BAKIR OKSİT NANOYAPILARININ UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL BİR YÖNTEMLE ATOMİK SEVİYE KONTROLLÜ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cemile KARTAL

Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER 2015 Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAKIR OKSİT NANOYAPILARININ UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL BİR YÖNTEMLE ATOMİK SEVİYE KONTROLLÜ SENTEZİ VE KARATERİZASYONU

Cemile KARTAL

KİMYA ANABİLİM DALI Analitik Kimya Bilim Dalı

> ERZURUM 2015

Her hakkı saklıdır



T.C. ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

BAKIR OKSİT NANOYAPILARININ UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL BİR YÖNTEMLE ATOMİK SEVİYE KONTROLLÜ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER danışmanlığında, Cemile KARTAL tarafından hazırlanan bu çalışma 21/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı - Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Ümit DEMİR

İmza

Üye :Doç.Dr.Tuba ÖZNÜLÜER

Üye : Doc.Dr.Ayse BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza

İmza

Yukarıdaki sonuç;

ile onaylanmıstır.

. Dr. Ihsan EFEOGLU Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir. Proje No: 111T488

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR OKSİT NANOYAPILARININ UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL BİR YÖNTEMLE ATOMİK SEVİYE KONTROLLÜ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cemile KARTAL

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

Yenilenebilir ve kirletici olmayan enerji kaynaklarının üretiminde, güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi, bu asrın en önemli araştırma konularından birisidir. Fotovoltaik hücreler kullanılarak güneş enerjisi, elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve bir bataryada kimyasal enerji halinde depolanabilir veya foto aktif elektrotlar ile su elektroliz edilerek olan H2'e dönüştürülüp, bilinen en temiz enerji kaynağı olarak depolanabilir. Bu bağlamda fotoaktif anot kullanılarak tasarlanmış elektrokimyasal hücreler güneş ışınını kullanarak suyu H₂ ve O₂'e dönüştürebilir. Kabul edilebilir güneş enerjisi dönüşüm verimi için, yarıiletkenin bant aralığı enerjisi 2,2 eV'dan daha küçük olmalıdır. Fakat bu aralıkta enerjiye sahip çoğu yarıiletken sulu ortamda fotokimyasal olarak kararlı değildirler. Fotokimyasal olarak kararlı olan yarıiletkenlerin çoğu Cu₂O ve CuO gibi metal oksitlerdir Son zamanlarda grubumuz tarafından, ikili ve üçlü bileşik yarıiletkenlerin elektrokimyasal sentezlerinde oldukça başarılı bir şekilde uygulanabilen ve UPD tekniğine dayanan yeni bir elektrokimyasal metot geliştirildi. Bu metot ile bileşik yarıiletken malzemeler, tek bir depozisyon potansiyeli kullanılarak aynı çözeltiden oldukça yüksek kalitede ve çok pratik olarak sentezlenebilmektedir. Bu tez kapsamında, bu metot CuO ve Cu₂O gibi bakır oksit bileşiklerin nanoboyutta sentezlenebilmesi için uyarlanmış ve geliştirilmiştir. Bu amaç için Cu ve O'nun UPD davranışı ve elektrokimyasal özellikleri Au(111) ve indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO) alttaş kullanılarak incelenmiştir. CuO ve Cu₂O nanoyapıları değişik yapıda ve boyutta farklı elektrokimyasal şartlar ve zamanlar kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu filmlerin morfolojik, yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir.

2015, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: CuO, Cu₂O, fotoelektrot, elektrokimyasal depozisyon, potansiyel altı deposizyon, UPD

ABSTRACT

Master Thesis

COPPER OXIDE NANOSTRUCTURES ATOMIC with the UPD BASIC LEVEL BASED ELECTROCHEMICAL METHOD FOR A CONTROLLED SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Cemile KARTAL

Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Science Department of Chemistry Department of Analytical Chemistry

Supervisor: Assoc. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

The production of renewable and non-polluting fuels by the direct conversion of solar energy into electrical energy remains a fascinating challenge for this century. Solar energy can be transformed into electrical energy by photovoltaic cells and then stored as chemical energy in a battery or in the form of hydrogen known as the cleanest energy source by electrolysis of water. In this regard, H₂ seems to be the most important fuel source which meets the required criteria's and could be produced from water by artificial photosynthesis. For reasonable solar efficiencies, the band gap must be less than about 2,2 eV; unfortunately, most useful semiconductors with band gaps in this range are photochemically unstable in water. The most photochemically stable semiconductors in aqueous solution are metal oxides such as CuO and Cu₂O. Recently, our research group has developed a new electrochemical process, based on codeposition from the same solution at the UPD of the precursors of the target compound, which have been used successfully for the electrochemical deposition of binary and ternary compound semiconducting materials in the single crystal form. In this thesis, this technique was modified and developed for the electrochemical synthesis of metaloxide compounds such as CuO and Cu₂O in nanometer regime. For this purpose, UPD behavior and electrochemical properties of Cu and O were studied by using Au(111) and indium tin oxide (ITO) coated glass alttases. CuO and Cu₂O nanoparticles in various size and structure were synthesized at different electrochemical conditions and deposition times. Then, morphological, structural and optical properties of the films were investigated.

2015, 95 pages

Keywords: CuO, Cu₂O, photoelectrode, electrochemical deposition, underpotential deposition, UPD.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yüksek lisans tezi olarak planlanması ve yürütülmesi esnasında ilgi gösteren ve değerli bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarımızın gerçekleşmesi için laboratuar imkânlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve bütün analitik kimya laboratuarı grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyerek yüksek lisans çalışmalarımı yürütmemde ve tez çalışmalarım sırasında yanımda olan Sayın Uzman Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 111T488 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu tezin başlangıcından sonuna kadar bana her türlü desteği veren annem Emine KARTAL'a ve babam Mehmet KARTAL'a teşekkür ederim.

Cemile KARTAL Ocak, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	
3. MATERYAL ve YÖNTEM	
3.1. Materyaller	29
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler	29
3.1.2. Elektrotlar	
3.1.2.a. Referans elektrot	
3.1.2.b. Karşıt elektrot	34
3.1.2.c. Çalışma elektrodu	34
3.1.3. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)	
3.2. Yöntemler	
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler	
3.2.1.a. Voltametri	
3.2.2. Yüzey analiz yöntemleri	43
3.2.2.a. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemleri	43
3.2.3. X-Işınları kırınım (XRD) yöntemi	47
3.2.4. Elementel analiz yöntemleri	51
3.2.4.a. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)	52
3.2.4.b. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)	52
3.2.5. Moleküler absorbsiyon yöntemleri	55
3.2.5.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskop	isi55
3.2.5.b. Fotoakım ölçümleri	58
3.2.5.c. Fotolüminesans ölçümleri	58

60
65
73
77
82
89
93
96

SİMGELER DİZİNİ

А	Absorbans
А	Amper
Å	Angstrom
С	Konsantrasyon
С	İletkenin bileşimine bağlı bir sabit
cm	Santimetre
D	Difüzyon Katsayısı
e	Elektron
E	Enerji
E _b	Bağlanma enerjisi
E_k	Kinetik enerji
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
eV	Elektron volt
F	Faraday sabiti
g	Gram
h	Planck sabiti
Ip	Pik akımı
İ _a	Anodik pik akımı
\dot{I}_k	Katodik pik akımı
Μ	Molar
m	Kütle
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
n	Elektron sayısı
nA	Nanoamper

nm	Nanometre
0	Derece
р	Momentum
Q	Yük
R	Gaz sabiti
S	Saniye
Т	Sıcaklık
t	Zaman
V	Volt
ΔEp	Pik potansiyelleri farkı
λ	Dalga boyu
μ	Mikro
μΑ	Mikroamper
μm	Mikrometre
υ	Tarama Hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fotosentezin şematik gösterimi1
Şekil 1.2. İletken, yarıiletken ve yalıtkan için enerji-düzey bant diyagramları ve
yarıiletken çeşitleri4
Şekil 1.3. (a) n-tipi yarıiletken için kafes yapısı (Sb katkılanmış Si) ve (b) p-tipi
yarıiletken için kafes yapısı (Ga katkılanmış Si)6
Şekil 1.4. Fotoelektrokimyasal hücre
Şekil 1.5. Bulk depozisyonun ve UPD'nin şematik gösterimi ile akım-potansiyel
grafiği13
Şekil 1.6. ZnS'ün kodepozisyon yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi16
Şekil 1.7. ZnS 'ün kodepozisyon prosesine ait potansiyel akım grafiği17
Şekil 2.1. Gül benzeri yapının FE-SEM görüntüleri
Şekil 2.2. CuO ve Cu ₂ O'in kristal yapıları
Şekil 2.3. İki tip dallanmış Cu ₂ O kristalinin kristal yönelimi
Şekil 2.4. Farklı O_2 akış hızlarında hazırlanan bakır oksit ince filmlerine ait XRD
spektrumları27
Şekil 2.5. Cu ₂ O-Au nanoyapısına ait Cu $2p_{3/2}$ bölgesinin XPS spektrumu
Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullanılan üç elektrotlu kapalı tip bölünmemiş hücrenin
şematik gösterimi
Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım
potansiyel diyagramları
Şekil 3.3. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot
Şekil 3.4. Au(111) kristal yapısına sahip alttaşın hazırlanışı
Şekil 3.5. Au(111) alttaş yüzeyinin atomik boyutta (a) ve $0,25x0,25 \mu m$ ölçüsünde
(b) alınan STM görüntüleri
Şekil 3.6. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat
Şekil 3.7. Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve
voltamogramları / polarogramları
Şekil 3.8. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar41
Şekil 3.9. Katalitik tepkimelerde akım fonksiyonun tarama hızı ile değişimi43

Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kolonu
Şekil 3.11. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim
Şekil 3.12. Bir X-ışını tüpünün şeması
Şekil 3.13. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve
(b) kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları
arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi
Şekil 3.14. XPS yönteminin temel prensibi
Şekil 3.15. Radyasyonun absorbsiyonu, yansıması ve saçılması
Şekil 3.16. Moleküler absorbsiyon cihazları için genel şema
Şekil 3.17. Fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneyin şematik gösterimi
Şekil 4.1. Au elektrot üzerinde O_2 'nin varlığında (kesikli çizgi) ve yokluğunda
(kesiksiz çizgi) 2 mM CuSO ₄ çözeltisi içerisinde Cu UPD'si için
100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramlar61
Şekil 4.2. Cu'ın yığın potansiyelinde (-500 mV) Au elektrot üzerinde 1 saat
boyunca oksijensiz (a) ve oksijenli (b) ortamda sentezlenen filmlerin
SEM görüntüleri64
Şekil 4.3. Au(111) elektrotu üzerinde 4 saat boyunca depozit edilen Cu ₂ O'in düşük
büyütmeli (5000x) (a) ve yüksek büyütmeli (67000x) (b) SEM
görüntüleri66
Şekil 4.4. Au elektrot üzerinde farklı türde elektrolit içeren çözeltilerde depozit
edilen Cu ₂ O yapılarına ait SEM görüntüleri67
Şekil 4.5. Au elektrot üzerinde yüksek akış hızında oksijen geçirilen çözeltiden
4 saat boyunca depozit edilen CuO'e ait düşük büyütmeli (3000x)
(a) yüksek büyütmeli (35000x) (b) SEM görüntüleri
Şekil 4.6. Au elektrot üzerinde farklı türde elektrolit içeren çözeltilerde depozit
edilen CuO'e ait SEM görüntüleri69
Şekil 4.7. Au elektrot üzerinde yüksek akış hızında oksijen geçirilen çözeltiden
depozit edilen CuO'in düşük büyütmeli (3000x) (a) ve yüksek
büyütmeli (35000x) (b) SEM görüntüleri72
Şekil 4.8. Au(111) elektrot üzerinde elektrodepozit edilen CuO'e ait XRD
spektrumu75

Şekil 4.9. Au(111) elektrot üzerinde elektrodepozit edilen Cu ₂ O ince filmine ait
XRD spektrumu70
Şekil 4.10. Au elektrot üzerinde elektrodepozit edilen CuO'in EDS spektrumu7
Şekil 4.11. Au elektrot üzerinde elektrodepozit edilen Cu ₂ O'in EDS spektrumu78
Şekil 4.12. Au elektrot üzerinde yüksek oksijen akış hızına sahip bir çözeltiden
+100 mV'da elektrodepozit edilen CuO'e ait Cu 2p'in (a) ve O 1s'in
(b) XPS spektrumları80
Şekil 4.13. Au elektrot üzerinde düşük oksijen akış hızına sahip bir çözeltiden +100
mV'da elektrodepozit edilen Cu ₂ O ince filmine ait Cu 2p'in (a) O 1s'in
ve (b) XPS spektrumlar18
Şekil 4.14. ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde sırasıyla oksijence doymamış ve
oksijence doygun çözeltilerden +100 mV'da elektrodepozit edilen
Cu ₂ O (kalın çizgi) ve CuO (kesikli çizgi) ince filmlerine ait
absorpsiyon spektrumları82
Şekil 4.15. Cu ₂ O (a) ve CuO (b) ince filmlerinin Tauc eşitliğinden bulunan yasak
enerji değerleri84
Şekil 4.16. ITO/kuartz alttaşlar üzerinde elektrodepozit edilen Cu_2O (katı çizgi) ve
CuO (kesikli çizgi) filmlerinin 300 nm uyarma dalga boyu için elde
edilen PL spektrumları85
Şekil 4.17. Kesikli yapay güneş ışığı altında Cu ₂ O (a) ve CuO (b) için fotoakım
geçişleri80
Şekil 4.18. ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde 30 dakika boyunca elektrodepozit
edilen Cu ₂ O (a) ve CuO'e (b) ait SEM görüntüleri87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Tepkime tanılama testleri
--

1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz 21. yüzyılda enerjinin geleceğini tartışmak açısından sorulacak iki önemli soru bulunmaktadır. Birincisi; Gelecekte yıllık ne kadar enerji tüketeceğiz? İkincisi; Gelecekte hangi enerji kaynaklarını kullanabileceğimizdir? Birinci sorunun cevabı artan talep doğrultusunda her yıl değişmektedir ve dolayısıyla seneden seneye farklılık göstermektedir ancak geleceğin enerji kaynakları denildiğinde yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynakları şüphesiz en önemli yeri işgal etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, ülkemiz ve dünyada son yıllarda artan enerji talebini karşılamak adına sıkça araştırılan ve aynı zamanda seri üretimine de geçilen, içerisinde birçok bilimi barındıran bir araştırma alanı olmuştur. Yenilenebilir enerji dendiğinde, akla ilk olarak; temiz, ucuz ve uzun ömürlü güç birimi gelmektedir.



Şekil 1.1. Fotosentezin şematik gösterimi

Suyun tükenmez bir doğal kaynak ve hidrojenin yenilenebilir, sürdürülebilir ve temiz bir enerji kaynağı olmasından dolayı en az yakıt tüketimi ile hidrojen ve oksijene suyun parçalanması, enerji ile ilgili en önemli kimyasal proseslerden biri olmuştur. Güneş enerjisi, mevcut enerji ve çevresel problemlere karşı büyük bir alternatif olarak düşünülen bir başka yenilenebilir enerji kaynağıdır. Günümüzde doğal fotosenteze benzer olarak, yukarıda bahsedilen iki prosesin birleştirildiği fotovoltaik hücreler giderek cazip hale gelmektedir.

İnsanoğlunun sahip olduğu bugünkü teknolojiye, çoğu zaman doğayı gözlemleyip onu taklit etme çabaları sonucu ulaştığı söylenebilir. Yapay fotosentezle elektrik enerjisinin üretilmesini sağlayan fotovoltaik hücreler bunun en güzel örneğidir. Bilindiği gibi, fotosentezde yeşil yapraklardaki klorofil molekülleri güneş ışınlarını absorplayarak elektronları oluştururlar ve bu elektronlarda su ve karbondioksiti kullanarak karbonhidrat ve oksijen oluşum mekanizmasında rol alırlar (Şekil 1.1). Fotovoltaik hücrelerde ise güneş enerjisi, elektrik enerjisine dönüştürüldükten sonra bir bataryada kimyasal enerji şeklinde saklanabilir veya fotoaktif elektrotlar üzerinde suyun elektrolizi ile bilinen en temiz enerji kaynağı olan H_2 'e dönüştürülebilir veya fotosentez ile H_2O 'dan elde edilebilecek çevre dostu en önemli yakıt kaynağı olarak görülmektedir.

Fotoelektrokimyasal hücreler (PECs) görünür bölgede dahil olmak üzere ışıktan elektrik enerjisi üreten güneş hücreleridir. Her hücre elektrolite daldırılmış bir metal katot ve yarıiletken fotoanottan oluşur. Günümüzde enerji üretimi için oldukça önemli bir yer tutan güneş pili sistemlerinin temelini yarıiletken teknolojisi oluşturmaktadır. Ayrıca yarıiletken malzemelerin göstermiş oldukları değişik özellikler, onların elektronik devrelerde önemli temel eleman (diyot, transistör) olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Yarıiletken materyallerin önemli özelliklerine aşağıda değinilmiştir.

Teknolojik olarak birçok kullanım alanı bulan yarıiletkenlerin kullanım alanları her geçen gün biraz daha artmakta ve buna bağlı olarak araştırma ve geliştirme çalışmaları hız kazanmaktadır. Yarıiletkenlerin de içinde bulunduğu malzemeler, elektrik iletkenliği açısından üç grup altında incelenirler (Şekil 1.2). Elektrik ve ısı iletkenlikleri çok iyi olan metaller, iletken sınıfı oluştururlar. Metallerin iyi iletken olmalarının temelinde metal atomlarını kristal içinde bir arada tutan, yönelmemiş bir çeşit ortaklaşa bağ olan,

metalik bağ yatar. Metalik bağ oluşumu modern bağ kuramına göre açıklanmaktadır. Bu kurama göre çok sayıda metal atomlarının etkilesmesi sonucu oluşan değerlik bandı olarak adlandırılan düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller ile iletkenlik bandı olarak isimlendirilen yüksek enerjili anti bağlayıcı moleküler orbitaller birbirine girer ve Şekil 1.2'de görüldüğü üzere kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar. Dolayısıyla mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) değerlik bandında işgal edilen en yüksek moleküler orbital olarak tarif edilen Fermi seviyesi bu sürekli bandın içinde yer almaktadır. Enerji bakımından süreklilik gösteren böyle bir sistemde, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronu çok düşük sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden öbürüne rahatlıkla Metallerin elektrik iletkenliğini cok iyi sağlayabilmesi, geçebilir. değerlik elektronlarının bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabilmesinin bir sonucudur. Yine metallerin iletkenliği artan sıcaklığa bağlı olarak azalır. Çünkü artan sıcaklıkla kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlar, aralarından geçen elektronların hareketini engeller.

Periyodik cetvelde metallerin sağında bulunan ve özdirenci 10¹⁴ ohm.cm'den büyük olan ametaller ise metallerin aksine yalıtkandırlar. Metallerde çakışan değerlik ve iletkenlik bantları yalıtkanlarda yasak enerji aralığı (Eg) olarak adlandırılan belirli bir enerji seviyesiyle birbirinden ayrılmıştır (Şekil 1.2). Ametaller gibi yalıtkan özellik gösteren elementlerde ise enerji düzeyleri elektronlarla neredeyse tamamen dolu olduğundan dolayı, elektronların değerlik bandı içinde serbest hareket edebilme imkânı yoktur. Ayrıca, bir üst düzeydeki bant ile bir örtüşme de olmadığından, elektronların iletkenlik bandına geçmeleri de söz konusu değildir. Bu nedenle yalıtkanlar elektrik akımını iletmezler.



