Lang 1962). Şu anda, bir sıvı, akustik titreşimlere maruz kaldığında sis damlacığı oluşumu için kapiler dalga hipotezi ve kavitasyon teorisi olarak adlandırılan iki model bulunmaktadır.

3.5.1 Kapiler (Kılcal) Dalga Hipotezi

Kılcal dalgalar, mevcut durumda hava ile bir sıvının arayüzü boyunca hareket eden dalgalardır ve bu dalgaların mekaniği yüzey gerilimi tarafından belirlenir. Bir sıvı

ultrasonik titreşimlere maruz kaldığında, kılcıal dalgalar meydana gelir ve tepe noktalarında sis oluşumu gözlemlenebilir. Bu gözlemden ve damlacık boyutlarının ölçümlelerinden Lang ve arkadaşları sis oluşumu için kılcıal dalga hipotezini türetmiştir (Kooji vd. 2019). Kılcıal dalgalar için dağılım ilişkisi şöyledir:

$$\omega^2 = \frac{\sigma}{\rho} |k|^3 \quad (3.1)$$

Burada ω açısal frekans, k dalga sayısı σ yüzey gerilimi ve ρ akışkan yoğunluğudur. Kılcıal dalga dağılımının doğası anormaldir, çünkü hızları dalga boylarının tersine bağlıdır. Bunu $k = 2\pi/\lambda$ ve $\omega = 2\pi F$ kullanarak kılcıal dalga boyu λ cinsinden yeniden düzenlediğimizde şu sonuç elde edilir:

$$\lambda^3 = \frac{2\pi\sigma}{\rho F^2} \quad (3.2)$$

Burada F , akışkan yüzeyindeki kılcıal dalgaların frekansıdır. Ayrıca, ultrasonik olarak üretilen kılcıal dalgalar için, frekanslarının uyarıcı ses frekansının yarısı olduğu analitik olarak kanıtlanmıştır (Pohlman vd.1974). Bu nedenle, dönüştürücü frekansı (f) açısından:

$$\lambda = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

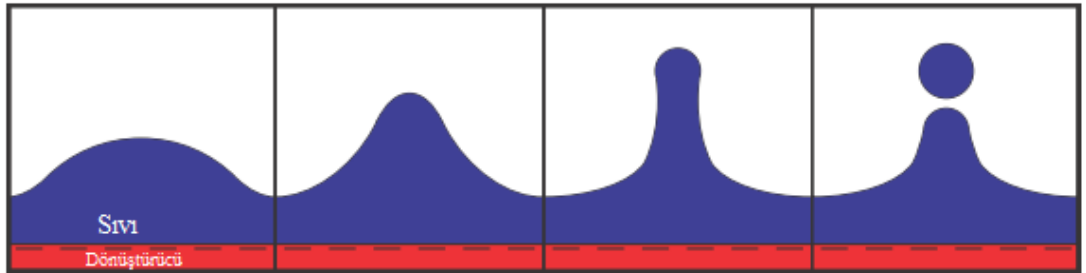
Lang ve arkadaşları ultrasonik kılcıal dalga boyu ile ortalama damlacık çapı d_{av} arasında bir orantı gözlemlemiş ve bunun λ 'nın sabit bir kesri olduğunu göstermiştir (Fujita vd. 2014). $F = 10-80$ kHz ultrasonik frekans aralığında d_{av} ile f arasında güçlü bir korelasyon elde edildiğini, ancak benzer değerlerin 9,6 MHz'de de gözlemlendiğini tespit etmişlerdir (Ikenoue 2019). Bu nedenle, aşağıdaki ifade türetilebilir:

$$d_{av} = 0,34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3.4)$$

Bir başka gözlem de buğunun oluşması için gereken en küçük kılcal yer değiştirme genliği A kriteri olmuştur. Pohlman ve diğerleri bu parametre için aşağıdaki gibi bir ifade bulmuştur:

$$A_{crit} = (2\eta\rho)(\rho/\pi\sigma f)^{1/3} \quad (3.5)$$

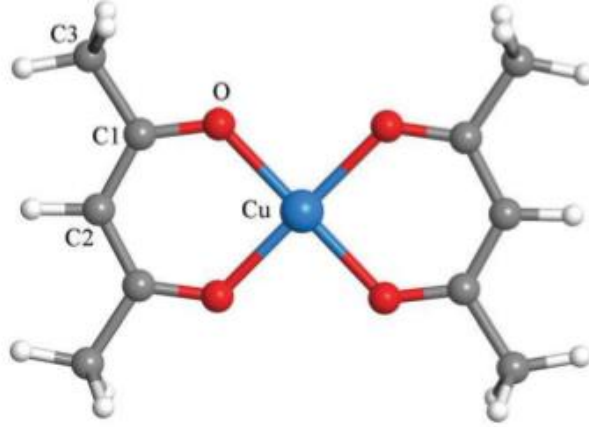
Burada η akışkanın viskozitesidir. Kılcal dalga hipotezinde sis damlacığı oluşumunun temel mekanizması Şekil 3.10 'da gösterilmektedir. Eğer kılcal salınımların genliği A kritik değerinin altındaysa, akışkan yüzeyi sadece dalgalanacaktır. Ancak, A kritik değerine eşit veya daha büyükse, kılcal tepe yüzeyden koparak asılı bir damlacık bırakır. Sabit a, yırtılan dalganın oranından kaynaklanır. Burada d_{av} 'ın f'ye bağımlılığı belirginleşir, çünkü daha yüksek frekanslar daha küçük dalga boylu salınımlara sahip olacak, bu da daha az sıvıyı damlacık olarak bırakan daha düşük hacimli tepelere neden olacaktır. Bir yan not olarak, d_{av} ortalama damlacık boyutunu temsil ederken, üretilen sis damlacıklarının çapı normal bir dağılım izler. Bunun nedeni muhtemelen ortamdan gelen akışkandaki istatistiksel varyasyonlardır.



Şekil 3.10 Kılcal bir dalgadan oluşan bir sis damlacığının gösterimi (Lang 1962)

3.6 Sıvı Öncül Hazırlanması

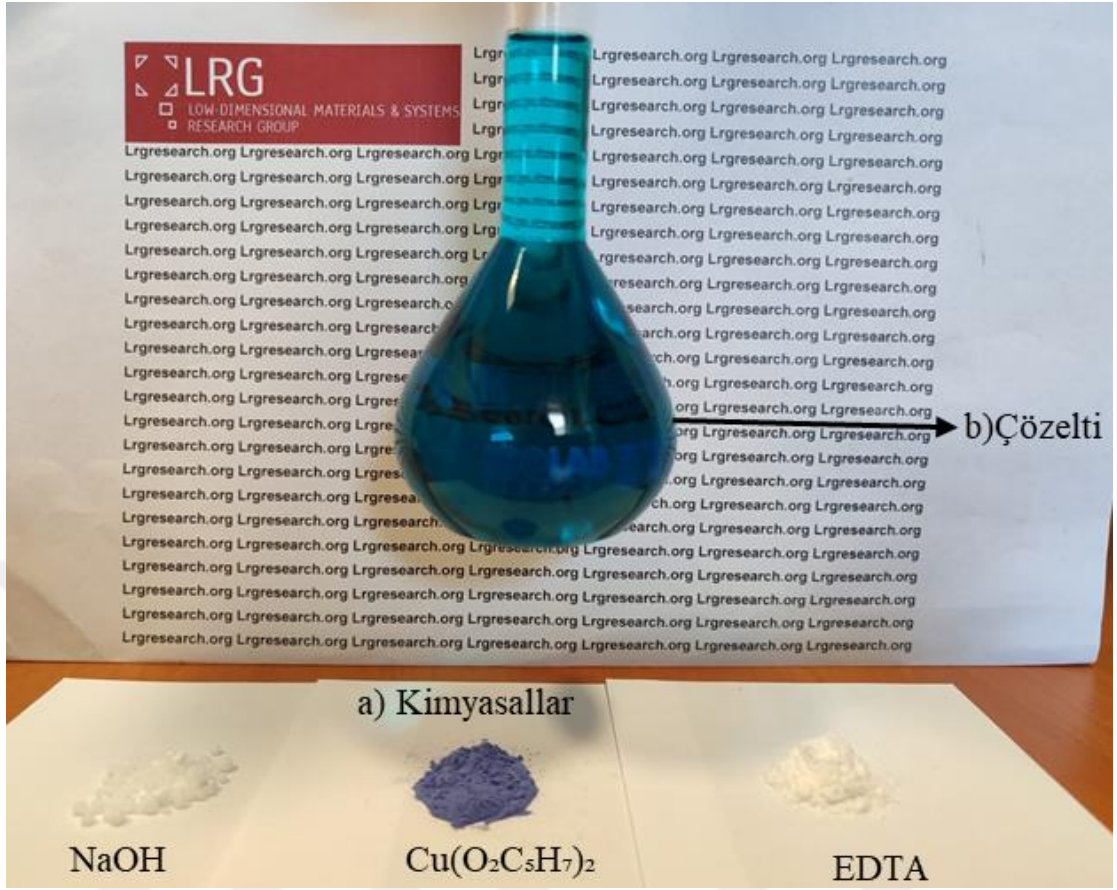
Sis-CVD tekniği ile bu çalışmanın geliştirilmesi için kullanılan öncülerden, Bakır (II) asetilasetonat tozu $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$, bir elektronik yük için iki kimyasal bağı paylaşan bir bidentat ligand olarak hareket eden asetilasetonat anyonundan $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-)$ türetilen bir öncüdür.



Şekil 3.11 Cu(acac)₂'nin [Cu(CH₃COCH₃)₂] bakır atomu mavi renk ile oksijen atomu kırmızı renk ile karbon atomu gri renk ile ve hidrojen atomu beyaz renk ile şematik bir şekilde gösterimleri

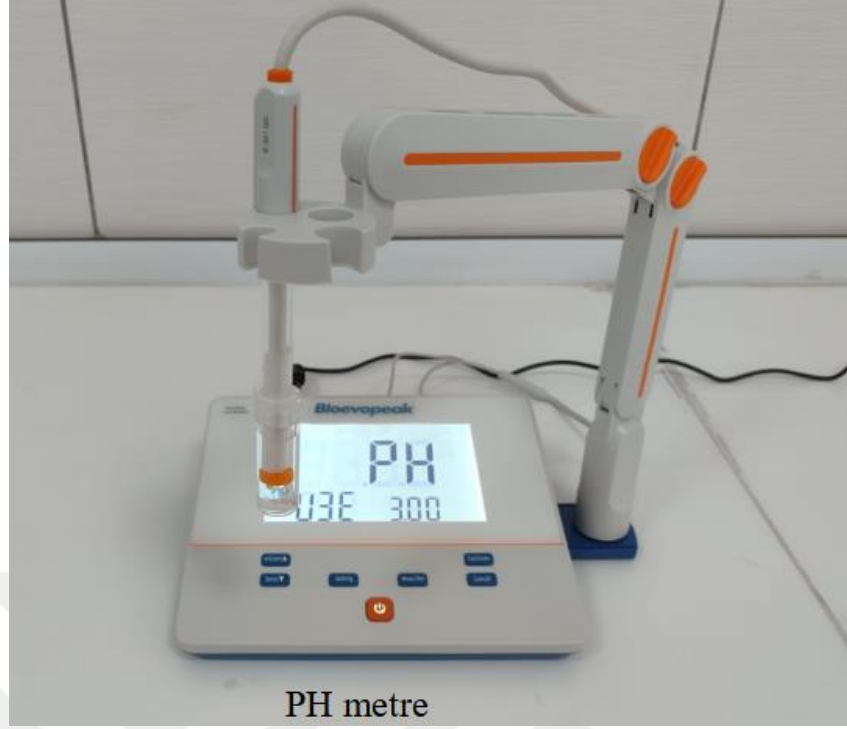
Normalde bu öncü “acac” olarak kısaltılır ve bakır ile birleşimi olan Cu(acac)₂ genellikle kimyasal formda Cu(CH₃COCH₃) olarak gösterilmektedir. Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, bakır atomu, 2 adet altı üyeli halka oluşturan dört oksijen atomuna bağlıdır. Bu tür bir metal-organik öncüller; farklı çözücülerde, su, bütanol veya etanol gibi maddeler ile beraber kullanılarak çözünebilmesi ile tercih edilmektedir. Cu(CH₃COCH₃) öncülü için, hem düşük sıcaklıklarda hemde yüksek sıcaklıklarda biriktirme aşamalarında kimyasal reaksiyon ayrışmasından kaynaklı bakır oksit fazlarının oluşumu, belirlenen sıcaklık değerleri arasında literatürde gerçekleştirildiği görülmüştür

Sıvı öncül oluştururken Cu₂O büyütmelelerinde Cu kaynağı olarak Şekil 3.12 a)’da görüldüğü gibi Cu(acac)₂ kaynağı kullanılmıştır. Literatürde çözücü olarak saf su (DİS) kullanıldığı için 100 veya 50 mL’lik saf su içerisinde bakır asetilasetonat’ın 0,05 M’lık çözeltisi hazırlanmıştır (Ikenoue vd. 2014). Ancak oluşturulan çözeltinin 1 gün süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmasına rağmen Cu asetilasetonat tuzunun sıvı içerisinde homojen dağılmadığı ve çözünmediği görülmüştür. Literatür tekrar incelendiğinde aynı gruba ait bir başka makalede ise etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kullanarak bakır asetilasetonat’ın çözüldüğü görülmüştür (Ikenoue vd. 2019). Böylece çözeltide Cu(acac)₂ (Boston Chemistry, ABD), Na içermeyen EDTA (Sigma-aldrich Merck, Almanya), sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma-aldrich Merck, Almanya) hazırlanarak Şekil 3.12 b)’de görüldüğü gibi parlak homojen mavi renkli Cu(OH)₂ çözeltisi oluşturulmuştur.



Şekil 3.12 a) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ($\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$), Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), sodyum hidroksit (NaOH) tuzları ve b) Manyetik karıştırıcı yardımı ile oluşturulan çözelti

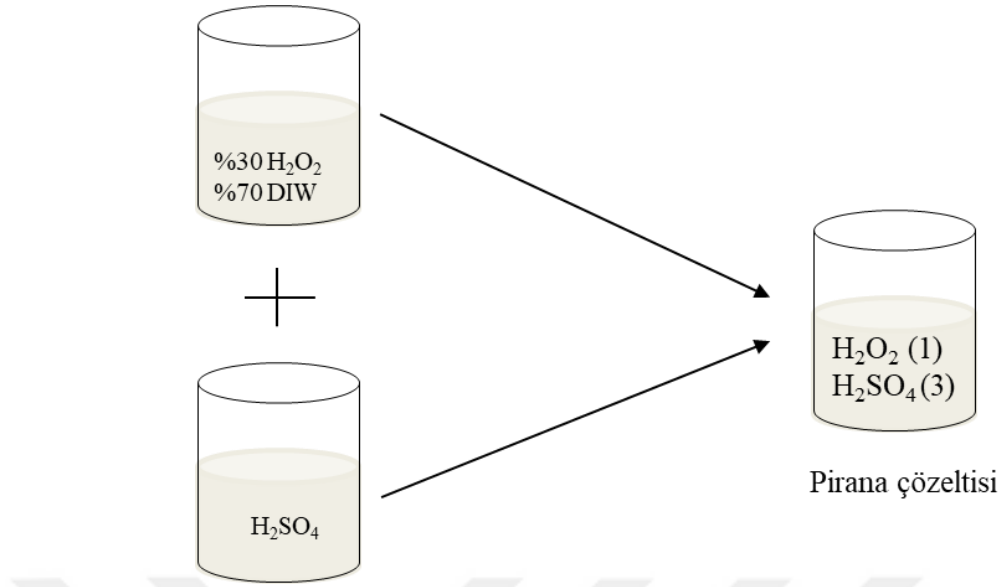
Sıvı öncül hazırlanma aşamasında kullanılan hassas terazi, manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyo kullanılmıştır. 0,001 hassasiyetle tartım yapabilen Desis EHB 300 dijital terazi kullanılmıştır. Sonraki kısımda hazırlanma şartları detaylı anlatılacak olan her bir sıvı çözelti manyetik karıştırıcıda 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Alttaşı temizliğinde ise her bir adım ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Ölçümler şekil 3.13 ile verilen Bioevopeak PH200E ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13 Hazırlanan sıvı öncülün pH değerini ölçmede kullanılan Bioeurope PH200E marka pH metre

3.7 Alttaşların Temizlenmesi

Tez kapsamında Cu_2O ince filmler için kullanılan mikroskop camı (MC), FTO kaplı cam, ITO kaplı cam, tek kristal [0001] yönelimli c- Al_2O_3 ve tek kristal $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ (100) alttaş MTI şirketinden satın alınmıştır. Alttaşlar her büyütme için yaklaşık olarak $1,25 \times 3 \text{ cm}^2$ ölçülerinde kesilmiştir. Tüm alttaşlara, büyüme başlamadan hemen önce bazı temizleme prosedürleri uygulanmıştır. FTO kaplı cam ve ITO kaplı cam alttaşlar hariç tüm alttaşlara sırasıyla şekil 3.9 ile verilen oranlara göre hazırlanan Pirana çözeltisi olarak da bilinen hidrojen peroksit (H_2O_2) (1):(3) Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ultrasonik olarak 45°C sıcaklıkta 30 dk. boyunca uygulanmıştır. Daha sonra 30 dk. boyunca DİS ile ultrasonik olarak durulama işlemi yapılmıştır. $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ alttaş için standart temizlik prosedürünün dışında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişe içerisinde oksit katmanı kaldırmak için Hidrojen Florür (HF) ile DİS (1:50) oranında 5 dk. süre boyunca uygulanmıştır. Daha sonra tüm alttaşlar N_2 atmosferinde kurutulmuştur.



Şekil 3.14 Pirana çözeltisinin hazırlanma prosedürü

FTO kaplı cam ve ITO kaplı alttaşlar ise Aseton, Etanol ve DİS ile 15'er dk. boyunca ultrasonik olarak temizlik yapıldıktan sonra N₂ ile kurutma işlemi yapılmıştır.

3.8 Cu₂O Büyütmeleri İçin Deneysel Şartlar

Sis-CVD yönteminde büyütmeler birçok deneysel parametre ile kontrol edilebilmektedir. Bunlardan bazıları oluşturulan sıvı çözeltinin pH değeri, büyüme sıcaklığı veya büyütülen alttaş farklılığıdır. Bu tez çalışmasında üç temel parametrenin Cu₂O ince film büyümesi üzerine etkileri incelenmiştir. Cu₂O ince filmler için her bir numune bir kod ile adlandırılmıştır. Bu tez çalışması boyunca N₂ gazı taşıyıcı gaz, O₂ gazı ise seyreltme/oksitleme gazı olarak kullanılmıştır.

3.8.1 pH etkisinin incelenmesi

Bu tez çalışmasında kaliteli Cu₂O ince filmlerin büyüme davranışını anlamak için ilk deneysel parametre olarak çözeltide pH değerinin etkisi incelenmiştir. MC alttaşlar üzerine gerçekleştirilen Cu₂O büyütmelerinde kullanılan çözeltilere ait pH değerleri çizelge 3.1 de verilmiştir. Cu₂O ince filmlerin büyütülmesinde, çözelti pH etkisinin

incelenmesi için 9-12 arasında pH değerleri seçilmiştir. Bu büyütmelemler daha önce bu yöntemle gerçekleştirilen ZnO büyütmelemlerinde sis-CVD sistemi için optimize edilen UT gerilimi, gaz akış oranı gibi parametreler tez kapsamı boyunca sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.1 Farklı pH değerleri kullanılarak gerçekleştirilen Cu₂O ince filmlerin büyütme şartları

Numune kodu	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	UT gerilimi (V)	pH değeri	Büyütme süresi (dk)	N ₂ /O ₂ gaz akış oranı (mL/dk)
RB193	0,05	300	22	9	90	1000/100
RB194	0,05	300	22	10	90	1000/100
RB195	0,05	300	22	11	90	1000/100
RB196	0,05	300	22	12	90	1000/100

3.8.2 Büyütme sıcaklığının etkisinin incelenmesi

Çizelge 3.2 Farklı büyütme sıcaklıklarında gerçekleştirilen Cu₂O ince filmlerin büyütme şartları

Numune kodu	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	UT gerilimi (V)	pH değeri	Büyütme süresi (dk)	N ₂ /O ₂ gaz akış oranı (mL/dk)
RB198	0,05	300	22	10	90	1000/100
RB199	0,05	350	22	10	90	1000/100
RB200	0,05	400	22	10	90	1000/100
RB201	0,05	450	22	10	90	1000/100

MC üzerine gerçekleştirilen Cu_2O büyütmelelerinde sıvı çözeltinin pH değerinin incelenmesinden sonra ikinci deneysel parametre olan büyütme sıcaklığının incelenmesine ait Cu_2O ince filmlerin büyütme şartları çizelge 3.2’de verilmiştir. Cu_2O büyüme davranışlarının, büyütme sıcaklığına bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

3.8.3 Farklı alttaş kullanımının etkisinin incelenmesi

Çizelge 3.3 Farklı alttaşlar üzerine gerçekleştirilen Cu_2O büyütme şartları

Numune kodu	Alttaş	Molarite (M)	Sıcaklık (°C)	UT gerilimi (V)	pH değeri	Büyütme süresi (dk)	N_2/O_2 gaz akış oranı (mL/dk)
RB202	ITO/cam	0,05	300	22	10	90	1000/100
RB203	FTO/cam	0,05	300	22	10	90	1000/100
RB204	c- Al_2O_3	0,05	300	22	10	90	1000/100
RB205	n-Si	0,05	300	22	10	90	1000/100

Farklı alttaşlar üzerine gerçekleştirilen Cu_2O büyütmelelerinde, çözelti pH değeri ve sıcaklık belirlendikten sonra daha kaliteli büyütme için polikristal ve tek kristal alttaşlar üzerindeki büyütme şartları çizelge 3.3’de verilmiştir.

3.9 Büyütülen İnce Filmlerin Karakterizasyonları

Sis-CVD yöntemi ile büyütülen Cu_2O kristallerinin büyüme davranışları, yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Cu_2O ince filmlerin kristal yapısı ve yüzey morfolojisi; X-ışınları kırınımı (XRD), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri ile incelenmiştir. Cu_2O ince filmlerin optik ve titreşim özellikleri; Ultraviyole-görünür (UV-görünür) bölge spektrofotometre ve

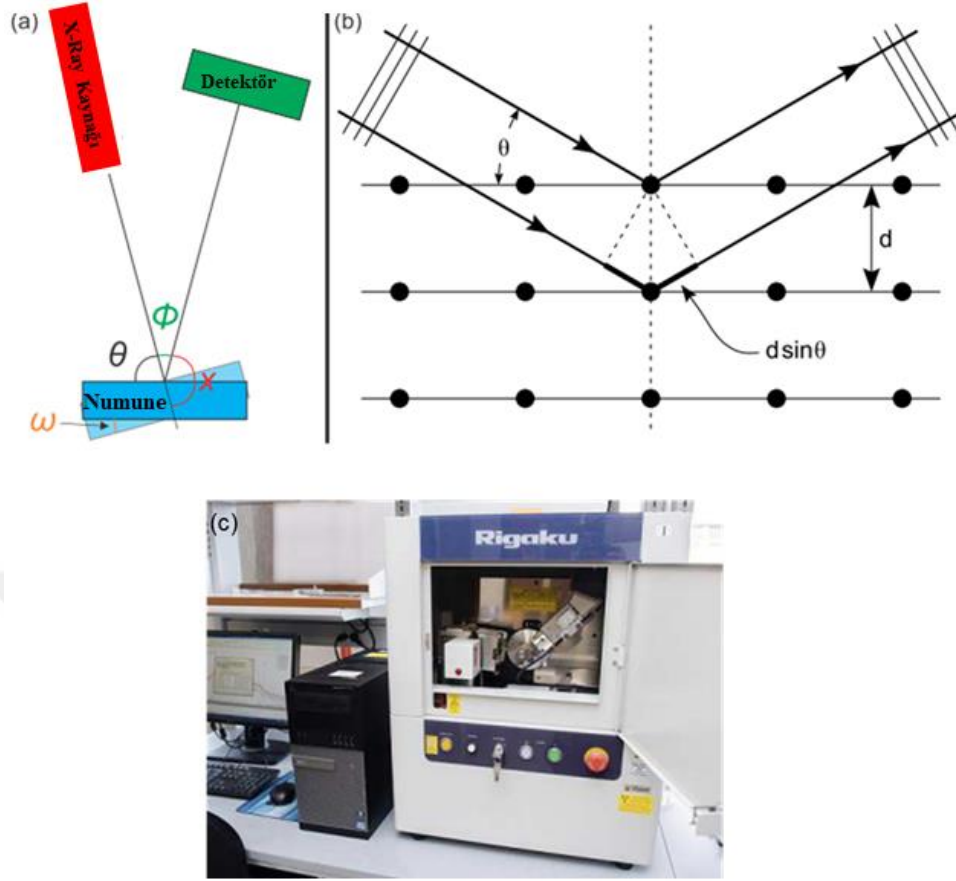
konfokal Raman ölçümleri ile incelenmiştir. Cu₂O ince filmlerin elektriksel özellikleri oda sıcaklığı Hall etkisi ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda kullanılan karakterizasyon tekniklerinin fiziksel prensipleri sunulmuştur.

