T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mg-AŞILANMIŞ $CuCrO_2$ PARÇACIKLARININ HİDROTERMAL YÖNTEMLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İsmail Cihan KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mg-AŞILANMIŞ $CuCrO_2$ PARÇACIKLARININ HİDROTERMAL YÖNTEMLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İsmail Cihan KAYA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

2016, 75 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Tayfur ÖZTÜRK
Prof. Dr. Mesut UYANER
Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

Bu çalışmada, optoelektronik, foto-katalitik ve gaz-algılama uygulamalarına yönelik olarak p-tipi elektrik iletkenliği gösteren ve delafosit yapıya sahip, $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) kompozisyonlarında nano-kristallerin hidrotermal yöntemle üretimi hedeflenmiştir. Mg-aşılamanın yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklere etkisi belirlenmiştir. X-ışınları kırınımı incelemeleri, hidrotermal sentez ile $CuCrO_2$'nin saf halde üretilebildiğini göstermektedir. Deneysel veriler optimum Mg-aşılama miktarının atomca % 3 olduğunu ortaya koymuştur. Bu miktar üzerindeki aşılama, $MgCr_2O_4$ spinel fazının oluşmasına neden olmaktadır. Saf numunelerin ortalama kristalit boyutu 12 nm olarak bulunmuştur. Artan Mg-aşılama miktarı ile boyut 7 nm'ye kadar düşmektedir. Ayrıca, aşılama ile kristalit boyut dağılımında da bir artış meydana gelmektedir. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri sonucu saf numunenin optik geçirgenlik değeri 700 nm dalga boyunda % 83 olarak bulunmuştur. Bu değer atomca % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için sırası ile % 85, 87 ve 90'a artmaktadır. Benzer şekilde, direk bant aralık değerleri saf numune için 3.00 eV, aşılanmış numuneler için sırası ile 3.01, 3.06 ve 3.07 eV olarak hesaplanmıştır. Elektriksel ölçümler, kompozisyondan bağımsız olarak tüm numunelerin yarı iletken davranış sergilediğini ortaya koymuştur. Çalışma kapsamında üretilen tüm kompozisyonlar için en düşük oda sıcaklığı elektriksel özdirenç değeri % 3 Mg-aşılanmış numunede elde edilmiş ve 68 Ω.cm olarak kaydedilmiştir. Bu değer saf numune için oda sıcaklığında ölçülen özdirenç değerinden (11,8 kΩ.cm) ~170 kat daha düşüktür.

Anahtar Kelimeler: $CuCrO_2$, Elektriksel özellikler, Hidrotermal sentez, Mg-aşılama, Optik özellikler, Saydam iletken oksitler

ABSTRACT

MS THESIS

HYDROTHERMAL SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of Mg-DOPED $CuCrO_2$ PARTICLES

İsmail Cihan KAYA

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

2016, 75 Pages

Jury
Prof. Dr. Tayfur ÖZTÜRK
Prof. Dr. Mesut UYANER
Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

In this study, $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-crystals with high surface area were prepared using hydrothermal synthesis. The effect of Mg^{+2} substitution for Cr^{+3} on the structural, morphological, optical and electrical characteristics of $CuCrO_2$ nanoparticles was investigated. X-ray diffraction study showed that the solubility limit was around 3 at. % Mg and beyond this concentration the formation of $MgCr_2O_4$ spinel phase was observed. Transmission electron microscopy examination indicated that the average crystallite size, 12 nm for undoped sample, decreased with increasing doping amount of up to 5 at. % and reached 7 nm. Moreover, the introduction of Mg led to an increase in the size distribution of the crystallites. UV-vis spectrometry analysis showed that the optical transmittance of pure sample was 83 % at 700 nm wavelength and transmittance was enhanced for all doping concentrations. The optical transmittance of doped samples were 85, 87, and 90 %, respectively for 1, 3, and 5 at. % doping. The corresponding optical bandgaps were determined to be 3.00, 3.05, 3.09, and 2.87 eV. All samples behaved like semiconductors. At room temperature, the minimum achieved electrical resistivity was measured to be 68 Ω.cm for at. 3 at. % Mg- doped sample. This value is lower by a factor of ~170 than that of the pure sample.

Keywords: $CuCrO_2$, Electrical properties, Hydrothermal synthesis, Mg-doping, Optical properties, Transparent conductive oxides

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, bilgi ve birikimlerini bana aktaran, zorluklar karşısında yılmadan mücadele etmek gerektiğini gösteren, her konuda desteğini hissettiğim danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a en içten duygularımla teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan kaçınmayan bölümümüz öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM'e ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Mesut UYANER ile Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ'a teşekkür ederim.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Tayfur ÖZTÜRK ve ekibine yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Hurşit Safa AYDIN, Çağla ÇETİN, Mehmet Alper SEVİNDİK, Gökhan ARICI, Mehmet Şahin ATAŞ ve bir dönem bana ev arkadaşlığı yapan kuzenim Ali KAYA'ya teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca Selçuk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü teknisyeni Ali ÖZDOĞAN'a yardım ve önerilerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Hatice KAYA, babam Remzi KAYA ve yüksek lisans öğrenimimin son bir yılında yanımda olan, manevi desteğini her zaman hissettiğim güzel ve değerli insan Gülcihan GÜZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İsmail Cihan KAYA
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**

ABSTRACT ..... **ii**

TEŞEKKÜR ..... **iii**

İÇİNDEKİLER ..... **iv**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **vi**

1. GİRİŞ **1**

2. SAYDAM İLETKEN OKSİTLER **4**

2.1. Saydam İletken Oksitlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması 4
2.1.1. n-tipi saydam iletken oksitler 7
2.1.1.1. n-tipi saydam iletken oksitlerin kullanım alanları 9
2.1.2. p-tipi saydam iletken oksitler 12
2.1.2.1. Delafosit kristal yapıya sahip p-tipi saydam iletken oksitler 14
2.1.2.1.1 $CuCrO_2$ 20
2.1.2.1.1.1. $CuCrO_2$'nin üretim yöntemleri 22

3. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

3.1. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$Nano-kristallerin Sentezi 26
3.2. $CuCrO_2$ Nano-kristallerinden İnce Film Üretimi 28
3.2.1. Kaplama çalışmaları 29
3.3. $CuCrO_2$ Nano-kristallerinden Pelet Yapımı 32
3.4. Karakterizasyon 33
3.4.1. XRD ölçümleri 33
3.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri 33
3.4.3. UV-Visspektrofotometre ölçümleri 33
3.4.4.Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri 34
3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri 34
3.4.6. Yoğunluk ölçümleri 34
3.4.7. İki noktalı direnç ölçümü 35

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **36**

4.1. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ Nano-kristallerin Karakterizasyonu 36
4.1.1. Yapısal özellikler 36
4.1.2. Morfolojik özellikler 38
4.1.3.Optik özellikler 41
4.2. İnce Film Analizleri 44
4.2.1. Morfolojik özellikler 44
4.3. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ Peletlerin Karakterizasyonu 48
4.3.1 Morfolojik özellikler 48
4.3.2. Yapısal özellikler 51

4.3.3. Elektriksel özellikler 52

5. SONUÇLAR 54

6. ÖNERİLER (GELECEK ÇALIŞMA) 56

KAYNAKLAR 57

ÖZGEÇMİŞ 66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:Elektrot yüzey alanı (m^2)
a_H	:Hegzagonal yapı kafes parametresi
a_R	:Rombohedral yapı kafes parametresi
c_H	:Hegzagonal yapı kafes parametresi
d	:Düzlemler arası mesafe
e	:Elektriksel yük (C)
E_g	:Yasak bant aralığı (eV)
h	:Planck sabiti ($6.62x10^{-34}$ J.s)
m_a	:Asılı kütle (kg)
$m_ı$	:Islak kütle (kg)
m_k	:Kuru kütle (kg)
n	:Taşıyıcı yoğunluğu (m^{-3})
R	:Direnç (Ω)
t	:Kalınlık (m)
v	:Frekans (Hz)
α	:Absorbsiyon katsayısı
θ	:Kırınım açısı
λ	:X-ışınları dalga boyu (Cu-Kα = 1.54 Å)
λ_p	:Plazma dalga boyu
μ	:Taşıyıcı mobilitesi (m^2/V.s)
ρ	:Özdirenç (Ω.m)
ρ_d	:Deneysel yoğunluk (kg/m^3)
ρ_k	:Ksilenin yoğunluğu (kg/m^3)
σ	:Elektriksel iletkenlik (S/m)

Kısaltmalar

ATO	:Antimon aşılanmış kalay oksit
BET	:Branuer-Emmett-Teller
CIGS	:Bakır İndiyum-Galyum Diselenyum
TEM	:Geçirimli Elektron Mikroskobu
ITO	:Kalay aşılanmış indiyum oksit
IZO	:İndiyum aşılanmış çinko oksit
İB	:İletkenlik bandı
LED	:Işık yayan diyot
PEG 200	:Polietilen glikol (Ma=200g/mol)
PLD	:Darbeli lazer biriktirme
PVA	:Polivinil alkol
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
SİO	:Saydam iletken oksit
TMAH	:Tetrametilamonyum hidroksit
UV	:Ultraviyole
VB	:Valans bandı
XRD	:X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Saydam iletken oksitler (SİO'lar) görünür bölge ışık dalgalarını (400-700 nm) yüksek oranda geçirebilen (saydam) ve elektriksel iletkenlik gösteren bir malzeme grubudur (Chopra ve ark., 1982). Yük taşıyıcısı olan elektron ve boşlukların yapıdaki konsantrasyonuna bağlı olarak n- ve p-tipi olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadırlar (Stadler, 2012). n-tipi iletkenlik gösteren SİO'lar halihazırda güneş pili, ışık yayan diyot (LED), düz ekran ve akıllı cam gibi ileri teknoloji ürünlerinde saydam elektrot olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan p-tipi iletkenlik gösteren SİO'lar, düşük elektriksel iletkenliklerinden dolayı ticari olarak kendilerine henüz yer bulabilmiş değillerdir (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005).

SİO'ların tarihsel olarak gelişimi göz önüne alındığında, çalışmaların özellikle In_2O_3, SnO_2 ve ZnO gibi n-tipi SİO'lar üzerine yoğunlaştığı görülebilir. Bunun sebebi bu malzemelerin ticari uygulamalarda saydam elektrot olarak ihtiyacı karşılayabilmiş olmalarıdır (Ingram ve ark., 2004). Bununla birlikte, 1993 yılında saydam NiO ince filmlerinde p-tipi elektrik iletkenliğinin rapor edilmesi ile birlikte, p-tipi SİO'lar da bilimsel açıdan ilgi çekmeye başlamıştır (Sato ve ark., 1993). 1997 yılında saçtırmalı buhar biriktirme (sputtering) yöntemi ile üretilen ve delafosit kristal yapısına sahip $CuAlO_2$ ince filmlerinde, yüksek oranda optik saydamlık ve p-tipi elektrik iletkenliğinin gözlemlenmesi ile birlikte, p-tipi SİO çalışmaları ağırlıklı olarak $A^{+}M^{+3}O_2$ genel formülü ile ifade edilen oksit malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır (Kawazoe ve ark., 1997). Delafosit yapısında üç değerlikli element, (M^{+3}), MO_6 oktahedralarının merkezinde bulunmakta ve bu oktahedralar *c*-ekseni boyunca O-Cu-O köprü bağları ile oksijenleri paylaşarak tabakalı bir yapı oluşturacak şekilde dizilmektedir (Marquardt ve ark., 2006).

p-tipi SİO'ların keşfi ve geliştirilmesi sadece yeni tipte saydam elektrotların üretilebilmesi şeklinde değerlendirilmemelidir. Bu malzemelerin n-tipi SİO'larla beraber kullanımı ile "tamamen saydam" ekranların, fotovoltaik hücrelerin ve LED'lerin üretiminin mümkün olabileceği düşünülmektedir (Kawazoe ve ark., 1997). Bununla birlikte, p-tipi SİO'larla ilgili literatür dikkate alındığında, bu malzemelerin pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanımlarının ancak düşük elektriksel iletkenliklerinin geliştirilmesi ile mümkün olabileceği açıktır. Oksit malzemelerde elektriksel iletkenlik aşılama (katkılandırma) ve stokiyometriden sapma gibi yöntemler ile arttırılabilmektedir. Bu yaklaşımlar arasında aşılamanın, delafosit yapıdaki oksit

malzemelerin elektriksel iletkenliğini geliştirme ve taşıyıcı yoğunluğunu arttırmada etkili olduğu görülmüştür (Nandy ve ark., 2013). Özellikle yapıdaki $^{+}3$ değerlikli katyonun (M^{+3}, $A^{+}M^{+3}O_2$), $^{+}2$ değerlikli bir başka katyon (Ni^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2}) ile yer değiştirilmesi ile p-tipi SİO'larda elektriksel iletkenlik ve taşıyıcı konsantrasyonu önemli miktarda arttırılabilmektedir (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005). Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş ve atomca % 5 Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ ince filmleri ile elde edilen 220 S/cm, bu malzeme grubu içinde rapor edilmiş en yüksek elektriksel iletkenlik değeridir (Nagarajan ve ark., 2001). Diğer p-tipi SİO'lara kıyasla gösterdiği yüksek elektriksel iletkenliği, optoelektronik uygulamalara yönelik olarak $CuCrO_2$'yi üzerinde en fazla durulan malzemelerden biri haline getirmiştir.

Optoelektronik uygulamalara ek olarak $CuCrO_2$; termoelektrik (Hayashi ve ark., 2008), gaz-algılama (Zhou ve ark., 2009) ve foto-elektrokimyasal (Saadi ve ark., 2006) uygulamalar için de umut vaat etmektedir. Ayrıca p-tipi boya duyarlı güneş pili çalışmalarında fotokatot olarak yaygın şekilde kullanılan NiO'ya kıyasla verim artışı sağladığı bilinmektedir (Xiong ve ark., 2012). Güneş pili gibi uygulamalarda elektriksel ve optik özellikleri geliştirilmiş, yüksek yüzey alanına sahip nano-boyutlarda malzeme kullanımı ile verim açısından daha iyi sonuçlar elde edildiği bilinmektedir (Comini, 2006; Alam ve Ramakrishna, 2013). Bu nedenle yukarıda bahsi geçen pek çok uygulama için nano-boyutlarda ve farklı morfolojilerde $CuCrO_2$ üretimi önem arz etmektedir. $CuCrO_2$ nano-yapılarının üretimi için, sol-jel sentezi (Asemi ve Ghanaatshoar, 2014), mekanik alaşımlama-katı hal reaksiyonu (Lin ve ark., 2012) ve hidrotermal yöntem (Miclau ve ark., 2012) oldukça yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, düşük sıcaklıklarda nano boyutlarda toz sentezleme imkânı veren hidrotermal yöntem ile saf ve atomca % 1, 3 ve 5 oranlarında Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Mg aşılamanın yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklere etkisi; X-ışınları kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Branuer-Emmett-Teller (BET), UV-Vis spektrofotometresi ve iki noktalı direnç ölçüm yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Çalışma altı bölümde toplanmıştır. I. bölümde giriş başlığı altında, çalışma ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde ise saydam iletken oksitlerin özellikleri, sınıflandırılması, n-tipi saydam iletken oksitler, kullanım alanları, p-tipi saydam iletken oksitlerin gelişimi ve öneminden ayrıntılı bir şekilde

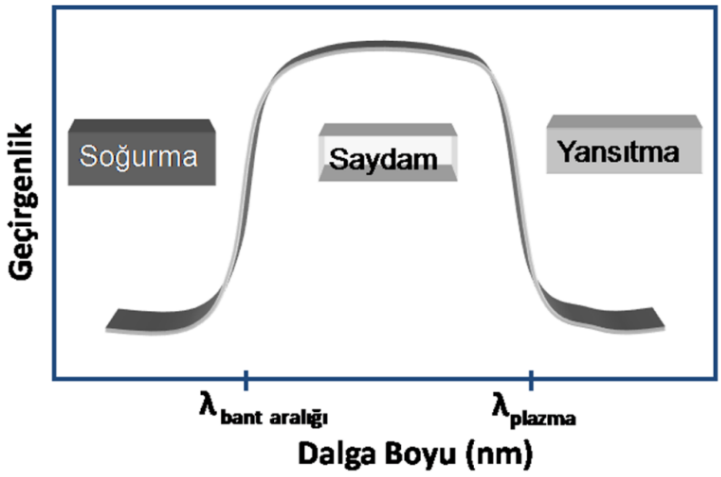
bahsedilmiştir. III. bölümde materyal ve yöntem başlığı altında $CuCrO_2$ nano-kristal sentezi ve karakterizasyonu ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. IV. bölüm deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular ve bunların tartışılmasına ayrılmıştır. Çalışmanın sonuç kısmı V., öneriler kısmı ise VI. bölümde verilmiştir. Çalışma sürecinde yayınlanan makaleler tezin son bölümüne eklenmiştir.

2. SAYDAM İLETKEN OKSİTLER

2.1. Saydam İletken Oksitlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

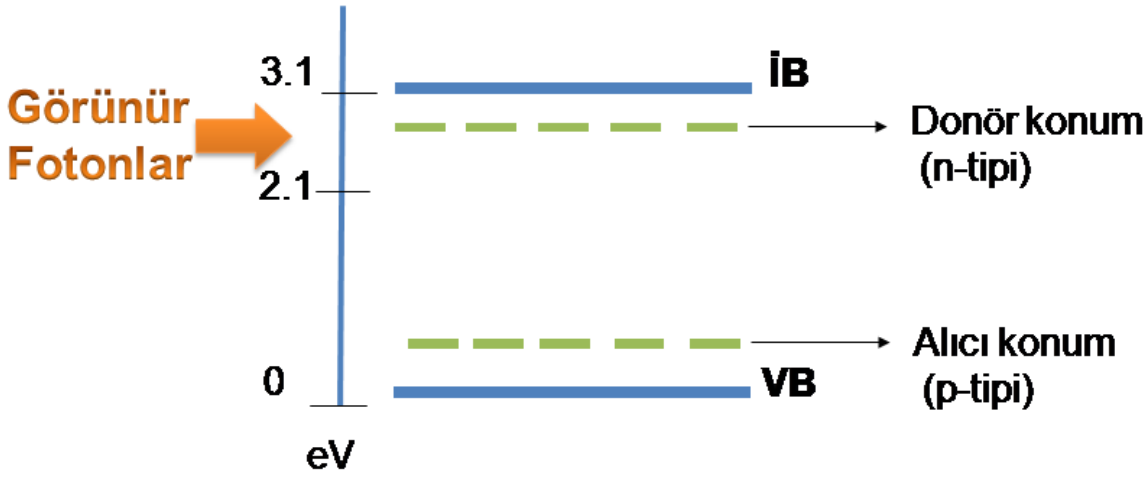
Saydam iletken oksitler elektromanyetik dalga spektrumundaki görünür bölge ışık dalgalarını (400-700 nm) düşük oranda soğuran ve elektriksel iletkenlik gösteren, geniş bant aralığına (>3.1 eV) sahip yarı-iletken malzemelerdir (Stadler, 2012). Bu malzeme grubu, ısıl oksidasyon yöntemi kullanılarak üretilen, saydam CdO ince filmlerin elektriksel iletkenlik gösterdiğinin rapor edilmesi ile keşfedilmiştir (Bädeker, 1907). Günümüzde In_2O_3, SnO_2 ve ZnO gibi SİO'lar optoelektronik uygulamalarda saydam elektrot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Saydam iletken oksitlerin yasak bant aralığı 3.1 eV'tan büyüktür ve bant yapılarına göre bu malzemeler genelde elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölge ve yakın-kızılötesi bölgesinde saydam iken, ultraviyole (UV) bölgesindeki ışığı soğururlar (Simonis ve ark., 1979; Hosono ve ark., 2010). SİO'ların kızılötesi bölgesindeki optik özellikleri ise malzemenin plazma frekansına göre değişiklik göstermektedir. Plazma frekansı, malzeme içindeki serbest taşıyıcıda rezonansa neden olan elektromanyetik radyasyonun frekansıdır ve frekans doğrudan taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliğine (mobilitesine) bağlıdır. Bu rezonans sebebiyle malzemede ışık saçılımı meydana gelir (Exarhos ve Zhou, 2007; Waugh, 2011). SİO'ların yasak bant aralığı ve plazma frekansına bağlı geçirgenlik spektrumu Şekil 2.1.'de verilmektedir (Simonis ve ark., 1979).



Şekil 2.1. Saydam iletken oksitlerin ışık geçirgenlik spektrumu (Simonis ve ark., 1979)

Spektrumdan da görüldüğü üzere, elektromanyetik ışımanın frekansı, malzemenin plazma frekansından küçük ise saydam iletken oksit bu ışımayı yansıtmakta, büyük olduğu durumlarda ise saydamlık göstermektedir. Diğer yandan gelen elektromanyetik ışımanın frekansı malzemenin yasak bant aralığına karşılık gelen frekansın üzerinde olduğunda malzeme bu ışımayı soğurmaktadır. Çoğu saydam iletken oksit malzemenin plazma frekansı, elektromanyetik dalga spektrumunun yakın-kızılötesi bölgesinde iken, yasak bant genişliğine (>3.1eV) karşılık gelen frekans ise yaklaşık olarak UV bölgesindedir. Bu nedenle,bu malzemeler elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesinde yüksek oranda saydam özellik gösterirler (Gordon, 2000). Saydam oksitlerin yasak bant aralığının 3.1 eV'tan büyük olmasından dolayı elektriksel olarak yalıtkan özellik göstermeleri beklenir. Diğer taraftan, Şekil 2.2.'de de gösterildiği üzere, bu malzemelerde elektriksel iletkenlik; yasak bant aralığı içinde donör veya alıcı konum oluşturularak sağlanabilmektedir. Donör konum oluşturulması durumunda malzeme n-tipi iletken, alıcı konum oluşturulması durumunda ise p-tipi iletken özellik kazanmaktadır (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005).



Şekil 2.2. Saydam iletken oksitlerin şematik bant boşluğu gösterimi (VB: valans bandı, İB: iletkenlik bandı)

Donör konum oksijen boşlukları veya metal iyon fazlalığı ile oluşturulabilirken (Sreenivas ve ark., 1985), alıcı konum oksijen fazlalığı veya metal iyon boşlukları ile oluşturulabilmektedir (Banerjee ve ark., 2005). SİO'larda iletkenliği sağlayan bu hataların oluşturulması, üretim sırasında kullanılan başlangıç malzemelerinin stokiyometrik oranlarının değiştirilmesi veya aşılayıcı element kullanılması gibi yöntemler ile gerçekleştirilir.

Saydam iletken oksitlerin elektriksel iletkenlikleri aşağıda verilen Eşitlik 2.1 ile ifade edilmektedir,

$$\sigma = \rho^{-1} = ne\mu \tag{2.1}$$

Eşitlikde, σ elektriksel iletkenliği (S/m), ρ özdirenci (Ω.m), n taşıyıcı yoğunluğunu (m^{-3}), e elektriksel yükü (C) ve μ taşıyıcı mobilitesini (m^2/V.s) ifade etmektedir. Denklemden de anlaşılacağı üzere yüksek elektriksel iletkenlik için, yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi gerekmektedir (Yavaş, 2012). Saydam iletken oksitlerde taşıyıcı yoğunluğunu artırmak için kullanılan en yaygın yöntem aşılamadır. Aşılayıcı iyonun SİO malzeme içerisinde çözünme miktarı taşıyıcı yoğunluğunun ulaşabileceği sınırı belirleyen en önemli faktördür. Bununla birlikte, taşıyıcı mobilitesindeki artış malzeme içinde elektronların saçılma miktarı ile doğrudan ilişkilidir. SİO'larda elektronlar; safsızlıklar, latisteki ısıl titreşimler, yapısal hatalar ve tane sınırları sebebiyle saçılıma uğramaktadır (Liu ve ark., 2010).

Çizelge 2.1. Bazı saydam iletkenlerin plazma dalga boyları ve özdirenç değerleri (Gordon, 2000)

Malzeme	Özdirenç (μ Ω.cm)	Plazma Dalga boyu (μm)
Ag	1.6	0.4
TiN	20	0.7
In_2O_3:Sn	100	>1
Cd_2SnO_4	130	>1.3
ZnO:Al	150	>1.3
SnO_2:F	200	>1.6
ZnO:F	400	>2

Saydam iletken oksitlerin elektriksel iletkenliğinin geliştirilmesine yönelik yaklaşımlar, malzemenin optik özelliklerinde de değişime neden olabilmektedir. Örneğin yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesinin artması yakın-kızılötesi bölgesinde bulunan plazma dalga boyunun (λ_p), daha düşük dalga boylarına doğru (görünür bölge) kaymasına neden olmaktadır (Liu ve ark., 2010). Bu durum malzemenin ışık geçirgenlik değerini düşürmektedir. Bu nedenle elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesinde saydam olması beklenen SİO'larda, elektriksel iletkenlik ancak belirli bir sınıra kadar arttırılabilmektedir. Çünkü plazma frekansı,

yaklaşık olarak taşıyıcı konsantrasyonunun karekökü ile doğru orantılıdır. Bazı saydam iletken malzemelerin özdirenci ile plazma dalga boyu Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Çizelge 2.1.'de görüldüğü üzere 400 μΩ.cm özdirence sahip ZnO:F'nin plazma dalga boyu yaklaşık 2 μm iken, özdirenci daha düşük malzemeler daha düşük plazma dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle SİO'ların optimum saydamlık ve iletkenlik değerleri kullanım yerlerine göre belirlenmelidir. Örneğin saydamlığın önemli olduğu kullanım alanlarında tabloda verilen malzemelerden ZnO:F, elektriksel iletkenliğin önemli olduğu kullanım alanında In_2O_3:Sn ön plana çıkmaktadır. SİO seçiminde saydamlık ve elektriksel iletkenliğin dışında termal, kimyasal ve mekanik dayanım gibi özellikler de göz önüne alınmaktadır (Gordon, 2000).

2.1.1. n-tipi saydam iletken oksitler

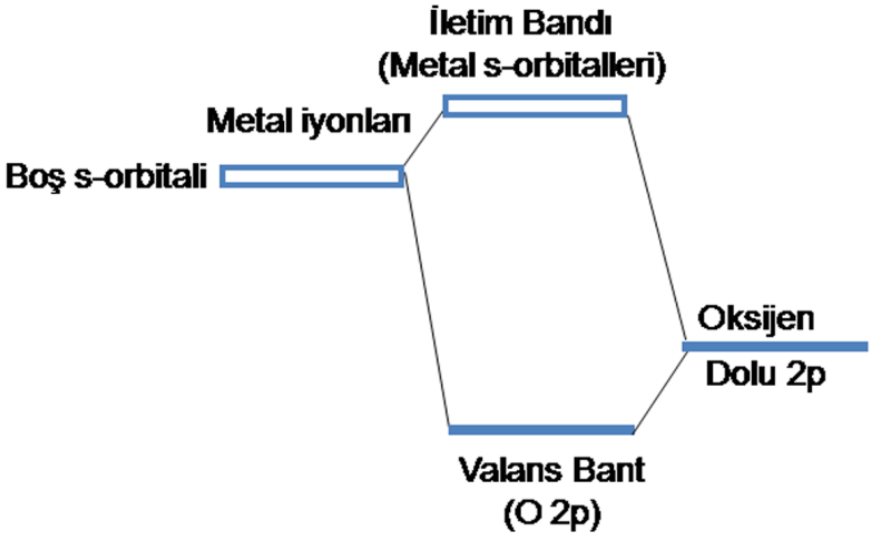
Yük taşınımının yüksek oranda elektronlarca gerçekleştiği saydam iletken oksitler n-tipi olarak adlandırılmaktadır. SİO'lar ilk olarak (sprey piroliz yöntemi ile üretilen antimon aşılanmış SnO_2 (SnO_2:Sb veya ATO) ince filmleri) ikinci dünya savaşı sırasında uçakların ön camlarında buzlanmayı engellemek amacıyla kullanılmıştır (Barquinha ve ark., 2012). Daha sonraki yıllarda In_2O_3 ve ZnO esaslı saydam iletken oksitler keşfedilmiş ve bu alanda çalışmalar özellikle bu malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır (Ingram ve ark., 2004).

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan n-tipi saydam iletken oksitlerin elektriksel özellikleri (Wager ve ark., 2008)

Malzeme	Bant boşluğu (eV)	İletkenlik (S/cm)	Elektron Yoğunluğu (cm^{-3})	Hareketlilik ($cm^2/V.S$)
In_2O_3	3.75	10.000	$>10^{21}$	35
ZnO	3.35	8.000	$>10^{21}$	20
SnO_2	3.60	5000	$>10^{20}$	15

Günümüzde de birçok ileri teknoloji ürününde kullanılan SnO_2, In_2O_3 ve ZnO esaslı SİO'ların hepsi n-tipi iletkenlik göstermektedir. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir (Wager ve ark., 2008). Bu oksitlerde, valans bandı bağ yapmış ve yapmamış oksijen 2*p* seviyesinden oluşurken, iletim bandı bağ yapmamış metal *s*-orbitali ile oksijen *p*-orbitali arasındaki etkileşimden oluşmaktadır.

Şekil 2.3.'te n-tipi iletkenlik gösteren iki bileşenli bir SİO'nun bant aralığı oluşumu şematik olarak gösterilmiştir (Facchetti ve Marks, 2010).



Şekil 2.3. İki bileşenli n-tipi iletkenlik gösteren saydam iletken oksitlerin bant aralığının şematik gösterimi (Facchetti ve Marks, 2010)

n-tipi elektrik iletkenliği gösteren SİO malzemelerde yukarıda da değinildiği üzere taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi, malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerdir. Yüksek taşıyıcı yoğunluğu, aşılama veya sistemden oksijen eksiltme ile sağlanabilmektedir. Bu amaca yönelik olarak kullanılacak aşılayıcı katyonun değerlik elektron sayısı ana malzemede bulunan katyonun değerlik elektron sayısından daha fazla olmalıdır. Örneğin; Sn aşılanmış In_2O_3 sisteminde, $^{+}4$ değerlikli Sn, $^{+}3$ değerlikli In ile yer değiştirmekte ve değerlik elektron sayısı daha fazla olan Sn yapıda serbest elektronların oluşmasına neden olmaktadır. Bu şekilde sistemde elektron yoğunluğu artmakta; bu durum da malzemenin elektriksel iletkenliğinde artışa neden olmaktadır (Lin ve ark., 2013). Katyon aşılamasına alternatif olarak kullanılan bir diğer yöntem de anyon aşılama yaklaşımıdır. Anyon aşılamasında; aşılayıcı anyonun değerlik elektron sayısının oksijeninkinden daha küçük olması gerekmektedir. Böylece sistemde fazladan serbest elektronlar oluşabilmekte ve elektriksel iletkenlik de artmaktadır. Örneğin SnO_2'de yer alan $^{-}2$ değerlikli oksijenin $^{-}1$ değerlikli F ile yer değiştirmesi bu tarz aşılamalara verilebilecek tipik bir örnektir (Subba ve Sundara, 2006). SnO_2, In_2O_3 ve ZnO gibi n-tipi saydam iletken oksitlerin elektriksel iletkenliğinin arttırılmasında yaygın olarak kullanılan aşılayıcılar Çizelge 2.3.'te verilmektedir (Minami, 2005).

Çizelge 2.3. SnO_2, In_2O_3, ZnO için kullanılan aşılayıcı elementler (Minami, 2005)

Saydam İletken Oksitler	Aşılama Elementleri
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf

n-tipi SİO'larda elektriksel iletkenliğin geliştirilmesinde kullanılan bir diğer yaklaşım ise oksijen eksiltmedir. Metal oksit sistemden oksijen eksiltilmesi kristal yapıda fazladan elektron oluşumuna neden olmaktadır. Oksitlerin oluşması için gerekli serbest enerjiye bağlı olarak bu elektronlar yapıda ya serbest taşıyıcı olarak davranmakta ya da oksijen boşluklarına yerleşmektedir. Örneğin CaO ve Al_2O_3 gibi yüksek oluşum enerjisine sahip oksitlerde elektronlar oluşan oksijen boşluklarına yerleşirken, düşük oluşum enerjisine sahip saydam iletken oksitlerde oluşan elektronlar yapıda serbest olarak hareket edebilmektedirler. Bu sebeple bu yaklaşım, n-tipi SİO'ların taşıyıcı yoğunlunu arttırmada yaygın olarak kullanılmaktadır (Sanal, 2014). Diğer taraftan, yüksek elektron yoğunluğuna sahip sistemlerde özellikle iyonlaşmış safsızlıklar saçılımlara neden olmakta ve taşıyıcı mobilitesini düşürmektedir (Lee, 2006). Bu nedenle, yukarıda da bahsedildiği üzere aşılayıcı konsantrasyonunun artması ile elektriksel iletkenlik ancak bir sınıra kadar arttırılabilmektedir. Ayrıca, taşıyıcı yoğunluğunun belirli bir sınırı aşması, malzemenin optik geçirgenliğinde de düşüşe neden olmaktadır (Liu ve ark., 2010). In_2O_3, SnO_2 ve ZnO gibi malzemelerde taşıyıcı yoğunluğu için sınır değer $\sim 10^{20}$ cm^{-3} olarak belirtilmiştir (Ellmer ve Mientus, 2008). Bu konsantrasyonun üzerinde, saçılımlar sebebiyle taşıyıcı hareketliliği sınırlanmaktadır. Bu nedenle, aşılama ve oksijen eksiltme gibi yaklaşımlar kullanılarak n-tipi SİO'ların elektriksel özelliklerinin geliştirilmesinde, optik geçirgenlikteki değişimler de dikkate alınmalı ve optimum bir taşıyıcı yoğunluğu belirlenmelidir.

2.1.1.1. n-tipi saydam iletken oksitlerin kullanım alanları

Günümüzde kullanılan pek çok ileri teknoloji ürününün vazgeçilmez bileşenlerinden birisi de n-tipi saydam iletken oksitlerdir. Bu ürünlere, enerji tasarrufu sağlayan ısı kontrol kaplamalı camlar, güneş pilleri, elektrokromik camlar, yüksek çözünürlüklü ekran teknolojileri, taşınabilir bilgisayar ekranları ve dokunmatik ekranlar

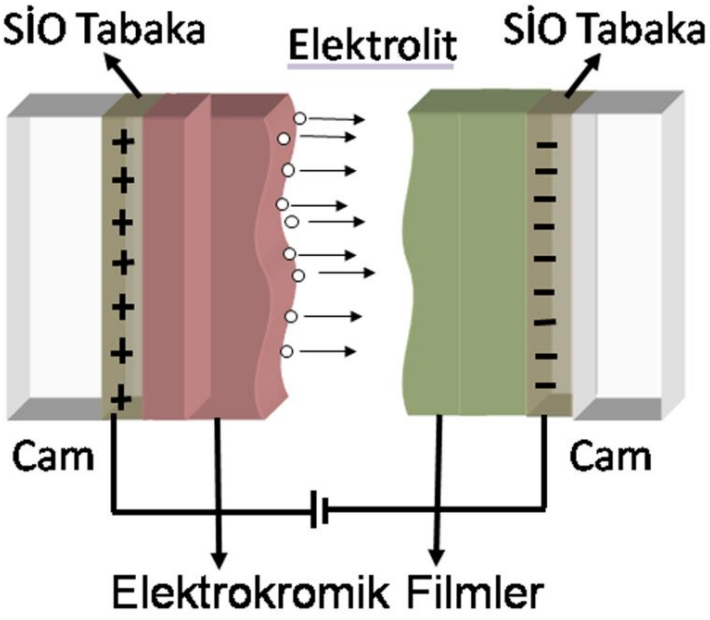
örnek olarak gösterilebilir (Hosono ve ark., 2010).