Şekil 1.2. İletken, yarıiletken ve yalıtkan için enerji-düzey bant diyagramları ve yarıiletken çeşitleri

Metallerde çakışan değerlik ve iletkenlik bantları yalıtkanlarda yasak enerji aralığı (Eg) olarak adlandırılan belirli bir enerji seviyesiyle birbirinden ayrılmıştır (Şekil 1.2). Dolayısıyla yalıtkan özellik gösteren elementlerde enerji düzeyleri elektronlarla neredeyse tamamen dolu olduğundan dolayı, elektronların değerlik bandı içinde serbest hareket edebilme imkânı yoktur. Ayrıca, bir üst düzeydeki bant ile bir örtüşme de olmadığından, elektronların iletkenlik bandına geçmeleri de söz konusu değildir. Bu nedenle yalıtkanlar elektrik akımını iletmezler.

Yarıiletkenlerde ise, yalıtkanlarda olduğu gibi değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında da bir yasak enerji aralığı vardır (Şekil 1.2). Ancak yalıtkanlarla kıyaslandığında bu yasak enerji aralığı çok daha küçüktür ve yaklaşık olarak yasak enerji aralığı, 0–4 eV arasında değişebilen malzemeler yarıiletken kabul edilmektedir. Özdirençleri, 10⁻² ile 10⁹ ohm.cm arasında olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını iletkenlik bandına geçirerek iletken hale gelirler. Söz konusu dış etkiler ortadan kaldırıldığı zaman eski durumlarına geri dönebilen yarıiletkenlerin çoğu 0 K'de yalıtkan gibi davranırken, 298 K'de iletken olarak davranırlar. Dolayısıyla metallerin aksine yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artar. Sonuç olarak, yarıiletkenlerde uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı pozitif yüklü boşluklar (holler), değerlik bandına kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini, iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı pozitif yüklü boşluklar (holler), değerlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı pozitif yüklü boşluklar (holler), değerlik bandına geçen elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini, iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı pozitif yüklü boşluklar.

Genellikle yariiletken malzemeler elementel (doğal) ve bileşik (yapay) yariiletkenler olmak üzere iki ana grupta toplanırlar (Şekil 1.2). Elektronik devrelerde yaygın olarak kullanılan doğal yarıiletkenler, periyodik çizelgede yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi elementler iken Bi₂Te₃, ZnS, SiC gibi bileşik yarıiletkenler ise elde edilen özelliklerine bağlı olarak birçok kullanım alanı bulan yapay bileşiklerdir. Bileşik yarıiletkenler içerdikleri elementlerin periyodik çizelgedeki grupları esas alınarak isimlendirilirler (Şekil 1.2). Genellikle Ge ve Si gibi elementel yarıiletkenler devre elemanı üretiminde saf halde kullanılamazlar. Yalıtkan ve yarıiletkenlerde değerlik ve iletkenlik bantları, birbirlerinden ayrılmış olduğu için Fermi seviyesi bant aralığında yer almaktadır. Si gibi doğal bir yarıiletkende iletkenlik bandı elektronları ile serbest değerlik bandı boşluklarının yoğunlukları eşit olduğu için Fermi seviyesi genellikle yasak enerji aralığı ortasındadır. Dolayısıyla Fermi seviyesinin ya iletkenlik bandına ya da değerlik bandına doğru çekilmesi gerekir. Bir safsızlık maddesi katkılamak suretiyle bu maddelerin Fermi seviyesi değerlik bandına doğru aşağıya veya iletkenlik bandına doğru yukarıya çekilir (Şekil 1.3). n-tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi elektron fazlalığından dolayı iletkenlik bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise

Fermi seviyesi elektron eksikliğinden dolayı değerlik bandına doğru kayar. Kısacası, n tipi yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu, p tipi yarıiletkenlerde ise pozitif yüklü boşluk yoğunluğu daha yüksektir. Saf Si içine, periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden antimon ya da arsenik ilave edilirse, her As ya da Sb atomu, bir Si atomunun yerine geçer. Beş değerlik elektronuna sahip bu yabancı atom, dört elektronuyla kovalent bağ teşkil ederken, diğer değerlik elektronu serbest kalarak iletkenliği sağlar. Yani silisyumun kafes yapısında elektron fazlalığı vardır (Şekil 1.3.a). İletkenlik, (-) yüklü elektron tarafından sağlandığı için bu yarıiletken n-tipi yarıiletken ismini alır. Eğer Si içine, 3. grup elementlerinden galyum ya da alüminyum katılırsa, her Ga ya da Al atomu, bir Si atomu yerini alacaktır. Bu yabancı atomda kovalent bağ oluşturan üç değerlik elektronu bulunduğu için ihtiyaç duyduğu dördüncü elektronu komşu atomdan koparır. Bu durumda ise, silisyumun kafes yapısında elektron eksikliği söz konusu olacaktır (Şekil 1.3.b). Böylece komşu atomlardaki elektriksel iletkenlik bu pozitif yüklü boşluklar tarafından sağlandığından dolayı bu yarıiletken p-tipi yarıiletken ismini alır.



Şekil 1.3. (a) n-tipi yarıiletken için kafes yapısı (Sb katkılanmış Si) ve (b) p-tipi yarıiletken için kafes yapısı (Ga katkılanmış Si)

Günümüzde yarıiletken ince filmler çok değişik kullanım alanına sahiptirler. Teknolojik olarak p ve n tipi yarıiletkenler tek başlarına kullanılabilecekleri gibi bir arada da

kullanılabilirler. Elektronik devrelerde yaygın olarak kullanılan diyotlar, bir p-tipi yarıiletken ile bir n-tipi yarıiletkenin birleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Son zamanlarda yarıiletken ince filmler, çoğunlukla elektronik uyarılmaya dayanan FET'lerde (Alan Etkili Transistör) ve LED'lerde (Işık Saçan Diyot) kullanılmaktadır. Yine yarıiletken ince filmler, bilgisayarlarda daha hızlı veri transferi sağlayan lineer olmayan optik cihazlarda, monokromatik ve şiddetli ışıma özelliği göstererek lazerlerde, analitik amaçlı aygıtlar olan dedektörlerde, CD/DVD gibi data depolayan sistemlerde, elektrokimyasal sensörlerde, elektrokromik cihazlarda, ayrıca bilgi ve iletişim tekniklerinde kullanılmaktadır.

Yarıiletkenlerdeki bant kuramının en önemli uygulamalarından birisi de güneş pilleridir. Güneş pillerinde LED'lerdeki mekanizmanın tersi işler. Yarıiletkenin bant aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman enerjisini değerlik bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Bu olay, pn güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Böylece güneş pili, elektronları n bölgesine, boşlukları da (deşik) p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır. Güneş pili güneş enerjisi ile uyarıldığı sürece bu döngü devam eder ve birbirlerinden ayrılan elektron-hol çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar ve sonuçta elektrik akımı elde edilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Fotoelektrokimyasal hücre

Üç temel basamak, bir fotoelektrokimyasal proseste yer almaktadır:

I. basamak; güneş ışınlarına duyarlı fotoanotun yüzeyinde elektron-hol çiftlerini oluşturan bir elektronik yükün oluşumu

II. basamak; oksijen moleküllerinin (O₂) oluşumuyla sonuçlanan fotoanottaki holler ile suyun oksidasyonu.

III. basamak; sırasıyla elektrolit ve elektrik bağlantısı yoluyla (katot ışıkla indüklenen bir fotokatot olabilir) fotoanottan katota hidrojen iyonları (H^+) ve elektronların iletimi.

Bütün bu basamakların toplamında elektronlar ile katottaki H⁺'nin redüksiyonu sonucu hidrojen molekülleri (H₂) oluşur. Bir PEC sistemi kullanılarak ışık altında ve herhangi bir elektrik enerjisi uygulamaksızın suyun ayrıştırılması ilk kez 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından sağlandı (Fujishima and Honda, 1972). Bu deneyde, anot olarak bir n-tipi TiO₂ elektrot ve bir Pt siyahı elektrotta katot olarak kullanılmıştır. Fotoanot yüzeyinin 3.0 eV yani 415 nm den daha kısa dalga boylarına sahip UV ışınlarıyla aydınlatıldığı zaman oluşan akımın dış devre vasıtasıyla platin elektrottan TiO₂ elektrota doğru aktığı gözlenmiştir. Akımın yönü dikkate alınarak oksijen oluşumuyla sonuçlanan oksidasyon reaksiyonunun fotoelektrot üzerinde ve hidrojen oluşumuyla sonuçlanan redüksiyonunda platin siyahı elektrot üzerinde meydana geldiğini gösteren aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. (ışık ile TiO₂'in uyarılması)

(ışık ile TiO2'in uyarılması)

$$TiO_2 + 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2p^+ \tag{1}$$

(TiO₂ elektrot yüzeyinde)

$$2 p^{+} + H_{2}O \rightarrow \frac{1}{2}O_{2} + 2H^{+}$$
(2)

(platin elektrot üzerinde)

$$2e^- + 2H^+ \to H_2 \tag{3}$$

Toplam reaksiyon ise,

$$H_2 O + 2 h \nu \to \frac{1}{2} O_2 + H_2$$
 (4)

Bu buluş, dünya çapında oldukça dikkat çekmiş ve 1973'deki petrol krizinden sonra özellikle sayısız laboratuvarda muazzam derecedeki araştırmaları tetiklemiştir. Fotoelektrokimyasal oksijen reaksiyonunun doğal fotosentezdekine benzerlik gösterdiği bu keşif ayrıca "yapay fotosentez" olarak isimlendirilen muazzam sayıdaki çalışmaların doğuşu ile de geri dönmüştür.

Tükenen enerji kaynaklarının darboğazına etkili bir çözüm olarak geliştirilen güneş pillerinin ve yine endüstriyel olarak üretilen cihazların başarılı olabilmesi için, bu

cihazların temelini oluşturan bileşik yarıiletken ince filmlerin yüksek kalitede olması gerekmektedir. Kaliteli filmler elde etmek için ise epitaksiyel tabakalar gereklidir. Epitaksi terimi ise kısaca tek bir kristal forma sahip alttaş üzerinde tek bir kristal forma sahip materyalin oluşturulması şeklinde açıklanabilir (Mayer and Feldman 1992). Büyütülen materyal ile üzerinde büyütüldüğü alttaşın (alttaş) aynı türden kimyasal bileşime sahip olduğu kristal büyümesi homoepitaksi, aynı örgü sabitlerine sahip olmak şartıyla büyütülen malzeme ve alttaşın farklı türden olduğu büyüme ise heteroepitaksi olarak adlandırılmaktadır. Tüm yarıiletken cihazların üretimi için epitaksiyel büyütme merkezdir. Bir diyot lazer materyali olan ve InP alttaş üzerinde büyütülen InGaAsP kristali aynı zamanda bir heteroepitaksi örneğidir (Jungbluth 1993). Ayrıca, silisyum alttaş üzerinde homoepitaksiyel olarak büyütülen yarıiletken silisyum ince filmi elektronik teknolojisinde kullanılan bir başka örnektir.

Yarıiletken ince filmleri sentezlemek için bir yandan pahalı, zor ve toksik maddelerin kullanımını içeren diğer yandan da ekonomik, basit ve zararsız (green) kimyasalların kullanıldığı proseslerin yer aldığı çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin önemli bir kısmına aşağıda değinilmiştir.

Kimyasal Buhar Depozisyon (CVD) yöntemi, alttaş üzerinde bir gaz fazı reaksiyonuyla ince filmlerin oluşturulduğu ve hedeflenen malzemenin bileşiminin kontrolünün kolay yapılabildiği ve yüksek büyüme oranı gibi avantajlara sahiptir. Aynı zamanda bu yöntem 800-1000°C gibi yüksek sıcaklık dezavantajına sahiptir.

Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon yöntemi (SILAR), atomik seviyede film kontrolü gibi bir avantaja ve kalın bir film elde edilememesi gibi bir dezavantaja sahip uygulanabilirliği oldukça basit bir yöntemdir. Nicolau tarafından geliştirilen bu metotta bileşik yarıiletkenin her bir bileşeninin kendisini içeren sulu çözeltilerine bir alttaşın ardışık olarak daldırılması ile büyüme gerçekleştirilmektedir (Sasagawa and Nosaka 2003).

Yüksek kristal özelliğe sahip yarıiletken ince film sentezi için oldukça yaygın olarak kullanılan başka bir metot ise ALE (Atomik Tabaka Epitaksi) yöntemidir. Bu yöntemde yüzey sıcaklığı kullanılarak her bir elementin ardışık depozisyonuyla tek tabaka oluşumu sağlanır. VPE (Buhar Faz Epitaksi), LPE (Sıvı Faz Epitaksi) ve MBE (Moleküler Demet Epitaksi) ALE yönteminin en çok kullanılan üç farklı metodu olarak verilebilir (Suntola and Simpson 1989). VPE, CVD'nin özel olarak modifiye edilmiş bir halidir. Bir sıvı-katı dengesi kullanılarak sıcaklığı alttaş sıcaklığından çok düşük olan çözeltiden yarıiletken ince filmlerin elde edildiği bir başka atomik tabaka depozisyon tekniği ise LPE'dir. Bu metot düşük sıcaklık, yüksek saflık gibi avantajlara sahip olmasına rağmen LPE ile ince filmleri elde etmek zordur. MBE, buharlaştırılan moleküler demetlerin birbirine karışmadan direkt olarak yüzeye gelip yüzeyde büyüdüğü bir fiziksel depozisyon prosesidir. Çok ince tek tabakaların elde edilebildiği bu teknik aynı zamanda endüstride de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak çok düşük basınçların (10⁻⁹ torr) kullanıldığı karmaşık teçhizatlı cihazlar gerektirmesi gibi birtakım dezavantajlara sahiptir.

Atomik seviyede kontrollü filmlerin elde edildiği ALE yöntemlerinin, pahalı ve bakımı zor olan aşırı yüksek vakum (UHV) sistemi gerektirmesi, yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için ara yüzeydeki atomların tabakalar arasındaki difüzyonu (interdifüzyon) ve kompleks parçalardan oluşan cihazlar gerektirmesi gibi bir takım olumsuz yönleri vardır (Mayer and Feldman 1992). Son otuz yıl içerisinde birçok bilim adamı bu dezavantajların en aza indirilebileceği veya ortadan kaldırılabileceği başka bir yöntem arayışı içerisine girmiş ve elektrokimyasal depozisyon yöntemlerinin gelişimini sağlamıştır (Stickney *et al.* 1991).

ALE yöntemlerine göre elektrokimyasal depozisyon yöntemleri; interdifüzyonu azaltan atmosfer sıcaklık ve basıncında çalışmayı mümkün kılması, film kalınlığının elektrolitin bileşimi ve yük dağılımının kontrolü ile kolaylıkla denetlenebilmesi gibi birtakım avantajlara sahiptir. Aynı zamanda bu metotla sıcaklık, pH ve potansiyel kolaylıkla kontrol edilebilmektedir (Subramanian 1997). Oda sıcaklığı kullanılarak geniş ölçüdeki üretimi ve ucuzluğu ile sulu çözeltide CdTe'ün katodik elektrodepozisyonu vakum

temelli tekniklere bir alternatif sağlayan bir örnek olarak gösterilebilir. Ancak böyle bir proses sonucunda elde edilen depozitin elektronik cihazlarda kullanılamayacak ölçüde amorf veya polikristalin yapısında olduğu gözlenmiştir (Hayden and Nandhakumar 1998).

Çok az sayıdaki bileşik yarıiletkenin kristal yapıdaki oluşumunun sağlandığı elektrokimyasal depozisyon yönteminin de geliştirilmesinde üstesinden gelinmesi gereken bazı problemler vardır (Demir and Shannon, 1994). Bunlardan ilki; elektrokimyasal depozisyon yönteminde, çekirdek oluşumu ve gelişimi, adsorpsiyon-desorpsiyon ve difüzyon gibi etkenler kontrol edilemediğinden tek bir kristal yapıda materyallerin oluşumunun sağlanamamasıdır. İkinci problem ise, elektrodepozitlenmiş materyalin destekleyici elektrolit ilavesine ve yüzey kristal yapısına bağlı olarak karışık bir hal almasıdır.

Yaklaşık olarak son yirmi yıl içerisinde "Potansiyel Altı Depozisyon (UPD)" temeline dayanan elektrokimyasal yöntemler, bu problemlerin üstesinden gelineceği hususunda ümit vericidir. UPD olayı, elektrokimyasal depozisyon yönteminde yaygın bir sekilde depozisyonunun gerçekleştiği Nernst potansiyelinin yığın (bulk) altındaki potansiyellerde meydana gelmektedir (Şekil 1.5). UPD terimi genel olarak ise, Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı bir alttaş üzerinde bir metalin elektrokimyasal depozisyonu şeklinde tanımlanabilir (Kolb 1978). Otuzdan fazla metal çifti üzerinde çalışılan UPD özelliğinin aynı zamanda çok yaygın olduğu gözlenmiştir. Metallerde olduğu gibi S, Te, Se, As ve Sb gibi birkaç ametalin de Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde kararlı atomik tek tabalarının oluşumu gerçekleşir. Sınırlı bir yüzey prosesi olan UPD ile gerçekleştirilen elektrokimyasal sentezde film oluşumu üç boyutlu büyüme kinetiğine karşılık iki boyutlu olarak gelişir (Demir and Shannon, 1994). Böylece yığın depozisyonda düzensiz bir şekilde gelişen üç boyutlu film oluşumuna karşın, UPD'de film oluşumu düzenli tek bir tabakanın depozisyonuyla sınırlandırılır.

Şekil 1.5 genel olarak bir elektrodepozisyon esnasında gerçekleşen yığın ve tek tabaka oluşumunun şematik gösterimidir. Bu gösterimde Nernst potansiyelinden sonra meydana gelen büyük pik birden fazla düzensiz tabakanın oluştuğu yığın depozisyonuna karşılık gelirken, bu üç boyutlu depozisyonun gerçekleştiği potansiyele ulaşmadan meydana gelen küçük pik ise elektrokimyasal yüzey sınırlı reaksiyonlar sonucu tek tabakanın oluştuğu UPD'ye karşılık gelmektedir.



