



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Çeşitli Gaz Akış Hızı Koşullarında Üretilen Hidrojenlenmiş Amorf Karbon İnce Filmlerin Optik Bant Aralıklarının İncelenmesi

Tamer ŞİMŞEK^{a,*}, Kadir GÖKŞEN^b

^{a,b}Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: tmrsmk81@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, metan (CH₄) plazma gazı akış hızı değiştirilerek üretilmiş hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) ince filmlerin optik bant aralıkları geçirgenlik deneyleri aracılığı ile incelenmiştir. Değerlendirmeler sonucunda, CH₄ akış hızının ince film kalınlıklarına doğrudan bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, CH₄ gazının akış hızının optik bant aralığı değerlerine bağlılığının doğrusal olmadığı açığa çıkarılmıştır. Bu bağlılık matematiksel olarak modellenerek, elde edilen model iletişim teknolojisinde sıklıkla kullanılan dalgaboyu değerlerinde verimli çalışma olasılığı yüksek olan ince filmlerin üretiminde kullanılabilecek parametrelerin tespitinde kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Amorf ince filmler, Optik bant aralığı, Geçirgenlik spektroskopisi*

Investigation of Optical Band Gap of Amorphous Hydrogenated Carbon Thin Films Produced with Several Gas Flow Rates

ABSTRACT

In this study, optical band gap values of amorphous Hydrogenated Carbon (a-C:H) thin films produced with several plasma gas flow rates were investigated by means of transmission experiments. As a result of evaluations, it was found that the flow rate of CH₄ gas does not affect thin film thickness. Moreover, it was revealed that the dependence of optical band gap energies of thin films on CH₄ gas flow rate was not linear. This dependence was theoretically modelled. The mathematical model was used to predict the production parameters necessary to produce thin films that have potential to work efficiently at wavelengths used commonly in today's communication technologies.

Keywords: *Amorph thin films, Optical band gap, Transmission spectroscopy*

I. GİRİŞ

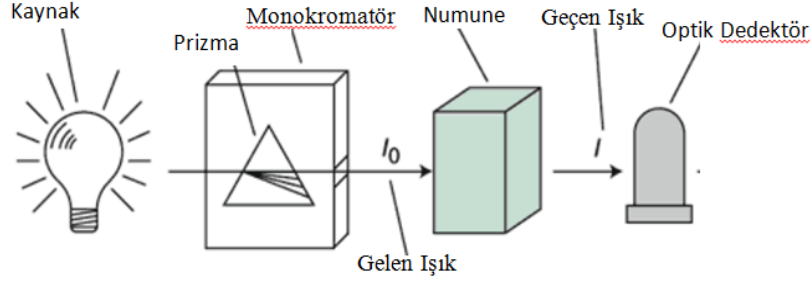
Plazma ile depozisyon metodu, ileri düzey elektriksel, optik ve mekanik özelliklere sahip ince filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir metoddur [1–3]. Bu metod ile üretilen hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) ince filmler bir çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı üzerlerinde araştırmalar yapılan malzemeler olmuşlardır. Bu özelliklerden bazıları, hem asit hem bazlar için kimyasal inert malzeme oluşları, yüksek yoğunluk ve dayanıklılığa sahip oluşları, olağan dışı ısıl dayanıklılığa sahip olmaları olarak listelenebilir [4–7]. Ayrıca, kızılötesi ışınlarını yüksek oranda geçirmeleri ve düşük oranda yansıtılmaları da bu malzemelerin kullanışlı optik özelliklerinden sayılabilir. a-C:H ince filmlerin bu özelliklerinden dolayı, güneş gözesi ve fotodiyot uygulamalarında kaplama malzemeleri olarak kullanılabilir malzemeler oldukları da görülmüştür [8]. Bunların yanısıra, hidrojenlenmiş amorf karbon ince filmlerin manyetik kaydetme cihazlarında kullanılan ince film ortamlarını koruma amaçlı kaplama malzemeleri olarak kullanıma da uygun oldukları, bu konuda yapılan bir çalışma ile gösterilmiştir [9]. a-C:H ince filmlerin yukarıda bahsedilen özellikleri, bu filmlerin araştırmacılar tarafından ilgi odağı malzemeler olmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada, plazma depozisyonu tekniği ile çeşitli gaz akış hızı koşullarında üretilen a-C:H ince filmlerin optik özellikleri, optik geçirgenlik deneyleri aracılığıyla incelenmiştir. Deney sonuçları kullanılarak, ince filmlerin dalgaboyu bağımlı soğurma katsayıları ve optik bant aralıkları hesaplanmıştır. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen değerler ile daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen değerler de kullanılarak, filmlerin optik bant aralıklarının üretim koşullarına bağlı değişimi matematiksel olarak modellenmiştir. Elde edilen matematiksel model, henüz deneysel olarak çalışılmamış bazı özel optik bant aralığı değerlerine sahip ince filmlerin hangi özel koşullarda üretilebileceğinin öngörülmesinde kullanılabilir.

II. DENEY

a-C:H ince filmler bir plazma kazanında üretilmiştir. Tüm ince filmler optik ölçümlerin daha kolay yapılması amacı ile 1 mm kalınlığa sahip cam lameller üzerine kaplanmıştır. Bütün ince filmler 0,2 Torr kazan basıncı altında 15 dakika depozisyon süresi içerisinde üretilmiştir. Filmler gaz akış hızı parametresinin, film kalınlığı ve optik özelliklere etkisini incelemek amacı ile 2, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızı değerlerinde üretilmiştir.

