



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$CuCrO_2$ NANO-İPLİK ÖRGÜLERİNİN ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Çağla ÇETİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2016

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

$CuCrO_2$ NANO-İPLİK ÖRGÜLERİNİN ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Çağla ÇETİN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

2016, 66 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM
Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

Bu tez çalışmasında, opto-elektronik ve foto-katalitik uygulamalara yönelik olarak p-tipi elektrik iletkenliği gösteren ve delafosit yapıya sahip $CuCrO_2$ nano-fiberlerin elektro-eğirme yöntemi ile üretimi hedeflenmiştir. Tek fazlı malzeme üretimi amacıyla çözelti hazırlama, nano-fiber toplama ve ısıl işlem basamakları optimize edilmiştir. Kompozit nano-fiberler homojen şekilde karıştırılan bakır klorür, krom nitrat ve polivinil pirolidon çözeltisinin elektro-eğrilmesi ile alüminyum altlıklar üzerinde toplanmış, önce 400 ºC'de hava ortamında kalsine edilmiş ve ardından yüksek saflıkta azot atmosferinde eş-ısıl/eş-zamanlı sinterleme koşulları altında saf $CuCrO_2$ nano-fiberler elde edilmiştir. Eş-zamanlı sinterlemede numeneler fırına oda sıcaklığında yerleştirilmiş ve arzu edilen sıcaklığa (400, 500, 600, 650 ve 700 ºC) 5 ºC/dk. Isıtma hızı ile çıkılarak bu sıcaklıklarda 1 saat boyunca akan yüksek saflıkta azot gazı altında sinterlenmiştir. Eş-zamanlı sinterleme ile $CuCrO_2$ faz oluşumunun 500 °C'de başladığı görülmüş ve 700 °C'de ısıl işlem sonucunda tek fazlı ve yüksek miktarda boşluk içeren $CuCrO_2$ nano-fiber morfolojisi elde edilmiştir. Bununla birlikte eş-zamanlı sinterleme koşulları tane irileşmesine sebep olmuş ve yapıda rastgele dağılmış hegzagonal-benzeri morfolojiye sahip iri taneler oluşmuştur. Eş-ısıl sinterlemede ise numuneler fırına 700 ºC sıcaklıkta direkt olarak sürülmüş ve farklı bekleme sürelerince (15, 30, 45 ve 60 dk.) bu sıcaklıkta yine akan yüksek saflıkta azot gazı altında sinterlenmiştir. 700 °C'de eş-ısıl sinterleme ile saf $CuCrO_2$ nano-fiberler kemer benzeri morfolojide ve nispeten daha yoğun olarak üretilmiştir. Eş-ısıl sinterleme ile plaka-benzeri tanelerin boyut ve sayısında da önemli bir azalma kaydedilmiştir. 700 °C'de 1 saat sinterlenerek üretilen nano-fiberlerin ortalama genişlikleri 150 nm, spesifik yüzey alanları 7,85 m^2/g ve optik direk bant aralığı da 2,82 eV olarak hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu üretilen malzemenin yarı-iletken davranış sergilediği görülmüştür. İletkenliğin ısıl aktive olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 0,157 eV olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Saydam iletken oksitler, $CuCrO_2$, Elektro-eğirme, Nano-fiber, Isıl işlem, Optik özellikler, Elektriksel özellikler

Bu tez çalışması, TÜBİTAK (Proje No:214M410) ve Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü (Proje No:15201028) tarafından desteklenmiştir.

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION and CHARACTERIZATION of $CuCrO_2$ NANO-FIBERS via ELECTROSPINNING PROCESS

Çağla ÇETİN

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

2016, 66 Pages

Jury
Assoc. Prof. Savaş SÖNMEZOĞLU
Asst. Prof. Dr. Volkan KALEM
Asst. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

In this study, $CuCrO_2$ nano-fibers were prepared via electrospinning process targeting optoelectronic and photocatalytic applications. Composite nano-fibers were prepared from homogeneously mixed copper chloride, chromium nitrate and polyvinylpyrrolidone solution by electrospinning and were subsequently heat treated under isochronal and isothermal annealing conditions. In the isochronal experiments, $CuCrO_2$ formation began at 500 °C. Annealing at 700 °C yielded single-phase, highly porous $CuCrO_2$ nano-fibers accompanied by the formation of large quasi-hexagonal grains. In contrast, isothermal annealing at 700 °C resulted in the formation of phase-pure $CuCrO_2$ nano-fibers with belt-like morphology and relatively higher density. A substantial decrease was observed in the size and number of plate-like grains in these nano-fibers. When the fibers were annealed isothermally at 700 °C for 1 h, the average width and specific surface area of the synthesized fibers were 150 nm and 7.85 $m^2 g^{-1}$, respectively, and the direct bandgap was 2.82 eV. The $CuCrO_2$ behaved like a semiconductor, and the thermally activated energy was approximately 0.157 eV.

Keywords: Transparent conductive oxides, $CuCrO_2$, Electrospinning, Nano-fiber, Heat treatment, Optical properties, Electrical properties,

This thesis study has been financially supported by TUBITAK (Project Number: 214M410) and by BAP of Selcuk University (Project Number: 15201028).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca çalışmaktan onur duyduğum, bilgisinden ve deneyimlerinden faydalandığım, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a,

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü öğretim üyeleri Yrd. Doç. Dr. Volkan KALEM, Doç. Dr. M. Selman YAVUZ ve Prof. Dr. Mesut UYANER'e,

Yardım ve önerilerini esirgemeyip, deneyimlerini aktaran Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümü asistanları Araş. Gör. Zeynep KATIRCIOĞLU, Araş. Gör. Gökhan ARICI ve Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümü teknisyeni Ali ÖZDOĞAN'a,

Tez çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen, iyi ve kötü günümde yanımda olup sabır gösteren, başta Hurşit Safa AYDIN ve Araş. Gör. İsmail Cihan KAYA olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Proje desteklerinden ötürü, TÜBİTAK ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüğüne (BAP),

Her zaman gösterdikleri sevgi ve güven; verdikleri maddi/manevi destek ve özveri ile bugünlere gelmemi sağlayan sevgili annem Ayten ÇETİN ve sevgili babam Vecdi ÇETİN'e,

Sonsuz sevgi ve saygıyla teşekkür ederim.

Çağla ÇETİN
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

1. GİRİŞ **1**

2. SAYDAM İLETKEN OKSİTLER: Özellikler ve Sınıflandırma **3**

2.1. n-tipi Saydam İletken Oksitler 6
2.2. p-tipi Saydam İletken Oksitler 7
2.2.1.Delafosit yapıya sahip bakır-esaslı p-tipi saydam iletken oksitler 8
2.3.Saydam İletken Oksitlerin Kullanım Alanları 9
2.4. Bakır Kromit ($CuCrO_2$) 11
2.5. Bakır-esaslı Delafositler ve Bakır Kromitin ($CuCrO_2$) Üretim Yöntemleri 11

3. MATERYAL VE YÖNTEM **19**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 19
3.2. $CuCrO_2$ Nano-Fiberlerin Üretimi 21
3.2.1. Elektro-eğirme cihazı 21
3.3. Deneysel Yöntem 22
3.3.1. Çözelti hazırlama 23
3.3.2. Nano-fiberlerin toplanması 24
3.3.3. Isıl işlemler 25
3.4. Karakterizayon 28
3.4.1. X-Işınları kırınımı (XRD) 28
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 28
3.4.3. Uv-Vis spektrofotometre 29
3.4.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri 29
3.4.5. Yoğunluk ölçümleri 29
3.4.6. İki noktalı direnç ölçüm düzeneği 30

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **32**

4.1. Yapısal Özellikler 32
4.2. Optik Özellikler 42
4.3. Elektriksel Özellikler 44

5. SONUÇLAR **48**

6. ÖNERİLER (GELECEK ÇALIŞMA) **50**

KAYNAKLAR **51**

ÖZGEÇMİŞ **58**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A : Elektrot yüzey alanı (m^2)
Å : Angström
e : Elektriksel yük (C)
E_g : Yasak bant aralığı (eV)
h : Planck sabiti ($6,62x10^{-34}$ J.s)
m_a : Asılı numune kütlesi (kg)
m_e : Elektron kütlesi ($\sim 9,10x10^{-31}$ kg)
$m_ı$: Islak numune kütlesi (kg)
m_k : Kuru numune kütlesi (kg)
n : Taşıyıcı yoğunluğu (m^{-3})
N : Birim hacme düşen serbest elektron yoğunluğu (m^{-3})
R : Direnç (Ω)
t : Kalınlık (m)
v : Frekans (Hz)
α : Optik soğurma katsayısı
ε_o : Serbest uzayın elektrik geçirgenliği ($\sim 8,854x10^{-12}$ C^2/ Nm^2)
λ : X-ışını dalga boyu (Cu-K_α=1,54 Å)
ρ : Özdirenç (Ω.m)
ρ_d : Deneysel yoğunluk (kg/m^3)
ρ_k : Ksilenin yoğunluğu (kg/ m^3)
σ : Elektriksel iletkenlik (S/m)
ω_p : Plazma frekansı (Hz)

Kısaltmalar

BET : Brauner-Emmet-Teller
CVD : Kimyasal buhar biriktirme
DMF : Dimetilformamid
EDS : Enerji-dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
LED : Işık saçan diyot
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
SİO : Saydam iletken oksit
PAN : Poliakrilo nitril
PLD : Darbeli lazer biriktirme
PVA : Polivinil alkol
PVP : Polivinil pirolidon
UV : Ultraviyole
XRD : X-ışınları kırınımı
XPS : X-ışını foto-elektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Saydam iletken oksitler (SİO) hem n-tipi hem de p-tipi elektriksel iletkenlik göstermelerinin yanında görünür bölgede sergiledikleri optik geçirgenlik özelliklerinden dolayı (Granqvist, 2007), ışık saçan diyotlar (LED), güneş gözeleri, gaz sensörleri ve fotokataliz gibi pek çok endüstri alanında kullanılmaktadır (Ginley ve ark., 2003). Ticari boyutta incelendiğinde bu endüstri pazarının büyük bir çoğunluğunu n-tipi elektriksel iletkenlik gösteren flor-katkılı kalay oksit (FTO; F:SnO_2), indiyum-katkılı kalay oksit (ITO; In:SnO_2), alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO; Al:ZnO), galyum-katkılı çinko oksit (GZO; Ga:ZnO) ve indiyum-katkılı çinko oksit (IZO: In:ZnO) gibi saydam iletken oksit malzemelerin oluşturduğu görülmektedir (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005). Bunun en temel nedeni n-tipi SİO'ların ticari uygulamalarda saydam elektrot malzeme olarak elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik gibi gereklilikleri sağlayabilmesidir (Ingram ve ark., 2004). Bu açıdan değerlendirildiğinde p-tipi elektrik iletkenliği gösteren saydam yarı iletkenler oldukça yeni bir malzeme grubudur. Bu malzemeler üzerindeki ilgi 1993'te saydam NiO ince filmlerinde p-tipi iletkenliğin rapor edilmesi ile başlamış (Sato ve ark., 1993) ve 1997'de saydam $CuAlO_{2-x}$ ince filmlerinin 1 $S.cm^{-1}$ gibi yüksek sayılabilecek değerde p-tipi iletkenlik göstermesinin keşfi ile giderek artmıştır (Kawazoe ve ark., 1997). Böylece $A^{I}M^{III}O_2$ genel formülü ile ifade edilen delafosit yapıdaki p-tipi iletken oksitler yoğun şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Uygun n- ve p-tipi ince film SİO'ların bir araya getirilmesi ''tamamıyla saydam'' opto-elektronik cihazların üretimine olanak vereceğinden, saydamlık ve p-tipi iletkenliğe sahip, geniş bant aralıklı yarı iletken bir malzemenin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu sayede saydam p-n birleşimleri, transistörler ve heterolazer uygulamaları mümkün olabilecektir. Bahsedilen bu uygulamaların ticari boyuta yayılabilmeleri için n-tipi SİO'larla uyumlu çalışabilecek, p-tipi SİO malzemelere ihtiyaç vardır.

Delafosit yapıdaki oksitler ailesine mensup olan -$CuCrO_2$ p-tipi yarı iletken oksit- sergilediği elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik nedeni ile opto-elektronik uygulamalar için yüksek potansiyele sahiptir (Nagarajan ve ark., 2001). Dahası $CuCrO_2$'nin termoelektrik (Hayashi ve ark., 2008), gaz algılama (Zhou ve ark., 2009) ve foto-elektrokimyasal (Saadi ve ark., 2006) gibi birçok uygulama için umut vaat ettiği bilinmektedir. Bahsi geçen uygulamalar için bu malzemenin nano-boyutlarda ve farklı morfolojilerde üretimi önem teşkil etmektedir. $CuCrO_2$ nano-yapıların üretimi için sol-

jel (Asemi ve Ghanaatshoar, 2014), mekanik alaşımlama-katı hal reaksiyonu (Lin ve ark., 2012) ve hidrotermal yöntem (Kaya ve ark., 2016) yaygın şekilde kullanılmaktadır. $CuCrO_2$ ve benzeri malzemelerin elektro-eğirme yöntemi kullanılarak üretimi ise oldukça yenidir (Zhao ve ark., 2009; Chiu ve Chen, 2015; Lü ve ark., 2015; Liu ve ark., 2016).

Yukarıda verilenlerden hareketle, bu tez çalışmasında $CuCrO_2$ nano-fiber örgülerinin klorür ve nitrat esaslı metal tuzları kullanılarak elektro-eğirme yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Tek fazlı $CuCrO_2$ oluşumu eş-zamanlı (izokronal) ve eş-ısıl (izotermal) sinterleme koşulları altında incelenmiştir. Araştırma sürecinde zamanın, sıcaklığın ve sinterleme atmosferinin tek fazlı malzeme oluşumuna etkisi üzerinde durulmuş ve bu çalışmadan elde edilen $CuCrO_2$ nano-fiber örgülerinin faz saflığı, boyut, morfoloji gibi özellikleri arasındaki ilişkiler ortaya koyulmuştur. Yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikler; X-ışınları kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Brauner-Emmett-Teller (BET), UV-Vis spektrometresi ve iki noktalı direnç ölçüm yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Tez çalışması altı bölümden meydana gelmektedir: I. bölümde giriş başlığı altında genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde ise saydam iletken oksitlerin özellikleri, sınıflandırılması, n-tipi ve p-tipi saydam iletken oksitler, bakır kromit, bakır kromitin üretim yöntemleri, saydam iletken oksitlerin kullanım alanları ve öneminden bahsedilmiştir. III. bölümde materyal ve yöntem başlığı altında $CuCrO_2$ nano-fiber sentezi ve karakterizasyonu ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. IV. bölümde deneysel sürecin sonunda elde edilen bulgular ve bu bulgulara dayalı tartışmalara yer verilmiştir. Çalışmanın sonuçlar kısmı V. bölümde sunulmuş ve gelecek çalışmalara dair öneriler ise VI. bölümde verilmiştir. Çalışma sürecinde yayınlanan makaleler tezin son kısmına eklenmiştir.

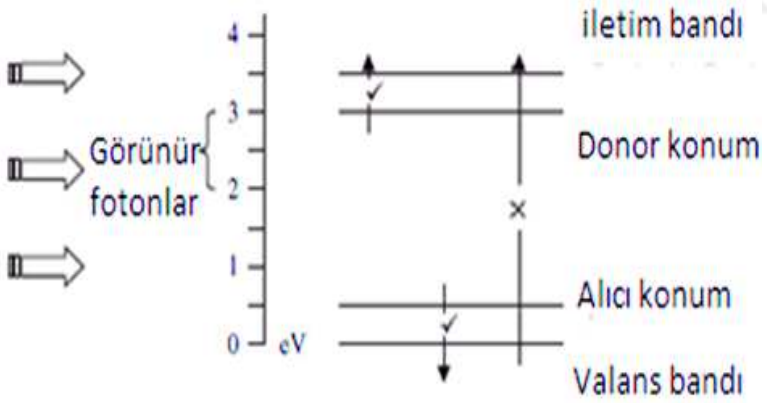
2. SAYDAM İLETKEN OKSİTLER: Özellikler ve Sınıflandırma

Saydam iletken oksitler görünür bölge ışık dalgalarını (400-700 nm) düşük oranda soğuran, n- veya p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren ve geniş bant aralığına (>3.1 eV) sahip yarı-iletken malzemelerdir (Stadler, 2012). Bu malzeme grubu, yaklaşık bir asır önce saydam kadmiyum oksit (CdO) ince filmlerinde elektriksel iletkenliğin gözlemlenmesi ile keşfedilmiştir (Bädeker, 1907). Günümüzde indiyum (III) oksit (In_2O_3), kalay oksit (SnO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi SİO'lar opto-elektronik uygulamalarda saydam elektrot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Giriş kısmında bahsi geçen "görünmez ya da tamamıyla saydam" elektronik cihazlarda kullanıma yönelik seçilecek/geliştirilecek SİO'ların elektronik bant aralığı değerinin 3,1 eV'den büyük olması gerekmektedir. Böylece görünür fotonlar (1,8 - 3,1 eV arasında enerjiye sahip olanlar) malzemenin valans bandından iletim bandına elektronları uyaramazlar. Bu malzemeler genellikle elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölge ve yakın-kızılötesi bölgesinde saydamdırlar ve ultraviyole (UV) bölgesinde ışığı soğururlar (Simonis ve ark., 1979). Bununla birlikte, sahip oldukları bir başka özellikleri, onları ısı yansıtıcı yani IR ışımanın geçiriminin kontrol edilmesinde kullanımlarını sağlar. SİO ince filmdeki yük taşıyıcıların hareketliliği ve konsantrasyonuna bağlı olarak malzeme IR bölgesinde bir noktadan başlayarak daha yüksek tüm dalga boylarında yansıtıcı şekilde davranır. Bu yansıtma serbest elektronik plazma sebebiyle gerçekleşir ve yansıtmanın başladığı dalga boyu plazma kıyısı olarak adlandırılır. Yani dalga boyunun fonksiyonu olarak optik özellikler büyük dalga boylarında malzemenin plazma rezonans frekansına göre değişiklik gösterir. Plazma rezonans frekansı, malzemedeki serbest taşıyıcılarda rezonansa sebep olan elektromanyetik ışıma frekansıdır ve sonuçta ışığın yansıtılmasına sebep olur (Exarhos ve Zhou, 2007; Waugh, 2011). Bu frekans yani plazma kıyısı Eşitlik 2.1'den de anlaşıldığı üzere doğrudan taşıyıcı yoğunluğuna (N_e) ve ayrıca ters orantılı olarak da taşıyıcı mobilitesine (μ_e) bağlıdır,

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 . m_e} \tag{2.1}$$

Yukarı da verilen eşitlikte, ω_p plazma rezonans frekansını (Hz), N birim hacme düşen serbest elektron yoğunluğunu (m^{-3}), ε_o serbest uzayın elektrik geçirgenliğini ($\sim 8{,}854x10^{-12} C^2/Nm^2$), m_e elektronun kütlesini ($\sim 9{,}10x10^{-31}\ kg$) ifade etmektedir. Yukarıda verilen Eşitlik 2.1 malzemenin bağıl geçirgenlik denklemleri (Drude modelinde olduğu gibi (Drude, 1900) ve ışığın yayılaması için ortaya konmuş Maxwell denklemleri ile birleştirilebilir. Böylece farklı dalga boylarında ışığın soğurulması veya yansıtılmasının ortamın dielektrik katsayısına ve malzemenin iletkenliğine bağlı olduğu gösterilebilir. Plazma rezonans frekansından daha yüksek dalga boylarındaki ulaşılabilir maksimum yansıtıcılık yük taşıyıcıların sayısı ve hareketliliğine bağlı olduğunu biliyoruz. Bu sebepten de saydam iletken oksitlerin iletkenliklerinin artırılması yansıtma özelliklerinide değiştirir. Çünkü, taşıyıcı konsantrasyon ya da hareketliliğinin artırılması plazma kıyısını görünür bölgeye doğru ötelemektedir. SİO malzemelerin büyük çoğunluğunun taşıyıcıların plazma rezonans frekansı elektromanyetik dalga spektrumunun yakın-kızılötesi bölgesindeyken, yasak bant aralığına (> 3,1 eV) karşılık gelen frekans yaklaşık olarak UV bölgesindedir. Bu nedenle bu malzemeler görünür bölgede yüksek oranda saydam özellik gösterirler (Gordon, 2000).



Şekil 2.1: Saydam iletken oksitlerde donor ve alıcı konumdaki taşıyıcıların uyarılması

Saydam oksitlerde gözlemlenen yasak bant aralık değeri 3,1 eV'dan büyük olduğundan, temelde bu malzemelerin elektriksel açıdan yalıtkan özellikte olması beklenir. Daha önceden de bahsedildiği üzere 1,8 – 3,1 eV arasında enerjiye sahip görünür fotonlar, SİO'larda valans bandından iletim bandına elektron uyarımı yapamazlar ve malzemeden geçerler. Ancak; n-tipi iletkenlik gösteren malzemeler için elektronları donor konumdan iletim bandına ve p-tipi iletkenlik gösteren malzemeler için boşlukları alıcı konumdan iletim bandına uyaracak kadar enerjileri vardır.