Isı kontrol kaplamalı camlar n-tipi SİO'ların ticari olarak en çok kullanıldığı alanlardan birisidir. SnO_2:F ~2 μm plazma dalga boyu ve n-tipi iletkenliği sebebiyle bu alanda en yaygın kullanılan malzemedir. Uygulamada SnO_2:F güneşten gelen görünür ve yakın-kızılötesi bölgesinde bulunan ışımaların bina içine girmesine izin verirken, daha büyük dalga boyuna sahip ışımanın da bina içinde kalmasını sağlamaktır. Bu şekilde kış aylarında binaların ısıtılması için gerekli yakıt kullanımı azaltılabilmekte ve enerji tasarrufu sağlanabilmektedir (Park ve ark., 2011; Jelle ve ark., 2015). Bu tip uygulamalarda taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği, ayrıca kaplamanın kalınlığı ve morfolojisi SnO_2:F'nin optik özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdir (van Mol ve ark., 2006).

Kalay oksit esaslı n-tipi SİO'ların yaygın olarak kullanıldığı bir diğer alan ise fotovoltaik hücre teknolojileridir. Fotovoltaik hücreler, güneş ışığını kullanarak doğrudan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Bu sistemler; Si-esaslı yığın hücreler (tek kristal veya çok kristalli Si), tek veya çoklu birleşim ince film hücreler, yeni gelişen boya duyarlı ve organik hücreler şeklinde sınıflandırılabilir (Liu ve ark., 2010). Geleneksel Si-esaslı yığın hücrelerde akım toplayıcı olarak ince metal çubuklar kullanılırken, ince film hücrelerde n-tipi SİO'lar kullanılmaktadır. Amorf Si, CdTe gibi ince film fotovoltaik hücrelerde ve boya duyarlı TiO_2-esaslı hücrelerde, SnO_2:F akım toplayıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda, ZnO:Al'nin de düşük maliyetinden dolayı $CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$ (CIGS) esaslı fotovoltaik hücrelerde kullanıldığı görülmektedir (Luque ve Hegedus, 2011).

n-tipi saydam iletken oksitlerin kullanıldığı bir başka uygulama elektrokromik cam teknolojileridir. Yüzeyde iki uç arasında voltaj uygulandığında optik özellikleri (rengi) değişen malzemelere elektrokromik malzemeler denilmektedir. Elektrokromik cihazlar günümüzde gösterge panoları, akıllı camlar ve araba aynalarında kullanılmaktadır (Granqvist, 2002). Bu alanda In-Sn-O (ITO) yaygın biçimde kullanılmakta fakat In'un yüksek maliyetinden dolayı SnO_2:F ve ZnO:Al üzerine de çalışmalar yapılmaktadır (Hosono ve ark., 2010). Şekil 2.4.'te standart bir elektrokromik cihazın yapısı ve çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir. Elektrokromik cam iki saydam altlık arasına yerleştirilmiş beş ayrı tabakadan oluşmaktadır. Bunlar; iki saydam iletken oksit, iki elektrokromik ve orta kısımda iyon taşıyıcı olarak görev yapan elektrolit tabakalarıdır (Niklasson ve Granqvist, 2007). n tipi saydam iletken oksitler bu sistemin önemli parçalarındandır. Elektrokromik cihazın

renk değiştirmesine neden olan gerilim, bu tabakalara uygulanmaktadır (Monk ve ark., 1995). Sistemi oluşturan elektrokromik tabakalardan birisi katot diğeri ise anot olarak görev yapmaktadır. Sisteme voltaj uygulanması iyonların, elektrolit yoluyla elektrokromik tabakalar arasında taşınmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.4. Standart bir elektrokromik cihazın şematik gösterimi (Niklasson ve Granqvist, 2007)

Bu uygulamalarda, WO_3 katot, NiO ise anot olarak yaygın şekilde kullanılan malzemelerdir. Bu malzemelerin kullanıldığı bir elektrokromik sistemde renklenme olayı aşağıda verilen reaksiyonlar sayesinde gerçekleşmektedir (Granqvist, 2014).

$$[WO_3 + H^+ + e^-]_{saydam} \leftrightarrow [HWO_3]_{renkli} \quad (2.2)$$

$$[Ni(OH)_2]_{saydam} \leftrightarrow [NiOOH + H^+ + e^-]_{renkli} \quad (2.3)$$

Uçak ve otomobillerdeki kontrol panellerinden televizyonlara kadar birçok alanda kullanılan düz ekran teknolojilerinin tamamında, ön elektrotlar saydam iletken oksitlerden imal edilmektedir (Gordon, 2000). Düz ekran teknolojisinde kullanılacak olan saydam iletken oksidin kolay dağlanabilen, düşük sıcaklıklarda üretilebilen, üstün optik ve elektriksel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple bu uygulamalarda özellikle ITO veya amorf In-Zn-O (IZO) kullanılmaktadır (Hosono ve ark., 2010).

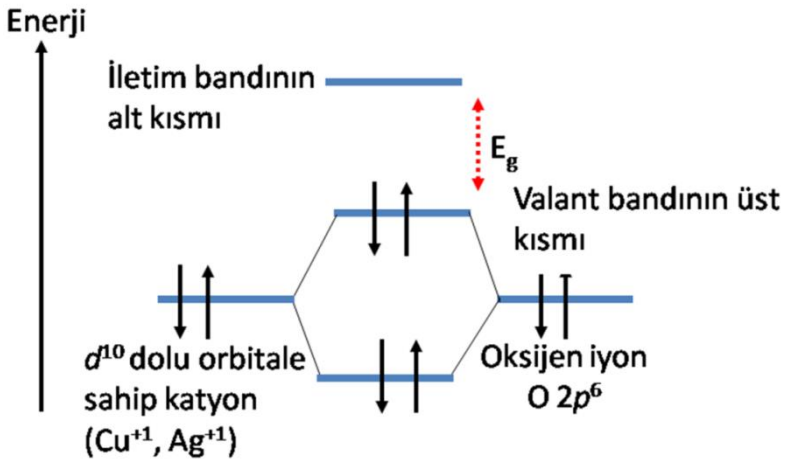
Yukarıda verilenlerden de görüleceği üzere, saydam iletken oksit malzemeler günümüzde pek çok uygulamada kritik ve yeri doldurulamaz şekilde kullanılmaktadır. Optoelektronik teknolojisindeki gelişim de dikkate alındığında, önümüzdeki süreçte SİO'ların bu uygulamalardaki öneminin daha da artacağı açıktır.

2.1.2. p-tipi saydam iletken oksitler

Yük taşınımının yüksek oranda boşluklarca gerçekleştiği saydam iletken oksitler p-tipi olarak adlandırılmaktadır. Saydam oksitlerde p-tipi elektriksel iletkenlik 1993 yılında keşfedilmiştir (Sato ve ark., 1993). Bu çalışmada saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen NiO ince filmlerinde görünür bölgedeki ışık geçirgenliği % 40 olarak ölçülmüştür. İnce filmlerin elektriksel direnci ise $1.4x10^{-1}$ Ω.cm olarak belirtilmiştir.

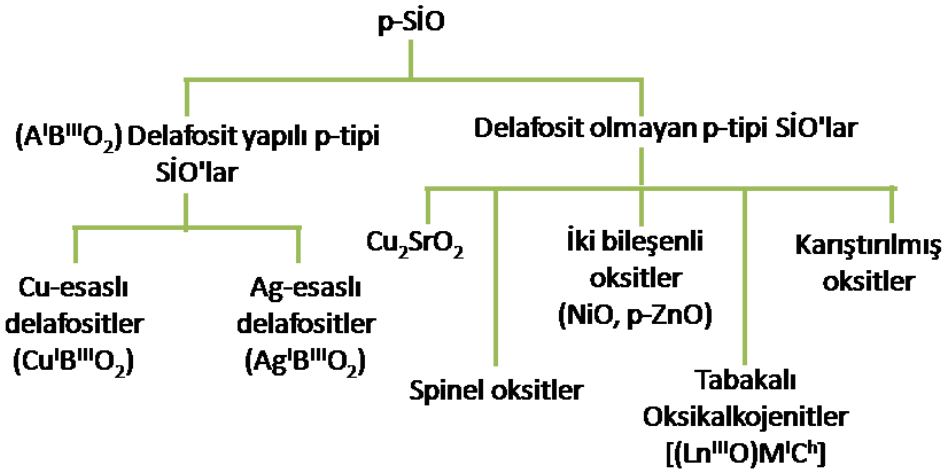
p-tipi saydam iletken oksitlerin n-tipi olanlara kıyasla geç keşfedilmesinin önemli sebeplerinden birisi de metal oksitlerin elektronik yapılarıdır (Kawazoe ve ark., 1997; Zunger, 2003). Bu malzemelerde oksijenin sahip olduğu yüksek elektronegativite değeri, boşlukların oksijenin 2*p* enerji seviyelerinde tutulmalarına neden olur. Bu sebepten yük taşıyıcı boşluklar, hareket edebilmek için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu durum taşıyıcı yüklerin hareketini kısıtlar ve düşük p-tipi elektriksel iletkenliğe neden olur (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005). Diğer taraftan p-tipi iletkenlik gösterdiği tespit edilen ilk oksit malzeme Cu_2O'dur (Grondahl, 1933). Bu malzemede Cu^{+1} iyonunun en üst dolu orbital enerji seviyesi ($3d^{10}$), oksijenin 2p orbital enerji seviyesine yakındır ve Şekil 2.5.'te gösterildiği gibi valans bandın üst kısmı oksijen 2p ve katyonun dolu d orbitallerinden oluşmaktadır. Bu durumda oksijenin sahip olduğu yüksek Coulomb kuvveti azalmakta ve p-tipi iletkenlik artmaktadır. Bu durum valans bandın kimyasal modülasyonu olarak adlandırılmıştır. Bu yaklaşım için uygun bir diğer katyon ise $4d^{10}$ dolu orbitale sahip Ag^{+1}'dir (Kawazoe ve ark., 1997). Diğer taraftan Cu_2O 2.17 eV bant genişliği nedeniyle, elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesindeki ışınları soğurduğundan SİO olarak değerlendirilemez. Düşük bant aralığı, komşu Cu^{+1} iyonlarının, $3d^{10}$ elektronları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Cu_2O'ya örneğin $^{+}3$ değerlikli Al-gibi bir katyonun eklenmesi ile Cu^{+1} iyonları arasındaki etkileşim azaltılabilmekte ve bant aralığı büyütülerek malzemenin görünür bölgede saydam davranabilmesi için gerekli olan $E_g \simeq$ 3.1 eV'ye yakın değerlere çekilebilmektedir (Nandy ve ark., 2013). Bu

yaklaşımla üretilen ilk p-tipi iletken SİO malzeme $CuAlO_2$'dir. Kawazoe ve ark. (1997) $CuAlO_2$ ince filmlerini saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile üretmiş ve bu ince filmlerde yüksek optik saydamlıkla birlikte elektriksel iletkenlik de gözlemlemişlerdir. Bu çalışma ile birlikte, $A^{+}M^{+3}O_2$ genel formülü ile ifade edilen ve delafosit yapıda kristalleşen oksit malzemeler, p-tipi SİO alanında oldukça popüler hale gelmiştir (Yanagi ve ark., 2001; Mine ve ark., 2008).



Şekil 2.5. Valans bandın kimyasal modülasyonu (Kawazoe ve ark., 1997)

p-tipi saydam iletken oksit çalışmaları, delafosit yapıda kristalleşmeyen, ancak p-tipi iletkenlik ile optik geçirgenliği bir arada sergileyen $NiCo_2O_4$ (Windisch ve ark., 2001), Cu_2SrO_2 (Ginley ve ark., 2003), NiO (Kohmoto ve ark., 2001) ve p-ZnO (Chen ve ark., 2015) gibi malzemeleri de kapsamaktadır. Bu malzemeler Şekil 2.6.'da verildiği şekilde gruplandırılmaktadır.

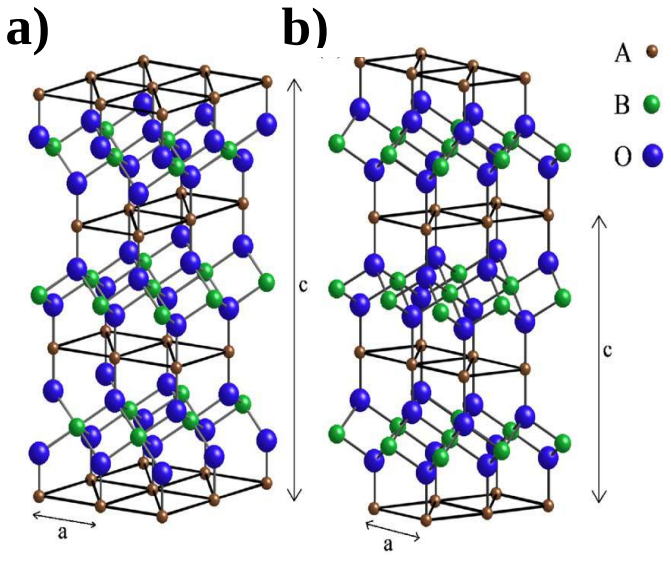


Şekil 2.6. p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren saydam iletken oksitler (Banerjee ve Chattopadhyay, 2008)

2.1.2.1. Delafosit kristal yapıya sahip p-tipi saydam iletken oksitler

Yukarıda da değinildiği üzere, delafositlerde optik geçirgenlikle birlikte p-tipi elektrik iletkenliğinin keşfi oldukça yenidir. Bununla birlikte, delafosit tanımlaması ilk olarak, 1873 yılında Fransız minerolojist Charles Friedel'in $CuFeO_2$ mineralini keşfetmesi ve sonrasında bu minerale bir başka Fransız minerolojist Gabriel Delafosse anısına delafosit adının verilmesi ile kullanılmıştır. $CuFeO_2$'nin kristal yapısının ayrıntıları ise 1935 yılında Soller ve Thompson tarafından gerçekleştirilen çalışma ile belirlenmiştir (Marquardt ve ark., 2006).

Delafositler; AMO_2 genel formülü ile ifade edilen oksit ailesinin alt gruplarından birisidir. Delafosit yapıda üç değerlikli element, (M^{+3}), MO_6 oktahedralarının merkezinde bulunmakta ve bu oktahedralar *c*-ekseni boyunca O-A-O köprü bağları ile oksijenleri paylaşarak, tabakalı bir yapı oluşturacak şekilde dizilmektedir (Sheets ve ark., 2006). Şekil 2.7.'de gösterildiği üzere, bu tabakalı yapı istiflenme şekline göre rombohedral (*3R*) veya hegzagonal (*2H*) olmak üzere iki farklı politipte kristalleşebilmektedir. Bu iki politipte; MO_6 ve O-A-O tabakaları 3R (uzay grubu: $R\bar{3}m$) delafosityapıda ABCABC... istiflenmesi gösterirken, 2H (uzay grubu: $P63/mmc$) yapıda ABABAB... istiflenmesi göstermektedir (Marquardt ve ark., 2006).



Şekil 2.7. Delafosit kristal yapı a) *3R* politipi b) *2H* politipi (Marquardt ve ark., 2006)

Elektriksel iletkenlik;

Şekil 2.6.'da da verildiği üzere delafosit yapılı p-tipi SİO'lar Cu-esaslı ($CuMO_2$)

ve Ag-esaslı ($AgMO_2$) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çizelge 2.4. ve 2.5.'te Cu- ve Ag-esaslı delafositlerin optoelektronik özellikleri verilmektedir. Cu-esaslı delafositler, Çizelge 2.4.'te de verildiği üzere saf halde ve ince film formunda kabul edilebilir düzeyde görünür bölge ışık geçirgenliğine (%50-80) sahiptirler. Diğer yandan, bu malzemelerin elektriksel iletkenliklerinin, pratik uygulamalar için oldukça düşük olduğu Çizelge 2.2.'de verilen n-tipi SİO'lar ile karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir.

Çizelge 2.4. Cu-esaslı delafosit yapıdaki oksitlerin optoelektronik özellikleri

Malzeme	Form	İletkenlik (S/cm)	Saydamlık (%)	Kaynak
$CuAlO_2$	İnce film	2.4	50-60	(Gao ve ark., 2003)
$CuGaO_2$	İnce film	$1.7x10^{-2}$	-	(Mine ve ark., 2008)
$CuScO_2$	İnce film	0.95	65-85	(Chuai ve ark., 2015)
$CuFeO_2$	İnce film	0.36	20-50	(Chen ve Wu, 2012)
$CuCrO_2$	İnce film	0.86	40-50	(Mahpatra ve Shivashankar, 2003)

Çizelge 2.5.'te verilen saf ve aşılanmış Ag-esaslı delafositlerin elektriksel iletkenlikleri incelendiğinde, genel olarak malzemelerde iletkenliğin Cu-esaslı olanlara oranla daha düşük olduğu görülebilir. Cu-esaslı delafositlerin Ag-esaslı olanlara oranla elektriksel iletkenliklerinin daha yüksek olması, valans bantlarının sırasıyla Cu-3*d* ve O-2*p* karakteri göstermesinden kaynaklanmaktadır. Cu-3*d* karakterine sahip valans bandı, daha önceden de değinildiği üzere boşluk hareketini O-2*p*'ye göre daha az sınırlandırmaktadır (Kandpal ve Seshadri, 2002).

Çizelge 2.5. Ag-esaslı delafosit yapıdaki oksitlerin optoelektronik özellikleri

Malzeme	Form	İletkenlik(S/cm)	Saydamlık(%)	Kaynak
$AgInO_2$:Mg	Pelet	10^{-5}-10^{-6}	-	(Nagarajan ve ark., 2001)
$AgCrO_2$	Pelet	$1.4x10^{-6}$	-	
$AgCrO_2$:Mg	Pelet	$5.6x10^{-5}$	-	
$AgGaO_2$	Pelet	$2.5x10^{-7}$	-	
$AgCoO_2$	Film	0.2 S/cm	40-60	(Tate ve ark., 2002)
$AgGaO_2$	Film	$3.2x10^{-4}$	50	(Vanaja ve ark., 2006)
$AgCrO_2$	Pelet	$2.2x10^{-6}$	60-75	(Xiong ve ark., 2015)

İnce film formunda üretilen ilk Ag-esaslı delafosit $AgInO_2$ olmakla birlikte, bu malzemedeki elektriksel iletkenliğin n-tipi olduğu belirlenmiştir (Otabe ve ark., 1998). Nagarajan ve ark. (2001) $AgInO_2$'nin Mg ile aşılanması sonucu iletkenliğin p-tipine dönüştüğü, fakat direncin 10^7 Ω.cm gibi oldukça yüksek değerlerde ölçüldüğü belirtmiştir. M^{3+} olarak Sc, Cr ve Ga'nın kullanıldığı ve geleneksel katı hal sentezi ile üretilen $AgScO_2$, $AgCrO_2$ ve $AgGaO_2$ malzemelerde de elektriksel iletkenliğin oldukça düşük olduğu aynı grup tarafından yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur (Nagarajan ve ark., 2001). Bununla birlikte, saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen $AgCoO_2$ ince filmleri diğer Ag-esaslı delafositlere kıyasla 0.2 S/cm gibi oldukça yüksek bir değerde elektriksel iletkenlik sergilemiştir (Tate ve ark., 2002).

Delafosit yapıda kristallenen oksitlerin bir diğer önemli özelliği de sergiledikleri anizotropik elektriksel iletkenliktir. Bu davranışın, malzemede, yük taşıyıcı üretilememesinden çok, taşıyıcı yüklerin hareketliliği ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çizelge 2.6.'da Cu ve Ag-esaslı bazı delafositlerde *c* ekseni ve bu eksene dik yöndeki elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerjisi (E_A) değerleri verilmektedir (Gillispie, 2006).

Çizelge 2.6. Cu ve Ag esaslı delafosit malzemelerde yöne bağlı elektriksel iletkenlik değerleri (Gillispie, 2006)

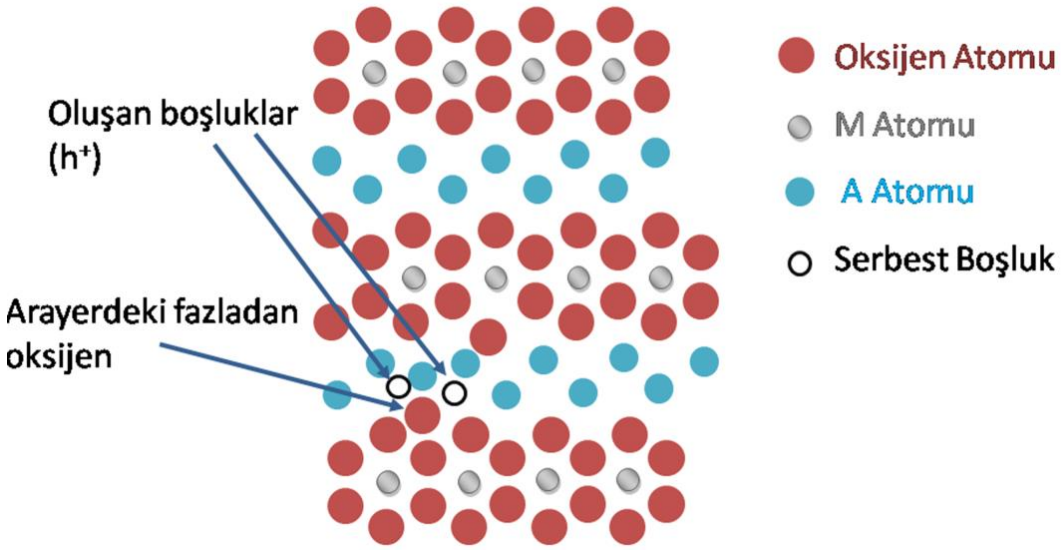
Malzeme	**İletkenlik (c ekseni) S/cm**	**E_A (eV) (c ekseni)**	**İletkenlik (c eksenine dik) S/cm**	**E_A (eV) (c eksenine dik)**
$CuCoO_2$	$2x10^{-8}$	0.70	$5x10^{-6}$	0.20
$CuFeO_2$	$3.3x10^{-4}$	0.23	2	0.05
$CuFeO_2$	$6.5x10^{-7}$	0.94	$3.1x10^{-4}$	0.28
$CuAlO_2$	-		0.34	0.22
$CuGaO_2$	-		$6.3x10^{-2}$	0.13
$AgFeO_2$	$5x10^{-11}$	0.80	$3.3x10^{-8}$	0.70
$AgCoO_2$	-		$6.7x10^{-5}$	0.11
$AgInO_2$	-		$1x10^{-4}$	0.15
$AgGaO_2$	-		$2x10^{-8}$	0.50

Çizelgede verilen E_A değerleri, ilgili malzemedeki taşıyıcı yüklerin alıcı konumdan valans bandına geçmesi için gerekli en düşük enerji değerini ifade etmektedir (Meng ve ark., 2012). Düşük aktivasyon enerji değerine sahip malzeme ya da yön için

elektriksel iletkenlik değerinin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Rogers ve ark., 1971). Delafosit yapıda kristallenen oksit malzemelerde de elektriksel iletkenliğinin *c* eksenine paralel yönde düşük, aktivasyon enerjisinin daha az ölçüldüğü *c* eksenine dik yönde ise daha yüksek olduğu Çizelge 2.6.'da da açık şekilde görülmektedir.

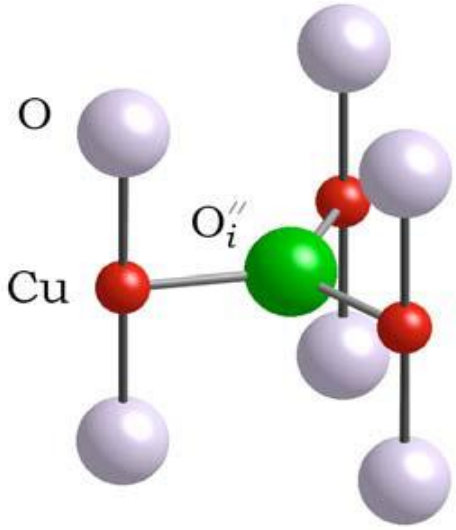
İletkenliğin artırılması;

Delafositlerde p-tipi iletkenlik kristal yapıdaki hatalardan kaynaklanmaktadır. Bu hatalar katyon boşlukları ve fazladan oksijen iyonlarıdır (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005).



Şekil 2.8. AMO_2 latiste ara-yere yerleşen fazladan oksijenin iki elektronu tutarak boşluk (h^+) oluşturması (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005)

Şekil 2.8.'de de gösterildiği üzere oksijen fazlalığında, ara-yerlere yerleşen fazladan oksijen, O^{-2} anyonunu oluşturmak için iki elektronu tutar ve arkasında boşluk (h^+) bırakır. Oluşan boşluklar sayesinde malzemede taşıyıcı yoğunluğu artmakta, böylece p-tipi iletkenlikte artmış olmaktadır (Banerjee ve ark., 2005). Fazladan oksijene sahip delafosit yapıda kristalleşen malzemeler ABO_{2+x} kimyasal formülü ile ifade edilebilir. Bu oksitlerde ara-yer oksijenler Şekil 2.9.'da şematik olarak gösterildiği üzere A^{+1} değerlikli iyonların bulunduğu düzlemlere yerleşebilmektedir. Bu ara-yer konumu doğrudan A^{+1}-A^{+1} iyonları arasındaki mesafeye bağlıdır ve bu mesafe M^{+3} katyonunun büyüklüğü ile değişmektedir (Gillispie, 2006).

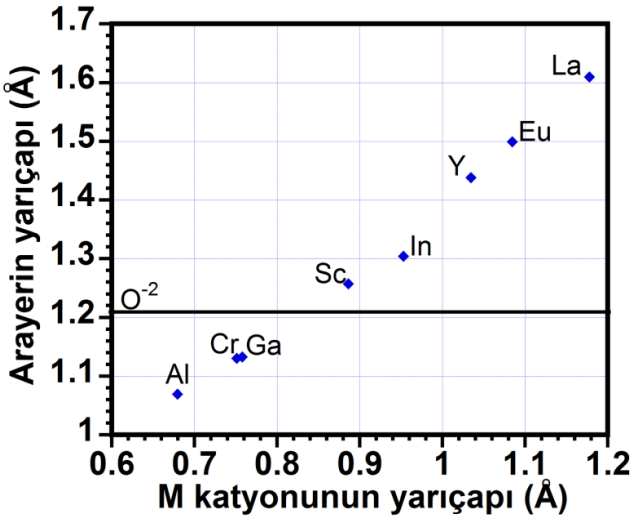


Şekil 2.9. Delafosit kristal yapıda ara yer oksijen konumu (Gillispie, 2006)

Oksijen iyonlarının bu ara-yerlere yerleşebilmesi, bu konumun yarıçapının, O^{-2} iyonunun 1.22 Å'luk yarıçapından büyük olup olmamasına bağlıdır (Marquardt ve ark., 2006). M^{+3} katyon yarıçapına bağlı olarak ara-yer yarıçapındaki değişim Cu-esaslı delafositler için Şekil 2.10.'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere $CuAlO_2$, $CuGaO_2$, $CuCrO_2$ gibi malzemelerde ara-yer boyutları, oksijen iyonlarının yerleşmesi için uygun değilken $CuScO_2$, $CuYO_2$ gibi malzemelerde boşluk oksijenin yerleşimi için uygun boyuttadır (Gillispie, 2006). İlgili literatür incelendiğinde yapıda fazladan oksijen oluşturulması yaklaşımı ile $CuScO_2$ ve $CuYO_2$'nin elektriksel iletkenliklerinde kayda değer artışlar olduğu görülebilir (Duan ve ark., 2000; Ingram ve ark., 2004).

Önceden de bahsedildiği üzere delafositlerde iletkenliğin arttırılması için uygulanan bir diğer yöntem de yapıda katyon boşluklarının oluşturulmasıdır. Katı-hal sentezi ve hidrotermal yöntem ile üretilmiş $CuAlO_2$'de [Cu]/[Al] oranına bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonu incelenmiş ve stokiyometriden sapmanın daha yüksek olduğu hidrotermal yöntemle elde edilmiş numunede ([Cu]/[Al]=0.86) taşıyıcı yoğunluğunun daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Ingram ve ark., 2004). Bu yaklaşım dahilinde, $CuCr_{1-x}O_2$ (x=0-0.10) katı-hal sentezi ile üretilmiş ve x=0 iken $6.82x10^5$ Ω.cm olan özdirencin x=0.08'de $1.98x10^3$ Ω.cm değerine düştüğü belirtilmiştir (Ling ve ark., 2011). Chen ve ark. (2013) ise sol-jel yöntemi ile üretilen $CuCr_{1-x}O_2$ ince filmlerinde Cr oranının x=0-0.20 aralığında değişiminin filmlerin elektriksel iletkenliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma, x=0.20'de elde edilen iletkenlik değerinin, (0.16 S/cm), stokiyometrik kompozisyona sahip filmin iletkenliğinin yaklaşık 160 katı olduğunu

göstermiştir. Bu tespitlerden yola çıkarak, kompozisyonda A^{+1} ya da M^{+3} miktarının değiştirilmesi (yapıda katyon boşluğu oluşturulması) ile sınırlıda olsa elektriksel iletkenlikte gelişmelerin mümkün olduğu söylenebilir.



Şekil 2.10. Cu-esaslı delafositlerde M katyon boyutuna bağlı olarak ara-yer boyutları (Gillispie, 2006)

Bu yaklaşımların dışında, p-tipi delafositlerde taşıyıcı konsantrasyonun ve iletkenliğin arttırılmasında kullanılan en etkili yöntem aşılamadır. Yapıdaki $^{+}3$ değerlikli katyonun (M^{+3}, $A^{+1}M^{+3}O_2$), $^{+}2$ ya da $^{+}3$ değerlikli bir başka katyonla yer değiştirilmesi sonucu bu malzemelerde elektriksel iletkenliğin önemli ölçüde değiştiği bilinmektedir (Dong ve ark., 2008; Chen ve Yang, 2013). Çizelge 2.7.'de Cu-esaslı delafositlerde katyon aşılaması sonucu elde edilen elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.7. Katyon aşılanmış Cu-esaslı delafositlerin optoelektronik özellikleri

Malzeme	Atomca aşılama miktarı(x)	Form	İletkenlik (s/cm)	Saydamlık (%)	Kaynak
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	x=0.05	İnce film	220	30-40	(Nagarajan ve ark., 2001)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	x=0.03	Pelet	15.6	-	(Okuda ve ark., 2005)
$CuAl_{1-x}Mg_xO_2$	x=0.02	İnce Film	$8.3x10^{-2}$	40-50	(Dong ve ark., 2008)
$CuAl_{1-x}Mn_xO_2$	x=0.03	Pelet	$<10^{-6}$	-	(Kim ve ark., 2004)
$CuFe_{1-x}Mg_xO_2$	x=0.02	İnce film	0.3	40	(Deng ve ark., 2013)
$CuFe_{1-x}Ge_xO_2$	x=0.01	Pelet	10	-	(Naka-in ve ark., 2015)
$CuSc_{1-x}Mg_xO_2$	x=0.01	İnce film	10-20	-	(Yanagi ve ark., 2003)

Çizelgeden de görüldüğü üzere, Cu-esaslı delafositler arasında özellikle ince film formunda ve Mg-aşılanmış $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ yüksek elektrik iletkenliği ile optoelektronik uygulamalara yönelik olarak ön plana çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında özellikle $CuCrO_2$ üzerinde durulmasının temel nedenlerinden birisi de bu malzemenin sergilediği yüksek elektriksel iletkenlik değeridir.

2.1.2.1.1 $CuCrO_2$

$CuCrO_2$'de p-tipi iletkenliğin keşfi 1986 yılında saf ve Ca-aşılanmış peletlerde yapılan elektriksel ölçümlere dayanmaktadır (Benko ve Koffyberg, 1986). Nagarajan ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, katı-hal sentezi ile üretilen $CuCrO_2$ peletlerinde oda sıcaklığı iletkenlik değerini $3.5x10^{-5}$ S/cm olarak ölçmüşlerdir. Dahası, atomik olarak % 5 Mg ile aşılama ile malzemenin iletkenliğinin ~1000 kat artarak 0.077 S/cm değerine ulaştığını da belirtilmiştir. Katı hal sentezi kullanılarak yapılan bu çalışmanın sonuçları, $CuCrO_2$'nin optoelektronik uygulamalara yönelik olarak ince film formunda üretilip kullanılması fikrini ortaya çıkarmış, nitekim aynı grup tarafından saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen ve yine atomik olarak % 5 Mg aşılanan ince filmlerde iletkenlik 220 S/cm olarak ölçülmüştür. Çalışmada, bu değerin saf filmlerin iletkenlik değerinden 220 kat daha fazla olduğu da belirtilmiştir (Nagarajan ve ark., 2001). Bununla birlikte, malzemenin elektriksel iletkenliğinde yüksek miktardaki bu artış optik özellikleri negatif yönde etkilemiştir. Aşılamanın optik özellikler üzerindeki negatif etkisine rağmen, iletkenliğinde meydana getirdiği göz ardı edilemez gelişme, çalışmaların özellikle farklı aşılayıcıların $CuCrO_2$'nin elektriksel ve optik özelliklerine etkisi üzerine odaklanmasına yol açmıştır.

Katkılandırmanın latiste distorsiyona sebep olmaması için malzeme biliminde kullanılan temel yaklaşımlardan birisi de aşılama elementinin yapıda yer değiştireceği elementle olan iyonik yarıçap uyumunun göz önüne alınmasıdır (Chen ve Yang, 2013). $CuCrO_2$ fazında Cr^{+3}'ün iyonik yarıçapı 0.0615nm'dir (Shannon, 1976). Çizelge 2.8. literatürde $CuCrO_2$'in Mg, Ni, Mn, Zn ve Fe ile aşılanmasını konu alan çalışmalardan derlenmiş sonuçları, aşılama elementinin iyonik yarıçapını da dikkate alarak vermektedir. Çizelgeden de görüldüğü üzere Mg, Ni, Zn gibi $^{+}2$ değerlikli katyonlar $CuCrO_2$'nin elektriksel iletkenliğinde kayda değer bir artışa neden olurken, $^{+}3$ veya $^{+}4$ değerlik alabilen Mn ise düşüşe sebep olmaktadır. $^{+}2$ değerlikli katyonun p-tipi elektriksel iletkenliği daha etkili biçimde artırması, $^{+}3$ değerlikli katyon ile yer

değiştirme sonrası valans bantta bir boşluk oluşturması ile açıklanabilir (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005). Mn-aşılamada ise, yapıda Mn'nin alacağı değerliliğin $^{+}3$ veya $^{+}4$ olmasına göre iletkenlik farklı mekanizmalar ile değişmektedir. Mn^{+3}, Cr^{+3} ile yer değiştirdiğinde boşluk oluşturamamakta, fakat $^{+}4$ değerlikli olduğunda, sistemde fazladan bir elektron oluşturmaktadır. Diğer taraftan, bu elektronun yapıdaki bir boşluk ile birleşmesi ise, boşluk konsantrasyonunda düşüşe neden olmakta, sonuçta da iletkenlik düşmektedir (Zhou ve ark., 2014).