3.9.1 X-ışınları kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımı, malzemelerin kristal yapısını belirlemek için numuneye zarar vermeden ölçüm yapabilen bir tekniktir. Kristalin örgü parametrelerini, kristalografik yönelimlerini, filmlerdeki kristalit boyutu, bu teknik sayesinde belirlenmektedir. Bir katıya gelen x-ışınları arasında üç ana etkileşim meydana gelir; foto-iyonizasyon yoluyla elastik olmayan saçılma, daha düşük enerjide x-ışınlarının yeniden emisyonunu içeren ilgili Compton saçılması ve son olarak, elektron “bulutunun” bir Hertz dipol olarak gelen x-ışınlarının frekansında toplu salınımını içeren elastik bir saçılma mekanizması olan Thomson saçılması, gelen x-ışınları ile yaklaşık aynı frekansta x-ışınlarının yeniden emisyonu ile sonuçlanır. X-ışınları yüksek enerjili fotonlardır, 125 eV – 125 keV veya dalga boyu $\lambda \sim 0.01 - 10$ nm aralığındadır. Bu, kristaller ve moleküllerdeki atomlar arası mesafelerle aynı büyüklük sırasındadır. Bu nedenle, düzenli kristal yapılar üzerine gelen X-ışınları için yapıcı ve yıkıcı girişim gözlemlenebilir. Yapıcı girişimin, Şekil 3.15’ de gösterildiği ve (3.6) bağıntısı ile tanımlandığı gibi, Bragg koşulu sağlandığında maksimum yoğunluğa sahip olduğu gösterilmiştir. Bragg koşulu;

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (3.6)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada $d_{h,k,l}$ kristaldeki düzlemler arası boşluk, θ_B geliş açısı, n bir tamsayı ve λ gelen x-ışınlarının dalga boyudur (Cu_α kaynağı için 1,543 Å). Bragg yasası tüm kristal yapılar için geçerlidir ve bilinen birim hücreler için düzlemler arası aralığı ve örgü sabitini belirlemek için kullanılabilir.



Şekil 3.15 (a) XRD düzeneğinin gösterimi, (b) yapıcı girişimin oluşması için gerekenleri gösteren bir Bragg kırınımı örneği ve (c) ölçümlerde kullanılan Rigaku Miniflex 600 XRD cihazı

Kübik ve Ortorombik kristalleri için sırasıyla düzlemler arası mesafe (d) ile örgü sabitleri (3.7) ve (3.8) bağıntıları kullanılarak hesaplanmaktadır;

$$d_{(h,k,l)} = a / (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

Burada, $d_{h,k,l}$ düzlemler arası boşluk, a , b ve c örgü sabitleri, h , k , ve l ise incelenen yansımanın miller indisleridir. Bir Bragg-Brentano taramasında, yansıyan yoğunluklar gelen ve kırılan ışın arasındaki açının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu, dedektörün

numune aşamasının çevresi etrafında hareket ettirilmesiyle elde edilir. Bu şekilde, difraktogram, bir referansla, yani Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi veritabanı ile karşılaştırıldığında malzemede bulunan fazları belirlemek için kullanılabilir. Kristalit boyutu, Scherrer formülü ile X-ışını Bragg piklerinin çizgi genişliklerinden tahmin edilebilir ve (3.9) ilişkisi ile verilir:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (3.9)$$

Burada D kristalit boyutu, K Scherrer sabiti, λ X-ışını dalga boyu ve θ radyan cinsinden incelenen pik tepe noktasıdır. B ise ilgili pik için yarı maksimum yükseklikteki tam genişlik (FWHM) değeridir. Scherrer formülü, polikristal kübik malzemelerde kristalit boyutlarını çıkarmak için yaygın olarak benimsenmiştir.

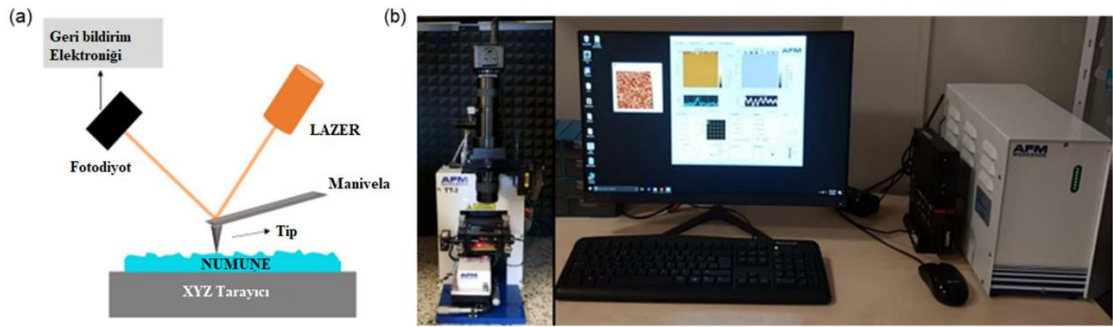
3.9.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), büyütülen ince filmlerin yüzeyinin morfolojilerini belirlemede güçlü bir görüntüleme tekniğidir. Neredeyse her türlü malzemenin yüzey analizini gerçekleştirebilme avantajına sahiptir. İletken, iletken olmayan, yumuşak veya sert, seramikler, polimerler ve biyolojik numuneler gibi çok geniş bir malzeme grubunda ölçüm gerçekleştirilmektedir (Ionescu vd. 2005). AFM numune yüzeyi ile tarama ucu arasındaki atomik kuvvet etkileşimlerini kullanarak numune yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini elde etmek için kullanılır. AFM’de, kola sabitlenen uç numunenin yüzeyi ile etkileşime girerek konsol kirişinin Hooke kanununa göre sapmasına neden olur. Numuneye uygulanan kuvvet doğrudan ölçülmez ancak Hooke yasasıyla konsolun sapmasından hesaplanabilir:

$$\vec{F} = -k \cdot \vec{x} \quad (3.10)$$

Burada x sapmadır ve k yay sabitidir.

Uç ile numune yüzeyi arasında çok yakın bir mesafede, uç ile numunenin atomları arasındaki çekici ve itici kuvvetler, prob ucu üzerinde net bir kuvvet görevi görür ve konsolu saptırır. Böylece prob ucu ile numune yüzeyi arasındaki net kuvvet, konsolun yer değiştirmesi ile orantılıdır. Prob ucu numunenin yüzeyini tararken, bir fotodedektör konsoldan yansıyan bir lazer ışınını ölçer. Lazer, konsolun net sapmasını izleyerek numune yüzeyinin topografik görüntüsünün oluşturulmasını sağlar. AFM’de yüzey görüntüleme için yaygın olarak kullanılan iki ölçüm modu vardır; (i) tarama ucunun yüzeyle temas halinde olmasını gerektiren temas modu (ii) konsol ucunun molekül yörüngelerinin ve yüzeyin üst üste bindiği ve elektrostatik kuvvetler yoluyla etkileşime girdiği temassız modu bulunmaktadır. Çalışma modu numune özelliklerine bağlı olarak seçilir; temas modu en basit ve en yaygın kullanılan moddur. Temas modunda; keskin uçlu konsol numune yüzeyini tarar ve yüzey morfolojisini, optik sistem olarak kullanılan lazer ve fotodiyot tarafından tespit edilerek Şekil 3.17a’da verildiği gibi ölçülmektedir.



Şekil 3.16 a) AFM sisteminin temas modundaki şeması, b) AFM-Workshop TT-2 sistemi

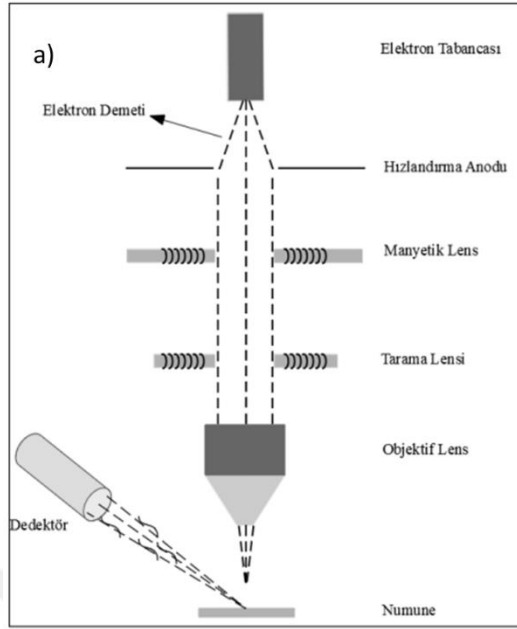
Bu tezde sunulan AFM görüntülerinin tümü, Gazi Üniversitesi Fizik bölümü Düşük Boyutlu Malzemeler ve Sistemler Araştırma laboratuvarında bulunan şekil 3.16 b)’de görülen AFM-Workshop TT-2 sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde film yüzeyine ve uca zarar verme olasılığını azaltmak için temassız modu kullanılarak elde edilmiştir. AFM görüntülerinin analizi açık kaynak kodlu Gwyddion V. 2.35 yazılımı ile yapılmıştır. AFM kullanılarak film morfolojisinin önemli bir değerlendirmesi, kök-ortalama-kare pürüzlülüğü (ing. RMS) ilişkisine dayanmaktadır (Ionescu vd. 2005).

$$R_{rms} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{avg})^2}{N} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

burada N nokta sayısıdır, Z_i Z'nin i'inci noktasıdır ve Z_{avg} , Z'nin ortalama değeridir.

3.9.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir görüntü profili oluşturmak üzere yüzeyi taramak için yüksek enerjili bir elektron ışınının (tipik olarak 0,5 ila 30 keV) kullanıldığı, görünür ışık kırınım sınırının ötesi için kullanılan bilimsel bir görüntüleme tekniğidir. Gelen yüksek enerjili elektronlar, numune üzerine düşürülür ve atomun dış kabuğundaki elektronlara fırlatılarak numune içinde ek bir saçılma gerçekleştirmektedir. Bu düşük enerjili elektronların bir kısmı 50 eV'dan daha düşük enerjilerle numune yüzeyini terk eder. SEM, ikincil elektronları tespit ederek tüm numune görüntüsünü üretir. Tipik bir SEM'de elektron demeti, tungsten filament katot ile donatılmış bir elektron tabancasından termiyonik olarak yayılır. Tungsten normalde yüksek erime noktası ve düşük buhar basıncı nedeniyle termiyonik elektron tabancalarında elektron kaynağı olarak kullanılır, böylece elektronlar elektriksel olarak ısınarak yayılır. Enerjisi 0,2 keV ile 40 keV arasında değişen elektron ışını, ~ 0,4- 5 nm çapında bir nokta oluşturmak için bir veya iki kondansatör merceği ile odaklanmaktadır. Elektron ışını elektron kolonundaki saptırıcı plaka çiftlerinden geçer ve bunlar ışını x ve y eksenlerinde saptırarak dikdörtgen bir alana sahip numune yüzeyi üzerinde Şekil 3.17'de görüldüğü tarama yapar. SEM ölçümleri Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Hitachi SU 5000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

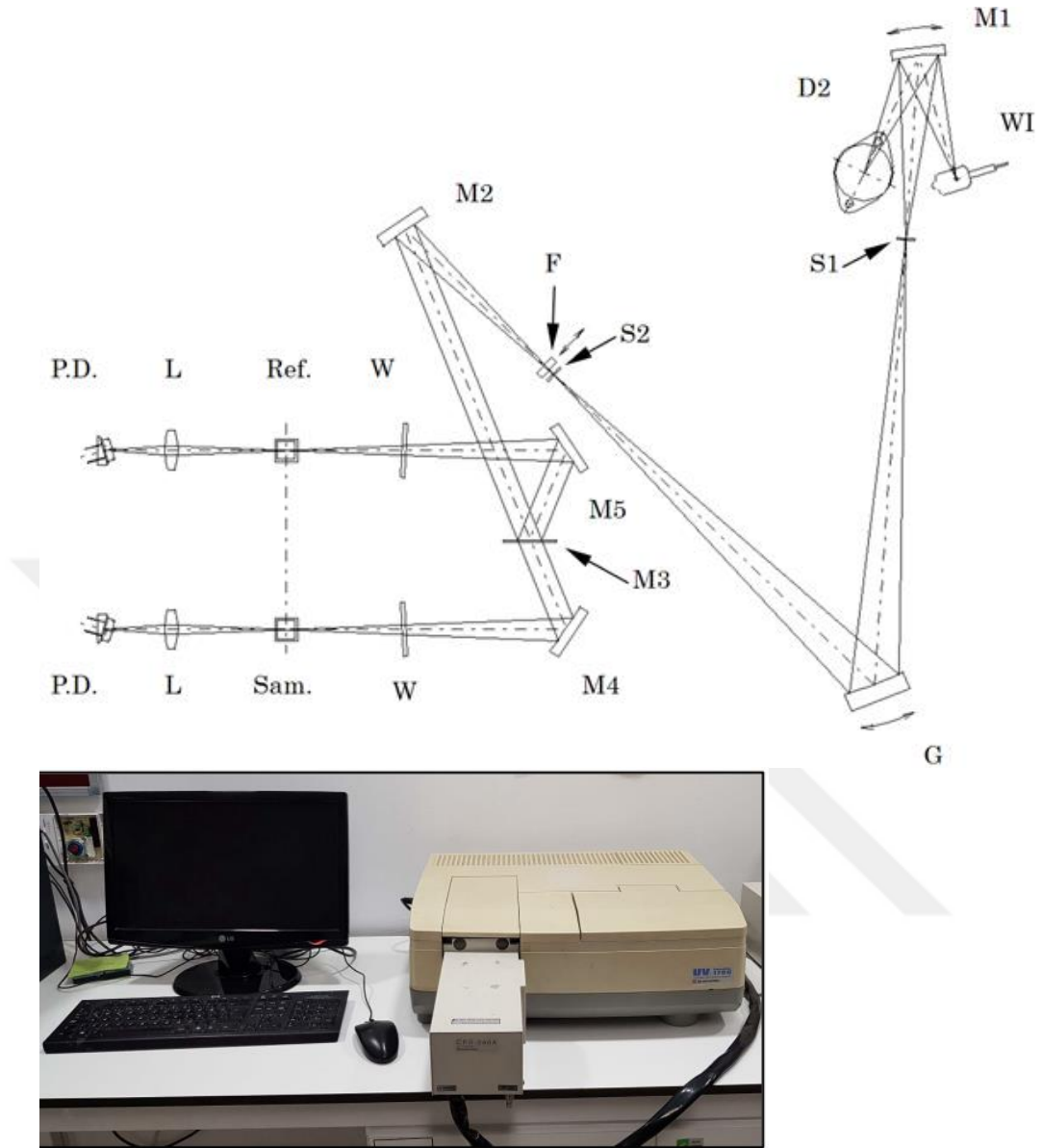


Şekil 3.17 a) SEM sisteminin şematik gösterimi (Narin 2021) b) Hitachi SU 5000 FE-SEM sistemi

Elektron ışını ile numune arasındaki enerji alışverişi, elastik saçılma yoluyla yüksek enerjili elektronların yansmasına ve elektromanyetik radyasyon emisyonu da dahil olmak üzere elastik olmayan saçılma yoluyla ikincil elektronların emisyonuna neden olur, bu elektronların her biri özel dedektörler tarafından tespit edilebilir. Görüntüleme amacıyla SEM, ikincil elektronlar numunelerdeki yüzey morfolojisini ve kimyasal bileşimlerini gösterme de tercih edilmektedir. Numunelerin kimyasal içerik tayini enerji dispersif spektrum (EDS) yöntemi ile belirlenmiş olup ölçümlerde Oxford X-max 80 dedektörü kullanılmıştır.

3.9.4 Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi

Ultraviyole görünür spektrofotometresi ışık-madde etkileşimi fiziksel prensibine dayanmaktadır. Maddenin optik karakterizasyonları olarak bilinen; yansıtıcılık, soğurma ve geçirgenliğini belirlemeye yarayan optik analiz yöntemidir. Çalışma sırasında ışığın iletilen kısmı entegre bir kürede toplanır ve dedektörde elde edilen yoğunluğu daha önce ölçülen bir taban çizgisiyle karşılaştırır. Bu tekniğin bir gösterimi Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.18 a) UV-görünür bölge spektrofotometresinin şematik gösterimi (Anonymous 2007) b) Shimadzu 1700 UV-görünür bölge spektrofotometre sistemi

Gelen ışık I_0 , ışın yoluna bir numune eklendikten sonra iletilen yoğunluk I_t ile karşılaştırılır. Geçirgenlik daha sonra şu şekilde verilir; $T = I_t/I_0$. UV bölgeden spektrumun görünür kısmına kadar bir geçirgenlik spektrumu elde etmek için ışık ışını dalga boyları arasında “adım atmak” için kullanılır. Yarıiletkenlerin optik bant aralığını araştırmak için bir kristali enerji ile uyatarak, ışık düşen değerlik bandındaki bir elektronun iletim bandına geçiş yapması Tauc analizi yapılarak araştırılmaktadır. Tauc analizi, malzemenin bant aralığının üzerinde enerjiye sahip gelen ışık için emilimdeki

keskin artışın kesişiminden bant aralığını çıkarır. Genel olarak, soğurma katsayısı α , bağıntı kullanılarak geçirgenlikten belirlenebilir:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.15)$$

Burada R yansıma ve d numune kalınlığıdır. Aşağıdaki α hesaplamalarında, soğurma başlangıcı yakınındaki eğim üzerinde çok az etkisi olduğu varsayılarak yansıma ihmal edilmiştir. Amaç mutlak değerler üzerinden eğilimi araştırmak olduğu için bu kabul edilebilir görülmüştür. Daha önce Bölüm 2.3’de belirtildiği gibi, Cu₂O’ daki optik bant aralığının mutlak değeri, tek bir baskın geçiş varsayımıyla tahmin edilmektedir (Malerba 2011) Tauc denklemini şu şekilde verilmektedir:

$$\alpha = 2.3(A/x) \quad (3.16)$$

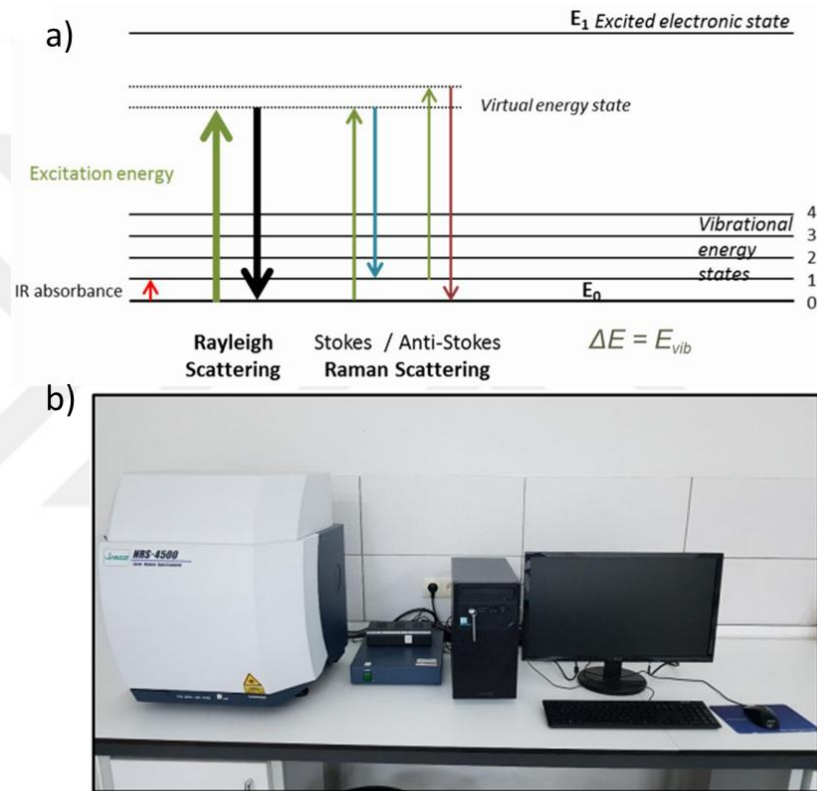
$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g)^n \quad (3.17)$$

Burada (3.16) denkleminde, ince filmlerin soğurma katsayısı (α), x kalınlık ve A filmlerin absorbansıdır. (3.17) denkleminde, h Planck sabiti, ν foton frekansı, β orantı sabitidir. Doğrudan izinli geçişler için $n=1/2$ iken, dolaylı izinli geçişler için $n=2$ ’dir. Yasak bant aralığı daha sonra enerji ekseninin lineer bölgesine fit edilerek enerji eksenini (x-ekseni) kestiği noktadan çıkarılabilir. Bu tez kapsamında büyütülen Cu₂O ince filmlerin optik ölçümleri Shimadzu 1700 UV-görünür bölge spektrofotometresi ile 190–1100 nm aralığında alınmıştır.

3.9.5 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi; bir malzemedeki titreşimi, moleküler hareketi, rotasyonelliği, kimyasal analizi ve bazı malzemelerde düşük frekanslı modlarına erişmek için kullanılan güçlü bir araçtır. Bu tür bir spektroskopi tekniği, monokromatik bir ışık kaynağıyla aydınlatıldığında numuneler içinde meydana gelen Raman saçılmasına (elastik olmayan) dayanır. Yüksek yoğunluklu monokromatik bir ışık; yani lazer, bir

malzemeye çarptığında, fotonların çoğu gelen ışıktan dolayı aynı enerjiyle saçılır. Bu elastik saçılma sürecine Rayleigh saçılması denir. Bununla birlikte, saçılan fotonların bir kısmı, yaklaşık 10 milyonda 1'i, orijinal enerjiye kıyasla bir enerji kaymasına sahiptir. Daha düşük veya daha yüksek enerjili saçılma durumunda, bu elastik olmayan süreç Raman saçılması olarak adlandırılır ve şeması Şekil 3.19 a)'da görülebilir. Her bir enerji farkına ilişkin yoğunluk doğrudan kimyasal bağlarla bağlantılıdır, bu nedenle bir Raman ışığı spektrumu elde edilmektedir.



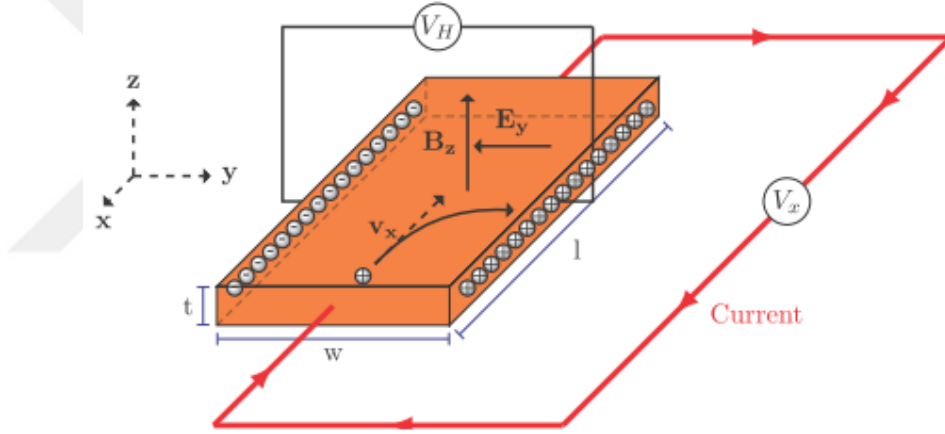
Şekil 3.19 a) Raman şematik gösterimi (Anonymous 2023) b) Jasco NRS-4500 Konfokal Raman spektroskopi sistemi

Tez çalışması boyunca büyütülen Cu_2O ince filmlerin Raman spektroskopisi ölçümleri, Şekil 3.19 b)'de verilen ve Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Jasco NRS-4500 Raman spektroskopi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 532 nm dalga boyuna sahip lazer kullanılmıştır. Ölçümlere zarar vermemek için düşük lazer gücünde çalışılmıştır.

