



**ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANAN  
METAL OKSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Meral BALIK**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

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

**Eylül 2016**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANAN  
METAL OKSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Meral BALIK**

**Enstitü Anabilim Dalı : Kimya**

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

**EYLÜL 2016**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANAN  
METAL OKSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meral BALIK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 02.09.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ	Yrd.Doç.Dr. Feride AKMAN	Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN
Jüri Başkanı	Üye	Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamda gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Müdür Yardımcısı Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Şükrü BENGÜ'ye, tüm Merkezi Laboratuvar çalışanlarına ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma,

Ayrıca tez çalışmam süresince benden yardımlarını esirgemeyen, sabır, sevgi ve huzur dolu bir ortam sağlayan, her anlamda varlığını yanımdan eksiltmeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN'a,

Büyük desteklerinden ötürü Kimya Bölümü hocalarımızdan Sayın Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a,

Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: FEF.3.16.005),

Bütün hayatım boyunca benim yanımda olan benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ailem, saygıdeğer babam Nuri BALIK'a, çok kıymetli annem Hamdiye BALIK'a ikinci babam dediğim canım kardeşim Seyfettin BALIK'a ve diğer kardeşlerime ve değerli arkadaşım, kardeşim Serhat MERAL'e ve Derya ÖZDEMİR'e

Teşekkürü bir borç bilirim.

**Meral BALIK**

**Bingöl 2016**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	12
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. Yüzey Analiz Yöntemleri.....	34
3.2.4. FTIR ve Raman Spektroskopisi.....	35

3.2.5. XRD.....	37
3.2.6. PL Fotoluminesans Sistemi.....	39
3.2.7. Fotoelektrokimyasal Sistem.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	42
4.2. XRD Çalışmaları.....	43
4.3. FTIR Çalışmaları.....	45
4.4. Raman Çalışmaları.....	46
4.5. EDX Çalışmaları.....	48
4.6. Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi.....	49
4.7. Floresans Çalışmaları.....	52
4.8. Fotoelektrokatalik Çalışmalar.....	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	69

## 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	: Kiloherz
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.	Doğal ve yapay enerji dönüşüm prosesleri: fotosentez ve fotoelektrokimya.....	2
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 .....	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 şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.9.	Dönüşümlü voltametri de 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 EDX sistemi (JEOL JSM-6510).....	35
Şekil 3.13.	FTIR spektrometresinde bir örneğin analiz prosesi .....	36
Şekil 3.14.	Çalışmalarda kullanılan FTIR spektrometresi.....	37
Şekil 3.15.	Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.....	38
Şekil 3.16.	Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı.....	39
Şekil 3.17.	PL sistemi çalışma prensibi .....	40
Şekil 3.18.	Çalışmalarda kullanılan PL sistemi (Perkin Elmer LS-55).....	40
Şekil 3.19.	Fotoelektrokimyasal ölçümlerde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.....	41

Şekil 4.1.	Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası bakır oksitlerin XRD difraktogramları.....	44
Şekil 4.2.	Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası bakır oksitlerin FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 4.3.	Elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanan bakır oksitlerin Raman spektrumları.....	47
Şekil 4.4.	Isıl işlem öncesi ve sonrası yarıiletkenlerin absorbans spektrumları...	49
Şekil 4.5.	Bakır oksit yarıiletkenleri için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'e karşı grafikleri ve bant aralığı enerjileri.....	51
Şekil 4.6.	Isıl işlem öncesi ve sonrası bakır oksitlerin PL spektrumları.....	53
Şekil 4.7.	Bakır oksit içerikli elektrotların 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde potansiyel-zaman eğrileri.....	54
Şekil 4.8.	Herhangi bir ısıl işleme maruz bırakılmayan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	55
Şekil 4.9.	250 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	56
Şekil 4.10.	275 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	57
Şekil 4.11.	300 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	57
Şekil 4.12.	325 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	58
Şekil 4.13.	350 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	58
Şekil 4.14.	Isıl işlem öncesi ve sonrası bakır oksit içerikli elektrotların fotoakım-zaman eğrileri.....	59

# ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANAN METAL OKSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, yüksek kalite ve kararlılığa sahip  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  ve  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  içeren fotoaktif malzemeler ekonomik, basit ve güvenilir bir elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Bakır oksit temelli bu malzemeler XRD, EDX, UV-Vis, PL, FTIR, Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak karakterize edildi ve karşılaştırıldı. Elektrokimyasal üretim şartlarına bağlı olarak fotoaktif malzemelerin faz değişimleri ve hangi koşullarda hangi faz ya da fazların bulunduğu, detaylı olarak incelendi. Burada, yapıya bakır ve oksijen haricinde başka bir element veya safsızlık ilave etmeden, farklı bant aralığına sahip bakır oksit yarıiletkenleri hazırlandı ve malzemenin bant aralığının geniş bir skalada değiştirilebildiği gösterildi. Böylece, sadece iki element içeren yarıiletken malzeme ile bileşimindeki element oranları ayarlanarak, birçok farklı yarıiletkenin bant aralığına sahip malzemeler üretilebilir. Farklı faz yapısına sahip bakır oksit içerikli elektrotların fotoelektrokatalitik performansları belirlendi ve fotoelektrokatalitik aktivitelerinin değişimi karşılaştırmalı olarak incelendi. Bakır oksit yarıiletkenleri p-tipi iletkenliğe sahiptir ve onlar fotokatot olarak işlev görürler.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , elektrodepozisyon, faz geçişi, fotoelektrokataliz

# INVESTIGATION OF PHOTOELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF METAL OXIDES PREPARED BY ELECTROCHEMICAL METHOD

## ABSTRACT

In this thesis study, photoactive materials containing  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  have been prepared with high quality and stability in various compositions by an economic, simple and reliable electrodeposition method. These materials based on copper oxide have been characterized and compared using XRD, SEM, EDX, UV-Vis, PL, FTIR, Raman spectroscopy and electrochemical techniques. Based on the electrochemical production conditions; phase changes of photoactive materials and, at which conditions which phase or phases are present, were evaluated in detail. Here, copper oxide compounds with different band gap were prepared without the addition of any element or impurity except from copper and oxygen; this showed that the band gap of the material can be altered within a broad scale. Thus, the materials can be manufactured, which contain the band gap of many semiconductors, by using a semiconductor material containing only two elements and adjusting the element ratios in its compound. Photoelectrocatalytic performances of the copper oxide electrodes containing a different phase structure were determined, and the changes of photoelectrocatalytic activities were examined comparatively. Copper oxide semiconductors have p-type conductivity and they act as photocathodes.

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , electrodeposition, phase transition, photoelectrocatalysis

## 1. GİRİŞ

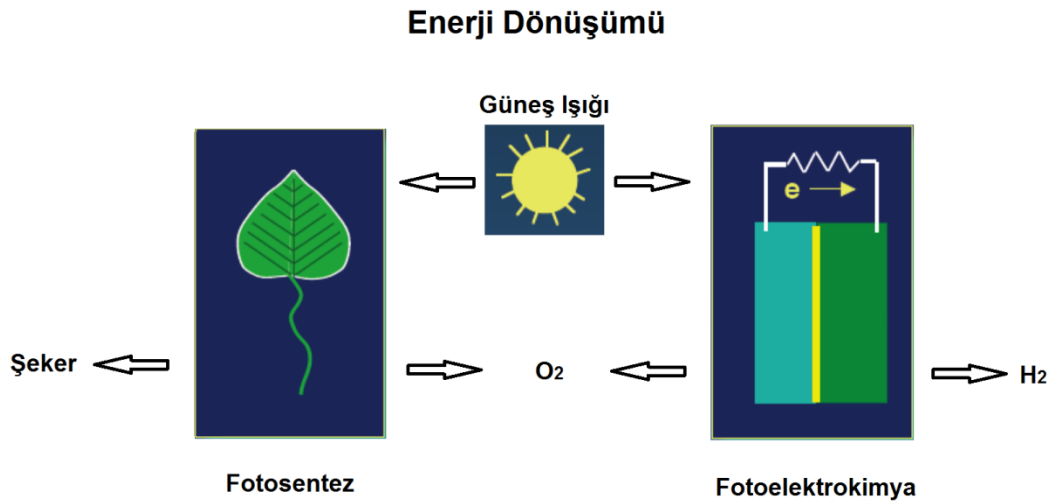
Yenilenebilir enerji kaynakları, ülkemiz ve dünyada son yıllarda artan enerji talebini karşılamak adına sıkça araştırılan ve aynı zamanda seri üretimine de geçilen, içerisinde birçok bilimi barındıran bir araştırma alanı olmuştur. Yenilenebilir enerji dendiğinde, akla ilk olarak; temiz, ucuz ve uzun ömürlü güç birimi gelmektedir. Hayat kaynağı suyun tükenmez bir doğal kaynak ve hidrojenin yenilenebilir, sürdürülebilir ve temiz bir enerji kaynağı olmasından dolayı en az yakıt tüketimi ile hidrojen ve oksijene suyun parçalanması, enerji ile ilgili en önemli kimyasal proseslerden biri olmuştur. Güneş enerjisi, mevcut enerji ve çevresel problemlere karşı büyük bir alternatif olarak düşünülen önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır.

Fotoelektrokimyasal hücreler görünür bölge de dahil olmak üzere ışıktan elektrik enerjisi üreten güneş hücreleridir. Her hücre elektrolite daldırılmış yarıiletken bir fotokatot ve metal bir anottan oluşur. Günümüzde enerji üretimi için oldukça önemli bir yer tutan güneş pili sistemlerinin temelini yarıiletken teknolojisi oluşturmaktadır. Yarıiletken malzemelerin göstermiş oldukları üstün özellikler, onların elektronik devrelerde önemli temel eleman olarak kullanılmalarını sağlamıştır.

Bir fotoelektrokimyasal proseste üç basamak yer almaktadır. Birinci basamakta, güneş ışınlarına duyarlı fotokatotun yüzeyinde elektron-hol çiftlerini oluşturan bir elektronik yük oluşur. İkinci basamakta, elektronlar ile fotokatottaki protonun redüksiyonu sonucu hidrojen molekülleri oluşur. Üçüncü basamakta ise sırasıyla elektrolit ve elektrik bağlantısı yoluyla fotokatottan anoda hollerin iletimi söz konusudur. Bütün bu basamakların toplamında oksijen moleküllerinin oluşumuyla sonuçlanan anottaki holler ile suyun oksidasyonu gerçekleşir.

Bir fotoelektrokimyasal hücre sistemi kullanılarak ışık altında ve herhangi bir elektrik enerjisi uygulamaksızın suyun ayrıştırılması ilk kez 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından gerçekleştirildi (Fujishima ve Honda 1972). Bu keşif, dünya çapında oldukça

dikkat çekmiş ve 1973'deki petrol krizinden sonra özellikle sayısız laboratuvarında muazzam derecedeki araştırmaları tetiklemiştir. Fotoelektrokimyasal oksijen reaksiyonunun doğal fotosentezdekine benzerlik gösterdiği bu buluş ayrıca yapay fotosentez olarak isimlendirilen pek çok sayıdaki çalışmaların yapılmasına sebep olmuştur (Şekil 1.1).



**Şekil 1.1.** Doğal ve yapay enerji dönüşüm prosesleri: fotosentez ve fotoelektrokimya

21. yüzyılda teknolojinin insan hayatında kapladığı yer ve bunun her geçen gün daha da artıyor olması doğrutusunda, teknolojik cihazlara ilginin artması ve teknolojide meydana gelen büyük gelişimlerle elektronik endüstrisinde yarıiletken malzemelerin önemi her geçen gün artmaktadır. Bu malzemeler transistör, diyot, fotovoltaiik güneş pilleri ve dedektörlerin temelinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda birçok alanda kullanılan ve önemli bir yere sahip olan elektronik cihazların ana maddesi olarak kullanılan yarıiletken malzemelerin basit bir yöntemle ekonomik olarak elde edilebilmesi ve özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır.

Günümüzde hızla yayılan ve birçok alanda kullanım yeri bulan saydam iletken oksit filmlerinin üretilmesine ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi yönünde pek çok çalışma yapılmaktadır. Saydam iletken oksit filmler görünür bölgede yüksek geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip yarıiletken malzemelerden elde edilmektedir. Bu elektro-optik özelliklerinden dolayı saydam iletken oksit filmleri elektrolüminesans devreler, güneş pilleri, sıvı kristal ekranları, gaz sensörleri ve detektörler gibi opto-

elektronik devrelerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Saydam iletken oksit olarak yüksek geçirgenlik ve iletkenliğe sahip kalay IV 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 birçok opto-elektronik sistemlerin uygulamalarında geniş bir yere sahip olmuştur. Bu malzemelere ilaveten p-tipi iletkenliğe sahip saydam iletken oksitler de bulunmaktadır. Bunların en yaygın olanlarına  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuGaO}_2$  ve  $\text{SrCuO}_2$  örnek verilebilir. (Alkoy and Kelly 2005). P-tipi saydam iletken oksit diyotlar, ışık yayını yapan diyotlar ve transistörler gibi p-n eklem tabanlı oksit aygıtlar için oldukça önemli malzemelerdir.

Yarıiletkenlerin de içinde bulunduğu malzemeler, elektrik iletkenliği bakımından üç grup altında incelenebilirler. Elektrik ve ısı iletimi oldukça iyi olan metaller, iletkenlik sınıfının ilk basamağını oluşturmaktadırlar. Metallerin iyi iletken olmalarının esasında metal atomlarını kristal içinde bir arada tutan, yönelmemiş bir çeşit ortaklaşa bağ olan, 3 metalik bağ temel esastır. Metalik bağ oluşumu modern bağ kuramına göre açıklanmaktadır. Bu kurama göre çok sayıda metal atomlarının etkileşmesi sonucu oluşan değerlik bandı olarak isimlendirilen düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller ile iletkenlik bandı olarak adlandırılan yüksek enerjili anti bağlayıcı moleküler orbitaller birbirine girer ve kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar. Bu sebepten mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) değerlik bandında işgal edilen en yüksek moleküler orbital olarak tarif edilen Fermi seviyesi bu sürekli bandın içinde yer almaktadır. Enerji açısından devamlılık gösteren bu sistemde, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronu minimum sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine rahatlıkla geçebilir. Metallerin elektrik iletkenliğini çok iyi yapabilmesi, değerlik elektronlarının bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabilmesinin bir sonucudur (Kartal 2015). Bazı katı, sıvı, gaz iletkenlerin örnekleri şunlardır: demir, alüminyum, çelik, magnezyum, nikel, krom, limonlu su, tuzlu su, asitli su, floresan ve neon lambaları (URL-1 2016).

Metallerin iletkenliği artan sıcaklıkla orantılı olarak azalır. Çünkü artan sıcaklıkla kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlardan dolayı aralardan geçen elektronların hareketleri engellenir. Periyodik cetvelde metallerin sağında bulunan ve öz direnci  $10^{14}$  ohm.cm'den büyük olan ametaller ise metallerin tersine yalıtkandırlar.

Metallerde çakışan değerlik ve iletkenlik bantları yalıtkanlarda yasak enerji aralığı (Eg) olarak adlandırılan belirli bir enerji seviyesiyle birbirinden ayrılmıştır. Ametaller gibi yalıtkan özellik gösteren elementlerde ise enerji düzeyleri elektronlarla neredeyse tamamen dolu olduğundan dolayı, elektronların değerlik bandı içinde serbest hareket edebilme imkânı yoktur. Ayrıca, bir üst düzeydeki bant ile bir örtüşme olmadığından, elektronlar iletkenlik bandına geçmelerinden söz edilemez. Bu nedenle yalıtkanlar elektrik akımını iletmezler (Erdoğan 2009). Kauçuk benzeri polimerler ve birçok plastik bu gruba dâhildir. Bu tür malzemeler orta dereceli gerilimlerin yalıtılmasını sağlar. Yalıtkanlar, elektrik malzemelerinde elektriksel iletkenlerde akım geçişini engellemek için kullanılır. Yalıtkan maddeler, elektrik kablolarını ya da diğer malzemeleri sarmak yani yalıtım amacıyla kullanılır. Elektrik direkleri ve iletim kulelerinde dağıtım ve iletim hatlarını bağlamak için kullanılır. Direklere ve kulelere elektrik akımını iletmeden tellerin ağırlığı bu şekilde desteklenir. Yüksek gerilimli güç iletiminde kullanılan yalıtkanlar genellikle cam, porselen, çeşitli polimer malzemelerden yapılmaktadır (URL-2 2016).

Yarıiletkenlerde ise, yalıtkanlarda olduğu gibi değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında da bir yasak enerji aralığı vardır. Fakat yalıtkanlarla kıyaslanacak olursa bu yasak enerji aralığı çok daha küçük ve yaklaşık olarak yasak enerji aralığının, 0–4 eV arasında değişkenlik gösteren malzemeler yarıiletken kabul edilmektedir. Özdirençleri,  $10^2$  ile  $10^9$  ohm.cm arasında olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkenlere maruz bırakıldığında bir miktar değerlik elektronlarını iletkenlik bandına aktararak iletken hale gelirler. Uygulanan bu dış etkenler ortadan kaldırıldığında eski durumlarına geçiş yapan yarıiletkenlerin çoğu 0 K'de yalıtkan özellik gösterirken, 298 K'de iletken olarak özellik gösterirler. Metallerin aksine yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artış gösterir. Sonuç olarak, yarıiletkenlerde uyarılarak iletkenlik bandına geçiş yapan elektronların geride bıraktığı pozitif yüklü boşluklar (holler), değerlik bandında kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise elektrik akımını iletmesini sağlar. Bu sebepten yarıiletkenler elektronik ve benzeri alanlarda oldukça fazla yer kaplamaktadırlar.

Yarıiletkenler genellikle doğal (elementel) ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere iki ana grupta incelenirler. Doğal yarıiletkenlere, periyodik tabloda yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleri örnek verilebilir. Bunlar elektronik malzemelerde en fazla



tercih edilen yarıiletkenlerdir. Bütün yarıiletkenler son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize tamamlayarak daha kararlı hale geçmeye çalışırlar. Bundan dolayı saf bir Si ya da Ge elementinde komşu atomlar son yörüngede bulunan elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortaklaşa kullanırlar. Atomlar arasında oluşan bu kovalent bağ Si ve Ge elementlerine kristal özelliği kazandırır. Bileşik yarıiletkenler ise, yapay olarak elde edilen yarıiletkenlere  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiC}$  gibi bileşikler örnek verilebilir. Bu bileşik yarıiletkenler özelliklerine bağlı olarak birçok alanda kullanılabilir. İçerdikleri elementlerin periyodik tablodaki grupları dikkate alınarak adlandırılır. Genel olarak Si ve Ge söz konusu devre elemanı üretiminde saf halde kullanılamazlar.

Genellikle Ge ve Si gibi elementel yarıiletkenler devre elemanı üretiminde saf halde kullanılamazlar. Yalıtkan ve yarıiletkenlerde değerlik ve iletkenlik bantları, birbirlerinden ayrılmış olduğu için Fermi seviyesi bant aralığında yer almaktadır. Si gibi doğal bir yarıiletkende iletkenlik bandı elektronları ile serbest değerlik bandı boşluklarının yoğunlukları eşit olduğu için Fermi seviyesi genellikle yasak enerji aralığı ortasında bulunmaktadır. Bu sebepten Fermi seviyesinin ya iletkenlik bandına ya da değerlik bandına doğru çekilmesi gerekmektedir. Bir safsızlık maddesi katılmak suretiyle bu maddelerin Fermi seviyesi değerlik bandına doğru aşağıya veya iletkenlik bandına doğru yukarıya çekilir.

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

söz konusu olacaktır. Böylece komşu atomlardaki elektriksel iletkenlik bu pozitif yüklü boşluklar tarafından sağlandığından dolayı bu yarıiletken p-tipi yarıiletken olarak isimlendirilir (Erdoğan 2009).

P tipi yarı iletkende yüklü boşluk konsantrasyonu, n tipi yarı iletkende ise elektron konsantrasyonu görece olarak daha yüksektir. Ayrıca günümüzde Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede yarı iletkenlerden azami ölçüde faydalanılır. Zira güneşten gelen foton tanecikleri yarı iletkenlerin atomik yapısındaki zayıf moleküler bağlar sayesinde elektronların serbest kalmalarını sağlarlar ve bu da diğer bir yarı iletken yapıya elektron akışını mümkün kılar. Günümüzde kullanılan bazı hesap makineleri, bu yapı ile çalışmaktadır (URL-3 2016).