Çizelge 2.8. Farklı aşılayıcı katyonlarla $CuCrO_2$'nin elektriksel ve optik özelliklerinin değişimi

Kompozisyon	Aşılama % at.	Aşılama elementinin iyonik yarıçapı (nm)	İletkenlik Saf (S/cm)	İletkenlik Aşılanmış (S/cm)	T (%)	Kaynak
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (ince film)	5		1	220	30	(Nagarajan ve ark., 2001)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (ince film)	3		10^{-4}	70	40	(Sadik ve ark., 2009)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (ince film)	5		0.014	40	70	(Li ve ark., 2009)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (ince film)	10	Mg^{+2} 0.072	0.019	2.63	20	(Götzendörfer ve Löbmann, 2010)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (ince film)	5		-	3.1	70	(Chiu ve ark., 2012)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (Yığınsal)	5		$3.5x10^{-5}$	0.077	-	(Nagarajan ve ark., 2001)
$CuCr_{1-x}Ni_xO_2$ (Yığınsal)	6	Ni^{+2} 0.069	$9.49x10^{-4}$	0.047	-	(Zheng ve ark., 2006)
$CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ (Yığınsal)	10		0.001	$4x10^{-6}$	-	(Li ve ark., 2009)
$CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ (ince film)	10	Mn^{3+} 0.064 Mn^{+4} 0.053	0.01	$\sim10^{-5}$	60	(Wang ve ark., 2011)
$CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ (ince film)	10		4.86	$8x10^{-3}$	~60	(Zhou ve ark., 2014)
$CuCr_{1-x}Zn_xO_2$ (ince film)	3	Zn^{+2} 0.074	0.15	0.47	55	(Chen ve Yang, 2013)
$CuCr_{1-x}Fe_xO_2$ (ince film)	15	Fe^{+3} 0.0645	1.78	27	65	(Lin ve ark., 2013)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ (Yığınsal)	3	Mg^{+2} 0.072	$8.47x10^{-5}$	0.014	-	Bu çalışmada

Aşılayıcı olarak yaygın şekilde kullanılan $^{+}3$ değerlikli bir diğer katyon da Fe'dir. Mn ilavesinde olduğu gibi değerlik elektron sayısı nedeniyle Fe^{+3}, Cr^{+3} ile yer değiştirdiğinde yapıda boşluk veya elektron oluşturmaz. Diğer yandan Fe^{+3} iyon yarıçapının, Cr^{+3} iyon yarıçapından büyük olması nedeni ile latiste bir genişleme meydana gelmekte ve bu sayede daha fazla ara-yer oksijen atomu latise girebilmektedir. Bu şekilde $CuCrO_2$'nin taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel iletkenliği artmaktadır (Lin ve ark., 2013)

Literatürde, yüksek elektriksel iletkenliği sebebi ile Mg-aşılanmış $CuCrO_2$'nin farklı uygulamalarda potansiyel kullanımına yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalara ilk örnek $CuCrO_2$:Mg/ZnO "tamamıyla saydam" diyottur (Tonooka ve Kikuchi, 2006). Aynı malzeme çiftinin (p-n çifti), görünür bölgedeki ışınları geçirip, UV bölgesindeki ışınları soğurması nedeniyle, UV ışığı altında fotovoltaik özellikleri de incelenmiştir (Chiu ve ark., 2008). Diğer taraftan, "tamamıyla saydam" p-n çiftlerinin henüz ticari olarak kullanılabilecek kadar geliştirilemediğini belirtmekte de fayda vardır. Optoelektronik uygulamalara ek olarak $CuCrO_2$'nin foto-katalitik (Saadi ve ark., 2006), termoelektrik (Hayashi ve ark., 2008) ve gaz-algılama (Zhou ve ark., 2009) uygulamalarına yönelik performansının değerlendirildiği çalışmalar da mevcuttur. Bunların dışında $CuCrO_2$; Li-iyon pillerinde anot malzemesi (Wang ve ark., 2015), p-tipi boya duyarlı güneş pillerinde ise fotokatot olarak kullanılmıştır (Xiong ve ark., 2012). Özellikle yüksek yüzey alanına sahip nano-yapılı malzemelerin bu çeşit uygulamalarda daha iyi performans gösterdikleri bilindiğinden, son yıllarda $CuCrO_2$'nin tekrarlanabilir şekilde nano-boyutlarda sentezlenmesi önem kazanmıştır. Nitekim hidrotermal yöntem kullanılarak üretilen nano-boyutlu $CuCrO_2$ malzemenin, mikrometre boyutlarında sol-jel yöntemi ile üretilen $CuCrO_2$'ye göre, ozon sensörü olarak daha iyi gaz algılama özellikleri gösterdiği rapor edilmiştir (Zhou ve ark., 2009). Benzer şekilde Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-tozlarının p-tipi boya duyarlı güneş hücrelerinde fotokatot olarak kullanımının geleneksel NiO fotokatotlara göre performansı 3 kat arttırdığı belirtilmiştir (Xiong ve ark., 2013).

2.1.2.1.1.1. $CuCrO_2$'nin üretim yöntemleri

$CuCrO_2$ ince film formunda, geleneksel olarak vakum ve çözelti esaslı yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Vakum esaslı yöntemler arasında, darbeli lazer biriktirme (PLD) (Li ve ark., 2007; Zhou ve ark., 2014), kimyasal buhar biriktirme

(CVD) (Mahpatra ve Shivashankar, 2003) ve saçtırmalı buhar biriktirme (Chiu ve ark., 2013; Wu ve ark., 2014) yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Diğer taraftan vakum esaslı yöntemler hem karmaşık ve pahalıdır hem de üretim için uzun süreler gerekmektedir. Örneğin PLD ve saçtırmalı buhar biriktirme ile film üretiminde hedef malzemenin katı hal sentezi ile üretilmesi gerekmektedir. Ayrıca kristalinitenin arttırılmasına yönelik olarak altlığın ısıtılma zorunluluğu ve ilave ısıl işlemler süreci daha da uzatmaktadır. Vakum esaslı yöntemlere alternatif bir diğer yaklaşımda sol-jel sentezi gibi çözelti esaslı yöntemlerin kullanımıdır. Daldırmalı (Götzendörfer ve Löbmann, 2010), püskürtmeli (Rastogi ve ark., 2008) ve döndürmeli (Wang ve ark., 2011) kaplama yöntemlerinin kullanımı ile ince filmler vakum esaslı yöntemlerden daha az maliyetle, doğrudan sıvı çözeltilerden hazırlanabilmektedir.

$CuCrO_2$ toz formunda ve farklı tane boyutlarında katı hal, sol-jel ve hidrotermal yöntemler kullanılarak üretilebilmektedir. Klasik katı hal yöntemi ile Cu_2O, CuO ve Cr_2O_3 başlangıç bileşenleri kullanılarak normal atmosfer altında $CuCrO_2$ fazının oluşumu Eşitlik 2.4-2.6'da verilen reaksiyonlarla gerçekleşmektedir (Amrute ve ark., 2013).

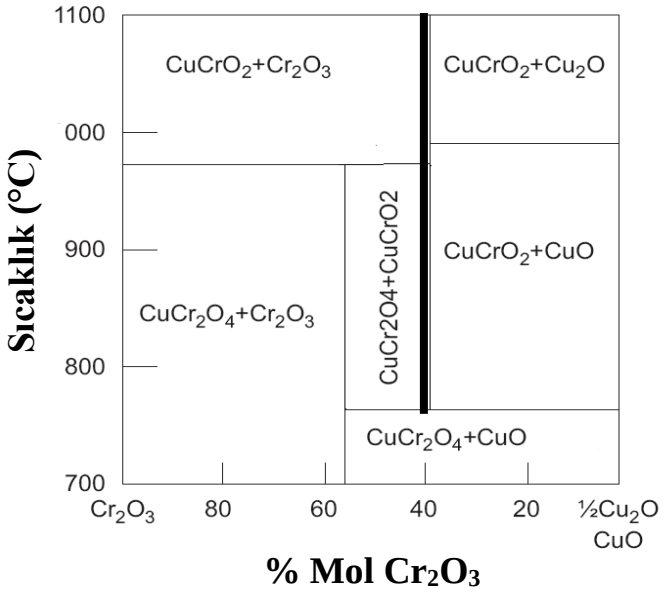
$$2Cu_2O_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow 4CuO_{(k)} \quad (2.4)$$

$$CuO_{(k)} + Cr_2O_{3(k)} \rightarrow CuCr_2O_{4(k)} \quad (2.5)$$

$$CuO_{(k)} + CuCr_2O_{4(k)} \rightarrow 2CuCrO_{2(k)} \quad (2.6)$$

Şekil 2.11.'de verilen faz diyagramı incelendiğinde $CuCrO_2$'nin klasik katı hal yöntemi ile üretiminde CuO, Cu_2O, $CuCr_2O_4$, Cr_2O_3 gibi yan fazların $CuCrO_2$'ye eşlik etme olasılığının oldukça fazla olduğu görülebilir. Çünkü $CuCrO_2$ tek bir çizgi kompozisyonu üzerinde kararlıdır. Oksijenle reaksiyon sonucu indirgenme ya da yükseltgenme ile yan fazlar kolaylıkla oluşabilmektedir. Bu sebeptendir ki, $CuCrO_2$'nin klasik katı hal sentezi ile üretimlerinde tek fazlı malzemenin elde edilebilmesi için tekrarlı ve uzun süreli (örn. 6 gün) öğütme+kalsinasyon+sinterleme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Okuda ve ark., 2005; Zheng ve ark., 2006).

Geleneksel katı-hal sentezinin aksine, sol-jel ve hidrotermal sentez yöntemleri kullanılarak daha kısa süre ve sıcaklıklarda, çok farklı tane boyutlarında, morfolojide ve formda tek fazlı malzeme eldesi mümkündür (Zhou ve ark., 2008; Dupont ve ark., 2010; Wang ve ark., 2015). Özellikle hidrotermal sentez ile nano-boyutlarda $CuCrO_2$ çok daha düşük sıcaklıklarda kristalin halde üretilebilmektedir (Miclau ve ark., 2012).



Şekil 2.11. Cr_2O_3-Cu_2O/CuO ikili denge diyagramları (Jacob ve ark., 1986)

Hidrotermal yöntem ile nano-boyutta $CuCrO_2$ sentezi ilk olarak Zhou ve ark. (2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile hegzagonal $CuCrO_2$ nano-partiküllerinin 10-80 nm arasında boyutlarda 220 °C'de başarılı bir şekilde üretilebildiği gösterilmiştir. Miclau ve ark. (2012) hidrotermal sentez ile 200 °C'de $CuCrO_2$'nin *2H* politipinin, sıcaklık artışı ile de *3R* politipinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Çalışmada, hidrotermal çevrimle $CuCrO_2$ fazının Eşitlik 2.7-2.10'da verilen reaksiyonlarla meydana geldiği öne sürülmüştür.

$$Cu^{+1} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow Cu(OH)_2^- + 2H^+ \quad (2.7)$$

$$Cu^{+2} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow Cu(OH)_3^- + 3H^+ \quad (2.8)$$

$$Cr(OH)_{3(k)} + H_2O \rightarrow Cr(OH)_4^- + H^+ \quad (2.9)$$

$$Cu(OH)_{2(suda)}^- + Cr(OH)_{4(suda)}^- \rightarrow CuCrO_2 + 4H_2O \quad (2.10)$$

Ni-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-partikülleri 420 °C ve 150 MPa hidrotermal şartlar altında elde edilmiştir (Ursu ve ark. (2013). Benzer bir çalışmada, Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-partikülleri hidrotermal yöntem ile 230 °C'de üretilmiş ve Mg-aşılamanın yapısal ve optik özelliklere etkisi incelenmiştir. Elde edilen nano-kristaller, p-tipi boya duyarlı güneş pillerinde fotokatot olarak kullanılmıştır (Xiong ve ark., 2013). Mg-aşılama ile $CuCrO_2$'nin kristalit boyutunun küçüldüğü ve optik geçirgenliğin arttığı, bu nedenlerle de güneş pili veriminin arttığı rapor edilmiştir.

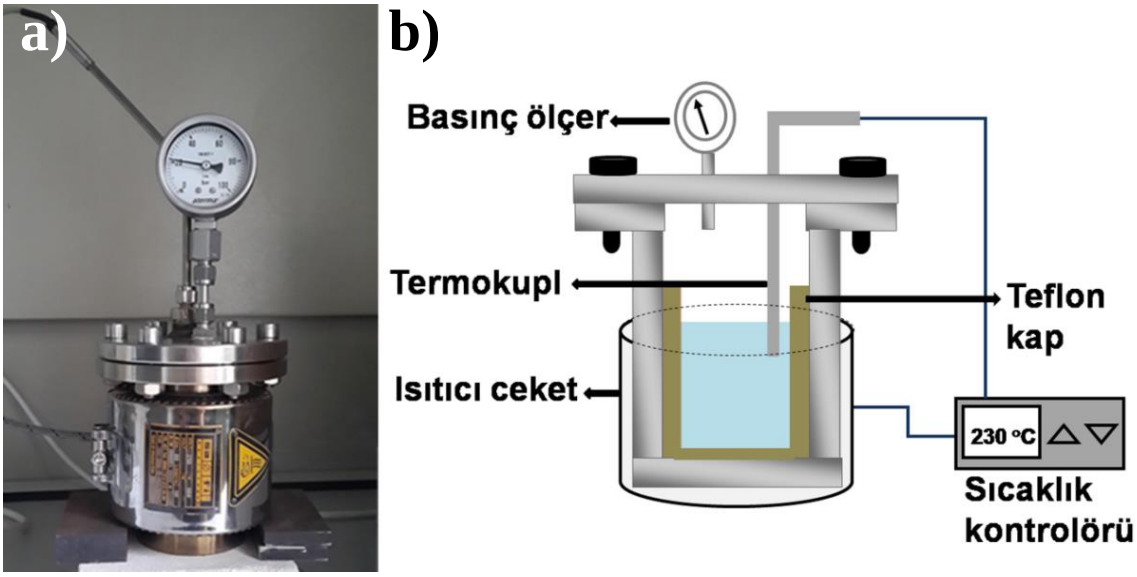
Yukarıda verilen üretim yöntemleri arasında, hidrotermal sentez özellikle düşük sıcaklıkta nano-boyutta malzeme üretimine olanak vermesi ve aşılamada kolaylık sağlaması nedeniyle bu tez çalışmasında üretim yöntemi olarak tercih edilmiştir. Çalışmada, hidrotermal yöntem ile saf ve atomca % 1, 3 ve 5 oranlarında Mg- aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerinin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Mg-aşılamanın yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklere etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmanın diğer kısmı ise Bölüm 3.2.'de bahsedildiği üzere hidrotermal yöntemle elde edilen tozların ince film formuna dönüştürülmesini kapsamaktadır. Böylece üretilen nano-kristaller, gaz algılama, organik ya da boya duyarlı güneş pili gibi uygulamalarda kullanılabilir hale getirilecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal ve Yöntem bölümü dört ana başlık altında toplanmıştır. İlk bölümde hidrotermal yöntem ile saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerin üretimi, ikinci bölümde üretilen bu nano-kristallerden ince film yapımı çalışmaları ve kontrollü atmosfer altında tavlanması, üçüncü bölümde elektriksel ölçümler için pelet yapımı ve yüksek sıcaklıkta sinterleme aşamaları ayrıntıları ile ele alınmıştır. Dördüncü bölüm ise karakterizasyon çalışmalarına ayrılmıştır.

3.1. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ Nano-kristallerin Sentezi

Bu çalışmada saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristaller hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Hidrotermal ünite, çalışmadaki ihtiyaçlara karşılık verecek şekilde tasarlanmış ve üretilmiştir. Sistemin resmi ve ayrıntılarını gösteren şematik çizimi Şekil 3.1. (a ve b)'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Hidrotermal ünitenin a) resmi, b) şematik gösterimi

Çalışmada kullanılan hidrotermal ünitenin gövdesi 10 mm et kalınlığına sahip 304 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Sistem, 150 mL'lik teflon (PTFE) bir kabı içine alacak ana gövde, üzerinde 100 bar'lık analog basınç göstergesi ve k-tipi termokupl sabitlenmiş üst kapak, seramik yalıtımlı 600 °C'ye kadar ısıtmaya olanak

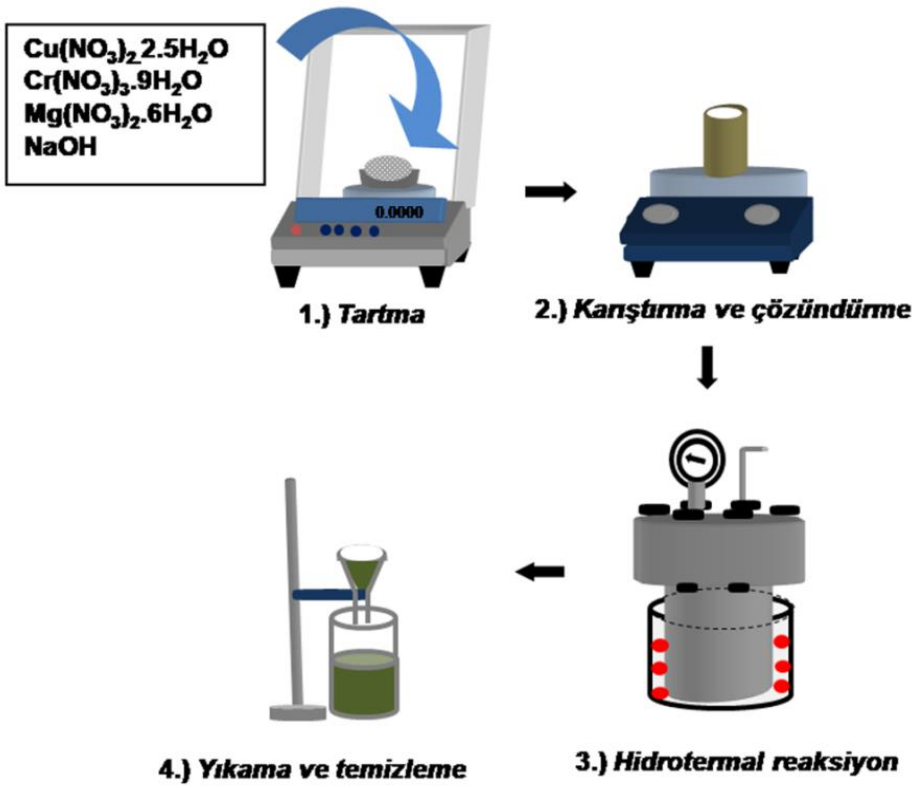
sağlayan ısıtıcı ceket ve sıcaklık kontrol ünitesinden meydana gelmektedir. Sistem, kapak ve ana gövde arasına yerleştirilen PTFE O-contanın 6 adet civata-somun setinin sıkıştırılması ile çevreden yalıtılmaktadır.

Çalışma kapsamında üretilen saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerinin eldesinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasallar ve amaçları Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar herhangi bir temizleme ya da arıtmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-partiküllerin eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasallar ve amaçları

Kimyasal	Amacı
$Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$ (%98; Alfa Aesar)	Cu-kaynağı
$Cr(NO_3)_3.9H_2O$ (%99; Aldrich)	Cr-kaynağı
$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (%99; Aldrich)	Mg-kaynağı
NaOH (%96, Tekkim)	Mineralleştirici
Ultra saf su (Direnç >18.2MΩ.cm)	Çözücü
HCl (1 M, Merck)	Temizlik
Etanol (%96; Tekkim)	Temizlik

Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ tozlarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 3.2.'de verilmektedir. İlk basamakta uygun miktarlarda metal kaynağı tartılarak 80 ml saf su içerisinde, oda sıcaklığında 1 h. boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözündürülmüştür. Her bir kompozisyon için kullanılan miktarlar Çizelge 3.2.'de verilmektedir. Elde edilen çözeltiye 8 gr NaOH ve 20 mL saf su eklenerek karıştırma işlemine 15 dk. daha devam edilmiştir, Şekil 3.2. (basamak 2). Hazırlanan çözeltinin hidrotermal üniteye aktarılmasının ardından ünite çevreden yalıtılmış ve 230 ^oC sıcaklığa ısıtılmıştır. Hidrotermal çevrim bu sıcaklıkta 60 h. beklenerek gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında, otojen basınç 25 bar olarak kaydedilmiştir, Şekil 3.2. (basamak 3). Son aşamada, hidrotermal ünite kapalı şekilde oda sıcaklığına doğal yollarla soğutulmuş ve sistem açılarak çökelme ürünleri toplanmıştır. Toplanan nano-kristaller 2 μm gözenek boyutuna sahip kağıt filtre (VWR) kullanılarak, HCl ve etanol ile ikişer defa temizlenmiş ve sonrasında ürün 90 ^oC'de hava ortamında etüv içerisinde 12 h. boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3.2. Saf ve Mg- aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerinin hidrotermal yöntem ile üretim basamakları

Çizelge 3.2. Saf ve Mg- aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerinin üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin hedeflenen kompozisyona bağlı miktarları

Kompozisyon	$Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$
$CuCrO_2$	20 mmol	20 mmol	-
$CuCr_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	20 mmol	19.8 mmol	0.2 mmol
$CuCr_{0.97}Mg_{0.03}O_2$	20 mmol	19.4 mmol	0.6 mmol
$CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$	20 mmol	19 mmol	1 mmol

3.2. $CuCrO_2$ Nano-kristallerinden İnce Film Üretimi

Çalışma kapsamında üretilen nano-kristaller döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak 18 mm çap ve ~ 0.15 mm kalınlıkta borosilikat cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. İnce film üretiminde kullanılan süspansiyonlarda sıvı faz olarak farklı miktarlarda saf su+etanol karışımı kullanılmıştır. Süspansiyonlar iki tipte dağıtıcı (yüzey aktif madde) kullanılarak hazırlanmıştır; Tetrametilamonyum hidroksit (TMAH, % 25 sulu çözelti, % 99.99 saflık, Alfa Aesar) ve Polietilen glikol (PEG 200, Ma=200 g/mol, Alfa Aesar). Kaplama sürecinin ayrıntıları aşağıda verilmektedir.

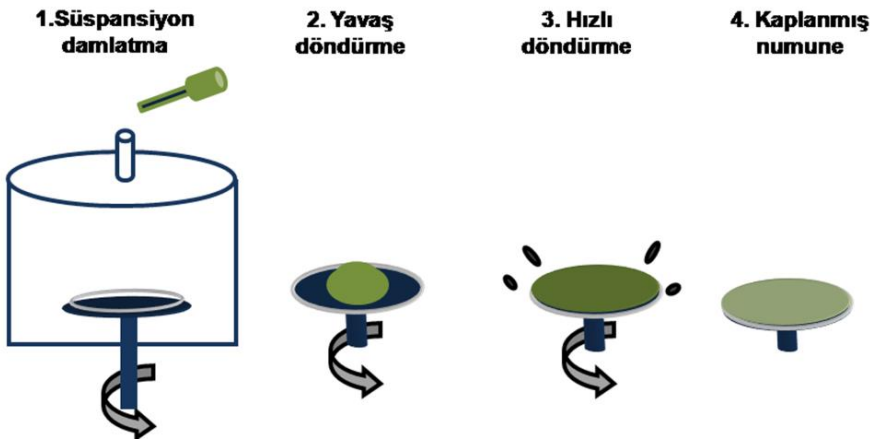
3.2.1. Kaplama çalışmaları

Kaplama çalışmalarında kullanılan cam altlıklar ultrasonik temizleyicide 15'er dk. boyunca sırası ile alkali deterjan, saf su, aseton ve etanol içerisinde bekletme yoluyla temizlenmiştir. Temizlenen altlıklar sıcak hava tabancası ile kurutularak kaplama için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.3. Kaplama çalışmalarında kullanılan süspansiyonlar

Süspansiyon No	Katı Faz ($CuCrO_2$)	Dağıtıcı (TMAH / PEG 200)	Sıvı Faz (Etanol / Saf su)
1	1 g	4.8 mL/ -	5 mL / 5 mL
2	1 g	2.4 mL/ -	2.5 mL/ 2.5mL
3	1 g	1.2 mL / -	2.5 mL/2.5mL
4	0.03 g	- / 1 mL	7.5 mL / 7.5mL
5	0.07 g	- / 2 mL	7.5 mL/ 7.5mL
6	0.1 g	- / 2 mL	7.5 mL/ 7.5mL

Kaplama süspansiyonlarının hazırlanmasında farklı miktarlarda etanol+saf su karışımları kullanılmıştır. $CuCrO_2$ nano-kristalleri sıvı fazda TMAH ve PEG 200 kullanılarak dağıtılmaya çalışılmıştır. Homojen bir karışım hazırlamak amacıyla süspansiyonlar Bandelin marka UW 3100 model ultrasonik homojenizatör ile 90 dk. sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama çalışmaları için hazırlanan süspansiyonlarda kullanılan bileşenlerin miktarları Çizelge 3.3.'te verilmektedir.



Şekil 3.3. Döndürmeli kaplama yönteminin şematik gösterimi

Hazırlanan süspansiyonlar MTI marka VTC-100 model döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Döndürmeli kaplamanın şematik gösterimi Şekil 3.3.'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere ilk olarak hazırlanan süspansiyondan bir kaç damla (~100 μL) cam altlık üzerine damlatılmıştır. Kaplama işlemi altlığın önce yavaş ve sonra hızlı döndürülmesi şeklinde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Döndürme hızları ve süresi, hazırlanan süspansiyonun viskozitesine göre değişiklik göstermektedir. Yavaş döndürme basamağında süspansiyonun camın yüzeyinde dağılması sağlanmakta, ikinci ve hızlı döndürme aşamasında ise camın bütün yüzeyine yayılmış ve fazla sıvıdan arınmış homojen bir kaplama elde edilmeye çalışılmıştır. Kaplamaların üretim parametreleri Çizelge 3.4.'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Çalışma kapsamında uygulanan kaplama parametreleri

Süpansiyon No	Kaplama hızı ve süresi	Katman Sayısı
1	700 rpm 10 sn., 3500 rpm 30 sn.	10
2	900 rpm 10 sn., 3800 rpm 30 sn.	5
3	900 rpm 10 sn., 4000 rpm 30 sn.	10
4	500 rpm 10 sn., 3400 rpm 30 sn.	10
5	500 rpm 10 sn., 3400 rpm 30 sn.	20
6	500 rpm 10 sn., 3400 rpm30 sn.	20

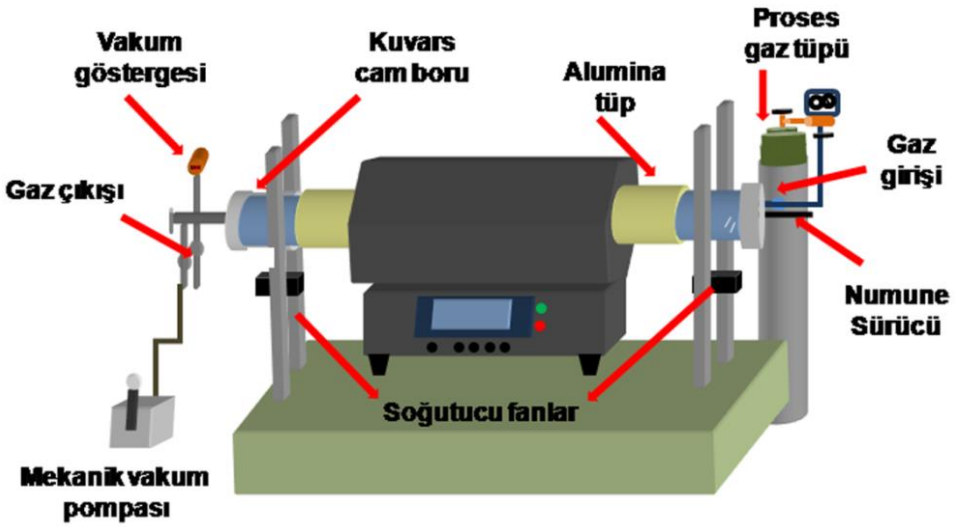
Kaplamanın kalınlığının ayarlanmasına yönelik olarak her kaplama sonrası filmler etüvde 70 °C'de 15 dk. kurutulmuş ve yukarıda verilen tüm basamaklar yeni katman için tekrar edilmiştir. Çizelge 3.4.'te de görüleceği üzere farklı süspansiyonlar için uygulanan döndürme hızları ve katman kalınlıkları farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, sonuçlar ve tartışma bölümünde de ayrıntılı olarak değinileceği üzere sürekli ve hatadan yoksun ince film üretiminin optimize edilmeye çalışılmasıdır.

Yukarıda verilen koşullar altında üretilen ince filmler, organiklerin uzaklaştırılması, kristalleşme derecesi ve yoğunluğun artması için kontrollü atmosfer altında tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaca yönelik olarak 1250 °C'lik Magmatherm marka alümina tüplü yatay bir fırın modifiye edilmiştir, Şekil 3.4. Fırının modifikasyonu için öncelikle yüksek sıcaklıkta kullanıma uygun (~1000 °C), 9 cm dış çap ve 140 cm uzunluğa sahip kuvars boru temin edilmiş ve bu boru fırında bulunan 90

cm boyundaki alümina tüp içerisine yerleştirilmiştir. Özel imalat ile temin edilen iki adet vakum yalıtım flanşı ve gerekli bağlantıların tamamlanması ile ısıl işlem fırını;

→Atmosferik şartlarda çalışabilme,
→İnert ya da reaktif gaz besleme,
→Kontrollü ya da doğal gaz tahliyesi,
→Vakum altında çalışabilme,
→Fırın atmosferi bozulmadan hassas sıcaklık ve basınç ölçümü,
→Fırın atmosferi bozulmadan numunenin ileri ve geri sürülmesi,
→Fırın atmosferi bozulmadan numunenin hızlı soğutulması,

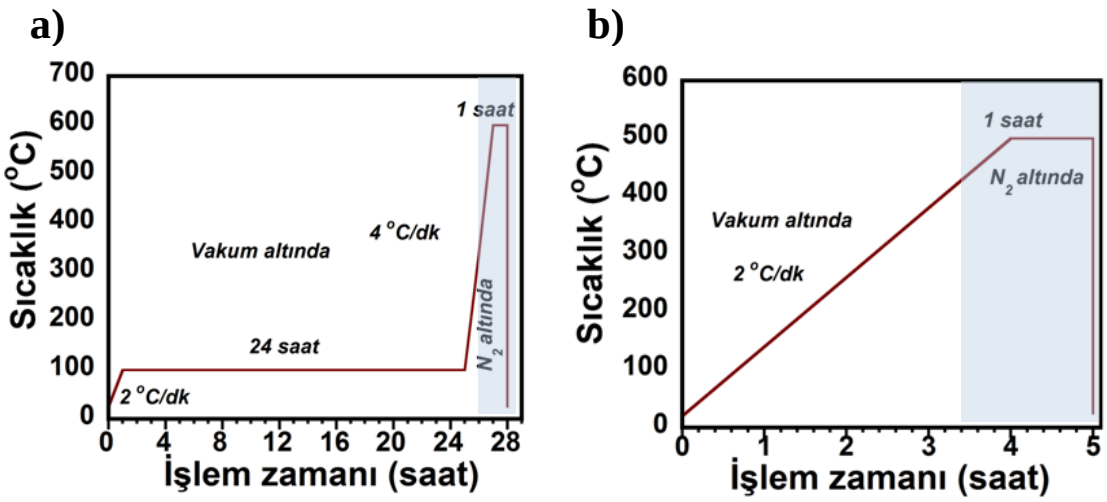
işlemlerine olanak sağlayacak hale getirilmiştir.



Şekil 3.4. Modifiye edilmiş kontrollü atmosferli fırının şematik gösterimi

Fırında vakum ortamı ve gaz sızdırmazlığının sağlanabilmesi amacıyla yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon contalar kullanılmıştır. Vakum ya da gaz ortamında, fırın merkezinden taşınan ısı ile contalarda meydana gelebilecek bozunmaların engellenmesi amacıyla işlem sırasında contaların sürekli soğutulmasına imkan sağlayan soğutucu fanlar flanş bölgelerine yerleştirilmiştir. Ortamda vakum, 10^{-3} mbar vakum seviyesini sağlayabilen yağsız tipte bir mekanik vakum pompası ile sağlanmaktadır. İnert atmosfer ise, yüksek saflıkta gaz tüplerinden bir vana ve akış ölçer ile fırına iletilebilen gaz girişi ile oluşturulmaktadır. Ortam basıncı sisteme direk bağlı bulunan ve 10^{-3}-1333 mbar aralığında ölçüm yapabilen vakum göstergesi ile kaydedilebilmektedir.

Üretilen filmlere uygulanan ısıl işlemler Şekil 3.5. (a ve b)'de verilmektedir. Dağıtıcı olarak TMAH kullanılan süspansiyonlardan hazırlanan kaplamalar Şekil 3.5. (a)'da belirtilen koşullar altında tavlanmıştır. Benzer şekilde dağıtıcı olarak PEG 200 kullanılarak üretilen numuneler de Şekil 3.5. (b)'deki koşullar altında tavlanmıştır. Isıl işlemler sırasında vakum atmosferi düşük sıcaklıklarda organiklerin uzaklaştırılmasına yönelik, inert atmosfer ise $CuCrO_2$'nin yüksek sıcaklıkta ayrışmasını engellemeye yönelik olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Kaplamalara uygulanan ısıl işlem koşulları a) TMAH kullanılarak üretilen numuneler b) PEG 200 kullanılarak üretilen numuneler

3.3. $CuCrO_2$ Nano-kristallerinden Pelet Yapımı

Çalışma kapsamında elektriksel özellikler saf ve Mg-aşılanmış nano-kristallerden hazırlanan peletler kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaca yönelik olarak her bir kompozisyon için ~0.8 g toz tartılmış ve ~0.4 mL polivinil alkol (PVA) solüsyonu (ağ. % 3, su içinde) ile agat havanda elle karıştırılmıştır. Toz karışımı 735 MPa basınç altında tek eksenli kuru preste preslenerek, 16 mm çap ve ~1 mm kalınlığında pelet formuna getirilmiştir. Pelet hazırlama aşamasında bağlayıcı olarak PVA kullanılmıştır. Hazırlanan peletler Protherm marka 1300 °C'lik kutu fırında önce 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 600 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta bağlayıcı uzaklaştırma amacıyla 60 dk. beklenmiştir. Sonrasında fırın 3 °C/dk. ısıtma hızı ile 1150 °C sıcaklığa çıkarılmış ve peletler bu sıcaklıkta hava ortamında 24 h. süre ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

3.4. Karakterizasyon

Hidrotermal yöntem ile üretilen $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristallerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; X-ışınları kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Branuer-Emmett-Teller (BET) ve UV-Vis spektrofotometresi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. $CuCrO_2$ nano-kristalleri kullanılarak üretilen ince film ve peletlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Peletlerin yapısal özellikleri XRD, elektriksel özellikleri ise iki noktalı direnç ölçüm yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

3.4.1. XRD ölçümleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano-kristaller ve bu nano-kristallerden üretilen peletlerin X-ışınları kırınımı ölçümleri BRUKER D8 ADVANCE (40 kV, 40 mA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler; Cu-K_α (λ=1.54 Å) radyasyonu ile Bragg–Brentano modunda, 2θ= 10° - 80° aralığında, 2°/dk. tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri

Elde edilen nano-kristallerin morfolojisi JEOL JEM 2100F marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile aydınlık alan görüntüleri alınarak incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak her bir kompozisyon için ~0.01 gr nanopartikül 30 mL etanol içinde ultrasonik banyo yardımı ile dağıtılmış ve boşluklu karbon film kaplı 200 mesh Cu-ızgaralar (grid) üzerine damlatılmıştır. Partiküllerin ortalama boyutu her bir kompozisyon için, TEM ile elde edilen görüntülerden, ImageJ programı kullanılarak seçilen 100 ayrı kristal üzerinden ortalama alınarak hesaplanmıştır.

