

**FARKLI OPTİK ÖZELLİKLERE SAHİP Cu_2O VE CuO
NANOYAPILARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Veysel BULUT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Haziran 2015

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI OPTİK ÖZELLİKLERE SAHİP Cu₂O VE
CuO NANOYAPILARININ ELEKTROKİMYASAL
OLARAK HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veysel BULUT

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

HAZİRAN 2015

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI OPTİK ÖZELLİKLERE SAHİP Cu_2O VE CuO
NANOYAPILARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veysel BULUT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 16.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Latif KELEBEKLİ

Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar cihazlarının kullanılmasında bana yardımlarını esirgemeyen Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar personeline,

Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-53-186-2014),

Kimya Bölümündeki saygıdeğer hocalarıma, tüm değerli arkadaşlarıma özellikle Meral BALIK ve Serhat MERAL'e

Eğitimim süresince maddi ve manevi her türlü desteği esirgemeyen ve dualarını eksik etmeyen babam Sayın Mahmut BULUT'a, annem Sayın Münire BULUT'a, kardeşim Merve BULUT'a ve diğer aile fertlerime,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Veysel BULUT

Bingöl 2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	33
3.1. Materyaller.....	33
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	33
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Aletler ve Cihazlar.....	33
3.1.3. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller.....	33
3.1.3.a. Çözücü.....	34
3.1.3.b. Çözeltiler.....	34
3.1.3.c. Elektrokimyasal Hücre.....	35
3.1.3.d. Elektrotlar.....	36
3.1.3.e. Potansiyostat.....	39
3.2. Yöntemler.....	40
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	40
3.2.2. Absorpsiyon ve Fotofiziksel Proseslere Dayanan Yöntemler.....	43
3.2.2.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-GB).....	43
3.2.3. Yüzey Analiz Yöntemleri.....	45
3.2.3.a. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	45

3.2.4. Yapı Analiz Yöntemleri.....	48
3.2.4.a. X-ışınları kırınımı (XRD).....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
4.1. Cu ₂ O ve CuO Nanoyapılarının Üretimi için Elektrokimyasal Çalışmalar....	52
4.1.1. Cu ₂ O ve CuO Nanoyapılarının Hazırlanmasında İdeal pH'ın Belirlenmesi.....	53
4.1.2. Cu ₂ O ve CuO Nanoyapılarının Hazırlanması için Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	54
4.2. Bakır Oksit Nanoyapılarının XRD ile Kristal Yapılarının Belirlenmesi.....	55
4.3. Bakır Oksit Nanoyapılarının SEM ile Morfolojisinin Belirlenmesi.....	60
4.4. Nanoyapıların Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi.....	67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

Pa	: Pascal
ppb	: Milyarda bir
s	: Saniye
sccm	: Standart kübiksantimetre-dakikada
T	: Sıcaklık
UPD	: Potansiyel Altı Depozisyon
V	: Volt
Ω	: Elektriksel direnç
λ	: Dalga boyu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Silisyum ve germanyum yarıiletkenlerin yapısı.....	6
Şekil 1.2.	Yarıiletken, iletken ve yalıtkan için enerji-düzey bant diyagramları....	7
Şekil 1.3.	p-tipi yarıiletken ve n-tipi yarıiletken bant yapısı.....	9
Şekil 1.4.	(a) n-tipi yarıiletkene ait kafes yapısı, (b) p-tipi yarıiletkene ait kafes yapısı.....	10
Şekil 1.5.	P-N birleşiminin oluşumu.....	10
Şekil 1.6.	P-N kavşağının enerji bandı.....	11
Şekil 1.7.	UPD ve Bulk depozisyonun gösterimi.....	16
Şekil 3.1.	Deiyonize saf su cihaz.....	34
Şekil 3.2.	Bölünmemiş hücre gösterimi.....	35
Şekil 3.3.	Doygun kalomel elektrot	37
Şekil 3.4.	Potansiyelin sıcaklıkla değişimi.....	38
Şekil 3.5.	Karşıt elektrotlar (Platin tel).....	38
Şekil 3.6.	Potansiyostat bileşenlerinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.7.	Çalışmalarımızda kullandığımız potansiyostat sistemi.....	40
Şekil 3.8.	Dönüşümlü voltametrde potansiyel (E), zaman (t) grafiği.....	41
Şekil 3.9.	Çift ışık yollu spektrometre.....	44
Şekil 3.10.	Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrofotometre.....	44
Şekil 3.11.	SEM çalışma prensibi.....	45
Şekil 3.12.	(a) Tungsten, (b) Lanthanum hexaboride, (c) Field emission elektron tabancaları.....	46
Şekil 3.13.	Çalışmalarımızda kullandığımız SEM cihazı.....	48
Şekil 3.14.	XRD'nin temel parçaları.....	49
Şekil 3.15.	Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.....	50
Şekil 3.16.	Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı.....	51
Şekil 4.1.	Elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan hazırlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	56

Şekil 4.2.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 225 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	57
Şekil 4.3.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 250 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	58
Şekil 4.4.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 275 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	58
Şekil 4.5.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 300 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	59
Şekil 4.6.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 325 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	59
Şekil 4.7.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 350 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı.....	60
Şekil 4.8.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan malzemelere ait SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.9.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 250 °C’de tavlanan malzemelere ait SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.10.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak (a) 275, (b) 300 °C’de tavlanan malzemelere ait SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.11.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak (a) 325, (b) 350 °C’de tavlanan malzemelere ait SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.12.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanıp (a) herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan, (b) 250, (c) 275, (d) 300, (e) 325 ve (f) 350 °C’de tavlansak üretilen malzemelere ait SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.13.	Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak bakır oksit nanoyapılarının boyutlarının değişimi.....	66
Şekil 4.14.	Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının (a) tavlama yapılmadan, (b) 250, (c) 275, (d) 300, (e) 325 ve (f) 350 °C’de tavlama işleminden sonra alınan absorpsiyon spektrumları.....	68
Şekil 4.15.	(a) Tavlama yapılmadan, (b) 250, (c) 275, (d) 300, (e) 325 ve (f) 350 °C’de tavlama işleminden sonra numunelerin bant aralığı enerji değerleri.....	70

FARKLI OPTİK ÖZELLİKLERE SAHİP Cu_2O VE CuO NANOYAPILARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında, farklı optik, yapısal ve morfolojik özelliklere sahip yarıiletken bakır oksit nanoyapıları UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Bazik sulu çözeltide elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O nanoyapıları farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakıldı ve meydana gelen farklı yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Cu_2O 'nun sıcaklığın etkisiyle CuO nanoyapılarına dönüştüğü gözlemlendi. Böylece hem Cu_2O hem de CuO nanoyapıları elektrokimyasal metot ile başarıyla hazırlandı. Artan sıcaklık ile küp şeklinde olan bakır oksit yarıiletken malzemelerinin şekillerinin değişmeye başladığı ve giderek çiçek biçimli kristallere dönüştüğü görülmüştür. Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte kristallerin boyutlarının arttığı ve birim alandaki kristal sayısının azaldığı, yüzeydeki kristallerin yüzeye homojen bir şekilde düzenli olarak dağıldığı görülmektedir. Bakır oksit faz değişimi ile bakır oksit nanoyapılarının absorpsiyon değerlerinde ve bant aralığı enerjilerinde ciddi kaymalar gözlenmiştir. Sadece iki element içeren yarıiletken malzemeler kullanarak farklı optik, yapısal ve morfolojik özelliklere, birçok farklı yarıiletkenin bant aralığı enerjisine sahip olan malzemeler elektrokimyasal olarak üretilir.

Anahtar Kelimeler: Bakır oksit, elektrodpozisyon, nanoyapılar, bant aralığı, kristal yapı

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF Cu_2O AND CuO NANOSTRUCTURES WITH DIFFERENT OPTICAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

In this thesis work, nanostructures of semiconductor copper oxide with different optical, structural and morphological properties were prepared by electrochemical deposition method based on the UPD. Cu_2O nanostructures prepared by electrochemical method in basic aqueous solution were subjected to different annealing temperatures and investigated different structures occurred and phase change events. It was observed that Cu_2O with the effect of the temperature returned to CuO nanostructures. Thus, both Cu_2O and CuO nanostructures were successfully prepared by electrochemical method. With increasing temperature, it was observed that the shape of semiconductor materials of the cube-shaped copper oxide begin to change and to gradually return to the flower-shaped crystals. With increasing annealing temperature, it was observed that size of the crystal increased and crystal number per unit area reduced and the crystals dispersed regularly and homogeneous on the surface. With the copper oxide phase change, it was observed that absorbance values and band gap energies of nanostructures of copper oxide occurred significant shifts. By using semiconductor materials including only two elements could be electrochemically produced materials having different optical, structural and morphological characteristics and band gap energy of many different semiconductors.