3.9.6 Hall etkisi ölçümleri

Hall etkisi ölçümleri, bir malzemenin yük taşıyıcı konsantrasyonunu, yük taşıyıcı tipini, hareketliliğini ve öz direncini belirlemek için kullanılır. Hall etkisi, hareketli yük taşıyıcıları Lorentz kuvveti nedeniyle bir manyetik alanla etkileşime girdiğinde ortaya çıkar. Bu deney düzeneğinde manyetik alanın etkileşimi hareketli yüke dik olarak hizalanır ve daha sonra yük taşıyıcı birikimi gözlemlenir. Hall etkisinin altında yatan temel prensip Şekil 3.20’de gösterildiği gibi karşıt bir elektrik alan “ E_y ” üretip dengeye ulaşıldığında, elektrik alanı şu şekilde tanımlanabilir:

$$E_y = v_x B_z \quad (3.18)$$



Şekil 3.20 Hall Etkisinin temel prensibi

Burada V_x taşıyıcı sürüklenme hızı ve B_z uygulanan manyetik alandır. Sürüklenme hızı $V_x = [J_x]/qp$ olarak ifade edilebilir; burada J_x akım yoğunluğu, q yük ve malzemenin p deşik (boşluk) taşıyıcı konsantrasyonu olarak belirtilmiştir.

Birleştirildiğinde, E_y alanı şu şekilde verilebilir:

$$E_y = R_H J_x B_z \quad (3.19)$$

Burada Hall katsayısı $R_H \equiv 1/qp$ olarak tanımlanır. Akım (I_x), manyetik alanın ve Hall voltajının ($V_H = E_y w$, burada w numunenin genişliğidir) bilinen büyüklüğü ve yönü ile bir ölçüm yapıldığında, taşıyıcı yoğunluğu belirlenebilir ve polaritesi V_H 'nin işaretinden çıkarılabilir, t 'de iletken katmanın kalınlığıdır.

$$p = 1/(qR_H) = (I_x B_z)/(qV_H t) \quad (3.20)$$

Ölçümü bir direnç ölçümü olan Hall ölçümüyle aynı temas geometrisini kullanabilen Van der Pauw ölçümüyle eşleştirerek, deşik hareketliliği μ_p ilişkisiyle bulunur:

$$\mu_p = 1/\rho qp = R_H/p \quad (3.21)$$

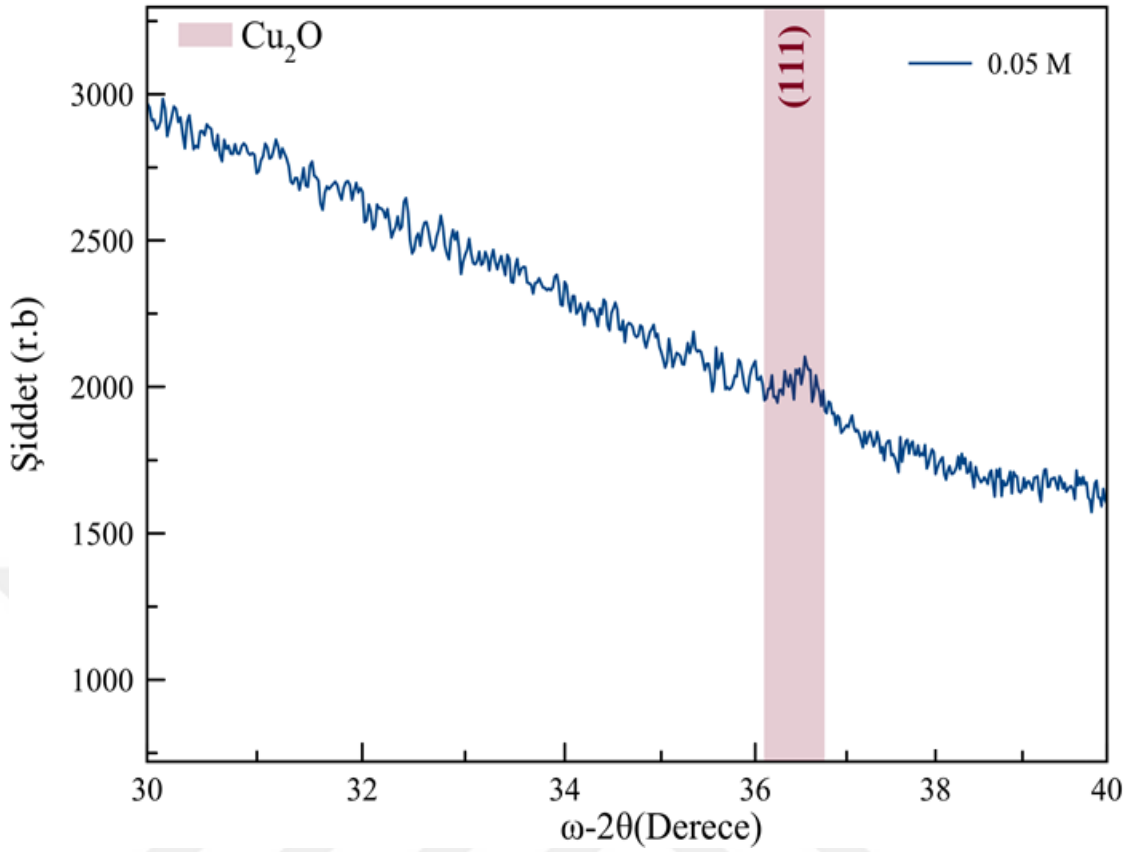
Tez kapsamında büyütülen Cu_2O numunelerin Hall etkisi ölçümleri Başkent Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği bölümünde bulunan ezHEMS ile oda sıcaklığında 0,48 T manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez kapsamında büyütülen Cu_2O ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikler detaylı olarak anlatılmıştır. Bu tez çalışması ile birlikte sis-CVD yöntemi ile kaliteli Cu_2O ince filmler için büyütme parametreleri belirlenmiştir.

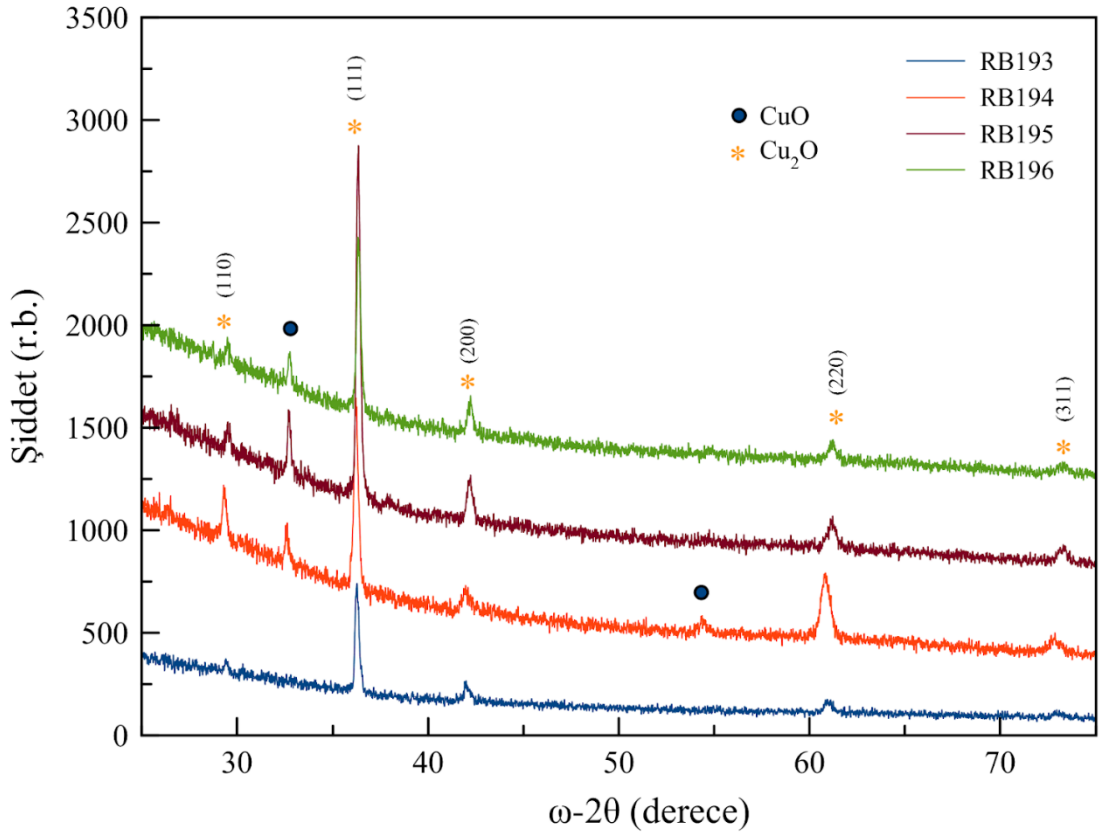
4.1 Çözelti pH Değerlerinin Cu_2O Büyüme Davranışı Üzerine Etkisi

Sis-CVD büyütme sistemi ile Cu_2O ince filmlerin literatürde bulunan büyütme parametreler uygulanarak büyütülmesi sonucu elde edilen XRD sonuçları şekil 4.1 ile verilmiştir (Ikenoue vd. 2019). Büyütülen Cu_2O kristalinde (111) yönelimde belirli belirsiz kırınım piki olduğu görülmüştür. Ancak Cu_2O kristalinin XRD pik şiddetinin düşük olduğu ve amorf benzeri kristal büyümesinin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Literatürdeki sis-CVD yöntemi ile büyütülen az sayıdaki çalışmada verilen parametrelerin aynısının uygulanmasına karşın Cu_2O kristalleri istenilen kalitede büyütülemediği. Büyütme sonunda çözeltinin pH değeri oda sıcaklığında ölçüldüğünde 1,9 olduğu belirlenmiştir. Literatürde, çözelti temelli işlemlerde, çözelti pH değerinin büyütülen Cu_2O kristallerinin kalitesini artırdığı belirtilmiştir (Elhamady vd. 2019, Reyes vd. 2018). Ancak sis-CVD yöntemi ile Cu_2O büyütmelelerinde daha önce pH etkisi incelenmemiştir. Sis-CVD yöntemi çözelti temelli bir büyütme sistemi olduğundan çözelti pH değeri önemli büyütme parametrelerinden birisi haline gelmektedir. Oluşturulan çözeltinin pH değeri NaOH eklenmesi ile basitçe değiştirilmiş olup. Çizelge 3.1’de belirtilen parametreler kullanılarak Cu_2O büyütmeleleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 NaOH eklemeden pH değeri 1,9 olduğunda büyütülen Cu₂O kristalinin XRD sonucu

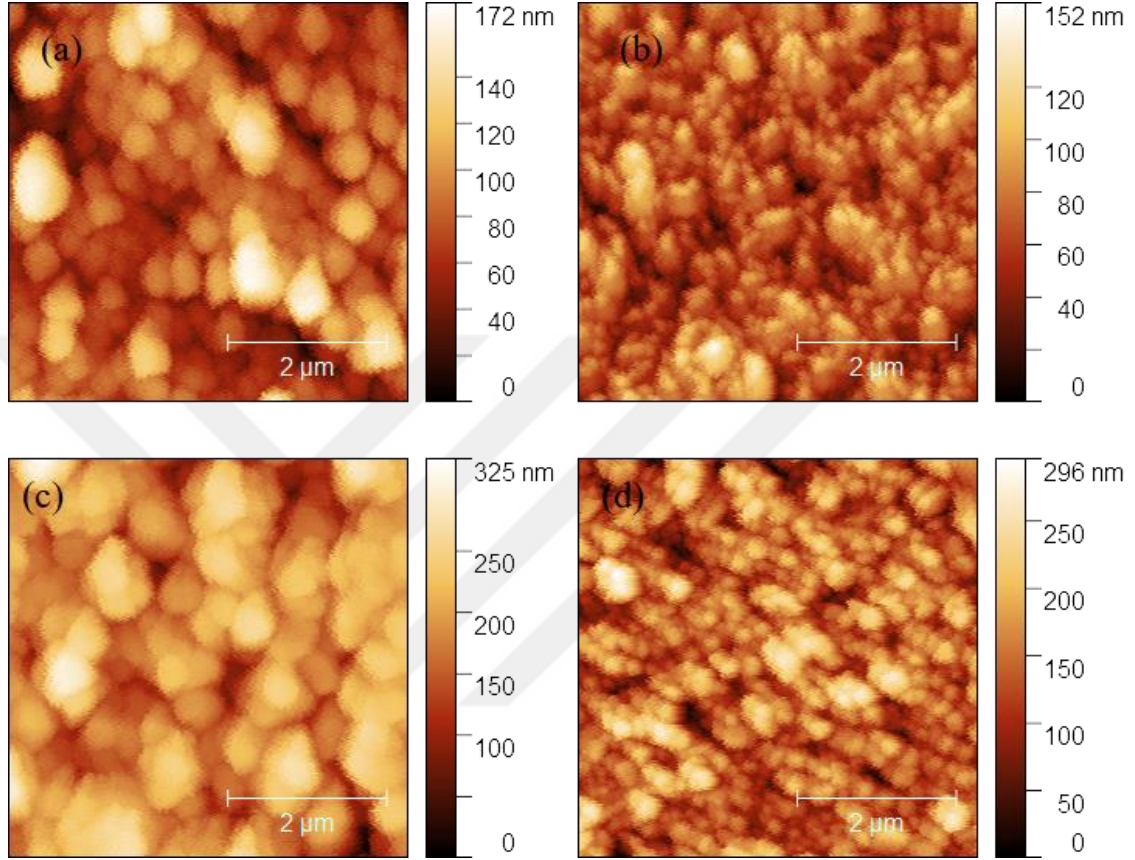
Büyütmeler pH 9-12 aralığında değişen bazik çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla RB193, RB194, RB195 ve RB196 kodlu numuneler pH 9, pH 10, pH 11 ve pH 12'ye karşılık gelmektedir. Büyütülen Cu₂O ince filmlere ait XRD sonuçları şekil 4.2 ile verilmiştir. Cu₂O ince filmlerin (110), (111), (200), (220) ve (311) kırınım pikleri sırasıyla 29,60°, 36,52°, 42,44°, 61,53° ve 73,68° açılarında görülmüştür. Büyütülen Cu₂O ince filmlerin hepsi baskın (111) kırınım pikine sahip polikristal büyüme davranışı sergilemiştir. Artan pH değeri ile birlikte sıvı öncül içerisinde sodyum hidroksit (OH)⁻ oranı artmaktadır. Bu sayede daha fazla Cu⁺ iyonları, OH⁻ iyonlarına bağlanma eğilimindedir. Bu durum da daha çok Cu(OH)₂ yapısının oluşmasını ve olası Cu₂O veya CuO oluşmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.2 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin XRD sonuçları

Ayrıca pH değeri 9 olan çözelti kullanılarak hazırlanan Cu_2O hariç diğer ince filmlerde CuO piklerinin varlığı da görülmüştür. Artan pH oranına bağlı olarak, CuO kırınım piki şiddetli hale gelmiştir. Şiddetli (111) piki kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait bazı yapısal parametreler hesaplanmış olup Çizelge 4.1 ile verilmiştir. Literatürde de bilindiği gibi (111) kırınım pikinin büyüme hızı diğer yönelimlere göre daha yüksek olduğu bu sebeple baskın (111) kırınım piki tüm numunelerde görülmüştür (Wang vd. 2003). Artan çözelti pH değerine bağlı olarak Cu_2O ince filmlerin örgü parametresinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca çözelti pH değeri arttıkça Cu_2O ince filmlerin örgü parametresinin literatüre yaklaştığı görülmüştür. Düşük pH değerlerinde ince filmlerin bir miktar gerginliğe sahip olduğu (111) kırınım pikinin düşük açılara kaymasından görülebilmektedir. Artan pH değerinin literatürde de bilindiği gibi daha düşük gerginlikli filmlerin oluştuğu göstermiştir (Ravichandiran vd. 2019). Elde edilen örgü parametrelerinin literatürde bulunan sonuçlara benzer olduğu görülmüştür (Reyes vd. 2018). (111) pik değerine ait FWHM değerleri incelendiğinde en düşük FWHM

değerinin, kullanılan çözelti pH değerinin 10 olduğunda elde edildiği görülmüştür. Eş.(3.9) ile verilen Scherrer denklemine göre kristalit boyutlarının 15 nm ile 28 nm aralığında değiştiği hesaplanmıştır.

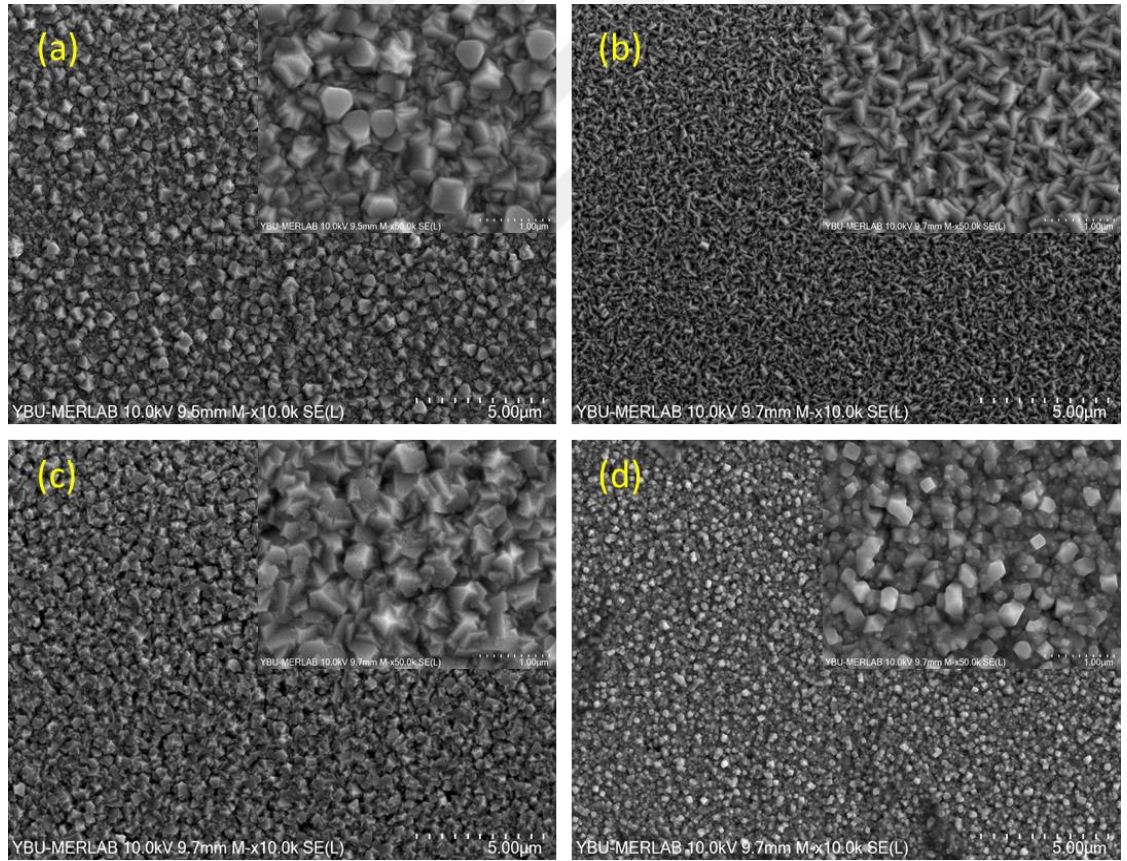


Şekil 4.3 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu₂O ince filmlerin AFM ölçümleri, a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.

Büyütülen Cu₂O ince filmlerin yüzey özellikleri AFM ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.3'te 5x5 µm² alan üzerinden taranan AFM görüntüleri verilmektedir. Kullanılan çözeltilerin pH değerinin Cu₂O ince filmlerin yüzey morfolojisini değiştirdiği görülmektedir. Cu₂O ince filmlerin hesaplanan RMS değerlerinin, 18,64 nm ile 43,39 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. AFM ölçümleri, sıvı öncül pH değerinin artmasının Cu₂O ince filmler için daha yüksek RMS değerlerine yol açtığını göstermiştir. En düşük RMS değeri, pH 10 olan sıvı öncül ile hazırlanan Cu₂O ince film için 18,64 nm olarak belirlenmiştir. Öncü çözeltinin pH değerindeki artış büyümenin daha az kontrollü olduğunu ve daha pürüzlü bir yüzey oluşumuna yol açtığını göstermektedir.