Diyot, transistör, doğrultucu, kapasitör, termistör vs. gibi aygıtlar için yarıiletkenler olmazsa olmazdır. Bu aygıtlar endüstriyel kontrol sistemlerinin en önemli elemanlarıdır. Bilgisayarların hard diskleri, usb flash diskler ve grafik işlemciler vs. gibi aygıtlar da bu maddelerden yapılır. Güç denetimi ve termal denetim teknikleri yarı iletken aygıtlarla sağlanır. Radar ve uydu iletişiminde yarıiletken malzemeler büyük oranda kullanılırlar. Enerji sektöründe güneş panellerinde kullanım alanı bulan yarıiletkenler. Elektronikten iletişime uzanan geniş bir alanda işlev göstermektedirler (URL-4 2016).

Yaygın olarak kullanılan bazı yarı iletken ve yarıiletken oluşturmada kullanılan maddeler ve kullanım alanları:

- Azot (N): N tipi yarıiletken oluşturmada.
- Antimon (Sb): N tipi yarıiletken oluşturmada.
- Arsenik (As): N tipi yarıiletken oluşturmada.
- Fosfor (P): N tipi yarıiletken oluşturmada.
- Germanyum (Ge): Diyot, transistör, entegre vb. yapımında
- Silisyum (Si): Diyot, taransistör, entegre vb.yapımında.
- Bor (B): P tipi yarıiletken oluşturmada.
- Galyum (Ga): P tipi yarıiletken oluşturmada.
- İndiyum (In): P tipi yarıiletken oluşturmada.
- Selenyum (Se): Diyot yapımında.
- Bakır (I) oksit ( $Cu_2O$ ): Diyot, güneş uygulamalarında.

- Bakır (II) oksit (CuO): Sensör, güneş pillerinde.
- Galyum arsenik (GaAs): Tunel diyot, lazer diyot, foto diyot, led yapımında.
- Indiyum fosfor (InP): Diyot, transistör yapımında.
- Kursun sülfür (PbS): Güneş pili, dedektör yapımında (URL-5 2016).

Bakır (I) Oksit: Bakır (I) oksit ya da küproz oksit formülü  $Cu_2O$  olan inorganik bileşiktir. Bakırın oksitlerinden biridir. Bu kırmızı renkli katı bazı yosun önleyici boyaaların bileşimine girmektedir. Bu bileşik, tanecik büyüklüğüne bağlı olarak sarı ya da kırmızı renkli olabilir. Bakır (I) oksit kırmızımsı renkteki kuprit minerali halinde bulunur.

Bakır (I) oksit birçok yöntemle üretilebilir. En basit ve yaygın olanı bakır metalinin oksitlenmesidir (Eşitlik 1.1).



Küproz klorürün sulu çözeltisi bir baz ile reaksiyona girerse bakır (I) oksit elde edilir (Eşitlik 1.2).



Bakır (I) oksit aynı zamanda, bazik bakır (II) çözeltilerinin kükürt dioksit ile indirgenmesiyle de (Eşitlik 1.3) üretilebilmektedir (URL-6 2016).



Bakır (II) Oksit: İyonik yapı şeklinde olup siyah bir katı olan bakır (II) oksit,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde bir miktar oksijen kaybederek erir. Bakır (II) oksit, bakır metalinin hava içersinde 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) karbonat'ın ısıtılmasıyla elde edilir (Eşitlik 1.5-7).



Bakır(II) oksit bir bazik oksit olduğundan dolayı hidroklorik asit, sülfürik asit veya nitrik asit gibi mineral asitler içinde çözünerek ilgili bakır (II) tuzlarını verir (Eşitlik 1.8-10).



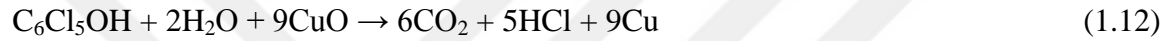
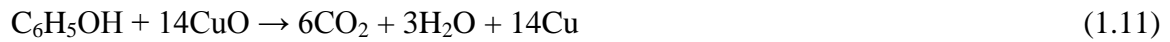
Vitamin takviyelerinde ve reçetesiz satılan ilaçlarda güvenli bir bakır kaynağı olarak bakır (II) oksit kullanılmaktadır. Ayrıca küprik oksit, kozmetik ve antimikrobiyal özelliklerinden ötürü çorap ve yastık kılıfı gibi tüketim ürünlerinde de kullanılmaktadır. Bakıra bağlı olarak cilt hassasiyet riski son derece düşük düzeyde sayılır. Küprik oksit bir pigment olarak seramik alanında kırmızı, mavi ve yeşil (bazen gri, pembe ya da siyah) sırların üretiminde kullanılır. Rayon yapmak için kullanılan kupramonyum hidroksit çözeltisi yapmak için ve bazen hayvanlardaki bakır eksikliğine karşı diyet takviyesi olarak da bakır (II) oksit kullanılır.

1,4 eV gibi dar bir enerji aralığına sahip olduğundan dolayı bakır (II) oksit p-tipi yarı iletken olarak uygulama olanağı bulmuştur. Optik malzemeleri parlatmak için kullanılan bir aşındırıcıdır. Kuru pilleri üretmek için bakır (II) oksit kullanılabilir.

Ayrıca küprik oksit, anot olarak lityum ve elektrolit olarak dioksalanla karıştırılmış lityum perklorat kullanılan ıslak hücreli pillerde katot olarak kullanılmaktadır. Bakır (II) oksit diğer bakır tuzlarının üretimi için kullanılabilir. Bakır alaşımlarıyla kaynak yapıldığında da kullanılmaktadır. Başka bir kullanımı da termite yer alan demir oksitin

yerine kullanılmasıdır. Termit tepkimesinden yangın çıkarmaktan düşük patlayıcı şeklinde kullanmaya kadar farklı alanlarda yararlanılmaktadır. Bir diğer kullanım alanı ise atık maddelerin yok edilmesidir. Bakır (II) oksit halojenleştirilmiş hidrokarbonlar, siyanür, dioksinler ve hidrokarbonlar gibi tehlikeli maddelerin oksidasyon yoluyla ve güvenli bir şekilde yok edilmesinde kullanılabilir.

Fenol ve pentaklorofenolün bakır oksit yardımıyla ayrışması gösterilmiştir (Eşitlik 1.11,12) (URL-7 2016).



Bakır oksit filmleri düşük maliyetleri, zehirsiz olmaları, fotoelektrokimyasal özellikleri, güneş termal dönüşüm performansları, bakırın miktarca doğada bol bulunması ve üretimin kolay olmasından ötürü elektrot olarak Li pillerinde, güneş pilleri gibi fotovoltaik aygıtların üretilmesinde, transistörlerde, diyotlarda ve daha pek çok alanda kullanım alanı bulunmaktadır.

Bakır oksit ince filmleri termal oksitleme, kimyasal buharla çöktürme, sol-jel metodu, kimyasal püskürtme tekniği ve elektrodepozisyon gibi ince film üretim yöntemleri ile elde edilebilir. Bu farklı yöntemlerle elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenip bakır oksit filmleri hakkında daha kapsamlı bilgilere ulaşılmaktadır (Engin 2006).

Deneysel parametrelere, kullanılan tekniğe ve hava oksijen, vakum, argon, hidrojen gibi çeşitli ortamlarda tavlama ya da çöktürme olarak çöktürülen bakır oksit filmlerinin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir (Park and Mackenzie 1995).

Elektrokimya, kimya biliminin önemli bir dalı olup elektronik bir iletken (metal, grafit, veya yarı iletken) ile iyonik bir iletken (elektrolit) ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları inceler (URL-8 2016). Elektrokimyasal analiz yöntemleri 2 başlık altında incelenir. Bunlar genel olarak yığınsal (bulk) ve yüzeyler arası olarak adlandırılır.

Yığmsal yöntemlerde elde edilen elektrokimyasal sinyal ortamdaki her çeşit iyonun toplam derişiminden etkilenmektedir. Yüzeyler arası yöntemlerde ise elde edilen sinyaller elektrot ve ortamın temas yüzeylerinden oluşmakta ve iyona ya da bileşene özgü olabilmektedir. Örneğin kondüktometrik (iletkenlik ölçen) yöntemler bulk analizlerdir ortamdaki her çeşit iyonun toplam derişimi iletkenlik üzerine etkindir. Bir pH elektrot kullanılarak ortamın pH sının ölçülmesi yüzeyler arası bir elektrokimyasal yöntemdir (URL-8 2016).

Potansiyel altı depozisyon (UPD), elektrokimyasal depozisyon yönteminde yaygın bir şekilde 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 (Kolb et al. 1978). 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 (Demir and Shannon, 1994). Böylece bulk depozisyonda düzensiz bir şekilde gelişen üç boyutlu film oluşumuna karşın, UPD’de film oluşumu düzenli tek bir tabakanın depozisyonuyla sınırlandırılır.

UPD temeline dayanan elektrodepozisyon yöntemi sayesinde, çok kaliteli yarıiletken malzemeler hazırlanmaktadır (Öznülüer et al. 2005). UPD potansiyeli bölgesinde aynı elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomu gelmeyecektir. Bu proses, öngörülen film kalınlığına kadar depozisyon süresini ayarlamak suretiyle devam ettirilebilir. Bu elektrokimyasal yöntem kullanılarak PbS (Öznülüer et al. 2005), ZnS (Öznülüer et al. 2006), Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Erdoğan et al. 2009), PbTe (Erdoğan et al. 2009), BiSbTe (Erdoğan et al. 2010), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Erdoğan et al. 2011) yarıiletkenleri başarıyla hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, yüksek kalite ve kararlılığa sahip Cu<sub>2</sub>O, CuO ve Cu<sub>2</sub>O/CuO içeren fotoaktif malzemeler UPD temeline dayanan ekonomik, basit ve güvenilir bir elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan malzemeler XRD, EDX, UV-Vis, PL, FTIR, Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak karakterize edildi ve karşılaştırıldı. Üretim şartlarına bağlı olarak fotoaktif malzemelerin

faz değişimleri ve hangi koşullarda hangi faz ya da fazların bulunduğu, detaylı olarak incelendi. Burada, farklı bant aralığına sahip bakır oksit yarıiletkenleri hazırlandı ve malzemenin bant aralığının geniş bir skalada değiştirilebildiği gösterildi. Yarıiletken bakır oksit içerikli elektrotların fotoelektrokatalitik performansları belirlendi ve fotoelektrokatalitik aktivitelerinin değişimi karşılaştırmalı olarak incelendi.



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

CuO nanopartikülleri termal ayrıştırma yöntemi ile hazırlanmış ve XRD, TEM ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Dolui et al. 2013). Elde edilen tanecikler küre gibi olup yaklaşık parçacık boyutu 15-30 nm aralığında olduğu görülmüştür. Sentezlenen CuO nanopartiküllerin antioksidan davranışı 2,2-difenil-1-fenilhidrazin hidrat (DPPH) serbest radikalleri ile değerlendirilmiştir. CuO nanopartiküllerin serbest radikal temizleme aktivitesi UV-Vis spektrofotometri ile takip edilmiştir. CuO nanopartiküller diğer metal oksit nanopartikülleri ile karşılaştırıldığında nispeten daha yüksektir. 1 saat içinde en fazla % 85 oranında serbest radikal temizleme aktivitesi göstermiştir. CuO nanopartiküller polimer işleme ve biyolojik olmayan sistemlerde umut verici antioksidanlardır. CuO nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesi, aralarında genetik farklılıklar bulunan çeşitli bakteri gruplarına karşı test edilmiştir. CuO nanopartiküllerin konsantrasyon artışı ile, bakteri büyümesinde önemli bir azalma olmuştur. CuO nanopartiküller etkin antioksidan aktivitesi Eschericia coli (kalın bağırsakta enfeksiyona neden olan bakteri) ve Pseudomonas aeruginosa'ya karşı bakteri öldürücü etki göstermiştir.

CuO nanoküplerden oluşan, oldukça yüksek düzeyde formaldehite duyarlı gaz sensörleri 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. Yani 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.

CuO nanotellerinin (NWs) hazırlanması ve sensör uygulaması ile ilgili çalışmada, CuO NWs'nin ortalama uzunluğu sırasıyla 0,4 µm'den 2,8 µm ve 6 µm'e arttığı tespit edilmiştir (Chang et al. 2011). Oksidasyondan sonra başlangıç bakır film kalınlığı 0,5 µm'den 1 ve 2 µm'ye kadar artmıştır. Aynı zamanda CuO'in p-tipi olmasından dolayı bağıl nem arttıkça CuO NWs direncinin arttığı tespit edilmiştir. Bundan başka, başlangıçtaki daha büyük bir bakır film kalınlığı ve dolayısıyla ortalama daha uzun bir CuO NW uzunluğu ile numunelerin daha büyük bir sensör tepki sağlayabileceği bulunmuştur.

Tek adımlı bir solvothermal işlem ile, Cu tabaka üzerinde kaliteli tek kristal yapısı ile dikey olarak sıralanmış oldukça ince CuO nanotabakaları hazırlanmıştır (Wang et al. 2014). CuO nanolevhalar, yüksek saflıkta tek kristal yapısı sergilemiştir. Hazırlanan nanotabakaların kalınlığı, yanal boyutu, yoğunluğu, büyüklüğü, reaksiyon koşullarının ayarlanmasıyla yani reaksiyon süresi ve sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilebilir olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara dayanarak, dikey olarak hizalanmış ince, CuO nanotabakaların oluşturulması için bir olası mekanizma ileri sürülmüştür. Sıcaklığa bağlı bir FE ölçümüne dayanarak, dikey olarak hizalanmış ince CuO nanotabakaları FE kararlılığı sağlamıştır. Kendi benzersiz özelliklerinden yararlanan düşük çalışma fonksiyonu, geniş alan geliştirme faktörü ve Cu substrat ile elektrik teması devralarak hazırlanan CuO nanoyapıları mükemmel alan emisyonu (FE) özellikleri sergilemiştir. 2,19 V/µm elektrik alanı ve 8,23 V/µm'de 4,5 mA/cm<sup>2</sup> yüksek akım yoğunluğu optimize numunesinden elde edilebilir. Mükemmel FE özellikleri ile bilinen dikey olarak

hizalanmış ince CuO nanolevhalar, düz panel ekranlar ve nanoelektronik yapı taşları uygulama için umut verici bir aday olarak hizmet edebileceği düşünülmektedir.

CuO nanokristalleri basit ve düşük maliyetli bir teknik olan ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon metodu ile hazırlanmış ve malzemelerin fiziksel özelliklerine depozisyon çevrimlerinin etkisi incelenmiştir (Sathyamoorthy and Mageshwari 2013). Konsantrasyon, pH, adsorpsiyon, reaksiyon ve durulama süresi gibi hazırlık koşulları cam yüzeylerde homojen ve kaliteli CuO ince filmler elde etmek için optimize edilmiştir. XRD çalışmaları bütün filmlerin monoklinik kristal yapıya sahip çok kristalli özellikler sergilediğini göstermiştir. FTIR ve Raman çalışmaları tek fazlı CuO oluşumunu doğrulamıştır. Burada Cu-O'nun karakteristik titreşimsel modu tanımlanmıştır. Taramalı elektron mikroskopisi çalışmaları çubuk şeklinde ince uzun parçacıkların dağınık büyüme ile oluştuğunu göstermiştir. XRD, FTIR ve Raman incelemeleri CuO ince filmlerin nanokristalliğini ve tek faz oluşumunu doğrulamıştır. Optik absorpsiyon çalışmaları CuO ince filmlerde direkt bant geçiş varlığını göstermiş ve ince filmlerin kalınlığındaki artış ile bant boşluk enerjisi 2,48 eV'dan 2,31 eV'ye kadar düştüğü tespit edilmiştir. PL spektrumu ortalama 468 nm civarındaki bant kenar emisyonu ile 397 nm ve 532 nm arasında emisyon tepe noktaları sergilemiştir.

Değişik biçimlere sahip CuO nanoyapıları, şablon ve yüzey aktif maddeler kullanılmadan bir hidrotermal teknik kullanılarak düşük sıcaklıklarda hazırlanmıştır (Wang et al. 2014). Nanoyapı büyümesi üzerinde reaktan konsantrasyonu, hidrotermik bir sıcaklık ve zaman etkileri incelenmiştir. CuO nanopartiküllerinin çiçek gibi tüy benzeri, çubuk-benzeri olan morfoloji boyutu, reaktan konsantrasyonu, çöktürücü madde, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi de dahil olmak üzere, reaksiyon parametreleri düzeltilerek ayarlanabilir. Numuneler, FESEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. Aynı zamanda fotoğraf ayrışma testi ve UV-Vis spektroskopisi yapılmıştır. Metilen mavisi için fotoğraf bozulma oranı % 92,1'e ulaşabilir. Nanotabakaların hesaplanan optik band aralığı yaklaşık 5,89 eV bulunmuştur. Sonuçlar CuO nano yapılarının tek kristal faz ile monoklinik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, CuO nanokristallerin yapısı ve morfolojisi reaktan konsantrasyonu değiştirilerek kontrol edilebilir. Ayrıca, bu çalışmada CuO nanoyapı oluşumunu açıklamak için Ostwald olgunlaşma mekanizması önerilmiştir.

CuO nanopartiküller ile birleşmiş enzimatik olmayan glukoz sensörü, oldukça kararlı ve hassas özellikler ile dikey hizalanmış çok duvarlı karbon nanotüpler dizisi (MWCNTs) kullanılarak hazırlanmıştır (Gunasekaran et al. 2010). Basit ve hızlı iki aşamalı bir elektrodpozisyon tekniği CuO-MWCNTs nanobileşiğin hazırlamak için kullanılmıştır. MWCNTs kümesi, Ta alt-tabaka üzerinde katalitik kimyasal buhar çöktürme sayesinde hazırlanmıştır. İlk olarak, Cu nanopartiküller sabit potansiyelde MWCNTs üzerine yatırılmış ve sonra CuO içine okside edilmiştir. CuO-MWCNTs dizisinin elektrokatalitik aktivitesi voltametri ve kronoamperometri kullanılarak alkali koşullar altında araştırılmıştır. Sensör tepki süresi 2 s ve algılama sınırı 800 nM'den daha azdır. CuO ile modifiye edilmiş MWCNTs'e modifiye edilmemiş MWCNTs'ye göre daha yüksek akım tepkisi ve daha düşük oksidasyon potansiyeli ile Glc oksidasyonuna karşı önemli ölçüde daha yüksek bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Bu performans özellikleri, yaygın parazit mevcudiyetinde Glc için üretim, uzun vadeli stabilite, iyi bir tekrarlanabilirlik, hızlı tepki ve mükemmel özgünlük kolaylığı ile bir araya getirildiğinde CuO-MWCNTs elektrot rutin Glc analizi için potansiyel bir aday olduğu düşünülmektedir.

CuO parçacıklar, yumak biçimli kristaller halinde organik şablon kullanılmadan basit ve hızlı bir hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır (Naskar et al. 2014). XRD, 300 °C ile muamele edilmiş şekilde hazırlanan örnekler için  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 'ün kristalleşmesini ve monoklinik CuO fazını göstermiştir. BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve örneklerin ortalama gözenek çapı sırasıyla  $67,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $0,39 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ve 23 nm olarak bulunmuştur. Mikro yapısal analizi kendi kendine düzenlenen partiküllerden (uzunluk 2-10  $\mu\text{m}$ , çapı 200-300 nm) oluşan davlumbaz şeklinde bir yapıya işaret etmektedir. Parçacıkların tek kristal yapısı, SAED ve HRTEM görüntüleri ile teyit edilmiştir. Geçici bir oluşum mekanizması izah edilmiştir. Kataliz, manyetik depolama, alan emisyonu yayıcı, güneş pili vb. alanlarında potansiyel uygulamaları bulabileceği düşünülmektedir.