Şekil 1.5. Bulk depozisyonun ve UPD'nin şematik gösterimi ile akım-potansiyel grafiği

Elektrokimyasal büyüme esnasında, adsorpsiyon-desorpsiyonun ilk safhaları depozitin yapısını ve özelliklerini belirler. Dolayısıyla UPD, depozisyonun ilk safhalarını incelemek için önemli bir fırsat sağlayan bir tekniktir (Ocko *et al.* 1997). Aynı zamanda bir alttaş üzerine depozit edilen ilk tabaka, filmin katı hal davranışları kadar depozit

edilecek tabakaların yapısı üzerinde de anahtar rolü oynamaktadır (Osaka and Homma 1995). Dolayısıyla araştırmaların büyük bir kısmı ilk tabakanın yapısını anlamaya odaklanmış ve tek tabakanın yapısal gelişimini en iyi tanımlayan yöntemin UPD temeline dayanan EC-ALE (Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi) olduğu bulunmuştur. Bu yöntem aynı zamanda atomik tabaka epitaksi yönteminin, elektrokimyasal bir alternatifi olarak da tanımlanmaktadır. EC-ALE'nin, diğer sentez yöntemlerinden depozisyonun atomik seviyede kontrolünün yapılabilmesi ve oluşturulan film kalınlığının kesin kontrolünün sağlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı ayrıldığı söylenebilir. İlk olarak Stickney ve çalışma grubu tarafından geliştirilen EC-ALE yönteminde bileşik yarıiletken ince filmler, bileşiği oluşturan elementlerin her birinin kendi çözeltisinden ardışık potansiyel altı depozisyonu ile elde edilir.

EC-ALE yöntemiyle bileşik yarıiletken ince filmlerin oluşumu CdS gibi bir örnek üzerinde şu şekilde ifade edilebilir: öncelikle çıplak Au(111) alttaş, S²⁻ iyonlarını içeren çözelti içerisine daldırılarak, sülfürün potansiyel altı depozisyonu kontrollü bir şekilde sağlanır. Daha sonra çözelti Cd²⁺ iyonlarını içeren solüsyonla değiştirilir ve bileşiğin tek bir tabakasının depozisyonunu tamamlamak için kontrollü bir şekilde kadmiyumun potansiyel altı depozisyonu gerçekleştirilir. Yani kadmiyumun potansiyel altı elektroredüksiyonu sülfürün potansiyel altı elektrooksidasyonu ile ardışıktır. Bu çevrim defalarca tekrar edilerek istenilen kalınlığa sahip CdS ince filmleri oluşturulabilir.

Literatürde EC-ALE yöntemi ile bileşik yarıiletken büyütülmesine ilişkin çok sayıda çalışmalar yapılmıştır (Gregory and Stickney 1991; Stickney *et al.* 1997). Sailar ve Martin bu yöntemle, kuantum diyotları elde etmişlerdir (Villegas and Stickney 1992). EC-ALE yöntemi nispeten polar ZnS (Stickney *et al.* 1997; Demir and Shannon, 1994), CdTe (Stickney *et al.* 1998), CdSe (Lister and Sticney 1996; Zou and Weaver 1998), GaAs (Villegas and Stickney 1992) gibi bileşik yarıiletkenlerin basit 1:1 stokiyometrisinin gelişimi için başarılı bir şekilde uygulandı. Tek bir boyutla sınırlandırılan materyaller olan, InAs/InSb gibi III-V grubu bileşik yarıiletken süperkafesler EC-ALE yöntemi ile oluşturuldu (Stickney *et al.* 2001).

Bileşik yarıiletkenlerin elektrokimyasal büyütülmesine ilişkin yayınlanmış yüzlerce literatür mevcuttur. Hatta fotovoltaik hücreler için CdTe'ün oluşumuna ilişkin ticari bir proses bile mevcuttur. Bu araştırmaların bir çoğunda, her iki elementin de iyonlarını içeren bir çözeltiden, kontrollü bir potansiyel ve akım yoğunluğunda, aynı anda iki elementin de depozisyonunun sağlandığı kodepozisyon gibi daha hızlı ve kolay bir metot kullanılır (Lade and Lokhande 1997).

Alaşımların elektrodepozisyonu uzun zamandan beri bilinmektedir (Brenner 1963). Kalkojenit bileşiklerin elektrodepozisyonu da daha önceden incelenmiştir. Örneğin, CdSe ve Ag₂Se 'ün hazırlanışı 1963'te yayınlanmıştır (Gobrecht 1963). Yarıiletken bileşiklerin elektrodepozisyonu ise Kröger'in çalışmalarıyla 1978 gibi geç bir tarihte hızlanmaya başlamıştır. Kröger bu tarihte, yapay kodepozisyon metodu hakkındaki hesaplamalarını ve CdTe'ün elektrodepozisyon prosesi hakkındaki çalışmasını yayınlamıştır (Kröger 1978; Kröger *et al.* 1978). Kröger'e göre CdS, CdTe ve CdSe, bileşiğin depozisyon potansiyelinin daha az soy bileşene göre belirlendiği gruba aittirler. Bu bileşiklerin depozisyon potansiyeli daha az soy bileşen olan kadmiyumun depozisyon potansiyeline göre daha pozitif bölgededir. PbS, PbTe ve PbSe'ün de bulunduğu bu grupta, saf bileşenlerin denge potansiyelleri arasındaki fark (ΔE°), bileşik oluşumu sonucunda her iki bileşenin de potansiyellerinde meydana gelen kaymadan (ΔE) büyüktür. Örneğin, PbSe'de kurşunun redüksiyon potansiyelindeki maksimum kayma 0,53 V'tur. Kurşunun ve selenyumun denge potansiyelleri arasındaki fark ise 0,904 V'tur (Milazzo and Caroli 1978; Lide 1996).

Bileşik oluşum reaksiyonu ile elementel tabakaların yerine bileşiğin oluşumu enerji kazanımı sayesinde favori hale gelir (Saloniemi 2000). Bu olayı, ZnS oluşumu örneği üzerinde ele alalım. Öncelikle her iki iyonu da içeren çözeltide daha az soy bileşenin aşırısının bulunması istenir. Zn²⁺ iyonunun aşırısını ihtiva eden çözeltiye, alttaş yüzeyine S²⁻ iyonundan ziyade bileşik yani ZnS oluşum reaksiyonunu daha favori yapmak için ihtiyaç duyulur. Böylece doğru bir şekilde film stokiyometrisinin atomik seviye kontrolü sağlanmış olur. Çözelti konsantrasyonunda meydana gelebilecek küçük

değişimler film stokiyometrisinde önemli bir etkiye neden olmaz. ZnS'ün kodepozisyonunun şematik gösterimi Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. ZnS'ün kodepozisyon yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi (Saloniemi 2000)

Potansiyele bağlı olarak alttaş yüzeyine, elementel sülfür, elementel çinko veya ZnS olmak üzere üç tip depozisyon sağlanabilir. Kodepozisyon prosesine ait potansiyel bölgesi, Şekil 1.7'de potansiyel-akım grafiğiyle gösterilmiştir. E1 potansiyelinde sadece sülfür depozit edilir. Daha pozitif potansiyellerde (E2), sülfür, Zn^{2+} iyonunun redüksiyonuna neden olur ve ZnS bileşiği oluşur. Sonuçta, en negatif potansiyel olan E3 potansiyelinde Zn^{2+} iyonlarının redüksiyonuyla metalik depozisyon baskın hale gelir (Saloniemi 2000).



Şekil 1.7. ZnS 'ün kodepozisyon prosesine ait potansiyel akım grafiği

Elektrokimyasal sentez yöntemleri, metal depozisyonunda olduğu gibi, çözeltideki iyonların indirgenmesiyle ya da anodik bir film oluşturmak için elektrotun oksidasyonu ve anyonlarla ardışık reaksiyonu sonucu katı bir fazın oluşumunu içerir (Harrison and Thirsk 1977). Bu tür prosesler elektrokristalizasyonla açıklanır. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon, çözeltiden difüzyonla yüzeye gelen iyonların elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturması şeklinde tanımlanır.

Bu tez kapsamında CuO ve Cu₂O bileşik yarıiletken ince filmleri UPD temeline dayanan ko-depozisyon yöntemi ile hazırlandı. Bunun için Cu²⁺ iyonlarını içeren çözelti ortamında dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak UPD bölgesi tespit edildi. Bu elektrolit içerisinden O₂ gazının geçirilmesi ile UPD'ye uygun potansiyel bölgesinde seçilen bir potansiyel değerinde potansiyel kontrollü elektroliz tekniği kullanılarak ince filmlerin ko-depozisyonu gerçekleştirildi. UPD potansiyelinde düzenli tabakaların büyütülmesi sağlandı. Çözelti ortamından geçirilen O₂ miktarının kontrol edilmesi ile farklı kristal formlara sahip CuO ve Cu₂O bileşik yarıiletken yapıları kontrollü bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik yarıiletkenlerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonundaki farklılıklar XRD, EDS, XPS ve SEM teknikleri ile analiz edildi. CuO ve Cu₂O ince filmlerinin üzerine yapay güneş ışığı düşürüldüğünde yarıiletken malzemede bulunan elektron-boşluk çiftinden dolayı bir fotoakım oluşumu gözlendi. Bu nedenle sentezlenen ince filmlerin fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılacağı tespit edildi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Işık, güneş pilinde, fotovoltaik dönüşümle doğrudan elektrik enerjisine dönüşür. Dönüşüm esnasında çevreyi rahatsız edici bir ses, koku-gaz, ışık veya başka bir yayılım oluşmadığından temiz bir elektrik üretecidir. İlk fotovoltaik etki, 1839 yılında Fransız bilim adamı Becquerel tarafından keşfedilmiştir (Bequerel 1839). Becquerel, bir elektrolit çözelti içerisindeki yarıiletken elektrot üzerine ışığın düşmesi durumunda bir foto gerilimin oluştuğunu gözlemiştir.

Fotovoltaik cihazların enerji dönüşüm verimliliği, fotovoltaik cihazlardaki ışık absorplayıcı tabakanın bant enerji aralığına bağlıdır. Teorik bir hesaplama esas alındığında yaklaşık 1,4 eV'luk bir bant enerji aralığının ideal olması nedeniyle CdTe ve Cu (In, Ga) Se₂ gibi bileşik yarıiletkenleri bir ışık absorplayıcı tabaka olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu bileşikler ya Cd gibi toksik element ya da In gibi nadir metal element içerirler. Bakır oksitler (CuO ve Cu₂O), p-tipi yarıiletken olarak bilinirler ve güneş hücrelerinde onların uygulamaları, düşük maliyetleri, yüksek foton absorpsiyon katsayıları, düşük ısı yayılımları, toksik olmamaları ve basit üretim süreçlerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedirler. En önemlisi de, bakır oksitler hazırlama yöntemine ve şartlarına bağlı olarak yasak enerji aralıkları 1,2 ile 2,6 eV aralığında değişen özel metal oksitler olarak da yoğun ilgi görmektedirler. Polikristal bakır oksit ince ve kalın filmler, termal oksidasyon, elektrodepozisyon, kimyasal dönüşüm, sprey, kimyasal buhar depozisyon, plazma buharlaşma, reaktif püskürtme ve moleküler demet epitaksi gibi çeşitli tekniklerle hazırlanmaktadırlar. Ancak CuO, Cu₂O ve Cu ince filmlerin hazırlanması için mevcut çeşitli depozisyon teknikleri arasında elektrodepozisyon metodu, basitliği, düsük maliyet ve büyük ölçekli ince filmlerin hazırlanabilirliğinden dolayı ilgi çekici bir tekniktir. Ristov ve grubu cam alttaşlar üzerinde Cu₂O ince filmlerin oluşturulmasına dayalı bir kimyasal depozisyon metodu geliştirdiler (Ristov et al. 1985). Nair ve grubu, depozisyon şartları ve teknikleri bakır oksit ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığını ortaya koydular ve bakır oksitin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde tavlama

etkilerini gösterdiler (Nair *et al.* 1999). Ayrıca, bakır metalinin oksidasyon basamağı, sıcaklık ve oksijen basıncının bir fonksiyonu olarak CuO ve Cu arasında termodinamik olarak değişir. Bu yüzden, sıcaklık ve oksijen basıncının kontrolü saf CuO ve Cu₂O elde etmek için oldukça gereklidir. Ancak elektrokimyasal metot kullanılarak, sıcaklık ve oksijen basıncının kontrolü olmaksızın alkali çözeltide bakır alttaşın basit anodik oksidasyonu ile hazırlanabilir. Bu durumda, elektrodepozit edilen kuprik (CuO) veya kupröz oksit (Cu₂O) saf değildir. Çünkü bakırın elektrokimyasal oksidasyonu esnasında meydana gelen oksit filme metal iyonlarının difüzyonundan dolayı bakır oksitlerin bir karışımı elde edilir. Bir başka elektrokimyasal çalışma Switzer ve grubu tarafından tartarat içeren Fehling çözeltisinde gerçekleştirildi ve anodik oksidasyon ile bir Pt alttaş üzerinde (010) tercihli bir yönelimine sahip kuprik oksit elde edildi (Poizot *et al.* 2003). Yine aynı grup tarafından oldukça düzenli kiral CuO filmlerin heteroepitaksiyel büyümesi çalışıldı. Bu çalışmada Au(111) ve Cu(111) tek kristalleri üzerinde bir (111)-yönelimli CuO tek tabakalarının hazırladığı ifade edildi.

Geniş bant enerji aralığına (sırasıyla rutil ve anatas için 3,0 ve 3,2 eV) sahip titanyum dioksit (TiO₂), en yaygın şekilde incelenen bir fotoelektrot materyal olmasına rağmen, aktivasyonu solar enerji spektrumunun sadece %4-5'lik kısmını oluşturan UV bölgesi ile sınırlı kalmaktadır (Zhu *et al.* 2010). Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar, fotoanot için daha düşük bant aralığı enerjisi gösteren daha spesifik tungsten trioksit (WO₃), bakır (I) oksit (Cu₂O), ZnO ve demir(III)oksit (α -Fe₂O₃, hematit) gibi alternatif n-tipi yarıiletken materyallerin kullanımını içeren araştırmalar üzerine odaklanmıştır (Luzzi 2004).

Bakır oksit uygun elektrolit çözeltisinde metal iyonlarının indirgenmesi gibi elektrodepozisyonla hazırlanabilecek birkaç p-tipi yarıiletkenden biridir. Değerlik bandının 0,4 eV yukarısındaki düzeyde alıcı şeklinde Cu boşluğunun varlığından dolayı p-tipidir ve elektriksel özelliklerinin hazırlama yöntemine oldukça bağlı olduğu bilinmektedir. Jongh ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, sulu çözeltide elektrodepozisyon edilmiş Cu₂O'in fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Jongh *et al.* 2000). Oksijenin fotokatodik indirgenme reaksiyonları ve 1,1-dimetil-4,4-

bipiridinyum katyonu (metilviyolojen, MV^{2+}) tanımlanmıştır. Sulu ortamda Cu₂O'in bozunma reaksiyonunu ve fotoelektrokimyasal güneş hücresinde kullanımı veya direkt fotokimyasal suyun ayrışma potansiyeli incelenmiştir. Cu₂O'in elektrodepozisyonu ve karakterizasyon şartları belirlenmiştir. Cu₂O'in, şeffaf flor katkılı kalay oksit üzerinde doygun Cu(II) laktak çözeltisinden Cu²⁺'nin indirgenmesi ile elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10µm kalınlığa kadar tabakalar ~0,9 depozisyon verimi ile büyütülebilirler. Bu depozisyon verimi depozisyon ve sonrasındaki anodik çözünme yükünün ölçülmesiyle kulometrik olarak tespit edilmiştir.

Yine son yıllarda, Wijesundera ve grubu tarafından potantiyostatik şartlar kullanılarak hazırlanan Cu₂O ince filmlerin elektrokimyasal yönleri ve elektrodepozit edilen Cu₂O ince filmlerinin fiziksel özellikleri yayınlandı (Wijesundera et al. 2006). Büyüme sartlarının, filmlerin fiziksel özelliklerini etkilediği gösterildi. Ayrıca, hafif asidik sulu çözeltilerde elektrodepozit edilen Cu₂O filmlerinin fotoelektrokimyasal hücreler ve katı hal cihazlarında n-tipi fotosinyal ürettiği de rapor edildi. Daha önceden aynı grup tarafından yüksek kalitede Cu₂O filmlerin bir asetat çözeltisi kullanılarak elektrodepozit edilebileceği gösterilmiştir (Wijesundera et al. 2000). Tang ve grubu son yıllarda nanokristalin TiO₂ üzerinde nanokristalin alttaş Cu_2O ince filmlerin elektrodepozisyonunu elektrodepozisyon çalışmışlar ve birkaç parametresini incelemişlerdir (Tang et al. 2005).

Cu₂O filmlerinin elektrodepozisyonu üzerine çeşitli incelemeler mevcuttur. Bu incelemelerin büyük bir kısmı katodik elektrodepozisyonu kullanmasına rağmen, Cu(II)-amino asit kompleksinin anodik oksidasyonu ile CuO'in başlangıç depozisyonu ve ardından onun fotoelektrokimyasal redüksiyonunu içeren bir iki basamaklı yaklaşımla ilgili bir çalışma da vardır. Cu₂O'in katodik elektrodepozisyonun ilginç tarafı ise depozit edilen filmde elektrodepozisyon çözeltisinin pH'sının tanecik yönelimini nasıl etkileneceğinin gözlenebilmesidir. Önceki bir çalışmada, alkali bir çözeltiden (pH \sim 9) katodik olarak depozit edilen filmlerin depozisyon şartları ve alttaşın türünden bağımsız olarak yüksek oranda (100) yönlenmesinde büyüdüğü bulundu (Rakhshani *vd.* 1987). Aynı grubun diğer bir çalışmasında \sim 9,5'dan daha büyük pH'ya sahip çözeltilerde tercih edilen yönelimin (111) olduğunu gözlemlenmiştir (Rakhshani and Varghese 1988). Diğer araştırmacılar pH 11 civarında tercih edilen yönelimin (100)'dan (111)'e geçişini ve tercih edilen tanecik büyüme yöneliminin ve kristal şekli uygulanan potansiyele bağlı olduğu (potansiyometrik büyüme modunda) buldular. Bu yazarlar kristal büyümesi için bir bilgisayar simülasyon-temelli modeli tanımlamışlardır (Zhou and Switzer 1998).

Bakır oksitler (Cu₂O ve CuO), güneş hücreleri, fotoelektrokimyasal hücreler, katalizör ve gaz sensörlerindeki potansiyel uygulamalarından dolayı çok fazla talep edilen p-tipi bir yarıiletkendirler. Bakırın kararlı oksit formlarından birisi olan tenorit (CuO) yüksek günes ışığı absorbansı ve düşük termal saçıcılığından dolayı seçici bir güneş soğurucu olarak ilgi çekicidir. Küprit olarak da isimlendirilen Cu₂O ise güneş spektrumunun geniş bir dalgaboyu aralığını absorplama kapasitesi gösterebilecek 2,0-2,2 eV'luk bir yasak enerji aralığı ve yüksek bir absorpsiyon katsayısına sahip olmasından dolayı fotoelektrokimyasal uygulamalar için çok umut verici bir adaydır. TiO₂ ve Fe₂O₃ fotoanotlar gibi diğer materyallerin elektronik yapısı, bağlanması, yüzey enerjileri ve kimyasal aktiviteleri onların morfolojileri ile doğrudan ilişkilidir ve şekilleri de onların özelliklerine ve kararlılıklarına doğrudan bağlıdır. Bu yüzden, spesifik boyuta ve iyi tanımlanmış şekle sahip mikro- veya nano-materyallerin gelişimi, materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini keşfetmek için yeni fırsatlar açabilir. Dolayısıyla inorganik kristallerin şeklini değiştirebilmek olağanüstü derecede önemlidir. Son birkaç yılda, küpler, oktahedronlar, tepesi kesik oktahedronlar, nanokafesler, nanoçubuklar, çiçek ve kule benzeri düzenli yapıda Cu₂O parçacıkların sentezine dayalı çok sayıda çalışma vayınlanmıştır. Birçok araştırmacı, çeşitli alttaşlar üzerinde bakır oksit ince filmlerini katodik elektrodepozisyon ile sentezlediler ve film morfolojisi ve yöneliminin kesin bir şekilde pH, elektrolit, sıcaklık ve akım yoğunluğu veya potansiyel gibi depozisyon proses parametrelerinin kontrolü ile değiştirilebileceğini gösterdiler. Yüksek oranda fotoaktif Cu₂O ve CuO elektrotları üretmek için kolay ve pratik bir yöntemin geliştirilmesi, uygun bir n-tipi yarıiletken ile kombine edilerek bir p-n heteroekleme dayalı güneş pili veya fotoelektrokimyasal hücre yapımına olanak sağlayacağı için oldukça önemlidir.