Böylelikle bu malzemeler iletken özellik kazanmış olurlar (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005). Bu durum şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmektedir. SİO malzemelerde elektriksel iletkenlik Eşiklik 2.2 ile ifade edilebilir,

$$\sigma=\rho^{-1}=nq_e\mu_e+pq_e\mu_h \quad (2.2)$$

Verilen eşitlikte; σ elektriksel iletkenliği (S/m), ρ özdirenci ($\Omega.m$), n elektron yoğunluğunu (m^{-3}), q_e elektriksel yükü (C) ve μ_e elektron mobilitesini ($m^2/V.s$), n boşluk yoğunluğunu (m^{-3}) ve μ_h boşluk mobilitesini ($m^2/V.s$) ifade etmektedir. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere yüksek elektriksel iletkenlik için yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi gerekmektedir.

Çizelge 2.1: Aşılama için kullanılan katyon ve miktarına bağlı olarak, $CuCrO_2$ ince film ve yığınsal numunelerde gözlemlenen elektriksel özelliklerdeki değişim ve optik geçirgenlik değerleri

Kompozisyon	Aşılama (at.%)	σ_{Saf} (S/cm)	$\sigma_{Aşılanmış}$ (S/cm)	T(%)	Kaynak
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	5	1	220	50	(Nagarajan ve ark., 2001)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	3	10^{-4}	100	40	(Sadik ve ark., 2009)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	5	$1.5x10^{-2}$	40	75	(Li ve ark., 2009)
$CuCrO_2$:N	-	$8x10^{-2}$	17	70	(Dong ve ark., 2010)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	7	-	1	>80	(Lim ve ark., 2008)
$CuAl_{0,5}Cr_{0,5}O_2$	50	$4.8x10^{-3}$	0.07	39	(Götzendörfer ve ark., 2009)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	5	$1.8x10^{-2}$	0.13	>70	(Wang ve ark., 2011)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$	10	10^{-3}	0.7	70	(Bywalez ve ark., 2010)
$CuCr_{1-x}Zn_xO_2$	3	0.15	0.47	55	(Chen ve Yang, 2013)
$CuCr_{1-x}Ca_xO_2$(*Yığınsal*)	6	-	0.032	-	(Huang ve ark., 2004)
$CuCr_{1-x}Ni_xO_2$ (*Yığınsal*)	6	$9.5x10^{-4}$	0.047	-	(Zheng ve ark., 2006)
$CuCr_{1-x}Mg_xO_2$(*Yığınsal*)	3	$8.47x10^{-5}$	0.014	-	(Kaya ve ark., 2016)

Saydam iletken oksitlerde taşıyıcı yoğunluğunu artırmak için kullanılan en yaygın yöntem aşılamadır. Aşılanan iyonun SİO malzemedeki çözünürlüğü, taşıyıcı yoğunluğunun ulaşabileceği sınırı belirleyen en önemli etkendir. Bununla birlikte malzemedeki yük taşıyıcılar genelde; safsızlıklar, latisteki ısıl titreşimler, yapısal hatalar ve tane sınırları nedeniyle saçılıma uğradıklarından, taşıyıcı mobilitesindeki artış ile saçılma miktarı da doğrudan ilişkilidir (Liu ve ark., 2010). İnce film ve yığınsal formda üretilen $CuCrO_2$ malzemede, aşılama için kullanılan katyon ve miktarına bağlı olarak elektriksel özelliklerde görülen değişimler ve optik geçirgenlik değerleri literatürden derlenmiş ve Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere aynı katyonun farklı miktarları ya da farklı türde aşılama katyonları için özelliklere ait değerler

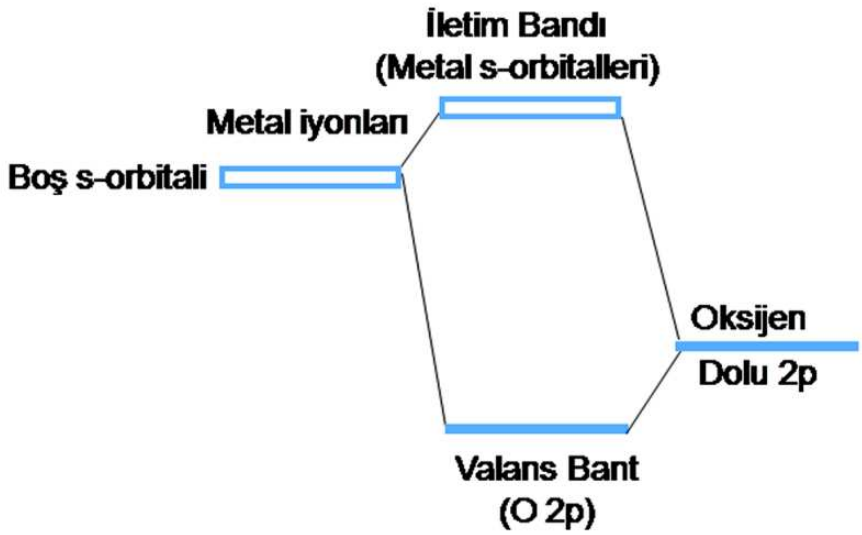
oldukça geniş bir aralıkta çıkmaktadır. Bu sonucun temel nedenleri, üretim yöntemine de bağlı olarak aşılama katyonunun latisteki doğru yere ne miktarda dahil olduğu ve ikincil fazların oluşup oluşmadığı olarak düşünülebilir. Fakat genel olarak değerlendirildiğinde özellikle (+2) değerlikli katyon ile aşılama sonucu malzemenin elektriksel iletkenliğinde önemli derecede artış elde edilebildiği açıkça görülmektedir.

Malzemelerde özellikler içyapı tarafından kontrol edildiğinden, saydam iletken oksitlerde elektriksel iletkenliğin geliştirilmesine yönelik yaklaşımlarla yapının değiştirilmesi sonucunda malzemenin optik özelliklerinde de değişim gözlenebilmektedir. Aşılama işlemi ile malzemede oluşturulan hatalar sonucunda genel olarak yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesi artmaktadır. Bunun sonucunda yakın-kızılötesi bölgede bulunan plazma kıyısına karşılık gelen dalga boyu görünür bölgeye doğru kaymaktadır (Liu ve ark., 2010). Çünkü malzemenin plazma rezonans frekansı taşıyıcı konsantrasyonunun karekökü ile doğru orantılıdır. Bu durum malzemenin ışık geçirgenliğini düşürmektedir. Sonuç olarak görünür bölgede saydam özellik sergilemesi beklenen bir SİO malzemede elektriksel iletkenlik, ancak belirli bir sınıra kadar artırılabilmektedir. Yukarıda verilen değerlendirmeler dikkate alındığında; SİO malzemelerin sağlaması gereken elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik değerlerinin kullanım alanlarına göre belirlenmesi önem kazanmaktadır. Buna ek olarak bu malzemelerin seçiminde iletkenlik ve saydamlığın dışında; kimyasal, termal ve mekanik dayanım gibi özellikler de mutlaka uygulamaya yönelik olarak değerlendirilmelidir (Gordon, 2000).

2.1. n-tipi Saydam İletken Oksitler

Elektriksel yük taşınımının yüksek oranda elektronlarca sağlandığı SİO'lar n-tipi saydam iletken oksit malzemeler olarak tanımlanmaktadır. n- tipi iletkenlik gösteren SİO'lar ilk kez II. dünya savaşı sürecinde zorlu şartlar altında görev yapan uçakların camlarındaki buzlanmayı önlemek amacıyla, sprey piroliz yöntemi ile üretilen SnO_2 (SnO_2:Sb veya ATO) ince filmleri olarak kullanılmıştır (Barquinha ve ark., 2012). Günümüzde SnO_2, InO_3 ve ZnO gibi n-tipi iletkenlik gösteren SİO'lar birçok ileri teknoloji ürününde ve günlük hayatta kullanılmaktadır. Şekil 2.2 n-tipi elektriksel iletkenlik gösteren iki bileşenli bir SİO malzemenin bant aralığı oluşumunu şematik olarak göstermektedir (Facchetti ve Marks, 2010). Bu malzemelerde valans bandı bağ

yapmış ve yapmamış oksijen 2*p* seviyesinden oluşurken, iletim bandı bağ yapmamış metal *s*-orbitali ile oksijen *p*-orbitali arasındaki etkileşimle oluşmaktadır.



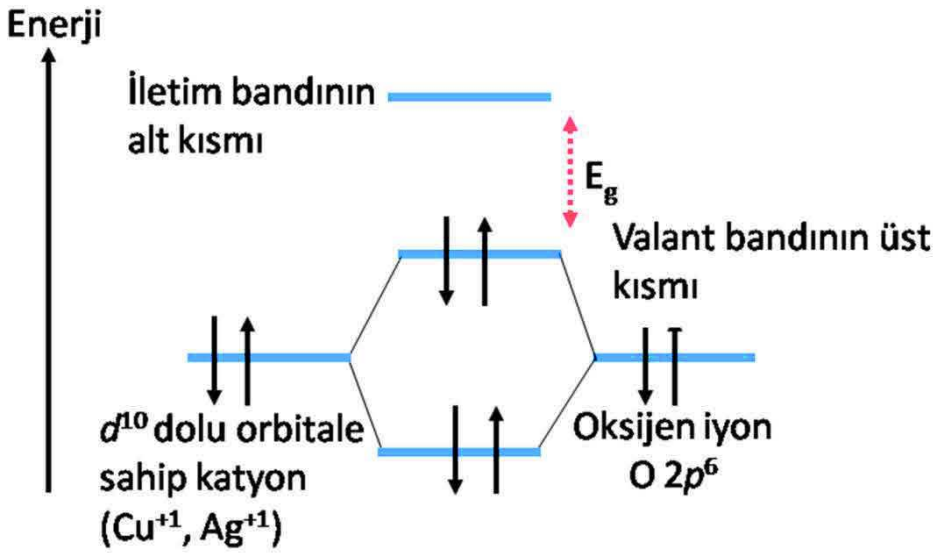
Şekil 2.2: n-tipi iletkenlik gösteren iki bileşenli saydam iletken oksitlerin bant aralığının şematik gösterimi (Facchetti ve Marks, 2010)

2.2. p-tipi Saydam İletken Oksitler

Elektriksel yük taşınımının yüksek oranda boşluklarca sağlandığı SİO'lar p-tipi saydam iletken oksit malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Saydam iletken oksitlerde p-tipi iletkenlik 1993 yılında saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen NiO ince filmlerinde keşfedilmiştir (Sato ve ark., 1993).

Bu malzemelerde oksijenin sahip olduğu yüksek elektronegativite değeri, boşlukların 2*p* enerji seviyelerinde tutulmalarına neden olur. Bu nedenle yük taşıyıcı boşluklar, hareket edebilmek için yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu durum taşıyıcı yüklerin hareketini kısıtlar ve düşük p-tipi elektriksel iletkenliğe neden olur (Banerjee ve Chattopadhyay, 2005). Oksit malzemeler arasında p-tipi iletkenlik gösterdiği keşfedilen ilk oksit malzeme Cu_2O'dur (Grondahl, 1933). Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bu malzemede Cu^{+1} iyonunun en üst dolu orbital seviyesi ($3d^{10}$), oksijenin 2*p* orbital enerji seviyesine yakındır. Valans bandın üst kısmı oksijenin 2*p* ve katyonun dolu *d* orbitallerinden oluşmaktadır. Sonuç olarak oksijenin sahip olduğu yüksek coulombik çekim kuvveti azalmakta ve böylelikle Cu_2O'da p-tipi iletkenlik artmaktadır (Kawazoe ve ark., 1997). Fakat Cu_2O 2.17 eV bant aralığına sahip olduğu için elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesindeki ışınları soğurmaktadır. Yani Cu_2O saydam iletken oksit bir malzeme olarak değerlendirilemez. Düşük bant aralığı değeri; Cu^{+1}

iyonları ve $3d^{10}$ orbitalindeki elektronların arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Cu_2O'ya +3 değerlikli bir katyonun eklenmesi (örn; Al, Cr, Fe gibi) ile Cu^{+1} iyonları arasındaki etkileşim azaltılabilmektedir. Dolayısıyla bant aralığının büyümesi sağlanarak, malzemenin görünür bölgede saydam davranabilmesi için gerekli olan E_g ~3.1 eV'ye yakın değerler elde edilebilmektedir (Nandy ve ark., 2013). Bu yaklaşım valans bandın kimyasal modülasyonu olarak bilinmektedir. Bu yaklaşım dikkate alınarak üretilen ilk p-tipi SiO malzeme, saçtırmalı buhar biriktirme yöntemiyle üretilen $CuAlO_{2-x}$ ince filmleridir (Kawazoe ve ark., 1997). Bu malzemede elektriksel iletkenliğin yanı sıra yüksek optik saydamlık da gözlemlenmiştir. Böylece, $A^{I}M^{III}O_2$ genel formülü ile ifade edilen ve delafosit yapıda kristalleşen p-tipi SİO'lar özellikle opto-elektronik uygulamalara yönelik olarak popüler hale gelmiştir (Yanagi ve ark., 2001). Bununla birlikte, bu tez çalışması tarihi itibarı ile p-tipi SİO'lar hakkındaki çalışmaların oldukça yeni olduğu ve opto-elektronik uygulamalardaki kullanımlarının n-tipi olanların aksine hala laboratuar düzeyinde olduğunu belirtmekte yarar vardır.

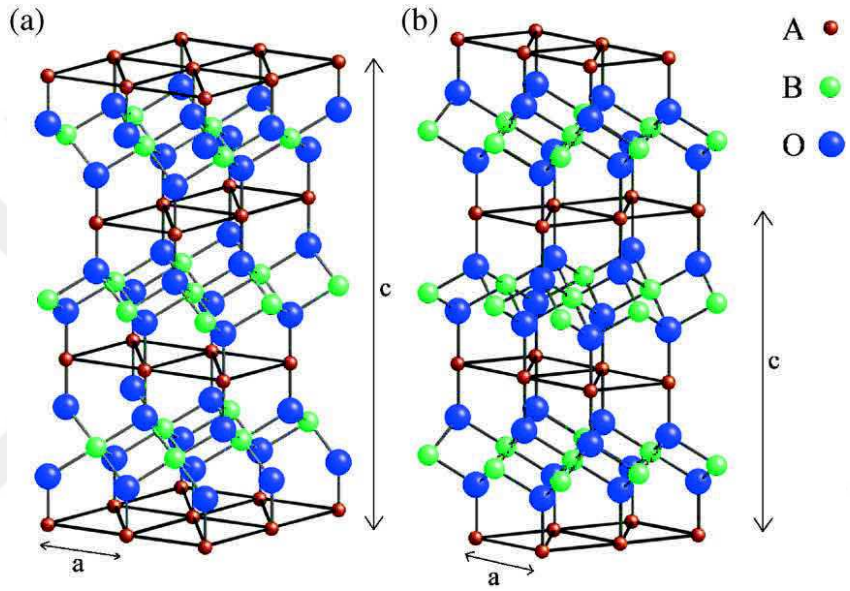


Şekil 2.3: p-tipi saydam iletken oksitlerde valans bandın kimyasal modülasyonu (Kawazoe ve ark., 1997)

2.2.1.Delafosit yapıya sahip bakır-esaslı p-tipi saydam iletken oksitler

Cu-esaslı p-tipi SİO'larda A^{+1} katyonu "Cu", M^{+3} katyonu ise Al, Fe, Cr, Co, Ga, Sc, In gibi elementler olabilmektedir. Bu oksitler tabakalı delafosit yapıda kristalleşmektedir. Bu kristal yapıda; üç değerlikli (M^{III}) element MO_6 oktohedralarının merkezinde bulunmakta ve bu oktohedralar *c*-ekseni boyunca O-Cu-O köprü bağlarını oluşturacak şekilde oksijenleri paylaşmaktadır. Tabakaların istiflenme sırasına göre

meydana gelebilecek tabakalı kristal yapılar Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Bu yapılanma sonucu ortaya çıkan elektronik konfigürasyon, oksit iyonlarının bağ-yapmaz özelliğini azaltarak malzemede valans bandı kıyısındaki boşlukları delokalize etmektedir. Ayrıca tabakalı yapı Cu^{+1} iyonlarının çapraz bağlanma boyutunu azaltarak bant aralığını da büyütmektedir (Kawazoe ve ark., 1997; Kawazoe ve ark., 2000). Bu özellik sayesinde, opto-elektronik uygulamalara yönelik olarak n-tipi eşleneği ile beraber kullanılabilecek p-tipi bir saydam iletken oksit, kendisinden beklenen %80 ve üzeri görünür bölge saydamlığını saylayabilmektedir.



Şekil 2.4: Delafosit bileşiklerinde kristal yapı; (a) ABCABC istifi ile rombohedral (3R) veya (b) ABABAB istifi ile hegzagonal (2H) simetrinin oluşumu (Marquardt ve ark., 2006)

2.3.Saydam İletken Oksitlerin Kullanım Alanları

Günümüzde saydam iletken oksitlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar güneş gözeleri, fonksiyonel camlar, düz panel ve dokunmatik ekranlardır. Şekil 2.5'te örneklendiği üzere SİO'lar pek çok alandaki ekipmanda hem günlük hayatta hem de endüstriyel anlamda statik ya da dinamik şartlar altında fonksiyonel malzemeler olarak kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında hem n-tipi hem de p-tipi SİO'lar oldukça önemli bir malzeme grubunu oluşturmaktadır.

Fonksiyonel cam olarak SİO'lar; mimari yapılarda sıcaklık kontrollerinde, kara, deniz ve hava taşıtlarında ise elektriksel aktif camlar olarak kullanılmaktadır. Isı verimi sağlayan cam uygulamalarında SİO malzeme görünür ışığı geçirirken, kızılötesi ışınları yansıtan (ya da ortamda tutan) filtre gibi görev yapmaktadır (Yue, 2004). Fonksiyonel

cam uygulamalarına en önemli örneklerden birisi de elektro-kromik camlardır. Tungsten trioksit ve vanadyum pentoksitin gibi bazı malzemelerde rastlanan, üzerinden geçen elektriksel akım ile renk değişimi ve ışık geçirgenliğinin kontrol edilebilmesi sayesinde sıradan camlar pek çok uygulamada fonksiyonel hale gelmiştir. Bir başka yaygın uygulama SnO_2 kaplamalardır. Bu ince film kaplamalar nispeten yüksek ısı kararlılığı, mekanik ve kimyasal dayanımları sebebiyle fırın camlarında güvenlik ve enerji verimliliği için kullanılmaktadır (Gordon, 2000).



Şekil 2.5: Saydam iletken oksitlerin yaygın kullanım alanları

Yarı-iletken teknolojisinin kullanıldığı pek çok alanda p-n çiftlerinin anahtar teknoloji olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte uygun elektriksel ve optik özelliklere sahip p-tipi saydam iletken oksitlerin eksikliği p-n SİO'ların kullanılabileceği başka pek çok potansiyel uygulamayı kısıtlı hale getirmektedir (Yue, 2004). Bu açıdan bakıldığında n-tipi SİO'lar ile uyumlu şekilde çalışabilecek p-tipi SiO'lara acil ihtiyaç duyulmaktadır. SİO'lar için genel veya geleneksel kullanım dışında, p-tipi iletkenlik sergileyen $CuCrO_2$ özelinde değerlendirme yapıldığında, bu malzemenin opto-elektronik uygulamalar dışında da pek çok potansiyel kullanım alanı olduğu görülebilir. Katı-hal fizikçileri bu malzemeye multiferroik ve fotolüminesans özellikleri açısından ilgi duymaktadırlar. $CuCrO_2$ hidrojen depolama kapsamında hidrürleme reaksiyonlarında katalitik etki göstermekte, hidrojen üretiminde foto-katalizör olarak

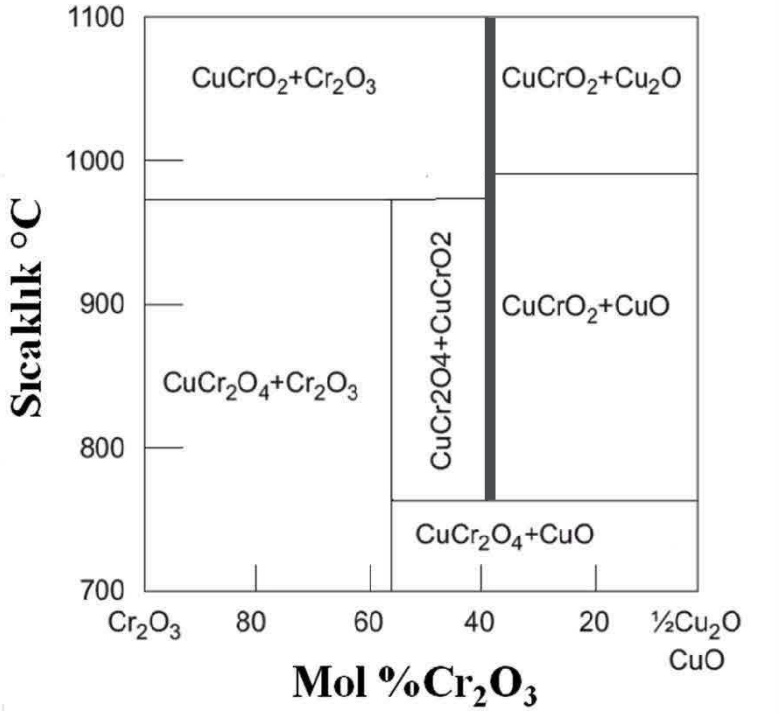
çalışmakta, anti-bakteriyel özellik göstermekte, gaz algılama çalışmalarında kullanılmakta, klor geri dönüşümü ve M^{+2} (M = Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) uzaklaştırılması konusunda $CuCrO_2$ ile denemeler yapılmaktadır (Scanlon ve Watson, 2011).

