

**POTANSİYEL KONTROLLÜ ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE  
HAZIRLANAN FARKLI İÇERİKLİ BAKIR OKSİT  
YARIİLETKENLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Serhat MERAL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN**

**Ocak 2017**

**T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POTANSİYEL KONTROLLÜ ELEKTROLİZ  
YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN FARKLI İÇERİKLİ  
BAKIR OKSİT YARIİLETKENLERİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Serhat MERAL**

**Enstitü Anabilim Dalı : Kimya**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN**

**Ocak 2017**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımın belirlenmesinden sonuçlandırılmasına kadar bilgi birikiminden faydalandığım, tecrübeleriyle beni yönlendiren, deneysel çalışmaların yapılması ve yorumlanması esnasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmaların tamamlanabilmesi için gerekli desteği veren, hem bilimsel anlamda hem de insani değerler bakımından örnek edindiğim değerli hocam Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN'a,

Zor zamanlarında bana gereken desteğini esirgemeyen değerli Bingöl Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarıma, özellikle Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a,

Çalışmalarında desteklerini esirgemeyen yüksek lisans arkadaşlarım Meral BALIK, Veysel BULUT ve Emel DEMİR'e,

Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar çalışanlarına,

Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: FEF.3.16.006),

Eğitimin boyunca her zaman yanımda olan gereken desteğini esirgemeyen aileme,

Çok teşekkür ederim.

**Serhat MERAL**

**Bingöl 2017**

# İÇİNDEKİLER

|   |     |
|---|-----|
| ÖNSÖZ.....  | ii  |
| İÇİNDEKİLER.....  | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....                            | v   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....   | vii |
| ÖZET.....   | x   |
| ABSTRACT.....   | xi  |
| <br>  |     |
| 1. GİRİŞ.....   | 1   |
| <br>  |     |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ.....   | 16  |
| <br>  |     |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....                                   | 23  |
| 3.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Materyaller.....     | 23  |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....                              | 23  |
| 3.1.2. Çalışmalarda Kullanılan Alet ve Cihazlar.....            | 23  |
| 3.1.3. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Materyaller..... | 33  |
| 3.1.3.a. Çözücü ve Elektrolit.....                              | 24  |
| 3.1.3.b. Çözeltiler.....  | 24  |
| 3.1.3.c. Elektrokimyasal Hücre.....                             | 25  |
| 3.1.3.d. Elektrotlar.....                                       | 25  |
| 3.1.3.e. Potansiyostat.....                                     | 29  |
| 3.2. Kullanılan Yöntemler.....                                  | 30  |
| 3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....                           | 30  |
| 3.2.2. UV-GB Spektroskopisi.....                                | 33  |
| 3.2.3. SEM ve EDX.....  | 34  |
| 3.2.4. XRD.....   | 35  |

|   |    |
|---|----|
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                  | 38 |
| 4.1. Elektrokimyasal Çalışmalar.....                          | 38 |
| 4.2. XRD Çalışmaları.....                                     | 39 |
| 4.3. SEM ve EDX Çalışmaları.....                              | 45 |
| 4.4. Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi..... | 45 |
| 4.7. Floresans Çalışmaları.....                               | 51 |
| <br>  |    |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....                                 | 59 |
| <br>  |    |
| KAYNAKLAR.....  | 62 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 66 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|               |                                 |
|---------------|---------------------------------|
| cm            | : Santimetre                    |
| CV            | : Dönüşümlü voltametri          |
| e             | : Elektronun yükü               |
| $E_g$         | : Bant aralığı enerjisi         |
| $E^0$         | : Standart elektrot potansiyeli |
| eV            | : Elektron volt                 |
| g             | : Gram                          |
| GW            | : Gigawatt                      |
| $I_{pa}$      | : Anodik pik akımı              |
| $I_{pc}$      | : Katodik pik akımı             |
| K             | : Kelvin                        |
| kHz           | : Kilohertz                     |
| kJ            | : Kilojoule                     |
| L             | : Litre                         |
| log           | : Logaritma                     |
| M             | : Atom veya molekül ağırlığı    |
| m             | : Metre                         |
| mA            | : Miliamper                     |
| mAh           | : Miliamper-saat                |
| mV            | : Milivolt                      |
| mL            | : Mililitre                     |
| $\mu\text{m}$ | : Mikrometre                    |
| n             | : Elektron sayısı               |
| nm            | : Nanometre                     |

|           |                                     |
|-----------|-------------------------------------|
| Pa        | : Pascal                            |
| ppb       | : Milyarda bir                      |
| s         | : Saniye                            |
| sccm      | : Standart kübiksantimetre-dakikada |
| T         | : Sıcaklık                          |
| UPD       | : Potansiyel Altı Depozisyon        |
| V         | : Volt                              |
| $\Omega$  | : Elektriksel direnç                |
| $\lambda$ | : Dalga boyu                        |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1.  | (a) İletken (b) yarıiletken (c) yalıtkanlarda enerji seviyeleri.....                           | 2  |
| Şekil 1.2.  | İki elektrotlu tipik bir elektrodepozisyon düzeneği.....                                       | 3  |
| Şekil 1.3.  | Üç elektrotlu elektrodepozisyon düzeneği.....  | 4  |
| Şekil 1.4.  | Silisyumun kristal yapısı (URL2 2016).....   | 5  |
| Şekil 1.5.  | Silisyum ve Germanyum atomu (URL3 2015).....   | 6  |
| Şekil 1.6.  | Silisyumun kovalent bağ yapısı (URL4 2016).....  | 6  |
| Şekil 1.7.  | N tipi yarıiletken (URL3 2015).....  | 7  |
| Şekil 1.8.  | P tipi yarıiletken (URL3 2015).....  | 8  |
| Şekil 1.9.  | Bakır (I) oksit (URL4 2015).....   | 13 |
| Şekil 1.10. | (a) Bakır (II) oksitin birim hücresi (b) CuO kristal yapısının parçası (URL8 2015).....        | 14 |
| Şekil 3.1.  | Çalışmalarımızda kullandığımız ultra saf suyu elde ettiğimiz saf su düzeneği .....             | 24 |
| Şekil 3.2.  | Bölünmemiş hücre gösterimi.....  | 25 |
| Şekil 3.3.  | Doygun kalomel elektrot (URL10 2015).....  | 26 |
| Şekil 3.4.  | Elektrot potansiyelin sıcaklıkla değişimi.....   | 27 |
| Şekil 3.5.  | Ag/AgCl referans elektrot .....  | 28 |
| Şekil 3.6.  | Platin karşıt elektrotlar .....  | 28 |
| Şekil 3.7.  | Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan potansiyostatın bileşenlerinin şematik gösterimi ..... | 29 |
| Şekil 3.8.  | Çalışmalarımızda kullandığımız potansiyostat sisteminin gösterimi....                          | 30 |
| Şekil 3.9.  | Dönüşümlü voltametri potansiyel (E), zaman (t) grafiği.....                                    | 31 |
| Şekil 3.10. | Çift ışık yollu spektrometre.....  | 33 |
| Şekil 3.11. | Çalışmalarımızda kullandığımız Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrofotometre.....               | 34 |



|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 3.12. | Çalışmalarımızda kullandığımız SEM ve EDX sistemi (JEOL JSM-6510).....   | 35 |
| Şekil 3.13. | Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.....   | 37 |
| Şekil 3.14. | Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı.....   | 37 |
| Şekil 4.1.  | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakırın tavlama yapılmadan alınan XRD difraktogramı.....                   | 39 |
| Şekil 4.2.  | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 125 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı..... | 40 |
| Şekil 4.3.  | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 150 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı..... | 40 |
| Şekil 4.4.  | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 175 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı..... | 41 |
| Şekil 4.5.  | 200 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı.....  | 41 |
| Şekil 4.6.  | 225 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı.....  | 42 |
| Şekil 4.7.  | 250 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı.....  | 42 |
| Şekil 4.8.  | 275 °C’de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı.....   | 43 |
| Şekil 4.9.  | 300 °C’de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı.....   | 43 |
| Şekil 4.10. | 325 °C’de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı.....   | 44 |
| Şekil 4.11. | 350 °C’de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı.....   | 44 |
| Şekil 4.12. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakırın tavlama yapılmadan alınan SEM görüntüsü.....                       | 45 |
| Şekil 4.13. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 125 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü.....     | 45 |
| Şekil 4.14. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 150 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü.....     | 46 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 4.15. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 175 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü.....  | 46 |
| Şekil 4.16. | 200 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 47 |
| Şekil 4.17. | 225 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 47 |
| Şekil 4.18. | 250 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 48 |
| Şekil 4.19. | 275 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 48 |
| Şekil 4.20. | 300 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 49 |
| Şekil 4.21. | 325 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 49 |
| Şekil 4.22. | 350 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü...   | 50 |
| Şekil 4.23. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanıp herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan (a), 125 (b), 150 (c), 175 (d), 200 (e), 225 (f), 250 (g), 275 (h), 300 (i), 325 (j) ve 350 °C (k) sıcaklıkta tavlansak üretilen malzemelere ait SEM görüntüleri..... | 50 |
| Şekil 4.24. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakırın tavlama yapılmadan alınan absorpsiyon spektrumu.....   | 51 |
| Şekil 4.25. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 125 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....  | 52 |
| Şekil 4.26. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 150 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....  | 52 |
| Şekil 4.27. | Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 175 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....  | 53 |
| Şekil 4.28. | 200 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....   | 53 |
| Şekil 4.29. | 225 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....   | 54 |
| Şekil 4.30. | 250 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....   | 54 |
| Şekil 4.31. | 275 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....   | 55 |
| Şekil 4.32. | 300 °C’de tavlansak malzemenin absorpsiyon spektrumu.....  | 55 |
| Şekil 4.33. | 325 °C’de tavlansak bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....  | 56 |
| Şekil 4.34. | 350 °C’de tavlansak bırakılan malzemenin absorpsiyon spektrumu.....  | 56 |

# POTANSİYEL KONTROLLÜ ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN FARKLI İÇERİKLİ BAKIR OKSİT YARIİLETKENLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO ve Cu<sub>2</sub>O/CuO içeren malzemeler, ısıtma işlemi temelli ekonomik bir elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Bakır temelli bu malzemeler XRD, SEM, EDX and UV-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edildi ve karşılaştırıldı. Üretim şartlarına bağlı olarak malzemelerin faz değişimleri ve hangi koşullarda hangi faz ya da fazların bulunduğu, detaylı olarak incelendi. Yapısal ve optik analiz sonuçları tüm aşamalarda birbiri ile uyumlu idi. Burada, yapıya oksijen ve bakır haricinde başka bir element veya safsızlık ilave etmeden, farklı bant aralığına sahip yarıiletkenler hazırlandı ve malzemenin bant aralığının geniş bir aralıkta değiştirilebildiği gösterildi. Sadece iki element içeren yarıiletken malzeme ile bileşimindeki element oranları ayarlanarak, farklı bant aralığına sahip malzemeler üretilebilir. Böylece, bakır oksit yarıiletkenlerinin kullanım alanları genişletilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, elektrokimya, faz geçişleri, bant aralığı.

# **INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COPPER OXIDE SEMICONDUCTORS WITH DIFFERENT CONTENT PREPARED BY CONTROLLED POTENTIAL ELECTROLYSIS METHOD**

## **ABSTRACT**

In this thesis study, the materials containing Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO and Cu<sub>2</sub>O/CuO have been prepared by an economic electrodeposition method based on the heat treatment. These materials based on copper have been characterized and compared using XRD, SEM, EDX and UV-Vis spectroscopy techniques. Based on the production conditions; phase changes of materials and, at which conditions which phase or phases are present, were evaluated in detail. The structural and optical analysis results were consistent with each other at all stage. Here, the compounds with different band gap were prepared without the addition of any element or impurity except from oxygen and copper; this showed that the band gap of the material can be altered in a wide range. The materials, which have different band gap, can be manufactured by using a semiconductor material containing only two elements and adjusting the element ratios in its compound. Thus, the areas of use of copper oxide semiconductors can be expanded.

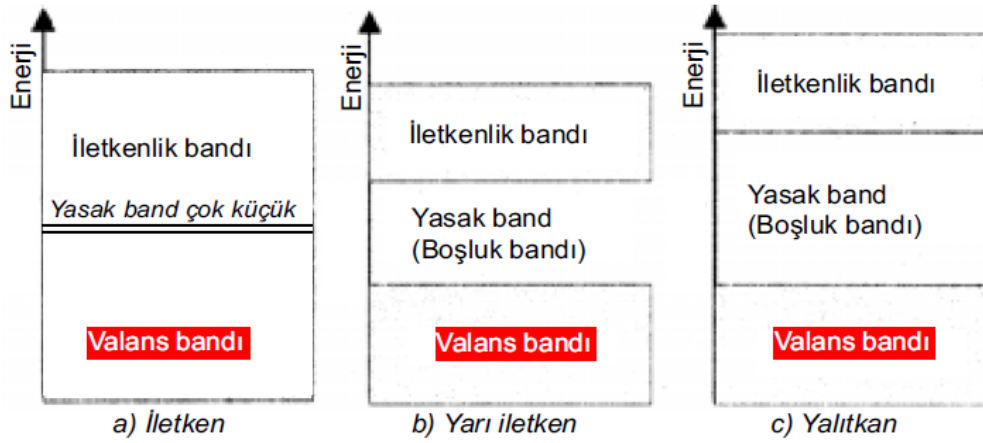
**Keywords:** Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, electrochemistry, phase transitions, band gap.

## 1. GİRİŞ

Yarıiletkenler; 1839 yılında Alexandre Edmound tarafından keşfedilmiştir. Alexandre Edmound aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürmüş ve bunlar arasında bir potansiyel fark olduğunu gözlemlemiştir. 1883 yılında Faraday, gümüş sülfatın direncinin sıcaklıkla azaldığını tespit etmiştir. 1920 yılında ise selenyum ve bakır oksit algılayıcıların kullanımı başlamıştır (Kuşcu ve Güven 2006). 1915'li yıllarda silikon detektörler, 1920'de ise selenyum ve bakır oksit detektörler kullanılmaya başlanmıştır. 1923 yılında Schottky'nin yayınladığı kuru redresörler teorisi, yarıiletkenlerin teorik incelemesinde ilk adım olarak kabul edilmektedir. İkinci Dünya Savaşı'na radar gereksinmelerinin bir sonucu olarak, yarıiletken diyotlar yeni bir gelişme alanı bulmuştur (Hamurcu 2014).

Yarı iletkenlerin direnci iletkenlerin direncinden yüksek, yalıtkanların direncinden düşüktür. Yarı iletkenlerin bazıları bileşik, bazıları elementtir. Bileşiklere örnek olarak çinko oksit (ZnO) ve bakır oksit ( $Cu_2O$ , CuO) verilebilir. Elementlere ise germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) verilebilir. Yarıiletkenler kristal yapıdadırlar, yani atomları belirli bir sistemle sıralanmıştır. Bu yapı tekli kristal (mono kristal) ya da çoklu kristal (poli kristal) olabilmektedir.

Bir maddeyi elektriksel bakımdan iletken hale getirebilmek için dışarıdan bir enerji uygulanması gerekir. Bu enerji miktarı üç ayrı enerji bandının oluşmasını sağlar. Bunlar, Şekil 1.1'de görülebileceği gibi "iletkenlik bandı", "yasak band" ve "valans bandı"dır. Herhangi bir atomun valans bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletkenlik bandına geçmesi için, bu iki band arasındaki yasak bandı geçmesi gerekir. Yarı iletken maddeler; ısı, ışık, manyetik vb. bir dış etki ile karşılaştığında iletken olurlar. Bu etki ortadan kalktığında tekrar yalıtkan hale dönebilirler (URL1 2015). Yarı iletken maddeler oldukça mükemmel kristal yapılarla hazırlanabilirler. Bu maddelerin bazıları laboratuvar koşullarında üretilirken bazıları doğada mevcuttur.



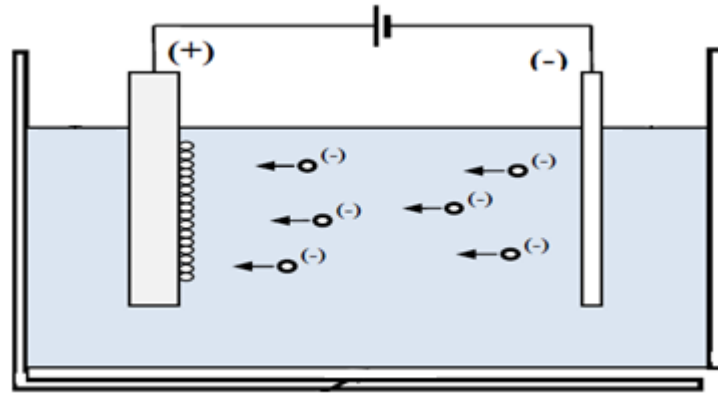
Şekil 1.1. (a) İletken (b) yarıiletken (c) yalıtkanlarda enerji seviyeleri

Yarıiletkenlerin üretilebildiği çeşitli yöntemler vardır. Fiziksel yöntemler, kısaca PVD denilen, vakumda kaplama yöntemleridir. Kimyasal yöntemler ise, kısaca CVD denilen, kimyasal reaksiyonlar sonucu başlangıç kaplama malzemesinin kimyasal formülünü değiştirerek kaplamanın yapıldığı yöntemlerdir. Islak kaplama yöntemleri, ıslak kaplama teknolojileri olarak kaplamaların taşıyıcıları üzerine viskoz sıvı olarak kaplandığı, kaplamaların ikincil işlemle ısıtılarak kurutulduğu ve daha sonra sıcaklığın artırılarak kaplama malzemesinin yoğunlaştırma sıcaklığında pişirildiği sol-jel ve kimyasal kaplama gibi teknolojilerdir. Elektrokimyasal depozisyon yöntemleri, sulu çözeltilerden katyon ve anyonların elektrokimyasal reaksiyon sonucunda istenilen substrat yüzeyinde yarıiletkenleri oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle kaplamanın yapıldığı yöntemlerdir. Bu yöntemler, elektrokimyasal mikrofabrikasyon diye genelleştirilebilecek bir dizi işlem gruplarından biri olup, kendisine alternatif diğer teknolojilere göre bazı avantajlara sahiptir.

Potansiyel Altı Depozisyon (UPD) temeline dayanan elektrokimyasal yöntemler, yaygın bir şekilde yığın (bulk) depozisyonunun gerçekleştiği Nernst potansiyelinin altındaki potansiyellerde meydana gelmektedir. UPD terimi genel olarak ise, Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı bir alttaş üzerinde bir metalin elektrokimyasal depozisyonu şeklinde tanımlanabilir. Otuzdan fazla metal çifti üzerinde çalışılan UPD özelliğinin aynı zamanda çok yaygın olduğu gözlenmiştir. Sınırlı bir yüzey prosesi olan UPD ile gerçekleştirilen elektrokimyasal sentezde film oluşumu üç boyutlu büyüme kinetiğine karşılık iki boyutlu olarak gelişir. Böylece yığın depozisyonda

düzensiz bir şekilde gelişen üç boyutlu film oluşumuna karşın, UPD’de film oluşumu düzenli tek bir tabakanın depozisyonuyla sınırlandırılır.

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki gelişmeler birçok alanda olduğu gibi ince film üretiminde de çeşitli değişimlere neden olmuştur. İnce filmler üzerinde yapılan araştırmalar 1950’li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemler denenerek yapılmıştır. İnce film elde etmede kullanılan ilk teknik elektroliz yöntemidir. İnce filmlerin elde edilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Filmler, kalınlıkları 10 nm ile birkaç  $\mu\text{m}$  arasında değişen kaplamalar olup, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmeleriyle hazırlanabilmektedir. Yarıiletken filmler kalınlıklarına göre kalınlığı  $1\mu\text{m}$  ve daha ince olanlar “ince film”, kalınlığı  $1\mu\text{m}$  den daha fazla olanlar ise “kalın film” olarak adlandırılır. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başlarına sağlayamadıkları birçok özellikten dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirlerdir.

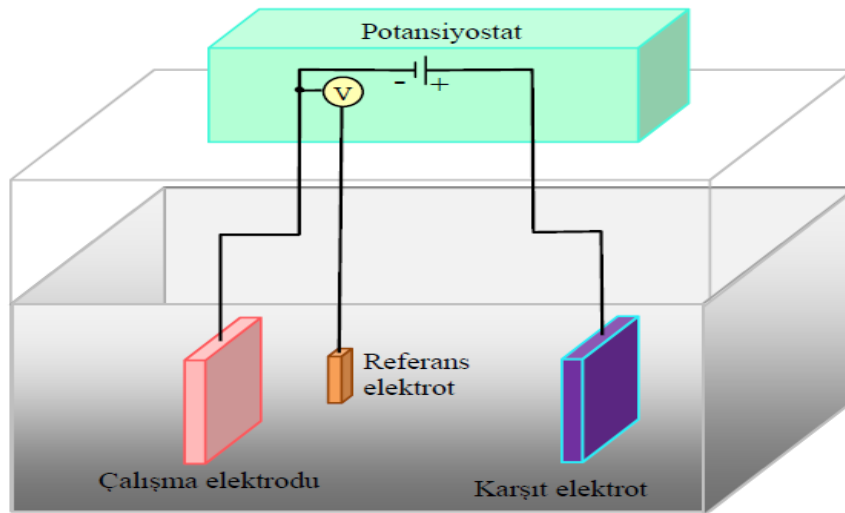


Şekil 1.2. İki elektrotlu tipik bir elektrodpozisyon düzeneği (Özdemir 2010)

Günümüzde elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikroelektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler dahil, yüksek uç kaplamaları ve iç bağlantılar, ince film magnetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır. Elektrokimyasal mikrofabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir doğruluk oranıyla yapılabilmesi nedeniyle, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde gittikçe artan bir şekilde rol oynamaktadır.

Asit, baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde meydana gelen olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrenin tipik şekli, Şekil 1.2’de verilmiştir.

Üç elektrotlu bir elektrokimyasal depozisyon sistemi Şekil 1.3’te verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır.