Son yıllarda çubuk, tel, kayış, tabaka, plaka, iğne ve tüp gibi değişik geometrilere sahip CuO nanoyapılarını sentezlemek için oldukça yoğun çaba harcandı. Orijinal yapılardan biri olarak çiçek benzeri CuO'in elektrokimya, sensor, katalizör ve alan emisyonu gibi birkaç potansiyel uygulamalar için birkaç cazip fırsat sunacağı ümit edildi. CuO nanoyapıları üretmek için, hidrotermal, hidroliz, mikrodalga-hidro termal, termal oksidasyon ve kimyasal çökelme gibi çeşitli yaklaşımlar geliştirildi. Zhu ve grubu herhangi bir surfaktan kullanılmaksızın Cu(CH₃COO)₂'nin hidrolizi ile çok sayıdaki iğnemsi kristallerin birleşmesiyle oluşan çiçek benzeri CuO nanoyapılarını elde etmişlerdir (Zhu *et al.* 2007). Onlar CuO kristallerinin morfolojisinin çeşitli kristal yüzeylerinde farklı büyüme hızlarına bağlı olduğunu tespit ettiler. Cu^{2+,}nin koordinasyon sayısı hidroliz reaksiyonda genellikle altı tutulur. Teng ve arkadaşları çözelti olarak bakır parçacıklarını içeren bir ortam kullanarak hidrotermal proses ile çiçek-benzeri CuO yapıları sentezlemişlerdir (Teng *et al.* 2008).

Yu *et al.* (2009) nanoyapılar üzerine sıcaklığın ve zamanın etkisini incelediler ve çiçek benzeri yapının oluşumunda hem büyüme termodinamiği ve hem de kinetiği üzerinde önemli bir etken olduğunu belirlediler. Geniş nano plakalardan oluşan gül benzeri (rose like) CuO yapıların kalıp, katkı maddesi ve herhangi bir dış manyetik alan uygulanmaksızın yumuşak bir çözelti faz rotası ile hazırlanabileceği kolay bir yöntem yayınladılar. Sentezlenen gül benzeri yapılar Şekil 2.1'deki FE-SEM görüntülerinde açıkça gözlenmektedir. CuO mikro çiçeklerinin çapları yaklaşık 4 µm'dir. Gül benzeri çiçeklerin nano taçyapraklarının kalınlığı 30-40 nm, genişliği 1.2 µm ve uzunluğu yaklaşık olarak 2.2 µm olduğu ifade edilmiştir.




Zarate ve grubu, oksijen atmosferi altında bakır sülfür ve bir NaOH çözeltisinin hidrotermal reaksiyonunu kullanarak yüksek saflıkta CuO elde etmek için yeni sentez yöntemi geliştirdiler (Zarate *et al.* 2007). Sentezlenen ürünlerin dikdörtgen kesitlere ve nanometrik ölçekteki boyutlara sahip nano levha benzeri morfolojiye sahip olduğu bildirilmiştir. Film morfolojisi hakkında oldukça aydınlatıcı bilgiler sunan bu teknik ile elde edilen bu veriler, geliştirdiğimiz bu elektrokimyasal metotla sentezlenen CuO depozitlerinin surfaktan molekülleri, inorganik veya organik katkı maddeleri gibi herhangi bir şekil kontrol ajanına gerek duyulmaksızın PEC'lerde performansı oldukça artıran geniş yüzeyli çiçek benzeri bir morfolojide elde edilebileceğini göstermektedir.

Cu₂O'in birim hücresinin örgü sabiti 0.427 nm'dir ve bu kristal örgüsünde bakır iyonlarının oluşturduğu tetrahedronun merkezine her bir oksijen iyonunun yerleşmesi

ile hacim merkezli kübik örgü gözlenir (Bugarinovic *et al.* 2011). Cu atomları yüzey merkezli kübik örgüde yer alırken, O atomları hacim merkezli kübik örgüde yer alırlar. Böylece birim hücrede 4 Cu atomu ve 2 O atomu bulunur. CuO kristal yapısında ise Cu atomu kare düzlemde yer alır ve 4 O atomu tarafından çevrelenir.



Şekil 2.2. CuO ve Cu₂O'in kristal yapıları

Bakır oksit filmlerin elektrodepozisyonuyla ilgili büyük bir literatür çalışması olmasına rağmen, kübik Cu₂O yapısı ile çiçeğimsi CuO yapısı arasındaki kontrollü faz geçişinin sağlanabileceği depozisyon parametreleri hakkında bugüne kadar hiçbir sistematik inceleme yapılmamıştır. Bu proje kapsamında ilk kez Au ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı kuartz elektrotlar üzerinde oksijenli Cu^{+2} çözeltisinden Cu atomik tabakalarının UPD depozisyonu ve eş zamanlı oksidasyonuna dayalı Cu₂O ve CuO filmlerinin elektrokimyasal büyümesi için yeni bir yaklaşım sunulmaktadır. Bu yaklaşım, sadece oksijen gazının akış hızını değiştirerek Cu₂O ve CuO nanomateryallerinin seçici olarak elde edilmesine olanak sağlar. İlaveten bu UPD-temelli elektrokimyasal metot ile oda sıcaklığında depozisyon süresini ayarlayarak elektrodepozit edilen Cu₂O ve CuO nanomalzemeler yüksek fotovoltaik özelliğe sahip olduğu için güneş enerji dönüşümündeki uygulamalar için kullanılabilirler.



Şekil 2.3. İki tip dallanmış Cu₂O kristalinin kristal yönelimi **a.** Simetrik üç-katlı Cu₂O kristalinin SEM görüntüsü **b.** Cu₂O kristal örgüsünde (111) yönelimi **c.** Şekil 2.1.b'de gösterilen (111) düzleminin ve yöneliminin şematik gösterimi **d.** Dört-katlı Cu₂O kristalinin SEM görüntüsü **e.** Cu₂O kristal örgüsündeki (001) düzlemi f. Şekil 2.1.e'de gösterilen (001) düzleminin

ve yöneliminin şematik gösterimi

Xue *et al.* (2012) yapmış oldukları çalışmada durgun elektrolit ortamında elektrodepozisyon yöntemi ile depozit edilen Cu₂O partiküllerinin morfolojisinin oktahedral yapıdan karıştırılan elektrolit ortamında dentrit (dallanmış) yapıya değiştiği

ifade edilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının Cu²⁺ iyonlarının bulunan bölgede çekirdekleşmesinin kuvvetli olmasından dolayı Cu örgü morfolojisi değişimi indirgenme potansiyelinde yüzey merkezli kübik Cu örgü yapısından (110) yöneliminde büyüme gösterdiğini belirtmişlerdir. O atomlarının Cu örgüsüne difüze olması ile Cu₂O örgüsünün oluştuğunu göstermişlerdir (Şekil 2.3). Elde edilen Cu₂O'nun p-tipi veya n-tipi iletkenliğinin değişmesine bağlı olarak Cu₂O kristalinin morfolojisinin oktahedral yapıdan dallanmış yapıya değiştiğini göstermişlerdir. Bu durumda p-tipi veya n-tipi olmasına bağlı olarak morfolojinin kontrol edilebileceğini ifade etmişlerdir.

Fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrotların şekilleri fotoakım verimi üzerine etki edebilmektedir. Choi'nin yapmış olduğu çalışmada aynı depozisyon şartlarında üretilen mikrometre ölçüsündeki Cu₂O kristalleri ile dallanmış yapılı Cu₂O karşılaştırıldığında gözlenen fotoakımlar dikkati çeker bir şekilde farklılık göstermiştir. Bu durumun dallanmış yapıların yüzey alanını artırması ve alttaş yüzeyinin kaplanmasının artmasına rağmen çekirdek yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Choi *et al.* 2010)

Akimato. yapmış oldukları çalışmada farklı oksijen akış hızlarında farklı yapıların oluştuğunu göstermişlerdir. 180 mL/dk oksijen akış hızında Cu ve Cu₂O fazı oluşurken 225 mL/dk daha yüksek O_2 akış hızları için Cu₂O ve CuO fazları oluşmuştur. 210 mL/dk ve 225 mL/dk O_2 oranı için tek Cu₂O fazı oluşur ve bu oluşan kristalin (200) ve az miktarda (111) yöneliminde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.4) (Akimato *et al.* 2006).



Şekil 2.4. Farklı O_2 akış hızlarında hazırlanan bakır oksit ince filmlerine ait XRD spektrumları

Mahmoud *et al.* (2011). Cu₂O'nun farklı nanotabaka kalınlıklarında kullanılması ile Cu₂O-Au nanoyapısını hazırlamışlardır ve sulu ortamda fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Cu₂O elektron-boşluk dağılımı gösteren bir yarıiletken olduğundan sulu ortamda bu boşlukların suyun oksitlenmesini sonucu hidroksil radikaline oksitlendiğini ifade etmişlerdir. Hazırlanan Cu₂O-Au nanoyapısı için alınan XPS spektrumunda 935.5 eV değerindeki tek pik Cu2p_{3/2} ile ilişkilidir ve bu pik Cu₂O'nun varlığına işaret etmektedir (Şekil 2.5). 937.5 eV bölgesindeki uzantı Cu₂O nanotabakası üzerine CuO tabakası varlığında ortaya çıkmaktadır. d⁹ temel hal elektron dizilişinde olan diğer elementler gibi Cu²⁺ daha yüksek bağlanma enerjisindeki ana pike ilave olarak iki karakteristik geçiş XPS pikine sahiptir. Bu durumun ise 944 eV değerinde bir pik

oluşmasına neden olduğu gösterilmiştir. Alınan XPS spektrumunun analizinde hem Cu₂O hem de az miktarda CuO'in bir arada bulunabileceği ifade edilmiştir



Şekil 2.5. Cu₂O-Au nanoyapısına ait Cu $2p_{3/2}$ bölgesinin XPS spektrumu

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elekrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre, elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlenemediği ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığı için elektrokimyasal çalışmalarda çoğunlukla üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 3.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre belirlenir ve bu da reaksiyonun her aşamasında elektrot potansiyelinin bilinmesini sağlar. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot içinde elektroaktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücü içerisine daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir.



Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullanılan üç elektrotlu kapalı tip bölünmemiş hücrenin şematik gösterimi

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücrede çalışma, karşıt ve referans (Skoog *et al.* 1998) olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

3.1.2.a. Referans elektrot

Çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemek için potansiyostat tarafından potansiyeli referans olarak alınan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin doğru olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel belirsizliğinin önlenebilmesi ve çözelti direncinin değişiminin

etkisiz kılınması için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir. Şekil 3.2'de ideal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardır.

İdeal bir referans elektrot;

- Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır
- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.



Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları

Bilinen temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). Standart hidrojen elektrotlar, geçmişte hem referans elektrot olarak hem de pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. Genellikle standart hidrojen elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Standart hidrojen elektrot (SHE), elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolü sırasında meydana gelen zorluklardan dolayı pek kullanışlı değildir bu yüzden pek tercih edilmezler. Kullanışlı bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı ve gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Ayrıca bir referans elektrotun gerilimi zamanla değişmemeli yani içinden küçük akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalabilmelidir. Standart hidrojen elektrot yukarıda sıralanan özelliklere sahip değildir ve bu sebeple yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan referans elektrotlara bırakmıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doygun kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl).

Doygun kalomel referans elektrot, (Hg_2Cl_2) ve metalik Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ve KC1 çözeltisinden oluşur. Kolay hazırlanmasından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir. Doygun kalomel elektrotunun yarı tepkimesi,

$$Hg_2Cl_{2(k)} + 2e^{-} \iff 2Hg_{(k)} + 2Cl^{-}$$
(3.1)

şeklindedir, bu yarı tepkimenin potansiyeli,

$$E = E^{0}_{Hg_{2}Cl_{2}/Hg} - 0,059 \log a_{Cl}$$
(3.2)

eşitliği ile verilir. Doygun kalomel elektrotun 25°C'deki standart potansiyeli $E^{0}_{Hg2Cl2/Hg} = 0,244 V'tur.$

Çok yaygın olan diğer bir referans elektrot ise gümüş-gümüş klorür elektrottur. Bu elektrot, elektrolitik olarak AgCl ince tabakası ile kaplanmış gümüş telin hem gümüş klorür hem de potasyum klorür açısından doygun bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmektedir (Şekil 3.3). Ag/AgCl elektrotunun yarı hücre tepkimesi,

$$AgCl_{(k)} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(k)} + Cl^{-}$$
(3.3)

'dir. Elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^{0}_{AgCl/Ag} - 0.059 \log a_{Cl^{-}}$$
(3.4)

eşitliği ile verilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli, standart hidrojen elektroda karşı 25°C 'de 0,199 V 'tur.



Şekil 3.3. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Potasyum klorürün molar konsantrasyonu, hem gümüş-gümüş klorür hem de doygun kalomel referans elektrot için elektrot potansiyelini etkilemektedir. Örneğin, kalomel elektrot için potasyum klorürün molar konsantrasyonu 1,0 ve 0,1 M olarak alındığında 25°C'deki gerilimleri sırasıyla 0,282 ve 0,334 V'tur. Kalomel elektrotlar 60°C'nin üzerinde yapılan çalışmalar için uygun değildir bu yüzden gümüş-gümüş klorür elektrotlar tercih edilir. Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebilir bu yüzden yaklaşık 3M'lık çözeltilerde dikkatli bir şekilde muhafaza edilmelidir. Kalomel, Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak alınan ölçümlerde, ölçülen değerden referans elektrotuvar

şartlarında kolayca hazırlanabildiği ve oldukça kullanışlı olduğu için Ag/AgCl elektrot referans elektrot tercih edildi.

3.1.2.b. Karşıt elektrot

Karşıt elektrodun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Bu çalışmada karşıt elektrot olarak platin tel elektrotlar kullanılmıştır.

3.1.2.c. Çalışma elektrodu

Voltametride kullanılan çalışma elektrotları, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrodu altın, platin ve camsı karbon gibi soy bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Çalışma elektrotlarının polarlanabilmesi için yüzey alanları küçüktür ve çok az miktarda elektroaktif tür ile reaksiyona girerler. Bunun sonucunda aynı çözeltide birden fazla voltamogram alınabilir. Çalışma elektrotları civa kökenli elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar, dönen elektrotlar olarak sınıflandırılabilirler. Her bir çalışma elektrodun potansiyel çalışma aralığı farklıdır ve bu çalışma aralığı elektrodun türüne, pH'ye, destek elektrolite ve çözücü türüne bağlıdır. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Metal çalışma elektrotları ile kompleks oluşturucu türlerin varlığında ise anodik bölgede daralma olur.

Çalışma elektrotlarının kullanıldığı potansiyel aralık, sulu çözeltilerde pozitif potansiyel sınır, suyun moleküler oksijen vereceği şeklinde yükseltgenmesi sonucu oluşan akım ile belirlenirken, negatif potansiyel sınırı ise suyun moleküler hidrojen verecek şekilde indirgenmesi sonucu oluşan akım ile belirlenir. Çalışma potansiyel aralığı, suya göre daha güç indirgenen veya yükseltgenen çözücülerin kullanılması, uygun bir elektrot ve destek elektrolit ile genişletilebilir. Ayrıca elektrot malzemesinin anodik çözünmesi

pozitif potansiyellerde olmalıdır. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte kısmen sorunlara da neden olur. Yüzeylerinin yenilenmemesi ve adsorpsiyon, çökelme gibi etkilerle yüzey kirlenmesi nedeniyle elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği azdır.

Altın çalışma elektrodu olarak belli bir derişime kadar oksijen ile etkileşmediği için bazı durumlarda platine göre daha iyi bir elektrot malzemesidir. Ayrıca yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılmaktadır. Grubumuz tarafından Au elektrodun modifikasyon yöntemi potansiyel altı depozisyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda altın elektrot ve yüzey karakterizasyon işlemlerinde Au(111) elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Fotolüminesans ve fotoakım ölçümlerinde ise indiyum kalay oksit (İTO) çalışma elektrodu kullanılmıştır.

1. Au (111) çalışma elektrodu

Altının daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahip olan (111) yüzeylerinin laboratuar şartlarında elde edilmesi, altının diğer kristal yapılarına göre daha kolay olduğu için çalışma elektrotu olarak Au(111) elektrot tercih edildi. Au(111) elektrot hazırlanırken yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin altın telin (%99,999 saflıkta) ucu H_2 - O_2 alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutularak damla üzerinde yaklaşık 1000-50 µm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyleri elde edilmiştir. Şekil 3.4'te hazırlama işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Au(111) kristal yapısına sahip alttaşın hazırlanışı

Morfolojik çalışmalarda (111) tek kristal yönelimine sahip Au(111) elektrot hazırlanarak kullanıldı. Au(111), daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll et al. 1989). Elde edilen altın yüzeylerinin tek kristal yapıda olup olmadığı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Bunun için dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılabileceği gibi, STM gibi bir morfoloji tayin metodundan ya da XRD gibi bir kristal analiz yönteminden yaralanılabilir. Dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak diğer kısımları epoksi ile kaplanmış tek kristal yapısına sahip Au(111) elektrotun H₂SO₄ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramın oksidasyon pikinin keskin, polikristal altın elektrottan elde edilen oksidasyon pikinin yayvan olması gerekir. Özellikle Au(111) alttaş yüzeyinin düz ve tanımlı olduğu STM görüntülerinde de belirgin olmaktadır (Şekil 3.5). Bu yüzeyler atomik seviyede düz olup, üçgensel biçimler hekzagonal Au yüzeyine has atomik basamaklardır ve bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir Au atomunun çapı kadardır. (111)'in bir karakteristiği olarak bir Au atomu altı adet Au atomu tarafından çevreleniyorsa elde edilen çalışma elektrotunun (111) yönelimine sahip olduğunu gösterir. Bu yüzeyler morfolojik incelemelerde referans yüzeyler olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.5. Au(111) alttaş yüzeyinin atomik boyutta (a) ve $0,25x0,25 \mu m$ ölçüsünde (b) alınan STM görüntüleri

3.1.3. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Potansiyostat bu kontrolü, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinden akımı geçirerek sağlar. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilen değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen

değişken ise hücre akımıdır. Elektroanalitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

Cihazın sinyal jenaratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek akım veya potansiyel şeklinde analitik bir sinyal oluşturur. Dedektörler tarafından bu analitik sinyal anlaşılabilir hale getirilir. Genellikle elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar aracılığıyla elektrik akımına dönüştürülür. Akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici aracılığıyla artırılarak değişik işlemlerden geçirilirler. Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal jenaratöründen elde edilen sinyal potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu hücrede çalışma, referans ve karşıt elektrotlar bulunur. Referans elektrottan hiç akım geçmez, çünkü referans elektrotun bağlı olduğu devrenin yani, işlemsel yükselticinin giriş empedansı çok yüksektir. Ancak karşıt elektrottan akım geçer. Aslında sinyal karşıt elektrota uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrotunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiyle yükseltilerek ölçülür. Tez kapsamındaki elektrokimyasal çalışmalar, (Bioanalytical Systems) BAS100W Electrochemical Workstation marka işlemsel yükseltgeçli elektrokimyasal analizör kullanılarak uygulandı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yanı sıra elektrokimyasal sentezler de yapılabilmektedir.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.a. Voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit ile ilgili bilgi edinilen bir grup yöntemi kapsar. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrotunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir. Voltametri tekniğinin farklı uygulamaları ve bu tez kapsamında kullanılan uygulamalara ait çizilen voltamogram/polarogram eğrileri Şekil 3.7'de özetlenmiştir.