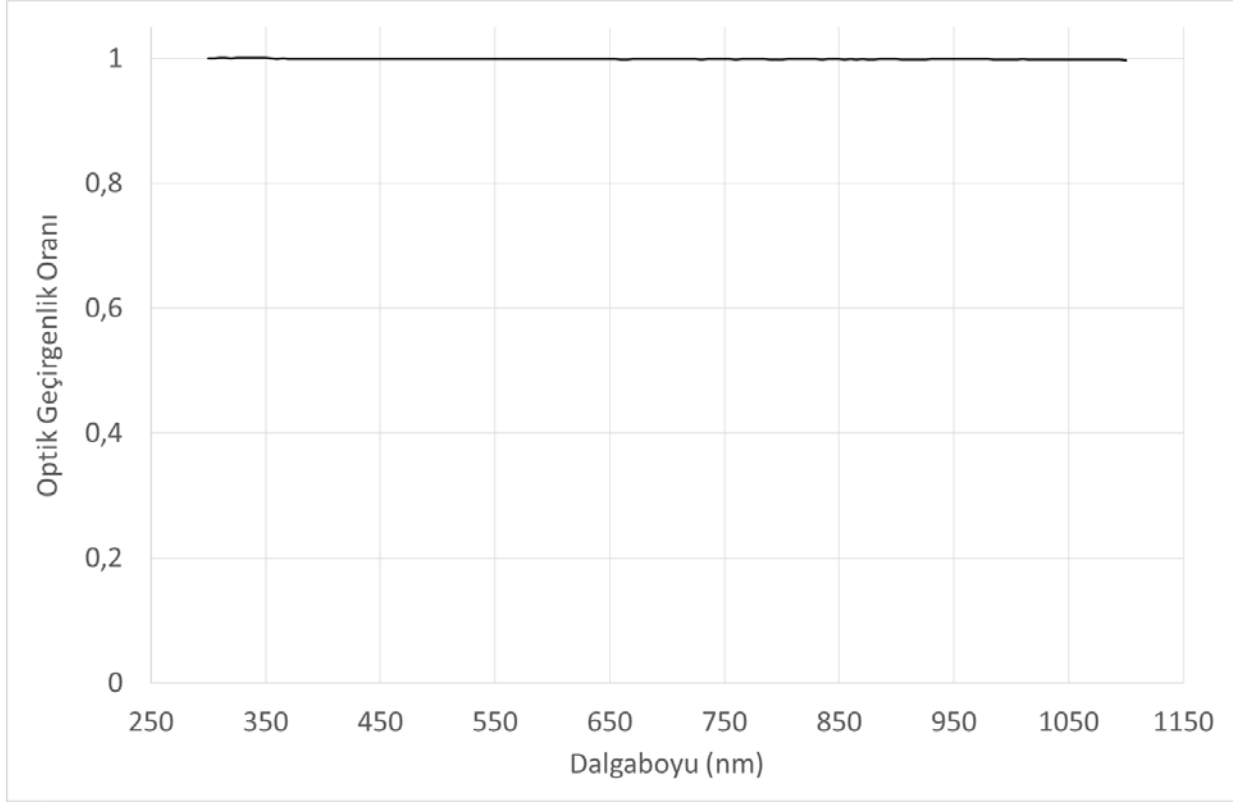
Üretilen a-C:H ince filmlerin optik bant aralıkları optik geçirgenlik deneyleri ile hesaplanmıştır. PG instruments Ltd/T70+UV/VIS optik spektrometre cihazı, geçirgenlik spektrumu incelenecek numunelere 300 nm dalgaboyundan 1100 nm dalgaboyuna uzanan bir bölgede ışık göndererek ışığın hangi dalgaboyunda malzeme tarafından hangi miktarda karşıya geçirildiğini ölçmektedir. Bu metod malzemenin direkt veya indirekt optik bant aralığını hesaplamak amacıyla kullanılmıştır. Kaynaktan gelen ışık, numuneler üzerine dik olarak gönderilerek, tüm geçirgenlik ölçümleri tamamlanmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. PG instruments Ltd/T70+UV/VIS optik spektrometre cihazının sembolik gösterimi.