2.4. Bakır Kromit ($CuCrO_2$)

$CuCrO_2$'nin p-tipi elektriksel iletkenlik sergilemesinin keşfi, katı-hal sentezi ile saf ve Ca-aşılanmış şekilde üretilen numunelerin elektriksel ölçümlerine dayanmaktadır (Benko ve Koffyberg, 1986). 2001 yılında yapılan benzer bir çalışmada atomik olarak % 5 Mg aşılama sonucu, malzemenin saf haline göre elektriksel iletkenliğinin ~1000 kat artarak 0.077 S/cm değerine ulaştığı belirtilmiştir (Nagarajan ve ark., 2001). Yapılan bu tespit, $CuCrO_2$'nin opto-elektronik uygulamalara yönelik olarak ince film şeklinde üretilmesi fikrini oluşturmuş ve aynı grup tarafından atomik olarak %5 Mg aşılanmış $CuCrO_2$ ince filmleri buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiştir (Nagarajan ve ark., 2001). İnce film numunelerde elektriksel iletkenlik değeri 220 S/cm olarak ölçülmüştür. Bu değer hâlihazırda Cu-esaslı delafositlerde elde edilen en yüksek elektriksel iletkenlik değeridir. Elektriksel özelliklerin aksine, aşılama ile malzemenin optik özelliklerinde (görünür bölge ışık geçirgenliği) belirli bir düşüş gözlemlenmiştir. Saf haldeki filmlere göre atomik olarak %5 Mg-aşılama sonucu geçirgenlikteki ~% 20'lik düşüşe rağmen elektriksel iletkenlikte meydana gelen göz ardı edilemez iyileşme, araştırmaların farklı aşılayıcı ya da hata mekanizmalarının kullanımı ile $CuCrO_2$'nin elektriksel ve optik özelliklerinin daha da geliştirilmesi üzerine odaklanmasını sağlamıştır.

2.5. Bakır-esaslı Delafositler ve Bakır Kromitin ($CuCrO_2$) Üretim Yöntemleri

Delafosit yapıda kristallenen oksitlerin üretimi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde; genelde üretim metodundan bağımsız olarak, yan/ikincil fazlardan bağımsız yani tek fazlı malzemenin üretiminin zor olduğu görülebilir. Şekil 2.6'da verilen faz diyagramı incelendiğinde, örneğin $CuCrO_2$'in üretiminde denge durumunda CuO, Cu_2O, $CuCr_2O_4$ ve Cr_2O_3 gibi ikincil fazların $CuCrO_2$'e eşlik etme olasılığı açık şekilde görülebilmektedir. Çünkü bu oksit tek bir çizgi kompozisyonu üzerinde kararlıdır. Oksijen yada diğer inert gazlarla reaksiyon sonucu indirgenme ya da yükseltgenme ile yan fazlar kolaylıkla oluşabilmektedir.



Şekil 2.6: Cr_2O_3-Cu_2O/CuO ikili denge diyagramları (Jacob ve ark., 1986) ($CuCrO_2$ faz kompozisyonu ve kararlı olduğu sıcaklık aralığı diyagramda kalın çizgi ile belirtilmiştir.)

$CuCrO_2$ toz ve yığın formda 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 2.3-2.5'de verilen reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Başlangıç bileşeni olarak *Cu_2O ve Cr_2O_3*'ün kullanılması durumunda hava atmosferinde ~600 °C üzerinde reaksiyon 2.4 meydana gelmekte ve 800 °C'de reaksiyon 2.5 başlamaktadır. 900 °C'de bu reaksiyon sonucu saf $CuCrO_2$ fazı oluşumu tamamlanmaktadır (Amrute ve ark., 2013).

$$2Cu_2O_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow 4CuO_{(k)} \quad (2.3)$$

$$CuO_{(k)} + Cr_2O_{3(k)} \rightarrow CuCr_2O_{4(k)} \quad (2.4)$$

$$CuO_{(k)} + CuCr_2O_{4(k)} \rightarrow 2CuCrO_{2(k)} \quad (2.5)$$

Benzer şartlar altında $CuMnO_2$ oluşumu için 1000 °C, $CuAlO_2$ ve $CuFeO_2$ için 1100 °C ve $CuGaO_2$ oluşumu için 1150 °C sıcaklık gerekmektedir. Bununla birlikte Cu-esaslı oksitlerin klasik katı-hal sentezi ile üretimlerinde tek fazlı malzemenin elde edilebilmesi için tekrarlı ve uzun süreli (örn; 6 gün) olarak öğütme+kalsinasyon+sinterleme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Zheng ve

ark., 2006; Yanagiya ve ark., 2010; Kaya ve ark., 2015). Delafosit oksitlerin daha düşük sıcaklık ve sürelerde yığın yapıda üretimleri özel karıştırma ve sinterleme koşullarını da beraberinde gerektirmektedir. Bu amaca yönelik olarak Akyildiz (2015), sonikasyon ve bilyeli öğütme kombinasyonu ile karıştırdığı eş-molar miktarda CuO ve $Al(OH)_3$ nano-partiküllerini tek eksenli kuru preste peletlemiş ve 900 °C'de 5 sa akan N_2 atmosferinde sinterleme ile saf $CuAlO_2$ üretilebileceğini göstermiştir.

Katı-hal sentezi dışında, farklı boyutlarda toz halinde $CuCrO_2$ üretiminde, hidrotermal sentez ve sol-jel yöntemlerinin oldukça yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir (Sheets ve ark., 2006; Zhou ve ark., 2008; Dupont ve ark., 2011; Miclau ve ark., 2012; Ursu ve ark., 2013; Xiong ve ark., 2013). Özellikle hidrotermal sentez ile nano boyutta tozlar, katı hal sentezinden çok daha düşük sıcaklıklarda örneğin 210-450°C'de kristalin yapıda üretilebilmektedir (Ursu ve ark., 2013; Xiong ve ark., 2013). Yöntem 100 nm'den daha düşük boyutlarda tozların tek kristal, saf ya da aşılanmış şekilde üretimine olanak vermektedir (Kaya ve ark., 2016). Aşılama için sadece ilgili aşı elementinin tuz bileşiklerinin başlangıç bileşenlerine eklenmesi yeterli olmaktadır. Yaklaşım ticari boyutta toz üretimine adapte edilebilir olmasına rağmen hidrotermal sentez ile $CuCrO_2$ için üretim, klasik katı-hal sentezine oranla çok daha kısa fakat genel olarak değerlendirildiğinde 60 sa gibi uzun sayılabilecek bir süreci kapsamaktadır (Zhou ve ark., 2008).

Hidrotermal yöntem ile elde edilen $CuCrO_2$ tozlarının foto-voltaik uygulamalarda kullanımına yönelik çalışmalar giderek artmaktadır (Xiong ve ark., 2012; Xiong ve ark., 2013; Asemi ve Ghanaatshoar, 2016). Örneğin, Xiong ve ark. (2013), hidrotermal yöntem ile elde ettikleri $CuCrO_2$ tozlarını "p-tipi boya-duyarlı güneş hücresi" uygulamalarına yönelik olarak performans açısından değerlendirilmiştir. Benzer çalışmalarda genel olarak üzerinde durulan NiO foto-katodlar, bu çalışmada Mg-aşılanmış $CuCrO_2$ nano-tozları ile değiştirilmiş ve aynı şartlar altında $CuCrO_2$ esaslı sistemde performansın 3 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Toz halinde elde edilen $CuCrO_2$'nin örneğin pelet haline getirilerek klor geri dönüşümünde (Amrute ve ark., 2013), oda sıcaklığında bazı gazların örneğin ozon algılanmasında kullanılabileceği de gösterilmiştir (Deng ve ark., 2009).

Cu-esaslı delafositlerin ince film formunda üretimi için kullanılan en yaygın iki yaklaşım vakum ve çözelti esaslı yöntemlerdir. Vakum esaslı yöntemler arasında genel olarak darbeli lazer biriktirme (PLD) (Tonooka ve Kikuchi, 2006; Chiu ve ark., 2008; Li ve ark., 2009; Sadik ve ark., 2009; Li ve ark., 2010), kimyasal buhar biriktirme

(CVD) (Mahapatra ve Shivashankar, 2003; Lim ve ark., 2008; Rastogi ve ark., 2008) ve saçtırmalı buhar biriktirme (Dong ve ark., 2010; Yu ve Wu, 2013) ön plana çıkmaktadır. İnce film biriktirme yöntemlerini esas alan çalışmalar sayesinde delafosit oksit filmlerinin başarılı bir şekilde üretiminin ancak ve ancak kimyasal kompozisyon üzerinde ciddi kontrolle sağlanabildiği, yapının ve özelliklerin tavlama sıcaklığı, süresi ve ısıl işlemin yapıldığı atmosfere bağlı olarak değiştiği gibi oldukça önemli bilgiler elde edilmiştir. Diğer yandan vakum esaslı yöntemler karmaşık, pahalı ve üretim için uzun süreler gerektirmektedir. Örneğin PLD ve saçtırmalı buhar biriktirme ile film üretiminde hedef malzemenin katı-hal sentezi ile üretilmesi gerekmektedir. Ayrıca kristalinitenin artırılmasına yönelik olarak altlığın ısıtılma gerekliliği ve ilave ısıl işlemler süreci daha da uzatmakta veya karmaşıklaştırmaktadır.

Cu-esaslı delafosit malzemelerin üretiminde vakum esaslı yöntemlere alternatif bir diğer yaklaşım da sol-jel sentezi gibi çözelti esaslı yöntemlerin kullanımıdır (Götzendörfer ve ark., 2009; Götzendörfer ve ark., 2009; Wang ve ark., 2011; Wang ve ark., 2011; Chen ve ark., 2012; Chen ve ark., 2013; Chen ve Yang, 2013). Daldırmalı, püskürtmeli, döndürmeli ve elektro-eğirme yöntemlerinin kullanımı ile ince film ya da fiberler sofistike vakum esaslı yöntemlerden daha az maliyetle, doğrudan sıvı çözeltilerden hazırlanabilmektedir. Yöntem aşılama yapmaya ve stokiyometri kontrolüne olanak sağlamaktadır. Literatür incelendiğinde özellikle $CuCrO_2$ ince filmlerinin sol-jel yöntemi ile nasıl hazırlanabileceği, ayrıca elde edilen ince filmlerin fiziksel ve yapısal özellikleri ayrıntılı şekilde tartışılmaktadır (Götzendörfer ve ark., 2009; Götzendörfer ve ark., 2009). Chen ve Chang (2013), yaptıkları çalışmada, sol-jel yöntemi ile üretilmiş $CuCrO_2$ ince filmlerin oluşumuna, tavlama sıcaklığı ve atmosferinin etkilerini ayrıntılı şekilde incelemişlerdir. Farklı sıcaklık ve kısmi oksijen basıncı altında ısıl işleme tabi tutulan filmlerde, 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda ortamda oksijen kısmi basıncının 10^{-2}'den yüksek olmasının CuO ve $CuCr_2O_4$ fazlarının oluşumuna neden olduğu belirtilmiştir. Saf $CuCrO_2$ fazının ise ince filmlerin $P_{O2}=10^{-3}$ olan ortamda 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklara 2 sa maruz bırakılması ile elde edilebildiği görülmüştür. Yukarıda da bahsedildiği üzere, benzer durum hidrotermal sentezden elde edilen tozlar (Xiong ve ark., 2012) ve vakum esaslı yöntemlerle üretilen filmler (altlığın 600-700 °C'ye ısıtılıp ortamdaki oksijen kısmi basıncının $<10^{-3}$-10^{-4}'e düşürüldüğü durumlar hariç) için de geçerlidir (Yu ve Wu, 2013). Dolayısı ile hangi yöntemle üretilmiş olursa olsun katı hal sentezine oranla daha düşük sıcaklıklarda faz ayrışımının engellenmesi veya tek fazlı $CuCrO_2$ eldesine yönelik olarak ısıl işlemlerin

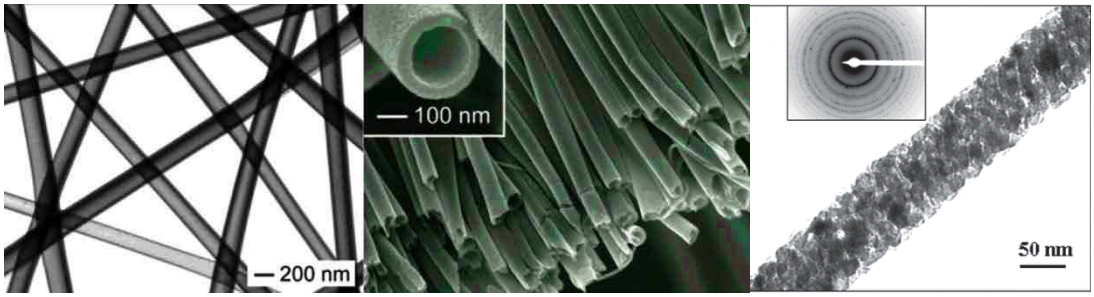
atmosfer kontrollü (vakum, N_2 veya Ar içeren) bir fırında yapılması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu duruma ilaveten, $CuCrO_2$'nin üretim yönteminden bağımsız olarak kullanım yerine göre farklı sıcaklıklara maruz kalması da beklenen bir durumdur. Sıcaklığa bağlı olarak malzemede faz ayrışımı meydana gelebilir ve bu istenmeyen bir durum olabilir. Bu sebepten Xiong ve ark. (2012), hidrotermal yöntemle üretilen nanometre boyutlarındaki $CuCrO_2$ tozlarının ısıl kararlılığını incelemiş ve 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda normal atmosfer altında, $CuCrO_2$'nin oksitlenerek aşağıda verilen reaksiyon (2.6) sonucu CuO ve $CuCr_2O_4$'e ayrıştığı tespit etmişlerdir.

$$4CuCrO_2 + O_2 \rightarrow CuCr_2O_4 + 2CuO \qquad (2.6)$$

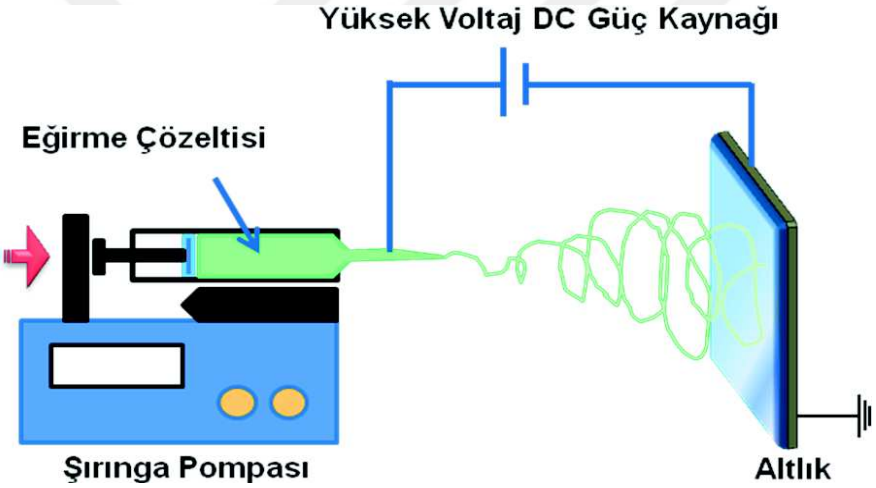
Sıcaklığın yükseltilmesi ile bu fazların daha da belirginleştiği XRD incelemeleri ile ortaya konulmuştur. Diğer taraftan tozların ısıl işleminin 400 °C üzerinde koruyucu atmosferde (örn; Ar) yapılması ile oksitlenme ve ayrışımın engellenebildiği de belirtilmiştir. Tozların sıcaklığa ve atmosfere bağlı olarak faz ayrışımına uğramasının ve ısıl kararlılığının kullanım sırasında oldukça önem arz ettiği açıktır. Bu açıdan bu yöntemlerle üretilmiş $CuCrO_2$ tozlarının koruyucu atmosferde ısıl işlem görmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında üretilen nano-fiberlerin ısıl işlemleri tezin ilerleyen kısımlarında da ayrıntıları ile belirtileceği üzere atmosfer kontrollü bir fırında gerçekleştirilmiştir.

Bilindiği üzere, sol-jel yöntemi ile seramik toz ya da ince filmlerin üretiminde, düşük sıcaklıklarda bir sıvı içersinde iyice ayrışabilen "moleküler başlangıç bileşen kompleksleri" kullanıldığından, farklı formda oldukça saf ürünler (toz, ince film, fiber, vs.) elde etmek mümkündür. Kalsinasyon/tavlama ya da sinterleme ile sonuç seramik yapı tamamen organiklerden temizlenebilmektedir. Elektro-eğirme prosesi de sol-jel yöntemi ile bazı ortak basamaklar içeren, son zamanlarda polimer ve seramik fiberlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan, basit ve çok yönlü bir metottur (Huang ve ark., 2003). Oluşan ürün aralarında boşluklar olan katı halde oldukça uzun ve çapları 10-15 nm'den birkaç mikrona kadar değişebilen fiber örgüler şeklindedir. Fiberler, genel olarak çok daha küçük kristalitlerin birbirlerine rastgele tutunması şeklinde oluşmaktadır. Yöntemle elde edilen final ürünler oldukça yüksek yüzey alanına sahip olduğundan filtreleme, gaz algılama, katalizör uygulamaları gibi pek çok alanda kullanımları/potansiyelleri mevcuttur. Şekil 2.7 bu yöntemle elde edilebilecek örneğin

TiO_2 fiberlere ait bazı örnek mikroyapıları göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere fiberler oldukça homojen boyutlarda, farklı morfolojilerde ve çok ince taneli yapılar şeklinde üretilebilmektedir.



Şekil 2.7: Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş TiO_2 nano-fiberlere ait örnek mikroyapılar (Li ve ark., 2010; Ding ve ark., 2011)



Şekil 2.8: Şematik olarak elektro-eğirme düzeneği

Elektro-eğirme işlemi şematik olarak Şekil 2.8'de verilen tipte bir düzenekte gerçekleştirilmektedir. Çözelti hazırlama aşaması temel olarak başlangıç bileşenleri, şablon polimer (PVP, PVA, PAN, vb.) ve sıvı çözücü fazın homojen şekilde karıştırılmasını kapsar. Şekilden de görüldüğü üzere, hazırlanan çözelti, ucunda metalik bir iğne olan bir şırıngaya yerleştirilmekte ve iğne ile karşıdaki altlık/toplayıcı arasında bir potansiyel farkı oluşturularak fiberler altlık üzerinde toplanmaktadır (Reneker ve ark., 2000). Toplayıcı, plaka, tambur, tel gibi pek çok farklı formda olabilmektedir. Elektro-eğirme yöntemi kullanılarak üretilen pek çok nano-boyutlu malzemenin, elektronik cihazlarda kullanımına yönelik oldukça ayrıntılı bilgi literatürde mevcuttur (Miao ve ark., 2010).

Elektro-eğirme yöntemi ile ilgili literatür delafositler özelinde incelendiğinde; Cu-esaslı delafositlerin üretiminde bu yöntemin kullanımının oldukça yeni olduğu anlaşılabilir. Bu metodla üretilen ilk Cu-esaslı delafosit oksit $CuAlO_2$'dir. Bu amaçla Zhao ve ark. (2009), eş-molar miktarda alüminyum ve bakır tuzlarını su içinde polivinil alkol (PVA) ile birlikte çözmüş ve bu solüsyondan fiberleri elde etmişlerdir. Kompozit fiberler 400 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra 5 sa boyunca 1100 °C'de sinterlenmiş ve tek fazlı $CuAlO_2$ fiber örgü elde edilmiştir. Üretilen fiberlerin direkt bant aralığının 3.38 eV olduğu ve yarı-iletken davranış sergiledikleri ortaya koyulmuştur (Zhao ve ark., 2009). Kaya ve ark. (2015), oldukça benzer bir çalışmada $CuAlO_2$ nano-fiberleri 1150 °C'de havada sinterleme ile üretmişler ve genel sonuçların aksine nano-fiberlerin hegzagonal simetride kristallendiğini belirtmişlerdir. Chiu ve Chen (2015), yaptıkları çalışmada bakır nitrat ve krom asetat başlangıç bileşenlerini şablon polimer PVP ile birlikte çözündürmüş ve elektro-eğirme ile kompozit nano-telleri elde etmişlerdir. Polimer içeren nano-teller farklı sıcaklık (500, 700, 900 °C), süre (20 ve 30 dk) ve sinterleme atmosferlerinde (hava ve N_2) ısıl işleme tabi tutulmuştur. Çalışma saf $CuCrO_2$ nano-tellerin 700 °C sıcaklıkta 20 dk vakum altında sinterleme ile üretilebileceğini göstermiştir. Çetin ve Akyıldız (2016), $CuCrO_2$ nano-fiberlerin üretimini fiber morfolojisi açısından optimize etmeye çalışmışlar ve 700 °C'de akan yüksek saflıkta N_2 altında 1 sa eş-ısıl sinterleme ile optimum morfolojinin elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Cu-esaslı delafosit nano-fiberlerin kullanımına yönelik şimdiye kadar yapılan çalışmalar gaz algılama (Patzsch ve ark., 2014; Lü ve ark., 2015), foto-lüminesans (Liu ve ark., 2014; Liu ve ark., 2016) ve ferro-manyetizma (Wang ve ark., 2015) konularını içermektedir. Patzsch ve ark. (2014), $CuFeO_2$ nano-tellerin üretiminde şablon polimer olarak poliakrilonitril (PAN) kullanmış ve iki aşamalı bir ısıl işlem ile tek fazlı nano-fiberleri elde etmişlerdir. Kompozit nano-fiberler 750 °C'de önce hava ortamında, ardından akan Ar gazı altında 6 sa ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası ortalama çapı 180 nm olan $CuFeO_2$ nano-tellerin O_2 gaz sensörü olarak kullanılabileceği öne sürülmüştür. Lü ve ark. (2015), Cu-Al-O nano-fiberlerini ozon algılama amacıyla, alüminyum nitrat, bakır asetat, PVP ve dimetilformamid (DMF) kullanarak hazırlamışlardır. 1100 °C'de havada 1 sa sinterleme işlemi sonrası 30-350 nm arasında çapa sahip olacak şekilde oluşan Cu-Al-O nano-fiberlerin, oda sıcaklığında ozon algılama açısından oldukça yüksek duyarlılığa sahip olduğu ve pratik uygulamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir.