Şekil 3.7. Voltametrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltamogramları / polarogramları

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, Şekil 3.7.b'de görüldüğü gibi çalışma elektrodunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E1 potansiyelinden E2 potansiyeline doğru sabit bir tarama hızında değiştirilir. E2 dönüşüm potansiyeline erişildikten sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E2 potansiyelinden E1 potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrodunda meydana gelen akım, potansiyele karşı grafik edilir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram denir (Şekil 3.7.b). Voltametrik metotta kullanılan çalışma elektrodu damlayan civa elektrodu (DCE) ise metot polarografi adını alır. Bu elektrot 0,05-0,08 mm iç çaplı bir kılcal cam borudan damlayan civadan oluşur (Şekil 3.7.a).

Dönüşümlü voltametri tekniğinin avantajlarından birisi de yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin kararlılıkları ile ilgili konular belirlenebilmektedir. Ara ürünlerin yanı sıra adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna etki eden kimyasal reaksiyon olaylarını da belirlemek mümkündür. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri yönde tarama ile kinetik veriler de bulunabilir.

Dönüşümlü voltametride, akım-potansiyel eğrileri hem anodik hem de katodik olayları tarar. Alınan voltamogramların şekilleri tepkimelerin tersinir (dönüşümlü), tersinmez (dönüşümsüz) veya yarı tersinir (yarı dönüşümlü) olma durumları hakkında bilgi verir. Tepkimenin tersinir olduğu durumda taramanın bir yönünde anodik pik diğer yönünde katodik pik akımları elde edilir. Bu piklerin yükseklikleri birbirine çok yakındır ve pik potansiyelleri arasında

$$\Delta E_{p} = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0.0592}{n} V$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlik ile tersinir tepkimede elektron sayısı bulunabilir. Katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır.

Tersinir ve tersinmez tepkimeleri tanıma testleri aşağıdaki Çizelge 3.1'de özetlenmektedir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri pik gözlenmez. Yarı tersinir sistemlerin voltamogramları yayvan olur ve pik potansiyelleri tersinir olanlara göre daha ayrık gözlenir. Olayın tersinirliği azaldıkça tersinmez olaya ilişkin pikin yüksekliği giderek azalır ve pik potansiyelleri arasındaki fark da giderek artar. Olay tersinmez ise pik kaybolur (Şekil 3.8). Dönüşümlü voltametride, piklerin tarama hızı ile bağımlılık göstermesi bu elektrot yüzeyinde katalitik, adsorpsiyon gibi farklı oluşumuna işaret eder. Fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunan türler ana çözeltiden difüzyonla taşınan türlere göre enerji düzeyi açısından farklıdır. Bunun sonucu olarak adsorplanan ve adsorplanmayan türlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri farklı değerler alır.



Şekil 3.8. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar

Tersinir tepkime	Yarı-tersinir tepkime	Tersinmez tepkime	
$\Delta Ep Epa - Epk = \frac{59}{n}mV$	$\Delta Ep > \frac{59}{n}mV$	$ Ep - Ep/2 = \frac{48}{a n} mV$	
	(vile artar)		
$ Ep - Ep/2 = \frac{59}{n}mV$			
i pa/i pk = 1	$\alpha c = \alpha A = 0,5$ ise	Geri pik gözlenmez	
	ipa/ipk = 1		
I p α $v^{1/2}$	$ \dot{l}p $, $\upsilon^{1/2}$ ile artar ancak	I p α $v^{1/2}$	
	doğrusal değildir		
Ep, v'den bağımsızdır	υ arttıkça Ep negatife	v'deki her 10 kat artış için	
	kayar	kayma miktarı	
		$Ep - \frac{30}{\alpha n} mV$	
E>Ep için i=k $t^{-1/2}$			

	Cizelge 3.1	. Tepkime	tanılama	testleri
--	-------------	-----------	----------	----------

Elektrot yüzeyinde kuvvetle adsorplanmış bir Ox türünün dönüşümlü voltamogramında, difüzyonla taşınan türün indirgenmesine ilişkin katodik dalgadan daha negatif potansiyellerde bir ardıl pik gözlenir. Adsorpsiyonun zayıf olduğu durumlarda ardıl pikler gözlenmez. Bu durum adsorplanmış türün çözeltide çözünmüş türe göre adsorpsiyonla daha kararlı hâle gelmesinin sonucudur. Absorpsiyonun olduğu tersinir bir sistemde absorpsiyon piklerinde kayma olmaz ve Epa=Epk, ik=ia ilişkisi vardır.

Adsorpsiyona dayalı yarı tersinir tepkimelerde geri pik asimetriktir ve pik potansiyelleri arasında fark vardır. Tersinmez tepkimelerde ise pik simetrik olmayabilir ve geri pik gözlenmez.

Adsorpsiyonun varlığında dönüşümlü voltametride pik akımı tarama hızı ile doğru orantılı artmaktadır. Adsorpsiyonun olduğu ve tersinir sistemlerde pik akımı

$$Ip = n^2 FQv(4nRT)^{-1}$$

eşitliği ile verilir.

Dönüşümlü voltametride pik akımının tarama hızının karekökü ile doğru orantılı artması akımın difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir. Katalitik tepkimeler ise genellikle tersinmez olup dönüşümlü voltametrideki katodik akım öngörülenden çok büyüktür, akım fonksiyonunun ($ik/v^{1/2}$) tarama hızına (v) karşı grafiği azalan bir eğridir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Katalitik tepkimelerde akım fonksiyonun tarama hızı ile değişimi

3.2.2. Yüzey analiz yöntemleri

3.2.2.a. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemleri

Taramalı prob mikroskopları (SPM), yüzey ayrıntılarını atomik seviyeye kadar çözümleme kabiliyetine sahiptirler. Optik ve elektron mikroskoplarından farklı olarak taramalı prob mikroskopları sadece numunenin yanlamasına x ve y eksenlerinde yüzey incelemesi yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z ekseni boyunca da inceleme yapar.

Taramalı prob mikroskopların x ve y yönlerinde ayırıcılığı ideal numuneler için en iyi cihazlar kullanıldığında, 0,1 Å'e kadar çıkabilir. Taramalı prob mikroskopları (SPM),

üstün görüntüleme kabiliyeti sayesinde yüzeydeki ayrıntıları atomik seviyede çözümleyebilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu metal, seramik, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca mikroskop üzerine monte edilmiş olan EDAX dedektörü ile hem toz hem yığın hem de kaplamaların üzerinden hassas bir şekilde noktasal, alan, çizgisel, haritalama ve elementel analizler yapılabilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kolonu

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10⁻⁴ Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. SEM de vakum sistemi oldukça önemlidir, basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde

taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3.12'de şematik olarak gösterilmektedir. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 3.11. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim

3.2.3. X-Işınları kırınım (XRD) yöntemi

X-ışınları kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır. Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun ve kusurlarının ve ayrıca epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir. Ayrıca, kırınım piklerinin altındaki alanlar örnekte mevcut olan her bir fazın konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. X-ışınları kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şekil 3.13'de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan elektronlar 100 kV'luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog *et al.* 1998).



Şekil 3.12. Bir X-ışını tüpünün şeması

Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$
(3.5)

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti (6,62x10⁻³⁴ J.s), c: ışık hızı (3x10⁸ m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (Şekil 3.13). Diğer elektromanyetik

ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü, kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur.



Şekil 3.13. (devam)



Şekil 3.13. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.13.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.13.b'de gösterilen MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.14.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \tag{3.6}$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{\text{MB}}{d} = \frac{\text{BN}}{d} \tag{3.7}$$

$$MB = BN = d \sin\theta \tag{3.8}$$

şeklinde yazılır. Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta \tag{3.9}$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d\,\sin\theta = n\,\lambda\tag{3.10}$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.

Aynı çözeltiden elektrokimyasal olarak depozit edilen CuO ve Cu₂O filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda, λ =1.5405 Å (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanıldı.

3.2.4. Elementel analiz yöntemleri

Elektrokimyasal olarak hazırlanan filmlerin stokiyometrisi yani bileşiklerin ne oranda birleştikleri ve film yapısında başka elementlerin olup olmadığının belirlenmesi için elementel analiz gereklidir. Bir yapı içinde hangi elementlerin ne oranlarda bulunduğunun ve ne tür bağlar ile bağlı olduklarının tespitinde kullanılmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar içinde literatürde en yaygın olarak kullanılanları, xışını fotoelektron spektroskopi (XPS) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) yöntemleridir. Çalışmalarımızda özellikle CuO ve Cu₂O yapısında meydana gelen bağ değişimlerini incelenmesi için XPS tekniğinden, CuO ve Cu₂O bileşiklerinin elementel bileşimlerinin tespiti için EDS tekniğinden yararlanıldı.

3.2.4.a. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)

İncelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numune içinde istenilenden başka elementlerin olup olmadığı EDS tekniği ile belirlenebilir. EDS genelde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. SEM'de numune yüzeyi tarama düzeninde yüksek enerjili elektron demeti ile taranır. Yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, ikincil elektronlar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bunlardan geri saçılmış ve ikincil e-'lar SEM'in temelini oluşturur. EDS'in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numuneden elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışının çözümlenmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir. Çalışmalarımızda, EDS detektöre sahip FEI marka taramalı electron mikroskop cihazı kullanıldı.

3.2.4.b. X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi çeşitli "elektron spektroskopisi" yöntemlerinden birisidir. Diğerleri "ultraviole fotoelektrik spektroskopisi", "elektron çarpma (impakt) spektroskopisi" ve "Auger spektroskopisi" yöntemleridir. Bunların hepsinde bir X-ışını spektrometresi yerine bir elektron spektrometresi kullanılır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, elektronları enerjilere göre sınıflar; diğerlerinde X-ışını hem enerjiye ve hem de dalga boyuna göre incelenir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. Bu teknikte, yayınlanan elektronların kinetik enerjileri önemlidir. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılan bu yöntem, 1981 yılında fizik dalında Nobel ödülü kazanan K. Siegbahn tarafından geliştirilmiştir. XPS yöntemi, numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz aynı zamanda incelenen elementin bileşik yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da fikirler verir.

X-ışını absorbsiyon ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi de,

$$A + h \upsilon \rightarrow A^{+*} + e^{-2}$$

denklemine göre çalışırlar. Birincisinde, örnek bir polikromatik kaynak ile ışınlandırılır. Absorblanan ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir; bunun için bir X-ışını spektrometresi kullanılır. İkincisinde kaynak bir monokromatik ışındır ve çıkan elektronun enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülür. Çıkan elektronun kinetik enerjisi Ek, elektronun bağlanma enerjisinin hesaplanmasında kullanılır:

$$Eb = h v - Ek$$

Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için özeldir ve bu nedenle de elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir.

L elektronları çekirdeğin kuvvet alanını etkilediğinden K ve L elektronlarının bağlanma enerjileri dış bağlanma enerjilerinden biraz etkilenirler. Bu nedenle bağlanma enerjisi, bir elementin oksidasyon durumuyla ve bileşik halde olduğu elementle (veya elementlerle) çok az miktarda değişir.

X-ışını fotoelektron spektrometreler büyük ve pahalı cihazlardır. Kaynak bir Coolidge tüpüdür. Monokromatik ışın filtrelerle veya bir kristal monokromatörle elde edilir. Örneğin ışınlandırılmasıyla çıkarılan elektronlar bir elektron spektrometreye gönderilir. Spektrometrelerde elektron demetini bir dedektör üzerine odaklayan bir veya daha fazla magnetik alan vardır. Bir elektronun yolu (yörüngesi), onun kinetik enerjisine ve magnetik alanın kuvvetine bağlıdır. Alan şiddeti değiştirilerek elektron enerji spektrumu çizilebilir.

Bir spektrometredeki elektron yolu yeryüzünün magnetik alanından etkilenir; bu etkiyi sıfıra indirmek için özel kafes ve Helmholtz sarımları kullanılır. Elektronların ortamda bulunabilecek gazlar tarafından absorblanmasını önlemek için cihaz $10^{-5} -10^{-8}$ torr basınç altında çalıştırılır.

XPS yönteminin temel prensibi Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Atom veya moleküllerin Xışınları veya elektronlarla bombardımanı sırasında iyonlaşma sonucu firlatılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi, elektronların spektroskopisinin temelini oluşturur.

XPS yönteminde fırlatılan elektronlar, atomların iç kabuklarından birinden çıktığı için, bu olay sırasında oluşan iyon uyarılmış bir iyondur. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine ve elektronun örnek maddesine bağlanma enerjisine (Eb) bağlıdır. Bağlanma enerjisi, her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenebilmesi yani nitel analizinde kullanılabilir. XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranı deneysel olarak hesaplanabilir. Bu oran, teorik olarak hesaplanan oran ile karşılaştırılmak suretiyle, modifiye yüzeyin elde edilip edilemediği hakkında fikir verebilir. Deneysel oran hesabı için kıyaslanacak atomların bağlanma enerjisi bölgesi XPS ile taranıp, fit programları ile pik bölgesi altındaki alanlar hesaplanarak elementler arası bir oran elde edilebilir. Kompozit malzemelerin karakterizasyonunda metal atomlarının metalik formda bulunmasının tespiti ve grafen oksitin indirgenmesindeki fonksiyonel grupların yüzdesel dağılımlarındaki değişikliğin kontrolü için XPS spektrumu kullanılmıştır. Alınan spektrumlar, monokromatik Al Kα uyarma kaynağının kullanıldığı PHI 5000 VersaProbe marka XPS cihazı ile elde edilmiştir.



Şekil 3.14. XPS yönteminin temel prensibi

3.2.5. Moleküler absorbsiyon yöntemleri

3.2.5.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi

Elektromanyetik ışının katı, sıvı, gaz ortamdan geçtiğinde bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulması absorpsiyon prosesidir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. Absorpsiyon prosesi, Lambert-Beer kanunu ile açıklanmaktadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Radyasyonun absorbsiyonu, yansıması ve saçılması

Lambert-Beer kanununa göre

$$A = -\log T = \log \frac{Po}{P} = \varepsilon bc$$
(3.11)

Bu eşitlikte, A; Absorbans, T; geçirgenlik, P₀; gelen ışının gücü, P; çıkan ışının gücü, ϵ ; molar absorbtivite katsayısı (L.mol⁻¹.cm⁻¹), b; ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c; numune konsantrasyonu (mol.L⁻¹)'dur.

Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = -\log \% T \tag{3.12}$$

İlişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorbsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Radyasyonu absorblayan türler bir üst enerji seviyelerine uyarılırlar. Her bir molekül için absorpsiyon piklerinin dalga boyları (enerjileri) farklıdır ve bu yüzden uyarılma dalga boyları incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Uyarılmış türlerin yaşam süreleri kısa olup çeşitli ışımalı ve ışımasız durulmalar ile absorplanan enerjiler dışarı verilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta gerçekleşen bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün elektronik uyarılmasıdır (3.15).

$$M + hv \rightarrow M^* \tag{3.13}$$

M ile hv fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

Moleküler absorbsiyon ölçümleri için kullanılan çift ışın yollu spektrofotometre Şekil 3.16'te verilmiştir.



Şekil 3.16. Moleküler absorbsiyon cihazları için genel şema

Bu cihazlarda bir dış radyasyon kaynağı (tungsten lamba, hidrojen veya döteryum lamba, ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için küvet içindeki sıvı çözelti, katılar için optikçe geçirgen elektrot (OTE) üzerine adsorblanmış katı materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye

ulaşırken bazılarında ise, önce numuneden geçen ışın daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla dedekte edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür.

Moleküler absorbsiyon çalışmaları, Shimadzu marka UV-3101PC model spektrofotometre kullanılarak yapıldı.

3.2.5.b. Fotoakım ölçümleri

ITO/kuartz üzerinde oluşturulan nanoboyuttaki metal oksitlerin fotoakım performansları, üç elektrotlu sistemde temsili oluşturulmuş güneş ışığı altında değerlendirildi (Şekil 3.19). Fotoakım yoğunluğu bir Solar Light-16S marka solar simülatör kullanılarak AM 1.5G'lik (100 mW/cm²) bir ışınım altında kaydedildi.



Şekil 3.17. Fotoakım ölçümlerinde kullanılan düzeneyin şematik gösterimi

3.2.5.c. Fotolüminesans ölçümleri

Floresans, sistemin singlet uyarılmış halden singlet temel hale yaptığı ışımalı geçiştir. Yaklaşık olarak 10⁻⁸ saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir (Lakowicz 2006).
Floresans ölçümü için kullanılan cihazların çeşitli bileşenleri ultraviyole-görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerdir. Floresans numuneden bütün yönlere doğru olur, fakat en uygun şekilde floresans, uyarma ışınına dik açıdan gözlenir (Skoog 1998). Çalışmalarımızda ITO/kuartz üzerinde sentezlenen nanoboyuttaki metal oksitlerin sabit-hal floresans ölçümleri bir Shimadzu RF-5301 PC marka spektrofotometre kullanılarak alındı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Cu₂O ve CuO'in Elektrokimyasal Depozisyonu

Depozisyon potansiyeli elektrokimyasal depozisyonda en önemli parametredir ve kesin olarak kontrol edilmelidir. Prensipte, Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı bir alttaş üzerine bir metalin elektrokimyasal depozisyonu olan UPD genellikle depozit edilen metalin tek bir atomik tabakasının oluşumuyla sınırlıdır. Bu yüzden depozisyon potansiyeli olarak UPD potansiyelini kullanma, depozisyon zamanından ve depozisyon kinetiğinden bağımsız alttaş üzerinde tek bir atomik kalınlıkta depozit oluşumunu sağlayacaktır.