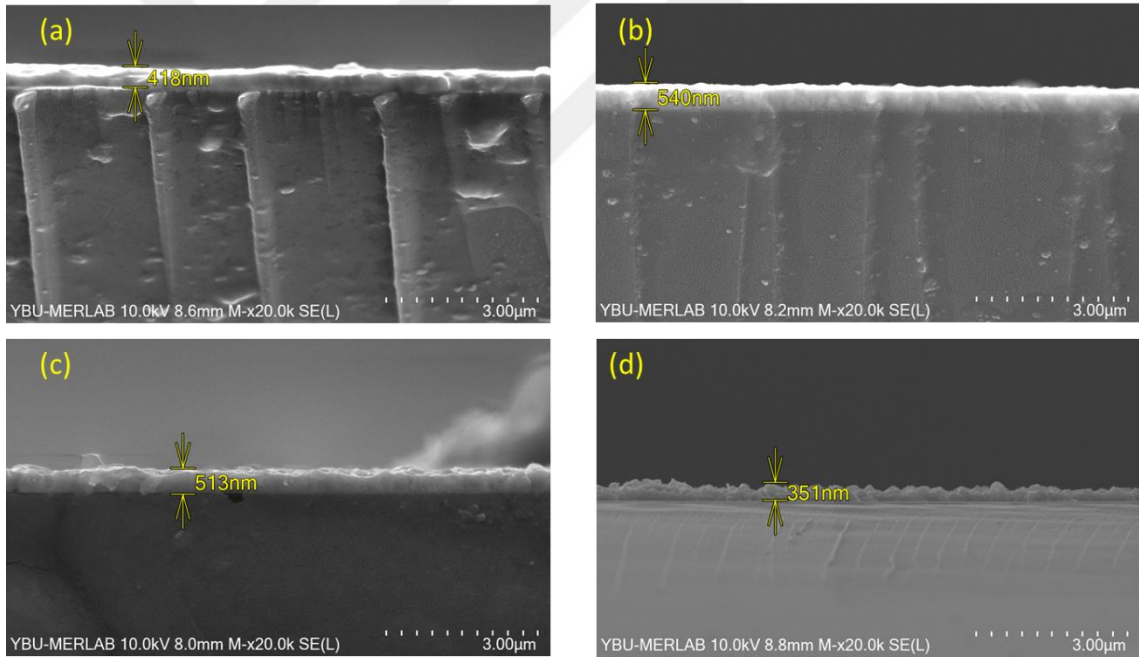
Çizelge 4.1. Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu₂O ince filmlerin bazı yapısal ve optik parametreleri

Numune Kodu	Çözeltinin pH değeri	d ₍₁₁₁₎ (Å)	a (Å)	D (nm)	FWHM (radyan)	RMS (nm)	Yasak bant aralığı (eV)	Film kalınlıkları (nm)
RB193	9	2,467	4,290	19	0,0073	27,60	2,44	420
RB194	10	2,468	4,277	28	0,0051	18,64	2,45	540
RB195	11	2,469	4,276	21	0,0069	41,82	2,39	510
RB196	12	2,474	4,273	15	0,0092	43,39	2,34	350



Şekil 4.4 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu₂O ince filmlerin üstten alınan SEM görüntüleri a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196

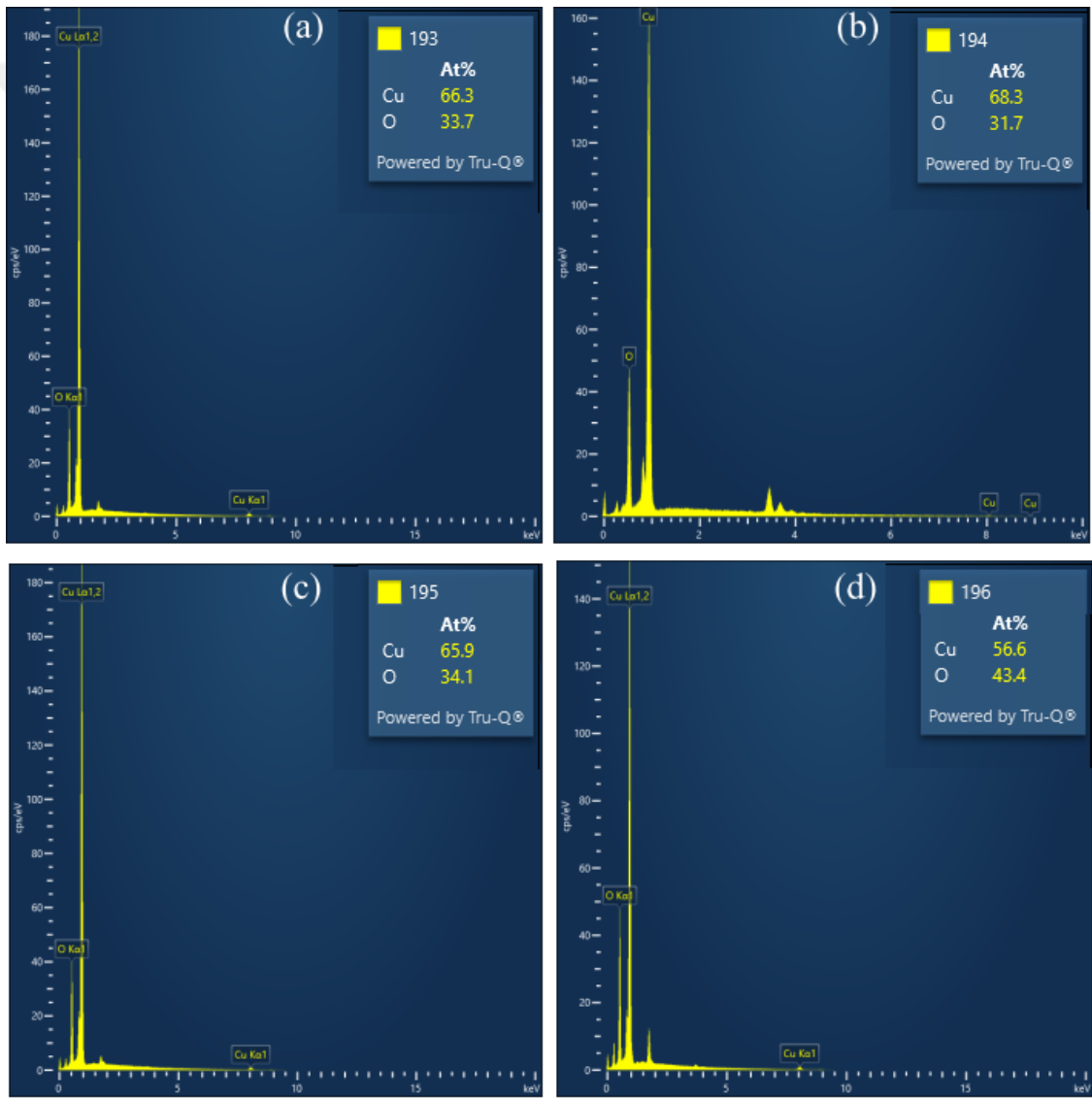
Büyütülen ince filmlerin yüzey özelliklerini ve büyüme morfolojisini daha iyi anlayabilmek için Cu_2O ince filmlerin üstten ve yandan SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.4 ile üstten alınan SEM görüntüleri verilmiştir. 10.000x ve 50.000x gibi farklı iki büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerine göre yüzeyde büyüyen Cu_2O ince filmlerin morfolojisi kullanılan sıvı öncülün pH değerleriyle değişmekte ve sıvı öncülün pH 10 değeri için yüzeyin daha homojen olduğu görülmüştür. Ayrıca sıvı öncülün pH 10 değeri için yüzeyde büyüyen Cu_2O kristallerinin üçgen piramit şeklinde olduğu da görülmüştür (Reyes vd. 2018). Cu_2O ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek için yan kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 4.5 ile sunulmuştur. Büyütülen Cu_2O ince filmlerin kalınlıkları 350 nm ile 540 nm aralığında değişmektedir. Ayrıca yandan alınan SEM görüntülerinden de görülebileceği pH 10 değerine karşılık gelen RB194 numunenin yüzeyi oldukça düzgündür.



Şekil 4.5 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin yandan SEM görüntüleri a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.

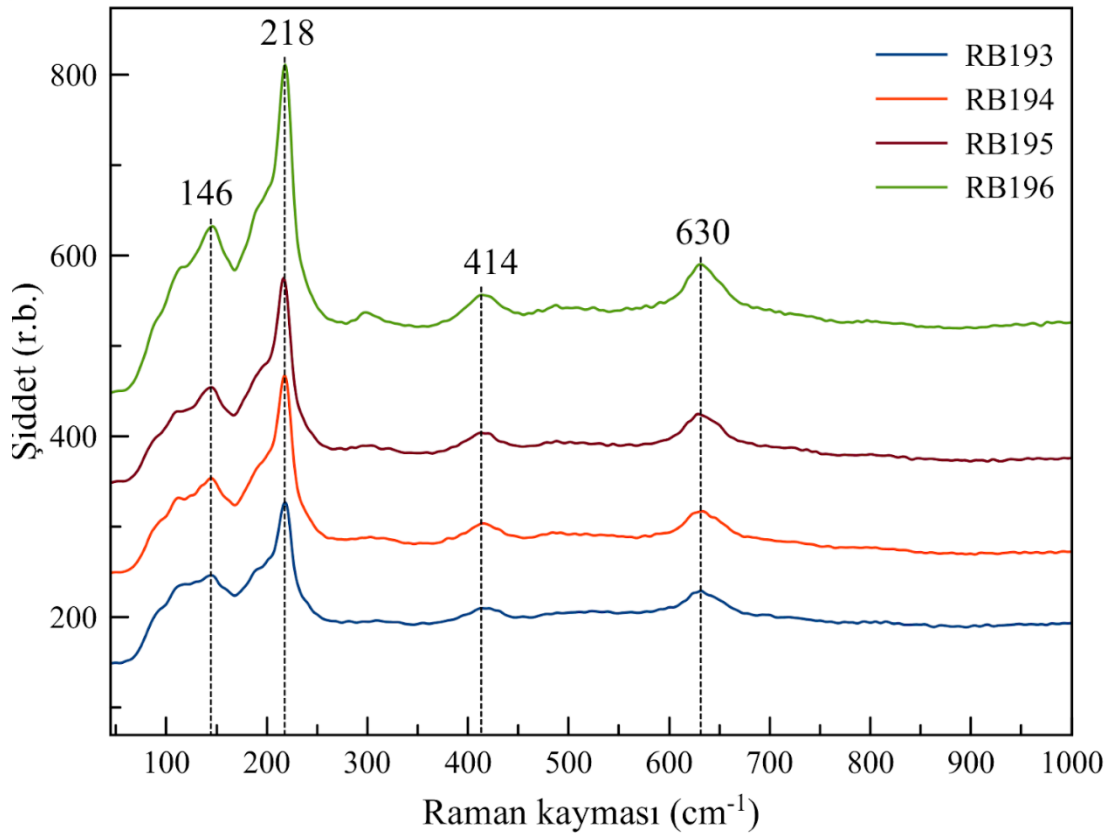
Şekil 4.6’de sıvı öncülün farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin element içer tayini enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) spektrumu ile belirlenmiştir. Cu_2O ince filmlerin kullanılan karbon kaynakları nedeniyle karbon

atomları ihtiva etmektedir. Ancak, Cu ve O atomlarının atomik oranını incelemek için yalnızca bu atomlar dikkate alınmıştır. Sıvı öncülün pH 12 değeri hariç, tüm ince filmler için Cu:O oranı yaklaşık 2:1 olarak bulunmuştur. Sıvı öncülün pH 12 değeri kullanıldığında, Cu₂O ince filmlerdeki O atomlarının miktarı artmaktadır. Bu olgu, XRD verilerinden de görüldüğü gibi olası CuO fazının oluşumuna atfedilebilir. Genel olarak, tüm örnekler O atomlarından daha fazla Cu atomu göstermiştir. Bu sayede diğer karakterizasyon tekniklerine ek olarak sitokiyometrik inceleme ile Cu₂O fazının oluştuğu EDS ölçümleri ile de belirlenmiştir.



Şekil 4.6 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu₂O ince filmlerin EDS görüntüleri
a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.

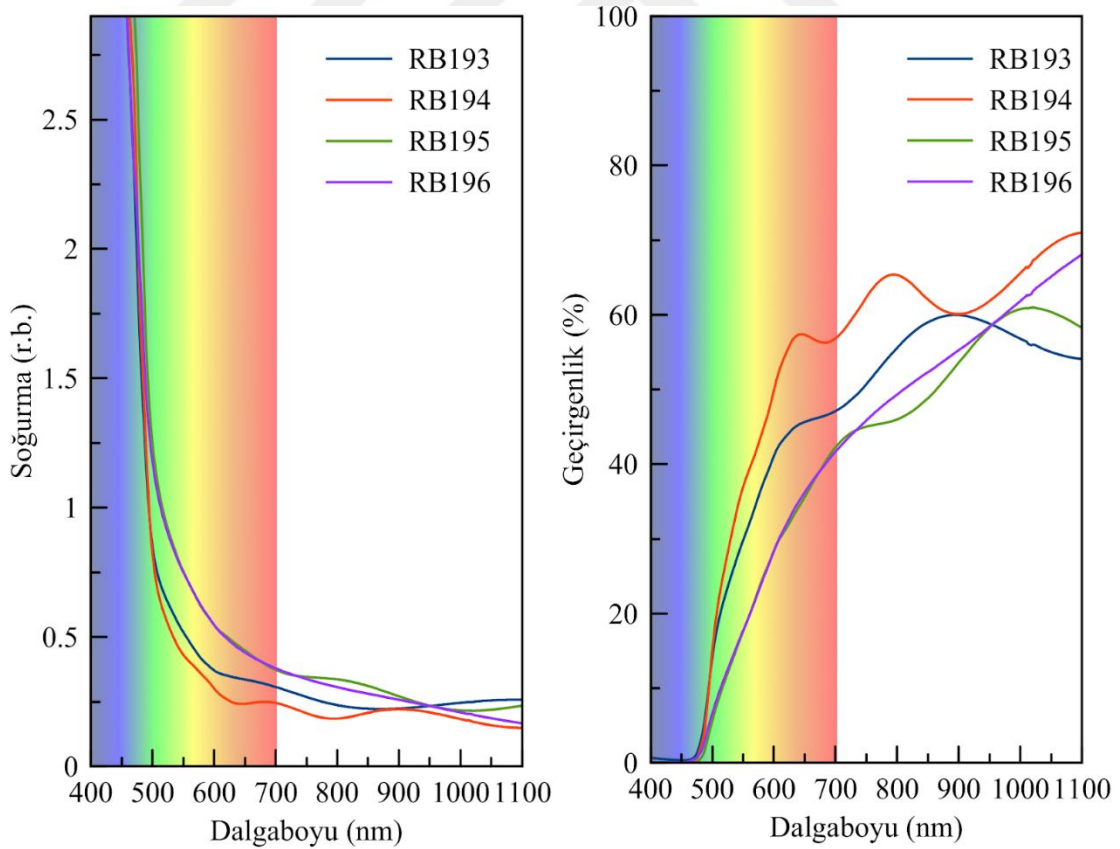
Büyütülen ince filmlerin titreşim özelliklerini incelemek için Raman spektroskopisi ölçümleri alınmış olup şekil 4.7 ile verilmektedir. Büyütülen Cu_2O ince filmlerin Raman spektroskopisi ölçüm sonuçlarında, XRD verileri ile uyumlu bir biçimde, Cu_2O fazında ince filmlerin oluştuğu belirlenmiştir. Cu_2O kristalinin titreşim pikleri 146 cm^{-1} , 218 cm^{-1} , 414 cm^{-1} ve 630 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Belirlenen piklerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Powell 1975). 146 cm^{-1} piki boyuna optik fonon titreşimine karşılık gelen Γ_{15^-} simetrisine atfedilmektedir. 218 cm^{-1} ise ikinci dereceden ($2\Gamma_{12^-}$) Raman kayması pikine karşılık gelmektedir. Ayrıca karakteristik Cu_2O pikleri arasındaki en şiddetli 414 cm^{-1} $3\Gamma_{12^-}+\Gamma_{25^-}$ simetrisine karşılık gelen dört fonon pikine aittir ve literatürde 416 cm^{-1} olarak da bulunabilmektedir (Hssi vd. 2020).



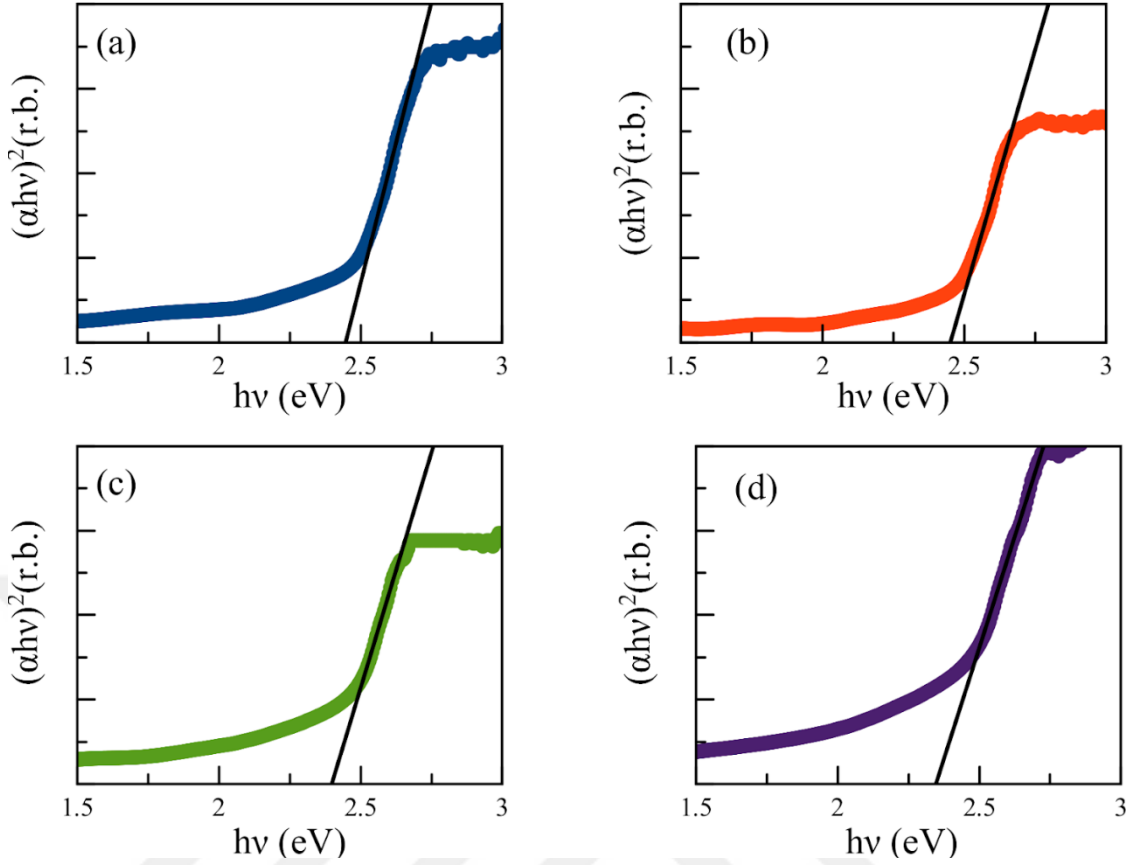
Şekil 4.7 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin Raman sonuçları

Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmler için soğurma ve geçirgenlik spektrumları şekil 4.8 ile verilmektedir. Kullanılan sıvı öncülün pH değeri arttıkça görünür bölgede geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. pH 10 değerine karşılık gelen

RB194 numunesi görünür bölgede yaklaşık 640 nm dalga boyunda %58 oranında optik geçirgenlik sergilemiştir. Ayrıca aynı numune için 1100 nm dalga boyunda da maksimum geçirgenlik yaklaşık %70 olarak belirlenmiştir. Cu_2O ince filmlerin geçirgenlik spektrumunda yüksek kristal kalitesi ve düşük yüzey pürüzlülüğü sebebiyle girişim saçakları (ing. Interference fringes) görülmektedir. AFM sonuçlarından da görülebileceği gibi yüzey pürüzlülüğünün artması ile birlikte artan pH değeri ile bu girişim saçakları azalmıştır. Soğurma spektrumu kullanılarak eş. (3.16)'da verilen Tauc metodu ile büyütülen Cu_2O ince filmlerin optik bant aralığı değerleri de hesaplanmış olup şekil 4.9 ile verilmiştir. Sıvı öncülün pH değerlerine bağlı olarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin yasak bant aralıkları 2,34 eV ile 2,45 eV aralığında değişmektedir. Yasak bant aralığı değerleri çizelge 4.1 ile verilmiştir. Artan çözelti pH değerine bağlı olarak yasak bant aralığı azalmıştır. Sıvı öncülün pH etkisi genel olarak değerlendirildiğinde pH değeri 10 olan sıvı öncülün kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmin hem yapısal hem de optik özellikleri açısından daha iyi fiziksel özellikler sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.8 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik sonuçları

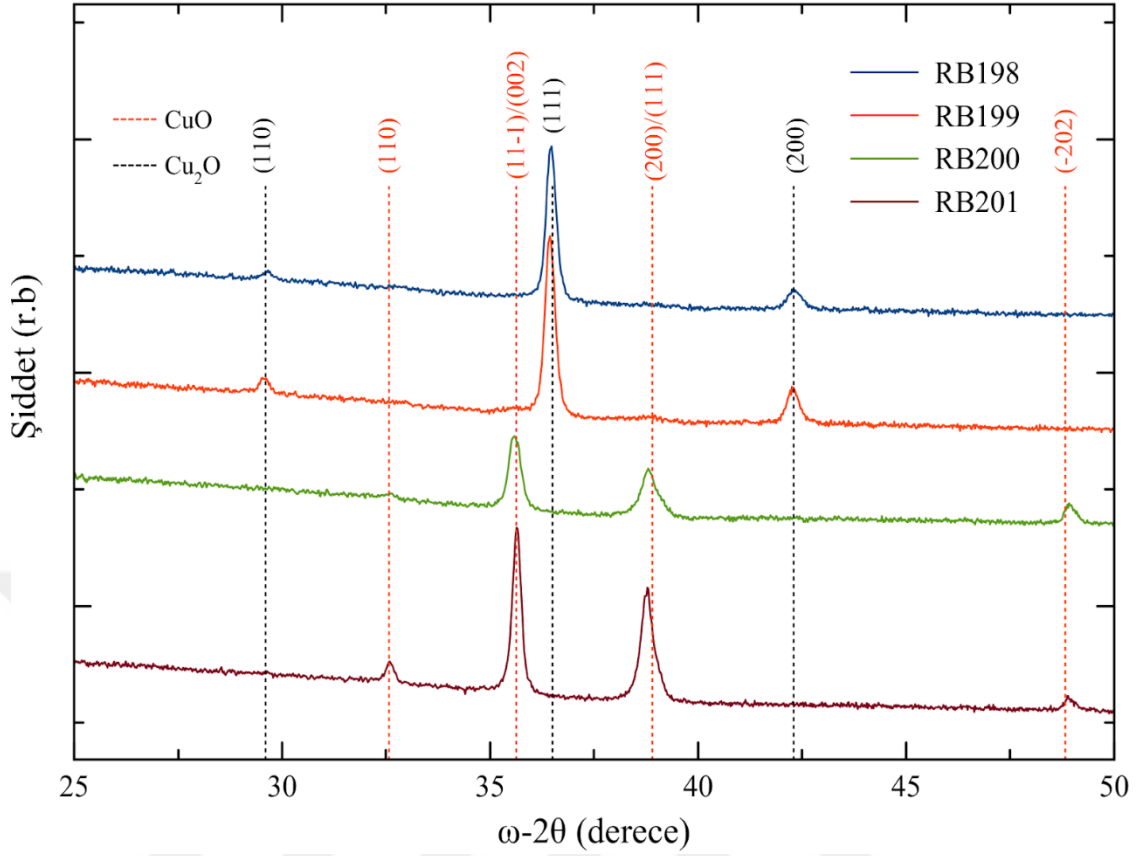


Şekil 4.9 Farklı pH değerleri kullanılarak büyütülen Cu₂O ince filmlerin Tauc yöntemiyle hesaplanan yasak bant aralıkları a) RB193, b) RB194, c) RB195, d) RB196.