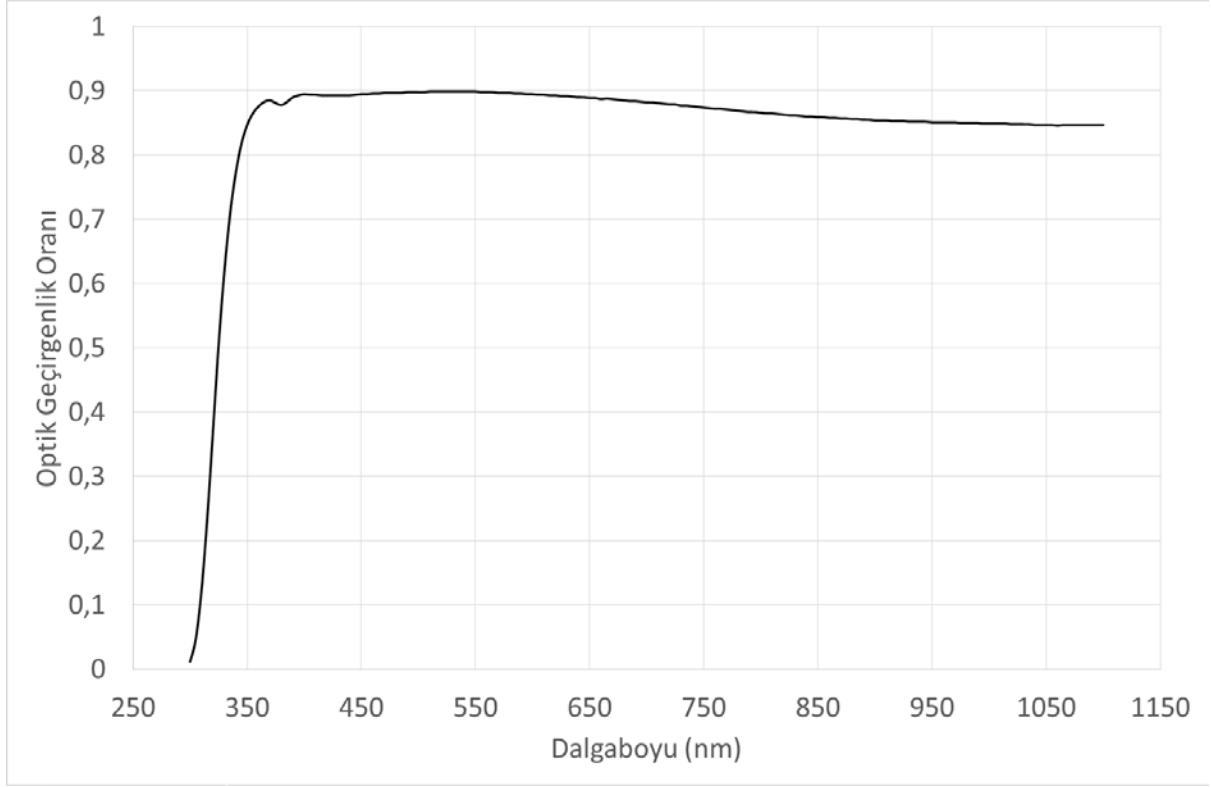
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

UV/VIS optik spektrometre cihazı ile deney yapılmadan önce cihazın kalibre edilerek yapılan ölçümlerin çok daha güvenilir olması sağlanmıştır. Kalibrasyon işleminde, cihazın ışık dedektörünün ışık şiddetlerini doğru algılayıp algılamadığı kontrol edilmiştir. Bunu yapmak için, öncelikle cihaza hiç bir numune yerleştirilmeden arka plan ölçümü alınmış, daha sonra da yine numune yerleştirilmeden tekrar ölçüm alınmıştır. Bu ölçüm sonucu elde edilen veriler Şekil 2’de gösterilmiştir. Bu verilerden optik dedektörün ışık şiddeti algılamasında bir problem olmadığı görülmektedir.



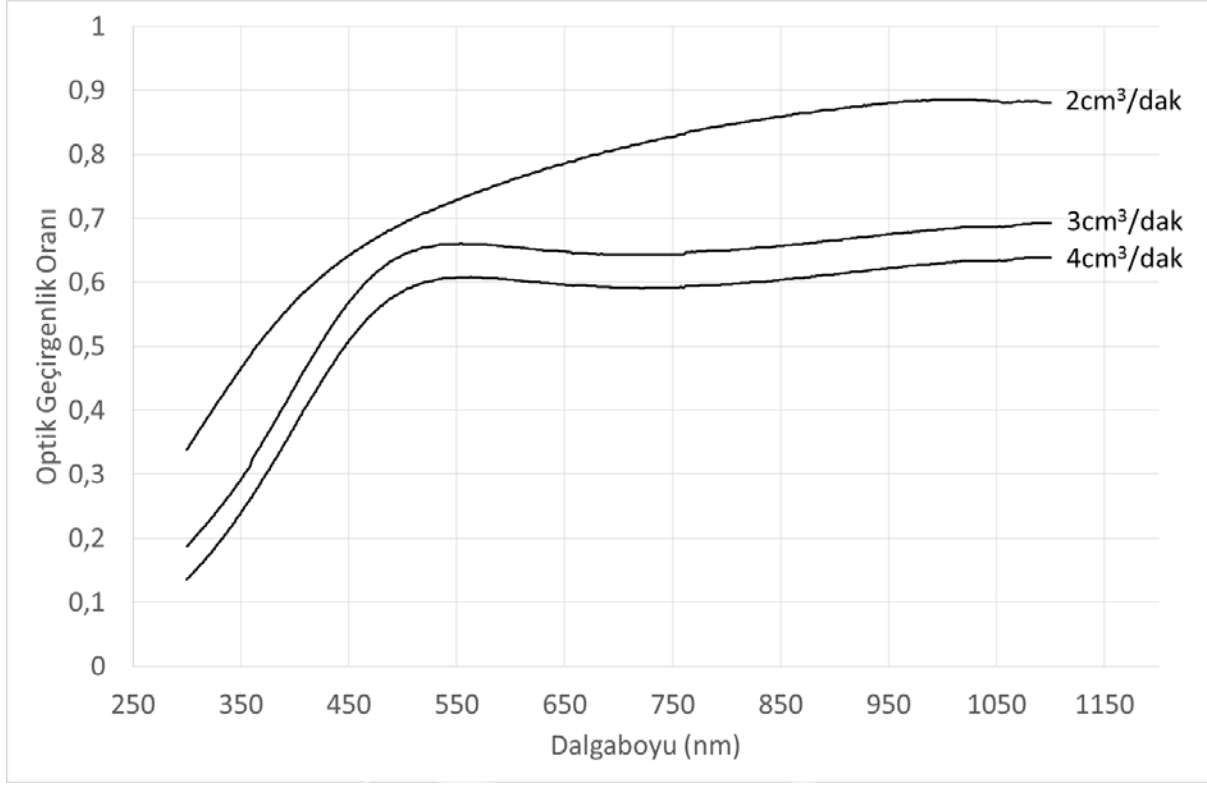
Şekil 2. PG instruments Ltd/T70+UV/VIS optik spektrometre cihazının ışık şiddeti kalibrasyonu için çizilen grafik.