Şekil 1.3. Üç elektrotlu elektrodepozisyon düzeneği (Özdemir 2010)

Referans elektrot; sabit bir potansiyele sahiptir. Karşılaştırma amacıyla kullanılır. Ag/AgCl veya Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>’den yapılmıştır. Çalışma elektrotu; yüzeyinde çözültideki maddelerin indirgendiyi veya yükseltgendiyi elektrottur. Yardımcı (karşıt) elektrot; hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlar. Çalışma elektrotu ile çift oluşturur. Soy bir maddeden yapılır (Özdemir 2010).

Elektrokimyasal Depozisyonun sahip olduğu bazı avantajlar şunlardır:

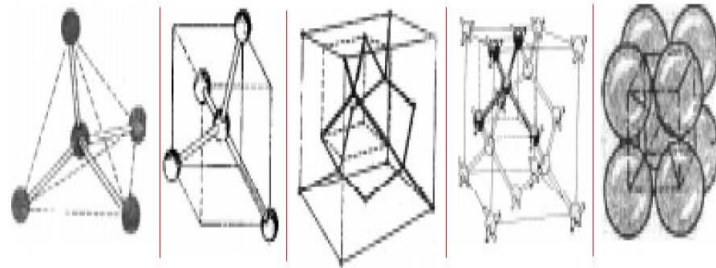
- ✓ Filmler alttabanlar üzerinde 100 °C sıcaklığın altında düşük sıcaklıklarda elde edilebilir.
- ✓ Film kalınlığı ve yüzey morfolojisi depolama parametreleri (pH, sıcaklık, çözelti konsantrasyonu ve depozisyon zamanı) ile kontrol edilebilir.



- ✓ Depozisyon sürecindeki oksijen fazlalığından dolayı lüminesans ile ilgili derin tuzak seviyelerinin oluşması engellenir. Bu nedenle stokiometrik yarıiletken film üretimi için uygundur.
- ✓ Düşük maliyetlidir.
- ✓ Yöntem diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çevreyi daha fazla korur (Yavuz 2012).

Günümüzde yarıiletken maddeler adına tarihsel açıdan önce germanyum daha sonra da silisyum gelmektedir. Silisyum en çok kullanılan madde halini almıştır. Bunun nedeni hem doğada çok bulunması hem de germanyum kullanılan durumlara göre daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı diyot ve transistör yapıları bilinmesini sağlamaktadır. Germanyum ve silisyum karakteristik yapı olarak birbirlerine benzemektedir. Dolayısıyla silisyumun incelenmesiyle germanyumunda hakkında da bilgi edinmiş olunur. Silisyum elementinin  $\text{cm}^3$  başına direnci  $1,6 \Omega/\text{cm}^3$ 'tür. Her iki maddede ısı ve ışıktan etkilenmektedir. Bunlara elektrik akımı uygulandığında bir akım değişimlerinin oluşması yarıiletken kavramının yerleşmesine ve gelişmesine neden olmaktadır.

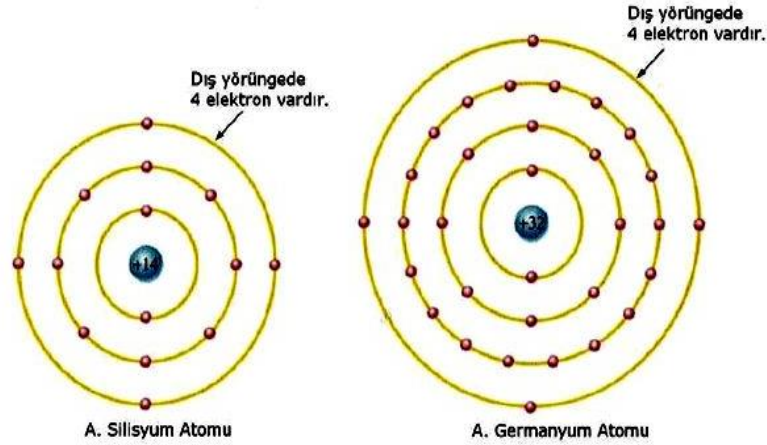
Silisyumun, atomik yapısı incelendiğinde kristalize bir yapıda olduğu görülür. İncelemeler sonucu; silisyumun atomik yapısının, periyodik olduğu görülmüştür. Atomların bu yapısının tümüne kristal, periyodik düzenine de örgü denir. Şekil 1.4'te silisyumun kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.4. Silisyumun kristal yapısı (URL2 2016)

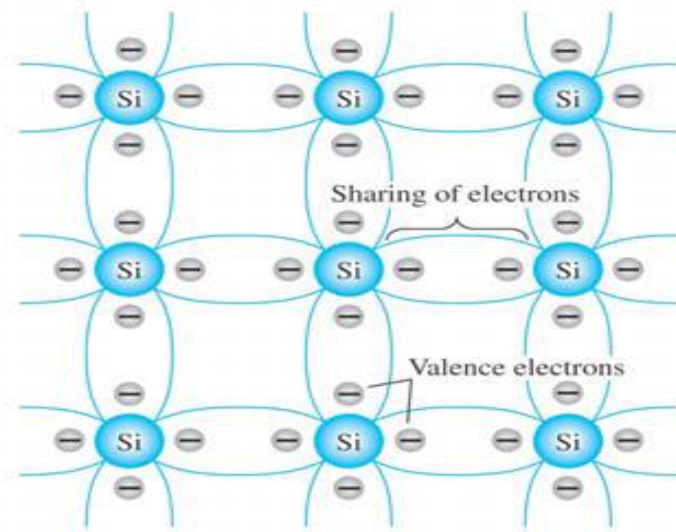
Germanyum ve silisyum kristali görüldüğü gibi 3 boyutlu elmas yapıya sahiptir. Aynı tipte kristal yapıda oluşan bu tip maddelere tek kristal yapı denir. Si ve Ge elementleri, bu özellikleri nedeniyle elektronik alanda kullanılmaya uygundur.

Bir atom temel olarak 3 elemana sahiptir. Bunlar; elektron proton ve nötrondur. Atomik yapıda proton ve nötron çekirdeği, elektronlar ise çekirdek etrafında sabit bir yörüngede dolaşır (Şekil 1.5). Ge'nin toplam 32 elektronu, Si'nin toplam 14 elektronu vardır. Son yörüngedeki elektron sayısı her ikisinde de 4'tür



Şekil 1.5. Silisyum ve Germanyum atomu (URL3 2015)

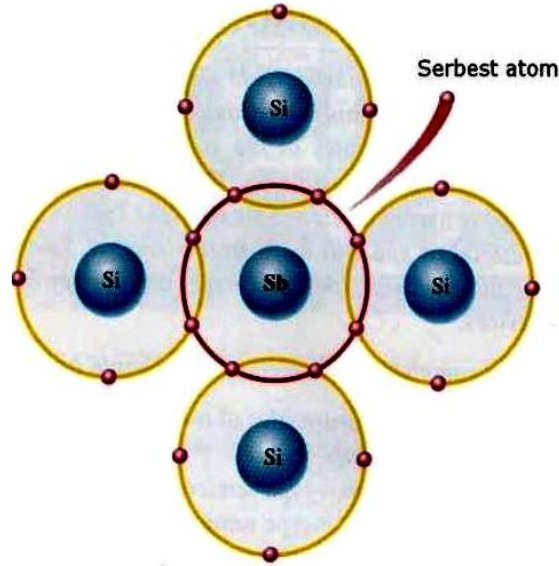
Bu 4 valans elektrondan her hangi birini uzaklaştırmak için gerekli olan potansiyel, yapıdaki her hangi başka bir elektronu uzaklaştırmak için gereken potansiyelden daha azdır. Her Si atomunun son yörüngesindeki 4 elektron diğer atomun son yörüngesindeki 4 elektronla kovalent bağ oluşturur (Şekil 1.6)



Şekil 1.6. Silisyumun kovalent bağ yapısı (URL4 2016)

Kovalent bağdaki elektronları, bağdan koparak serbest duruma getirmek için bir takım etkiler gerekir. Bunlar; doğal nedenler, foton şeklindeki ışık enerjisi, ortam ısısı gibi etkilerdir. Ortamın sıcaklığının artmasıyla kovalent bağları oluşturan serbest elektronlar, ısı enerjisi depolayarak serbest duruma geçer. Bundan dolayı elektron sayısında bir artış gözlenir. Serbest elektron sayısındaki bu artış iletkenliğin artmasına neden olur. Buna karşın maddenin elektrik direncinde azalma olur. Bu durum iletkenlerle karşılaştırıldığında zıt bir durum söz konusudur (URL5 2015).

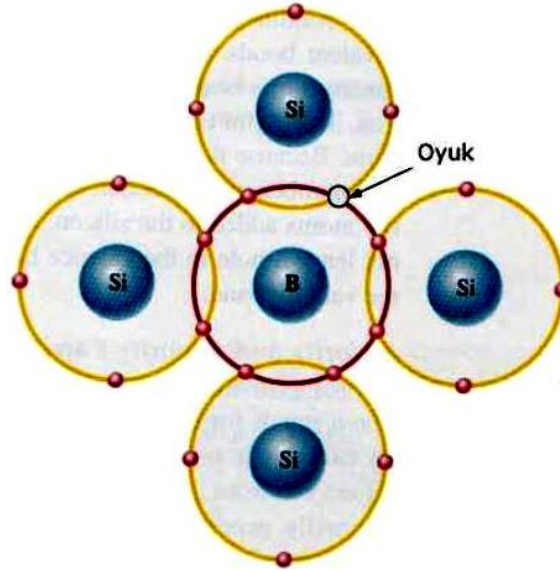
Kullandığımız yarıiletkenin n tipi olmasını istediğimizde periyodik tabloda belirtilen sütundan seçim yapılmaktadır. Antimon maddesinin atomlarının valans yörüngelerinde 5 adet elektron bulunur. Silisyum ile antimon maddeleri birleştirildiğinde antimon ile silisyum atomlarının kurdukları kovalent bağdan antimon atomunun 1 elektronu açıkta kalır(Şekil 1.7). Bu da birleşime negatif özelliğini kazandırır. N tipi madde bir gerilim kaynağına bağlandığında üzerindeki serbest elektronlar kaynağın negatif kutbundan itilip pozitif kutbundan çekilirler ve gerilim kaynağının negatif kutbundan pozitif kutbuna doğru bir elektron akışı başlar (URL3 2015).



Şekil 1.7. N tipi yarıiletken (URL3 2015)

Bor maddesinin de valans yörüngesinde 3 adet elektron bulunmaktadır. Silisyum maddesine bor maddesi enjekte edildiğinde atomların kurduğu kovalent bağlardan bir elektronluk eksiklik kalır. Bu eksikliğe oyuk adı verilir. Bu elektron eksikliği, karışıma

pozitif madde özelliği kazandırır. P tipi maddeye bir gerilim kaynağı bağlandığında kaynağın negatif kutbundaki elektronlar p tipi maddedeki oyukları doldurarak kaynağın pozitif kutbuna doğru ilerler. Elektronlar pozitif kutba doğru ilerlerken oyuklarda elektronların ters yönünde hareket etmiş olurlar. Bu kaynağın pozitif kutbundan negatif kutbuna doğru bir oyuk hareketi sağlar (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. P tipi yarıiletken (URL3 2015)

Son yıllarda hızla artış gösteren yaygın kullanım alanlarına sahip saydam iletken oksit filmlerinin üretilmesine ve fiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Saydam iletken oksit filmler görünür bölgede yüksek geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip yarıiletken malzemelerden meydana gelir. Bu elektro-optik özellikleri nedeniyle saydam iletken oksit filmleri elektrolüminesans devreler, güneş pilleri, sıvı kristal ekranları, gaz sensörleri ve detektörler gibi opto-elektronik devrelerde yaygın kullanım alanları bulmaktadır. Saydam iletken oksit olarak yüksek geçirgenlik ve iletkenliğe sahip kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ), indiyum oksit ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri çok sık tercih edilir.

N-tipi malzeme olarak  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  ve ITO gibi saydam iletken oksitler pek çok opto-elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin yanı sıra p-tipi iletkenliğe sahip saydam iletken oksitler de bulunmaktadır ve bunların en bilindik olanları  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuGaO}_2$  ve  $\text{SrCuO}_2$ 'dir. P-tipi saydam iletken oksit diyotlar, ışık

yayan diyotlar ve transistörler gibi p-n eklem tabanlı oksit aygıtlar için umut verici malzemelerdir.

Bakır (Cu), atom numarası 29, yoğunluğu 8,95 olan, 1084 °C'ye doğru eriyen, doğada serbest veya birleşik olarak bulunan, ısı ve elektriği iyi ileten, kolay dövülür ve işlenir olduğundan eski çağlardan beri türlü işlerde kullanılan elementtir. Bakırın rengi kızıla yakın kahverengidir (URL8 2016).

Bakırın oluşturduğu bazı birleşikler:

- ✓ Bakır I Oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) : Kuprit olarak bilinir. Sahip olduğu kırmızı renkten dolayı cam gibi maddeleri renklendirmek için kullanılır.
- ✓ Bakır II Oksit ( $\text{CuO}$ ) :Siyah renkli olmasına rağmen bakır II hidroksit amonyakta çözünmek suretiyle camlara yeşil rengi vermek için kullanılır.
- ✓ Bakır I Klorür ( $\text{CuCl}$ ) : Hidroklorik asitte çözünerek karbonmonoksidi soğurabilir ve kristal yapıya beyaz renge sahip bir toz görünümündedir.
- ✓ Bakır II Klorür ( $\text{CuCl}_2$ ) :Susuz kalsiyum sülfat yapısında kayaç görünümünde sarı renkli halde bulunur. Çözünen iyonlarının su ile çevrilmesi neticesinde de yeşil iğne şeklinde kristalleşmeye uğrar.
- ✓ Bakır Sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) : Önemi en yüksek olan bakır tuzudur. Eskimiş bakırlar kavru olarak sülfürik asitte çözülür bu işlemden sonra madde mavi bir kristalimsi şekil kazanır. Eğer istenilirse elde edilen maddeye su kaybı yaşatılıp veya yeniden su kazandırmak suretiyle cismin mavi rengi kazandırılıp kaybettirilebilir. Rengin değişkenliğinden dolayı çoğu zaman koyu renkli boyaların temel maddesini teşkil eder. Özellikle siyah ve mor renkte. Diğer bir kullanım alanı da antiseptik özelliği sebebiyle bazı deri hastalıklarının tedavisinde kullanılır.

Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliğinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (URL9 2016). Bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta ve suda bulunur. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır.

Bakır ayrıca doğada bitkilerde ve hayvanların vücudunda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde 1,5 gram kadar depolanır. Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bilinen tüm canlılar için olmazsa olmaz bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur. Bakır veya bakır bileşikleri hemen daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısı ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar veya suda bulduklarında filtrasyon işlemiyle kolayca sudan uzaklaştırılabilirler. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen formdur ve asıl olarak sağlığı etkileyen bakır budur.

Bakır, yer kabuğunda ortalama % 0,01 mertebesinde bakır bulunur, en çok bulunan elementler sıralamasında bakır 25 nci sırada yer almaktadır. Magma tabakasından yukarıya, yerkabuğuna doğru sıvı sızması sonucu ağır metal sülfürleri ayırır, en çok rastlanan kalkopirit minerali de,  $CuFeS_2$  (%34,6 Cu), primer olarak bu şekilde oluşmuştur. Kızgın doğal buharların ya da sülfürlü mineraller üzerine sızan doğal sülfat çözeltilerinin kimyasal etkisi ile oksitlenme ve redüklenme sonucu sekonder olarak oksitli bakır mineralleri ve metalik bakır (nabit bakır) oluşur. Bu nedenle birçok maden yatağında üstteki oksitli bakır mineralleri alınarak derine inildikçe sülfürlü cevherlere ulaşılır. Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin yaklaşık % 85' i sülfürlü, % 15' i oksitli minerallerdir. 200 civarında mineralin bakır ihtiva ettiği, bunlardan 30-40 kadarının doğada daha yaygın bulunduğu bilinmektedir.

Bakırın insanlar tarafından kullanılması çok eski çağlarda başlamıştır. İnsanlar, bakır günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanmış, uygarlıkla birlikte bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi  $13 \times 10^6$  tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg civarındadır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg arasında değişmektedir. Bakırın yerine kullanılacak birçok ikame maddesi gündeme gelmiştir. Alüminyum, plastik, fiber-optik gibi malzemeler bakır yerine kullanılmış, ancak bakıra duyulan talepte azalma olmamış, bakır talebinde belirli oranda sürekli bir artış gözlenmiştir (URL8 2016).

P-tipi iletkenlik gösteren saydam iletken oksitlerin en önemlilerinden birisi bakır oksitlerdir. Bakır oksit filmleri I-VI grup bileşiği olup,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  olmak üzere iki genel bileşik halinde oluşur (Bulut 2015). Metalik bakır,  $\text{CuO}$  ve  $\text{Cu}_2\text{O}$  farklı yarıiletken yapılara sahiptir.  $\text{CuO}$  elektriksel olarak nötr davranıp  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmi içindeki elektriksel aktif bakır iyon boşluklarının yerini alırken,  $\text{Cu}_2\text{O}$  bakır boşluklarından dolayı p-tipi iletkenlik göstermektedir.  $\text{CuO}$ 'ın  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'ya kolay redüksiyonu ve  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun yüksek stabilitesi,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'deki oksijen bağ enerjisinin  $\text{CuO}$ 'dekinden çok daha yüksek olmasına bağlıdır. Bununla beraber  $\text{CuO}$ , 1,5 eV gibi daha küçük bir bant boşluğuna sahip olmasından dolayı,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'dan daha yüksek solar absorpsiyona sahiptir.  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 2 eV bant aralığına sahip p-tipi yarı iletkenidir (Yeşilçubuk 2002).

Bakır (II) oksit ( $\text{CuO}$ ) atom ağırlığı 79,57 g/mol, yoğunluğu  $6,40\text{g/cm}^3$ , ergime sıcaklığı  $1026\text{ }^\circ\text{C}$  olan bir metal oksittir.  $\text{CuO}$ 'nun kristal yapısı monoklinik kristal sistemindedir. Bir geçiş metal oksidi olan  $\text{CuO}$  dar bant aralığına ( $E_g=1,41\text{ eV}$ ) sahip p-tipi yarı iletken bir malzemedir. Su içinde çözünmeyen  $\text{CuO}$  mineral asitlerinde, sıcak formik asitte veya asetik asitte hızlıca çözünürken amonyak çözeltilerinde yavaşça çözülür. Son yıllarda  $\text{CuO}$  nanopartikülleri gösterdikleri farklı özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Kristal boyuttaki düşüş ile birlikte nano boyutlu bakır oksit hacimsel hallerinden farklı olarak üstün özellikler göstermektedirler. Yüksek ara yüzey alanı, aşırı aktif yüzey, olağan dışı optik, elektrik, elektronik ve katalitik özellikler bu partikülleri cazip hale getirmiştir.

P-tipi yarı iletken olan  $\text{CuO}$ , katalizörler, gaz sensörleri ve fotovoltaik hücreler için önemli işlevsel bir malzemedir. Elektronik ve manyetik özelliklerinden ötürü  $\text{CuO}$  yüksek sıcaklık süper iletken malzemelerinin temel bileşenlerinden biridir ve bu nedenle oldukça ilgi çekmektedir. Yapılan çalışmalarda  $\text{CuO}$ 'ın kristalin boyutu çok küçük nanoboyutlara ulaştıkça bilinenin aksine çok farklı manyetik özellikler gösterdiği belirtilmiştir. Bakır oksit partiküllerine olan bu yoğun ilgi,  $\text{CuO}$  nanopartiküllerinin üretimini teşvik etmiş ve birçok üretim metodun gelişmesine olanak sağlamıştır (Gençer 2009). Farklı bakır oksit yapılarını metalik bakırın termal oksidasyonu, elektroliz, kimyasal oksidasyon ve sıçratma teknikleriyle elde etmek mümkündür.

Bakır (I) oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) bakırın en önemli oksitlerinden biridir. Kırmızı renkli olup molekül ağırlığı 143,09 g/mol, yoğunluğu  $5,75 \text{ g/cm}^3$ , yasak enerji bant aralığı 2,0 ile 2,4 eV arasındadır ve direk bant geçişine sahiptir. Kristal yapısı kübik olup örgü sabiti  $4.27 \text{ \AA}$  dır ve p-tipi elektriksel iletkenlik gösterir (Çam 2012).

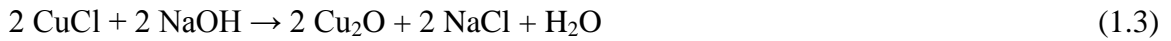
Bakır (I) oksit birçok yöntemle üretilebilir. En basiti, bakır metalinin oksitlenmesidir (Eşitlik 1.1).



Su ve asitler gibi katkı maddeleri bu işlemin verimini etkilediği gibi oksidasyonu daha da ileriye, bakır (II) oksitlere kadar götürür. Bakır (I) oksit ayrıca, bazik bakır (II) çözeltilerinin kükürt dioksit ile indirgenmesiyle de ticari olarak üretilir (Eşitlik 1.2).

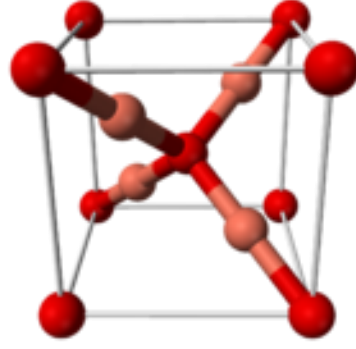


Küproz klorürün sulu çözeltisi bir bazla reaksiyona girerse bakır (I) oksiti verir (Eşitlik 1.3).



Her durumda, bakır (I) oksitin rengi üretim işlemin ayrıntısına bağlı olarak son derece duyarlılık gösterir. Bakır (I) oksit oluşumu şekerlerin indirgenmesine yönelik olan Fehling testi ve Benedict testinin temelini oluşturur. Bu şekerler bakır (II) tuzlarının bazik çözeltilerini, kıpkırmızı bir  $\text{Cu}_2\text{O}$  çökeltisini vererek, indirger. Gümüş kaplı bakır parçaları üzerindeki gümüş tabakası gözenekli olduğunda ya da zarar gördüğünde neme maruz kalan bakır parçaları üzerinde bakır (I) oksit oluşur. Korozyonun bu türü kırmızı veba olarak tanınır. Bakır (I) oksit ayrıca bir bakır amonyak kompleks tuzunun hidrojen peroksit ile reaksiyona sokulmasıyla da hazırlanabilir. Bakır (I) oksit diamanyetiktir. Koordinasyon küreleri yönünden, merkezdeki bakır çift olarak bulunurken oksitler tetrahedral yapı halindedir (Şekil 1.9).  $\text{Cu}_2\text{O}$  nemli havada bakır (II) oksitte ayrışır (URL5 2015).