Liu ve ark. (2014), artan miktarda Y^{+3} aşılama ile $CuAlO_2$ nano-fiberlerin bant aralığında mavi-kayma meydana geldiğini (E_g'nin genişlemesi) ve sonuçta oda sıcaklığı foto-lüminesans emisyon spektrasında da aynı etkinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Elde edilen sonuçların mavi-mor foto-ışımanın geliştirilmesi açısından oldukça önemli olduğu belirtilmiştir. Aynı grup tarafından yapılan bir başka çalışmada, Eu^{+3} ilavesinin $CuAlO_2$ nano-fiberlerin foto-lüminesans özelliklerine etkisi incelenmiş, 390 nm ve 435 nm uyarma dalga boylarında aşılanmış $CuAlO_2$ nano-fiberlerin mor ve kırmızı emisyon sergilediği ve çok kanallı ışık saçma uygulamalarında konuk malzeme olarak kullanımının mümkün olabileceği gösterilmiştir (Liu ve ark., 2016). Wang ve ark. (2015), atomik olarak % 5 Co aşıladıkları $CuAlO_2$ nano-fiberlerin oda sıcaklığındaki ferro-manyetizma özelliklerini incelemişlerdir. X-ışını foto-elektron spektroskopisi (XPS) incelemeleri sonucunda manyetik özellikteki iyon olan Co'nun +2 değerlikli olarak, Al^{+3} ile yer değiştirdiği anlaşılmıştır. Titreşen numune magnetometresi (VSM) ölçümleri, saf numunenin aksine aşılanmış numunenin oda sıcaklığında ferro-manyetik özellikte olduğunu göstermiştir. Bu sonuç Cu-esaslı delafositlerin seyreltik manyetik yarıiletken (dilute magnetic semiconductor, DMS) teknolojisi için potansiyel malzemeler olduğunu göstermesi açısından oldukça önemlidir.

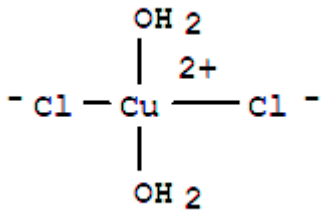
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada $CuCrO_2$ nano-fiber örgüler, ticari olarak elde edilebilen metal tuzları ve polimer malzemenin, etanol (% 99 saf) ve saf su (18,2 MΩ.cm) içinde çözündürülmesi ile elde edilen çözeltiden üretilmiştir. Çözelti, elektro-eğirme düzeneği kullanarak 0.25 mL/h akış hızında ve 20 kV potansiyel fark altında alüminyum folyo üzerinde fiber örgüler şeklinde toplanmıştır. Bu tez çalışması; çözelti hazırlama ve nano-fiber toplama, ısıl işlemler ve karakterizasyon ana başlıkları altında toplanabilir. Deneysel süreç kapsamında kullanılan tüm kimyasal ve ekipmanların ayrıntıları aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.1-3.6) verilmektedir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bakır Kaynağı

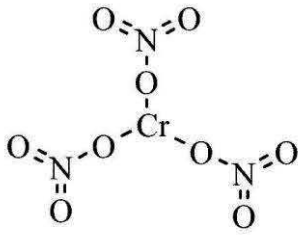
Ticari adı:	Bakır (II) klorür dihidrat
Kimyasal formül:	$CuCl_2.2H_2O$
Molar ağırlık:	170.48 g/mol
Temin edildiği firma:	Sigma-Aldrich
Saflık:	%99



Şekil 3.1: Bakır (II) klorür dihidratın kimyasal formülünün sembolik gösterimi

Krom Kaynağı

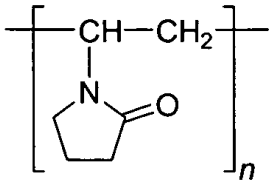
Ticari adı:	Krom (III) nitrat nonahidrat
Kimyasal formül:	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$
Molar ağırlık:	400.15 g/mol
Temin edildiği firma:	Sigma-Aldrich
Saflık:	%99



Şekil 3.2: Krom (III) nitrat nonahidratın kimyasal formülün sembolik gösterimi

Şablon Polimer

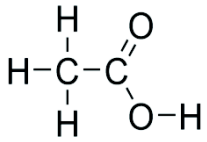
Ticari adı:	Poivinil pirolidon
Kimyasal formül:	$(C_6H_9NO)_n$
Molar ağırlık:	1300000 g/mol
Temin edildiği firma:	Alfa Aesar
Saflık:	%99



Şekil 3.3: Polivinil pirolidonun kimyasal formülünün sembolik gösterimi

Proses İlavesi (iletkenlik artırıcı)

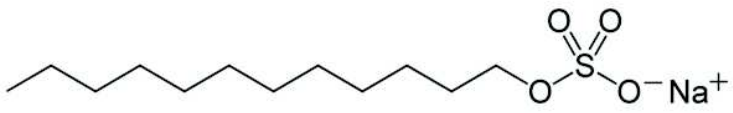
Ticari adı:	Glasial asetik asit
Kimyasal formül:	$C_2H_4O_2$
Molar ağırlık:	60.05 g/mol
Temin edildiği firma:	Tekkim
Saflık:	%100



Şekil 3.4: Glasial asteik asitin kimyasal formülünün sembolik gösterimi

Proses İlavesi (yüzey aktif madde)

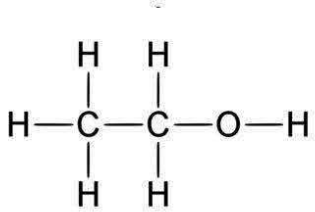
Ticari adı:	Sodyum dodesil sülfat
Kimyasal formül:	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$
Molar ağırlık:	288.38 g/mol
Temin edildiği firma:	Sigma-Aldrich
Saflık:	%99



Şekil 3.5: Sodyum dodesil sülfatın kimyasal formülünün sembolik gösterimi

Çözücü

Ticari adı:	Etanol
Kimyasal formül:	C_2H_6O
Molar ağırlık:	46.07 g/mol
Temin edildiği firma:	Sigma-Aldrich
Saflık:	%99.8



Şekil 3.6: Etanolün kimyasal formülünün sembolik gösterimi

3.2. $CuCrO_2$ Nano-Fiberlerin Üretimi

3.2.1. Elektro-eğirme cihazı

Bu tez çalışmasında nano-fiber örgülerin üretimi Şekil 3.7.'de resmi verilen, akrilik malzemeden imal bir hazne içine yerleştirilmiş, ev-yapımı elektro-eğirme düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Sistem temel olarak bir besleme pompası ve 30 kV'luk bir doğru akım güç kaynağı ile malzemenin toplandığı altlıktan oluşmaktadır. Deneysel yöntem kısmında ayrıntılı olarak bahsi geçecek olan çözelti hazırlama aşaması sonrası elektro-eğirme çözeltisi, 1-10 mL'lik şırıngalara aktarılıp, şırınga pompası yardımı ile belirlenen akış hızında kontrollü olarak püskürtülmüş ve kompozit nano-iplik örgüler altlık üzerinde toplanmıştır. Bu amaca yönelik olarak KD Scientific marka bir şırınga pompası ve 22G - 1½ inç (0,7 mm iç çap – 32 mm uzunluk), ölçüde paslanmaz çelik uçlu şırıngalar kullanılmıştır. Şırınga ucu ve altlık arası mesafe 15 cm olarak ayarlanmıştır. Nano-fiber biriktirme süreci Spellman SL30 marka yüksek voltaj doğru akım güç kaynağı kullanılarak 20 kV gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Altlık olarak 17 μm kalınlıkta 15 cm x 15 cm boyutlarında alüminyum folyo kullanılmıştır.

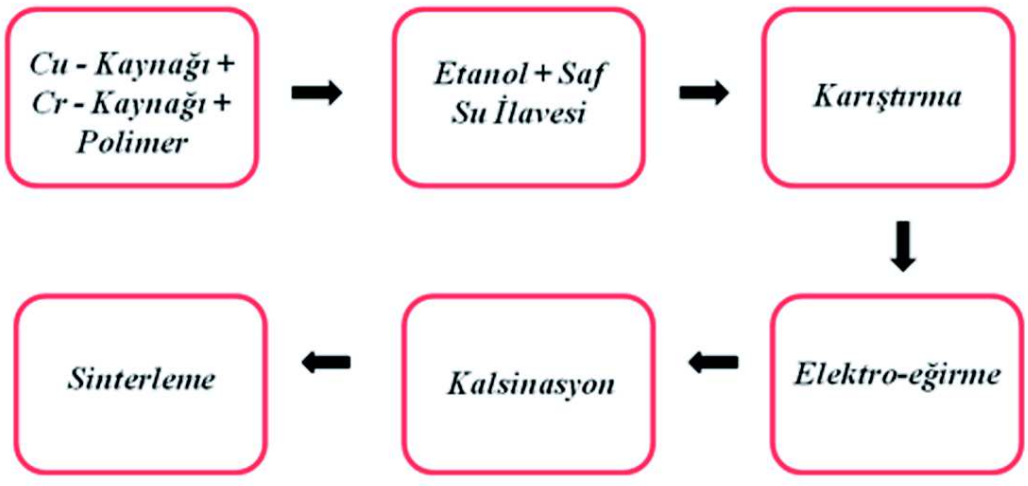
Nano-fiber biriktirme sürecinde hız kontrolörü (şırınga pompası) yardımı ile kontrollü olarak şırınga dışına itilen viskoz çözelti iğne ucunda bir damla oluşturmaktadır. Uygulanan elektrik alan, iğne ucundaki damlanın yüzey gerilimini yendiğinde elektriksel olarak yüklenmiş bir çözelti jeti oluşur. Yüklenmiş jetin yönü uygulanan elektrik alan tarafından belirlenir. Çözelti jeti ilerlerken, jetle birlikte taşınan yükler arasındaki itme kuvvetleri bükülmelere neden olur ve jet spiral döngüler şeklinde genişler. Döngülerin çapı büyüdükçe, çözelti jeti altlık üzerinde toplanana kadar uzar ve incelir. Sistemde uygulanan voltaj, akış hızı, altlık-şırınga mesafesi, çözelti bileşenleri, konsantrasyonu ve viskozitesi gibi parametreler oluşturulacak nano-fiberlerin çapını, kaplama yoğunluğunu ve morfolojisini etkilemektedir.



Şekil 3.7: Elektro-eğirme düzeneğinin resmi

3.3. Deneysel Yöntem

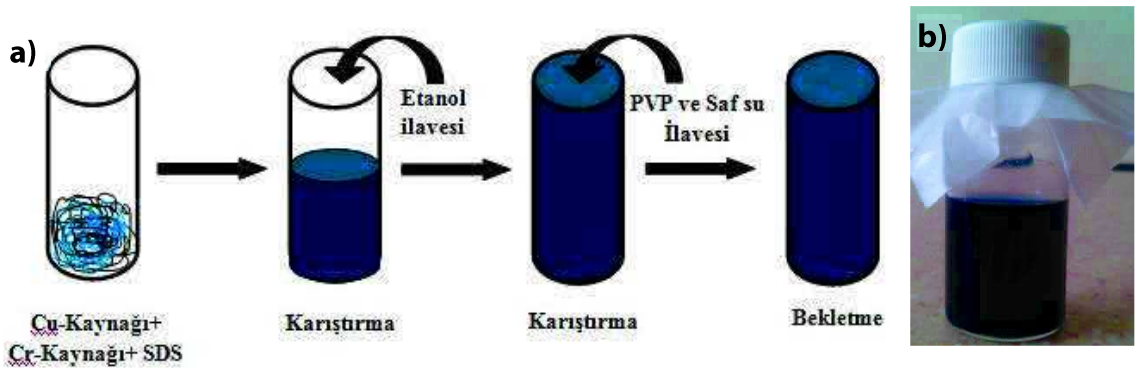
Yapılan çalışmada $CuCrO_2$ nano-fiber örgüler; Şekil 3.8.'de gösterilen temel olarak çözelti hazırlama, elektro-eğirme yöntemi ile nano-fiber üretimi ve ısıl işlem basamakları takip edilerek elde edilmiştir. Bahsi geçen tüm bu basamakların ayrıntıları aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.8: Elektro-eğirme yöntemi ile saf $CuCrO_2$ nano-iplik örgülerinin üretiminde kullanılan işlem basamakları için akış şeması

3.3.1. Çözelti hazırlama

Elektro-eğirme ile nano-fiber örgü üretimi için çözelti hazırlama basamağı genel olarak üretilmek istenilen malzemenin başlangıç bileşenleri ve yüksek moleküler ağırlığa sahip bir polimerin, su/alkol gibi bir çözücü içinde çözündürülmesini içermektedir. Bu tez çalışmasında $CuCrO_2$ nano-fiberler, ayrıntıları Bölüm 3.1'de verilen $CuCl_2.2H_2O$, $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ ve polivinil pirolidonun saf su ve etanol içinde çözündürülmesi ile elde edilen viskoz solüsyonlardan üretilmiştir. Saf nano-fiber örgülerin üretimi için çözelti hazırlama aşamasında; öncelikle, eş-molar miktarda bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$, % 99 saflıkta) ve krom (III) nitrat nonahidrat ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$, %99 saflıkta) tartılarak 20 mL hacme sahip bir cam numune kabına aktarılmıştır. Uygun miktarda etanol (C_2H_6O, % 99,8 saflıkta) numune kabına eklenerek oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda 5 sa boyunca 1500 rpm hızda manyetik balık yardımı ile karıştırma sonucu bileşenlerin çözünmeleri sağlanmıştır. Çözeltiye uygun miktarlarda saf su ve glasial asetik asit ($C_2H_4O_2$) ilavesini takiben 0,8 g polivinil pirolidon ($(C_6H_9NO)_n$, moleküler ağırlık: 1300000 g/mol) eklenerek tamamıyla homojen bir çözelti elde edebilmek amacıyla oda sıcaklığında 20 sa boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. İşlem sonunda çözelti bir süre dinlendirildikten sonra nano-iplik üretimine geçilmiştir. Çözelti hazırlama basamakları şematik olarak Şekil 3.9'da verilmektedir. Şekilden ayrıca elektro-eğirmeye hazır solüsyonun lacivert bir renge sahip olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.9: a) Çözelti hazırlama basamağının şematik gösterimi ve b) elektro-eğirmeye hazır çözelti

Çözelti hazırlama basamağında başlangıç bileşen konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklığı, polimer miktarı gibi parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaca yönelik olarak hazırlanan çözeltilerin üretim koşulları ve kompozisyonları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Hazırlanan tüm bu çözeltilerle yapılan denemeler

sonucunda, üretim kolaylığı (yüksek akış miktarlarında püskürtebilme, tiftik oluşmaması, damlatmama, altlığa tutunma, vb.) sağlayan optimum çözelti kompozisyonu çizelgede *Deneme 10* ile gösterilen kompozisyonla elde edilebilmiştir. Bu kompozisyon dışındaki çözeltiler; hazırlama, üretim ya da ısıl işlem sürecinde yukarıda bahsi geçen sorunlara neden olmuştur. Bu nedenle tüm üretim *Deneme 10* ile gösterilen kompozisyon ile hazırlanan çözelti üzerinden sürdürülmüştür.

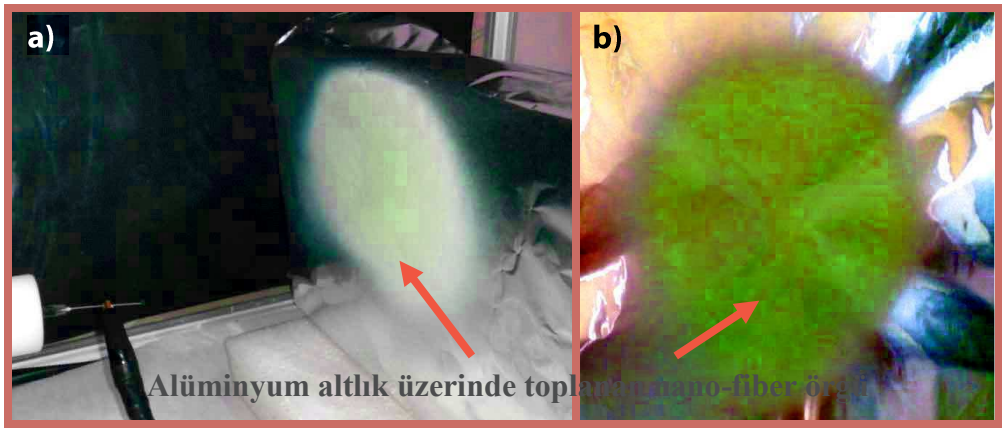
Çizelge 3.1: $CuCrO_2$ nano-fiber üretimi için hazırlanan çözelti kompozisyonları

Deneme	Cu-Kaynağı (mmol)	Cr-Kaynağı (mmol)	PVP (g)	Etanol (mL)	Saf Su (mL)	G.A.A (mL)
1	5,0	5,0	0,4	-	5	-
2	2,5	2,5	0,5	-	5	-
3	1,25	1,25	0,5	-	5	-
4	5,0	5,0	0,5	-	5	0,04
5	1,25	1,25	0,6	5	-	0,04
6	2,5	2,5	1,2	11	3	0,12
7	2,0	2,0	0,9	6	3	1,0
8	3,0	3,0	0,9	6	3	1,0
9	4,0	4,0	0,9	6	3	1,0
10	3,0	3,0	0,8	6	3	1,0
11	3,0	3,0	0,7	6	3	1,0

3.3.2. Nano-fiberlerin toplanması

Kompozit nano-fiberlerin altlık üzerinde toplanmasına yönelik olarak hazırlanan viskoz çözelti, 22G-1½ inçlik (0,7 mm iç çap-38 mm uzunluk) ölçüde paslanmaz çelik iğneli, 4,69 mm iç çapa sahip bir şırıngaya aktarılmıştır. İğne ucu ile toplayıcı arasında 20 kV'luk bir potansiyel farkı, Spellman marka SL30 model bir doğru akım güç kaynağı ile oluşturulmuştur. Çözelti KD Scientific marka bir şırınga pompası yardımıyla 0,25 mL/saat akış hızıyla sürekli pompalanarak nano-fiberler iğne ucundan 15 cm uzaklıktaki altlık üzerinde toplanmıştır. Deneylerde altlık olarak 17 µm kalınlıkta 15 cm x 15 cm boyutlarında ticari alüminyum folyo kullanılmıştır.

Isıl işlemler öncesi toplanmış nano-fiberler bir etüvde 12 sa boyunca 90 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.10 (a) elektro-eğirme düzeneğinde alüminyum folyo altlık üzerinde nano-fiber biriktirme işleminin ilk aşamasını göstermektedir. Bu aşamada biriktirilen nano-fiberler kirli beyaz bir renge sahipken ileri aşamalarda biriken kütle kalınlığının artması ve kuruma ile açık yeşil renk ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.10: (a) Nano-fiber örgülerin elektro-eğirme düzeneğinde alüminyum altlık üzerinde toplanması , (b) kalınlığı artan ve kuruyan nano-fiberlerin açık yeşil renkte oluşumu

3.3.3. Isıl işlemler

Alüminyum folyo altlık üzerinde toplanan kompozit nano-fiberler 90 °C'de 12 sa'lik hava ortamında kurutmanın ardından Protherm marka 1300 °C'lik laboratuar tipi bir kutu fırında, hava atmosferinde 400 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 sa beklenerek tüm organiklerin uzaklaşması amaçlanmıştır. Isıtma hızı 1 °C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu basamağa tez çalışması kapsamında kalsinasyon işlemi adı verilmiştir.