3.4.3. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri

Elde edilen nano-kristallerin optik özellikleri, 300-800 nm dalga boyları arasında VWR 3100-PC UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Geçirgenlik değerleri 60 nm/dk. tarama hızı ile ölçülmüştür. Ölçümler sırasında değer kaydetme her

2 nm'de bir olacak şekilde ayarlanmıştır. Optik özelliklerin belirlenmesine yönelik olarak 0.025 g nano-partikül 50 mL saf su içerisinde sonikatör yardımı ile dağıtılmıştır. Hazırlanan bu süspansiyondan 4 mL alınarak 50 mL saf su ile seyreltilmiş ve bu haliyle standart kuvars küvet içerisine aktarılmıştır. Bu prosedür tüm kompozisyonlar için tekrarlanmıştır.

3.4.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri MicromeriticsTriStar II 3020 azot adsorbsiyon-desorbsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında gaz tutunma kinetiğini arttırabilmek amacıyla ölçüm öncesi numuneler 80 °C'de 12 h. boyunca gaz-giderme (degassing) işlemine tabi tutulmuştur.

3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

Üretilen ince filmlerin ve pelet formuna getirilerek sinterlenen numunelerin morfolojileri SM Zeiss LS-10 marka taramalı elektron mikroskubu (SEM) ile incelenmiştir. İnceleme öncesi numunelerin yüzeyi, saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile ~ 10 nm kalınlıkta Au ile kaplanmıştır.

3.4.6. Yoğunluk ölçümleri

Sinterlenen peletlerin yoğunlukları Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Ölçümler, Shimadzu marka AUX320 model hassas teraziye eklenen SMK-401 yoğunluk ölçüm kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, öncelikle numunelerin kuru kütleleri tartılmış ve daha sonra ksilen (ρ=0.88 g/cm^3, >% 98, Merck) içerisinde 24 h. bekletilerek, açık gözeneklerinin ksilen ile dolması sağlanmıştır. 24 h. sonrasında numunelerin askıdaki kütleleri ve ıslak kütleleri tartılmıştır. Eşitlik 3.1 kullanılarak deneysel yoğunluklar hesaplanmıştır.

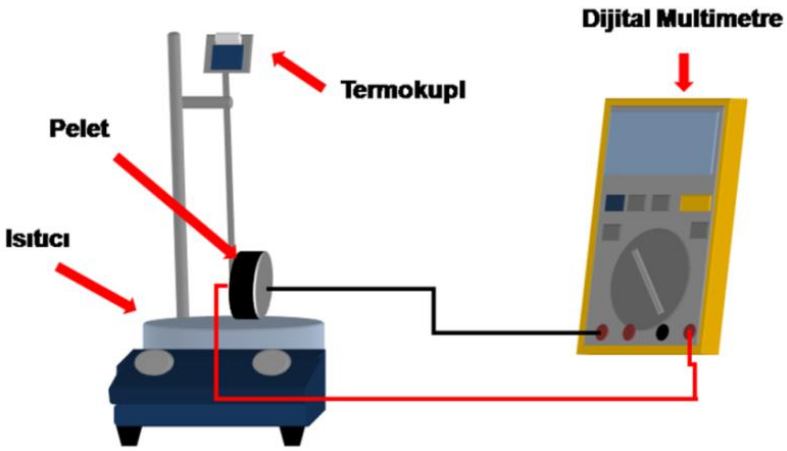
$$\rho = \frac{m_k}{m_ı - m_a}\rho_k \qquad (3.1)$$

Eşitlikte, ρ deneysel yoğunluğu (kg/m^3), ρ_k ksilenin yoğunluğunu (kg/m^3), m_k , m_a ve $m_ı$ sırasıyla numunenin kuru, asılı ve ıslak kütlelerini (kg) ifade etmektedir. Numunelerin

relatif yoğunlukları, deneysel olarak hesaplanan yoğunluk değerlerinin teorik yoğunluğa oranlanması ile bulunmuştur.

3.4.7. İki noktalı direnç ölçümü

Çalışma kapsamında üretilen tüm kompozisyonlar için elektriksel özellikler iki noktalı direnç ölçüm düzeneği kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler için ~0.8 g nano-partikül 735 MPa basınç altında preslenerek 16 mm çapında ve ~1 mm kalınlığında pelet formuna getirilmiş ve kutu fırında 1150 ºC'de 24 h. ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elektriksel ölçümler, Şekil 3.6.'da şematik olarak gösterildiği üzere, bir kontrollü ısıtıcı ve FLUKE 17B^{+} marka dijital multimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Elektriksel ölçümlerde kullanılan iki noktalı direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi

Elektriksel ölçümlere yönelik olarak peletlerin her iki yüzü 12.5 mm çapında Cu elektrod ile kaplanmıştır. Ölçümler 20 - 100 °C sıcaklık aralığında yapılmış ve sıcaklığa bağlı olarak malzemenin direncinde meydana gelen değişim 10 °C aralıklarla, ilgili sıcaklıkta 30 dk. bekleme sonrası kaydedilmiştir. Her bir numune için özdirenç değerleri aşağıda verilen Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$\rho = R\frac{A}{t} \tag{3.2}$$

Eşitlikte, ρ özdirenci (Ω.m), R kaydedilen direnç değerini (Ω), A ölçümde kullanılan elektrotların yüzey alanını (m^2), t ise numunenin kalınlığını (m) ifade etmektedir.

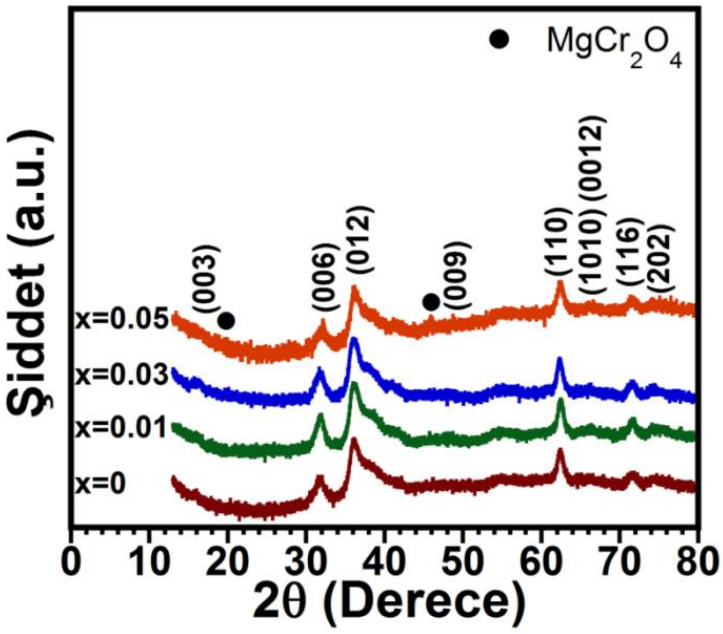
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ Nano-kristallerin Karakterizasyonu

Hidrotermal yöntem ile üretilen $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristallerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; bölüm 3.4.'te ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere, XRD, TEM, BET ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

4.1.1. Yapısal özellikler

Şekil 4.1. hidrotermal yöntem ile sentezlenen $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristallerine ait XRD desenlerini göstermektedir. Şeklin en altında bulunan ve kahverengi renkte verilen desen saf numuneye (x=0) aittir. Yapılan incelemeler sonucunda bu desendeki bütün kırınım piklerinin JCPDS kart no: 39-0247, rombohedral $R\bar{3}m$ yapısındaki $CuCrO_2$ ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu gözlem, hazırlanan çözelti ile 230 °C, 25 bar ve 60 h. hidrotermal çevrim ile $CuCrO_2$ fazının saf şekilde elde edilebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.1. Hidrotermal yöntem ile üretilen $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristallerine ait X-ışınları kırınımı desenleri

Ayrıca, desendeki piklerin düşük şiddette ve geniş olması, elde edilen partiküllerin boyutunun oldukça ince olduğuna işaret etmektedir. Atomca % 1 (x=0.01) ve % 3 (x=0.03) Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ numunelerine ait XRD desenleri incelendiğinde desenlerin katkısız numuneye ait kırınım desenine büyük ölçüde benzediği görülebilir. Bu numunelere ait XRD desenlerinde ikinci bir faza ait kırınım piki bulunmamaktadır. İkincil potansiyel faz/fazlara ait piklerin desenlerde bulunmaması, Mg-aşılamanın başarılı olması şeklinde değerlendirilebilir. Diğer taraftan, atomca % 5 Mg-aşılanmış (x=0.05) $CuCrO_2$ numunesine ait kırınım deseni incelendiğinde, $CuCrO_2$ fazının pikleri dışında, dolu daire ile belirtilmiş ve 2θ =18.54 ve 43.71°'de iki düşük şiddetli pik görülmektedir. Bu pikler JCPDS kart no: 10-0351 olan $MgCr_2O_4$ spinel fazına aittir. XRD incelemeleri dikkate alındığında, bu çalışmadaki deneysel koşullar altında, $CuCrO_2$'nin atomca en fazla % 3 Mg ile aşılanabildiği görülmektedir. Bu miktar üzerinde magnezyum, çözeltide mevcut Cr iyonları ile reaksiyona girmekte ve $MgCr_2O_4$ spinel fazının çökelmesine neden olmaktadır.

$CuCrO_2$ fazında birim hücrenin standart rombohedral yapıda olmadığı, a_1 ve a_2 kafes parametreleri eşit iken a_3 parametresinin farklı uzunlukta olduğu bilinmektedir. Diğer taraftan a_1 ve a_2 kafes parametrelerinin, hegzagonal birim hücrenin a_H parametresine eşit olduğu da yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Zalazinskii ve ark., 1969). Saf ve aşılanmış numunelerin (006) ve (110) düzlemleri için düzlemler arası mesafeler (d) ve hegzagonal yapının kafes parametreleri (a_H ve c_H) Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlik 4.1 Bragg kanununu, Eşitlik 4.2 ise hegzagonal yapı için düzlemler arası mesafe, kafes parametreleri ve miller indisleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Eşitlik 4.3 ise hegzagonal sistemin kafes parametreleri a_H ve c_H'nin rombohedral birim hücrenin a_3 kafes parametresi ile ilişkisini göstermektedir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{4.1}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{4.2}$$

$$\alpha_R = 1/3\sqrt{a_H^2 + c^2} \tag{4.3}$$

Eşitliklerde λ; kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu (Cu-K_α = 1.54 Å), d; düzlemler arası mesafeyi, θ; kırınım açısını, a_R; rombohedral sistem, a_H ve c_H; hegzagonal sistem

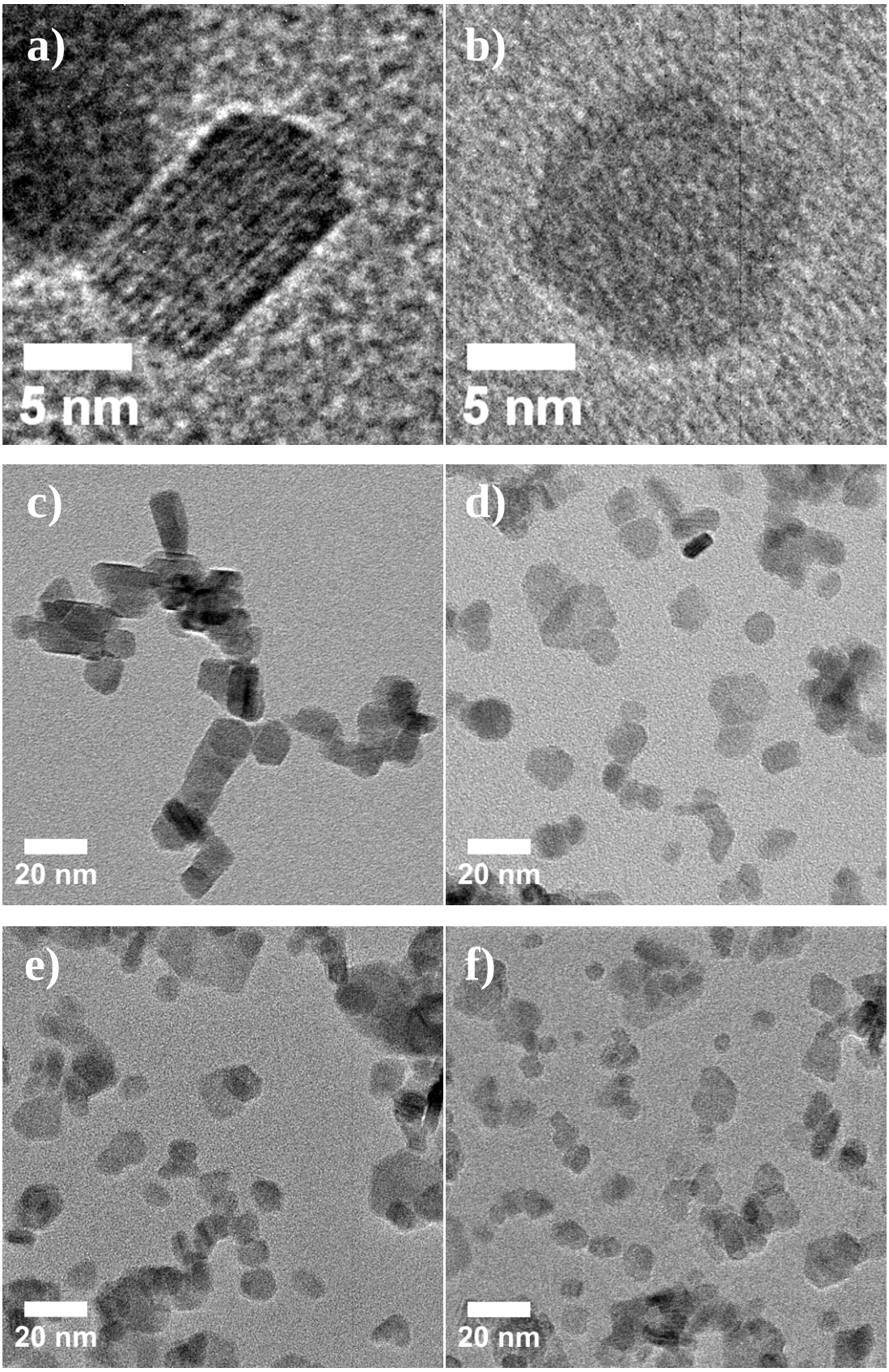
kafes parametrelerini, *hkl* ise; miller indislerini ifade etmektedir. a_H kafes parametresi desenlerdeki (110) düzlemine ait pikler, c_H kafes parametresi ise (006) düzlemine ait pikler kullanılarak hesaplanmıştır. Mg-aşılama miktarına bağlı olarak a_R, a_H ve c_H kafes parametrelerinde meydana gelen değişim Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Saf numune için yapılan hesaplamalar, teorik değerlerle karşılaştırıldığında, çalışmada üretilen saf numunenin a_H ve c_H parametresinde azalış olduğu görülmektedir (JCPDS kart no:39-0247). Dahası, (006) ve (110) düzlemler arası mesafeler de teorik değerlerle karşılaştırıldığında saf numune için azalmaktadır. Bu çalışmada aşılama iyonu olarak kullanılan Mg^{+2}'nin iyonik yarıçapı 0.72 Å, $CuCrO_2$'de Cu^{+1}'in iyonik yarıçapı 0.77 Å, Cr^{+3}'ün iyonik yarıçapı ise 0.615 Å'dur (Shannon, 1976). Çizelge 4.1.'de de görüleceği üzere aşılama ile birlikte $CuCrO_2$'nin c_H ekseninde atomik olarak % 3 Mg değerine kadar bir genişleme görülmektedir. Mg iyonunun, iyonik yarıçapı kendisinden daha büyük olan Cu iyonu ile yer değiştirmiş olması durumunda c_H parametresi değerinde bir azalma olması bekleneceğinden, parametrenin değerinin artması Mg'nin Cu değil, istenildiği üzere Cr ile yer değiştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Bununla birlikte, atomik olarak % 5 Mg-aşılanmış numunelerde c_H parametresinin küçüldüğü görülmektedir. Bu tespit, atomca % 5 Mg-aşılanmış numunelerde, magnezyum iyonunun $CuCrO_2$ kristal yapısına dahil olmadığını göstermektedir. Bu durum, Şekil 4.1.'de atomca % 5 Mg-aşılanmış numuneye ait XRD deseninde de pikleri görülen $MgCr_2O_4$ fazının oluşması ile bağdaştırılabilir.

Çizelge 4.1. $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristallerinin düzlemler arası mesafe ve kafes parametre değerleri

Kompozisyon	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(006)}$ (Å)	a_H (Å)	c_H (Å)	a_R (Å)
$CuCrO_2$ (JCPDS kart no: 39-0247)	1.488	2.851	2.976	17.102	5.965
$CuCrO_2$	1.487	2.794	2.974	16.765	5.675
$CuCr_{(0.99)}Mg_{(0.01)}O_2$	1.487	2.801	2.974	16.808	5.690
$CuCr_{(0.97)}Mg_{(0.03)}O_2$	1.490	2.824	2.981	16.949	5.736
$CuCr_{(0.95)}Mg_{(0.05)}O_2$	1.491	2.784	2.983	16.705	5.656

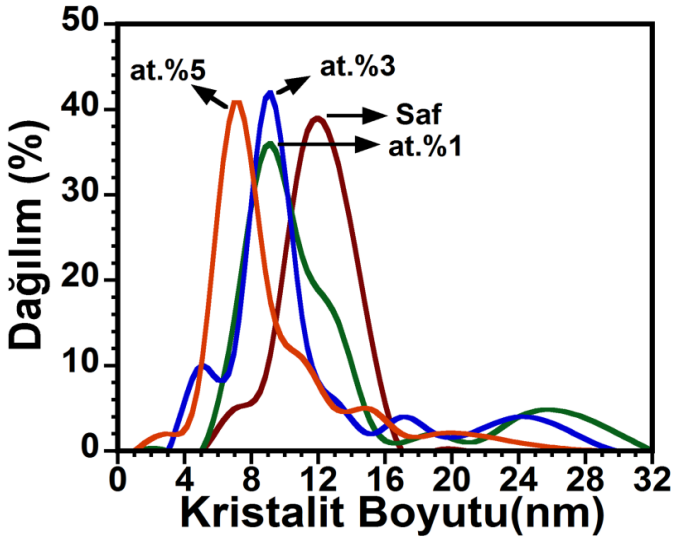
4.1.2. Morfolojik özellikler

Üretilen nano-kristallerin morfolojileri ve kristalit boyutları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir.



Şekil 4.2. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş $CuCrO_2$ partiküllerinin aydınlık alan TEM görüntüleri, a) Tek kristal oluşumuna örnek bir partikül b) Hegzagonal plaka morfolojisine örnek bir partikül c) Saf, d) at. % 1 aşılanmış, e) at. % 3 aşılanmış, f) at. % 5 aşılanmış

$CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) partiküllerine ait aydınlık alan TEM görüntüleri Şekil 4.2. (a)-(f)'de verilmektedir. Şekil 4.2.(a)'da rastgele örnek bir partikülün yüksek büyütmedeki resmi görülmektedir. Bu mikrograf, partiküllerin tek-kristal şeklinde çökeldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.2. (b)'den partiküllerin hegzagonal plaka morfolojisinde çökeldiği de anlaşılmaktadır. Şekil 4.2. (c)'de verilen TEM görüntüsü incelendiğinde saf numuneye ait kristallerin birbirine yakın ve 20 nm'den daha küçük boyutlarda oluştukları görülebilir. Diğer taraftan Mg-aşılanmış numunelerde, aşılama ile birlikte saf numuneye kıyasla, kristalit boyut dağılımında bir artış meydana geldiği anlaşılmaktadır, Şekil 4.2. (d)-(f).



Şekil 4.3. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristallerine ait kristalit boyutu - % dağılım grafiği

Üretilen numunelerin krsitalit boyut dağılımları, her bir kompozisyon için 100 ayrı kristal üzerinden hesaplanmıştır. Ölçümler *ImageJ* programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3.'te, aşılama miktarına bağlı olarak, kristalit boyutu-(%) dağılım grafiği şeklinde verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere saf numunenin boyut dağılımı 5-17 nm aralığında, ortalama boyut ise 12 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 2θ = 62.32°'de bulunan (110) düzlemine ait pik kullanılarak Debye-Scherrer formülü ile saf numunenin kristalit boyutu 11 nm bulunmuştur. Boyut dağılımı, atomik olarak % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için sırasıyla, 5-32, 2-30 ve 2-28 nm'ye artmaktadır. Aşılama ile birlikte ortalama kristal boyutu, saf ve artan miktarda Mg ilavesi ile sırasıyla 12, 9, 9 ve 7 nm olarak ölçülmüştür. Aşılamaya bağlı olarak ortalama kristalit boyutunun küçülmesi, büyük iyonik çapa sahip Mg^{+2}'nin

difüzyonu etkileyerek büyümeyi yavaşlatması ile açıklanabilir. Ayrıca, Mg^{+2}'nin $MgCr_2O_4$ fazını kararlı kılması da $CuCrO_2$'nin çökelerek büyümesini yavaşlatmaktadır (Bywalez ve ark., 2010).

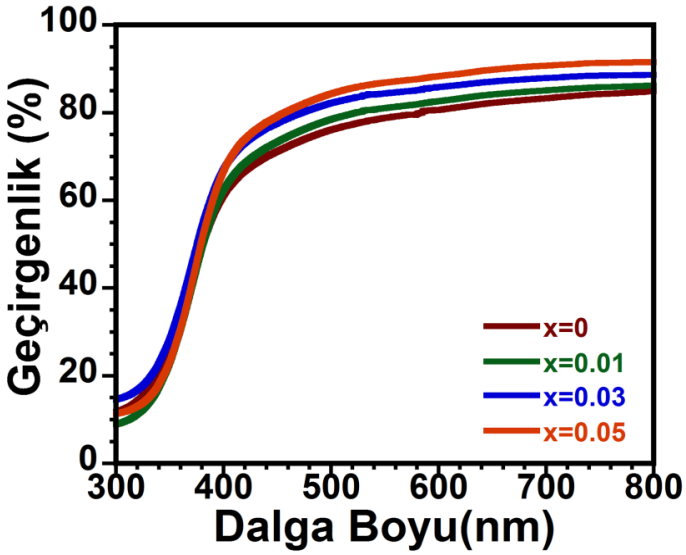
Saf numunenin teorik yüzey alanı, Şekil 4.2. (a)'da verilen TEM resmindeki partikülün boyutları esas alınarak 119 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda $CuCrO_2$'nin teorik yoğunluğu 5.61 g/cm^3kabul edilmiştir (Zalazinskii ve ark., 1969). Nano-kristallerin yüzey alanı BET yöntemi kullanılarak, azot adsorpsiyon tekniği ile de ölçülmüş ve saf numune için değer 90 m^2/g olarak bulunmuştur. Teorik hesaplama ve deneysel yöntem arasındaki farkın, numunelerin belirli bir boyut dağılımına sahip olması ve aglomerasyona yatkınlıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Teorik ve deneysel sonuçlar, hidrotermal yöntem kullanılarak, nano-boyutta ve oldukça yüksek yüzey alanına sahip $CuCrO_2$ nano-kristallerin üretilebildiğini göstermektedir.

4.1.3. Optik özellikler

Hidrotermal yöntem ile üretilmiş saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristallerin optik özelliklerinin tayini oda sıcaklığında UV-Vis spektrofotometre ölçümleri ile 300-800 nm dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir. $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) partiküllerinin optik geçirgenlik spektrumu Şekil 4.4.'te verilmektedir.

Saf numunenin soğurma kıyısının (absorption edge) 414 nm olduğu ve artan Mg-aşılama miktarı ile bu değerin 404 nm'ye ötelendiği görülmektedir. Saf numune için optik geçirgenlik değeri 700 nm dalga boyu için % 83 olarak ölçülmüştür. Aşılama ile birlikte bu değer atomca % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için sırası ile 85, 87 ve 90 olarak belirlenmiştir. Bu tespit, Mg-katkılandırma miktarı ile doğru orantılı olarak $CuCrO_2$'nin görünür bölge geçirgenlik değerlerinin arttığını göstermektedir. Ligand alan teorisine göre, oktahedral konuma yerleşmiş geçiş metallerinde bulunan kısmen dolu *d* orbitali bozulmuş enerji düzeylerine ayrışmaktadır. Bu enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişleri ile ilgili enerji değeri, genelde elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesindeki ışığın enerjisine eşittir. Bu nedenle, çoğu geçiş metal bileşikleri renklidir. Teori esas alındığında saf $CuCrO_2$'de oktehedral konumda bulunan Cr^{+3} iyonunda meydana gelen *d-d* geçişleri sebebiyle malzemede belirli dalga boylarında ışık soğurulması olduğu düşünülmektedir (Götzendörfer ve ark., 2009). Mg-aşılama ile birlikte görünür bölge ışık geçirgenliğindeki artış, yapıdaki Cr^{+3} iyonlarının yerine geçen Mg^{+2} iyonları sebebi ile soğurma miktarında azalma ve böylelikle

malzemenin görünür bölge ışık geçirgenliğinde artış meydana gelmesi şeklinde açıklanmaktadır (Xiong ve ark., 2013).



Şekil 4.4. $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) partiküllerinin optik geçirgenlik spektrumları

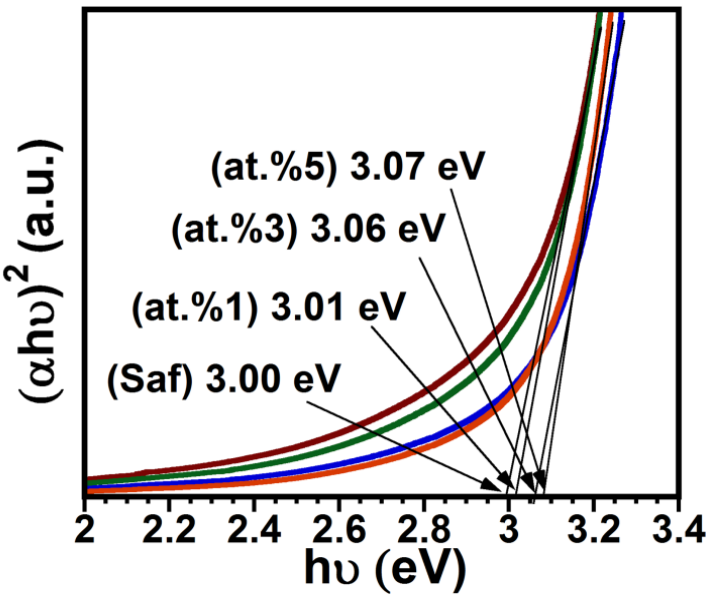
% 5 Mg ilavesi, XRD deseninden de hatırlanacağı üzere, $MgCr_2O_4$ spinel fazının oluşmasına neden olmaktadır. Bu numune, Şekil 4.4.'te de görüldüğü üzere, mevcut çalışmada elde edilmiş en yüksek optik geçirgenlik değerine sahiptir. $MgCr_2O_4$ spinel fazı normalde 400-700 nm arasında ışığı soğurmaktadır (Ikeda ve ark., 1997). Buradaki çelişki, yapıya dahil olan Mg miktarından kaynaklanan geçirgenlik artışının, $MgCr_2O_4$ fazından kaynaklanan soğurmadan daha baskın olduğu ya da bu ikincil fazın ihmal edilecek kadar az miktarda oluşması ile açıklanabilir.

Yarı iletken bir malzemenin üzerine ışık düşürüldüğünde, eğer gelen fotonun enerjisi yarı iletkenin yasak enerji aralığından büyük ise ($h\upsilon > E_g$) foton bir valans elektronu ile etkileşir ve valans bandındaki elektron iletim bandına geçiş yapar. Bu bantlar arası geçişe neden olan, optik soğurulma için gerekli en düşük enerjiye temel soğurulma sınırı denilmektedir. Bu değer yarıiletkenlerin bant aralığı ile değişmektedir (Takahashi ve ark., 2007). Optik soğurma katsayısı ile gelen fotonun enerjisi arasındaki bağıntı Eşitlik 4.4 ile ifade edilmektedir.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \qquad (4.4)$$

Eşitlikte, *A* sabit, E_g optik bant aralığı, *h* Planck sabiti (6.62×10^{-34} J.s) , υ frekans (Hz) ve α absorbsiyon katsayısını ifade etmektedir. Eşitliğin sol tarafındaki *n* dolaylı bant

aralığını bulmak için 1/2, direk bant aralığını bulmak için 2 değerini almaktadır (Wang ve ark., 2011; Chen ve Yang, 2013). Eşitlik 4.4 kullanılarak, malzemenin direk enerji bant aralığı $(\alpha h\nu)^2$-hν grafiği yardımı ile belirlenebilmektedir. Bu yaklaşımda, $(\alpha h\nu)^2$-hν değişim eğrisinde, lineer kısma alınan teğetin $\alpha = 0$'ı kestiği noktadaki enerji değeri, o malzemenin direk optik bant aralığını vermektedir (Tauc ve ark., 1966).



Şekil 4.5. $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) partiküllerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği

$CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) nano-kristalleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim eğrileri Şekil 4.5.'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, saf numune için direk optik bant aralığı 3.00 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer, $CuCrO_2$ için teorik olarak hesaplanmış 2.7 eV bant aralığından büyüktür (Scanlon ve Watson, 2011). Diğer taraftan literatürde bu malzeme için deneysel olarak bulunan değerler 2.95-3.20 eV arasında değişmektedir (Zhou ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011; Yu ve Wu, 2013). Atomca % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için direk optik bant aralık değerleri sırası ile 3.01, 3.06 ve 3.07 olarak belirlenmiştir. Bu tespit, Mg-katkılandırma miktarı ile doğru orantılı olarak direk optik bant aralık değerlerinin arttığını göstermektedir. Literatürde Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ üretimini konu alan çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir (Chiu ve ark., 2012).

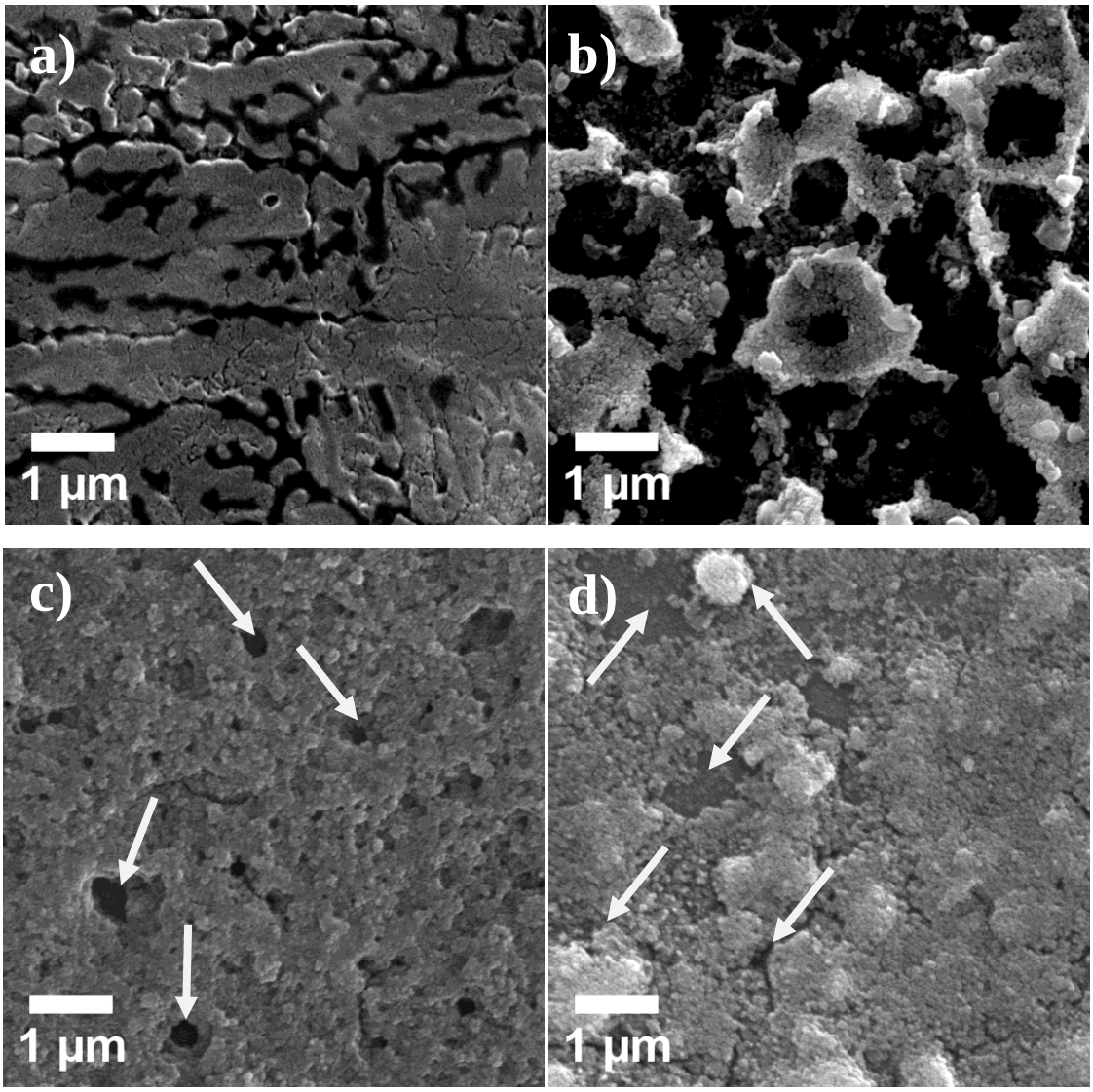
p-tipi SİO nano-partiküllerle ilgili çalışmalarda direk bant aralığı değişimi kuantum boyut etkisi, yüzey etkisi ve elektron-fonon etkileşimi ile açıklanmaktadır (Lin

ve ark., 2012). Partikül boyutunun küçülmesi ile kuantum boyut etkisinin ve elektron-fonon etkileşiminin arttığı bilinmektedir. Kuantum boyut etkisinin artması direk bant aralığının artmasına, diğer taraftan elektron-fonon etkileşiminin artması ise bant aralığının azalmasına neden olmaktadır. Zhou ve ark. (2008) hidrotermal yöntem ile ürettikleri $CuCrO_2$ nano-partiküllerinin ortalama kristalit boyutunu 38 nm ve direk bant aralığını 2.95 eV olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada kristalit boyutunda küçülmeye bağlı direk bant aralığındaki azalma, artan elektron-fonon etkileşimi ile açıklanmıştır. Bir diğer çalışmada, Fe-aşılanmış $CuCrO_2$ nano partiküllerinin kristalit boyutlarının ve direk bant aralığının aşılama oranı ile arttığı görülmüştür. Bu çalışmada da artan kristalit boyutu ile elektron-fonon etkileşiminin düşmesinin bant aralığının artmasına neden olduğu belirtilmiştir (Lin ve ark., 2012). Literatürde verilen açıklamalardan hareketle, mevcut çalışmada gözlemlenen kristalit boyutunun küçülmesi ile bant aralığının artması, kuantum boyut etkisinin elektron-fonon etkileşimine üstün gelmesi ile açıklanabilir.