Keywords: Copper oxide, electrodeposition, nanostructures, band gap, crystal structure

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle elektronik endüstrisinde yarıiletken malzemeler önemli bir yere sahip olmuştur. Bu malzemeler transistör, diyot, fotovoltaiik güneş pilleri ve dedektörlerin temelinde kullanılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan ve önemli bir yeri olan elektronik cihazların temel taşı olan yarıiletken malzemelerin basit bir yöntemle ekonomik olarak elde edilebilmesi ve özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır.

Son yıllarda hızla artış gösteren yaygın kullanım alanlarına sahip saydam iletken oksit filmlerinin üretilmesine ve fiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Saydam iletken oksit filmler görünür bölgede yüksek geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip yarıiletken malzemelerden meydana gelir. Bu elektro-optik özellikleri nedeniyle saydam iletken oksit filmleri elektrolüminesans devreler, güneş pilleri, sıvı kristal ekranları, gaz sensörleri ve detektörler gibi opto-elektronik devrelerde yaygın kullanım alanları bulmaktadır. Saydam iletken oksit olarak yüksek geçirgenlik ve iletkenliğe sahip kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3) ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri çok sık tercih edilir.

N-tipi malzeme olarak ZnO , SnO_2 , In_2O_3 ve ITO gibi saydam iletken oksitler pek çok opto-elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin yanı sıra p-tipi iletkenliğe sahip saydam iletken oksitler de bulunmaktadır ve bunların en bilindik olanları Cu_2O , CuGaO_2 ve SrCuO_2 'dir (Alkoy and Kelly 2005). P-tipi saydam iletken oksit diyotlar, ışık yayan diyotlar ve transistörler gibi p-n eklem tabanlı oksit aygıtlar için umut verici malzemelerdir.

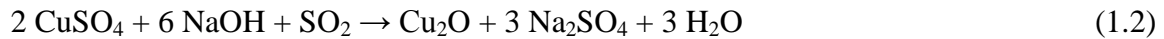
P-tipi iletkenlik gösteren saydam iletken oksitlerin en önemlilerinden birisi bakır oksitlerdir. Bakır oksit filmleri I-VI grup bileşiği olup, Cu_2O ve CuO olmak üzere iki genel bileşik halinde oluşur (Engin 2006).

Bakır oksitlerden formülü Cu_2O şeklindeki bakır (I) oksit ya da küproz oksit inorganik bir bileşiktir. Kırmızımsı renkteki küprit minerali halinde bulunur. Kübik kristal sistemine sahip olan bakır (I) oksitin örgü sabitleri $a=b=c=0,427\text{ nm}$ 'dir.

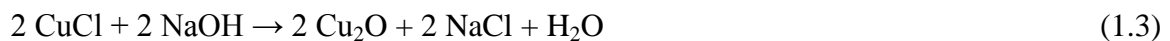
Birçok yöntemle bakır (I) oksit üretilebilir. En basit şekli, bakır metalinin oksitlenmesidir (Eşitlik 1.1).



Bu işlemin verimini su ve asitler gibi katkı maddeleri etkilediği gibi oksidasyonu daha da ileriye, bakır (II) oksitlere (CuO) kadar götürür. Ayrıca, bazik bakır (II) çözeltilerinin kükürt dioksit ile indirgenmesiyle de bakır (I) oksit ticari amaçla üretilir (Eşitlik 1.2).



Küproz klorürün sulu çözeltisi bir baz ile tepkimeye girerse bakır (I) oksit elde edilir (Eşitlik 1.3).



Her durumda, üretim işleminin ayrıntısına bağlı olarak Cu_2O 'nun rengi son derece duyarlılık gösterir. Şekerlerin indirgenmesine yönelik çalışmalar olan Benedict testi ve Fehling testinin temelini bakır (I) oksit oluşumu oluşturmaktadır. Kıpkırmızı bir Cu_2O çökeltisini vererek bakır (II) tuzlarının bazik çözeltilerini indirgerler. Ayrıca bakır (I) oksit bir bakır amonyak kompleks tuzunun hidrojen peroksit ile tepkimeye girmesiyle de hazırlanabilir.

Bakır (I) oksit diyamanyetiktir. Koordinasyon küreleri bakımından, merkezdeki bakır çift olarak bulunurken oksitler tetrahedral yapı halinde bulunur. Bu sebeple yapı, bazı bakımlardan hem SiO_2 'nin ana polimorflarına benzemekte ve hem de yapı özelliği iç içe geçmiş kafes şeklindedir.

Renksiz kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ bileşimini, derişik amonyak çözeltisinde çözünen bakır (I) oksit oluşturur. Oluşan kompleks bileşik, havada kolayca mavi renkli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ e yükseltgenir.

Hidroklorik asit içerisinde bakır (I) oksit çözüldüğünde CuCl_2^- çözeltisi oluşur. Bakır (I) oksit ile tepkimeye giren seyreltik sülfürik asit, metalik bakır ve bakır (II) sülfat oluşturur (Eşitlik 1.4).



Bakır (I) oksit ile tepkimeye giren seyreltik nitrik asit, bakır(II) nitrat ve metalik bakır oluşturur (Eşitlik 1.5). Nemli havada Cu_2O , bakır (II) oksit'e dönüşür (URL-1 2015).



Bakır oksitlerin bir diğeri olan ve formülü CuO olarak bilinen bakır (II) oksit ya da küprik oksit, bakırın daha yüksek oksit formunda olanıdır ve tenorit minerali halinde doğada bulunur. Monoklinik kristal sistemine sahip CuO bileşiminin örgü sabitleri $a = 4,685 \text{ \AA}$, $b = 3,428 \text{ \AA}$, $c = 5,132 \text{ \AA}$ ve $\beta = 99,42^\circ$ dir. Erimesi $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde bir miktar oksijen kaybederek gerçekleşir.

Bakır metalinin hava içerisinde ısıtılması sonucunda bakır (II) oksit elde edilebilir (Eşitlik 1.6).



Yukarıdaki reaksiyonda bakır(I) oksit de oluşur. Bundan dolayı saf bakır(II) oksit bakır(II) nitrat, bakır(II) hidroksit ya da bakır(II) karbonat'ın ısıtılmasıyla elde edilir (Eşitlik 1.7-9)



Bakır (II) oksit bir bazik oksit olduğundan dolayı sülfürik asit, hidroklorik asit veya nitrik asit gibi mineral asitlerde çözünerek ilgili bakır (II) tuzlarını oluşturur (Eşitlik 1.10-12).



İlgili kuprat tuzlarını ise derişik alkali çözeltileri ile tepkimeye girerek oluşturur (Eşitlik 1.13)



CuO, metalik bakıra karbon monoksit ya da hidrojenle indirgenir (Eşitlik 1.14,15).



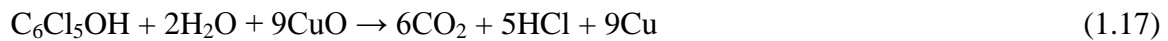
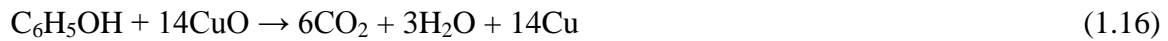
Bakır anot kullanılarak, orta gerilimde sodyum bikarbonat içeren suyun elektrolizi yöntemiyle bakır (II) oksit hazırlanır. Oluşan bazik bakır karbonat, bakır karbonat karışımı, bakır hidroksit toplanır ve ısıtma işlemiyle bakır (II) oksit elde edilir.