Şekil 1.9. Bakır (I) oksit (URL4 2015)

Bakır (II) oksit (CuO), zehirli olmayan, doğada bol miktarda bulunabilen ve üretim maliyeti düşük, kahverengi veya siyaha yakın oldukça koyu bir renge sahip parlak bir katıdır ve p-tipi bir yarıiletken malzemedir. CuO ince film heteroeklem güneş pillerinde, elektronikte ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır (Karabat 2014).

Bakır (II) oksit, bakır metalinin hava içerisinde ısıtılmasıyla elde edilebilir (Eşitlik 1.4).

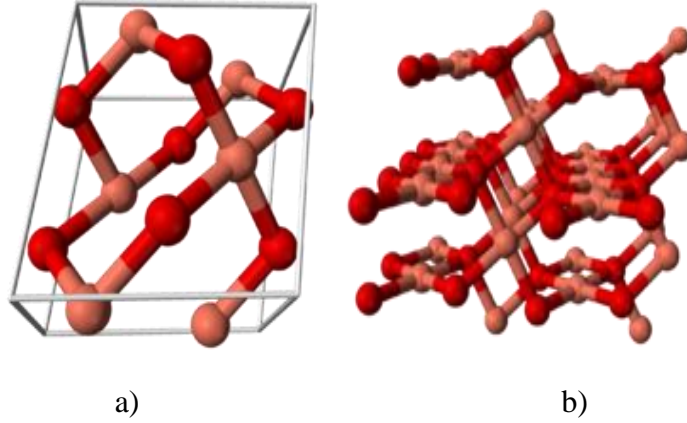


Bu reaksiyonda bakır (I) oksit de oluşur. Bu yüzden saf bakır (II) oksit bakır(II) nitrat, bakır (II) hidroksit ya da bakır (II) karbonatın ısıtılmasıyla elde edilir (Eşitlik 1.5-7).



Bakır (II) oksitin hazırlanması için bir laboratuvar yöntemi de bakır anot kullanılarak, orta gerilimde sodyum bikarbonat içeren suyun elektrolizine dayanır. Elde edilen bakır hidroksit, bazik bakır karbonat ve bakır karbonat karışımı toplanır ve ısıtılarak bakır (II) oksit elde edilir.

Monoklinik kristal sistemine ait olan bakır (II) oksitin kristalografik nokta grubu  $2/m$  ya da  $C2h$ 'dir. Birim hücresinin uzay grubu  $C2/c$  ve örgü parametreleri  $a = 4,6837$ ,  $b = 3,4226$ ,  $c = 5,1288$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,54(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ 'dir. Bakır atomu, yaklaşık bir kare düzlem konfigürasyonu konumunda 4 oksijen atomu tarafından koordine edilmektedir (Şekil 1.10) (URL8 2015).



Şekil 1.10. (a) Bakır (II) oksitin birim hücresi (b) CuO kristal yapısının parçası (URL8 2015)

$Cu_2O$  ve  $CuO$  yarıiletkenlerinin birçok kullanım yerleri vardır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

- ✓ Fotovoltaik güneş piller
- ✓ Isısal dönüştürücüler
- ✓ Elektrot olarak lityum pilleri
- ✓ Yarıiletken diyotlar
- ✓ Transistörlerin yapımı (Çam 2012)

Bakır oksit yarıiletkenlerinin üretilebildiği çeşitli yöntemler vardır. Ancak, elektrodepozisyon yöntemi, film kalınlığının ve yüzey morfolojisinin depozisyon parametreleri (pH, sıcaklık, çözelti konsantrasyonu ve depozisyon zamanı) ile kontrol edilebilmesi, stokiometrik film üretimi için uygun olması, düşük maliyetli oluşu ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çevreyi daha fazla koruması gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmiştir.

Bu çalışmada, çeşitli bakır içerikli malzemeler, ekonomik bir elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Bakır temelli bu malzemeler XRD, SEM, EDX and UV-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edildi ve karşılaştırıldı. Üretim şartlarına bağlı olarak malzemelerin faz değişimleri ve hangi koşullarda hangi faz ya da fazların bulunduğu, detaylı olarak incelendi. Farklı bant aralığına sahip yarıiletkenler hazırlandı ve malzemenin bant aralığının geniş bir aralıkta değiştirilebildiği gösterildi.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Oldukça yüksek düzeyde formaldehite duyarlı gaz sensörleri CuO nanoküplerden üretilmiş ve bu malzemeler çeşitli yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir (Lee et al. 2014). Cu<sub>2</sub>O nanoküpler ıslak, kolay ve kütle-üretilebilir poliol işlemi ile hazırlanmıştır. CuO nanoküpler hava koşullarında ısı oksidasyonu kullanılarak okside edilerek hazırlanmıştır. CuO nanoküp gaz sensörleri sonra başarılı bir şekilde silikon yüzeyde üretilmiştir. Hassasiyet, tekrarlanabilirlik, doğrusallık ve geri kazanımı gibi HCHO gazına tepki özellikleri farklı çalışma sıcaklıklarında (250-350 °C) keşfedilmiştir. Sentezlenen nanoküplerin tek dağılımlı olduğu ve ortalama kenar boyutları yaklaşık 90 nm ve ortalama gözenek boyutları yaklaşık 52 nm olarak gözlenmiştir. Bu uygun bir duyarlılık ve hızlı bir yanıt göz önüne alındığında, gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı 300 °C olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sıcaklığında CuO nanoküp gaz sensörleri, yüksek HCHO gazına tepki göstermiştir. Milyon başına 0,05-3 (ppm) arasında bir HCHO gaz konsantrasyon aralığında, logaritmik özellik taşır. Gaz sensörleri, mükemmel tekrarlanabilirlik ve 250 °C 6 ppb'de çok düşük bir limit (300 °C'de 800 ppb (milyon başına parça) ile % 1,17 arasında değişim katsayısı) göstermiştir. Ayrıca, kapalı ortam havasında C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ve HCHO gibi mevcut olan test gazları arasından, CuO nanoküp gaz sensörleri 300 °C'de HCHO gazına en sert tepkiyi göstermiştir. Bu araştırma okside CuO nanoküpleri kullanarak bir HCHO gaz algılama için alternatif bir platform olabileceğini göstermiş ve kütle üretilebilir poliol işlemi kullanarak gelişmiş formaldehit algılama malzemelerin geliştirilmesi için yeni bir yol açmıştır.

Bakır oksit (CuO) nanotel dizileri basit ve düşük maliyetli ısı oksidasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir (Zhao et al. 2015). CuO nano tellerin optik özellikleri oda sıcaklığında (NWS) ve (PL) fotoluminesans ölçümleri ile incelenmiştir. CuO NW'larının genellikle sadece düşük sıcaklıklarda görünen birkaç kusurları ve açık pozisyonlar ilgili emisyon bantları görünür. Mavi-yeşil ışık emisyon civarında 403, zirveleri ile 474 ve 489 nm CuO NWs elde edilir. Buna ek olarak, CuO PL çalışmaları oda sıcaklığında üç emisyon

duruklarına sahip olup bunlar yaklaşık 713, 735 ve 758 nm kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede ortaya çıkmıştır. Çalışma, CuO NWs optik özelliklerini ve CuO tabanlı fotoğraf-elektronik cihazların tasarımını anlamaya çalışmaktadır.

Mikrodalga ışınlama yöntemi ile CuO nanokristalleri hazırlanmıştır (Tran and Nguyen 2016). Uygun yüzey aktif maddelerin yardımıyla, tek biçimli ve boyutlu CuO nanopartiküller başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan nano ürünlerinin örnekleri her biri iyi ve kaliteli sonuçlar vermiş olup, X ışını kırınımı (XRD), Raman saçılımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi farklı teknikler ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte, Raman bazı noktalarda Cu<sub>2</sub>O ve Cu(OH)<sub>2</sub> gibi safsızlık fazlarına atfedilen sonuçlar gösterdi. Örnekleri lazerle tavlama yaparak bu evreleri saf CuO dönüştürmek için iyi bir yöntemdir. Raman Spektroskopisi ile faz geçişi izlendi. Lazer tedavisi işleminden sonra Raman spektrum örneklerin nano-ürün tek fazlı ve CuO nano kristal kalitesini açıkça geliştirilmiş olduğunu gösterdi.

Bakır oksit (CuO), iyi bir güneş spektral emilimine imkan vermek için güneş hücreleri için gereken 1,4 eV doğru enerji boşluğuna yakın 1,5 eV bir bant boşluk enerjisine sahip olan bir p-tipi yarı iletkenidir (Siddiqui et al. 2016). Bakır oksitin mevcut yapıları emici olarak nano tanecik optik özellikleri göstermiş ve büyüme mekanizmasına ilişkin sistematik bilgiler vermiştir. CuO nano tanecik yüzey aktif madde olarak heksamine kullanılarak basit bir tek-aşamalı sulu kimyasal yolla hazırlanabilir. Hazırlanan numune XRD-Rietveld analizi, TEM-SAED desenleme ve FESEM element haritalama spektroskopisi ile karakterize edildi. Tüm karakterizasyon sonuçlarında elde edilen nano tanecikli kristal tek fazlı CuO monoklinik yapısı vardır. FT-IR ve Raman spektrumu monoklinik kafes tenorite faz örtülü yapısını onaylar. Cu-O titreşim modları CuO Raman zirvelerinde alt dalga sayıları doğru kayması CuO nano tanecik güneş pili uygulamaları için takdire değer malzeme olduğunu gösterir. IR bölgelerinde optik soğurma basit yük değişimi ve CuO nano tanecik ışık tutma kapasitesine karşılık gelen tercih bant boşluk enerjisine ve düşük yoğun fotoluminesans emisyonları yansıttı. Sentezlenen CuO nano tanecikler yüksek absorban güneş hücreleri bir emici malzeme olarak kullanılabilirliğini ve uygulanabilirliğini gösterir.

Cu<sub>2</sub>O nano küpleri fotokimyasal sonikasyon sırasında pH 11’de polivinilpirolidon ve askorbik asit varlığında bakır sülfat ultrason ışınlama sonucunda kolay aşamalı sentez yöntemi ile hazırlanmıştır (Kaviyarasan et al. 2016). Akustik kavitasyon oluşturulan radikaller ve CuSO<sub>4</sub> arasındaki reaksiyon ile Cu(OH)<sub>2</sub> üretildi ve daha sonra ara ürün askorbik asit ile tepkimeye sokuldu, Cu<sub>2</sub>O nano küpler üretildi. Ürünler FT-IR, XRD, HRTEM, AFM ve parçacık boyutu analiz cihazı ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan Cu<sub>2</sub>O nano küpler luminol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin mevcudiyetinde kemilüminesans artırılması için çok etkili olduğu tespit edilmiştir.

Üç boyutlu (3D) yıldız biçimli Cu<sub>2</sub>O kristalleri, nanopiramid eklenerek aşamalı bir şekilde, hızlı ve kolay elektrokimya yaklaşımı kullanılarak oda sıcaklığına yakın sulu çözeltilerden F-katkılı SnO<sub>2</sub> kaplı cam (FTO) yüzeylerde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Mao et al. 2012). Kombine X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışını ile indüklenen Cu LMM Auger çalışmaları, örneklerin sadece yüzey üzerine Cu<sub>2</sub>O oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Cu<sub>2</sub>O yıldızları foto elektrokimyasal hücrede Cu<sub>2</sub>O nanopartiküller üzerinde üstün fotoakım performansı sergilemiştir. Buna ek olarak, Cu<sub>2</sub>O numuneleri iyi fotoakım özellikleri ile su parçalama işleminde kullanılabilir.

Flüor katkılı kalay oksit (FTO) elektrotlar üzerinde Cu (I = Cl, Br) çöktürerek ince filmler hazırlanmıştır (Emin et al. 2014). CuO ince filmler hazırlamak için ilk kez elektrokimyasal üretilen Cu ince filmler ara maddeler olarak kullanıldı. 380 °C üstündeki sıcaklıklarda, bu şekilde hazırlanan Cu ince filmlerin kalsinasyonu ile fotoelektrokimyasal (PEC) çalışmalarında kullanılan CuO ince filmler üretildi. Kaydedilmiş en yüksek fotoakım yoğunluğu  $-1,3 \text{ mA/cm}^2$ ’de  $-0.55\text{V}$ ’tur (Ag/AgCl’e karşı). Sulu çözelti içinde 460 °C’de kalsine CuO numuneden elde edilmiştir. Literatürde iddia edildiği gibi burada korozyondan oluşumu, Cu<sub>2</sub>O ve Cu fazlarından değil, su bölme işlemin korumasız CuO elektrotun fotoakımından kaynaklandığını gösterdi. Buna ek olarak, elektrokimyasal empedans spektroskopisi CuO filmler düz bantlı potansiyelleri elde etme olanağı sağladı.

Bakır oksit (Cu<sub>2</sub>O)/azaltılmış grafın oksit (RGO) kompozitleri, bakır asetat adsorbe grafın oksit (GO), etilen glikol varlığında ön-maddeler olarak kullanılarak indirgenme sonucunda levha şeklinde hazırlandı (Wang et al. 2014). Levhalar olarak sentezlenmiş

nanokompozitler X-ışını difraksiyonu (XRD), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), Fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi (UV), floresans spektroskopisi (FL) ve elektrokimyasal empedans dönüşümü spektroskopisi (EIS) ) ile karakterize edilmiştir. Grafen levhalar 200 nm ortalama çapı küresel Cu<sub>2</sub>O parçacıklar tarafından dekore edildi. Bu tür bir kombinasyon Cu<sub>2</sub>O parçacıkları yığılmaları hafifletmekte ve aynı zamanda grafenin yeniden düzeltilmesini sınırlamaktadır. Cu<sub>2</sub>O/RGO foto-katalitik faaliyetleri üzerine bir ön çalışma olarak sentezlenmiş nanokompozitler daha iyi foto-katalitik aktivite göstermiştir. Yürütülen Rodamin B boya ve simüle güneş ışığı aydınlatma altında fotoelektrik bozulması da dahil olmak üzere Cu<sub>2</sub>O partikülleri ile CO<sub>2</sub> fotodegradasyon verimliliği yaklaşık %52, metanol verimi yaklaşık %53 arttı. RGO ve Cu<sub>2</sub>O için gelişmiş fotoelektrokatalitik faaliyetleri özgül yüzey alanı ve artan reaksiyonlara ve geçerli yük transferine atfedilmiştir.

Elektrokimyasal yol ile Cu metalinin öncülüğünde nano-filiz özelliklerine sahip CuO ince filmler sentezlendi (Mukherjee et al. 2011). Yapısal karakterizasyon, tavlanmanın etkisi ile (30 dakika boyunca 600 °C'de havan içerisinde) nano-filiz yapısının değişerek Cu ve CuO için kübik faz oluşumunu gösterdi. X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-Vis, Fotoluminesans (PL) ve Raman ile filmlerin analizleri yapılmıştır. Atık su ıslahında potansiyel bir uygulama bulmak için, hazırlanan CuO filmlerinin foto katalitik etkinliği Rose Bengal (RB) boya bozulmasının ölçümüyle belirlenmiştir.

Bakır oksit (Cu<sub>2</sub>O) nanopartikülleri, ultrason destekli sentezi için bir adım olarak, gliserol kullanarak katkısız çözücü sürdürülebilir bir proses olarak geliştirilmiştir (Bhosale and Bhanage 2016). Gliserol, promotör, indirgeyici ajan ve kapatma ajan olarak nanoparçacık sentezinde birden fazla rol oynar. Elde edilen Cu<sub>2</sub>O nanopartiküller kristal yapısını ve şeklini belirlemek için karakterize edildi. Cu<sub>2</sub>O nanopartiküller XRD, TEM, HRTEM, EDS, FT-IR, XPS, BET yüzey alanı ve TGA teknikleri yardımı ile karakterize edilmiştir. Bu, Cu<sub>2</sub>O nanopartiküllerin sentezi için basit, ucuz ve serbest bir yöntem olup ayrıca, aril halojenür ve aromatik amin ile birleştirme reaksiyonu için hazırlanan Cu<sub>2</sub>O nanopartiküllerin katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Elektrokimyasal depozisyon ile flüor katkılı kalay oksit (FTO) alt tabaka üzerinde Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin gelişimi incelendi (Kim et al. 2014). pH 11’de Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin tercihli büyüme gerçekleştirdiği görüldü. pH 11 değerinde yapılan Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin, morfolojik, yapısal, foto elektrokimyasal ve optik özelliklerine tavlama sıcaklıkları etkisini incelendi. Tavlama süreleri incelendiğinde tercih edilen yönelimin (1 1 1) olduğu ve bu filmlerin daha yüksek fotoakım yoğunluğu gösterdiği belirlendi. Cu<sub>2</sub>O ince filmlerinin foto elektrokimyasal özelliğinin daha çok kristal yapısına ve morfolojisine bağlı olduğu saptanmıştır.

Elektrodepozisyon ile bir p-Cu<sub>2</sub>O/ZnO/AZO esnek heteroeklem güneş pili, plastik altlık üzerine ZnO/Al maddelerini püskürterek Cu<sub>2</sub>O ince film elektro imalatı gösterildi (Abdelfatah et al. 2015). Biriktirme Layer Atom (ALD) tampon katmanı olarak 5 nm ZnO eklemek için istihdam edilmiştir. Heteroeklem güneş pili Raman Spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edildiğinde Cu<sub>2</sub>O ince film için piramit şekli ve fonon modları gösterir. Akım-voltaj (J-V), kondansatör-voltaj (CV) ve dış kuantum verimlilik (EQE) ölçümleri, heteroeklem özelliklerini anlamak için yapılmıştır. Güneş pili cihazı bir güç konversiyon randımanı sergiler. Güneş pili aygıtı, Voc = 300 mV bir açık devre gerilimi ile  $0,897 \pm 0,005\%$  bir güç dönüşüm verimliliği sergileyen, kısa devre akım yoğunluğu  $J_{sc} = 6,819 \pm 0,048 \text{ mA cm}^{-2}$  ve OF dolgu faktörü =  $0,439 \pm 0,006$  olan değerlere sahiptir. Birleşme noktasında alıcı dahili potansiyel değeri ve C-V ölçümü sırasıyla 0,37 V ve  $6,67 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$  olarak belirlendi.

Aşamalı gözenekli CuO nanotel demeti (NWB) bir yönlendirici madde olarak poliakrilamid (PAM) ile termal dönüşüm yöntemiyle birleştirilerek çökelti elde edilmiştir (Ba et al. 2016). Ürün morfolojilerine etkileyen faktörler serisi ve kontrol deneyleri yapılarak CuO NWB oluşum mekanizması önerilmiştir. Optik ve gaz algılama özellikleri, sırasıyla farklı ortamlarda UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ve fotoluminesans (PL) spektrumları yardımıyla incelenmiştir. Glikoz doğru CuO modifiye elektrodun elektrokimyasal algılama özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve amperometri teknikleri ile incelenmiştir. Sonuçlar tek CuP NWB içerikli onlarca 13 nm çaplarda nanotellerin oluştuğunu göstermektedir. Glikoz ve amonyak için CuO NWB, mükemmel elektrokimyasal algılama özelliğini sergiler.



Atmosfer koşullarında bakır oksit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) polikristalin ince bakır folyo yüzeyinde iki aşamalı bir kristalleştirme yöntemi ile büyütülmüştür (Carranco et al. 2009). İlk aşamada başlangıç kalınlığının doğrultusunda bakır levha bir saat  $1020\text{ }^\circ\text{C}$ 'de okside edilir. İkinci aşamada uzun süre  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Cu}_2\text{O}$  örneklerinin tavllanmasıyla büyük yapılı kristal alanlar elde edilmektedir. Raman ölçümlerinde tek fazlı bir X-ışını saçılımı  $\text{Cu}_2\text{O}$  varlığını gösterir. Fotoluminesans (PL) ile ikinci aşamada kristal yapı sentezinde kullanılan yöntemin fonksiyonu olarak PL spektrumu temel ışınımsal ve kombinasyonunu tanımlamak için  $10\text{ K}$  ile  $180\text{ K}$ 'de alınmıştır. Yakın bant eksitonik geçişlerin yanı sıra, oksijen ve bakır açık pozisyonlar ile ilgili olarak  $720$  ve  $920\text{ nm}$  dalga boyunda iki güçlü emisyon bantları tespit edildi. Hem excitonic hem de vacancy bağlı geçişler sunan benzer büyüme metot içinde yoğunluklar ile ilgili olarak. X-ray ve Raman saçılması ölçümleri numunelerinde kristal kalitesini değerlendirmek için yardımcı oldu.

Mikron altı  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  kristalitlerinin hazırlanması, organik molekül ön-madde (bakır asetilasetonat,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) ile iki basit adım ile gerçekleştirilmiştir (Zhang et al. 2006). İlk olarak,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  ön-madde, çevre koşulları altında damıtılmış su içinde, bakır asetat ve asetil aseton reaksiyonundan çöktürülmüştür. Daha sonra,  $\text{Cu}_2\text{O}$  çoğunlukla  $80\text{-}260\text{ nm}$  büyüklüğünde alt mikro küp fazı  $12$  saat  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de damıtılmış su içinde  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 'in hidrotermik işlem ile üretilebilir.  $\text{CuO}$  yaklaşık  $130\text{-}470\text{ nm}$  büyüklüğünde alt mikro monoklinik yapısı  $5$  saat boyunca  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$  termoliz ile elde edilebilir. Toz olarak sentezlenmiş ürünleri, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve tarama elektronik mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir.

$\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  fazların farklı oranlarında bakır oksit nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Ushakov et al. 2016). Bu düşük basınçlı ark boşaltımı yardımıyla buharlaşması-yoğunlaşma plazma kimyasal işlemde gaz karışımı ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) oksijen yüzdesi kontrolü ile elde edilmiştir. Tüm deneylerde, plazma-kimyasal reaktör içinde basınç  $60\text{ Pa}$ 'da sabit kalır. X-ışını difraksiyonu (XRD), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ortalama tanecik boyutu  $6\text{ nm}$  olduğu tespit edilmiştir.  $\text{Cu}_2\text{O}$  faz

içeriği gaz karışımında bulunan oksijen içeriği arttıkça azalır.  $\text{Cu}_2\text{O}$  tozun yüksek seviyede foto katalitik özellikler sergilediği, su çözeltisi içinde metil turuncu boya ayrışma reaksiyonu örneğinde gösterilmiştir.