4.2. İnce Film Analizleri

4.2.1. Morfolojik özellikler

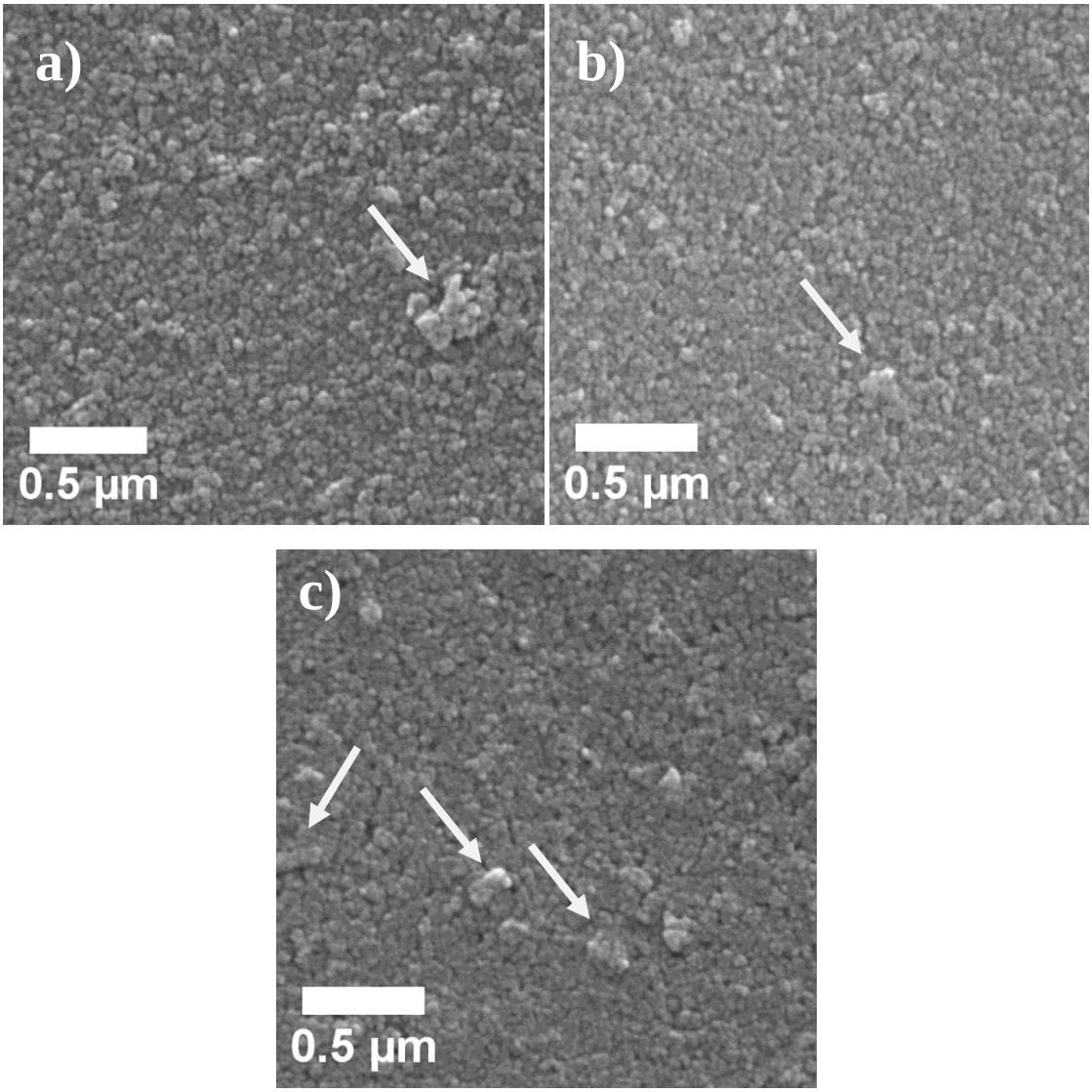
Hidrotermal yöntem ile üretilen $CuCrO_2$ nano-kristalleri iki farklı dağıtıcı (TMAH ve PEG 200) kullanarak saf su+etanol içerisinde dağıtılmış ve döndürmeli kaplaına ile borosilikat cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Materyal ve yöntem kısmında Çizelge 3.3. ve 3.4.'te kaplama parametreleri verilen 1 numaralı süspansiyon kullanılarak üretilen ince film kaplamanın, havada 70 °C'de kurutma sonrası SEM yüzey görüntüsü Şekil 4.6. (a)'da verilmektedir. Aynı numunenin 600 °C'de 1 h. N_2 altında ısıl işlem sonrası yüzey görüntüsü Şekil 4.6. (b)'de verilmiştir. İki görüntü birlikte değerlendirildiğinde, kurutma ile sıvı faz ve organiklerin uzaklaşmaya başlaması sırasında ince film bünyesinde küçülmeye bağlı boşlukların oluştuğu ve ısıl işlem ile sürekli film yapısının tamamen kaybolduğu açıkça görülmektedir. Bu problemin aşılmasına yönelik olarak süspansiyon hazırlama sırasında sıvı/katı ve dağıtıcı (TMAH) miktarının azaltılarak sürekli film morfolojisinin korunması hedeflenmiştir, (süspansiyon 2). Bu süspansiyon kullanılarak 5 katman şeklinde kaplanan ve 600 °C'de ısıl işleme tabi tutulan numunenin SEM yüzey görüntüsü Şekil 4.6. (c)'de görülmektedir.



Şekil 4.6. Dağıtıcı olarak TMAH kullanılarak üretilen $CuCrO_2$ ince filmlerinin SEM yüzey görüntüleri a) süspansiyon 1 ile üretilmiş ve 70 °C havada kurutulmuş, b) süspansiyon 1 ile üretilmiş ve 600 °C'de tavlanmış, c) süspansiyon 2 ile üretilmiş ve 600 °C'de tavlanmış d) süspansiyon 3 ile üretilmiş ve 600 °C'de tavlanmış (Detaylar için metne bakınız)

Süspansiyon 1 ve 2 ile hazırlanan numuneler yüzeyleri açısından kıyaslandığında, süspansiyon 2 ile üretilen numunede kaplama bütünlüğünün korunduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte kaplama, resimde oklarla gösterilen ve boyutları homojen olmayan pek çok boşluk içermektedir, Şekil 4.6. (c). Morfolojide elde edilen iyileşmeden hareketle süspansiyon 3'te dağıtıcı miktarı süspansiyon 2'ye göre % 50 azaltılmış ve kaplama 10 katman olacak şekilde üretilmiştir. Bu numunenin, 600 °C'de 1 h. ısıl işlem sonrası SEM yüzey görüntüsü Şekil 4.6. (d)'de verilmiştir. Numune yüzeyinde yer yer boşluklar, çatlamış ve aglomere olmuş bölgeler bulunduğu açıkça görülebilmektedir. Bu durumun TMAH miktarındaki azalmaya bağlı olarak, homojen bir süspansiyon hazırlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aglomerasyonun mevcut olduğu bir süspansiyon, kaplamanın da homojen gerçekleştirilememesine neden olmaktadır.

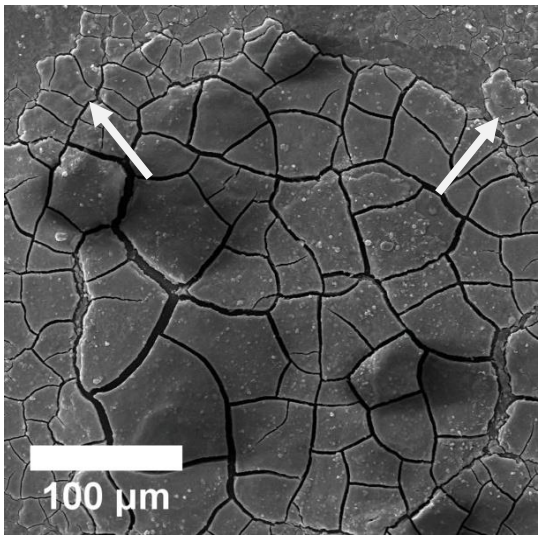


Şekil 4.7. Dağıtıcı olarak PEG 200 kullanılarak üretilen $CuCrO_2$ ince filmlerinin 500 C'de 1 h. ısıl işlem sonrası SEM yüzey görüntüleri a) süspansiyon 4 ile üretilmiş b) süspansiyon 5 ile üretilmiş c) süspansiyon 6 ile üretilmiş (Detaylar için metne bakınız)

Dağıtıcı olarak TMAH yerine PEG 200 kullanılarak 4, 5 ve 6 numaralı süspansiyonlar 500 °C'de 1 h. N_2 altında tavlanmıştır. Süspansiyon 4 ile hazırlanan 10 katmanlı ince film kaplamanın SEM yüzey görüntüsü Şekil 4.7. (a)'da verilmektedir. Görüleceği üzere dağıtıcı olarak PEG 200 kullanımı ile hatasız ve sürekli morfolojide kaplama yapılabilmiştir. Isıl işlem sonrası nano-kristallerin mikron altı boyutlarda aglomereler şeklinde paketlendiği resimde okla işaretli bölgede görülmektedir. Bununla birlikte, bu süspansiyonda kullanılan katı miktarının oldukça düşük olmasından dolayı

(0.03 g $CuCrO_2$) filmler de oldukça ince şekilde hazırlanabilmiştir. Elektriksel ölçümlere yönelik olarak, kaplama kalınlığını artırmak amacıyla, süspansiyon 5 ve 6 hazırlanırken, hem katı oranı artırılmış hem de katman sayısı 10'dan 20'ye çıkartılmıştır. Bu süspansiyonlardan elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7. (b) ve (c)'de verilmektedir. SEM görüntüleri, süspansiyondaki katı miktarı ve katman sayısındaki artışın, kaplama bütünlüğünü etkilemediğini, tüm ince film numunelerinin sürekli ve boşluksuz olduğunu ortaya koymaktadır. Bunun yanında, süspansiyondaki katı miktarının artması ile birlikte kaplama yüzey pürüzlülüğünün azaldığı da görülebilir. Şekil 4.7. (a-c)'de oklarla gösterilen ve numune yüzeyinde görülen daha büyük boyuttaki aglomereler, süspansiyon hazırlama sırasında sistemde hala aglomere kristallerin kaldığına işaret etmektedir. Bu aglomereler, hidrotermal reaksiyon sonrası temizlenen kristallerin kurutulması sırasında oluşmakta ve yüksek yüzey alanı sebebiyle dağıtılmaları da oldukça zor olmaktadır.

Yukarıda verilen tespitlerden hareketle, elektriksel ölçümlerde süspansiyon 6 ile hazırlanan kaplamaların kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaca yönelik olarak uygun boyutta altlıklar üzerinde hazırlanan kaplamalar, dört noktalı direnç ölçüm sistemine yerleştirilmiştir. Birden fazla numune ile gerçekleştirilen ölçümlerde, kaplamaların oda sıcaklığındaki dirençlerinin yalıtkan malzemelerde görülebilecek $9x10^9$ kΩ değerlerinde olduğu görülmüştür. Ölçüm sonrası yapılan SEM yüzey incelemeleri, yüksek elektriksel direncin, ince filmlerin oldukça kırılgan olması ve altlık ile film arasındaki zayıf etkileşimden kaynaklandığına işaret etmektedir.



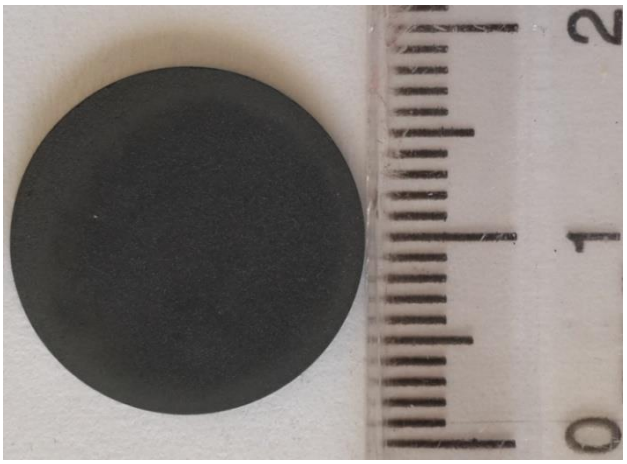
Şekil 4.8. Dört noktalı elektriksel ölçüm sonrası ölçüm probunun film yüzeyine temas ettiği bölgenin SEM görüntüsü

Şekil 4.8. elektriksel ölçüme tabi tutulan kaplamada, ölçüm probunun filme temas ettiği bölgenin SEM görüntüsünü vermektedir. Şekilden de görüleceği üzere, probun film ile temas ettiği tüm alanda kaplama çatlayarak parçalara ayrılmakta, dahası bu bölge filmin geri kalanından şekilde oklarla gösterildiği üzere keskin şekilde ayrılmış durmaktadır. Bu durum başka yeni numunelerle de test edilmiş ve benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. Kaplamaların cam yerine çok daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen kuvars veya safir altlıkların üzerinde oluşturulması ile bu durumun engellenebileceği düşünülmekle birlikte tavlama sıcaklığının yükseltilmesinin, hidrotermal üretimin düşük sıcaklık avantajını ortadan kaldırması sebebiyle, nano-kristallerin ince film formuna dönüştürülmesi bu tezin gelecekteki çalışmalar kısmına bırakılmıştır. Bu bağlamda, nano-kristallerin, çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve bağlayıcı kimyasallar eşliğinde bilyeli değirmende hazırlanacak süspansiyonlarının şerit döküm yöntemi ile kaplama ya da kalın film formunda elde edilmesi planlanmaktadır.

4.3. Saf ve Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ Peletlerin Karakterizasyonu

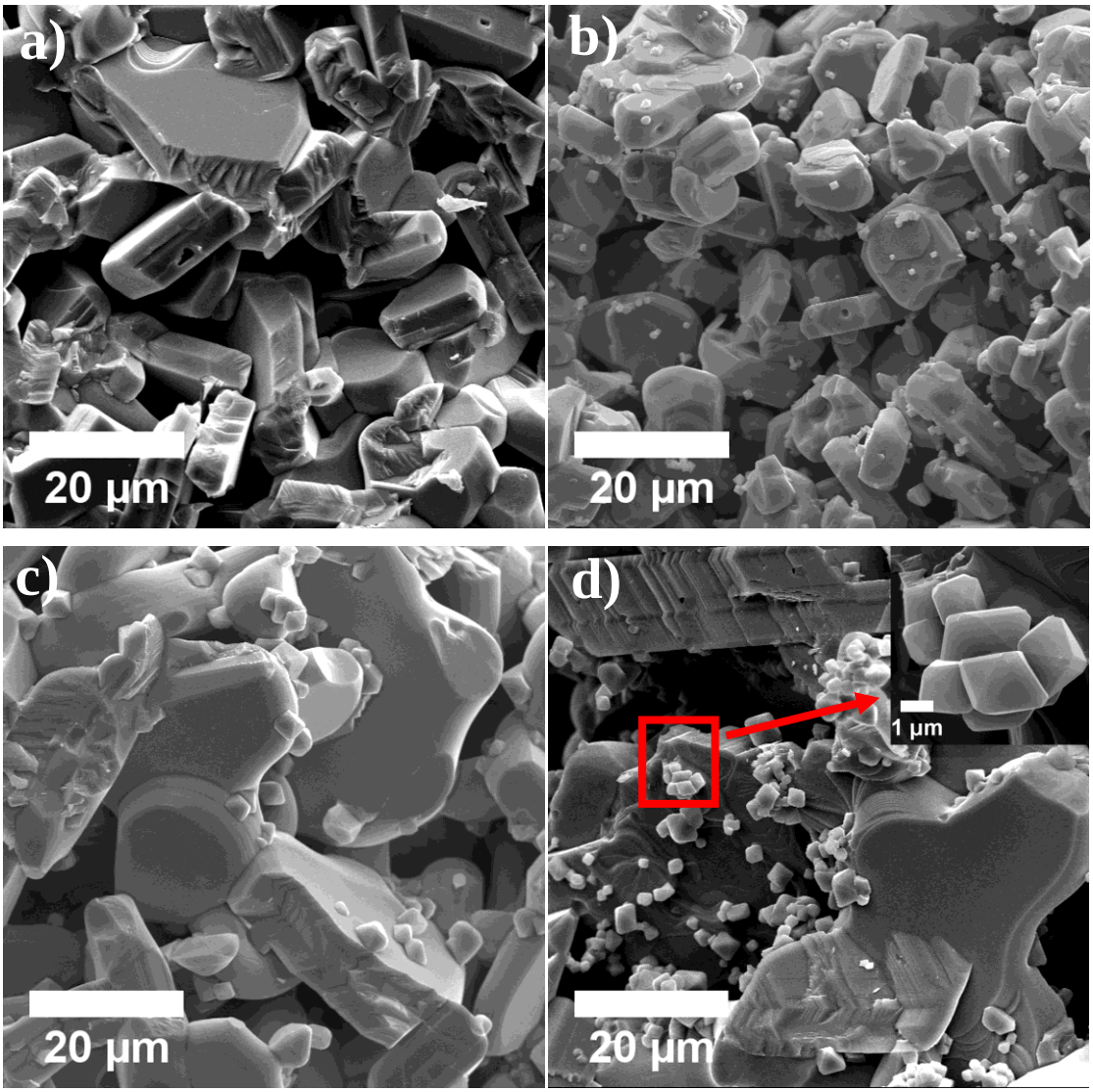
4.3.1 Morfolojik özellikler

Elektriksel ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi amacıyla üretilen nano-kristaller materyal ve yöntem kısmında verilen şekilde 735 MPa basınç altında tek eksenli kuru preste peletlenmiş ve 1150 °C'de hava ortamında 24 h. sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası örnek bir peletin resmi Şekil 4.9.'da verilmektedir. Resimden de görüldüğü üzere sinterlenmiş durumda pelet koyu siyah renktedir.



Şekil 4.9. Sinterleme sonrası örnek peletin resmi

$CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) numunelerine ait peletlerin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.10. (a)-(d)'de verilmektedir. Sinterleme sonrası, ince taneli yapının kaybedildiği ve plaka morfolojisinde iri tanelerin oluştuğu görülmektedir, Şekil 4.10. (a).



Şekil 4.10. Sinterleme sonrası peletlerin kırık yüzey SEM görüntüleri a) Saf $CuCrO_2$ b) At. % 1 Mg-aşılanmış c) At. % 3 Mg-aşılanmış d) At. % 5 Mg-aşılanmış. (İç-resim, oktahedral morfolojiye sahip spinel $MgCr_2O_4$ fazına aittir)

Numunede yönlü büyümeye bağlı olarak yoğunlaşmanın da az olduğu ve oldukça gözenekli bir yapının elde edildiği açıktır. Sinterlenmiş numuneler için Arşimet prensibi kullanılarak hesaplanan deneysel ve % relatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.2.'de verilmektedir. Hesaplamalarda $CuCrO_2$'nin teorik yoğunluğu 5.61 g/cm^3 olarak alınmıştır (Zalazinskii ve ark., 1969). Çizelgede saf kompozisyon için değerler incelendiğinde, bu numunenin % relatif yoğunluğunun ~ % 75 olduğu görülebilir.

Literatürde yoğunluğun artırılmasına yönelik olarak sıvı faz sinterlemesi tercih edilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi, kompozisyona bazı sinterleme katkılarının eklenmesini gerektirdiğinden bu yöntem bu çalışmada tercih edilmemiş ve peletler elektriksel ölçümler için bu halleri ile kullanılmıştır. Saf kompozisyona sahip sinterlenmiş numuneye benzer şekilde, atomik olarak % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numunelerde de sinterleme sonrası tane büyümesi ve boşluklu yapının oluştuğu görülmektedir, Şekil 4.10. (b-d). Bununla birlikte özellikle atomik olarak % 3 ve % 5 Mg-aşılanmış numunelerde tane büyümesinin daha yüksek miktarda gerçekleştiği görülebilir. Ayrıca, plaka morfolojisine sahip tanelerin üzerinde rastgele dağılmış birkaç mikron boyutlarında ikincil bir fazın olduğu da görülmektedir. Bu fazın miktarının Mg-katkılama miktarı ile doğru orantılı olduğu da SEM mikrografilerinden anlaşılmaktadır. Şekil 4.10. (d)'de verilen yüksek büyütmedeki iç-resim bu fazın oktahedral morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. Mg-aşılanmış $CuCrO_2$'nin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesini konu alan çalışmalar incelendiğinde, benzer sonuçların gözlemlendiği ve ikincil fazın $MgCr_2O_4$ spinel fazına ait olduğu belirtilmiştir (Guilmeau ve ark., 2011).

Çizelge 4.2. $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) peletlerinin deneysel ve relatif yoğunlukları

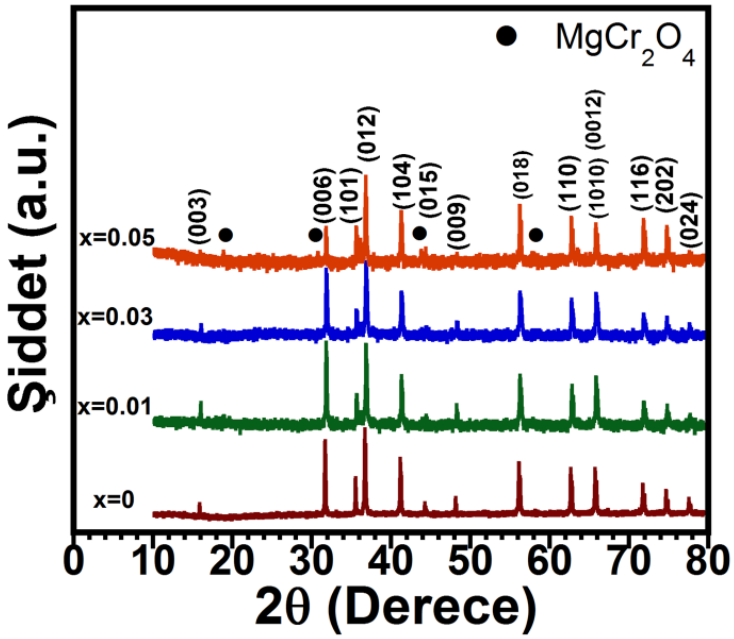
Kompozisyon	Deneysel Yoğunluk (g/cm^3)	Relatif Yoğunluk (%)
$CuCrO_2$	4.23	75.4
$CuCr_{(0.99)}Mg_{(0.01)}O_2$	3.36	60
$CuCr_{(0.97)}Mg_{(0.03)}O_2$	3.38	60
$CuCr_{(0.95)}Mg_{(0.05)}O_2$	2.98	53

Mg-aşılanmış numunelerin sinterleme sonrası % relatif yoğunlukları dikkate alındığında aşılama miktarına bağlı olarak değerlerin değiştiği görülmektedir. Dahası atomik olarak % 5 Mg-aşılanmış numunede sinterleme sonrası teorik yoğunluğun ancak % 50'sine ulaşılabildiği görülmektedir. Literatürde sol-jel yöntemi ile üretilen ve pelet formuna getirilerek 1200 °C'de sinterlenen Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ partiküllerinde, Mg-aşılama oranının artması ile büyük tanelerin oluştuğu ve büyüyen tanelerle birlikte porozite miktarının % 36.3'ten % 11.8'e düştüğü gözlemlenmiştir (Meng ve ark., 2012). Tane büyümesi, Mg ilavesi ile ara yer Cr iyon konsantrasyonunun artması ve sonuçta Cr'un latis difizyon katsayısının artmasına bağlanmıştır. Artan latis düfüzyon katsayısı

ile taneler büyümekte, yoğunlaşma artmakta ve porozite miktarı azalmaktadır. Literatürde verilen bu açıklama, bu çalışmada özellikle atomca % 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için de geçerli görünmekle birlikte, yoğunlaşmadaki farklılığın literatürle karşılaştırıldığında peletlerin daha düşük bir sıcaklıkta sinterlenmesi ve $MgCr_2O_4$ fazının relatif miktarının artması ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

4.3.2. Yapısal özellikler

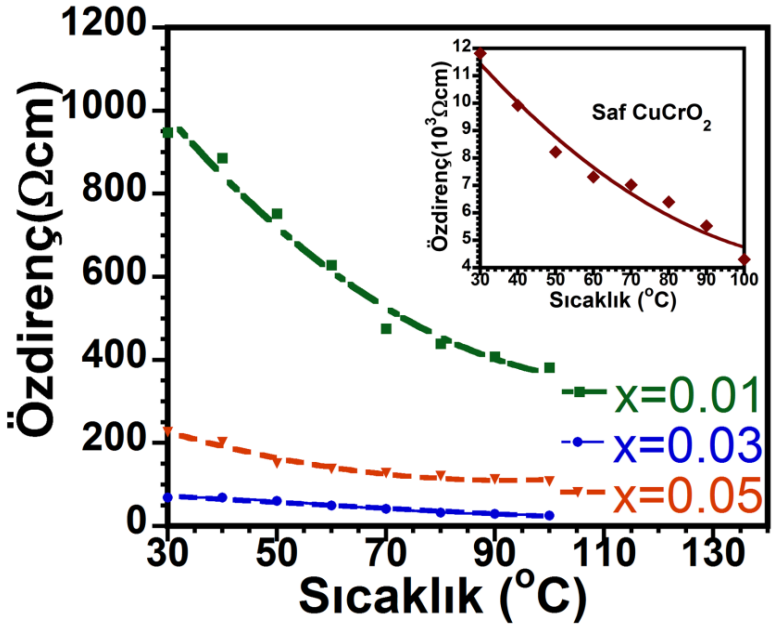
Sinterlenmiş $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) peletlerine ait XRD desenleri Şekil 4.11.'de verilmektedir. Şeklin en altında bulunan ve kahverengi renk ile verilen desen saf numuneye aittir. Yapılan incelemeler sonucunda bu desendeki bütün kırınım piklerinin JCPDS kart no: 89-6744, rombohedral $R\bar{3}m$ yapısındaki $CuCrO_2$ ile uyumlu olduğu görülmüştür. Atomca % 1 Mg-aşılanmış numuneye ait desende, $CuCrO_2$ piklerine ek olarak 2θ = 18.5, 30.5, 43.7 ve 57.8°'lerde yeni pikler görülmektedir. Bu kırınım pikleri JCPDS kart no: 10-0351 olan $MgCr_2O_4$ spinel fazına aittir. Desenlerden görüleceği üzere spinel fazına ait piklerin şiddetleri Mg-aşılama oranı ile artmaktadır. Bu tespit, Şekil 4.10.'da verilen SEM resimlerinde $MgCr_2O_4$ fazı miktarının artışı gözlemi ile örtüşmektedir.



Şekil 4.11. 1150 °C'de 24 h. havada sinterlenmiş $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) peletlerine ait XRD desenleri

4.3.3. Elektriksel özellikler

Bu çalışmada elde edilen nano-kristaller, elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi amacıyla tek eksenli kuru preste peletlenmiş ve 1150 °C'de 24 h. boyunca sinterlenmiştir. Sinterlenmiş peletlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç değişim grafikleri Şekil 4.12.'de verilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere, kompozisyondan bağımsız olarak bütün numunelerin özdirençleri ölçüm sıcaklığındaki artışla düşmektedir. Örneğin saf kompozisyona sahip numune, oda sıcaklığında 11.8 kΩ.cm direnç değerine sahipken, 100 °C'de direnç değeri 4.3 kΩ.cm olarak ölçülmüştür. Atomca % 3 Mg-aşılanmış numune için ise bu değerler sırasıyla, 68.7 Ω.cm ve 25.4 Ω.cm olarak kaydedilmiştir. Ölçüm sıcaklığındaki artışa bağlı olarak iletkenlikteki artış numunelerin yarıiletken karakterde olduğuna işaret etmektedir. Yarıiletkenlerde ölçüm sıcaklığındaki artışa bağlı olarak, taşıyıcı yoğunluğu artmakta ve böylece iletkenlik de artmaktadır (Achuthan ve Bhat, 2007).



Şekil 4.12. 1150 °C'de 24 h. havada sinterlenmiş $CuCr_{(1-x)}Mg_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05) peletlerinin elektriksel özdirençlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı değişimi

Yapılan çalışma kapsamında en iyi oda sıcaklığı iletkenlik değeri atomca % 3 Mg-aşılanmış numunede ölçülmüştür. $CuCrO_2$ sisteminde Mg^{+2} katyonunun, Cr^{+3} katyonunun yerine geçmesi ile taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı bilinmektedir (Sadik ve ark., 2009; Wang ve ark., 2011). Diğer taraftan mevcut

çalışmada sinterleme sonrası $MgCr_2O_4$ spinel fazının oluşması, Mg-aşılama ile numunelerde gözlemlenen iletkenlik artışının sadece Mg^{+2} - Cr^{+3} yer değiştirmesine bağlanmasını sınırlamaktadır. Spinel fazının oluşması, $CuCrO_2$ sisteminde Cr boşluklarının oluşmasına da neden olmaktadır. $CuCrO_2$'nin Cr-eksik şekilde üretiminin malzemenin elektriksel iletkenliğini stokiyometrik numunelere kıyasla 100 katlara kadar arttırdığı bilinmektedir (Chen ve ark., 2013). Dolayısı ile aşılamaya bağlı olarak numunelerin elektriksel iletkenliğinde meydana gelen artışın hem Cr^{+3} iyonlarının Mg^{+2} iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu boşluk konsantrasyonundaki artış hem de kristal yapıdan Cr eksilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da atomca % 5 Mg-aşılanmış numunenin iletkenlik değerinin % 1 Mg-aşılanmış numuneden daha yüksek fakat % 3 Mg-aşılanmış numuneden daha düşük olmasıdır. $MgCr_2O_4$'ün p-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiği ve örneğin termistör uygulamalarında kullanıldığı bilinmektedir (Moriake ve ark., 2000). Diğer taraftan $MgCr_2O_4$ ancak 1500-1600 °C gibi yüksek sıcaklarda sinterlendiğinde iletken duruma geçebilmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıkta Cr'un buharlaşarak yapıdan uzaklaşması ile açıklanmaktadır. Bu sebepten, atomik olarak % 5 Mg-aşılanmış numunede iletkenliğin % 3 Mg-aşılanmış numuneye göre daha düşük ölçülmesi, sistemde $MgCr_2O_4$ fazının miktarındaki artışa ve elektriksel iletkenliği negatif anlamda etkilemesine bağlanabilir. Bu nedenle literatürde de üzerinde sıkça durulduğu üzere, spinel fazları Cu-esaslı delafositlerde elektriksel iletkenliği negatif yönde etkilemekte ve pratik uygulamalarda oluşmaları istenmemektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, saf ve at. % 1, 3 ve 5 Mg- aşılanmış $CuCrO_2$ nano-kristalleri hidrotermal yöntem ile 230 °C sıcaklık ve 25 bar basınç altında 60 saatlik hidrotermal çevrim sonucunda başarı ile sentezlenmiştir. Yapısal incelemeler, kullanılan yöntem ile $CuCrO_2$'nin rombohedral kristal yapısında saf halde üretilebildiğini göstermektedir. Mevcut deneysel koşullar altında, $CuCrO_2$'nin atomca en fazla % 3 Mg ile aşılanabildiği görülmüştür. Bu miktar üzerinde Mg'nin Cr iyonları ile reaksiyona girdiği ve $MgCr_2O_4$ fazının oluşmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, aşılama ile birlikte $CuCrO_2$'nin a_H, c_H ve a_R parametrelerinde atomik olarak % 3 Mg değerine kadar bir artış olduğu ortaya koyulmuştur. Bu artış, Mg iyonunun, iyonik yarıçapı kendisinden daha küçük olan Cr iyonları ile yer-değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Üretilen partiküllerin TEM incelemeleri, tüm kompozisyonlar için ürünlerin nano-boyutta, hegzagonal levha morfolojisinde ve tek-kristal olarak çökeldiğini göstermiştir. Saf numune için kristalit boyut dağılımı 5-17 nm, atomik olarak % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için sırasıyla, 5-32, 2-30 ve 2-28 nm'dir. Ortalama kristalit boyutu saf numune için 12 nm olarak belirlenmişken, en yüksek aşılama değerinde boyut 7 nm'ye kadar düşmüştür. Nano-kristallerin BET yüzey alanı değeri saf numune için 90 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, üretilen kristallerin nano-boyutta yüksek yüzey alanına sahip olduğunu doğrulamakta ve TEM gözlemleri ile örtüşmektedir.

Optik özellik incelemeleri, bütün numunelerin görünür bölgede (400-700 nm) yüksek geçirgenlik değerlerlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Mg ilavesi ile görünür bölge geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Saf numune için 700 nm dalga boyunda geçirgenlik % 83 iken, atomca % 1, 3 ve 5 Mg- aşılanmış numuneler için optik geçirgenlik değerleri sırası ile % 85, 87 ve 90 olarak ölçülmüştür. Nano-kristallerin direk bant aralıkları $(ah\nu)^2 - h\nu$ değişim eğrileri kullanılarak tahmin edilmiştir. Saf numune için direk optik bant aralığı 3.00 eV olarak belirlenmişken, atomca % 1, 3 ve 5 Mg-aşılanmış numuneler için direk optik bant aralık değerleri sırası ile 3.01, 3.06 ve 3.07 olarak hesaplanmıştır.

Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş peletler kullanılarak gerçekleştirilen elektriksel ölçümler, kompozisyondan bağımsız olarak bütün numunelerin özdirenç değerlerinin ölçüm sıcaklığındaki artışa bağlı olarak düştüğünü ortaya koymuştur. Bu sonuç, çalışmada üretilen numunelerin yarıiletken karakterde olduğunu göstermektedir. Buna

ek olarak aşılama ile birlikte numunelerin elektriksel iletkenliğinin arttığı belirlenmiştir. Saf numunenin oda sıcaklığındaki özdirenç değeri 11.8 kΩ.cm olarak belirlenmiş, aşılanmış numunelerde bu değer sırası ile 947.2, 68.7 ve 226.8 Ω.cm olarak ölçülmüştür. Aşılamaya bağlı olarak numunelerin elektriksel iletkenliğinde meydana gelen artış iki faktörle açıklanmıştır. a) Mg^{+2} iyonlarının Cr^{+3} iyonlarıyla yer değiştirmesi ve b) kristal yapıdan Cr eksilmesi sonucu malzemenin boşluk konsantrasyonundaki artış. Atomik olarak % 5 Mg-aşılanmış numunenin elektriksel iletkenliğinin % 3 Mg-aşılanmış numuneye göre daha düşük ölçülmesi, yüksek aşılama miktarı ile $MgCr_2O_4$ fazının miktarının da artmasına bağlanmıştır.