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 diğ r bakır tuzlarının üretimi için kullanılabilir. Bakır alaşımlarıyla kaynak yapıldığında da kullanılmaktadır. Başka bir kullanımı da termitte yer alan demir oksitin yerine kullanılmasıdır. Termit tepkimesinden yangın çıkarmaktan düşük patlayıcı Şeklinde kullanmaya kadar farklı alanlarda yararlanılmaktadır. Bir diğ r 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 pentaklorofenol n bakır oksit yardımıyla ayrışması gösterilmiştir (Eşitlik 1.16,17) (URL-2 2015).



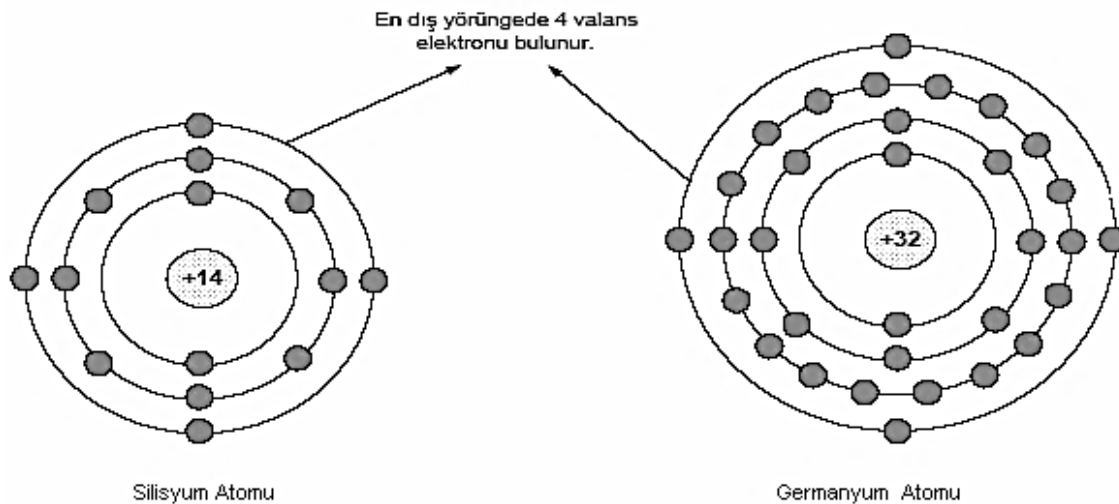
Bakır oksit filmleri düşük maliyetleri, zehirsiz olmaları, fotoelektrokimyasal özellikleri, güneş termal dönüşüm performansları, bakırın miktarca doğada bol bulunması ve üretimin kolay olmasından ötürü elektrot olarak Li pillerinde, güneş pilleri gibi fotovoltaiik aygıtların üretilmesinde, transistörlerde,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

Bakır oksit ince filmleri termal oksitleme, kimyasal buharla  okt rme, sol-jel metodu, kimyasal püskürtme tekniği ve elektrodpozisyon 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 tavlamaya bağlı olarak  okt r len bakır oksit filmlerinin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir (Park and Mackenzie 1995).

Bakır oksitler, yarı iletken fizik tarihinde en çok çalışılan malzemelerdendir. Birçok deneysel gözlemler ve yarı iletken uygulamalar ilk kez bu malzemeler kullanılarak yapılmıştır. Örneğin yarıiletken diyotlar bakır oksitten yapılıyordu. Bakır oksitlerin önemi, yarıiletken özelliğe sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

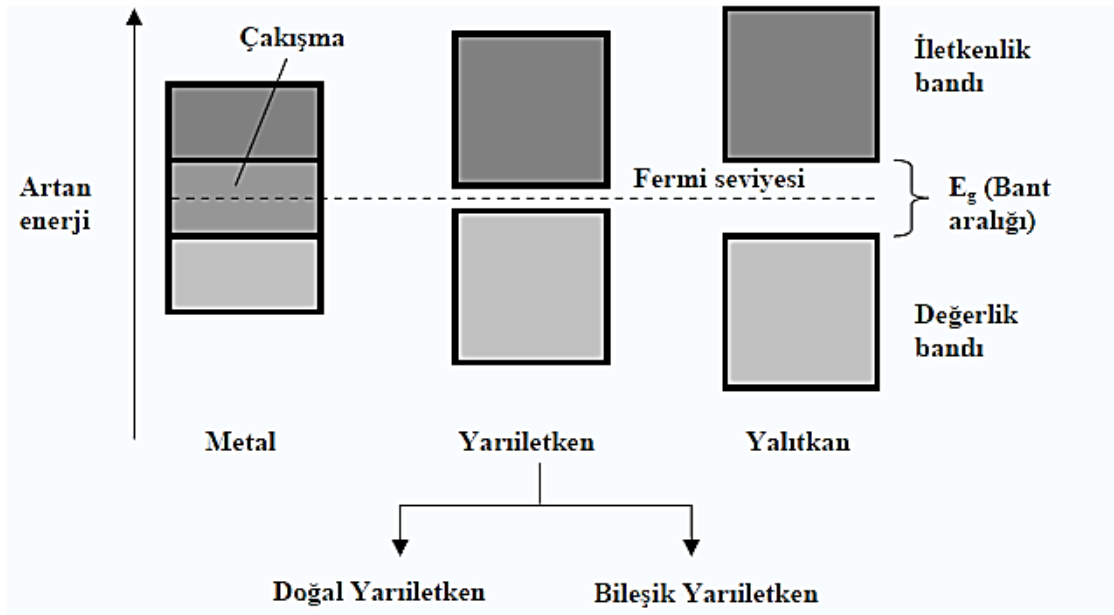
Madde, pozitif yüklü bir çekirdek ve çekirdeğin etrafında belirli yörüngelerde dolanan elektronlardan oluşmuştur. Şayet bir dış etken bulunmuyorsa bu yükler birbirini dengeler. Elektronlar, her biri belli sayıda elektron bulduran ve peş peşe gelen enerji bantlarında bulunmaktadır. Bir elektronun bir üst seviyedeki banda çıkabilmesi dışarıdan enerji almasıyla gerçekleşebilir. Daha düşük banda geçen elektron tarafından dışarı enerji yayılır. Değerlik (valans) elektronları, son tabaka elektronlarına denir ve bu elektronlar cisimlerin kimyasal bileşikler yapmalarını sağlar. Yörüngesini koruduğu sürece elektron ne enerji yayar, ne de enerji soğurur. Elektron uyarılarak atomu terk edecek enerjiyi kazanıp ayrılabilir ve (+) iyon şekline geçer (Şekil 1.1) (Karamanav 2007).



Şekil 1.1. Silisyum ve germanyum yarıiletkenlerin yapısı (Karamanav 2007)

Elektrik iletkenliği yönünden malzemeler, üç grupta incelenirler. İletken sınıfını, ısı ve elektrik iletkenlikleri çok iyi olan metaller oluştururlar. Metallerin iyi iletken olmalarının temelinde metal atomlarını kristal içinde bir arada tutan, metalik bağ yatar. Modern bağ kuramına göre metalik bağ oluşumu açıklanmaktadır.

Buna göre iletkenlik bandı olarak adlandırılan yüksek enerjili anti bağlayıcı moleküler orbitaller ve değerlik bandı olarak isimlendirilen eşit sayıda düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller, metal atomlarının birbiriyle etkileşmesi sonucu oluşur. Metallerde, Şekil 1.2’de görüldüğü gibi sürekli bir bant ortaya çıkar. Bunun nedeni metallerde, elektronlar düşük enerjili orbitale geçmeyi tercih etseler dahi yan yana gelebilen atomların sayısı çok olacağından bantların iç içe girmesidir. Bu sürekli bantın içinde Fermi seviyesi yer almaktadır. Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) değerlik bandında işgal edilen en yüksek moleküler orbital, Fermi seviyesi olarak açıklanır. Çok düşük sıcaklıklarda dahi atomlardaki herhangi bir değerlik elektronu bir enerji düzeyinden ötekine kolaylıkla geçebilir. Değerlik elektronlarının bantın boş bölgelerinde kolayca dolaşabilmesi, metallerin elektrik iletkenliğinin çok iyi sağlayabilmesine sebep olur. Artan sıcaklıkla metallerin iletkenliği azalır (Erdoğan 2009).