XPS ve X-ışını eksitasyonlu Auger elektron spektroskopisi (XAES) kullanarak, vakum tavlama, oksidasyon ve hidrojen azaltılması işlemleri dahil olmak üzere yüksek vakumda, çeşitli  $\text{CuO}$  ve  $\text{Cu}_2\text{O}$  yüzey bileşiminde varyasyonlar incelendi (Poulston et al. 1996).  $\text{Cu}$  metalinin tavllanmasıyla  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmi oluşur. Uzun süre  $\text{Cu}_2\text{O}$  tavllanmasıyla kalın tabakalı  $\text{CuO}$  oluşur.  $\text{Cu}_2\text{O}$  elde edilen kalın  $\text{CuO}$  filmi,  $1 \times 10^{-4}$  mbar ve 800 K ile  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nın  $\text{O}_2$  ile tavllanmasıyla elde edilmiştir. Orijinal yüzeyde aynı sıcaklıkta vakum tavlama ile edilen  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  mbar 400 K'de ısıtılarak yüzeyinde metal indirgenir, azalmanın büyüklüğü numunenin termal geçmişi ile değişir. Uzun süreli tavlama ile yüzey indirgenebilir. Hidrojeni azalmış  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  yüzeylerinin oksijen örgülerinin difüzyonu vakumda tavllanmasıyla tekrar yükseltildi.

$\text{CO}_2$ 'ten yakıt üretimi için fotoelektrokimyasal sistemde bir katot olarak kullanılan  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  filmler geliştirildi ve bunların yüzeyleri geçiş metalleri (yani, Ag, Au, Cd, Cu, Pb ve Sn) katmanlı donatıldı (Won et al. 2014). Geçiş metallerinin birikmesi etkili Faradaysal verimlilik açısından  $\text{CO}_2$ 'ten yakıt dönüşümünü geliştirdi. Özellikle,  $\text{Pb}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  geçiş metalleri arasında üstün performans gösterdi. Potansiyel -0,16 V olduğunda toplam Faradaysal verimlilik 40,45%, metanol  $0,102 \mu\text{mol/h cm}^2$  ve formik asit için  $0,524 \mu\text{mol/h cm}^2$  (SHE vs.) değerleri bulundu. Bu, formik asit ve metanol elde edilen  $\text{CO}_2$  oluşumunun standart redoks potansiyeli daha yüksek bir potansiyel olduğu anlamına gelir. Ayrıca, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS),  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  elektrot üzerine geçiş metallerinin birikiminin etkili bir görünür bölge ışınlama altında fotoğraf kaynaklı elektron-delik çiftleri oluşumunu gösterdi. Ancak, hazırlanan elektrotların hızlı reaksiyonlar sırasında performans azalmasının yanı sıra fotoakım kayıpları da gözlemlendi.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Materyaller**

##### **3.1.1. Kullanılan Kimyasallar**

Bakır Sülfat Pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Sodyum Sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Sülfürik Asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), Aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).

##### **3.1.2. Çalışmalarda Kullanılan Alet ve Cihazlar**

Hassas Terazî: Denver Instrument SI-234

pH Metre: Orian 3 Star

Ultrasonik Karıştırıcı: Elma S 60 H

Deiyonize Su Cihazı: Human Power 1

Potansiyostat/Galvanostat: CHI 6696E

X-Işınları Difraktometresi (XRD): Rigaku Ultima IV

Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDX): JEOL JSM-6510

UV-VIS-NIR Spektrofotometre: Shimadzu UV-3600

Tavlama Fırını: GSL-1500X

##### **3.1.3. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Materyaller**

Çalışmaların önemli bölümünü oluşturan elektrokimyasal işlemler; analiz edilecek madde, çözücü, elektrolit ve elektrotlardan meydana gelen bir elektrokimyasal hücreden ve potansiyostat/galvanostat olarak bilinen bir elektrokimyasal cihazdan oluşmaktadır. Elektrokimyasal çalışmalar için kullanılacak materyal seçiminde dikkat etmemiz gereken hususlar aşağıda bahsedilmiştir.

### 3.1.3.a. Çözücü ve Elektrolit

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılacak çözücü ve elektrolitin çalışılacak potansiyel aralığında reaksiyona girmemesi gerekmektedir. Kullanılan çözücü yüksek elektriksel iletkenliğe, çok yüksek saflığa ve incelenecek maddeyi çözebilecek derecede yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. Bu yüzden elektrokimyasal çalışmalara başlamadan önce detaylı bir şekilde çözücünün kimyasal ve fiziksel özelliklerini araştırmak gerekir. Eğer çözücü olarak saf su kullanılacaksa, destile su veya daha yüksek saflıkta üretim yapabilen ultra saf su sistemlerinden yararlanılmalıdır.

Çalışmalarımızda çözücü olarak ultra saf su kullanmış ve bunun için GFL 2008 marka deiyonizasyon sisteminden yararlanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullandığımız ultra saf suyu elde ettiğimiz saf su düzeneği

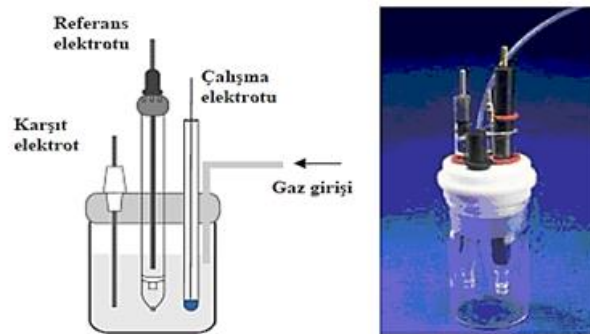
### 3.1.3.b. Çözeltiler

Çalışmalarımızda 0,02 M  $\text{CuSO}_4$  ve 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren sulu asidik çözelti, elektrokimyasal yöntemle yarıiletken malzemelerin hazırlandığı ortam olarak kullanıldı. Hazırlanmış olduğumuz çözeltilerin pH'ları yaklaşık olarak 5'e ayarlandı.

### 3.1.3.c. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal reaksiyonlar iki veya üç elektrotlu hücrelerde gerçekleştirilebilir. İki elektrotlu hücrelerde, katot ve anot elektrotlar bir elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Katot elektrotunda indirgenme reaksiyonları gerçekleşirken anot elektrotunda yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşir. İki elektrottan oluşan hücrelerde elektroaktif maddelerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelinin belirlenememesi nedeniyle genellikle üç elektrottan oluşan hücreler kullanılmaktadır. İçerisinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözünmüş olduğu çözücüye çalışma, karşıt ve referans elektrotu olarak isimlendirilen elektrotlar daldırılmıştır (Goodridge and King 1974).

Önemli faktörlerden bir diğeri de elektrokimyasal işlemlerde üç elektrotun ayrı bölmelere yerleştirildiği bölünmüş hücre ve karşıt, çalışma, referans elektrotun tek bölmeye yerleştirildiği bölünmemiş hücre kullanımındır (Şekil 3.2). Çalışmalarımızda bölünmemiş hücre kullanıldı.



Şekil 3.2. Bölünmemiş hücre gösterimi

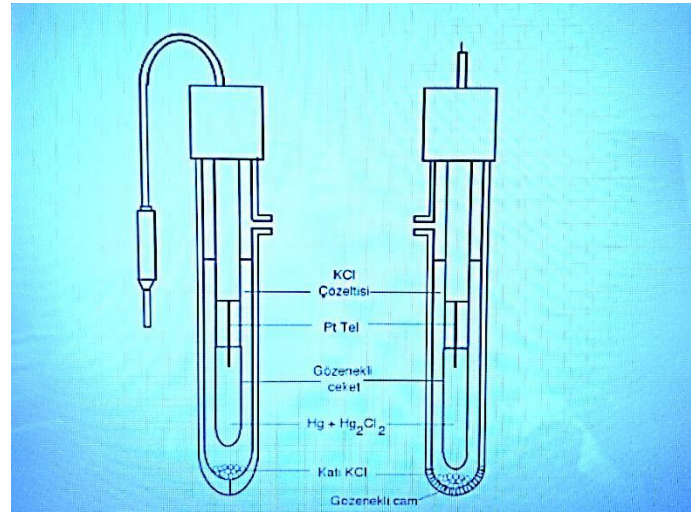
### 3.1.3.d. Elektrotlar

Referans, karşıt ve çalışma elektrotu olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır (Skoog et al. 1998). Elektrokimyasal çalışmalarda, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit bir potansiyele sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması gibi özelliklere sahip bir elektrotun varlığı arzu edilir. Bu özelliklere uygun elektrota referans elektrot denir. Referans elektrot, çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede potansiyelinin potansiyostat tarafından referans alındığı

elektrottur. Bu elektrotlar potansiyel kontrollü elektroliz ve voltametrik teknikler için gereklidir. Ayrıca çözelti içindeki potansiyel kaybının engellenmesi, indirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin belirlenebilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır.

Bir referans elektrot, kararlı olmalı, kolay hazırlanabilmeli, belirli bir akım aralığında tersinir davranmalı ve potansiyeli zamanla değişmemelidir. Çok kullanılan referans elektrotlar gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) ve doygun kalomel referans elektrottur (SCE) (Erdoğan 2009).

Çalışmalarımızda bakır oksit malzemelerinin elektrokimyasal hazırlanmasında SCE, fotoelektrokimyasal çalışmalarda ise Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı. Kalomel elektrot, hazırlanmasının kolay olmasından dolayı analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. Cıva-cıva klorür referans elektrotu; cıva ve kalomelin ( $Hg_2Cl_2$ ) potasyum klorür çözeltisi ile dengede olması durumunda oluşan ve dış bağlantı için içine platin tel daldırılmış bir yarı hücredir (Şekil 3.3). Bu yarı hücre sıcaklığa ve potasyum klorür derişimine bağlı olarak değişik potansiyellere sahip olup, referans elektrot olarak kullanılır (URL-10 2015).



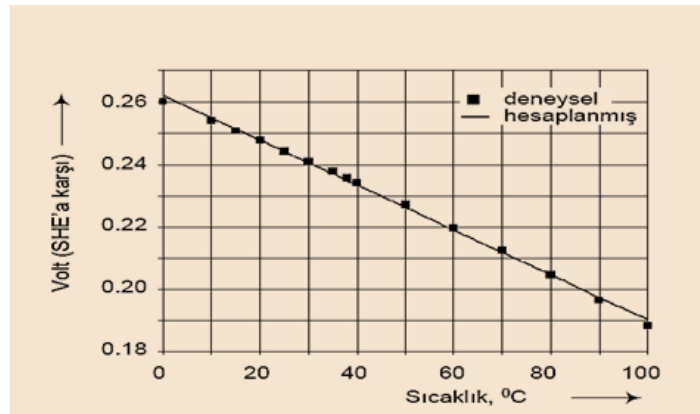
Şekil 3.3. Doymun kalomel elektrot (URL-10 2015)

Doymun kalomel elektrotun standart hidrojen elektrotuna karşı potansiyeli, sıvı bağlantılı olduğu durumda bağlantı potansiyelinden meydana gelen hata sebebiyle 0,244 V'tur. Ancak sıvı bağlantısı olmadığı durumda bu değer 0,241 V civarındadır (URL-11 2015).

Şekil 3.4, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak potansiyel değişim göstermektedir. 0-100 °C aralığında kalomel elektrotun standart hidrojen elektrotuna (SHE) karşı elde edilmiş potansiyel değerleri,

$$E_T = 0,244 - 0,00072 (T - 25) \quad (3.1)$$

eşitliğiyle (3.1) elde edilen hesaplama sonuçlarıyla uyum sağlamaktadır (URL-12, 2015). Referans elektrotların potansiyelinde zaman içerisinde değişim olabileceğinden dolayı yaklaşık 3 M'lık çözeltilerde korunmalıdır.



Şekil 3.4. Elektrot potansiyelinin sıcaklıkla değişimi

Ag/AgCl referans elektrot, bir Ag telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem AgCl hem de KCl yönünden doymuş bir çözeltiliye daldırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.5). Seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir Ag tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanırsa Ag tele sıkıca bağlanmış ince bir tabaka AgCl elde edilir. Ag/AgCl elektrotun standart elektrot potansiyeli SHE'ya karşı 0,222 V'dur. SCE için ise bu değer 0,268 V'tur. KCl'nin molar konsantrasyonu, hem Ag/AgCl hem de SCE için elektrot potansiyelini etkilemektedir. Örneğin, kalomel elektrot için KCl'nin molar konsantrasyonu 1,0 ve 0,1 M olarak alındığında 25°C'deki gerilimleri sırasıyla 0,282 ve 0,334 V'tur. Kalomel elektrotlarla 60°C'nin üzerinde çalışılmazken, Ag/AgCl elektrotlarla çalışılabilir.



Şekil 3.5. Ag/AgCl referans elektrot

Çalışma elektrotu elektroliz sistemin en önemli parçasıdır. Karşıt elektrotun, çalışma elektrotunda meydana gelen reaksiyona bir etkisi bulunmamaktadır. Karşıt elektrot, devreyi tamamlamak için kullanılır ve çalışma elektrotunu elektronlarla besler. Karşıt elektrotta çalışma elektrotundaki prosesi etkilemeyen elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Bundan dolayı karşıt elektrottaki prosesi ile ilgilenilmez. Platin telin karşıt elektrot olarak çok kullanılması elektrokimyasal çalışmalarda inert özelliğinden dolayıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Platin karşıt elektrotlar

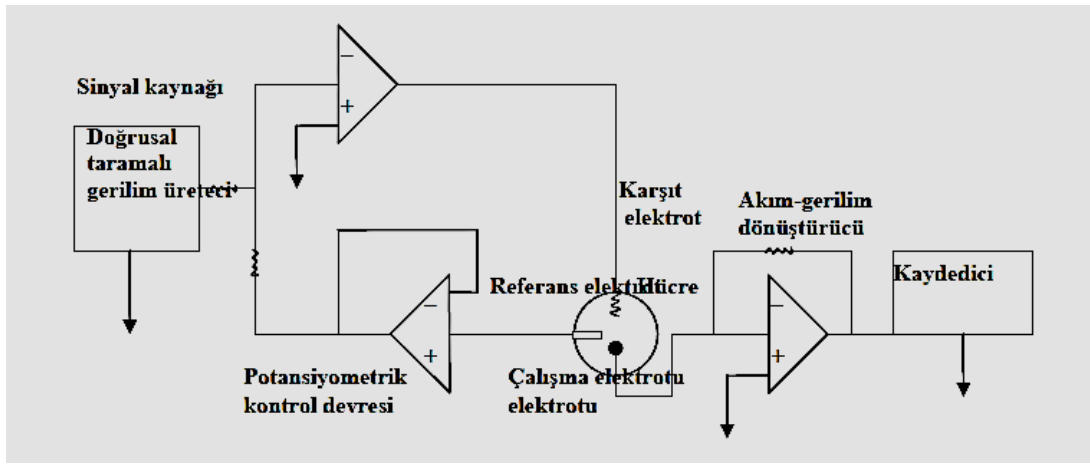
Çalışma elektrotu bir elektrokimyasal hücrede oksidasyon esnasında yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği anot materyali, redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği katot materyali olarak görev üstlenmektedir. Katodik ve anodik çalışma elektrodunun tercihi önemlidir (Weinberg 1972). Bu nedenle elektrot materyali tercihinde yüzey morfolojisi ve aktivitesi göz önünde bulundurulmalıdır.



Çalışmalarımızda, çalışma elektrotu olarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl ve SCE kullanıldı.

### 3.1.3.e. Potansiyostat

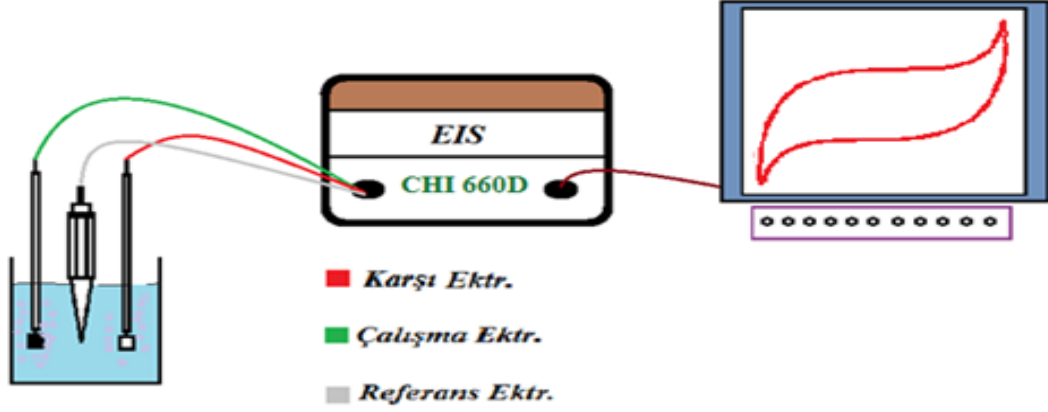
Potansiyel kontrollü elektrolizde kullanılan potansiyostat, referans elektrotu karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir cihazdır. İntegrasyon devrelerine benzeyen doğrusal taramalı potansiyel üretici, sinyal kaynağıdır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan potansiyostatın bileşenlerinin şematik gösterimi

Kaynaktan gelen çıkış sinyali ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrotu içeren kontrol devresinin çok az miktarda akım geçirmesinin nedeni elektrik direncinin çok büyük olmasıdır ( $>10^{11} \Omega$ ). Bu da kaynaktan çıkan akımın tamamının karşıt elektrottan çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlar. Potansiyostat işleminde akım ölçme devresi çalışma elektrotuna bağlanır. Referans elektrotuna bağlanan potansiyel izleyici ise akım geçmeden bağladığı elektrotun potansiyelini devamlı göstermektedir. Referans elektrot ve çalışma elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için kontrol devresi bu akımı ayarlar. Ölçülen potansiyel, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Deney işlemi süresince çalışma elektrotu bilinen gerçek potansiyelindedir ve bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kayıt edilir (Erdoğan 2009).

Çalışmalarımızda CHI 6096 E tipi işlemsel potansiyostat kullanıldı (Şekil 3.8). Bu potansiyostat aracılığıyla dönüşümlü voltametri, potansiyel kontrollü elektroliz ve amperimetrik tekniklerinden yararlanılarak analizler yapıldı.



Şekil 3.8. Çalışmalarımızda kullandığımız potansiyostat sisteminin şematik gösterimi

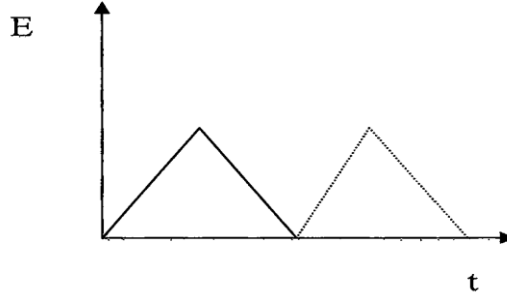
## 3.2. Kullanılan Yöntemler

### 3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyada kullanılan bir elektroanalitik metot olan voltametri, analit hakkında bilgi edinilebilmesi için bir çalışma elektrotunun polarize olduğu koşullarda, uygulanacak potansiyelin bir fonksiyonu şeklinde akımın ölçülmesinden yararlanılan bir grup yöntemi kapsar (Skoog et al. 1998). Voltametrinde polarizasyonu sağlamak için, çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bir kısmında ise birkaç mikrometre kare olacak şekilde alınır (Heyrovsky 1922). Çalışma mikroelettrotu olarak damlayan civa elektrotun kullanılması voltametrinin özel bir tipi olan polarografiyi öteki voltametrik tekniklerden ayıran en büyük farktır.

Birçok analitik amaçlı çalışmada kullanılan voltametri, analitik olmayan amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örnek verilecek olursa, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılmasında, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin incelenmesinde, kimyasal olarak değiştirilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında gibi (Erdoğan 2009).

Dönüşümlü voltametri, zamanın bir fonksiyonu olarak potansiyel doğrusal bir şekilde belirli bir potansiyel değerine kadar artırılıp tekrar başlangıç potansiyeline geri dönülür (Şekil 3.9). Zamanın ve uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak hücrede oluşan akım kaydedilir.



Şekil 3.9. Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyel (E), zaman (t) grafiği

Dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak elde edilen potansiyele karşı akım değerlerinin alındığı grafiklere voltamogram adı verilir. Genellikle elektrokimyasal bilgiler bu grafikler şeklinde verilir (Malachuk 1969). Bir elektrokimyasal hücrede reaksiyon meydana gelirken oluşan potansiyel değerleri ve akım aynı anda ölçülebilir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, bir potansiyostat yardımıyla referans elektrotun potansiyeli esas alınarak negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyelinin pozitif yönde taranmasıyla ortamda bulunan molekül veya iyonların oksidasyon potansiyeline ulaşmasıyla bir akım oluşur. Oluşan bu akıma anodik akım adı verilir. Şayet elektrot potansiyeli negatif yönde taranacak olursa, ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında elektroaktif maddelerin indirgenmesi sebebiyle bir akım oluşacaktır ve oluşan akım katodik akım olarak isimlendirilir.

Potansiyel bir başlangıç potansiyelinden başlayarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilip dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında ise durmaksızın tekrar aynı tarama hızıyla başlangıçtaki potansiyeline geri dönmesi dönüşümlü voltametriyi oluşturur. Dönüşümlü voltametri tarama hızları aynı olabileceği gibi, farklı da olabilir.

Dönüşümlü bir voltamogram yukarıdaki gibi bir dönüşümlü reaksiyonu göstermektedir. Dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için katodik pik potansiyeli ( $E_{p_k}$ ) ile anodik pik potansiyeli ( $E_{p_a}$ ) arasında  $(0.059/n)$  V değerinde bir gerilim farkı olmalıdır. İncelenen redoks çiftinin formal potansiyeli ( $E^\circ$ ), bahsedilen bu iki pik potansiyelinin orta noktasına eşittir. Dönüşümlü bir voltamogram için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı yaklaşık olarak bir ( $I_{p_a}/I_{p_c} \cong 1$ ) olur.

Elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri yönteminden faydalanılarak belirlenen elektroaktif maddelerin vermiş olduğu tepkimeler sonucunda oluşacak ürünlerin karakterize edilmesi ve deney koşullarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Sabit akım ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Genel olarak potansiyel kontrollü elektrolizin uygulanmasının sebebi sabit akım elektrolizinde seçici reaksiyonlar yapılmasının güç olmasıdır. Anot ile katot arasında sabit doğru akımın değişken direnç veya değişken akım kaynağı kullanılarak geçirilmesiyle sabit akım elektrolizi yapılır.



Eşitlik 3.2 için Nernst denkleminde (Eşitlik 3.3) göre oksidant konsantrasyonu zamanla azalacak ve zamana bağlı olarak potansiyelde değişecektir. Ortamdaki oksidantın tamamının tükenmesiyle potansiyel kısa süreliğine sabit değerde kalacaktır.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.3)$$

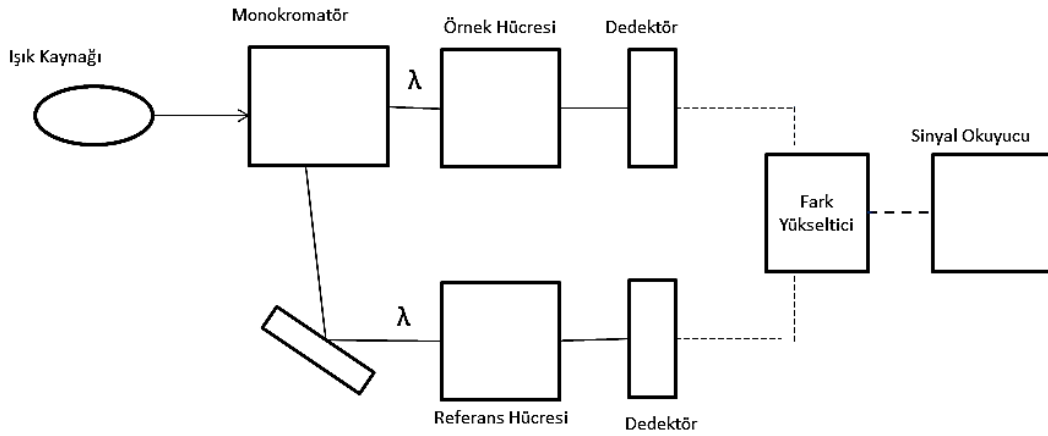
Seçici reaksiyon yapamamanın ve elektrolizi sonlandıramamanın mümkün olmaması, sistemde bulunan iki redoks sistemleri potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu durumlarda söz konusudur. Böyle bir dezavantaja sahip sabit akım elektrolizi, reaktiflerin elektrokimyasal yöntemle oluşturulup, ortamda bulunan reaktantlarla tepkimeye girmesinde çok kullanılır.

Elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılan, potansiyel kontrollü elektrolizdir. Eşitlik 3.2 için, yüzeye gelen oksidant miktarı zamanla azalacağından akımda düşme olacak ve reaksiyon sonlanacaktır. Böylece seçici bir reaksiyon potansiyel ayarlanarak gerçekleştirilmiş olacaktır. Referans elektrotta çalışma ve karşıt elektrotun yanı sıra

kullanılmaktadır. Nernst denkleminde göre, elektroaktif maddelerin konsantrasyonları zamanla deęiŖeceęinden potansiyostat kullanımıyla alıŖma elektrotunun potansiyeli daima sabit tutulur (Erdoğan 2009).

### 3.2.2. UV-GB Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin absorbansının (A) veya geçirgenliğinin (T) 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın ölülmesi yöntemidir. Ultraviyole ve görünen bölgede meydana gelen absorpsiyon, daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bunun sonucu olarak incelenen türlerdeki bağların tipleriyle absorpsiyon piklerinin dalga boyları ilişkilendirilebilir ve bu şekilde bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında, aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır (URL-13 2015).



Ŗekil 3.10. Çift ışık yollu spektrometre (Skoog et al. 1998)

Çift ışık yollu spektrometrenin bileŖenleri Ŗekil 3.10'da gösterilmiŖtir. Işık kaynağından çıkan ışın ilk olarak monokromatöre gelir. Referans ve örnek hücrelerine, monokromatörden çıkan ışık iki eŖit dalga boyuna ayrılarak gönderilir. Örnek hücre ve referans hücrelerine gönderilen bu iki ışık demeti farklı iki dedektörle algılanır. Referans hücrenin geçirgenlik değeri ile örnek hücrenin geçirgenlik değeri sürekli karşılaştırılmış

olur. Sinyal okuyucuda, oluşan sinyallerin oranı okunur. Çalışmalarımızda kullanılan spektrofotometre Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Çalışmalarımızda kullandığımız Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrofotometre

### 3.2.3. SEM ve EDX

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), SEM aracılığıyla kullanılan ve SEM’de görüntüsü incelenen numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir spektroskopi çeşididir (Şekil 3.12). Aynı amaçla kullanılan diğer spektroskopik tekniklere kıyasla oldukça avantajlıdır. EDX’te, numune üzerine gönderilen elektron demeti, numunenin atomları ile etkileştiği zaman, enerjisinin 10-20 keV civarında olması, numune üzerinden x-ışını fotonlarının yayılmasına neden olur. Yayımlanan bu fotonların deteksiyon işlemi enerji ayırmalı spektrometre yardımıyla gerçekleştirilir. EDX, üretilen x-ışınlarının, enerjinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi prensibine dayanır ve numuneden yayılan x-ışınlarının özelliklerine göre incelenecek olan örneğin kimyasal bileşimi tayin edilir. Kimyasal analiz yapılacak olan kısım numunenin tamamı, bir bölgesi veya herhangi bir noktası olabilir. Böylelikle görüntü alımı sırasında istenilen herhangi bir bölgenin kimyasal analizi gerçekleştirilebilir. Elektron demeti gönderilerek oluşturulan x-ışını fotonlarının enerjisi inceleme altında olan numunenin özelliklerine bağlıdır. Gönderilen elektronlar numune yüzeyinden daha iç bölgelerde x-ışınları oluştuğu için EDX tamamen yüzey özellikleri hakkında bilgi vermez. Ayrıca düşük atom numarasına

sahip elementlerin yaydığı x-ışını şiddeti düşük olacağından EDX analizlerinde kullanımı pek yararlı değildir. EDX analizinin SEM görüntüsü alımı ile aynı anda gerçekleştirilebilir olması ve numuneyi herhangi bir yöntemle çözündürmeden analizinin yapılması dolayısıyla çözündürme sırasında gelebilecek safsızlık veya hata olasılığı bulunmaması EDX'in önemli avantajlarıdır (URL-14-16 2016).



Şekil 3.12. Çalışmalarımızda kullandığımız SEM ve EDX sistemi (JEOL JSM-6510)

### 3.2.4. XRD

X-ışını kırınımı yöntemi, kristal yapılarını tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. XRD cihazları Fourier Transform devriminden sonra büyük ölçüde gelişme göstermiştir. Şuan geniş açılı kısa zamanda ve uygun çıktı ile veren cihazlar daha önceleri her bir açıyı ayrı ayrı analiz edip toplu değer sunuyorlardı. Kristal yapılarında parmak izi hassasiyetinde veri toplayabilmesi XRD'yi çok kullanışlı ve güvenilir yapmaktadır. XRD, kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir.

Çalışma prensibi, x-ışınını analizi yapılacak numuneye göndererek dağılma ve kırılma verilerinin toplanmasına dayanır. X-ışınlarının bir kristal düzlemine gönderilip kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması x-ışını kırınımı olayıdır. Bu gerçekleşen yansıma

ışığın bir ayna düzleminde yansımından farklıdır. Kırınım yüzeysel bir olay değildir. Başka bir deyişle gelen x-ışınları kristal yüzeyin altındaki atom düzlemlerine ulaşır.

Dalga boyu sabit x-ışınları, XRD çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu x-ışınlarını elde etmek için, tungsten gibi bir filaman ısıtılarak yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır ve bu hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan elektron demeti bir anoda çarptırılır. Bu elektronlar anodun elektron kabuklarına ulaşır (Skoog et al. 1998). Elektron demeti çekirdeğe yakın olan kabuktaki bir elektrona çarparsa elektronu yerinden çıkarır ve elektron kaybından ötürü atom kararsız hale geçer. Boş kalan elektronun yerini daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron doldurursa bu elektron geçişi sebebiyle enerji farkı oluşur ve bu enerji farkı x-ışını fotonu şeklinde yayılır.

Atom düzlemlerine X-ışını demetinin Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması halinde yansıyan ışınların alacağı yol, dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur ve kırınım meydana gelir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.13'te gösterilmektedir. Difraksiyon piki elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı ( $\theta$ ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık ( $d$ ) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ) arasında bir bağıntının olması gerekir. X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (3.4)$$

Eşitliği (3.4) ile verilir.

AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

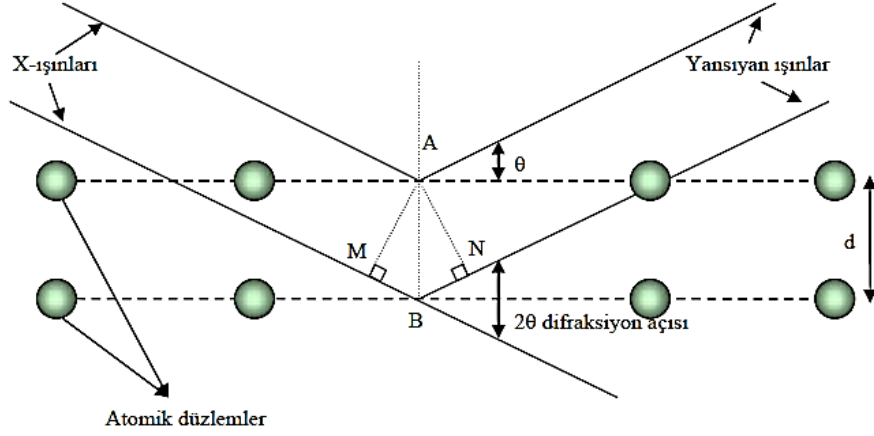
$$\sin\theta = MB / d = BN / d \quad (3.5)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.6)$$

Eşitlikleri (3.5-6) çıkar. X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark aşağıdaki Eşitlik 3.7 ile verilir.



$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (3.7)$$



Şekil 3.13. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi (Erdoğan 2009)

Kırınımın olabilmesi için bu yol farkının  $\lambda$  veya  $\lambda$ 'nın katlarına eşit olması gerekir. Bu yüzden Eşitlik 3.8 yazılabilir (Erdoğan 2009). Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı Şekil 3.14'te gösterilmiştir.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.8)$$



Şekil 3.14. Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı (Rigaku Ultima IV)

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Elektrokimyasal Çalışmalar

Malzemeleri hazırlamak için, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak +800 ile -800 mV arasındaki bölgede voltamogram alındı (başlangıç potansiyeli +800 mV). Dönüşümlü voltametri tekniği, yarıiletkenleri hazırlamak için elektrodpozisyon potansiyelini belirlemek ve düzenli bir çekirdekleşme sağlamak için kullanıldı. Belirlenen potansiyelde potansiyel kontrollü elektroliz tekniği kullanılarak 15 dakika boyunca elektrodpozisyon gerçekleştirildi.

Burada, elektrodpozisyon yöntemi ile asidik ortamda yüksek kalitede tek faz Cu metalinin hazırlanabileceği,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$ 'nun ise bakırın ısı işleme maruz bırakılması sonucu elde edilebileceği görüldü. Çeşitli karakterizasyon teknikleri eşliğinde, en ideal bakırın pH'si 5 olan asidik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldü.

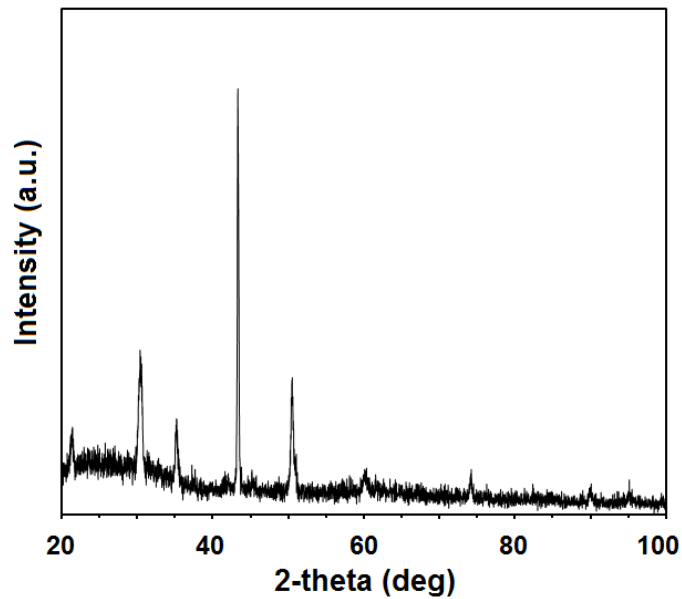
Elektrodpozisyon yöntemi ile hazırlanan Cu farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Faz değişiminin 200 °C'de başlayıp 350 °C'ye kadar devam ettiği gözlemlendi. 200 °C'de  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in oluşmaya başladığı, artan sıcaklıkla birlikte Cu fazının azaldığı ve  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının arttığı belirlendi. 250 °C'de yapılan ısı işleme neticesinde yapıda  $\text{CuO}$ 'inde oluşmaya başladığı ve bu tavlama sıcaklığı neticesinde yapıda her 3 fazında bulunduğu belirlendi. 275 °C'de yapılan ısı işleme neticesinde yapıda Cu fazının bulunmadığı,  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının arttığı belirlendi. 350 °C'de yapılan ısı işleme neticesinde yapıda sadece  $\text{CuO}$  fazının bulunduğu belirlendi. Bu sebeple bu çalışmada, 200 ile 350 °C arasında odaklanılmıştır. Böylece elektrodpozisyon temelli metot ile tek faz Cu, tek faz  $\text{CuO}$  ve çeşitli bakır oksit faz karışımları başarıyla hazırlanabilir.

## 4.2. XRD Çalışmaları

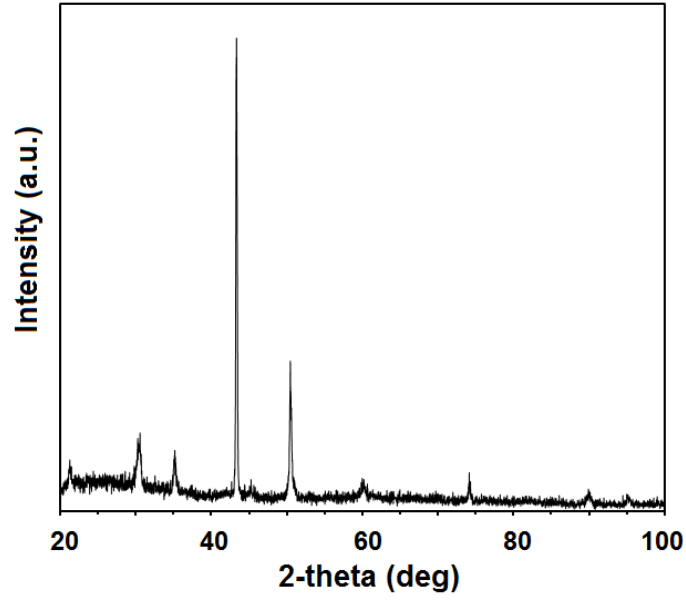
Elektrodepozisyon yöntemiyle hazırlanan bakır metali ve ısı işle neticesinde ortaya çıkan bakır oksit yarıiletkenlerinin sahip olduğu kristal yapılar ve içerdiği fazlar XRD yöntemi ile belirlendi. Tüm XRD verilerinden elde edilen pikler Cu, Cu<sub>2</sub>O (Cuprite), CuO (Tenorite) ve ITO'ya aittir. XRD verilerinde, Cu'un (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine, Cu<sub>2</sub>O'in (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine ve CuO'in (0 0 2), (1 1 -1), (1 1 1), (2 0 0), (2 0 -2), (2 0 2), (1 1 -3) ve (0 2 2) düzlemlerine ait pikler gözlemlendi (Şekil 4.1-11).

Bu sonuçlar, Cu<sub>2</sub>O'in yaklaşık 43,3 derecede ( $2\theta$ ) gözlenen, d değeri 0,209 nm olan (1 1 1) yöneliminde, Cu<sub>2</sub>O'in yaklaşık 36,6 derecede ( $2\theta$ ) gözlenen, d değeri 0,246 nm olan (1 1 1) yöneliminde, CuO'in ise 38,9 derecede ( $2\theta$ ) gözlenen, d değeri 0,231 nm olan (1 1 1) yöneliminde baskın olarak büyüdüğünü gösterdi. Bu durum, Cu'ın baskın olarak (111) düzleminde büyüdüğünü, ona bağlı olarak Cu<sub>2</sub>O ve CuO'in de aynı düzlemi tercih ettiğini gösterir.

Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemeye ait XRD difraktogramında, yapıda sadece Cu fazı olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Başka bir faza rastlanmamıştır.

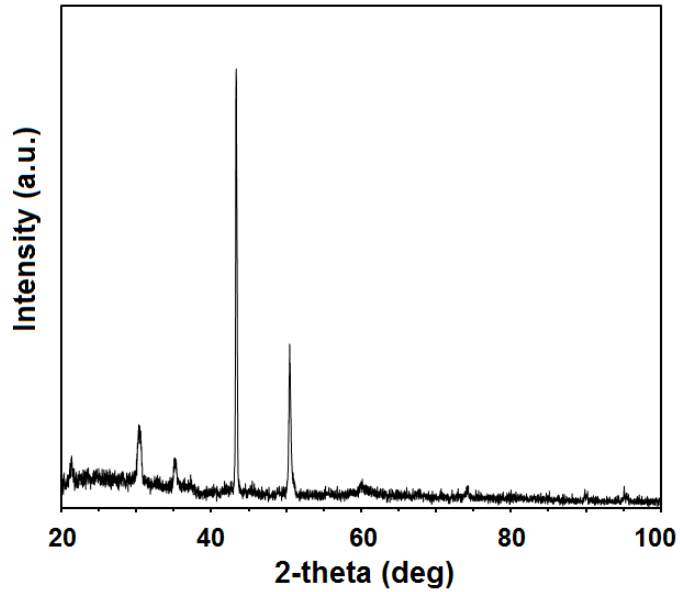


Şekil 4.1. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakırın tavlama yapılmadan alınan XRD difraktogramı

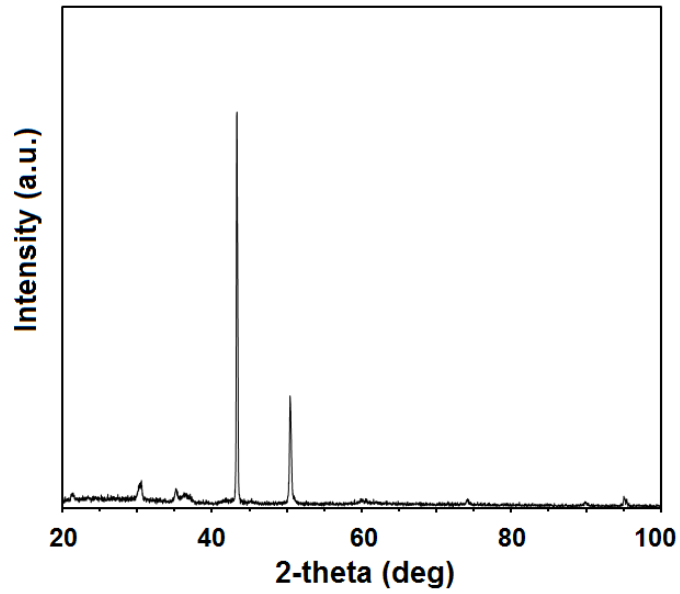


Şekil 4.2. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 125 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı

50 °C’den başlanarak 25 °C’lik adımlarla 175 °C tavlama sıcaklığına kadar 1 saat süreyle ısıl işleme maruz bırakılmaları sonucu elde edilen malzemelerin XRD difraktogramları, yapıda sadece Cu fazının bulunduğunu göstermiştir. 125, 150, 175 °C tavlama sıcaklığı için malzemelerin XRD’leri sırasıyla Şekil 4.2, 3 ve 4’te verilmiştir. Bu veriler hazırlanan bakırın oldukça yüksek kristal yapıda olduğunu gösterir.

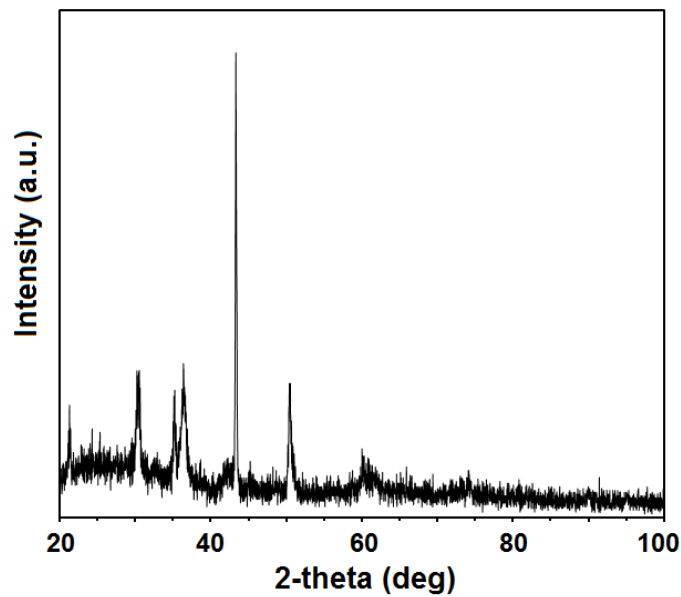


Şekil 4.3. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 150 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı

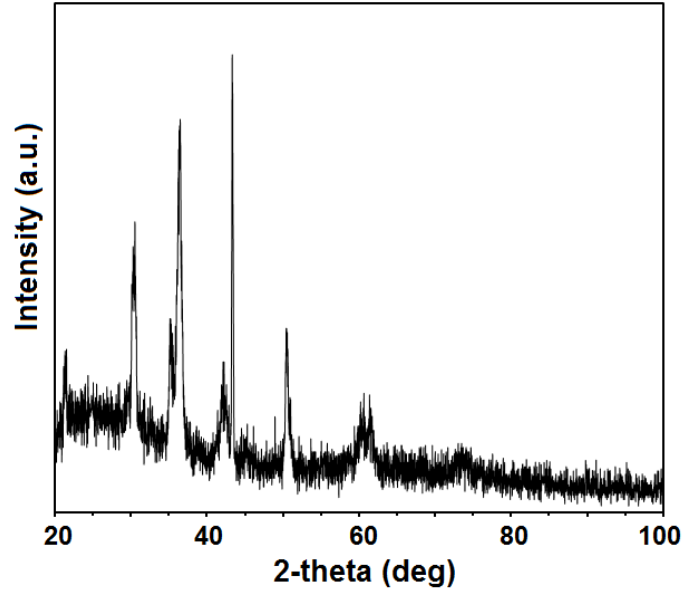


Şekil 4.4. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 175 °C'de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı

200 °C'de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD verisi analiz edildiğinde, yapıda Cu'nun yanı sıra Cu<sub>2</sub>O fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4.5). 200 °C'de bakır oksijen ile reaksiyona girerek ( $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ) Cu<sub>2</sub>O fazını oluşturmaya başlar.