Kalibrasyon aşamasından sonra numunelerin üzerine kaplandığı cam lamelin optik geçirgenlik spektrumu kaydedilmiştir. Cam lamelin optik geçirgenlik spektrumu Şekil 3’de gösterilmiştir. Bu ölçüm sonucunda elde edilen veriler, numunelerin optik geçirgenlikleri incelenirken kullanılmıştır. İnce filmler cam lameller üzerine kaplanarak üretildiği için, numunelerin optik geçirgenliklerinin doğrudan cam üzerinde ölçülmesi hatalı olacaktır. Bunun sebebi, bu durumda ölçüm sonuçlarının aynı anda hem cama hem de numuneye ait olacak olması olarak açıklanabilir. Bu sonuçlardan, yalnız cama ait olan geçirgenlik verilerinin (Şekil 3) ayrılması gerekmektedir. Bunu yapmak için cama ve numuneye ait geçirgenlik spektrumu verileri, sadece camın geçirgenlik spektrumu verilerine bölünmelidir. Böylece, ortaya çıkacak geçirgenlik verileri, cam ve numuneye değil, sadece numuneye ait olacaktır. Bu aşamadan sonra yapılan tüm ölçümlerde, bu ayırma işlemi uygulanarak numunelere ait sonuçlar verilmiştir.



Şekil 3. Kaplamasız yalın cam lamelin optik geçirgenlik spektrumu.

Plazma sisteminde 2, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızları uygulanarak üretilen a-C:H ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları optik spektrometre yardımıyla kaydedilerek, kaplamasız yalın cam lamel spektrumu için düzeltilmesi yapılmıştır. Düzeltme işlemi sonrası elde edilen spektrumlar Şekil 4’de gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızlarında üretilen ince filmler daha keskin soğurma karakteristiğine sahip iken 2 cm³/dakika akış hızında üretilen ince film daha yumuşak bir soğurma karakteristiğine sahiptir. Keskin karakteristiğe sahip numunelerde ışık geçirgenliğinin düşmeye başladığı ve tamamen sıfırlandığı dalgaboyu ve buna bağlı olarak enerji aralığı çok geniş olmamakla beraber, yumuşak karakteristiğe sahip numunelerde bu dalgaboyu çok daha geniştir. Bu da bize yumuşak karakteristiğe sahip olan ince filmlerin nispeten daha düzensiz bir amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızı ile üretilen numuneler, 2 cm³/dakika akış hızı ile üretilenlerden daha düzenli yapıya sahip olduğu kabaca çıkarılabilir. İnce filmlerin amorf yapıda olup olmadığı kabaca bu şekilde anlaşılrsa da, daha nicel bir analiz için X-ışını saçılma deneylerine başvurmak gerekmektedir.



Şekil 4. 2, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızında üretilen filmlerin geçirgenlik spektrumları.

İnce filmlerin optik bant aralıklarının hesaplanması için, iyi bilinen Beer Lambert Yasası kullanılabilir [10]. Beer Lambert Yasası, bir malzeme içinde ilerleyen ışığın şiddetinin ilerlediği yolun uzunluğuna göre azalma miktarını göstermektedir. Burada, ışık şiddetinin azalmasının sebebi ışığın malzeme tarafından ilerledikçe soğurulmasıdır. Beer Lambert Yasası [10],

$$I = \frac{I_0}{e^{\alpha d}} \quad (1)$$

formunda ifade edilebilir. Burada, α ince filmin soğurma katsayısı, I_0 filme düşen ışık şiddetini, I filmin içinden karşıya geçen ışık şiddetini, d ise ışığın film içerisinde aldığı toplam yolu ifade etmektedir. Yaptığımız deneylerde, malzeme içinden geçen ışık tüm malzemeyi tamamen geçerek dedektöre ulaştığından dolayı, d parametresi aynı zamanda malzemenin kalınlığını da ifade etmektedir. Beer Lambert Yasası kullanılarak, soğurma katsayısı α denklemden çekilebilir. Bu durumda,