CuO mikroküreler polivinil pirolidonun varlığında bir reaktif madde olarak büyük miktarlarda bakır asetat kullanarak hidrotermik proses ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır (Qiao et al. 2014). İçi boş CuO küresi, 400 nm duvar kalınlığında birçok nanoçubuklar tarafından oluşmuştur. İçi boş CuO mikro kürelerin yüzey alanı BET azot adsorpsiyon yöntemiyle  $25,7 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçüldü. İçi boş mikro kürelerin kısa zamanda gaz algılamalı optik malzemeler gibi alanda da potansiyel uygulamalar için gelişmiş bir

malzeme olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda benzersiz düzenli yapının lityum iyon piller için mükemmel elektrokimyasal performans gösterdiği bulunmuştur.

Herhangi bir oksitleyici veya yüzey aktif madde kullanmadan sodyum borhidrür varlığında doğrudan kristalizasyon yöntemiyle,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  nanoyapıları hazırlanmıştır (Li and Fan 2011).  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  nanoyapılarının mikro yapıları ve şekilleri, elektron mikroskopiyi tarayan alan emisyonları, XRD ve TEM ile incelenmiştir. Nanokayışları veya nanoşeritlerin yoğun şekilde sıkıştırılmış yapı bloklarından meydana gelen  $\text{CuO}$  mikro yapılar  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu kullanılarak başarılmıştır. Sonuçlara göre  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CuO}$  nanoyapıların alışılmadık gelişimi için hem alkalik etken hem de indirgeyici olarak hareket etmiştir. Üç boyutlu çiçek benzeri yapıların içinde ilk yapı birimlerinin kontrolü yapılmış muhtemel büyüme yöntemi önerilmiştir. Sodyum borik asit tuzu ile basit yüzey modifikasyonundan sonra sonuçta oluşan zar, kendilerinin özel yüzey nano/mikroyapıları sebebiyle hidrofobik hatta süper hidrofobik nitelikler sergilemiştir. Sonuçlara göre basamaklı  $\text{CuO}$  yapılarının imali ve üretilebilirliği gibi avantajlar açıkça görülmektedir. İlerlemiş katalizör, temiz yüzey ve sensörler gibi potansiyel uygulamalar için bu umut verici yaklaşımın fonksiyonel  $\text{CuO}$  temelli materyallerin bileşimine uygulanabilmesi beklenmektedir.

Elektrokimyasal bir metot kullanılarak fotokatalitik özelliğe sahip  $\text{CuO}$  nanokristalleri hazırlanmıştır (Mukherjee et al. 2011). Yapısal karakterizasyon  $\text{Cu}$  ve  $\text{CuO}$  filmlerinin her ikisi için kübik bir fazın oluşumunu göstermiştir. Buna karşın, kristallerin tavlamanın bir etkisi olarak şekillerinin kübik nanokristal olarak değiştirebilir olduğu bulunmuştur. XRD, SEM, UV-Vis, PL ve Raman analizleri yapılmıştır. Hazırlanan  $\text{CuO}$  filmlerinin foto katalitik etkisi atık su ıslahında, potansiyel bir uygulama bulmak için Rose Bengal boyanın renk bozulması ölçülerek belirlenmiştir. Foto degradasyon kinetikleri, 260 dakika sonrasında yaklaşık % 84 bozulmaya maruz kalmasıyla elde edilmiştir.

Doğru akım magnetron püskürtme tekniği kullanılarak  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmler, oksijen ve argon gaz karışımı içinde bakır hedefin kuvars substratlar üzerinde çöktürülmesiyle hazırlanmıştır (Zhang et al. 2009). Yapılarına ve biriken filmlerin özelliklerine oksijenin kısmi basıncı ve gaz akış hızı etkileri incelenmiştir. Değişen oksijen kısmi basıncı, farklı mikro yapılar sahip  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  ve  $\text{CuO}$  sentezine yol açar. Gaz akış hızı 80 sccm'nin

altında olduğunda ve  $6,6 \times 10^{-2}$  Pa sabit oksijen kısmi basıncında, tek bir fazlı  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmler elde edilebilir. Biriken  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmler 600 nm altında görünür spektrum içinde çok yüksek bir optik absorpsiyona sahip olduğu bulunmuştur ve görünür ışık ışması altında fotokatalitik reaktivite göstermiştir.

Lityum iyon piller için yeni anot malzemesi olarak elektrodpozisyon tekniğiyle  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmleri hazırlanmıştır (Fung et al. 2004). Saf kübik faz ile bakır oksit başarılı bir şekilde elektrokimyasal depozit edilmiştir. Birleştirilmiş elektrokimyasal hücre testlerinin sonuçları elektrodpozit edilen bakır oksit filmin yüksek elektrokimyasal kapasiteye sahip olduğunu ve mükemmel döngü tutmaya izin verdiği belirtilmiştir. 50 döngü sonrasında, kapasitelerinin hala yaklaşık 220 mAh/g'da sürdürülebilir olduğu ve bozunmanın ilk döngü dışında anlamlı olmadığı görülmüştür. Elektrokimyasal depozisyon tarafından yoğun ve homojen  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmi, sonrasında ısı işlemine gerek kalmadan Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si tabaka üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. SEM ve TEM gözlemi, film ve alt-tabaka arasında iyi bir yapışma özellikleri olduğunu göstermiştir.

Saydam p-tipi  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince film, 50 nm kalınlık ile başarılı bir şekilde cam alt tabaka üzerine biriktirilmiş ve termal bir reaksiyon içeren bir işlem vasıtasıyla imal edilmiştir (Sato et al. 2012). Ön-madde çözeltisi, etanol içerisinde dibütilamin ile etilendiamin-N,N,N<sub>0</sub>,N<sub>0</sub>-tetraasetik asitin izole edilmiş bir  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksinin reaksiyonu ile hazırlanmıştır. 1,0 L min<sup>-1</sup>'lik bir akış hızında, Ar gazı içinde 10 dakika boyunca 450°C'de öncü filmin ısı işlemi sonucunda  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmlerin 8 (2) nm'lik bir kristalit boyutuna sahip, hassas bir kübik kafes hücre parametresini belirtilen  $a = 0,4265$  nm olduğu XRD ile karakterize edilmiştir.  $\text{Cu}_2\text{O}$  filminde O 1s ve Cu 2p<sub>3/2</sub> düzeyine bağlanabilir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi tepe noktaları sırasıyla 532,6 eV ve 932,4 eV'ye bulunmuştur. Biriken  $\text{Cu}_2\text{O}$  parçacıkların ortalama tane boyutu, 200 nm alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gözlenmiştir.  $\text{Cu}_2\text{O}$  şeffaf ince film absorpsiyon spektrumu değerlendirildiğinde optik band kenarı direkt geçiş yarıiletken varsayıldığında, 2,3 eV oldu. İnce filmin Hall Etkisi ölçümleri, ortam sıcaklığında  $1,7 \times 10^{16}$  hücre konsantrasyonu ve  $4,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  hücre hareketliliği ile  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmin tek fazlı tipik p-tipi yarı iletken olduğunu göstermiştir. Arrhenius grafiğinden belirlenen alıcı seviyesindeki değerlik bandından aktivasyon enerjisi 0,34 eV olmuştur. Kompleks; element analizi, FTIR ve TG-DTA ile karakterize edilmiştir. XRD, XPS, FE-SEM, UV-

Vis spektrumları ve Hall Etkisi ölçümleri Na içermeyen bir cam alt tabakaya yapışmış  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmlerin bileşkesinin ayrıntılı karakterizasyonunu sağlamak için kullanılmıştır.

$\text{Cu}_2\text{O}$  filmleri, elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile bazik ortamda esnek bakır ve Mo yüzeyler üzerinde hazırlanmıştır (Mathew et al. 2011). Bu gibi biriken filmler p-tipi ve XRD analizleriyle filmlerin sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazını içerdiğini ortaya koymuştur. Filmlerin kalınlıkları, yansıma spektrumlarının girişim saçaklarından hesaplanmıştır. Au/ $\text{Cu}_2\text{O}$  Schottky diyotları Mo substrat üzerindeki  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmleri üzerine 15 nm kalınlığında çok saf altının katman olarak püskürtülmesi suretiyle hazırlanmıştır. Bant kenarına yakın muhtemel optik geçişler cihazın spektral tepkisinden hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan bant aralığının sıcaklıkla doğrusal bir bağımlılığının olduğunu göstermiştir. Oda sıcaklığında gözlenen 2,493 eV'a doğrudan geçişi sıcaklık bağımlılığını göstermektedir. Elektrodepozisyon, geniş alan substratlar üzerinde  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmleri hazırlamak için uygun bir yöntemdir.

Bakır oksit ince filmler, elektrodepozisyon yöntemiyle Cu ve kalay oksit kaplı cam yüzeylerde kübik morfoloji ve polikristal yapısıyla elde edilmiştir (Mahalingam et al. 2005). Birikim parametrelerinin optimum aralığı deneysel olarak incelenmiştir. XRD çalışmaları SCE'ye karşı -0,355 ile -0,555 V depozisyon potansiyel aralığında tek fazlı kübik  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmleri oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Çalışmalar optimum pH 9,0 bölgesinde geliştirilmiş tek fazlı kübik kristalliğe sahip filmleri verdiğini ortaya koymuştur. (200) kübik  $\text{Cu}_2\text{O}$  pik bölgesinin tercih edilen yönelimi 30-70 °C aralığındaki banyo sıcaklığıyla arttığı bulunmuştur. Tipik  $\text{Cu}_2\text{O}$  film bölgesinin direnç, bant aralığı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla  $5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ , 1,99 ve 0,85 eV olduğu tahmin edilmektedir. Tavlama esnasında 350 °C'nin altında bant aralığında değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte tavlama, kristalit boyutunu artırır ve  $10^7$  ile  $10^3 \Omega\text{cm}$  için filmin elektrik direncini düşürür. Bant aralığının 1,97'e den 2,25 eV'a ve renginin kırmızı tuğla renginden siyah renge değişimi 450 °C'de tavlama sırasında  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun  $\text{CuO}$  haline dönüşümünü göstermiştir. Tercih edilen yönelimi, tane büyüklüğü ve optik bant aralığı üzerinde tavlama etkileri çalışılmıştır. Fotoelektrokimyasal güneş pillerinde foto katot olarak biriktirilmiş ve tavllanmış p- $\text{Cu}_2\text{O}$  filmlerinin enerji dönüşüm verimleri incelenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Foto katot olarak p- $\text{Cu}_2\text{O}$  kullanılarak Fotoelektrokimyasal güneş

enerjili hücre çalışmaları tavllanmış filmler için daha yüksek bir dönüşüm verimi sergilemiştir.

Bakır ve bakır oksit ince filmler bir asetat banyosu içinde elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Wijesundera et al. 2006). Depozisyon potansiyeli, pH ve banyonun sıcaklığı gibi büyüme parametrelerini araştırmak için voltametrik eğrileri kullanılmıştır. Potansiyele bağımlı biriken filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektronik özellikleri, XRD ölçümleri, taramalı elektron mikyografaları, absorpsiyon ölçümleri, koyu ve açık akım-voltaj tiplmeleri ile incelenmiştir. -700 mV Vs SCE'den daha fazla depozisyon potansiyelinde tek fazlı Cu ince filmler üretilmiştir. Bir foto elektrokimyasal hücrede gelişmiş foto tepkisi, -400 mV Vs SCE'de hazırlanan Cu<sub>2</sub>O ince bir film tarafından üretilmiştir. Bu çalışma, depozisyon parametrelerinin kontrolü ile hem Cu ve Cu<sub>2</sub>O ayrı ayrı hem de Cu-Cu<sub>2</sub>O bir karışımının biriktirilmesi için tek bir depozisyon banyosu kullanılabilceğini ortaya koymaktadır. Çalışmalar tek fazlı Cu<sub>2</sub>O ve Cu ince filmlerinin sulu bir çözelti ihtiva eden sodyum asetat ve bakır asetat sırasıyla 0 ile -300 mV Vs SCE ve -700 ile -900 mV Vs SCE potansiyelleri aralıkları içinde potansiyometrik olarak elektro kaplama gerçekleştirebilir olduğunu ortaya koymaktadır. -400 ile -600 mV Vs SCE potansiyel aralığında Cu ve Cu<sub>2</sub>O'nun aynı anda elektro kaplama yapması mümkündür. Yaklaşık olarak 1-2 µm düzeyinde kübik şekilli Cu<sub>2</sub>O ince filmleri için -200 mV Vs SCE çevresinde depozisyon potansiyeli mümkün olabilir. Bir fotoelektrokimyasal hücre içindeki aydınlık ve karanlık akım-gerilimi ölçümleri, fotoelektrokimyasal içindeki Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin foto aktifliğinin Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin üstüne mikroskopik ölçekli rastgele Cu biriktirilmesi ile geliştirilebilir olduğunu ortaya koymuştur.

Reaktif magnetron püskürtme sistemi kullanılarak Cu<sub>2</sub>O ince filmler hazırlanmıştır (Zhang et al. 2013). Bant aralığı, kırılma endeksi, hareketlilik, delik yoğunluğu ve filmlerde elektrik iletkenliği de araştırılmıştır. Cu<sub>2</sub>O ince filmler, zengin N ve zengin O koşullarında imal edilmiştir. Oksijence zengin koşul altında biriken filmlerin dar bant aralığı ve yüksek elektrik iletkenlikleri varken azot bakımından zengin koşul altında üretilen filmlerin geniş bant aralığı ve düşük elektrik iletkenliği sergilediği görülmüştür. Yoğunluk fonksiyonel teorisi sonuçları bant aralığının gaz bağımlılığını açıklamak için sunulmuştur. Fermi-Dirac istatistiklerine dayalı geliştirilen bir teorik model, filmde

yüksek elektriksel iletkenliklerin Fermi seviyesinin altında bulunan alıcı seviyelerinden kaynaklı olduğunu göstermektedir. Hazırlanan ince filmleri zengin N ve O koşullar altında imal edilmiştir. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri, geçirgenlik ölçümleri, bant aralıklı simülasyonlar ve refraktif indeks hesaplamaları ile incelenmiştir. Hall ölçümleri bize zengin N koşullarında imal edilmiş filmlerin, zengin O koşulları altında biriken filmlerden daha geniş bant aralığına ve daha düşük iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu bulguların, Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin performansını optimize etmek için yararlı olacağı düşünülmektedir.

FTO yüzeyi üzerinde elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin büyümesi incelenmiştir (Ryu et al. 2014). pH değeri 11 ile oluşturulan Cu<sub>2</sub>O ince filmlerinin morfolojik, yapısal, fotoelektrokimyasal ve optik özellikleri üzerinde tavlama sıcaklıklarının hem de tavlama sürelerinin etkisi incelenmiştir. pH 11’de Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin daha yüksek fotoakım yoğunluğa sahip olduğunu gösterir. Bu Cu<sub>2</sub>O ince filmlerinin özelliği, kristallenme derecesine ve morfolojisine bağlı olduğu tespit edilmiştir. En iyi yapısal ve fotoelektrokimyasal özelliklere sahip Cu<sub>2</sub>O ince film, vakumda 30 dakika süreyle 200 °C tavlama sıcaklığında elde edildi. Bu durumda tavllanmış Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin en yüksek (111)/(200) XRD pik şiddeti oranı 52,5 ve en yüksek fotoakım yoğunluğu 2,90 mA/cm<sup>2</sup>’dir.

Cam ve silikon yüzeylerde ayarlanabilir büyüme yönelimlere sahip Cu<sub>2</sub>O ince filmleri reaktif sıçratma yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve kristal büyümesi incelenmiştir (Pierson et al. 2014). Başlangıçta meydana gelen kristal büyümesi aşamasında belirli yönelimlerin daha sonraki kristal gelişimi üzerine etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Çeşitli kaplama koşulları arasında, toplam basıncın Cu<sub>2</sub>O filmlerinin tercihli yönelimi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Buna göre (100) yönelimi düşük basınçta, (111) yönelimi ise yüksek basınçta meydana gelir. Yüksek basınçta (1 Pa) bir (111) doku yönelimi olduğu belirlenirken düşük basınçta (0,5 Pa) Cu<sub>2</sub>O filmleri bir (100) doku yönelimi ile büyümektedir. Ayrıca biriken filmlerin dokusu sürekli çekirdek katmanı olarak davranan ilk Cu<sub>2</sub>O katmanı tarafından etkilenir. Etkin bir şekilde, iki aşamalı bir biriktirme prosedürü kullanılarak, kontrollü bir yönlendirme ile birçok dokuya sahip Cu<sub>2</sub>O ince filmi, biriktirme koşullardan bağımsız bir şekilde oluşturulabilmektedir. Yeterli bir kalınlığa sahip olması şartıyla bu tabaka, havaya maruz kaldıktan sonra veya



uygulanmadan önce yüzeyinde belirli bir temizleme olmadan biriken ikinci bir tabakanın kristal yönünü belirleyen bir çekirdek tabaka olarak işlev görür. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu analizleri, tek kristal gruplarından oluşan bir mikro yapıya sahip olan çekirdek tabakası ile homoepitaksi bir büyümenin gerçekleştiğini kanıtlar.

Kimyasal banyo çökeltme tekniği kullanılarak  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmler, setiltrimetil amonyum bromür yardımı ile flor katkılı  $\text{SnO}_2$  cam, Cu folyo ve Ti folyo üzerinde hazırlanmıştır (Yu et al. 2011). Bu yüzey aktif madde olan setiltrimetil amonyum bromürün, nanoküre morfoloji oluşumunda önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Numuneler, XRD, SEM ve UV difüze reflektans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, kimyasal banyo çökeltme sisteminde setiltrimetil amonyum bromür varlığında hazırlanan  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmlerin nanoçubuk dizilerden oluştuğunu göstermektedir. Setiltrimetil amonyum bromür yokluğunda nanokürecik biçimli  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmler oluştuğu gözlenmiştir. Setiltrimetil amonyum bromür konsantrasyonu, nanoçubuk yapıları  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmlerin morfoloji kontrollü sentezi için önemlidir. Farklı uzunluktaki çap oranları ve nanoçubuk dizisi yoğunluğu hem substrata hem de setiltrimetil amonyum bromür konsantrasyonuna bağlıdır.  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoçubuk yapıları film oluşumu için bir olası mekanizma önerilmiştir. Ayrıca,  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoçubukları için UV-Vis absorpsiyon özelliği çok daha iyidir.  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoçubuk filmler için görünür ışık altında üretilen fotovoltaj,  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoküre filmler için üretilenden daha yüksektir. Her ne kadar  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoçubukları Ti folyo üzerinde görünür ışığı soğurabilse de, bakır oksit Cu folyo üzerinde diğer yüzeylere kıyasla daha iyi ve daha kararlı fotoelektrokimyasal özellik gösterir. Bu çalışmanın,  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoyapı tabanlı imal edilecek bir cihaz için son derece yararlı olabileceği görülmüştür.

Elektrodepozisyon sıcaklığının,  $\text{Cu}_2\text{O}$  filminin optik ve fotoelektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi nicel olarak incelemek üzere bir çalışma yapılmıştır (Lin et al. 2014). Üç farklı sıcaklık (35, 50 ve 65 °C) dikkate alınmıştır. 35 ile 65 °C arasında değişen sıcaklıklar altında, bakır sülfat ve laktik asit içeren bir alkali banyosu içinde -0,30 V'da elektrokimyasal biriktirme ile bakır folyo alt tabakalar üzerinde p-tipi  $\text{Cu}_2\text{O}$  ince filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu filmler belirgin morfolojilere ve kristal yapıya sahiptirler. Farklı optik ve elektriksel özellikler sergilerler. 50 °C'de ve 65 °C'de biriken film mikro partiküllerden meydana gelirken, 35°C'de biriken  $\text{Cu}_2\text{O}$  film,

nanoparçacıklardan meydana gelmiştir. Bu düşük sıcaklıkta kaplanmış  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmleri, daha küçük piramit benzeri kristal boyutuna ve yüksek fotoluminesans özelliğe sahiptir. Bu özellikler,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $-0,4\text{ V}$  fotoakım yoğunluğu ile daha iyi bir elektrokimyasal performansa sahip  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmini hazırlamayı mümkün kılar. Bütün filmlerin bant aralığı enerjileri özdeş olup  $2,17\text{ eV}$ 'dur, ancak farklı konsantrasyonlarda farklı kirliliğe ve kusurlara sahiptirler. Filmlerin enerji seviyesi diyagramları incelenmiştir.  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki film  $50$  ve  $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan filmlere göre çok daha yoğun PL sinyali vermiştir. Buna ek olarak, Raman spektroskopisi  $\text{Cu}_2\text{O}$  film bileşimlerini doğrulamak için kullanıldı.  $\text{Cu}_2\text{O}$  filmlerinin özellikleri film bileşimlerinin yapıları ile yakından ilişkilidir.



### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

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

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

Bakır Sülfat Pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Laktik Asit ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ), Sodyum Sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Sülfürik Asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Sodyum Hidroksit ( $\text{NaOH}$ ), 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 660D

X-Işınları Difraktometresi (XRD): Rigaku Ultima IV

Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDX): JEOL JSM-6510

UV-VIS-NIR Spektrofotometre: Shimadzu UV-3600

PL Floresans Spektrofotometre: Perkin Elmer LS-55

Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre: Perkin Elmer Spectrum 100

Raman Spektrometre: Renishaw Invia

Tavlama Fırını: GSL-1500X

Solar simülatör: Solar Light 16S-002

##### **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

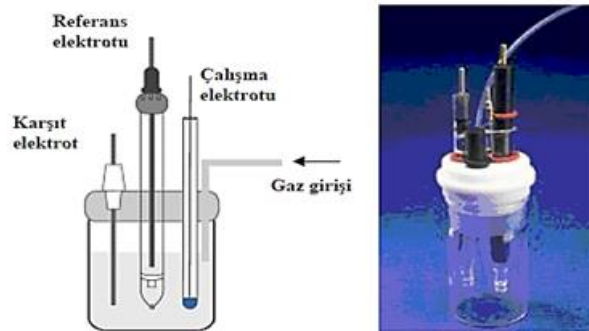
Çalışmalarımızda 0,02 M  $\text{CuSO}_4$ , 0,3 M laktik asit ve 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren sulu bazik çözelti, elektrokimyasal yöntemle yarıiletken malzemelerin hazırlandığı ortam olarak

kullanıldı. Hazırlanmış olduğumuz çözeltilerin pH'ları NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yaklaşık olarak 9,5'a ayarlandı. Fotoelektrokimyasal çalışmalar, 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde yapıldı.

### 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 kullanımudur (Şekil 3.2). Çalışmalarımızda bölünmemiş hücre kullanıldı.



Şekil 3.2. Bölünmemiş hücre gösterimi

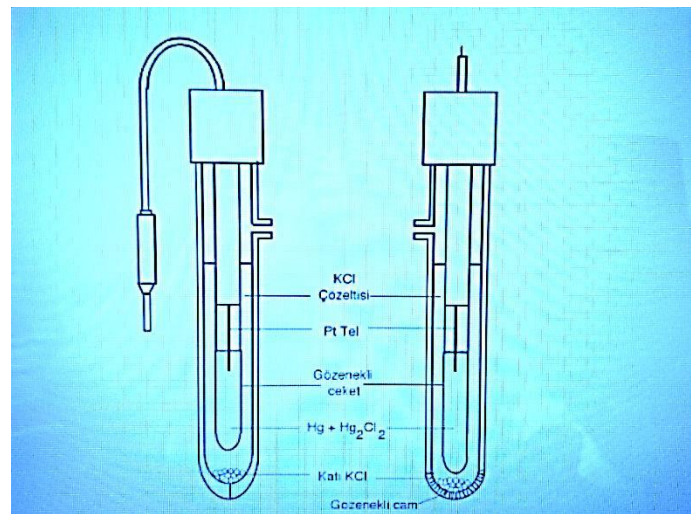
### 3.1.3.d. Elektrotlar

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 elektrotta referans elektrot denir. Referans elektrot, çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede potansiyelinin potansiyostat tarafından referans alındığı elektrottur. Bu elektrotlar potansiyel kontrollü elektroliz ve voltametik 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).



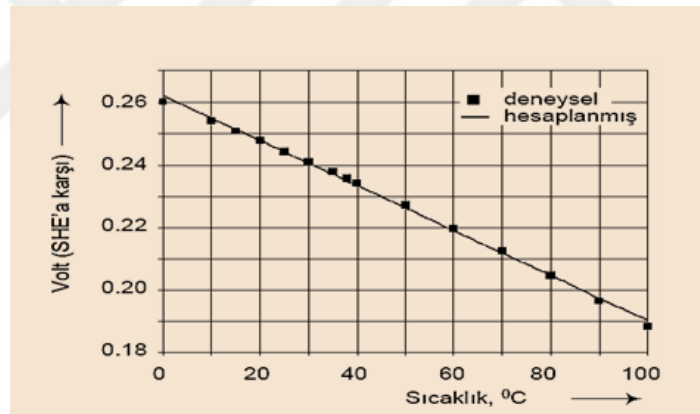
**Şekil 3.3.** Doymun kalomel elektrot (URL-10 2015)

Doygun 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 (URL-12 2015)

Ag/AgCl referans elektrot, bir Ag telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem AgCl hem de KCl yönünden doygun bir çözeltiliye daldırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.5). Seyreltik hidroklorik asit çözeltilisine 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 prosesle 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

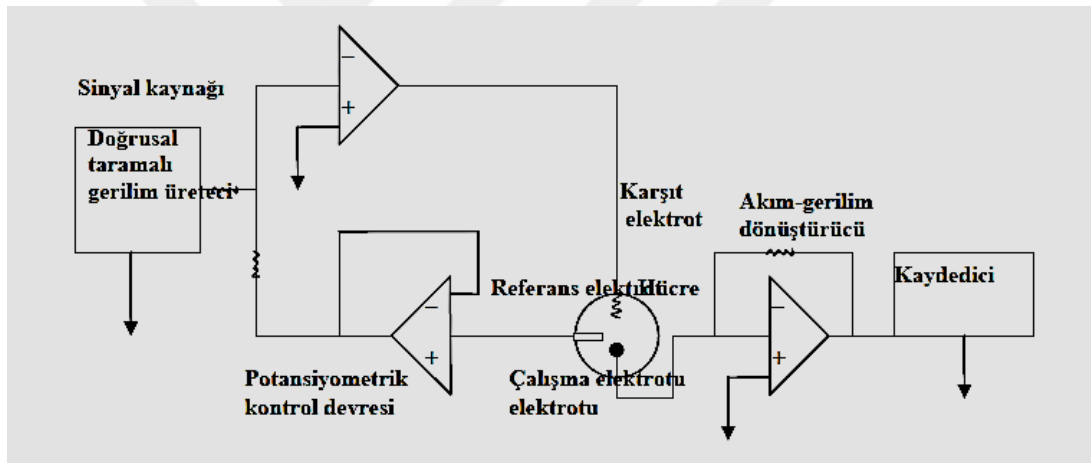


reaksiyonunun meydana geldiği katot materyali olarak görev üstlenmektedir. Katodik ve anodik çalışma elektrodunun tercihi önemlidir (Weinberg 1972). Bu nedenle elektrot materyali tercihinde yüzey morfolojisi ve aktivitesi göz önünde bulundurulmalıdır.

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 elektrota karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir cihazdır. İntegrasyon devrelerine benzeyen doğrusal taramalı potansiyel üretici, sinyal kaynağıdır (Şekil 3.7).

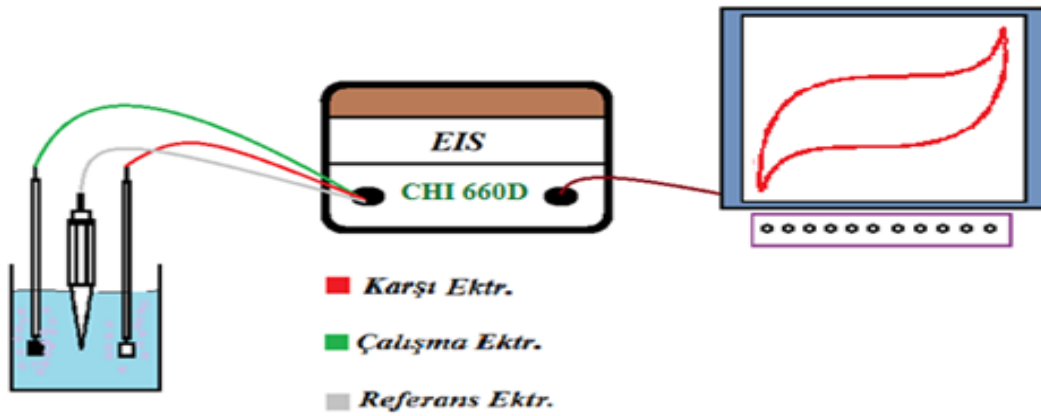


Şekil 3.7. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan potansiyostatın bileşenlerinin şematik gösterimi

Kaynaktan gelen çıkış sinyali ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrot 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 660D 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

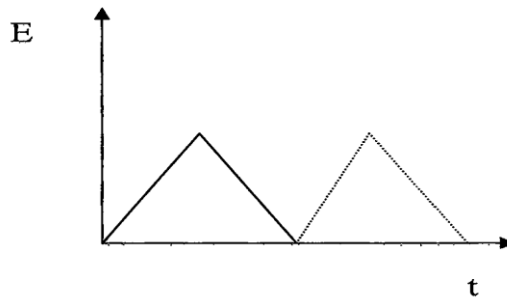
### 3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

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 mikroelektrotu olarak damlayan civa elektrotun kullanılması voltametrimin 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 arttırılıp 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.

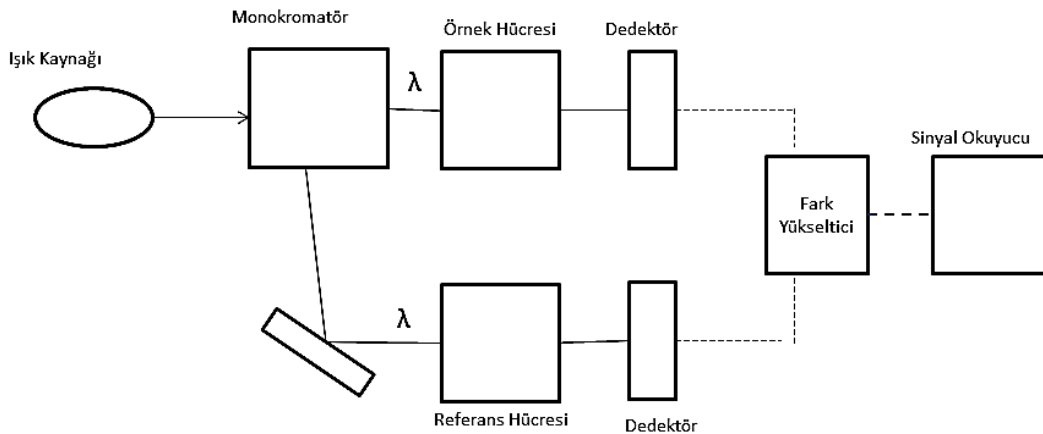
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.3)$$

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 değişeceğinden potansiyostat kullanımıyla çalışma 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 ölçülmesi yöntemidir. Ultraviyole ve görünür 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).



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

Çift ışık yollu spektrometrenin bileşenleri Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Işık kaynağından çıkan ışın ilk olarak monokromatöre gelir. Referans ve örnek hücrelerine,

monokromatörden çıkan ışık iki eşit dalga boyuna ayrılarak gönderilir. Örnek hücre ve referans hücresine 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. 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. Yayınlanan 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).

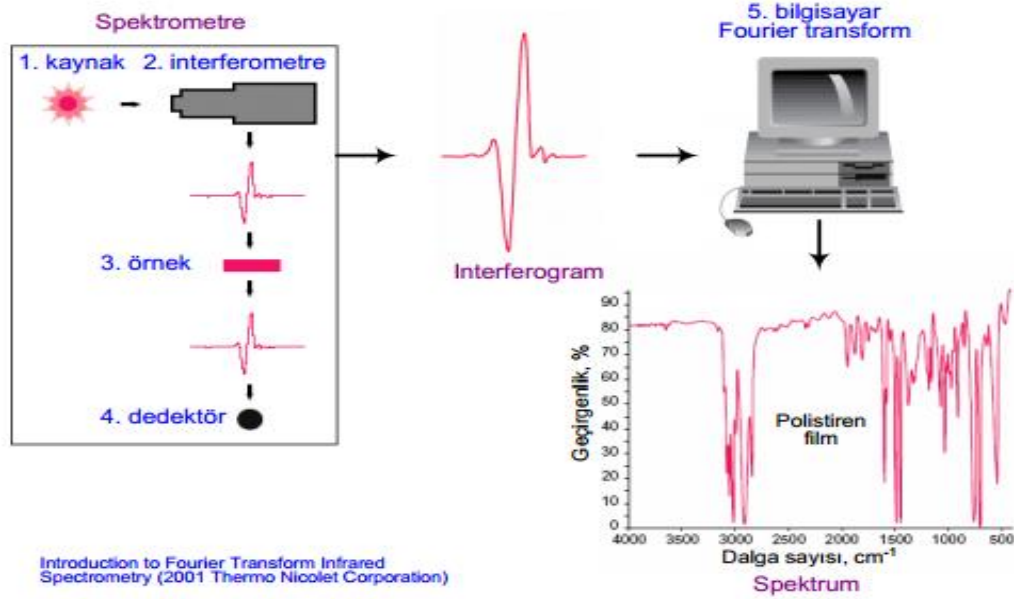


Şekil 3.12. Çalışmalarımızda kullandığımız EDX sistemi (JEOL JSM-6510)

### 3.2.4. FTIR ve Raman Spektroskopisi

Katı, sıvı veya gaz numunelerden, infrared spektrumu elde edilen bir tekniktir (Şekil 3.13). FTIR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür.

Oldukça hızlı bir teknik olmasının sağladığı avantajın yanında, organik malzemelerde olduğu gibi mineraloji uygulamalarında da büyük faydalar sağlamakta, H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında, mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde, doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.13. FTIR spektrometresinde bir örneğin analiz prosesi

FTIR ayrıca organik yapıdaki böbrek taşlarının belirlenmesinde kolay ve hızlı bir teknik olarak da kullanılmaktadır. FTIR cihazı ile orta infrared bölgede katı maddelerin analizleri iki farklı yöntem ile yapılmakta, numune öğütüldükten sonra doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanı kullanılarak analiz edilmekte veya öğütülen numune KBr ile karıştırılarak 13mm'lik peletler şeklinde preslenerek analiz edilebilmektedir (URL-17 2016). Raman Spektroskopisi ise moleküldeki bağların ışığı esnek olmayan şekilde saçmasıyla çalışır. Raman saçılımı titreşim sırasında değişen bağ kutuplaşmasıyla gerçekleşir. Bu yüzden IR aktif olmayan moleküller eğer kutuplaşma değişimi gerçekleştirebiliyorlarsa Raman aktif özellik gösterirler. Bundan dolayı IR ve Raman yöntemleri birbirlerini tamamlayıcıdır. Bu çalışmada, FTIR spektrumları, Perkin Elmer spektrum-100 FT-IR spektrometre kullanılarak alındı (Şekil 3.14). Ayrıca, Raman spektrumları, bir Raman mikroskop spektrometre (Renishaw Invia) kullanılarak alındı.





**Şekil 3.14.** Çalışmalarda kullanılan FTIR spektrometresi

### 3.2.5. 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 düzleminden yansımından farklıdır. Kırınım yüzeysel bir olay değildir. Başka bir deyişle gelen x-ışınları kristal yüzeyin altındaki atom düzlemlerine ulaşır.

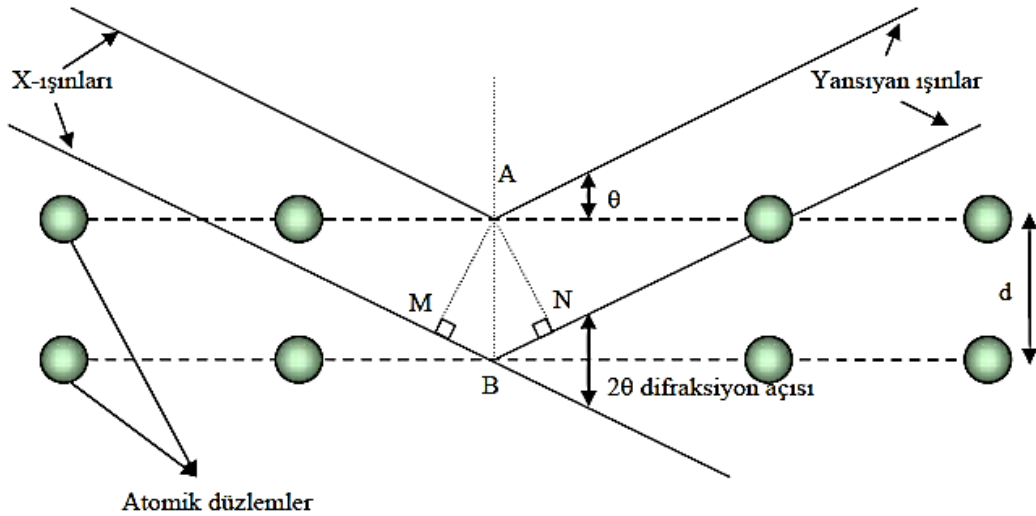
Dalga boyu sabit x-ışınları, XRD çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu x-ışınlarını elde etmek için, tungsten gibi bir filaman ısıtılarak yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır ve bu hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan elektron demeti bir anoda çarptırılır. Bu elektronlar anodun elektron kabuklarına ulaşır (Skoog et al. 1998). Elektron demeti çekirdeğe yakın olan kabuktaki bir elektrona çarparsa elektronu yerinden çıkartır ve elektron kaybindan 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 3.15'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.



Şekil 3.15. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi (Erdoğan 2009)

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.

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

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 3.16'da gösterilmiştir.

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

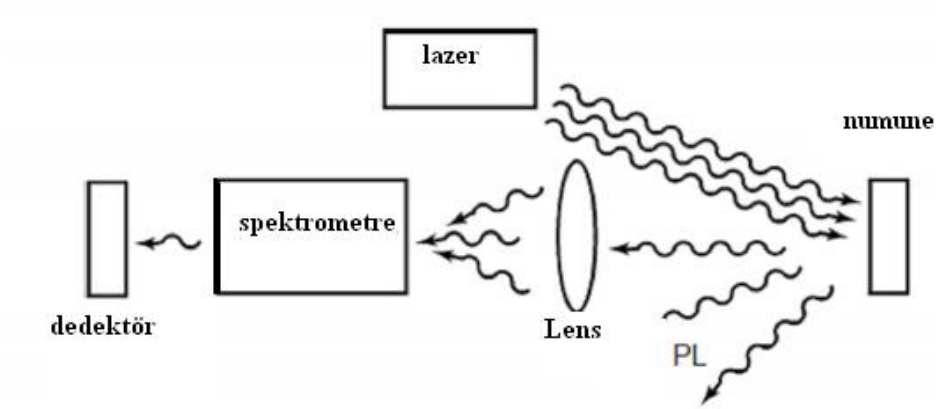


Şekil 3.16. Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı (Rigaku Ultima IV)

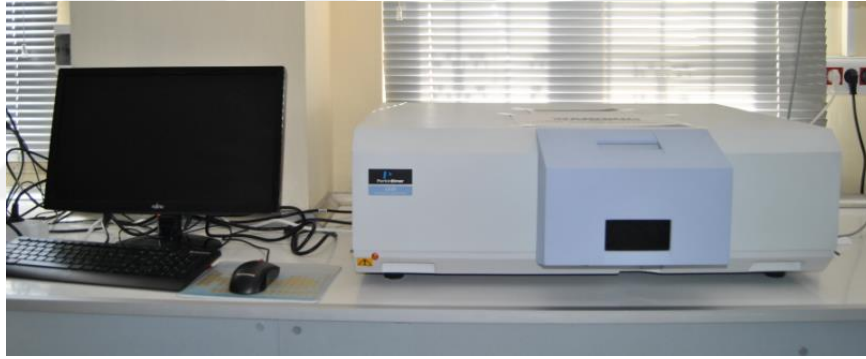
### 3.2.6. PL Fotoluminesans Sistemi

Fotoluminesans ölçümünün temeli, malzemesinin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletim bandından valans bandına düşen elektronların saldıdığı fotonun karakterize edilmesidir (Şekil 3.17). Salınan bu fotonun dalga boyu doğrudan

malzemenin yasak bant aralığı ( $E_g$ ) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi bu aralık enerjisi kadardır (URL-18 2016). Çalışmalarımızda Şekil 3.18’de gösterilen PL sistemi kullanıldı.