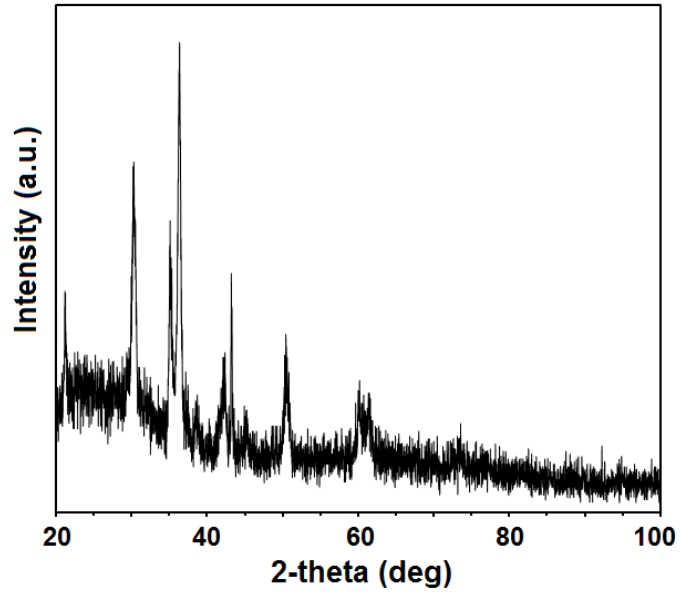


Şekil 4.5. 200 °C'de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı



Şekil 4.6. 225 °C’de ısıtma işlemine maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı

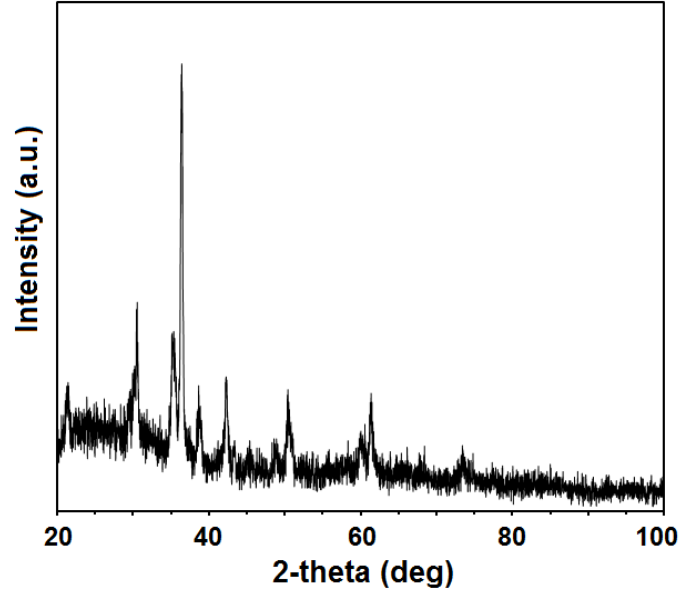
Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra 225 °C’de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD difraktogramında, yapıda Cu ve Cu<sub>2</sub>O fazları olduğu, ayrıca Cu fazının azaldığı Cu<sub>2</sub>O fazının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.6).



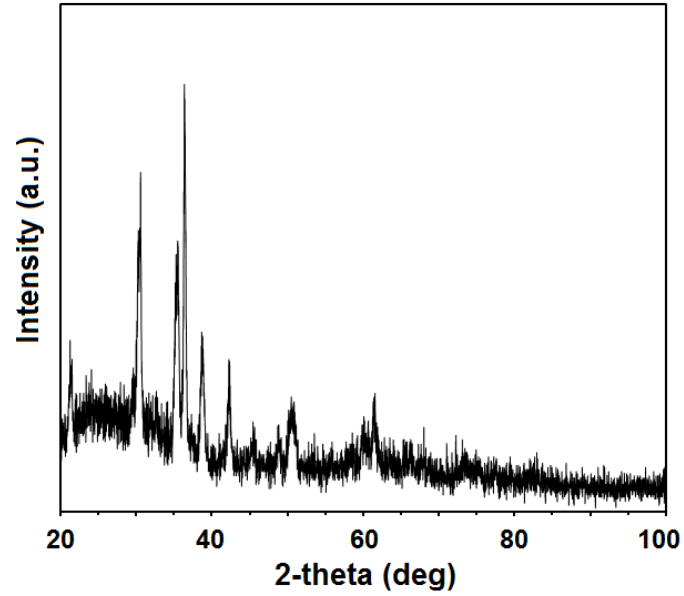
Şekil 4.7. 250 °C’de ısıtma işlemine maruz bırakılan malzemenin XRD difraktogramı

250 °C’de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD verisi analiz edildiğinde, yapıda Cu ve Cu<sub>2</sub>O’ın yanı sıra CuO fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür (Şekil

4.7). 250 °C’de  $\text{Cu}_2\text{O}$  oksijen ile reaksiyona girerek ( $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ ) CuO fazını oluşturmaya başlar.



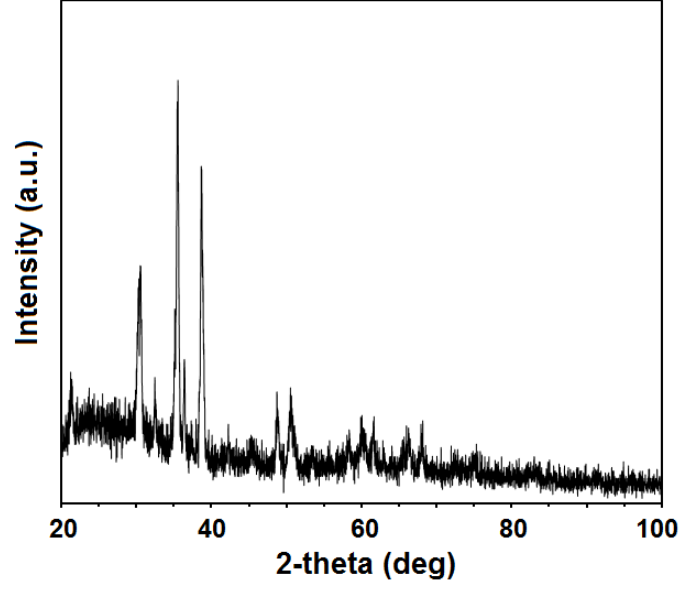
Şekil 4.8. 275 °C’de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı



Şekil 4.9. 300 °C’de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı

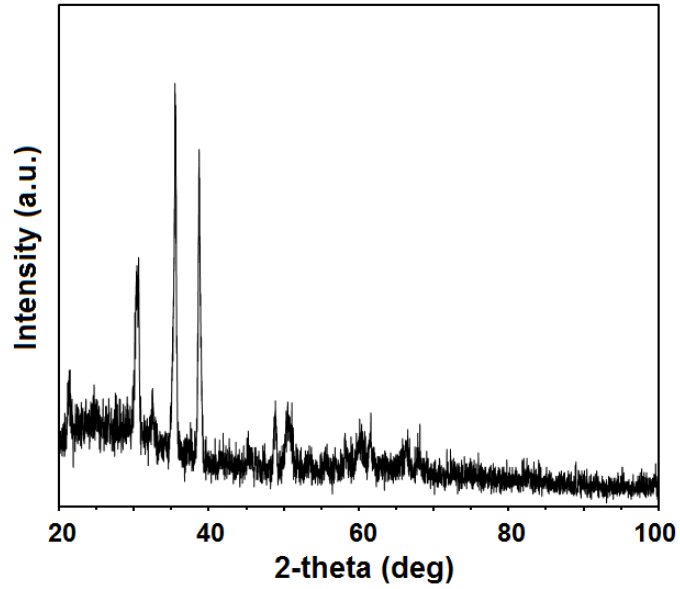
Elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra 275, 300 ve 325 °C’de yapılan tavlama sonucu elde edilen difraktogramlarda, yapıda hem  $\text{Cu}_2\text{O}$  hem de CuO fazının bulunduğu,

artan tavlama sıcaklığı ile birlikte  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının giderek azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının giderek arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.8-10).



Şekil 4.10. 325 °C'de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı

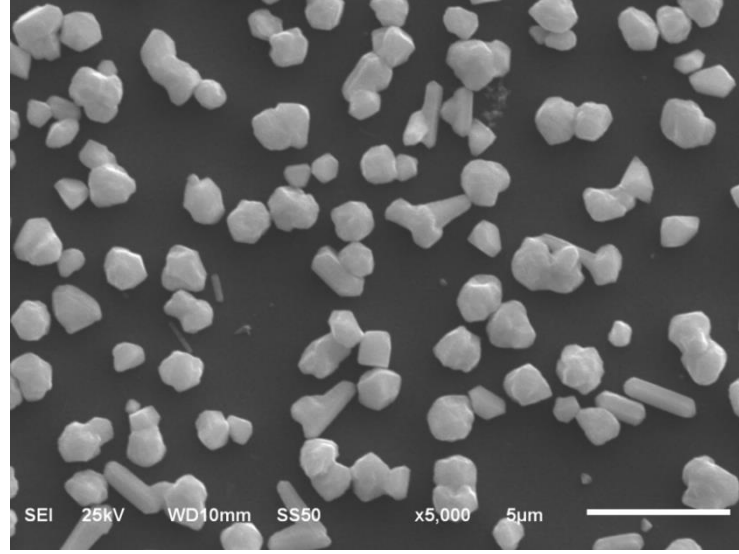
350 °C ve üzeri tavlama sıcaklığında elde edilen malzemelerin XRD verileri yapıda sadece  $\text{CuO}$  fazının bulunduğunu göstermiştir. 350 °C'de bakırın tamamı  $\text{CuO}$  oluşturacak şekilde kimyasal dönüşüme uğrar (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. 350 °C'de tavlanan malzemenin XRD difraktogramı

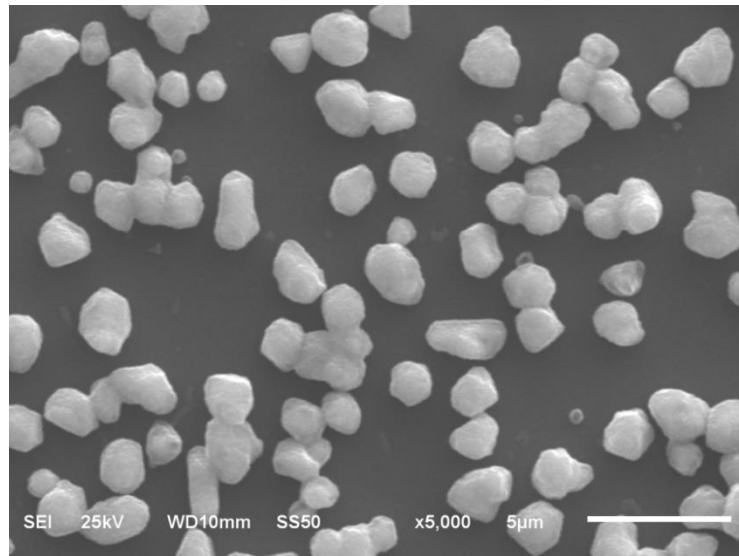


### 4.3. SEM ve EDX Çalışmaları

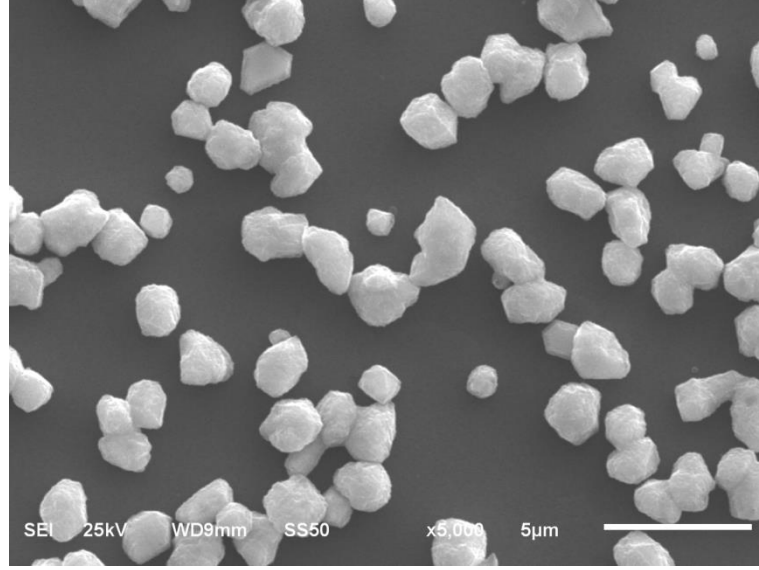


Şekil 4.12. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakırın tavlama yapılmadan alınan SEM görüntüsü

ITO kaplı cam yüzeyinde elektrokimyasal olarak asidik sulu ortamdan hazırlanan bakır kristallerinin herhangi bir tavlama sıcaklığına maruz bırakılmadan alınan SEM görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakır kristallerinin değişik biçimlerde olduğu görülmektedir. Burada, ortalama 500 nm boyutlara sahip kristallerin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı görülür.

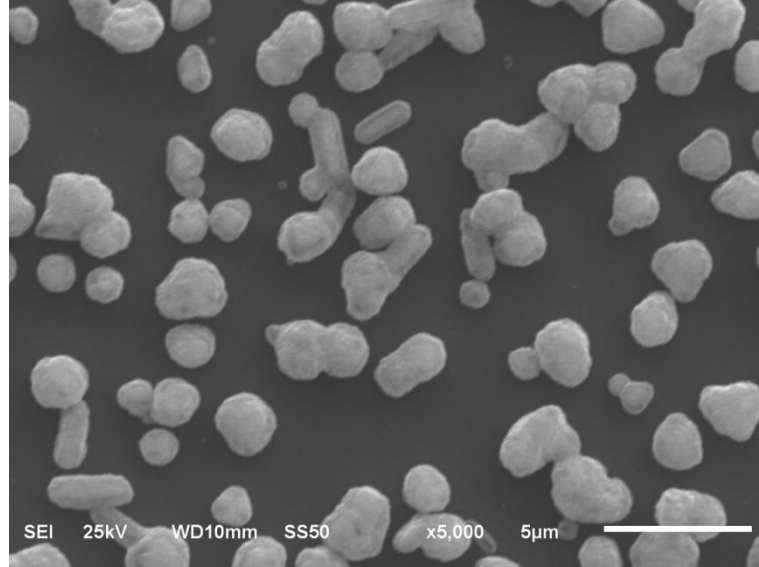


Şekil 4.13. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 125 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

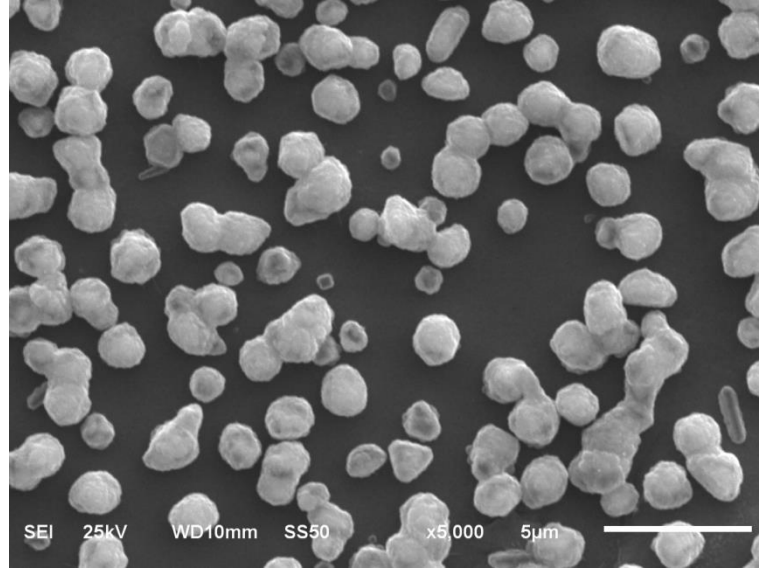


Şekil 4.14. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 150 °C'de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

Şekil 4.13-15, elektrodepozisyon sonucu hazırlanarak 125, 150, 175 °C'de tavlanan bakır kristallerinin morfolojisini gösteren SEM görüntüleridir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte boyutları büyüyen, yüzey sayısı artan ve sayıları azalan kristallerin substrat yüzeyine dağıldığı gözlenmektedir.

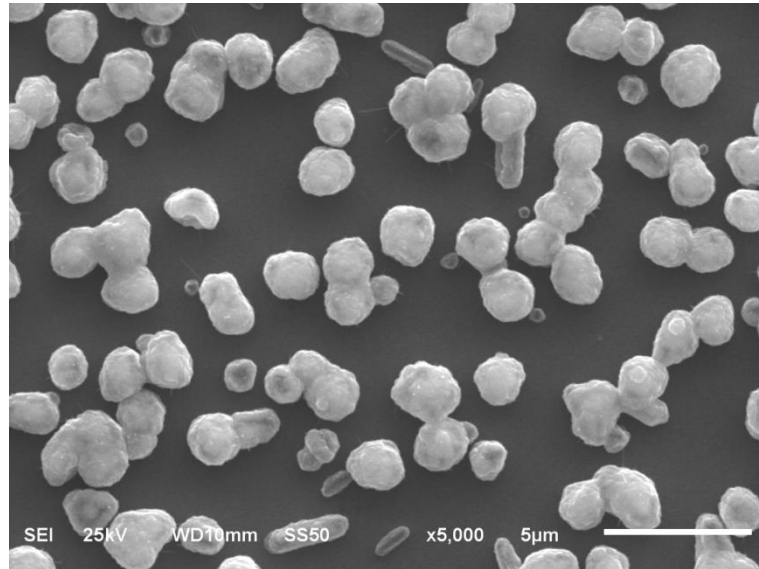


Şekil 4.15. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 175 °C'de ısıl işleme maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

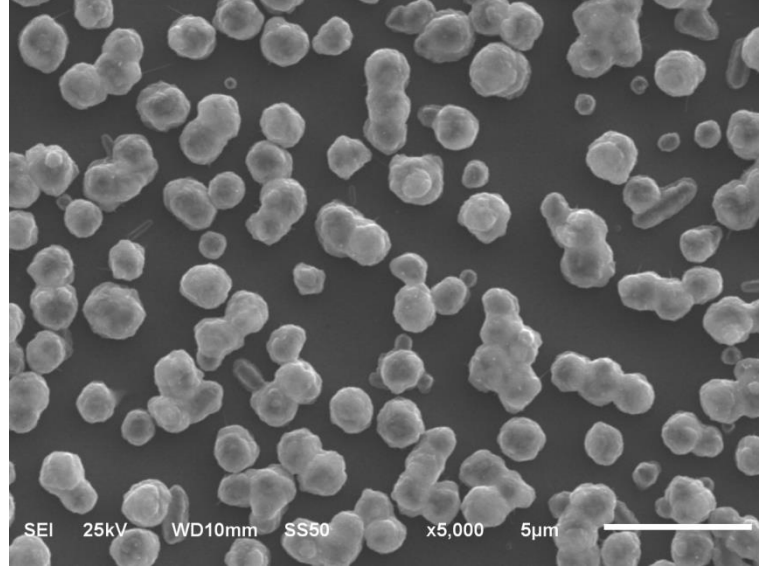


Şekil 4.16. 200 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

Şekil 4.16 ve 17’deki SEM görüntüleri, artan sıcaklık ile birlikte malzemelerin ihtiva ettiği kristal boyutunun arttığını ve kristal biçiminin değiştiğini ifade eder. Sıcaklığın artışına paralel olarak kristallerin birbirine yaklaştığını görülmektedir.