Şekil 1.2. Yarıiletken, iletken ve yalıtkan için enerji-düzye bant diyagramları (Erdoğan 2009)

Metallerin aksine periyodik cetvelin sağında bulunan ametaller yalıtkan özellik gösterir. Yalıtkan özelliğe sahip olan maddelerin özdirenci 10^{14} ohm.cm’den daha büyüktür. Yalıtkanlarda değerlik ve iletkenlik bantları, bant aralığı (E_g) olarak isimlendirilen belirli bir enerji seviyesiyle birbirinden ayrılmış iken iletkenlerde değerlik ve iletkenlik bantları çakışmaktadır (Şekil 1.2). Yalıtkanlarda elektronların değerlik bandı içerisinde serbest hareket edememelerinin nedeni enerji düzeylerinin elektronlarla dolu olmasıdır. Bunun

yanı sıra değerlik bandıyla iletkenlik bandı örtüşmediğinden elektronların iletkenlik bandına geçmeleri mümkün değildir. Bu sebeple elektrik akımını yalıtkanlar iletmezler.

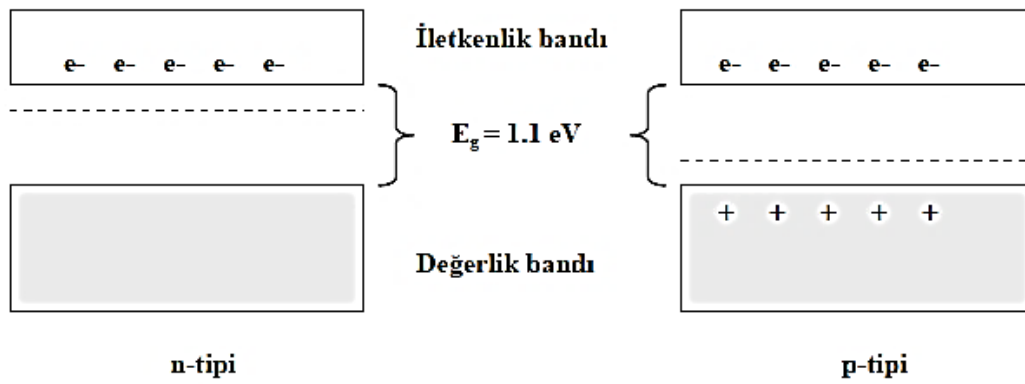
Yarıiletkenlerde de iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında bir bant aralığı bulunmaktadır (Şekil 1.2). Ancak bu bant aralığı yalıtkanlarda bulunan bant aralığından daha küçüktür. Yarıiletken kabul edilen malzemelerin bant aralığı yaklaşık olarak 0-4 eV arasında değişmektedir. Yarıiletkenlerin öz dirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} ile 10^9 ohm.cm arasında olduğu bilinmektedir. Elektrik iletkenliği açısından, iletken ve yalıtkan arasında kalan maddelere dış etkiler (ısı, ışık, elektrik gerilim, manyetik etki) uygulandığında bir miktar değerlik elektronları iletkenlik bandına geçerek iletken özellik gösterir. Önceki durumlarına ise bu dış etkiler ortadan kaldırılınca dönerler. 298 K'de iletken olarak işlev gören yarıiletkenlerin çoğu 0 K'de yalıtkan gibi davranır. Dolayısıyla sıcaklıkla yarıiletkenlerin iletkenliği artar. Bu nedenle elektronik ve benzeri alanlarda yarıiletkenler çok tercih edilir.

Yarıiletkenler genel olarak bileşik ve doğal yarıiletkenler şeklinde iki alt başlık altında incelenirler (Şekil 1.2). Periyodik çizelgede yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleri doğal yarıiletkenlerdir. Bu yarıiletkenler yaygın olarak elektronik elemanlarda kullanılmaktadır. Yapay olarak elde edilen özelliklerine bağlı olarak birçok kullanım alanı bulan Bi_2Te_3 , ZnS, SiC gibi bileşikler ise bileşik yarıiletkenlere örnek verilir. Bileşik yarıiletkenler, içerdikleri elementlerin periyodik çizelgedeki grupları esas alınarak adlandırılır. Bileşik yarıiletkenler de teknolojik birçok alanda kullanım sahası bulmaktadır.

Bütün yarıiletkenler daha kararlı hale geçmek için son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize çıkarmak isterler. Bu nedenle saf bir Si ya da Ge elementinde komşu atomlar son yörüngelerinde bulunan elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortaklaşa kullanırlar. Ge ve Si elementlerine kristal özelliği kazandıran, atomlar arasında oluşan bu kovalent bağdır.

Genel olarak Si ve Ge devre elemanı üretiminde saf halde kullanılamaz. Yarıiletken ve yalıtkanlarda değerlik ve iletkenlik bantları ayrılmış olduğundan dolayı Fermi seviyesi bant aralığında bulunmaktadır. Si gibi doğal bir yarıiletkende Fermi seviyesinin genel

olarak yasak enerji aralığı ortasında olması, iletkenlik bandı elektronları ile serbest değerlik bandı boşluklarının yoğunluklarının eşit olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı Fermi seviyesinin ya değerlik bandına ya da iletkenlik bandına doğru çekilmesi gerekmektedir. Bu maddelerin Fermi seviyesi iletkenlik bandına doğru yukarıya veya değerlik bandına doğru aşağıya çekilmesi, bir safsızlık maddesi katkılanak neticesinde olur. P-tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi elektron noksanlığından ötürü değerlik bandına doğru kayar iken Fermi seviyesi n-tipi yarıiletkenlerde elektron fazlalığından dolayı iletkenlik bandına doğru kayar (Şekil 1.3).

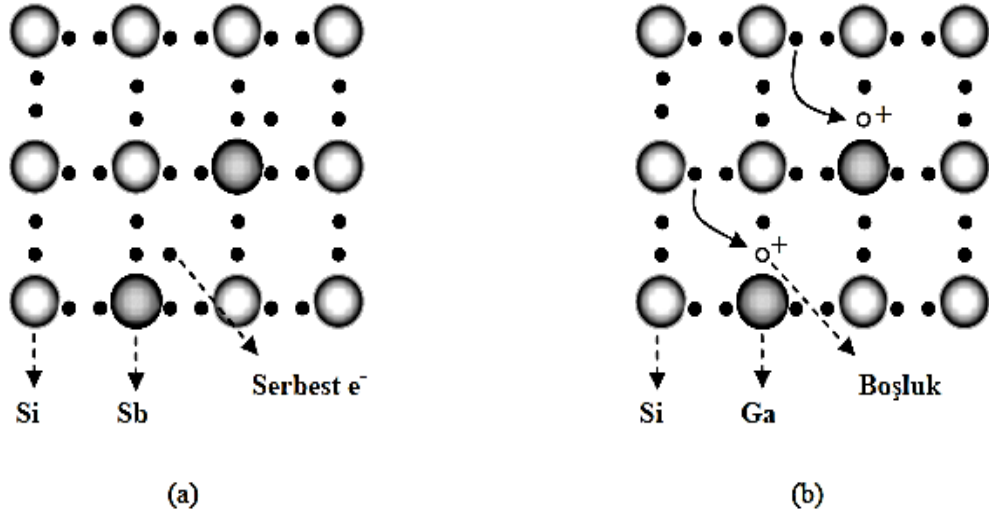


Şekil 1.3. p-tipi yarıiletken ve n-tipi yarıiletken bant yapısı (Erdoğan 2009)

Yarıiletkenlerden pozitif yüklü boşluk yoğunluğu daha yüksek olan p-tipi yarıiletken, elektron yoğunluğunun daha yüksek olduğu ise n-tipi yarıiletkendir. Periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden As ya da Sb saf Si içine ilave edilirse, her Sb veya As atomu, bir Si atomunun yerine geçer. As ve Sb atomları beş değerlik elektronuna sahiptir. Bu elektronların dördü kovalent bağ teşkil eder iken öteki değerlik elektronu serbest kalarak iletkenliği sağlamaktadır. Si kafes yapısında elektron fazlalığı bulunmaktadır (Şekil 1.4.a).