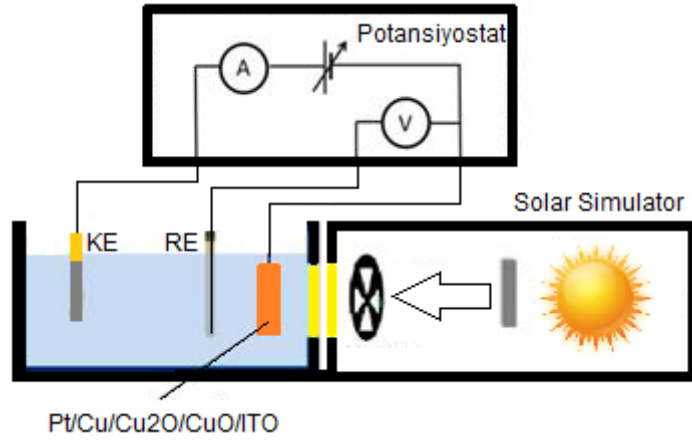
Şekil 3.17. PL sistemi çalışma prensibi



Şekil 3.18. Çalışmalarda kullanılan PL sistemi (Perkin Elmer LS-55)

### 3.2.7. Fotoelektrokimyasal Sistem

ITO kaplı cam elektrotlar üzerinde oluşturulan bakır oksitlerin fotoelektrokatalitik performansları, üç elektrotlu sistemde temsili oluşturulmuş güneş ışığı altında ölçüldü (Şekil 3.19). Fotoelektrokimyasal ölçümler, 150 W’lık bir xenon arc lamba içeren Solar Light-16S-002 marka solar simülatör kullanılarak AM1.5G’lik bir ışınım altında kaydedildi. Fotoakım-potansiyel, potansiyel-zaman ve fotoakım-zaman eğrileri, sırasıyla doğrusal taramalı voltametri, kronopotansiyometri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak ölçüldü.



Şekil 3.19. Fotoelektrokimyasal ölçümlerde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Elektrokimyasal Çalışmalar

Bakır oksit yarıiletkenlerini hazırlamak için, ilk aşamada, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak +500 ile -500 mV arasındaki bölgede voltamogram alındı (başlangıç potansiyeli +500 mV). Dönüşümlü voltametri tekniği, yarıiletkenleri hazırlamak için elektrodepozisyon potansiyelini belirlemek ve düzenli bir çekirdekleşme sağlamak için kullanıldı. İkinci aşamada, belirlenen potansiyelde potansiyel kontrollü elektroliz tekniği kullanılarak 15 dakika boyunca elektrodepozisyon gerçekleştirildi.

Elektrodepozisyon potansiyel bölgesi olarak, bulk depozisyon bölgesine gitmeden, yüzey sınırlı reaksiyonların gerçekleştiği potansiyelaltı depozisyon (UPD) bölgesi tercih edildi. Elektrodepozisyon sonucunda, bulk depozisyon bölgesindeki 3 boyutlu büyüme yönelimi ve kinetiğinin aksine, UPD bölgesinde 2 boyutlu bir büyüme yönelimi ve kinetiği söz konusudur.

Burada, elektrodepozisyon yöntemi ile bazik ortamda yüksek kalitede tek faz  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun hazırlanabileceği,  $\text{CuO}$ 'nun ise  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun ısı işleme maruz bırakılması sonucu elde edilebileceği görüldü. Çeşitli karakterizasyon teknikleri eşliğinde, en ideal  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun pH'si 9,5 olan bazik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldü. Bulk depozisyon bölgesinin başlangıcı olan -200 mV'den daha pozitif potansiyellerde, bakırın UPD'si gerçekleşeceği için bakır üzerine bakır birikmez. Bu potansiyel bölgesinde, bakır üzerine oksijen, oksijen üzerine bakır geleceğinden dolayı tabaka-tabaka ve epitaksiyel bir yapı oluşacaktır.

Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanan  $\text{Cu}_2\text{O}$  farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Faz değişiminin 250 °C'de başlayıp 350 °C'ye kadar devam ettiği gözlemlendi. 250 °C'de  $\text{CuO}$ 'in oluşmaya

başladığı, artan sıcaklıkla birlikte  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının arttığı  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan ısıtma işlemi neticesinde yapıda sadece  $\text{CuO}$  fazının bulunduğu belirlendi. Bu sebeple bu çalışmada,  $250$  ile  $350\text{ }^\circ\text{C}$  arasına odaklanılmıştır. Böylece elektrodpozisyon temelli metot ile tek faz  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tek faz  $\text{CuO}$  ve bakır oksit faz karışımları başarıyla hazırlanabilir.

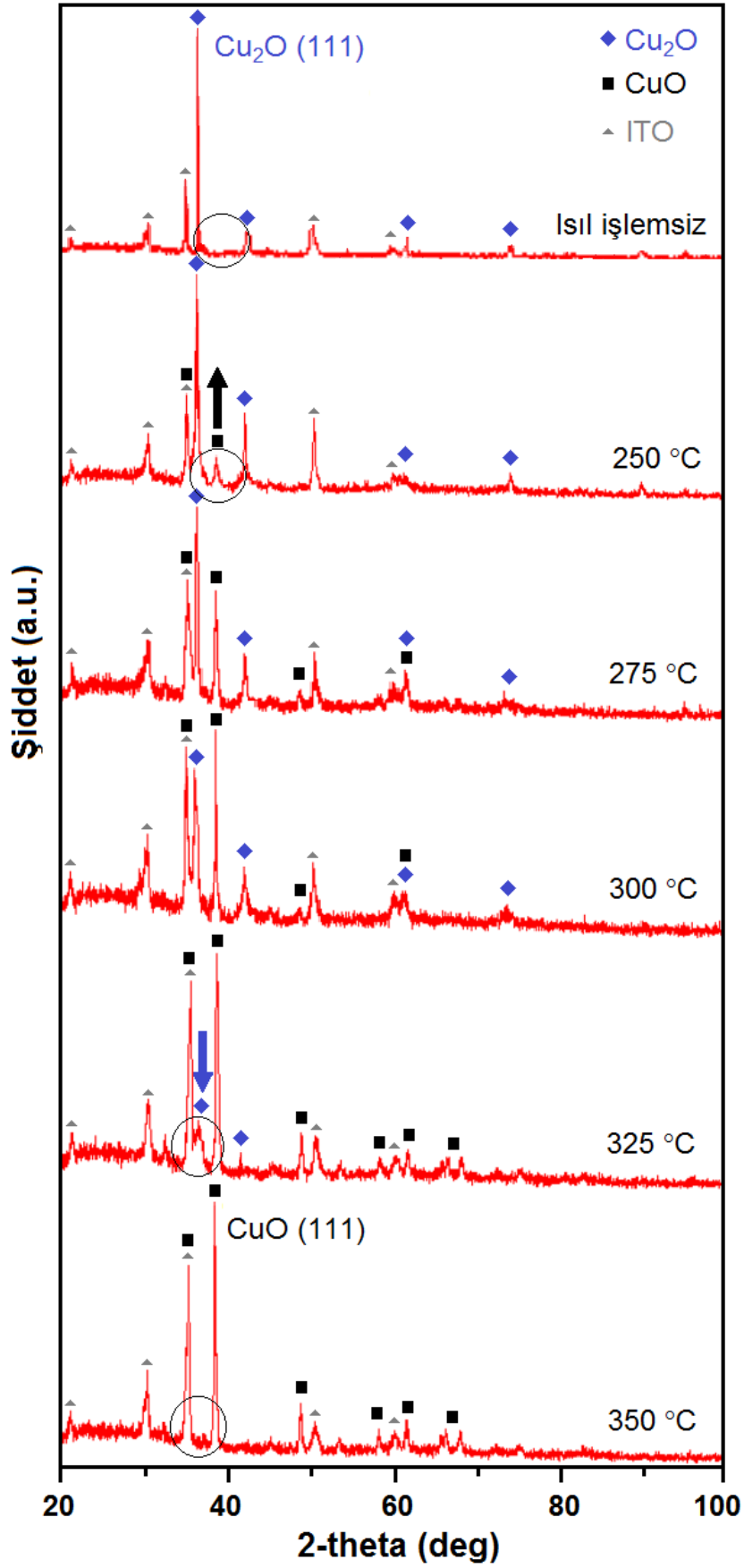
#### 4.2. XRD Çalışmaları

Elektrodpozisyon yöntemiyle hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin sahip olduğu kristal yapılar ve içerdiği fazlar XRD yöntemi ile belirlendi. Tüm XRD verilerinden elde edilen pikler  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprite),  $\text{CuO}$  (Tenorite) ve ITO'ya aittir. XRD verilerinde,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine ve  $\text{CuO}$ 'in (002), (11-1), (111), (200), (20-2), (202), (11-3) ve (022) düzlemlerine ait pikler gözlemlendi (Şekil 4.1).

Bu sonuçlar,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in yaklaşık  $36,6$  derecede ( $2\theta$ ) gözlenen,  $d$  değeri  $0,246\text{ nm}$  olan (111) yöneliminde,  $\text{CuO}$ 'in ise  $38,9$  derecede ( $2\theta$ ) gözlenen,  $d$  değeri  $0,231\text{ nm}$  olan (111) yöneliminde baskın olarak büyüdüğünü gösterdi. Bu durum,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in baskın olarak (111) düzleminde büyüdüğünü, ona bağlı olarak  $\text{CuO}$ 'in de aynı düzlemi tercih ettiğini gösterir.

Elektrodpozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemeye ait XRD difraktogramında, yapıda sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazı olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1).  $\text{Cu}$  ya da  $\text{CuO}$  gibi başka bir faza rastlanmamıştır.  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'den başlanarak  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik adımlarla  $225\text{ }^\circ\text{C}$  tavlama sıcaklığına kadar  $1$  saat süreyle ısıtma işlemine maruz bırakılmaları sonucu elde edilen malzemelerin XRD difraktogramları, yapıda sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının bulunduğunu göstermiştir.

$250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan tavlama işlemi sonucu elde edilen XRD verisi analiz edildiğinde, yapıda  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in yanı sıra  $\text{CuO}$  fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4.1).  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Cu}_2\text{O}$  oksijen ile reaksiyona girerek ( $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ )  $\text{CuO}$  fazını oluşturmaya başlar.



Şekil 4.1. Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası bakır oksitlerin XRD difraktogramları



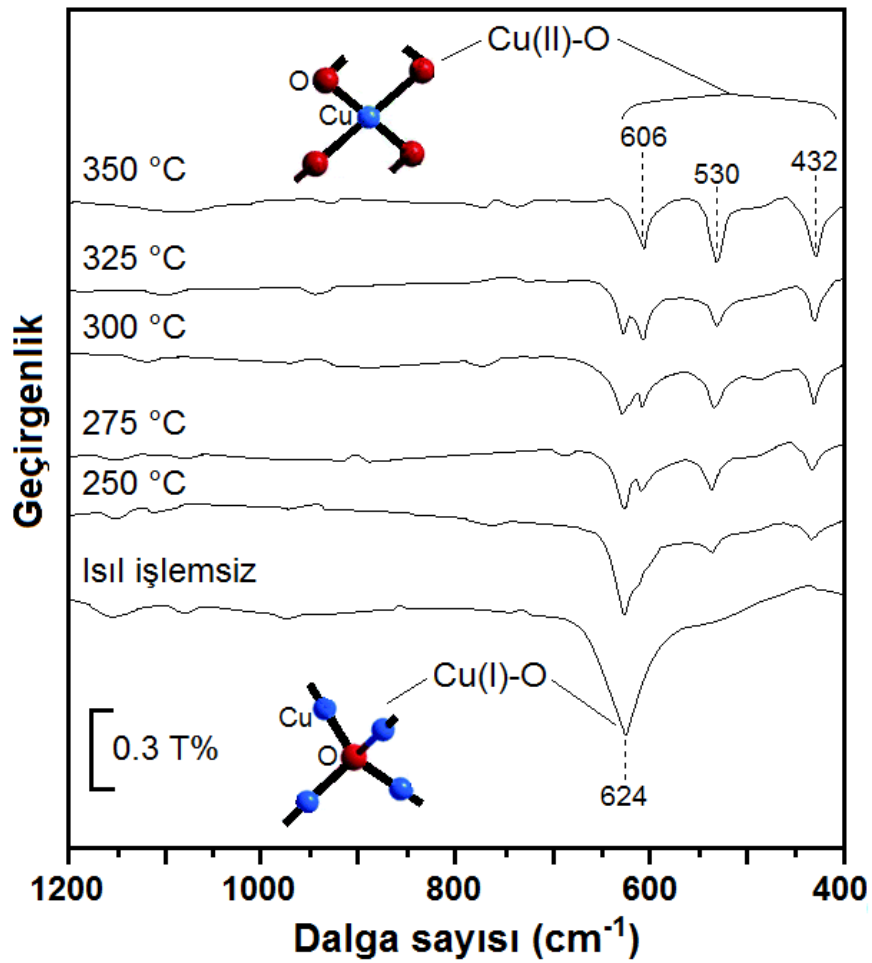
275, 300 ve 325 °C’de yapılan tavlama sonucu elde edilen difraktogramlarda, yapıda hem Cu<sub>2</sub>O hem de CuO fazının bulunduğu, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu<sub>2</sub>O fazının giderek azaldığı ve CuO fazının giderek arttığı gözlemlenmiştir. 350 °C ve üzeri tavlama sıcaklığında elde edilen malzemelerin XRD verileri yapıda sadece CuO fazının bulunduğunu göstermiştir (Şekil 4.1).

### 4.3. FTIR Çalışmaları

Tek kristal Cu<sub>2</sub>O (cuprite ya da cuprous oksit) iki infrared aktif moda [2F1u] ve sadece bir Raman aktif moda [F2g] sahiptir. Aynı şekilde, tek kristal CuO (tenorite ya da cupric oksit) altı infrared aktif moda [3Au + 3Bu] ve üç Raman aktif moda [Ag + 2Bg] sahiptir. Metal oksitler genel olarak değişik titreşimlerden kaynaklanan 1200 cm<sup>-1</sup>’den daha düşük bölgesinde pik ya da pikler verirler. Bu çalışmada 400-1200 cm<sup>-1</sup> arasındaki bölgede çalışıldı.

Şekil 4.2 elektrokimyasal temelli yöntem ile hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin FTIR spektrumlarını gösterir. Tüm FTIR pikleri Cu<sub>2</sub>O ya da CuO fazlara aittir. Cu(OH)<sub>2</sub> gibi herhangi başka bir faza rastlanmamıştır. Elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine tabi tutulmayan malzemelerin FTIR spektrumlarına göre yapıda sadece Cu<sub>2</sub>O fazı gözlenmiştir. Herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan örneğe ait FTIR spektrumu, Cu<sub>2</sub>O’in F1u modu ile ilişkilendirilen 624 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında tek bir pikten oluşur. Bu FTIR piki, Cu<sub>2</sub>O fazın Cu(I)–O bağının karakteristik gerilme titreşimine aittir.

Elektrokimyasal depozisyon metodu ile hazırlandıktan sonra 250 °C’de ısıtılma maruz bırakılan numunenin FTIR spektrumunda hem Cu<sub>2</sub>O hem de CuO fazları gözlemlendi. 275, 300 ve 325 °C’de ısıtılma maruz bırakılan numunelerin FTIR spektrumları her iki bakır oksit fazın varlığını gösterdi. Bununla birlikte, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte aşama aşama yapıdaki Cu<sub>2</sub>O fazının azaldığı ve CuO fazının arttığı gözlemlendi.



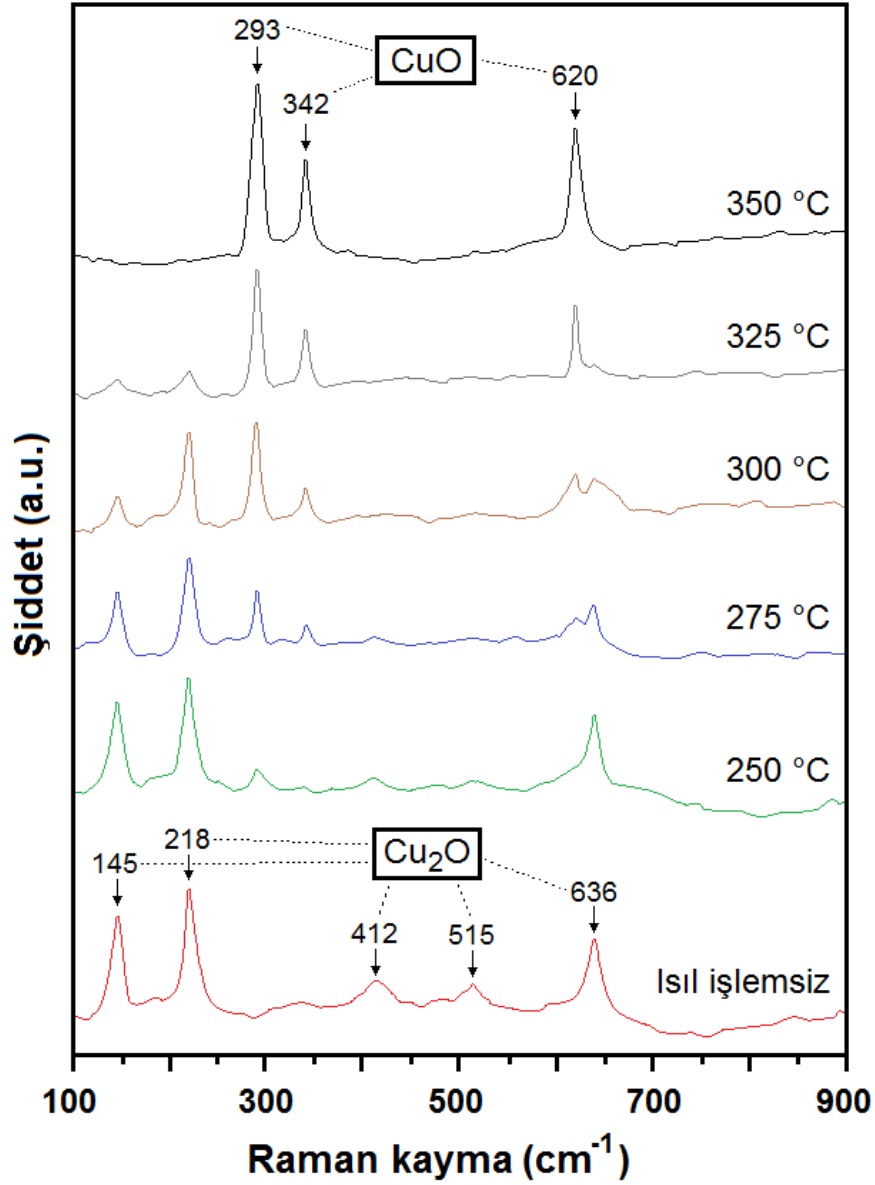
Şekil 4.2. Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası bakır oksitlerin FT-IR spektrumları

Elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra 350 °C’de tavlanan numuneye ait FTIR spektrumuna göre malzemede sadece CuO fazın olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.2). 350 °C’de tavlanan numuneye ait FTIR spektrumu, CuO’in Au modu, Bu modu ve diğer Bu modu ile ilişkilendirilen 432, 530 and 606  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında üç pikten oluşur. Bu FTIR pikleri, CuO fazın Cu(II)-O bağının karakteristik gerilme titreşimlerine aittir.

#### 4.4. Raman Çalışmaları

Raman saçılması malzemelerin faz ve kristal yapısının belirlenmesinde önemli bir metot olarak bilinir. Şekil 4.3, 100–900  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında, elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakır oksit örneklerinin oda sıcaklığında alınan Raman spektrumlarını gösterir. Tüm malzemelerin Raman spektrumları oldukça yüksek kristalin  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve CuO fazların

karakteristik fonon frekanslarını gösterir. Raman piklerinin tamamı  $\text{Cu}_2\text{O}$  ya da  $\text{CuO}$ 'e aittir.



