T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TENORİT İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ISIL İŞLEM ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ünal AKGÜL

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATICI

OCAK-2015

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TENORİT İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ISIL İŞLEM ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ünal AKGÜL

(07114202)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18.12.2014

OCAK-2015

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TENORİT İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ISIL İŞLEM ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ünal AKGÜL

(07114202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18.12.2014
Tezin Savunulduğu Tarih : 13.01.2015

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Yusuf ATICI (F.Ü.)**

Diğer Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet CEYLAN (F.Ü.)**

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM (A.Ü)

Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ (F.Ü.)

Prof. Dr. Sinan AKPINAR (F.Ü.)

OCAK-2015

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, doktora tez danışmanım, Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Optik analizlerin tamamlanmasında ve yorumlanmasında, bilgilerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN'e ve Arş. Gör. Dr. Köksal YILDIZ'a şükranlarımı sunarım. Ayrıca, X-Işınları analizlerinin yapılmasında, büyük emeği geçen Fatih Üniversitesi BiyoNanoTeknoloji Ar-Ge Merkezi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından, 1386 nolu Alt Yapı Projesi kapsamında desteklenmiştir.

Ünal AKGÜL

ELAZIĞ - 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **I**
İÇİNDEKİLER ..... **II**
ÖZET ..... **IV**
SUMMARY ..... **V**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **VI**
TABLOLAR LİSTESİ ..... **IX**
SEMBOLLER LİSTESİ ..... **X**
KISALTMALAR LİSTESİ ..... **XI**
1. GİRİŞ **1**
2. İNCE FİLM MALZEMELER **4**
2.1. İnce Film Büyütme 4
2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi 7
2.2.1. Sıçratma İşlemi 8
3. MİKROYAPI GELİŞİMİ ve YAPI-BÖLGE MODELLERİ **12**
4. TENORİT (CuO) **14**
5. DENEYSEL ANALİZLER **15**
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu 15
5.2. X-Işınları Difraksiyonu 17
5.3. Optik Özellikler 19
6. MATERYAL ve METOT **21**
6.1. Filmlerin Büyütülmesi İşlemi 21
6.2. Filmlerin Tavlanması İşlemi 22
6.3. Filmlerin Yüzey Morfolojisi ve Kimyasal Bileşim Analizi 22
6.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi 23
6.5. Optik Özellik Analizi 24
7. BULGULAR **25**
7.1. SEM Analizleri ve EDX Verileri 25
7.1.1. F1 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri 25
7.1.2. F2 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri 28
7.1.3. F3 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri 31

Sayfa No

7.1.4.	F4 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri	34
7.1.5.	F5 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri	37
7.1.6.	F6 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri	40
7.1.7.	F7 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri	43
7.1.8.	F8 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri	46
7.2.	XRD Analizleri	49
7.2.1.	Tavlanan ve Tavlanmayan F1 Numunelerinin XRD Analizleri	49
7.2.2.	Tavlanan ve Tavlanmayan F5 Numunelerinin XRD Analizleri	53
7.3.	UV/VIS Analizleri	56
7.3.1.	Tavlanan ve Tavlanmayan F1 Numunelerinin UV/VIS Analizleri	56
7.3.2.	Tavlanan ve Tavlanmayan F5 Numunelerinin UV/VIS Analizleri	63
8.	**SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....**	**71**
8.1.	SEM ve EDX Analizleri Sonuçları	71
8.2.	XRD Analizleri Sonuçları	80
8.3.	Optik Özellik Analiz Sonuçları.....	85
9.	**ÖNERİLER.....**	**92**
	KAYNAKLAR	**93**
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu tezde, tenorit (kuprik oksit, CuO) ince filmler, 200 ^{o}C'lik sabit bir alt yapı sıcaklığında, 10 ve 15 mTorr'luk farklı toplam gaz basınçları altında, reaktif radyo frekans (RF) magnetron sıçratma tekniği ile cam alt yapılar üzerine büyütüldü. Tenorit ince filmler, farklı tavlama şartlarında, hava ortamında tavlandı. Filmlerin yüzey morfolojisi, bileşimi, kristal yapısı ve optik özellikleri üzerine toplam gaz basıncının, tavlama sıcaklığının ve zamanının etkisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Ayırımlı X-Işını Spektroskopisi, X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve UV/VIS Spektroskopisi ile karakterize edildi. Gaz basıncının artmasıyla, film büyütme hızının ve tane boyutunun azaldığı görüldü. Filmlerin yüzey morfolojisinin, tavlama şartlarından dolayı değiştiği gözlemlendi. SEM görüntüleri, filmlerin yüzeylerinin, rasgele dağılmış tanelerden ve boşluklardan oluştuğunu açığa çıkardı. XRD çalışmalarından, büyütme ve tavlama şartlarına göre, bakır oksit ince filmlerin ikinci bir faza sahip olmadığı belirlendi. EDX sonuçları da, polikristal filmlerin bileşiminin ve tek CuO fazının, tavlama şartları tarafından etkilenmediğini açığa çıkardı. Tüm filmler, $(\bar{1}11)$ yansıma düzleminde iyi bir kristalleşme sergiledi. Artık gerilmeden dolayı, $(\bar{1}11)$ difraksiyon piklerinin konumlarında kaymalar gözlemlendi. Geçirgenlik spektrumlarından, 400 nm'den 800 nm'ye uzanan görünür ve yakın-kızılötesi bölgede, filmlerin, yüksek bir ışık soğurumuna sahip oldukları belirlendi. Gaz basıncının 10 mTorr'dan 15 mTorr'a artırılmasıyla, optik bant aralığının (E_g) 2,244 eV'tan 2,299 eV'a arttığı bulundu. Gaz basıncı arttıkça, filmlerin soğurma kenarının, daha düşük dalga boyuna ve daha yüksek enerjiye kaydığı da bulundu. İlaveten, termal işlemlerin etkisiyle, filmlerin soğurma kenarı daha yüksek dalga boylarına kaydığı için optik bant aralığı azaldı.

Anahtar Kelimeler: Tenorit ince filmler, Kuprik oksit ince filmler, CuO, Sıçratma, Tavlama, Mikroyapı, Elektron mikroskopisi, Optik özellikler

SUMMARY

Growth of Tenorite Thin Films and Investigation of Effects of Thermal Treatment on Their Physical Properties

In this thesis, tenorite (cupric oxide, CuO) thin films were grown on the glass substrates by reactive radio frequency (RF) magnetron sputtering technique under the different total gas pressures of 10 and 15 mTorr at a constant substrate temperature of 200 ^{o}C. The tenorite thin films were annealed in air at different annealing conditions. The effects of total gas pressure, annealing temperature and time on surface morphology, composition, crystal structure and optical properties of films were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-rays Diffraction (XRD) and UV/VIS Spectroscopy. It was seen that the film growth rate and the grain size decreased with the increase of the gas pressure. It was observed that the surface morphology of films changed due to the annealing conditions. SEM images revealed that the surfaces of films are comprised of randomly distributed grains and voids. From XRD studies, it was determined that the copper oxide thin films have not a second phase according to the growth and annealing conditions. EDX results also revealed that the composition and the single CuO phase of the polycrystalline films were not affected by the annealing conditions. All of the films exhibited well-crystallization on the $(\bar{1}11)$ reflection plane. Shifts in the positions of the $(\bar{1}11)$ diffraction peaks were observed due to residual stresses. From the transmittance spectrums, it was determined that the films have a high absorbance of light in the visible and near-infrared regions ranging from 400 nm to 800 nm. The optical band gap (E_g) was found to increase from 2,244 eV to 2,299 eV with increasing gas pressure from 10 mTorr to 15 mTorr. The absorption edge of the films was also found to be shifted towards the lower wavelenght and higher energy as the gas pressure increase. In addition, with effect of thermal treatments, the optical band gap decreased because the absorption edge of films shifted to higher wavelengths.

Keywords: Tenorite thin films, Cupric oxide thin films, CuO, Sputtering, Annealing, Microstructure, Electron microscopy, Optical properties

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. İnce film büyütme işleminin üç modu [49, 50].....6
Şekil 2.2. Büyütme şartları ve oluşan ince filmin özellikleri arasındaki ilişki [49, 50] 7
Şekil 2.3. Fiziksel sıçratma işlemi [49, 50]. 8
Şekil 2.4. Sıçratma ile biriktirme sistemleri [49, 50]. 10
Şekil 2.5. Gelen iyonların enerjisi ile sıçratma veriminin değişimi [49, 50].....10
Şekil 3.1. Movchan ve Demchishin'in yapı-bölge diyagramı [51, 53]. 12
Şekil 3.2. Thornton'un yapı-bölge diyagramı [51, 53, 54] 13
Şekil 4.1.a. Monoklinik bir CuO birim hücresinin şematik gösterimi [65], b. Dört birim hücre ile gösterilen, CuO'nun kristal yapısı [57] 14
Şekil 5.1. Taramalı elektron mikroskobunun ana bileşenlerini gösteren şematik diyagram [66].....16
Şekil 5.2. SEM'de kullanılabilen sinyallerin bazıları [66]. 16
Şekil 5.3. Bir kristaldeki örgü düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması [68].....18
Şekil 5.4. Birim hücre [67] 18
Şekil 5.5. Optik geçişler: (a) doğrudan geçişler, (b) fonon yayınımını ve fonon soğurumunu kapsayan dolaylı geçişler [69, 70]. 20
Şekil 6.1. İnce film büyütme sistemi.....21
Şekil 6.2. Tavlama işleminin yapıldığı yüksek sıcaklık fırını. 22
Şekil 6.3. JEOL JSM-7001F Taramalı Elektron Mikroskobu. 23
Şekil 6.4. Rigaku SmartLab X-Işını Difraktometre cihazı. 23
Şekil 6.5. UV/VIS Spektrometre cihazı. 24
Şekil 7.1. F1 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü. 25
Şekil 7.2. Şekil 7.1'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.. 26
Şekil 7.3. F1 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü.....27
Şekil 7.4. Şekil 7.3'te gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.. 27
Şekil 7.5. F2 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.. 29
Şekil 7.6. Şekil 7.5'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.. 29

Sayfa No

Şekil 7.7. Şekil 7.5'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....30
Şekil 7.8. Şekil 7.7'de gösterilen film yüzeyinin (a) 1 (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.. 30
Şekil 7.9. F3 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü... 32
Şekil 7.10. Şekil 7.9'da gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu... 32
Şekil 7.11. Şekil 7.9'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....33
Şekil 7.12. Şekil 7.11'de gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.....33
Şekil 7.13. F4 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.. 35
Şekil 7.14. Şekil 7.13'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu... 35
Şekil 7.15. Şekil 7.13'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....36
Şekil 7.16. Şekil 7.15'te gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.....36
Şekil 7.17. F5 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü... 38
Şekil 7.18. Şekil 7.17'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu... 38
Şekil 7.19. F5 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü.....39
Şekil 7.20. Şekil 7.19'da gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.. 39
Şekil 7.21. F6 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.. 41
Şekil 7.22. Şekil 7.21'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.. 41
Şekil 7.23. Şekil 7.21'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....42
Şekil 7.24. Şekil 7.23'te gösterilen film yüzeyinin (a) 1 (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.....42
Şekil 7.25. F7 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü... 44
Şekil 7.26. Şekil 7.25'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu... 44
Şekil 7.27. Şekil 7.25'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....45
Şekil 7.28. Şekil 7.27'de gösterilen film yüzeyinin (a) 1 (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.. 45
Şekil 7.29. F8 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.. 47
Şekil 7.30. Şekil 7.29'da gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.. 47

Sayfa No

Şekil 7.31. Şekil 7.29'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....48
Şekil 7.32. Şekil 7.31'de gösterilen film yüzeyinin (a) 1 (b) 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.....48
Şekil 7.33. F1 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi... 51
Şekil 7.34. F2 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.. 51
Şekil 7.35. F3 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.. 52
Şekil 7.36. F4 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.. 52
Şekil 7.37. F5 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi... 54
Şekil 7.38. F6 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi... 54
Şekil 7.39. F7 numunesinin XRD sonuçları ve faz analiz.....55
Şekil 7.40. F8 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.. 55
Şekil 7.41. F1 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.... 58
Şekil 7.42. F2 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi... 58
Şekil 7.43. F3 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi... 59
Şekil 7.44. F4 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi... 59
Şekil 7.45. F1 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği.. 61
Şekil 7.46. F2 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği 61
Şekil 7.47. F3 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği.. 62
Şekil 7.48. F4 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği... 62
Şekil 7.49. F1 numunesinin optik bant aralığının tavlama sıcaklığı ile değişimi.....63
Şekil 7.50. F5 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.. 65
Şekil 7.51. F6 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.. 65
Şekil 7.52. F7 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.. 66
Şekil 7.53. F8 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.. 66
Şekil 7.54. F5 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği.. 68
Şekil 7.55. F6 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği... 68
Şekil 7.56. F7 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği... 69
Şekil 7.57. F8 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği. 69
Şekil 7.58. Farklı zamanlarda tavlanan F5 numunesine ait optik bant aralığı-tavlama zamanı grafiği. 70

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 7.1. Şekil 7.2'deki EDX spektrumunun sonuçları. 26
Tablo 7.2. Şekil 7.4'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 28
Tablo 7.3. Şekil 7.6'daki EDX spektrumunun sonuçları. 29
Tablo 7.4. Şekil 7.8'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 31
Tablo 7.5. Şekil 7.10'daki EDX spektrumunun sonuçları. 32
Tablo 7.6. Şekil 7.12'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 34
Tablo 7.7. Şekil 7.14'teki EDX spektrumunun sonuçları. 35
Tablo 7.8. Şekil 7.16'da gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 37
Tablo 7.9. Şekil 7.18'deki EDX spektrumunun sonuçları. 38
Tablo 7.10. Şekil 7.20'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 40
Tablo 7.11. Şekil 7.22'deki EDX spektrumunun sonuçları. 41
Tablo 7.12. Şekil 7.24'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 43
Tablo 7.13. Şekil 7.26'daki EDX spektrumunun sonuçları... 44
Tablo 7.14. Şekil 7.28'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 46
Tablo 7.15. Şekil 7.30'daki EDX spektrumunun sonuçları... 47
Tablo 7.16. Şekil 7.32'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları. 49

SEMBOLLER LİSTESİ

λ	: Dalga boyu
d	: Düzlemler arası mesafe
hkl	: Miller indisleri
a, b, c, α, β, γ	: Örgü parametreleri
n	: Difraksiyon derecesi
2θ	: Difraksiyon açısı
n_r	: Kırma indisinin reel kısmı
k_e	: Sönüm katsayısı
α	: Soğurma katsayısı
T	: Optik geçirgenlik
h	: Planck sabiti
ν	: Işığın frekansı
E_g	: Optik bant aralığı
E_f	: Young modülü
ν_f	: Poisson oranı
α_s	: Alt yapının termal genleşme katsayısı
α_f	: Filmin termal genleşme katsayısı
T_s	: Alt yapı sıcaklığı
T_m	: Film malzemesinin erime sıcaklığı

KISALTMALAR LİSTESİ

CRT	:Katot Işınları Tüpü
DC	:Doğru akım
RF	:Radyo Frekans
CVD	:Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	:Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	:Enerji-Ayırımlı X-Işını Spektrometresi
XRD	:X-Işını Difraksiyonu
UV/VIS	: Ültraviyole (Morötesi)/Görünür Spektroskopi
F1	:10 mTorr'luk toplam gaz basıncında büyütülen tenorit ince filmi
F2	:Hava ortamında, 200 ^{o}C sıcaklıkta, 2 saat tavlanan F1 ince filmi
F3	: Hava ortamında, 400 ^{o}C sıcaklıkta, 2 saat tavlanan F1 ince filmi
F4	: Hava ortamında, 600 ^{o}C sıcaklıkta, 2 saat tavlanan F1 ince filmi
F5	:15 mTorr'luk toplam gaz basıncında büyütülen tenorit ince filmi
F6	: Hava ortamında, 400 ^{o}C sıcaklıkta, 2 saat tavlanan F5 ince filmi
F7	: Hava ortamında, 400 ^{o}C sıcaklıkta, 4 saat tavlanan F5 ince filmi
F8	: Hava ortamında, 400 ^{o}C sıcaklıkta, 6 saat tavlanan F5 ince filmi

1. GİRİŞ

Bakır oksitler, yeni nesil elektronik cihazlar olarak dikkat çeken p-tipi ince film transistörlerinin (TFTs) elektriksel performanslarının artırılması bakımından büyük bir öneme sahiptirler [1-3]. Günümüze kadar bakır oksitler güneş pilleri, lityum iyon bataryaları ve fotoelektrokimyasal piller (PECs) gibi enerji toplama ve depolama alanlarındaki uygulamalarından ötürü aşırı ilgi görmüşlerdir [4, 5]. Bununla birlikte gaz sensörlerinde, elektrokimyasal sensörlerde, fotovoltaik malzemelerde, elektrokromik kaplamalarda ve yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinde potansiyel uygulamaları bakımından geniş ölçüde çalışılmışlardır [4, 6]. Özellikle güneş pilleri için kullanılan diğer malzemelere kıyasla bakır oksitlerin zehirli olmaması, bileşenlerinin doğada bol miktarda bulunması, düşük maliyetli olması ve kolay üretilebilmesi gibi avantajlarından dolayı güneş enerjisi teknolojisinde bakırın farklı oksitlerine duyulan ilgi artmıştır [6-8].

Bakır-oksit sistemi, tenorit (kuprik oksit, CuO) ve kuprit (kuprous oksit, Cu_2O) olmak üzere iki kararlı okside veya kristal fazına sahiptir [4, 9]. Ayrıca bu iki bakır oksit arasında bir ara bileşik durumundaki paramelakonit (Cu_4O_3) yarı kararlı metal oksit özelliğinde olan ve nadir rastlanan bir bakır oksittir [6, 10]. Tenorit ve kuprit, görünür bölgede ve kızılötesi bölgesi civarında optik bant aralıklarına sahip yarıiletkenlerdir [4]. Kübik bir kristal yapıya sahip p-tipi yarıiletken olan kupritin belirlenen optik bant aralığı değeri 2,10-2,6 eV aralığındayken, monoklinik kristal yapıya sahip olan tenorit için 1,3-2,1 eV aralığındaki optik bant aralığı değerleri kaydedilmiştir [9, 11-14]. Farklı karakteristiklerdeki tenoritin ve kupritin uygulama alanları da değişiklik göstermektedir. Tenorit yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinde, yarıiletken camlarda ve yarıiletken gaz sensörlerinde anahtar bir bileşendir [15]. Tenoridin güneş enerjisinin dönüştürülmesi işlemlerinde pencere olarak kullanılmasına elverişli optik bant aralığı değerlerine sahip olması, yüksek güneş enerjisi soğurganlığı ve düşük termal yayımından dolayı, tenorit ince filmleri de özellikle güneş enerjisi sistemleri için umut verici bir malzeme haline gelmiştir [16-19]. Optik pencere uygulamaları bakımından bant aralığı enerjisi, saydam ince filmlerin önemli bir parametresidir [20]. Literatürdeki araştırmalar çerçevesinde, hazırlama metotları ve parametrelerine bağlı olarak bakır oksit ince filmlerinin bileşim oranlarındaki sapmalar nedeniyle değişken bir optik davranış sergiledikleri tespit edilmiştir.

Bakır oksit ince filmlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyütme tekniği ve şartları tarafından etkilenir. Bu filmleri hazırlamak için termal buharlaştırma, termal oksidasyon, elektrolizle biriktirme, sol-jel, kimyasal püskürtme, kimyasal buhar biriktirme, plazma buharlaştırma, darbeli lazer biriktirme, moleküler ışın epitaksi, reaktif doğru akım (DC) magnetron ve reaktif radyo frekans (RF) magnetron sıçratma gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır [4, 11, 21-43]. Kullanılan tekniklerin çoğunda istenmeyen bir sonuç olarak büyütülen filmin yapısında Cu, CuO ve Cu_2O fazlarının bir karışımı elde edilmiştir [11, 10]. Bakır oksidin CuO gibi tek fazını kristalleştirmek zordur ve bunu başarabilmek için sıçratma gibi yüksek vakumda biriktirme teknikleri daha elverişlidir. Büyütülen filmin kimyasal bileşiminin kontrolünü sağlaması, daha kaliteli filmlerin üretilmesine imkân vermesi, geniş yüzeyli alt yapılar üzerinde filmin düzenli ve aynı kalınlıkta büyümesine olanak tanıması gibi avantajlarından dolayı reaktif RF sıçratma, biriktirme metotları arasında en iyi tekniklerden biri olarak değerlendirilmektedir [6, 9, 41].

Reaktif RF magnetron sıçratma, oksit filmlerin biriktirilmesi için sıkça kullanılan bir tekniktir ve bu teknikte sıçratma gücü, alt yapı sıcaklığı, hedef ile alt yapı arasındaki uzaklık, büyütme odasındaki sıçratma gazının (argonun) ve reaktif gazın (oksijenin) kısmi basınç değerleri gibi film büyütme şartları, filmlerin yapısını ve özeliklerini etkilemektedir. Literatürde, büyütülen bakır oksit filmlerin kimyasal yapısının, morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerinin, plazma ortamındaki oksijenin içeriğine ve uygulanan RF gücü değerine bağlı olarak değiştiğini ortaya koyan çalışmalar bulunmaktadır. Bunların arasında Ogwu ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel bir çalışma, film büyütme süresince RF gücünün filmlerin kristal fazı, optik geçirgenliği ve optik bant aralığı üzerinde bir etkiye sahip olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Büyütme süresince RF gücü 200 W'tan 800 W'a değiştirilerek hem kuprit hem de tenorit bakımından zengin filmler üretilmiş ve optik bant aralığının 2,4 eV'tan 2,05 eV'a azaldığı bulunmuştur [12, 19]. Farklı bir yaklaşımla, oksijen akış hızlarındaki değişime bağlı olarak oksijen kısmi basıncının bakır oksit ince filmlerinin fazını değiştirdiği bulunmuştur. Araştırmalar neticesinde düşük oksijen kısmi basıncı değerinde, Cu_2O ve Cu karma fazına sahip ince filmler büyütülürken, yüksek oksijen kısmi basınç değerlerinde tek-fazlı Cu_2O veya tek-fazlı CuO ince filmleri büyütülmüştür. Oksijen kısmi basıncındaki artışla birlikte büyütülen bakır oksit filmlerinin optik bant aralığı değerinin 2,10 eV'tan 2,35 eV'a kaydığı ve sonrasında, 1,96 eV'a azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca oksijen kısmi basıncının yükselmesi sonucunda filmlerdeki tane boyutunun 40 nm'den 110 nm'ye değiştiği belirlenmiştir [41].

Büyütme parametrelerinin bakır oksit ince filmlerinin yapısını ve özelliklerini etkilemesinin yanısıra, büyütüldükten sonra uygulanan termal işlemler de filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirgin şekilde değiştirirler. Bu işlemlerden biri olan termal tavlama, malzemelerdeki yapısal kusurları çalışmak ve kristal kalitesini geliştirmek için yaygın olarak kullanılan bir metottur [44]. Tavlama, iyi kristalleşmenin kazanımı için önemlidir [45]. Tavlama işlemi esnasında, tavlama ortamına bağlı olarak, film yüzeyine tutunmanın ve yüzeyden ayrılmanın gerçekleşmesi ile malzemenin yapısı ve bileşim oranı değişecektir. Böyle bir durum, yarıiletken cihazların özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir [44]. Bu nedenle, büyütüldükten sonra farklı şartlarda tavlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, optik ve morfolojik özelliklerindeki değişimin analizine yönelik kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde tavlama sıcaklığının 300 ^{o}C'den 700 ^{o}C'ye artmasıyla, tenorit ince filmlerin kristalit boyutunun, yaklaşık olarak 40 nm'den 51 nm'ye arttığı, optik bant aralığı enerjisinin 1,64 eV'tan 1,46 eV'a azaldığı belirlenmiştir [23]. Tenorit ince filmlerin, iki saat süresince ve 400 ^{o}C'lik sıcaklıkta tavlanması ile film yapısındaki tane boyutunun ve pürüzlülüğün arttığı gözlemlenmiştir [10]. Bu çalışmalardan farklı olarak Wang ve Gong, 350 ^{o}C'lik sabit bir tavlama sıcaklığı değerinde, p-tipi saydam bakır-alüminyum-oksit ince filmleri için optik bant aralığı değerlerinin, tavlama süresi ile azaldığı sonucunu elde etmişlerdir [46].

Literatürde kaydedilmiş araştırmaların sonuçları ışığında, bu tez çalışmasında ise 200 nm kalınlıklarındaki tenorit ince filmleri reaktif RF magnetron sıçratma tekniği kullanılarak 10 ve 15 mTorr'luk (% 77 argon, % 23 oksijen) toplam gaz basınçları ortamında, 75 W'lık sabit sıçratma gücü ve 200 ^{o}C'lik alt yapı sıcaklığı şartlarında büyütüldü. Tenorit ince filmlerinin, morfolojik ve optik özellikleri incelenerek kimyasal bileşim ve faz analizleri yapıldı. Filmlerin belirlenen özellikleri üzerine tavlama şartlarının etkileri araştırıldı ve edinilen sonuçlar değerlendirildi.

2. İNCE FİLM MALZEMELER

Genellikle kalınlığı 1 μm'den daha az olan bir kaplama, ince film olarak adlandırılır [47, 48]. İnce filmler, bir alt yapı üzerine bireysel atomların biriktirilmesi ile üretilir. Bir ince film, maddenin atomik, moleküler, iyonik türlerinin birer birer yoğunlaşması ile oluşturulan düşük boyutlu malzeme olarak da tanımlanır. İnce filmler, kalın filmlerden farklıdır. Kalın bir film, üç boyutlu bir malzemenin inceltilmesi veya toplanan büyük kümeler, yığınlar, atomik taneler, moleküller, iyonik türler aracılığıyla oluşturulan düşük boyutlu malzemeler olarak tanımlanır.

Tarihsel olarak elektronik cihazlar, optik kaplamalar, sert cihaz kaplamaları ve dekoratif parçalar yapmak için ince filmler, uzun süreden beri kullanılmaktadır. İnce film, sağlam temelli bir malzeme teknolojisi ürünüdür [49, 50].

2.1. İnce Film Büyütme

Herhangi bir ince film biriktirme işlemi, aşağıda sıralanan üç temel basamağı kapsar:

1. Uygun atomik, moleküler veya iyonik türlerin üretilmesi,
2. Bir ortam aracılığıyla bu türlerin alt yapıya taşınması,
3. Katı bir birikinti oluşturmak için ya doğrudan yada kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon yoluyla, alt yapı üzerinde yoğunlaşma.

Bir ince filmin oluşumu, çekirdeklenme ve büyütme işlemleri aracılığıyla meydana gelir. Çeşitli deneysel ve teorik çalışmalardan ortaya çıkan büyütme işleminin basamaklar halindeki genel resmi, aşağıdaki gibi sunulabilir:

1. Birim türler, alt yapıya çarpmaları esnasında, alt yapıya dik hız bileşenlerini kaybederler ve fiziksel olarak alt yapı yüzeyine tutunurlar.
2. Soğurulan veya tutunan türler, başlangıçta alt yapı ile termal dengede değillerdir ve alt yapı yüzeyi üzerinde hareket ederler. Bu süreçte, daha büyük kümeler oluşturmak için kendi aralarında etkileşirler.
3. Kümeler, termodinamik olarak kararsızdır ve biriktirme parametrelerine bağlı olarak zamanla ayrışma eğilimindelerdir. Biriktirme parametreleri, ayrışma başlamadan önce, bir kümenin diğer soğurulan türler ile çarpışmasına imkân sağlayacak şekildeyse boyutsal olarak büyüme başlar. Belirli bir kritik boyuta ulaştıktan sonra küme

termodinamik olarak kararlı olur ve çekirdeklenme bariyerinin üstesinden gelindiği söylenir. Kararlı, kritik boyutlu çekirdeklerin oluşumunu kapsayan bu basamak çekirdeklenme safhası olarak adlandırılır.

4. Doyma çekirdeklenme yoğunluğuna ulaşıncaya kadar, kritik çekirdekler boyut bakımından olduğu gibi sayı bakımından da büyür. Çekirdeklenme yoğunluğu ve ortalama çekirdek boyutu, çarpan türlerin enerjisi, çarpma hızı, yüzeye tutunmanın aktivasyon enerjisi, yüzeyden salma, alt yapının topoğrafyası ve kimyasal yapısı, termal difüzyon ve sıcaklık gibi birtakım biriktirme parametrelerine bağlıdır. Bir çekirdek, tutunan türlerin yüzey difüzyonu nedeniyle alt yapıya paralel ve gelen türlerin, doğrudan çarpması sebebiyle alt yapıya dik büyüyebilir. Bu safhadaki yanal büyüme hızı, dikey büyümeden çok daha yüksektir. Büyüyen çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

5. Film oluşum sürecindeki sonraki safha, alt yapı yüzey alanını azaltma girişiminde bulunan, küçük adaların birbirleriyle birleştiği, birleşme safhasıdır. Daha büyük adalar oluşturacak bu eğilim, topaklanma olarak adlandırılır ve alt yapı yüzeyine tutunan türlerin, yüzey hareketliliğinin artmasıyla artırılır.

6. Kaplanmamış alt yapının kanallarını ve deliklerini ortadan kaldırarak büyük adalar birlikte büyür. Bu safhada filmlerin yapısı süreksiz ada tipinden, gözenekli ağ tipine değişir. Kanalların ve boşlukların dolması, tamamen sürekli bir film oluşturur.

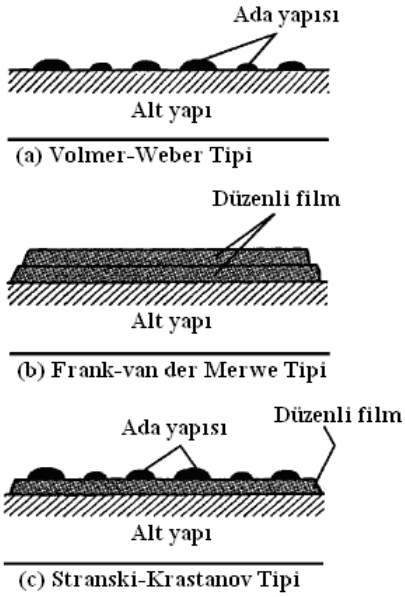
Birikintinin ve alt yapı yüzeyinin termodinamik parametrelerine bağlı olarak başlangıç çekirdeklenmesi ve büyütme safhaları Şekil 2.1'de gösterildiği gibi,

a. Volmer-Weber tipi (ada tipi),

b. Frank-van der Merwe tipi (tabaka tipi),

c. Stranski-Krastanov tipi (karma tip)

olmak üzere üç şekilde tanımlanabilir. Neredeyse tüm pratik durumlarda büyüme, ada oluşumu ile meydana gelir.

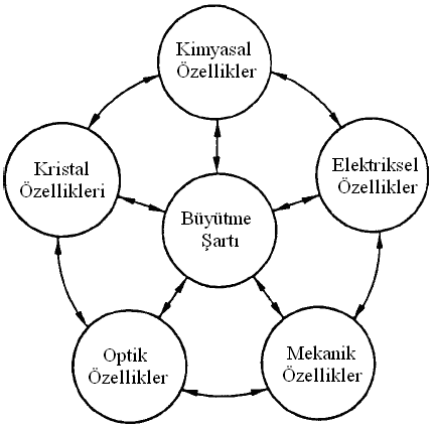


Şekil 2.1. İnce film büyütme işleminin üç modu [49-50].

İnce filmin büyüme süreci, aşağıdaki özellikleri sergiler:

1. Herhangi bir biriktirme tekniği ile üretilen malzemelerin ince filmlerinin oluşumu, çekirdeklenme ve büyüme safhaları tarafından izlenen, rasgele bir çekirdeklenme işlemi ile başlar.
2. Çekirdeklenme ve büyüme safhaları büyütme sıcaklığı, büyütme hızı ve alt yapı kimyası gibi çeşitli biriktirme şartlarına bağlıdır.
3. Çekirdeklenme safhası, elektron ve iyon bombardımanı gibi dış etkenler tarafından önemli derecede değiştirilebilir.
4. Film mikroyapısı, filme ait kusur yapısı ve film gerilmesi çekirdeklenme safhasındaki biriktirme şartlarına bağlıdır.
5. Filmlerin kristal fazı ve yönelimi biriktirme şartları tarafından yönetilir.

Üretilen ince film malzemelerde büyütme şartları ile etkilenen film özellikleri, Şekil 2.2'de gösterilmektedir [49, 50].



Şekil 2.2. Büyütme şartları ve oluşan ince filmin özellikleri arasındaki ilişki [49, 50].

2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi

İnce film malzemelerinin hazırlanmasında fiziksel ve kimyasal işlemler kullanılmaktadır. Bunlardan fiziksel işlem, fiziksel buhar biriktirmeden (PVD) ibarettir. Fiziksel buhar biriktirme, termal buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere iki kategoriye ayrılır.

Termal buharlaştırma işlemi, 1.10^{-6} Torr (~$1{,}3.10^{-4}$ Pa) taban basıncı altındaki bir vakum odasında, kaynak malzemelerinin buharlaştırılması ve buharlaştırılan parçacıkların bir alt yapı üzerinde yoğunlaşmasından ibarettir. Termal buharlaştırma işlemi, genellikle vakum biriktirme olarak adlandırılır. Termal buharlaştırma metodunda dirençsel ısıtma, ince film biriktirme için en yaygın kullanılandır. Kaynak malzemeler, genellikle seramik kaplamalı veya kaplamasız W, Mo, Ta gibi ısıya dayanıklı metallerden yapılmış, dirençsel olarak ısıtılan, sepet ve kayık potalar aracılığıyla buharlaştırılır. Termal buharlaştırma tekniği, yüksek erime noktasına sahip malzemeleri buharlaştırmak için elverişli değildir.

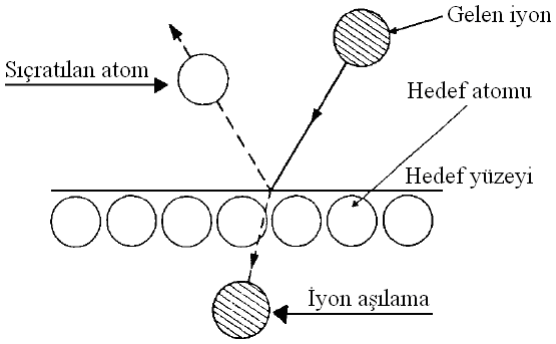
Sıçratma işleminde ise katı bir hedefin yüzeyi, bir elektrik alan yardımı ile ivmelendirilmiş enerjik parçacıklar (genellikle soy gaz iyonları) tarafından bombardıman edilir. Enerjik parçacıklar ile hedefin yüzey atomları arasındaki çarpışmalar esnasında, parçacıklardan yüzey atomlarına bir momentum ve kinetik enerji transferinin gerçekleşmesiyle hedefin yüzey atomları sıçratılır. Sıçratmadaki enerjik parçacıklar iyonlar, nötral atomlar, nötronlar, elektronlar ve fotonlar olabilir [49, 50]. Sıçratma ile çıkarılan hedef atomları, termaldekilere kıyasla daha yüksek kinetik enerjilere sahiptir [51]. Bu nedenle sıçratma tekniği ile büyütülen filmlerin alt yapıya tutunması, termal buharlaştırma ile hazırlanan filmlere kıyasla daha iyidir.

2.2.1. Sıçratma İşlemi

Sıçratma ilk kez, 1852'de Grove tarafından bir gaz boşalım tüpünde gözlemlendi. Grove, gaz boşalımı esnasında deşarj tüpünün katot yüzeyinin enerjik iyonlar tarafından sıçratıldığını ve katot atomlarının, deşarj tüpünün iç duvarında biriktirildiğini keşfetti.

İnce film biriktirmek için DC diyot sıçratma, RF diyot sıçratma, magnetron sıçratma ve iyon demeti sıçratmayı kapsayan çeşitli sıçratma sistemleri vardır. Bu sıçratma sistemleri arasında en basit model DC diyot sıçratma sistemidir.

DC sıçratma sistemi, bir çift düzlem elektrottan oluşur. Bu elektrotların biri katot, diğeri anottur. Katodun ön yüzeyi biriktirilecek hedef malzemesi ile kapatılır. Alt yapı anoda yerleştirilir. Turbo moleküler ve mekanik vakum pompaları yardımıyla genellikle, 10^{-6} ile 10^{-10} Torr aralığındaki bir taban basıncına kadar boşaltılan sıçratma odası, sıçratma gazı (genellikle, argon) ile doldurulur. Elektrotlara DC voltajın uygulanması halinde meydana gelen akkor boşalma sürdürülür. Akkor boşalmada üretilen Ar^+ iyonları katoda düşerken hızlandırılır ve hedef sıçratılır. Bu olay, sıçratılan hedef atomlarının anottaki alt yapı üzerinde ince filmlerin biriktirilmesi ile sonuçlanır. DC sıçratma sisteminde akkor boşalım, metalik elektrotlar arasında sürdürüldüğü için hedef, metalden oluşmuştur.



Şekil 2.3. Fiziksel sıçratma işlemi [49, 50].

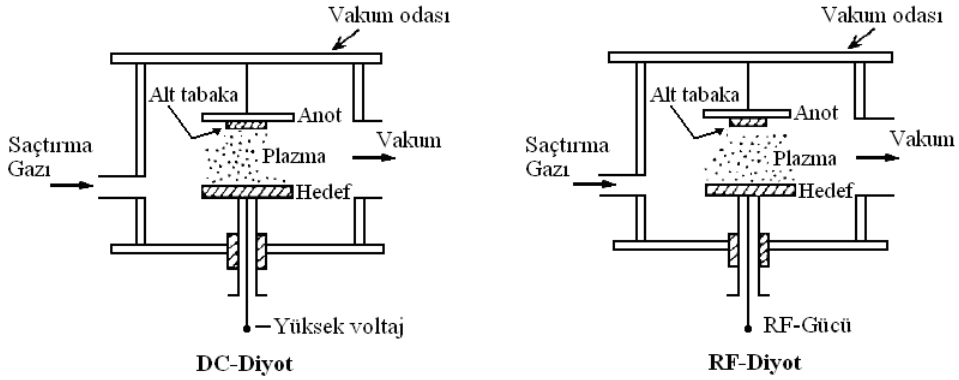
DC sıçratma sisteminde metal hedefin yerine bir yalıtkan konulduğunda, yalıtkanın ön tarafında pozitif iyonlu bir yüzey yükünün çabuk büyümesinden ötürü sıçratma boşalımı sürdürülemez. Yalıtkan bir hedef ile akkor boşalımı sürdürmek için hedefe RF gerilimi uygulanır. Bu sistem RF diyot sıçratma olarak adlandırılır. RF diyot sıçratma sisteminde yalıtkanların ince filmleri, yalıtkan hedeften doğrudan sıçratılır [49, 50]. Sonuç olarak metalleri sıçratmak için DC boşalım metotları kullanılırken, iletken olmayan malzemeler sıçratıldığında hedefe bir RF potansiyeli uygulanmalıdır. DC veya RF kullanan diyot

sıçratmada biriktirme hızı, basıncın yanısıra hedef voltajına ve akımına da bağlıdır. Sıçratma biriktirmesi işlemleri ile filmlerin özelliklerini ve büyümesini kontrol eden başlıca parametreler, hedef voltajı ve akım, reaktant gazının kısmi basıncı ve akış hızı, alt yapı sıcaklığı ve alt yapı önbeslemesidir.

Hedef voltajı, hedeften çıkarılan ikincil elektronların enerjisini belirler. Bunlar, hedef potansiyeline eşit bir potansiyel ile katot boyunca hızlandırılır. Diğer taraftan kısmi basınç, ikincil elektronların ortalama serbest yolunu ve çarpışma frekansını (birim uzunluk başına çarpışma sayısını) etkiler. Elektronlar her bir çarpışmada enerji kaybettiği için elektronun ortalama enerjisi, fonksiyonel olarak basınca bağlıdır. Bu nedenle çalışma basıncı ile birlikte hedef voltajı, ortalama elektron enerjisini belirler. Diyot sıçratmada hedefe uygulanan oldukça yüksek gerilim değerleri nedeniyle, ikincil elektronların enerjisi çok yüksektir. Yüksek enerjili elektronlar ile alt yapının bombardımanı, alt yapının ısınmasına ve ışınım hasarına neden olur. Bu sonuç, diyot geometrisi kullanan, sıradan DC ve RF sıçratmada sınırlayıcı bir faktördür [51].

Magnetron sıçratma olarak bilinen sıçratma işleminde katot yüzeyine paralel ve enine bir manyetik alan kullanılır. Akkor boşalmadaki elektronlar, manyetik alanın etkisiyle hedef civarında dairesel bir hareket sergilerler ve çizdikleri yörüngenin merkezi, E/B'lik sürüklenme hızı ile **E**x**B**'nin doğrultusunda kayar. Elektronların sürüklenme izleri kapalı bir döngü oluşturacak şekilde, manyetik alan yöneltilir. Bu şekildeki elektronların tuzaklama etkisi, elektronlar ve sıçratma gazı molekülleri arasındaki çarpışma oranını artırır [49, 50]. Hedeften üretilen ikincil elektronlar, hedef civarında dairesel yörüngelerde tuzaklandıkları için alt yapıyı bombardıman etmezler. Böylece, alt yapı sıcaklığını artırmaya ve bombardıman hasarına katkıda bulunmazlar. Magnetron sıçratma daha yüksek biriktirme hızları ortaya koyar, ekonomiktir ve büyük alanlı endüstriyel uygulamalar için uygundur. Özel uygulamalar için hepsi belirli avantajlara ve dezavantajlara sahip silindirik, konik ve düzlemsel magnetron kaynakları vardır. Magnetron kaynakları, reaktif bir sıçratma modunda da kullanılabilir [52].