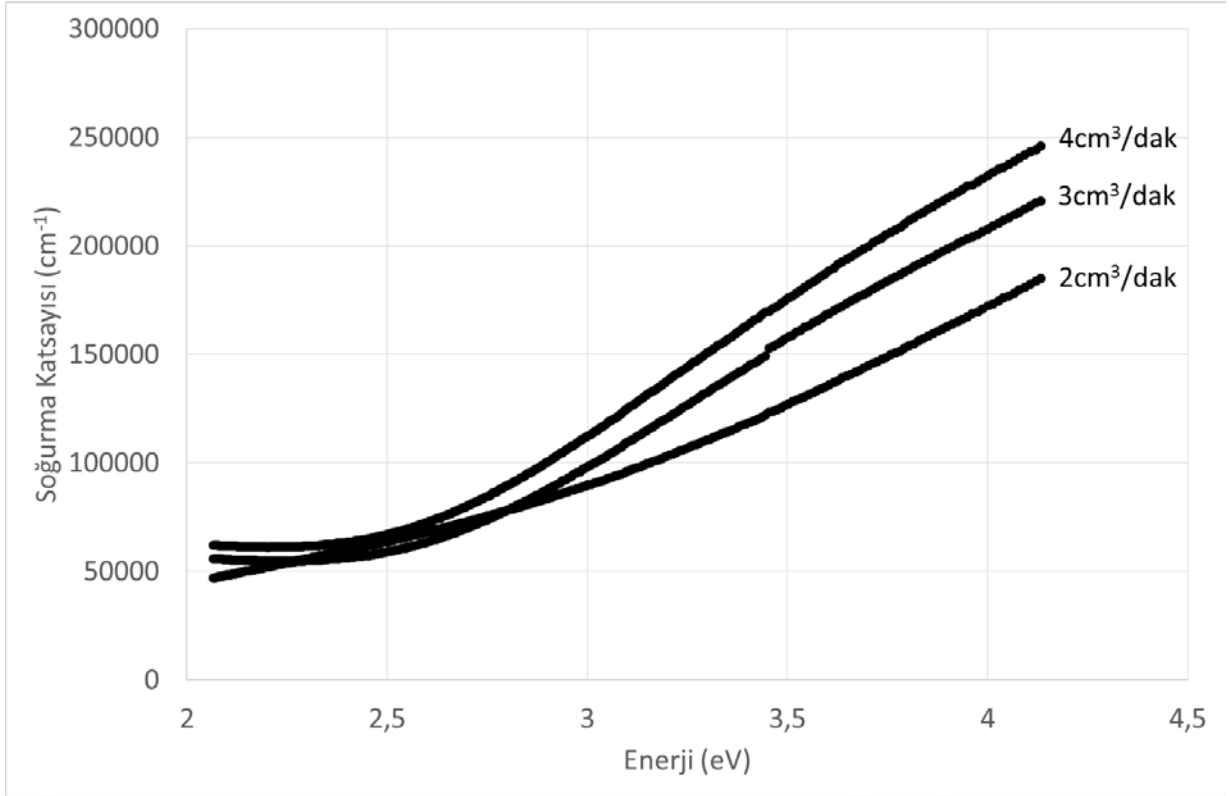
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (5)$$

olur. Burada I_0/I parametresi, malzemeye gönderilen ışık şiddetinin malzemedan karşıya geçirilen ışık şiddetine oranını ifade etmektedir. Bu oran aynı zamanda geçirgenlik deneyleri sonucu kaydedilen yüzde geçirgenlik oranlarına eşittir. Bu durumda, eşitlik 5,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (6)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Eşitlik (3)'de kullanılan $\%T$, deney sonucu elde edilen geçirgenliğin yüzde olarak değeridir. d ise ışığın numune içerisinde aldığı yoldur. Bu çalışmada yapılan deneylerde ışık numunenin tamamını geçerek numunenin arka tarafından çıktığı için, d aynı zamanda kullandığımız ince filmlerin kalınlık değerini de ifade etmektedir. Bu kalınlık değeri hesaplama yapılırken kullanılacağından, değerinin tam olarak bilinmesi önemlidir. 2, 3 ve 4 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ akış hızlarında üretilmiş a-C:H ince filmlerin kalınlık değerleri elipsometre cihazı ile ölçülmüş olup, kalınlıkları sırasıyla 798, 850 ve 946 Å olarak bulunmuştur. Elde edilen bu kalınlık verileri kullanılarak hesaplanan α değerinin gelen ışığın enerjisine göre değişim grafikleri her bir numune için Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, analizlerin yapılması için yüksek soğurma bölgesi seçilmiştir. Bunun nedeni, soğurma katsayısı içeren denklemlerin sadece yüksek soğurma bölgesinde geçerli olmasıdır.



Şekil 5. 2, 3 ve 4 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ akış hızında üretilen numuneler için α 'nın enerjiye bağlı grafikleri.

Bu aşamada, numunelerin optik yasak bant enerjilerinin direkt veya indirekt olarak sınıflandırılması ve daha sonra da değerlerini hesaplanması gerekmektedir. Hesaplamalar için iyi bilinen Tauc yasası [11] kullanılabilir. Bu yasa,

$$A(h\nu - E_g)^p = (\alpha h\nu) \quad (7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, A birimsiz bir sabit, $h\nu$ gelen ışığın enerjisi, E_g optik bant aralığı, α ise soğurma katsayısıdır. Formüldeki p parametresi ise numunenin optik yasak bant enerjisinin direkt veya indirekt olduğunu belirler. Bu parametrenin değeri direkt geçişler için 1/2 iken, indirekt geçişler için 2 olmaktadır [11]. Denklemi indirekt geçişler için ele alırsak, p 'nin değerini yerine koyarak yazdığımızda,