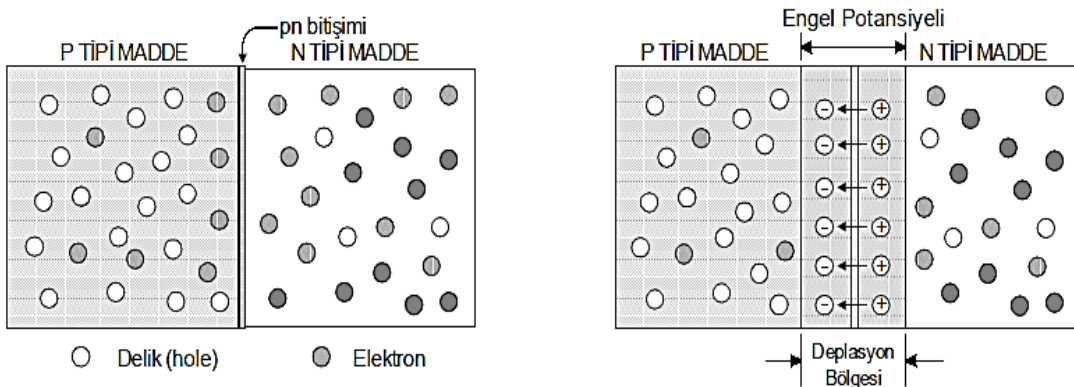
Eksi yüklü elektron tarafından iletkenlik sağlandığından dolayı bu yarıiletkene n-tipi yarıiletken ismi verilir. Şayet 3. grup elementlerinden Al ya da Ga, Si içine ilave edilirse, her Ga ya da Al atomu, bir Si atomunun yerine geçer. Ga ve Al atomlarında kovalent bağ oluşturabilen üç değerlik elektronu bulunduğundan dolayı ihtiyaç duyulan dördüncü elektronu komşu atomdan koparır. Bu nedenle silisyumun kafes yapısında elektron eksikliği olacaktır ve komşu atomda elektron hareketine sebep olan pozitif yüklü bir

boşluk oluşacaktır. Artı yüklü boşluklar tarafından iletkenlik sağlandığı için bu yarıiletkene p-tipi yarıiletken ismi verilir (Şekil 1.4.b) (Erdoğan 2009).



Şekil 1.4. (a) n-tipi yarıiletkene ait kafes yapısı, (b) p-tipi yarıiletkene ait kafes yapısı (Erdoğan 2009)

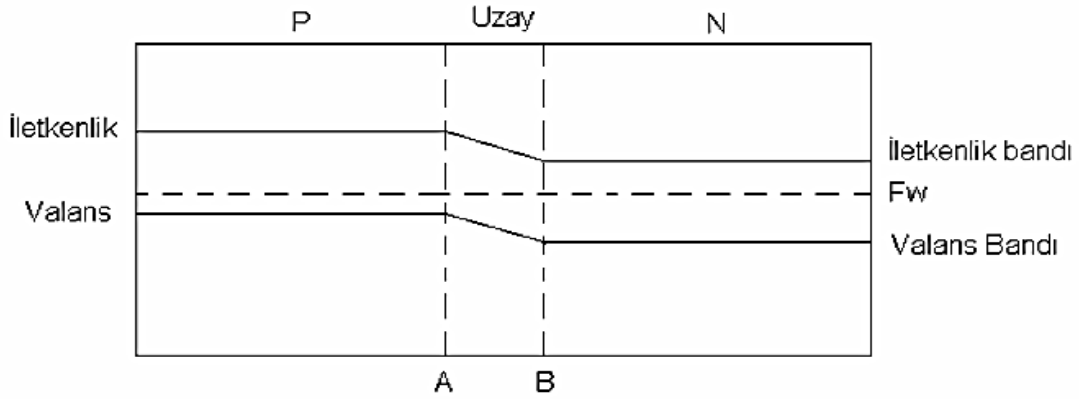
Yeterli oranda katkı maddeleri Silisyum veya Germanyum kristaline eklenerek, n-tipi ve p-tipi maddeler oluşturuluyordu. Bu maddeler elektriksel işlevleri yalnız halde yerine getiremezler. P ve N tipi malzeme birlikte kullanılırsa, bu birleşime PN eklemi veya PN birleşimi denilmektedir (Şekil 1.5). Elektronik endüstrisinde kullanılan diyot, transistör v.b devre elemanlarının yapımında PN birleşimi kullanılmaktadır (URL-3 2015).



Şekil 1.5. P-N birleşiminin oluşumu (Karamanav 2007)

Termik uyarımla azınlıkta olan boşluk, çoğunlukta olan elektron yükleri ve (+) iyonize atomlar, n bölgesinde bulunmaktadır. P bölgesinde ise, termik uyarımla bulunabilen azınlık elektron, negatif iyonize atom ve çoğunluk elektron boşlukları bulunmaktadır. N tipi madde ile p tipi madde teması geçirildiği zaman n bölgesindeki elektronlar p tipi bölgeye hareket eder. P bölgesindeki elektron boşlukları ise n bölgesine hareket eder. Bu şekilde n tipi bölgesindeki atomlar (+), p tipi bölgedeki atomlar (-) olarak iyonlaşır. Bu iyonize olmuş atomlar, yönü n'den p'ye doğru olan bir elektrik alan oluştururlar (Karamanav 2007). Bu olay gerçekleşirken p maddesi (-) yüke sahip olduğu için n maddesindeki elektronları iter ve n maddesi ise (+) yüke sahip olduğu için p maddesindeki boşlukları iter. Bu şekilde n ve p maddesi arasında daha fazla elektron ve boşluk akması engellenir. PN birleşiminin arasında "gerilim seddi" denilen bir bölge oluşur (URL-3 2015).

P-N kavşağının enerji bandı, Şekil 1.6'da gösterilmiştir. N bölgesinde, değerlik ve iletkenlik bandı enerjileri p'dekilere göre düşüktür.



Şekil 1.6. P-N kavşağının enerji bandı (Karamanav 2007)

P-N kavşağı üzerine enerjisi yeterli bir ışık demeti düşürüldüğü zaman, foton elektronlarla karşılaşır ve enerji verebilir. Serbest elektronlar, değerlik elektronlarının $1/10^4$ kadarı olduğundan dolayı bu ihtimal zayıftır. Muhtemel değerlik elektronu ile foton karşılaşır ve ona enerjisini bırakıp iletkenlik bandına çıkarır. İletkenlik bandına çıkan elektron, arkasında bir elektron boşluğu bırakır. Bahsedilen olay Şekil 1.6'da gösterilen A-B aralığında ise; boşluk p bölgesine, elektron ise oluşan elektrik alanla n bölgesine

itilir. Sonuçta, n tipi bölge (-), p tipi bölge (+) yüklenir ve bir potansiyel oluşur (Karamanav 2007).

Nanoteknoloji kavramı, nanometre boyutunda dizayn, tasarım ve en az bir karakteristik boyut ile fonksiyonel yapıların kullanımını karşılamak için geliştirilmiştir (Kelsall et al. 2005). En basit haliyle nanobilim, yaklaşık olarak 1-1000 nm arasında en az bir boyuta sahip olan molekül ve yapıların temel ilkelerinin çalışılmasıdır (Ratner 2002).

Boyutu 1000 nm'den az olan partiküller, nanopartiküller olarak tanımlanmaktadır. Aynı malzemelerin büyük partikülleri ile nanopartiküller karşılaştırıldığında boyuta bağlı olarak nanopartiküller üstün ve yeni özellikler göstermektedir. Kullanım alanlarının artmasıyla beraber nano ölçekli partiküllere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Yapılan çalışmalar metal nanopartiküllerinin şekillerine, boyutlarına, yüzeydeki atomik düzenlenmelerine ve yüzey bileşenlerine bağlı olarak üstün manyetik, optik, elektronik, katalitik ve kimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Örnek verilecek olursa çinko oksit ve titanyum dioksit ultraviyole ışığı soğurup yansıtıyor olmasına rağmen nano seviyelere ulaşan partikül boyutunda transparan özellik göstermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı güzellik ürünlerinde ve güneş kremlerinde kullanılabilirler. Partiküllerin nano boyuta ulaşması ile gösterdikleri üstün özelliklerden ötürü yeni tekstil malzemelerinde, kozmetik ürünlerde, yağlayıcılarda ve boyalarda gibi kullanım alanı bulmaktadır. Uzun vadede bakıldığında, vücut içerisindeki hastalıklı bölgeye ilaç taşıyıcısı şeklinde kullanılması öngörülmektedir. Bunların dışında nanopartiküller yüzey üzerine tabaka halinde sıralanabildikleri takdirde yüzey aktivitesini artırmakta ve yüksek bir yüzey alanı sağlamaktadır. Katalitik uygulamalar gibi birçok alanda kullanılma potansiyeline bu özelliklerinden dolayı sahiptirler (Gençer 2009).