Film büyütme odası içerisine oksijen veya azot gibi reaktif gaz türlerinin sokulması ve metal hedefin sıçratılmasıyla, bileşiklerin (yani oksitler veya nitrürler) ince filmleri biriktirilir. Bu teknik, reaktif sıçratma olarak bilinir ve DC veya RF modunda kullanılabilir. Reaktif sıçratma pratikte, yalıtkan metal oksit filmlerin yüksek hızla biriktirilmesi için kullanılır.



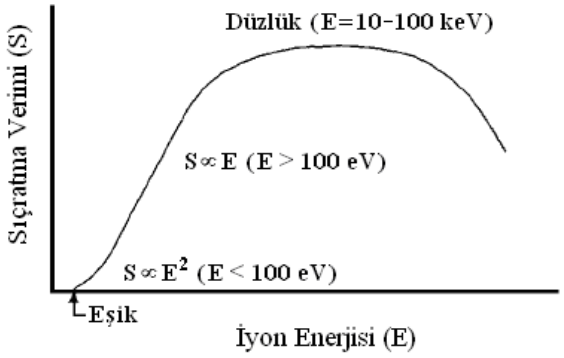
Şekil 2.4. Sıçratma ile biriktirme sistemleri [49, 50].

Sıçratma işlemlerinde, biriktirme hızının belirlenmesi için dikkate alınması gereken başlıca parametre, sıçratma verimidir. İyon bombardımanından dolayı yüzey atomlarının taşınma hızı olan sıçratma verimi (S), yüzeye düşen iyon başına, hedef yüzeyinden çıkarılan atomların ortalama sayısı olarak tanımlanır. Sıçratma verimi gelen iyonların enerjisi, hedef malzemelerin türü, parçacıkların gelme açısı, hedef yüzeyinin kristal yapısı gibi faktörler tarafından etkilenir. Sıçratma veriminin gelen iyonların enerjisi (E) ile tipik bir değişimini gösteren Şekil 2.5'teki grafik,

1. Düşük bir iyon enerjisi bölgesinde, sıçratma için bir eşik enerjisinin var olduğunu,
2. Yüksek bir enerji bölgesinde, sıçratma veriminin maksimum değer gösterdiğini,

ortaya koyar.

Eşiğe yakın düşük enerji bölgesinde, sıçratma verimi gelen iyonların enerjisi ile $S\alpha E^2$ ilişkisine uyar. 100 eV mertebesindeki enerji bölgesinde, sıçratma verimi ile iyon enerjisi arasındaki ilişki $S\alpha E$ şeklindedir. Bu enerji bölgesinde, gelen iyonlar hedefin yüzey atomları ile çarpışır ve çarpışma sonucunda yerinden çıkarılan atomların sayısı, gelen iyonların enerjisi ile orantılıdır.



Şekil 2.5. Gelen iyonların enerjisi ile sıçratma veriminin değişimi [49, 50].

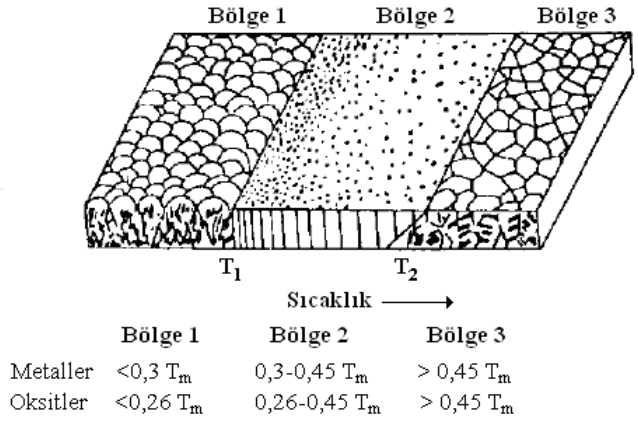
10 ile 100 keV'luk daha yüksek iyon enerjilerinde, gelen iyonlar hedef yüzeyinin altına nüfuz eder ve sıçratma verimleri yüzey saçılmasıyla değil, hedef içindeki saçılmayla yönetilir. Maksimum sıçratma verimleri yaklaşık 10 keV'luk iyon enerjisi bölgesinde görülür. 10 keV'un üzerinde sıçratma verimleri azalacaktır.

Sıçratma eşiği, muhtemelen sıçratma mekanizması ile bağlantılı olduğu için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Eşik enerjisi katot yüzeyinin kirlenmesine çok duyarlıdır. İlaveten, iyonların gelme açısı ve katot malzemelerinin kristal yönelimi de eşik değerlerini değiştirir. Sıçratma eşiğinin varlığını 1923'te ilk önce gözlemleyen Hull, hedefi bomdardıman eden iyon enerjisinin 20 ile 30 eV mertebesindeki kritik bir değeri aştığında katodun iyon bombardımanından zarar gördüğünü buldu. 1962'de Stuart ve Wehner, Hull'un gözlemlerine benzer olarak eşik değerlerinin 15 ile 30 eV aralığında olduğunu ve katot malzemelerinin süblimleşme ısısının kabaca dört katı olduğunu gözlemlediler.

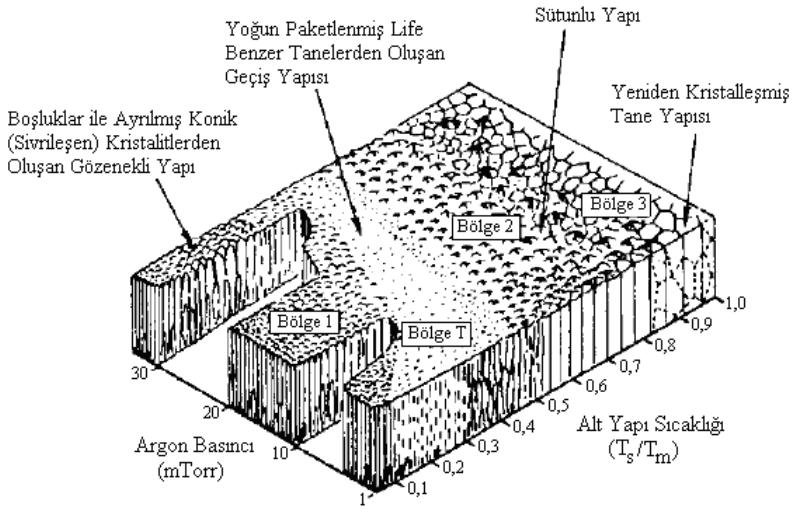
Bu tez çalışmasında kullanılan, bakır hedef malzemesinin neon, argon, kripton ve ksenon soygazları ile sıçratılması halinde, sıçratma eşiği değerleri sırasıyla 17, 17, 16 ve 15 eV'tur. Bakır hedefin süblimleşme ısısı 3,53 eV olarak belirlenmiştir. 100, 200, 300 ve 600 eV'luk enerjilere sahip neon iyonları ile bombardıman edilen bakır hedefin sıçratma verimi değerleri sırasıyla 0,26, 0,84, 1,20 ve 2,00 atom/iyon olarak belirlenmiştir. Bakır hedef, aynı enerji değerlerine sahip argon iyonları ile bombardıman edildiğinde sıçratma verimi değerleri sırasıyla 0,48, 1,10, 1,59 ve 2,30 atom/iyon olarak tespit edilmiştir [49, 50].

3. MİKROYAPI GELİŞİMİ ve YAPI-BÖLGE MODELLERİ

Termal buharlaştırma ile biriktirilen filmlerde gözlemlenen mikroyapılarının yapısal modeli (Şekil 3.1) ilk kez 1969'da, Movchan ve Demchishin tarafından önerildi. Önerilen model, sıçratma ile büyütülen filmlerde sıçratma gazının ve yüzey difüzyonunun film mikroyapısı üzerine etkisini açıklamak için bir eksen daha ilave edilerek Thornton tarafından geliştirildi. Thornton'un değişikliği, sıçratma gazı basıncının etkisiyle bölge sınırlarındaki geçiş sıcaklıklarının değiştirebileceğini ve gaz basıncı arttıkça, daha yüksek sıcaklıklara kaydığını ortaya koydu. Genel bir eğilim olarak benzer yapılar, buharlaştırılan filmlere kıyasla sıçratılan filmlerde daha yüksek sıcaklıklarda gelişir. Thornton modeli Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, 1 ve 2 bölgeleri arasındaki geçişi gösteren, lifli tanelerin yoğun bir sıralanışından oluşan ve Bölge-T olarak adlandırılan ilave bir geçiş bölgesini de içerir. Bu geçiş bölgesi, saf metallerde ve tek fazlı alaşım birikintilerinde önemli değilken, buharlaştırmayla üretilen ısıya dayanıklı bileşiklerin ve karma alaşımların birikintilerinde ve sıçratma işlemleri gibi soy veya reaktif gazın varlığında üretilen tüm birikinti tiplerinde oldukça etkilidir. Şekil 3.2'deki diyagramda alt yapı sıcaklığı olarak belirtilen eksen, Kelvin cinsinden alt yapı veya film büyütme sıcaklığının, Kelvin cinsinden film malzemesinin erime sıcaklığına oranını (T_s/T_m) ifade eder. Şekil 3.1'deki diyagramda T_1, Bölge-1 ile Bölge-2 mikroyapıları arasındaki büyütme geçiş sıcaklığı iken, T_2, Bölge-2 ile Bölge-3 mikroyapıları arasındaki büyütme geçiş sıcaklığıdır.



Şekil 3.1. Movchan ve Demchishin'in yapı-bölge diyagramı [51, 53].



Şekil 3.2. Thornton'un yapı-bölge diyagramı [51, 53, 54].

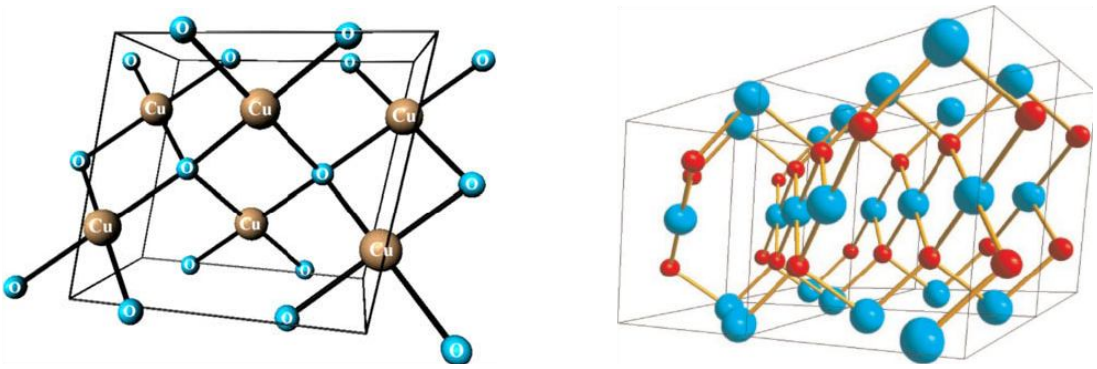
Düşük sıcaklıklarda, adatomların yüzey hareketliliği azalır ve çekirdeklerin sınırlı sayısından ötürü yapı, kubbeli tepelere sahip gittikçe incelen (konik) kristalitler gibi büyür. Yapı, tamamen yoğun olmayıp, kubbeli kristalitler arasında boşluklu tane sınırları veya yaklaşık olarak birkaç yüz Angstrom'luk genişlik mertebesinde uzunlamasına gözeneklilik içerir. Ayrıca yüksek dislokasyon yoğunluğu da içerir ve yüksek derecede bir artık gerilmeye (residual stress) sahiptir. Kristalit büyüklüğü, artan T_s/T_m değeri ile artar. Böyle bir yapı, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'deki Bölge-1'e karşılık gelir. Alt yapı sıcaklığı artırıldıkça, yüzey hareketliliği artar ve yapısal morfoloji, ilk önce Bölge-T'ninkine, daha sonra Bölge-2'dekine karşılık gelen, tam yoğun bir sütunlu morfolojiye dönüştürülür. Belirgin olmayan tane sınırları ve sıkıca paketlenmiş lifsi tanelerden ibaret olan geçiş bölgesi, yoğun tane sınırı dizilimlerine ve yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahip bir filmi işaret eder.

Bölge-2'de, mikroyapı değişimi adatom yüzey difüzyonu ile kontrol edilir. Sütunlu taneler bu bölgede yavaş yavaş gelişir. Yüzey difüzyonu, sütunlar arasındaki sınırların sıklaşmasını sağlar. Biriktirme sıcaklığı arttıkça, sütunlu tanelerin boyutu artar ve yüzey özellikleri, yontulmuş yüzey eğiliminde olur. Yani yüzey yapısı, Bölge-1'dekine kıyasla daha düzgündür ve metaller için mat bir görüntü sergiler. Bölge-3'te gösterildiği gibi daha yüksek sıcaklıklarda, yapı eşeksenli bir tane morfolojisi gösterir ve düzgün bir yüzeyden ibarettir. Yığınsal difüzyon yeniden kristalleşmeyi, tane büyümesini ve sıklaşmayı sağlar. Yeniden kristalleşme ve tane büyümesi kadar, hacim difüzyonundan yüzey difüzyonuna geçiş de Bölge-3'te eşeksenli bir tane oluşumuna katkı sağlar [51-55].

4. TENORİT (CuO)

Tenorit, $a = 4{,}6837\,Å$, $b = 3{,}4226\,Å$, $c = 5{,}1288\,Å$ ve $\beta = 99{,}54^{o}$ örgü parametreli monoklinik bir kristal yapıya sahiptir [56, 57]. Birim hücresinde dört CuO molekülü bulunur ve birim hücresinin hacmi 81,08 $Å^3$'tür. Cu-O, O-O ve Cu-Cu atomları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 1,96, 2,62 ve 2,90 Å'dur. Yoğunluğu 6,515 g/cm^3 ve erime noktası 1201 ^{o}C'dir [57].

Yapısındaki alıcı (akseptör) olarak rol oynayan bakır boşluklarının varlığından dolayı, genellikle p-tipi iletkenlik gösteren tenorit için 1,3-2,1 eV aralığında optik bant aralığı değerleri kaydedilmiştir [16, 18, 58-62]. Bazı çalışmalarda tenoritin dolaylı (indirekt) bant aralığına sahip olduğunun belirtilmesine rağmen, tenorit çoğunlukla doğrudan (direkt) bir bant aralığına sahiptir [6]. Literatürde tenorit için en küçük doğrudan geçişin 1,7 eV'ta başladığı ve tenoritin bazen n-tipi yarıiletken özellik sergilediği de kaydedilmiştir [16, 58, 61, 63]. Tenorit, görünür spektrum boyunca soğurum yapar ve iyonik bir yapıya sahiptir [64]. Ayrıca yüksek güneş enerjisi soğurganlığına ve düşük termal yayımına sahiptir [16-19]. Bunlarla birlikte tenorit, yaklaşık olarak 213 K'lik Neel sıcaklığı ile antiferromanyetik özellik sergileyen bir yarıiletkendir [45].



(a) **(b)**

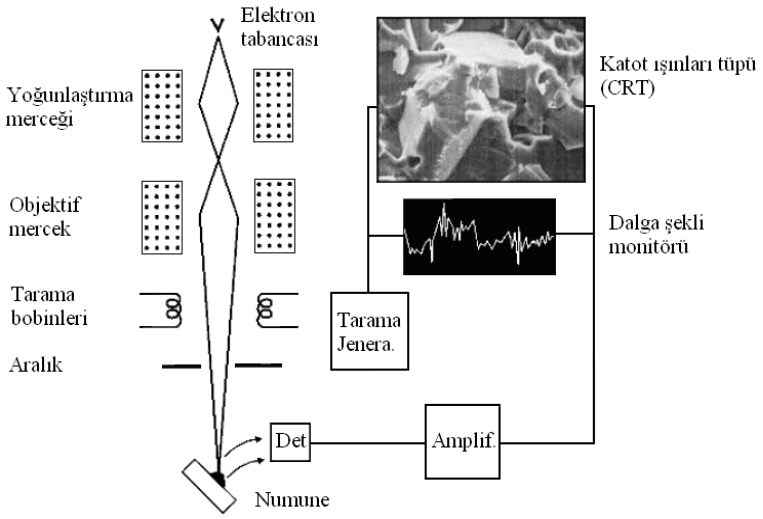
Şekil 4.1.a. Monoklinik bir CuO birim hücresinin şematik gösterimi [65], **b.** Dört birim hücre ile gösterilen, CuO'in kristal yapısı (mavi renkliler, Cu atomları, kırmızı renkliler ise O atomlarıdır) [57].

5. DENEYSEL ANALİZLER

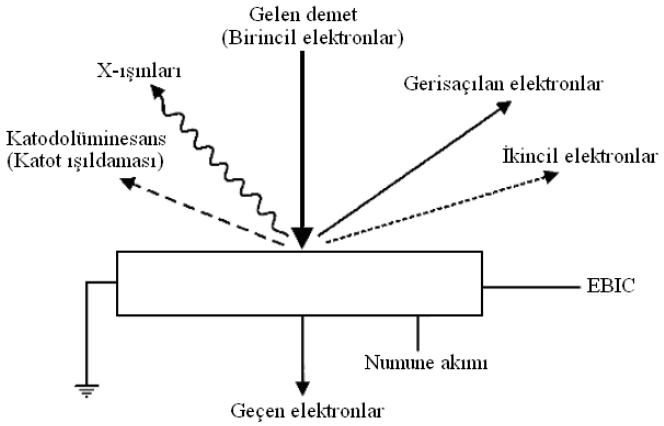
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), esasen numunelerin yüzey yapısını çalışmak için kullanılır. Basit bir SEM'in ana bileşenlerini ve çalışma modunu gösteren şematik bir diyagram Şekil 5.1'de verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda elektron tabancası olarak genellikle termiyonik yayınımlı tungsten filaman kullanılmasına rağmen, daha yüksek çözünürlükler için alan yayınımlı tabanca kullanılmaktadır. Numune üzerine düşen elektronlar 1 ile 30 keV arasındaki bir enerji ile ivmelendirilir. Yoğunlaştırıcı mercekler elektron demetini küçültür. Demet numuneye vurduğu esnada, yalnızca 2-10 nm'lik bir çapa sahiptir. Daha eski cihazlarda ince elektron demeti tarama bobinleri ile numuneyi boydan boya tararken, bir detektör yüzey üzerinde her bir noktadan yayılan düşük enerjili ikincil elektronların veya başka ışınımın sayısını sayar. Aynı zamanda katot ışınları tüpünün (CRT) bir noktası ekran boyunca taranırken, noktanın parlaklığı detektörden güçlendirilmiş akım ile ayarlanır. Elektron demeti ve katot ışınları tüpü noktasının her ikisi, dikdörtgen şeklinde düz çizgiler setinde taranır. Modern cihazlarda aynı etki, numune üzerindeki demet konumunun dijital olarak kontrol edilmesiyle sağlanır ve sonuçta oluşan görüntü, bir bilgisayar ekranında gösterilir. Prensipte, numuneden sağlanan herhangi bir ışınım veya numunedeki herhangi bir ölçülebilir değişiklik, katot ışınları tüpünü ayarlamak amacıyla sinyal sağlamak için kullanılır ve böylece görüntüde kontrast sağlanır. Şekil 5.2'de gösterildiği gibi her bir sinyal, elektronlar ve numune arasındaki bazı özel etkileşmeler sonucunda oluşur ve numune hakkında farklı bilgi sağlayabilir.

Elektronların numuneye nüfuz ettiği bölge, etkileşim hacmi olarak bilinir. Etkileşim hacmi boyunca inelastik saçılmanın sonucunda çeşitli ışınımlar üretilmesine rağmen, birincil elektronlar enerji kaybettiği için ikincil ışınımların miktarı ve tipi değişecektir. Işınım, etkileşim hacmi içinde üretilir, ancak numuneden kurtulmadıkça saptanamaz. Bu durum, ışınıma ve numuneye bağlıdır. Işınımlar arasında X-ışınları, kolayca soğurulamazlar ve bunların çoğu numuneden kurtulur. Bu ışınlar, görüntülemeden ziyade öncelikle kimyasal analiz için kullanılır.



Şekil 5.1. Taramalı elektron mikroskobunun ana bileşenlerini gösteren şematik diyagram [66].



Şekil 5.2. SEM'de kullanılabilen sinyallerin bazıları [66].

Tüm taramalı elektron mikroskopları genellikle, ikincil elektronları ve geri saçılan elektronları algılama imkânlarına sahiptir. Geri saçılan elektronlar, geniş bir enerji yayımına sahiptirler. Bunlar verimli kristalografik bilgi kadar, yüksek çözünürlükte bilgi verme yeteneğine sahiptir. Birçok defa saçılan elektronlar daha fazla enerji kaybederler, daha büyük alandan gelirler ve bu nedenle, daha kötü çözünürlükte bilgi sağlarlar.

Taramalı elektron mikroskobunda en yaygın olarak kullanılan sinyal, ikincil elektronlardan sağlanandır. İkincil elektronlar, hem numune ile etkileşen birincil elektronlar aracılığıyla hem de numuneden kurtulan geri saçılan elektronlar vasıtasıyla üretilir. Birincil elektronlar tarafından üretilen ikincil elektronların sayısı daha fazladır ve saptanan ikincil elektron sinyali çoğunlukla, gelen demetin çapından biraz daha büyük olan bir bölgeden sağlanır. İkincil elektronlar, bir sintilatör (Everhart-Thornley detektörü olarak

bilinen fotoçoğaltıcı) ile tespit edilir. İkincil elektronların bir sintilatöre yani fosfora çarpmasıyla ışık yayılır. Işık fotonları, elektron sinyallerine dönüştüren bir fotoçoğaltıcıya taşınır. İkincil elektronların enerjisi (10-50 eV) sintilatörü uyarmak için çok düşüktür ve bu nedenle, sintilatörü kaplayan ince alüminyum filme ~+10 keV'luk bir besleme voltajı uygulanarak bunlar ivmelendirilir. Sintilatör, birkaç yüz voltluk bir gerilimdeki metal bir ızgara veya toplayıcı tarafından çevrelenir ve bu durum iki amaca sahiptir. Birincisi, gelen elektron demetini etkileyen sintilatörün yüksek voltajını engeller. İkincisi, ikincil elektronları çekerek toplama verimliliğini geliştirir ve başlangıçta hareket etmeyen ikincil elektronlar detektöre doğru toplanır. Bu detektör sistemi çok verimlidir ve düz numuneler için hemen hemen tüm ikincil elektronlar toplanır. Sinyalin tamamen, ikincil elektronlardan elde edilmediği ve küçük bir geri saçılma bileşenini içerdiği de belirtilmelidir. Sintilatör beslemesi kapatılırsa veya kolektöre küçük negatif bir gerilim verilirse, ikincil elektronlar detektörden uzak tutulur ve geri saçılan sinyal elde edilir. Bu şekilde, yalnızca detektöre doğru direkt bir çizgi boyunca hareketli geri saçılan elektronlar toplanacaktır [66].

5.2. X-Işınları Difraksiyonu

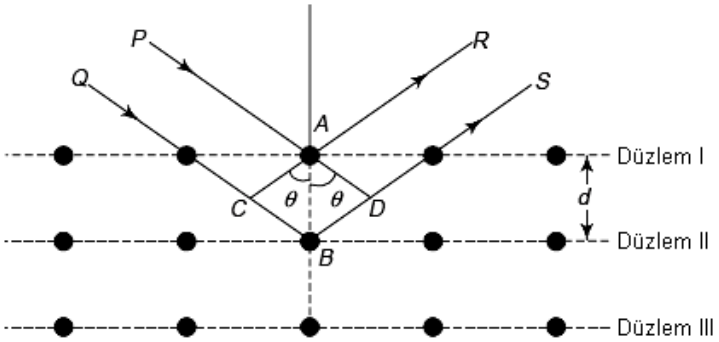
X-ışınlarının ışık ile aynı yapıya sahip ancak çok daha kısa dalga boylu elektromanyetik ışınım olduğu bilinmektedir. Difraksiyonda kullanılan X-ışınları yaklaşık olarak 0,5-2,5 Å aralığında uzanan dalga boylarına sahiptir [67]. Özellikle malzemelerin kristal yapılarının ve fazlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan X-ışınları difraksiyonu (XRD), şematik olarak Şekil 5.3'te gösterilmiştir.

Şekil 5.3'te görülen Düzlem I'deki A atomundan yansıyan AR ışını ile Düzlem II'deki B atomundan yansıyan BS ışını, yol farkına bağlı olarak aynı fazda veya faz dışı olacaktır. Yol farkı (CB+BD), tam bir dalgaboyu (λ) veya tam dalgaboyunun katları ($n\lambda$) olduğunda, iki ışın birbirlerini kuvvetlendirir ve yapıcı girişimden dolayı Bragg Yasası,

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad (5.1)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Eşitlikte d, düzlemler arası uzaklık, n, yansıma sırasını belirleyen bir tamsayısı $(n = 1,2,3,...)$, λ, X-ışınının dalga boyu, θ gelen ışın ve yansıma düzlemleri

arasındaki açıdır ve Bragg açısı olarak adlandırılır. Bragg yansıması yalnızca $\lambda \leq 2d$ şartı için meydana gelebilir [67, 68].

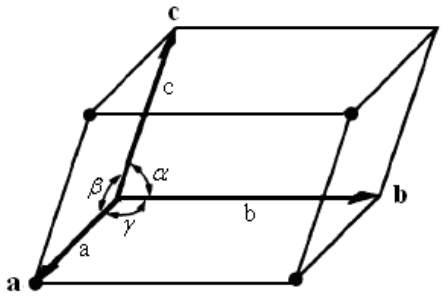


Şekil 5.3. Bir kristaldeki örgü düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması [68].

Bragg Yasası, Şekil 5.4'te gösterilen bir kristal yapının birim hücresine ait örgü parametrelerinin belirlenmesinde büyük bir öneme sahiptir. Çalışmamızda büyüttüğümüz tenorit ince filmlerinin sahip olduğu, monoklinik bir kristal yapı için örgü parametreleri $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^{o} \neq \beta$ olarak bilinir. Monoklinik bir kristal yapıda yansıma düzlemleri arasındaki uzaklık,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac}\right) \tag{5.2}$$

eşitliği ile belirlenir [67].



Şekil 5.4. Birim hücre [67].

5.3. Optik Özellikler

Optik ölçüm, yarıiletkenlerin bant yapılarının belirlenmesi için en önemli araçtır [69]. Yarıiletkenlerin bant yapısını araştırmak için en doğru ve belki en basit metot, soğurum spektrumunu ölçmektir. Soğurum işleminde enerjisi bilinen bir foton bir elektronu, daha düşük bir enerji durumundan daha yüksek bir enerji durumuna uyarır [70]. Enerji bantlarının belirlenmesini sağlayan foton kaynaklı elektronik geçişler, farklı bantlar arasında veya serbest taşıyıcı soğurumu gibi tek bir bant içinde meydana gelebilir. Optik ölçümler, örgü titreşimlerini (fononları) çalışmak için de kullanılabilir. Bir yarıiletkenin optik özellikleri, (5.3) eşitliği ile verilen kompleks kırma indisi ile nitelendirilir.

$$n = n_r - ik_e \tag{5.3}$$

Kompleks kırma indisinin reel kısmı (n_r), ışığın ortamdaki yayılma hızını belirler ve

$$n_r = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_o}{\lambda} \tag{5.4}$$

bağıntısı ile ifade edilir. (5.4) denkleminde λ_o, ışığın vakum ortamındaki dalga boyu, v ile λ ışığın bir ortamdaki hızı ve dalga boyudur. Sönüm katsayısı olarak adlandırılan sanal kısım (k_e), soğurma katsayısını belirler ve soğurma katsayısı,

$$\alpha = 4\pi k_e / \lambda \tag{5.5}$$

eşitliği ile verilir [69]. Soğurma katsayısı ile optik geçirgenlik arasındaki ilişki,

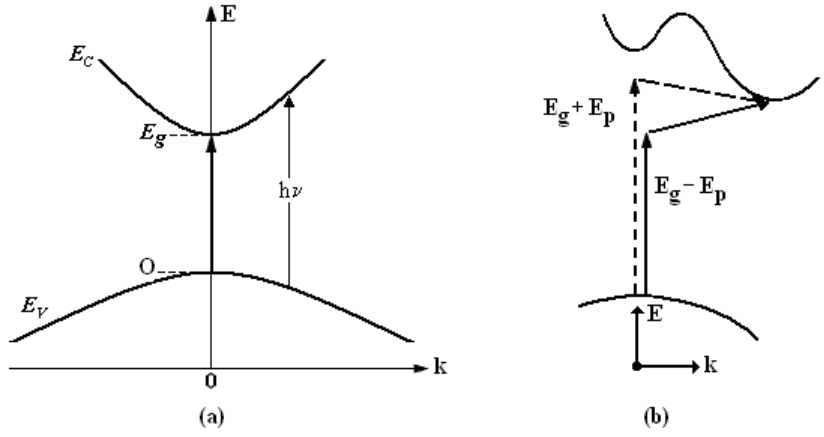
$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d} \tag{5.6}$$

şeklindedir. Eşitlikte T, optik geçirgenlik ve d, filmin kalınlığıdır [71-75]. Yarıiletkenlerde soğurma katsayısı, dalga boyunun veya foton enerjisinin kuvvetli bir fonksiyonudur [69]. Soğurma kenarı yakınında $\alpha \propto (h\nu - E_g)^n$ şeklinde tanımlanan soğurma katsayısıyla, gelen fotonun enerjisi ($h\nu$),

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \qquad (5.7)$$

formülü ile bağlantılıdır. Eşitlikte A, bantlara ilişkin, etkin kütleler ile bağlantılı olan bir sabit, h, Planck sabiti ($6{,}626.10^{-34}$ J.s), ν, ışığın frekansı, E_g, optik bant aralığı ve n, değeri, valans ile iletim bantları arasındaki geçişin türüne bağlı olan, bir üsdür. İzinli doğrudan, izinli dolaylı, yasaklı doğrudan ve yasaklı dolaylı geçişler için n üssünün değeri, sırasıyla 1/2, 2, 3/2 ve 3'tür [32, 76].

Banttan banda, izinli ve yasaklanmış olmak üzere iki tip geçiş vardır. Yasaklanmış geçişler, fononların küçük fakat sonlu momentumunu hesaba katar ve daha az olasıdır. Doğrudan bant aralığına sahip malzemeler için geçişler çoğunlukla, aynı k değerine sahip iki bant arasında meydana gelir. İzinli doğrudan geçişler, tüm k değerlerinde meydana gelebilirken, yasaklanmış doğrudan geçişler yalnızca $k \neq 0$'da meydana gelebilir. Tek elektronlu yaklaşımda n üssünün değeri, izinli ve yasaklanmış doğrudan geçişler için sırasıyla 1/2 ve 3/2'ye eşittir. Bant aralığının tanımlandığı $k = 0$ için yalnızca izinli geçişler meydana gelir. Dolaylı geçişlerde fononlar, momentumu korumak için katkı sağlarlar. Bu geçişlerde, E_p enerjili fononlar ya soğurulur veya yayınlanır. Soğurma katsayısı, $\alpha \propto (h\nu - E_g \pm E_p)^n$ şeklinde değişir. Şekil 5.5'te gösterildiği gibi, fonon yayınlanırsa E_p pozitif, soğurulursa E_p negatif değer alır. Eşitlikte n üssünün değeri, izinli ve yasaklanmış dolaylı geçişler için sırasıyla 2 ve 3'e eşittir [69].



Şekil 5.5. Optik geçişler: **(a)** doğrudan geçişler, **(b)** fonon yayınımını (üstteki ok) ve fonon soğurumunu (alttaki ok) kapsayan dolaylı geçişler [69, 70].

6. MATERYAL ve METOT

6.1. Filmlerin Büyütülmesi İşlemi

Bu tez çalışmasında kullanılan F1 ve F5 ince filmleri, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuarı'nda, Şekil 6.1'de gösterilen NANOVAK Kombine Sistemi kullanılarak büyütüldü. Büyütme işleminde kullanılan bakır hedef, Kurt J. Lesker şirketi tarafından üretilmiştir ve hedefin saflığı % 99,999'dur. Büyütme işlemine başlamadan önce 20x20 mm^2 ebatlarında kesilen cam alt yapılar, 10 dakika süresince aseton ve metanolde ultrasonik olarak temizlendi ve sonra, içerisine filtre kağıdı konulmuş kapaklı petri kutusunda kurumaya bırakıldı. Temizlenen alt yapılar, Şekil 6.1'de gösterilen sistemdeki film büyütme odasına yerleştirildikten sonra, büyütme odasının kapağı kapatıldı ve sistem vakuma alındı. Taban basıncı 1.10^{-7} Torr değerinin altına düştüğünde, kelebek vana kapatılarak film büyütme odasına argon gazı verildi. RF güç kaynağı ünitesinden, güç değeri 75 W'a ayarlandı. Bir önceki büyütme işleminden ötürü hedef yüzeyinde kalan oksit tabakası veya kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla, 10 dakika süresince bakır hedeften ön sıçratma yapıldı. Ön sıçratma işleminden sonra, 200 nm kalınlıklarındaki F1 ve F5 ince filmleri sırasıyla 10 ve 15 mTorr'luk toplam gaz basınçları (% 77 Ar + % 23 O_2) altında, 200 ^{o}C'lik sabit alt yapı sıcaklığında, alt yapı ile hedef arasındaki uzaklık 11 cm olacak şekilde, reaktif RF magnetron sıçratma tekniği kullanılarak büyütüldü.

Şekil 6.1. İnce film büyütme sistemi.

6.2. Filmlerin Tavlanması İşlemi

Büyütülen tenorit ince filmlerin farklı şartlarda tavlanması, Fırat Üniversitesi Yarıiletkenler Fiziği Laboratuarı'nda Şekil 6.2'de gösterilen yüksek sıcaklık fırını kullanılarak tamamlandı. Filmlerin tavlanması işlemi, hava ortamında gerçekleştirildi. 10 mTorr'luk toplam gaz basıncında büyütülen F1 filminden elde edilen kesitler 2 saat süresince, 200, 400 ve 600 ^{o}C'lik sıcaklıklarda tavlanırken, 15 mTorr'luk toplam gaz basıncında büyütülen F5 filminin kesitleri 400 ^{o}C'lik sabit bir tavlama sıcaklığında, 2, 4 ve 6 saat süresince tavlandı. Tavlama işlemlerinden sonra, numuneler fırından çıkartılarak numune sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi beklendi.

Şekil 6.2. Tavlama işleminin yapıldığı yüksek sıcaklık fırını.

6.3. Filmlerin Yüzey Morfolojisi ve Kimyasal Bileşim Analizi

Tavlanan ve tavlanmayan bakır oksit ince filmlerinin mikroyapı analizleri yapılmadan önce, numune yüzeyinden ikincil elektron yayınımının artırılması ve numune yüzeyinde şarjlanmanın önlenmesi amacıyla numune yüzeyleri altın ile kaplandı. Filmlerin mikroyapı analizleri, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuarı'nda Şekil 6.3'te gösterilen JEOL JSM-7001F Taramalı Elektron Mikroskobu ile tamamlandı. Filmlerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi için Şekil 6.3'te gösterilen SEM cihazına bağlı olan OXFORD INCA Enerji Ayırımlı X-Işını Analizi (EDX) detektörü kullanıldı. Numunelerin her biri için EDX analizi x50000 büyütme oranında film yüzeyinin tamamından yapılırken, x100000 büyütme oranında numune yüzeyindeki belirli noktalar üzerinden spektrum alınarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.3. JEOL JSM-7001F Taramalı Elektron Mikroskobu.

6.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Tenorit ince film numunelerinin X-ışını difraksiyonu analizleri, Fatih Üniversitesi BiyoNanoTeknoloji Ar-Ge Merkezi (BiNaTAM)'nde Şekil 6.4'te gösterilen RIGAKU SmartLab X-Işını Difraktometre cihazı kullanılarak tamamlandı. Analiz esnasında 5^{o}-90^{o} aralığında tarama yapılırken, tarama hızı 1,5 °/dak olarak seçildi ve $CuK\alpha_1$ (λ=1,544 Å) radyasyonu kullanıldı.

Şekil 6.4. Rigaku SmartLab X-Işını Difraktometre cihazı.

6.5. Optik Özellik Analizi

Filmlerin optik özelliklerinin araştırılması için gerekli olan optik geçirgenlik ve soğurum ölçümleri, Fırat Üniversitesi Yarıiletkenler Fiziği Laboratuarı'nda Şekil 6.5'te gösterilen Perkin Elmer Precisely Lambda 45 UV/VIS Spektrometre cihazı kullanılarak yapıldı. Optik analizler, 200 ile 1100 nm dalga boyu aralığında tamamlandı ve ışığın dalgaboyundaki değişim, 1 nm'lik artışlar şeklinde gerçekleşti.

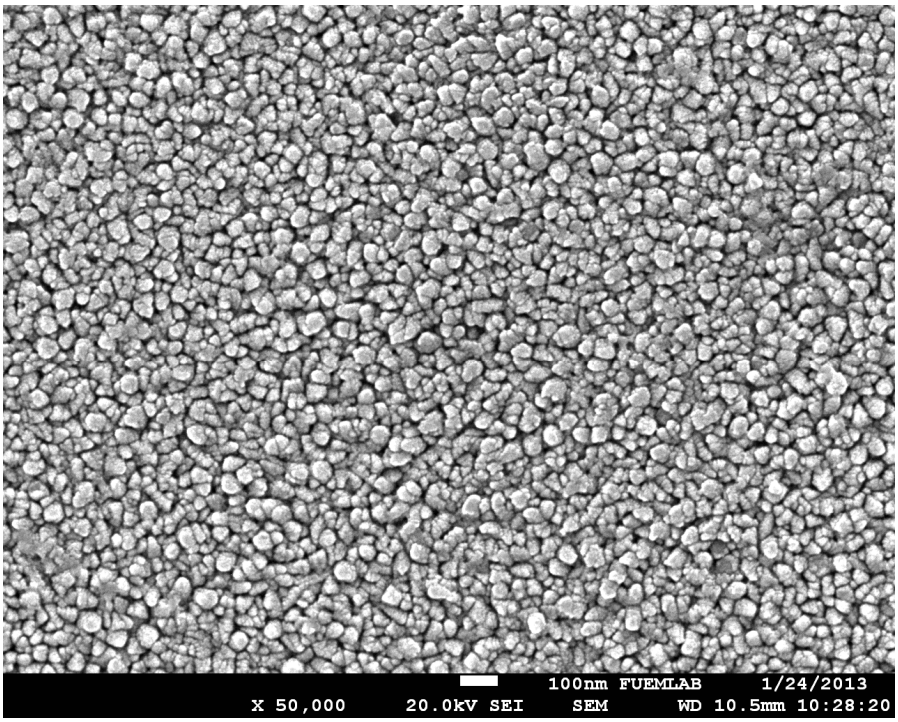
Şekil 6.5. UV/VIS Spektrometre cihazı.

7. BULGULAR

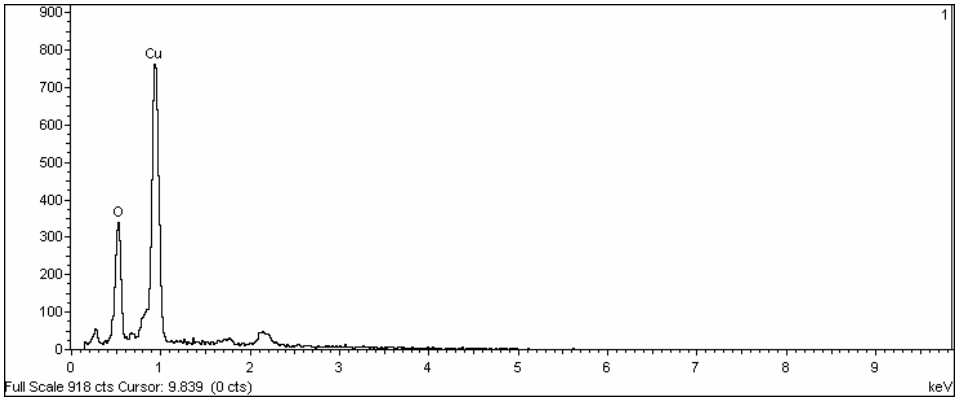
7.1. SEM Analizleri ve EDX Verileri

7.1.1. F1 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

F1 ince film numunesinin x50000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 7.1'de verilmektedir. Yüzey morfolojisinin, farklı boyutlardaki tanelerden ve taneler arasındaki boşluklardan ibaret olduğu görülmektedir. Film yüksek derecede yoğun olmakla birlikte, tekdüze değildir. Filmin tekdüze olmaması, her bir tanenin ayırt edilmesini kolaylaştırır. Tane büyüklüğü, ~7 ile ~67 nm aralığında değişmektedir ve taneler, rasgele bir yönelime sahiptir. Film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu Şekil 7.2'de, spektrum sonuçları Tablo 7.1'de verildi. F1 numunesinin kimyasal bileşiminin atomik olarak % 49,90 Cu ve % 50,10 O'den meydana geldiği belirlendi. EDX spektrumunda yaklaşık 0,277 keV'ta gözlemlenen pik, şarjlanma sonucunda yapıda beliren karbona (C) ait iken, yaklaşık 2,12 keV'ta gözlemlenen pik numune yüzeyini kapladığımız altına (Au) aittir.



Şekil 7.1. F1 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.