$$B(h\nu - E_g)^2 = (\alpha h\nu) \quad (8)$$

olacaktır. Bu durumda soğurma katsayısı α 'nın enerjiye göre grafiği çizildiğinde, parabolik bir davranış gösterecektir. Bu çalışmadaki veriler kullanılarak elde edilen Şekil 5 incelendiğinde, tüm numuneler için soğurma katsayısı α 'nın enerjiye göre grafiklerinde bu parabolik davranış görülmektedir. Bu davranıştan dolayı tüm numunelerdeki optik bant aralıklarının indirekt bant aralıkları olduğu söylenebilir. Bu durumda Eşitlik (8)'de her iki tarafın da karekökü alındığında,

$$B(h\nu - E_g) = \sqrt{(\alpha h\nu)} \quad (9)$$

olur. Burada eşitliğin sol tarafının, sağ tarafına göre grafiği çizilirse, doğrusal bir bağımlılık görülecektir. Eşitlik 9'da $\sqrt{(\alpha h\nu)}$ değerinin sıfıra eşit olduğu anda,

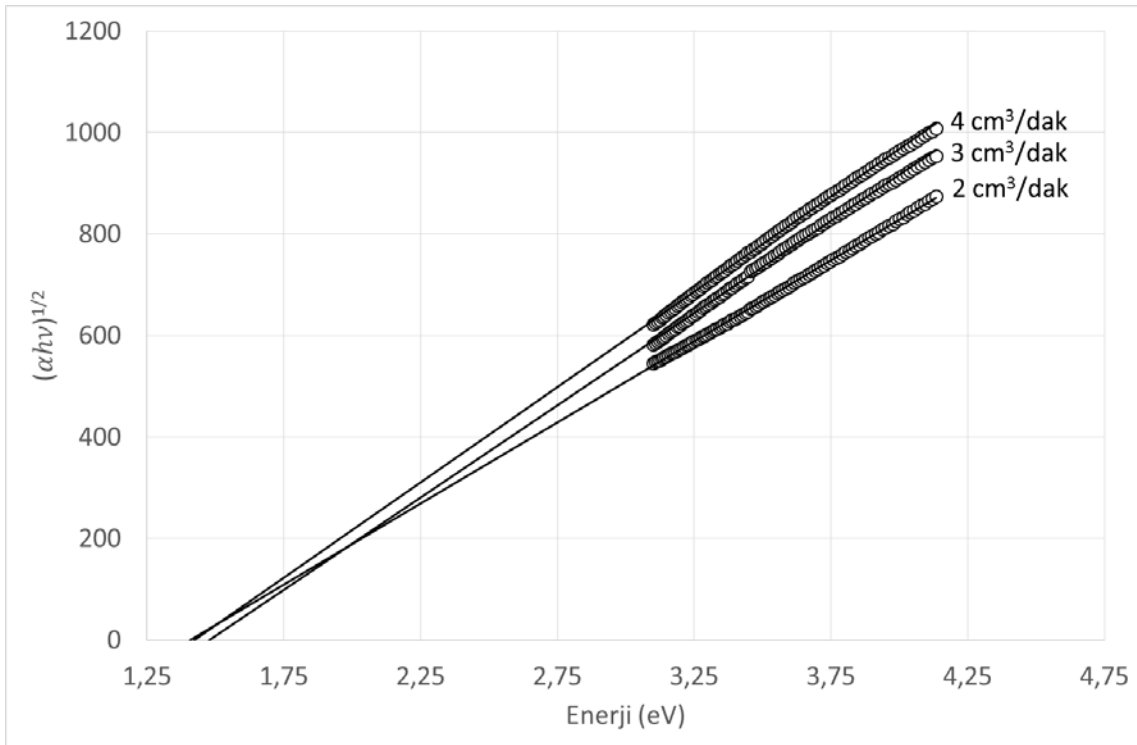
$$B(h\nu - E_g) = 0 \quad (10)$$

olur ve buradan numunenin E_g değeri,

$$E_g = h\nu \quad (11)$$

olarak bulunabilir.

Elde edilen ifadeler kullanılarak analizi yapmak için tüm numunelere ait $\sqrt{(\alpha h\nu)} - h\nu$ grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, bahsedilen doğrusal davranış açıkça gözlemlenmektedir. Buna göre, $\sqrt{(\alpha h\nu)} = 0$ olduğu nokta, bize incelenen numunenin optik yasak bant enerji aralığını verecektir. Şekilde tüm numuneler için deneysel verilerle birlikte teorik doğrular da çizilmiştir.