4.2 Büyütme Sıcaklığının Cu₂O İnce Filmlerin Büyüme Davranış Üzerine Etkisi

Sıvı öncülün pH değerinin 10 olarak belirlenmesinden sonra, bir diğer önemli deneysel parametre olan büyütme sıcaklığının etkisi bu kısımda incelenmiştir. Cu₂O ve CuO en bilindik bakır oksit fazlarıdır. Ancak CuO, Cu₂O fazından daha karardır ve bu sebeple faz geçişinin sıcaklıkla kontrol edilmesi önemlidir. Literatürde artan büyütme sıcaklığı ile Cu₂O fazının CuO fazına dönüştüğü görülmektedir (Ikenoue vd. 2019). Çizelge 3.2 ile verilen deneysel parametreler kullanılarak büyütülen Cu₂O ince filmlere ait XRD sonuçları şekil 4.10 ile verilmektedir. Büyütme sıcaklıkları 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C sırasıyla RB198, RB199, RB200 ve RB201 kodlu numunelere karşılık gelmektedir. Literatürde Cu(acac)₂ kaynağının termogravimetrik analizi (TGA) sonucu bozunma sıcaklığının 180 °C’de başlayıp 250 °C sıcaklıkta tamamlandığı raporlanmıştır (Wenli vd. 2006). Bu nedenle tez çalışması kapsamında kaliteli ince filmler üretmek amacıyla en

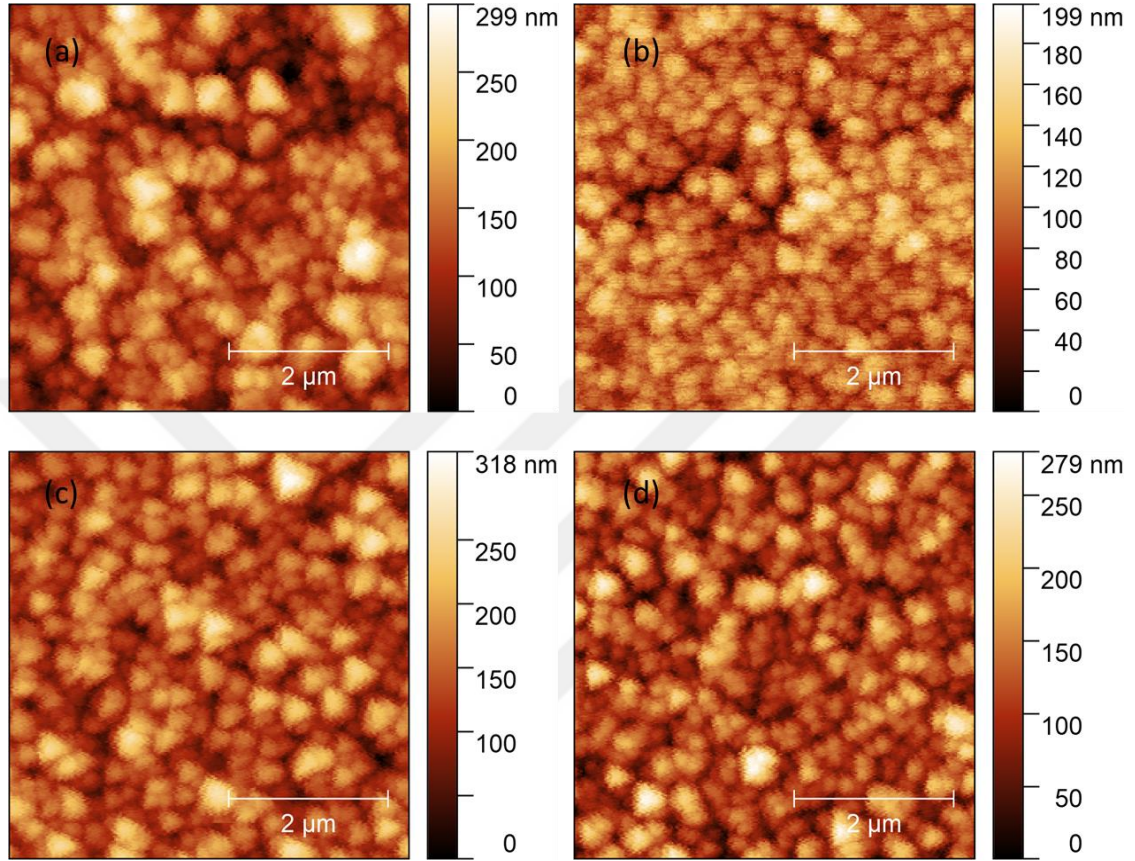
düşük büyütme sıcaklığı 300 °C olarak kullanılmıştır. 300 °C ve 350 °C büyütme sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin baskın Cu_2O (111) kırınım pikine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca 350 °C sıcaklığında büyütülen Cu_2O ince filminde CuO 'nun (002)/(11-1) ve (111)/(200) kırınım piklerine karşılık gelen açılar değerlerinde belirli belirsiz pik benzeri kamburlar görülmektedir. Bu düzlemlerin pik konumlarında CuO ince filmlerin fazına ait olan monoklinik CuO kristalitleri gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta CuO kristallerin çekirdeklenmeye başladığını göstermektedir. Artan büyütme sıcaklığı ile örgü içerisine yerleşen Cu ve O atomları daha yüksek enerjili hale gelmektedir. Bu sayede Cu ve O atomları yeterli yüksek enerjiye sahip olduğundan kristal örgü içerisinde daha kararlı konumlarına geçmektedir. Bu sebeple 400 °C ve 450 °C büyütme sıcaklıklarında ise tamamen CuO fazına ait (110), (002), (111) ve (-202) kırınım piklerinin olduğu görülmüştür. CuO kristalleri için baskın kırınım piki (002) olarak görülmektedir. Çizelge 3.2'de verilen deneysel parametrelere göre Cu_2O filmleri 400 °C büyütme sıcaklığı altında büyütülmektedir. Ayrıca 400 °C'de büyütülen CuO ince filmlerin göre daha düşük kırınım pik şiddetine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum daha çok Cu_2O 'den CuO 'ya geçişine ait kristalleşmenin gerçekleştiği sıcaklık olduğu için görülmektedir. 450 °C büyütme sıcaklığına çıkıldığında ise daha baskın kırınım piklerine sahip kristal büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 4.10 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu_2O - CuO ince filmlerine ait XRD sonuçları CuO fazları için PDF 48-1548 verileri kullanılmıştır.

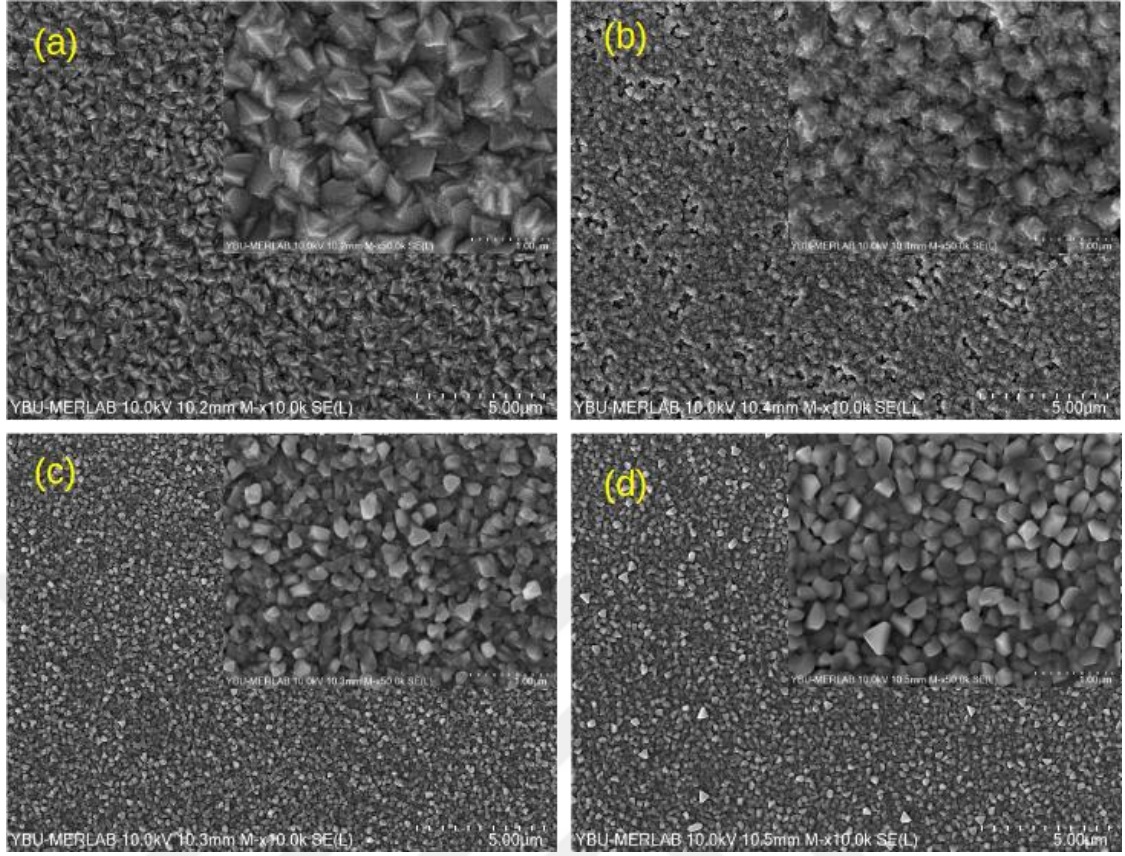
Büyütülen Cu_2O ve CuO ince filmlerin yüzey morfolojileri AFM ölçümleri ile belirlenmiş olup şekil 4.11 ile verilmiştir. AFM ölçümleri $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alan üzerinden taranmıştır. Faz değişimi ile birlikte beklenildiği gibi yüzey morfolojilerinde değişiklikler görülmektedir. 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda büyütülen RB198 ve RB199 kodlu numunelerin RMS değerleri sırasıyla 41,5 nm ve 25,3 nm olarak belirlenmiştir. 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarda büyütülen RB200 ve RB201 kodlu numunelerinin RMS değerleri sırasıyla 43,8 nm ve 41,1 nm olarak hesaplanmıştır. Büyütülen ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri birbirine benzerdir. Sıcaklığa bağlı gerçekleştirilen ince film büyütmelerinde Cu_2O - CuO faz geçişi sebebiyle parçacık morfoloji değişimi belirlenmiştir. Ancak yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Yüzey morfolojisini daha detaylı anlayabilmek ve film kalınlıklarını belirlemek için üstten ve yandan SEM ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.12 ile 10.000x ve 50.000x büyütme için üstten alınan SEM

görüntüleri görülmektedir. AFM sonuçlarına benzer şekilde yüzey morfolojisinin büyütme sıcaklığı ile değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.11 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu₂O-CuO ince filmlerine ait AFM ölçümleri a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201

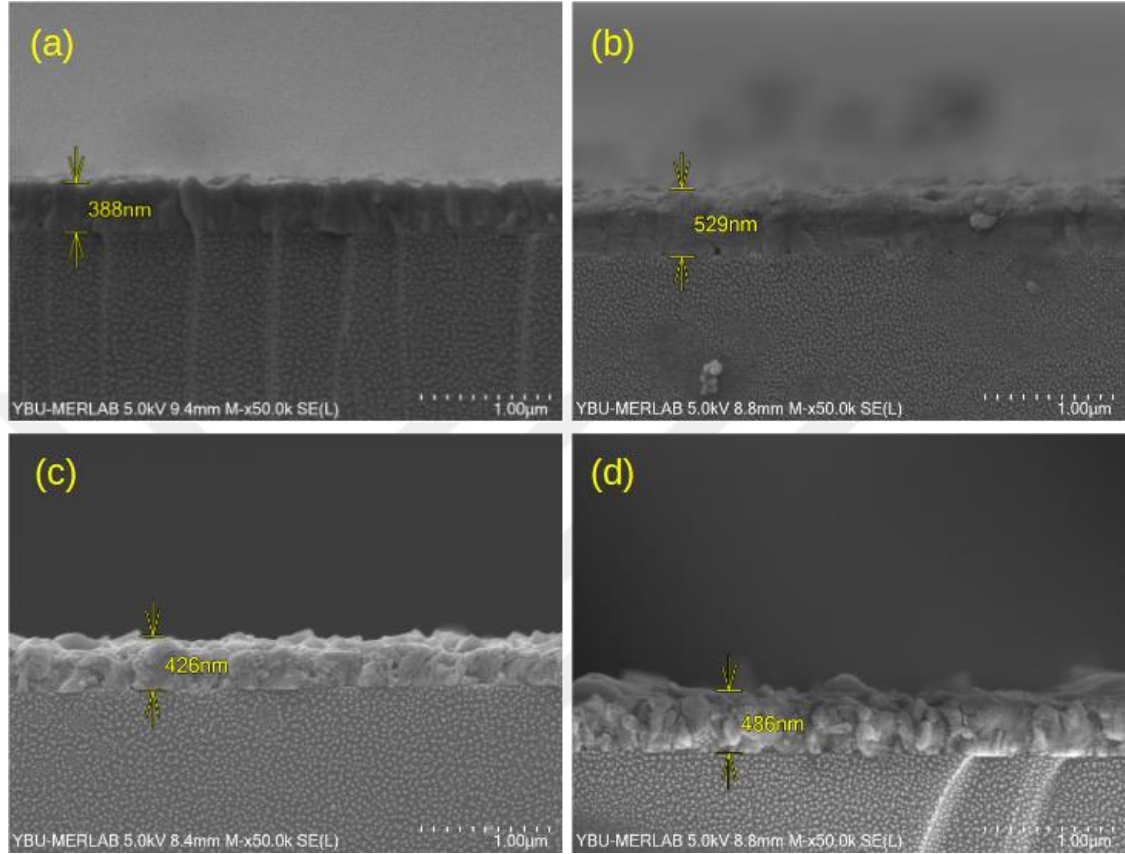
300 °C de büyütülen RB198 kodlu Cu₂O ince filmin morfolojisinin XRD sonuçlarını desteklemektedir. Yüzeyde (111) yönelimine karşılık gelen üçgen piramit büyüme davranışı görülmektedir. Artan büyütme sıcaklığı ile birlikte (111) yönelimine karşılık gelen tanecik sınırlarının kaybolduğu ve daha belirgin tanecik sınırlarına sahip yeni morfolojinin oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.12 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu_2O - CuO ince filmlerine ait üstten SEM görüntüleri a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201

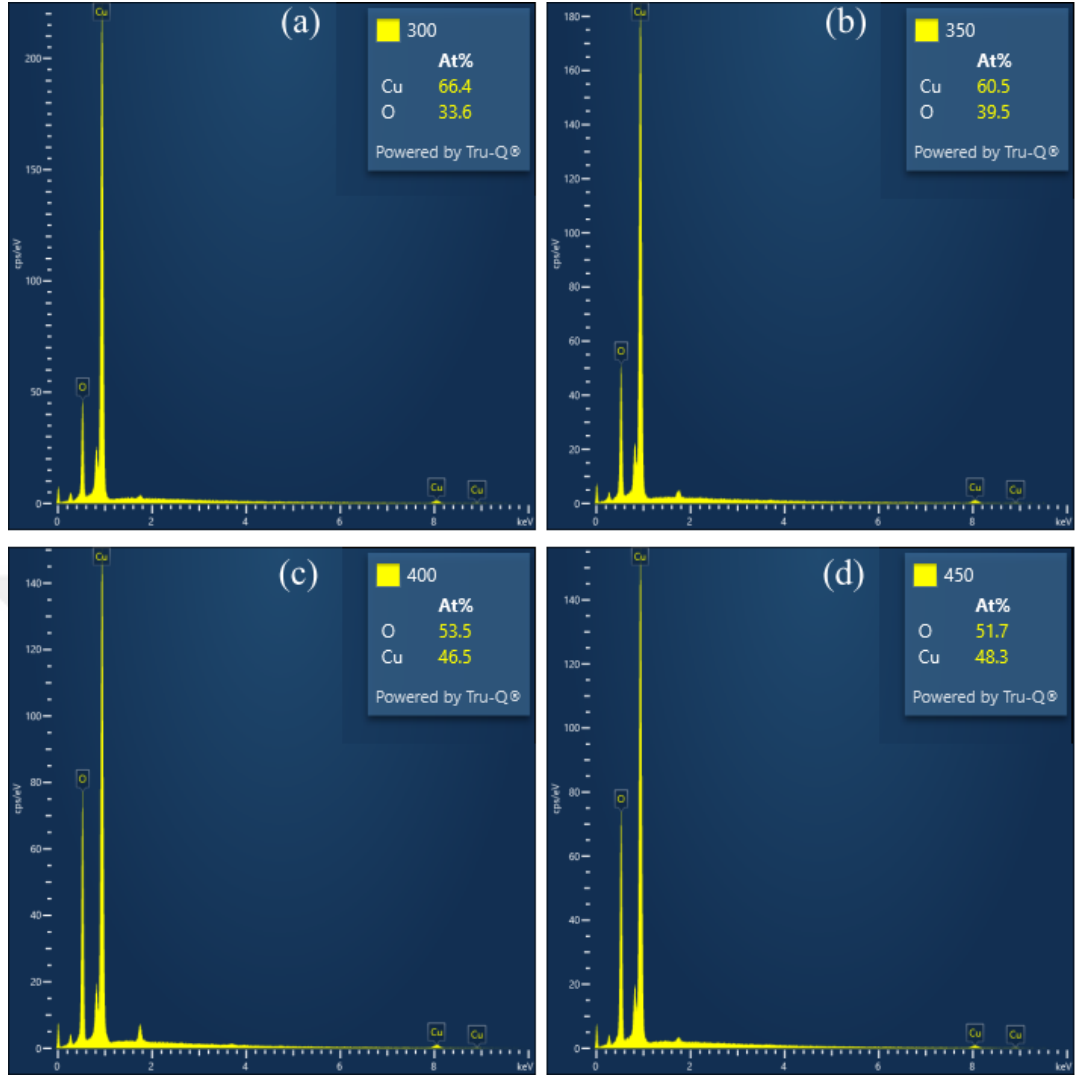
Bununla birlikte AFM sonuçlarına benzer olarak yüzeyde büyüyen tanecik boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Büyütülen Cu_2O ve CuO ince filmlerin yüzeylerinin oldukça homojen olduğu belirlenmiştir. Büyütülen ince filmlerin kalınlıkları yandan alınan SEM görüntüleri ile şekil 4.13 ile görülmektedir. Büyütülen ince film kalınlıkları 388 nm ile 529 nm arasında değişmektedir. Cu_2O büyütmelerinde 4.13 a) ve 4.13 b) görüntülerinde artan büyütme sıcaklığı ile daha kalın Cu_2O ince film elde edildiği görülmektedir. XRD sonuçlarında 400 °C sıcaklıkta görülen CuO ince filmlerinin pik şiddetlerinin film kalınlığına göre daha düşük çıkması büyütülen CuO kristalinin bu sıcaklıkta yeterince kristalleşemediğini göstermektedir. CuO filmlerde de 450 °C’de büyütülen CuO ince film daha yüksek kalınlığa sahip olmuştur. Buna göre büyütme sıcaklığı, Cu_2O ve CuO ince film kalınlığını etkileyen önemli bir deneysel parametredir. Cu_2O fazından CuO fazına geçildiğinde Cu ve O elementlerinin oranı değişmektedir. XRD sonuçlarından görülen faz geçişlerini destekler biçimde atomik ağırlıklarına (at%) göre Cu_2O kristal yapısı için

Cu/O oranı yaklaşık 2 olurken, CuO için bu oran yaklaşık 1 civarındadır. Cu ve O oranları EDS ölçümleri ile belirlenmiştir.



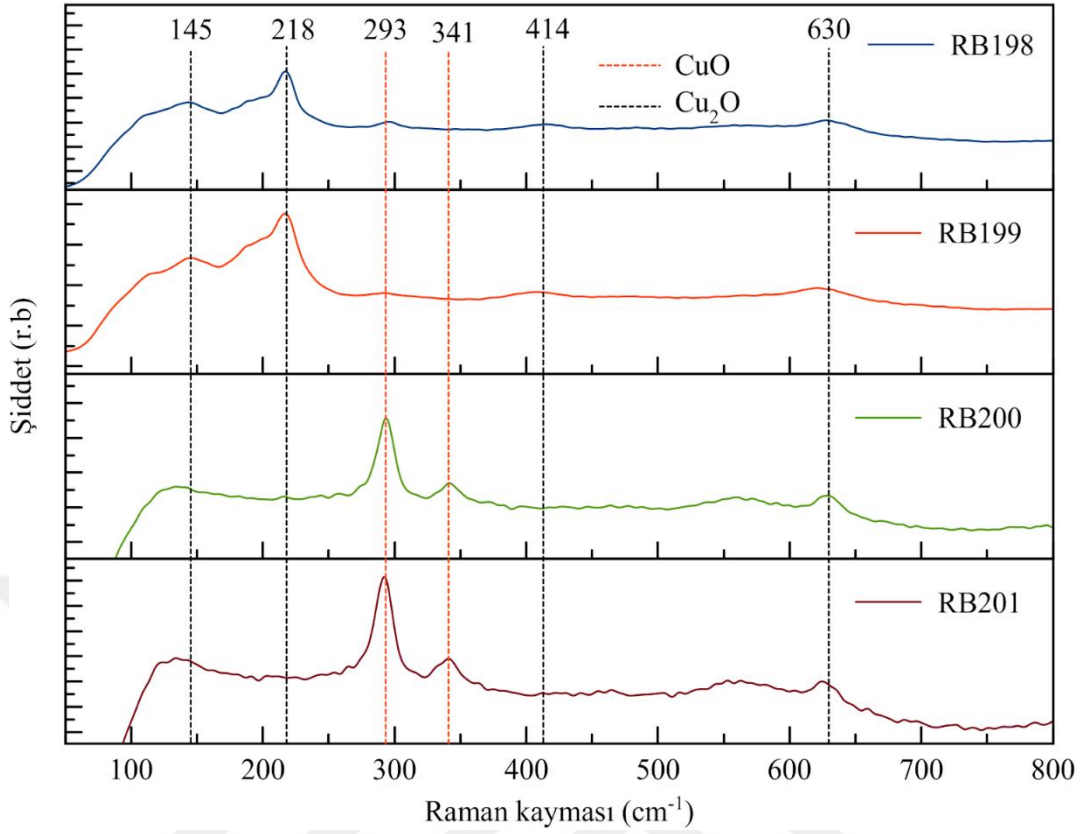
Şekil 4.13 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu_2O -CuO ince filmlerine yandan SEM görüntüleri a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201

EDS spektrumlarında farklı elementlerinde görünmesine rağmen Cu ve O oranı belirlemek için şekil 4.14’de yalnızca Cu ve O elementlerinin atomik oranları verilmiştir. Cu/O oranları atomik olarak 300°C, 350°C, 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarına göre 1,97-1,53-0,86 ve 0,93 olarak hesaplanmıştır. Artan büyütme sıcaklığı ile birlikte Cu/O oranı 1 değerine yaklaşmaktadır. 300 °C sıcaklıkta büyütülen ince film neredeyse tamamen Cu_2O fazını sergilerken, 450 °C sıcaklıkta büyütülen ince film ise neredeyse tamamen CuO fazını ihtiva etmektedir. 350 ve 400 °C’de büyütülen ince filmlerin Cu_2O -CuO faz geçişi sürecinde olduğu görülmektedir.



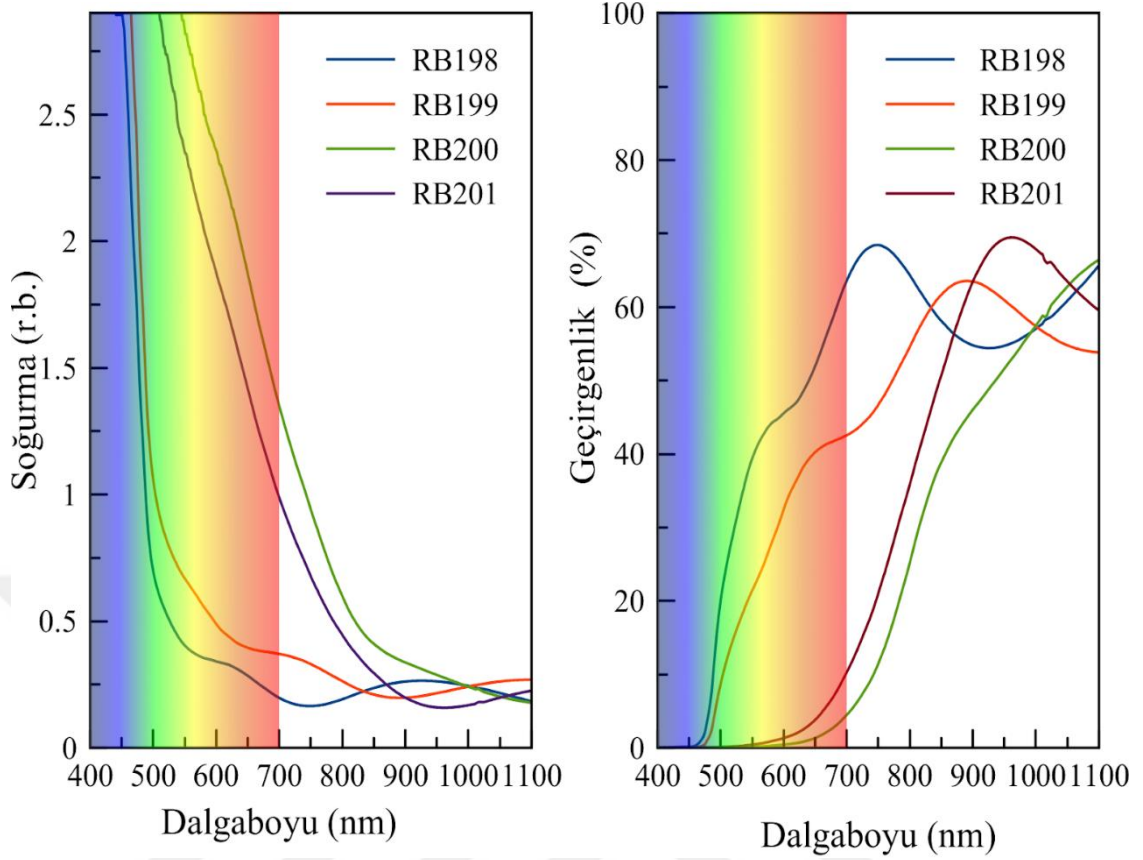
Şekil 4.14 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu_2O - CuO ince filmlerine ait EDS ölçüm sonuçları a) RB198, b) RB199, c) RB200 ve d) RB201

Sıcaklığa bağlı büyütülen Cu_2O ve CuO ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.15 ile verilmiştir. Cu_2O kristalinin karakteristik titreşim pikleri olan 146 cm^{-1} ve 218 cm^{-1} pikleri $300\text{ }^\circ\text{C}$ ve $350\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda büyütülen filmler için görülürken, $400\text{ }^\circ\text{C}$ ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda büyütülen filmler için CuO monoklinik faza karşılık gelen karakteristik 293 cm^{-1} ve 341 cm^{-1} piklerinin varlığına rastlanmıştır (Mukherjee vd. 2011). Ayrıca XRD sonuçlarına benzer şekilde bu büyütme sıcaklıklarında Cu_2O kristal büyümesi görülmemiştir. Büyütülen ince filmlerin optik ölçümleri UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dalga boyuna bağlı geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 4.16 ile verilmiştir.