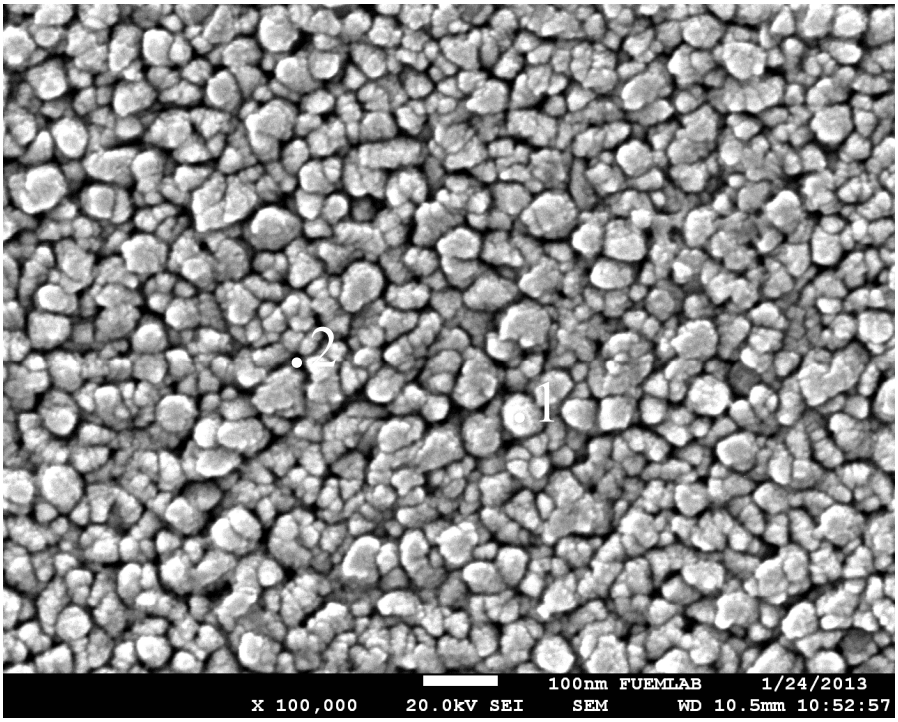


Şekil 7.2. Şekil 7.1'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

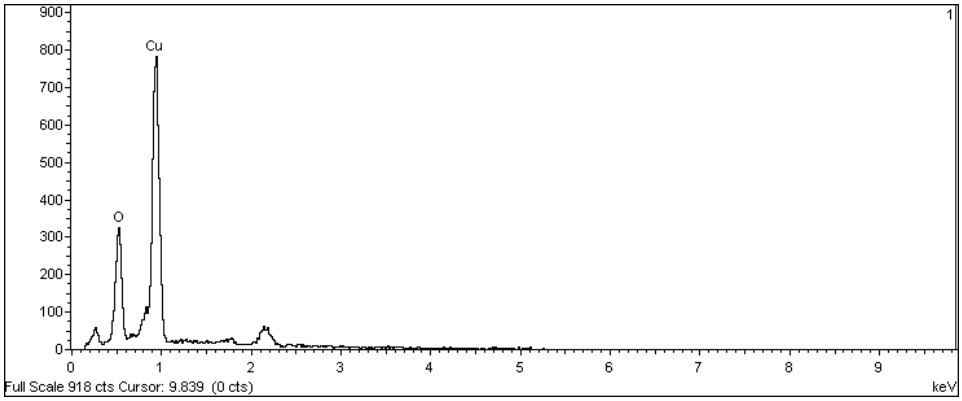
Tablo 7.1. Şekil 7.2'deki EDX spektrumunun sonuçları.

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,82	49,90
O	20,18	50,10

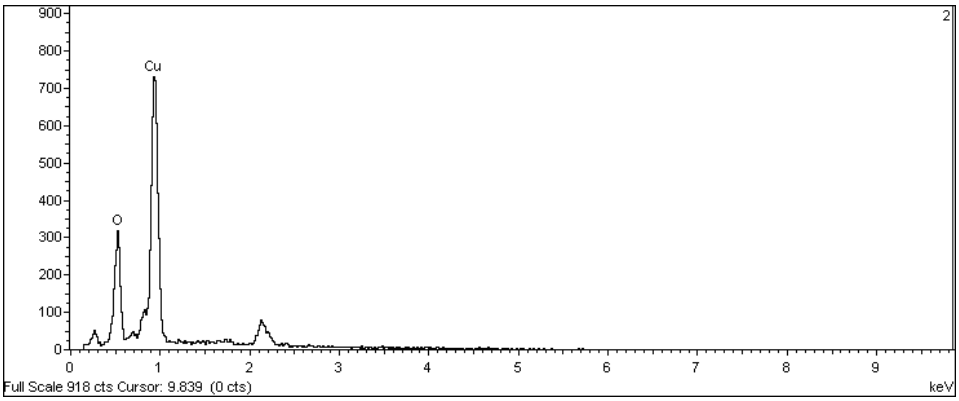
Film yüzeyinin ayrıntılı olarak incelenmesi amacıyla, x100000 büyütmede elde edilen SEM görüntüsü Şekil 7.3'te verildi. Bu görüntüden, bazı tanelerin birleşerek daha iri taneleri oluşturduğu belirlendi. Film morfolojisini oluşturan tanelerin ve boşlukların kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla, x100000 büyütmedeki yüzey görüntüsünün farklı noktalarından EDX spektrumları alındı. Şekil 7.4.a'da gösterilen EDX spektrumu, Şekil 7.3'teki 1 nolu noktadan, Şekil 7.4.b'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 7.3'teki 2 nolu noktadan alındı. Spektrumların sonuçları, Tablo 7.2'de verilmiştir. EDX spektrumu sonuçlarından, tane yapısındaki Cu ve O elementlerinin atomik yüzdelerinin sırasıyla % 51,29 ve % 48,71 olduğu belirlendi. İncelenen film yüzeyinin farklı noktalarından alınan her bir EDX spektrumundan elde edilen sonuçların, birbirine yakın olduğu bulundu. EDX sonuçlarından, boşluk olarak görünen 2 nolu yapının iç kısmında, CuO yapının var olduğu anlaşıldı. x50000 ve x100000 büyütmeli SEM görüntüleri üzerinden tamamlanan EDX analizlerinden, film yapısında safsızlıkların veya ikinci bir fazın bulunmadığı belirlendi.



Şekil 7.3. F1 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü.



(a)



(b)

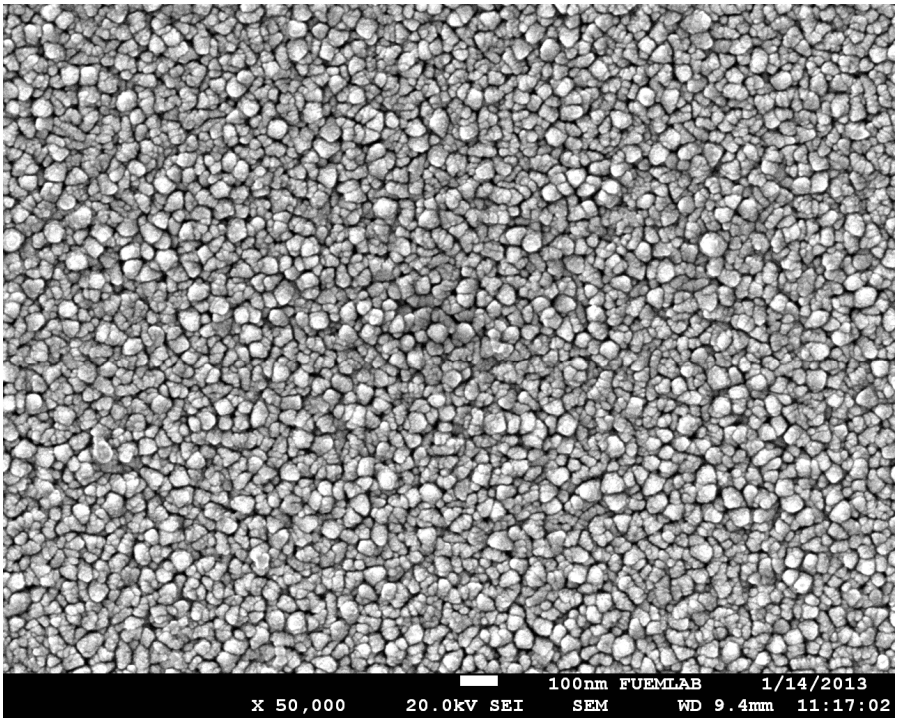
Şekil 7.4. Şekil 7.3'te gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1, **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

Tablo 7.2. Şekil 7.4'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

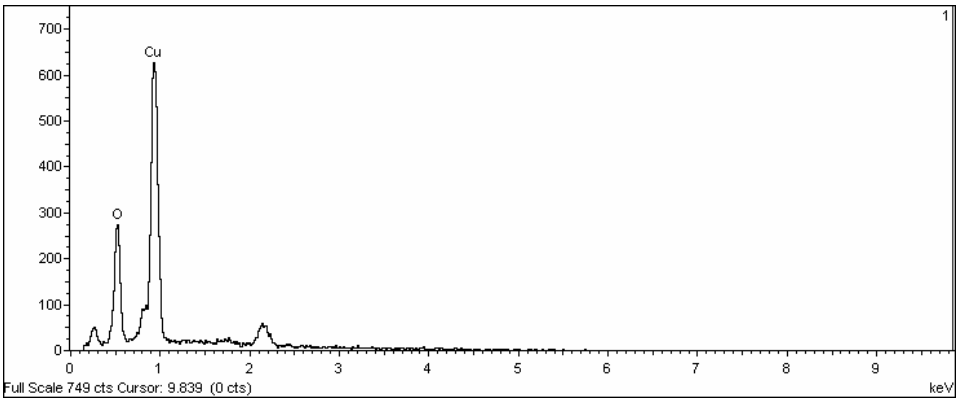
	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	80,70	51,29	80,63	51,17
O	19,30	48,71	19,37	48,83

7.1.2. F2 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

F2 numunesinin x50000 büyütmede elde edilen SEM görüntüsü, Şekil 7.5'te gösterilmektedir. F1 numunesinin yüzey yapısına benzer olarak 200 ^{o}C'lik sıcaklıkta tavlanan F2 ince film numunesinin yüzey yapısı da rasgele yönelimli tanelerden ve taneler arasındaki boşluklardan ibarettir. Tane boyutunun, ~7 ile ~69 nm aralığında değiştiği tespit edildi. F1 filmine kıyasla F2 filminin yüzey yapısında belirgin bir değişimin olmadığı görüldü ve her iki filmin, benzer morfolojiye sahip olduğu belirlendi. Şekil 7.5'teki görüntünün tamamından alınan EDX spektrumu, Şekil 7.6'da gösterildi. Tablo 7.3'te verilen spektrum sonuçlarına bakıldığında, F2 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 51,37 Cu ve % 48,63 O içerdiği görülür. Şekil 7.7'deki x100000 büyütmeli SEM görüntüsünde gözlemlenen tanelerden ve boşluklardan biri üzerinden alınan EDX spektrumları Şekil 7.8'de verildi. Şekil 7.8.a'da gösterilen EDX spektrumu, Şekil 7.7'deki 1 nolu noktadan, Şekil 7.8.b'de gösterilen EDX spektrumu, Şekil 7.7'deki 2 nolu noktadan alındı. Tablo 7.4'te verilen spektrum sonuçlarından, tanenin atomik olarak % 51,42 Cu ve % 48,58 O elementlerinden meydana geldiği belirlenirken, boşluk yapısının içerisinde atomik olarak % 52,39 Cu ve % 47,61 O elementlerinden oluşan bir yapının olduğu saptandı. EDX sonuçlarından, boşluk olarak görünen 2 nolu yapının iç kısmında CuO yapının var olduğu anlaşıldı. Film yapısında herhangi bir safsızlığın veya ikinci bir fazın bulunmadığı belirlendi. Alt yapıdan kaynaklanan ilave bir pikin gözlemlenmemesi, EDX analizinin uygun şartlar altında yapıldığının göstergesidir. Spektrumlarda, esasen film yapısında varolmayan karbon ve altın pikleri görülmektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi, karbon analiz esnasında şarjlanmadan ileri gelirken, altın piki daha iyi bir görüntü elde etmek için film yüzeyini kaplamış olmamızdan ötürü görünür. Benzer açıklama, bundan sonraki tüm filmlere ait EDX spektrumlarında beliren, karbon ve altın pikleri için de geçerlidir.



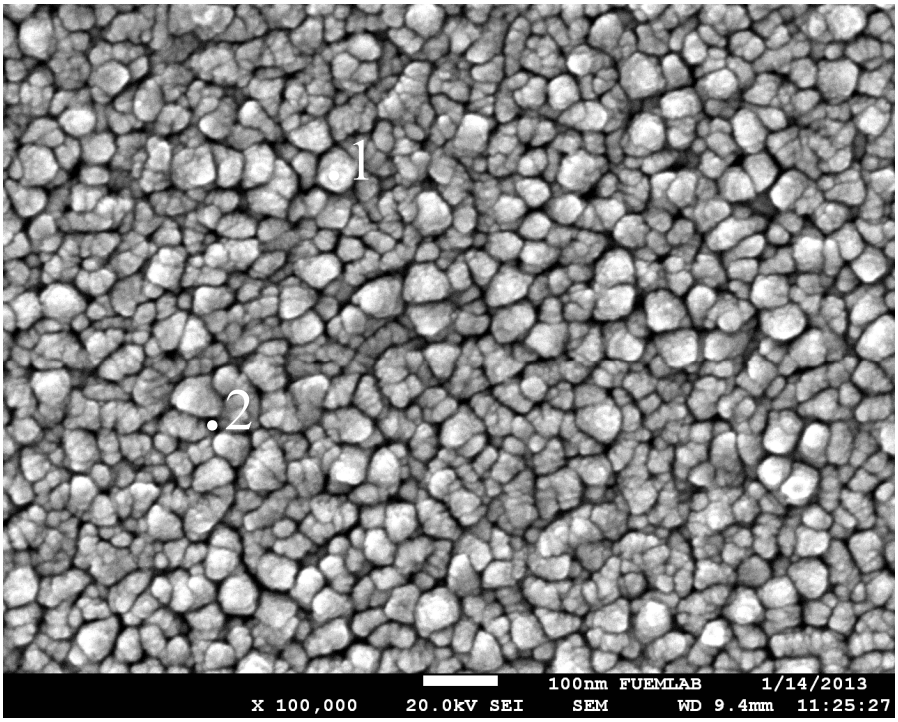
Şekil 7.5. F2 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



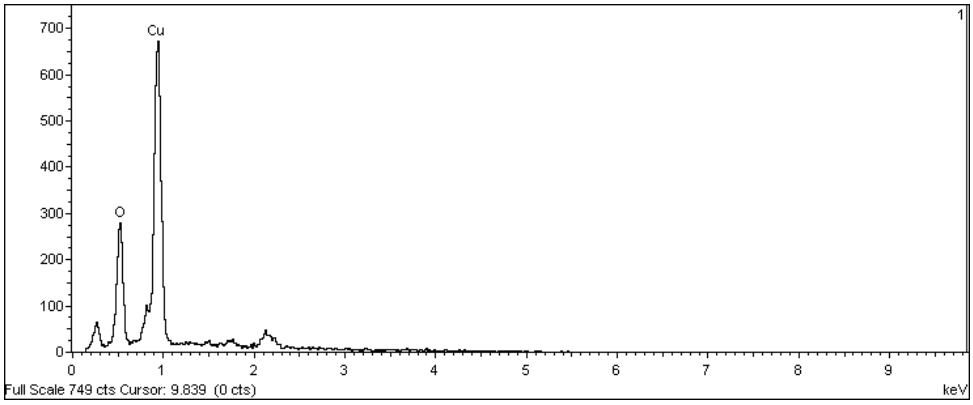
Şekil 7.6. Şekil 7.5'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.3. Şekil 7.6'daki EDX spektrumunun sonuçları.

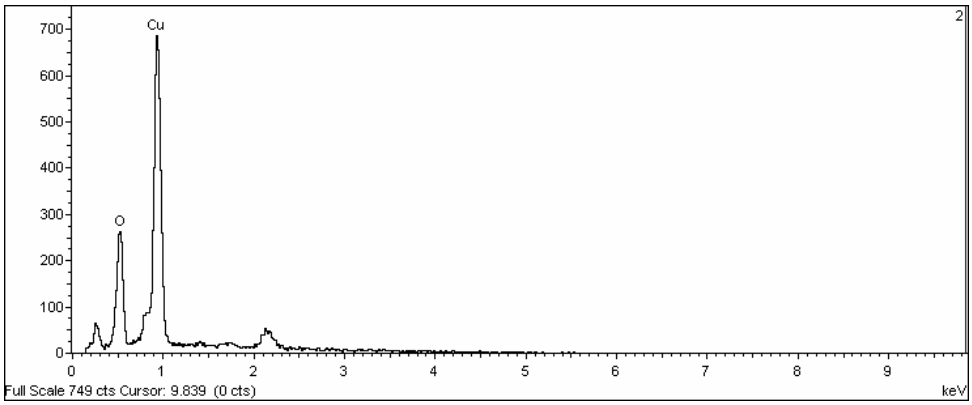
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	80,75	51,37
O	19,25	48,63



Şekil 7.7. Şekil 7.5'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.8. Şekil 7.7'de gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1 **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

Tablo 7.4. Şekil 7.8'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

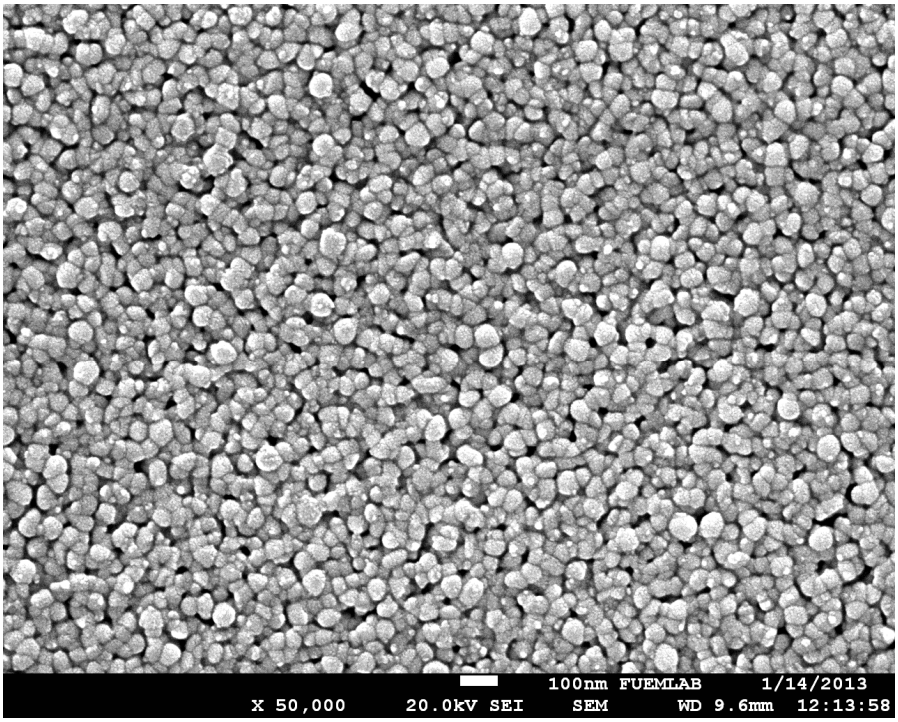
	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	80,78	51,42	81,38	52,39
O	19,22	48,58	18,62	47,61

7.1.3. F3 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

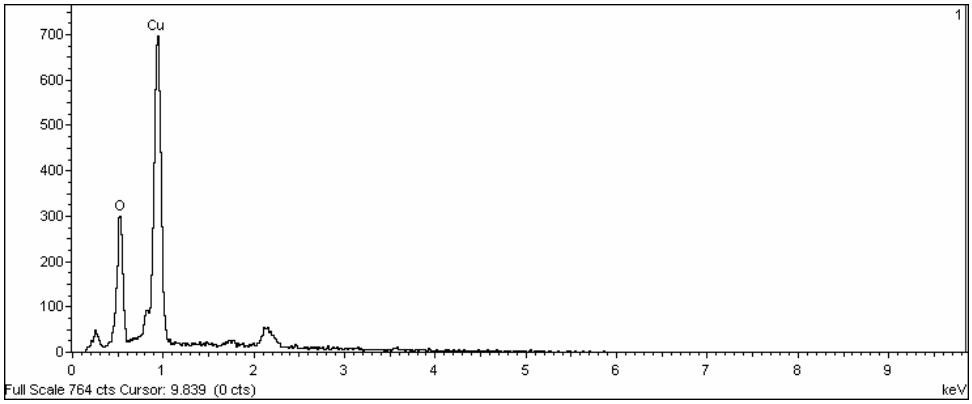
F3 numunesinin x50000 büyütmede çekilen SEM görüntüsü, Şekil 7.9'da sunulmaktadır. Tavlama sıcaklığının artması sebebiyle, küçük boyutlu tanelerinin kaynaşarak birleşmesi ile daha büyük boyutlu ve düzgün geometriye sahip tanelerin oluştuğu gözlemlendi. SEM görüntüsünde beliren küçük boyutlu ve beyaz renkli olarak görünen taneler, tavlama sıcaklığını etkisiyle film yapısında meydana gelen yeniden kristalleşmenin en iyi belirtisidir. Düzensiz ve gelişi güzel yönelmiş tanelerin büyüklüğü, ~9 ile ~76 nm aralığındadır. F1 ve F2 film numunelerinin aynı büyütmeli SEM görüntülerindeki yapıya kıyasla, 400 ^{o}C'lik sıcaklıkta tavlanan F3 numunesinin yüzey yapısındaki boşlukların yoğunluğunda azalma olurken, boşlukların genişlikleri artmıştır. Şekil 7.10'da verilen ve film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumunun sonuçları, Tablo 7.5'te kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan, F3 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 51,50 Cu ve % 48,50 O içerdiği görüldü.

Yüzey morfolojisinin detaylandırılmasını sağlamak için x100000 büyütmede alınan SEM mikrografı Şekil 7.11'de verildi. Tavlama sıcaklığının etkisiyle film yüzeyinde oluşan nanoyapıların boyutunda, şeklinde ve dağılımında değişiklikler görüldü. F1 ve F2 numunelerinin x100000 büyütmelerinde gözlemlenen büyük boyutlu tanelerin yerini, daha düzgün görünümlü ve pürüzsüz taneler almıştır. Taneler, küre şeklini alma eğilimindelerdir. Tanelerden ve taneler arasındaki boşluklardan biri üzerinden alınan EDX spektrumları Şekil 7.12'de gösterildi. Şekil 7.12.a'da gösterilen EDX spektrumu Şekil 7.11'deki 1 nolu noktadan, Şekil 7.12.b'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 7.11'deki 2 nolu noktadan alındı. Spektrumların elementsel sonuçları Tablo 7.6'da verildi. Film morfolojisini oluşturan tane şeklinin değişmesine rağmen, tane yapısındaki kimyasal bileşimin sırasıyla % 51,42 ve % 48,58 atomik yüzdelere sahip Cu ve O elementlerinden oluştuğu görüldü. EDX sonuçları, boşluk olarak görünen 2 nolu yapının iç kısmında da

CuO yapının mevcut olduğunu ortaya koydu. Film yapısında Cu_2O gibi herhangi bir ikinci bir faza rastlanmadı.



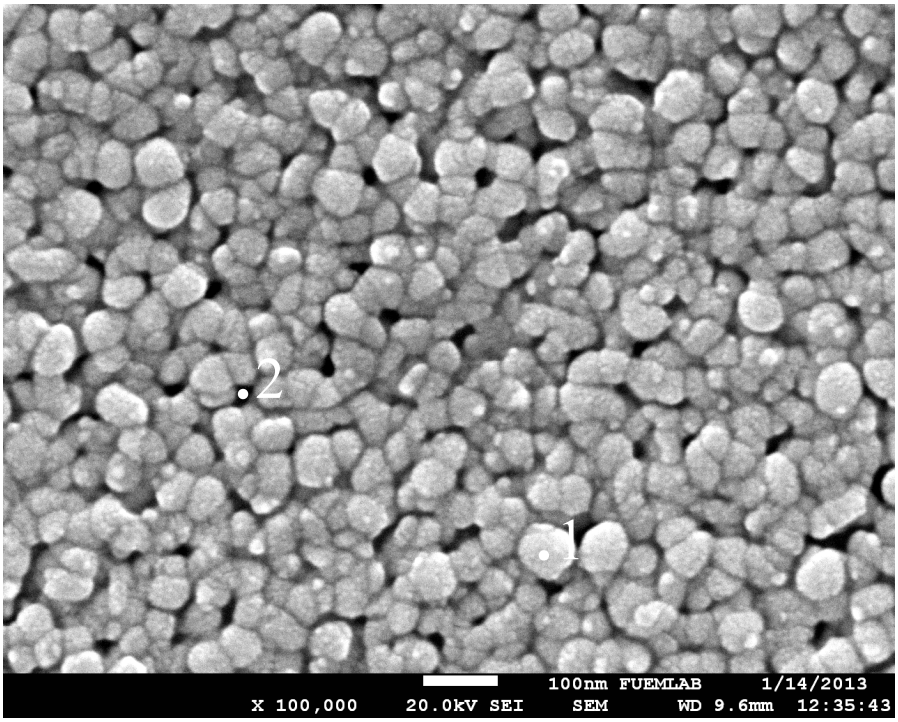
Şekil 7.9. F3 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



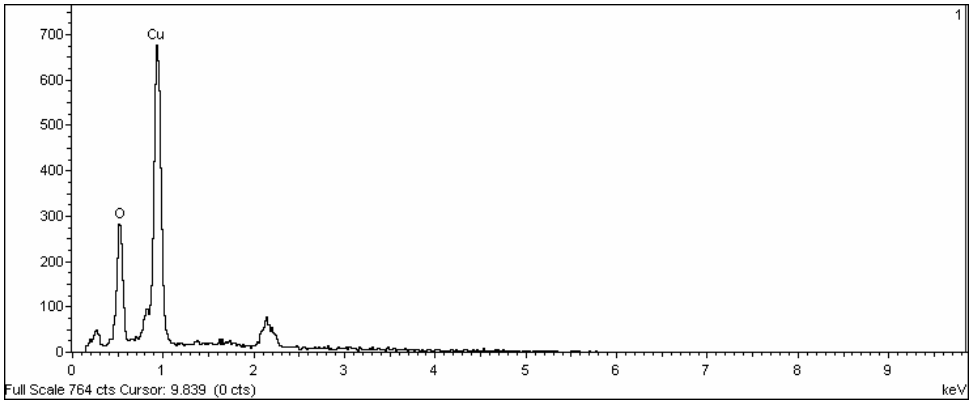
Şekil 7.10. Şekil 7.9'da gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.5. Şekil 7.10'daki EDX spektrumunun sonuçları.

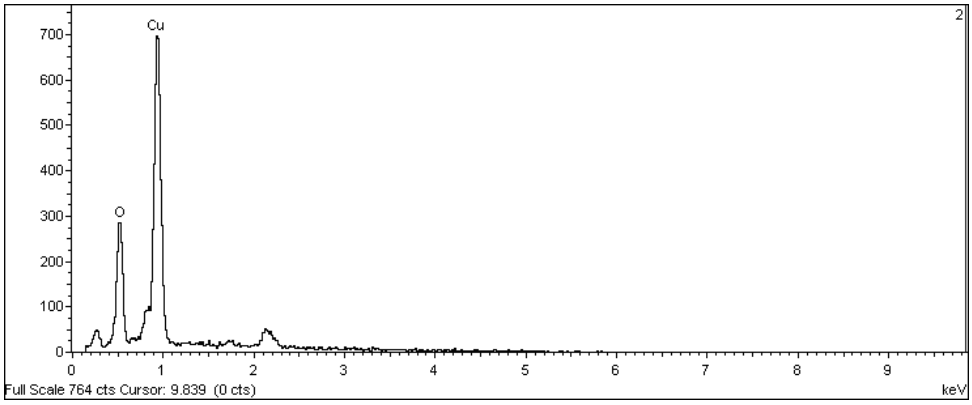
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	80,83	51,50
O	19,17	48,50



Şekil 7.11. Şekil 7.9'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.12. Şekil 7.11'de gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1, **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

Tablo 7.6. Şekil 7.12'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

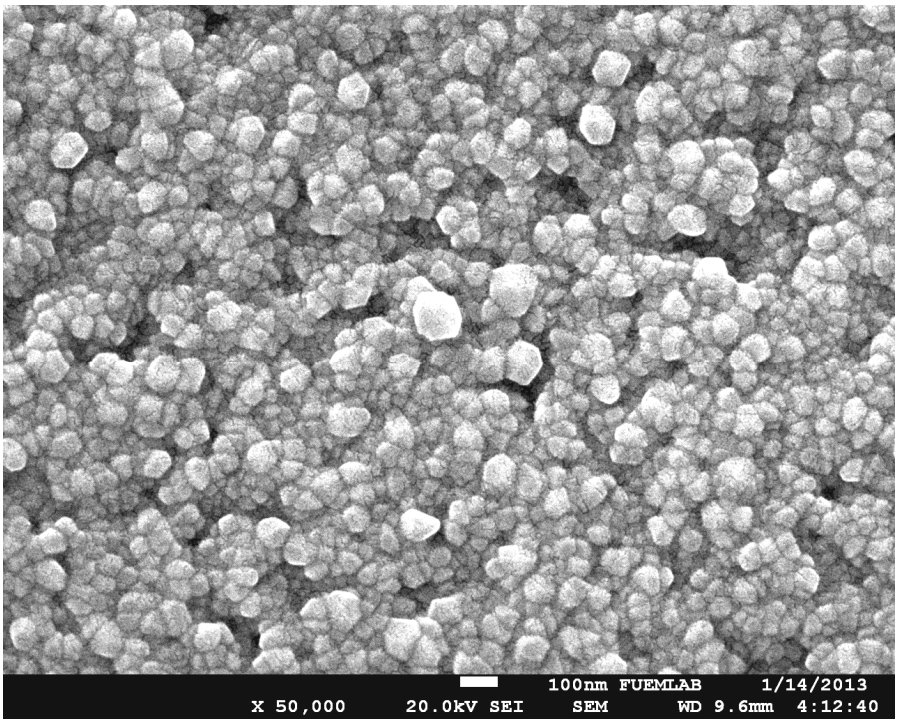
	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	80,78	51,42	80,71	51,30
O	19,22	48,58	19,29	48,70

7.1.4. F4 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

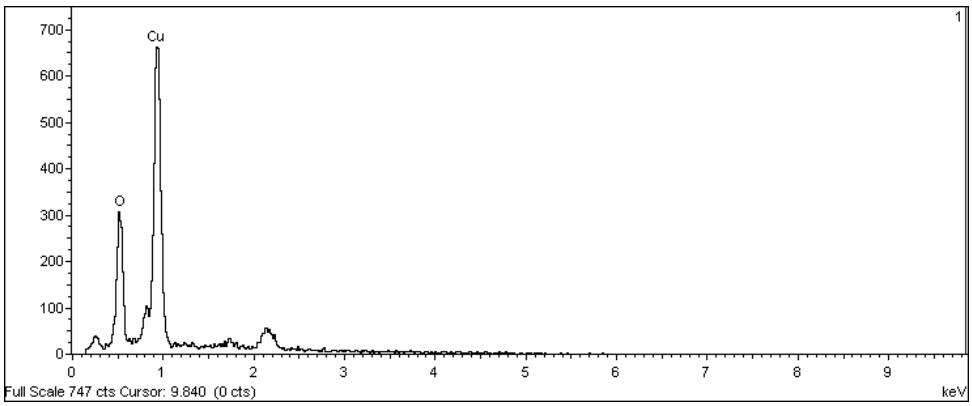
Şekil 7.13, F4 numunesinin x50000 büyütmeli SEM görüntüsünü temsil etmektedir. Yüksek tavlama sıcaklığının etkisiyle, film yapısının daha büyük ve polihedral (çok yüzlü) geometriye sahip bazı tanelerden ibaret olduğu belirlendi. Yüksek sıcaklıklarda büyüyen taneler, çabucak kümeleşir. Birleşme, büyük ve düzensiz şekilli tanelerle sonuçlanır [77]. SEM gözlemlerine dayanarak filmlerdeki morfolojik değişimin, 600 ^{o}C'lik tavlama sıcaklığında daha baskın olduğu belirlendi ve daha yüksek tavlama sıcaklıklarında, tane irileşmesinin meydana geldiği görüldü. F4 filmi için tanelerin boyutu, ~24 ile ~151 nm aralığında değişti. F1, F2 ve F3 film numunelerinin yapıları ile karşılaştırıldığında tavlama sıcaklığına bağlı olarak film yapısındaki boşlukların kaybolmaya başladığı ve farklı genişliklerdeki, çukurlukların belirdiği fark edildi. x50000 büyütmeli yüzey görüntüsünün tamamından alınan EDX spektrumu, Şekil 7.14'te gösterildi. Tablo 7.7'de verilen spektrum sonuçlarından, F4 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 49,40 Cu ve % 50,60 O içerdiği görüldü.

F4 numunesine ait x100000 büyütmeli SEM görüntüsü Şekil 7.15'te verilmektedir. F1, F2 ve F3 numunelerinin morfolojilerine kıyasla F4 filminin yüzey yapısında tane sınırlarının belirginsizleşmeye başladığı görülmektedir. Bu durum, film yapısının bozulmaya başladığının bir işareti olarak değerlendirilebilir. Şekil 7.16.a'da gösterilen EDX spektrumu, Şekil 7.15'teki 1 nolu noktadan, Şekil 7.16.b'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 7.15'teki 2 nolu noktadan alındı ve spektrumların elementsel sonuçları, Tablo 7.8'de verildi. Edinilen sonuçlardan, F4 numunesinin kimyasal yapısının da diğer numunelerinki ile benzer özellik sergilediği görüldü. Film yapısındaki tanenin atomik olarak % 51,75 Cu ve % 48,25 O elementlerinden oluştuğu belirlenirken, çukurluk şeklindeki oluşumun atomik olarak % 42,58 Cu, % 52,93 O ve % 4,50 Si elementlerinden ibaret olduğu tespit edildi. Spektrumda silisyum pikinin görülmesi, SiO_2 bileşimindeki cam alt yapıdan bir katkının sağlandığını işaret etmektedir. EDX sonuçlarından gözlemlenen

oksijenin atomik yüzdesi, film yapısında bulunan ve alt yapıdan ileri gelen oksijen yüzdelerinin toplamıdır. Sağlanan bu katkı ile oksijenin atomik yüzdesi bakırınkine kıyasla artmıştır.



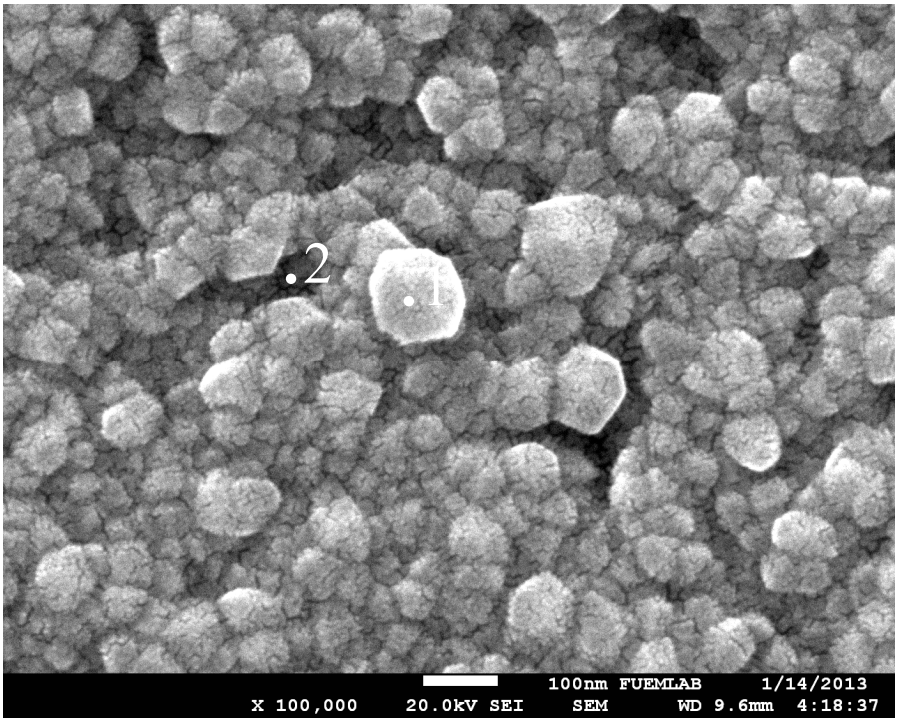
Şekil 7.13. F4 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



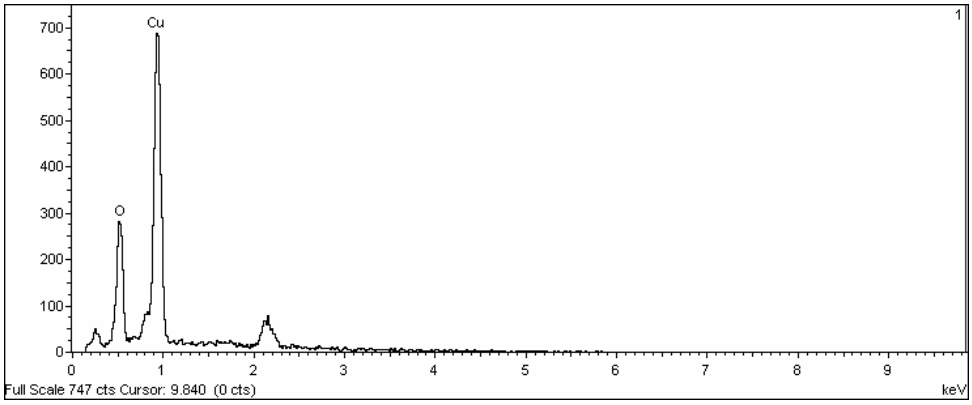
Şekil 7.14. Şekil 7.13'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.7. Şekil 7.14'teki EDX spektrumunun sonuçları.

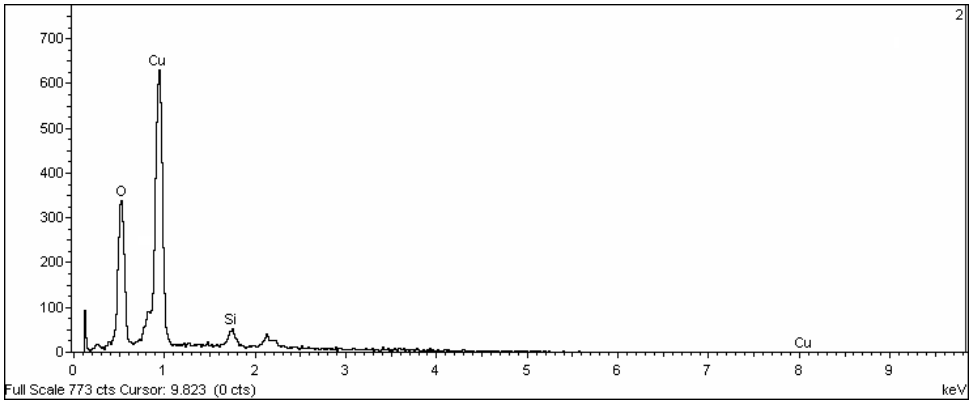
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,49	49,40
O	20,51	50,60



Şekil 7.15. Şekil 7.13'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.16. Şekil 7.15'te gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1, **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

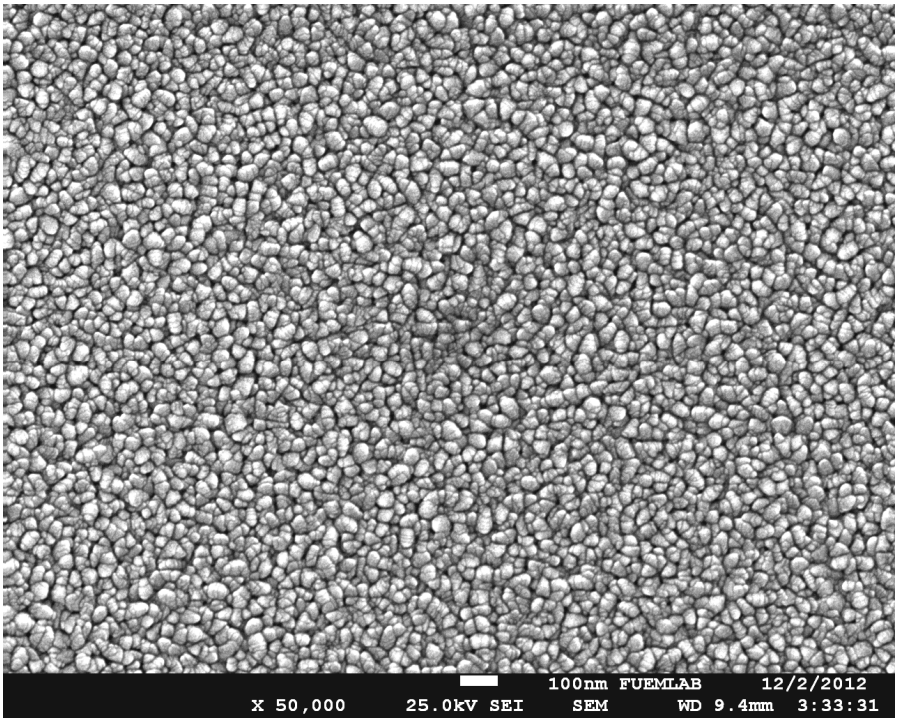
Tablo 7.8. Şekil 7.16'da gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	80,99	51,75	73,55	42,58
O	19,01	48,25	23,02	52,93
Si	-	-	3,43	4,50

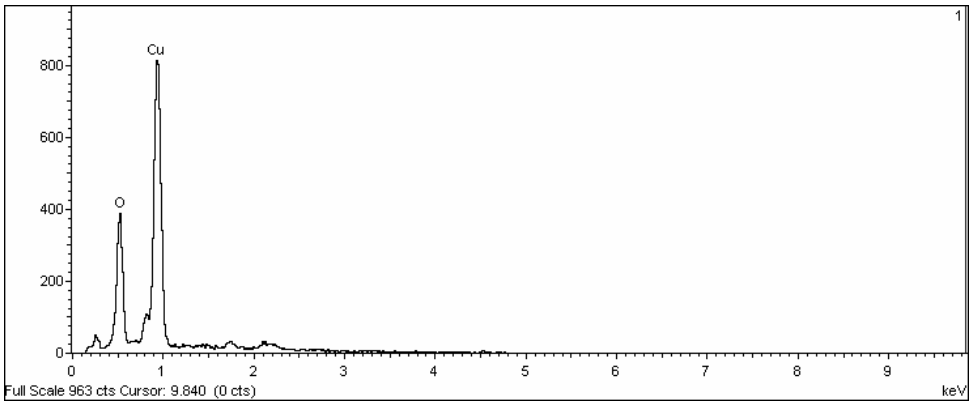
7.1.5. F5 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

Şekil 7.17'de, F5 numunesinin x50000 büyütmedeki SEM görüntüsü gösterilmektedir. Görüntüden görülebildiği gibi, 10 mTorr'luk toplam gaz basıncı altında büyütülen F1 numunesine benzer olarak toplam 15 mTorr'luk gaz basıncı altında büyütülen F5 numunesinin yüzey yapısı da rasgele yönelimli tanelerden ve bu taneler arasındaki boşluklardan oluşmaktadır. F5 ince filminin yüzey morfolojisi görüntüleri, boyut ve şekil bakımından nanotanelerin homojen ve rasgele bir dağılımına sahip yoğun bir yüzey morfolojisini gösterdi. Tane boyutu, ~7 ile ~60 nm aralığında değişti. Büyütme işlemi esnasında, toplam gaz basıncının artmasıyla tane boyutunun azaldığı sonucuna ulaşıldı. F5 ince film numunesinin yüzey yapısındaki boşluk genişliğinin de F1 numunesinin yapısındakine kıyasla az olduğu gözlemlendi. Şekil 7.18'de, Şekil 7.17'deki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu sunuldu. Spektrum sonuçları, Tablo 7.9'da verildi ve sonuçlardan, F5 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 49,49 Cu ve % 50,51 O içerdiği görüldü.