Şekil 3.11: 400 °C'de 5 sa organik uzaklaştırma sonrası nano-fiber örgünün görünümü

Kalsinasyon sonrası nano-fiber örgülerin altlık üzerindeki görünümü Şekil 3.11'de verilmektedir. Kalsinasyon öncesi genel görünümü açık yeşil renkte olan nano-fiber örgüler, şekilden de görüldüğü üzere organiklerin uzaklaştırılması sonrası koyu

kahverengi-siyah bir renge sahiptir. Bunun nedeni bu sıcaklıkta oluşan ya da oluşma ihtimali olan fazların (örn. Cr_2O_3, CuO ve $CuCr_2O_4$) sahip olduğu renklerdir. Şekil 3.11'den de anlaşıldığı üzere 400 °C de beş saatlik organik uzaklaştırma işlemi ile malzemenin hacminde ciddi bir küçülme meydana gelmektedir. Yapılan elektron mikroskobu analizleri nano-fiber çaplarında ortalama değişimin %56 civarında gerçekleştiğini göstermektedir. Kalsinasyon aşamasında ısıtma hızının 1 °C/dk gibi oldukça düşük bir değer seçilmesi malzemede meydana gelen bu önemli miktardaki hacimsel değişikliğin tolere edilebilmesi amacıyladır.

Kalsinasyon aşamasında, Şekil 3.11'den de görüldüğü üzere çoklukla alüminyum folyodan kendi kendine ayrılan nano-fiberler, bir alümina ya da kuvars potaya aktarılarak iki farklı koşul altında sinterleme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bu koşullar eş-zamanlı (izokronal) ve eş-ısıl (izotermal) sinterleme koşulları olarak seçilmiştir. Eş-zamanlı sinterleme, numunenin oda sıcaklığından başlayarak belirli sabit sıcaklıklara (400, 500, 600, 650 ve 700 °C) ısıtılması ve ilgili sıcaklıkta 1 sa boyunca yüksek saflıkta akan N_2 gazı altında bekletilmesini içermektedir. Eş-ısıl sinterlemede ise fırın, seçilmiş bir sıcaklığa örneğin 700 °C'ye ısıtılmakta ve numune fırına direk bu sıcaklıkta sürülerek yine yüksek saflıkta akan gaz altında örneğin; 15, 30, 45 ve 60 dk. sinterleme amacıyla bekletilmektedir. Her iki koşulda da sinterleme sonrası, numuneler fırın atmosferinde 15 dk süresince soğutulmuş ve ardından fırından çıkarılmıştır. $CuCrO_2$ nano-fiberlerin üretiminde kullanılan sinterleme koşulları Çizelge 3.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.2: $CuCrO_2$ nano-fiberlerin üretiminde kullanılan sinterleme koşulları (sinterleme öncesi tüm numuneler 400 °C'de hava ortamında kalsine edilmiştir.)

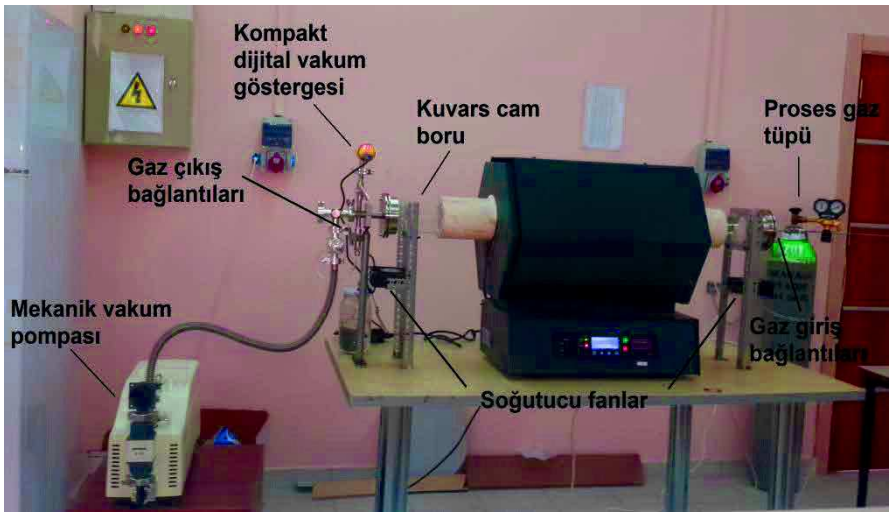
Sinterleme Koşulu	Eş-zamanlı Sinterleme	Eş-ısıl Sinterleme
Başlangıç	Oda sıcaklığı	700 °C
Hız (°C/dk)	5 °C /dk.	Direk sürme
Sıcaklık (°C)	400, 500, 600, 650, 700	700
Atmosfer	N_2	N_2
Bekleme (dk)	60	15, 30, 45, 60
Soğutma (15 dk)	N_2	N_2

Yukarıda bahsi geçen sinterleme işlemleri tez çalışması kapsamında modifiye edilerek kontrollü atmosferde kullanıma uygun hale getirilen Magmatherm marka 1250 °C'lik alümina tüplü yatay bir fırında gerçekleştirilmiştir. Bu fırının modifikasyon sonrası görünümü Şekil 3.12'de verilmektedir. Şekil fırın ile birlikte, vakum pompası ve flanşlar gibi ana hatları ile sistemin kabiliyetlerini göstermektedir. 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 şekilde gaz tahliyesi,
→Vakum altında çalışabilme,
→Vakum ya da gaz altında 1000 °C sıcaklık
→Fırın atmosferi bozulmadan hassas sıcaklık ve basınç ölçümü,
→Fırın atmosferi bozulmadan numunenin ileri sürülmesi veya çekilmesi,
→Fırın atmosferinde numunenin kontrollü ve hızlı soğutulması,

işlemlerine olanak sağlayacak hale getirilmiştir.

Fırında vakum ortamının oluşturulabilmesi 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 imkân sağlayacak soğutucu fanlar, flanşların alt kısımlarına yerleştirilmiştir. Ortamda vakum, 10^{-3} mbar vakum seviyesini sağlayabilen yağsız tipte Adixen marka bir mekanik vakum pompası ile sağlanmaktadır. Turbomoleküler bir pompa takviyesi ile fırında 10^{-6}-10^{-7} mbar'lık vakum seviyelerinin rahatlıkla elde edilebileceği de düşünülmektedir. Fırında inert atmosfer 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. Ayrıca numune sıcaklığının hassas şekilde kontrol edilebilmesi için harici ikinci bir ısıl-çift fırına ilgili flanşlarla bağlanmış ve gerektiğinde işlem sırasında konum değiştirebilecek şekilde montajı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Tez çalışması kapsamında modifikasyon işlemi tamamlanmış yatay fırın

3.4. Karakterizayon

3.4.1. X-Işınları kırınımı (XRD)

Elde edilen tüm ürünlerin (toplanmış, kalsine edilmiş, havada sinterlenmiş ve azot atmosferinde sinterlenmiş) kimyasal kompozisyonları X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. İnceleme öncesi nano-fiber örgüler bir agat havan aracılığı ile elde öğütülmüştür. Öğütülen numune, BRUKER D8 ADVANCE marka difraktometre ile 40 kV, 40 mA çalışma şartlarında karakterize edilmiştir. Ölçümler; Cu-Kα (λ=1.54 Å) radyasyonu ile Bragg–Brentano modunda alınmıştır. Paternler tüm numuneler için 10° - 80° kırınım açısı aralığında, oda sıcaklığında ve 0.017° adım aralığı ile kaydedilmiştir.

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tez çalışması kapsamında elde edilen toplanmış, kalsine edilmiş ve sinterlenmiş nano-fiberler ile pelet haline getirilerek sinterlenen bulk numunelerin mikroyapısı SM Zeiss LS-10 marka taramalı elektron mikroskubu (SEM) ile incelenmiştir. İnceleme öncesi nano-fiber örgüler altlık tutucu üzerine iletken karbon bant yardımıyla yerleştirilmiş ve ~10 nm kalınlığında altın kaplama sonrası mikroskopta inceleme yapılmıştır. Ortalama fiber çapları her bir üretim basamağı için, SEM ile elde edilen

görüntülerden, ImageJ programı kullanılarak seçilen 50 ayrı nano-fiber üzerinden ortalama alınarak hesaplanmıştır.

3.4.3. Uv-Vis spektrofotometre

Yüksek saflıkta azot altında sinterleme ile elde edilen saf $CuCrO_2$ nano-fiberlerin optik özellikleri, 200-1000 nm dalga boyları arasında VWR marka 3100-PC model 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 ağırlığında nano-fiber 50 mL saf su içerisinde sonikatör yardımı ile dağıtılmıştır. Hazırlanan bu süspansiyondan 6 mL alınarak 30 mL saf su ile seyreltilmiş ve 15 dk'lık sonikasyon sonrası standart kuvars küvet içerisine aktarılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

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

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümleri MicromeriticsTriStar II marka 3020 model azot adsorbsiyon-desorbsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında gaz tutunma kinetiğini arttırabilmek amacıyla, ölçüm öncesi ~2 g ağırlığında nano-fiber numune 80 °C'de 12 sa. boyunca gaz-giderme (degassing) işlemine tabi tutulmuştur.

3.4.5. Yoğunluk ölçümleri

Elektriksel ölçümlere yönelik olarak agat havan ile öğütülüp peletlenen ve sinterlenen numunelerin 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 numuneler ksilen (ρ_k=0.88 g/cm^3 , > % 98, Merck) içerisinde 24 sa bekletilerek, açık gözeneklerinin ksilen ile dolması sağlanmıştır. 24 sa sonrasında numunelerin askıdaki kütleleri ve ıslak kütleleri tartılarak kaydedilmiştir. Yoğunluk hesaplamalarında $CuCrO_2$'nin teorik yoğunluğu 5.61 g/cm^3 olarak alınmıştır (Zalazinskii, 1969). Deneysel yoğunluklar eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m_k}{m_t - m_a}\rho_k \tag{3.1}$$

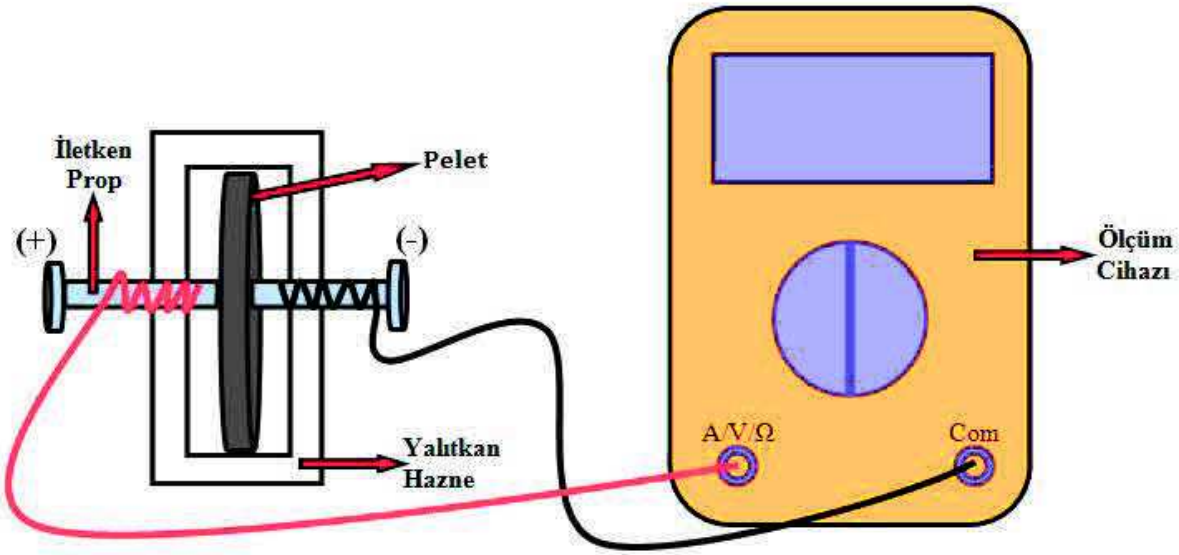
Eşitlikte, ρ deneysel yoğunluğu (kg/m^3), ρ_k ksilenin yoğunluğunu (kg/m^3), m_k, m_a ve m_t sırasıyla numunenin kuru, asılı ve ıslak kütlelerini (kg) ifade etmektedir.

3.4.6. İki noktalı direnç ölçüm düzeneği

Çalışma kapsamında üretilen nano-fiberlerin elektriksel özellikleri iki noktalı direnç ölçüm düzeneği kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler için ~0,7 g ağırlığında eş-ısıl koşullarda sinterlenmiş nano-fiber 735 MPa basınç altında tek eksenli kuru pres ile sıkıştırılarak 16 mm çapında ve ~1 mm kalınlığında pelet formuna getirilmiş ve kutu fırında 1150 ve 1200 °C'de hava ortamında 15 sa sinterlemeye tabi tutulmuştur. Elektriksel ölçümlere yönelik olarak peletlerin her iki yüzü 12,5 mm çapında Cu elektrodlar ile kaplanmıştır. Ölçümler, Şekil 3.13'de şematik olarak gösterilen, numunenin kontrollü bir ısıtıcı üzerine yerleştirilmesini sağlayan bir yalıtkan hazne ve FLUKE 17B$^+$ marka dijital multimetre kullanılarak 25-120 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş 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.

$$\rho = R\left(\frac{A}{t}\right) \tag{3.2}$$

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.



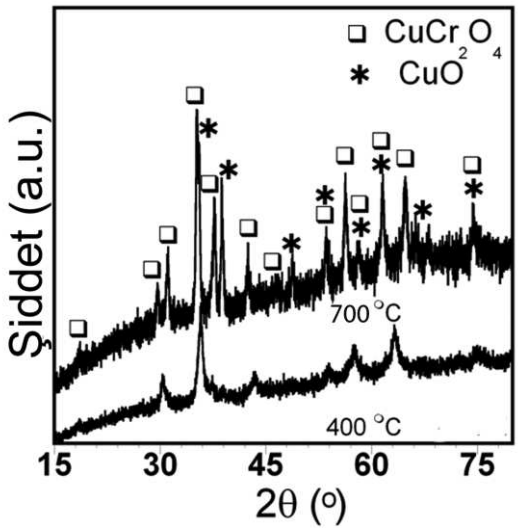
Şekil 3.13: Elektriksel ölçümlerde kullanılan iki noktalı direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada $CuCrO_2$ nano-fiber örgüler tek fazlı olarak eş-ısıl ve eş-zamanlı sinterleme koşulları altında üretilmiş ve yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntıları ile verilmektedir.

4.1. Yapısal Özellikler

Her bir koşul altında işlem gören nano-fiberlerin faz kompozisyonu X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 400 °C'de 5 sa kalsine edilmiş ve 700 °C'de 1 sa havada sinterlenmiş nano-fiberlerin XRD desenleri Şekil 4.1'de verilmektedir.



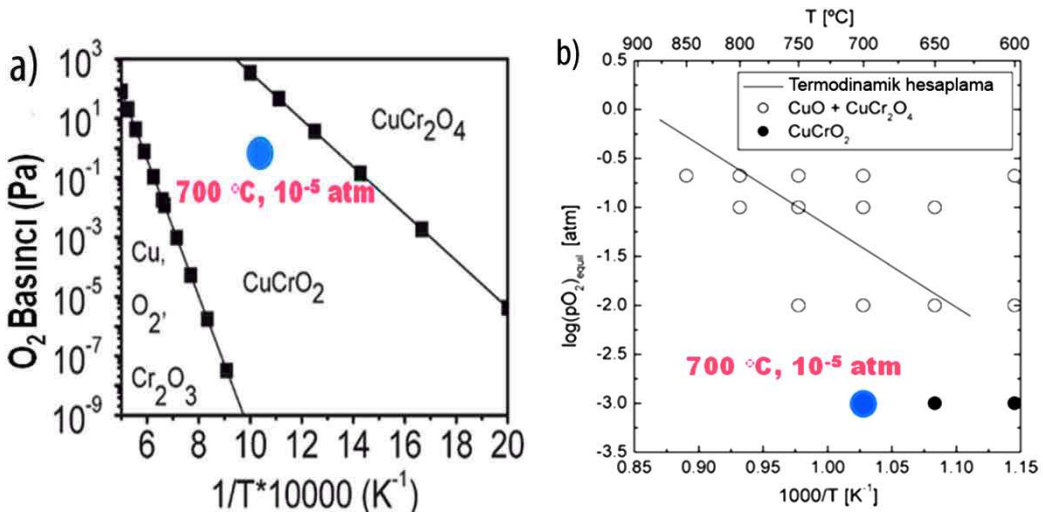
Şekil 4.1: 400 °C'de 5 sa ve 700 °C'de 1 sa havada sinterlenen numunelere ait XRD paternleri

Bu paternler kalsinasyon ve ardından atmosfer kontrollü olmayan ortamda ısıl işlem sonrası numunenin faz içeriğini göstermektedir. Alt kısımdaki patern incelendiğinde 400 °C'de hava ortamında kalsinasyon sonrası numunede özellikle $CuCr_2O_4$ fazının kristallendiği, CuO fazının ise büyük oranda amorf kaldığı görülebilir. Fakat sinterleme sıcaklığının 700 °C'ye çıkarılması sonrası, $CuCr_2O_4$ fazına ilaveten CuO fazının da kristalin hale geldiği görülmektedir. Bu sıcaklığa ait paterndeki tüm pikler (∗ CuO ve □ $CuCr_2O_4$ fazını temsil etmektedir) CuO'nun monoklinik fazı (JCPDS Dosyası Kart No: 48-1548, Tenorit) ve spinel yapıdaki tetragonal $CuCr_2O_4$ (JCPDS Dosyası Kart No: 85-2313) ile uyuşmaktadır.

Elektro-eğirme yöntemi ile toplanmış kompozit fiberlerden saf $CuCr_2O_4$ eldesinin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olduğu bilinmektedir (Chiu ve ark., 2015). $CuCr_2O_4$ üretimine yönelik olarak eğirme çözeltisinde Cu:Cr için 1:2 atomik oranının seçilmesi, düşük sıcaklıklarda (örn. 500 °C, 2 sa) ya da kısa süreli sinterlemelerde (700 °C, 5-10 dk) ikincil faz olarak Cr_2O_3'ün oluşmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan bu tez çalışmasında amaç $CuCrO_2$ nano-fiber üretimi olduğundan çözeltinin oluşturulmasında eş-molar miktarda metal kaynağı kullanılmış ve bekleneceği üzere 700 °C'de hava ortamında yapılan 1 saatlik sinterleme sonrası yalnızca CuO ve $CuCr_2O_4$ fazları oluşmuştur. $CuCrO_2$'nin havada 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda CuO ve $CuCr_2O_4$ arasında aşağıda verilen reaksiyon (4.1) sonucu oluştuğu bilinmektedir (Jacob ve ark., 1986);

$$CuCr_2O_4 + CuO \rightarrow 2CuCrO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (4.1)$$

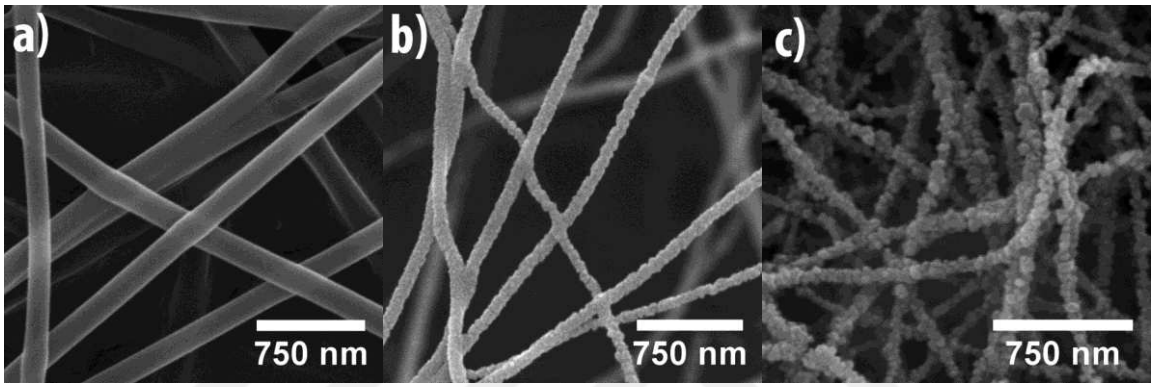
Bu oluşum reaksiyonu göze alındığında, $CuCrO_2$ eldesi için ortamda CuO ve $CuCr_2O_4$ fazlarının bulunması gerekmektedir. Toplanan kompozit nano-fiberlerin 700 °C'de havada sinterleme sonrası XRD sonuçları bu iki reaktan fazın bu ısıl işlem sonucunda elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.2: Sıcaklık ve kısmı oksijen basıncının fonksiyonu olarak $CuCrO_2$'nin kararlı olduğu koşullar (Sadik ve ark., 2009; Chen ve Chang, 2013)

Literatür kısmında da değinildiği üzere başlangıç bileşenlerinin Cu_2O ve Cr_2O_3 olması durumunda havada reaksiyon 900 °C'lerde tamamlanabilmektedir. Fakat bu durum bu çalışma kapsamına uymamaktadır. Diğer taraftan, 700 °C sıcaklıkta $CuCrO_2$'nin oluşturulabilmesi için hava değil kısmı oksijen basıncının ayarlanabildiği