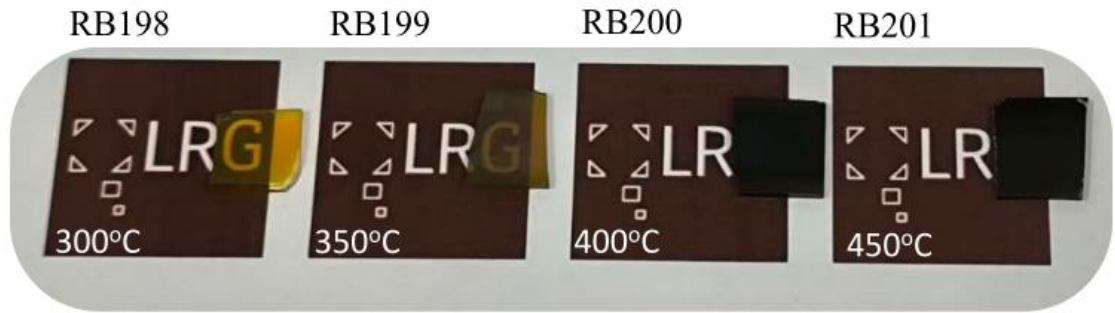


Şekil 4.15 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu_2O - CuO ince filmlerine ait Raman ölçümleri

300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda büyütülen Cu_2O ince filmler 500 nm sonrasında optik geçirgenlik sergilemiştir. 300 °C’de hazırlanan Cu_2O ince filmin 750 nm dalga boyunda yaklaşık %70 optik geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca RB194 (pH-10) numunesinin geçirgenlik spektrumunda görüldüğü gibi, RB198 (300 °C) numunesinin de nispeten girişim saçakları sergilediği görülebilmektedir.



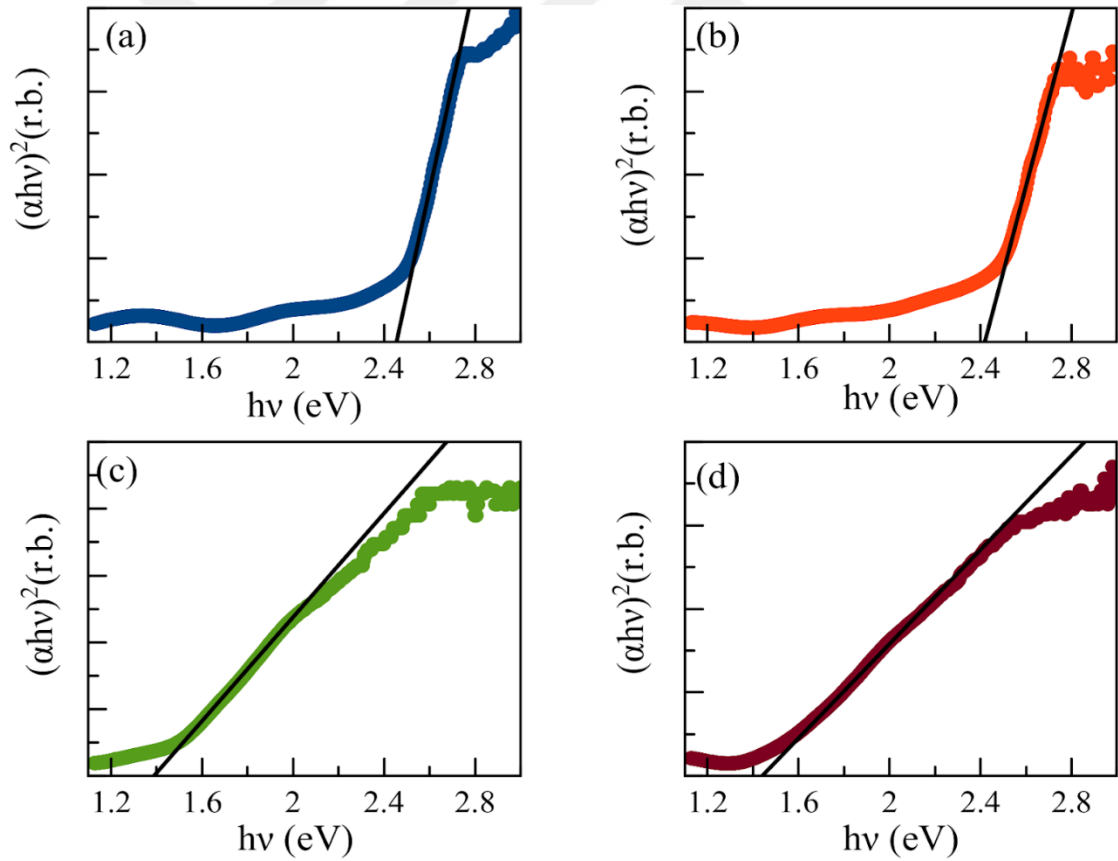
Şekil 4.16 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ ince filmlerine ait optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri



Şekil 4.17 Sıcaklığa bağlı büyütülen $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ ince filmlere ait numune fotoğrafları

400 °C ve 450 °C sıcaklıkta hazırlanan ince filmlerin görünür bölgede şeffaf olmadığı 700 nm sonrasında geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin görünür bölgede optik geçirgen olmadığı görülmüştür. Büyütülen ince filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde soğurma kıyıları yüksek dalga boylarına doğru

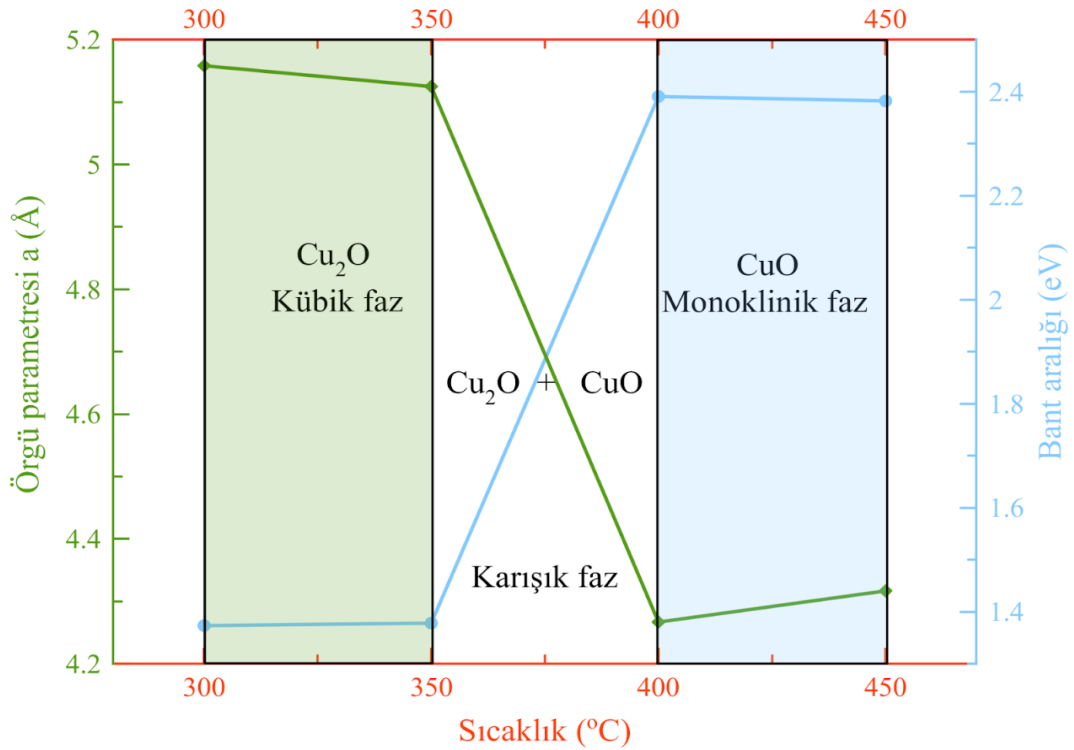
kaymıştır. 400 °C ve 450 °C sıcaklıkta hazırlanan ince filmlerin görünür bölgede (400 nm-700 nm) optik soğurmaya sahiptir. Bu durum büyütülen filmlerin Cu₂O'dan CuO'ya geçişi ile optik yasak bant aralığının da daralması ile açıklanabilmektedir. Şekil 4.17 ile sıcaklığa bağlı büyütülen ince filmlerin fotoğrafları görülmektedir. Numune fotoğraflarından da anlaşılabileceği gibi 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda hazırlanan RB198 ve RB199 nolu örneklerin fotoğraflarında şeffaflık ve altta yazan “G” harfinin okunabildiği görürken, RB200 ve RB201 kodlu 400 °C ve 450 °C sıcaklıkta hazırlanan ince filmlerin koyu renkli olduğu ve görünür bölge de herhangi bir geçirgenlik sergilemediği görülmektedir. Bunun sebebi 400 °C ve 450 °C sıcaklıkta büyütülen CuO ince filmlerin yukarıda da bahsedildiği gibi görünür bölgedeki ışığı soğurmasıyla ilişkilidir. Soğurma spektrumundan da görülebileceği gibi yakın kızılötesi bölgede soğurma yapmadığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.18 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu₂O-CuO ince filmlerine ait Tauc bant aralıkları

Soğurma spektrumları kullanılarak büyütülen ince filmlerin Tauc metodu ile optik yasak bant aralıkları şekil 4.18’de verilmektedir. 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarda hazırlanan ince filmler için optik yasak bant aralığı değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 2,45 eV, 2,41 eV, 1,38 eV ve 1,44 eV olarak hesaplanmıştır. Artan büyütme sıcaklığına bağlı olarak Cu₂O fazından CuO fazına geçiş ile birlikte yasak bant aralığı değerleri azalmıştır.

XRD sonuçlarından elde edilen *a* örgü parametresi ve Tauc sonuçlarının sıcaklıkla değişimi şekil 4.18 ile verilmiştir. Bu sonuçlar ile Cu₂O ve CuO faz geçişi daha net bir şekilde görülmektedir. 350 °C sıcaklıktan daha yüksek büyütme sıcaklığında artık CuO fazının oluşmaya başladığı görülebilmektedir. Bu sebeple 350 °C ve 400 °C büyütme sıcaklığı aralığında her iki kristal fazının da büyüebileceği söylenebilir.



Şekil 4.19 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu₂O-CuO ince filmlerinin faz geçişine ait örgü parametresi ve yasak bant aralığının değişimi

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan Cu₂O ve CuO ince filmlerin oda sıcaklığında Hall etkisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sadece 350 °C ve 450 °C sıcaklıkta büyütülen filmler için

gümüş (Ag) ile omik kontak sağlanmış olup sadece bu numunelerin ölçümü alınabilmektedir. Çizelge 4.3 ile Hall etkisi sonuçları verilmiştir. Artan büyütme sıcaklığı ile birlikte öz direnç yaklaşık 10 kat azalmıştır. Taşıyıcı yoğunluğu ise yaklaşık 10 kat artmıştır. Bu örnekler için yarıiletken davranışları p-tipi olarak belirlenmiştir. 350 ve 450 °C de büyütülen numuneler için deşik hareketlilikleri sırasıyla 26,3 cm²/Vs ve 31,2 cm²/Vs olarak ölçülmüştür. Benzer yöntem ile büyütülen Cu₂O ve CuO ince filmler için elde edilen elektriksel ölçüm sonuçları literatürde benzer sonuçlar göstermiştir (Ikenoue vd. 2019, Ionescu vd. 2005, Zhu vd. 2018, Murthy vd. 2011)

Çizelge 4.2 Farklı büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu₂O ve CuO ince filmler için yapısal ve optik parametreler

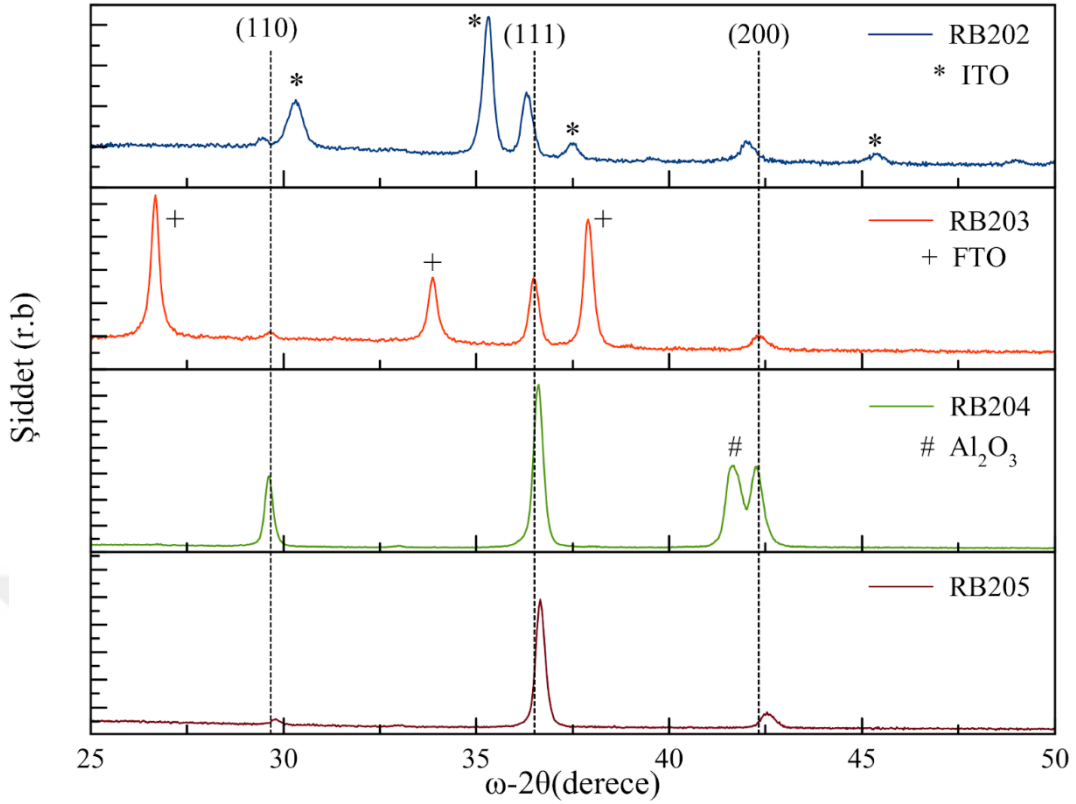
Numune Kodu	Büyütme sıcaklığı (°C)	d ₍₁₁₁₎ (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)	FWHM (radyan)	RMS (nm)	Yasak bant aralığı (eV)	Film kalınlıkları (nm)
RB198	300	2,460	4,261	4,261	4,261	25	0,0049	41,5	2,45	420
RB199	350	2,462	4,265	4,265	4,265	27	0,0047	25,3	2,41	540
RB200	400	2,318	4,701	3,312	5,109	20	0,0069	43,8	1,38	510
RB201	450	2,319	4,701	3,339	5,102	25	0,0057	41,1	1,44	350

Çizelge 4.3 Farklı Büyütme sıcaklıkları kullanılarak büyütülen Cu₂O ve CuO ince filmler oda sıcaklığı Hall etkisi sonuçları

Numune Kodu	Büyütme sıcaklığı (°C)	Özdirenç (Ω.cm)	Hareketlilik (cm ² /Vs)	Taşıyıcı yoğunluğu (cm ⁻³)	Yarıiletken tipi
RB198	300	-	-	-	-
RB199	350	3,5x10 ²	26,3	6,87x10 ¹⁴	p
RB200	400	-	-	-	-
RB201	450	3,6x10 ¹	31,2	5,7x10 ¹⁵	p

4.3 Farklı Alttaşlar Üzerine Cu₂O İnce filmlerin Büyüme Davranışları

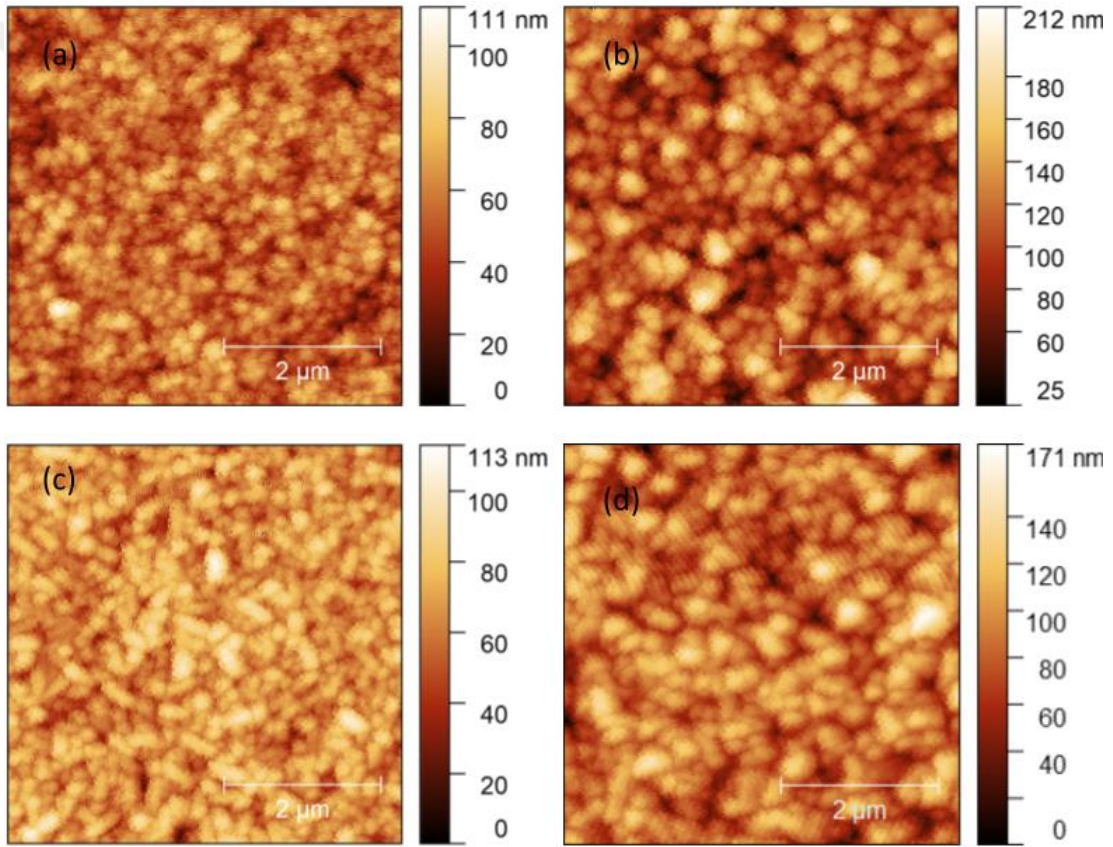
Daha kaliteli geçirgenliğe sahip optik özellik sergilemesi ve düşük yüzey pürüzlülük değeri sebebi ile Cu₂O filmleri hazırlamak için kullanılan sıvı öncülün pH değerin 10 olduğu belirlenmiştir. Tamamen Cu₂O fazının görölmesi sonucu sıcaklığa bağılı büyütmelerde büyüme sıcaklığının 300 °C olduğu belirlenmiştir. Kaliteli Cu₂O ince filmlerin büyütölmesinde önemli rol oynayan parametrelerin belirlenmesinden sonra diğeri önemli bir parametre olan farklı alttaş yüzeyler üzerine Cu₂O ince filmlerin büyüme davranışlarının belirlenmesi bu kısımda incelenmiştir. Cu₂O büyütmelerinde literatürde çeşitli optoelektronik cihaz uygulamalarında, elektronik cihazlarda ve güneş enerjisi hücrelerinde kullanım potansiyelini keşfretmek amacıyla, farklı alttaşlar üzerine büyütmeler görölmemektedir (Gao vd. 2019, Elbasiyoni vd. 2024, Fara vd. 2024, Nouasria vd. 2024, Lopez vd. 2024). Sırasıyla, ITO ve FTO kaplı cam alttaşlar, tek kristal c-Al₂O₃ ve Si alttaşlar üzerine gerçekteştirilen Cu₂O büyütmeleri için RB202, RB203, RB204 ve RB205 kodlu numunelere karşılık gelmektedir. Çizelge 3.3 ile verilen deneysel parametreler kullanılarak büyütölün Cu₂O ince filmlere ait XRD sonuçları şekil 4.20 ile verilmektedir. Büyütölün filmlerin tamamında Cu₂O fazı görölümüş olup CuO fazına rastlanılmamıştır. Tüm Cu₂O ince filmlerde baskın yüksek büyüme hızına sahip yönelim olan (111) kırınımı görölümüş olup polikristal büyüme davranışı sergilemiştir. Tek kristal c-Al₂O₃ ve Si alttaşlar üzerine büyütölün Cu₂O ince filmlerin daha şiddetli (111) pikine sahip oldukları da ayrıca görölmemektedir. Ayrıca tek kristal c-Al₂O₃ üzerine büyütölün Cu₂O ince filminin (110) ve (200) kırınım piklerine karşılık gelen açđ değerleri diğeri kullanılan alttaş piklerine oranla daha belirgin olduğu görölmemektedir. Büyütölün Cu₂O ince filmlerin kristal örgü parametreleri çizelge 4.4 ile verilmiştir. ITO üzerine büyütölün Cu₂O ince film hariç diğeri Cu₂O ince filmlerin örgü parametreleri literatür ile benzerdir. ITO ile Cu₂O kristalinin sahip olduğu yüksek örgü uyumsuzluğu sebebiyle büyütölün Cu₂O ince film yüksek gerginliğe sahip olmuştur. Bunun sonucu olarak örgü parametresinde kayma görölümüştür.