6. ÖNERİLER (GELECEK ÇALIŞMA)

Bu tez çalışması kapsamında, hidrotermal yöntem ile üretilen $CuCrO_2$ nano-kristalleri iki farklı dağıtıcı (TMAH ve PEG 200) kullanarak döndürmeli kaplama yöntemi ile borosilikat cam altlıklar üzerine kaplanmış ve kontrollü atmosfer altında tavlanmıştır. Kaplama çalışmaları, TMAH'ın dağıtıcı olarak kullanıldığı süspansiyonlarla yapılan kaplamalarda, sürekli film yapısının korunamadığı ve filmlerde hacimsel küçülmeye ve altlıktan ayrılmaya bağlı boşlukların oluştuğunu göstermiştir. Dağıtıcı olarak TMAH yerine PEG 200 kullanımı durumunda ise sürekli morfolojide filmlerin oluşturulabildiği görülmüştür. Diğer taraftan bu filmlerin elektriksel ölçümlerinden sonuç elde edilememiştir. Ölçüme tabi tutulan numunelerin elektron mikroskobu incelemeleri üretilen kaplamaların oldukça kırılgan olduğunu ve ölçümler sırasında altlıktan ayrıldığını ortaya koymuştur. Çalışma sürecinde, kaplamaların cam yerine çok daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen kuvars veya safir altlıkların üzerinde oluşturulması ile bu durumun engellenebileceği düşünülmüş fakat kullanılacak yüksek sıcaklık değerleri ($\geq$1000 °C) sebebiyle bu yöntem tercih edilmemiştir.

Elde edilen nano-kristallerin kaplama formuna dönüştürülebilmesine yönelik olarak çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve bağlayıcı kimyasallar eşliğinde bilyeli değirmende hazırlanacak süspansiyonlarının şerit döküm yöntemi ile kaplamaya dönüştürülmesi ile sürekli morfolojide filmlerin oluşturulabileceği düşünülmektedir. Üretilecek kaplamaların optimizasyonunun ardından, tez çalışmasında elde edilen nano-partiküllerin ince film formunda gaz–algılama ve organik güneş pili uygulamalarında kullanımı planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Achuthan, M.K., Bhat, K.N., 2007, Fundementals of semiconductors, New Delhi, McGraw-Hill, 57-58.

Alam, H., Ramakrishna, S., 2013, A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials, *Nano Energy*, 2 (2), 190-212.

Amrute, A.P., Łodziana, Z., Mondelli, C., Krumeich, F., Pérez-Ramírez, J., 2013, Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects, *Chemistry of Materials*, 25 (21), 4423-4435.

Asemi, M., Ghanaatshoar, M., 2014, Preparation of $CuCrO_2$ nanoparticles with narrow size distribution by sol–gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70 (3), 416-421.

Bädeker, K., 1907, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen, *Annalen der Physik*, 327 (4), 749-766.

Banerjee, A., Chattopadhyay, K.K., 2008, Nanostructured p-type semiconducting transparent oxides: promising materials for nano-active devices and the emerging field of "transparent nanoelectronics, *Recent Patents on Nanotechnology*, 2, 41-48.

Banerjee, A., Ghosh, C., Chattopadhyay, K., 2005, Effect of excess oxygen on the electrical properties of transparent p-type conducting $CuAlO_2$ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89 (1), 75-83.

Banerjee, A.N., Chattopadhyay, K.K., 2005, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 50 (1-3), 52-105.

Barquinha, P., Martins, R., Pereira, L., Elvira, F., 2012. Transparent Oxide Electronics-From Materials to Devices, United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd, 40-42.

Benko, F.A., Koffyberg, F.P., 1986, Preparation and optoelectronic properties of semiconducting $CuCrO_2$, *Materials Research Bulletin*, 21 (6), 753-757.

Chen, C., Dai, W., Lu, Y.F., He, H.P., Lu, Q.Q., Jin, T., Ye, Z.Z., 2015, Origin of p-type conduction in Cu-doped ZnO nano-films synthesized by hydrothermal method combined with post-annealing, *Materials Research Bulletin*, 70, 190-194.

Chen, H.-Y., Wu, J.-H., 2012, Characterization and optoelectronic properties of sol–gel-derived $CuFeO_2$ thin films, *Thin Solid Films*, 520 (15), 5029-5035.

Chen, H.-Y., Yang, C.-C., 2013, Transparent p-type Zn-doped $CuCrO_2$ films by sol–gel processing, *Surface and Coatings Technology*, 231, 277-280.

Chen, H.Y., Chang, K.P., Yang, C.C., 2013, Characterization of transparent conductive delafossite-$CuCr_{1-x}O_2$ films, *Applied Surface Science*, 273, 324-329.

Chiu, T.-W., Tsai, S.-W., Wang, Y.-P., Hsu, K.-H., 2012, Preparation of p-type conductive transparent $CuCrO_2$:Mg thin films by chemical solution deposition with two-step annealing, *Ceramics International*, 38, 673-676.

Chiu, T.W., Tonooka, K., Kikuchi, N., 2008, Fabrication of transparent $CuCrO_2$:Mg/ZnO p–n junctions prepared by pulsed laser deposition on glass substrate, *Vacuum*, 83 (3), 614-617.

Chiu, T.W., Yang, Y.C., Yeh, A.C., Wang, Y.P., Feng, Y.W., 2013, Antibacterial property of $CuCrO_2$ thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition, *Vacuum*, 87 174-177.

Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K., 1982, Transparent conductors- a status review *Thin Solid Films*, 102, 1-46.

Chuai, Y.-H., Shen, H.-Z., Li, Y.-D., Hu, B., Zhang, Y., Zheng, C.-T., Wang, Y.-D., 2015, Epitaxial growth of highly infrared-transparent and conductive $CuScO_2$ thin film by polymer-assisted-deposition method, *RSC Adv.*, 5 (61), 49301-49307.

Comini, E., 2006, Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Anal Chim Acta*, 568 (1-2), 28-40.

Deng, Z., Fang, X., Wu, S., Zhao, Y., Dong, W., Shao, J., Wang, S., 2013, Structure and optoelectronic properties of Mg-doped $CuFeO_2$ thin films prepared by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 658-62.

Dong, G., Zhang, M., Lan, W., Dong, P., Yan, H., 2008, Structural and physical properties of Mg-doped $CuAlO_2$ thin films, *Vacuum*, 82 (11), 1321-1324.

Duan, N., Sleight, A.W., Jayaraj, M.K., Tate, J., 2000, Transparent p-type conducting $CuScO_{2+x}$ films, *Applied Physics Letters*, 77 (9), 1325.

Dupont, N., Kaddouri, A., Gélin, P., 2010, Physicochemical and catalytic properties of sol gel-prepared copper-chromium oxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58 (1), 302-306.

Ellmer, K., Mientus, R., 2008, Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide, *Thin Solid Films*, 516 (14), 4620-4627.

Exarhos, G.J., Zhou, X.-D., 2007, Discovery-based design of transparent conducting oxide films, *Thin Solid Films*, 515 (18), 7025-7052.

Facchetti, A., Marks, T., 2010. Transparent Electronics From Synthesis to Applications United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd., 33-35.

Gao, S., Zhao, Y., Gou, P., Chen, N., Xie, Y., 2003, Preparation of $CuAlO_2$ nanocrystalline transparent thin films with high conductivity, *Nanotechnology*, 14, 538-541.

Gillispie, M.A., 2006. Metal oxide-based transparent conducting oxides, Doktora Tezi, Iowa State University, Ames, Iowa.

Ginley, D., Roy, B., Ode, A., Warmsingh, C., Yoshida, Y., Parilla, P., Teplin, C., Kaydanova, T., Miedaner, A., Curtis, C., Martinson, A., Coutts, T., Readey, D., Hosono, H., Perkins, J., 2003, Non-vacuum and PLD growth of next generation TCO materials, *Thin Solid Films*, 445 (2), 193-198.

Gordon, R.G., 2000, Criteria for choosing transparent conductors, *MRS Bulletin*, 25 (8), 52-57.

Götzendörfer, S., Löbmann, P., 2010, Influence of single layer thickness on the performance of undoped and Mg-doped $CuCrO_2$ thin films by sol–gel processing, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 57 (2), 157-163.

Götzendörfer, S., Polenzky, C., Ulrich, S., Löbmann, P., 2009, Preparation of $CuAlO_2$ and $CuCrO_2$ thin films by sol–gel processing, *Thin Solid Films*, 518 (4), 1153-1156.

Granqvist, C.G., 2002. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science B.V., 2-10.

Granqvist, C.G., 2014, Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, *Thin Solid Films*, 564, 1-38.

Grondahl, L.O., 1933, The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell, *Reviews of Modern Physics*, 5 (2), 141-168.

Guilmeau, E., Poienar, M., Kremera, S., S., M., Hébert, S., Frésard, R., Maignan, A., 2011, Mg substitution in $CuCrO_2$ delafossite compounds, *Solid State Communications*, 151, 1798-1801.

Hayashi, K., Sato, K.-i., Nozaki, T., Kajitani, T., 2008, Effect of doping on thermoelectric properties of delafossite-type oxide $CuCrO_2$, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (1), 59-63.

Hosono, H., Paine, D.C., Ginley, D.S., 2010. Handbook of Transparent Conductors New York, Springer.

Ikeda, K., Nakamura, Y., Masumoto, K., Shima, H., 1997, Optical spectra of synthetic spinels in the system $MgAl_2O_4$–$MgCr_2O_4$, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (10), 2672-2676.

Ingram, B.J., Gonzalez, G.B., Kammler, D.R., Bertoni, M.I., Mason, T.O., 2004, Chemical and structural factors governing transparent conductivity in oxides, *Journal of Electroceramics*, 13 (1-3), 167-175.

Ingram, B.J., Gonzalez, G.B., Mason, T.O., 2004, Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 1. comparison of hydrothermal and standard solid-state synthesis in $CuAlO_2$, *Chemistry of Materials*, 16, 5616-5622.

Ingram, B.J., Harder, B.J., Hrabe, N.W., Mason, T.O., Poeppelmeier, K.R., 2004, Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 2. $CuScO_2$ and $CuYO_2$, *Chemistry of Materials*, 16, 5623-5629.

Jacob, K.T., Kale, G.M., Iyengar, G.N.K., 1986, Oxygen potentials, Gibbs energies and phase-relations in the Cu-Cr-O system, *Journal of Materials Science*, 21 (8), 2753-2758.

Jelle, B.P., Kalnæs, S.E., Gao, T., 2015, Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-art review and future research perspectives, *Energy and Buildings*, 96, 329-356.

Kandpal, H.C., Seshadri, R., 2002, First-principles electronic structure of the delafossites $ABO_{(2)}$ (A=Cu, Ag, Au; B=Al, Ga, Sc, In, Y): evolution of d(10)-d(10) interactions, *Solid State Sciences*, 4 (8), 1045-1052.

Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., Hosono, H., 1997, p-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$, *Nature*, 389, 939-941.

Kim, H.S., Lee, B.S., Ji, S.H., Kim, H., Kim, D., Ihm, Y.E., Choo, W.K., 2004, Transport and magnetic properties of delafossite $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ ceramics, *physica status solidi (b)*, 241 (7), 1545-1548.

Kohmoto, O., Nakagawa, H., Isagawa, Y., Chayahara, A., 2001, Effect of heat treatment on the oxygen content and resistivity in sputtered NiO films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226, 1629-1630.

Lee, H.-C., 2006, Electron scattering mechanisms in indium–tin-oxide thin films prepared at the various process conditions, *Applied Surface Science*, 252 (10), 3428-3435.

Li, D., Fang, X., Deng, Z., Dong, W., Tao, R., Zhou, S., Wang, J., Wang, T., Zhao, Y., Zhu, X., 2009, Characteristics of $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ films prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (1-2), 462-467.

Li, D., Fang, X., Deng, Z., Zhou, S., Tao, R., Dong, W., Wang, T., Zhao, Y., Meng, G., Zhu, X., 2007, Electrical, optical and structural properties of $CuCrO_2$ films prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (16), 4910-4915.

Li, D., Fang, X., Dong, W., Deng, Z., Tao, R., Zhou, S., Wang, J., Wang, T., Zhao, Y., Zhu, X., 2009, Magnetic and electrical properties of p-type Mn-doped $CuCrO_2$ semiconductors, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (5), 055009.

Lin, F., Shi, W., Liu, A., 2012, Optical bandgap modulation and magnetic characterization of Fe-doped $CuCrO_2$ nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, 529, 21-24.

Lin, Y.H., Liu, Y.S., Lin, Y.C., Wei, Y.S., Liao, K.S., Lee, K.R., Lai, J.Y., Chen, H.M., Jean, Y.C., Liu, C.Y., 2013, Decoupling free-carriers contributions from oxygen-vacancy and cation-substitution in extrinsic conducting oxides, *Journal of Applied Physics*, 113 (3), 33706.

Ling, D.C., Chiang, C.W., Wang, Y.F., Lee, Y.J., Yeh, P.H., 2011, Effect of Cr deficiency on physical properties of triangular-lattice antiferromagnets $CuCr_{1-x}O_2$ ($0 \leqq x \leqq 0.10$), *Journal of Applied Physics*, 109 (7), 07D908.

Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgür, Ü., Morkoç, H., 2010, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures*, 48 (5), 458-484.

Luque, A., Hegedus, S., 2011. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd., 716-718.

Mahpatra, S., Shivashankar, S.A., 2003, Low pressure metal-organic CVD of transparent and p-type conducting $CuCrO_2$ thin films with high conductivity, *Chemical Vapor Deposition*, 9 (5), 238-240.

Marquardt, M.A., Ashmore, N.A., Cann, D.P., 2006, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496 (1), 146-156.

Meng, Q., Lu, S., Lu, S., Xiang, Y., 2012, Preparation of p-type $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ bulk with improved thermoelectric properties by sol–gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 63 (1), 1-7.

Miclau, M., Ursu, D., Kumar, S., Grozescu, I., 2012, Hexagonal polytype of $CuCrO_2$ nanocrystals obtained by hydrothermal method, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (9).

Minami, T., 2005, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology*, 20 (4), 35-44.

Mine, T., Yanagi, H., Nomura, K., Kamiya, T., Hirano, M., Hosono, H., 2008, Control of carrier concentration and surface flattening of $CuGaO_2$ epitaxial films for a p-channel transparent transistor, *Thin Solid Films*, 516 (17), 5790-5794.

Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., 1995. Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH.

Moriake, H., Tanaka, I., Oba, F., Adachi, H., 2000, Electronic Structure and Chemical Bondings of $MgCr_{2-x}O_4$, *Japanese Journal of Applied Physics*, 39 513-516.

Nagarajan, R., Draeseke, A.D., Sleight, A.W., Tate, J., 2001, p-type conductivity in $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ films and powders, *Journal of Applied Physics*, 89 (12), 8022.

Nagarajan, R., Duan, N., Jayaraj, M.K., Li, J., Vanaja, K.A., Yokochi, A., Draeseke, A., Tate, J., Sleight, A.W., 2001, p-Type conductivity in the delafossite structure, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (3), 265-270.

Naka-in, L., Kamwanna, T., Srepusharawoot, P., Pinitsoontorn, S., Amornkitbamrung, V., 2015, Effects of Ge substitution on the structural and physical properties of $CuFeO_2$ delafossite oxide, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54 (4S), 04DH10.

Nandy, S., Banerjee, A., Fortunato, E., Martins, R., 2013, A review on Cu_2O and Cu^I based p-type semiconducting transparent oxide materials: promising candidates for new generation oxide based electronics, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2 (4), 273-304.

Niklasson, G.A., Granqvist, C.G., 2007, Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 127-156.

Okuda, T., Jufuku, N., Hidaka, S., Terada, N., 2005, Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides $CuCr_{1-x}Mg_xO_2(0\leqslant x\leqslant 0.04)$, *Physical Review B*, 72 (14).

Otabe, T., Ueda, K., Kudoh, A., Hosono, H., Kawazoe, H., 1998, n-type electrical conduction in transparent thin films of delafossite-type $AgInO_2$, *Applied Physics Letters*, 72 (9), 1036.

Park, S.H., Lee, K.S., Reddy, A.S., 2011, Low emissivity Ag/Si/glass thin films deposited by sputtering, *Solid State Sciences*, 13 (11), 1984-1988.

Rastogi, A.C., Lim, S.H., Desu, S.B., 2008, Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-$CuCrO_2$ semiconductor oxide thin films, *Journal of Applied Physics*, 104 (2).

Rogers, D.B., Shankon, R.D., Prewitt, C.T., Gillson, J.L., 1971, Chemistry of noble metal oxides. III. electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 Compounds with the Delafossite Structure, *Inorganic Chemistry*, 10 (4).

Saadi, S., Bouguelia, A., Trari, M., 2006, Photocatalytic hydrogen evolution over $CuCrO_2$, *Solar Energy*, 80 (3), 272-280.

Sadik, P.W., Ivill, M., Craciun, V., Norton, D.P., 2009, Electrical transport and structural study of $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 517 (11), 3211-3215.

Sanal, K.C., 2014. Development of p-type transparent semiconducting oxides for thin film transistor applications, Doktora Tezi, Cochin University, Kerala, India.

Sato, H., Minami, T., Takata, S., Yamada, T., 1993, Transparent conducting p-Type NiO thin-films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 236 (1-2), 27-31.

Scanlon, D.O., Watson, G.W., 2011, Understanding the p-type defect chemistry of $CuCrO_2$, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (11), 3655.

Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomie distances in halides and chaleogenides, *Acta Crystallographica*, A32, 751-767.

Sheets, W.C., Mugnier, E., Barnabe´, A., Marks, T.J., Poeppelmeier, K.R., 2006, Hydrothermal Synthesis of delafossite-type oxides, *Chemistry of Materials*, 18, 7-20.

Simonis, F., van der Leij, M., Hoogendoorn, C.J., 1979, Physics of doped tin dioxide films for spectral-selective surfaces, *Solar Energy Materials*, 1 (3-4), 221-231.

Sreenivas, K., Sudersena Rao, T., Mansingh, A., Chandra, S., 1985, Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films, *Journal of Applied Physics*, 57 (2), 384.

Stadler, A., 2012, Transparent conducting oxides-an up-to-date overview, *Materials*, 5 (4), 661-683.

Subba, R.K., Sundara, R.V., 2006, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 253 (3), 1451-1458.

Takahashi, K., Yoshikawa, A., Sandhu, A., 2007. Wide band gap semiconductors, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 52-53.

Tate, J., Jayaraj, M.K., Draeseke, A.D., Ulbrich, T., Sleight, A.W., Vanaja, K.A., Nagarajan, R., Wager, J.F., Hoffman, R.L., 2002, p-type oxides for use in transparent diodes, *Thin Solid Films*, 411 (1), 119-124.

Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., 1966, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi*, 15, 627-637.

Tonooka, K., Kikuchi, N., 2006, Preparation of transparent $CuCrO_2$:Mg/ZnO p–n junctions by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 515 (4), 2415-2418.

Ursu, D.H., Miclău, M., Bănică, R., Grozescu, I., 2013, Hydrothermal synthesis and optical characterization of Ni-doped $CuCrO_2$ nanocrystals, *Physica Scripta*, T157, 014053.

van Mol, A.M.B., Chae, Y., McDaniel, A.H., Allendorf, M.D., 2006, Chemical vapor deposition of tin oxide: fundamentals and applications, *Thin Solid Films*, 502 (1-2), 72-78.

Vanaja, K.A., Ajimsha, R.S., Asha, A.S., Jayaraj, M.K., 2006, p-type electrical conduction in α-$AgGaO_2$ delafossite thin films, *Applied Physics Letters*, 88 (21), 212103.

Wager, j.F., Keszler, D.A., Presley, R.E., 2008. Transparent Electronics, New York, Springer, 2-4.

Wang, J., Zheng, P., Li, D., Deng, Z., Dong, W., Tao, R., Fang, X., 2011, Preparation of delafossite-type $CuCrO_2$ films by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (18), 5715-5719.

Wang, P., Li, P., Yi, T.-F., Lin, X., Zhu, Y.-R., Shao, L., Shui, M., Long, N., Shu, J., 2015, Fabrication and electrochemical properties of $CuCrO_2$ anode obtained by a sol–gel method, *Ceramics International*, 41 (5), 6668-6675.

Wang, Y., Gu, Y., Wang, T., Shi, W., 2011, Structural, optical and electrical properties of Mg-doped $CuCrO_2$ thin films by sol–gel processing, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (19), 5897-5902.

Wang, Y.F., Gu, Y.J., Wang, T., Shi, W.Z., 2011, Magnetic, optical and electrical properties of Mn-doped $CuCrO_2$ thin films prepared by chemical solution deposition method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59 (2), 222-227.

Waugh, M.R., 2011. The synthesis, characterisation and application of transparent conducting thin films, Doktora Tezi, University College London, London.

Windisch, C.F., Ferris, K.F., Exarhos, G.J., 2001, Synthesis and characterization of transparent conducting oxide cobalt-nickel spinel films, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 19 (4), 1647-1651.

Wu, S.Z., Deng, Z.H., Dong, W.W., Shao, J.Z., Fang, X.D., 2014, Deposition and characterization of Mg doped $CuCrO_2$ films by DC magnetron sputtering, *Micro-Nano Technology XV*, 609-610, 255-259.

Xiong, D., Wang, H., Zhang, W., Zeng, X., Chang, H., Zhao, X., Chen, W., Cheng, Y.-B., 2015, Preparation of p-type $AgCrO_2$ nanocrystals through low-temperature hydrothermal method and the potential application in p-type dye-sensitized solar cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 642, 104-110.

Xiong, D., Xu, Z., Zeng, X., Zhang, W., Chen, W., Xu, X., Wang, M., Cheng, Y.-B., 2012, Hydrothermal synthesis of ultrasmall $CuCrO_2$ nanocrystal alternatives to NiO nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (47), 24760.

Xiong, D.H., Zhang, W.J., Zeng, X.W., Xu, Z., Chen, W., Cui, J., Wang, M.K., Sun, L.C., Cheng, Y.B., 2013, Enhanced performance of p-Type dye-sensitized Solar cells based on ultrasmall Mg-doped $CuCrO_2$ nanocrystals, *Chemsuschem*, 6 (8), 1432-1437.

Yanagi, H., Hase, T., Ibuki, S., Ueda, K., Hosono, H., 2001, Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor $CuInO_2$ with delafossite structure, *Applied Physics Letters*, 78 (11), 1583.

Yanagi, H., Park, S., Draeseke, A.D., Keszler, D.A., Tate, J., 2003, p-type conductivity in transparent oxides and sulfide fluorides, *Journal of Solid State Chemistry*, 175 (1), 34-38.

Yavaş, H., 2012. Development of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticle Incorporated Transparent Conductive Oxide Thin Films, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Yu, R.-S., Wu, C.-M., 2013, Characteristics of p-type transparent conductive $CuCrO_2$ thin films, *Applied Surface Science*, 282, 92-97.

Zalazinskii, A.G., Balakirev, V.F., Chebotaev, N.M., G.I., C., 1969, Thermodynamic analysis of the reduction, dissociation, and formation from elements and oxides of copper(1) aluminate ($CuAlO_2$), chromate ($CuCrO_2$,) and ferrate ($CuFeO_2$), *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 14, 326-368.

Zheng, S.Y., Jiang, G.S., Su, J.R., Zhu, C.F., 2006, The structural and electrical property of $CuCr_{1-x}Ni_xO_2$ delafossite compounds, *Materials Letters*, 60 (29-30), 3871-3873.

Zhou, S., Fang, X., Deng, Z., Li, D., Dong, W., Tao, R., Meng, G., Wang, T., 2009, Room temperature ozone sensing properties of p-type $CuCrO_2$ nanocrystals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143 (1), 119-123.

Zhou, S., Fang, X., Deng, Z., Li, D., Dong, W., Tao, R., Meng, G., Wang, T., Zhu, X., 2008, Hydrothermal synthesis and characterization of $CuCrO_2$ laminar nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, 310 (24), 5375-5379.

Zhou, X., Lin, F., Shi, W., Liu, A., 2014, Structural, electrical, optical and magnetic properties of p-type $Cu(Cr_{1-x}Mn_x)O_2$ thin films prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 221-225.

Zunger, A., 2003, Practical doping principles, *Applied Physics Letters*, 83 (1), 57.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

AdıSoyadı : İsmail Cihan KAYA
Uyruğu : T.C.
DoğumYeriveTarihi : Ceyhan/13.08.1990
Telefon : 05376241008
e-mail : kaya@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	BitirmeYılı
Lise	:	Halil Çiftçi Anadolu Lisesi, Ceyhan/ADANA	2008
Üniversite	:	Sakarya Üniversitesi, SAKARYA	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1.Kaya İ.C., Sevindik M.A., Akyıldız H., Characteristics of Fe- and Mg-doped $CuCrO_2$ nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, DOI: 10.1007/s10854-015-4038-4. (SCI) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.)

2.Kaya İ.C., Çetin Ç., Aydın H.S., Katırcıoğlu Z., Büyükbekar B.Z., Yavuz M.S., Uyaner M., Kalem V., Akyıldız H., Production of $CuAlO_2$ in powder, bulk and nanofiber forms, Journal of Ceramic Processing Research, 2015, 16 (5), 648-655(SCI)

3.Kaya İ.C., Akyıldız H., Structural and optical characterization of Mg-doped $CuCrO_2$ nanoparticles, 11^{th} International Nanoscience and Nanotechnologhy Conference, 2015, Ankara (Sözlü sunum) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

4.Kaya İ.C., Akyıldız H., Synthesis and Characterization of Mg-doped $CuCrO_2$ nanoparticles, 3^{th} International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials-2015 (ACIN-2015), Namur-Belgium. (Poster sunum) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

5.Kaya İ.C., Akyıldız H., Synthesis and Characterization of Mg-doped $CuCrO_2$ nanoparticles, Fall Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS 2015), Varşova-Polonya. (Sözlü sunum) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

J Mater Sci: Mater Electron
DOI 10.1007/s10854-015-4038-4

Characteristics of Fe- and Mg-doped $CuCrO_2$ nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis

İsmail Cihan Kaya[1] · Mehmet Alper Sevindik[1] · Hasan Akyıldız[1]

Received: 7 September 2015 / Accepted: 4 November 2015
© Springer Science+Business Media New York 2015

Abstract A series of $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ ($0.0 \leq x,y \leq 0.05$) nanocrystalline samples with high surface area were prepared using hydrothermal synthesis. The effect of Fe^{3+} substitution for Cr^{3+} on the structural, morphological, optical and electrical characteristics of $CuCrO_2$ nanoparticles was investigated in comparison with Mg-doped samples. X-ray diffraction study showed that the solubility limit was around 3 at% for both dopants and beyond this concentration the formation of spinel phases was observed. The incorporation of the tri- and divalent dopants induced a slight expansion in *a*- and *c*-parameters. Transmission electron microscopy examination indicated that the average crystallite size (12 nm for undoped) decreased with increasing doping amount of up to $x = 0.03$ (8.5 nm) and $y = 0.05$ (7 nm). Moreover, the introduction of Fe and Mg led to an increase in the size distribution of the crystallites. All samples exhibited transmittance above 80 % at 700 nm wavelength and transmittance was enhanced for all doping concentrations except for $x = 0.05$. A similar trend was also observed for the direct band gaps, where only 5 at% Fe doping induced a red-shift of *E*g. The direct band gaps were estimated to be 3.09 eV for $x = 0.03$ and 3.07 eV for $y = 0.03$. At room temperature, the minimum achieved electrical resistivity was measured to be 6.4 and 0.068 kΩ cm for the samples with $x,y = 0.03$, respectively. These values are lower by a factor of ~ 2 and 166 than that of the undoped $CuCrO_2$ sample (11.8 kΩ cm). All samples behaved like semiconductors, and the thermally activated energy for $Cu(Cr_{0.97}Mg_{0.03})O_2$ and $Cu(Cr_{0.97}Fe_{0.03})O_2$ pellets were found to be 45.40 and 92.5 meV, respectively.

1 Introduction

Delafossite-type oxides have attracted considerable attention because of their unique properties, such as their *p*-type electrical conductivity [1]. Interest in these materials has increased after the report of Kawazoe et al. [2] on the visible light transparency in $CuAlO_2$ thin films. A combination of *p*-type conductivity and high transparency in the visible region provided the opportunity to develop "all transparent *p-n* junctions", where an active device with functional window can be fabricated and act as an ultraviolet (UV)-shield or electric generator via transmitting the visible portion of the spectrum while absorbing the UV radiation [3]. Furthermore, transparent diodes or transistors based on these transparent *p-n* junctions can have many potential applications including displays, photovoltaic cells, and light emitting diodes (LEDs) [4]. Targeting optoelectronic applications, thin films of delafossite oxides have been prepared using various techniques, including pulsed laser deposition (PLD) [5], sputtering [6] and sol–gel synthesis [7]. However, the poor electrical conductivity of these oxides is an important obstacle that must be overcome before they can seriously be considered for practical applications [8]. Much effort has been spent on doping with possible acceptors that modify structure and improve their electrical conductivity. Substitution doping of the trivalent cation (M^{3+} in $A^+M^{3+}O_2$) by a divalent one (*i.e.* Ni, Zn, Co, Ca, and Mg) is considered as one of the promising approach to overcome the aforementioned problem [9–12]. It has been reported that Mg^{2+} as a divalent dopant could significantly alter the transport

✉ İsmail Cihan Kaya
kaya@selcuk.edu.tr

[1] Department of Metallurgical and Materials Engineering, Selçuk University, 42075 Konya, Turkey

Published online: 14 November 2015

properties and effectively increase the electrical conductivity [13, 14]. Up to now, the highest value of electrical conductivity was attained for $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ thin films, as 220 S cm^{-1} [15]. Similarly, Mn, Al and Fe doping of $CuCrO_2$ with tri- or higher valence cations were reported using thin film and conventional solid state approaches [16–20]. The substitution of Fe^{3+} (0.645 Å) for Al^{3+} (0.535 Å) and Cr^{3+} (0.615 Å) induces lattice expansion due to the ionic size effect [18] which is favorable for the oxygen insertion and thus produces a higher hole concentration result in increased conductivity for $CuCrO_2$ and $CuAlO_2$ [20, 21]. Moreover, the introduction of Fe^{3+} leads to the hole-mediated Fe^{3+}–Cr^{3+} super-exchange coupling responsible for the room-temperature ferromagnetism [19].

In addition to optoelectronic applications, $CuCrO_2$ also exhibits promising thermoelectric [22], gas-sensing [23], photoelectrochemical [24], photocatalytic conversion [25] properties and enhanced cathodic photocurrents in *p*-type dye-sensitized solar cell (DSSCs) applications [26–28]. Therefore, the production of nano-sized $CuCrO_2$ is also critical for many applications, where an optimized grain size and a high interfacial area are essential with high transparency and improved electrical conductivity. Studies on the utilization of wet-chemical-synthesis-based techniques with flexible sample design have revealed that various delafossite materials and sample geometries are possible using these approaches instead of conventional solid-state synthesis [29–32]. Recently, it was demonstrated that $CuCrO_2$ nanocrystals could successfully be synthesized via hydrothermal synthesis [28, 33, 34]. Further, the method allows acceptor doping easily by simply the addition of the appropriate precursors. Up to now, only the influence of Mg- and Ni-doping on the structural, optical and electrical properties of $CuCrO_2$ was presented using hydrothermal synthesis. Xiong et al. [28] reported on the hydrothermal treatment of Mg-doped $CuCrO_2$ nanocrystals for photocathode application in *p*-type DSSCs. The significant increase in the short-circuit current density was attributed to the decreased crystallite size and the enhanced optical transmittance associated with Mg-doping. In a similar study, Ursu et al. [34] obtained Ni-doped $CuCrO_2$ nanocrystals using the hydrothermal conditions of 420 °C and 150 MPa. It was shown that the band gap was increased with increasing Ni^{2+} content. Considering the diverse potential applications including photocatalytic and solar cell applications, the production of $CuCrO_2$ nanostructures via hydrothermal synthesis is an alternative approach that offers a high flexibility regarding material composition, size and the introduction of dopants.

In this study, we successfully synthesized Fe- and Mg-doped $CuCrO_2$ nanocrystals up to 5 at% using a custom-made hydrothermal unit. The influence of Fe- and Mg-doping on the structural, morphological, optical, and electrical properties was systematically investigated and discussed in a comparative base.

2 Materials and methods

2.1 Sample preparation

In this study, the $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ ($x,y = 0$, 0.01, 0.03, and 0.05) nanoparticles were synthesized in three steps by employing the well defined hydrothermal synthesis conditions for $CuCrO_2$ [26] using *copper(II) nitrate hemipentahydrate* ($Cu(NO_3)_2{\cdot}2.5H_2O$, 98 %; Alfa Aesar), *chromium(III) nitrate nonahydrate* ($Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, 99 %; Aldrich), *iron(III) nitrate nonahydrate* ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, 98 %; Alfa Aesar), *magnesium nitrate hexahydrate* ($Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 99 %; Aldrich), *sodium hydroxide* (NaOH pellets, 99 %; Tekkim), *hydrochloric acid* (HCl, 99 %; Merck) and *ethanol* (C_2H_5OH, 96 %; Tekkim). All reagents were used without further purification. Ultrapure deionized (DI) water was used in all experiments. In the synthesis of pure and doped $CuCrO_2$ nanoparticles, first 20 mmol of copper nitrate and 20 mmol chromium nitrate were dissolved in deionized water for 1 h at room temperature. Where necessary, iron nitrate and magnesium nitrate were weighed in appropriate amounts and added to the solution for doping purpose. In the meantime, the required amounts of sodium hydroxide ($\sim$8 g) were dissolved in 20 mL DI water at 25 °C and then mixed by pouring into the above solution under vigorous stirring. The dark-green solution (100 mL of total volume) was stirred for the next 15 min at room temperature for homogenization. In the second step, to obtain the nanoparticles, the solution was transferred into a Teflon (PTFE) lined hydrothermal unit. The system was then sealed and heated up to 230 °C, 25 bar, and maintained under these conditions for 60 h. After the given reaction time, the hydrothermal vessel was naturally cooled down to room temperature. Finally, the precipitate was removed from the vessel and cleaned with diluted hydrochloric acid (1 M) and ethanol in sequence for four times and then the product was dried in an oven for 12 h at 90 °C.

2.2 Characterization

The crystalline structure of all the products were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 40 kV and 40 mA. Measurements were taken in the Bragg–Brentano mode using Cu–Kα ($\lambda = 1.54$ Å) radiation. Diffraction patterns were recorded from 10° to 80° at room temperature with a step size of 0.017°. The average crystallite size of the samples was estimated from the XRD results using the Scherrer formula.