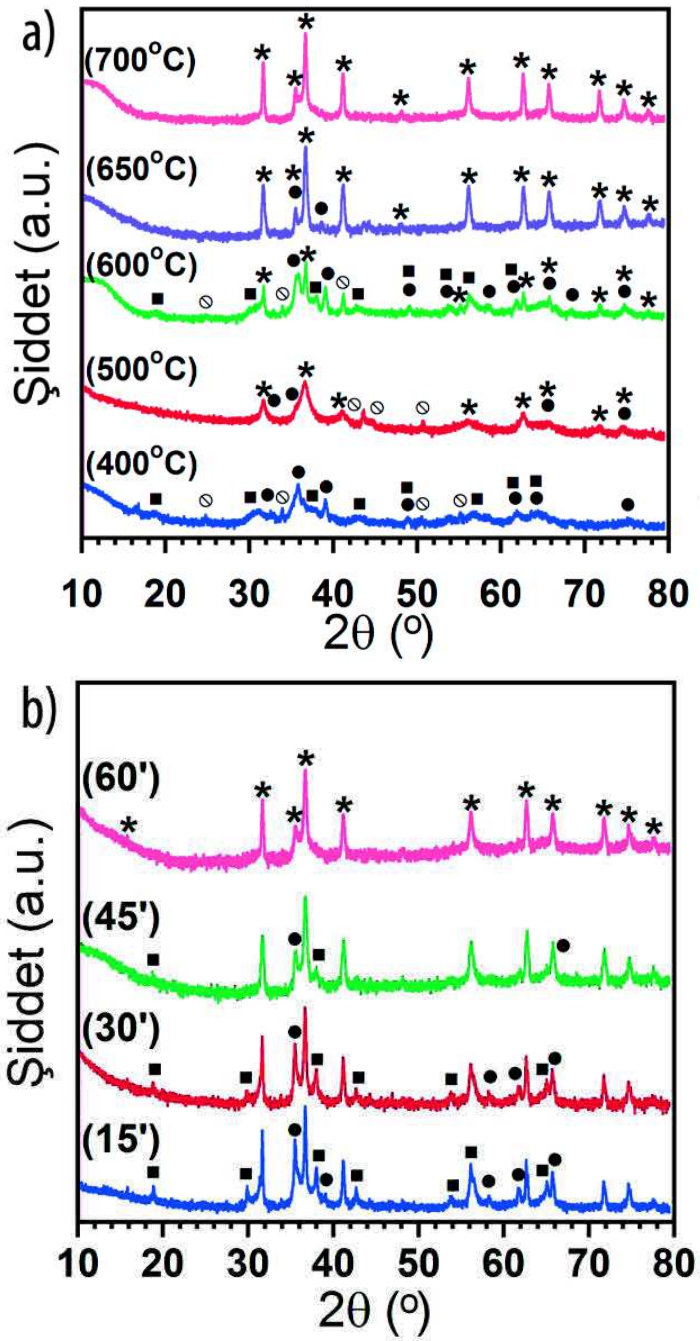
kontrollü atmosferli bir fırın ortamı gerekmektedir. Literatürden derlenen ve Şekil 4.2'de verilen iki grafik 700 °C'de saf $CuCrO_2$'nin oluşabilmesi için ortamdaki oksijen kısmi basıncının ~10^{-5} atm seviyelerinde olması gerektiğini göstermektedir. Bu değer daha düşük sinterleme sıcaklıkları için daha da düşmektedir. Bu durum, denge sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıkta $CuCrO_2$ üretimi için ortamda vakum ya da bu ilgili oksijen kısmi basıncını sağlayabilecek inert bir gaz varlığını elzem kılmaktadır. Tez çalışması kapsamında kontrollü atmosferle ısıl işlem yapmaya olanak sağlayan bir fırın imalatı bu nedenle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: Nano-fiberlere ait SEM görüntüleri a) toplanmış, b) kalsine edilmiş, c) 700 °C'de havada sinterlenmiş

Şekil 4.3 (a), (b) ve (c)'de elektro-eğirme işlemi ile sırasıyla alüminyum altlık üzerinde toplanmış, 400 °C'de 5 sa kalsine edilmiş ve 700 °C'de havada 1 sa sinterlenmiş numunelere ait SEM resimleri görülmektedir. Bu mikrografiler incelendiğinde toplanmış nano-fiberlerin oldukça düz yüzeylere sahip olduğu ve üretim sırasında fiber çapları açısından nispeten homojen bir dağılım elde edildiği görülmektedir. Nano-fiberler toplanmış halde, dairesel kesitli tel-benzeri bir morfoloji sergilemektedir, Şekil 4.3 (a). 50 adet nano-fiber kullanılarak hesaplanan ortalama fiber çapı 195 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3 (b)'de görüldüğü üzere kalsinasyon sonrası nano-fiber yüzeyleri pürüzlü hale gelmekte ve ortalama çap 110 nm'ye kadar düşmektedir. Polimer ve sıvı fazın uzaklaştırılması sonrası nano-fiberlerde herhangi bir parçalanma gözlenmemektedir. 700 °C'deki ısıl işlemin ardından fiberlerin distorsiyona uğradığı ve iyi paketlenmiş ince kristallerden oluştuğu görülebilir, Şekil 4.3 (c). Bu sebepten fiber yüzeyleri oldukça pürüzlü durumdadır. Ortalama nano-fiber çapı 60 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer toplanmış nano-fiberlerin boyutlarında yaklaşık olarak %70'lik bir azalmaya tekabül etmektedir. Bu sonuç ciddi hacim değişimine rağmen

havada sinterleme sonrasında nano-fiberlerin hala bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4: Sinterleme ısıl işlemi sonrası nano-fiberlere ait XRD desenleri a) eş-zamanlı, b) eş-ısıl (* $CuCrO_2$, ■ $CuCr_2O_4$, ● CuO, ⦸ Cr_2O_3)

Şekil 4.4 (a) ve (b) sırasıyla nano-fiberlerin farklı sıcaklık ve zamanlar için eş-zamanlı ve eş-ısıl sinterleme sonrası XRD desenlerini göstermektedir. Eş-zamanlı sinterlemede numuneler fırına oda sıcaklığında yerleştirilmiş ve istenilen sıcaklığa, akan yüksek saflıkta N_2 gazı altında 5 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmış ve ilgili sıcaklıkta 1 sa bekleme ile sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Şekil 4.4 (a)'da en altta verilen mavi

renkli XRD desenine göre 400 °C'de sinterleme sonrası numune $CuCr_2O_4$, CuO ve Cr_2O_3 fazlarını içermektedir. Önceden belirtildiği üzere 400 °C'de havada sinterleme temelde $CuCr_2O_4$ fazının oluşumuna yol açmaktadır. Belki de fırında hava yerine azot ortamı bu sıcaklıkta $CuCr_2O_4$'ün CuO ve Cr_2O_3'e ayrışmasını desteklemekte ve bu fazların da kristalleşmesini mümkün kılmaktadır. İlk $CuCrO_2$ pikleri eş-zamanlı sinterleme sıcaklığının 500 °C'ye çıkarılması ile gözlemlenmiştir. İlgili sıcaklığa ait ve kahverengi renkte verilen desende CuO ve Cr_2O_3'e ait pikler de bulunmaktadır. Bu piklerin paterndeki varlığı, $CuCrO_2$'nin saf olarak bu sıcaklıkta oluşabilmesi için süre ya da sıcaklığın yeterli olmadığını kanıtlamaktadır. 600 °C'de sinterleme, $CuCrO_2$'ye ait piklerin keskinleşmesine, yani bu fazın kristalinitesinin arttığına işaret etmekle birlikte, paternde hala $CuCr_2O_4$, CuO ve Cr_2O_3'e ait pikler görülmektedir. 650 °C'de 1 sa sinterleme sonrası baskın faz $CuCrO_2$'dir. CuO fazına ait ve "●" ile gösterilen iki küçük pik dışında desendeki tüm pikler rombohedral R*3*m yapısında $CuCrO_2$ (JCPDS Dosyası Kart No: 39-0247) şeklinde indekslenebilmektedir. Son olarak, 700 °C'de eş-zamanlı sinterleme sonrası pembe renkle verilen patern sadece $CuCrO_2$'ye ait pikleri içermekte, yani delafosit fazının eş-zamanlı sinterleme koşulları altında 700 °C'de 1 sa akan yüksek saflıkta N_2 gazı ortamında saf olarak elde edilebildiğini göstermektedir.

Eş-ısıl sinterleme deneyleri, öncelikle fırının 700 °C'ye ısıtılması ve ardından numunenin bu sıcaklıkta fırına direk olarak sürülmesi ve akan yüksek saflıkta N_2 gazı altında çeşitli süreler bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 (b) 700 °C'de 15, 30, 45 ve 60 dk boyunca sinterlemeye tabi tutulan nano-fiberlerin XRD desenlerini göstermektedir. XRD paternleri tüm sinterleme zamanları için $CuCrO_2$ fazının varlığını ortaya koymaktadır. Bu gözlem, mevcut koşullar altında $CuCrO_2$ oluşumunun başlaması için gerekli zamanın 15 dk'dan daha az olduğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan, 45 dk sinterleme sonrasında bile, az miktarda da olsa $CuCr_2O_4$ ve CuO fazlarının varlığını gösteren piklerin paternde gözlemlenmesi, saf numune elde edebilmek için eş-ısıl sinterleme şartlarında numunelerin 45 dk'dan daha fazla, -örneğin 1 sa- boyunca ısıl işleme tabi tutulmaları gerektiğini ortaya koymaktadır.

Benzer bir çalışmada Chiu ve Chen (2015), tek fazlı $CuCrO_2$ nano-tellerini elde etmek için N_2, hava, vakum ve Ar + %4 H_2 gaz atmosferlerini kullanmıştır. N_2 veya Ar + %4 H_2 gazı atmosferlerinde sinterleme işlemi Cu ve Cu_2O oluşumuna yol açmıştır. İki aşamalı bir ısıl işlem prosedüründen sonra (500 °C'de 15 dk hava ortamında ön ısıl işlem ve 700 °C'de 20 dk N_2 ortamında sinterleme, baskın faz olan $CuCrO_2$ ile birlikte ikincil faz olarak CuO'nun oluşmasına neden olmuştur. Bu durum, bu tez projesinde

kullanılan eş-ısıl sinterleme koşulları için yukarıda da belirtildiği üzere, belki de 20 dakikalık sinterlemenin $CuCrO_2$ oluşumu için yeterli olmamasından kaynaklanabilir. Chiu ve Chen, yaptıkları çalışmada $CuCrO_2$'nin tek fazlı olarak sadece 700 °C'de vakum altında sinterleme ile elde edilebilir olduğunu belirtmişlerdir. Bu sonuç, bu tez projesinde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, vakum ya da akan bir inert gaz ortamının benzer kısmi oksijen basınçlarına sebep olmasından dolayı oldukça makuldür.

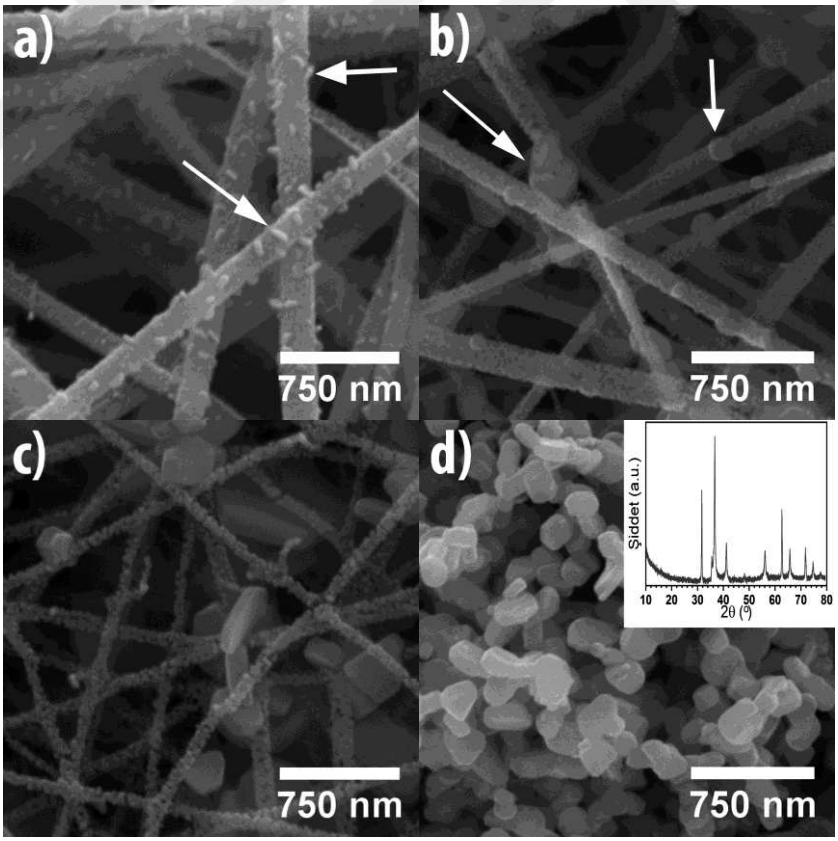


Şekil 4.5: Farklı sıcaklıklarda eş-zamanlı sinterlenen numunelerdeki renk değişimi

400 °C'de hava ortamında gerçekleştirilen kalsinasyon sonrası akan yüksek saflıkta azot gazı altında farklı sıcaklıklarda 1 sa boyunca sinterlenen numunelerin sergilediği renk değişimi Şekil 4.5'de verilmektedir. Görüldüğü üzere, 400 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş numune siyaha yakın bir koyulukta iken 650 ve 700 °C'de ısıl işlem sonrası yüksek miktarda veya saf olarak $CuCrO_2$ içeren numune açık yeşil renge dönüşmektedir.

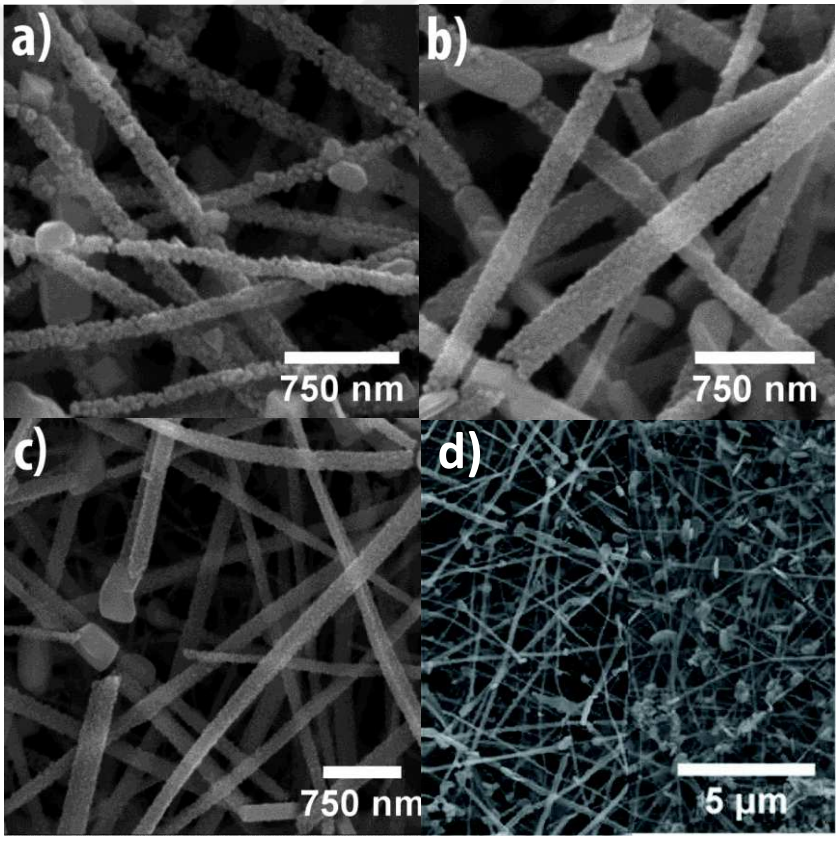
Eş-zamanlı ve eş-ısıl olarak faklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde sinterlenen nano-fiberlerin morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda 1 sa boyunca eş-zamanlı olarak sinterlenen nano-fiberlerin sergiledikleri tipik morfoloji Şekil 4.6 (a), (b) ve (c)'de verilmektedir. Şekil 4.3. (a) ve (b)'den hatırlanacağı üzere toplanmış ve kalsine edilmiş haldeki nano-fiberler dairesel kesitte bir morfoloji sergilemektedir. Eş-zamanlı sinterleme koşulları altında 500 °C'de ısıl işlem sonrası bu dairesel kesite sahip (wire-like) nano-fiber morfolojisinden, kemer benzeri (belt-like) morfolojiye dönüşüm görülmüştür, Şekil 4.6 (a). Buna ilaveten, fiber yüzeylerinde rastgele dağılmış 30-75 nm arasında boyutlara sahip taneciklerin (okla gösterilmiştir) oluştuğu SEM resminde açıkça görülmektedir. Bu aşamada fiberlerin genişlikleri 175 ila 210 nm arasında değişmektedir. Enerji-dağılımı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile yapılan nokta analizlerine göre bu taneciklerin kompozisyonu $CuCrO_2$'ye oldukça yakındır. Diğer yandan, zaten başlangıç bileşen kompozisyonunda Cu ve Cr miktarı eşit olarak ayarlandığından, bu taneciklerin XRD paterninde görülen ilk $CuCrO_2$ fazını

oluşturduğunu söylemek mümkün değildir. Sinterleme sıcaklığının 650 °C'ye çıkarılması ile fiber boyutlarında ciddi bir azalma ve beraberinde kemer benzeri morfolojinin tam anlamıyla oluştuğu görülebilir, Şekil 4.6 (b). Bu sıcaklıkta sinterleme sonrası kaydedilebilen en büyük fiber genişliği 200 nm'dir. Fiberlerin üzerinde rastgele oluşan tanecikler için ise bunun tersi bir durum geçerlidir. Görüldüğü üzere taneciklerin sayısında genel bir azalmaya rağmen boyutlarında aşırı bir artış mevcuttur. Morfolojileri de tanecikten plaka benzeri bir yapıya dönüşmüştür (okla gösterilmiştir). Sinterleme sıcaklığının 700 °C'ye çıkartılması ile genel fiber morfolojisinde önemli bir değişim gözlemlenmektedir. Şekil 4.6 (c)'den de görüleceği üzere plaka benzeri taneler hegzagonal şekle yakın bir forma dönüşmüş ve kalınlıkları 100 nm, genişlikleri ise 500 nm'yi aşan boyutlara ulaşmıştır. Nano-fiberler hala sürekli olmakla birlikte, birbirlerine zayıf ve boşluklu şekilde tutunan yaklaşık 20 nm boyutlarında ince kristallerin bir arada durduğu bir hal almıştır. 700 °C'de sinterleme sonrası ortalama fiber çapı 80 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6: Farklı sıcaklıklarda eş-zamanlı sinterleme koşullarında (1 sa) ısıl işlem görmüş nano-fiberlere ait SEM görüntüleri a) 500 °C, b) 650 °C, c) 700 °C, d) 700 °C 3 saat

Delafosit oksitlerde gözlemlenen 6-yüzlüye benzer plaka morfolojisi, *c*-ekseni etrafında 60°'lik rotasyonla oluşan ikizlenmelerden kaynaklanmaktadır. Literatürde $CuCrO_2$ ve $CuAlO_2$ ile ilgili çalışmalarda benzer oluşumlar rapor edilmiştir (Ishiguro ve ark., 1981; Götzendörfer ve ark., 2009). Elektron mikroskobu incelemeleri, eş-zamanlı sinterleme ile numune üretiminde yükselen sıcaklıkla plaka benzeri tanelerin boyutunda artışı ortaya koymaktadır. Dahası bu yöntemle 700 °C'de 3 sa sinterlenen numunede fiber morfolojisinin tamamıyla kaybedildiği Şekil 4.6 (d)'den açıkça görülmektedir. İçerde verilen XRD paterni ise 3 sa sinterleme sonrası numunenin fiber morfolojisinden tamamen uzaklaştığını ve oldukça iyi derecede kristalleştiğini göstermektedir. Eş-zamanlı sinterleme deneyleri, saf $CuCrO_2$'nin eldesi için sinterleme sıcaklığının en az 700 °C olması gerektiğini, fakat yükselen sıcaklık ve sinterleme süresi ile de fiber morfolojisinden uzaklaşıldığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.7: Farklı bekleme sürelerinde eş-ısıl sinterleme koşullarında (700 °C) ısıl işlem görmüş nano-fiberlere ait SEM görüntüleri a) 30 dk., b) 45 dk., c) 60 dk., d) 700 °C 1 saat eş-zamanlı(sağ) ve eş-ısıl(sol) sinterleme morfolojilerinin karşılaştırılması

Sürekli fiber morfolojisinin korunması ve tane büyümesinin engellenmesi amacıyla eş-ısıl sinterleme deneyleri tasarlanmış ve numuneler 700 °C sıcaklıkta, akan yüksek saflıkta N_2 gazı atmosferinde farklı sürelerle sinterlenmiştir. Bu numunelere ait

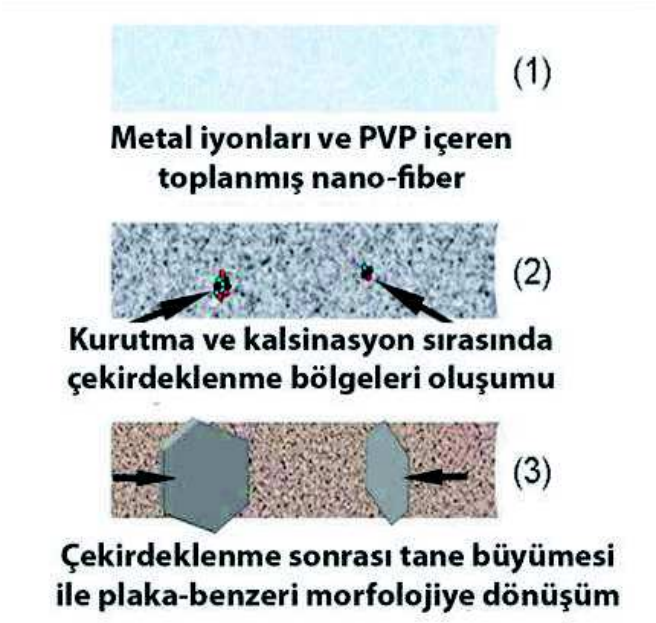
SEM görüntüleri Şekil 4.7 (a),(b) ve (c)'de verilmektedir. SEM resimlerinden görüleceği üzere artan sinterleme süresi ile nano-fiber morfolojisi de değişmektedir. 30 dk. eş-ısıl sinterleme sonucu oluşan morfoloji, 700 °C'de 60 dk eş-zamanlı sintelenen numune morfolojisine (Şekil 4.6 (c)) oldukça benzemektedir. Fakat 30 dk'lık eş-ısıl sinterleme sonrası hesaplanan ortalama fiber çapı 130 nm'dir. Birbirine rastgele tutunmuş şekilde görünen ufak kristallerin boyutları da 40 nm civarındadır. Sinterleme süresinin 45 dk'ya çıkarılması ile 30 dk'lık sinterleme sonucu gözlemlenen boşluklu fiber yapısı kaybolmakta ve yapı iyi paketlenmiş-yüksek yoğunluklu bir forma dönüşmektedir, Şekil 4.7 (b). Bu dönüşüm, XRD paternlerinden de anlaşıldığı üzere, numune içersinde artan sinterleme zamanı ile $CuCr_2O_4$, CuO ve $CuCrO_2$ faz oranlarındaki göreceli değişimden kaynaklanmaktadır. Bunlara ilaveten, artan süre ile fiberlerin kemer-benzeri morfolojileri de daha belirgin hale gelmektedir. Bu morfoloji 60 dk sinterlemenin ardından da korunmaktadır. Bu haliyle ortalama nano-fiber kesit yükseklikleri 75 nm, genişlikleri ise 150 nm olarak hesaplanmıştır.