**Şekil 4.3.** Elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanan bakır oksitlerin Raman spektrumları

Elektrokimyasal deposisyon metodu ile hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemelerin Raman spektrumu, 145, 218, 412, 515 ve 636  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında beş pike sahiptir. 515  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, seçim kuralı gereğince  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in izinli Raman aktif moduna ( $\text{F}_2\text{g}$ ) karşılık gelir. 145, 218, 412 and 636  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen diğer pikler sırasıyla,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in inaktif Raman moduna, ikinci dereceden

overtone moduna, dördüncü fonon moduna ve yasaklanmış birinci dereceden Raman moduna karşılık gelir.

Elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra 250 °C’de tavlama işlemine maruz bırakılan numunenin Raman spektrumunda her iki bakır oksit fazında var olduğu gözlemlendi. 275, 300 ve 325 °C’de tavlama işlemi sonucunda hazırlanan numunelerin Raman spektrumlarında da her iki metal oksit fazının varlığı gözlemlendi. Bununla birlikte elektrokimyasal depozisyonla hazırlanan numunelerde artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu<sub>2</sub>O fazının azaldığı ve CuO fazının arttığı görüldü.

350 °C’de ısıtılma tabii tutulan malzemenin Raman spektrumunda, 293, 342 ve 620 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında üç pik gözlemlendi. Bu üç pik sırasıyla, CuO fazının Ag moduna, Bg moduna ve diğer Bg moduna karşılık gelir. Cu<sub>2</sub>O için 218 cm<sup>-1</sup>’de ve CuO için 293 cm<sup>-1</sup>’de belirgin olarak ortaya çıkan modlar, bakır oksit örneklerinin oldukça yüksek kalite ile elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanabildiğini gösterir. Raman verileri XRD ve FTIR sonuçları ile oldukça uyumludur.

#### 4.5. EDX Çalışmaları

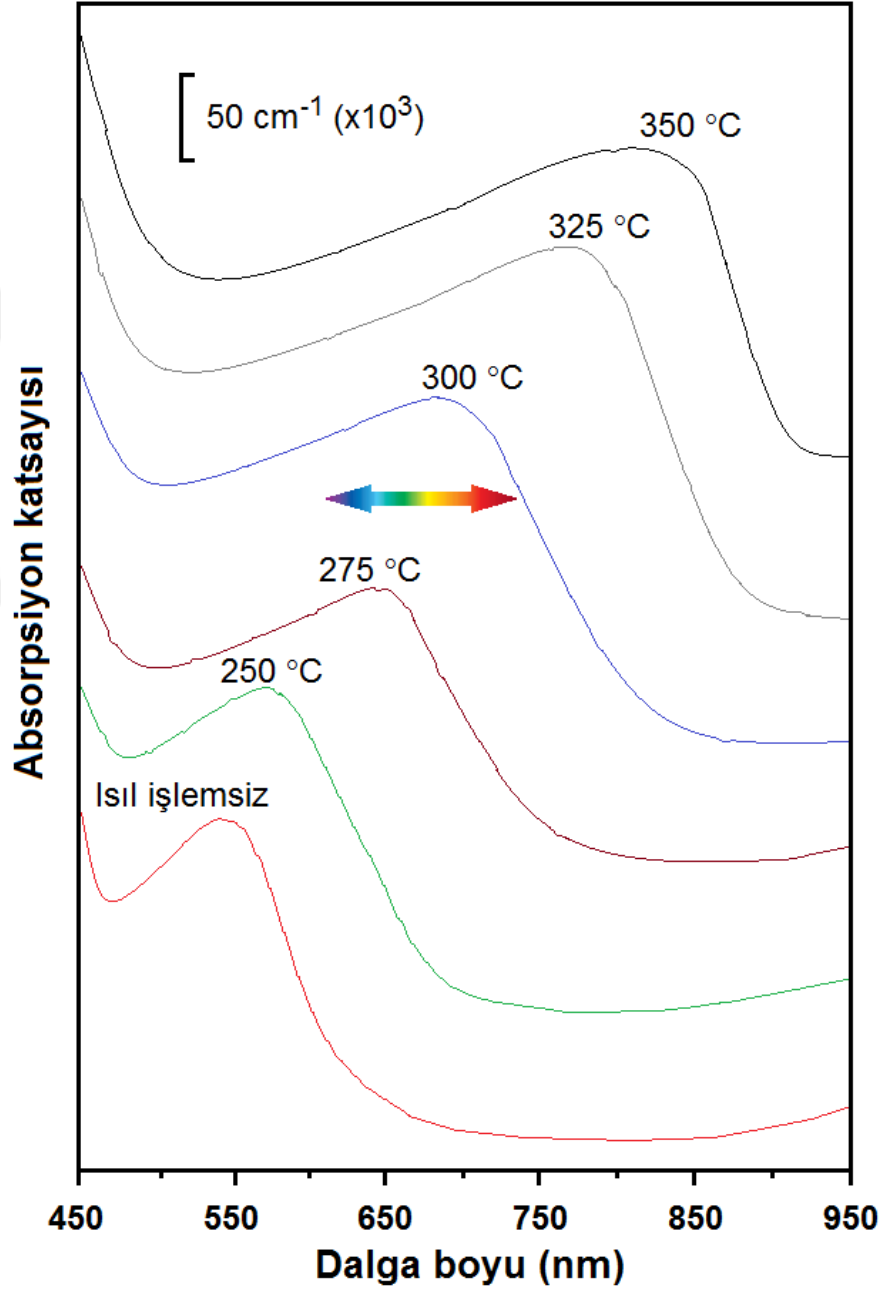
Elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanan örneklerin stokiyometrilere (Cu/O) EDX metodu kullanılarak belirlendi. Malzemelerin farklı bölgelerinde alınan EDX spektrumları benzer sonuçlar verir. EDX sonuçları, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte malzemelerdeki Cu<sub>2</sub>O fazının azaldığını ve CuO fazının arttığını doğrular (Tablo 4.1).

**Tablo 4.1.** Bakır oksit örneklerinin EDX sonuçları.

Örnek	Atomik yüzde		Cu/O
	Cu	O	
Isıl işlemsiz	66.44	33.56	1.98 (2:1)
250 °C’de tavlanan	64.16	35.84	1.79
275 °C’de tavlanan	61.09	38.91	1.57
300 °C’de tavlanan	57.63	42.37	1.36
325 °C’de tavlanan	53.49	46.51	1.15
350 °C’de tavlanan	49.24	50.76	0.97 (1:1)

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 2:1 (Cu<sub>2</sub>O) ve 1:1 (CuO) stokiyometrisine sahiptir.

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



Şekil 4.4. Isıl işlem öncesi ve sonrası yarıiletkenlerin absorbans spektrumları

Elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlanan malzemelerin absorpsiyon özellikleri ve bant aralığı enerjileri UV-GB spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelendi. Bakır oksit yarıiletkenlerine ait absorpsiyon spektrumlarında, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, maviden kırmızıya doğru çok açık bir kayma gözlenmiştir (Şekil 4.4). Herhangi bir tavlama işlemi yapılmayan numunelerin absorpsiyon kenar değeri yaklaşık olarak 590 nm'dir. Bu değer literatürdeki değerler ile oldukça uyumludur ve hazırlanan malzemenin Cu<sub>2</sub>O olduğunun ispatıdır.

250, 275, 300, 325 ve 350 °C'de ısıtılma maruz bırakılan numunelerin absorpsiyon kenar değerleri sırasıyla, yaklaşık olarak 640, 700, 765, 825 ve 880 nm'dir (Şekil 4.4). 350 °C'de tavlama işlemi ile ulaşılan 880 nm değeri, literatür ile uyumludur ve hazırlanan fazın CuO olduğunu gösterir.

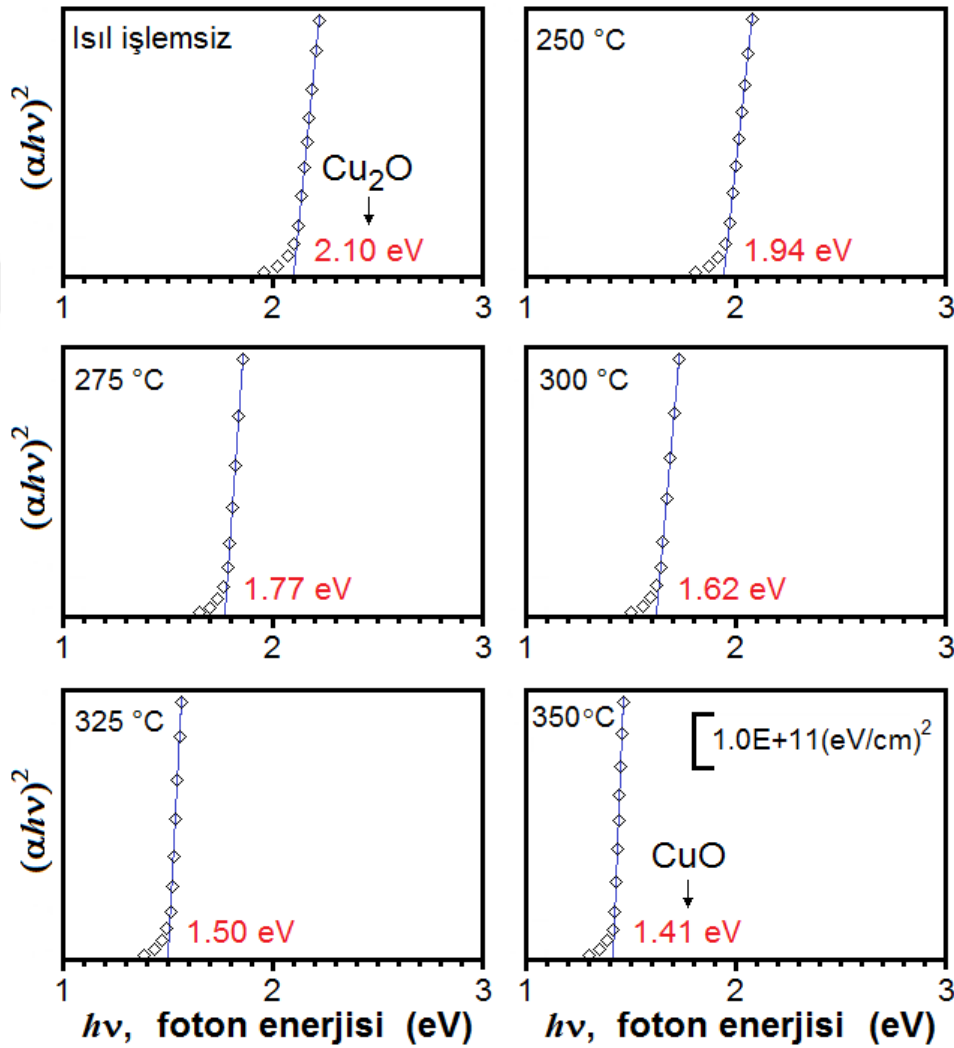
Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin absorpsiyon spektrumları daha yüksek dalga boylu ve daha düşük enerjili bölgeye doğru kaymıştır. Bu durum, elektrokimyasal olarak hazırlanan malzemede başlangıçta sadece Cu<sub>2</sub>O olduğunu, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu<sub>2</sub>O'nin 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 yapılıır.



Şekil 4.5. Bakır oksit yarıiletkenleri için  $(\alpha hv)^2$ 'nin  $h\nu$ 'e karşı grafikleri ve bant aralığı enerjileri

Elektrokimyasal temelli yöntemle hazırlanan bakır oksit içerikli yarıiletkenlerin optiksel bant aralığı enerjileri malzemenin absorpsiyon katsayısını ( $\alpha$ ) kullanarak,  $h\nu$ 'e karşı  $(\alpha hv)^2$ 'nin doğrusal ekstrapolasyonu ile belirlendi. Şekil 4.5, elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir ısıtma işlemine maruz tutulmayan ve farklı

sıcaklıklarda tavlama yapılan örneklerin  $hv$ 'e karşı  $(\alpha hv)^2$ 'nin grafiğini gösterir. Elde edilen tüm eğriler malzemelerin direkt bant aralığı enerjisine sahip olduğunu gösterir.

Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir ısıtılma maruz tutulmayan ve 350 °C'de tavlama yapılan örneklerin bant aralığı enerjileri sırasıyla 2.10 ve 1.41 eV olarak belirlendi. Bu bant aralığı enerji değerleri, bulk bant aralığı enerji değerleri ile tutarlıdır ve hazırlanan fazların  $Cu_2O$  ve  $CuO$  olduğunu gösterir.

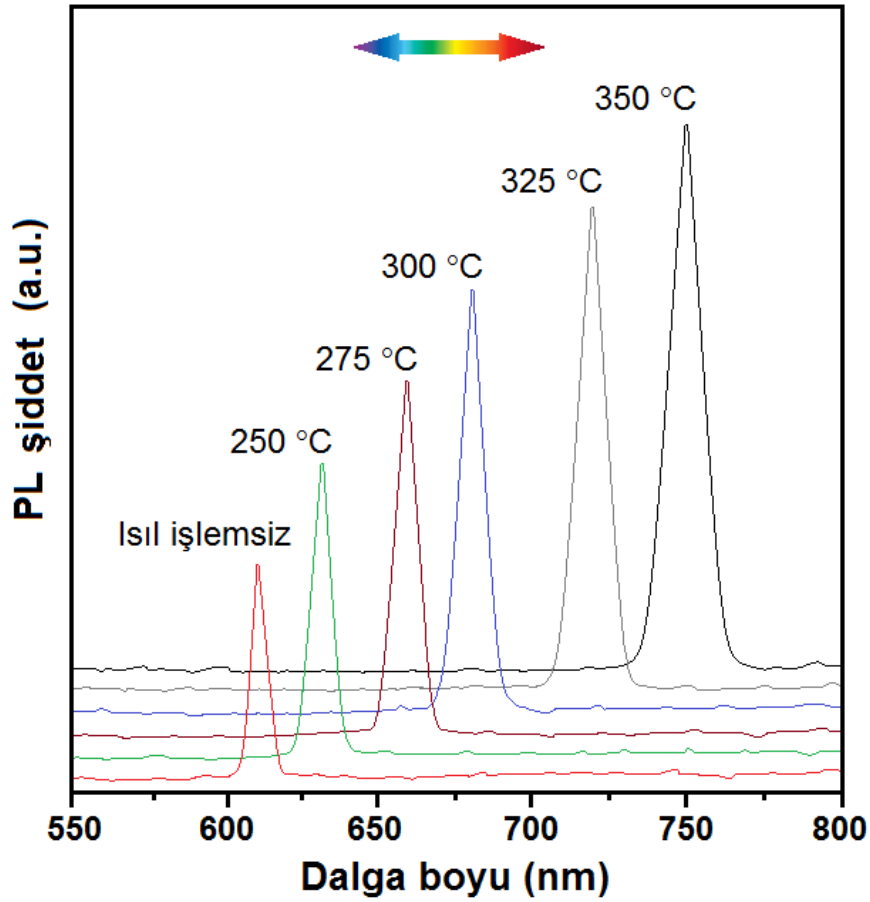
Şekil 4.5'te görüldüğü gibi, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte,  $Cu_2O$ 'ten  $CuO$ 'e bileşimdeki değişime bağlı olarak bant aralığı enerjisi daha düşük enerjili bölgeye doğru (kırmızıya) kaydı. Bu sonuçlar, bakır oksit örneklerinin bant aralığı enerjilerinin, bileşimlerine herhangi bir element ya da safsızlık eklemeksizin geniş bir spektrumda değiştirilebileceğini gösterdi.

#### 4.7. Floresans Çalışmaları

PL spektroskopisi, malzemelerin optoelektronik özelliklerini çalışmak için etkili bir tekniktir. Şekil 4.6, elektrokimyasal temelli metot yoluyla hazırlanan bakır oksit numunelerinin oda sıcaklığı PL spektrumlarını gösterir.

Uyarılma dalga boyu değerleri UV-GB spektrumlarından elde edilen absorpsiyon piklerine bağlı olarak belirlendi. Her bir spektrum keskin bir görünür bölge emisyon piki gösterir. Burada elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir ısıtılma maruz tutulmayan malzemelerin PL spektrumları, yaklaşık 610 nm dalga boyunda merkezlenen turuncu emisyon piki gösterdi (Şekil 4.6). Bu emisyon piki,  $Cu_2O$  fazı gösterir ve önceki çalışmalar ile tutarlıdır. Direkt bant aralığı geçişleri, yüksek kaliteli malzemelerde 600'den 630 nm'ye değişen dalga boylarında gözlemlenebilir. Şekil 4.6'da verilen PL spektrumu, fononlar olmaksızın direkt uyarım birleşmesi olarak kimliklendirilen bandı net olarak gösterir.





Şekil 4.6. Isıl işlem öncesi ve sonrası bakır oksitlerin PL spectrumları

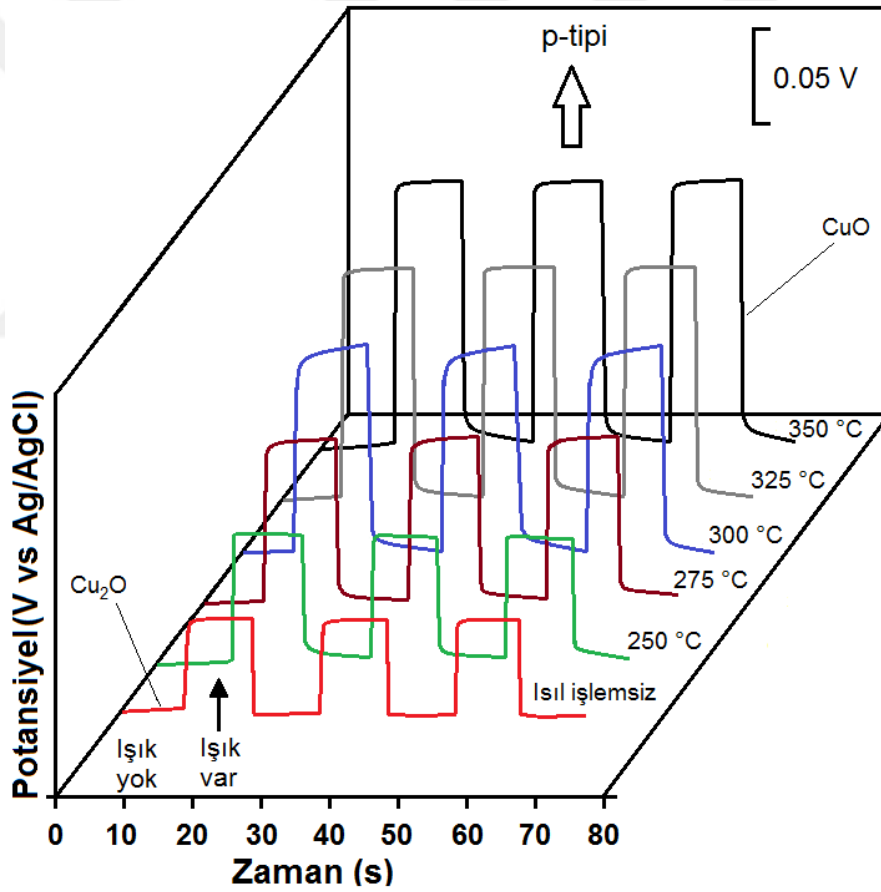
250, 275, 300, 325 ve 350 °C’de ısıl işlemlere tabi tutulan örneklerin maksimum emisyon değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 630, 660, 680, 720 ve 750 nm’dir. Benzer bir şekilde, Lin ve çalışma grubu CuO için PL emisyonlarının kırmızı bölgede gözlemlendiğini gösterdi. Artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak, bakır oksit numunelerinin PL piki kırmızı bölgeye kaydı ve pikin emisyon şiddeti attı. İçeriğindeki Cu<sub>2</sub>O miktarının azalması ve CuO miktarının artmasıyla, numunelerin daha üstün emisyon sinyali verdikleri görülmektedir.

#### 4.8. Fotoelektrokatalik Çalışmalar

15 dakika elektrodpozisyon sonucu hazırlanan bakır oksit elektrotların fotoelektrokatalitik performansları oda sıcaklığında, 0,1 M sulu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde üç elektrotlu hücre içinde doğrusal taramalı voltametri, kronopotansiyometri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak ölçüldü. Hazırlanan yarıiletken bakır oksit

malzeme ile kaplanan çalışma elektrodu, 10 saniye karanlık ve 10 saniye aydınlık olacak şekilde periyodik olarak bir solar simülatör kullanılarak güneş ışığına maruz bırakıldı.