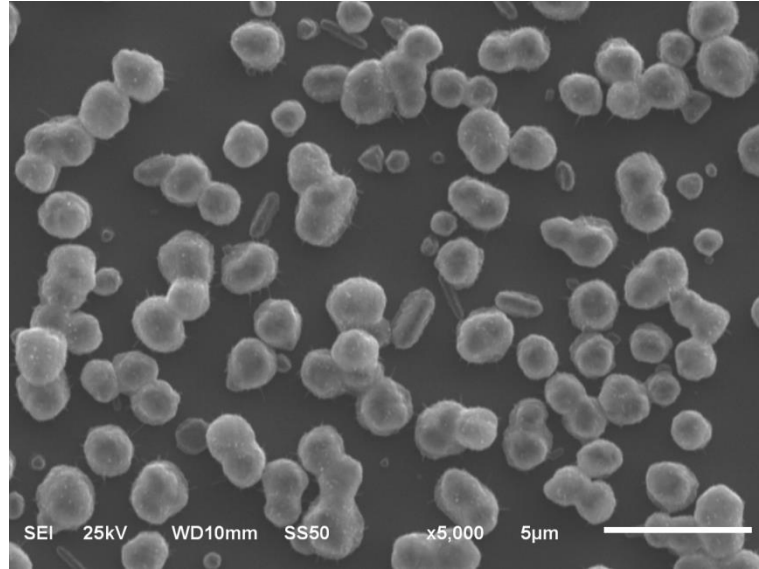


Şekil 4.17. 225 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

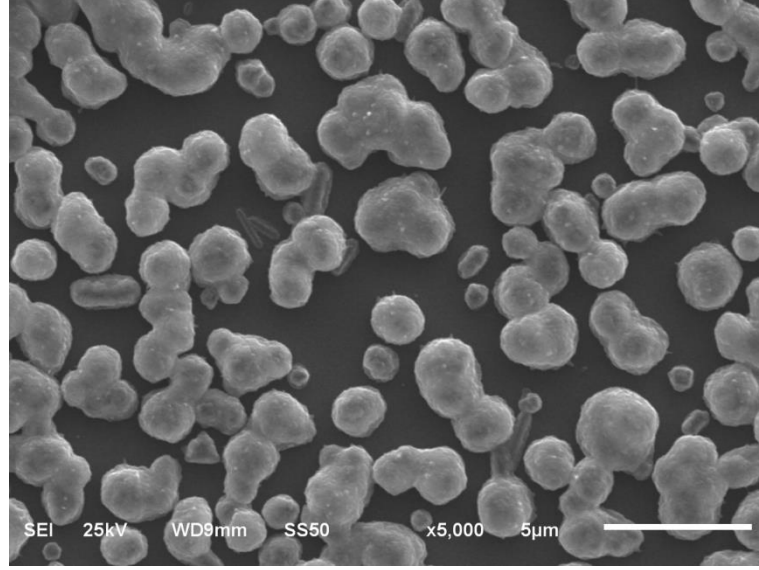


Şekil 4.18. 250 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

Asidik sulu çözeltiden ITO kaplı cam yüzeyine depozit edilerek 250, 275 ve 300 °C’de tavlanan bakır oksit nanoyapılarının SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.18, 19 ve 20’de verilmiştir. Burada, keskin hatları giderek kaybolan kristallerin ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı görülür. Artan sıcaklıkla birlikte nanoyapıların boyutları da artmaktadır.

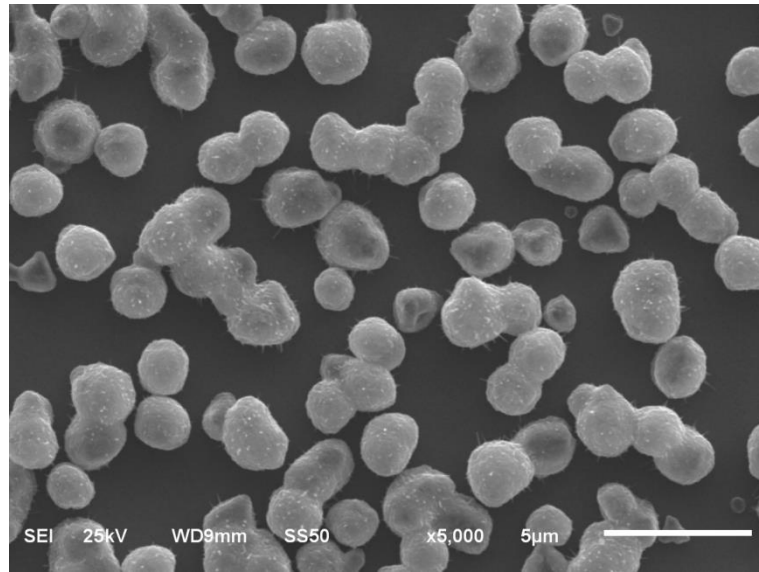


Şekil 4.19. 275 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

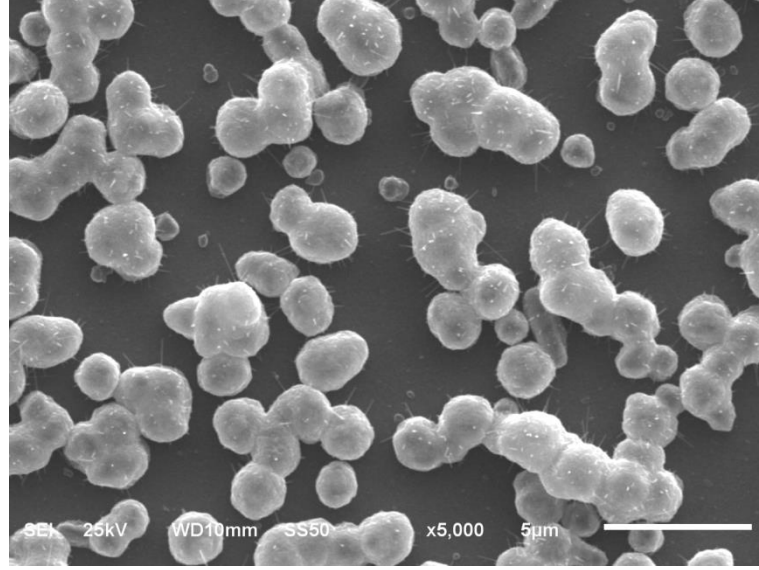


Şekil 4.20. 300 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

Şekil 4.21 ve 22, elektrodepozisyon sonucu hazırlanarak edilerek sırasıyla 325 ve 350 °C’de tavlanan bakır oksit kristallerinin morfolojisini gösteren SEM görüntüleridir. Artan sıcaklık ile birlikte boyutları büyüyen ve sayıları azalan, bakır oksit kristallerinin yumak görünümlü bir biçime sahip olduğu, birbirine yaklaştığı ve birleşerek daha büyük kristal kümeleri oluşturdukları görülmektedir. Ayrıca, artan sıcaklığın etkisiyle nanoteller kristallerin çevresinde oluşmaya başlamıştır

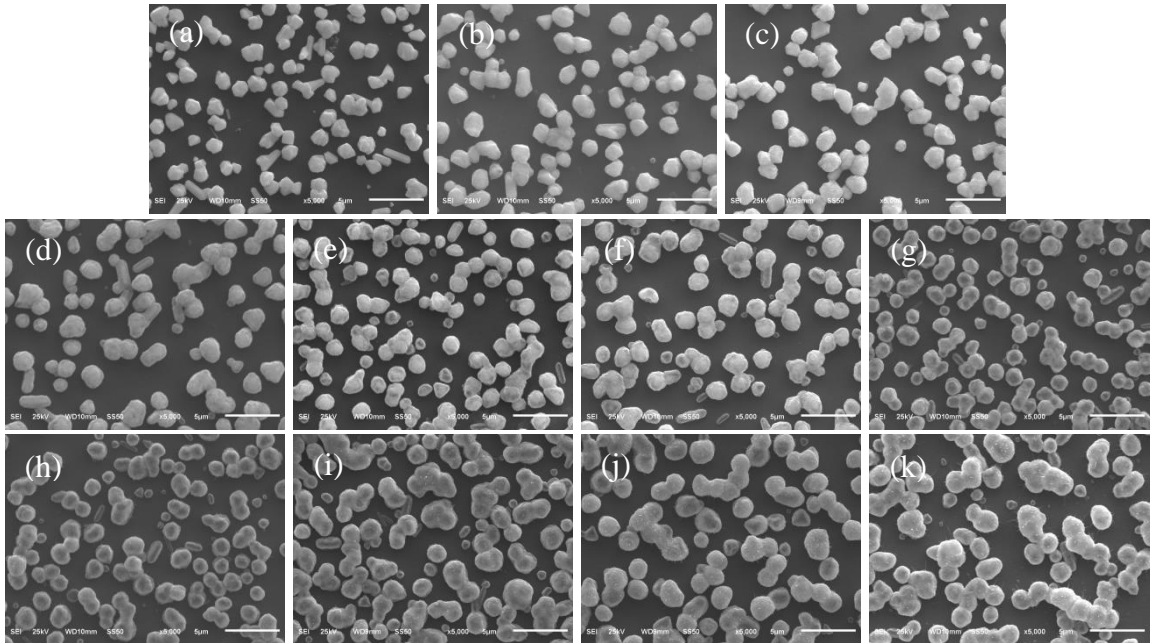


Şekil 4.21. 325 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü



Şekil 4.22. 350 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin SEM görüntüsü

Elektrokimyasal olarak hazırlanarak herhangi bir tavlama işlemi olmaksızın ve çeşitli sıcaklıklarda tavlama yapılarak üretilen bakır/bakır oksit kristallerinin karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 4.23’te verilmiştir.

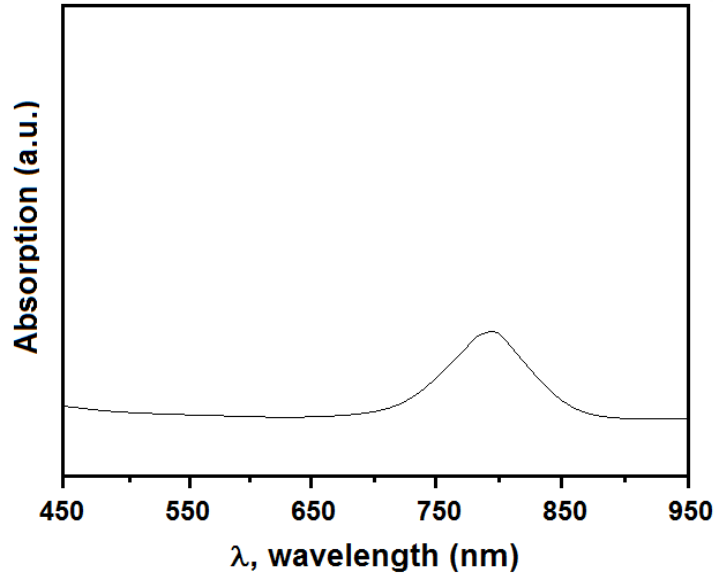


Şekil 4.23. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanıp herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan (a), 125 (b), 150 (c), 175 (d), 200 (e), 225 (f), 250 (g), 275 (h), 300 (i), 325 (j) ve 350 °C (k) sıcaklıkta tavlansak üretilen malzemelere ait SEM görüntüleri

Tavlama sıcaklığı arttıkça elde edilen malzemelerin boyutları artmıştır. Herhangi bir tavlama işlemi uygulanmadan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kristallerin boyutları ortalama 500 nm iken 350 °C’de tavlama işlemi uygulandığında bakır oksit yapılarının boyutları ortalama olarak 1  $\mu\text{m}$ ’ye ulaşmıştır. Bu sonuçlar, boyut ile tavlama sıcaklığı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu açıkça göstermektedir.

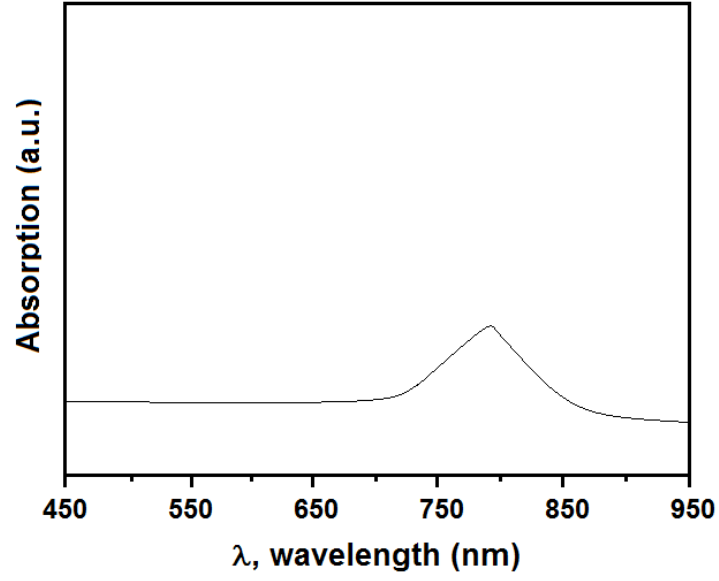
Elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanan malzemelerin stokiyometrilere (Cu/O) EDX metodu kullanılarak belirlendi. Malzemelerin farklı bölgelerinde alınan EDX spektrumları benzer sonuçlar verir. EDX sonuçları, XRD sonuçlarını doğrular. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir ısıl işleme maruz tutulmayan ve 350 °C’de tavlama yapılan örneklerin sırasıyla Cu ve O kantitatif atomik oranları yaklaşık 2:0 (Cu) ve 1:1 (CuO) stokiyometrisine sahiptir.

#### 4.4. Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi

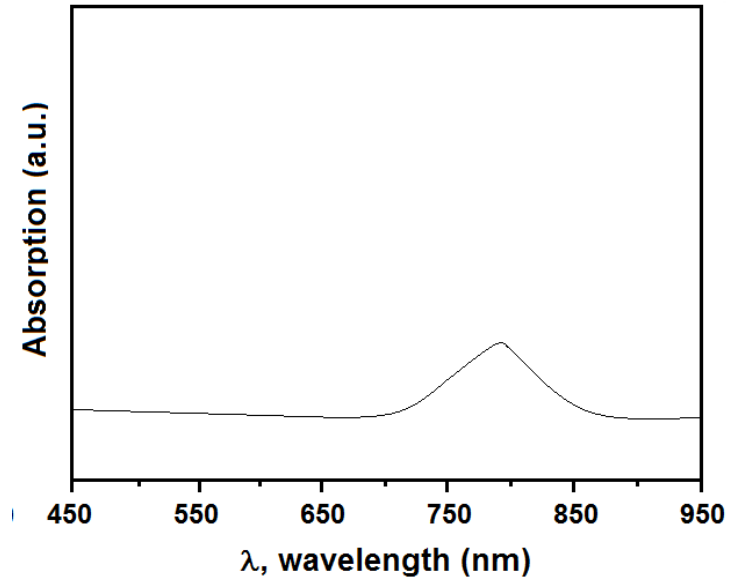


Şekil 4.24. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakırın tavlama yapılmadan alınan absorbans spektrumu

Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanan malzemelerin absorpsiyon özellikleri ve bant aralığı enerjileri UV-Vis spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelendi. Elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemeye ait absorbans spektrumunda, yaklaşık 800 nm’lerde Cu’a ait olduğu bilinen bir bant gözlemlenmiştir (Şekil 4.24).



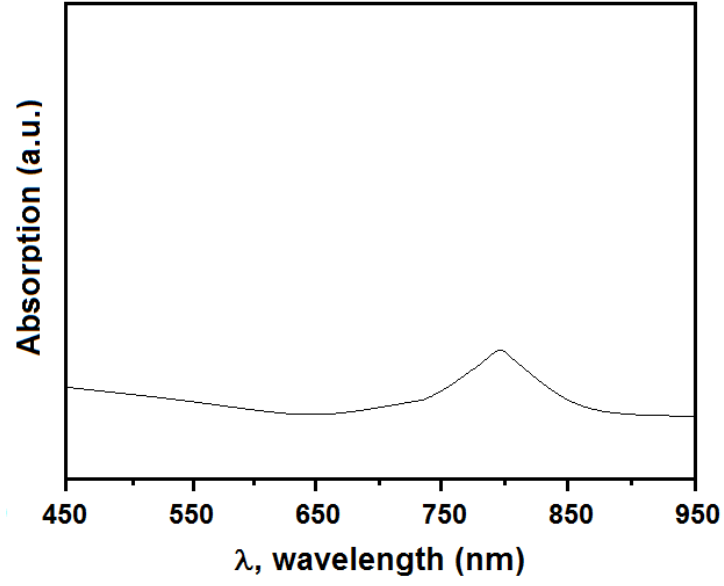
Şekil 4.25. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 125 °C'de ısıtma maruz bırakılan malzemenin absorptans spektrumu



Şekil 4.26. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 150 °C'de ısıtma maruz bırakılan malzemenin absorptans spektrumu

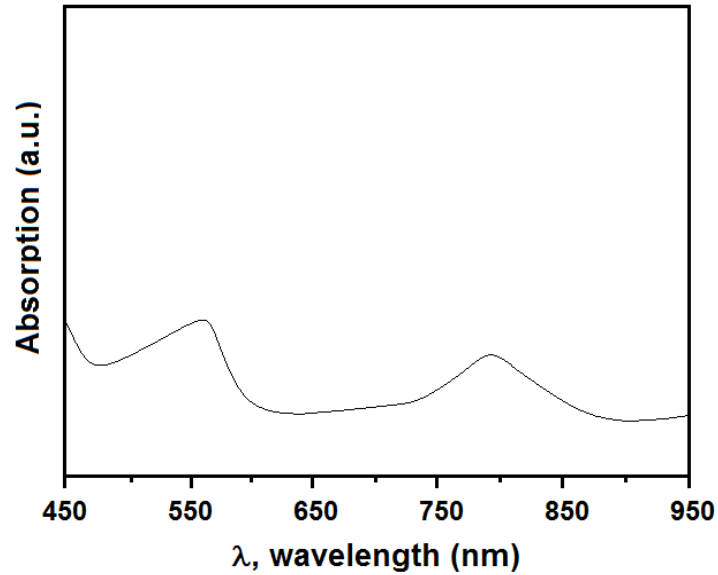
50 °C'den başlanarak 25 °C'lik adımlarla 175 °C tavlama sıcaklığına kadar 1 saat süreyle ısıtma maruz bırakılmaları sonucu elde edilen malzemelerin absorptans spektrumlarında, sadece Cu'ı gösteren bir bant gözlenmiştir.





Şekil 4.27. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve 175 °C'de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorbanans spektrumu

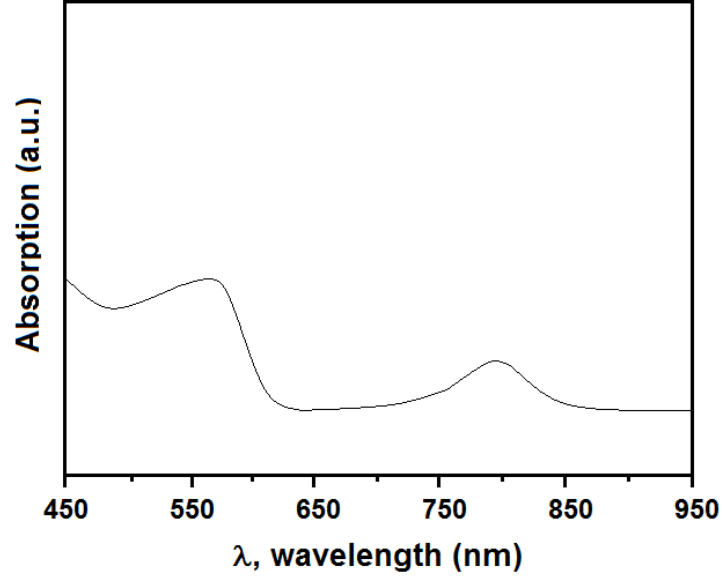
125, 150, 175 °C tavlama sıcaklığı için malzemelerin absorbanans spektrumları sırasıyla Şekil 4.25, 26 ve 27'de verilmiştir. Bu veriler henüz bir oksit fazı oluşmadığını göstererek XRD ve EDX sonuçlarını doğrular.



Şekil 4.28. 200 °C'de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorbanans spektrumu

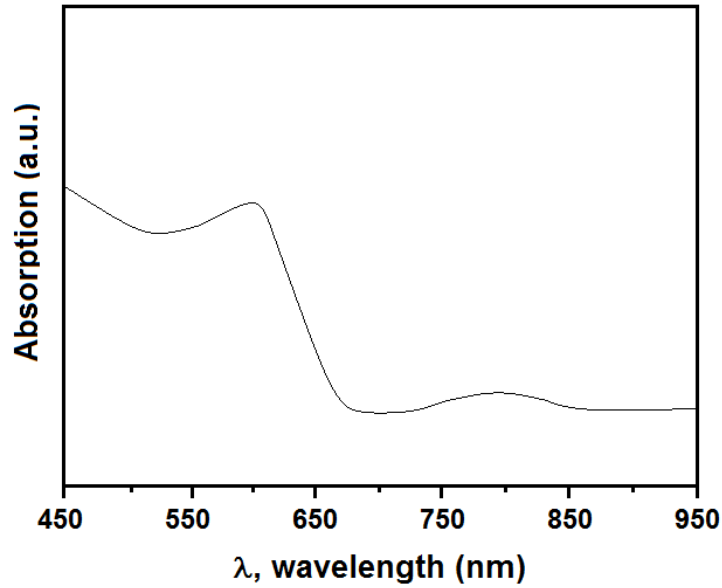
200 °C'de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen absorbanans spektrumu analiz edildiğinde, yapıda Cu'nun yanı sıra Cu<sub>2</sub>O fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür

(Şekil 4.28). 200 °C’de bakırın pikinin yanında absorptans kenar değeri yaklaşık olarak 585 nm olan  $\text{Cu}_2\text{O}$ ’e ait bir bant ortaya çıkmıştır.



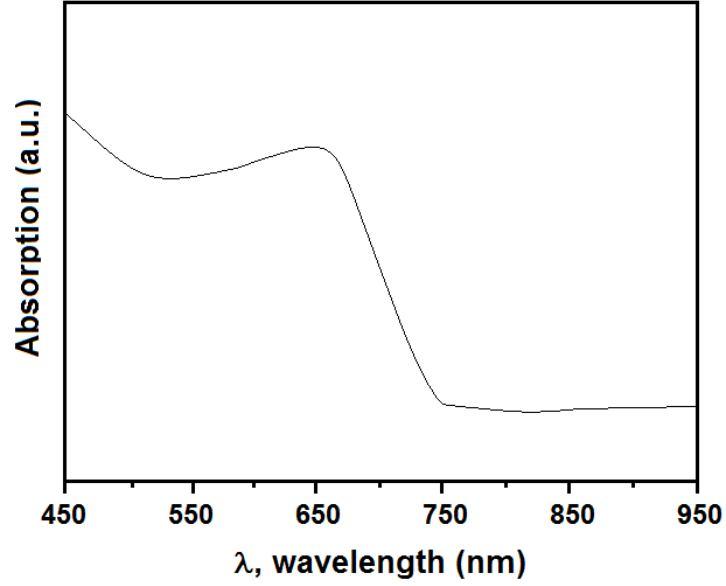
Şekil 4.29. 225 °C’de ısı işleme maruz bırakılan malzemenin absorptans spektrumu

Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra 225 °C’de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen absorptans spektrumunda, yapıda Cu ve  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazları olduğu, ayrıca Cu fazının azaldığı  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.29).