Plaka benzeri büyük tanelerin oluşumu eş-ısıl sinterleme sonrası da mevcuttur. Fakat 700 °C'de 1 sa eş-zamanlı sinterleme ile karşılaştırıldığında, eş-ısıl sinterleme sonucu bu plaka benzeri tanelerin hem sayılarının daha az, hem de boyutlarının daha küçük olduğu görülebilir. İki koşul altında da saf $CuCrO_2$ oluşumu sonrası genel morfoloji arasındaki fark Şekil 4.7 (d)'de yan yana verilen resimlerden kolaylıkla anlaşılabilmektedir. Bu resimler 700 °C'de eş-ısıl (sağ) ve eş-zamanlı (sol) koşullarda 1 sa boyunca sinterlenmiş numunelere aittir. Eş-ısıl sinterleme süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya çıkarılması ile plaka benzeri tanelerin ortalama kalınlıkları 60 nm'den 90 nm'ye, genişlikleri ise 300 nm'den 340 nm'ye çıkmaktadır. Hatırlanacağı üzere bu değerler eş-zamanlı sinterleme sonrası kalınlık ve genişlik için sırasıyla 100 ve 500 nm'dir. Bu sonuçlar, eş-ısıl sinterleme ile yoğun, kemer morfolojisinde ve tane büyümesinin nispeten engellendiği $CuCrO_2$ nano-fiberlerin üretilebileceğini göstermektedir.

Eş-ısıl olarak sinterlenen numunelerin yüzey alanları BET metodu kullanılarak belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon ölçümleri ile belirlenen BET spesifik yüzey alanı değeri 7,85 m^2g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yakın zaman önce yapılan bir çalışmada, 179 nm çapa sahip $CuCr_2O_4$ nano-fiberlerle yapılan ölçümlerde yüzey alanı değeri 8,32 m^2g^{-1} olarak belirtilmiştir (Chiu ve ark., 2015). Aynı sıcaklıkta sinterleme ve benzer fiber boyutlarına rağmen (bu çalışma; 150 nm genişlik, 75 nm kalınlık), bu tez çalışmasında elde edilen nano-fiberlerin yüzey alanının daha düşük bir değerde ölçülmesi, yapıda gözlenen tane irileşmesinin toplam yüzey alanına negatif etkisi olarak

düşünülebilir. Mevcut çalışmada üretilen nano-fiberlerin foto-katalitik atık giderimi veya filtrasyon gibi potansiyel uygulama alanları düşünüldüğünde, tane irileşmesinin engellenmesi ve daha yüksek yüzey alanına sahip malzeme üretimi önemlidir.

Delafositler iki alternatif tabaka içeren yapılar şeklinde düşünülebilir. Bu tabakalardan ilki üçgensel desende, *A* katyonlarını içeren düzlemsel plaka ve diğeri ise köşelerinden bağlanmış MO_6 oktahedralarının bulunduğu tabakadır. Dizilimde her iki tabakanın da yönlenmesine bağlı olarak delafosit yapısı iki ayrı politip oluşturabilir. Bu ikili tabakalardan *A* katyonlarının bulunduğu tabakaların birbirine göre 180° açıyla dizilmesi *2H* tipini oluşturur. Diğer durumda ise *A* tabakaları birbirlerine göre aynı yönde dizilir ama her üç tabaka boyunca pozisyon olarak birbirlerine göre kayık durumda iseler *3R* tipi oluşur (Marquardt ve ark., 2006). Hem *2H* hem de *3R* tipi hegzagonal-benzeri tane morfolojisinde kristallenebilir. Buna ek olarak, geçirimli elektron mikroskobu çalışmaları $CuCrO_2$ oluşumunda görülen bu hegzagonal şekilli tanelerin alt ve üst düzlemlerinin {001} düzlemleri olduğunu göstermiştir (Xiong ve ark., 2012). Yukarıda verilenler de dikkate alındığında, XRD ölçümleri ve SEM gözlemleri bu çalışmada üretilen nanofiberlerin *3R* tipinde kristallendiğini ve plaka benzeri tanelerin "altı yüzlü simetri-benzeri" morfolojide büyüdüğünü göstermektedir. Havada sinterlenmiş numunelerde, plaka benzeri tanelere rastlanmadığına göre belki de bu taneler sinterlemenin ilk safhalarında zaten fiber içinde bulunan kolay çekirdeklenme bölgelerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8: Üretilen nano-fiberlerde tane irileşmesi mekanizmasının şematik gösterimi

Plaka benzeri tanelerin oluşumu ve irileşmesine ilişkin önerilen mekanizma Şekil 4.8'de şematik olarak gösterilmiştir. 1. Aşama elektro-eğirme düzeneğinde homojen halde altlık üzerinde toplanmış kompozit nano-fiberleri temsil etmektedir. 2. aşama 90 °C'de 12 sa kurutma ve 400 °C'de 5 sa organik uzaklaştırma aşamasıdır. Bu safhalarda, malzeme kaybı sonrası geride kalan metalik-esaslı bileşenler arasındaki yakınlaşma ile oluşabilecek olan aglomereler, belki de bu plakaların meydana gelmesi için kolay çekirdeklenme bölgeleri oluşturabilir. Böylece bu aglomereler, $CuCrO_2$'nin oluşumunda difüzyon mesafesi açısından kinetik bir avantaj sağlayabilir. Buna ek olarak, 3. aşama olan yüksek sıcaklıkta indirgeyici atmosfer koşulları da tanelerin irileşmesi için uygun termodinamik koşulları sağlamaktadır. Sonuçta, sinterleme süresinin veya sıcaklığının artırılması Ostwald olgunlaşması mekanizması ile tane büyümesini meydana getirmektedir. Liu ve ark., 2016, $CuAlO_2$ nano-fiberler üzerine yaptıkları çalışmada, radyal kristalizasyonun fiberi oluşturan kristalitler üzerinde fazladan (excess) yüzey gerilimi oluşturduğunu, sonuçta da oluşan fazladan entalpinin daha fazla kristalleşme eğilimini ortaya çıkardığını belirtmişlerdir. Belirli bir kristalleşme derecesine kadar bir arada durabilen kristalitlerin, biriken stresi daha fazla kaldıramadıklarından, fiber yapısının bozularak, kristalitlerin izole partiküller halinde büyümeye devam ettiklerini öne sürmüşlerdir.

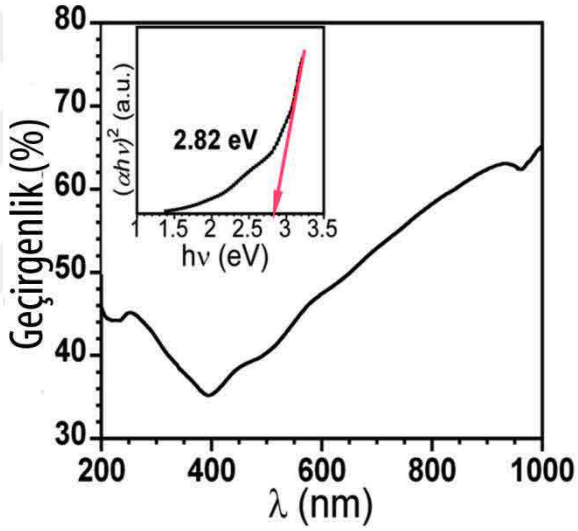
4.2. Optik Özellikler

Eş-ısıl koşullar altında 700 °C'de 1 sa sinterlenen $CuCrO_2$ nano-fiberlerin optik özellikleri 200-1000 nm dalga boyu aralığında UV-vis spektrometresi ile incelenmiştir. $CuCrO_2$ nano-fiberlerin optik geçirgenlik spektrumu ve hesaplanan direk yasak bant aralığı değeri Şekil 4.9'da verilmektedir.

Şekil 4.9'da verilen, dalga boyunun fonksiyonu olarak nano-fiberlerin optik geçirgenlik grafiğinden de görüleceği üzere absorpsiyon eşiği 390 nm civarında gerçekleşmektedir. Geçirgenlik görünür bölgede sürekli bir artış göstermekte ve 700 nm dalga boyundaki maksimum optik geçirgenlik değeri %53'e yükselmektedir. Yarı-iletken malzemelerde, valans bandından iletim bandına elektronun uyarılmasına tekabül eden temel absorpsiyon, bu malzemelerin optiksel yasak-bandın hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Optik soğurma katsayısı (α) ve foton enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki aşağıda verilen Eşitlik 4.2 ile ifade edilmektedir (Pankove, 2012).

$$(\alpha h\nu)^{\eta} = A(h\nu - E_g) \qquad (4.2)$$

Denklemde A sabit, E_g malzemenin optik band aralığını ifade etmektedir. Direk band geçişi için *n=2* değerini almaktadır. Şekil 4.9'da içerde verilen grafik bu çalışmada üretilen $CuCrO_2$ nano-fiberler için $\alpha h\nu^2$-$h\nu$ ilişkisini göstermektedir. Direk optik yasak bant aralığı eğrinin lineer bölgesinin α=0'a uzatılması ile 2,82 eV olarak tahmin edilmiştir. Bu değer teorik olarak hesaplamalarda verilen 2,7 eV değerinden biraz yüksek olmakla birlikte (Scanlon ve Watson, 2011), literatürde $CuCrO_2$ ince film ve nano-partikülleri için rapor edilen 2,95-3,30 eV değer aralığından daha düşük bir değerdir (Nagarajan ve ark., 2001; Sadik ve ark., 2009; Bywalez ve ark., 2010; Li ve ark., 2010; Barnabe ve ark., 2015).



Şekil 4.9: $CuCrO_2$ nano-fiberlerin optik geçirgenlik spektrumu (içerde verilen grafik fiberlerin $\alpha h\nu^2$-$h\nu$ ilişkisini ve hesaplanan yasak bant aralığı değerini göstermektedir)

Ligand alan teorisine göre, oktahedral koordinasyona sahip geçiş metal iyonlarının kısmi dolu "*d*" orbitalleri dejenere enerji seviyelerine ayrılmakta ve bir elektronun alt seviyeden üst seviyeye uyarılması için gerekli enerji, görünür bölgede bir fotonun enerjisine eşit olmaktadır (Schläfer ve Gliemann, 1969). Bu nedenle, pek çok geçiş metal kompleksi belirgin şekilde renklenmektedir. Ayrıca bu *d-d* geçişleri yasak band-aralığını belirlemekte, optik geçirgenlik özellikle düşük dalga boylarında Cr^{+3} iyonlarının absorpsiyonu nedeniyle sınırlanmaktadır. Bu teori, nano-fiberlerdeki kuvvetli açık yeşil renk ve nispeten düşük ışık geçirgenliği dikkate alındığında mevcut koşullarda üretilen numunelere uymaktadır.

Yarı-iletken malzemelerin E_g'sinde gözlemlenen mavi (genişleme) ya da kırmızı (daralma) kayma genelde üç etkiden kaynaklanmaktadır. Bunlar, kuantum boyut etkisi, yüzey etkisi ve elektron-fonon bağdaşmasından kaynaklanan ara-yüzey polaron etkisidir (Lin ve ark., 2012). Yarı-iletkenlerde parçacık boyutunun artması sonucunda kuantum boyut ve yüzey etkisinin azalması, E_g'nin kırmızı-kaymasına neden olurken, azalan elektron-fonon bağdaşma katsayısı mavi-kaymaya neden olmaktadır. Zhou ve ark. (2008) hidrotermal koşullar altında üretilen hegzagonal morfolojiye sahip < 100 nm boyutunda, $CuCrO_2$ nano-kristalleri için direk-bant aralığını 2,95 eV olarak hesaplamışlardır. Yukarıda açıklananlarla uyuşmayacak şekilde gerçekleşen ve E_g'de gözlemlenen kırmızı-kayma yani daralma; malzeme içindeki taşıyıcıların etkin kütlesine ve latis tarafından nasıl saçıldıklarını düzenleyen, "arayüzey polaron etkisine" bağlanmıştır. Mevcut tez çalışmasında üretilen nano-fiberlerin yapısında gözlemlenen plaka benzeri taneler (hidrotermal yöntemle üretilen < 100 nm'lik tanelerden) çok daha büyük boyutlarda olduklarından, bu tez çalışmasında elde edilen değerlerde belki de daha yüksek derecede bir daralmaya neden olmaktadırlar. $CuCrO_2$ üretimini konu alan bir başka çalışmada, Bolloju ve Srinivasan (2014), sol-jel yöntemi ile üretilen $CuCrO_2$ tozları için direk yasak band-aralığını 2,9 eV olarak bulmuşlar, fakat E_g'de meydana gelen bu daralma için herhangi bir neden belirtmemişlerdir. Yu ve Hu (2015), yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemi ile üretilen $CuCrO_2$ ince filmlerinin direk yasak band-aralığı değerinin sinterleme sıcaklık ve süresine bağımlılığını incelemiş ve E_g değerinin karbon içeriğinden oldukça etkilendiğini ve azalan karbon kirlenmesi ile değerin 2,81'den 3,05 eV'ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Mevcut tez çalışmasındaki $CuCrO_2$ nano-fiber üretiminde, elektro-eğirme çözeltisinin hazırlanmasında, yüksek miktarda PVP kullanıldığı dikkate alındığında, benzer şekilde nano-fiberlerde mevcut olabilecek kalıntı karbonun hesaplanan E_g değerini etkilemiş olması yüksek ihtimal dâhilindedir. Karbonun tümüyle uzaklaştırılmasına yönelik daha yüksek sıcaklıkta ve ya 700 °C'de daha uzun süre ile sinterleme ise tane büyümesini daha da artıracağından, E_g'nin hesaplanmasında sadece 1 sa sinterlenen mevcut numuneler kullanılmıştır.

4.3. Elektriksel Özellikler

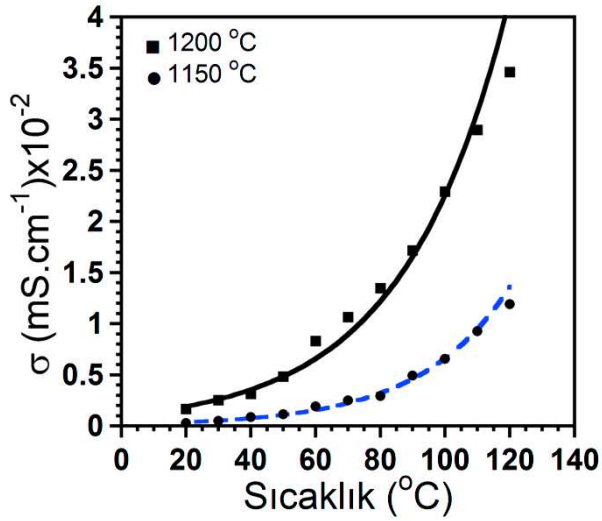
Üretilen nano-fiberlerin düşük sıcaklık bölgesindeki (25-120 °C) elektriksel iletkenlikleri peletlenmiş ve iki ayrı sıcaklıkta pişirilmiş numune ile değerlendirilmiştir. Elektriksel iletkenlikler iki noktalı elektriksel ölçüm düzeneği kullanılarak

kaydedilmiştir. Bu amaçla ~0,7 g ağırlığında sinterlenmiş nano-fiber 735 MPa basınç altında tek eksenli kuru pres ile sıkıştırılarak 16 mm çapında ve ~1 mm kalınlığında pelet formuna getirilmiştir. 1150 °C'de sinterlenen peletin genel görünümü Şekil 4.10'da verilmektedir.

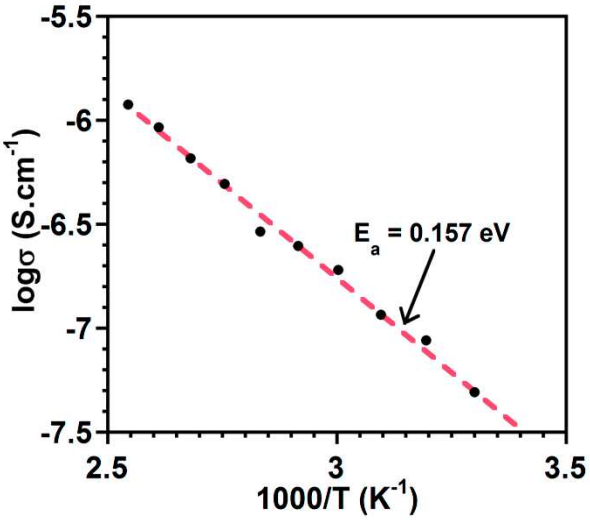


Şekil 4.10: Elektriksel ölçümlere yönelik olarak 1150 °C'de sinterlenen pelet

1150 ve 1200 °C'de hava ortamında 15 sa sinterlenen peletler için ölçüm sıcaklığına bağlı olarak elektriksel iletkenlikte gözlemlenen değişim Şekil 4.11'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere malzemenin oda sıcaklığı elektriksel iletkenlik değeri artan sinterleme sıcaklığı ile artmaktadır. Ayrıca her iki numune için de artan ölçüm sıcaklığı ile malzemenin elektriksel iletkenliği artmaktadır. 1150 °C sıcaklıkta sinterlenen numune için oda sıcaklığında ölçülen $0{,}028 \times 10^{-2}$ mS.cm^{-1} değeri ile karşılaştırıldığında 120 °C ölçüm sıcaklığında elektriksel iletkenlik değeri ~40 kat artmakta ve $1{,}189 \times 10^{-2}$ mS.cm^{-1} değerine gelmektedir. 1200 °C'de sinterlenen numune için oda sıcaklığında elde edilen $0{,}167 \times 10^{-2}$ mS.cm^{-1} değeri ile karşılaştırıldığında 120 °C ölçüm sıcaklığında ~20 kat artmakta ve $3{,}461 \times 10^{-2}$ mS.cm^{-1} değerine ulaşmaktadır. Bu sonuç üretilen nano-fiberlerden elde edilen $CuCrO_2$ peletlerinin tipik yarı-iletken davranış sergilediğini ortaya koymaktadır.