Şekil 4.7, ısıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklara maruz bırakıldıktan sonra bakır oksit içerikli elektrotların kıyılmış (kesikli) ışık altında elde edilen potansiyel-zaman eğrilerini gösterir. Aydınlanma sonucu, absorplanan ışık bir yarıiletkende ek taşıyıcılar üretir ve Fermi seviyesi potansiyeli pozitif ya da negatife kayar. P-tipi yarıiletkenlerde, absorplanan ışık referans elektroda karşı Fermi seviyesi potansiyelinin pozitif kaymasına sebep olur. Yarıiletken elektrotlarda Fermi seviyelerinin kayması açık devre potansiyelini gösterir.



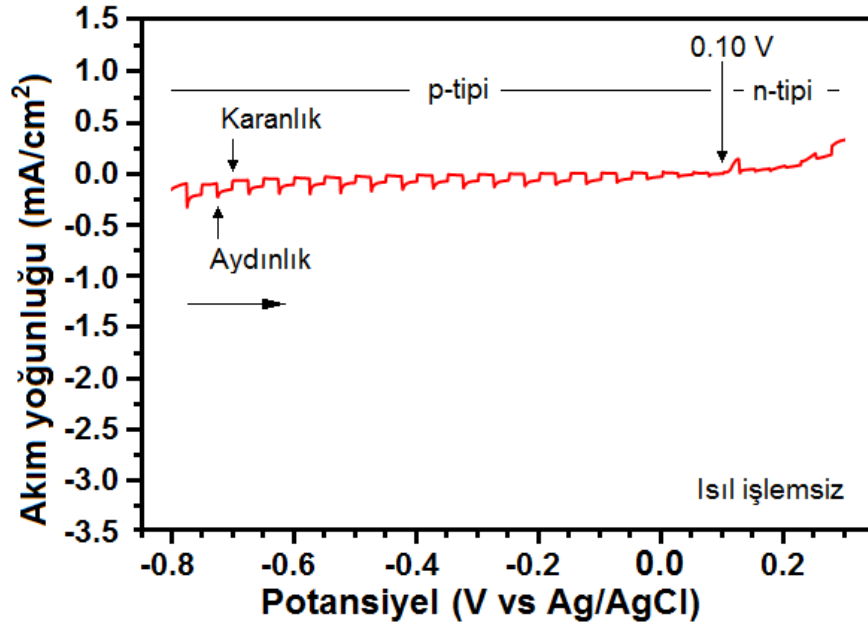
Şekil 4.7. Bakır oksit içerikli elektrotların 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde potansiyel-zaman eğrileri

Bir fotoelektrokatalitik hücrede, açık devre potansiyeli, hücreye herhangi bir akım uygulanmadığı anda referans elektroda göre yarıiletkenin potansiyelidir. Şekil 4.7'ye göre, bakır oksit içerikli elektrotlar güneş ışığı ile aydınlatıldığında, yarıiletkenlerdeki

$e^-/h^+$  çiftlerinin ani artışının bir sonucu olarak, tüm açık devre potansiyelleri daha pozitif değerlere kaydı. Elektrokimyasal depozisyon ile hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan bakır oksit numuneleri ile karşılaştırıldığında tavlama yapılan bakır oksit yarıiletkenlerinin açık devre potansiyelleri daha yüksek değerlere kaydı. Tüm açık devre potansiyellerinin pozitifte kayması bakır oksitlerin p-tipi doğasını ortaya koyar. Burada elektrokimyasal yöntemle hazırlanan p-tipi bakır oksit temelli yarıiletkenler fotokatot davranışı sergiler. Sonuç olarak, hidrojen p-tipi yarıiletken fotokatotlarda üretilirken (Eşitlik 4.2), eş zamanlı olarak oksijen karışıt elektrotta üretilir (Eşitlik 4.3).

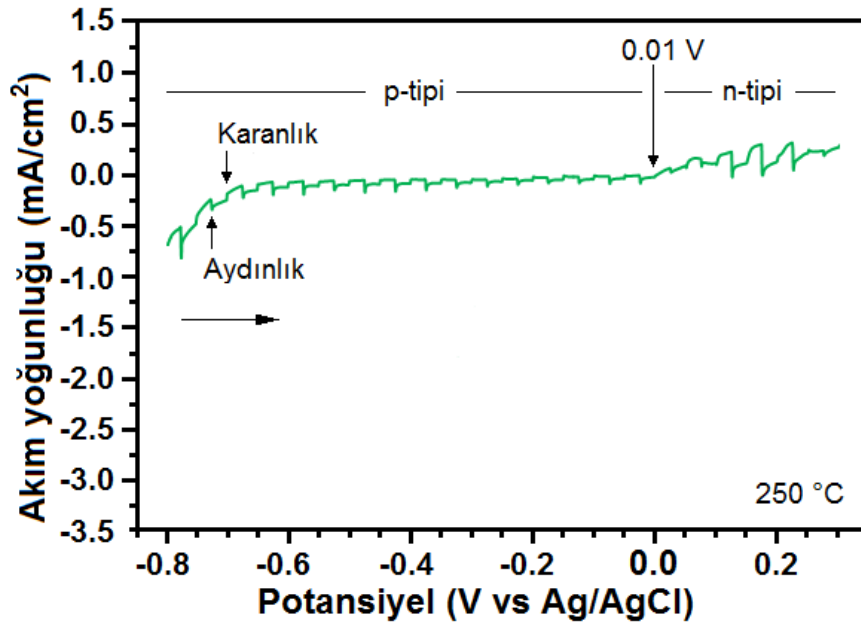


Şekil 4.8, tavlama işlemi öncesi, Şekil 4.9-13 ise farklı sıcaklıklarda tavlama işlemleri sonrası bakır oksit içerikli elektrotların kıyılmış ışık altında elde edilen fotoakım-potansiyel eğrilerini gösterir.



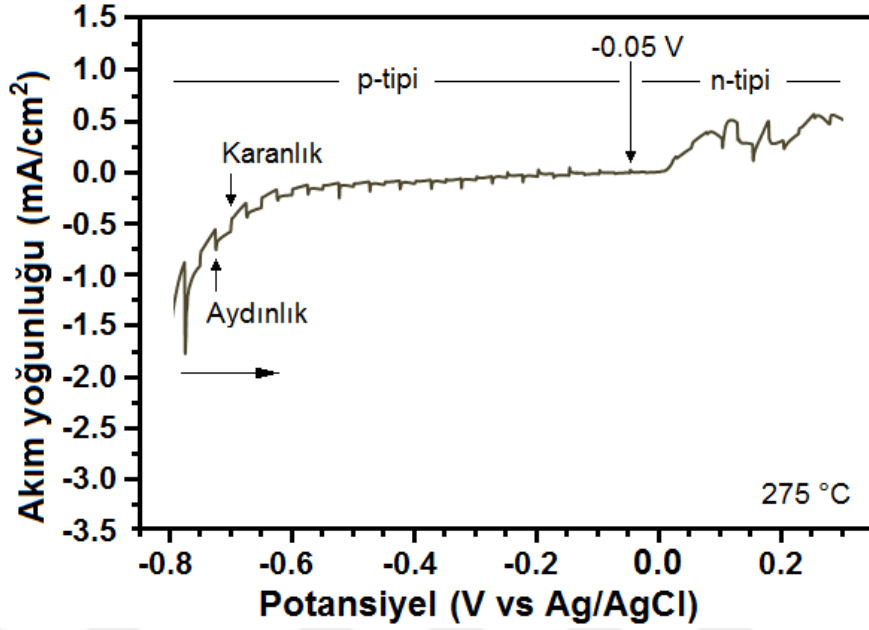
**Şekil 4.8.** Herhangi bir ısıl işleme maruz bırakılmayan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi (Yatay ok potansiyel tarama yönünü gösterir).

Çalışma elektrodunun potansiyeli 2,5 mV/s tarama hızı ile Ag/AgCl referans elektroda karşı  $-800$  den  $+300$  mV'a pozitif yönde tarandığı zaman, foto-indüklenmiş katodik akımlar gözlemlendi. Bu katodik fotoakımlar, elektronların foto-üretimi sonucunda protonların indirgenmesinden kaynaklanır. Tüm bakır oksit yarıiletkenleri güneş ışığı ile uyarıldığında fotoakım üretir.

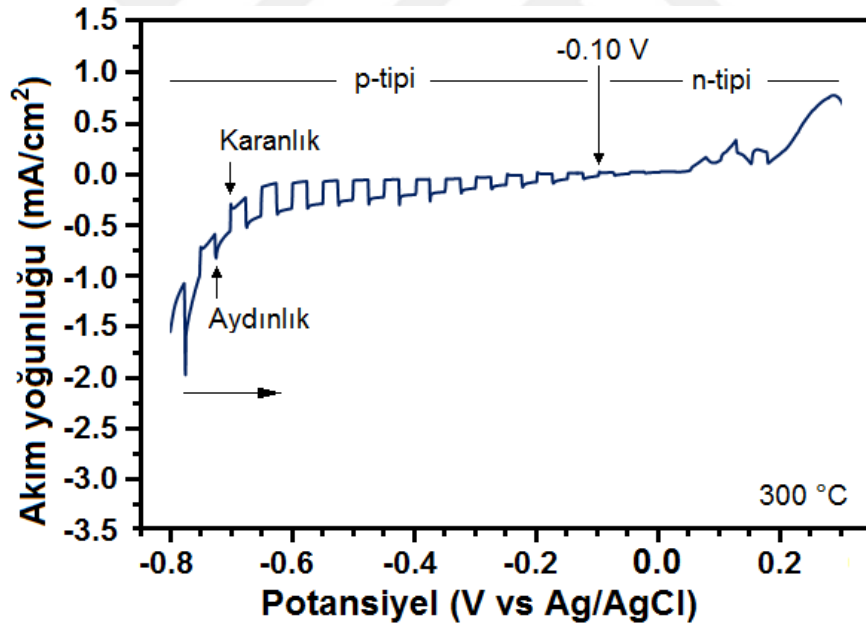


Şekil 4.9. 250 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.

Eşik potansiyelinin tavlama sıcaklığı arttıkça daha negatif potansiyel bölgesine kaydığı gözlemlendi. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan  $\text{Cu}_2\text{O}$  için eşik potansiyeli Ag/AgCl referans elektroda göre  $+0,10$  V'tur (Şekil 4.8). Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra 250, 275, 300, 325 ve 350 °C'de tavlama işlemlerine tabi tutulan bakır oksitler için eşik potansiyelleri sırasıyla  $+0,01$ ,  $-0,05$ ,  $-0,10$ ,  $-0,15$  ve  $-0,20$  V'tur (Şekil 4.9-13). Uygulanan potansiyel bu değerlerin aşağısında ise elektrot güçlü bir katodik fotoakım üretecektir. Ölçülen potansiyel bölgesi göz önüne alındığında, tavlanan ve tavlama işlemi yapılmayan tüm elektrotlar geniş bir potansiyel bölgesi için katodik fotoakım sergiler. Bu durum elektroddepozisyon temelli yöntem ile hazırlanan bakır oksit içerikli elektrotların p-tipi iletkenliğini doğrular.



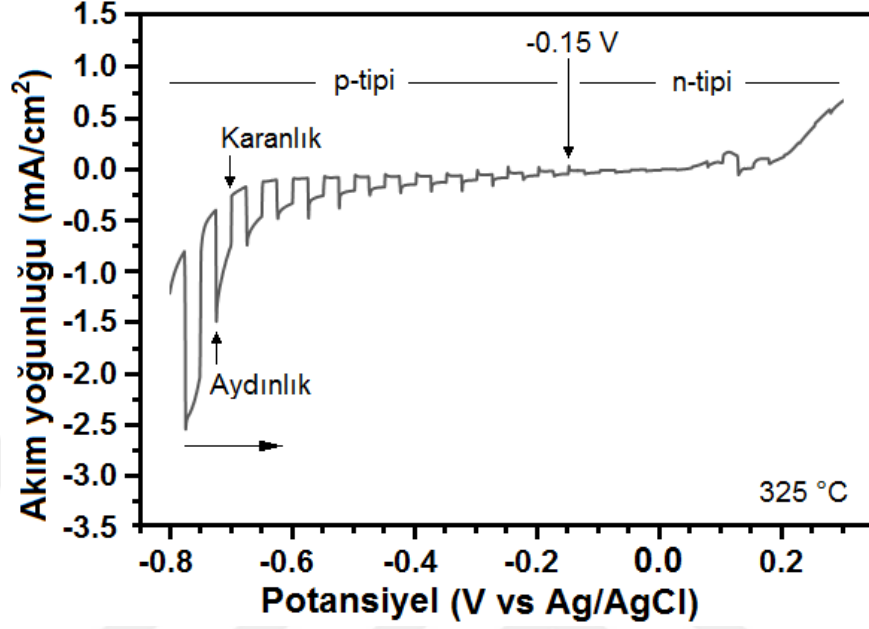
Şekil 4.10. 275 °C’de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.



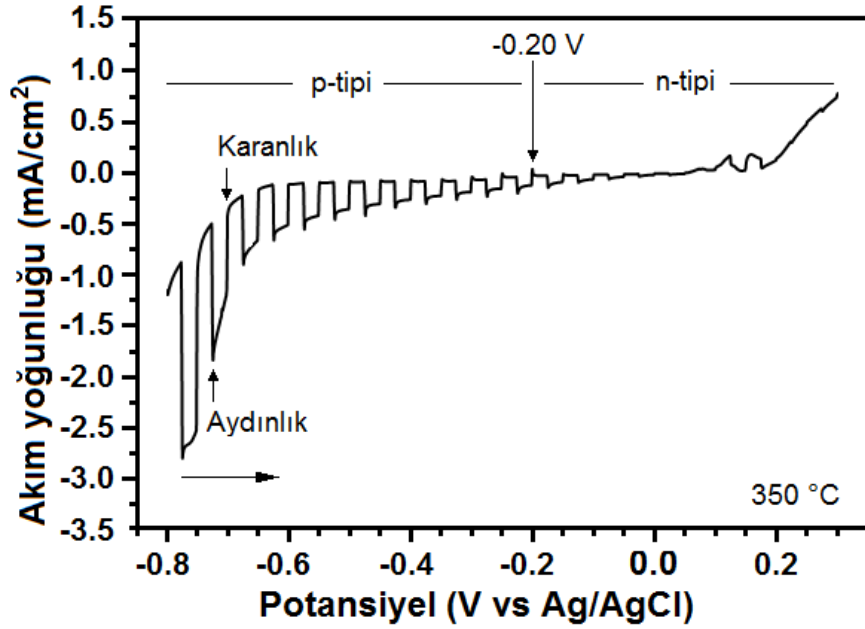
Şekil 4.11. 300 °C’de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.

Elektrodepozisyonla hazırlandıktan sonra 350 °C’de tavlama işlemine tabi tutulan CuO yarıiletkeni, elektrokimyasal testlerde en yüksek katodik fotoakıma ulaştığından dolayı hidrojen üretimi için en yüksek fotoelektrokatalitik performansa sahiptir. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan

elektrotlarla karşılaştırıldığında tavlama işlemine tabi tutulan bakır oksit içerikli yarıiletken elektrotların fotoakım yoğunlukları daha negatif değerlere kaydı.



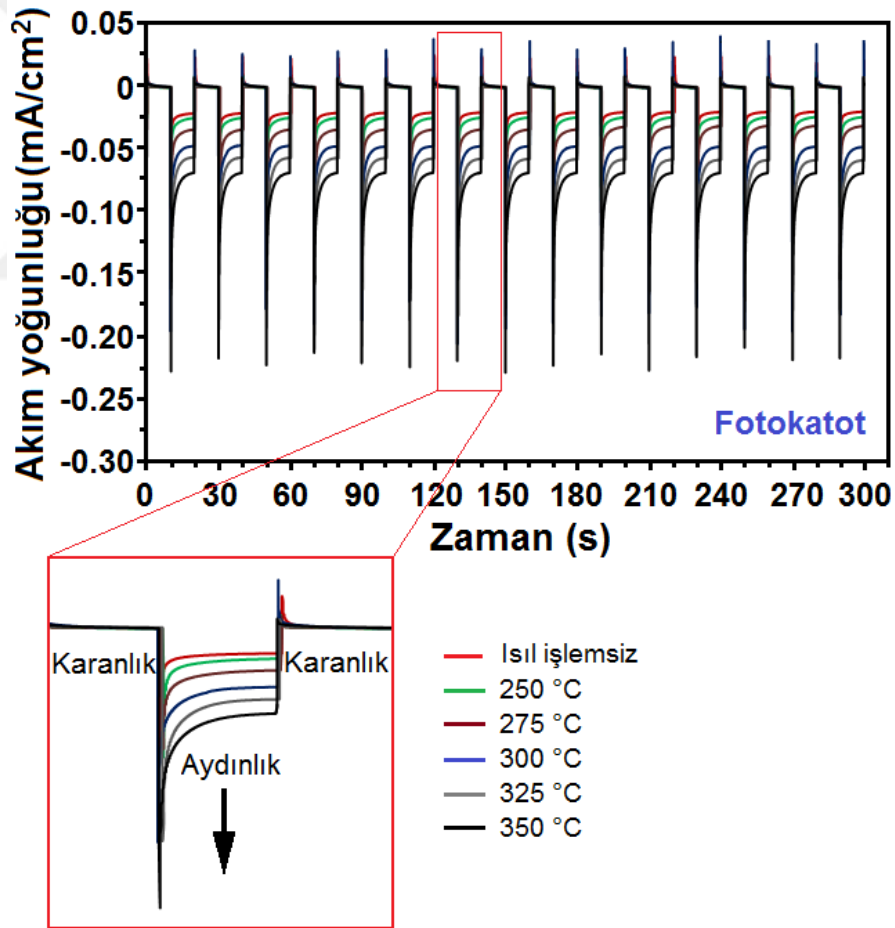
Şekil 4.12. 325 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.



Şekil 4.13. 350 °C'de tavlanan bakır oksit içerikli elektrotun fotoakım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.

Doğrusal taramalı voltametri testleri, katodik fotoakım yoğunluğunun artan tavlama sıcaklığı ile birlikte arttığını ve bunun sonucu olarak daha yüksek fotoelektrokatalitik performansın ortaya çıktığını açıkça göstermektedir (Şekil 4.8-13). Burada en iyi performansa sahip örneğin, 350 °C’de tavlama işlemi yapılan elektrot olduğu ve Ag/AgCl referans elektroda karşı  $-0,75$  V’ta  $-2.75$  mA/cm<sup>2</sup> fotoakım ürettiği belirlenmiştir.

Bakır oksit temelli elektrotların fotoakım-zaman eğrileri Şekil 4.14’te verilmiştir. Fotoakım-zaman eğrileri, fotoakım anlık, dik bir çöküşle kararlı hale dönüşmeden önce başlangıçta gerçekleşen keskin bir katodik akım piki gösterir. Bu ani çöküşün sebebi,  $e^-/h^+$  rekombinasyon/aşırı üretimi ya da anlık olarak yarıiletken malzemeye adsorplanmış elektrolitin varlığından kaynaklanır.



Şekil 4.14. Isıl işlem öncesi ve sonrası bakır oksit içerikli elektrotların fotoakım-zaman eğrileri.

Fotoakım değerleri, ısıl işlem öncesi ve 250, 275, 300, 325 ve 350 Ç'de yapılan ısıl işlemi sonrası hazırlanan bakır oksitler için Ag/AgCl referans elektroda karşı sıfır öngerilim potansiyelinde sırasıyla 22, 26, 35, 48, 59 ve 72  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'dir. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine tabi tutulmayan bakır oksitlerle karşılaştırıldığında tavlama işlemine maruz bırakılan bakır oksit içerikli yarıiletken elektrotların fotoakımları daha negatif değerlere kaydı.