The morphology of the samples was investigated using a JEOL JEM 2100F transmission electron microscope (TEM). The average particle size of each composition was determined using TEM images. The optical properties of the products were analyzed using a 3100-PC ultraviolet–visible (UV–vis) spectrophotometer in the wavelength range of 200–1000 nm. The spectra were collected at an interval of 2 nm using a scan rate of 60 nm/min. Aqueous suspensions of the as-precipitated nanocrystals were prepared and used for the UV–vis absorption studies. 0.025 g of precipitate was dispersed in 50 mL of water by sonication, and 4 mL of this prepared aqueous solution was further diluted in 50 mL of water. This solution was then used for measurement in a standard quartz cuvette. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area was analyzed using a Micromeritics TriStar II 3020 nitrogen adsorption–desorption apparatus. 0.2 g of the as-precipitated sample was degassed under vacuum at 80 °C for 12 h before the measurements to improve the gas sorption kinetics. The electrical properties of the samples were measured using a two-probe technique. For resistivity measurements, about 0.8 g of as-precipitated nanocrystals were pressed into a pellet of 16 mm diameter and ~ 1 mm thickness at 735 MPa and heat-treated at 1150 °C for 24 h in air. Measurements were performed on these cylindrical pellets using a digital multimeter and spring-loaded pins at temperatures ranging from 30 to 100 °C with copper-based good ohmic contacts on both faces of the pellets.

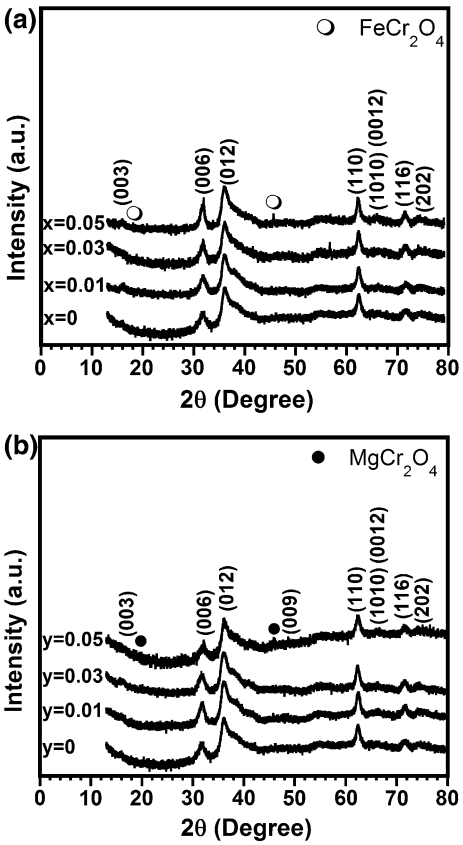


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-precipitated **a** $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and **b** $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ ($x,y = 0.0$, 0.01, 0.03, and 0.05) nanoparticles. *Open* and *closed circles* denote $FeCr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$, respectively. JCPDS cards for $CuCrO_2$ (#39-0247), $FeCr_2O_4$ (#34-0140), $MgCr_2O_4$ (#10-0351)

3 Results and discussion

XRD analysis was primarily used to determine the crystal structure of the as-prepared nanoparticles. Figure 1a, b presents diffraction data of hydrothermally synthesized Fe- and Mg-doped $CuCrO_2$ nanoparticles, respectively. The bottom patterns in the figures are both the same and refer to undoped sample. All the diffraction peaks in this pattern can be indexed as $CuCrO_2$ in the rhombohedral *R*3m structure (JCPDS card no: 39-0247), showing that the collected precipitate was single phase. The broad nature of reflections observed in these patterns implies a reduced crystallite size for the obtained samples. The crystallite size for the undoped sample was estimated to be 11 nm using the Scherrer formula and (110) peak located at $2\theta = 62.32°$. The patterns correspond to samples for x,y = 0.01 and 0.03 exhibit very similar diffraction data compared to undoped sample. No diffraction peaks corresponding to any other secondary phase were observed associated with the addition of Fe and Mg. On the other hand, for the samples prepared via 5 at% cation doping, very low intensity peaks denoted by closed (Fig. 1a) and open (Fig. 1b) circles were emerged belongs to the $MgCr_2O_4$ and $FeCr_2O_4$ spinel phases, respectively. This observation demonstrates that the highest achievable doping levels without the formation of any spinel phase are limited to 3 at%, under the experimental conditions applied. A much lower solubility limits (1 at%) were also reported for Mg-doped $CuCrO_2$ bulk samples prepared via sintering at 1200 °C in air [35]. According to XRD data, both the lattice parameters *a* and *c* were found to slightly increase from 2.97 to 2.98 Å and 16.92 to 16.99 Å, respectively, as the concentration of Fe-and Mg-addition are increased from 0.0 to 0.03; indicating that in both case the doping ions have occupied the octahedral-sites in the delafossite structure. Since the ionic radii of Fe^{3+} (0.645 Å) and Mg^{2+} (0.72 Å) is always smaller than Cu^{+} (0.77 Å) but larger than Cr^{3+} (0.615 Å) [36], a decrease in the *c*-parameter should have been detected if Fe or Mg ions are incorporated into the Cu-sites [21, 37, 38]. On the contrary to these findings, Ono et al. [39] observed a slight decrease in *c*-parameter up to 3 at% Mg-doping into $CuCrO_2$ bulk samples and attributed this to the shrinking O–Cu–O dumbbells parallel to the *c*-axis.

In order to understand the influence of Fe- and Mg-doping on the morphological properties of $CuCrO_2$ in details, TEM examinations were performed. Figure 2a, b shows the morphology of the $CuCrO_2$ and $Cu(Cr_{0.97}Fe_{0.03})O_2$/$Cu(Cr_{0.97}Mg_{0.03})O_2$ nanoparticles, respectively. The images reveal that in the as-precipitated state, regardless of the composition, the nanoparticles exhibit quasi-hexagonal nanoplate morphology. The inset given in Fig. 2a shows that the as-collected nanocrystals are single crystal. Similar observations were previously reported for pure and Mg-doped hydrothermally derived $CuCrO_2$ nanoparticles [26, 28]. The effect of Fe- and Mg-doping ratio on the average particle size was investigated by measuring the diameter of 100 random individual particles for each composition and the results were presented in Fig. 2c, d for Fe- and Mg-doped nanoparticles, respectively. The average diameter of the undoped nanoparticles was found to be 12 nm, consistent with the XRD calculations. As it is seen from Fig. 2c, doping of $CuCrO_2$ with Fe results in a decrease in the average crystallite size up to 3 at%. On the other hand, for the sample doped with 5 at% Fe, the average size was close to undoped sample, which may due to the formation of the secondary phase, as mentioned previously. In addition, doping alters the size distribution significantly. In case of undoped sample, the diameter of the most of the nanocrystals is about 10–15 nm. Doping on the other hand, yielded the precipitation of crystallites with much larger size (20–25 nm) in small fraction, as seen in Fig. 2c. In case of Mg-doping the average crystallite size was decreased from 12 to 7 nm when the doping concentration was increased from 0 to 5 at%, respectively. For doping concentrations of 1 and 3 at% the average size was found to be 9 nm, but the fraction of crystallites having this size was higher for 3 at% doping, as seen in Fig. 2d. Instead, the nanoparticles exhibit a much wider size distribution for 1 at% Mg-doping. It is also worth to mention that, in contrast to Fe doping, addition of 5 at% Mg shifted the crystallite size further to lower values, although the formation of the secondary phase was observed from the XRD pattern. Bywalez et al. [40] explained the decrease in crystal size with Mg doping by the stabilizing effect of the Mg^{2+} on the spinel phase and the corresponding obstruction of the delafossite crystal growth by this resistant impurity. Probably due to same reason addition of Fe caused a net decrease in the average size of the crystallites up to 3 at%, as confirmed by TEM observations. There are also some studies reported in literature, contrary to this finding, that observed a gradual increase in the crystallite size (estimated via Scherrer equation) with increasing Fe doping into $CuCrO_2$ powders and thin films [18, 20].

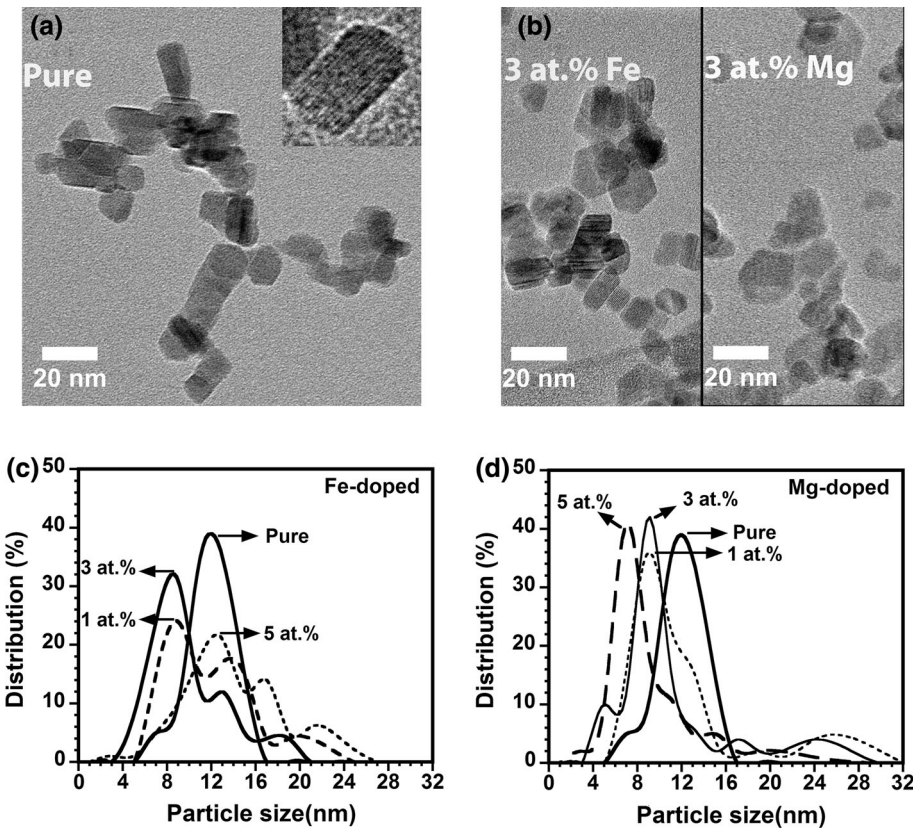


Fig. 2 TEM images of the as-precipitated **a** $CuCrO_2$ and **b** $Cu(Cr_{0.97}Fe_{0.03})O_2$ and $CuCr_{0.97}Mg_{0.03}O_2$ nanoparticles. Calculated particle size distribution of the as-precipitated **c** $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and **d** $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ (x,y = 0.0, 0.01, 0.03, and 0.05) nanoparticles. The *inset* given in **a** corresponds to high resolution TEM image of an undoped single $CuCrO_2$ particle

The surface area of the as-precipitated $CuCrO_2$ nanoparticles was estimated from theoretical calculations and also investigated via the BET method using nitrogen adsorption/desorption measurements. Theoretical calculations were completed by taking the theoretical density of $CuCrO_2$ as 5.61 g cm^{-3} [41] and assuming that all particles exhibit a hexagonal prism morphology with 6 nm base length and 7 nm height. The calculations yielded a surface area of 119 m^2 g^{-1}. The BET method on the other hand, indicated a specific surface area around 90 m^2 g^{-1}. This difference is partially due to agglomeration and partially stems from the negative contribution of the particles with larger size than the average dimensions, to the total surface area. The results of TEM and BET measurements suggest that the as-synthesized nanoparticles have a very high surface area, which makes them ideal materials for potential applications such as photo-catalytic, gas sensing and DSSCs where a high interfacial area is advantageous.

The optical properties of the hydrothermally synthesized Fe- and Mg-doped $CuCrO_2$ nanoparticles were studied at room temperature using UV–vis spectrometry in the wavelength range of 200–1000 nm. The optical transmission spectra and the estimated direct bandgap of the prepared nanoparticles are presented in Fig. 3a–d. The results show an increase in transmittance as the Fe-concentration is increased up to 3 at%, as seen in Fig. 3a. The transmittance was increased from 83 to 89 % at the wavelength of 700 nm when x was increased from 0.0 to 0.03. For $x = 0.05$ the transmittance was slightly decreased compared to that of undoped sample and further the absorption edge is found to shift slightly towards the longer wavelength. This finding can be attributed to the formation of the $FeCr_2O_4$ spinel phase and absorption due to the particles corresponding to this phase. This observation is also consistent with the particle size calculations using TEM images where 5 at% Fe-doping was shown to lead a shift of the average particle size to larger values. Lin et al. [20] observed the decrease of transmittance in $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ thin films for $x > 0.05$ and attributed this to the higher carrier concentrations in the heavily doped thin films. The increase in carrier concentration by the Fe-doping caused a strengthened scattering of the photons by the charge carriers [42], resulting in the decrease of transmittance. The fundamental absorption, which corresponds to the electron excitation from the valence band to the conduction band, has been widely used to determine the optical bandgap of semiconductor materials. The relationship between the optical absorption coefficient (α) and the photon energy ($h\nu$) can be expressed as [43]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where A is a constant, Eg is the optical band gap of the material, and $n = 2$ for direct band transition. The $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ relation of $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ is given in

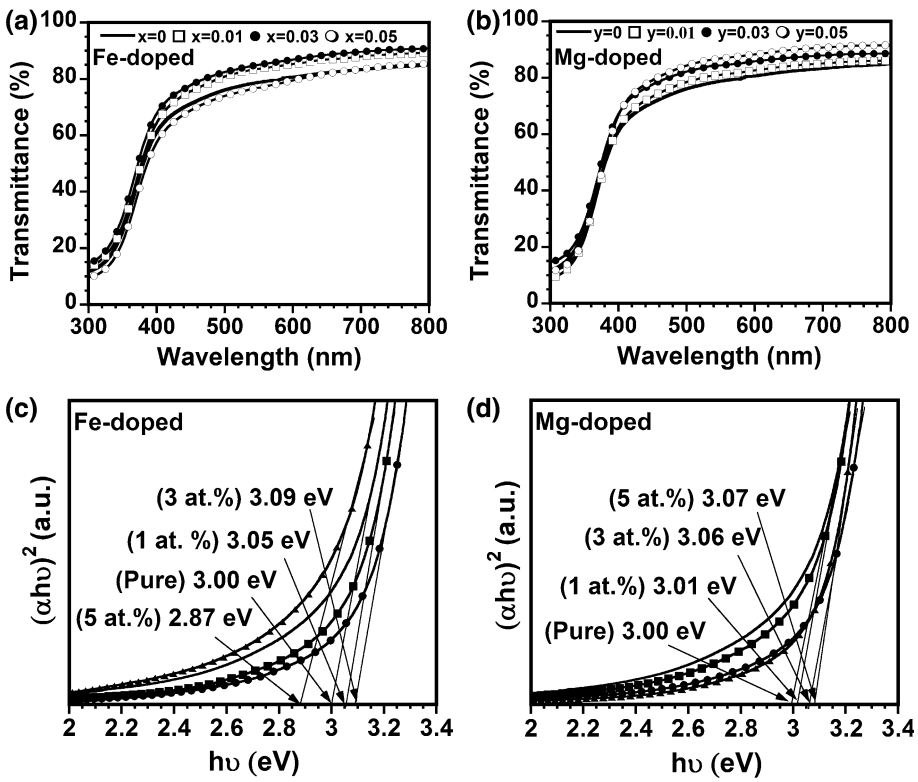


Fig. 3 The room temperature UV–visible transmittance spectra of the as-precipitated **a** $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and **b** $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ (x,y = 0.0, 0.01, 0.03, and 0.05) nanoparticles. The estimated direct gaps of as-precipitated **c** $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and **d** $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ (x,y = 0.0, 0.01, 0.03, and 0.05) nanoparticles

Fig. 3c, from which the bandgaps are found to be 3.00, 3.05, 3.09, and 2.87 eV, respectively for $x = 0$, 0.01, 003 and 0.05. The value of Eg corresponding to undoped $CuCrO_2$ is well matched to those reported in literature [31, 44]. The blue- or red-shift of Eg is generally affected by three effects, namely, the quantum size effect, the surface effect, and the interfacial polaron effect arising from the electron–phonon coupling. With the increasing particle size of semiconductors, the weakened quantum size effect and surface effect lead to a red-shift of Eg, whereas the decreased electron–phonon coupling coefficient will induce a blue-shift [45]. Thus, the optical bandgap is proportional to the inverse size of the nanoparticles because of the quantum size effect [46, 47]. So in our case, the blue-shift of Eg up to a certain Fe-concentration is probably occurs due to the former two effects, which overcomes the last effect.

The optical transmission spectra of $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ nanoparticles are investigated within the wavelength of 200–1000 nm, and the results are shown in Fig. 3b, d. The transmission in the visible region increases as the Mg-concentration increases. The transmittance was increased from 83 to 91 % at the wavelength of 700 nm when y was increased from 0.0 to 0.03. The increase in transmittance with Mg-doping can be ascribed to the replacement of Cr^{3+} with Mg^{2+} which reduces the amount of absorbed light due to the d–d transition of Cr^{3+} result in higher transmission of the doped nanoparticles [7, 28, 40, 48]. In contrast to 5 at% Fe-doping, which decreased the transmittance slightly, the nanoparticles exhibit an improved transmittance for the same amount of Mg-doping. This result indicates that the observed $MgCr_2O_4$ spinel phase is still in negligible amount to overcompensate the beneficial effect of Cr^{3+} substitution. The $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ relation of $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ is given in Fig. 3d, from which the bandgaps are found to be 3.00, 3.01, 3.06, and 3.07 eV respectively for $y = 0$, 0.01, 0.03 and 0.05. These values are consistent with the earlier reports on Mg-doped $CuCrO_2$ [13, 14, 38] and the blue-shift of Eg with increasing Mg concentration is due to the decrease in the average particles size as discussed above for Fe-doping.

The electrical properties of sintered $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ were studied using the the two probe method in the temperature range of 30–100 °C. Figure 4a, b shows the temperature dependence of electrical resistivity for different doping ratio of Fe- and Mg in $CuCrO_2$ pellets, respectively in comparison with the undoped sample. All samples were pelletized and sintered at 1150 °C for 24 h in air. According to Fig. 4a, b, for the sintered pellets, regardless of the composition, the electrical resistivity decreases with the increase in measuring temperature, indicating a semiconducting behavior. As seen from Fig. 4a, the electrical resistivity of $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ first decreases and then increases with increasing Fe concentration. The resistivity of $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ pellets are 11.8, 10.0, 6.4, and 11.0 kΩ cm at room temperature for $x = 0$, 0.01, 0.03 and 0.05, respectively. It is clear that the lowest room temperature resistivity was achieved for 3 at% Fe-addition, with ~50 % reduction, from 11.8 to 6.4 kΩ cm. Similar enhancement in conductivity with Fe-doping was also reported for PLD deposited $CuCrO_2$ thin films [20]. Contrary to these findings, for low temperature regime, Hayashi et al. [22] reported a slight decrease of electrical conductivity for bulk samples sintered at 1200 °C for 12 h in air. Resistivity measurements of Mg-doped samples revealed a similar fashion and the room temperature electrical resistivity of $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ first decrease and then slightly increase with increasing Mg concentration. The electrical resistivity of $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ pellets are 11.8, 0.94, 0.068 and 0.22 kΩ cm at room temperature for $y = 0$, 0.01, 0.03, and 0.05, respectively. The results indicate that the Fe- and Mg-doped samples show a higher electrical conductivity than $CuCrO_2$ by a factor of 2 and 166 at room temperature. This shows that both the Fe and Mg serves as a p-type dopant in the $CuCrO_2$ matrix and the resistivity appears to saturate for x and $y = 0.03$, suggesting that the solid solubility limit may have been

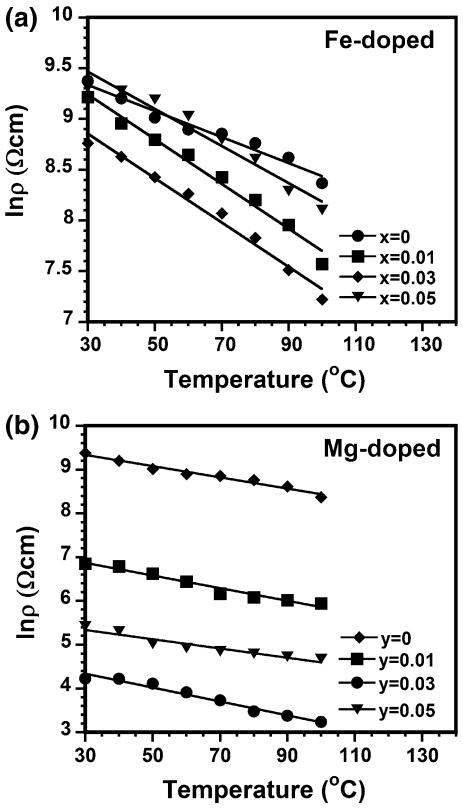


Fig. 4 Temperature dependence of resistivity for **a** $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ and **b** $Cu(Cr_{1-y}Mg_y)O_2$ (x,$y = 0.0$, 0.01, 0.03, and 0.05) pellets sintered at 1150 °C for 24 h in air

reached in sintered samples. Decrease in electrical resistivity above certain doping concentrations is common and was observed in many other bulk and thin film studies and attributed to the onset of compensating donor defects [38, 49]. Guilmeau et al. [49] showed that monotonic decrease in resistivity continue for doping level up to 3 at% Mg and reported that the resistivity-temperature curve became independent of doping ratio above this concentration. This was attributed to the solubility limit of the dopant in the structure and formation of the spinel phases. The formation of Fe- and Mg-based spinels for the sintered pellets was also evident from XRD and scanning electron microscopy (SEM) examinations (the data is not presented here) for the current study.

As it is well known, for the Cu-based delafossite oxides, substitution of a divalent cation such as Mg^{+2} for Cr^{+3} enhances the carrier concentration of the system. If the increase in carrier concentration overcomes with the decrease in carrier mobility this yields an increase in total conductivity [13]. In case of a trivalent cation doping such as Fe^{+3} due to the same valence with Cr^{3+}, no holes will be produced. Nevertheless, due to the larger ionic size of Fe^{+3}, more interstitial oxygen atoms inserted into the lattice of $CuCrO_2$, again results in an increased carrier concentration [16, 20, 22]. Similarly, if the increase of carrier concentration outmatches the decrease of carrier mobility, this gives rise to an increase in the *p*-type conductivity. The discussion given above may indicate that for the current study the increase in the carrier concentration is much and decrease in the carrier mobility is less for 3 at% Mg addition, while in case of Mg-doping the achieved conductivity is much higher compared to Fe-doped samples. Another possible reason for this result may be simply explained by comparing the activation energy (*E*a) of the two systems. Since, *E*a corresponds to the minimum energy required to transfer carriers from acceptor level to the valence band for *p*-type materials, it can be expected that the sample with the highest electrical conductivity have to present the minimum *E*a value [50]. In order to confirm this, an Arrhenius plot of log σ versus 1000/T was constructed for the $x,y = 0.03$ samples and is presented in Fig. 5. The linear relationship in the measured temperature range indicates that the conductivity is thermally activated for both samples. The activation energies were estimated to be 92.5 and 45.4 meV for Fe- and Mg-doped samples, respectively based on the slope of the Arrhenius plot. The estimated activation energies are in close vicinity of the values reported on Fe-and Mg-doped $CuCrO_2$ [20, 50]. The difference between the *E*a values should be due to the different positions of Fermi level for $Cu(Cr_{0.97}Fe_{0.03})O_2$ and $Cu(Cr_{0.97}Mg_{0.03})O_2$ samples. Substitutional doping makes the Fermi level near the top of valence band leading a decrease in *E*a and carriers can be excited to the Fermi

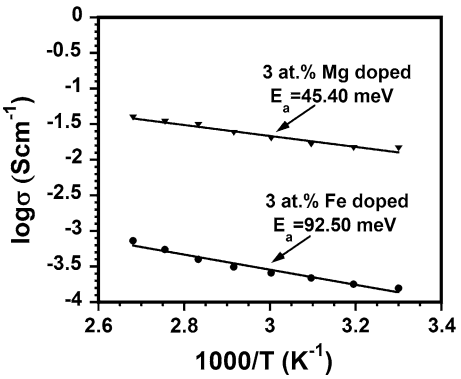


Fig. 5 logσ versus 1000/T plot of $Cu(Cr_{0.97}Fe_{0.03})O_2$ and $Cu(Cr_{0.97}Mg_{0.03})O_2$ pellets sintered at 1150 °C for 24 h in air

level from the valence band [42, 51]. It is clear that the Fermi level approached more to the top of the valence band in case of Mg-doping for the current study.

4 Conclusions

In this study, we demonstrated the effect of Fe- and Mg-doping up to 5 at% on the structural, optical and electrical properties of $CuCrO_2$ nanocrystals. Samples were produced by maintaining the solution under hydrothermal conditions at 230 °C for 60 h. Experiments were carried out under a pressure of 25 bar which is the saturated vapor pressure of water at the temperature of 230 °C. The nanoparticles were all crystallized in the rhombohedral structure. The electron microscopy examination revealed that hydrothermal synthesis led to the formation of single crystal $CuCrO_2$ nanoparticles in quasi-hexagonal shape with an average diameter of 12 nm. The minimum size was attained to be 8.5 nm for $x = 0.03$ and 7 nm for $y = 0.05$. The theoretical calculations (119 $m^2\ g^{-1}$) and BET measurements (90 $m^2\ g^{-1}$) demonstrated that the as-synthesized nanoparticles have a high surface area. All nanoparticles showed a high transmittance, >80 % at 700 nm wavelength. The optical transmittance was found to enhance with Fe-addition up to $x = 0.03$ and slightly lowered for $x = 0.05$ due to the formation of $FeCr_2O_4$ spinel phase. The corresponding optical bandgaps were determined to be 3.00, 3.05, 3.09, and 2.87 eV, respectively for $x = 0.0$, 0.01, 0.03, and 0.05. With the increase of Mg-doping concentration, the optical transmittance was gradually increased and the maximum transmission achieved was 91 % for $y = 0.05$. The optical bandgaps were estimated to be 3.00, 3.01, 3.06, and 3.07 eV, respectively for $y = 0.0$, 0.01, 0.03, and 0.05. The electrical measurements performed on sintered pellets showed that among all samples $y = 0.03$ one showed the highest electrical conductivity, where the conductivity increased almost by a factor of 166 compared to that of

pure sample. In case of $x = 0.03$, the conductivity increased by a factor of only 2. The difference between the electrical conductivities was explained by comparing the activation energy for each system. All samples behaved like semiconductors, and the thermally activated energies for $Cu(Cr_{0.97}Mg_{0.03})O_2$ and $Cu(Cr_{0.97}Fe_{0.03})O_2$were found to be 45.40 and 92.5 meV, respectively. In summary, based on Fe^{3+}/Mg^{2+} substitution for Cr^{3+} the $x,y = 0.03$ nanoparticles exhibit the most promising properties, combining reduced crystallite size and high surface area with high transmittance and enhanced conductivity; therefore can be considered as suitable materials for diluted magnetic semiconductor, catalyst, gas sensing and photo-catalytic applications.

Acknowledgments Support for this work is provided by the Scientific Research Foundation (BAP) of Selçuk University (Project Number 14401104),TUBITAK MAG (Project Number 214M410) and Academic Staff Training Program (ÖYP) (Project Number 2013-ÖYP-087) which authors gratefully acknowledge.

References

1. A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Prog. Cryst. Growth Charact. **50**, 52 (2005)
2. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature **389**, 939 (1997)
3. S. Nandy, A. Banerjee, E. Fortunato, R. Martins, Rev. Adv. Sci. Eng. **2**, 273 (2013)
4. B. Szyszka, W. Dewald, S.K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittinger, S. Ulrich, Curr. Appl. Phys. **12**, 2 (2012)
5. M. Neumann-Spallart, S.P. Pai, R. Pinto, Thin Solid Films **515**, 8641 (2007)
6. H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, J. Electroceram. **4**, 407 (2000)
7. S. Götzendörfer, C. Polenzky, S. Ulrich, P. Löbmann, Thin Solid Films **518**, 1153 (2009)
8. H.F. Jiang, X.B. Zhu, H.C. Lei, G. Li, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun, Y.K. Fu, Thin Solid Films **519**, 2559 (2011)
9. S.Y. Zheng, G.S. Jiang, J.R. Su, C.F. Zhu, Mater. Lett. **60**, 3871 (2006)
10. H.-Y. Chen, C.-C. Yang, Surf. Coat. Technol. **231**, 277 (2013)
11. T. Elkhouni, M. Amami, C.V. Colin, P. Strobel, A.B. Salah, J. Magn. Magn. Mater. **330**, 101 (2013)
12. T. Okuda, T. Onoe, Y. Beppu, N. Terada, T. Doi, S. Miyasaka, Y. Tokura, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 890 (2007)
13. Y. Wang, Y. Gu, T. Wang, W. Shi, J. Alloys Compd. **509**, 5897 (2011)
14. T.-W. Chiu, S.-W. Tsai, Y.-P. Wang, K.-H. Hsu, Ceram. Int. **38**, 673 (2012)
15. R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate, J. Appl. Phys. **89**, 8022 (2001)
16. X. Zhou, F. Lin, W. Shi, A. Liu, J. Alloys Compd. **614**, 221 (2014)
17. M. Amami, C.V. Colin, P. Strobel, A.B. Salah, Phys. B **406**, 2182 (2011)
18. F. Lin, W. Shi, A. Liu, J. Alloys Compd. **529**, 21 (2012)
19. C. Gao, F. Lin, X. Zhou, W. Shi, A. Liu, J. Alloys Compd. **565**, 154 (2013)
20. F. Lin, C. Gao, X. Zhou, W. Shi, A. Liu, J. Alloys Compd. **581**, 502 (2013)
21. K. Park, K.Y. Ko, H.C. Kwon, S. Nahm, J. Alloys Compd. **437**, 1 (2007)
22. K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, T. Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 59 (2008)
23. Z. Deng, X. Fang, D. Li, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, G. Meng, X. Zhu, J. Alloys Compd. **484**, 619 (2009)
24. Y. Ma, X. Zhou, Q. Ma, A. Litke, P. Liu, Y. Zhang, C. Li, E.J.M. Hensen, Catal. Lett. **144**, 1487 (2014)
25. S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Sol. Energy **80**, 272 (2006)
26. D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, J. Mater. Chem. **22**, 24760 (2012)
27. X.B. Xu, J. Cui, J.B. Han, J.P. Zhang, Y.B. Zhang, L. Luan, G. Alemu, Z. Wang, Y. Shen, D.H. Xiong, W. Chen, Z.H. Wei, S.H. Yang, B. Hu, Y.B. Cheng, M.K. Wang, Sci. Rep-UK. **4**, 3961 (2014)
28. D.H. Xiong, W.J. Zhang, X.W. Zeng, Z. Xu, W. Chen, J. Cui, M.K. Wang, L.C. Sun, Y.B. Cheng, Chemsuschem **6**, 1432 (2013)
29. J. Wang, P. Zheng, D. Li, Z. Deng, W. Dong, R. Tao, X. Fang, J. Alloys Compd. **509**, 5715 (2011)
30. T.-W. Chiu, Y.-T. Chen, Ceram. Int. **41**, 407 (2015)
31. S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, X. Zhu, J. Cryst. Growth **310**, 5375 (2008)
32. M. Miclau, D. Ursu, S. Kumar, I. Grozescu, J. Nanopart. Res. **14**, 1110 (2012)
33. D. Friedrich, C. Wockel, S. Küsel, R. Konrath, H. Krautscheid, R. Denecke, B. Abel, Am. J. Nano Res. Appl. **2**, 53 (2014)
34. D.H. Ursu, M. Miclău, R. Bănică, I. Grozescu, Phys. Scripta. **T157**, 014053 (2013)
35. A. Maignan, C. Martin, R. Fresard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hebert, M. Poienar, D. Pelloquin, Solid State Commun. **149**, 962 (2009)
36. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976)
37. A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, P. Tailhades, J. Mater. Chem. C **3**, 6012 (2015)
38. P.W. Sadik, M. Ivill, V. Craciun, D.P. Norton, Thin Solid Films **517**, 3211 (2009)
39. Y. Ono, K.-I. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 1071 (2007)
40. R. Bywalez, S. Gotzendorfer, P. Lobmann, J. Mater. Chem. **20**, 6562 (2010)
41. V.M. Ustyantsev, V.P. Marevich, G.G. Lopachok, Inorg. Mater. **16**, 496 (1980)
42. D. Li, X.D. Fang, Z.H. Deng, W.W. Dong, R.H. Ta, S. Zhou, J.M. Wang, T. Wang, Y.P. Zha, X.B. Zhu, J. Alloys Compd. **486**, 462 (2009)
43. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971)
44. R.S. Yu, D.H. Hu, Ceram. Int. **41**, 9383 (2015)
45. K. Oshiro, K. Akai, M. Matsuura, Phys. Rev. B **59**, 10850 (1999)
46. N. Goswami, D.K. Sharma, Phys. E **42**, 1675 (2010)
47. Y. Kayanuma, Phys. Rev. B **38** 9797 (1988)
48. S. Gotzendorfer, P. Lobmann, J. Sol-Gel Sci. Technol. **57**, 157 (2011)
49. E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinel, S. Hebert, R. Fresard, A. Maignan, Solid State Commun. **151**, 1798 (2011)
50. Q.G. Meng, S.F. Lu, S.H. Lu, Y. Xiang, J. Sol-Gel Sci. Technol. **63**, 1 (2012)
51. N.K. Liu, B.S. Zhu, J.S. Luo, *Semiconductor Physics* (Electronic Industry Press, Beijing, 2008)

Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 16, No. 5, pp. 648~655 (2015)

J O U R N A L O F
Ceramic Processing Research

Production of $CuAlO_2$ in powder, bulk and nanofiber forms

İsmail Cihan KAYA*, Cağla CETİN, Hurşit Safa AYDIN, Zeynep KATIRCIOĞLU, Burak Zafer BÜYÜKBEKAR, Mustafa Selman YAVUZ, Mesut UYANER, Volkan KALEM and Hasan AKYILDIZ
Department of Metallurgical and Materials Engineering, Selcuk University, 42075, Konya-Turkey

A study was carried out on the production of $CuAlO_2$ by using 3 different production routes namely, hydrothermal synthesis, conventional solid state reaction and electrospinning process. For hydrothermal synthesis, commercially available metal salts, Cu_2O powder and chemically precipitated CuO nanoparticles were used as precursors. Bulk $CuAlO_2$ samples were prepared via solid state reaction route by ball milling and high temperature sintering of CuO and Al_2O_3 powders. $CuAlO_2$ ceramic mats were synthesized by electrospinning process with the assistance of polyvinylpyrolidone, as a template polymer. Highly crystalline mesh structured fibers were obtained after sintering of polymer/equal moles of copper chloride and aluminum nitrate composite in air. In the current work, solid state reaction and electrospinning processes yielded phase pure $CuAlO_2$ in hexagonal symmetry. On the other hand, products obtained from hydrothermal synthesis were CuO, Cu_2O and Al(OOH), which did not yield $CuAlO_2$ under current experimental conditions. Detailed qualitative X-ray diffraction analysis revealed the need of specific ionic species in the solution within a narrow temperature-composition-pH window to obtain phase pure $CuAlO_2$ employing hydrothermal conditions.