Şekil 4.20 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu₂O ince filmlerine ait XRD sonuçları

Büyütülen Cu₂O ince filmlerin yüzey morfolojileri AFM ölçümleri ile belirlenmiş olup şekil 4.21 ile verilmiştir. AFM ölçümleri 5x5 µm² alan üzerinden taranmıştır. Bilindiği gibi yüzeyde büyüyen ince filmin yüzey morfolojisi alttaş yüzeyinin yapısı ve büyütülen film ile arasındaki örgü uyumsuzluğu ile ilişkilidir. Bu sebeple farklı alttaşların kullanılmasıyla birlikte Cu₂O ince filmlerin yüzey morfolojilerinin değiştiği açıkça görülmektedir. Cu₂O ince filmlerin hesaplanan RMS değerleri sırasıyla RB202, RB203, RB204 ve RB205 kodlu numuneler için 11,9 nm, 25,9 nm, 11,7 nm ve 21,2 nm olarak hesaplanmıştır. ITO kapı cam ve c-Al₂O₃ üzerine büyütülen Cu₂O ince filmlerin daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu görülmüştür. Çizelge 2.3’de verildiği gibi Cu₂O ile ITO alttaş arasındaki örgü uyumsuzluğu %57,8 gibi yüksek bir değer olmasına karşın düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip Cu₂O ince filmlerin ITO üzerine başarılı bir şekilde büyütülmesinin sebebi ITO alttaşın daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde FTO üzerine büyütülen Cu₂O ince filmlerin yüksek yüzey pürüzlülüğü sergilemesi FTO yüzeyinin yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olması ile ilişkilidir. Kaliteli Cu₂O ince film büyütme için hem düşük örgü uyumsuzluğu hem

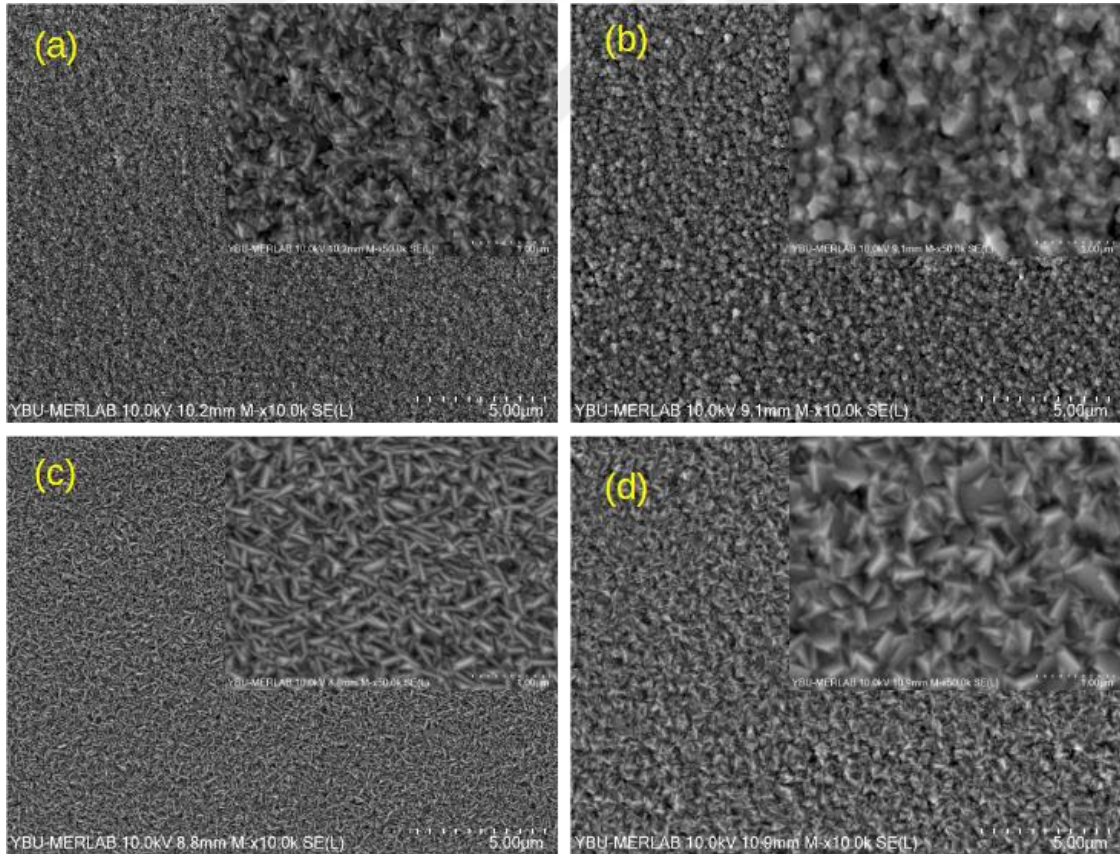
de düşük alttaş yüzey pürüzlülüğünün olması önemli bir parametre olarak düşünülebilmektedir. Büyütülen ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri birbirinden farklı olduğu görülmektedir. AFM görüntülerinde kullanılan alttaş ile birlikte yüzeydeki taneciklerin gözle görülür bir değişim sergilediği görülmektedir. Ayrıca AFM ile FTO kaplı cam üzerine büyütülen Cu_2O olan RB203 ve Si alttaş üzerine büyütülen Cu_2O olan RB205 kodlu örneklerin tanecik boyutunun daha büyük olduğu görülmüştür. Hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yüzey morfolojisini daha detaylı anlayabilmek ve film kalınlıklarını belirlemek için SEM ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.22 ile 10.000x ve 50.000x büyütmeler için üstten alınan SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.21 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait AFM ölçümleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205

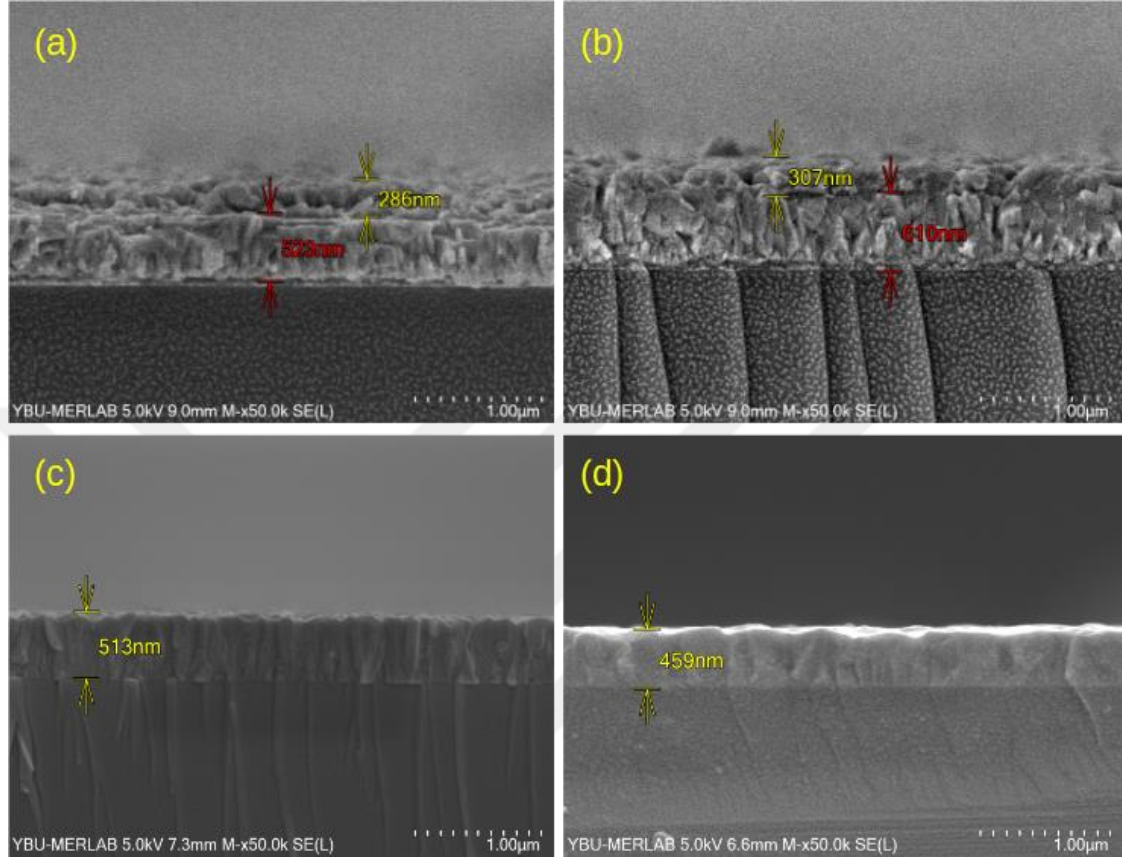
10.000x büyütmelerde büyütülen Cu_2O ince filmlerin yüzeylerinin oldukça homojen olduğu belirlenmiştir. 50.000x büyütmelerde ise AFM sonuçlarına benzer şekilde yüzey morfolojisinin farklı alttaşların kullanımı sonucunda oldukça ile değiştiği görülmüştür. Buradan da RB203 ve RB205 numunelerin yüzeyinde Cu_2O taneciklerinin daha büyük

olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak AFM ile elde edilen RMS değerlerinde yaklaşık 2 katlık bir artış görülmüştür. Büyütülen ince filmlerin kalınlıkları yandan alınan SEM görüntüleri ile şekil 4.22 ile görülmektedir. Büyütülen Cu_2O ince film kalınlıkları sırasıyla RB202, RB203, RB204 ve RB205 kodlu numuneler için sırasıyla 286 nm, 307 nm, 513 nm ve 459 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tek kristal alttaşlar üzerin büyütülen Cu_2O ince filmlerin daha kalın olarak büyüdüğü belirlenmiştir. Bu sebeple alttaş seçiminin Cu_2O ince film kalınlığını etkileyen önemli bir deneysel parametre olduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak tek kristal alttaşlar üzerine büyüyen Cu_2O ince filmlerin daha çok sütuna benzer yapıda ve daha düşük gözeneklilikte büyüdüğü görülmektedir. Cu_2O fazından Cu ve O elementlerinin oranı film kalınlıklarına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca yandan alınan SEM görüntülerinde kırmızı renk ile ölçeklendirilmiş kalınlıklar ITO ve FTO katmanlarına karşılık gelmektedir. Yaklaşık olarak kalınlıkları ITO ve FTO için sırasıyla 523 nm ve 610 nm civarındadır.



Şekil 4.22 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait üstten SEM görüntüleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205

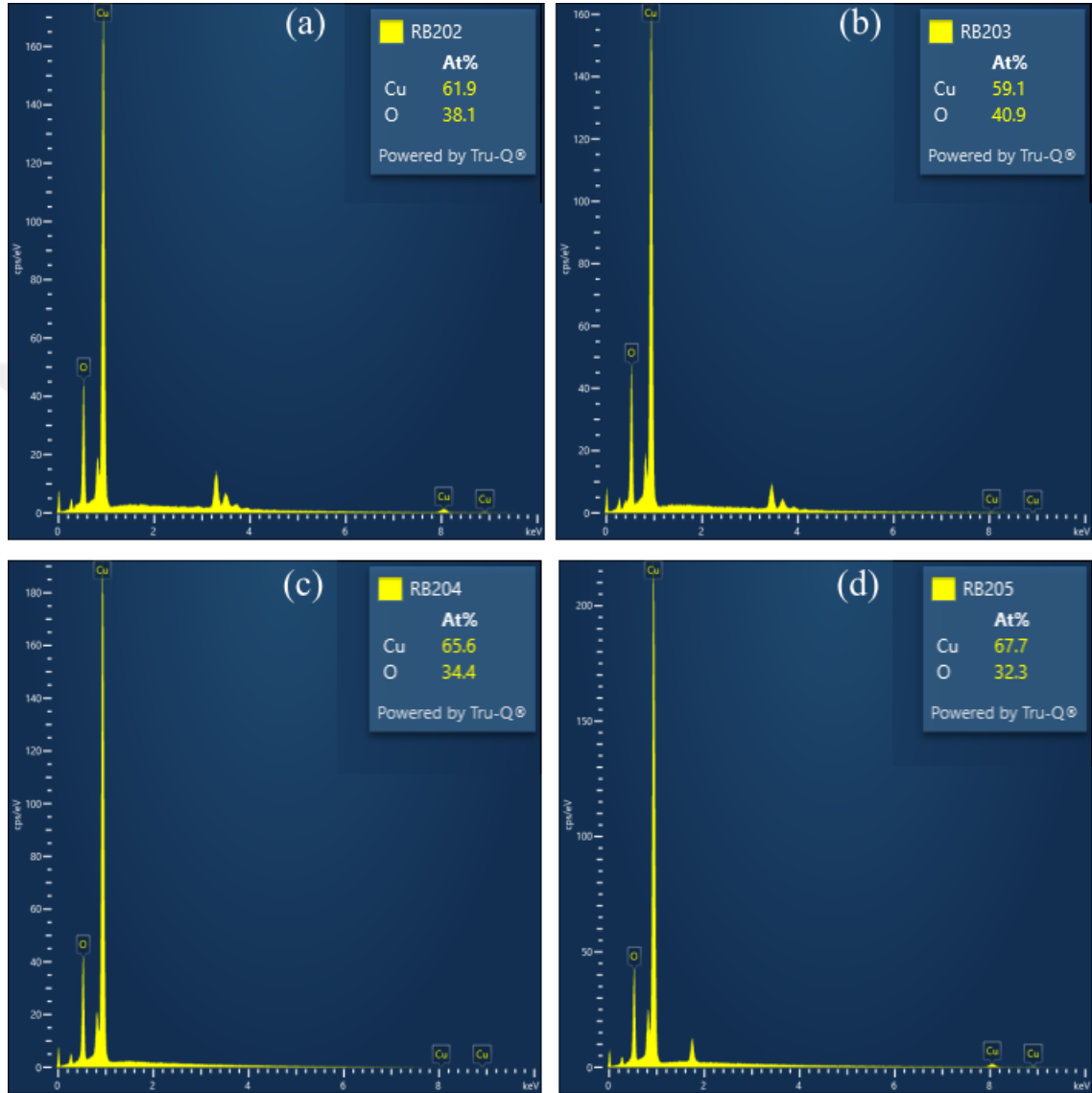
Atomik ağırlıklarına göre Cu_2O kristal yapısı için Cu/O oranı yaklaşık 2 civarındadır. Cu ve O oranları EDS ölçümleri ile belirlenmiştir.



Şekil 4.23 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait yandan SEM görüntüleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205

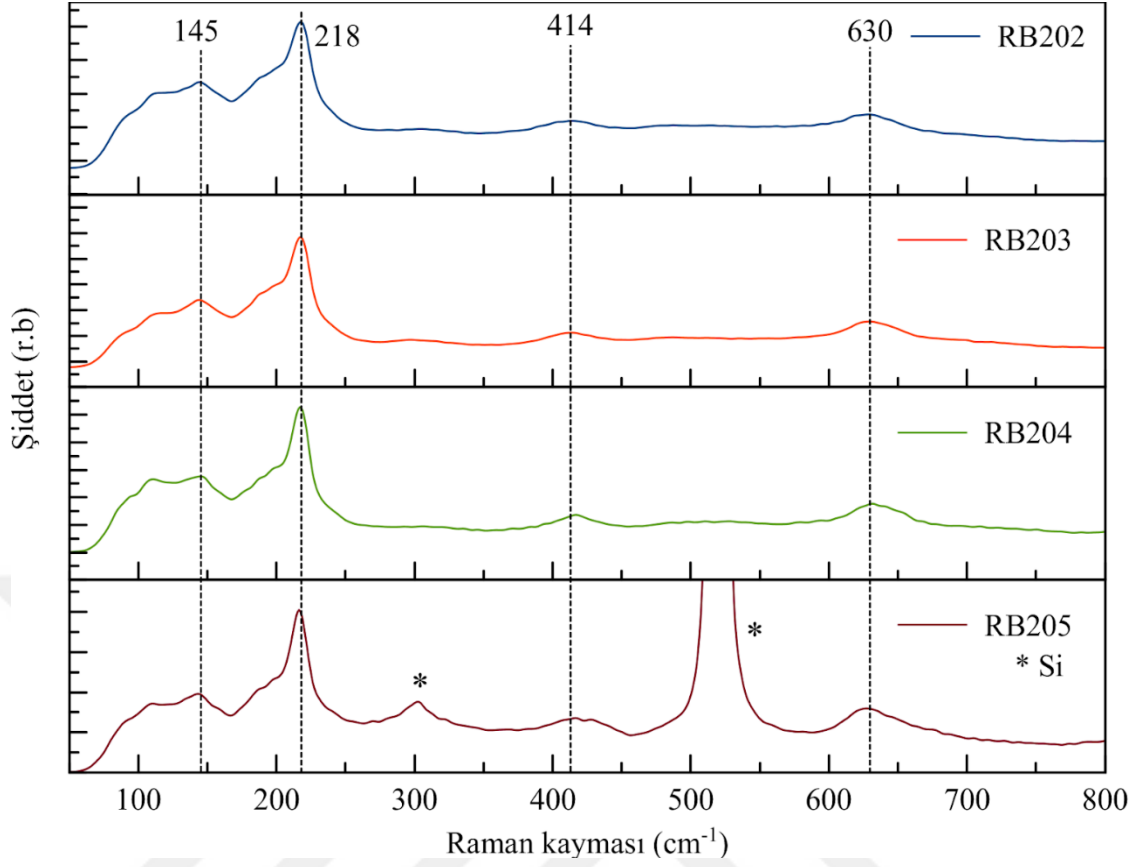
Cu ve O elementlerinin oranları EDS spektrumlarında farklı elementlerinde görünmesine rağmen Cu ve O oranı belirlemek için şekil 4.24’de yalnızca Cu ve O elementlerinin atomik oranları verilmiştir. Cu/O oranları atomik olarak ITO ve FTO kaplı cam alttaşlar, c- Al_2O_3 ve n-Si alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmler için göre 1,62-1,44-1,90 ve 2,09 olarak hesaplanmıştır. Cu_2O kristalinin sitokiyometrik oranından bilindiği gibi Cu/O oranı 2 civarında olmalıdır. Film kalınlıkları ITO ve FTO kaplı cam üzerine büyütülen Cu_2O ince filmler için görece tek kristal alttaşlarınkine göre daha düşük olduğundan ITO ve FTO’dan O elementine ait veri almış olabilir bu durum da O element oranının artmasına neden olabilir. Tek kristal alttaş üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerin Cu/O

oranı yaklaşık 2 civarında bulunmuştur. Çünkü bu ince filmler daha kalındır ve alttaş'tan element bilgisi alması daha düşüktür.



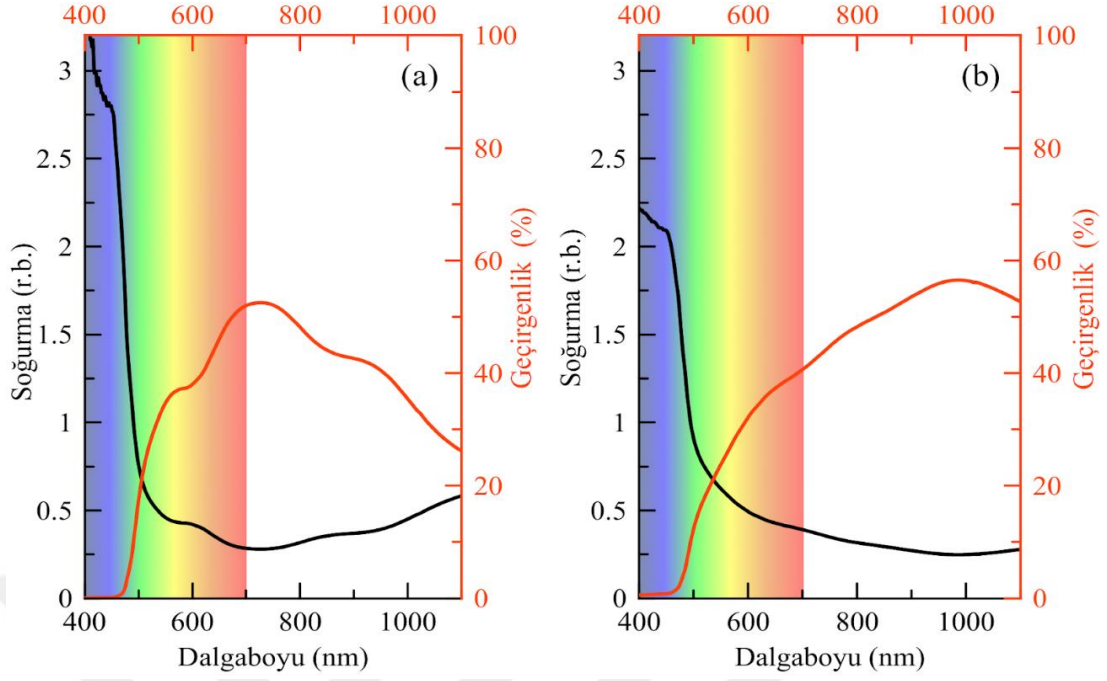
Şekil 4.24 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait EDS ölçümleri a) RB202, b) RB203, c) RB204 ve d) RB205

Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlere ait karakteristik titreşim modları Raman spektrumunda şekil 4.25 ile verilmiştir. XRD sonuçlarına benzer şekilde bu farklı alttaşlar üzerine yapılan büyültmelerde sadece Cu_2O kristalinin olduğu belirlenmiştir herhangi bir CuO kristal fazının büyümesi görülmemiştir.

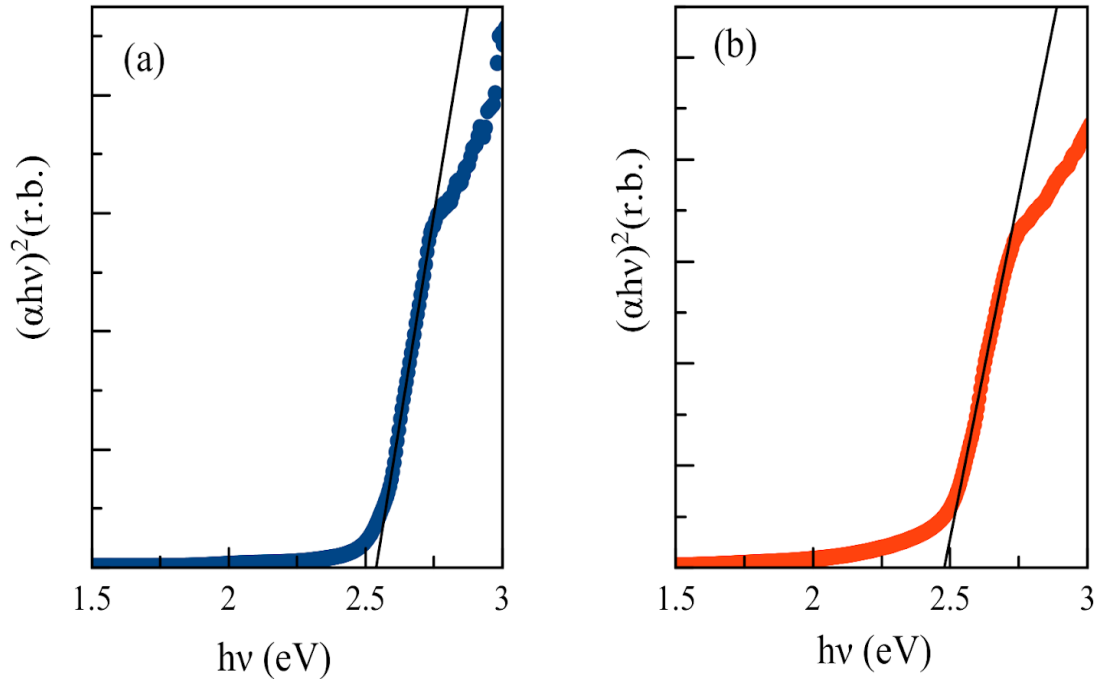


Şekil 4.25 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu₂O ince filmlerine ait Raman ölçümleri

Ayrıca RB205 Raman titreşim modun da Si alttaşa ait 520 cm⁻¹ civarında görülmüştür. RB204 numunesinde de 414 cm⁻¹ civarında görülen kambur benzeri pik bulunmaktadır. Bu pik diğer Cu₂O ince filmlere kıyasla daha çok 416 cm⁻¹ civarındadır. Bu sebeple bu pikin kaynağının c-Al₂O₃ alttaş olma olasılığı da bulunmaktadır.



Şekil 4.26 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmlerine ait optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri a) RB202, b) RB203



Şekil 4.27 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu_2O ince filmleri için Tauc yöntemiyle hesaplanan yasak bant aralıkları a) RB202, b) RB203

Büyütülen ince filmlerin optik ölçümleri UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Görünür bölge spektrumunda şeffaf alttaş olarak sadece ITO ve FTO kaplı cam alttaş kullanıldığından RB202 ve RB203 numunelerine ait dalga boyuna bağlı geçirgenlik ve soğurma spektrumları şekil 4.26 ile verilmiştir. RB202 numunesi yaklaşık 720 nm civarında maksimum geçirgenlik değeri olarak %52 oranında optik geçirgenlik sergilerken, RB203 numunesi de yaklaşık 980 nm civarında maksimum %56 oranında optik geçirgenlik göstermiştir.