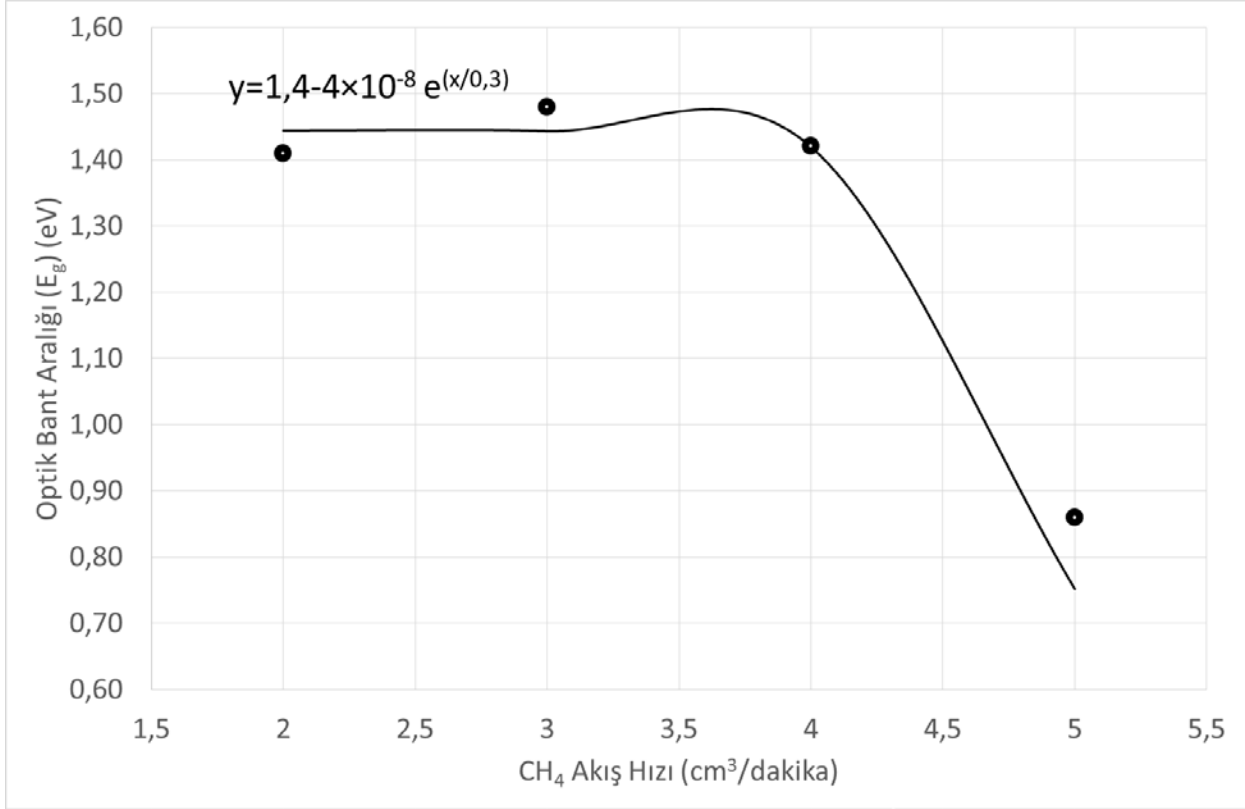
Şekil 6. 2,3 ve 4 cm³/dakika akış hızlarında üretilen numuneler için $\sqrt{(\alpha h\nu)}$ değerlerinin enerjiye göre değişim grafiği ve doğrusal davranışa uygun çizilen teorik doğrular.

Yapılan hesaplamalar sonucu elde ettiğimiz veriler Çizelge 1 de gösterilmiştir. Çizelge 1’de ayrıca daha önceden a-C:H ince filmler üzerine yapılan, farklı parametrelerin incelendiği ve bu çalışmada incelenmeyen 5 cm³/dakika akış hızı koşulunda üretilmiş bir numune için yapılan hesap sonuçlarının da bulunduğu bir çalışmadan alınan veriler [12], çalışmanın bütünlüğü açısından gösterilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde, farklı akış hızlarında üretilen filmlerin kalınlığında düzenli ve önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmektedir. Bu durum, deneylerde plazma gücünün sabit olmasından dolayı plazma iyonlaşma hızının da sabit olduğuna bağlanabilir. Ortamda oluşacak plazma iyonunun varlığı ise film kalınlığını etkileyen en önemli faktör olduğundan, sabit plazma gücü altında üretilen numunelerin akış hızındaki değişimlere rağmen birbirine yakın kalınlıklarda olmaları beklenen bir sonuçtur. Bunun yanı sıra, numunelerin üretim aşamasında seçilen CH₄ akış hızının artırılmasının optik bant aralığı enerjisine etkisi çizelgeden doğrudan görülememektedir. Bu etkiyi incelemek için, çizelgedeki veriler kullanılarak, optik bant aralığının, CH₄ akış hızına bağlı grafiği Şekil 7’de çizilmiştir. Şekilde yuvarlak sembollerle gösterilen değerler, deneysel olarak bulunan E_g değerleridir.

Çizelge 1. 2, 3, 4 ve 5 cm³/dakika [12] akış hızlarında üretilen a-C:H ince filmler için hesaplanan E_g değerleri.

Güç (W)	CH ₄ Akış Hızı (cm ³ /dakika)	Basınç (Torr)	Kaplama Süresi (dak)	Kalınlık (Å)	Teorik Doğrunun Denklemi	E _g (eV)
100	2	0,2	15	585	y = 320x - 450	1,41
100	3	0,2	15	758	y = 364x - 537	1,48
100	4	0,2	15	684	y = 376x - 534	1,42
100	5	0,2	15	798	y = 182x - 157	0,86

Şekil 7 incelendiğinde, E_g değerlerinin CH₄ akış hızına basit bir şekilde bağlı olmadığı görülmektedir. E_g bir çok parametreye bağlı bir değişken olduğundan, bu aslında beklenen bir sonuçtur. Bu sebepten dolayı, E_g’nin akış hızına bağımlılığı ile ilgili doğrudan bir yorum yapmak zor olabilir. Bunun yerine, E_g değerlerindeki bu değişimin akış hızı parametresine bağımlılığını ortaya koyacak matematiksel bir modelleme yapılabilir.