Şekil 7.19'da verilen film yüzeyinin x100000 büyütmeli SEM görüntüsüne bakıldığında, bazı sıralanmış küçük tanelerin sıkı bir şekilde istiflenmesiyle, büyük tanelerin oluştuğu gözlemlendi. Tanelerin ve boşlukların kimyasal bileşimlerini belirlemek için yüzey üzerinde farklı noktalardan EDX spektrumları alındı. Şekil 7.20.a'da gösterilen EDX spektrumu Şekil 7.19'daki 1 nolu noktadan, Şekil 7.20.b'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 7.19'daki 2 nolu noktadan alındı. Spektrum sonuçları, Tablo 7.10'da verilmektedir. İncelenen film yüzeyindeki tane, atomik olarak % 50,15 Cu ve % 49,85 O elementi içerirken, boşluk yapısı atomik olarak % 49,50 Cu ve % 50,50 O elementinden meydana gelmiştir. EDX analizi sonuçlarından boşluk olarak görünen 2 nolu yapının iç kısmında CuO yapının var olduğu anlaşıldı. Film yapısında ikinci bir fazın, safsızlığın veya alt yapıdan ileri gelen bir katkının bulunmadığı tespit edildi.



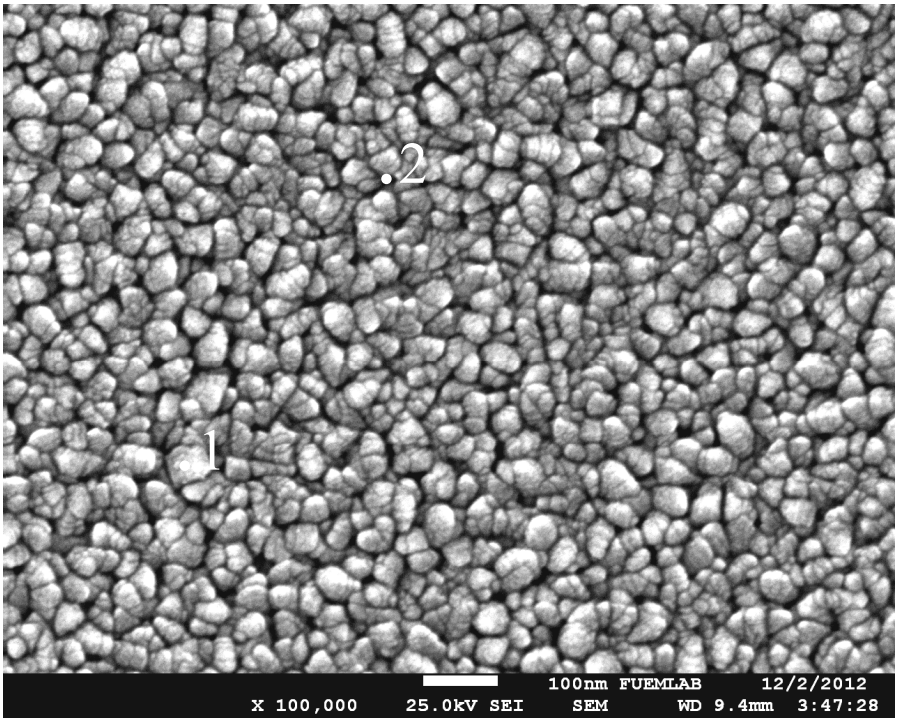
Şekil 7.17. F5 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



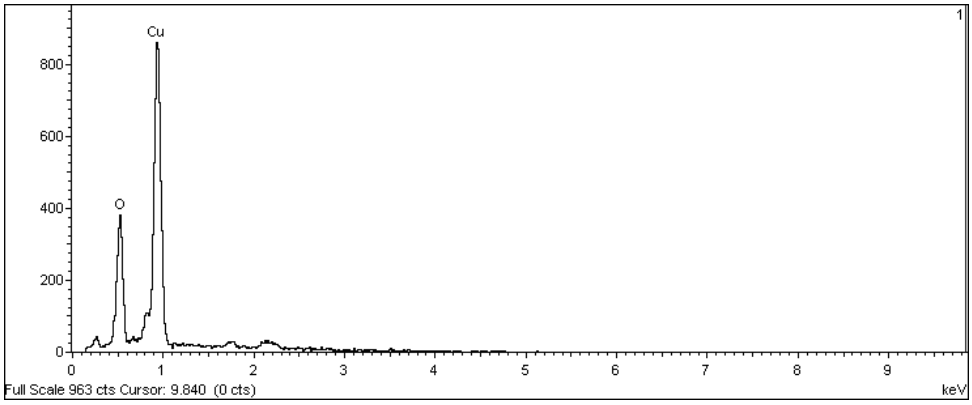
Şekil 7.18. Şekil 7.17'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.9. Şekil 7.18'deki EDX spektrumunun sonuçları.

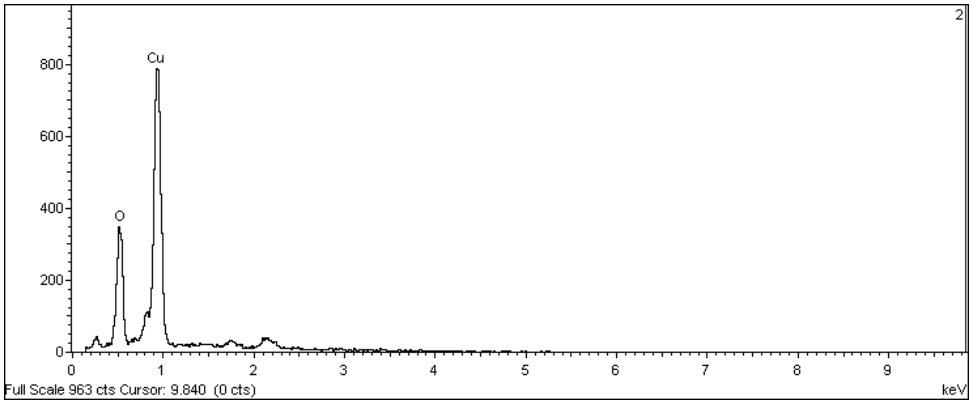
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,56	49,49
O	20,44	50,51



Şekil 7.19. F5 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.20. Şekil 7.19'da gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1, **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

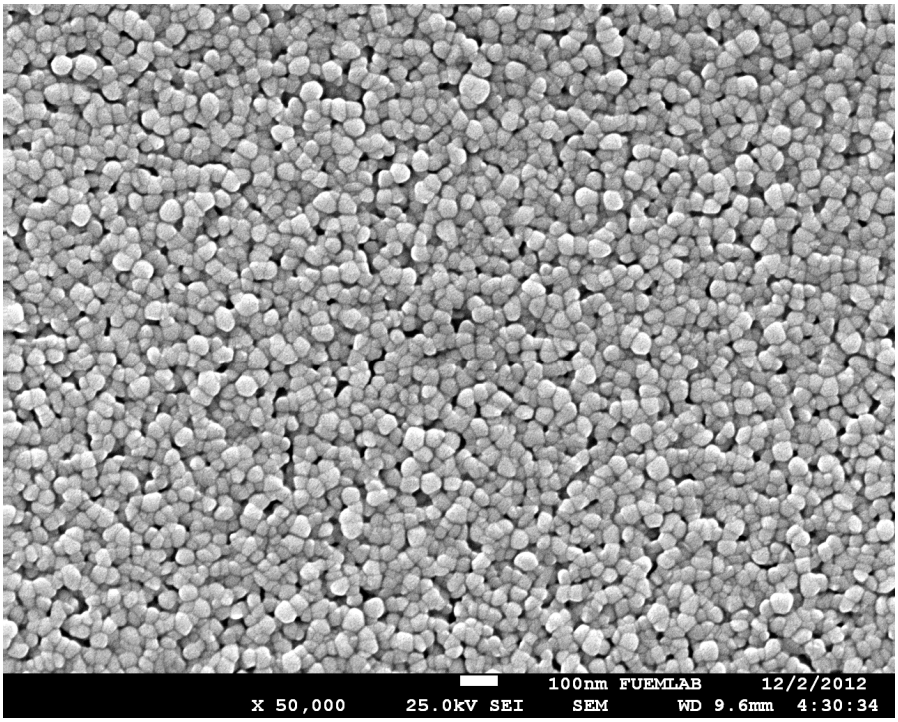
Tablo 7.10. Şekil 7.20'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,98	50,15	79,57	49,50
O	20,02	49,85	20,43	50,50

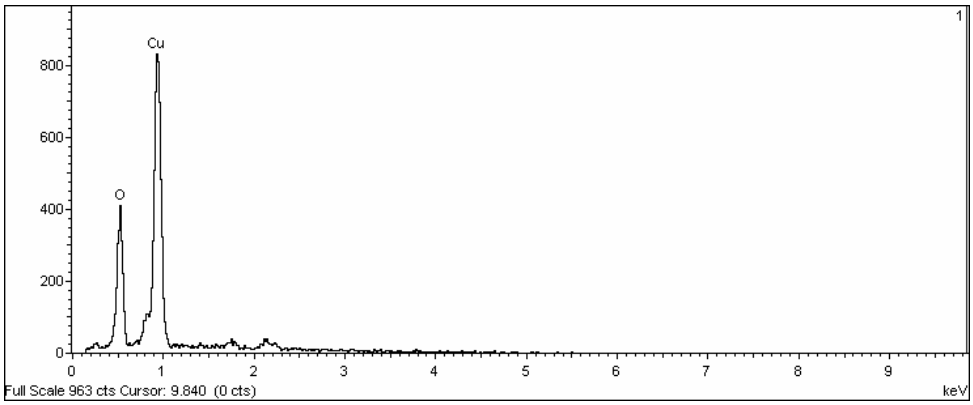
7.1.6. F6 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

F6 numunesinin x50000 büyütmeli SEM görüntüsü, Şekil 7.21'de verilmektedir. F5 numunesine kıyasla F6 numunesinin yapısını oluşturan tanelerin daha pürüzsüz ve düzgün bir şekle sahip oldukları görüldü. Taneler, küresel bir şekli ve tekdüze tane boyutunu alma eğilimindelerdir. Tavlama süresinin etkisiyle, nanoboyutlu tanelerin kümelenmeleri ve birleşmeleri ile daha büyük taneler oluşmuştur. F5 filminin morfolojisindeki sıralanmış küçük taneler, F6 filminin yapısında artık gözlenmemektedir. F6 filminde, birleşme aşamasındaki sıralanmış büyük tanelerin varlığı söz konusudur. Tane boyutunun ~15 ile ~88 nm aralığında değiştiği belirlendi. En büyük boyuta sahip olan tanenin, farklı üç tanenin birleşmesiyle oluştuğu açıkça görülebilmektedir. Tanelerin rasgele dağılımı, görünüm ve boyut bakımından tane büyümesinin izotropik olduğunu gösteren rasgele çekirdeklenme mekanizmasını ve tanelerin rasgele yönelimini ortaya koymuştur [17]. F6 filmi yapısında da boşlukların olduğu görüldü ve F5 numunesinin yapısındakine kıyasla boşluk genişliklerinin arttığı gözlemlendi. Şekil 7.22'de, Şekil 7.21'deki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu gösterildi. Tablo 7.11'de verilen spektrum sonuçlarından, F6 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 49,30 Cu ve % 50,70 O içerdiği görüldü.

F6 numunesinde film yüzeyini ayrıntılı olarak gösteren x100000 büyütmeli SEM görüntüsü, Şekil 7.23'te verildi. Film morfolojisini oluşturan yapıların biri üzerinden alınan noktasal EDX spektrumları sonuçları, Tablo 7.12'de verildi. Tane üzerinden alınan spektrum sonucu, atomik olarak % 48,98 Cu ve % 51,02 O elementlerini gösterirken, boşluktan alınan spektrum sonucu atomik olarak % 48,08 Cu ve % 51,92 O elementlerini işaret etti. Film yapısında Cu_2O veya Cu_4O_3 gibi herhangi bir ikinci bir faza veya safsızlığa rastlanmadı.



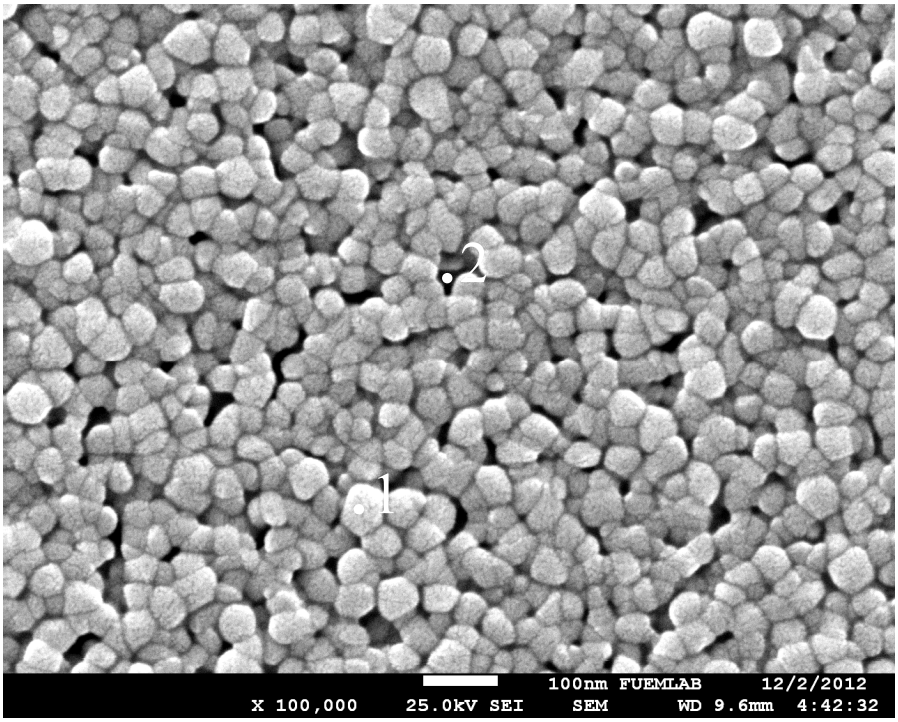
Şekil 7.21. F6 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



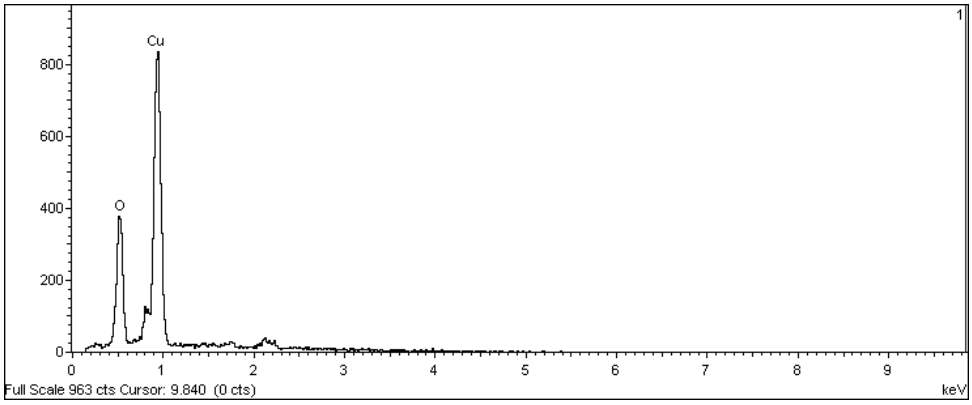
Şekil 7.22. Şekil 7.21'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.11. Şekil 7.22'deki EDX spektrumunun sonuçları.

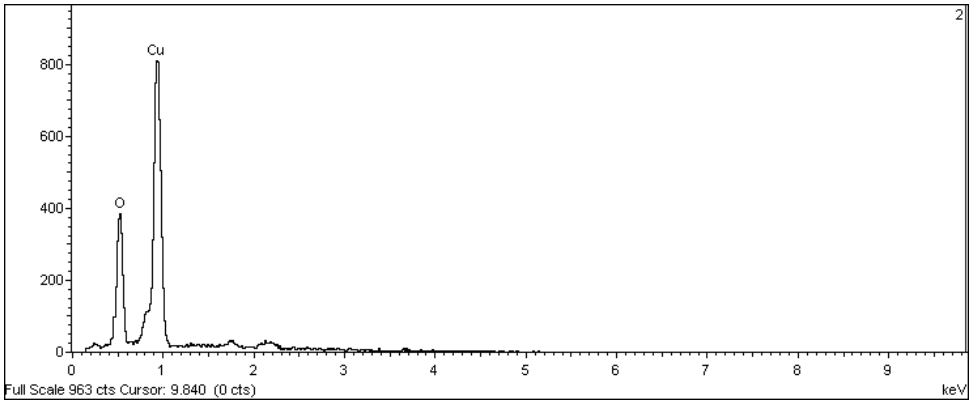
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,43	49,30
O	20,57	50,70



Şekil 7.23. Şekil 7.21'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.24. Şekil 7.23'te gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1 **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

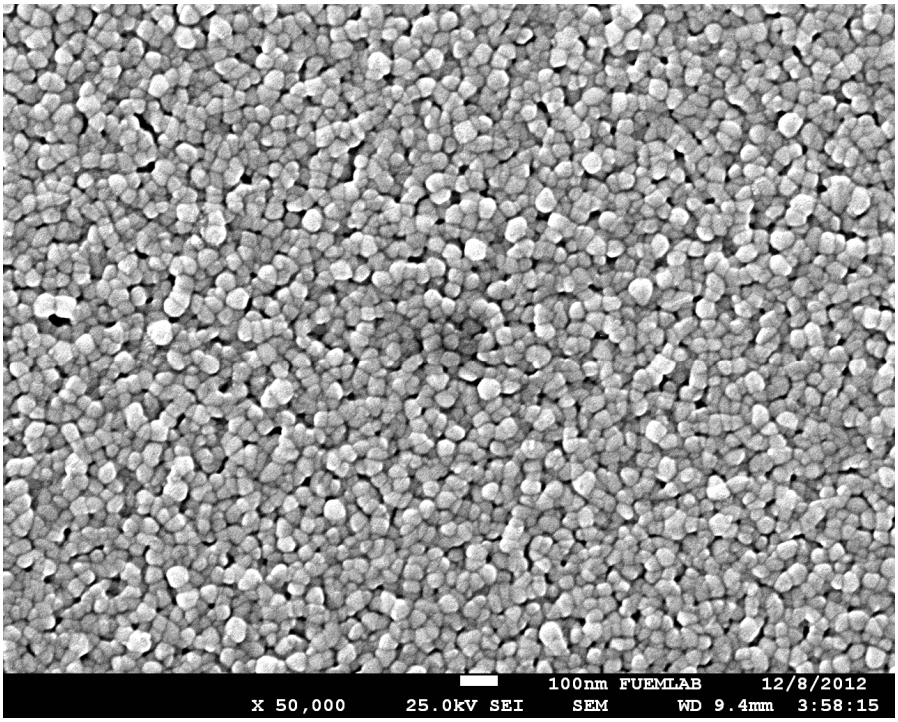
Tablo 7.12. Şekil 7.24'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,22	48,98	78,62	48,08
O	20,78	51,02	21,38	51,92

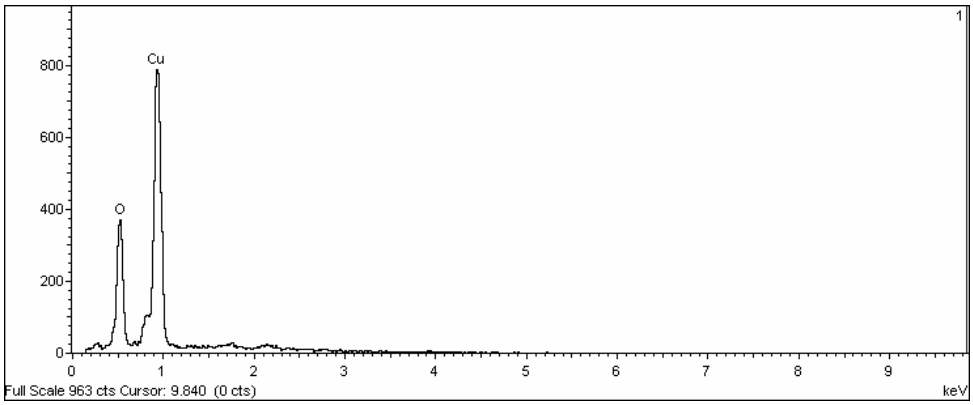
7.1.7. F7 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

Şekil 7.25, F7 numunesinin x50000 büyütmede elde edilen SEM görüntüsüdür. Görüntüden görülebildiği gibi, F7 numunesinin yüzey yapısındaki tanelerin şekli, F6 numunesininki ile benzerlik gösterdi. Taneler boyutsal bakımdan, tekdüze olma eğilimi sergilemektelerdir. Tanelerin büyüklüğü ~10 ile ~72 nm aralığında değişirken, F5 ve F6 numunelerine kıyasla boşluk yoğunluğunun azaldığı gözlemlendi. F6 filminin yüzey yapısına benzer olarak F7 filminin yapısında bulunan sıralı büyük tanelerin, birleşme aşamasında olduğu görüldü. Şekil 7.26, F7 numunesinin x50000 büyütmeli film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumunu göstermektedir. Tablo 7.13'te verilen spektrum sonuçlarından, F7 numunesinde, yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 49,14 Cu ve % 50,86 O içerdiği görüldü.

Tavlama süresinin, F7 ince film numunesinin yapısında meydana getirdiği değişiklikleri net bir şekilde gösteren x100000 büyütmeli SEM görüntüsü Şekil 7.27'de verildi. Film morfolojisinde, farklı noktalardan alınan EDX spektrumları Şekil 7.28'de, spektrum sonuçları Tablo 7.14'te verildi. Film yapısını meydana getiren tanelerden biri üzerinden alınan 1 nolu spektrum sonucunda tanenin, % 48,73 Cu ve % 51,27 O elementlerinden oluştuğu belirlendi. Morfolojideki boşluklardan biri üzerinden alınan 2 nolu noktasal spektrum sonucunda boşluk içerisinde atomik olarak % 49,48 Cu ve % 50,52 O elementlerinden oluşan bir yapının olduğu tespit edildi. Her iki noktasal EDX spektrumundan elde edilen sonuçların birbirine yakın oldukları bulundu.



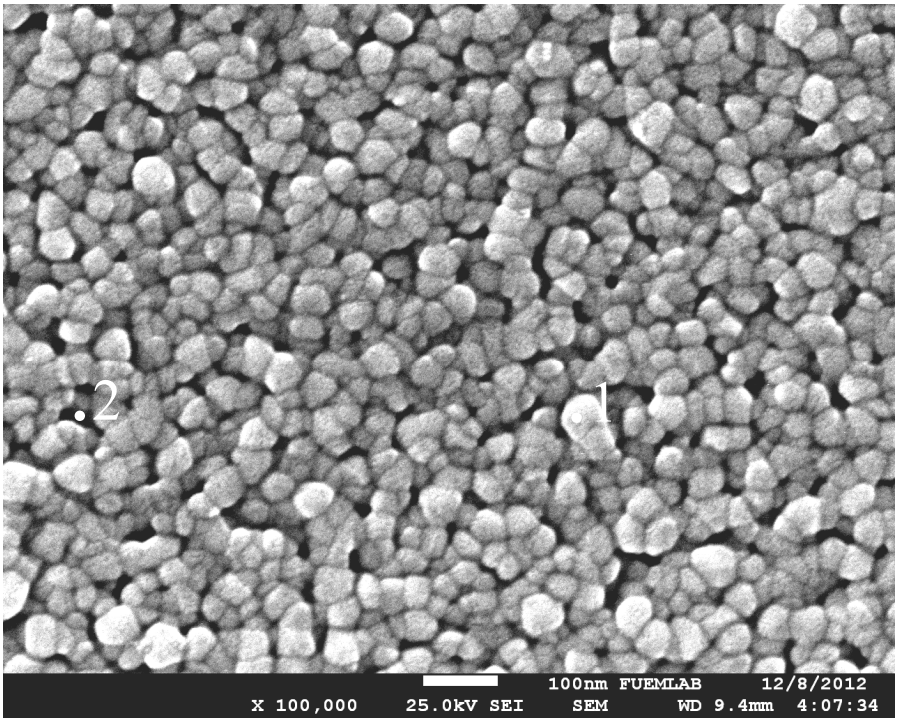
Şekil 7.25. F7 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



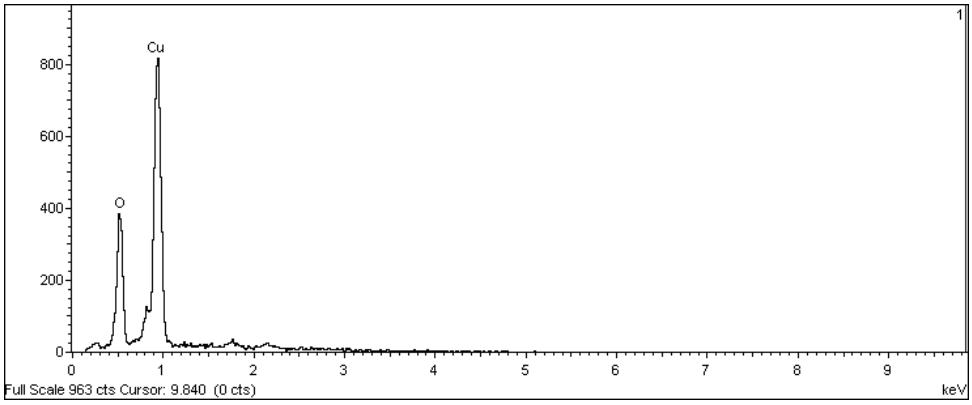
Şekil 7.26. Şekil 7.25'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.13. Şekil 7.26'daki EDX spektrumunun sonuçları.

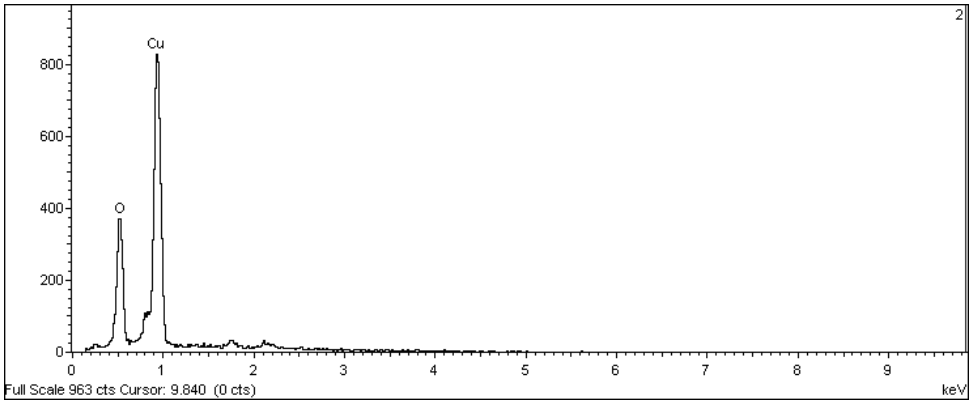
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,33	49,14
O	20,67	50,86



Şekil 7.27. Şekil 7.25'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.28. Şekil 7.27'de gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1 **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

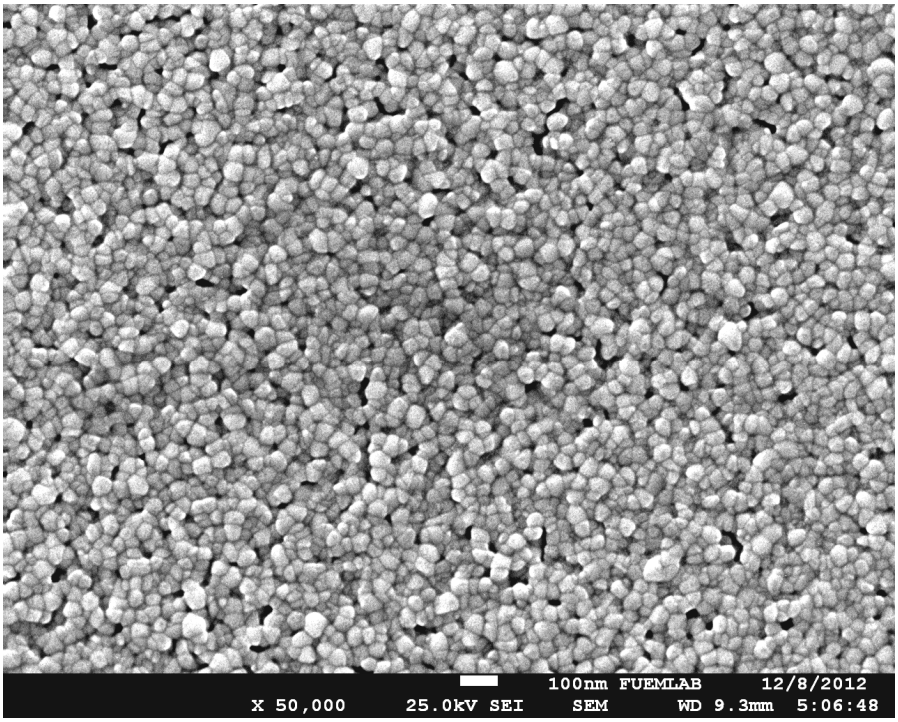
Tablo 7.14. Şekil 7.28'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

	Spektrum 1		**Spektrum 2**	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,06	48,73	79,55	49,48
O	20,94	51,27	20,45	50,52

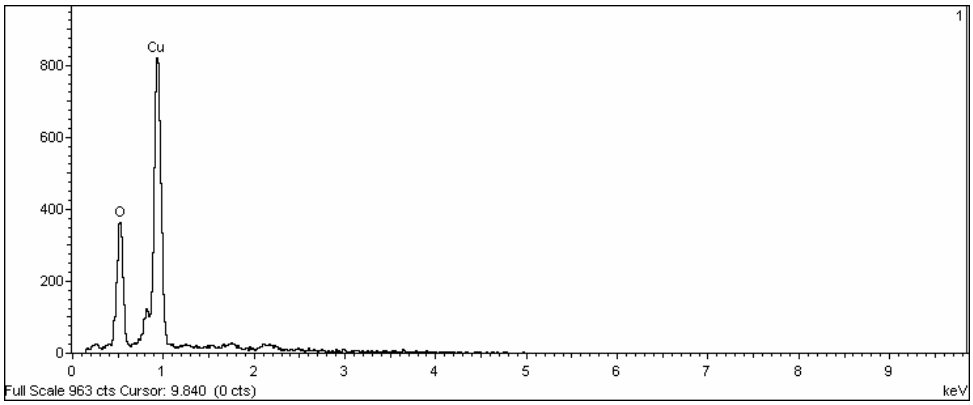
7.1.8. F8 Numunesinin SEM Analizleri ve EDX Verileri

F8 numunesinin x50000 büyütmedeki SEM görüntüsü, Şekil 7.29'da verilmektedir. Diğer filmlerin morfolojilerine benzer olarak yüzey yapısının rasgele yönelmiş tanelerden ve taneler arasındaki boşluklardan oluştuğu görüldü. Taneler, ~13 ile ~99 nm aralığında farklı büyüklüklere sahiptir. En büyük boyuta sahip olan tanenin, farklı tanelerin birleşmesiyle oluştuğu ve birleşme işleminin devam ettiği gözlemlendi. Şekil 7.29'daki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu, Şekil 7.30'da verildi. Tablo 7.15'te kaydedilen spektrum sonuçlarına bakıldığında, F8 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 49,76 Cu ve % 50,24 O içerdiği görüldü.

Şekil 7.31'de, F8 numunesinin x100000 büyütmeli SEM görüntüsü verildi. Görüntü üzerindeki farklı noktalardan EDX spektrumları alındı. Şekil 7.32.a'da gösterilen spektrum Şekil 7.31'deki 1 nolu noktadan, Şekil 7.32.b'de gösterilen spektrum Şekil 7.31'deki 2 nolu noktadan alındı. Tablo 7.16'da verilen spektrum sonuçlarına bakıldığında, film yapısını meydana getiren tanelerin atomik olarak % 48,25 Cu ve % 51,75 O elementlerinden oluştuğu tespit edildi. EDX sonuçlarından, boşluk içerisinde CuO yapının var olduğu anlaşıldı. Film yapısında, tavlama şartlarının etkisiyle oluşan ikinci bir bakır oksit fazı veya safsızlık görülmedi.



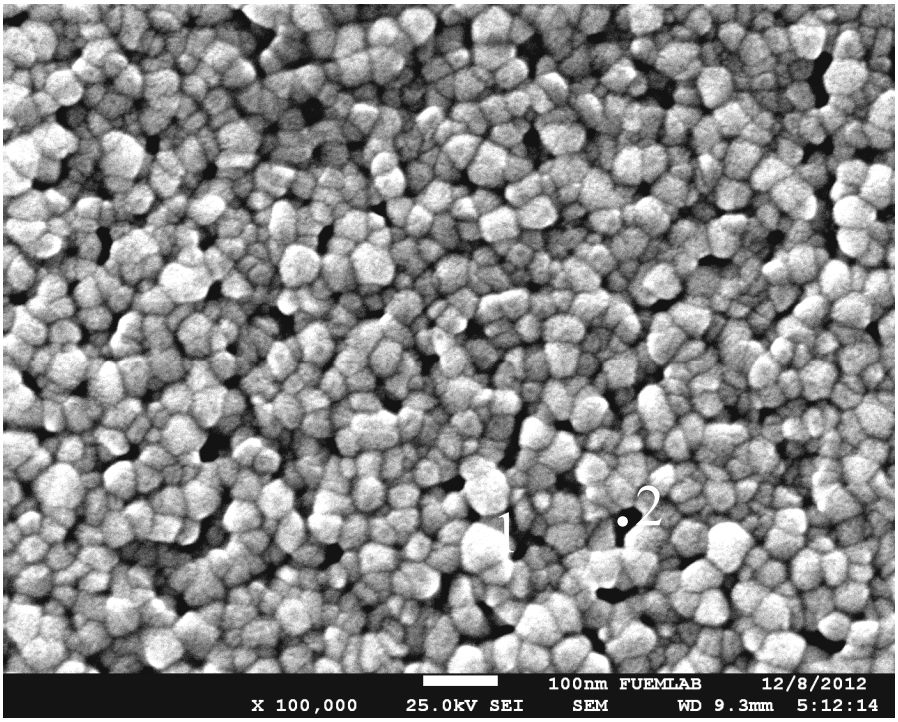
Şekil 7.29. F8 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.



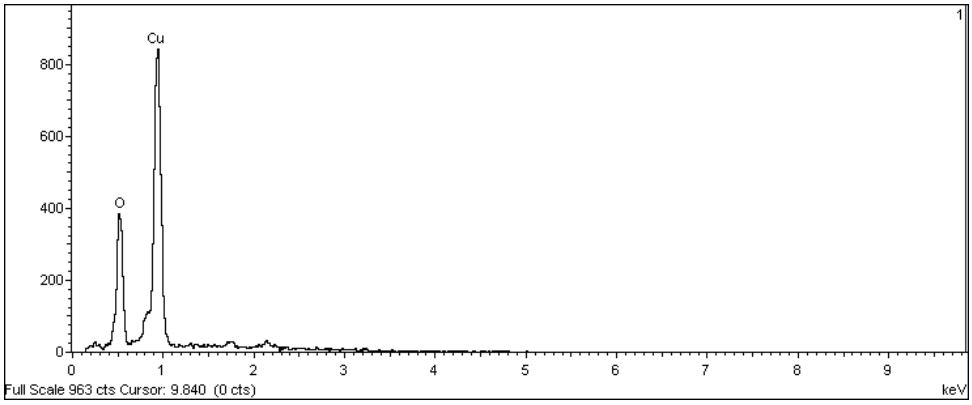
Şekil 7.30. Şekil 7.29'da gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.

Tablo 7.15. Şekil 7.30'daki EDX spektrumunun sonuçları.

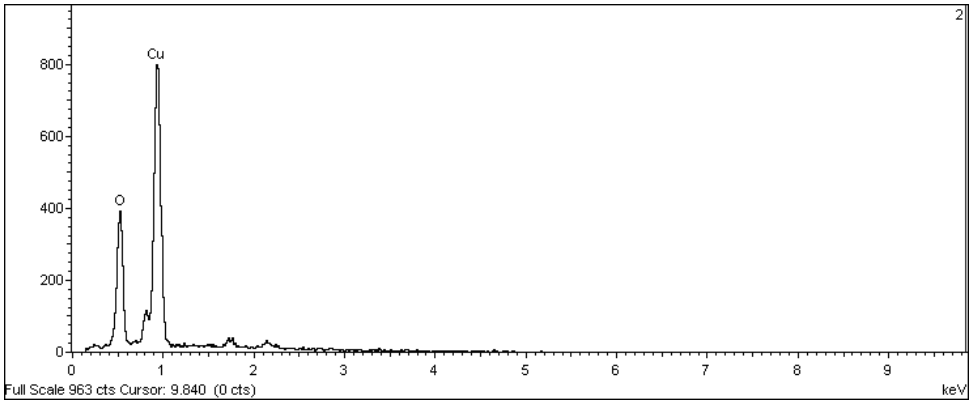
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	79,73	49,76
O	20,27	50,24



Şekil 7.31. Şekil 7.29'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.32. Şekil 7.31'de gösterilen film yüzeyinin **(a)** 1 **(b)** 2 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.

Tablo 7.16. Şekil 7.32'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.

	Spektrum 1		Spektrum 2	
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
Cu	78,74	48,25	78,15	47,39
O	21,26	51,75	21,85	52,61

7.2. XRD Analizleri

7.2.1. Tavlanan ve Tavlanmayan F1 Numunelerinin XRD Analizleri

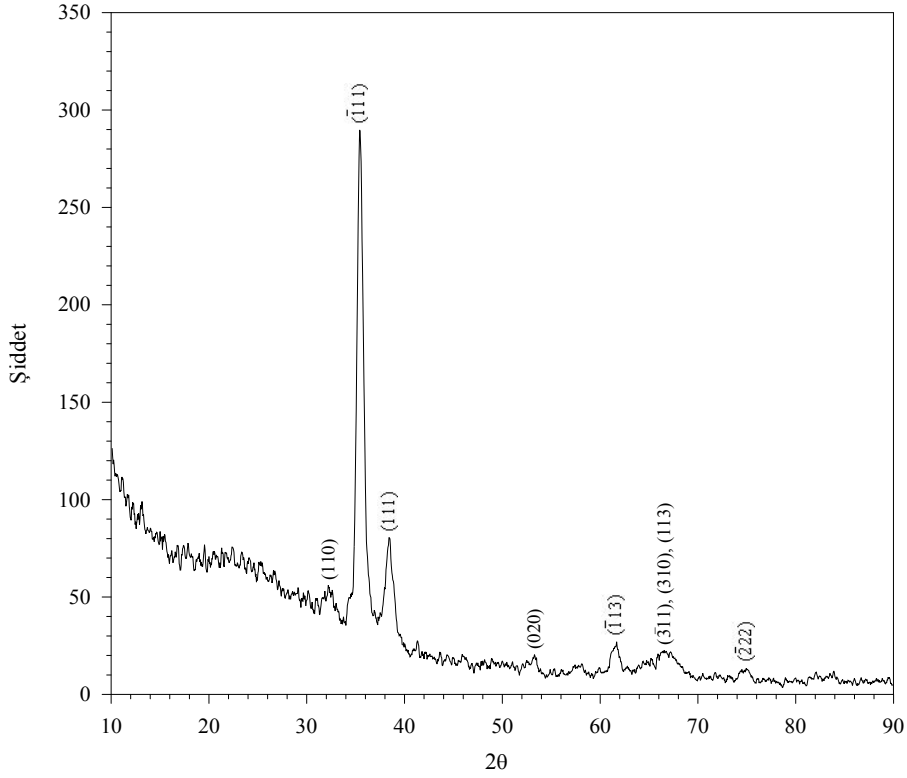
Sıcaklığa bağlı olarak tavlanan ve tavlanmayan F1 ince filmlerinin, elementel bileşimlerini belirleyen EDX analizi sonuçlarını doğrulamak amacıyla, XRD analizleri ile faz tayini yapıldı. Analiz sonrasında elde edilen, X-ışınları difraksiyon desenleri F1, F2, F3 ve F4 ince filmleri için sırasıyla Şekil 7.33, Şekil 7.34, Şekil 7.35 ve Şekil 7.36'da verildi. XRD desenlerinden, filmlerin hepsinin polikristal olduğu görüldü. Filmlerin difraksiyon pikleri $a = 4{,}6797\,\text{Å},\ b = 3{,}4314\,\text{Å},\ c = 5{,}1362\,\text{Å},\ \beta = 99{,}262^{o}$ örgü parametrelerine sahip, monoklinik CuO fazı ile eşleştiği için X-ışını difraktogramlarında gözlemlenen pikler, 01-080-0076 nolu JCPDS kartı kullanılarak indislendi. Analizler sonucunda elde ettiğimiz difraksiyon desenleri, başka araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir [78-82]. Büyütme işlemi esnasında kullanılan, sıçratma tekniği parametrelerinin veya büyütüldükten sonra filmlere uygulanan tavlama işleminin etkisine bağlı olarak filmlerin yapısında, Cu_2O veya Cu_4O_3 gibi ikinci bir fazın olmadığı belirlendi. Numunelerin hava ortamında, 600 ^{o}C'lik sıcaklığa kadar tavlanması, filmlerin bileşimini ve fazını etkilemedi. XRD desenlerinde fazlalık piklerin bulunmaması, filmlerin yapısında safsızlıkların olmadığını işaret etmektedir. Bununla birlikte genellikle, 69^{o} civarında beliren alt yapıya ait bir silisyum piki de gözlemlenmedi. X-ışını difraktogramlarından bulunan sonuçlar filmlerin hepsinin, CuO tek fazından ibaret olduğunu ortaya koydu. EDX analizinden edinilen elementel sonuçların doğruluğu da ispatlamış oldu.