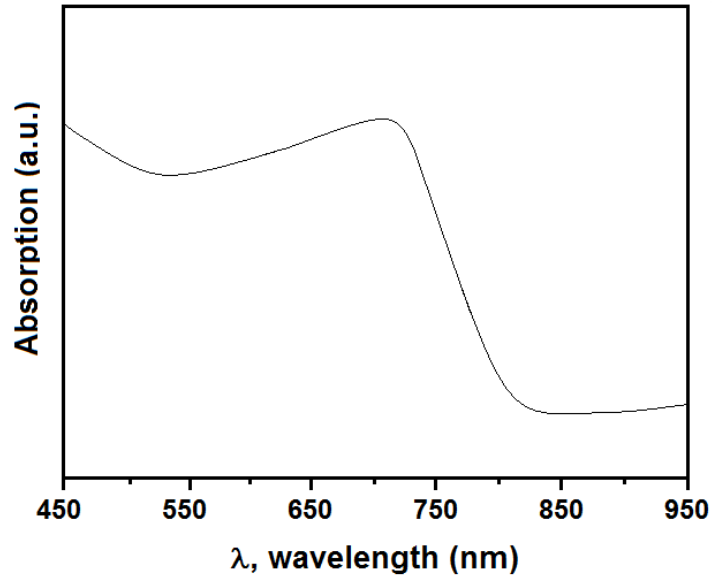


Şekil 4.30. 250 °C’de ısı işleme maruz bırakılan malzemenin absorptans spektrumu

250 °C’de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen absorptans spektrumu analiz edildiğinde, yapıda Cu ve Cu<sub>2</sub>O’in yanı sıra CuO fazının da oluşmasıyla birlikte bakır oksite ait pikin absorptans kenar değeri yaklaşık olarak 640 nm’ye kaymıştır (Şekil 4.30).



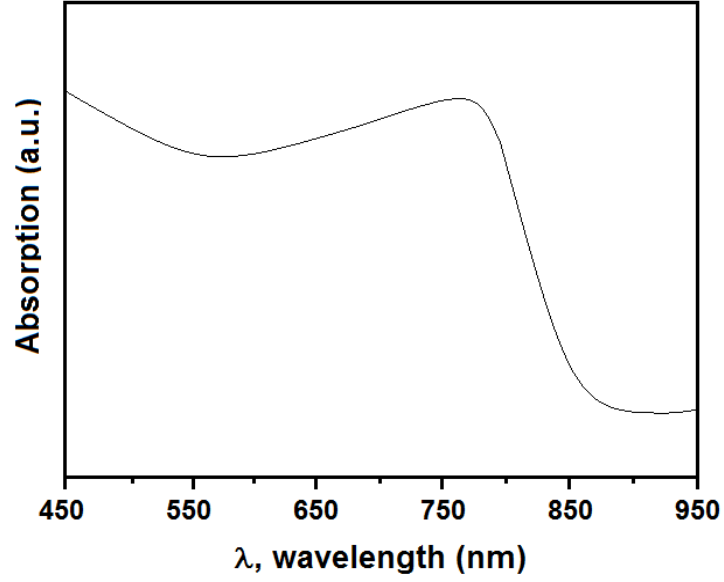
Şekil 4.31. 275 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemenin absorptans spektrumu



Şekil 4.32. 300 °C’de tavlama malzemenin absorptans spektrumu

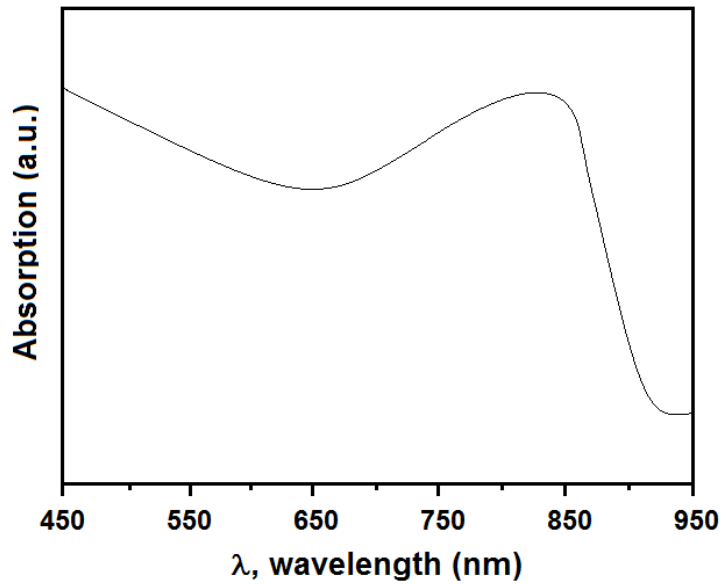
Elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra 275, 300 ve 325 °C’de yapılan tavlama sonucu elde edilen absorptans spektrumlarında, bakır oksit pikinde meydana gelen kayma, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu<sub>2</sub>O fazının giderek azaldığı ve CuO fazının giderek

arttığı göstermektedir (Şekil 4.31-33). Bakır oksit yarıiletkenlerine ait absorpsiyon spektrumlarında, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, maviden kırmızıya doğru çok açık bir kayma gözlenmiştir.



Şekil 4.33. 325 °C’de tavlanan bırakılan malzemenin absorbans spektrumu

350 °C ve üzeri tavlama sıcaklığında elde edilen malzemelerin absorbans spektrumunda CuO oluşumunun etkisiyle gözlenen bakır oksite ait pikin absorbans kenar değeri yaklaşık olarak 880 nm’ye kaymıştır (Şekil 4.34).



Şekil 4.34. 350 °C’de tavlanan bırakılan malzemenin absorbans spektrumu

225, 250, 275, 300, 325 ve 350 °C’de ısıl işleme maruz bırakılan numunelerde bakır oksite ait absorpsiyon kenar değerleri sırasıyla, yaklaşık olarak 590, 640, 700, 760, 825 ve 880 nm’dir. 350 °C’de tavlama işlemi ile ulaşılan 880 nm değeri, literatür ile uyumludur ve hazırlanan fazın CuO olduğunu gösterir.

Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin absorpsiyon bantları daha yüksek dalga boylu ve daha düşük enerjili bölgeye doğru kaymıştır. Bu durum, tavlama sıcaklığında 200 °C’ye erişildiğinde Cu<sub>2</sub>O oluşmaya başladığını, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu<sub>2</sub>O’ın yanı sıra CuO oluşmaya başladığını ve giderek CuO/Cu<sub>2</sub>O oranının arttığını ve nihayetinde malzemede sadece CuO fazının var olduğunu gösterir.

Bakır oksit yarıiletkenlerinin absorpsiyon spektrumları aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 4.1) kullanılarak analiz edildi.

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (4.1)$$

Burada  $B$  bir sabit,  $E_g$  optiksel bant aralığı enerjisi,  $h\nu$  foton enerjisi,  $\alpha$  malzemenin absorpsiyon katsayısıdır.  $m$  optiksel geçişin doğasına bağlı bir değerdir. Geçişin direkt izinli, direkt yasaklanmış, indirekt izinli ya da indirekt yasaklanmış olmasına bağlı olarak  $m$ , sırasıyla 1/2, 3/2, 2 ya da 3 değerini alır. Burada absorpsiyon katsayısı ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ya da optiksel absorpsiyon direkt bant geçişleri ile ilgilidir ve bakır oksit yarıiletkenleri, güneş enerjisi uygulamalarında daha çok tercih edilen, direkt bant gap enerjisine sahiptir. Optiksel uygulamalarda, direkt bant aralığı enerjisine sahip yarıiletkenler indirekt bant aralığı enerjisine sahip yarıiletkenlerden daha hızlı cevap yeteneğine sahiptir. Güneş enerjisinin absorpsiyonu için direkt bant aralığı enerjisine sahip yarıiletkenler indirekt bant aralığı enerjisine sahip yarıiletkenlerden daha az malzemeye ya da kalınlığa ihtiyaç duyar. Bu yüzden, güneş pilleri genellikle direkt bant aralığı enerjisine sahip malzemelerden yapılır.

Elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanan bakır oksit içerikli yarıiletkenlerin optiksel bant aralığı enerjileri malzemenin absorpsiyon katsayısını ( $\alpha$ ) kullanarak,  $h\nu$ ’e karşı

$(\alpha h\nu)^2$ 'nin doğrusal ekstrapolasyonu ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar malzemelerin direkt bant aralığı enerjisine sahip olduğunu gösterir.

Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra 250 ve 350 °C'de tavlama yapılan örneklerin bant aralığı enerjileri sırasıyla 2,1 ve 1,4 eV olarak belirlendi. Bu bant aralığı enerji değerleri, bulk bant aralığı enerji değerleri ile tutarlıdır ve hazırlanan fazların  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  olduğunu gösterir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bakır ve bakır oksit içeren malzemeler, ısıtma işlemi temelli ekonomik bir elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elektrodepozisyon yöntemi ile asidik ortamda yüksek kalitede tek faz Cu metalinin hazırlanabileceği, Cu<sub>2</sub>O ve CuO'nun ise bakırın ısıtma işlemine maruz bırakılması sonucu elde edilebileceği görüldü. Çeşitli karakterizasyon teknikleri eşliğinde, en ideal bakırın pH'sı 5 olan asidik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldü. Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanan Cu farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Faz değişiminin 200 °C'de başlayıp 350 °C'ye kadar devam ettiği gözlemlendi. 350 °C'de yapılan ısıtma işlemi neticesinde yapıda sadece CuO fazının bulunduğu belirlendi. Böylece elektrodepozisyon temelli metod ile tek faz Cu, tek faz CuO ve çeşitli bakır oksit faz karışımları başarıyla hazırlanabilir.

Elektrodepozisyon yöntemiyle hazırlanan bakır metali ve ısıtma işlemi neticesinde ortaya çıkan bakır oksit yarıiletkenlerinin sahip olduğu kristal yapılar ve içerdiği fazlar XRD yöntemi ile belirlendi. Tüm XRD verilerinden elde edilen pikler Cu, Cu<sub>2</sub>O (Cuprite), CuO (Tenorite) ve ITO'ya aittir. XRD sonuçları, Cu'nun bakırın olarak (1 1 1) düzleminde büyüdüğünü, ona bağlı olarak Cu<sub>2</sub>O ve CuO'nun de aynı düzlemi tercih ettiğini gösterir. Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemeye ait XRD difraktogramında, yapıda sadece Cu fazı olduğu gözlemlenmiş ve başka bir faza rastlanmamıştır. 200 °C'de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD verisinde, yapıda Cu'nun yanı sıra Cu<sub>2</sub>O fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür. Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra 225 °C'de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD difraktogramında, yapıda Cu ve Cu<sub>2</sub>O fazları olduğu, ayrıca Cu fazının azaldığı Cu<sub>2</sub>O fazının arttığı gözlemlenmiştir. 250 °C'de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD verisinde, yapıda Cu ve Cu<sub>2</sub>O'nun yanı sıra CuO fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür. 350 °C ve üzeri tavlama sıcaklığında elde edilen malzemelerin XRD verileri yapıda sadece CuO fazının bulunduğunu göstermiştir.

SEM analizleri, elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra tavlama işlemine maruz bırakılmayan bakır kristallerinin değişik biçimlerde olduğunu ve ortalama 500 nm boyutlara sahip kristallerin homojen olarak substrat yüzeyine dağıldığını gösterdi. Artan sıcaklık ile birlikte boyutları büyüyen ve sayıları azalan, bakır oksit kristallerinin yumak görünümlü bir biçime sahip olduğu, birbirine yaklaştığı ve birleşerek daha büyük kristal kümeleri oluşturdukları görülmektedir. Ayrıca, artan sıcaklığın etkisiyle nanoteller kristallerin çevresinde oluşmaya başlamıştır. Bu sonuçlar, boyut ile tavlama sıcaklığı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu açıkça göstermektedir.

EDX sonuçları, XRD sonuçlarını doğrular. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir ısıtma işlemine maruz tutulmayan ve 350 °C’de tavlama yapılan örneklerin sırasıyla Cu ve O kantitatif atomik oranları yaklaşık 2:0 (Cu) ve 1:1 (CuO) stokiyo metrisine sahiptir.

Elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan ve 175 °C’ye kadar tavlama yapılan malzemeye ait absorban s spektrumlarında, yaklaşık 800 nm’lerde Cu’a ait olduğu bilinen bir bant gözlenmiştir. Bu veriler henüz bir oksit fazı oluşmadığını göstererek XRD ve EDX sonuçlarını doğrular. 200 °C’de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen absorban s spektrumu yapıda Cu’ın yanı sıra Cu<sub>2</sub>O fazının da oluşmaya başladığı göstermiştir. 200 °C’de bakırın pikinin yanında absorban s kenar değeri yaklaşık olarak 585 nm olan Cu<sub>2</sub>O’e ait bir bant ortaya çıkmıştır. 225, 250, 275, 300, 325 ve 350 °C’de ısıtma işlemine maruz bırakılan numunelerde bakır oksite ait absorban s kenar değeri sırasıyla, yaklaşık olarak 590, 640, 700, 760, 825 ve 880 nm’dir. 350 °C’de tavlama işlemi ile ulaşılan 880 nm değeri, literatür ile uyumludur ve hazırlanan fazın CuO olduğunu gösterir. Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin absorban s bantları daha yüksek dalga boylu ve daha düşük enerjili bölgeye doğru kaymıştır. Bu durum, tavlama sıcaklığında 200 °C’ye erişildiğinde Cu<sub>2</sub>O oluşmaya başladığını, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu<sub>2</sub>O’in yanı sıra CuO oluşmaya başladığını ve giderek CuO/Cu<sub>2</sub>O oranının arttığını ve nihayetinde malzemede sadece CuO fazının var olduğunu gösterir.

Burada, absorpsiyon katsayısı ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ya da optiksel absorpsiyon direkt bant geçişleri ile ilgilidir ve bakır oksit yarıiletkenleri, güneş enerjisi uygulamalarında daha



çok tercih edilen, direkt bant gap enerjisine sahiptir. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra 250 ve 350 °C'de tavlama yapılan örneklerin bant aralığı enerjileri sırasıyla 2,1 ve 1,4 eV olarak belirlendi. Bu bant aralığı enerji değerleri, bulk bant aralığı enerji değerleri ile tutarlıdır ve hazırlanan fazların  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  olduğunu gösterir. Sadece iki element içeren yarıiletken malzeme ile bileşimindeki element oranları ayarlanarak, farklı bant aralığına sahip malzemeler üretilebilir. Böylece, bakır oksit yarıiletkenlerinin kullanım alanları genişletilebilir.

## KAYNAKLAR

Abdelfatah M, Ledig J, El-Shaer A, Wagner A, Sharafeev A, Lemmens P, Mosaad MM, Waag A, Bakin A (2015) Fabrication and characterization of flexible solar cell from electrodeposited Cu<sub>2</sub>O thin film on plastic substrate. *Solar Energy* 122: 1193–1198

Arslan T (2010) X-ışınları ve kullanım alanları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.10

Ba N, Zhu L, Zhang G, Li J, Li H (2016) Facile synthesis of 3D CuO nanowire bundle and its excellent gas sensing and electrochemical sensing properties. *Sensors and Actuators B* 227: 142–148

Babür G (2013) Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Proje Çalışması, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü s.31

Bhosale MA, Bhanage BM (2016) A simple approach for sonochemical synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles with high catalytic properties. *Advanced Powder Technology* 27: 238–244

Bulut V (2015) Farklı Optik Özelliklere Sahip Cu<sub>2</sub>O Ve CuO Nanoyapılarının Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.1

Carranco HS, Diaz GJ, Garci AE, Garci MB, Arellano MG, Juarez JM, Paredes GR, Sierra RP (2009) Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu<sub>2</sub>O. *Journal of Luminescence* 129: 1483–1487

Çakıcı T (2014) In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> İnce Filminin N-Inp Altık Üzerine Kimyasal Püskürtme Metoduyla Büyütülmesi ve Üretilen Au/N-Inp/In Ve Au/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/N-Inp/In Yapıların Numune Sıcaklığına Bağlı Olarak Elektriksel Karakteristiklerinin Karşılaştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.83

Çam E (2012) D.C. Magnetron Sputtering Yöntemiyle Bakır Oksit Filmlerin Büyütülmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.1

Çorbacıoğlu F (2013) Kondanse 1,4-Dihidropiridin Türevlerinin Antioksidan Kapasitelerinin Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.19-21

Doğan TB (2011) Bazı Antiviral Ve Antineoplastik İlaç Etken Maddelerinin Dna ile Etkileşimi ve Elektrokimyasal Analizleri. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü s. 19-28

Emin S, Abdi FF, Fanetti M, Peng W, Smith W, Sivula K, Dam B, Valant M (2014) A novel approach for the preparation of textured CuO thin films from electrodeposited CuCl and CuBr. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 717: 243–249

Erdoğan İY (2009) İkili ve Üçlü Bileşik Yarıiletken  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , ve  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  Nanofilmlerinin UPD Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.1-5, 71-102

Gençer Ö (2009) Bakır Ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi İle Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.7

Hamurcu Y (2014) Elektrokimyasal Olarak Büyütülen ZnSe İnce Filmlerinin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin Ve Heteroeklem Uygulamalarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.4

Karabat MF (2012) P Tipi Silisyum Tabanlı Altlık Üzerine CuO Maddesinin Kaplanarak Elde Edilen Yapıların Akım İletim Mekanizmaları. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi-Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 4-36

Kaviyarasan K, Anandan S, Mangalaraja RV, Sivasankar T, Ashokkumar M (2016) Sonochemical synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes for enhanced chemiluminescence applications. *Ultrasonics Sonochemistry* 29: 388–393

Kim TG, Oh HB, Ryu H, Lee WJ (2014) The study of post annealing effect on  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin-films by electrochemical deposition for photoelectrochemical applications. *Journal of Alloys and Compounds* 612: 74–79

Koç M (2012) Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Alüminyum, Antimon Ve Bakır Katkılı Nano Tanecikli  $\text{TiO}_2$  İnce Filmlerinin Optiksel, Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.46

Kuşcu S, Güven K (2006) Yarıiletkenler. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi s.6

Lee DS, Park KH, Park JW, Jung MY, Kang H, Choi NJ, Park HJ (2014) A ppb-level formaldehyde gas sensor based on  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes prepared using a polyol process. *Sensors and Actuators B: Chemical* 203: 282–288

Mao Y, He J, Sun X, Li W, Lu X, Gan J, Liu Z, Gong L, Chen J, Liu P, Tong Y (2012) Electrochemical synthesis of hierarchical  $\text{Cu}_2\text{O}$  stars with enhanced photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta* 62: 1–7

Mukherjee N, Show B, Maji SK, Madhu U, Bhar SK, Mitra BC, Khan GG, Mondal A (2011) CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Materials Letters* 65: 3248–3250

Özdemir R (2010) Elektrodepolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.2-5

Poulston S, Parlett PM, Stone P, Bowker M (1996) Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES. *Surface and Interface Analysis* 24: 811–820

Siddiqui H, Qureshi MS, Haque FZ (2016) Valuation of copper oxide (CuO) nanoflakes for its suitability as an absorbing material in solar cells fabrication. *Optik* 127: 3713–3717

Tran TH, Nguyen VT (2016) Phase transition of Cu<sub>2</sub>O to CuO nanocrystals by selective laser heating. *Materials Science in Semiconductor Processing* 46: 6–9

URL1:<http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.Yariiletkenler.pdf> (erişim tarihi: 05.11.2015)

URL2:[http://kimyasimya.blogspot.com.tr/2012\\_02\\_01\\_archive.html](http://kimyasimya.blogspot.com.tr/2012_02_01_archive.html) (erişim tarihi: 15.05.2016)

URL3:<http://diyot.net/yari-iletken/> (erişim tarihi: 05.11.2015)

URL4:<http://teknikbilimlermyo.istanbul.edu.tr/elektrik/wpcontent/uploads/2015/03/B%C3%B6l%C3%BCm-51.pdf> (erişim tarihi: 28.07.2016)

URL5:[http://w3.gazi.edu.tr/~ozkaraca/elektronik/bolum\\_3.pdf](http://w3.gazi.edu.tr/~ozkaraca/elektronik/bolum_3.pdf). (erişim tarihi: 15.12.2015)

URL6:[https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_oxide) (erişim tarihi: 15.12.2015)

URL7:[https://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır\(II\)\\_oksit](https://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır(II)_oksit) (erişim tarihi: 15.12.2015)

URL8:<http://www.diyadinnet.com/YararliBilgiler-1223&Bilgi=bak%C4%B1r> (erişim tarihi: 29.07.2016)

URL9:<http://www.bilgiustam.com/bakir-nedir-bakirin-ozellikleri/> (erişim tarihi: 29.07.2016)

URL10:<http://tgku.com/2014/12/17/kalomel-elektrot-nedir-kalomel-elektrot-nedemek-kalomel-elektrot-anlami> (erişim tarihi: 23.05.2015).

Uschakov AV, Karpov IV, Lepeshev AA, Zharkov SM (2016) The influence of oxygen concentration on the formation of CuO and Cu<sub>2</sub>O crystalline phases during the synthesis in the plasma of low pressure arc discharge. *Vacuum* 128: 123–127

Wang A, Li X, Zhao Y, Wu W, Chen J, Meng H (2014) Preparation and characterizations of Cu<sub>2</sub>O/reduced graphene oxide nanocomposites with high photo-catalytic performances. *Powder Technology* 261: 42–48

Won DH, Choi CH, Chung J, Woo SI (2014) Photoelectrochemical production of formic acid and methanol from carbon dioxide on metal-decorated CuO/Cu<sub>2</sub>O-layered thin films under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 158: 217–223

Yavuz F (2012) Kimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen PbS Yarı İletken Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.3-22

Yeşilçubuk A (2002) Reaktif DC Magnetron Sıçratma Tekniği İle n-Tipi Silisyum Altlık Üzerine Bakır Oksit İnce Film Biriktirme. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.2-3

Zayim EÖ (2002) Tungsten Oksit ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.17-20

Zhang YC, Tang JY, Wang GL, Zhang M, Hu XY (2006) Facile synthesis of submicron Cu<sub>2</sub>O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. *Journal of Crystal Growth* 294: 278–282

Zhao X, Wang P, Yan Z, Ren N (2015) Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays. *Optical Materials* 42: 544–547

## **ÖZGEÇMİŞ**

1985 yılında Bingöl'ün Genç İlçesine bağlı Yayla köyünde doğdu. İlköğretimini Diyarbakır Çelebi Eser İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Diyarbakır Atatürk Lisesinde tamamladı. 2009 yılında Bingöl Üniversitesi Kimya bölümüne yerleşti. 2013 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Programına yerleşti.