Şekil 4.1 polikristal Au elektrotun 2 mM CuSO₄'ın içeren oksijensiz (kalın çizgi) ve oksijenli (kesikli çizgi) sulu çözeltilerinde Cu UPD depozisyonu için alınan dönüşümlü voltamogramlarını gösterir. Oksijensiz çözeltide polikristal Au elektrot üzerindeki Cu UPD'si, bizim ve diğerleri tarafından Cu'ın tek bir atomik tabakası için tek kristal forma sahip Au(111) üzerinde elde edilenden farklı olarak yayvan bir katodik depozisyon piki (C, 220 mV civarında) ve anodik bir desorpsiyon piki (A, 300 civarında) gösterdi. Çıplak Au alttaşlar üzerinde Cu'ın potansiyel altı depozisyonunun (UPD) yüzey morfolojisine hassas olduğu iyi bilinmektedir. Tek kristal forma sahip Au(111) üzerindeki Cu UPD'si ise polikristal Au üzerindekinden farklı olarak oldukça tanımlı iki çift katodik ve anodik pik oluşturur (Price *et al.* 2011). Oksijensiz ortamda, Cu UPD'si için anodik pik akımın katodik pik akımına oranı ($i_{p,a}/i_{p,c}$), kimyasal dönüşümlü bir sistem için beklenildiği gibi çalışılan tüm konsantrasyonlar ve tarama hızlarında bir olmasına karşın ΔE_p (katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark) yaklaşık olarak 40 mV'dur.

Yine Şekil 4.1'de gösterilen kesikli eğri oksitleyici ajan olarak çözünmüş oksijen içeren aynı çözeltiden elde edilen voltamogramı gösterir. Çözünmüş oksijenin varlığında, Au elektrot yüzeyinde Cu'ın UPD bölgesinde yapılan dönüşümlü voltametri deneyleri,

oksijen ihtiva etmeyen ortamdaki çalışmalardan farklı olarak daha negatif potansiyellere kayan +80 mV'da yayvan bir katodik adsorpsiyon piki (C*) ve +360 mV'da yayvan bir anodik desorpsiyon piki (A*) içermektedir (Şekil 4.1, kesikli çizgi). Ayrıca pik akımlarının oranı, ($i_{p,a}/i_{p,c}$) düşük tarama hızlarında 1'e yakın olmasına rağmen tarama hızı arttıkça artmaktadır. İlaveten, ΔE_p 2-elektronlu dönüşümlü bir elektrokimyasal redüksiyon için çok daha büyüktür. Çözünmüş oksijen içeren çözeltilerde Cu UPD prosesi için gözlenen tüm bu elektrokimyasal veriler elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak dönüşümsüz yeni bileşiğin oluşumunu ifade etmektedir.



Şekil 4.1. Au elektrot üzerinde O₂'nin varlığında (kesikli çizgi) ve yokluğunda (kesiksiz çizgi) 2 mM CuSO₄ çözeltisi içerisinde Cu UPD'si için 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramlar

Bu olasılığı ispatlamak için, 30 dakika boyunca çözünmüş oksijenin varlığında ve yokluğunda elektrot potansiyeli Cu'ın UPD potansiyelinde sabit tutulduktan sonra SEM

ile elektrot yüzeyi görüntülenerek ilave ölçümler yapıldı. Oksijeni uzaklaştırılmış çözelti için elektrot yüzeyinde herhangi bir depozit (STM ile görüntülenen Cu tek tabakası haricinde) görülemedi. Fakat oksijen gazını içeren çözeltide yapılan depozisyon sonucunda gözle görülebilir ölçekte depozitler elde edildi. Eğer depozisyon çözeltisinde UPD potansiyelinde depozit edilen Cu tek tabakasıyla reaksiyona girecek herhangi bir reaktif yoksa o zaman UPD sadece tek atomik tabaka depozitiyle sınırlı olacağından dolayı elektrot yüzeyinde sadece tek bir Cu atomik tabakası olacaktır. Diğer taraftan, eğer depozisyon çözeltisinde çözünmüş oksijen gibi bir reaktif varsa o zaman CuO oluşturmak için Cu tek tabakası ile kolaylıkla reaksiyona girecektir. Bu yüzden Cu atomları yüzeye depozit olur olmaz Cu'ın atomik tek tabakası, cözünmüş oksijenle reaksiyona girerek CuO moleküler tabakasına dönüşecektir. Bu durumda elektrot yüzeyi bir oksit tabakası ile kaplanır. Cu UPD tek tabakası CuO'e dönüştüğünden, Cu'ın yeni bir atomik tabakası yeni yüzeyin üzerinde oluşur ve bu tek tabaka kendiliğinden CuO oluşturmak için oksijenle reaksiyona girer. Eğer çözünmüş oksijenin varlığında Cu'ın UPD potansiyeline elektrot potansiyelini ayarlarsak, UPD potansiyelinde depozit edilen her bir Cu atomu çözünmüş oksijenle reaksiyona girecektir ve kendiliğinden CuO bileşiğini oluşturacaktır. Bu yüzden, CuO'in elektrokimyasal depozisyonu, Cu'ın atom-atom büyüme kinetiği ile eş zamanlı gerçekleşen kimyasal bir oksidasyon prosesi üzerinden gerçekleşir. Bizim deneysel sartlarımızda CuO depozitinin elektrokimyasal oluşumu için aşağıdaki reaksiyon mekanizmaları önerilebilir.

 $Cu^{2+}(suda) + 2e^{-} \rightarrow Cu(UPD)$

 $2Cu(UPD) + 1/2O_2(g) \rightarrow Cu_2O(k)$

 $2Cu(UPD) + O_2(g) \rightarrow 2CuO(k)$

Bu hipotez çözünmüş oksijeni içeren ve içermeyen çözeltilerde aynı şartlarda uzun sureli elektrokimyasal depozisyon yapılarak basitçe test edilebilir. Eğer bizim önerimiz

doğruysa, o zaman elektrot yüzeyine CuO'in çok fazla miktarda depozisyonu beklenir. Elde edilen SEM görüntüleri oksijenli çözeltide Cu'ın UPD potansiyelinde beklendiği zaman farklı morfolojilere sahip CuO depozitlerinin oluşumu göstermesine rağmen argon gazı ile oksijeni uzaklaştırılan çözeltilerde aynı sürede yapılan depozisyonlarda depozit oluşumu gözlenmemiştir. Ancak oksijensiz ortamda UPD depozisyonu sonucu elde edilen alttaş STM ile incelendiğinde yüzeyde sadece tek tabaka Cu depozit olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda UPD potansiyeli yerine yığın depozisyon potansiyeli kullanılarak çözünmüş oksijenin varlığında ve yokluğunda Cu'ın elektrokimyasal depozisyonu test edildi. Her iki durumda da, Cu'ın elektrokimyasal yığın depozisyonunun, depozit edilen Cu tabakalarının oksidasyonundan çok daha hızlı olduğunu gösterecek şekilde elektrot yüzeyinde sadece dentritik yapıda yığın Cu depozitleri gözlendi (Şekil 4.2).

UPD depozisyonu Cu'ın tek bir atomik tabakası ile sınırlandığı için, öncelikli olarak depozit edilen Cu atomları CuO bileşiğine dönüşmeden sonradan gelen bakır atomları depozit olmayacaktır. Yani yığın depozisyon potansiyelinde ise, kimyasal oksitlenme reaksiyonundan daha hızlı olduğu için sadece Cu atomları birbirleri üzerine depozit olacaktır. Tüm bu sonuçlar, bakır oksit filmlerinin oksijen içeren çözeltilerde Cu'ın UPD potansiyelinde elektrokimyasal olarak oluşturulabileceklerini ifade etmektedir.



Şekil 4.2. Cu'ın yığın potansiyelinde (-500 mV) Au elektrot üzerinde 1 saat boyunca oksijensiz (**a**) ve oksijenli (**b**) ortamda sentezlenen filmlerin SEM görüntüleri

4.2. Cu₂O ve CuO'in Morfolojik Analizi

Elektrokimyasal çalışmalar depozisyon süresince ortamdan geçirilen O₂ gazının akış hızının, oluşan bakır oksitin morfolojisi ve stokiyometrisi üzerinde oldukça etkili olduğunu ortaya koymuştur. Yapısal karakterizasyon sonucunda bakır oksit filmlerinin oksijen akış hızına bağlı olarak üç bölgede birbirinden farklı morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Düşük oksijen akış hızında (I. bölge<3,5 ml/dk) 50 mM CuSO₄'ın zayıf asidik çözeltisinden +100 mV'da yani Cu'ın UPD potansiyelinde 4 saat boyunca Au(111) alttaş üzerinde depozit edilen bakır oksit filmlerinin yüzey morfolojisi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Hem düşük (5000x) ve hem de yüksek büyütmeli (70000x) bu görüntülerden, hazırlanan p-Cu₂O filminin homojen ve keskin kenarlara sahip çok sayıdaki küp şeklindeki parçacıklardan oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Yine küplerden oluşan Cu₂O filmleri, Zhai ve grubunun 0,05 M CuSO₄ ve 0,05 M sitrik asit içeren çözeltisinde esnek ITO/PET (polietilen tereftalat) alttaş üzerinde elde edilmiştir. Bu grup aynı zamanda 60°C gibi bir sıcaklıkta depozisyon süresinin değiştirilmesiyle Cu₂O parçacıklarının şeklinin de değiştirilebileceğini göstermişlerdir (Li *et al.* 2013).

Çeşitli gruplar, küp, oktahedron ve polihedron gibi farklı geometrik şekle sahip Cu₂O taneciklerini anyonik surfaktanlardan birisi olan sodyum dodesilsülfat gibi bir şekil kontrol edici madde yardımıyla tek kristal forma sahip Cu, InP ve Au alttaşlar üzerinde elektrodepozit etmişlerdir. Ayrıca, Xu ve grubu Cu₂O kristallerinin morfolojisinin oda sıcaklığında surfaktan olmaksızın elektrodepozisyon esnasında katkı maddesi olarak hidrofilik iyonik sıvıları kullanarak kontrol edilebileceğini yayınlamışlardır (Li *et al.* 2006).



Şekil 4.3. Au(111) elektrotu üzerinde 4 saat boyunca depozit edilen Cu_2O 'in düşük büyütmeli (5000x) (a) ve yüksek büyütmeli (67000x) (b) SEM görüntüleri

Grubumuz tarafından ise, Cu'ın UPD potansiyelinde potansiyel kontrollü elektrodepozisyon ile Cu₂O'in oluşumu esnasında, filmin kristal davranışının KCl ve Na₂SO₄ gibi elekrolit türüne bağlı olarak değişebileceği de gözlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Au elektrot üzerinde farklı türde elektrolit içeren çözeltilerde depozit edilen Cu₂O yapılarına ait SEM görüntüleri

Aynı şartlar altında; depozisyon potansiyeli değiştirilmeksizin sadece oksijen akış hızının artırılmasıyla (III. Bölge > 11,5 ml/dk) depozit edilen bakır oksit ince filmlerinin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri Sekil 4.5'de verilmektedir. Sekil 4.5 a'daki düşük alan taraması (3000x), yüksek oksijen akış hızında elde edilen CuO filminin çiçek benzeri yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Oluşan bu mikro çiçeklerin çapı yaklaşık 3 cm'dir. Her bir çiçek benzeri CuO taneciğine daha detaylı olarak bakıldığında CuO küresel simetrive sahip çiçeklerinin birçok bağlantılı nanotabakalardan oluştuğu Şekil 4.5 b'de görünmektedir. Farklı sürelerde alınan SEM görüntülerinden, başlangıçta çiçek benzeri şekilleri oluşturan nanotabakaların daha az sayıda oldukları fakat zamanla sayılarının arttığı sonucuna varılmıştır. Yine aynı yüksek büyütmeli (35000x) görüntüden nanotabakaların ortak bir merkezden çiçek yüzeyine doğru dik olarak sıralandığı da açık bir şekilde görülmektedir. İlaveten +100 mV'da potansiyel kontrollü olarak sentezlenen bu filmlerin morfolojisi üzerine depozisyon çözeltisinin türünün etkisi incelendiği zaman, KCl içeren çözeltilerde yapılan

depozisyon sonucu elde edilen CuO'in levha (plate) benzeri yapraklara sahip çiçeklerden oluştuğu gözlendi (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Au elektrot üzerinde yüksek akış hızında oksijen geçirilen çözeltiden 4 saat boyunca depozit edilen CuO'e ait düşük büyütmeli (3000x) (a) yüksek büyütmeli (35000x) (b) SEM görüntüleri



Şekil 4.6. Au elektrot üzerinde farklı türde elektrolit içeren çözeltilerde depozit edilen CuO'e ait SEM görüntüleri

Referanslara göre, çiçek-benzeri CuO nanoyapılarının oluşum mekanizması farklı hazırlama metotları kullanıldığı zaman farklıdır. Ancak şimdiye kadar kalıpsız ve herhangi bir surfaktan kullanılmaksızın çiçek benzeri morfolojiye sahip CuO filmlerin elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirilememiştir.

Son yıllarda çubuk, tel, kayış, tabaka, plaka, iğne ve tüp gibi değişik geometrilere sahip CuO nanoyapılarını sentezlemek için oldukça yoğun çaba harcandı. Orijinal yapılardan biri olarak çiçek benzeri CuO'in elektrokimya, sensor, katalizör ve alan emisyonu gibi birkaç potansiyel uygulamalar için birkaç cazip firsat sunacağı ümit edildi. CuO nanoyapıları üretmek için, hidrotermal, hidroliz, mikrodalga-hidro termal, termal oksidasyon ve kimyasal çökelme gibi çeşitli yaklaşımlar geliştirildi. Zhu ve grubu herhangi bir surfaktan kullanılmaksızın Cu(CH₃COO)₂'nin hidrolizi ile çok sayıdaki iğnemsi kristallerin birleşmesiyle oluşan çiçek benzeri CuO nanoyapılarını elde etmişlerdir (Zhu et al. 2007). Onlar CuO kristallerinin morfolojisinin çeşitli kristal yüzeylerinde farklı büyüme hızlarına bağlı olduğunu tespit ettiler. Cu2+'nin koordinasyon sayısı hidroliz reaksiyonda genellikle altı tutulur. Teng ve arkadaşları çözelti olarak bakır parçacıklarını içeren bir ortam kullanarak hidrotermal proses ile çiçek-benzeri CuO yapıları sentezlemişlerdir (Teng et al. 2008). Onlar nanoyapılar üzerine sıcaklığın ve zamanın etkisini incelediler ve çiçek benzeri yapının oluşumunda hem büyüme termodinamiği ve hem de büyüme kinetiğinin kontrol edilebildiğini yayınladılar. Geniş nano plakalardan oluşan gül benzeri (rose like) CuO yapıları kalıp, katkı maddesi ve herhangi bir dış manyetik alan uygulanmaksızın yumuşak bir çözelti faz rotası ile hazırlandı (Yu et al. 2009). Zarate ve grubu, oksijen atmosferi altında bakır sülfür ve bir NaOH çözeltisinin hidrotermal reaksiyonunu kullanarak yüksek saflıkta CuO elde etmek için yeni sentez yöntemi geliştirdiler (Zarate et al. 2007). Sentezlenen ürünlerin dikdörtgen kesitlere ve nanometrik ölçekteki boyutlara sahip nano levha benzeri morfolojiye sahip olduğu bildirilmiştir. Film morfolojisi hakkında oldukça aydınlatıcı bilgiler sunan bu teknik ile elde edilen bu veriler, geliştirdiğimiz bu elektrokimyasal metotla sentezlenen CuO deposzitlerinin surfaktan molekülleri, inorganik veya organik katkı maddeleri gibi herhangi bir şekil kontrol ajanına gerek

duyulmaksızın PEC'lerde performansı oldukça artıran geniş yüzeyli çiçek benzeri bir morfolojide elde edilebileceğini göstermektedir.

CuSO₄ çözeltisinden 2,5 ml/dk ile 11,5 ml/dk arasındaki (II. bölge) bir oksijen akış hızında aynı şartlar altında (+100 mV'luk potansiyelde ve 4 saat boyunca) depozisyon yapıldığı zaman hem Cu₂O parçacıklarından ve hemde çiçek şeklindeki CuO parçacıklarından oluşan morfolojiye sahip bir film sentezlendiği gözlendi (Şekil 4.7). Kısacası depozisyon potansiyeli ve depozisyon süresi aynı olmasına rağmen, sadece çözeltiden geçirilen oksijen miktarına bağlı olarak bakır oksit filminin yapısı faz geçişini de (Cu⁺ \rightarrow Cu⁺²) kapsayan tanımlı bir küp şeklinden birçok nanotabakanın birleşiminden oluşan bir çiçek formunun oluştuğu bir morfolojik değişimi içermektedir.



Şekil 4.7. Au elektrot üzerinde yüksek akış hızında oksijen geçirilen çözeltiden depozit edilen CuO'in düşük büyütmeli (3000x) (**a**) ve yüksek büyütmeli (35000x) (**b**) SEM görüntüleri

4.3. Cu₂O ve CuO'in XRD ile Yapısal Analizi

Bakırın teknolojik ve endüstriyel olarak oldukça yaygın kullanım alanına sahip iki oksit formu vardır: bakır (I) oksit (küprit, Cu₂O) ve bakır (II) oksit (tenorit, CuO). Yasak enerji aralığı 2 eV olan bakır (I) oksit örgü sabiti a=4,27 Å olan kübik kristal yapıya sahip p-tipi bir yarıiletken olmasına karşın CuO, yasak enerji aralığı 1,2 ile 1,8 eV arasında olan monoklinik yapıya sahip p-tipi bir yarıiletkendir. *3d* geçiş elementlerinin monooksitleri arasında, CuO monoklinik yapı içerisinde oksijen ile bakırın kare düzlemine sahip tek örneğidir. Monoklinik kristal sistemine ait olan bakır (II) oksitin kristalografik nokta grubu 2/m ya da C_{2h}'dır. Birim hücresinin uzay grubu C2/c ve örgü parametreleri a=4,684 Å, b=3,425 Å, c=5,129 Å, α =90°, β =99.54(1)°, γ =90° 'dir. Bakır atomu, yaklaşık bir kare düzlem konfigürasyonu konumunda 4 oksijen atomu tarafından koordine edilmektedir. CuO yüksek güneş ışınını soğurma ve düşük termal emisyon gibi optiksel özellikleri dikkate alındığında fotovoltaik hücrelerde seçici bir absorplayıcı materyal olarak oldukça çekicidir.

Metal oksit nanoparçacıklarının katalitik, manyetik ve elektronik özellikleri, onların mikrokristal boyuttaki eşleriyle karşılaştırıldığında yüksek yüzey alanlarından dolayı parçacık boyutu ve şekillerine bağlıdırlar. Bu yüzden, çeşitli uygulamalar için metal oksitlerin şekil- ve boyut kontrollü sentezi için yeni teknikleri geliştirme konusunda büyük çabalar olmuştur. Çeşitli sentez metotları arasında, elektrokimyasal depozisyon, büyük ölçekli üretim ve uygulama kolaylığından dolayı metal oksit nanoyapılarının hazırlanması için basit ve ekonomik bir yaklaşım olarak gösterilmiştir. Depozisyon potansiyeli ve süre ile akım yoğunluğu ayarlanarak bakır oksit nanoyapılarını büyüme hızı ve boyutu elektrokimyasal depozisyon yönteminde oldukça kolay bir şekilde kontrol edilebilir. Üstelik nanoyapılı metal oksitler enerji dönüşümü ve depolama, sensör gibi çeşitli uygulamaların çoğunda elektrot yüzeyine transfer edilmeyi gürektirirler. Oysaki elektrokimyasal metotlarda nanoyapılı materyaller elektrot yüzeyinde doğrudan depozit edildikleri için elektrot yüzeyine materyalin transferine gerek yoktur.