Key words: $CuAlO_2$, p-TCO, Hydrothermal synthesis, Solid state reaction, Electrospinning process.

Introduction

Today the need for wide band gap semiconductors is increasing due to increase in the use of optoelectronic devices in practical applications. Transparent conductive oxides (TCOs) combine electrical conductivity and optical transparency in the same material. Thanks to these properties they are being used extensively in solar cells, flat panels, electromagnetic shielding, light emitting diodes and heat sources [1]. These well-known and widely used TCOs are mostly based on tin-, indium-, and zinc-oxide [2] and all are n-type semiconductors. Since the discovery of p-type conductivity in a highly transparent thin film of copper aluminum oxide ($CuAlO_{2+x}$) [3] a considerable effort has been spent on the production of p-type TCOs and great progress has been achieved on the synthesis conditions. Among these TCOs, $CuAlO_2$ is the first and most popular one due to high transparency in visible region and good conductivity [4], in addition, it has also promising photovoltaic [5], gas sensing [6], and thermoelectric [7] properties. Therefore, $CuAlO_2$ and other p-type TCO materials have attracted considerable scientific and technological attention.

Up to now, the preparation of $CuAlO_2$ thin films has mainly been carried out by vacuum based techniques including pulsed laser deposition [8-10], sputtering [11-13], and chemical vapor deposition [14, 15]. Conventional solid state synthesis, hot pressing and pulsed electric current sintering was employed to obtain bulk samples of $CuAlO_2$ for the purpose of understanding the origin and details of thermoelectricity [16-18]. Sol-gel processing was also used extensively as an alternative and competitive approach to prepare thin films of copper aluminum oxide during the last decade [19-23]. Electrospinning process (employing polyvinyl alcohol as a template polymer) and ion exchange mechanism were shown to be suitable methods to obtain nanofibrous mats and powders of $CuAlO_2$, respectively [24, 25]. Although hydrothermal method provides the advantage of production close to ambient temperatures, there are only a few studies exist in literature focusing on the production of $CuAlO_2$ based on hydrothermal treatment [26-29] and only 2 of them has been reported with conversion efficiency above 95% [28, 29]. Further, the reaction/precipitation temperature in these 2 studies was above 350 ^oC, which generally requires special sealing gaskets and highly corrosion resistant hydrothermal vessels. The difficulty in the production of $CuAlO_2$ with this method is probably due to the problems encountered on the stabilization of the valency of the copper ion in the monovalent (Cu^+) state in the solution, [30] which makes hydrothermal synthesis of $CuAlO_2$ far from reproducibility at low temperatures.

Based on the above observations, in an effort to develop $CuAlO_2$ in different forms for different kind of applications, the current study was undertaken on powder, bulk and nanofiber processing The paper reports the results for 3 different production methods namely,

*Corresponding author:
Tel : +90-332-223-2051
Fax: +90-332-241-0635
E-mail: kaya@selcuk.edu.tr

hydrothermal synthesis, conventional solid state sintering and electrospinning process using a variety of precursors.

Experimental Procedure

Hydrothermal synthesis

Hydrothermal reactions were carried out in a custom-made high pressure vessel equipped with a 150 mL PTFE liner, heating system, temperature controller, and pressure gauge. The system is capable of carrying out experiments up to 250 °C under 100 bar pressure. Temperature of the solution can be measured directly with a K-type thermocouple that was immersed into the system. In this part of the study 23 runs were performed in total. Some of the selected reaction conditions are summarized in Table 1. 4 series of experiments were performed using commercially available chemical reactants, Cu_2O powders and chemically precipitated CuO nanoparticles as precursors. Chemical reagents used in the experiments are of analytical grade and used without further purification.

In the first set of experiments (runs 1, 2 and 3), the solution was prepared by using *copper nitrate hemipentahydrate* ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$-98%) and *aluminum nitrate nonahydrate* ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$-99%) as metal sources and *sodium hydroxide* (NaOH-99%) pellets as a mineralizer. For run 3, *formic acid* (CH_2O_2 -98%) was also added into the solution as a reducing agent to control the chemical state of copper under hydrothermal conditions [28, 31]. First, metal sources were mixed and dissolved in deionized water. During stirring process, some amount of NaOH pellets and formic acid were added to the solution. After complete dissolution of the precursors, the solution was transferred to the hydrothermal unit and heating/holding steps were performed as given in Table 1.

In the second set of hydrothermal experiments (runs 4 and 5), commercial Cu_2O powders (–200 mesh, 99%) and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ were used as metal sources. First, the Al-source was dissolved in deionized water. During stirring process, Cu_2O powders were added slowly into the solution to provide a complete dispersion. Finally, NaOH pellets were dissolved and the solution was transferred to the hydrothermal unit.

For runs 6 and 7 the so called "teflon pouch" method was adapted from literature [27]. For this set of experiments certain amount of precursors and NaOH were weighed and placed in a 1.0 mm thick walled teflon cup. This cup was sealed with an Al-foil on top and placed into the hydrothermal unit filled with 70 mL of deionized water. Hydrothermal vessel was sealed and first heated to 150 °C at a rate of 10 °C/min and held for 4 h at this temperature to allow the permeation of water into the teflon cup. This was followed by a higher temperature step performed for 48 h according to Table 1.

In the fourth set of hydrothermal experiments, initially CuO nanoparticles were obtained by chemical precipitation method described in detail elsewhere [32] and these nanoparticles were used as a copper source in the solution for hydrothermal treatment. In a typical synthesis for CuO, first 4 mmol of *copper acetate monohydrate* ($Cu(OOCCH_3)_2.H_2O$- > 98%) and 1 mL *glacial acetic acid* (CH_3COOH- > 99.5%) were mixed with 200 mL deionized water. The turquoise colored solution was rapidly heated to 95 °C by using a hot plate and held 10 min at this temperature. Simultaneously, 0.75 g of NaOH was dissolved in 20 mL of deionized water at room temperature and mixed by pouring into the boiling solution under vigorous stirring. Although, the dark brown precipitates formed immediately after the

Table 1. Reaction conditions used for hydrothermal synthesis.

Run no	Precursors						Temperature (°C)	Time (h)
	$Cu(NO_3)_2$ (mmol)	$Al(NO_3)_3$ (mmol)	CuO (nanoparticles) (mmol)	Cu_2O (com. pow.) (mmol)	CH_2O_2 (mL)	NaOH (g)		
1	15	15				10	220	60
2	15	15				13	220	60
3	15	15			5.7	6	220	60
4		15		7.5		6	220	60
5		15		7.5		10	220	60
6		10		5		1.4	150	4
							220	48
7		10		5		2.8	150	4
							220	48
8		1	1				215	24
9		1	1		0.4		215	24
10		1	1		0.4	0.082	215	24
11		1.9	1.9		0.71	0.154	215	48

addition of NaOH, the solution was stirred further and held at 95 °C for the next 15 min before cooling. After being kept 6 h at room temperature, the precipitate was collected by centrifuging and rinsed with distilled water and ethanol, respectively. Finally, CuO nanoparticles were dried at 80 °C in an oven for 12 h. Solutions for hydrothermal synthesis were prepared by dissolving $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 15 mL deionized water and dispersion of CuO nanoparticles in 10 mL deionized water in separate beakers. Then these 2 solutions were mixed and stirred for 50 min. At this instance, initially CH_2O_2 and after 5 min NaOH pellets were added to the solution. After being stirred for 1 h in total, the solution was transferred to hydrothermal vessel and experiments were performed according to the conditions mentioned in Table 1.

In hydrothermal experiments the total volume of the solutions was fixed to 100 mL for all runs, except runs 6 and 7. For these runs the amount of water inside the system was 70 mL. For all experiments, hydrothermal system was cooled down to room temperature naturally. The precipitates were centrifuged and washed with deionized water and then the product was dried at 80-85 °C in an oven for an overnight.

Solid-state reaction

Bulk $CuAlO_2$ samples were synthesized via conventional solid state reaction using commercially available CuO and Al_2O_3 powders, both –200 mesh in size and with 99% purity. Appropriate amount of powder samples to provide stoichiometric $CuAlO_2$ were mixed with ethanol in a polypropylene jar and ball milled for 24 h by using 6 mm diameter ZrO_2 grinding media. Ball milling was carried out with a ball-to-powder ratio of 20. The milled powders were dried in an agate mortar under continuous hand grinding/mixing and calcined in an alumina crucible at 500 °C in air for 3 h to remove organic residues and then at 800 °C for a dwell time of 2 h. The calcined powders were cooled down to room temperature and compacted by uniaxial pressing under a pressure of 20 MPa to obtain bulk pellets. These compacts were heated to 1200 °C at a rate of 10 °C/min and sintered for 24 h in air and then furnace cooled. Some samples were prepared by repeating the milling and calcination steps more than 2 times and finished with sintering again at 1200 °C.

Electrospinning process

$CuAlO_2$ nanofibrous mats were prepared by electrospinning of a solution typically containing 5 mmol Cu $(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$, 5 mmol *aluminum chloride hexahydrate* ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$-99%), 1.0 g *polyvinylpyrolidone* (PVP, $Mw = 1.3 \times 10^6$) as a template polymer and 10 mL of deionized water. Aluminum chloride was dissolved into water first, and then copper acetate was added and mixed for 1 h to obtain a clear solution. PVP was added to this solution under vigorous stirring to achieve a complete homogenous mixture. After stirred for 5 h at room temperature, the viscous solution was transferred to a syringe having a 22 gauge stainless steel needle. The tip was electrified using a high-voltage DC supply (Spellman SL30) under an applied voltage of 15 kV. The solution was pumped continuously using a syringe pump (KD Scientific) at a rate of 0.1 mL/h. The fibers were collected on an aluminum foil placed at a distance of 15 cm from the needle tip. The product was dried in an oven for 12 h at 90 °C under vacuum and heat treated at 400 °C in air for 5 h to remove organics. The pretreated dark colored nanofibrous mats were peeled off the substrate foil, placed in an aluminum crucible and heated to 1100 °C at a heating rate of 10 °C/min and kept in this temperature for 5 h. Light gray product was collected after furnace cooling to room temperature. Sintered mats were hand ground into powder form in an agate mortar for XRD measurements.

In the current work, all products (as-precipitated, as sintered or as-heat treated) were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a BRUKER D8 ADVANCE diffractometer operating at 40 kV, 40 mA. Measurements were taken in Bragg-Brentano mode with Cu-Kα ($\lambda = 1.54$ Å) radiation. The scanning speed was set 2 °/min from 20 to 80 °. The microstructure of the samples was investigated by using a SM Zeiss LS-10 scanning electron microscope (SEM).

Results and Discussions

Hydrothermal synthesis

In this work, hydrothermal reaction conditions are summarized in Table 1. X-ray diffraction patterns of the obtained precipitates are given in Figure 1(a-d). Hydrothermal synthesis as a function of NaOH and CH_2O_2 was performed at 220 °C for a reaction time of 60 h and 20 bar pressure, in order to investigate the effect of NaOH and CH_2O_2 on the formation of $CuAlO_2$ from $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. As shown in Figure 1(a,a), product with 10 g NaOH was single phase CuO (JCPDS card no: 48-1548) and as NaOH was increased to 13 g, a partial reduction reaction occurred yielding Cu_2O. As a result Cu_2O peaks (JCPDS card no: 05-0667) appeared in the pattern in addition to CuO peaks, Figure 1(a,b). No peaks related to aluminum compounds are observed in the patterns; however, this does not rule out the existence of amorphous material. A similar observation was also reported in literature [28]. On the other hand, with the addition of formic acid, the chemistry of the precipitates showed a significant change. As seen in Figure 1(a, c) the pattern covers phases of Cu_2O, Cu and AlOOH, (Cu; JCPDS card no: 04-0836 and AlOOH; JCPDS card no: 21-1307). This implies that addition of CH_2O_2 leads to reduction of CuO to Cu. It

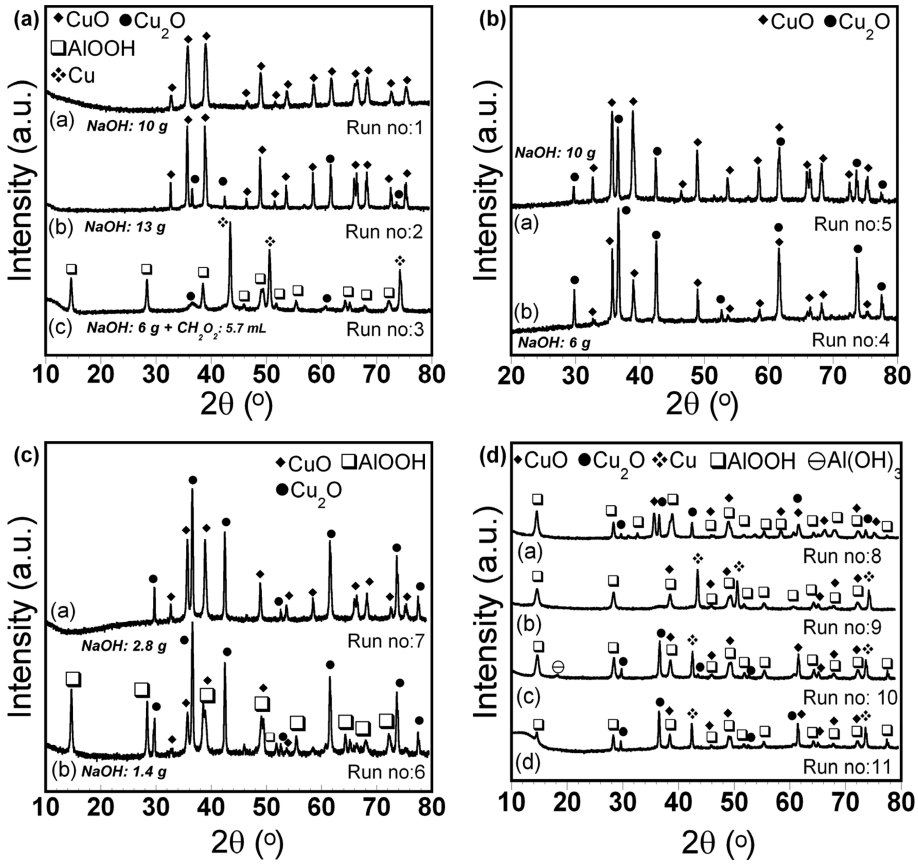


Fig. 1. XRD patterns of products obtained from hydrothermal synthesis with precursors, (a) 15 mmol $Cu(NO_3)_2$ + 15 mmol $Al(NO_3)_3$, (b) 10 mmol $Al(NO_3)_3$ + 5 mmol Cu_2O, (c) 15 mmol $Al(NO_3)_3$ + 7.5 mmol Cu_2O, (d) 1 mmol $Al(NO_3)_3$ + 1 mmol CuO nanoparticles.

also shows that CH_2O_2 plays an important role on the formation of crystalline AlOOH in the presence of some NaOH, via increasing the stability of this compound under hydrothermal conditions employed. Similar runs with different amounts of NaOH and formic acid were also performed however the results which are not given here yielded similar end products without $CuAlO_2$ formation.

Figure 1(b) shows XRD data for the products obtained from Cu_2O powders and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ after 60 h of hydrothermal reaction at 220 °C. As shown in Figure 1(b,a), products with 10 g NaOH are only Cu_2O and CuO. This result indicates occurrence of a partial oxidation reaction yielding CuO. It is believed that the observed oxidation stems from the presence of the nitrate in the Al-source which acts as an oxidizer [24]. In case of 6 g NaOH addition, oxidation to CuO could still be observed but with decreased amount of CuO formation, Figure 1(b, b). Similarly, Figure 1(c) shows XRD data for the products obtained from Cu_2O powders and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ via teflon pouch method. The X-ray pattern with 2.8 g of NaOH addition reveals the formation of CuO. This is consistent with the X-ray results obtained above from runs 4 and 5, Figure 1(c, a). There are still intense peaks belonging to Cu_2O in the pattern after 48 h of hydrothermal reaction at 220 °C, indicating only partial oxidation reaction and transformation to CuO. With lower NaOH concentrations, the same phase distribution was observed, but in this case, the intensity of CuO peaks are significantly lower as seen in Figure 1(c, b). In addition, there are peaks belonging to AlOOH, which demonstrates the higher tendency of boehmite precipitation at lower NaOH concentrations.

For runs 8-11, chemically precipitated CuO nanoparticles were used as copper source in the solution as mentioned above in the experimental section. XRD data and SEM image of the as-precipitated CuO nanoparticles are given in Figures 2(a) and 2(b), respectively. The XRD pattern in Figure 2(a) identifies that the product is monoclinic CuO (JCPDS 48-1548, Tenorite). The SEM image given in Figure 2(b) suggests formation of CuO particles in nanometer sizes with equiaxed morphology. Sizes of the nanoparticles as measured by SEM indicate a narrow distribution changing from 10 to 40 nm diameter. These nanoparticles were subjected to hydrothermal synthesis in the presence of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ as aluminum metal source. NaOH and CH_2O_2 amounts were changed as given in Table 1. Figure 1(d,a) refers to an XRD pattern of sample without NaOH and CH_2O_2. According to XRD analysis, without NaOH and CH_2O_2, CuO was partially reduced to Cu_2O and Al-precipitates as AlOOH. When only CH_2O_2 was used, almost all CuO reduced to

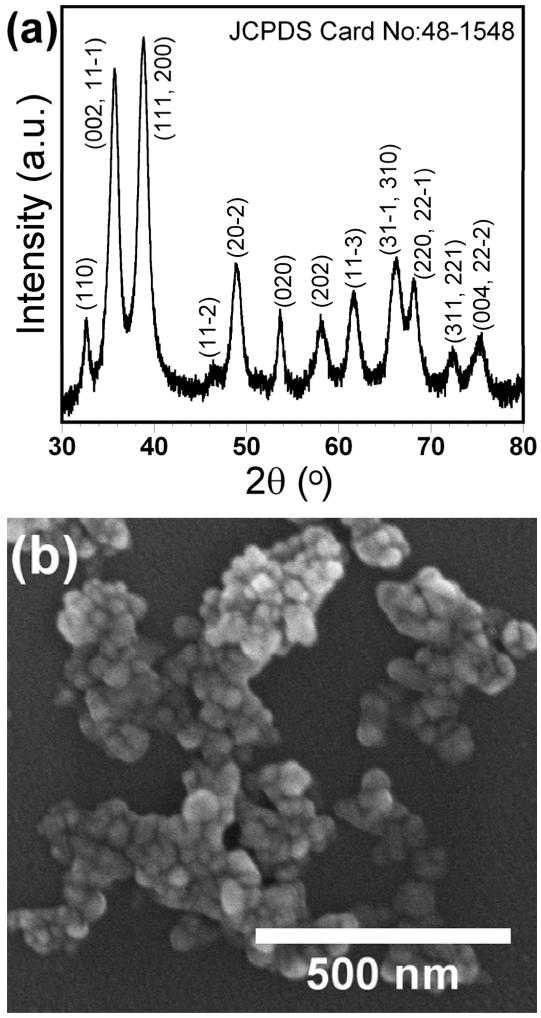


Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) SEM image of chemically precipitated CuO nanoparticles.

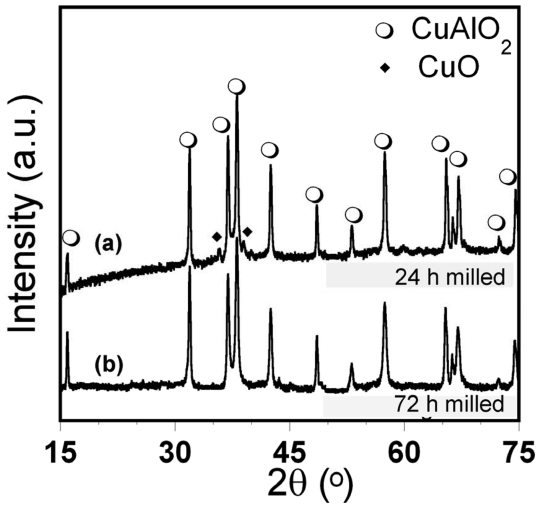


Fig. 3. XRD patterns of sintered bulk $CuAlO_2$ pellets (a) 24 h ball-milled, 800 °C calcined, 1200 °C sintered, (b) ball-milled and calcined for 3 times followed by 1200 °C sintering. Note that CuO phase still exists in (a).

metallic Cu.

Figures 1(d,c) and 1(d,d) represents the effect of reaction time on the final phase distribution of the product. The diffractogramme after 24 h of reaction at 215 °C, covers phases of CuO, Cu_2O, Cu and AlOOH, Figure 1(d,c). When the reaction time was increased further to 48 h, a very similar phase distribution was observed. This result shows that the reduction and oxidation reactions were almost completed within the first 24 h. After this stage stable precipitates of the aforementioned species formed, which probably inhibits the formation and precipitation of the desired $CuAlO_2$ phase.

Solid-state reaction

Bulk $CuAlO_2$ pellets were produced via conventional solid state reaction by using commercially available Cu_2O and Al_2O_3 powders. Figures 3(a) and 3(b) shows X-ray diffraction data of these pellets after sintering. Figure 3(a) represents the phase distribution in the sample after 24 h of milling, 2 h calcination at 800 °C and 24 h sintering at 1200 °C. The circles on the pattern refer to $CuAlO_2$ peaks (JCPDS card no: 75-2356). On the other hand, there are still small peaks belonging to CuO appears in the pattern, indicating the formation of CuO as a secondary phase. Formation of such side phases is a common problem also reported in literature during the production of $CuAlO_2$ via solid state reaction route [16, 33]. Secondary phases are generally not desired in p-type TCOs due to their low electrical conductivity which yields a decreased conductivity of the final product [34]. In a recent study, bypassing of calcination step showed to be an effective way on the elimination of these side phases [17]. In the current work, the secondary phase (i.e., CuO) was eliminated by repeating the milling and calcination steps for 3 times. Once the sample was milled and calcined at 800 °C for 2 h, it was crushed and milled again and then calcined at 800 °C. This process repeated once more prior to final sintering at 1200 °C. The X-ray data belonging to this sample is given in Figure 3(a). All peaks on the pattern are well matched with single phase $CuAlO_2$. No peaks related to CuO compound are observed in the pattern implying the formation of single phase $CuAlO_2$. The discussion given above revealed the necessity of long processing time and high energy consumption to obtain phase pure $CuAlO_2$ via conventional solid state method. In addition, contamination of the sample during milling and high temperature sintering have to be taken into consideration for this approach.

Electrospinning process

$CuAlO_2$ nanofibers were prepared by electrospinning of an aqueous solution containing metal sources and PVP. Figure 4(a) shows X-ray data of sintered $CuAlO_2$ nanofibrous mat at 1100 °C for 5 h. All the diffraction peaks can be indexed as $CuAlO_2$ in hexagonal

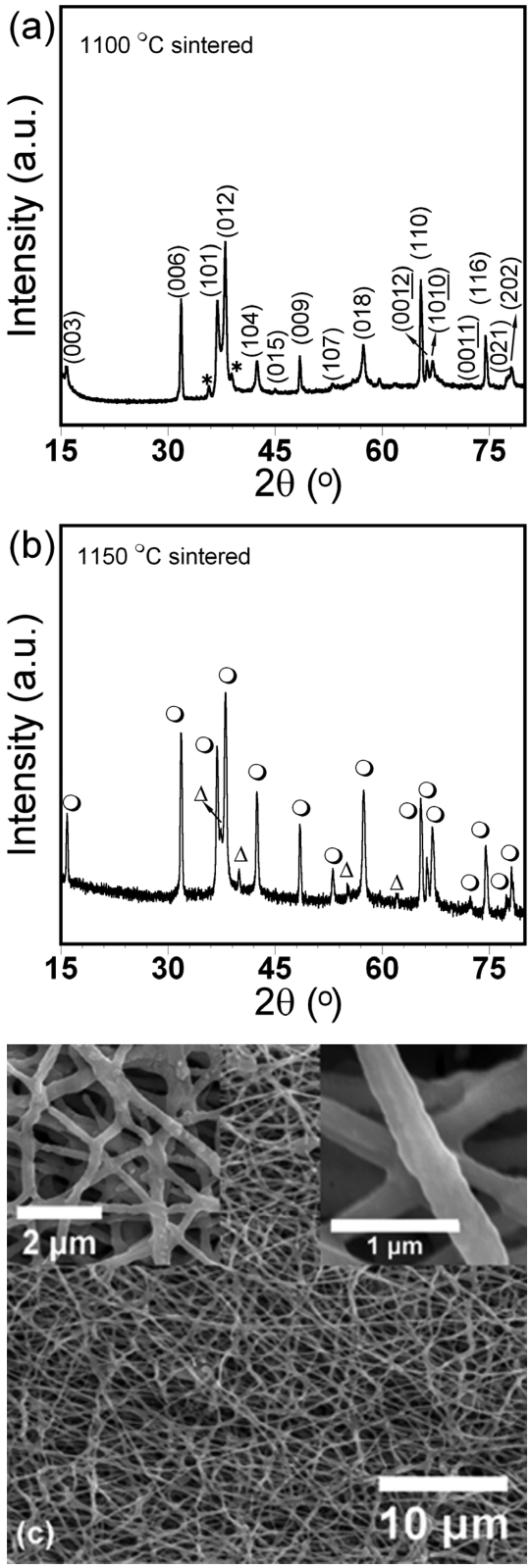


Fig. 4. XRD patterns (a) sintered 5 h at 1100 °C and (b) sintered 10 h at 1150 °C, (c) SEM image of sintered $CuAlO_2$ nanofibrous mats. Star denotes CuO, open circle and triangle both denote $CuAlO_2$ (see text for details). The inset images for (c) reveal the morphology of fibers at higher magnifications.

symmetry (JCPDS card no: 75-2356) except for very small 2 peaks marked with (*) which belongs to the CuO phase located at $2\theta = 35.5^\circ$ and 38.8°. To eliminate the retained CuO phase samples were sintered at 1150 °C for 10 h. The XRD pattern of a representative sample is given in Figure 4(b). The peaks marked with open circle belongs to $CuAlO_2$ (JCPDS card no: 75-2356). In addition, 4 more peaks located at $2\theta = 37.3^\circ$, 39.9°, 55.1° and 62.0° can be observed on this pattern. These peaks corresponds to the diffraction of (101), (102), (105) and (106) planes of $CuAlO_2$, also in hexagonal symmetry with *c*-axis equals to 11.293 Å (JCPDS card no: 75-1792). This symmetry is probably more stable at higher temperatures and sintering of the sample at 1150 °C caused an atomic rearrangement and formation of $CuAlO_2$ with a reduced *c*-axis. Zhoe et al. [24] mentioned in their study that the sintered fibers showing a prefered orientation and diffraction of (003), (006), (009) and (0012) planes exhibited stronger intensity than that of the (101) and (012) planes, which were similar to the $CuAlO_2$ films deposited on the sapphire surface. On the contrary, in our study sintering of the sample both at 1100 and 1150 °C yielded diffraction of (012) plane with the highest intensity, which was similar to the bulk $CuAlO_2$ sample obtained via solid state sintering. This difference may be emerged due to employing different kind of materials and template polymer in our and their study. Figure 4(c) presents SEM micrograph of $CuAlO_2$ nanofibers after sintering. The inset images reveals the morphology of the fibers at higher magnifications. As can be seen from the images, the electrospinning process leads to formation of a fabric like highly porous mesh structure with interconnected fibers at various lengths. The integrity of the nanofibers is preserved after sintering. The surface of the nanofibers are rather smooth. It is well known that, ceramic nanofibres obtained by electrospinning generally consist of tiny crystallites attached randomly to each other [35]. These crystallites are generally too small to observe with SEM. On the other hand, a smooth surface with lack of porosity, such as in the inset at Figure 4(c), observed at high magnifications may imply a well packed high density structure. SEM examination of sintered nanofibres also showed a size distrubition in terms of individual fiber diameter between 150-300 nm.

Conclusions

In this study, 3 different production routes were applied to obtain phase pure $CuAlO_2$. The methods employed were hydrothermal synthesis, conventional solid state sintering and electrospinning. Detailed X-ray diffraction studies of final products have shown that;

1-Under the experimental conditions employed in this work, hydrothermal treatment of various precursors did not yield any $CuAlO_2$ product. This result indicates that

the successful formation of $CuAlO_2$ under hydrothermal conditions strictly depends on the type of starting materials, pH of the solution and the temperature range applied. Considering the literature and the results obtained from this study, if temperatures around 200 °C will be used for reaction, oxide precursors have to be used and reactive species for the formation of $CuAlO_2$ have to be preserved in the solution during the heating stage. On the other hand, using commercial salts as metal precursors, the reaction temperature has to be much higher, at least equals to the critical point of the liquid phase used in the hydrothermal treatment. These results in total revealed the need of specific ionic species in the solution within a narrow temperature-composition-pH window to obtain phase pure $CuAlO_2$ employing hydrothermal conditions.

2- $CuAlO_2$ bulk samples can be produced successfully from relatively cheap oxide powders via traditional solid state sintering, and the method can easily be adapted to mass production. On the other hand, long mixing/ grinding and repeated calcination steps prior to final high temperature sintering are necessary to prevent the formation of side phases. This necessity may lead to the contamination of the sample and a significant increase in the production costs.

3-Electrospinning of an aqueous solution containing the metal precursors and PVP yielded the successful formation of a composite structure in the form of nanofibrous mat. Polycrystalline nanofibers (diameter of ~ 150-300 nm) as confirmed by XRD were formed after sintering of the calcined samples in air at 1150 °C for 10 h. SEM revealed that the sintered fibers were continuous with smooth surfaces. The highest temperature and duration of sintering are lower when compared to the temperature and time for the formation of phase pure $CuAlO_2$ via solid state reaction. The study suggests that polyvinylpyrolidone could be used as a template polymer for electrospinning of $CuAlO_2$ as it would yield well structured nanofibers. We also have shown that using of different metal precursors and template polymer in electrospinning process may result in the formation of $CuAlO_2$ with different symmetry.

Based on the current work, we have shown that solid state sintering and electrospinning methods can be used to obtain phase pure $CuAlO_2$ ceramics with high reproducibility. These approaches can be applied to produce bulk/mesh as well as powder form of the material, which may be useful for gas sensing or catalyst applications. We are currently studying on the optimization of production parameters of other delafossite oxides by electrospinning to examine their electrical and optical properties in more detail for variety of applications.

Acknowledgments

This paper was prepared from M.Sc. theses of Çağla Çetin and İsmail Cihan Kaya by using preliminary experimental results. We would like to thank Dr. Şahin Coşkun from METU for useful discussions and technical support (SEM). Funding for this work was provided by Scientific Research Foundation (BAP) of Selcuk University (Project no 13401016), which we gratefully acknowledge.

References

1. A.N. Banerjee and K.K. Chattopadhyay, Prog. Cryst. Growth. Ch. 50 (2005) 52-105.
2. T. Minami, MRS Bull 25 (2000) 38-44.
3. H. Kawazoe, M Yasukava, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature 389 [1997] 939-942.
4. S. Gao, Y. Zhao, P. Gou, N. Chen, and Y. Xie, Nanotechnology 14 (2003) 538-541.
5. K. Tonooka, H. Bando, and Y. Aiura, Thin Solid Films 445 (2003) 327-331.
6. X.G. Zheng, K. Taniguchi, and A. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1728-1729.
7. K. Koumoto, H. Koduka, and W.-s. Seo, J. Mater. Chem. 11 (2001) 251-252.
8. H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, and N. Hamada, J. Appl. Phys. 88 (2000) 4159-4163.
9. R.E. Stauber, J.D. Perkins, P.A. Parilla, and D.S. Ginley, Electrochem. Solid. St. 12 (1999) 654-656.
10. M.N. Spallart, S.P. Pai, and R. Pinto, Thin Solid Films 505 (2007) 8641-8644.
11. C.H. Ong and H. Gong, Thin Solid Films 445 (2003) 299-303.
12. N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, and F. Kaneko, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1671-1674.
13. E.M. Alkoy and P. Kelly, Vacuum 75 (2005) 221-230.
14. H. Gong, Y. Wang, and Y. Luo, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3959-3961.
15. Y. Wang and H. Gong, Chem. Vapor. Depos. 6 (2000) 285-288.
16. K. Park, K.Y. Ko, and W.-s. Seo, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2219-2222.
17. Y.-c. Liou, L.-s. Chang, Y.-m. Lu, H.-c. Tsai, and U.-r. Lee, Ceram. Int. 38 (2012) 3619-3624.
18. C. Liu and D.T. Morelli, J. Electron. Mater. 40 (2011) 678-681.
19. M. Ohashi, Y. Iida, and H. Morikawa, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 270-272.
20. K. Tonooka, K. Shimokawa, and O. Nishimura, Thin Solid Films 411 (2002) 129-133.
21. A. Banarjee, K.K. Chattopadhyay, and S.W. Joo, Physica B 406 (2011) 220-224.
22. Y. Ren, G. Zhao, and C. Zhang, J. Sol-Gel. Sci. Technol. 61 (2012) 565-569.
23. K.R. Muralli and M. Balasubramanian, Mat. Sci. Semicon. Proc. 16 (2013) 38-42.
24. S. Zhao, M. Li, X. Liu, and G. Han, Mater. Chem. Phys. 116 (2009) 615-618.
25. L. Dloczik, Y. Tomm, and R. Könenkamp, Thin Solid Films 451-452 (2004) 116-119.
26. D.Y. Shahriari, A. Barnabe, T.O. Mason, and K.R. Poeppelmeier, Inorg. Chem. 40 (2001) 5734-5735.
27. W.C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabe, T.J. Marks, and K.R. Poeppelmeier, Chem. Mater. 18, (2006) 7-20.
28. T. Sato, K. Sue, H. Tsumatori, M. Suzuki, S. Tanaka, A.K. Nakamura, K. Saitoh, K. Aida, and T. Hiaki, J. Supercrit. Fluid. 46 (2008) 173-177.

29. D. Xiong, X. Zeng, W. Zhang, H. Wang, X. Zhao, W. Chen, and Y.-b. Cheng, Inorg. Chem. 53 (2014) 4106-4116.
30. B.J. Ingram, G.B. Gonzaìlez, T.O. Mason, D.Y. Shahriari, A. Barnabeì, D. Ko, and K.R. Poeppelmeier, Chem. Mater. 16 (2004) 5616-5622.
31. H. Gao, J. Zhang, K. Liu, J. Yang, M. Wang, and W. Wang, Mater. Charact. 71 (2012) 112-119.
32. J. Zhu, D. Li, H. Chen, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, Mater. Lett. 58 (2004) 3324-3327.
33. K. Park, K.Y. Ko, and W.-s. Seo, Mater. Sci. Eng. B. 129 (2006) 1-7.
34. S. Yanagiya, N.V. Nong, J. Xu, and N. Pryds, Materials 3 (2010) 318-328.
35. A. Khalil and R. Hashaikeh, Mater. Charact. 95 (2014) 65-71.