Nanoteknolojinin kullanım alanları ise, nanotüplerden nanotanecek sistemlerine, elektronik ve yarıiletken teknolojilerinden, biyosensörlere, katalizörlerden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan, nano boyutta boyalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok farklı alanda sıralanabilir.

Nanoteknoloji, tıp ve sağlık alanında, floresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarıiletken maddeleri kullanarak antikör ve DNA dedektörlerinin geliştirilmesi, bu

sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok patojenik ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesinde, özellikle beyin ve göz cerrahisinde, diyagnostik kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımında kullanılır.

Nanoteknoloji, bilimsel araştırmalar alanında, yüzey işlemleri, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, nanolitografi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya ayrıştırma-birleştirilme işlemleri, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, mikroorganizmaların taşınması gibi araştırmalarda kullanılır (Bozkurt 2013).

Endüstriyel üretim alanında, opto-elektronik elemanların üretimi ve bir araya getirilmesi, mikro pompalar, mikro makineler, mikro sensörler geliştirme, monolayer katalizörler ile tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu kaplamalar, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, çip ve CD üretimi nanoteknolojinin yaygın endüstriyel kullanım alanlarını oluşturmaktadır (Altınçekiç 2007).

Yarıiletken endüstrisinin nanoteknolojideki rolü; günümüzde teknolojinin en aktif ve en geleceği parlak alanlarından birisi nanoteknoloji sanayisi olup elbiselerden golf toplarına kadar her şeyde nanoteknolojinin uygulama alanları tartışılırken, yapılan araştırmaların ve yatırımların esas alanı malzeme araştırma uygulamalarında yarıiletken teknolojisinedir. Günümüzde nanoteknoloji için en büyük zorluklardan birisi yeni bir yarıiletken fabrikası kurma bedelinin milyarlarca dolara ulaşması yani en büyük zorluk fabrikasyondur.

Tasarımcılar için zor olan, küçük makineleri ücreti arttırmaksızın yapmak ya da onlara aynı boyutlarda daha fazla özellik katmaktır. Şayet daha çok fonksiyon eklemek isteniyorsa makinelerin küçültülmesi gerekmektedir.

Yarıiletken teknolojisi cihazları küçültmeye yöneltmektedir. Nanoteknoloji, makine küçültme ile ilgili problemleriyle birlikte küçük minyatür şeylerin tasarımında karşılaşılan basit fizik bariyerlerini yıkarak bize yardım etmektedir. Şu an bazı makinelerin ölçüleri birkaç atom kalınlığı kadar küçüktür. Buna örnek olarak nanoteller, nanotüp transtörler verilebilir (Bozkurt 2013).

Bakır oksitler, nanoteknoloji de önemli yer bir tutmaktadır. Bakır oksit nano parçacıkların hazırlanması için katı hal reaksiyonu, alkoksit tabanlı sentez, sol-jel, sonokimyasal hazırlama, çöktürme-piroliz ve mikrodalga radyasyon gibi çeşitli teknikler kullanılır. Fakat rapor edilen bu tekniklerin bir çoğu organik çözücülerin kullanımı, uzun süre ve karmaşık ekipman ihtiyaçları gibi sınırlamalara sahiptir (Chen et al. 2008).

Kimyasal çöktürme (direkt çöktürme) yöntemi az ekipman kullanımı, basit bir işlem olması, daha düşük maliyet, yüksek saflığa sahip ürünler elde etme, fiili üretim miktarı ve diğer karakteristik özellikleri kolaylaştırılmasından ötürü endüstriyel alanda umut verici bir yöntemdir (Zhao et al. 2010).

Yarıiletken ince filmleri sentezlemek için bir yandan toksik maddelerin kullanımını içeren, zor ve pahalı diğer bir yandan da zararsız kimyasalların kullanıldığı, basit ve ekonomik proseslerin bulunduğu çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon yöntemi (SILAR), uygulanabilirliği oldukça basit olan ve atomik seviyede film kontrolü gibi bir avantaja bunun yanı sıra kalın bir film elde edilememesi gibi bir dezavantaja sahip bir yöntemdir. Nicolau tarafından geliştirilmiş olan bu yöntem bileşik yarıiletkenin her bir bileşeninin kendisini içeren sulu çözeltilerine bir alttaşın ardışık olacak şekilde daldırılması ile büyüme gerçekleştirilmektedir (Sasagawa and Nosaka 2003).

Kimyasal buhar depozisyon (CVD) yöntemi, ince filmlerin alttaş üzerinde bir gaz fazı tepkimesiyle oluşturulduğu, hedeflenen malzemenin bileşiminin kontrolünün kolay yapılabildiği bir yöntemdir. Yüksek büyüme oranı gibi avantajlara sahip iken öte yandan bu yöntem 800-1000°C gibi yüksek sıcaklık dezavantajına sahiptir.

Atomik tabaka epitaksi (ALE) yöntemi, yüksek kristal özelliğe sahip yarıiletken ince film sentezi için çok yaygın olarak kullanılan başka bir metottur ve bu metotta yüzey sıcaklığı kullanılması ile her bir elementin ardışık depozisyonuyla tek tabaka oluşumu sağlanır. ALE yönteminin en çok kullanılan üç farklı metodu, LPE (sıvı faz epitaksi), MBE (moleküler demet epitaksi) ve VPE (buhar faz epitaksi)'dir (Suntola and Simpson 1989). CVD'nin özel olarak modifiye edilmiş hali VPE'dir. Atomik tabaka depozisyon tekniği

olan LPE, bir sıvı-katı dengesi kullanılmak suretiyle sıcaklığı alttaş sıcaklığından oldukça düşük olan çözültiden yarıiletken ince filmlerin elde edildiği bir başka metottur. LPE ile ince filmleri elde etmek zor olmasına rağmen bu metot düşük sıcaklık ve yüksek saflık gibi avantajlara sahiptir.

MBE, birbirine karışmadan direkt olarak yüzeye gelen buharlaştırılan moleküler demetlerin yüzeyde büyüdüğü fiziksel bir depozisyon prosesidir. Endüstride de yaygın olarak kullanılan bu teknikte çok ince tek tabakalar elde edilebilir. Fakat çok düşük basınçların (10^{-9} torr) kullanıldığı karmaşık teçhizatlı cihazlar gerektirmesi gibi bir takım dezavantajlara sahiptir.

ALE yöntemlerinin de bir takım olumsuz yönleri vardır. Örneğin, bakımı zor ve pahalı olan aşırı yüksek vakum (UHV) sistemi gerektirmesi, yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından dolayı ara yüzeydeki atomların tabakalar arasındaki difüzyonu (interdifüzyon) ve kompleks parçalardan meydana gelen cihazlar gerektirmesi gibi (Mayer and Feldman 1992).

Yukarıda sayılan dezavantajların minimuma indirilebileceği veya tamamen ortadan kaldırılabileceği başka bir yöntem arayışı içerisinde giren bilim adamları, elektrokimyasal depozisyon yöntemlerinin gelişimini sağlamıştır (Stickney et al. 1991).