RB202 ve RB203 kodlu numuneler Soğurma spektrumları kullanılarak büyütülen ince filmlerin Tauc metodu ile optik yasak bant aralıkları şekil 4.27’de verilmektedir. RB202 ve RB203 olarak hazırlanan ince film numunelerinin optik yasak bant aralık değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 2,53 eV ve 2,47 eV olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4 Farklı alttaşlar üzerine büyütülen Cu₂O ince filmler için yapısal ve optik parametreler

Numune Kodu	Büyütme sıcaklığı (°C)	d ₍₁₁₁₎ (Å)	a (Å)	D (nm)	FWHM (radyan)	RMS (nm)	Yasak bant aralığı (eV)	Film kalınlıkları (nm)
RB202	300	2,4719	4,2815	17,31	0,0054	11,9	2,53	286
RB203	300	2,4601	4,2611	18,87	0,0051	25,9	2,47	307
RB204	300	2,4511	4,2453	18,33	0,0051	11,7	-	513
RB205	300	2,4484	4,2409	18,65	0,0050	21,2	-	459

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sis-CVD tekniği yenilikçi, düşük maliyetli, atmosferik basınç altında çalışabilen ve büyük ölçekli üretime uygun oluşuyla tercih edilebilen bir CVD büyütme yöntemidir. Bu tez çalışmasında sis-CVD büyütme tekniğiyle, Cu_2O ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Sis-CVD yöntemi ile tercih ettiğimiz; sıvı öncülün hazırlanmasında pH etkisinin Cu_2O ince filmlerin büyüme davranışı üzerine etkileri, farklı sıcaklıklar kullanılarak büyütülen Cu_2O ince filmlerin büyüme davranışları, farklı kristal örgülere sahip kübik-ITO kaplı cam, tetragonal-FTO kaplı cam, hekzagonal-c/ Al_2O_3 ve kübik-Si gibi farklı alttaşlar üzerine Cu_2O ince film büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Cu_2O ince filmler cam alttaş üzerine 9-12 arasında değişen farklı pH değerine sahip sıvı öncül kullanılarak Cu_2O büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sıvı öncülün farklı pH değerleriyle Cu_2O kristalinin fiziksel özellikleri üzerine etkileri incelenerek, hem kristal kalitesi hemde optik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Deneyler sonucunda Cu_2O ince filmlerin, farklı pH değerlerine sahip sıvı öncül kullanımı ile yüzey morfolojisi ve optik özellikleri ile farklı büyüme davranışları sergilediği görülmüştür. Büyütülen Cu_2O ince filmlerin tümünde (111) kırınım pikinin baskın olduğu ve kübik bir yapıda kristalleştiği belirlenmiştir ve Raman spektrumu ile Cu_2O kristaline özgü fonon titreşimlerinin olduğu da desteklenmiştir. Hem optik hem de yapısal özellikler incelendiğinde, sıvı öncülün pH değerinin 10 olarak kullanılması daha iyi optik ve yapısal kaliteye sahip Cu_2O ince filmlerin büyütülebildiğini göstermiştir.

Cu_2O ve CuO kristalleri kararlı Bakır oksit yapılarıdır. Ancak yüksek sıcaklıklarda CuO daha kararlı olduğundan Cu_2O büyütme sıcaklığı ve faz geçiş sıcaklığı belirlemek için 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarda büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda büyütülen ince filmlerin sadece Cu_2O olduğu görülürken, 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarda büyütülen filmlerin sadece CuO olduğu görülmüştür. 300 °C sıcaklıkta büyütülen Cu_2O ince filmlerde CuO gibi farklı bir faza rastlanılmaması, yüzey yönelimi (111)'e karşılık gelen 3-yüzlü piramit büyüme davranışı görülmüştür ve optik geçirgenliğin 750 nm'de %70 olduğu hesaplanmıştır. Daha iyi yapısal ve optik özellik

göstermesi sebebiyle 300 °C sıcaklığının yüzey morfolojisi ve optik özelliklerinin daha kaliteli olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklığa bağlı büyütülen Cu₂O ve CuO ince filmlerin oda sıcaklığı Hall Etkisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarında Ag kontak ile ohmik davranış sergileyen 350 °C sıcaklıkta büyütülen Cu₂O ve 450 °C sıcaklıkta büyütülen CuO ince filmlerin elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Her iki ince film için de p-tipi yarıiletken davranış sergilediği görülmüştür. Belirlenen öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve deşik hareketliliğinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tez kapsamının bir diğer deneysel parametresi olarak farklı alttaş yüzeyler üzerine Cu₂O ince filmlerin büyüme davranışları incelenmiştir. Literatürde birçok optoelektronik uygulamalar açısından ITO ve FTO kaplı cam alttaşlar, tek kristal olarak c-Al₂O₃ ve Si seçilmiştir. 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen büyütme filmlerin tamamında Cu₂O fazı görülmüştür. Büyütme filmlerinde tek kristal c-Al₂O₃ ve Si alttaşlar üzerinde (111) pikinin daha baskın olduğu görülmüş olup polikristal büyüme davranışı sergilemiştir. Farklı alttaşlar üzerine hazırlanan ince filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliği ITO ve FTO kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülen Cu₂O ince filmler üzerinden soğurma ve geçirgenlik spektrumları alınmıştır. Soğurma spektrumları kullanılarak büyütülen ince filmlerin Tauc metodu ile optik yasak bant aralıkları değerleri yaklaşık olarak sırasıyla Cu₂O/ITO/cam ve Cu₂O/FTO/cam 2,53 eV ve 2,47 eV olarak hesaplanmıştır.

Bu tez çalışması boyunca birçok ölçüm ve analiz gerçekleştirilmiş olup ölçümler sonucunda sis-CVD yöntemi ile Cu₂O ince filmlerin kaliteli bir biçimde yüksek optik geçirgenlik ve yüksek kristal kalitesine sahip bir şekilde büyütülmüştür. Sis-CVD yönteminin birçok deneysel parametre ile kontrol edilebildiği ayrıca görülmüştür. Tez kapsamında büyütülen Cu₂O ince filmlerin araştırmalarının başka çalışılacak oksit malzemelerin daha kaliteli büyütülmesinde öncü bir çalışma konusu olduğu düşünülmektedir. Sergilediği p-tipi bir yarıiletken davranışı sebebi ile gelecekte sis-CVD yöntemi ile p-n kavşakların, güneş pilleri, LED çalışmaları gibi optoelektronik uygulamalarda Cu₂O ince filmlerin başarı ile üretilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbas, A., & Abass, K. H. (2022). Nano-layers of Cu₂O prepared by thermal evaporation technique: morphology and optical properties. *Materials Today: Proceedings*, 60, 1402-1408., Abass, K. H., Adil, A., & Mohammed, M. K..
- Abass, K. H., Adil, A., & Mohammed, M. K. (2018). Fabrication and enhancement of SnS: Ag/Si solar cell via thermal evaporation technique. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(4), 919-925.
- Abbas, H. R., & Badeea, D. S. (2024). Characteristics of Visible-Blind p-Cu₂O/n-Si Heterojunction Fabricated by Plasma-Induced Bonding Technique. *Iraqi Journal of Applied Physics Letters*, 7(1).
- Ait Hssi, A., Atourki, L., Labchir, N., Ouafi, M., Abouabassi, K., Elfanaoui, A., ... & Bouabid, K. (2020). High-quality Cu₂O thin films via electrochemical synthesis under a variable applied potential. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 4237-4244.
- Akaiwa, K., Kaneko, K., Ichino, K., & Fujita, S. (2016). Conductivity control of Sn-doped α -Ga₂O₃ thin films grown on sapphire substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(12), 1202BA.
- Al-Kuhaili, M. F. (2008). Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). *Vacuum*, 82(6), 623-629.
- Allmann, R., & Hinek, R. (2007). The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 63(5), 412-417
- Alsultany, F. H., Alhasan, S. F. H., & Salim, E. T. (2021). Seed layer-assisted chemical bath deposition of Cu₂O nanoparticles on ITO-coated glass substrates with tunable morphology, crystallinity, and optical properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(9), 3749-3759.
- Anonymous. 2023. Web Sites: <https://www.sciencefacts.net/raman-spectroscopy.html> Erişim Tarihi: 16.08.2024.
- Anonymous. 2014. Web Sites: https://tarek.kakhia.org/periodic-table/english/Copper-29.Tarek_Kakhia.pdf Erişim Tarihi: 16.08.2024
- Anonymous. 2007. Web Sites: <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Shimadzu%20UV-700%20users%20guide.pdf>

- Armellao, L., Barreca, D., Bertapelle, M., Bottaro, G., Sada, C., & Tondello, E. (2003). A sol-gel approach to nanophasic copper oxide thin films. *Thin solid films*, 442(1-2), 48-52.
- Baka, O., Bacha, O., Khelladi, M. R., & Azizi, A. (2023). Effect of annealing temperature on the properties of electrodeposited Cu₂O on FTO glass substrate. *Bulletin of Materials Science*, 46(2), 84.
- B. Bayraktaroglu, *Air Force Res Lab Sensors Dir WPAFB United States*, 2017, No. AFRL-R:1-103.
- Bdelfatah, M., Ismail, W., & El-Shaer, A. (2018). Low cost inorganic white light emitting diode based on submicron ZnO rod arrays and electrodeposited Cu₂O thin film. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81, 44-47.
- Beg, M. M., & Shapiro, S. M. (1976). Study of phonon dispersion relations in cuprous oxide by inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, 13(4), 1728.
- Busch, G. (1989). Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years. *European Journal of Physics*, 10(4), 254.
- Cheng, Y., Xu, Y., Li, Z., Zhang, J., Chen, D., Feng, Q., ... & Zhang, C. (2020). Heteroepitaxial growth of α -Ga₂O₃ thin films on a-, c-and r-plane sapphire substrates by low-cost mist-CVD method. *Journal of Alloys and Compounds*, 831, 154776.
- Ciria-Ramos, I., Juarez-Perez, E. J., & Haro, M. (2023). Solar Energy Storage Using a Cu₂O-TiO₂ Photocathode in a Lithium Battery. *Small*, 19(28), 2301244.
- Dang, G. T., Allen, M. W., Furuta, M., & Kawaharamura, T. (2019). Electronic devices fabricated on mist-CVD-grown oxide semiconductors and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(9), 090606.
- Du, P., Wang, L., Li, J., Luo, J., Ma, Y., Tang, J., & Zhai, T. (2022). Thermal evaporation for halide perovskite optoelectronics: Fundamentals, progress, and outlook. *Advanced Optical Materials*, 10(4), 2101770.
- Elbasiony, A. M., Ghobashy, M. M., Alshangiti, D. M., Madani, M., Abdelhamied, M. M., Henaish, A. M. A., & Sharshir, A. I. (2024). Preparation and multifaceted characterization and optoelectronic potential of Cu/CuO/Cu₂O nanoplates in a PVC/PE matrix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(3), 194
- Elmahdy, M. M., & El-Shaer, A. (2019). Structural, optical and dielectric investigations of electrodeposited p-type Cu₂O. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 19894-19905.

- Fara, L., Chilibon, I., Vasiliu, I. C., Craciunescu, D., Diaconu, A., & Fara, S. (2024). On Numerical Modelling and an Experimental Approach to Heterojunction Tandem Solar Cells Based on Si and Cu₂O/ZnO—Results and Perspectives. *Coatings*, 14(3), 244.
- Filipič, G., & Cvelbar, U. (2012). Copper oxide nanowires: a review of growth. *Nanotechnology*, 23(19), 194001. Galiy, P. V., Nenchuk, T. M., Ciszewski, A., Mazur, P., Dzyuba, V. I., Makar, T. R., & Tsvetkova, O. V. (2024). Indium deposited nanosystems formation on 2D layered chalcogenide crystals' surfaces.
- Fujita, S., Kaneko, K., Ikenoue, T., Kawaharamura, T., & Furuta, M. (2014). Ultrasonic-assisted mist chemical vapor deposition of II-oxide and related oxide compounds. *physica status solidi (c)*, 11(7-8), 1225-1228
- Gao, X., Du, Y., & Meng, X. (2019). Cupric oxide film with a record hole mobility of 48.44 cm²/Vs via direct-current reactive magnetron sputtering for perovskite solar cell application. *Solar Energy*, 191, 205-209.
- Ghodselahe, T., Vesaghi, M. A., & Shafiekhani, A. (2008). Study of surface plasmon resonance of Cu@ Cu₂O core-shell nanoparticles by Mie theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1), 015308.
- Goltzene, A., Schwab, C., & Wolf, H. C. (1976). Carrier resonance in Cu₂O. *Solid State Communications*, 18(11-12), 1565-1567.
- Hallberg, J., & Hanson, R. C. (1970). The elastic constants of cuprous oxide. *physica status solidi (b)*, 42(1), 305-310.
- Heinemann, M., Eifert, B., & Heiliger, C. (2013). Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃. *Physical Review B*, 87(11), 115111.
- Hom, T., Kiszenik, W., & Post, B. (1975). Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond. *Journal of Applied Crystallography*, 8(4), 457-458.
- Huang, Q., Li, J., & Bi, X. (2015). The improvement of hole transport property and optical band gap for amorphous Cu₂O films. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 585-589.
- Hssi, A. A., Atourki, L., Labchir, N., Ouafi, M., Abouabassi, K., Elfanaoui, A., ... & Bouabid, K. (2020). Optical and dielectric properties of electrochemically deposited p-Cu₂O films. *Materials Research Express*, 7(1), 016424.
- Hssi, A. A., Atourki, L., Labchir, N., Abouabassi, K., Ouafi, M., Mouhib, H., ... & Bouabid, K. (2020). Structural and optical properties of electrodeposited Cu₂O thin films. *Materials Today: Proceedings*, 22, 89-92.

- Ikenoue, T., Kawai, T., Wakashima, R., Miyake, M., & Hirato, T. (2019). Hole mobility improvement in Cu₂O thin films prepared by the mist CVD method. *Applied Physics Express*, 12(5), 055509.
- Ionescu-Zanetti, C., & Mechler, A. (2005). Applications of conductive atomic force microscopy. *Micr. Anal*, 19, 9-11.
- Jayatissa, A. H., Samarasekara, P., & Kun, G. (2009). Methane gas sensor application of cuprous oxide synthesized by thermal oxidation. *Physica status solidi (a)*, 206(2), 332-337.
- Kan, S. I., Takemoto, S., Kaneko, K., Takahashi, I., Sugimoto, M., Shinohe, T., & Fujita, S. (2018). Electrical properties of α -Ir₂O₃/ α -Ga₂O₃ pn heterojunction diode and band alignment of the heterostructure. *Applied Physics Letters*, 113(21)
- Kaneko, M., Nishinaka, H., & Yoshimoto, M. (2024). Crystallographic and band structure analysis of β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/ β -(In_yGa_{1-y})₂O₃ thin film grown on β -Ga₂O₃ substrate via mist CVD. *AIP Advances*, 14(4).
- Kartha, C. V., Rehspringer, J. L., Muller, D., Roques, S., Bartringer, J., Ferblantier, G., ... & Fix, T. (2022). Insights into Cu₂O thin film absorber via pulsed laser deposition. *Ceramics International*, 48(11), 15274-15281
- Kato, K., Iwata, J., Sakai, M., Hara, K., & Kouno, T. (2024). Characterization of ZnO Crystals of Various Geometries Grown by Mist Chemical Vapor Deposition on ac-Plane Sapphire Substrate. *Physica status solidi (b)*, 2300550.
- Kawaharamura, T., Nishinaka, H., and Fujita, S. (2008). Growth of crystalline zinc oxide thin films by fine-channel-mist chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(6R), 4669. 2).
- Kawaharamura, T., and Fujita, S. (2008). An approach for single crystalline zinc oxide thin films with fine channel mist chemical vapor deposition method. *Physica Status Solidi C*, 5(9), 3138-3140.
- Kawaharamura, T., Dang, G. T., & Furuta, M. (2012). Successful growth of conductive highly crystalline Sn-doped α -Ga₂O₃ thin films by fine-channel mist chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(4R), 040207.
- Kawaharamura, T. (2014). Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(5S1), 05FF08.
- Kim, C. S., K. Okuyama, K. Nakaso and M. Shimada (2004). "Direct measurement of nucleation and growth modes in titania nanoparticles generation by a CVD method." *Journal of chemical engineering of Japan* 37(11): 1379–1389.

- Kooij, S., Astefanei, A., Corthals, G. L., & Bonn, D. (2019). Size distributions of droplets produced by ultrasonic nebulizers. *Scientific reports*, 9(1), 6128.
- Laeri, F., Schüth, F., Simon, U., & Wark, M. (Eds.). (2006). *Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*. John Wiley & Sons.
- Lang, R. J. (1962). Ultrasonic atomization of liquids. *The journal of the acoustical society of America*, 34(1), 6-8.
- Lang, A. R. (1965). The orientation of the Miller–Bravais axes of α -quartz. *Acta Crystallographica*, 19(2), 290-291.
- Li, J., & Mayer, J. W. (1992). Oxidation and reduction of copper oxide thin films. *Materials*
- Li, B. S., Akimoto, K., & Shen, A. (2009). Growth of Cu₂O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer. *Journal of Crystal Growth*, 311(4), 1102-1105
- Lu, X. H., Wang, D., Li, G. R., Su, C. Y., Kuang, D. B., & Tong, Y. X. (2009). Controllable electrochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures on FTO glass. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13574-13582.
- Lu, J. G., Kawaharamura, T., Nishinaka, H., Kamada, Y., Ohshima, T., and Fujita, S. (2007). ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 299(1), 1-10
- López-Fernández, I., Valli, D., Wang, C. Y., Samanta, S., Okamoto, T., Huang, Y. T., ... & Polavarapu, L. (2024). Lead-Free Halide Perovskite Materials and Optoelectronic Devices: Progress and Prospective. *Advanced Functional Materials*, 34(6), 2307896.
- Mahan, J. E. (2000). *Physical vapor deposition of thin films* (p. 336).
- Malerba, C., Biccari, F., Ricardo, C. L. A., D’Incau, M., Scardi, P., & Mittiga, A. (2011). Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O. *Solar energy materials and solar cells*, 95(10), 2848-2854
- Mao N, Du M. 10 - Sol–gel-based treatments of textiles for water repellence. In: Williams J, editor. *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*. Woodhead Publishing; 2018. pp. 233-265.
- Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., ... & Ronning, C. (2012). Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Physica status solidi (b)*, 249(8), 1487-1509.
- Mohanapandian, K., Ponnarasan, V., & Thirupathy, J. (2024). An investigation on structural, dielectric and optical properties of pure and Fe-doped CuO

nanoparticles for optoelectronic device applications. *Optical and Quantum Electronics*, 56(3), 347

Muller, U. L. R. I. C. H. (2006). 1.3. Remarks on Wyckoff positions.

Mukherjee, N., Show, B., Maji, S. K., Madhu, U., Bhar, S. K., Mitra, B. C., ... & Mondal, A. (2011). CuO nano-whiskers: electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Materials Letters*, 65(21-22), 3248-3250.

Murthy, P. S., Venugopalan, V. P., Arunya, D. D., Dhara, S., Pandiyan, R., & Tyagi, A. K. (2011, November). Antibiofilm activity of nano sized CuO. In *International conference on nanoscience, engineering and technology (ICONSET 2011)* (pp. 580-583). IEEE.

Narin, P. 2021. USCVD yöntemi ile büyütülen ZnO ve MgZnO kristallerin yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 190, Ankara.

Nouasria, F. Z., Selloum, D., Mokrani, O. B. E., Fenniche, F., Tingry, S., Khane, Y., ... & Sulaiman, G. M. (2024). In-depth study of chemically electrodeposited cuprous oxide (Cu₂O) thin films on ITO glass. *Plasmonics*, 1-11.

Oda, M., Tokuda, R., Kambara, H., Tanikawa, T., Sasaki, T., & Hitora, T. (2016). Schottky barrier diodes of corundum-structured gallium oxide showing on-resistance of 0.1 mΩ·cm² grown by MIST EPITAXY®. *Applied Physics Express*, 9(2), 021101.,

Ortel, M., Trostyanskaya, Y. S., Wagner, V., Spray pyrolysis of ZnO–TFTs utilizing a perfume atomizer. *Solid. State. Electron.* 2013, 86, 22–26. 9.

Otitoju TA, Okoye PU, Chen G, Li Y, Okoye MO, Li S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020;85:34-65.

Ouyang Y, Bai L, Tian H, Li X, Yuan F. Recent progress of thermal conductive ploymer composites: Al₂O₃ fillers, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2022;152:106685.

Park, J.-H. and T. Sudarshan (2001). Chemical vapor deposition, ASM international.

Pohlman, R., Heisler, K., & Cichos, M. (1974). Powdering aluminium and aluminium alloys by ultrasound. *Ultrasonics*, 12(1), 11-15.

Powell, D., Compaan, A., Macdonald, J. R., & Forman, R. A. (1975). Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu₂O. *Physical Review B*, 12(1), 20

- Rahmani-Azad M, Najafi A, Rahmani-Azad N, Khalaj G. Improvement of ZrB₂ nanopowder synthesis by sol-gel method via zirconium alkoxide/boric acid precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022;103(1):87-96
- Rai, B. P. (1988). Cu₂O solar cells: a review. *Solar cells*, 25(3), 265-272.
- Raposo, M., Ferreira, Q., & Ribeiro, P. A. (2007). A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter. *Modern research and educational topics in microscopy*, 1, 758-769.
- Ravichandran, A. T., Dhanabalan, K., Vasuhi, A., Chandramohan, R., & Mantha, S. (2014). Morphology, bandgap, and grain size tailoring in Cu₂O thin film by SILAR method. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 14(1), 108-112.
- Ravichandiran, C., Sakthivelu, A., Davidprabu, R., Valanarasu, S., Kathalingam, A., Ganesh, V., ... & AlFaify, S. (2019). In-depth study on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of electrodeposited Cu₂O thin films for optoelectronics: An effect of solution pH. *Microelectronic Engineering*, 210, 27-34.
- Reyes, O., Maldonado, D., Escorcia-García, J., & Sebastian, P. J. (2018). Effect of temperature and pH on direct chemical bath deposition of cuprous oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 15535-15545
- Ruiz, E., Alvarez, S., Alemany, P., & Evarestov, R. A. (1997).
- Seshan, K., & Schepis, D. (Eds.). (2018). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- Seshan, K. (Ed.). (2012). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew
- Shanting. *Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications*. Diss. Technische Universität (Darmstadt, Allemagne), 2017.
- Siddiqui, H., Parra, M. R., Pandey, P., Singh, N., Qureshi, M. S., & Haque, F. Z. (2012). A review: synthesis, characterization and cell performance of Cu₂O based material for solar cells. *Oriental Journal Of Chemistry*, 28(3), 1533.
- Starr, C. (1936). The copper oxide rectifier. *Physics*, 7(1), 15-19.
- Sun, L., Yuan, G., Gao, L., Yang, J., Chhowalla, M., Gharahcheshmeh, M. H., & Liu, Z. (2021). Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 5
- Tanaka, H., Shimakawa, T., Miyata, T., Sato, H., & Minami, T. (2004). Electrical and optical properties of TCO–Cu₂O heterojunction devices. *Thin solid films*, 469, 80-85.

- Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P., & Angelopoulos, G. N. (2006). Principles and applications of CVD powder technology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(1-2), 1-72
- Visibile, A., Wang, R. B., Vertova, A., Rondinini, S., Minguzzi, A., Ahlberg, E., & Busch, M. (2019). Influence of strain on the band gap of Cu₂O. *Chemistry of Materials*, 31(13), 4787-4792.
- Wang, Y., Miska, P., Pilloud, D., Horwat, D., Mücklich, F., & Pierson, J. F. (2014). Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing. *Journal of Applied Physics*, 115(7).
- Wang, W., Varghese, O. K., Ruan, C., Paulose, M., & Grimes, C. A. (2003). Synthesis of CuO and Cu₂O crystalline nanowires using Cu (OH) ₂ nanowire templates. *Journal of Materials Research*, 18(12), 2756-2759.
- Wang, D., Mo, M., Yu, D., Xu, L., Li, F., & Qian, Y. (2003). Large-scale growth and shape evolution of Cu₂O cubes. *Crystal growth & design*, 3(5), 717-720.
- Wenli, G., Yue, Z., & Tongxiang, L. (2006). Preparation of copper coated carbon nanotubes by decomposition of Cu (II) acetylacetonate in hydrogen atmosphere. *Journal of materials science*, 41(17), 5462-5466
- Wood, R. W., & Loomis, A. L. (1927). XXXVIII. The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 4(22), 417-436.
- Yamazaki, Y., Nakamura, T., Kato, K., Hara, K., & Kouno, T. (2024). Mist Chemical Vapor Deposition Using Poorly Soluble Particles as Raw Material. *Crystal Research and Technology*, 2400011.
- Zhang, Z., Yan, P., Song, Q., Chen, H., Zhang, W., Yuan, H., ... & Zhang, Y. (2023). Recent progress of Ga₂O₃ materials and devices based on the low-cost, vacuum-free Mist-CVD epitaxial growth method. *Fundamental Research*.
- Zhu, D., Wang, L., Yu, W., & Xie, H. (2018). Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity. *scientific reports*, 8(1), 5282.
- Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., & Kalantar-Zadeh, K. (2014). Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. *Journal of materials chemistry c*, 2(27), 5247-5270.