Tavlanan ve tavlanmayan F1 ince filmlerinin XRD desenlerinden, en kuvvetli yansımanın $(\bar{1}11)$ düzleminden gerçekleştiği belirlendi. Piklerin keskinliği, iyi bir kristalleşmenin gerçekleştiğini ve kristalleşmenin kalitesine işaret etmektedir [16, 83, 84]. Daha yüksek tavlama sıcaklığı, filmlerdeki kusurların azalmasına neden olabilecek daha

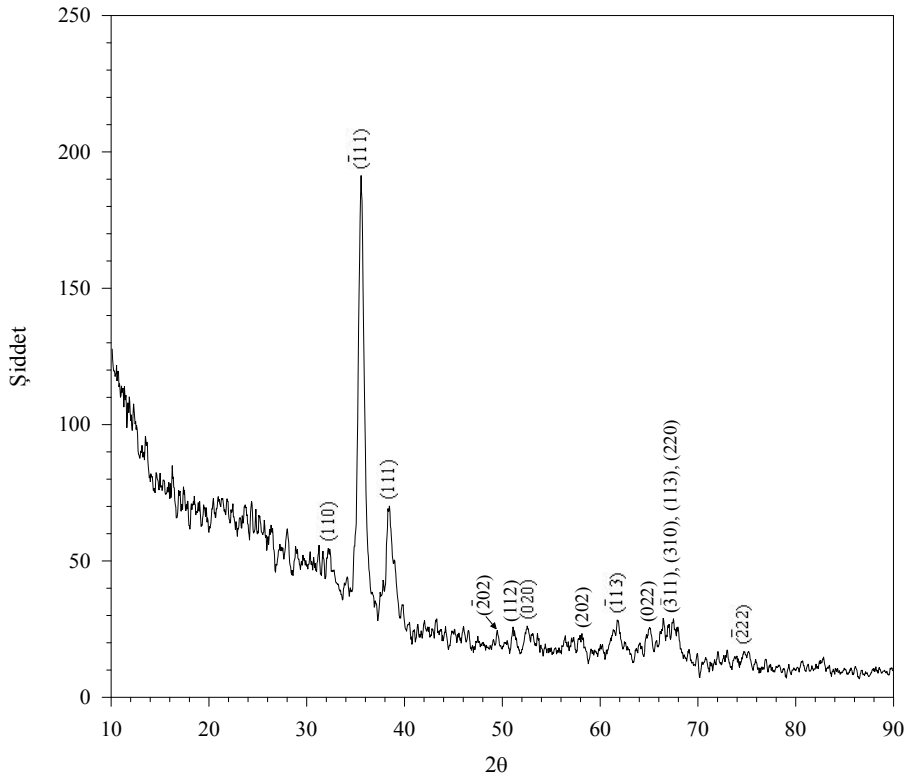
fazla enerji sağlar ve kristal kalitesini iyileştirilir [75]. Açıkça, tavlama sıcaklığının artması, yapıdaki kusurların ve tuzakların sayısında azalmaya neden oldu [85]. XRD piklerinin şiddeti, ince filmlerin kristalizasyon kalitesini, yoğunluğunu ve kalınlığını kapsayan birçok faktörle bağlantılıdır [86]. Analiz esnasında, aynı şartlar altında, aynı numunenin farklı boyutları üzerinden alınan XRD desenlerindeki pik şiddetlerinin aynı olmadığı gözlemlendi. Dolayısıyla numune boyutlarındaki faklılıkları ihmal ederek piklerin şiddetinde meydan gelen değişikliği, yalnızca tavlama sıcaklığının etkisine bağlamak doğru değildir.

Filmlerin tavlanmasıyla, F1 numunesine ait XRD desenindeki piklerin konumlarında, dikkate değer bir kaymanın meydana geldiği belirlendi. Tavlanmayan F1 ince filmi için referans olarak alınan ve 35,45^{o}'lik 2θ açısında görülen $(\bar{1}11)$ pikinin konumu, F2, F3 ve F4 ince filmlerine ait desenlerde, sırasıyla 35,60^{o}, 35,70^{o} ve 35,65^{o}'lik difraksiyon açılarına kaydı. Pik konumlarındaki kayma, filmlerdeki gerilmeden kaynaklanan, düşük kristal örgü deformasyonunu işaret eder [87]. Tavlama sıcaklığı değerine bağlı olarak difraksiyon piklerinin konumundaki benzer kaymalar, çinko oksit ince filmlerin XRD desenlerinde de gözlemlenmiştir [88].

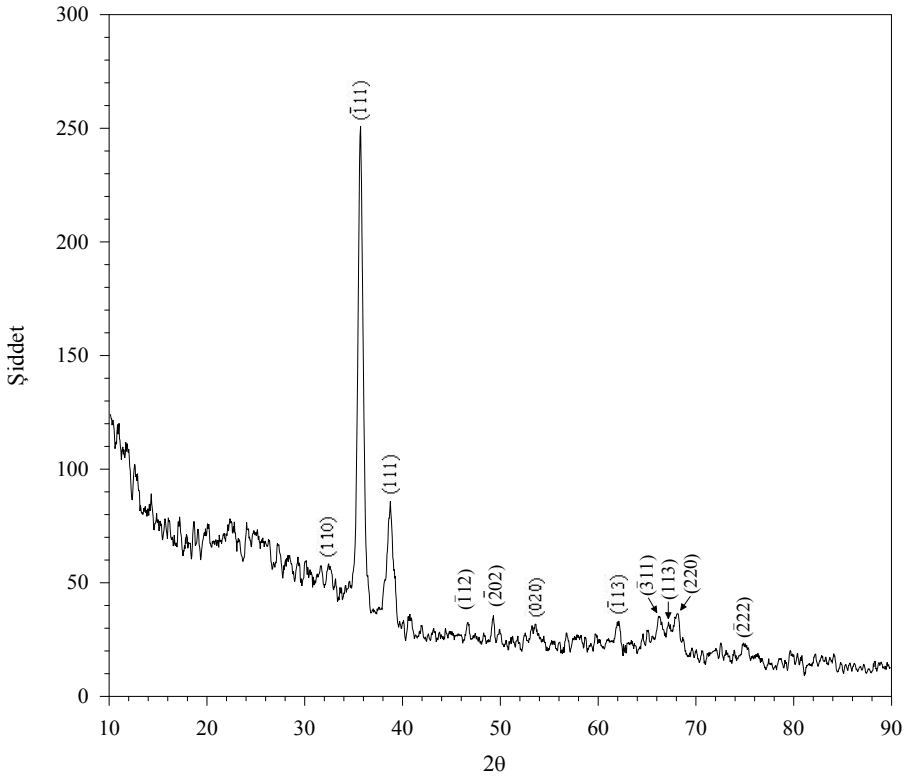
F1 filminin difraktogramında, ayırt edilemeyen, ardışık olarak birbirlerine yakın difraksiyon açılarında gözlemlenen, $(\bar{3}11)$, (310), (113) ve (220) yansıma düzlemlerine ait zayıf difraksiyon pikleri, tavlamanın etkisiyle belirginleşmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak farklı yansıma düzlemlerine uygun yeni piklerin gözlemlenmesi, tavlanan F1 filmlerinde yeni yönelimlerin ortaya çıktığını işaret eder.



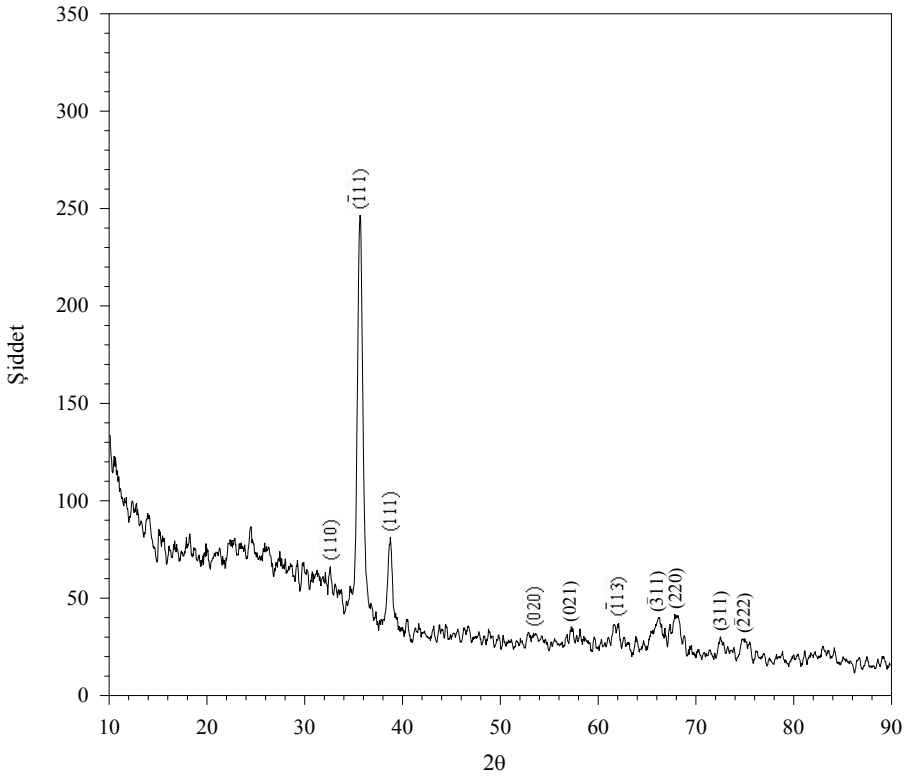
Şekil 7.33. F1 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.



Şekil 7.34. F2 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.



Şekil 7.35. F3 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.



Şekil 7.36. F4 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.

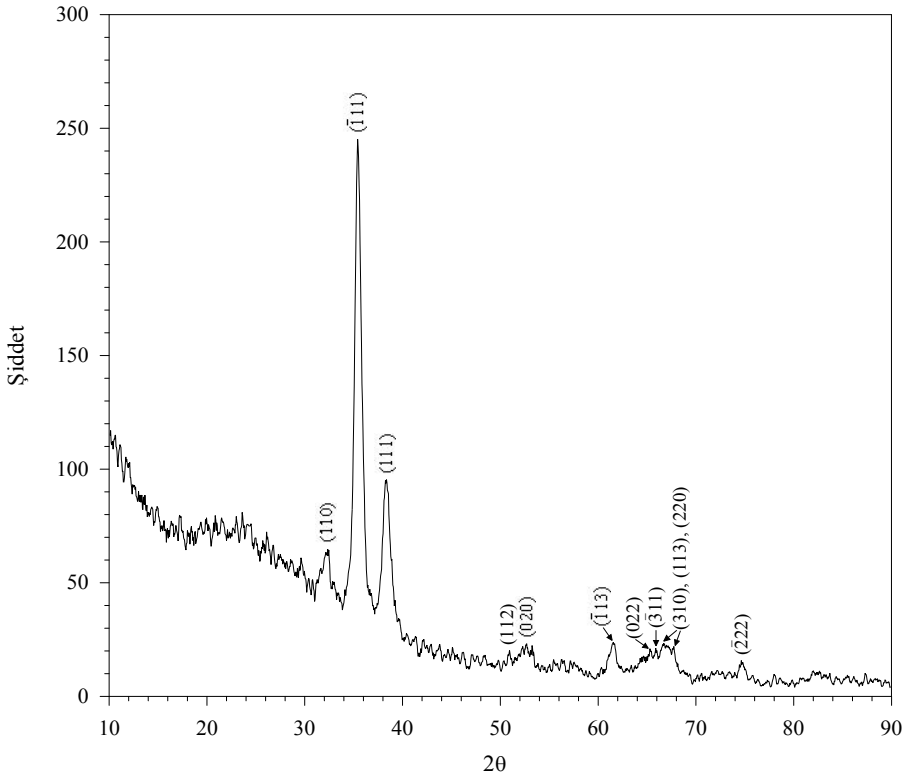
7.2.2. Tavlanan ve Tavlanmayan F5 Numunelerinin XRD Analizleri

Zamana bağlı olarak tavlanan ve tavlanmayan F5 ince filmlerinin, XRD analizlerinden edinilen difraksiyon desenleri F5, F6, F7 ve F8 ince filmleri için sırasıyla Şekil 7.37, Şekil 7.38, Şekil 7.39 ve Şekil 7.40'da gösterildi. Sıcaklığa bağlı tavlama sonuçları ile benzer olarak 10^o-90^o difraksiyon açısı aralığında tüm filmlerin, polikristal olduğu görüldü. XRD desenlerindeki difraksiyon pikleri, 01-080-0076 nolu JCPDS kartı kullanılarak indislendi. Filmlerin tamamının monoklinik bir kristal yapıya sahip, tek fazlı CuO'ten ibaret olduğu belirlendi. Bu sonuçlar, EDX analizleri ile elde edilen verileri doğruladı. Büyütme işlemi esnasında kullanılan 15 mTorr'luk toplam gaz basıncı içerisinde, oksijenin kısmi basıncının ve gaz akış hızının doğru belirlenmesi, alt yapı sıcaklığı ile sıçratma gücünün uygun seçilmesi, istenilen tek fazlı CuO filmlerin büyütülmesini mümkün kılmıştır. Zamana bağlı tavlama işlemi, filmdeki yönelimlerde bazı değişikliklere neden olmasına rağmen, filmlerin kristal yapısını ve fazını değiştirmedi. 400 ^{o}C'lik sabit sıcaklıkta, filmlerin 6 saat boyunca tavlanması, filmlerin kimyasal bileşimi ve kristal fazı etkilemedi. XRD desenlerinde, safsızlıklara veya cam alt yapıya ait fazladan bir pik gözlemlenmedi.

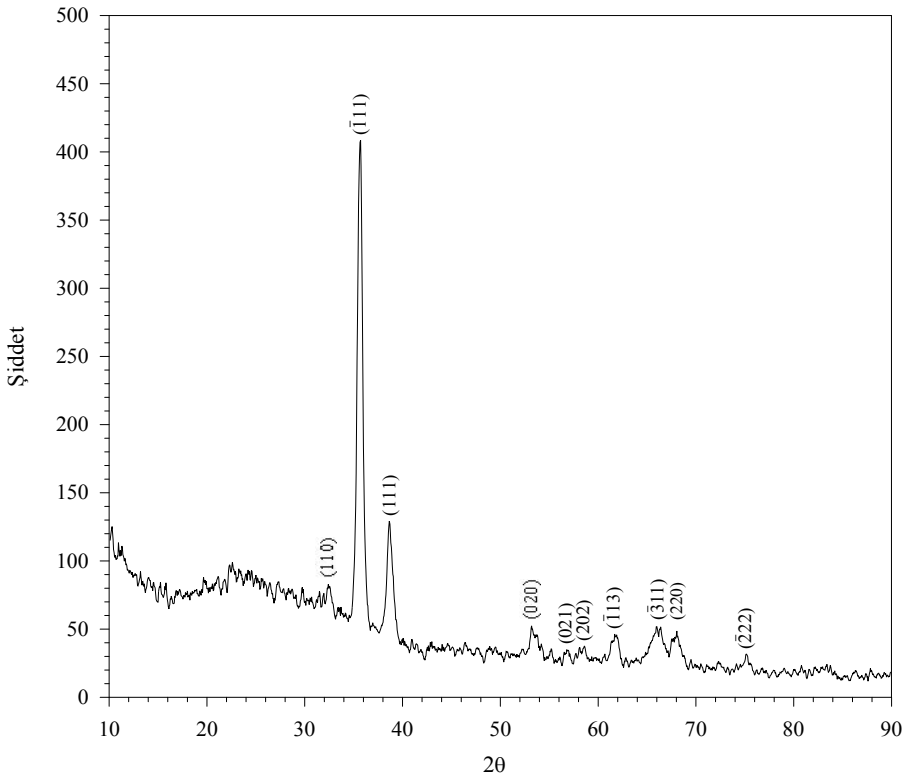
F1 ince filmlerinin XRD desenlerine benzer olarak, F5 ince film numunelerinin XRD desenlerinde gözlemlenen piklerin şiddetli ve belirgin olması, iyi kristalleşmeyi ve kristalleşmenin geliştiğini simgelemektedir [16, 83, 84].

Sıcaklığa bağlı tavlama işleminin F1 ince filmlerinin XRD desenleri üzerindeki etkisine benzer olarak, zamana bağlı tavlama işlemi de difraksiyon piklerini konumunda kaymaya neden oldu. Tavlanmayan F5 ince filmi için 35,50^o'lik 2θ açısında görülen $(\bar{1}11)$ pikinin konumu, F6, F7 ve F8 ince filmlerine ait desenlerde, sırasıyla 35,65^o, 35,60^o ve 35,70^o'lik difraksiyon açılarına kaydı. Pik konumlarındaki kaymanın, filmlerdeki gerilmelerden kaynaklandığı literatürde kaydedilmiştir [87, 88].

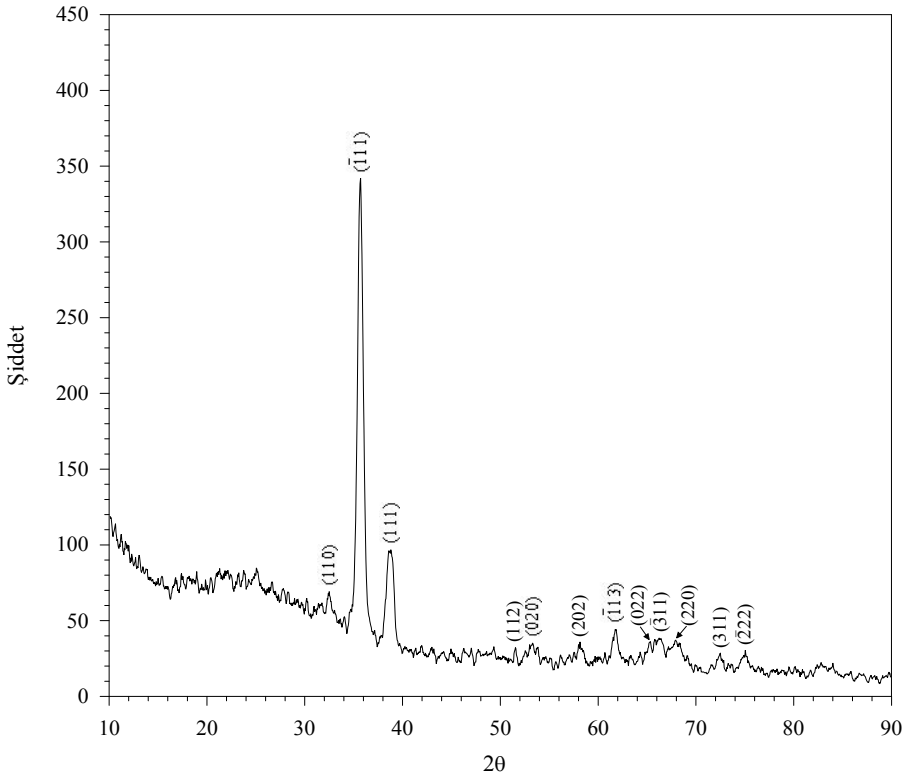
F1 filminin X-ışını difraktogramında, 65^o-70^o'lik 2θ açısı aralığında üst üste binen ve fazla ayırt edilemeyen pikler, 4 saatlik tavlama zamanı sonrasında, keskin bir ayrışma göstermiştir. Zamana bağlı tavlama işlemi sonucunda filmlerde farklı yönelimler belirmiştir.



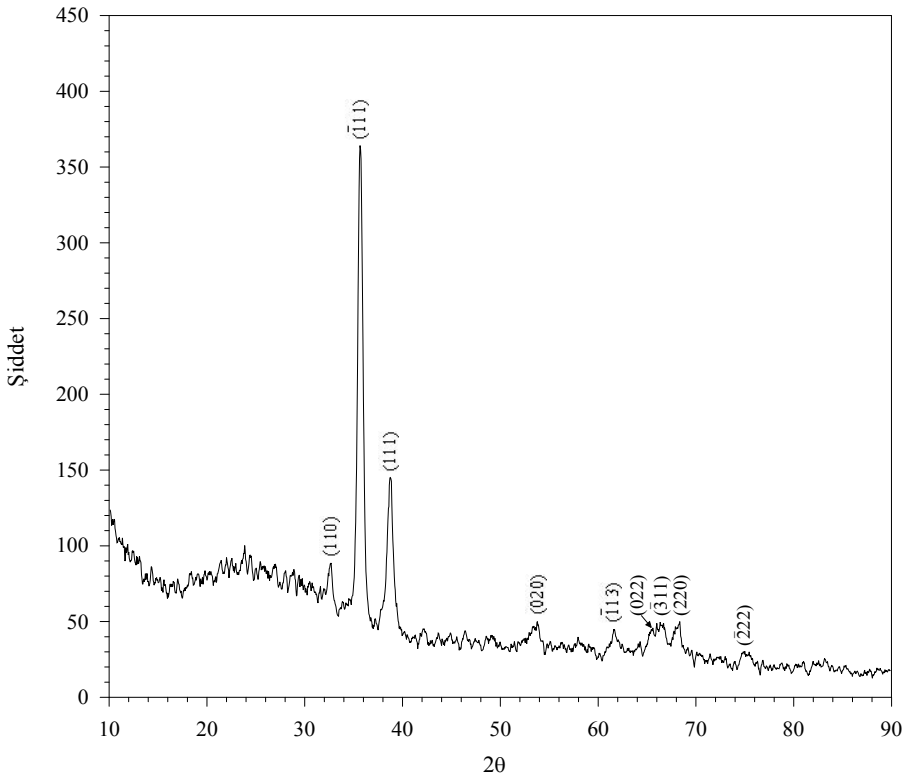
Şekil 7.37. F5 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.



Şekil 7.38. F6 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.



Şekil 7.39. F7 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.



Şekil 7.40. F8 numunesinin XRD sonuçları ve faz analizi.

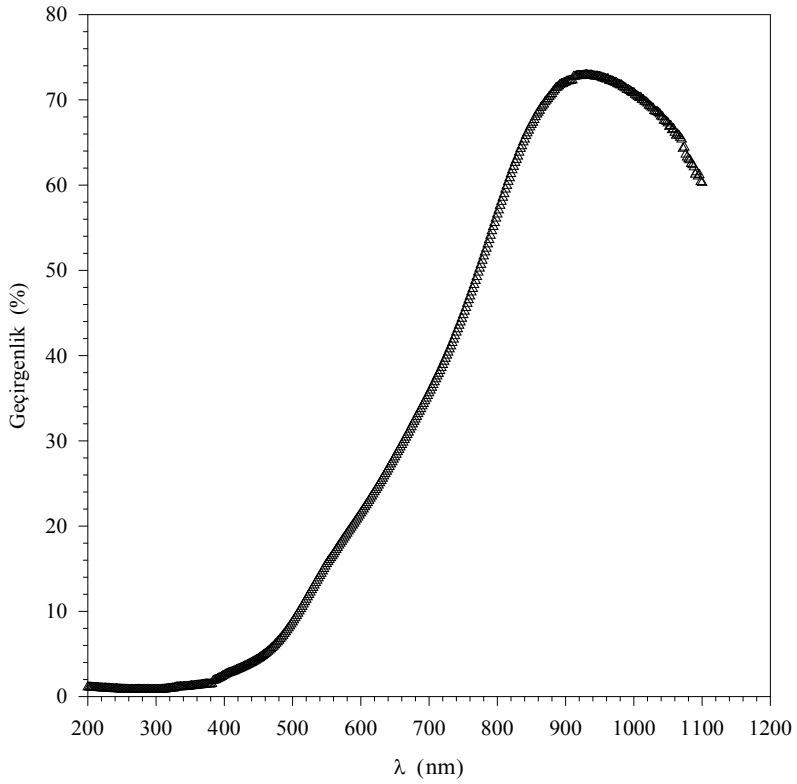
7.3. UV/VIS Analizleri

7.3.1. Tavlanan ve Tavlanmayan F1 Numunelerinin UV/VIS Analizleri

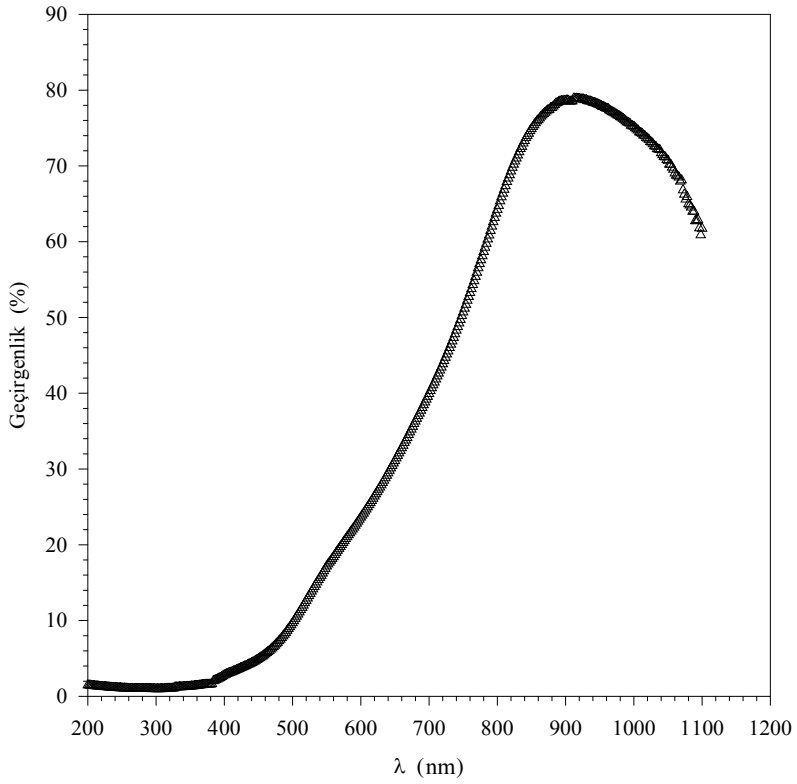
Tavlama işleminin, filmlerin optik geçirgenlikleri üzerine etkisini belirlemek için geçirgenlik spektrumlarındaki değişim incelendi. Tavlama işlemi uygulanmayan, F1 ince filminin 200 ile 1100 nm dalgaboyu aralığındaki geçirgenlik spektrumu Şekil 7.41'de gösterilirken, 200, 400 ve 600 ^{o}C'lik sıcaklıklarda tavlanmış F2, F3 ve F4 ince filmlerinin geçirgenlik spektrumları sırasıyla Şekil 7.42, Şekil 7.43 ve Şekil 7.44'te verildi. Filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin, tavlama sıcaklığına kuvvetlice bağlı olduğu tespit edildi. Tavlama sıcaklığındaki artışın, geçirgenlik üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görüldü. Tavlama işlemi uygulanmayan F1 ince filminin, 200 ile 1100 nm dalgaboyu aralığındaki en yüksek geçirgenliğinin % 73,11 civarında olduğu belirlendi. Aynı dalga boyu aralığında, 200 ^{o}C'de tavlanan F2 ince filminin en yüksek geçirgenliğinin % 79,14, 400 ^{o}C'de tavlanan F3 ince filmininkinin % 79,19, 600 ^{o}C'de tavlanan F4 ince filminin en yüksek geçirgenliğinin % 70,12 civarında olduğu saptandı. Böylece, analizin yapıldığı 200-1100 nm dalga boyu aralığında, 400 ^{o}C'lik tavlama sıcaklığı değerine kadar en yüksek geçirgenlik değerinin arttığı, 600 ^{o}C'lik tavlama sıcaklığında azaldığı belirlendi. Numunelerin hepsi için en yüksek geçirgenlikler, elektromanyetik spektrumdaki yakın-kızılötesi bölgede gözlemlendi. 200 ve 400 ^{o}C'lik sıcaklıklarda tavlanan filmler, yaklaşık olarak aynı yüksek geçirgenlik değerlerine sahipken, 600 ^{o}C'lik tavlama sıcaklığında geçirgenlik değeri, en düşüktür. Bu sonuç muhtemelen, F4 filminin yüzey morfolojisinin bozulmaya başlaması ve filmin zarar görmesi nedeniyle saydamlığını kaybetmesinden kaynaklanır. Bunun yanı sıra, SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, 600 ^{o}C sıcaklıkta tavlanan film yüzeyindeki tane irileşmesi, yüzey pürüzlülüğünde bir artışın meydana gelmesine neden olur. Filmin yüzey pürüzlülüğündeki artış, ışığın saçılmasına yol açacağından optik saydamlıktaki azalmaya katkıda bulunacaktır [14, 19, 29]. SEM görüntülerinden F4 ince filmine ait tane boyutu dağılımındaki düzensizlik derecesinin, diğer filmlere kıyasla fazla olduğu açıktır. Yüksek tavlama sıcaklığında, tane boyutlarındaki homojensizliğin belirgin derecede artması da ışığın yüzey saçılmasını artıracak bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak F4 filmindeki en yüksek geçirgenlik değerinin, diğer filmlere kıyasla düşük olması tane boyutundaki değişimlere de bağlanabilir.

Spektrumlardan görülebileceği gibi, 325 nm'nin altındaki dalgaboylarında, F3 numunesi, daha düşük optik geçirgenliğe sahiptir ve bu dalga boyu sınırında, opak bir malzemenin optik davranışını sergileme eğilimindedir. Tavlanmamış F1 numunesine ait spektrumdaki 930 nm'de gözlemlenen pik, tavlama sıcaklığının artırılmasıyla birlikte, F2, F3 ve F4 filmlerine ait spektrumlarda, sırasıyla 917, 886 ve 845 nm'lik dalgaboylarına doğru bir kayma göstermiştir. Geçirgenlik spektrumlarında gözlemlenen pik konumundaki kayma, soğurma kenarında da bir kaymanın meydana gelebileceğini açığa çıkardı. Ana soğrumun başlangıcını işaret eden soğurma kenarının, F1 ve F2 numuneleri için 550 nm civarında olduğu belirlenirken, F3 ve F4 numuneleri için soğurma kenarının yaklaşık 575 nm'de olduğu saptandı. Tavlama sıcaklığının artırılmasıyla, soğurma kenarının, elektromanyetik spektrumun görünür ışık bölgesindeki daha yüksek dalgaboylarına ve daha düşük enerjilere doğru kaydığı ortaya çıktı. Kaymanın, kırmızı ışığın dalga boylarına doğru olması sebebiyle literatürde bu davranış, kırmızıya kayma olarak tanımlanmaktadır. Tane büyümesindeki artışın, kırmızıya kaymaya neden olabileceği iyi bilinmektedir [9]. Kırmızıya kayma, numunelerin daha yüksek bir sıcaklıkta tavlanması durumunda kristalitlerin hareket etmeye başlaması ve kolayca oluşan daha büyük parçacıkların toplanma eğilimi göstermesinden kaynaklanır [89].

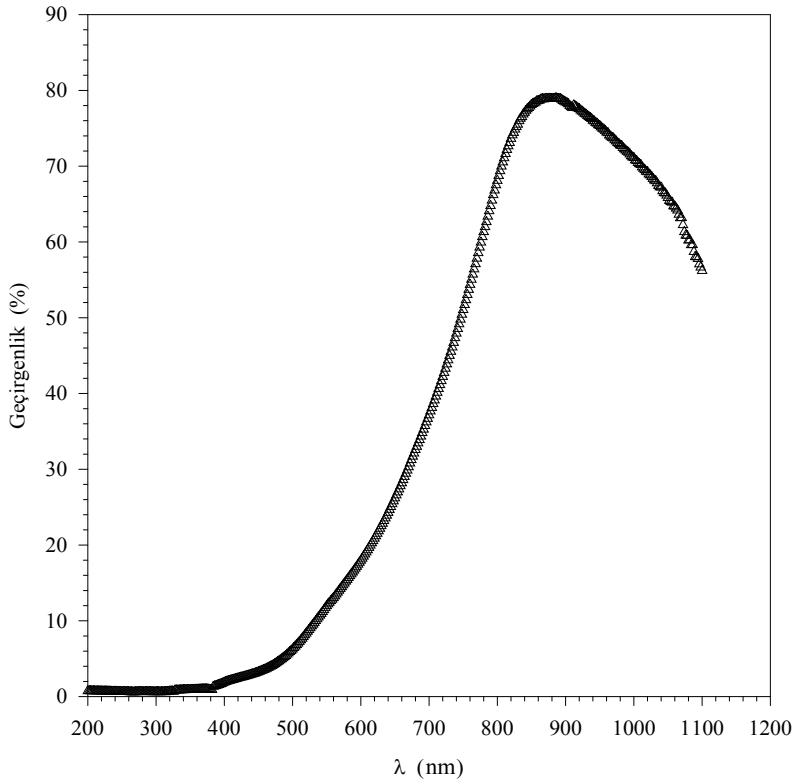
Görünür bölgenin dalgaboyu sınırları içinde, F1 ince filminin ortalama geçirgenlik değeri, % 18,07 iken, F2, F3 ve F4 ince filmleri için bu değer sırasıyla % 20,09, % 16,68 ve % 19,10'dir. Bu sonuçlardan, görünür ışığın soğurumunda kullanılması bakımından 200 ^{o}C'de tavlanan F2 ince filminin daha elverişli olduğu belirlendi.



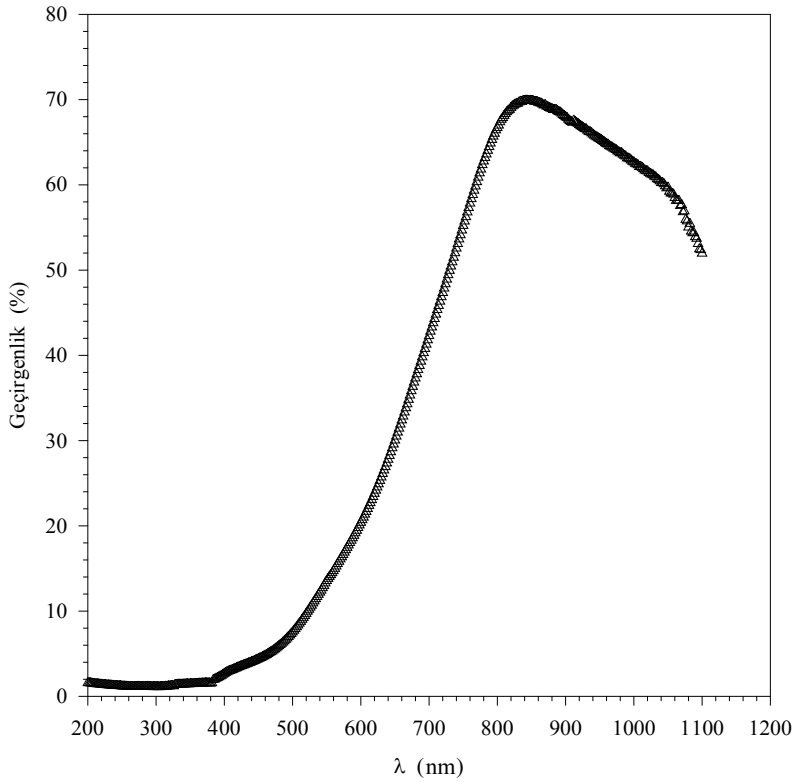
Şekil 7.41. F1 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.



Şekil 7.42. F2 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.



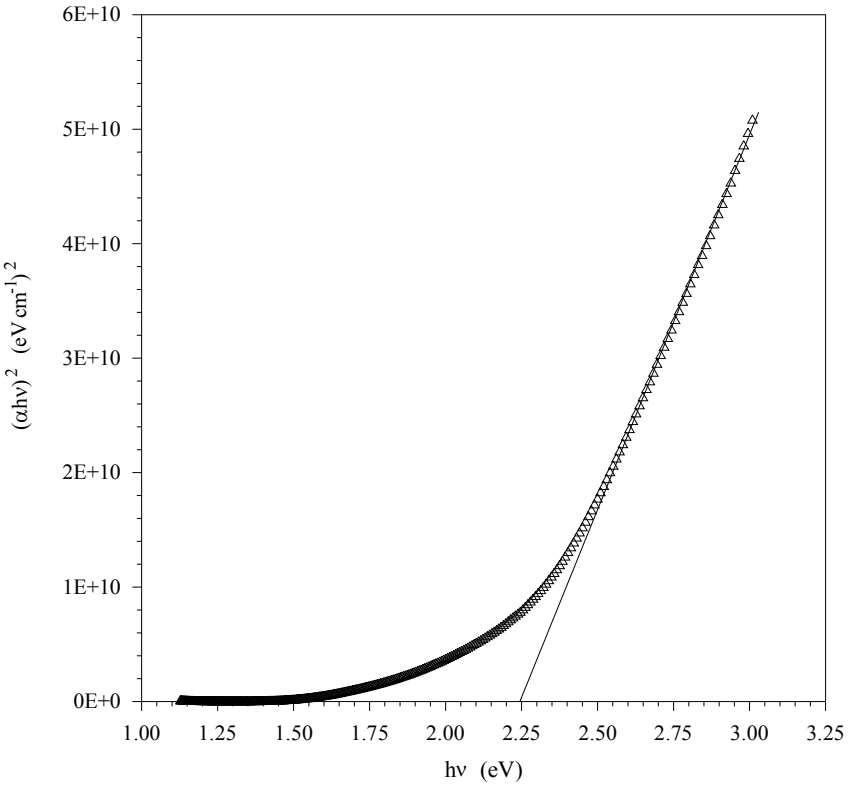
Şekil 7.43. F3 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.



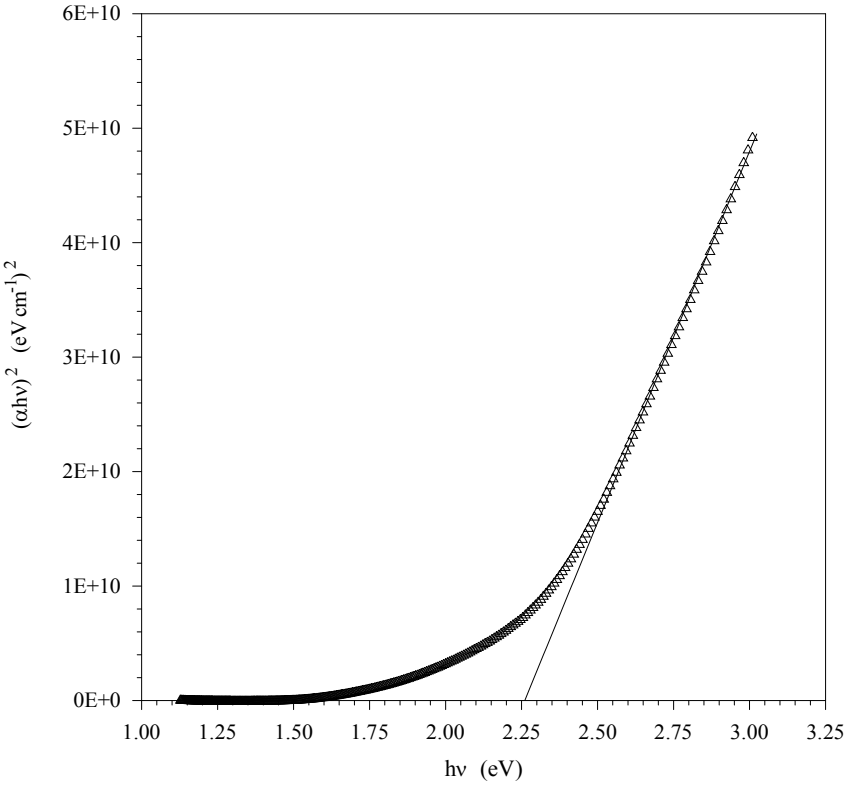
Şekil 7.44. F4 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.

Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak tenorit ince filmlerinin optik özelliklerindeki değişim araştırılırken, bakılması gereken parametrelerin başında optik bant aralığı gelir. Optik bant aralığı, yarıiletkenler fiziğinde en önemli parametredir ve genellikle, optik soğurum spektrumundan ortaya çıkarılır [71]. Bant aralığı, filmlerdeki tane büyümesi, kristalleşme ve filmlerin gerilmesi gibi çeşitli parametreler ile tanımlanır [9]. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlanmayan F1 ince filmlerinin optik bant aralığını belirlemek amacıyla çizilen $(\alpha h\nu)^2$'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafikleri, Şekil 7.45, Şekil 7.46, Şekil 7.47 ve Şekil 7.48'de verildi. Grafiğin doğrusal yapısı, CuO ince filmlerdeki optik geçiş modunun, banttan banda doğrudan geçiş tipinde olduğuna işaret eder [90]. F1, F2, F3 ve F4 ince filmlerinin hesaplanan doğrudan-izinli bant aralığı değerleri sırasıyla 2,244, 2,261, 2,153 ve 2,145 eV'tur. Tavlama sıcaklığındaki artışla, polikristal CuO ince filmlerinin bant aralığında bir azalmanın olduğu belirlendi. Bu azalma büyük ölçüde, tane boyutundaki değişiklikler nedeniyle soğurma kenarının kırmızıya kaymasına bağlanabilir. Sıcaklığın etkisiyle meydana gelen yeniden kristalleşmenin ve filmlerde oluşacak gerilmenin de bant aralığı üzerinde etkisi vardır. Bant aralığı değerindeki azalma, aynı zamanda polikristal filmlerdeki kristalleşmenin gelişmesine yorumlanabilir [84].

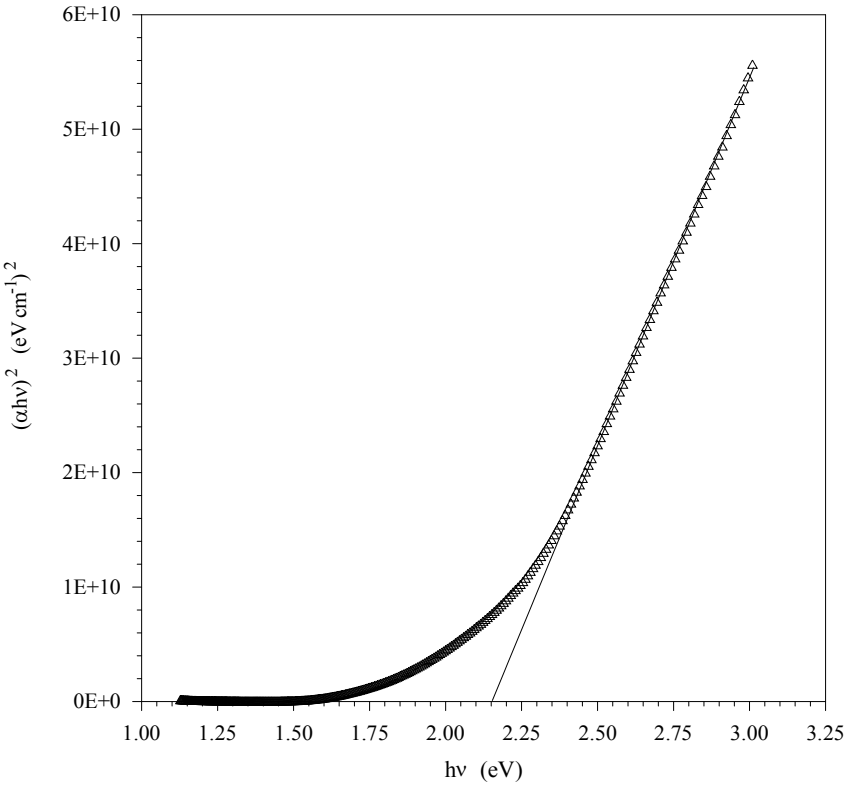
Şekil 7.49, F1 filmlerinin optik bant aralığının tavlama sıcaklığına bağlılığını, grafiksel olarak göstermektedir. Grafikten, 200 ile 400 ^{o}C'lik tavlama sıcaklıkları arasında optik bant aralığında şiddetli bir azalmanın olduğu, 400 ile 600 ^{o}C'lik tavlama sıcaklıkları arasında değişimin daha az olduğu görülmektedir. Yüksek tavlama sıcaklığı değerlerine doğru, bant aralığının değeri sabitleşmeye başlamıştır. Bu sonuç, yeniden kristalleşme işleminin tamamlandığını ve soğurma kenarının konumunda bir değişimin meydana gelmeyeceğini ortaya koymaktadır.



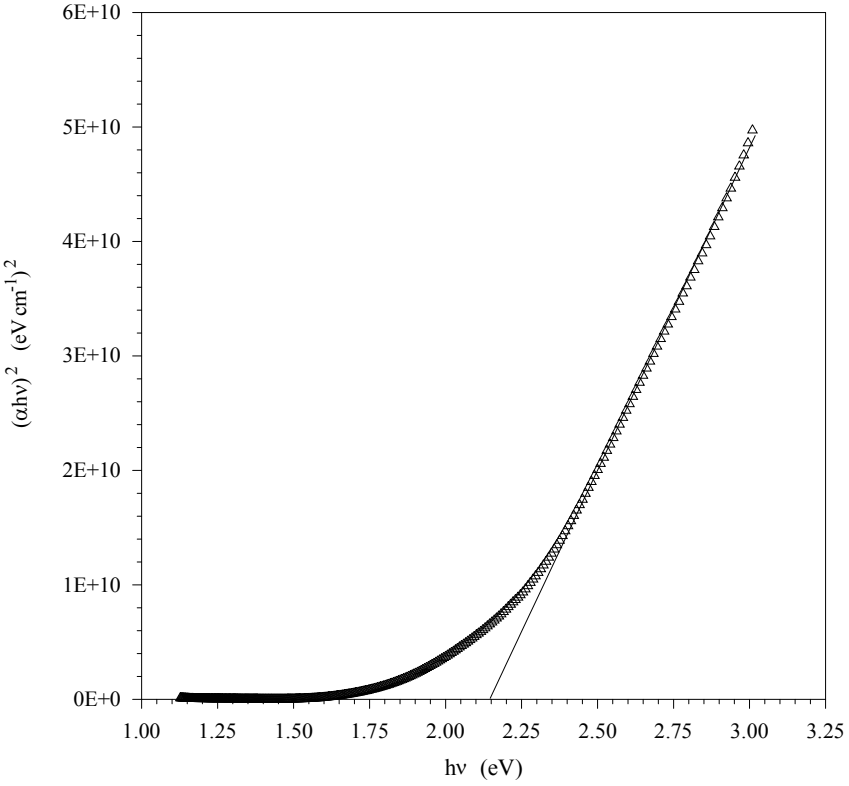
Şekil 7.45. F1 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



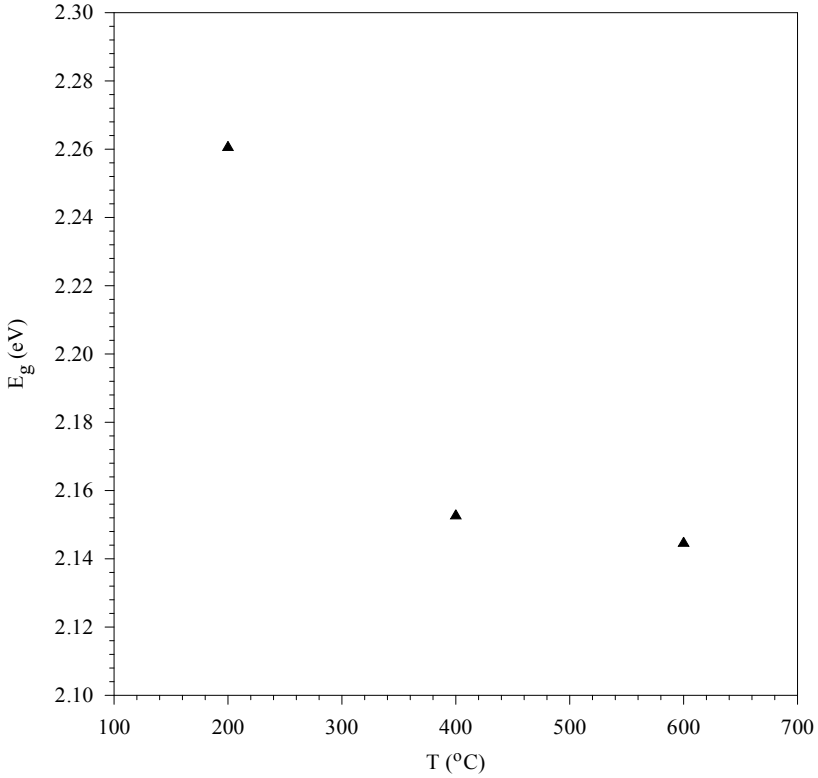
Şekil 7.46. F2 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



Şekil 7.47. F3 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



Şekil 7.48. F4 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



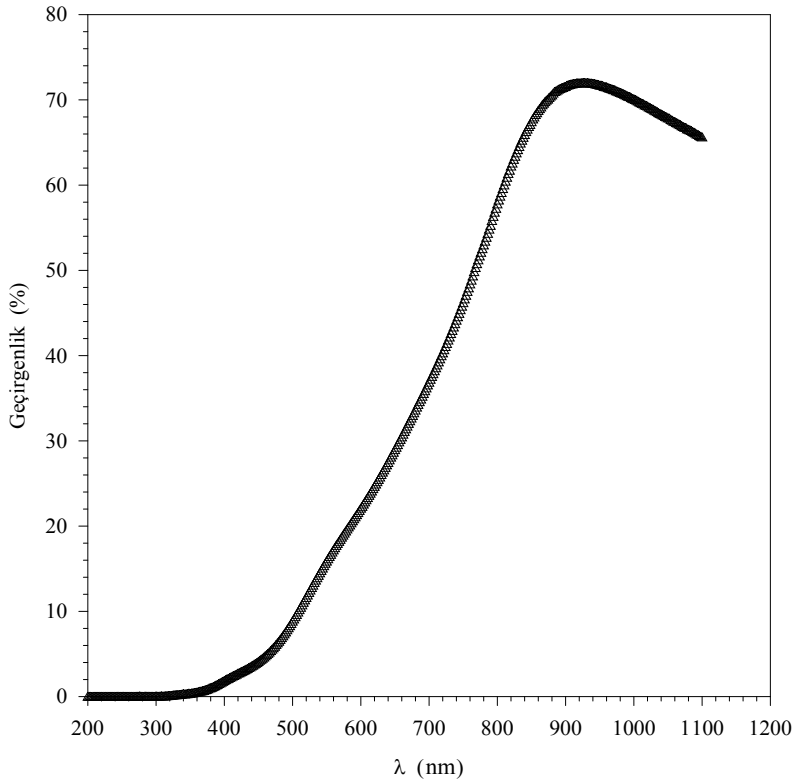
Şekil 7.49. F1 numunesinin optik bant aralığının tavlama sıcaklığı ile değişimi.

7.3.2. Tavlanan ve Tavlanmayan F5 Numunelerinin UV/VIS Analizleri

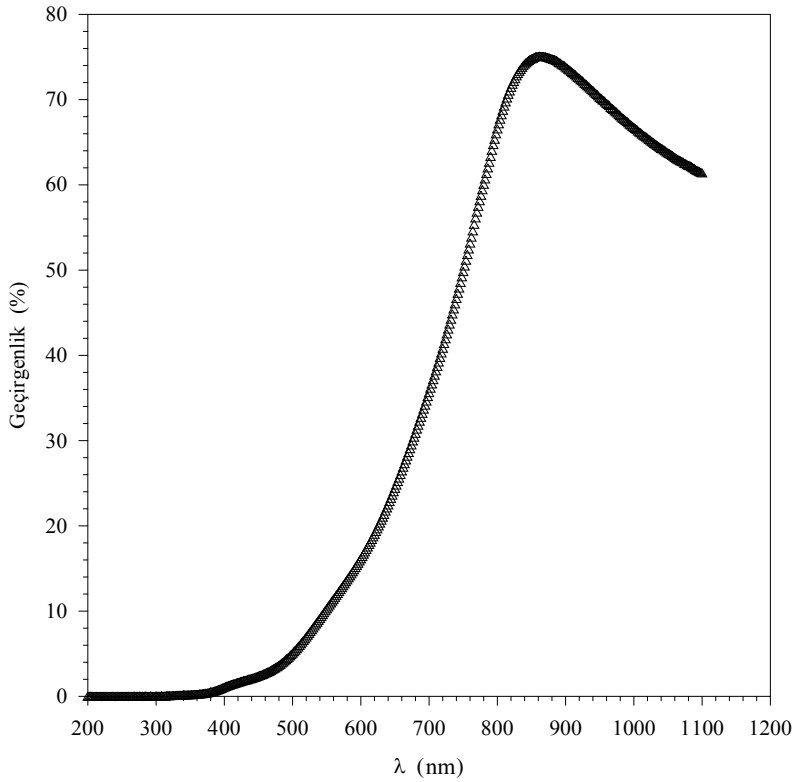
Zamana bağlı olarak tavlanan tenorit ince filmlerin optik geçirgenliklerindeki değişim, 200 ile 1100 nm dalgaboyu aralığındaki geçirgenlik spektrumlarından analiz edildi. Büyütüldükten sonra, tavlanmayan F5 ince filminin geçirgenlik spektrumu Şekil 7.50'de gösterilirken, 400 ^{o}C'lik sabit sıcaklıkta 2, 4 ve 6 saat süresince tavlanmış F6, F7 ve F8 ince filmlerinin geçirgenlik spektrumları sırasıyla Şekil 7.51, Şekil 7.52 ve Şekil 7.53'te verildi. Grafiklerden görülebileceği gibi filmlerin her biri, en yüksek geçirgenliklerini yakın-kızılötesi bölgede sergilemektedir. Tavlama işlemi uygulanmayan F5 ince filminin 928 nm'de gözlemlenen en yüksek geçirgenlik değerinin, % 72,07 civarında olduğu belirlendi. Analizin yapıldığı dalga boyu aralığında, F6 ince filminin 862 nm dalgaboyunda sergilediği en yüksek geçirgenliğin % 75,12, F7 ince filmininki 854 nm'de % 72,86, F8 ince filminin 853 nm'lik dalgaboyunda gösterdiği en yüksek geçirgenliğin % 73,43 civarında olduğu tespit edildi. Bu sonuçlardan görülebileceği gibi tavlama şartları, filmlerin optik geçirgenlikleri ve saydamlıkları üzerinde etkiye sahiptir. Bu etki, F1 filmlerinde daha belirgindir. Tavlama sıcaklığının filmlerin optik özelliklerine etkisi, tavlama zamanının göstereceği etkiden daha baskındır.

Sıcaklığa bağlı olarak tavlanan F1 ince filmlerinin, geçirgenlik spektrumlarında gözlemlenen pik kaymasının benzeri, zamana bağlı olarak tavlanan F5 ince filmlerinde de görüldü. Ancak, 4 saatlik tavlama süresi sonrasında, pikin gözlemlendiği dalgaboyu ve geçirgenlik değerinde kayda değer bir değişimin olmadığı tespit edildi. Bu durumda, 4 saatlik tavlama süresinin ötesinde, filmin saydamlığında fazla bir değişimin gerçekleşmediği sonucu ortaya çıkmaktadır. Tavlama sıcaklığının etkisi ile benzer şekilde, tavlama zamanı değerlerine bağlı olarak filmlerin soğurma kenarında kırmızıya kayma gözlemlendi. Kaymanın, görünür ışık spektrumundaki, yüksek dalga boylarına ve düşük enerjilere doğru olduğu belirlendi. Tavlama işlemi uygulanmayan F5 ince filmi için soğurma kenarının, 540 nm civarında olduğu tespit edildi. F6 ve F7 filmleri için soğurma kenarı yaklaşık olarak 565 nm'de gözlemlenirken, F8 filmleri için 575 nm civarındadır. Tavlanan ve tavlanmayan F5 filmlerinin geçirgenlik spektrumlarından, belirli bir düşük dalga boyu değerinin altında filmlerin hepsinin, saydam olmayan bir malzemenin optik davranışını sergilediği saptandı. F5 filmi için bu dalgaboyu değeri 363 nm iken, F6, F7 ve F8 filmlerinde sırasıyla 379, 378 ve 338 nm olarak tespit edildi.

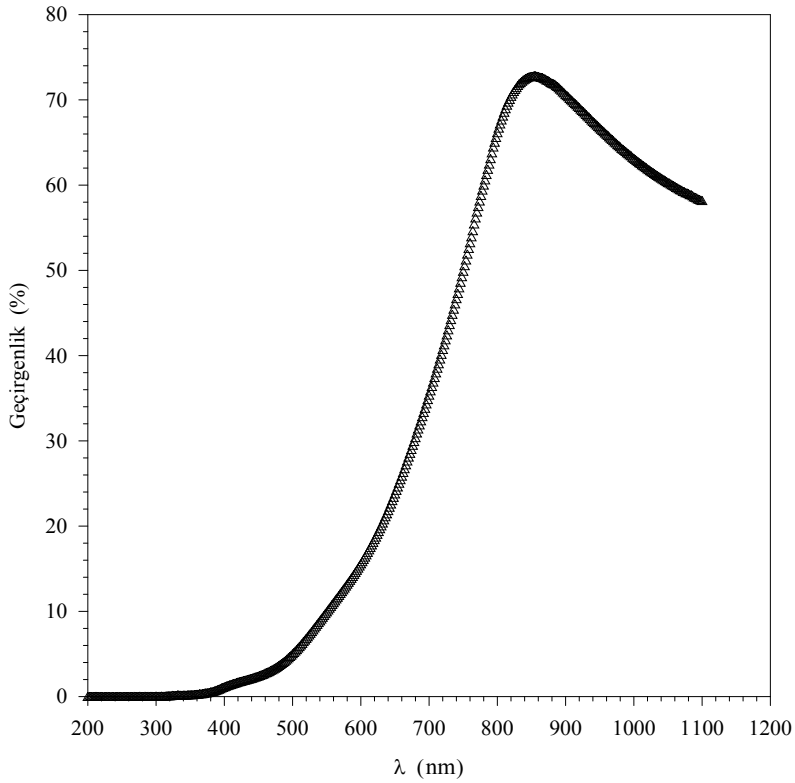
Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesini sınırlayan dalgaboyu aralığında, F5, F6, F7 ve F8 ince filmlerinin ortalama geçirgenlik değerleri sırasıyla % 18,31, % 15,14, % 14,90 ve % 15,59'dur. Bu sonuçlardan, diğer filmlere kıyasla F5 ince filminin, görünür ışığı daha şiddetli soğurduğu ve tavlama zamanı artırıldıkça, görünür bölgedeki soğurumunun azaldığı anlaşılmaktadır.



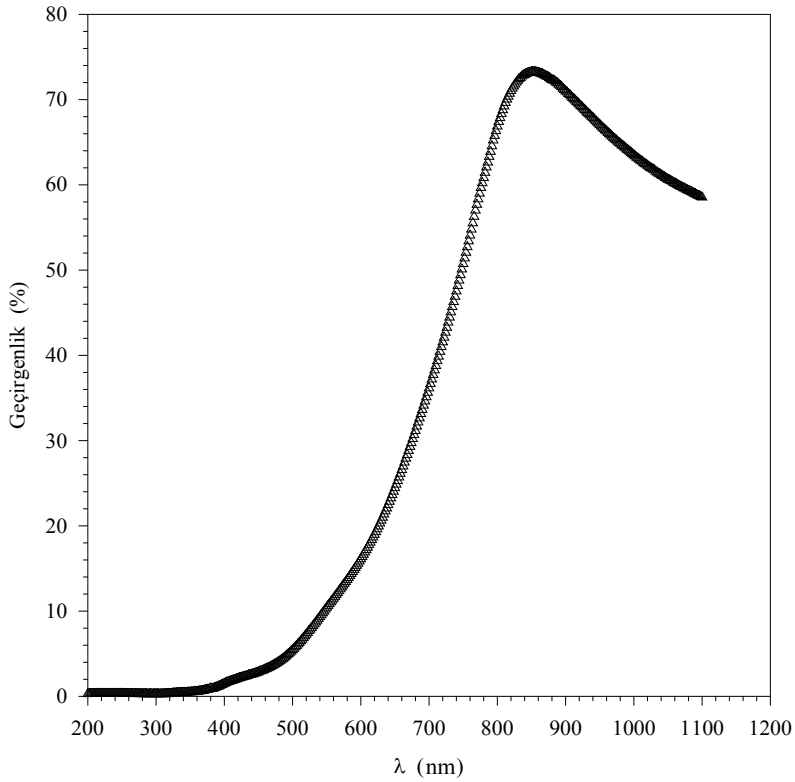
Şekil 7.50. F5 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.



Şekil 7.51. F6 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.



Şekil 7.52. F7 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.

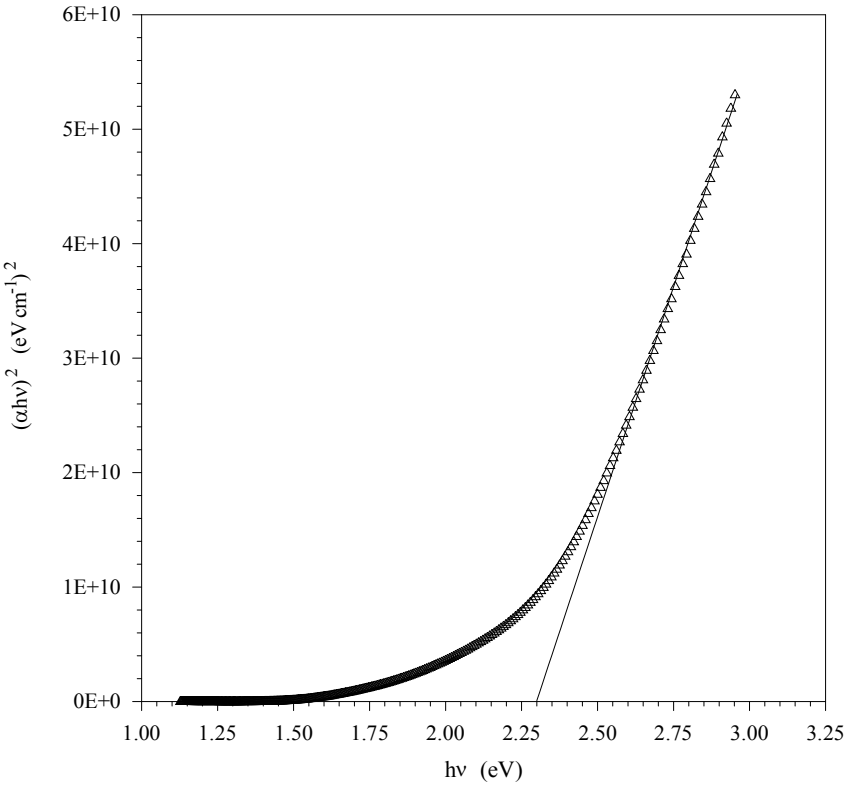


Şekil 7.53. F8 numunesi için geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.

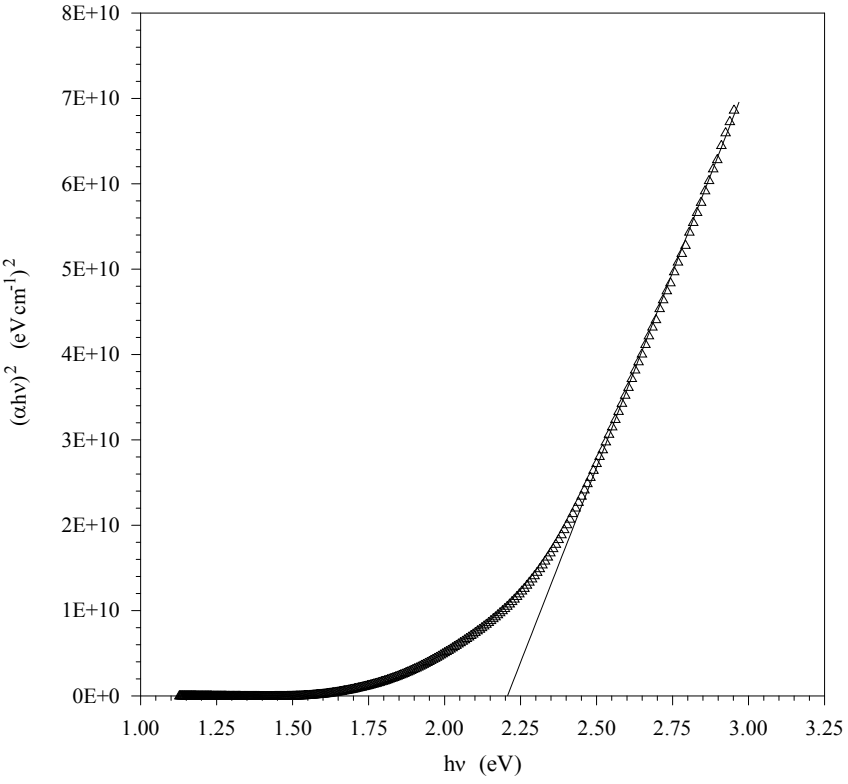
Tavlama zamanının F5 ince filmlerinin optik özellikleri üzerindeki etkisi, optik bant aralığı değerlerindeki değişimden daha net bir şekilde anlaşılabilir. Filmlerin optik bant aralıklarının hesaplanması amacıyla, $(\alpha h\nu)^2$'nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı çizilen grafikler Şekil 7.54, Şekil 7.55, Şekil 7.56 ve Şekil 7.57'de verildi. Literatürde verilen grafikler ile uyumlu olarak CuO ince filmleri için bantlar arasında doğrudan-izinli geçişin meydana geldiği görülmektedir. Grafiklerdeki doğruların uzantısının, enerji eksenini kestiği nokta, her bir film için optik bant aralığı değerini verdi. F5 ince filmi için optik bant aralığı değeri, 2,299 eV iken, F6, F7 ve F8 ince filmlerinin bant aralığı değerleri sırasıyla 2,207, 2,199 ve 2,159 eV'tur. Bu sonuçlar tavlama zamanının artırılmasıyla, filmlerin bant aralığının daraldığını göstermektedir.

Farklı tavlama zamanlarının tenorit ince filmlerinin bant aralığında meydana getirdiği değişim, grafiksel olarak Şekil 7.58'de gösterildi. Grafikten görülebileceği gibi hava ortamında, 2 ve 4 saatlik tavlama zamanları için belirlenen bant aralığı değerlerinde küçük bir azalmanın olduğu belirgindir. Tavlama süresinin daha uzun tutulması halinde, bant aralığında şiddetli bir azalmanın ortaya çıktığı gözlemlendi. Bant aralığındaki azalma öncelikle, geçirgenlik spektrumundaki soğurma kenarının, görünür bölgedeki kırmızı ışığın dalga boylarına doğru kaymasından ileri gelmektedir. Zamana bağlı olarak film yapısındaki kristalleşme ve gerilme, optik bant aralığı değerlerinin azalmasında etkindir.

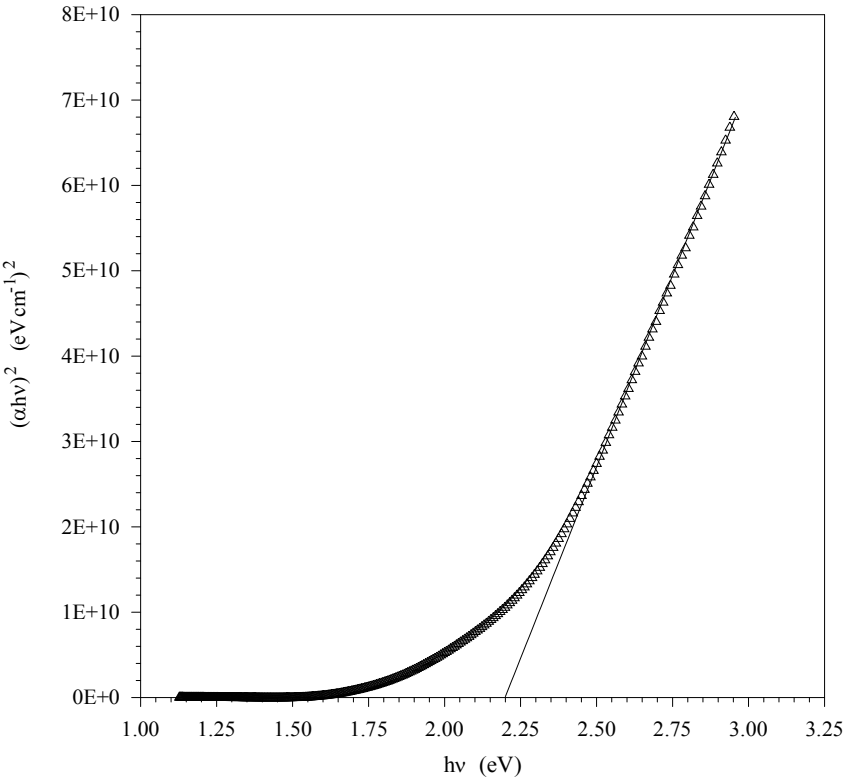
Tavlama işleminin hava ortamında yapılması, filmlerin optik bant aralığını etkileyen başlıca unsurdur. Tavlanan film yüzeylerinin, atmosferik oksijen ile uzun süreli etkileşim halinde olması, filmlerin aşırı derecede oksitlenmesine neden olacaktır. Böyle bir durumda, hava ortamında tavlanan ZnO ince filmlerinin davranışına benzer olarak, CuO ince filmleri yapısındaki oksijen boşluklarının sayısındaki azalmadan dolayı, iletim bandındaki taşıyıcı konsantrasyonu azalacaktır [91].



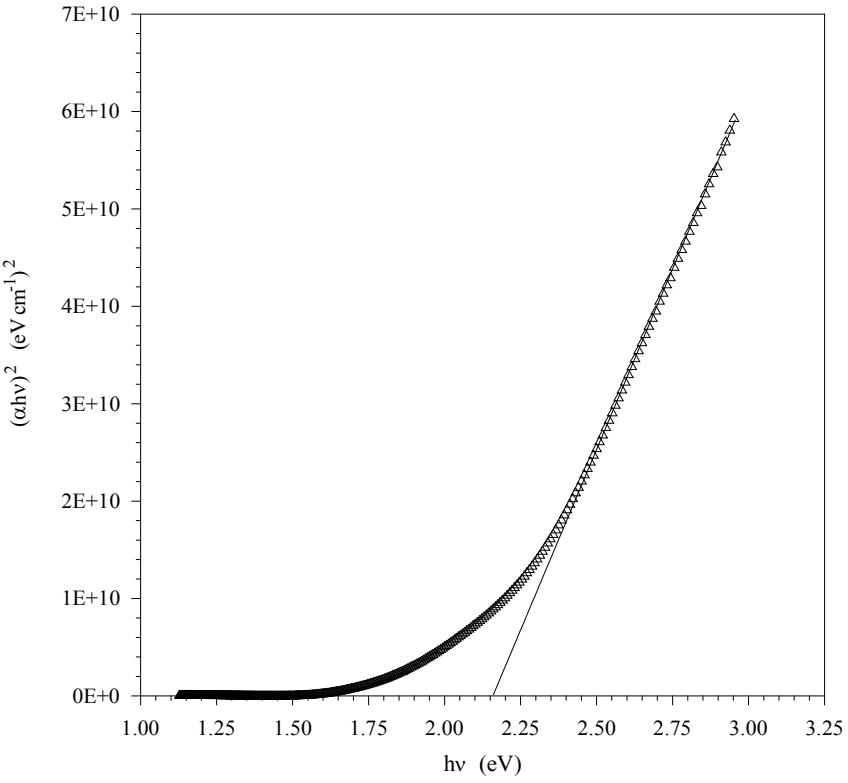
Şekil 7.54. F5 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



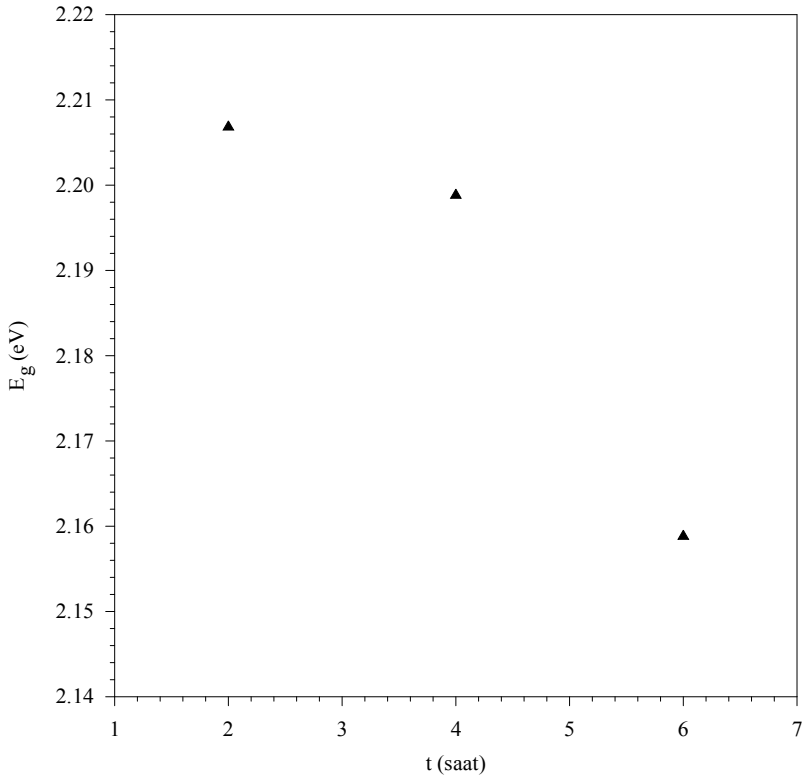
Şekil 7.55. F6 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



Şekil 7.56. F7 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



Şekil 7.57. F8 numunesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiği.



Şekil 7.58. Farklı zamanlarda tavlanan F5 numunesine ait optik bant aralığı-tavlama zamanı grafiği.

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

8.1. SEM ve EDX Analizleri Sonuçları

Bu tez çalışmasında, 10 ve 15 mTorr'luk toplam gaz basınçları altında reaktif RF sıçratma tekniği ile büyütülen F1 ve F5 ince filmlerinin morfolojik yapıları, Thornton yapı-bölge diyagramına uygun olarak elde edilmişlerdir. F1 ve F5 ince filmlerinin büyütülmesi süresince, ortamdaki argon (Ar) gazının kısmi basınç değerleri sırasıyla 7,7 ve 11,55 mTorr'dur. 200 ^{o}C'lik alt yapı sıcaklığında büyütülen, F1 ve F5 tenorit ince filmleri için T_s/T_m oranı yaklaşık olarak 0,3'tür. Filmlerin büyütülmesi esnasında kullandığımız argon gazı kısmi basınç ve alt yapı sıcaklığı değerleri, Thornton yapı-bölge modelinde Bölge-1'e karşılık gelmektedir. Boşluklar ile ayrılmış tanelerden oluşan tenorit ince filmlerinin yüzey morfolojileri, Thornton yapı-bölge modeli ile uyumlu olup modelin doğruluğunu ispatlamıştır. F5 ince filminin yapısındaki tane boyutlarının (~7-~60 nm), F1 ince filmindeki tane boyutlarına (~7-~67 nm) kıyasla küçük olması, F5 numunesinin yüksek gaz basıncında büyütülmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek gaz basıncı, hedef atomlarının alt yapıya taşınımı esnasında meydana gelen çoklu çarpışmalardan ötürü sıçratılan atomların kinetik enerjisinde bir azalmaya neden olur. Bu durum, sütunlu tanelerin seyrekleşmesine neden olur ve parçacıkların bir yığışımına doğru mikroyapıyı alçaltır. Sıçratılan atomların kinetik enerjisi ve birikinti yüzeyindeki adatomların hareketliliği üzerine yüksek gaz yoğunluğunun negatif etkileri, alt yapıyı önbesleme veya daha yüksek bir sıcaklığa ısıtma ile aşılabilir [51]. Daha yüksek gaz basınçlarında saçılmalardan dolayı, Thornton modelindeki Bölge-1 daha yüksek sıcaklıklara doğru genişler ve yüzey hareketlilikleri, yüzeydeki çarpışmalar ve gaz soğurumu sebebiyle azalır [54]. Bakır oksit filmlerin büyütülmesi süresince gözlemlediğimiz gibi, reaktif ve sıçratma gazlarına ait kısmi basınçların toplamındaki artış, büyütme hızının doğrudan azalmasına neden olur. Böyle bir durumda hedeften sıçratılan atomun, daha fazla sayıda gaz atomuyla etkileşmesi sebebiyle ortalama serbest yolu ve kinetik enerjisi azalacaktır. Bu nedenle, alt yapıya daha az sayıda atomun ulaşmasıyla, film büyütme hızı da azalacaktır. Sonuç olarak büyütme hızı değerindeki düşüş, film yapısını oluşturan tane boyutunun azalmasına neden olacaktır. Büyütme işlemimiz esnasında, toplam gaz basıncının 10 mTorr olduğu bir

atmosferde büyütülen, F1 ince filmi için ortalama büyütme hızı, cihaz tarafından ~0,75 Å/s olarak ölçülürken, 15 mTorr'luk toplam gaz basıncı altında büyütülen, F5 ince filmi için ortalama büyütme hızı ~0,5 Å/s olarak ölçüldü. Bu sonuçla, SEM görüntülerinde de gözlemlendiği gibi, F1 ince filminin yapısını meydana getiren tane boyutu, F5 ince filmindekine kıyasla daha büyüktür. Büyütme hızının azalmasında, toplam gaz basıncı içerisinde, oksijenin kısmi basıncının artması da büyük bir etkiye sahiptir. Reaktif biriktirme işlemlerinde kısmi basınçlar, kaynaktan alt yapıya taşınma esnasında, çeşitli atomik ve moleküler türler arasındaki çarpışma reaksiyonlarının olasılığını belirler. Filmlerin büyütülmesini ve özelliklerini etkileyen moleküler türlerin oluşumunda da etkilidir. Sıçratma ile biriktirme esnasında basıncın azalması, enerjik parçacık bombardımanının artmasına ve büyüyen filmin sıkılaşmasına neden olur. Biriktirme esnasında soy gaz basıncının artırılması adatom hareketliliğindeki bir azalmaya yol açar. Bu sonuç, kuşkusuz doğru iken muhtemelen büyük bir etki değildir, çünkü fiziksel olarak soğurulan soy gaz türlerinin yüzeyde kalma süresi çok kısadır [51].

Film büyütme atmosferindeki oksijen gazının oranı, büyütme hızını ve film bileşimini etkileyen bir parametredir. Bu olguyu destekleyici şekilde, yapılan bir çalışma kapsamında film büyütme hızının, oksijen kısmi basıncı ile doğrudan etkilendiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, $\leq 1.10^{-2}$ Pa'lık oksijen kısmi basıncı değerlerine kadar büyütme hızı 36 nm/dak civarında hemen hemen sabit kalmış, 5.10^{-2} Pa'lık kısmi basınç değerinde 13 nm/dak'ya azalmış, daha yüksek oksijen kısmi basınçlarında tekrar sabitlenmiştir [34].

Oksijen gazının kısmi basıncı artırıldığında, bakır hedef oksitlenmeye başlar ve hedef yüzeyinde bir oksit tabakası oluşur. Biriktirme işlemi tamamlandıktan sonra bakır hedef yüzeyinin kırmızımsı olması, hedefin oksitlendiğinin açık bir göstergesidir. Oluşan oksit tabakası, hedefin elektriksel iletkenliğinin azalmasına neden olur ve bakır hedefin sıçratma verimini düşürür. Kısmi basıncın yüksek olması, büyütme hızının azalmasına ve filmin büyüme süresinin uzamasına neden olacağından hedef yüzeyinde oluşacak oksit tabakasının kalınlığı artar ve hedefin sıçratma verimi daha da düşer.

Çalışmamız esnasında oluşturduğumuz gaz atmosferinde, % 23'lük bir orana sahip olan oksijen gazının kısmi basıncının, toplam gaz basıncı ile birlikte artması, oksijen akış hızının da artacağı anlamına gelir. Toplam 10 mTorr'luk gaz basıncı ortamında, 2,3 mTorr'luk kısmi basınca sahip oksijen gazının akış hızı 1,2 cm^3/dak iken, 15 mTorr'luk toplam gaz basıncı atmosferinde 3,45 mTorr'luk kısmi basınca sahip oksijen gazının akış hızı 1,8 cm^3/dak'dır. Oksijenin akış hızının değiştirilmesiyle, oksijen kısmi basıncının aşırı

derecede artırılması bakır hedefin zehirlenmesine neden olur. Böyle bir durumda, ateşleme sürdürülemez ve plazmanın kaybolmasından dolayı film büyütme işlemi tamamlanamaz.

Tenorit ince filmlerin büyütülmesi esnasında, oksijen gazının kısmi basıncı ve gaz akış hızı, istenilen kimyasal bileşimin sağlanması bakımından etkili bir parametredir. Çalışmamızda belirlediğimiz kısmi basınç değerlerinde büyütülen F1 ve F5 tenorit ince filmlerinin tek fazlı oldukları EDX ve XRD analizi sonuçlarından kesinleşmiştir. İstenilen film yapısının oluşmasını sağlayan, kısmi basınç değerinin doğru belirlenmemesi halinde, farklı bir bileşime sahip tek fazlı veya karma fazlı ince filmlerin elde edilmesi söz konusudur. Özellikle reaktif biriktirme süreçlerinde gaz akış hızı, önemli bir işlem parametresidir ve buhar fazındaki metal türler ile birlikte, filmlerin bileşim oranını kontrol eder [51].

Sıçratma tekniği kullanılarak büyütülen bakır oksit filmlerin çoğunda, genellikle oksijenin yetersizliğinden ötürü karma fazların oluştuğu, literatürdeki birçok çalışmada kaydedilmiştir. Yapılan çalışmalar ışığında, oksijenin düşük kısmi basınç değerlerindeki yüksek büyütme hızının, bakır hedefin yüksek sıçratma veriminden ve bakır ile reaksiyona giren oksijenin yetersizliğinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Neticede, elde edilen filmlerin yapısının, bakır oksidin bir karma fazından ibaret olduğu belirlenmiştir.