Yığın hallerinden farklı olarak nanoyapılı bakır oksitler PEC uygulamaları için yasak enerji aralığı, porozite ve yüzey alanı gibi hayati öneme sahip özelliklerinde önemli değişimler gösterirler. Nanoyapılı CuO bu amaç için ideal bir potansiyele sahip bir materyal olmasına rağmen bu yönüyle pek değerlendirilmemiştir. Nanoyapıdaki CuO'leri oluşturmak için iyon demeti püskürtme ve kimyasal buhar depozisyonu gibi çok farklı teknikler kullanılmıştır. Ancak bu tekniklerle elde edilen CuO depozitine ait XRD spektrumunda çoklu pik yapısının bulunması oluşan filmin polikristalin yapıda büyüdüğünü göstermektedir. Bu tekniklere ilaveten elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak oluşturulan filmlerin ise CuO formundan ziyade Cu₂O fazında büyümeyi tercih ettikleri rapor edilmiştir.

Tek kristal forma sahip Au(111) alttaş üzerinde 50 mM Cu⁺² iyonlarını ve yüksek oksijen akış hızına sahip sulu bir çözeltiden (pH:5,5), +100 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütülen çiçek benzeri bir morfolojiye sahip CuO nanoyapılarının kristalografik özellikleri XRD (X-ray diffraction) spektrumları ile belirlendi. Bunun için bütün ölçümler dalga boyu 1,5405 Å olan CuKa ışın kaynaklı Rikagu D-max 2200 X-ışını difraktometresi kullanılarak 4 derece/dakika tarama hızı ve 0,01 derece tarama adımı ile 10-90 20 açısı aralığında alınmıştır. Şekil 4.8'de verilen XRD sonuçları çiçek benzeri bir morfolojiye sahip tenorit filmlerinin tek bir kristal yapısında büyüdüğünü gösterir. Kırınım deseninde $20 \approx 35,2^{\circ}$ ve $20 \approx 38,3^{\circ}$ açılarında pikler gözlenmiştir. Daha önce yapılan araştırmalarla karşılaştırıldığında bu piklerin CuO ve çalışma elektrotu olarak kullanılan tek kristal Au'a ait karakteristik kırınım pikleri olduğu görülmüştür. Bragg yasası ($2d\sin\theta = n\lambda$) kullanılarak düzlemler arası mesafe (d≈2.57) hesaplanığında monoklinik CuO'in Au(111) üzerinde (002) veya (-111) yöneliminde büyüdüğünü ifade etmektedir. Bu filmlerin örgü parametreleri CuO için JCPDS 05-066 numaralı karttaki değerlere çok yakın değerler olan a=4.67 Å, b=3,45 Å, c=5,29 Å ve b=98,56° olarak hesap edildi.



Şekil 4.8. Au(111) elektrot üzerinde elektrodepozit edilen CuO'e ait XRD spektrumu

Kısacası, Şekil 4.8'deki bu difraktograma bakıldığında, asidik çözeltide Au elektrot üzerinde elektrokimyasal kodepozisyon yöntemiyle büyütülen bu CuO'in sadece (002) yöneliminde difraksiyon pikinin bulunması ve bu pik haricinde bakırın diğer formlarına (metalik Cu, Cu₂O, Cu₄O₃ veya Cu(OH)₂ şeklinde) ait başka bir pik görülmemesi tek kristal formda oldukça saf monoklinik tenorit türlerinin sentezlendiğini gösterir.

Polikristal Au levha üzerinde aynı potansiyelde ve sadece düşük miktarda çözünmüş oksijen içeren aynı çözeltiden depozisyon yapıldığı zaman elde edilen bakır oksit filmine ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Bu XRD spektrumundaki kırınım pikleri kübik forma sahip Cu₂O oluşumunu gösterdi. JCPDS 05-0667 numaralı karttaki değerlerle karşılaştırıldığında alttaş olarak kullanılan Au'a ait pikler haricindeki 20 ile 60° aralığındaki 2 θ =36,8°'deki kırınım piki kübik Cu₂O, (111) düzleminde büyüğünün bir kanıtıdır. CuO nanoyapılarının spektrumunda olduğu gibi herhangi bir

safsızlık pikine rastlanmaması büyütülen depozitin sadece kübik Cu₂O kristallerinden oluştuğunu ifade eder.

Böylece elde edilen SEM ve XRD bulgularıyla, depozisyon çözeltisinde basitçe sadece tek bir parametrenin değiştirilmesiyle (oksijen miktarının değişimiyle) sentezlenen bakır oksit yapılarının türünün de değiştirilebileceği hem morfolojik hem de yapısal olarak gösterilmiş oldu.



Şekil 4.9. Au(111) elektrot üzerinde elektrodepozit edilen Cu₂O ince filmine ait XRD spektrumu

4.4. Cu₂O ve CuO'in EDS ve XPS Analizi

50 mM CuSO₄ içeren oksijenle doyurulmuş asidik çözeltide (pH:5,5) + 100 mV potansiyel değerinde Au elektrot üzerinde depozit edilen monoklinik CuO ince filmine ait EDS spektrumu Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu EDS spektrumunda Cu ve O'den kaynaklanan oldukça şiddetli pikler ve alttaş olarak kullanılan Au'dan kaynaklanan piklerden başka herhangi bir pikin varlığına rastlanmaması sentezlenen filmin tamamen saf CuO yapısında büyüdüğünü gösterir. Ayrıca film içerisindeki Cu ve O'nin oranlarının kullanılmasıyla yapılan kantitatif analizde filmi oluşturan bileşenlerin stokiyometrik bir oranda olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.10. Au elektrot üzerinde elektrodepozit edilen CuO'in EDS spektrumu



Şekil 4.11. Au elektrot üzerinde elektrodepozit edilen Cu₂O'in EDS spektrumu

3d geçiş metallerine dayanan materyaller arasında CuO, yüksek sıcaklık süper iletkenlerine yakın iletkenliği kadar fotovoltaik, elektrokimyasal ve katalitik özellikleri ile de büyük ilgi çekmeye devam etmektedir. Ancak daha önce de değinildiği gibi bakırın Cu₄O₃ gibi daha düşük yükseltgenme basamağına sahip olan ve güneş pillerin de düşük enerji dönüşüm verimliliğinden dolayı pek tercih edilmeyen başka oksit formları da mevcuttur. Bu nedenle sentezlenen filmin elementel bileşimi ve oksidasyon basamağının belirlenmesi filmin bileşiminin belirlenmesi açısından can alıcı bir başka noktadır.

Sentezlenen Cu₂O depozitlerinin X-ışınları enerji dağılımlı analizi (EDS) açık bir şekilde alttaş elementi olan Au, Cu ve O'e ait piklerin varlığını ve ayrıca grafiğin içerisindeki tablodan bakır ve oksijenin atomik oranın yaklaşık 2:1 şeklinde olduğunu göstermektedir (Şekil 4.11).

XPS, lokalize değerlik d orbitallerine sahip geçiş metal bileşiklerini incelemek için güçlü bir araçtır. CuO'de, bakır başlıca 3d9 karaktere sahip +2 değerlikteki bir durumdadır. Şekil 4.12 a, lotus benzeri bakır oksit mikro çiçeklere ait Cu 2p orbitallerin için alınan yüksek rezülüsyonlu XPS spektrumunu gösterir. Literatürde daha önceden sunulan değerlerle oldukça uyumlu olan bu spektrumdaki 934,7 ve 954,6 eV'daki ana pikler sırasıyla Cu 2p3/2 ve Cu 2p1/2'ye orbitallerine aittir. Yine aynı spektrumda 942,7 ve 962,6 eV'da bulunan pikler ise iç geçiş elementi Cu'ın (+2) oksidasyon basamağının karakteristiği olan karışmış sinyallere karşılık gelmektedir ve bu piklerin çok sayıdaki alt orbitallerden kaynaklandığı düşünülür (Yin *et al.* 2005). Şekil 4.12 b'deki, sentezlenen filmlerin O 1s enerji seviyesi ise CuO yapısındaki O'nin (-2) değerliğine uygun olarak 531,4 eV'da yayvan bir pik şeklinde görülür.

Oksijen bakımından doygun bir çözeltiden elektrokimyasal metotla sentezlediğimiz bu filmlere ait Cu'ın Cu⁺² ve O'nin de yani O⁻² şeklinde olduğu alınan XPS spektrumuyla açık bir şekilde görülmüştür. Kısacası XRD bulgularıyla da desteklenen bu XPS sonuçları, sentezlenen filmin CuO kristallerinden oluştuğunun bir başka ispatıdır.



Şekil 4.12. Au elektrot üzerinde yüksek oksijen akış hızına sahip bir çözeltiden +100 mV'da elektrodepozit edilen CuO'e ait Cu 2p'in (**a**) ve O 1s'in (**b**) XPS spektrumları



Şekil 4.13. Au elektrot üzerinde düşük oksijen akış hızına sahip bir çözeltiden +100 mV'da elektrodepozit edilen Cu₂O ince filmine ait Cu 2p'in (**a**) O 1s'in ve (**b**) XPS spektrumları

Kupröz oksitteki (Cu₂O), Cu'ın 3d bandı dolu (Cu 3d10) ve 4s bandı boş olduğundan dolayı hiçbir uydu piki beklenilmemektedir. Bu yüzden, oksijence doygun olmayan bir çözeltiden elektrodepozit edilen filme ait Cu 2p3/2 ve 2p1/2 pikleri +1 oksidasyon basamağına uygun olarak 932,8 eV ve 952,8 eV'larda yani Cu²⁺ için gözlenen değerlere göre daha düşük enerjili bölgede elde edildiler (Şekil 4.13 a).

Yine Şekil 4.13 b'de Cu₂O'in O'nin 1s orbitaline ait spektrum, C1s (284,6 eV) referans alınarak belirlenen 530,8 eV'da yayvan ve yüzeyde adsorbe edilmiş O nedeniyle de ikiye yarılmış bir pik şeklinde gözlenir. Cu'ın yükseltgenme basamağına bağlı olarak O'in bağlanma enerjisindeki bu kayma ve pikteki yarılma birçok literatürle de desteklenmektedir (Wagner *et al.* 1979; Yang *et al.* 2010). Böylece, bu XPS sonuçları filmin Cu₂O parçacıklarından oluştuğunu doğrulamaktadır.

4.5. Cu₂O ve CuO'in Optiksel ve Fotolektrokimyasal Karakterizasyonu



Şekil 4.14. ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde sırasıyla oksijence doymamış ve oksijence doygun çözeltilerden +100 mV'da elektrodepozit edilen Cu₂O (kalın çizgi) ve CuO (kesikli çizgi) ince filmlerine ait absorpsiyon spektrumları

Tarafımızdan geliştirilen elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle sentezlenen bileşik yarııletken Cu₂O ve CuO'in optiksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-görünür ve yakın IR'yi de içine alan bir bölgedeki absorpsiyon ölçümlerinden yararlanıldı. Şekil 4.14'da 30 dakikalık bir süre boyunca ITO kaplı kuartz elektrotlar üzerinde 50 mM CuSO₄ ve sadece farklı miktarlarda oksijen içeren çözeltilerden (pH:5,5) +100 mV'ta depozit edilen filmler için elde edilen absorpsiyon spektrumları verilmektedir. 300-800 nm dalga boyu aralığındaki kalın çizgiyle ifade edilen ve yaklaşık olarak 590 nm absorpsiyon maksimumuna sahip keskin pik, kırmızı renkli şeffaf yapıdaki Cu₂O filmine aittir. Yine aynı spektrumlardan Cu₂O için elde edilenden farklı olarak, mikro çiçeklerden oluşan CuO yapıları için de 300-1100 nm aralığında yayvan bir absorpsiyon piki gözlenmektedir (kesikli çizgi). Yaklaşık olarak 950 nm'lik absorpsiyon maksimumu aynı zamanda CuO'e ait yasak enerji değerini verir.

Optiksel absorpsiyon davranışı enerji yapılarının belirlenmesi ve fotokatalizlerdeki uygulamalar için çok önemli temel özelliklerden birisidir. Bu yüzden deneysel absorpsiyon verileri Cu₂O ve CuO nanoyapılarının yasak enerji aralıklarını belirlenmesi amacıyla Tauc eşitliğinde kullanıldı. Optiksel geçişin türü $(\alpha h v)^{2^{\circ}}$ nin ya da $(\alpha h v)^{1/2}$, nin foton enerjisine (h v) karşı grafiğinden belirlenebilir. Eğer $(\alpha h v)^{2^{\circ}}$ ya karşı h v lineer ise o zaman geçiş direkttir (doğrudandır). Ancak $(\alpha h v)^{1/2}$, nin h v lineer ise o zaman optiksel geçiş türü endirekttir (dolaylıdır). Cu₂O, doğrudan geçişli bir yasak enerji aralığına sahip olduğundan dolayı $(\alpha h v)^{2^{\circ}}$ nin h v'ye karşı grafiği lineerdir ve $(\alpha h v)^{2^{\circ}}$ nin x- eksenini yani enerji eksenini kestiği nokta filmin optiksel yasak enerji değerini verir. Şekil 4.15 a'da gösterildiği gibi $(\alpha h v)^{2}=0$ olduğu zaman Cu₂O filmleri için yasak enerji aralığı, literatürde yığın değerine oldukça benzer bir değer 2,1 eV olarak tespit edildi [Elliot 1961]. CuO için, indirekt (dolaylı) yasak enerji aralığı $(\alpha h v)^{1/2}$, nin foton enerjisine (h v) karşı grafiğinin lineer bölgesinin ekstrapolasyonundan Şekil 4.15b'de gösterildiği gibi 1,3 eV olarak bulundu (Koffyberg and Benko 1982).



Şekil 4.15. Cu₂O (a) ve CuO (b) ince filmlerinin Tauc eşitliğinden bulunan yasak enerji değerleri

300 nm uyarma dalga boyu için elde edilen farklı morfolojilere sahip Cu₂O ve CuO ince filmlerinin oda sıcaklığındaki fotolüminesansı Şekil 4.16'de verilmektedir. Yaklaşık olarak aynı dalga boyunda (440 nm) emisyon bandına sahip bu iki spektrum dikkatlice incelendiği zaman 2,0-3.45 eV enerji aralığındaki emisyon piklerinin şekil ve şiddet yönünden birbirlerinden farklı oldukları açıkça görülmektedir. Mikro çiçeklerden oluşan CuO filmlerinin, mavi-yeşil emisyonuna ait pik oldukça keskin ve güçlüdür (kesikli çizgi). Bu belirgin PL pikinin, CuO'in bant kenarı emisyonuna uygun serbest eksitonların birleşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kübik parçacıklardan oluşan Cu₂O filmi için alınan PL spektrumu ise mavi bölgede, bakır ve oksijen boşlukları gibi iç kusurlardan kaynaklandığı düşünülen 365 nm civarında ilave zayıf bir lüminesans piki göstermektedir (katı çizgi). Yine Cu₂O filmine ait 450 nm merkezli, şiddeti CuO filmine ait banta kıyasla daha zayıf ve yayvan pik ise hem Cu₂O filminin bant kenarı emisyonunun ve hem de 370-560 nm dalga boyu arasında bulunan bir kısım kusur emisyonlarının toplamı olarak ifade edilebilir.



Şekil 4.16. ITO/kuartz alttaşlar üzerinde elektrodepozit edilen Cu₂O (katı çizgi) ve CuO (kesikli çizgi) filmlerinin 300 nm uyarma dalga boyu için elde edilen PL spektrumları



Şekil 4.17. Kesikli yapay güneş ışığı altında Cu₂O (a) ve CuO (b) için fotoakım geçişleri



Şekil 4.18. ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde 30 dakika boyunca elektrodepozit edilen Cu_2O (a) ve CuO'e (b) ait SEM görüntüleri

Absorpsiyon ve fotolüminesans analizleri gerçekleştirildikten sonra aynı örneklerin fotoelektrokimyasal özelliklerini karakterize etmek amacıyla fotoakım-zaman ölcümleri yapıldı. Şekil 4.17'de, 30 dakikalık bir süre boyunca ITO kaplı kuartz alttaş üzerine elektrodepozit edilen Cu₂O ve CuO nanoyapılarının yapay güneş ışığı ile kesikli olarak aydınlatılması sonucunda elde edilen fotoakım geçişleri gösterilmektedir. Kübik ve çiçek yapılı bu bakır oksit elektrotların fotoakım cevabı, herhangi bir reaktif veya kataliz içermeyen 0,1 M Na₂SO₄ içerisinde 0 V'luk sabit bir potansiyelde toplam 70 saniyelik bir zaman diliminde ölçüldü. Her bir karanlık ve aydınlık geçişler arasındaki süre sekiz saniye olarak ayarlandı. Güneş ışığı açıldığı zaman, elektrodepozit edilen Cu₂O ve CuO elektrotlar için fotoakım değerlerinin sırasıyla 0.03 ve 0.04 mA cm⁻² değerlerine hızlıca yükseldiği ve yine bu elektrotlar için fotoakım değerlerinin güneş ışığı kesildiği zaman aniden sıfıra düştü tespit edildi. Şekil 4.17'de gösterilen bu fotakım geçişlerindeki hızlı ve homojen fotoakım bu materyallerdeki yük iletiminin hızlı bir şekilde ilerlediğini ve tek kristal forma sahip filmin oluştuğunu ifade eder. İlaveten hem Cu₂O ve hem de CuO yapılar ile oluşturulan fotoakımlar, elektrotun fotokrozyondan bağımsız olduğunu gösterecek şekilde kararlıdır ve birçok çevrim esnasında tekrar edilebilirliğe sahiptirler.

İki farklı oksidasyon basamağına sahip Cu_2O ve CuO için elde edilen bu sonuçlar optiksel ve fotoelektrokimyasal özelliklerin filmin morfolojisine belirgin bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. CuO için hem fotolüminesans ve hem de fotoakım spektrumlarının daha büyük şiddete sahip olmasının nedeni olarak Au elektrotta olduğu gibi ITO kaplı kuartz elektrotunda daha büyük yüzey alanına sahip CuO nanoçiçekleriyle kaplanması gösterilebilir (Şekil 4.18 b)

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, Au ve indiyum kalay oksit (ITO) elektrotlar üzerinde oksijenli Cu²⁺ çözeltisinden Cu atomik tabakalarının UPD depozisyonu ve eş zamanlı oksidasyonuna dayalı Cu₂O ve CuO nanoyapılarının elektrokimyasal büyümesi gerçekleştirildi. Kısacası, yüksek derecede kristal yapıya sahip bakır oksit filmleri değişik miktarlarda oksijen gazı ile doyurulmuş bakır iyonlarını içeren çözeltiden, Cu metalinin UPD depozisyonu temeline dayanan basit ve tek basamaklı bir elektrokimyasal yaklaşım ile sentezlendi. Dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektrokimyasal depozisyon tekniklerinden yararlanılarak metal oksitlerin oluşumu için ileri sürülen mekanizma: önce Cu metalinin atomik tek tabakalarının UPD potansiyelinde elektrodepozisyonla oluşması ve eş zamanlı olarak bu UPD metalik tek tabakalarının çözünmüş oksijen ile oksidasyonuna dayalı ve kinetik kontrollü bir şekilde gerçekleştiği şeklindedir. Önerilen bu mekanizma temelinde Au elektrot üzerinde büyütülen filmlerin kristal ve faz analizi için X-ışınları kırınımı (XRD), morfolojik analizleri için taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve taramalı elektron mikroskopi (SEM) teknikleri, elementel bileşim ve kimyasal yapı analizleri için sırasıyla enerji dispersif spektroskopi (EDS) ve X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ve optiksel ve fotoakım ölçümleri için de UV-Vis spektrometre ve solar simülatör gibi spektroskopik teknikler kullanıldı.