Şekil 7. 2, 3, 4 ve 5 cm³/dakika [12] akış hızlarında üretilen a-C:H ince filmler için E_g değerlerinin akış hızı değerlerine bağımlılığını gösteren grafik ve buna teorik olarak üretilen eğri.

Deneysel verilerin birbirlerine doğrusal olarak bağlı olmadıkları şekilden de açık olarak görülmektedir. Sonuçları açıklamak için kullanılacak matematiksel model, doğrusal olmayan bir model olmalıdır. Bu amaçla, bir veri analizi programı kullanılarak, deneysel veriler bir eğri denklemi şeklinde modellenmiştir. Oluşturulan model, Şekil 7’de bir çizgi ile gösterilmiştir. Bu matematiksel eğri modeli farklı akış hızlarında üretilen ince filmlerin E_g değerlerini tahmin etmekte kullanılabilir.

Üretilen ince filmler elektromanyetik dalga üretici veya algılayıcı olarak kullanılabilirler. Bu filmlerin hangi dalgaboyu değerlerinde yüksek verimlilikle çalışacağı E_g değerleri ile yakından ilgilidir. Deneyler sonucu elde edilen verilerden, üretilen filmlerin daha çok kızılötesi bölgede verimli çalışacağı görülmektedir. Günümüzde iletişim teknolojisinde sıklıkla kullanılan bazı kızılötesi dalgaboyları ve bu dalgaboylarında verimli olarak çalışma olasılığı yüksek olan ince filmlerin E_g değerleri ile bu değerlere sahip film üretilmesi aşamasında kullanılması öngörülen CH₄ akış hızı değerleri hesaplanarak Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Bazı kızılötesi dalgaboyu değerlerinde verimli çalışabilecek a-C:H ince film üretimi aşamasında kullanılması öngörülen CH₄ akış hızı değerleri.

İletişim Teknolojisinde Kullanılan Bantlar	Dalgaboyu (nm)	E _g (eV)	Numunenin Üretilmesi Gereken Akış Hızı (cm ³ /dakika)
O bandı başlangıcı	1260	0,98	4,85
E bandı başlangıcı	1360	0,91	4,90
S bandı başlangıcı	1460	0,85	4,93
C bandı başlangıcı	1530	0,81	4,95
L bandı başlangıcı	1565	0,79	4,96
U bandı başlangıcı	1625	0,76	4,98

Analizlerin sonucunda üretilen a-C:H ince filmlerin günümüz iletişim teknolojisindeki uygulamalar için oldukça uygun olduğu görülmektedir. Yaptığımız çalışma, bir çok deney yapılmadan sonuçların öngörülmesini sağlayarak, sadece amaca uygun bölgede çalışmayı olanaklı hale getirecektir. Bu sayede iş gücü, zaman ve maddi kayıpların önüne geçilmesi daha üretimin planlanması aşamasında mümkün olabilecektir.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada plazma depozisyonu tekniği ile 15 dakika süre içerisinde 0,2 Torr plazma kazanı basıncı altında 100 W elektrik gücü kullanılarak oluşturulan CH₄ plazma içerisinde üretilen a-C:H ince filmlerin, gaz akış hızı parametresine bağlı optik bant aralıkları değişimleri incelenmiştir. Bu inceleme için 2, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızı değerlerinde üretilen ince filmler, optik geçirgenlik deneylerine tabi tutulmuştur. Optik geçirgenlik deneyleri sonucunda elde edilen veriler aracılığıyla, kullanılan ışığın dalgaboyuna bağlı soğurma katsayıları ve optik bant aralıkları, 2, 3 ve 4 cm³/dakika akış hızı değerlerinde üretilen ince filmler için sırasıyla 1,41 eV, 1,48 eV ve 1,42 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ve literatürdeki sonuçlar kullanılarak, ince filmlerin optik bant aralıklarının gaz akış hızına bağlı değişimlerini açıklayan matematiksel bir model üretilmiş ve bu model iletişim teknolojisinde güncel olarak kullanılan bazı dalgaboyu değerlerinde daha verimli çalışabilecek cihazlarda kullanılabilecek ince filmlerin üretim parametrelerini öngörmek için kullanılmıştır.

V. KAYNAKLAR

- [1] X. Gillon, L. Houssiau, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **23** (2014) 045010.
- [2] M. V. Jacob, C. D. Easton, G. S. Woods and C. C. Berndt, *Thin Solid Films* **516(12)** (2008) 3884.
- [3] F. F. Shi, *Surf. Coatings Technol.*, **82(1-2)** (1996) 1-15.
- [4] D. C. Green, D. McKenzie, P. Lukins, *Mater. Sci. Forum*, **52** (1990) 103.
- [5] J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.*, **50(3)** (1992) 185.
- [6] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **37(4)** (2002) 129.

- [7] MW. Geis, MA. Tamor, *Encyclopedia of Applied Physics*. VCH, New York, (1993) 1-24.
- [8] H. T. Kim, S. H. Sohn, *Vacuum*, **86(12)** (2012) 2148.
- [9] H. Tsai, *Materials Science Forum*, **52** (1990) 71.
- [10] C. Temirci, M. Gülcan, K. Gökşen, M. Sönmez, *Microelectron. Eng.*, **87(11)** (2010) 2282.
- [11] K. Gökşen, N. M. Gasanly, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69(10)** (2008) 2385.
- [12] H. Kızılcıoğlu, K. Gökşen, Y. Köysal, *Düzce Üni versitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **4(1)** (2016) 317.