Tek fazlı filmlerimizin büyütülmesi esnasındaki gözlemlerimiz ve SEM analizlerimiz, toplam gaz basıncı ile birlikte oksijen gazının kısmi basıncındaki artışın film büyütme hızını ~0,75 Å/s'den ~0,5 Å/s'ye azalttığını ortaya koydu. Araştırmamızla benzer sonuçları ortaya koyan Reddy ve arkadaşları, reaktif DC magnetron sıçratma ile büyüttükleri Cu_2O ince filmlerinde, oksijen kısmi 5.10^{-3} Pa'dan 2.10^{-2} Pa'a artırılması halinde, filmlerin büyütme hızı 10,1 nm/dak'dan 9,2 nm/dak'ya azaldığı bulunmuştur. Kısmi basınç değerinin 5.10^{-2} Pa'a artırılmasıyla büyütme hızında 6,2 nm/dak'ya keskin bir azalmanın görüldüğü ve büyütme hızının, daha yüksek oksijen kısmi basınçlarında hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir. Büyütme hızındaki azalma, sıçratma odasındaki oksijen miktarının artırılması nedeniyle hedefi bombardıman eden plazma türlerinin ortalama enerjisinin azalmasına bağlanmıştır [41]. Bakır oksit filmlerin büyütülmesinde kullanılan reaktif DC ve RF sıçratma teknikleri arasındaki en dikkat çekici nokta büyütme hızlarındaki farklılıktır. Genelde, RF magnetron ile sıçratılan filmlerin büyütme hızı, DC magnetron ile sıçratılan filmlerinkine kıyasla daha düşüktür. Örneğin, DC magnetron ile sıçratılan Cu_2O filmlerde, 1,08 W/cm^2'lik sıçratma gücü yoğunluğunda, 36 nm/dak'lık yüksek bir büyütme

hızı kaydedilirken, 3,3 W/cm^2'lik bir RF gücü yoğunluğu ile 10,1 nm/dak'lık büyütme hızına ulaşıldığı kayıtlıdır [41].

Bulgularımız ile uyumlu olarak film büyütme hızının, ortamdaki oksijen içeriğine kuvvetlice bağlı olduğunu ortaya koyan diğer bir çalışmada ise 0,08 Pa'ın üzerindeki oksijen kısmi basınçlarında büyütme hızında bir azalmanın olduğu belirlenirken, 0,2 Pa üzerindeki basınçlarda büyütme hızı hemen hemen sabit kalmıştır. Daha yüksek basınç değerlerinde (>0,2 Pa) büyütme hızı, oksijenin kısmi basıncından bağımsız hale gelmiş ve bu durum, hedef yüzeyinin oksitlenmeye doyduğuna işaret etmiştir. Film büyütme ortamındaki oksijen içeriği değiştirilerek tek fazlı Cu_2O ve CuO filmlerinin elde edilebileceği kaydedilmiştir [43].

Farklı basınçlarda büyüttüğümüz F1 ve F5 filmlerimizin SEM görüntülerinden sivrilen tanelerin gözlemlenmesi, filmlerin pürüzlü yüzeylere sahip olduklarının göstergesidir. Filmlerin büyütülmesi aşamasında, düşük bir çekirdeklenme bariyeri ve yüksek aşırı doyma şartları altında ilk çekirdeklenme yoğunluğu yüksek olup kritik çekirdek boyutu küçüktür. Bu durum, düşük kalınlıklarda sürekli olan ince taneli ve düzgün birikintiler ile sonuçlanır. Diğer taraftan, çekirdeklenme bariyeri büyük ve aşırı doyma düşük olduğunda, oldukça yüksek kalınlıklarda sürekli olan, iri taneli ve pürüzlü filmler elde edilir. Yüksek yüzey hareketliliği genellikle, büyütme aşamasında çukurlukları doldurarak filmlerin yüzey düzgünlüğünü artırır. Bu ifadeyle anlaşılabileceği gibi, büyütme esnasında kullandığımız 200 ^oC'lik düşük alt tabaka sıcaklığının da filmlerin pürüzlülüğündeki rolü büyüktür. Çalışmamızda olduğu gibi, hedef atomlarının alt yapı yüzeyine dik açıların dışında farklı açılarda gelmesi, yüzey pürüzlülüğünde daha büyük bir artış meydana getirir [49, 50]. Oksit ince filmlerin sıçratma tekniği ile bir alt yapı üzerinde biriktirilmesi sırasında kullanılan oksijen gazının kısmi basınç değeri de büyütülen filmlerin pürüzlülüğünü etkilemektedir. Bu yönde yapılan çalışma sonucunda, büyütülen ince filmlerin ortalama karekök (rms) yüzey pürüzlülüğünün, oksijen akış hızının artmasıyla 4,82 nm'den 1,78 nm'ye azaldığı bulunmuştur [6].

Çeşitli teknikler ile elde edilen tenorit ince filmlerinin bileşimleri, kristal fazları, tane boyutları ve yüzey pürüzlülükleri gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyütme parametreleri ile değiştiği kadar büyütme işlemi sonrasında filmlere uygulanan tavlama gibi ısıl işlemlerle de değiştirilebilir. Özellikle ince filmlerin yüzey morfolojisi film biriktirme tekniği, film kalınlığı, tavlama zamanı ve sıcaklığı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [93]. Biriktirme veya alt yapı sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda, biriktirme

sonrası tavlama işlemiyle de tane boyutu değiştirilebilir. Genellikle, yüksek tavlama sıcaklığında daha büyük tane boyutu elde edilir. Isıl işlemin etkisi, daha kalın filmler için daha belirgindir [49, 50]. Bu yönde bir araştırmanın yapılmasını amaçlayan tez çalışmamızda, F1 ince filminden alınan kesitler, 200, 400, 600 ^{o}C'lik sıcaklıklarda 2 saat süresince hava ortamında tavlanırken, F5 ince filminden alınan kesitler 400 ^{o}C'lik sabit tavlama sıcaklığında, 2, 4, 6 saat süresince, hava ortamında tavlandı. Film yapısının tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimi incelendiğinde 200 ^{o}C'lik sıcaklıkta tavlanan F2 numunesinin yüzey morfolojisinin, 200 ^{o}C'lik bir alt yapı sıcaklığında büyütülen ve sonrasında herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmayan, F1 numunesinin morfolojisiyle benzer olduğu görüldü. Bu sonuç, 200 ^{o}C'lik düşük bir tavlama sıcaklığının etkisiyle F2 filminde meydana gelen zayıf kristalleşmeye bağlanabilir. 400 ve 600 ^{o}C'lik yüksek tavlama sıcaklıklarında film morfolojisini oluşturan tanelerin büyüklüğünde ve geometrik şeklinde değişiklikler meydana geldi. Yüksek sıcaklık değerlerinde, kristalitlerin hareketi için daha fazla termal enerji sağlanacağından film yapısındaki tane boyutu artar. 400 ve 600 ^{o}C'lik tavlama sıcaklıkları için tane boyutunun arttığı, SEM görüntülerinden net bir şekilde belirlendi. Tavlanmamış F1 ince filmindeki tane boyutu yaklaşık olarak 7-67 nm aralığında değişirken, 200, 400 ve 600 ^{o}C'lik sıcaklıklarda tavlanan F2, F3 ve F4 numuneleri için tane boyutları sırasıyla yaklaşık olarak 7-69 nm, 9-76 nm ve 24-151 nm aralıklarında değişti. Bu sonuçlardan yüksek tavlama sıcaklığının, tane boyutunun değişmesinde bir etkiye sahip olduğu anlaşıldı. Tavlama sıcaklığının artırılmasıyla, film yapısındaki boşluk yoğunluğunun azaldığı, boşluk genişliğinin arttığı belirlendi. Film morfolojisinin değişimi üzerine benzer bir etki tavlama zamanı için de geçerlidir. Tavlamayan F5 ince filmindeki tane boyutu yaklaşık olarak 7-60 nm aralığında değişirken, 400 ^{o}C'lik sabit tavlama sıcaklığında 2, 4 ve 6 saat süresince tavlanan F6, F7 ve F8 numuneleri için tane boyutları yaklaşık olarak 15-88 nm, 10-72 nm ve 13-99 nm aralıklarında değişti. Bu sonuçlardan, tavlama zamanına kıyasla tavlama sıcaklığının, film morfolojisi üzerinde daha baskın bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. Tavlama şartlarına bağlı olarak beliren, film morfolojisindeki bu değişiklikler, yeniden kristalleşmeden (rekristalizasyondan) ve birleşmeden kaynaklanmaktadır.

Yeniden kristalleşme, ani bir işlem değildir ve zamana bağlıdır [94]. Bir malzeme daha yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında iç yapının tümüyle yenilenmesi, yani yeni ve gerilmesiz tanelerin çekirdeklenerek büyümesi söz konusudur [95]. Yeniden kristalleşme esnasında, film yapısında ortaya çıkan ve büyüyen, gerilmemiş (unstrained) yeni taneler, yapıda

önceden bulunan, gergin (strained) tanelerin yerini alır. Bu sonuçla, yeniden kristalleşme, çekirdeklenme yoluyla yapıdaki gergin taneler ile yeni ve gerilmemiş tanelerin yer değiştirmesinden ibarettir. Bu yer değiştirme işleminin gerçekleşmesiyle, yeniden kristalleşme işlemi tamamlanır ve sonradan meydana gelen herhangi bir tane büyümesi, birleşmeden kaynaklanır. Yeniden kristalleşme ile biçimlenen tanelerin, düzenli ve deforme olmamış bir kristal örgüye sahip oldukları varsayılmıştır [94]. Çalışmamız kapsamında yeniden kristalleşmenin en belirgin hali, F3 ince filminin SEM görüntüsünden görülebilir. Kristalleşme işlemi sırasında, malzeme, gereğinden daha yüksek sıcaklıklarda ve gereğinden daha uzun sürelerde tutulursa tane irileşmesi meydana gelir [95]. En yüksek sıcaklıklarda ani bir işlem halini alan yeniden kristalleşme, çok çabuk meydana gelir [94]. Bu olguları doğrulayacak şekilde, çalışmamız kapsamında incelenen F4 ve F8 ince filmlerinin SEM görüntülerinden tane irileşmesi net bir şekilde gözlemlendi. Ancak, yapıdaki en büyük boyuta sahip olan bu iri tanelerin, en az üç tanenin birleşmesiyle oluştuğu da SEM görüntülerinden belirlendi. Birleşmenin, yeniden kristalleşme ile eş zamanlı olarak meydana gelebileceğini belirtmek gerekir. Birleşme, gerilmemiş tanelerin, diğer gerilmemiş taneler tarafından emilmesi şeklinde gerçekleşen, tane büyüme işlemi olarak tanımlanmıştır. Birleşme için gerekli sürücü kuvvetin, farklı boyutlu tanelerin yüzey enerjisindeki farklılığın olduğuna inanılır. Yüzeyin kütleye oranı, tane boyutundaki artışla azalır ve bunun sonucunda F4 filmimizin yapısını oluşturan polihedral tanelerin şeklindeki değişim, bir küreye daha yakın olur. Tane boyutundaki bir artış, yüzey enerjisinin azalması ile sonuçlanır veya aksine, tanelerin kararlılığı, tane boyutunun artmasıyla artırılır. Kararlılık tane boyutundaki bir artışla artırıldığı için daha büyük taneler, birleşme işlemi esnasında daha küçük taneler üzerinden beslenir ve bir tanenin boyutu azalırken, diğer tane daha fazla büyür. Birleşme, tane sınırı göçü ile kendilerini daha büyük tanelerin örgüsüne bağlayan ve emici tanelerin yönelimini benimseyen daha küçük tanelerin atomları tarafından meydana getirilir. Tavlama işlemi uygulanmayan F1 ve F5 filmlerindeki düşük boyutlu tanelerin tavlamanın etkisiyle kaybolması, bu açıklamayı desteklemektedir. Birleşmenin hızı yeniden kristalleşmeye kıyasla çok yavaştır, çünkü enerji değişimi çok daha küçüktür. Yeniden kristalleşme tamamlandıktan hemen sonra, tane boyutuna zıt olmasından dolayı birleşme hızı en büyüktür ve birleşme sonrasında F6 ile F7 filmlerinde olduğu gibi, bireysel taneler tekdüze bir boyuta ve eşit enerji içeriğine yaklaşır. Birleşmenin, bireysel tanelerin yöneliminin bir fonksiyonu olduğu bazı araştırmalar neticesinde kanıtlanmıştır. Araştırmalara göre birleşmenin miktarı, büyüyen tanelerinkine

çok yakın bir yönelime sahip taneler ile sınırlanır. Herhangi bir tane büyük ölçüde, farklı yönelime sahip başka alandaki bir tane pahasına büyüyemez. Birleşmeden ötürü tane boyutu tavlama sıcaklığının artırılması, tavlama zamanının artırılması ve safsızlık miktarının azaltılmasıyla artırılır [94].

Tavlamanın yapıldığı ortam, filmlerin kristal fazlarının belirlenmesinde ve değişmesinde bir ana etkendir. Çalışmamız kapsamında, tavlanan ve tavlanmayan bakır oksit filmlerinin EDX ve XRD analizlerinin sonucunda, filmlerin tamamının, monoklinik kristal yapıya ve CuO tek-kristal fazına sahip oldukları belirlendi. Tavlama işlemi sonucunda filmlerin başlangıçtaki CuO fazının değişmemesi, tavlama işleminin hava ortamında yapılmasından kaynaklanmaktadır. Tavlama işlemi süresince, film yüzeyinin havadaki oksijen ile etkileşerek oksitlenmesi ve kimyasal açıdan yükseltgenmesi ile filmlerin yapısında Cu_2O gibi farklı bir tek faza dönüşüm veya herhangi bir karma faz gözlemlenmedi. Özellikle 400 ^oC'lik sıcaklıklarda tavladığımız bakır oksit fimlerinin kristal fazı ve tane geometrisi, Johan ve arkadaşları tarafından kaydedilen çalışmanın sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Kaydedilen çalışmada, kimyasal biriktirme ile hazırlanan pürüzlü bir yüzeye ve düzensiz bir tane boyutuna sahip olan bakır oksit filmi, hava ortamında ve 400 ^oC'de tavlandığında film morfolojisinde, yoğun küresel yapıların olduğu ve fazın tamamen CuO'e dönüştüğü saptanmıştır. Ayrıca F2, F3 ve F4 filmlerimizdeki tane boyutunda meydana gelen değişime paralel olarak tavlama sıcaklığının etkisiyle tane boyutunun arttığı bulunmuştur [17]. Benzer olarak, sol-jel metoduyla hazırlanan Er-katkılanmış ZnO filmlerin hava ortamında, 400 ^oC'lik sıcaklıkta tavlanması sonucunda filmin, düzenli küresel tanelere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı çalışma kapsamında 400, 600, 800 ve 1000 ^oC'de tavlanan filmler için tane boyutları sırasıyla 29, 40, 62 ve 300 nm olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak tavladığımız bakır oksit ince filmlerindeki sonuçlara benzer olarak tavlama sıcaklığı arttıkça, tane boyutunun büyüdüğü tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığı artırıldıkça filmlerin pürüzlülüğü artmış ve filmlerin yüzey pürüzlülüğü sırasıyla 56, 61, 71 ve 103 nm olarak ölçülmüştür [97].

Filmlere uygulanan termal işlemlerin, kimyasal bileşimden bağımsız olarak bulgularımızla benzer sonuçları ortaya koyduğuna dair başka çalışmalar da kayıtlıdır. Örneğin, RF magnetron sıçratma ile büyütülen çinko oksit filmler, hava ortamında tavlanmış ve tavlama sıcaklığı, 473 K'den 873 K'e artırıldığında tane boyutunun 23 nm'den 26 nm'ye arttığı belirlenmiştir [91]. Darbeli lazer biriktirme tekniği ile 200 ^oC'lik alt yapı

sıcaklığında büyütüldükten sonra, hava ortamında tavlanan ZnO filmler için tavlama sıcaklığının artırılmasıyla yapının daha fazla yoğunlaştığı ve daha az sayıda gözeneğe sahip olduğu belirlenmiştir. 200 ^{o}C'de büyütülen ve 450 ^{o}C'de tavlanan ZnO ince filmlerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında aralarında dikkate değer değişimin olmadığı bulunmuş ve düşük sıcaklıkta tavlama işleminin 200-500 ^{o}C'de büyütülen numunelerin morfolojileri üzerinde bir etkiye sahip olmadığı düşünülmüştür [96]. Bulunan sonuç, 200 ^{o}C'lik alt yapı sıcaklığına, eşdeğer bir sıcaklıkta tavladığımız F2 numunesindeki yüzey yapısının değişmemesi ile benzerlik taşımaktadır.

SEM analizlerinden edindiğimiz sonuçlar ile uyumlu olacak şekilde, tavlama sıcaklığının film yapısındaki tane boyutunu artırdığı, vakum ortamında tavlanan bakır oksit filmleri için de gözlemlenmiştir. Bakır oksit ince filminin 350 ^{o}C'de tavlanması durumunda küçük ve büyük tanelerin bir karışımından oluştuğu belirlenirken, tavlama 500 ^{o}C'lik sıcaklıkta yapıldığında ise daha büyük ve daha tekdüze dağılmış taneler gözlemlenmiştir. 500 ^{o}C'de tavlanan ince filmdeki, daha büyük ve daha tekdüze tane boyutunun, kristalleşmeyi artırdığı önerilmiştir [1].

Filmlerin büyütülmesi esnasında alt yapı sıcaklığının artırılması da film morfolojisi üzerinde tavlama işleminkine benzer bir etkiye sahiptir. Alt yapı sıcaklığının artırılmasıyla, filmin alt yapıya tutunması arttığı için film büyütme hızı ve film yapısındaki tane boyutu artar. Ayrıca, yüksek alt yapı sıcaklıkları, alt yapı yüzeyindeki türlerin kinetik enerjisini ve hareketliliklerini artırdığından, kristalleşmenin gelişimini sağlar ve daha büyük tane boyutlarına neden olur. Kristalleşmenin gelişmesi ile tane sınırlarının boyutu azalır [98, 99]. Alt yapı sıcaklığı, alt yapı üzerinde meydana gelen herhangi bir kimyasal reaksiyonun hızını etkilediği gibi, alt yapı üzerindeki atom hareketliliğini de etkileyerek filmlerin bileşimini, yapısını ve morfolojisini kontrol eder. Daha yüksek büyütme sıcaklıklarında adatom yüzey difüzyonunun artması, her ne kadar sütunlu olsa da daha yoğun filmlere neden olur [51]. Aşırı doymanın azalması ve yüzeye tutunan türlerin yüzey hareketliliğinin artmasıyla, yana doğru veya yanal tane boyutunun artması beklenir. Büyük tanelere sahip birikintiler, yüksek yüzey hareketliliğini sağlayan yüksek alt yapı sıcaklıklarında oluşturulur. Yüzeye gelen türlerin kinetik enerjisinin büyük olması da yüzey hareketliliğini artırır. Aşırı derecede yüksek kinetik enerjilere sahip türlerin, alt yapıya nüfuz etmesi ise yüzey hareketliliği düşürürür. Bu durum, daha küçük tane boyutu ile sonuçlanır. Alt yapı yüzeyine çarpan türlerin kinetik enerjisinin tane boyutu üzerindeki

etkisi, yüksek alt yapı sıcaklıklarında daha açık biçimde görülür. Nispeten daha kalın filmler için alt yapı sıcaklığının tane boyutuna etkisi daha belirgindir [49, 50].

Farklı alt yapı sıcaklıklarında büyütülen bakır oksit filmlerin yüzey morfolojilerindeki ve kristal fazlarındaki değişimler, birçok çalışmaya konu olmuştur. Böyle bir çerçevede RF magnetron sıçratma tekniği ile büyütülen bakır oksit filmlerde alt yapı sıcaklığı artırıldıkça, tane boyutunun ve pürüzlülüğünün arttığı bulunmuştur [9]. Darbeli lazer biriktirme tekniği ile büyütülen bakır oksit filmlerde de alt yapı sıcaklığının film fazını ve morfolojisini değiştirdiği tespit edilmiştir. Bu teknik ile 300 ^{o}C'lik alt yapı sıcaklığında Cu_2O filmi büyütülürken, 500 ^{o}C'lik alt yapı sıcaklığında CuO ince filmi elde edilmiştir. Cu_2O ince filmi, yaklaşık 25 nm boyutundaki parçacıkların homojen dağılımına sahip yüzey morfolojisi sergilerken, CuO filmindeki bazı kümelenmiş parçacık boyutunun, 50 nm'nin üzerinde olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak alt yapı sıcaklığının artırılmasıyla, kümelenen parçacıkların ortalama boyutu arttığı bulunmuştur [29]. Ayrıca yüksek alt yapı sıcaklıklarında daha sıkı ve yoğun olan bakır oksit filmlerinin, alt yapıya kuvvetlice tutunduğu ve iyi bir mikroyapıya sahip olduğu belirlenmiştir [100].

Bir filmin alt yapıya tutunması, alt yapı yüzeyinin kimyasal yapısına, temizliğine ve mikroskobik topografyasına bağlıdır. Alt yapı yüzeyinde kirliliklerin varlığı, yüzeye tutunma enerjisinin artmasına ve azalmasına bağlı olarak tutunmayı artırabilir veya azaltabilir [49, 50]. Kirlilik, film mikroyapısını belirlemede ve kontrol etmede rol oynayabilir. Oksijen gibi kimyasal olarak reaktif türlerin çok küçük konsantrasyonları da çekirdeklenme ve büyütme kinetikleri üzerinde çarpıcı etkilere sahiptir. Yapı-bölge diyagramları bakımından kirlilik genellikle, adatom hareketliliklerini azaltır ve bu nedenle, Bölge-1 yapılarının gelişmesine yardımcı olacak yönde rol oynar [51]. İnce taneli veya uygun malzemeler ile önceden kaplanmış bir alt yapı kullanılarak alt yapı üzerinde daha fazla çekirdeklenme merkezlerinin sağlanmasıyla, bir filmin alt yapıya tutunması geliştirilebilir. Yüksek aşırı doyma ve zayıf vakum şartları altında oluşturulan seyrek ve gözenekli birikintiler, yoğun birikintilere kıyasla alt yapıya daha az yapışıktır [49, 50].

Tutunma, ya yüksek sıcaklık işleminde, film ve alt yapı malzemesi arasındaki farklılıklardan kaynaklanan artık film gerilmesiyle veya düşük sıcaklık işleminde gelişen artık film büyütme gerilmeleriyle de düşürülebilir [51].

Thornton'un yapı-bölge modelinde gösterilen Bölge-1 içerisinde yer alan yapılar, yüksek dislokasyon yoğunluğu içerir ve yüksek derecede bir artık gerilmeye sahiplerdir [51]. Tez çalışmamız kapsamında büyütmüş olduğumuz ve Bölge-1'deki yüzey

morfolojisine sahip olan, F1 ve F5 ince filmlerinin yapısında da artık gerilmenin varolması muhtemeldir. Tavlama işleminin, film yapısındaki gerilme değerlerinin değişmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu RF magnetron sıçratma ile büyütülen çinko oksit filmler için belirlenmiştir. Araştırma sonucunda tavlama sıcaklığı 473 K'den 673 K'e artırıldığında film yapısındaki gerilmenin azaldığı ve 673 K'de minimum bir değere sahip olduğu saptanmıştır. Sıcaklığın 873 K'e artırılması halinde genleşme katsayılarındaki uyumsuzluğun, birleşme işlemini yakalamasından dolayı gerilmenin arttığı belirtilmiştir [91].

8.2. XRD Analizleri Sonuçları

Tavlanan ve tavlanmayan bakır oksit ince filmlerinin EDX analizinden edinilen elementel bileşim sonuçlarının doğruluğunu ortaya koymak için X-ışınları difraksiyonu analizleri yapıldı. XRD desenlerinde görülen difraksiyon pikleri 01-080-0076 nolu JCPDS kartına göre indislendi. Filmler $a = 4{,}6797\,\text{Å},\ b = 3{,}4314\,\text{Å},\ c = 5{,}1362\,\text{Å},\ \beta = 99{,}262^{o}$ örgü parametrelerine sahip monoklinik bir kristal yapıdaki CuO tek fazından ibarettir. Uygun kartın seçilmesinde, piklerin karşılık geldikleri 2θ açı değerleri ve piklerin şiddetleri esas alındı. XRD analizleri sonucunda elde edilen difraksiyon desenleri, literatürde kaydedilen CuO ince filmlerinin, nanoşeritlerinin ve nanoparçacıklarının XRD desenleri ile uyumluluk gösterdi [78-82].

Film büyütme parametrelerine veya tavlama şartlarına bağlı olarak XRD desenlerinde, herhangi bir safsızlık piki veya Cu_2O, Cu_4O_3 gibi ikinci bir bakır oksit fazı görülmedi. Analizler sonucunda cam alt yapısına ait silisyum pikinin gözlemlenmemesi, analiz şartlarının uygunluğunu ve doğruluğunu ispatlamaktadır. XRD spektrumlarından her bir filmin, polikristal özellikte olduğu ve $(\bar{1}11)$ düzleminde kuvvetlice kristalleştiği açıktır. Filmlere hava ortamında, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak uygulanan tavlama işlemleri sonucunda filmlerin kristal fazında herhangi bir değişikliğin olmadığı, ancak zayıf şiddetteki farklı yönelimlerin ortaya çıktığı belirlendi. Spektrumlardaki piklerin keskin, belirgin ve şiddetli olması, kristalleşmenin kalitesini ve iyi olduğunu göstermektedir [16, 83, 84]. Genel olarak difraktogramlardaki piklerin şiddetlerindeki değişim, kristalleşmenin ne kadar iyi olduğunun göstergesidir. Böyle bir yorumun sağlıklı olarak yapılabilmesi için her bir numunenin aynı ebatlara sahip olması gerekir. Özellikle, XRD

analizinde kullandığımız F6, F7 ve F8 numunelerinin boyutları, diğer numunelere kıyasla büyük olduğundan pik şiddetleri daha yüksektir.

Farklı gaz basınçları altında büyütülen F1 ve F5 ince filmlerinin, XRD desenlerinden görülen en belirgin değişiklik, F5 ince filmine ait XRD desenindeki, (110) düzleminden gerçekleşen yansımanın daha belirgin oluşudur. Literatürde kayıtlı çalışmalardan anlaşılacağı üzere sıçratma veya diğer teknikler ile büyütülen bakır oksit filmler genellikle, karma faza sahiptirler ve tek fazlı bakır oksit filmleri büyütülmesi zordur. Çalışmamızda büyüttüğümüz F1 ve F5 filmlerinin monoklinik yapıdaki CuO kristal fazından ibaret olması, film büyütme parametrelerini uygun ve doğru bir şekilde seçtiğimizin göstergesidir. Esasen, reaktif sıçratma ile büyütülen filmlerin faz bileşimi, alt yapı sıcaklığına, RF gücüne, oksijenin akış hızına ve kısmi basıncına kuvvetlice bağlıdır. Örneğin, cam alt yapılar üzerine reaktif RF magnetron sıçratma ile büyütülen, bakır oksit ince filmlerin kristal yapılarının oksijenin akış hızı tarafından etkilendiği belirlenmiştir [6]. Bu tür büyütme parametrelerin doğru seçilmemesi durumunda, karma fazlı ve istenilen amaca uygun olmayan, kalitesiz filmler büyütülmüş olunur. Özellikle, CuO fazında olması istenen, bakır oksit ince filmlerdeki başarısızlığın temel nedeni, oksijen akış hızı ve kısmi basıncının doğru belirlenememesinden kaynaklanan, oksijenin yetersizliğidir. Büyütme ortamındaki yeterli oksijen miktarının, kristalleşmeyi geliştirmesi mümkün olabilir. Böyle bir sonucu ortaya çıkarmaya yönelik yapılan bir çalışmada, oksijen gazının akış hızındaki değişime bağlı olarak reaktif RF magnetron sıçratma tekniği ile bakır oksit filmlerin büyütülmesi amaçlanmıştır. Çalışmada 3 cm^3/dak'ya kadarlık akış hızlarında Cu + Cu_2O karma fazlı, 4 cm^3/dak 'lık akış hızında Cu_2O tek fazlı, 5 cm^3/dak'lık akış hızında Cu_4O_3 tek fazlı, 6 cm^3/dak'lık ve daha yüksek akış hızlarında CuO tek fazlı bakır oksit filmler büyütülmüştür. Çalışma esnasında, sıçratma gazı olan argonun akış hızının 25 cm^3/dak'da sabit tutulup oksijen akış hızı değerinin sürekli değiştirilmesi, toplam gaz basıncı değerinin de değişken ve yüksek olmasına neden olmuştur [101]. Oksijen akış hızının, büyütülen filmin fazı üzerine etkisini ortaya koyan diğer bir çalışmada ise toplam 16 cm^3/dak'lık gaz akış hızı içerisinde, oksijen akış hızları % 10 ile % 50 arasında değiştirilmiştir. Sonuçta, % 30 (4,8 cm^3/dak), % 40 (6,4 cm^3/dak) ve % 50 (8 cm^3/dak)'lik gaz akış hızlarında CuO tek fazlı filmler elde edilmiştir [6]. Bu sonuçlara bakıldığında, tenorit ince filmlerinin yüksek gaz akış hızlarında büyütülmüş olması dikkat çekicidir. Karşılaştırmak bakımından çalışmamızda, 10 mTorr'luk ve 15 mTorr'luk sabit toplam gaz basınçları içerisinde argon ve oksijen gazları oranını (% 77 Ar + % 23 O_2) sabit tutmamız, sırasıyla 1,2 cm^3/dak ve

1,8 cm^3/dak'lık daha düşük oksijen gazı akış hızlarında, tenorit ince filmleri büyütmemize olanak sağlamıştır. Bahsettiğimiz her iki çalışmadaki gaz akış hızlarına kıyasla çalışmamızda, düşük oksijen akış hızlarında ve oksijen kısmi basıncı değerlerinde CuO ince filmlerini büyütmeyi başarmış olduk. Sonuç bakımından reaktif RF veya DC magnetron sıçratma teknikleri ile oksit filmlerin büyütülmesi süresince gaz akış hızı, film fazını ve bileşimi belirleyen bir parametredir.

XRD analizleri tamamlanan ince filmlerin difraktogramlardaki en dikkat çekici durum, film büyütme ve tavlama şartlarına bağlı olarak difraksiyon piklerinin gözlemlendiği 2θ açısı değerlerinde kaymaların meydana gelmesidir. Farklı gaz basınçları altında büyütülen F1 ve F5 ince filmlerinin XRD desenleri karşılaştırıldığında gaz basıncı artırıldıkça F1 ince filminin 35,45^o'deki $(\bar{1}11)$ difraksiyon pikinin, F5 ince filminin XRD deseninde 35,50^o'lik difraksiyon açısına kaydığı belirlenmiştir. Bu sonuç, filmlerdeki artık gerilmenin etkisine bağlanmıştır [87, 88, 102, 103]. Filmleri büyütürken kullandığımız alt yapı sıcaklığı ve argon gazının kısmi basınç değerlerinin işaret ettiği gibi, Thornton'un yapı-bölge diyagramında gösterilen Bölge-1'dekine uygun bir yüzey morfolojisi elde ettik. Önceden de belirtildiği gibi Bölge-1 sınırları içerisindeki yapılar, yüksek derecede bir artık gerilmeye sahiptir [51]. Çoğunlukla, sıçratma ile büyütülen ince filmlerde, büyük artık gerilmelerin varolduğu bilinmektedir [102].

Filmlerdeki artık gerilme, termal gerilmeden ve iç gerilmeden (intrinsic stress) oluşur. Termal gerilme, kaplama ve alt yapı arasındaki termal genleşme katsayılarındaki farklılıktan kaynaklanırken, iç gerilme, film ve alt yapı arasındaki yapısal uyuşmazlıktan, içe doğru büyümüş kusurlardan ve örgü kusurlarından kaynaklanır. Özellikle, epitaksiyel olarak büyüyen ince filmler, örgü kusurlarına sahiptirler. İç gerilmeye neden olan kusurlar büyütme esnasında inşa edildiği için bazı kaynaklarda bu gerilme, büyütme gerilmesi olarak belirtilmiştir. İç gerilmenin oluşma mekanizması film yapısını yansıtır. Biriktirme sıcaklığındaki bir artış, bu gerilmenin büyüklüğünde belirgin bir azalma meydana getirir [51, 96, 103, 104, 105]. PVD filmlerinde iç gerilme büyüklüğünün, filmlerin mikroyapısı, dokusu ve yapı-bölge diyagramları tarafından tarif edilen tane boyutu ile ilişkili olduğu bulunmuştur [106]. Bu nedenlerle, farklı toplam gaz basınçları altında büyüttüğümüz F1 ve F5 ince filmlerinde difraksiyon piklerinin kaymasına büyük katkıyı sağlayan bileşen, iç gerilmedir. Basınç, film yoğunluğu üzerinde bir etkiye sahip olduğundan iç gerilmeyi etkiler [107]. Bu değerlendirmeleri yaparken, F1 ve F5 filmlerini 200 ^{o}C'lik sabit alt yapı

sıcaklığında büyüttüğümüz için filmlerdeki termal gerilmenin değişmeyeceğini dikkate aldık.

Yaptığımız yorumu destekleyecek şekilde, film büyütme esnasında kullanılan toplam gaz basıncı değerinin filmlerdeki gerilmeyi etkilediği literatürdeki çalışmalarda da kaydedilmiştir. RF sıçratma tekniği kullanılarak AlN ince filmlerinin büyütülmesi esnasında toplam gaz basıncının artırılmasıyla, filmlerdeki artık gerilmenin değerinde bir azalmanın olduğu bulunmuştur. Bu davranışın sebebi, iyonik bombardımanın yönlülüğünde yatar. Daha yüksek basınçtakilere kıyasla düşük basınçlarda ivmelendirilmiş iyonlar daha az çarpışmaya uğrar [108]. Düşük çarpışma yoğunluğundan ötürü, parçacığın kinetik enerjisi daha yüksektir [107]. Bundan dolayı yüzey normaline yakın açılarda yüzeye ulaşırlar. Özellikle kusurların oluşması bakımından büyüyen tabaka ile ivmelendirilmiş iyonların etkileşimi, daha derin ve daha etkili biçimde olacaktır. Aksine, yüksek basınçlarda, Ar iyonları daha yüksek açısal saçılma ile yüzeye çarpar. Yüksek sıçratma gazı basınçlarında, parçacıkların kinetik enerjisi düşüktür [107]. Bu gibi durumlarda ve daha yüksek alt yapı besleme voltajı değerlerinde, kusur oluşumu daha yüzeyseldir ve daha az yoğundur [108]. Alüminyum nitrür ince filmlerdeki bulguya kıyasla alüminyum oksit filmleri için toplam gaz basıncı, artık gerilme üzerinde farklı bir etki ortaya koymuştur. Reaktif RF magnetron sıçratma ile büyütülen alüminyum oksit ince filmlerinde, artık gerilmenin, argonun kısmi basıncındaki artışla, arttığı bulunmuştur [107].

Film büyütme atmosferindeki oksijen gazı miktarının artık gerilmeler üzerinde bir etkiye sahip olduğu, ZnO:Al ince filmleri için de belirlenmiştir. 2.10^{-3} Torr'luk toplam gaz basıncı ve % 8'lik düşük oksijen kesrinde biriktirilen ZnO:Al filmlerinde, artık gerilmenin yüksek bir değere ulaştığı, oksijen kesrinin % 10-12'ye artmasıyla, keskince azaldığı ve oksijen kesrinin % 15'e kadar artırılmasıyla, artık gerilmenin kademeli olarak tekrar arttığı belirlenmiştir [104]. Tüm bu sonuçlardan, filmlerin büyütülmesi esnasında toplam gaz basıncındaki ve oksijen gazının kısmi basıncındaki değişimin, filmlerdeki gerilmeyi etkilediği açıkça anlaşılmaktadır.

Büyüttükten sonra tavladığımız, F1 ve F5 ince filmlerine ait XRD desenlerinde belirlenen, difraksiyon piklerinin konumlarındaki kaymalar ise baskın olarak termal gerilmeden kaynaklanır. Ancak, tavlama şartlarının etkisiyle, filmin yoğunluğunda ve yapısında meydana gelen değişikliklerden ötürü, iç gerilmenin katkısı da ihmal edilemez [102]. Alt yapı veya biriktirme sıcaklıklarından (T_s), daha yüksek veya daha düşük bir sıcaklıkta (T_r), farklı termal genleşme katsayılarına sahip olan alt yapılar üzerindeki

filmlerde, çift eksenli gerinim (ε) görünür. Sıcaklık değişimi esnasında film-alt yapı arasında herhangi bir plastik deformasyon olmaksızın (8.1) eşitliği ile verilen Hooke Yasası'ndan dolayı filmdeki termal gerilme (σ_{th}), elastik deformasyonla doğrudan bağlantılıdır.

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f}\right)\varepsilon = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f}\right)(\alpha_s - \alpha_f)(T_r - T_s) \qquad (8.1)$$

(8.1) denkleminde, E_f ve ν_f, sırasıyla Young modülü ve filmin Poisson oranı, α_s ve α_f alt yapı ve filmin termal genleşme katsayılarıdır [106]. 200 ^oC'lik alt yapı sıcaklığında büyütülen, F1 ince filmleri için tavlama sıcaklığının 200 ^oC'den 600 ^oC'ye yükseltilmesiyle, (8.1) eşitliğindeki $(T_r - T_s)$ farkının değeri artacağından, filmlerdeki termal gerilmenin de artması beklenir. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında, termal bileşenin filmlerdeki artık gerilmeye sağlayacağı katkı daha büyük olacaktır. İnce filmlerdeki aşırı artık gerilmeler, kusur oluşumuna neden olabilirler [106]. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, 600 ^oC'lik tavlama sıcaklığının etkisi ile film yapısında beliren çukurluklar ve boşluk genişliğindeki büyük artış, artık gerilmenin etkisiyle oluşan yapısal kusurlara bağlanabilir. Zamana bağlı olarak tavlanan F5 ince filmlerinde farklı bir durum söz konusudur. 400 ^oC'lik sıcaklıkta tavlanan, F5 filmlerinin yoğunluğunda bir değişikliğin olması ihtimali yüksektir. Bu nedenle, tavlanmış F5 filmlerindeki toplam artık gerilmeye termal gerilme kadar, iç gerilmenin de büyük katkısı olacaktır.

SEM analizlerimiz sonuçlarında filmlerin yüzey morfolojilerinde, büyütme veya tavlama şartlarının etkisiyle oluşabilecek herhangi bir çatlak veya burulma gözlemlenmedi. Bu gözlemler, filmlerde çekme veya basma gerilmelerine ait etkilerin belirgin bir şekilde gözlemlenmediğinin işaretçisidir. Filmlerde oksijen boşluklarından kaynaklanan çekme gerilmesinin varlığı da söz konusu olabilir [96]. Tavlama sıcaklığındaki artışla, yeniden kristalleşmenin meydana gelmesinde ve film yapısındaki boşluk genişliklerinin artmasında çekme gerilmesi rol oynayabilir. Çünkü ince filmlerdeki çekme gerilmesi, atomik yeniden düzenlemelerden ve yoğunlaşma etkilerinden kaynaklanır [107]. Genellikle yüksek basınçta hazırlanan, termal buharlaştırma ve sıçratma ile biriktirilen filmler, çekme gerilmelerine sahiptir. Düşük basınçlı sıçratma ile biriktirmede ve iyon kaplamada, yüzey atomlarının geri tepme aşılaması (recoil implantation) ile enerjik parçacık bombardımanı, yüksek basma gerilmelerine neden olabilir. Bu etki bazen atomik çekiçleme (atomic

peening) olarak adlandırılır [51]. Gözenekli filmler genellikle, çekme gerilmesinin etkisi altındayken, yoğun filmlerde, basma gerilmesi etkindir [107].

8.3. Optik Özellik Analiz Sonuçları

Film büyütme şartlarına bağlı olarak tavlama işlemi uygulanmayan F1 ve F5 ince filmlerinin optik özelliklerinin değiştiği belirlendi. Görünür ve yakın-kızılötesi bölgedeki ışığın yüksek soğurumu, güneş pillerinde soğurucu bir malzeme olarak kullanılan tenoritin uygulanabilirliğini işaret eder [90]. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde, F1 ince filminin ortalama geçirgenliği % 18,07 iken, F5 ince filminin ortalama geçirgenliği % 18,31'dir. Bu sonuç, oksijenin kısmi basıncının artması sebebiyle filmlerdeki kusur merkezlerinin yoğunluğundaki azalmaya bağlanabilir. Benzer olarak Cu_2O filmlerinde kusur merkezlerinin azalmasıyla, ışığın saçılmasının azaldığı ve bundan dolayı daha yüksek oksijen kısmi basınçlarında optik geçirgenliğin arttığı kaydedilmiştir [34].

Tavlanan ve tavlanmayan bakır oksit ince filmleri, en yüksek geçirgenliklerini yakın-kızılötesi bölgede sergilemişlerdir. Tavlama işleminin uygulanmasıyla, tavlanmayan F1 ve F5 ince filmlerinin en yüksek geçirgenlik değerlerinde ani bir artışın olduğu, sonrasında bir azalmanın gerçekleştiği gözlemlendi. Benzer bir davranış, reaktif DC magnetron sıçratma ile büyütülen TiO_2 ince filmlerinin 300 ile 1000 nm dalga boyu aralığındaki geçirgenlik spektrumlarında da belirmiştir. Tavlama işlemi uygulanmayan TiO_2 ince filminin geçirgenliği % 75 iken, 300^oC, tavlanan numuneler için geçirgenliğin % 76'ya arttığı belirlenmiş ve bu sonuç, film yapısındaki doymamış bağların azalmasına yorumlanmıştır [109]. Zamana bağlı olarak tavlanan F5 ince filmlerinde, yapıyı oluşturan tane boyutlarındaki değişiklik, filmlerin en yüksek geçirgenlik değerlerine aynen yansımıştır. Tane boyutundaki artışa ve azalmaya paralel olarak en yüksek geçirgenlik değeri de artmış ve azalmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak tavlanan filmleri arasında F4 ince filminin yapısındaki tane irileşmesi filmin en yüksek geçirgenlik değerinde, aşırı bir düşüşe neden olmuştur. Bu tespitlerin açığa çıkardığı gibi, filmlerin tamamında optik geçirgenliği etkileyen ana etkenler, termal işlemin etkisiyle oluşan yeniden kristalleşme ve birleşmedir. Kristalleşmenin kalitesi, saçılma kaybının artmasına veya azalmasına neden olur [109]. Zamana bağlı olarak yapılan tavlama işleminin etkisiyle, özellikle görünür bölgede, filmlerin geçirgenliğinde daha belirgin bir azalma meydana gelmiştir.