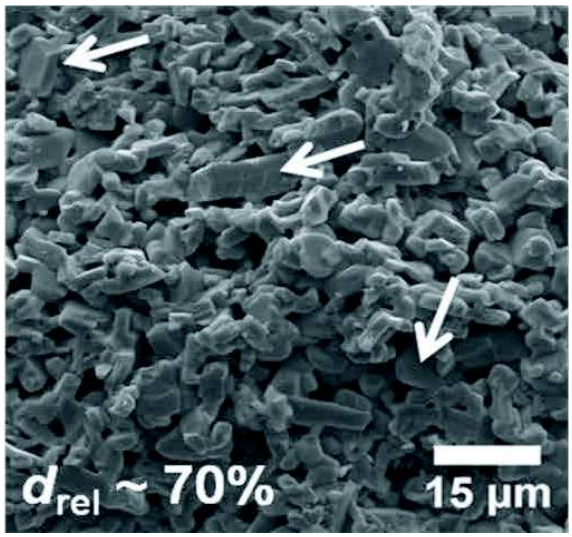


Şekil 4.11: 1150 ve 1200 °C'de 15 sa havada sinterlenmiş peletlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.12: 1150 °C'de 15 sa havada sinterlenmiş peletin log σ - 1000/T Arrhenius grafiği

1150 °C'de sinterlenen peletten elde edilen elektriksel iletkenlik verileri kullanılarak log σ - 1000/T Arrhenius çizimi yapılmış ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde verilen noktalar deneysel, kesikli kırmızı çizgi ise fit edilmiş datayı göstermektedir. Ölçülen sıcaklık aralığındaki lineer ilişki, iletkenliğin ısıl aktive olduğunu göstermektedir. Aktivasyon enerjisi Arrhenius çiziminin eğiminden 0.157 eV olarak bulunmuştur. Literatürde, Mg-katkılı $CuCrO_2$ ince filmler için bu değer 0,02 eV'den başlamakta ve bulk numuneler için 0,36 eV'ye kadar çıkmaktadır (Benko ve Koffyberg, 1986; Tate ve ark., 2002; Ashmore ve Cann, 2005; Li ve ark., 2010). Pek çok çalışma için değerler 0,10-0,25 eV aralığındadır. Bu çalışmada hesaplanan 0,157 eV değeri literatürde rapor edilen değerler ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.13: Elektriksel ölçümlerde kullanılan peletlerin tipik kırık yüzey SEM görüntüsü

Diğer taraftan oda sıcaklığında ölçülen $0{,}028x10^{-2}$ $mS.cm^{-1}$ iletkenlik değeri n-tipi saydam iletken oksitlerin elektriksel iletkenliği ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Ölçülen elektriksel iletkenlik değerinin düşük olması, Şekil 4.13'de verilen sinterlenmiş numuneye ait kırık yüzey SEM görüntüsüne de bağlanabilir. Görüleceği üzere 1150 °C sıcaklıkta sinterleme sonrası numune aşırı büyümüş taneler içermektedir. Bilindiği üzere Cu-esaslı delafositlerde gözlemlenen elektriksel iletkenlik anizotropiktir (Lee ve ark., 2001). Dolayısı ile aşırı büyüme ve yönlenme numunenin tümü göz önüne alındığında elektriksel iletkenliğin de düşmesine neden olabilmektedir. Dahası, mikroyapı resminden görüldüğü üzere sinterlenen numune oldukça gözeneklidir. Arşimet prensibi ile yapılan ölçümler numunenin göreceli yoğunluğunun %70 olduğunu ortaya koymaktadır. Porozitenin yarı-iletkenlerde elektriksel iletkenliği negatif yönde etkilediği bilinmektedir. Literatürde yoğunluğun artırılmasına yönelik olarak sıvı faz sinterlemesi tercih edilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi, kompozisyona bazı sinterleme katkılarının eklenmesini gerektirdiğinden ya da daha yüksek sinterleme sıcaklıklarını kapsadığından böylesi bir yaklaşım bu çalışmada tercih edilmemiş ve peletler elektriksel ölçümler için bu halleri ile kullanılmıştır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tek fazlı $CuCrO_2$ nano-fiberlerin eldesine yönelik olarak PVP, bakır klorür ve krom nitrat başlangıç bileşenleri su+etanol ortamında çözündürülmüş ve çözelti elektro-eğirme yöntemi kullanılarak 20 kV potansiyel ve 0,25 mL/sa besleme hızı ile oda sıcaklığında alüminyum altlıklar üzerinde kompozit nano-fiberler şeklinde toplanmıştır. Organik uzaklaştırma ön ısıl işlemi hava atmosferinde 400 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kalsine edilen numuneler eş-zamanlı ve eş-ısıl sinterleme koşulları altında yüksek saflıkta akan N_2 gazı atmosferinde sinterlenerek tek fazlı $CuCrO_2$ nano-fiberleri başarıyla elde edilmiştir. Yapısal incelemeler, kullanılan her iki sinterleme yöntemi ile de $CuCrO_2$'nin rombohedral simetride ve saf halde üretilebildiğini göstermektedir. Buna ek olarak eş-zamanlı sinterleme koşullarında $CuCrO_2$ faz oluşumunun 500 °C'de başladığı ancak 1 saatlik sinterleme süresinde tek fazlı malzeme üretimi için en az 700 °C sıcaklığa ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Eş-ısıl koşullarda 700 °C'de sinterleme deneyleriyle bu sıcaklıkta $CuCrO_2$ oluşumunun 15 dk gibi oldukça kısa bir sürede başladığı fakat tüm CuO ve $CuCr_2O_4$ fazlarının reaksiyona girerek saf $CuCrO_2$ oluşturabilmesi için gerekli sürenin ≥ 45 dk olduğu ortaya koyulmuştur.

Elektron mikroskobu incelemeleri her iki sinterleme koşulu altında da $CuCrO_2$'nin nano-fiber morfolojisinde üretilebildiğini göstermiştir. Eş-zamanlı sinterleme sonucu nano-fiberlerin birbirine rastgele bağlanmış ve aralarında boşluklar olan küçük kristalitlerden meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca bu koşullar altında sinterlenen numunelerde tane irileşmesi sonucu yapıda rastgele dağılmış hegzagonal-morfoloji benzeri plaka şeklinde tanelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı bu tanelerin sayı olarak azalmasına fakat boyut olarak daha da irileşmesine neden olmuştur. Eş-ısıl koşullarda sinterlenen numunelerde ise kemer-benzeri morfolojide ve SEM gözlemlerine dayanarak daha yoğun şekilde dönüşümün tamamlandığı görülmüştür. Eş-zamanlı sinterlemeye benzer şekilde, eş-ısıl koşullarda da tane irileşmesi görülmüş fakat bu şartlar altında plaka-benzeri tanelerin hem sayılarında azalma hem de boyutlarında küçülme olduğu belirlenmiştir.

Optik özellik incelemeleri, üretilen nano-fiberlerin görünür bölgede (400-700 nm) ortalama geçirgenlik değerlerlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Saf numune için 700 nm dalga boyunda geçirgenlik %53 olarak belirlenmiştir. Nano-fiberlerin direk

yasak bant aralıkları $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ değişim eğrileri kullanılarak tahmin edilmiştir. Saf nano-fiberler için direk optik bant aralığı 2,87 eV olarak belirlenmiştir. Nano-fiberlerdeki renklenme ve E_g'de görülen daralma Ligand alan teorisi, yapıda oluşan büyük taneler ve kalıntı karbon olasılığı ile açıklanmıştır.

Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş peletler kullanılarak gerçekleştirilen elektriksel ölçümler, malzemenin özdirenç değerinin, ölçüm sıcaklığındaki artışa bağlı olarak, düştüğünü ortaya koymuştur. Bu sonuç, çalışmada üretilen numunelerin yarıiletken karakterde olduğunu göstermektedir. Saf $CuCrO_2$ nano-fiberlerinden üretilen, 1150 ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen peletler ile yapılan ölçümler sonucunda oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik değerleri sırası ile 0.028×10^{-2} $mS.cm^{-1}$ ve 0.167×10^{-2} $mS.cm^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile iletkenlikte görülen iyileşme iletkenliğin yapısal yoğunlaşma ile bağlantılı olduğunu ortaya koymuştur. Elektriksel ölçümler ile üretilen numunelerde iletkenliğin ısıl aktive olduğu ve ısıl aktivasyon enerjisinin 0,157 eV olduğu belirlenmiştir.

6. ÖNERİLER (GELECEK ÇALIŞMA)

Tez önerisi tarihi dikkate alındığında, literatürde ilk olması sebebiyle, bu tez çalışması kapsamında öncelikli olarak tek fazlı $CuCrO_2$ nano-fiberlerinin elektro-eğirme yöntemi ile üretimine yönelik olarak çözelti hazırlama, fiber üretimi ve ısıl işlem basamakları optimize edilmeye çalışılmıştır. $CuCrO_2$'nin potansiyel kullanım alanları düşünüldüğünde, üretilen nano-fiberlerin foto-voltaik, foto-kimyasal ve gaz algılama uygulamalarında kullanımları düşünülebilir. Diğer taraftan çalışmada üretilen nano-fiberlerin tane büyümesine de bağlı olarak oldukça kırılgan yapıda oluştuğu görülmüştür. Bu açıdan düşünüldüğünde, malzeme üretimine yönelik olarak örneğin daha esnek yapıda nano-fiber üretimine olanak verecek diğer başlangıç bileşenleri ve şablon polimer seçimi gelecekte bu konu ile ilgili yapılabilecek çalışmaların bir kısmını oluşturabilir. Mevcut çalışmada elektriksel özelliklerin belirlenmesi sırasında pelet kullanımının sebebi de bu kırılgan yapıdır. Esnek şekilde üretilebilecek nano-fiberler ile doğrudan yapılabilecek ölçümlerle malzemenin elektriksel açıdan potansiyeli daha doğru şekilde değerlendirilebilir. Ayrıca ince film delafosit oksit çalışmalarında sıkça rastlandığı üzere (+2) değerlikli katyonlarla aşılama ile bu malzemelerin optik ve özellikle elektriksel özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilmektedir. Dolayısı ile aşılama çalışmalarının da gelecek çalışmalar kapsamında değerlendirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Akyildiz, H., 2015, Synthesis of $CuAlO_2$ from chemically precipitated nano-sized precursors, *Ceramics International*, 41 (10), 14108-15.

Amrute, A.P., Larrazabal, G.O., Mondelli, C., Perez-Ramirez, J., 2013, $CuCrO_2$ Delafossite: a stable copper catalyst for chlorine production, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52 (37), 9772-5.

Amrute, A.P., Lodziana, Z., Mondelli, C., Krumeich, F., Perez-Ramirez, J., 2013, Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects, *Chemistry of Materials*, 25 (21), 4423-35.

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), 416-21.

Asemi, M., Ghanaatshoar, M., 2016, Conductivity improvement of $CuCrO_2$ nanoparticles by Zn doping and their application in solid-state dye-sensitized solar cells, *Ceramics International*, 42 (6), 6664-72.

Ashmore, N.A., Cann, D.P., 2005, Electrical and structural characteristics of non-stoichiometric Cu-based delafossites, *Journal of Materials Science*, 40 (15), 3891-6.

Bädeker, K., 1907, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen, *Annalen der Physik*, 327 (4), 749-66.

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.

Barnabe, A., Thimont, Y., Lalanne, M., Presmanes, L., Tailhades, P., 2015, p-type conducting transparent characteristics of delafossite Mg-doped $CuCrO_2$ thin films prepared by RF-sputtering, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (23), 6012-24.

Barquinha, P., Martins, R., Pereira, L., Fortunato, E., 2012. Transparent oxide electronics: from materials to devices, John Wiley & Sons.

Benko, F.A., Koffyberg, F.P., 1986, Preparation and Optoelectronic Properties of Semiconducting $CuCrO_2$, *Materials Research Bulletin*, 21 (6), 753-7.

Bolloju, S., Srinivasan, R., 2014, Synthesis of Single Crystalline Delafossite $CuCrO_2$ by sol-gel growth, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 6 3265-7.

Bywalez, R., Götzendörfer, S., Löbmann, P., 2010, Structural and physical effects of Mg-doping on p-type $CuCrO_2$ and $CuAl_{0.5}Cr_{0.5}O_2$ thin films, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (31).

Chen, H.-Y., Chang, K.-P., Yang, C.-C., 2013, Characterization of transparent conductive delafossite-$CuCr_{1-x}O_2$ films, *Applied Surface Science*, 273 324-9.

Chen, H.-Y., Yang, C.-C., 2013, Transparent p-type Zn-doped $CuCrO_2$ films by sol–gel processing, *Surface and Coatings Technology*, 231 277-80.

Chen, H.-Y., Yang, W.-J., Chang, K.-P., 2012, Characterization of delafossite-$CuCrO_2$ thin films prepared by post-annealing using an atmospheric pressure plasma torch, *Applied Surface Science*, 258 (22), 8775-9.

Chen, H.Y., Chang, K.P., 2013, Influence of post-annealing conditions on the formation of delafossite-$CuCrO_2$ films, *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, 2 (3), P76-P80.

Chiu, T.-W., Chen, Y.-T., 2015, Preparation of $CuCrO_2$ nanowires by electrospinning, *Ceramics International*, 41 S407-S13.

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), 614-7.

Chiu, T.W., Tu, C.H., Chen, Y.T., 2015, Fabrication of electrospun $CuCr_2O_4$ fibers, *Ceramics International*, 41 S399-S406.

Çetin, Ç., Akyıldız, H., 2016, Production and characterization of $CuCrO_2$ nanofibers, *Materials Chemistry and Physics*, 170 138-44.

Deng, Z.H., Fang, X.D., Li, D., Zhou, S., Tao, R.H., Dong, W.W., Wang, T., Meng, G., Zhu, X.B., 2009, Room temperature ozone sensing properties of p-type transparent oxide $CuCrO_2$, *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (1-2), 619-21.

Ding, Y., Wang, Y., Zhang, L., Zhang, H., Li, C.M., Lei, Y., 2011, Preparation of TiO_2-Pt hybrid nanofibers and their application for sensitive hydrazine detection, *Nanoscale*, 3 (3), 1149-57.

Dong, G., Zhang, M., Zhao, X., Yan, H., Tian, C., Ren, Y., 2010, Improving the electrical conductivity of $CuCrO_2$ thin film by N doping, *Applied Surface Science*, 256 (13), 4121-4.

Drude, P., 1900, Zur ionentheorie der metalle, *Physikalische Zeitschrift,* 161-5.

Dupont, N., Kaddouri, A., Gelin, P., 2011, Physicochemical and catalytic properties of sol gel-prepared copper-chromium oxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58 (1), 302-6.

Exarhos, G.J., Zhou, X.D., 2007, Discovery-based design of transparent conducting oxide films, *Thin Solid Films*, 515 (18), 7025-52.

Facchetti, A., Marks, T., 2010. Transparent electronics: from synthesis to applications, John Wiley & Sons, p.

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), 193-8.

Gordon, R.G., 2000, Criteria for choosing transparent conductors, *Mrs Bulletin*, 25 (8), 52-7.

Götzendörfer, S., Bywalez, R., Löbmann, P., 2009, Preparation of p-type conducting transparent $CuCrO_2$ and $CuAl_{0.5}Cr_{0.5}O_2$ thin films by sol–gel processing, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52 (1), 113-9.

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), 1153-6.

Granqvist, C.G., 2007, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (17), 1529-98.

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

Hayashi, K., Sato, K., Nozaki, T., Kajitani, T., 2008, Effect of doping on thermoelectric properties of delafossite-type oxide CuCrO2, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (1), 59-63.

Huang, H., Zhu, C.F., Liu, W., 2004, The prepration of p-type transparant conducting oxides $CuCr_{1-x}Ca_xO_2$ and research about its electrical and optical property, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 17 (2), 161-4.

Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites science and technology*, 63 (15), 2223-53.

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), 167-75.

Ishiguro, T., Kitazawa, A., Mizutani, N., Kato, M., 1981, Single-crystal growth and crystal-structure refinement of $CuAlO_2$, *Journal of Solid State Chemistry*, 40 (2), 170-4.

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

Kawazoe, H., Yanagi, H., Ueda, K., Hosono, H., 2000, Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of pn heterojunctions, *Mrs Bulletin*, 25 (08), 28-36.

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 (6654), 939-42.

Kaya, I.C., Cetin, C., Aydin, H.S., Katircioglu, Z., Buyukbekar, B.Z., Yavuz, M.S., Uyaner, M., Kalem, V., Akyildiz, H., 2015, Production of $CuAlO_2$ in powder, bulk and nanofiber forms, *Journal of Ceramic Processing Research*, 16 (5), 648-55.

Kaya, İ.C., Sevindik, M.A., Akyıldız, H., 2016, Characteristics of Fe- and Mg-doped $CuCrO_2$ nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (3), 2404-11.

Lee, M., Kim, T., Kim, D., 2001, Anisotropic electrical conductivity of delafossite-type CuAlO2 laminar crystal, *Applied Physics Letters*, 79 2028.

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), 462-7.

Li, D., Fang, X., Zhao, A., Deng, Z., Dong, W., Tao, R., 2010, Physical properties of $CuCrO_2$ films prepared by pulsed laser deposition, *Vacuum*, 84 (6), 851-6.

Li, F., Song, Y., Zhao, Y., 2010. Core-shell nanofibers: nano channel and capsule by coaxial electrospinning, INTECH Open Access Publisher, p.

Lim, S.H., Desu, S., Rastogi, A.C., 2008, Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ transparent oxide semiconductor thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (8), 2047-56.

Lin, F.T., Shi, W.Z., Liu, A.Y., 2012, Optical bandgap modulation and magnetic characterization of Fe-doped CuCrO2 nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, 529 21-4.

Liu, H.Y., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Ozgur, U., Morkoc, H., 2010, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures*, 48 (5), 458-84.

Liu, Y., Gong, Y., Mellott, N.P., Wang, B., Ye, H., Wu, Y., 2016, Luminescence of delafossite-type $CuAlO_2$ fibers with Eu substitution for Al cations, *Science and Technology of Advanced Materials*, 17 (1), 200-9.

Liu, Y., Huang, Y., Seo, H.J., Wu, Y., 2014, Blueshift in near-band-edge emission in Y^{3+}-doped $CuAlO_2$ nanofibers, *Optical Materials Express*, 4 (12), 2602.

Lü, M., Cao, J., Wang, Y., Shen, H., Wang, Y., 2015, Cu-Al-O nanofibers fabricated by electrospinning and their ozone sensing properties at room temperature, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 30 (3), 463-6.

Mahapatra, 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-+.

Marquardt, M.A., Ashmore, N.A., Cann, D.P., 2006, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496 (1), 146-56.

Miao, J.J., Miyauchi, M., Simmons, T.J., Dordick, J.S., Linhardt, R.J., 2010, Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (9), 5507-19.

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).

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), 8022-5.

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), 265-70.

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.

Pankove, J.I., 2012. Optical processes in semiconductors, Courier Corporation, p.

Patzsch, J., Balog, I., Krauß, P., Lehmann, C.W., Schneider, J.J., 2014, Synthesis, characterization and p–n type gas sensing behaviour of $CuFeO_2$ delafossite type inorganic wires using Fe and Cu complexes as single source molecular precursors, *RSC Advances*, 4 (30), 15348.

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).

Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H., Koombhongse, S., 2000, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, *Journal of Applied Physics*, 87 (9), 4531-47.

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

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), 3211-5.

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), 3655-63.

Schläfer, H.L., Gliemann, G., 1969. Basic principles of ligand field theory, Wiley-Interscience, p.

Sheets, W.C., Mugnier, E., Barnabe, A., Marks, T.J., Poeppelmeier, K.R., 2006, Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides, *Chemistry of Materials*, 18 (1), 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), 221-31.

Stadler, A., 2012, Transparent conducting oxides-an up-to-date overview, *Materials*, 5 (4), 661-83.

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), 119-24.

Tonooka, K., Kikuchi, N., 2006, Preparation of transparent $CuCrO_2$: Mg/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 515 (4), 2415-8.

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

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), 5715-9.

Wang, Y., Dong, C., Chuai, Y., Wang, Y., 2015, Room temperature ferromagnetism in Co-doped $CuAlO_2$ nanofibers fabricated by electrospinning, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 30 (1), 1-5.

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), 5897-902.

Waugh, M.R., 2011. The synthesis, characterisation and application of transparent conducting thin films, UCL (University College London).

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), 24760-8.

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), 1432-7.

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), 1583-5.

Yanagiya, S., Nong, N.V., Xu, J.X., Pryds, N., 2010, The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the thermoelectric properties of copper aluminate, *Materials*, 3 (1), 318-28.

Yu, R.-S., Hu, D.-H., 2015, Formation and characterization of p-type semiconductor $CuCrO_2$ thin films prepared by a sol–gel method, *Ceramics International*, 41 (8), 9383-91.

Yu, R.-S., Wu, C.-M., 2013, Characteristics of p-type transparent conductive $CuCrO_2$ thin films, *Applied Surface Science*, 282 92-7.

Yue, W., 2004. P-type transparent conducting CU-AL-O thin films prepared by PE-MOCVD.

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*, 14 326-68.

Zhao, S., Li, M., Liu, X., Han, G., 2009, Synthesis of $CuAlO_2$ nanofibrous mats by electrospinning, *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2-3), 615-8.

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), 3871-3

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), 119-23.

Zhou, S., Fang, X.D., Deng, Z.H., Li, D., Dong, W.W., Tao, R.H., Meng, G., Wang, T., Zhu, X.B., 2008, Hydrothermal synthesis and characterization of $CuCrO_2$ laminar nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, 310 (24), 5375-9.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Çağla ÇETİN
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Ayancık/1991
Telefon : 05332682347
Faks : -
e-mail : cagla.ctn.57@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Ayancık Atatürk Anadolu Lisesi, Ayancık, Sinop	2009
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2013
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniveristesi, Selçuklu, Konya	-
Doktora	:	-	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-	-	-

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1. Çetin Ç., Akyıldız H., 2016, Production and characterization of $CuCrO_2$ nanofibers, Materials Chemistry and Physics, 170, 138-144. (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., 2015, Production of $CuAlO_2$ in powder, bulk and nanofiber forms, Journal of Ceramic Processing Research, 16 (5), 648-655.
3. Çetin Ç., Akyıldız H., 2015, Production and characterization of $CuCrO_2$ nanofibers, 11^{th} International Nanoscience and Nanotechnologhy Conference, Ankara (Sözlü sunum) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.)
4. Çetin Ç., Akyıldız H., 2015, Production and characterization of $CuCrO_2$ nanofibers, European Materials Research Society- Fall Meeting, Varşova-Polonya (Sözlü sunum) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).