Bu tez çalışması ile hazırlanan tek faz CuO içerikli elektrotlar, tek faz Cu<sub>2</sub>O içerikli elektrotlara göre daha üstün fotoakım performansı sergiler. Şekil 4.10, aynı zamanda 300 saniyenin üzerinde güneş işığı ile 15 çevrim aydınlatma ve karartma yapılarak uyarılan elektrotların iyi bir kararlılık, yeniden üretilbilirlik, tekrarlanabilirlik gösterdiğini ortaya koyar. Fotoelektrokatalitik lmler esnasında fotoakım eğrilerinin biçimlerinde herhangi bir değişiklik meydana gelmedi. Fotoakım-zaman eğrilerinden elde edilen sonuçlar, potansiyel-zaman ve fotoakım-potansiyel eğrileri ile oldukça tutarlıdır. Burada bu üç fotoelektrokatalitik çalışma elektrotların fotokatot özelliğini ve bakır oksitlerin p-tipi doğasını ortaya koyar.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması ile bakır oksit yarıiletkenleri, bulk depozisyon bölgesine gitmeden, yüzey sınırlı reaksiyonların gerçekleştiği UPD bölgesinde hazırlandı. Dönüşümlü voltametri tekniği, yarıiletkenleri hazırlamak için elektrodpozisyon potansiyelini belirlemek ve düzenli bir çekirdekleşme sağlamak için kullanıldı. Belirlenen potansiyelde potansiyel kontrollü elektroliz tekniği kullanılarak malzemelerin elektrodpozisyonu gerçekleştirildi. Elektrodpozisyon yöntemi ile bazik ortamda yüksek kalitede tek faz  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun hazırlanabileceği,  $\text{CuO}$ 'nun ise  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun ısıtılmasına maruz bırakılması sonucu elde edilebileceği görüldü. Hazırlanan  $\text{Cu}_2\text{O}$  farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Faz değişiminin  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlayıp  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam ettiği gözlemlendi.  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CuO}$ 'in oluşmaya başladığı, artan sıcaklıkla birlikte  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının arttığı  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan ısıtılma neticesinde yapıda sadece  $\text{CuO}$  fazının bulunduğu belirlendi. Sonuç olarak, elektrodpozisyon temelli metod ile tek faz  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tek faz  $\text{CuO}$  ve bakır oksit faz karışımları başarıyla hazırlanabilir.

Herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemeye ait XRD verilerinde, yapıda sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazı olduğu gözlemlendi.  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Cu}_2\text{O}$  oksijen ile reaksiyona girerek  $\text{CuO}$  fazını oluşturmaya başlar.  $275$ ,  $300$  ve  $325\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan tavlama sonucu elde edilen difraktogramlarda, yapıda hem  $\text{Cu}_2\text{O}$  hem de  $\text{CuO}$  fazının bulunduğu, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının giderek azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının giderek arttığı gözlemlenmiştir.  $350\text{ }^\circ\text{C}$  ve üzeri tavlama sıcaklığında elde edilen malzemelerin XRD verileri yapıda sadece  $\text{CuO}$  fazının bulunduğunu göstermiştir. FTIR çalışmaları yapıda  $\text{Cu}_2\text{O}$  ya da  $\text{CuO}$  fazların bulunduğunu gösterdi. Herhangi bir tavlama işlemine tabi tutulmayan malzemelerin FTIR spektrumlarına göre yapıda sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazı gözlemlenmiştir.  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma maruz bırakılan numunenin FTIR spektrumunda hem  $\text{Cu}_2\text{O}$  hem de  $\text{CuO}$  fazları gözlemlendi.  $275$ ,  $300$  ve  $325\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma maruz bırakılan numunelerin FTIR spektrumları her iki bakır oksit fazın varlığını gösterdi. Bununla

birlikte, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte aşama aşama yapıdaki  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının arttığı gözlemlendi.  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan numuneye ait FTIR spektrumuna göre malzemede sadece  $\text{CuO}$  fazın olduğu belirlenmiştir. Tüm malzemelerin Raman spektrumları oldukça yüksek kristalin  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  fazların karakteristik fonon frekanslarını gösterir. Raman piklerinin tamamı  $\text{Cu}_2\text{O}$  ya da  $\text{CuO}$ 'e aittir. Herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan malzemelerin Raman spektrumu, hepsi  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'e ait beş pike sahiptir.  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlama işlemine maruz bırakılan numunenin Raman spektrumunda her iki bakır oksit fazının da var olduğu gözlemlendi.  $275, 300$  ve  $325\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlama işlemi sonucunda hazırlanan numunelerin Raman spektrumlarında da her iki metal oksit fazının varlığı gözlemlendi. Bununla birlikte elektrokimyasal depozisyonla hazırlanan numunelerde artan tavlama sıcaklığı ile birlikte  $\text{Cu}_2\text{O}$  fazının azaldığı ve  $\text{CuO}$  fazının arttığı görüldü.  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma işlemine tabi tutulan malzemenin Raman spektrumunda, hepsi  $\text{CuO}$ 'e ait üç pik gözlemlendi. Raman verileri XRD ve FTIR sonuçları ile oldukça uyumludur.

Bakır oksit yarıiletkenlerine ait absorpsiyon spektrumlarında, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, maviden kırmızıya doğru çok açık bir kayma gözlemlendi. Diğer bir ifade ile, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte, hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin absorpsiyon spektrumları daha yüksek dalga boylu ve daha düşük enerjili bölgeye doğru kaydı. Bu durum, elektrokimyasal olarak hazırlanan malzemede başlangıçta sadece  $\text{Cu}_2\text{O}$  olduğunu, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'in yanı sıra  $\text{CuO}$  oluşmaya başladığını ve giderek  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  oranının arttığını ve nihayetinde malzemede sadece  $\text{CuO}$  fazının var olduğunu ifade eder. Herhangi bir tavlama işlemi yapılmayan numunelerin absorpsiyon verileri hazırlanan malzemenin  $\text{Cu}_2\text{O}$  olduğunu gösterdi.  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlama işlemi yapılan numunelerin absorpsiyon verileri hazırlanan fazın  $\text{CuO}$  olduğunu gösterir. Absorpsiyon verilerinden elde edilen sonuçlar hazırlanan tüm malzemelerin direkt bant aralığı enerjisine sahip olduğunu gösterir. Herhangi bir ısıtılma işlemine maruz tutulmayan ve  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlama yapılan örneklerin bant aralığı enerjileri sırasıyla  $2.10$  ve  $1.41\text{ eV}$  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 ifade eder. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'ten  $\text{CuO}$ 'e bileşimdeki değişime bağlı olarak bant aralığı enerjisi daha düşük enerjili bölgeye doğru (kırmızıya) kaydı. Bu sonuçlar, bakır oksit örneklerinin bant aralığı enerjilerinin, bileşimlerine herhangi bir element ya da safsızlık eklemeksizin geniş

bir spektrumda değiştirilebileceğini gösterdi. Hazırlanan bakır oksitlerin PL spektrumları keskin bir görünür bölge emisyon piki verir. Burada herhangi bir ısıl işleme maruz tutulmayan malzemelerin PL spektrumları, Cu<sub>2</sub>O fazı gösteren turuncu emisyon piki gösterdi. Artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak, bakır oksit numunelerinin PL piki kırmızı bölgeye kaydı ve pikin emisyon şiddeti attı. İçeriğindeki Cu<sub>2</sub>O miktarının azalması ve CuO miktarının artmasıyla, numunelerin daha üstün emisyon sinyali verdikleri görülmektedir.

Bakır oksit içerikli elektrotlar güneş işığı ile aydınlatıldığında, yarıiletkenlerdeki e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftlerinin ani artışıının bir sonucu olarak, tüm açık devre potansiyelleri daha pozitif değerlere kaydı. Herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan bakır oksit numuneleri ile karşılaştırıldığında tavlama yapılan bakır oksit yarıiletkenlerinin açık devre potansiyelleri daha yüksek değerlere kaydı. Tüm açık devre potansiyellerinin pozitive kayması bakır oksitlerin p-tipi doğasını ortaya koyar. Burada elektrokimyasal yöntemle hazırlanan p-tipi bakır oksit temelli yarıiletkenler fotokatot davranışı sergiler. Sonuç olarak, hidrojen p-tipi yarıiletken fotokatotlarda üretilirken, eş zamanlı olarak oksijen karşıt elektrotta üretilir. 350 Ç’de tavlama işlemine tabi tutulan CuO yarıiletkeni, elektrokimyasal testlerde en yüksek katodik fotoakıma ulaştığından dolayı hidrojen üretimi için en yüksek fotoelektrokatalitik performansa sahiptir. Elektrokimyasal depozisyonla hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan elektrotlarla karşılaştırıldığında tavlama işlemine tabi tutulan bakır oksit içerikli yarıiletken elektrotların fotoakım yoğunlukları daha negatif değerlere kaydı. Doğrusal taramalı voltametri testleri, katodik fotoakım yoğunluğunun artan tavlama sıcaklığı ile birlikte arttığını ve bunun sonucu olarak daha yüksek fotoelektrokatalitik performansın ortaya çıktığını gösterdi. Hazırlanan tek faz CuO içerikli elektrotlar, tek faz Cu<sub>2</sub>O içerikli elektrotlara göre daha üstün fotoakım performansı sergiler. Elektrokimyasal testler, elektrotların iyi bir kararlılık, yeniden üretilbilirlik, tekrarlanabilirlik gösterdiğini ortaya koyar. Fotoelektrokatalitik lmler esnasında fotoakım eğrilerinin biçimlerinde herhangi bir değişiklik meydana gelmedi. Fotoakım-zaman eğrilerinden elde edilen sonuçlar, potansiyel-zaman ve fotoakım-potansiyel eğrileri ile oldukça tutarlıdır. Burada bu üç fotoelektrokatalitik çalışma elektrotların fotokatot özelliğini ve bakır oksitlerin p-tipi doğasını ortaya koyar.

## KAYNAKLAR

Alkoy, E.M., Kelly, J.M., “The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coating prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets”, 2005.

Chang, S.J., Hsueh, T.J., Hsueh, H.T., Hung, F.Y., Tsai, T.Y., Weng, W.Y., Hsu, C.L., Dai, B.T., “CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156: 906-911, 2011.

Demir, U., Shannon, C., *Langmuir*, 10: 2794-2799, 1994.

Dolui, S.K., Phukon, P., Nath, B.C., Das, D., “Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101: 430-433, 2013.

Engin, M., “CuO:Zn Filmlerinin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Y.Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 1-5, 2006.

Erdoğan, İ.Y., “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, 2009.

Erdoğan, İ.Y., Demir, U., “Synthesis and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanofilms via electrochemical co-deposition method”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633: 253-258, 2009.

Erdoğan, İ.Y., Oznuluer, T., Bulbul, F., Demir U., “Characterization of size-quantized PbTe thin films synthesized by an electrochemical co-deposition method”, *Thin Solid Films*, 517: 5419-5424, 2009.

Erdoğan, İ.Y., Demir, U., “One-step electrochemical preparation of the ternary  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  thin films on Au(111): Composition-dependent growth and characterization studies”, *Electrochimica Acta*, 55: 6402-6407, 2010.

Erdoğan İ.Y., Demir U., “Orientation-controlled synthesis and characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanofilms, and nanowires via electrochemical co-deposition”, *Electrochimica Acta*, 56: 2385-2393, 2011.

Fujishima, A., Honda, K. “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, 238, 37-38, 1972.

Fung, K.Z., Liao, C.L., Chang, S.T., Leu, I.C., Lee, Y.H., "The electrochemical capacities and cycle retention of electrochemically deposited Cu<sub>2</sub>O thin film toward lithium", *ScienceDirect*, 50: 553-559, 2004.

Goodridge, F., King, C. J. H., *Technique of Electroorganic Synthesis, Part 1*, Weinberg, N. L., Ed., Wiley, New York, 1974.

Gunasekaran, S., Zhang, W-D., Jiang, L-C., Yang, J., "A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on a simple two-step electrodeposition of cupric oxide (CuO) nanoparticles onto multi-walled carbon nanotube arrays", *Talanta*, 82: 25-33, 2010.

Heyrovsky, J., *Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodu*, *Chem. Listy*, 16, 256, 1922.

Kartal, C., "Bakır Oksit Nanoyapılarının UPD Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 10-14, 2015.

Kolb, D.M., Gerischer, H. Tobias, C.W., "Advances in Electrochemistry ve Electrochemical Engineering, Eds"; Wiley-Interscience, New York, 11, 125-271, 1978.

Lee, D-S., Park, K.H., Park, J.W., Jung, M.Y., Kang, H., Choi, N-J., Park, H.J., "A ppb-level formaldehyde gas sensor based on CuO nanocubes prepared using a polyol process", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203: 282-288, 2014.

Li, F., Fan, G., "Effect of sodium borohydride on growth process of controlled flower-like nanostructured Cu<sub>2</sub>O/CuO films and their hydrophobic property", *Chemical Engineering Journal*, 167: 388-396, 2011.

Lin, J.C., Huang, M.C., Wang, T.S., Chang, W.S., Wu, C.C., I-Chen, C., Peng, K.C., Lee, S.W., "Temperature dependence on p-Cu<sub>2</sub>O thin film electrochemically deposited onto copper substrate", *Applied Surface Science*, 301: 369-377, 2014.

Mahalingam, T., Chitra, J.S.P., Chu, J.P., Velumani, S., Sebastian, P.J., "Structural and annealing studies of potentiostatically deposited Cu<sub>2</sub>O thin films", *ScienceDirect*, 88: 209-216, 2005.

Malachuk, P. A., Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations, *Anal. Chem.*, 41, 1493, 1969.

Mathew, X., Mathews, N.R., Sebastian, P.J., "Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu<sub>2</sub>O thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70: 277-286, 2011.

Mukherjee, N., Mondal, A., Khan, G.G., Mitra, B.C., Bhar, S.K., Madhu, U., Maji, S.K., Show, B., "CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity", *Materials Letters*, 65: 3248-3250, 2011.

Naskar, M.K., Roy, M., Ghosh, S., “Template-free synthesis of mesoporous single-crystal CuO particles with dumbbell-shaped morphology”, *Materials Letters*, 132: 98-101, 2014.

Öznülür, T., Erdoğan, İ.Y., Demir, U. “Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of ZnS Thin Films: A New Approach for ZnS Codeposition” *Langmuir*, 22: 4415-4419, 2006.

Öznülür, T., Erdoğan, İ.Y., Şişman I., Demir, U., Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE Method, *Chem. Mater.* 17, 935, 2005.

Park, S.S and Mackenzie, J.D., “Sol-gel-derived thin oxide thin films”, *Thin Solid Films*, 258, 268-273, 1995.

Pierson, J.F., Wang, Y., Ghanbaja, J., Soldera, F., Boulet, P., Horwat, D., Mücklich, F., “Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu<sub>2</sub>O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism”, *ScienceDirect*, 76: 207-212, 2014.

Ryu, H., Kim, TG., Oh, H., Lee, WJ., “The study of post annealing effect on Cu<sub>2</sub>O thin-films by electrochemical deposition for photoelectrochemical applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 612: 74-79, 2014.

Qiao, Z., Yang, G., Wang, J., Li, J., He, S., “Facile synthesis and lithium storage performance of hollow CuO microspheres”, *Materials Letters*, 129: 5-7, 2014.

Sathyamoorthy, R., Mageshwari, K., “Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16: 337-343, 2013.

Sato, M., Honda, T., Takano, I., Mochizuki, C., Hara, H., Suzuki, T., Nagai, H., “Chemical fabrication of p-type Cu<sub>2</sub>O transparent thin film using molecular precursor method”, *Materials Chemistry and Physics*, 137: 252-257, 2012.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida, 1998.

URL-1,

<http://www.nenedirvikipedi.com/fizik/iletken-madde-nedir-yalitkan-madde-nedir-iletken-ve-yalitkan-maddeler-5583.html> (erişim tarihi: 19.08.2016).

URL-2,

[https://tr.wikipedia.org/wiki/Yal%C4%B1tkan\\_\(elektrik\)](https://tr.wikipedia.org/wiki/Yal%C4%B1tkan_(elektrik)) (erişim tarihi: 19.08.2016).

URL-3,

[https://tr.wikipedia.org/wiki/Yar%C4%B1\\_iletken....yarı\\_iletken](https://tr.wikipedia.org/wiki/Yar%C4%B1_iletken....yarı_iletken) (erişim tarihi: 20.08.2016).

URL-4,  
<http://www.fizikmakaleleri.com/2013/01/yari-iletken.html>.....kullanım alanları (erişim tarihi: 20.08.2016).

URL-5,  
<http://www.notdelisi.com/yari-iletkenlerin-kullanim-alanlari-29854> /YARI İLETKENLERİN KULLANIM ALANLARI (erişim tarihi: 21.08.2016).

URL-6,  
[https://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r\(I\)\\_oksit](https://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r(I)_oksit) (erişim tarihi: 21.08.2016).

URL-7,  
[http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır\(II\)\\_oksit](http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır(II)_oksit) (erişim tarihi: 22.08.2016).

URL-8,  
<https://tr.wikipedia.org/wiki/Elektrokimya> (erişim tarihi: 22.08.2016).

URL-9,  
[http://home.anadolu.edu.tr/~erolsener/Anadolu\\_Site/Ders\\_Notlar\\_files/Analitik2-2015.pdf](http://home.anadolu.edu.tr/~erolsener/Anadolu_Site/Ders_Notlar_files/Analitik2-2015.pdf) (erişim tarihi: 23.08.2016).

URL-10,  
<http://tgku.com/2014/12/17/kalomel-elektrot-nedir-kalomel-elektrot-nedemek-kalomel-elektrot-anlami> (erişim tarihi: 23.05.2015).

URL-11,  
[http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak\\_2\\_1\\_referans.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_2_1_referans.pdf) (erişim tarihi: 23.05.2015).

URL-12,  
<http://akademi.itu.edu.tr/dokenb/DosyaGetir/58255/ANL1.pdf> (erişim tarihi: 05.06.2015).

URL-13,  
[abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127\\_904\\_dosya.pdf](abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_904_dosya.pdf) (erişim tarihi: 22.05.2015).

URL-14,  
<http://www.uksaf.org/tech/edx.html> (erişim tarihi: 22.08.2016).

URL-15,  
<http://www.mri.psu.edu/mcl/techniques/eds.asp> (erişim tarihi: 22.08.2016).

URL-16,  
<http://cerfe.ucsd.edu/PlasmaMaterialsInteractions/MaterialsDiagnostics/SEM/EnergyDispersiveSpectroscopy.htm> (erişim tarihi: 22.08.2016).

URL-17,  
[http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR\\_4\\_FTIR.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf) (2014).

URL-18,  
[http://gozlemevi.omu.edu.tr/depo/elektromanyetik\\_spektrum.pdf](http://gozlemevi.omu.edu.tr/depo/elektromanyetik_spektrum.pdf)

Wang, Y., Jiang, T., Meng, D., Wu, X., Wang, J., Chen, J., “Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties”, *Applied Surface Science*, 311: 602-608, 2014.

Wang, C-W., Zhang, X-Q., Chen, J-B., Zhu, W-D., Liao, A-Z., “Vertically aligned single-crystalline ultra-thin CuO nanosheets: Low-temperature fabrication, growth mechanism, and excellent field emission”, *Journal of Alloys and Compounds*, 609: 253-261, 2014.

Weinberg, N. L., *Simplified Construction of Electrochemical Cells*. *J. Chem. Educ.*, 49, 120, 1972.

Wijesundera, R.P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., Siripala, W., “Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu<sub>2</sub>O and Cu thin films”, *ScienceDirect*, 500: 241-246, 2006.

Yu, Y., Aref, A.A., Xiong, L., Yan, N., Abdulkarem, A.M., “Cu<sub>2</sub>O nanorod thin films prepared by CBD method with CTAB: Substrate effect, deposition mechanism and photoelectrochemical properties”, *Materials Chemistry and Physics*, 127: 433-439, 2011.

Zhang, J., Zhu, H., Li, C., Pan, F., Wang, T., Huang, B., “Cu<sub>2</sub>O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 517: 5700-5704, 2009.

Zhang, L., McMillon, L., McNatt, J., “Gas-dependent bandgap and electrical conductivity of Cu<sub>2</sub>O thin films”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 108: 230-234, 2013.



## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Diyarbakır Merkezde dünyaya geldi. İlk ve orta öğretimini Ali Emiri ilkokulunda, lise öğrenimini ise Ziya Gökalp lisesinde tamamladı. 2009 yılında kazandığı Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisansa başladı. Bu sırada 2014-2015 eğitim ve öğretim yılı içerisinde Dicle üniversitesi eğitim fakültesinde pedagojik formasyon belgisi aldı. Yüksek lisansı devam ederken XIV. Ulusal Spektroskopi Kongresine katılım gösterdi.