Bakır oksit filmlerin geçirgenlik değerlerindeki değişimde, film yapısında hakim olan CuO tek-fazının da bir rolü vardır. Bakır oksitlerden CuO kristali, monoklinik bir kristal yapıya sahip olduğundan çift eksenlidir ve optik olarak anizotropiktir. Optik açıdan, anizotropik olan monoklinik bir yapının kristali, çift kırılmaya yol açar. Polikristal bir filmde çift kırılma ise ışık saçılmalarına neden olur. Diğer taraftan, Cu_2O kristali, kübik bir kristal yapıya sahip olmasından dolayı optik olarak izotropiktir [30, 100]. EDX ve XRD analizlerinden de tespit ettiğimiz üzere polikristal filmlerimizde yegâne olarak bulunan CuO fazı, ışığın saçılmasına katkıda bulunur. Film yapısında beliren karma fazlar genellikle, geçirgenlik değerlerinin azalmasına neden olurlar. Reaktif RF magnetron sıçratma ile 600 W'lık RF gücü kullanılarak büyütülen bakır oksit ince filmlerde, karma bir Cu_2O/CuO fazının, düşük optik geçirgenliğe sebep olduğu kaydedilmiştir [12].

Film büyütme ve tavlama şartlarının bir fonksiyonu olarak optik geçirgenlikteki değişiklikleri daha iyi anlamak için tenorit ince filmlerinin doğrudan-izinli optik bant aralığı değerleri hesaplandı. Termal işlem uygulanmayan F1 ince filmi için doğrudan-izinli optik bant aralığı değeri, 2,244 eV olarak belirlendi. Sırasıyla 200, 400 ve 600 ^{o}C'lik sıcaklıklarda 2 saat süresince tavlanan F1 ince filmleri için doğrudan-izinli bant aralığı değerleri 2,261, 2,153 ve 2,145 eV'tur. F1 ince filminin 200 ^{o}C'lik sıcaklıkta tavlanmasıyla, bant aralığı değeri, 2,244 eV'tan 2,261 eV'a ani bir yükselme göstermiştir. Bazı araştırmacılar, optik bant aralığı enerjisindeki böyle bir değişimi, yarıiletken ince filmlerdeki kuantum-boyut etkisi bakımından açıklamışlardır. Kristalit boyutları çok küçük olduğunda, kuantum-boyut etkisi, bant enerjisinde çarpıcı bir artış ile sonuçlanır [84]. SEM görüntülerine bakıldığında, düşük sıcaklıkta tavlanan F2 ince filminin yüzey yapısı ile F1 ince filminin yapısı arasında kayda değer bir değişikliğin olmadığı görülür. Düşük tavlama sıcaklığının, zayıf kristalleşmeye neden olması ve bundan dolayı film yapısında, daha küçük boyutlu kristalitlerin oluşması muhtemeldir. Ayrıca, filmin yüzeyini oluşturan tane yapısında belirgin bir değişikliğin olmaması, F2 filminde yeniden kristalleşmenin başlamadığını ve filmin tavlandığı 200^{o}C'lik sıcaklığın, yeniden kristalleşme sıcaklığının altında kaldığını işaret eder. Bununla birlikte tavlama sıcaklığının etkisiyle, filmdeki artık gerilmelerin kısmen giderilmesi söz konusu olabilir. Tavlama sıcaklığının artırılmasıyla, bant aralığında meydana gelen daralma, öncelikle tane boyutundaki artıştan kaynaklanır ve bu sonuç, tavlama ile yapısal kusurların giderilmesinden ötürü filmin kalitesindeki bir gelişmeyi simgeler. Tane boyutundaki büyüme, filmlerdeki tane sınırı yoğunluğunun ve tane sınırlarındaki saçılmanın azalmasına neden olur [23]. Edindiğimiz sonuçlar

çerçevesinde, tavlama sıcaklığının etkisiyle tane boyutundaki değişime bağlı olarak geçirgenlik spektrumundaki soğurma kenarı, 550 nm'den 575 nm'ye, yani kırmızı ışığın dalga boylarına doğru bir kayma eğilimi sergiledi. SEM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından belirlendiği üzere film yapısındaki boşluk yoğunluğunun azalması ve filmlerdeki kristalleşmenin gelişmesi de soğurma kenarının kırmızıya kaymasında rol oynayabilir. Benzer bir etki, F5 ince filmlerimizin bant aralığı için de gözlemlendi. Tavlanmayan F5 ince filminin doğrudan-izinli optik bant aralığı değeri, 2,299 eV iken, 400 ^{o}C'lik sıcaklıkta 2, 4 ve 6 saat süresince tavlanan F5 ince filmlerinin doğrudan-izinli bant aralığı değerleri, sırasıyla 2,207, 2,199 ve 2,159 eV'tur. Tavlama zamanı artırıldıkça, optik bant aralığı değerlerinde bir azalmanın olduğu belirlendi ve bunun sebebi olarak, tane boyutundaki değişimden dolayı soğurma kenarının kırmızıya kayması gösterildi. F5 ince filmlerinin optik bant aralığındaki azalmayı, yalnızca tane boyutundaki değişime bağlamak doğru değildir. Çünkü optik bant aralığı, tane büyümesi, kristalleşme ve filmlerin gerilmesi gibi çeşitli parametreler ile tanımlanır [9]. Bant aralığındaki azalma, polikristal filmlerdeki kristalleşmenin gelişmesine, filmlerdeki morfolojinin farklılığına, atomik mesafelerin değişmesine ve tavlamanın etkisiyle, yapısal kusurlara bağlanabilir [90]. Filmlerdeki kusurlar, tavlama işlemiyle değiştirilir. Kusurların tipi ve miktarı, tavlama sıcaklığı ve atmosferine bağlıdır [96]. SEM görüntülerinden görülebildiği gibi, F6 ince filmindeki tane boyutunun, F7 ince filminkine göre büyük olduğu görülmektedir. Ancak, her iki filmin x100000 büyütmeli SEM görüntülerine bakıldığında, tavlama süresinin artmasıyla, film yapısındaki boşluk genişliğinin azaldığı açıkça görülmektedir. F7 ince filmi morfolojisindeki düşük boşluk genişliği, yapısal kusurların indirgendiğinin göstergesidir. F6 ince filmine kıyasla küçük tane boyutuna sahip olan, F7 ince filminin bant aralığında görülen düşüşün sebebi, büyük ölçüde, yapısal kusurlardaki azalma olarak düşünülmektedir.

Sıçratma tekniğinde, toplam gaz basıncı veya oksijen kısmi basıncının optik bant aralığı üzerindeki etkisinin belirlenmesi için, F1 ve F5 ince filmleri göz önünde tutulmalıdır. 10 mTorr'luk toplam gaz basıncı ve 1,2 cm^3/dak oksijen gazı akış hızında büyütülen F1 ince filmi için soğurma kenarı 550 nm civarındayken, 15 mTorr'luk gaz basıncı ve 1,8 cm^3/dak oksijen akış hızında büyütülen F5 ince filmi için soğurma kenarı 540 nm civarındadır. Oksijen gazının akış hızı veya kısmi basıncının artmasıyla, soğurma kenarının, daha düşük dalga boylarına ve daha yüksek enerjilere doğru kaydığı belirlendi. Kaymanın elektromanyetik spektrumdaki görünür bölgedeki mavi ışığın dalga boylarına

doğru olmasından dolayı bu davranış, literatürde maviye kayma olarak bilinmektedir. Maviye kaymanın etkisiyle, filmlerimizin optik bant aralığında 2,244 eV'tan 2,299 eV değerine doğru bir artışın olduğunu belirledik. Optik bant aralığında benzer bir maviye kayma durumu, safir alt yapı üzerine biriktirilen Cu_2O ince filmlerinde, farklı oksijen kısmi basınç değerlerinde büyütülen bakır oksit ince filmlerinde ve SILAR metodu ile hazırlanan nanokristal CuO ince filmlerinde de gözlemlenmiştir [41, 90]. Bulgularımız ile benzer olarak reaktif DC magnetron sıçratma ile büyütülen bakır oksit ince filmlerinin optik geçirgenliği ve bant aralığı, gaz akış hızına kuvvetli bir bağlılık göstermiştir. Biriktirme süresince oksijen akış hızına bağlı olarak optik geçirgenliğin azaldığı belirlenmiş ve soğurma kenarının düşük dalgaboylarına kayması nedeniyle optik bant aralığı değerlerinin arttığı bulunmuştur [37]. Çalışmamız ile uyumlu sonuçların elde edildiği başka bir araştırmada oksijen kısmi basıncının artırılmasıyla, Cu_2O filmlerinin soğurma kenarının daha düşük dalga boylarına doğru kaydığı belirlenmiştir. Oksijenin kısmi basıncının 1.10^{-2} Pa'dan 8.10^{-2} Pa'a artırılmasıyla, filmlerin bant aralığı 1,96 eV'tan 2,15 eV'a artmıştır [34]. RF magnetron sıçratma ile büyütülen bakır oksit filmlerde oksijen kısmi basıncının 5.10^{-2} Pa'a kadar artırılmasıyla, optik soğurma kenarının daha kısa dalga boyuna doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Oksijen kısmi basıncı 5.10^{-3} Pa'dan 2.10^{-2} Pa'a artırıldığında filmlerin optik bant aralığı 2,10 eV'tan 2,35 eV'a artmıştır. Oksijen kısmi basıncı 8.10^{-2} Pa'a artırıldığında CuO fazının büyütülmesinden dolayı optik bant aralığı 1,96 eV'a azalmıştır [41]. Literatürde kayıtlı bu tür çalışmalar ve yapılan analizler sonucunda maviye kaymanın temel sebebi, tane boyutunun azalması olarak gösterilmiştir. Bu saptama ile uyumlu olarak F1 filminin yapısını oluşturan tane boyutlarının (~7-~67 nm), F5 filminin yapısındaki tane boyutlarına (~7-~60 nm) göre büyük olduğunu, SEM analizi sonuçlarımızdan belirledik. Filmlerdeki tane boyutunun azalması, soğurma kenarının maviye kaymasında ihmal edilemez bir role sahiptir. Bu filmlerde de gözlemlendiği üzere soğurma kenarının, görünür spektrumdaki mavi ışığın dalga boylarına doğru kayması, tane boyutunun azalmasından kaynaklanır. Özetle, filmlerin yapısındaki tane boyutunun artmasıyla soğurma kenarı, daha yüksek dalga boyuna ve daha düşük enerjiye doğru kaydığından kırmızıya kayma meydana gelir. Tane büyümesindeki artışın, kırmızıya kaymaya neden olabileceği iyi bilinmektedir [9]. Aksine, tane boyutunun azalmasıyla soğurma kenarı, düşük dalga boyu ve yüksek enerji değerlerine doğru kayar ve maviye kayma davranışı belirir. Çalışmamız neticesinde tane boyutunun, soğurma kenarının kaymasına yol açan bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak uygulanan termal

işlemlerden ötürü bant aralığındaki daralma, tane boyutunun artması ve yapısal kusurların azalması ile ilgilidir.

Dikkat çekici bir diğer nokta ise oksijenin kısmi basıncındaki değişikliğin, filmlerin optik özellikleri üzerinde kalıcı bir etkiye neden olduğu ve uygulanan termal işlem ile bu etkinin ortadan kaldırılamadığıdır. Açıkçası, oksijen kısmi basıncının F1 ve F5 filmlerinde oluşturduğu etkinin aynısı, 400 ^{o}C'lik sıcaklıkta ve 2 saat süresince tavlanan, F3 ve F6 filmlerinde de gözlemlenmiştir.

Reaktif RF sıçratma tekniği ile büyüttüğümüz CuO ince filmlerimiz için hesapladığımız optik bant aralığı değerlerinin literatürde kaydedilmiş değerlere ve bilinen 1,3-2,1 eV'luk bant aralığına yakın olduğu tespit edilmiştir [1]. Kaydedilen değerler arasında Pierson ve arkadaşları, reaktif RF magnetron sıçratma ile büyütülen CuO ince filmleri için bant aralığı değerini 2,11 eV olarak bulurken, Ogwu ve arkadaşları, reaktif RF magnetron sıçratma ile büyüttükleri CuO filmi için 2,05 eV'luk bir optik bant aralığı hesaplamışlardır [14, 19, 101]. Değerlerimizle ortaya çıkan uyuşmazlığın sebebi, büyütme esnasında kullanılan sıçratma gücü, alt yapı sıcaklığı, oksijen akış hızı ve kısmi basıncı, filmin kalınlığı, alt yapı ile hedef arasındaki uzaklık gibi parametrelerin değerlerindeki farklılıktır. Kullanılan tekniğin büyütülen CuO ince filmlerinin optik bant aralığı üzerinde büyük bir etkisinin olduğu yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Örneğin, SILAR metoduyla büyütülen CuO ince filmlerinin bant aralığı değerleri, 2,48 ile 2,31 eV aralığında değişirken, sol-jel tekniği kullanılarak 300 ile 700 ^{o}C sıcaklık aralığında hazırlanan CuO ince filmleri için bant aralığı değerlerinin 1,64 eV'tan 1,46 eV'a azaldığı bulunmuştur [23, 90]. Kimyasal biriktirme ile hazırlanan CuO ince filmleri için 1,73 eV'luk bir bant aralığı belirlenmiştir [17]. Bizim de bulduğumuz sonuçlar doğrultusunda, filmlerin fiziksel özellikleri, büyütme esnasında kullanılan parametrelerle ve büyütüldükten sonra filmlere uygulanan termal işlemler ile değişmektedir.

Hacimli CuO'in bant aralığının 1,30 eV'a yakın olmasına rağmen, farklı tekniklerle büyütülen CuO ince filmleri yaklaşık 2 eV'luk bir optik bant aralığını tercih eder [17, 101]. İyi kristalleşmiş filmler ve hacimli numune arasındaki bant aralığı enerjilerinin farklılığı, polikristal ince filmlerdeki tane sınırlarının varlığına bağlanmıştır. Filmdeki tanelere kıyasla tane sınırları, farklı yapısal ve kimyasal düzensizliklere sahiptir. Bu düzensizlikler, tane sınırlarında, daha büyük serbest yük taşıyıcı konsantrasyonuna ve potansiyel bariyerlerin varlığına sebep olabilirler. Böylece, tane sınırı potansiyel bariyerinin varlığı, hacimli numuneye kıyasla kristalli filmlerimizdeki daha yüksek bant aralığına sahip

olmamızın nedenlerinden biri olabilir [84]. Bunların dışında, hava ortamında yapılan tavlamanın taşıyıcı konsantrasyonunu değiştirmesiyle birlikte, bant aralığını da etkilediği, araştırmacılar tarafından belirlenmiştir.

Tavlama ortamına ve sıcaklığına bağlı olarak filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyonunun, optik bant aralığını değiştirdiğine dair kapsamlı bir çalışma, Zu ve arkadaşları tarafından literatürde kaydedilmiştir [96]. Çalışma neticesinde hava ortamında tavlanan ZnO ince filmleri için bahsedilen oksitlenme mekanizması, hava ortamında tavlanan CuO ince filmlerimizin oksitlenmesini ve bant aralığındaki değişimini açıklamak üzere temel alındı.

İnce filmler hava ortamında ısıtıldığında havadaki oksijen gazı, negatif yüklü oksijen türleri (O^{-2} veya O^{-}) şeklinde, film yapısına girecek ve filmdeki bileşim oranı,

$$Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow CuO \tag{8.2}$$

reaksiyonu ile gelişecektir. Sıcaklığın etkisiyle, oksijenin soğurulması ve dönüşüm süreçleri,

$$O_2 \rightarrow O_2 \text{ (fiziksel olarak soğurulmuş)} \tag{8.3}$$

$$O_2 \text{ (fiziksel olarak soğurulmuş)} + 2\ e \rightarrow 2\ O^{-} \tag{8.4}$$

$$O^{-} + e \rightarrow O^{-2} \tag{8.5}$$

reaksiyonları ile gerçekleşir. Daha düşük sıcaklıkta, CuO yüzeyindeki baskın oksijen türü, fiziksel olarak soğurulan oksijendir. 200 ile 400 ^{o}C sıcaklıkları arasında film yüzeyinde O^{-2} veya O^{-} türleri mevcuttur ve O^{-}, daha kararlıdır. 600 ^{o}C'lik sıcaklıkta CuO yüzeyinde soğurulan oksijen türleri, ağırlıklı olarak O^{-}'den O^{-2}'ye değişir. Sıcaklığın daha fazla artırılmasıyla, O^{-2} örgü oksijeni oluşturmak için tane içine girecektir. Ayrıca, (8.2) reaksiyonu hızlanacak ve oksijen boşluklarının azalmasından dolayı taşıyıcı konsantrasyonu azalacaktır. Diğer taraftan, (8.4) ve (8.5) reaksiyonları, daha kolayca tamamlanacaktır. Daha yüksek tavlama sıcaklığının etkisiyle, film yüzeyinde ve tane sınırında daha fazla negatif yüklü oksijen türlerinin oluşabilmesi mümkündür. Açık bir

şekilde, oksijen boşlukları tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmış olmalıdır. Bundan ötürü, bant aralığı azalacaktır [62, 91, 96].

9. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, düşük toplam basınç ve kısmi gaz basıncı değerleri altında, tek fazlı tenorit filmler başarılı olarak büyütülmüştür. Yapmış olduğumuz araştırmalar ışığında, gaz basıncına ve tavlama şartlarına bağlı olarak film pürüzlülüğünde meydana gelen değişimin tespit edilmesi, büyük önem arz etmektedir. Özellikle, filmlerdeki gerilmelerin ölçülmesi, çalışmaya yeni bir boyut kazandıracaktır. Geçirmeli elektron mikroskobu ile numunelerdeki dislokasyon yoğunluğunun ve kristal yapı kusurlarının belirlenmesi, araştırmanın kapsamını genişletecektir. Tavlama sıcaklığı ve zamanının etkisiyle, tenorit ince filmlerin yoğunluğunda ve kalınlığında da değişmelerin olması mümkündür. Bu tür ölçümlerin ve analizlerin tamamlanması, tez çalışmamız sonucunda elde ettiğimiz verilerin, kesin olarak yorumlanmasına büyük katkı sağlayacaktır.

Tenorit ince filmlerin, güneş pillerinde kullanılmaları bakımından daha elverişli hale getirilmeleri için görünür bölge dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenliklerinin geliştirilmesi gereklidir. Yaptığımız çalışma, tavlama şartlarının başlangıçtaki geçirgenlik değerlerini aşırı derecede değiştirmediğini gösterdi. Görünür ışık bölgesindeki ortalama geçirgenlik değerleri, film büyütme parametrelerinin değiştirilmesiyle artırılabilir.

Araştırmamız kapsamında büyütülen filmlerin vakum ortamında tavlanması halinde, filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişim, daha belirgin bir şekilde gözlemlenebilecektir. Vakum ortamında, sıcaklığa bağlı olarak tavlanan filmlerin özellikleriyle, aynı sıcaklıklardaki alt yapı üzerine büyütülen filmlerin özelliklerini karşılaştırmak, farklı bir çalışmayı mümkün kılacaktır.

KAYNAKLAR

[1] **Sohn, J., Song, S-H., Nam, D-W., Cho, I-T., Cho, E-S., Lee, J-H. and Kwon, H-I.,** 2013. Effects of vacuum annealing on the optical and electrical properties of p-type copper-oxide thin-film transistors, *Semiconductor Science And Technology* 28, 1-5.

[2] **Fortunato, E., Barquinha, P. and Martins, R.,** 2012. Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances, *Advanced Materials* 24, 2945-2986.

[3] **Sanal, K. C., Vikas, L. S., and Jayaraj M. K.,** 2014. Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors, *Applied Surface Science* 297, 153–157.

[4] **Al-Kuhaili, M. F.,** 2008. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu_2O), *Vacuum* 82, 623-629.

[5] **Jayatissa, A. H., Guo, K. and Jayasuriya, A. C.,** 2009. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment, *Applied Surface Science* 255, 9474-9479.

[6] **Ooi, P. K., Ng, S. S., Abdullah, M. J., Hassan, H. A. and Hassan, Z.,** 2013. Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 140, 243-248.

[7] **Figueiredo, V., Elangovan, E., Gonçalves, G., Franco, N., Alves, E., Park, S. H. K., Martins, R. and Fortunato, E.,** 2009. Electrical, structural and optical characterization of copper oxide thin films as a function of post annealing temperature, *Physica Status Solidi A* 206, 2143-2148.

[8] **Ghosh, S., Avasthi, D. K., Shah, P., Ganesan, V., Gupta, A., Sarangi, D., Bhattacharya, R. and Assmann, W.,** 2000. Deposition of thin films of different

oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, *Vacuum* 57, 377-385.

[9] Park, J. Y., Kwon, T. H., Koh, S. W. and Kang, Y. C., 2011. Annealing temperature dependence on the physicochemical properties of copper oxide thin films, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32, 1331-1335.

[10] Gopalakrishna, D., Vijayalakshmi, K. and Ravidhas, C., 2013. Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity, *Ceramics International* 39, 7685-7691.

[11] Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V. E. and Davazoglou, D., 2005. Deposition and characterization of copper oxide thin films, *Journal of Physics: Conference Series* 10, 182–185.

[12] Ogwu, A. A., Darma, T.H. and Bouquerel, E., 2007. Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24, 172-177.

[13] Figueiredo, V., Elangovan, E., Gonçalves, G., Barquinha, P., Pereira, L., Franco, N., Alves, E., Martins, R. and Fortunato, E., 2008. Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, *Applied Surface Science* 254, 3949-3954.

[14] Ogwu, A. A., Bouquerel, E., Ademosu, O., Moh, S., Crossan, E. and Placido, F., 2005. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Acta Materialia* 53, 5151-5159.

[15] Jeong, Y. K. and Choi, G. M., 1996. Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO, *Journal of Physics and Chemistry Solids* 57, 81-84.

[16] Kawwam, M., Alharbi, F. H., Kayed, T., Aldwayyan, A., Alyamani, A., Tabet, N. and Lebbou, K., 2013. Characterization of CuO(111)/MgO(100) films grown under two different PLD backgrounds, *Applied Surface Science* 276, 7-12.

[17] Johan, M. R., Suan, M. S. M., Hawari, N. L. and Ching, H. A., 2011. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *International Journal of Electrochemical Science* 6, 6094-6104.

[18] Erdoğan, İ. Y. and Güllü, Ö., 2010. Optical and structural properties of CuO nanofilm: Its diode application, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 378-383.

[19] Ogwu, A. A., Bouquerel, E., Ademosu, O., Moh, S., Crossan, E. and Placido, F., 2005. The influence of RF power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, 266-271.

[20] Nagarethinam, V. S., Arunkumar, N., Balu, A. R., Suganya, M. and Selvan, G., 2012. Fabrication of cadmium sulfide thin films by an automated trigger enhanced spray technique at two different substrate temperatures, *Journal of Electron Devices* 14, 1108-1117.

[21] Mathew, X., Mathews, N. R. and Sebastian, P. J., 2001. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu_2O thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 70, 277-286.

[22] Grez, P., Herrera, F., Riveros, G., Ramírez, A., Henríquez, R., Dalchiele, E. and Schrebler, R., 2012. Morphological, structural, and photoelectrochemical characterization of n-type Cu_2O thin films obtained by electrodeposition, *Physica Status Solidi A* 209, 12, 2470-2475.

[23] Jundale, D. M., Joshi, P. B., Sen, S. and Patil, V. B., 2012. Nanocrystalline CuO thin films: Synthesis, microstructural and optoelectronic properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 23, 1492-1499.

[24] Kumar, A. S., Perumal, K. and Thirunavukkarasu, P., 2010. Structural and optical properties of chemically sprayed CuO thin films, *Optoelectronics and Advanced Materials* 4, 6, 831-833.

[25] Morales, J., Sánchez, L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R. and Sánchez, M., 2004. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells, *Electrochimica Acta* 49, 4589-4597.

[26] Medina-Valtierra, J., Ramírez-Ortiz, J., Arroyo-Rojas, V. M. and Ruiz, F., 2003. Cyclohexane oxidation over Cu_2O–CuO and CuO thin films deposited by CVD process on fiberglas, *Applied Catalysis A: General* 238, 1-9.

[27] Santra, K., Sarkar, C. K., Mukherjee, M. K. and Ghosh, B., 2009. Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method, *Thin Solid Films* 213, 226-229.

[28] Lanke, U. D. and Vedawyas, M., 1999. Ion beam processing of oriented CuO films deposited on (100) YSZ by laser ablation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 155, 97-101.

[29] Jawad, M. F., Ismail, R. A. and Yahea, K. Z., 2011. Preparation of nanocrystalline Cu_2O thin film by pulsed laser deposition, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22, 1244-1247.

[30] Maruyama, T., 1998. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56, 85-92.

[31] Muthe, K. P., Vyas, J. C., Narang, S. N., Aswal, D. K., Gupta, S. K., Bhattacharya, D., Pinto, R., Kothiyal, G. P. and Sabharwal, S. C., 1998. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy, *Thin Solid Films* 324, 37-43.

[32] Lu, H-C., Chu, C-L., Lai, C-Y. and Wang, Y-H., 2009. Property variations of direct-current reactive magnetron sputtered copper oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures, *Thin Solid Films* 517, 4408-4412.

[33] Samarasekara, P., Kumara, N. T. R. N. and Yapa, N. U. S., 2006. Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, 2417-2420.

[34] Reddy, A. S., Rao, G. V., Uthanna, S. and Reddy, P. S., 2006. Structural and optical studies on DC reactive magnetron sputtered Cu_2O films, *Materials Letters* 60, 1617-1621.

[35] Itoh, T. and Maki, K., 2007. Preferentially oriented thin-film growth of CuO(111) and Cu_2O(001) on MgO(001) substrate by reactive DC-magnetron sputtering, *Vacuum* 81, 904-910.

[36] Hsieh, J. H., Kuo, P. W., Peng, K. C., Liu, S. J., Hsueh, J. D. and Chang, S. C., 2008. Opto-electronic properties of sputter-deposited Cu_2O films treated with rapid thermal annealing, *Thin Solid Films* 516, 5449-5453.

[37] Mugwang'a, F. K., Karimi, P. K., Njoroge, W. K., Omayio, O. and Waita, S. M., 2013. Optical characterization of copper oxide thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering for solar cell applications, *International Journal of Thin Films Science and Technology* 2, 15-24.

[38] Serin, N., Yildiz, A., Çam, E., Uzun, Ş. and Serin, T., 2012. Fluctuating in the hopping rate of CuO thin films with respect to substrate temperature, *Superlattices and Microstructures* 52, 759-764.

[39] Lim, K., Park, J., Kim, D-G., Kim, J-K., Kang, J-W. and Kang, Y-C., 2012. RF power dependence on the chemical and structural properties of copper oxide thin films obtained at various oxygen fractions, *Applied Surface Science* 258, 9054-9057.

[40] Park, J., Lim, K., Ramsier, R. D. and Kang, Y-C., 2011. Spectroscopic and morphological investigation of copper oxide thin films prepared by magnetron sputtering at various oxygen ratios, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32, 9, 3395-3399.

[41] Reddy, M. H. P., Pierson, J. F. and Uthanna, S., 2012. Structural, surface morphological, and optical properties of nanocrystalline Cu_2O and CuO films formed by RF magnetron sputtering: Oxygen partial pressure effect, *Physica Status Solidi A* 209, 1279-1286.

[42] Feng, J. K., Xia, H., Lai, M. O. and Lu, L., 2011. Electrochemical performance of CuO nanocrystal film fabricated by room temperature sputtering, *Materials Research Bulletin* 46, 424-427.

[43] Parretta, A., Jayaraj, M. K., Nocera A. D., Loreti, S., Quercia, L. and Agati, A., 1996. Electrical and optical properties of copper oxide films prepared by reactive RF magnetron sputtering, *Physica Status Solidi A* 155, 399-404.

[44] Yang, J., Gao, M., Zhang, Y., Yang, L., Lang, J., Wang, D., Liu, H., Liu, Y., Wang, Y. and Fan, H., 2008. Effects of annealing temperature on morphologies and optical properties of ZnO nanostructures, *Superlattices and Microstructures* 44, 137-142.

[45] Amekura, H. and Kishimoto, N., 2009. Fabrication of oxide nanoparticles by ion implantation and thermal oxidation, *Toward Functional Nanomaterials, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology* 5, 1-75.

[46] Wang, Y. and Gong, H., 2000, High-conductivity p-type transparent copper aluminum oxide film prepared by plasma-enhanced MOCVD, *Chemical Vapor Deposition* 6, 285-288.

[47] Özen, İ., 2006. RF magnetron-sputtered ZnO thin films: On the evolution of microstructure and residual stresses, Sabancı Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

[48] Hasançebi, Ö., 2006. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

[49] Wasa, K. and Hayakawa, S., 1992. Handbook of Sputter Deposition Technology, *Noyes Publications*, New Jersey, USA.

[50] Wasa, K., Kitabatake and M., Adachi, H., 2004. Thin Film Materials Technology, *William Andrew Publishing*, New York, USA.

[51] Bunshah, R. F., 1994. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, *Noyes Publications*, New Jersey, USA.

[52] Seshan, K., 2002. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, *Noyes Publications*, New York, USA.

[53] Martin, P. M.. 2010. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, *William Andrew Publications*, Burlington, USA.

[54] Mattox, D. M., 1998. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, *Noyes Publications*, New Jersey, USA.

[55] Freund, L. B. and Suresh, S., 2003. Thin Film Materials, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.

[56] Balamurugan, B. and Mehta, B. R., 2001. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation, *Thin Solid Films* 396, 90-96.

[57] Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., Sander, T., Reindl, C., Benz, J., Eickhoff, M., Heiliger, C., Heinemann, M., Bläsing, J., Krost, A., Shokovets, S., Müler and C., Ronning, C., 2012. Binary copper oxide

semiconductors: From materials towards devices, *Physica Status Solidi B* 249, 1487-1509.

[58] Eisermann, S., Kronenberger, A., Laufer, A., Bieber, J., Haas, G., Lautenschläger, S., Homm, G., Klar, P. J. and Meyer, B. K., 2012. Copper oxide thin films by chemical vapor deposition: Synthesis, characterization and electrical properties, *Physica Status Solidi A* 209, 3, 531-536.

[59] Valladares, L. De L. S., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S. I., Mitrelias, T., Barnes, C. H. W., Aguiar, J. A. and Majima, Y., 2012. Crystallization and electrical resistivity of Cu_2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO_2/Si substrates, *Thin Solid Films* 520, 6368-6374.

[60] Kim, Y-S., Hwang, I-S., Kim, S-J., Lee, C-Y. and Lee, J-H., 2008. CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin, *Sensors and Actuators B* 135, 298-303.

[61] Hsueh, H. T., Hsueh, T. J., Chang, S. J., Hung, F. Y., Tsai, T. Y., Weng, W. Y., Hsu, C. L. and Dai, B. T., 2011. CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate, *Sensors and Actuators B* 156, 906-911.

[62] Li, Y., Liang, J., Tao, Z. and Chen, J., 2008. CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application, *Materials Research Bulletin* 43, 2380-2385.

[63] Vasiliev, R. B., Rumyantseva, M. N., Yakovlev, N. V. and Gaskov, A. M., 1998. CuO/SnO_2 thin film heterostructures as chemical sensors to H_2S, *Sensors and Actuators B* 50, 186-193.

[64] Barquinha, P., Martins, R., Pereira, L. and Fortunato, E., 2012. Transparent Oxide Electronics, *Wiley Publication*, West Sussex, United Kingdom.

[65] Moura, A. P., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Stroppa, D. G., Paris, E. C., Ramirez, A. J., Varela, J. A. and Longo, E., 2010. Structure and growth

mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants, *Advanced Powder Technology* 21, 197-202.

[66] Goodhew, P. J., Humphreys, J. and Beanland, R., 2001. Electron Microscopy and Analysis, *Taylor&Francis*, London, UK.

[67] Cullity, B. D., 1956. Elements of X-Ray Diffraction, *Addison-Wesley Publishing Company*, Massachusetts, USA.

[68] Kakani, S. L. and Kakani, A., 2004. Material Science, *New Age Publishers*, New Delhi, India.

[69] Sze, S.M. and Ng, K.K., 2007, Physics of Semiconductor Devices, *Wiley-Interscience*, New Jersey, USA.

[70] Pankove, J. I., 1971. Optical Processes in Semiconductors, *Dover Publications*, New York, USA.

[71] Sánchez-Vergara, M. E., Álvarez-Bada, J. R., Perez-Baeza, C. O., Loza-Neri, E. A., Torres-García, R. A., Rodríguez-Gómez, A. and Alonso-Huitron, J. C., 2014. Morphological and optical properties of dimetallo-phthalocyanine-complex thin films, *Advances in Materials Physics and Chemistry* 4, 20-28.

[72] Lv, J., Zhou, Z., Wang, F., Liu, C., Gong, W., Dai, J., Chen, X., He, G., Shi, S., Song, X., Sun, Z. and Liu, F., 2013. Effect of annealing temperature and CuO on microstructure and optical band gap of $Cu_xZn_{1-x}O$ thin films, *Superlattices and Microstructures* 61, 115–123.

[73] Quan, Z., Hu H., Guo, S., Liu, W., Xu, S., Huang, H., Sebo, B., Fang, G., Li, M. and Zhao, X., 2009. Effect of annealing temperature on microstructure, optical and electrical properties of sputtered $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ thin films, *Applied Surface Science* 255, 9045–9053.

[74] Lin, Z., Cai, W., Jiang, W., Fu, C., Li, C. and Song, Y., 2013. Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of $BiFeO_3$ thin films prepared by sol–gel method, *Ceramics International* 39, 8729–8736.

[75] Peng, L. P., Fang, L., Yang, X. F., Li, Y. J., Huang, Q. L., Wu, F. and Kong, C. Y., 2009. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of In-doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 484, 575–579.

[76] Saha, B., Thapa, R. and Chattopadhyay, K. K., 2008. Wide range tuning of electrical conductivity of RF sputtered CdO thin films through oxygen partial pressure variation, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92, 1077-1080.

[77] Rana, F., Miao, L., Tanemura, S., Tanemura, M., Cao, Y., Tanaka, S. and Shibata, N., 2008. Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol–gel method, *Materials Science and Engineering B* 148, 35–39.

[78] Ke, F-S., Huang, L., Wei, G-Z., Xue, L-J., Li, J-T., Zhang, B., Chen, S-R., Fan, X-Y. and Sun, S-G., 2009. One-step fabrication of CuO nanoribbons array electrode and its excellent lithium storage performance, *Electrochimica Acta* 54, 5825–5829.

[79] Gülen, Y., Bayansal, F., Şahin, B., Çetinkara, H. A. and Güder, H. S., 2013. Fabrication and characterization of Mn-doped CuO thin films by the SILAR method, *Ceramics International* 39, 6475–6480.

[80] Habibi, M. H. and Karimi, B., 2014. Effect of the annealing temperature on crystalline phase of copper oxide nanoparticle by copper acetate precursor and sol–gel method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115, 419–423.

[81] Bayansal, F., Şahin, B., Yüksel, M. and Çetinkara, H. A., 2013. SILAR-based growth of nanostructured CuO thin films from alkaline baths containing saccharin as additive, *Materials Letters* 98, 197–200.

[82] Bayansal, F., Çetinkara, H. A., Kahraman, S., Çakmak, H. M. and Güder, H. S., 2012. Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures, *Ceramics International* 38, 1859–1866.

[83] Yang, J., Liu, X., Yang, L., Wang, Y., Zhang, Y., Lang, J., Gao, M. and Feng B., 2009. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 477, 632–635.

[84] Soram, B. S., Ngangom, B. S. and Sharma, H. B., 2012. Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of sol–gel processed nanocrystalline BiFeO3 thin films, *Thin Solid Films* 524, 57–61.

[85] Ghafouri, V., Ebrahimzad, A. and Shariati, M., 2013. The effect of annealing time and temperature on morphology and optical properties of ZnO nanostructures grown by a self-assembly method, *Scientia Iranica F* 20, 1039–1048.

[86] Yousif, A. A., Haidar, A. J. and Habubi, N. F., 2012. Study of the structure properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *International Journal of Nanoelectronics and Materials* 5, 47-55.

[87] Podobinski, D., Zanin, S., Pruna, A. and Pullini, D., 2013. Effect of annealing and room temperature sputtering power onoptoelectronic properties of pure and Al-doped ZnO thin films, *Ceramics International* 39, 1021–1027.

[88] Bacaksiz, E., Yılmaz, S., Parlak, M., Varilci, A. and Altunbaş M., 2009. Effects of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO hexagonal pyramids, *Journal of Alloys and Compounds* 478, 367–370.

[89] Reddy, D. A., Murali, G., Poornaprakash, B., Vijayalakshmi, R. P. and Reddy, B. K., 2012. Effect of annealing temperature on optical and magnetic properties of Cr doped ZnS nanoparticles, *Solid State Communications* 152, 596–602.

[90] Mageshwari, K. and Sathyamoorthy, R., 2013. Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16, 337-343.

[91] Daniel, G. P., Justinvictor, V. B., Nair, P. B., Joy, K., Koshy, P. and Thomas, P. V., 2010. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Physica B* 405, 1782–1786.

[92] Chu, C-L., Lu, H-C., Lo, C-Y., Lai, C-Y. and Wang, Y-H., 2009. Physical properties of copper oxide thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures, *Physica B* 404, 4831-4834.

[93] Falahatgar, S. S., Ghodsi, F. E., Tepehan, F. Z., Tepehan, G. G. and Turhan, I., 2014. Electrochromic performance, wettability and optical study of coppermanganese oxide thin films: Effect of annealing temperature, *Applied Surface Science* 289, 289– 299.

[94] Walker, H. L., 2007. Grain sizes produced by recrystallization and coalescence in cold-rolled cartridge brass, University of Illinois, Engineering Expriment Station, Bulletin Series 359, USA.

[95] Aran, A., 2008. Malzeme Bilgisi Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, İstanbul.

[96] Zhu, B. L., Zhao, X. Z., Su, F. H., Li, G. H., Wu, X. G., Wu, J. and Wu, R., 2010. Low temperature annealing effects on the structure and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Vacuum* 84, 1280–1286.

[97] Ran, F., Miao, L., Tanemura, S., Tanemura, M., Cao, Y., Tanaka, S. and Shibata, N., 2008. Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol–gel method, *Materials Science and Engineering B* 148, 35–39.

[98] Pardo, A. and Torres, J., 2012. Substrate and annealing temperature effects on the crystallographic and optical properties of MoO_3 thin films prepared by laser assisted evaporation, *Thin Solid Films* 520, 1709–1717.

[99] Samarasekara, P., Arachchi, M. A. K. M., Abeydeera, A. S., Fernando, C. A. N., Disanayake, A. S. and Rajapakse, R. M. G., 2005. Photocurrent enhancement of d.c. sputtered copper oxide thin films, *Bulletin of Materials Science* 28, 5, 483-486.

[100] Kose, S., Atay, F., Bilgin, V. and Akyuz, I., 2008. Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, *Materials Chemistry and Physics* 111, 351–358.

[101] Pierson, J. F., Thobor-Keck, A. and Billard, A., 2003. Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 210, 359-367.

[102] Hong, R., Huang, J., He, H., Fan, Z. and Shao, J., 2005. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films, *Applied Surface Science* 242, 346–352.

[103] Mass, J., Bhattacharya, P. and Katiyar, R. S., 2003. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Materials Science and Engineering B* 103, 9-15.

[104] Chang, J. F., Shen, C. C. and Hon, M. H., 2003. Growth characteristics and residual stress of RF magnetron sputtered ZnO:Al films, *Ceramics International* 29, 245–250.

[105] Atıcı Y., 1993. Studies of interface in semiconductor materials by electron microscopy, PhD Thesis, University of Bristol, Bristol.

[106] Pauleau, Y., 2001. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films, *Vacuum* 61, 175-181.

[107] Koski, K., Hölsä, J. and Juliet, P., 1999. Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 339, 240-248.

[108] Iborra, E., Olivares, J., Clement, M., Vergara, L., Sanz-Hervás, A. and Sangrador, J., 2004. Piezoelectric properties and residual stress of sputtered AlN thin films for MEMS applications, *Sensors and Actuators A* 115, 501–507.

[109] Zhao, B., Zhou, J., Chen, Y. and Peng, Y., 2011. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sputtered TiO_2 films, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 4060–4064.

ÖZGEÇMİŞ

Arş. Gör. Ünal AKGÜL

Fırat Üniversitesi
Fen Fakültesi
Fizik Bölümü
23169, ELAZIĞ

Tel: (424) 2370000 / 3832
Faks: (424) 2330062
e-posta: uakgul@firat.edu.tr

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi	: 30.11.1981
Doğum Yeri	: Tunceli
Uyruğu	: T.C.
Medeni Hali	: Bekar

Eğitim:

İlköğretim:

1993-1996 Nahit Ergene İlköğretim Okulu

Ortaöğretim ve Lise:

1996-1999 Mehmet Akif Ersoy Lisesi

Doktora:

2007–2015 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Tenorit İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Fiziksel Özelliklerine Isıl İşlem Etkisinin İncelenmesi
Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Yüksek Lisans:

2004-2007 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi
Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Lisans:

1999-2000 Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kayseri
2000-2003 Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

Çalıştığı Kurumlar:

1. 2004- , Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Arş. Gör.