Yapılan elektrokimyasal çalışmalar depozisyon süresince ortamdan geçirilen oksijen gazının akış hızının, oluşan bakır oksitin morfolojisi ve stokiyometrisi üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Yapısal karakterizasyon sonucunda bakır oksit filmlerinin oksijen akış hızına bağlı olarak üç bölgede birbirinden farklı morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Düşük akış hızında (I. bölge) 50 mM CuSO₄'ın zayıf asidik çözeltisinden +100 mV'da yani Cu'ın UPD potansiyelinde 4 saat boyunca Au(111) alttaş üzerinde depozit edilen bakır oksit filmlerine ait düşük ve yüksek alanda yapılan SEM taramaları, homojen ve keskin kenarlara sahip çok sayıdaki küp şeklindeki Cu₂O parçacıklarından oluşumunu

açık bir şekilde göstermektedir. Cu'ın UPD potansiyelinde potansiyel kontrollü elektrodepozisyon ile Cu₂O'in oluşumu esnasında, filmin kristal davranışının KCl ve Na₂SO₄ gibi elekrolit türüne bağlı olarak değişebileceği de gözlenmiştir.

Aynı şartlar altında; depozisyon potansiyeli değiştirilmeksizin sadece oksijen akış hızının artırılmasıyla (III. Bölge) depozit edilen bakır oksit ince filmlerinin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri CuO filminin yaklaşık 3 nm çaplara sahip çiçeklerden oluştuğunu gösterdi. Farklı sürelerde alınan SEM görüntülerinden de, başlangıçta çiçek benzeri şekilleri oluşturan daha az sayıda oldukları fakat zamanla bu tabakaların sayılarının arttığı sonucuna varılmıştır. Referanslara göre, çiçek-benzeri CuO nanoyapılarının oluşum mekanizması farklı hazırlama metotları kullanıldığı zaman farklıdır. Ancak şimdiye kadar kalıpsız ve herhangi bir surfaktan kullanılmaksızın çiçek benzeri morfolojiye sahip CuO filmlerin elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirilememiştir. İlaveten +100 mV'da potansiyel kontrollü olarak sentezlenen bu yapıların morfolojisi üzerine depozisyon çözeltisinin türünün etkisi incelendiği zaman, KCl içeren çözeltilerde yapılan depozisyon sonucu elde edilen CuO'in levha benzeri yapraklara sahip çiçeklerden oluştuğu gözlenmiştir.

Orta derecede (II. bölge) bir oksijen akış hızında CuSO₄ çözeltisinden aynı şartlar altında (+100 mV'luk potansiyelde ve 4 saat boyunca) depozisyon yapıldığı zaman hem Cu₂O parçacıklarından ve hem de çiçek şeklindeki CuO parçacıklarından oluşan morfolojiye sahip bir film sentezlendiği gözlendi. Kısacası depozisyon potansiyeli ve depozisyon süresi aynı olmasına rağmen, sadece çözeltiden geçirilen oksijen miktarına bağlı olarak bakır oksit filminin yapısı faz geçişini de (Cu⁺ \rightarrow Cu⁺²) kapsayan tanımlı bir küp şeklinden birçok nanotabakanın birleşiminden oluşan bir çiçek formunun oluştuğu bir morfolojik değişimi içerdiği tespit edildi.

Oksijen akış hızındaki farklılığa bağlı olarak bakır oksitin morfolojisindeki değişimle birlikte kristal yapısındaki değişimi de belirlemek amacıyla XRD tekniği kullanıldı. Yüksek oksijen akış hızına sahip bir çözeltiden depozit edilen bakır oksit filmine ait difraktogramların, sadece $2\theta \approx 35,2^{\circ}$ ve $2\theta \approx 38,3^{\circ}$ açılarında pikler içerdiği tespit edildi.

Daha önce yapılan araştırmalarla karşılaştırıldığında bu piklerin CuO ve çalışma elektrotu olarak kullanılan tek kristal Au'ın sırasıyla (002) ve (111) yönelimlerine ait karakteristik kırınım pikleri olduğu görülmüştür. Yine bu difraktogramlarda, bu pikler haricinde bakırın diğer formlarına (metalik Cu, Cu₂O, Cu₄O₃ veya Cu(OH)₂ şeklinde) ait başka piklerin görülmemesi tek kristal formda oldukça saf monoklinik tenorit filminin sentezlendiğini göstermektedir.

Düşük oksijen akış hızına sahip çözeltide büyütülen filmlere ait XRD spektrumundaki kırınım piki de kübik forma sahip Cu₂O oluşumunu göstermiştir. Referans değerlerle karşılaştırıldığında alttaş olarak kullanılan Au'a ait pikler haricindeki 20 ile 60° aralığındaki 2 θ =36,8°'deki kırınım piki kübik Cu₂O filminin (111) düzleminde büyüğünün bir kanıtıdır.

Ayrıca farklı oksijen akış hızına sahip çözeltilerde büyütülen bakır oksit filmlerine ait EDS spektrumlarındaki Cu ve O'nin oranlarının kullanılmasıyla kantitatif olarak CuO ve Cu₂O yapılarını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Sentezlenen bu bakır oksit filmlerindeki Cu atomlarına ait göze çarpan en önemli fark kimyasal yükseltgenme basamaklarının farklı oluşudur. Dolayısıyla XPS, lokalize değerlik d orbitallerine sahip geçiş metal bileşiklerini incelemek için güçlü bir araçtır. CuO'de, bakır başlıca 3d⁹ karaktere sahip +2 değerlikteki bir durumdadır. Lotus benzeri bakır oksit mikroçiçeklere ait Cu 2p orbitallerin için alınan yüksek rezülüsyonlu XPS spektrumları Cu 2p3/2 ve Cu 2p1/2'ye orbitallerine ait sırasıyla 934,7 ve 954,6 eV'daki ana pikler sunmaktadır. Yine aynı spektrumda 942,7 ve 962,6 eV'da bulunan piklerin ise iç geçiş elementi Cu'ın (+2) oksidasyon basamağının karakteristiği olan karışmış sinyallere karşılık geldiği ve bu piklerin çok sayıdaki alt orbitallerden kaynaklandığı düşünülmektedir. +1 değerlikteki Cu'a sahip bakır oksit filmlerinde, Cu'ın 3d bandı dolu (Cu 3d10) ve 4s bandı boş olduğundan dolayı XPS spektrumunda hiçbir uydu piki beklenilmemektedir. Düşük oksijen akış hızına sahip bir çözeltiden elektrodepozit edilen filme ait XPS spektrumunda Cu 2p3/2 ve 2p1/2'e ait pikler, sırasıyla 932,8 eV ve

952,8 eV'larda yani Cu⁺² için gözlenen değerlere göre daha düşük enerjili bölgede elde edilmişlerdir ve bu piklerin haricinde başka hiçbir uydu pikine de rastlanmamıştır.

Elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle sentezlenen bileşik yarıiletken Cu₂O ve CuO ince filmlerinin optiksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-görünür ve yakın IR'yide içine alan bir bölgedeki absorpsiyon ölçümlerinden yararlanılmıştır. 300-1100 nm dalga boyu aralığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yaklaşık olarak 590 nm absorpsiyon maksimumuna sahip keskin pik, kırmızı renkli şeffaf yapıdaki Cu₂O filmine ait olmasına mikroçiçeklerden oluşan CuO ince filmleri için yaklaşık olarak olarak 950 nm'lik absorpsiyon maksimumlu yayvan bir absorpsiyon piki elde edilmiştir. Bu absorpsiyon spekturumlarından yararlanılarak CuO ve Cu₂O filmlerinin bant aralığı enerji değerleri 1,3 eV ve 2,1 eV olarak bulunmuştur.

Absorpsiyon spektrumlarındaki bu farklılığa benzer bir durum, farklı morfolojilere sahip bakır oksit filmlerin fotolüminesans ölçümleri için de gözlenmiştir. 300 nm uyarma dalga boyu için elde edilen Cu₂O ve CuO ince filmlerinin oda sıcaklığındaki fotolüminesanslarının yaklaşık olarak aynı dalga boyunda (440 nm) emisyon bandına sahip bu iki spektrumun başlangıçta birbirine benzer olduğu görülmüştür. Ancak bu PL spektrumları dikkatlice incelendiği zaman 2,0-3,45 eV enerji aralığındaki emisyon piklerinin şekil ve şiddet yönünden birbirlerinden farklı oldukları fark edilmiştir. Mikro çiçeklerden oluşan CuO filmlerinin, mavi-yeşil emisyonuna ait pik oldukça keskin ve güçlü olmasına rağmen kübik parçacıklardan oluşan Cu₂O filmi için alınan PL spektrumunun mavi bölgede, bakır ve oksijen boşlukları gibi iç kusurlardan kaynaklandığı düşünülen 365 nm civarında ilave zayıf bir lüminesans piki içerdiği tespit edilmiştir. Yine Cu₂O filmine ait 450 nm merkezli, şiddeti CuO filmine ait banta kıyasla daha zayıf ve yayvan pikin hem Cu₂O filminin bant kenarı emisyonunun ve hem de 370-560 nm dalga boyu arasında bulunan bir kısım kusur emisyonlarının toplamı olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akimato K, Ishizuka, S., Yanagita M., Nawa Y., Goutam K, P., Sakurai, T., 2006." Thin film deposition of Cu2O and application for solar cells". Solar Energy. 80, 715–722
- Becquerel, A.E., Memoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, C.R.Acad.Sci., Paris, 9, 561 567 (1839).
- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of alloys principle and practice. Academic Press, Newyork, Vol.II Chapter 31 P. 239.
- Bugarinović, S.J.; Grekulović, V.J.; Rajčić-Vujasinović, M.M.; Stević, Z.M. & Stanković, Z.D. 2009. "Electrochemical Synthesis and Characterization of Copper(I) Oxide (in Serbian)." Hemijska Industrija, Vol.63, No.3, (May-June 2009), pp. 201-207, ISSN 0367-598X
- Choi, K, S, 2010. "Shape Effect and Shape Control of Polycrystalline Semiconductor Electrodes for Use in Photoelectrochemical Cells" J. Phys. Chem. Lett, 15, 2244– 2250
- Demir, U., Shannon, C., 1994. Langmuir, 10, 2794-2799.
- Elliot, R. J. 1961. "Symmetry of excitons in Cu₂O", Phys. Rev., 124, 340-345.
- Fujishima, A.; Honda, K. 1972. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37.
- Gregory, B. W., Stickney, J. L., 1991. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). J. of Electroanalytical Chemistry, 300, 543.
- Gobrecht, H., Liess, H. D., Tausend, A., 1963. Electrochemische Abscheidung von Metallseleniden. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 930.
- Hayden, B. E. and Nandhakumar, S., 1998. J. Phys. Chem., 102, 4897.
- Harrison, J. A., Thirsk, H. R., 1977. In Electroanalytical Chemistry, Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, New York, Vol. 5., p 67.
- Jinbo X., Wei L., Xuguang L., Qianqian S., Bingshe X., 2012. "Crystallization behavior and formation mechanism of dendrite Cu2O crystals", CrystEngComm.,14, 8017–8022.
- Jongh, P. E., Vanmaekaelbergh, D., Kelly, J. J., Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂O, J. Electrochem. Soc., 147, 486, (2000).
- Joseph R. Lakowicz (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. Springer. p. xxvi. ISBN 978-0-387-31278-1. Retrieved16 April 2011
- Jungbluth, E.D. 1993. Semiconductors Gallium Nitride: Will It Impact Semiconductor Technology. Laser Focus World, 29(8), 33.
- Koffyberg, F. P., Benko, F. A. 1982. "A photoelectrochemical determination of the position of the conduction ve valence by edges of p-type CuO", J. Appl. Phys., 53, 1173-1177.
- Kolb, D. M., Gerischer, H. Tobias, C. W. 1978. "Advances in Electrochemistry ve Electrochemical Engineering, Eds".; *Wiley-Interscience*, New York, 11, 125-271.
- Kröger, F.A., 1978. J. Electrochem. Soc., 125, p2028.
- Lade, S. J. and Lokhande, C. D., 1997. Materials Chemistry and Physics, 49, 160.

- Li, H., Liu, R., Zhao, R., Zheng, Y., Chen, W., Xu, Z. 2006. "Morphology control of electrodeposited Cu₂O crystals in aqueous solutions using room temperature hydrophilic ionic liquids", Crystal Growth Des., 6, 2795-2798.
- Li, Q., Xu, M., Fan, H., Wang, H., Peng, B., Long, C., Zhai, Y. 2013. "Electrical charge conductivity behavior of electrodeposited Cu₂O/ZnO heterojunction thin films on PET flexible alttaşes by impedance spectroscopy analysis", J. Mater. Sci., 48, 3334-3340.
- Lister, T. E., Stickney, J. L., 1996. Appl. Surf. Sci., 107, 153.
- Luzzi, A., Photoelectrolytic Production of Hydrogen, Final Report of Annex 14, Internationaş energy Agency Hydrogen Implementing Agreement (www.ieahia.org), (2004).
- Mahmoud A. M., Wei Q., Mostafa A. El-S., 2011. "Following Charge Separation on the Nanoscale in Cu2O_Au Nanoframe Hollow Nanoparticles". NanoLetters., Georgia 30332-0400.
- Mayer, J. W., Feldman, L.C., TU, K-N., 1992. Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists, Mavmillan Pub. Comp: New York.
- Milazzo, G., and Caroli S.,(eds)., 1978. Tables of Standard Electrode Potentials. John Wileysons, Chichester.
- Nair, M. T. S., Guerrero, L., Arenas, O. L., Nair, P. K. 1999. "Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical ve electrical characteristics", Applied Surface Science, 150 143-151.
- Ocko, B. M., Wang, J. X. and Wandlowski, T., 1997. Phys. Rev. Lett., 79-1511.
- Osaka, T. and Homma, T., 1995. The electrochemical society interface, 42.
- Poizot, P., Hung, C.-J., Nikiforov, M. P., Bohannan, E. W., Switzer, J. A. 2003. "An electrochemical method for cuo thin film deposition from aqueous solution", Electrochem. Solid-State Lett., 6, C21-C25.
- Price, S. W. T., Speed, j. D., Kannan, P., Russell, A. E. 2011. "Exploring the first steps in core-shell electrocatalyst preparation: in situ characterization of the underpotential deposition of cu on supported Au nanoparticles", J. American Chemical Society, 133, 19448-19458.
- Rakhshani, A.E., Al-Jassar, A.A., Varghese, J. 1987. "Electrodeposition ve characterization of cuprous oxide", Thin Solid Films, 148, 191-201.
- Rakhshani, A.E., Varghese, J. 1988. "Surface texture in electrodeposited cuprous oxide films", J. Mater. Sci., 23, 3847-3853.
- Ristov, M., Sinadinovski, G. I., Grozdanov, I. 1985. "Chemical deposition of Cu₂O thin films", Thin Solid Films, 123 63-67.
- Sasagawa, M,. Nosaka, Y,. 2003. "The effect of chelating reagents on the layer-by-layer formation of CdS films in the electroless and electrochemical deposition processes", Electrochimica Acta, 48, 483–488
- Saloniemi, H., 2000. Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films, Helsinki University
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. "Principles of instrumental analysis. ed. harbor drive, part IV", Orlveo, Florida.
- Stickney, J.L., Gregory, B.W., 1991. Journal of Electroanalytical Chem. 300, 543-561.
- Structure of TiO₂ Nanotube Arrays with CdS as a Superthin Coating Synthesized via Modified Electrochemical Atomic Layer Deposition, J. Am. Chem. Soc., 132 (36), 12619–12626, (2010). Suntola, T., Simpson, M., 1989. Atomic Layer Epitaxy, Chapman and Hall: New York
- Subramanian, P, S, 1997. "Computational Chemistry: Reviews of Current Trends". BOOK REVIEWS, 37, No. 6.
- Suntola, T., Simpson, M., 1989. Atomic Layer Epitaxy, Chapman and Hall: New York
- Tang, Y., Chen, Z., Jia, Z., Zhang, L., Li, J. 2005. "Electrodeposition ve characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films", *Mater. Lett.*, 59 434-438.
- Teng F., Yao W. Q., Zheng Y. F., Ma, Y. T., Teng Y., Xu, T. G., Liang, S. H., Zhu, Y. F. 2008. "Synthesis of flower-like CuO nanostructures as a sensitive sensor for catalysis", Sens. Actuators B, 134, 761.
- Villegas, I., Stickney, J.L. 1992. Preliminary Studies of GaAs Deposition on Au(100), (110), and (111) Surfaces by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy. Electrochem. Soc., 139, 686.
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. E., Muilenber, G. E. 1979. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Corporation Physical Electronics Division, USA.
- Wijesundera, R. P., Perera, L. D. R. D., Jayasuriya, K. D., Siripala, W., De Silva, K. T. L., Samantilleka A. P. & Darmadasa, I. M. 2000. "Sulphidation of electrodeposited cuprous oxide thin films for photovoltaic applications", Sol. Energy Mater. Sol. Cell, 61, 277-286.
- Wijesundera, R.P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., Siripala, W. 2006. "Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O ve Cu thin films", Thin Solid Films, 500, 241-246.
- Woll, C., Chiang, S., Wilson, R. J. H., 1989. Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. Physical Review B, 39(11), 7988.
- Xue, J., Liang, W., Liu, X., Shen, Q., Xu, B., 2012. "Crystallization behavior and formation mechanism of dendrite Cu2O crystals", CrystEngComm, 14, 8017–8022
- Yin, M., Wu, C. K., Lou, Y., Burda, C., Koberstein, J. T. 2005. "Copper Oxide Nanocrystals", JACS, 127, 9506-9511.
- Yu, Y. L., Zhang, J. Y. 2009. "Solution-phase synthesis of rose-like CuO", *Mater. Lett.*, 63, 1840-1843.
- Zarate, R. A, Hevia, F., Fuentes, S., Fuenzalida, V. M., Zúñiga, A. 2007. "Novel route to synthesize CuO nanoplatelets", J. Solid State Chem., 180 1464.
- Zhou, Y., Switzer, J. A. 1998. "Electrochemical deposition ve microstructure of copper (I) oxide films", Scr. Mater., 38, 1731-1938.
- Zhu J. W., Bi, H. P., Wang, Y. P., Wang X., Yang, X. J., Lu, L. D. 2007. "Synthesis of flower-like CuO nanostructures via a simple hydrolysis route", Mate. Lett., 61, 5236-5238.
- Zhu, W., Liu, X., Liu, H., Tong, D., Yang, J. and Peng, J., Coaxial Heterogeneous
- Zou, S., Weaver, M. J., 1998. J. Phys. Chem. B., 103, 2323.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Ordu'da doğdu. 2006 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik kimya bilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimi devam etmektedir.