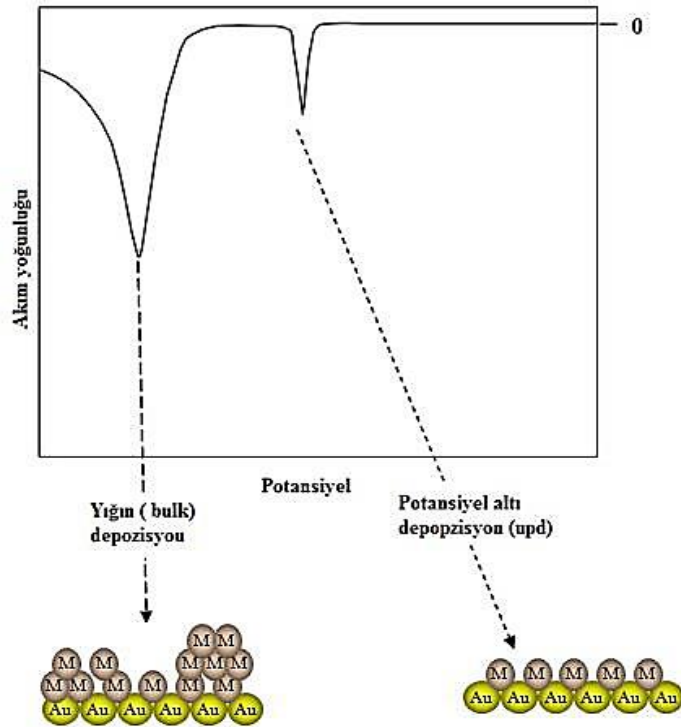
Elektrokimyasal depozisyon yöntemlerinin ALE yöntemlerine göre; film kalınlığının elektrolitin bileşimi ve yük dağılımının kontrolü ile kolaylıkla denetlenebilmesi, interdifüzyonu azaltan atmosfer basıncı ve sıcaklığında çalışmayı mümkün kılması gibi avantajlara sahiptir. Aynı zamanda sıcaklık, pH ve potansiyel bu metotla kolaylıkla kontrol edilebilmektedir (Subramanian 1997).

Elektrokimyasal depozisyon yönteminin de geliştirilmesinde aşılması gereken birtakım problemler bulunmaktadır (Demir and Shannon 1994). Elektrokimyasal depozisyon yönteminde birinci problem, çekirdek oluşumu ve gelişimi, adsorpsiyon-desorpsiyon ve difüzyon gibi etkenlerin kontrolü yapılamadığından tek bir kristal yapıda materyallerin oluşumunun sağlanamamasıdır. İkinci problem ise, elektrodepozitlenmiş materyalin

yüzey kristal yapısına ve destekleyici elektrolit ilavesine bağlı olarak karışık bir hal almasıdır (Kartal 2015).

Bu problemlerin üstesinden gelineceği hususunda “Potansiyel Altı Depozisyon (UPD)” temeline dayanan elektrokimyasal yöntemler ümit vericidir. Genel olarak UPD, Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı bir alttaş üstünde bir metalin elektrokimyasal depozisyonudur. UPD, elektrokimyasal depozisyon yönteminde yaygın olarak yığın (bulk) depozisyonunun gerçekleştiği Nernst potansiyelinin altındaki potansiyellerde oluşmaktadır (Kolb 1978) (Şekil 1.7).

Şekil 1.7, genel olarak bir elektrodepozisyon sırasında meydana gelen tek tabaka ve yığın oluşumunun gösterimidir. Şekil 1.7’de üç boyutlu depozisyonun oluştuğu potansiyele ulaşmadan meydana gelen küçük pik elektrokimyasal yüzey sınırlı tepkimeler neticesinde tek tabakanın oluştuğu UPD’ye karşılık gelirken Nernst potansiyelinden sonra oluşan büyük pik ise birden fazla düzensiz tabakanın oluştuğu yığın depozisyonuna karşılık gelmektedir.



Şekil 1.7. UPD ve Bulk depozisyonun gösterimi (Kartal 2015)

Adsorpsiyon-desorpsiyonun ilk safhaları elektrokimyasal büyüme sırasında depozitin yapısını ve özelliklerini belirler. Bundan dolayı UPD, depozisyonun ilk safhalarını incelemek için fırsat sağlayan önemli bir tekniktir (Ocko et al. 1997).

Filmin katı hal davranışları kadar depozit edilecek tabakaların yapısı üzerinde de bir alttaş (çalışma elektrotu) üzerine depozit edilen ilk tabaka anahtar rolü oynamaktadır (Osaka and Homma 1995).

İlk tabakanın yapısını anlamaya odaklanmış araştırmalar sonucunda, UPD temeline dayanan EC-ALE (Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi) yönteminin tek tabakanın yapısal gelişimini iyi tanımlayan bir yöntem olduğu bulunmuştur. EC-ALE yöntemi, atomik tabaka epitaksi yönteminin, elektrokimyasal bir alternatifi olarak da tanımlanmaktadır.

Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi, oluşturulan film kalınlığının kesin kontrolünün yapılabilmesi ve depozisyonun atomik seviyede kontrolünün sağlanabilmesi özelliklerinden ötürü diğer sentez yöntemlerinden ayrıldığı söylenebilir. EC-ALE yönteminde, bileşiği oluşturan elementlerin her birinin kendi çözeltisinden ardışık potansiyel altı depozisyonu ile bileşik yarıiletken ince filmler elde edilir (Kartal 2015). Burada ise ardışık depozisyon ve uzun zaman devavantajları vardır.

Yarıiletkenlerin hazırlanmasında alternatif bir elektrodepozisyon yöntemi olarak, malzemeyi oluşturan bileşenleri içeren çözeltiden, metalin veya her iki türün UPD potansiyelinde depozisyon yapılırsa bahsedilen dezavantajlar söz konusu olmayacak ve elde edilen materyallerde yüksek kalitede olacaktır. Demir ve grubu tarafından geliştirilen UPD temeline dayanan ko-depozisyon tekniği sayesinde, çok kaliteli yarıiletken ince filmler hazırlanmaktadır (Öznülüer et al. 2005). Uygulanan UPD potansiyeli gereği aynı elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomu gelmeyecektir. Bu proses, depozisyon süresi ile öngörülen film kalınlığına kadar devam ettirilebilir. Bu elektrokimyasal teknikten yararlanılarak PbS (Öznülüer et al. 2005), ZnS (Öznülüer et al. 2006), PbTe (Erdoğan et al. 2009), Sb₂Te₃ (Erdoğan et al. 2009), BiSbTe (Erdoğan et al. 2010), Bi₂Te₃ (Erdoğan et al. 2011) bileşik yarıiletkenleri başarıyla üretilmiştir.

Bu tez çalışmasında, farklı optik, yapısal ve morfolojik özelliklere sahip yarıiletken bakır oksit nanoyapıları UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elektrokimyasal olarak bazik sulu çözeltide hazırlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapıları daha sonra farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksit yarıiletkenlerinin sıcaklıkla kristal yapılarının, morfolojilerinin ve optik özelliklerinin değişimi detaylı olarak incelendi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

N-katkılı Cu_2O filmleri, bir Cu_2O hedefinin püskürtme yöntemi kullanılarak Ar ve N_2 ortamında kuvars yüzeyler üzerinde birikmesiyle elde edilmiştir. Filmlerin yapısı, birikme oranı ve elektriksel özelliklerinin azotun kısmi basıncı tarafından etkilendiği görülmüştür. Azotun, Cu_2O filmlerinin elektriksel özelliklerini kontrol etmede çok etkili olduğu bulunmuştur. $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ filmlerinin sahip olduğu yapı ve elektriksel özellikleri üç farklı azot kısmi basıncına bağlı olarak üç aşamada, yani düşük, orta ve yüksek N-katkılama ile ölçülmüştür. 0,035 Pa azot kısmi basıncında biriken film, en düşük dirence (0,112 Ω cm) sahiptir. Bu tür direnç ile $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ filmleri muhtemelen optoelektronik cihazlarda daha fazla uygulama alanı bulabilir (Lai et al. 2013).

Çelik üzerinde ince Cu_2O katmanları birikmesi için bir ekonomik ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) yöntemi geliştirilmiştir (Chowdhury et al. 2014). Filmlerde kusur konsantrasyonlarını değiştirerek, modüle yüzey reaktivitesi olan Cu_2O ince filmler sentezlenmesi için basit bir ekonomik yöntem elde edilmiştir. Alkali banyosunda OH^- iyonları için Cu^+ iyonlarının mol oranları ve çeşitli özelliklerindeki değişiklikler, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), fotoluminesans (PL) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. XPS analizlerinde Cu 2p piklerin bağlanma enerji değerlerinde artış tespit edilmiştir. Optimum bir bakır konsantrasyonu, Cu^+/OH^- mol oranı için 1:10 ve 1:15 arasında elde edilmiştir. SEM çalışmalarında Cu_2O ince filmleri için yoğun, düzgün mikro bir yapının bu bileşimler ile kaplandığı teyit edilmiştir. PL analizlerinde 580 nm'de gözlenen en güçlü mutlak doruk yoğunluğu tepe noktası sayılır. UV-Görünür spektrumlarında eğrilerin aşamalı düşmesi Cu_2O filmlerinin bant aralığının daha çok, tuzak durumlar ile ilişkili olduğunu gösterir. Alkali konsantrasyonun rolü, optimum bakır pozisyon ile kararlı bir Cu_{2-8}O yapısını oluşturmak için açıklanmıştır. Bu Cu_2O ince tabakaların yüzey reaktivitesini modüle etmek için kolay

bir yoldur ve kavram çeşitli elektrik ve mekanik uygulamalar için geniş bir alanda aygıt entegrasyonu için kullanılabilir.

Cu₂O filminin mikro optik ve fotoelektrokimyasal özellikleri üzerine nicel olarak elektrodepozisyon sıcaklığının etkisini yorumlamak 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 Cu₂O 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 Cu₂O film, nano parçacıklardan meydana gelmiştir. Bu düşük sıcaklıkta (35 °C) kaplanmış Cu₂O filmleri, daha küçük piramit benzeri kristal boyutuna ve yüksek fotoluminesans özelliğe sahiptir. Bu özellikler, 35 °C'de -0,4 V fotoakım yoğunluğu ile daha iyi bir elektrokimyasal performansa sahip Cu₂O filmini hazırlamayı mümkün kılar. Bütün filmlerin bant aralığı enerjileri özdeş olup 2,17 eV'dur, ancak farklı konsantrasyonlarda farklı kirliliğe ve kusurlara sahiptirler. Filmlerin enerji seviyesi diyagramları incelenmiştir. 35 °C'deki film 50 ve 65 °C'de hazırlanan filmlere göre çok daha yoğun PL sinyali vermiştir. Buna ek olarak, Raman spektroskopisi Cu₂O film bileşimlerini doğrulamak için kullanıldı. Cu₂O filmlerinin özellikleri film bileşimlerinin yapıları ile yakından ilişkilidir.

Cu₂O ince filmler, setil trimetil amonyum bromür yardımı ile kimyasal banyo çökeltme tekniği kullanılarak sırasıyla, flor katkılı SnO₂ cam, Cu folyo ve Ti folyo üzerinde biriktirilmesiyle hazırlanmıştır (Yu et al. 2011). Bu yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromürün, nanoküre morfoloji oluşumunda önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Numuneler, X-ışını kırınımı, tarama elektron mikroskopisi ve UV difüze reflektans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, kimyasal banyo çökeltme sisteminde setil trimetil amonyum bromür varlığında hazırlanan Cu₂O filmlerin nanoçubuk dizilerden oluştuğunu göstermektedir. Setil trimetil amonyum bromür yokluğunda nanokürecik biçimli Cu₂O filmler oluştuğu gözlenmiştir. Setil trimetil amonyum bromür konsantrasyonu, nano çubuk yapılu Cu₂O filmlerin morfoloji kontrollü sentezi için önemlidir. Farklı uzunluktaki çap oranları ve nanoçubuk dizisi yoğunluğu hem substrata hem de setil trimetil amonyum bromür konsantrasyonuna bağlıdır. Cu₂O

nanoçubuk yapılı film oluşumu için bir olası mekanizma önerilmiştir. Ayrıca, Cu_2O nanoçubuklar için UV-vis absorpsiyon özelliği çok daha iyidir. Cu_2O nanoçubuk filmler için görünür ışık altında üretilen fotovoltaj, Cu_2O nanoküre filmler için üretilenden daha yüksektir. Her ne kadar Cu_2O nano çubuklar 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, Cu_2O nanoyapı tabanlı imal edilecek bir cihaz için son derece yararlı olabileceği görülmüştür.

Reaktif sıçratma yöntemi kullanılarak cam ve silikon yüzeylerde ayarlanabilir büyüme yönelimlere sahip Cu_2O ince filmlerinin eş kristal yapılı 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_2O 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_2O filmleri bir (100) doku yönelimi ile büyümektedir. Ayrıca biriken filmlerin dokusu sürekli çekirdek katmanı olarak davranan ilk Cu_2O katmanı tarafından etkilenir. Etkin bir şekilde, iki aşamalı bir biriktirme prosedürü kullanılarak, kontrollü bir yönlendirme ile birçok dokuya sahip Cu_2O 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 homo epitaksi bir büyümenin gerçekleştiğini kanıtlar.

Nanokristal bakır oksit (Cu_2O) ince filmler, tek-aşamalı bir kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile hazırlandı (Xu et al. 2014). Yönelimi, morfolojisi, kristal boyutu ve ince filmlerin foto katalitik etkinlik üzerine kenetleme maddesinin etkisi XRD, TEM ve UV spektrofotometrisi kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, bant aralığı enerjisinin 2,71 eV ile 2,49 eV arasında değiştiğini göstererek hem kristal boyutu hem de filmlerin yöneliminin, trisodyumsitratın (TSC) hacmine bağlı olduğunu doğruladı. Elde edilen

numuneler iyi bir fotokatalitik etkinlik özelliği göstermiştir. Hazırlanan numunelerden özellikle TSC hacmi 16 mL olan numunelerin en iyi fotokatalitik aktivite sergilediği gözlemlendi. Buna ek olarak, mümkün olan fotokatalitik mekanizma ayrıntılı olarak tartışılmıştır. H₂O₂ yardımıyla Cu₂O ince filmlerin geliştirilmiş fotokatalitik aktivitesi de detaylı olarak incelenmiştir.

P-tipi ve n-tipi Cu₂O ince filmler, çözeltinin sadece pH değerinin ayarlanması ile basit bir solvotermal yöntem kullanılarak hazırlandı (Yu et al. 2011). Fotoelektrokimyasal deneyler Cu₂O ince filmlerinin, mevcut asit ve alkali (veya nötr) ortam içinde sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarı iletken bir karakter sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca, pH 5’de hazırlanan filmler iyi bir fotoelektrokimyasal özelliklere sahiptir. Bu p-tipi ve n-tipi Cu₂O filmlerin oluşturulması için bir mekanizma önerilmiştir. Çalışmalar, kontrollü güneş hücreleri ve diğer alanlarda potansiyel uygulamalara ve farklı iletken tipi filmler imal etmek için diğer kimyasal sistemlere adapte edilebilir.

Elektrokimyasal depozisyon ile flor karışımı kalay oksit (FTO) yüzeyi üzerinde, Cu₂O ince filmlerin büyümesi incelenmiştir (Ryu et al. 2014). pH değeri 11 ile oluşturulan Cu₂O ince filmlerinin morfolojik, yapısal, fotoelektrokimyasal ve optik özellikleri üzerinde tavlama sıcaklıklarının hem de tavlama sürelerinin etkisi incelenmiştir. pH 11’de Cu₂O ince filmlerin daha yüksek fotoakım yoğunluğa sahip olduğunu gösterir. Bu Cu₂O ince filmlerinin özelliği, kristallenme derecesine ve morfolojisine bağlı olduğu tespit edilmiştir. En iyi yapısal ve fotoelektrokimyasal özelliklere sahip Cu₂O ince film, vakumda 30 dakika süreyle 200 °C tavlama sıcaklığında elde edildi. Bu durumda tavllanmış Cu₂O ince filmlerin en yüksek (111) / (200) XRD pik şiddeti oranı 52,5 ve en yüksek fotoakım yoğunluğu (RHE karşı 0,17 V) 2,90 mA/cm²’dir.

Bir femtosaniye lazer (800 nm, 50 fs, 1 kHz) ile Z-tarama tekniği kullanılarak, bir bakır oksit (Cu₂O) filmin doğrusal olmayan optik özellikleri araştırılmıştır (Lu et al. 2011). Bir kuvars alt-tabaka üzerinde biriken tek fazlı Cu₂O film darbeli lazer çökeltme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Yapı özellikleri, yüzey morfolojisi ve optik iletim spektrumu sırasıyla, XRD, SEM ve çift ışınli spektrofotometre ile karakterize edildi. Bu çalışmada Cu₂O filmin iki-foton soğurma katsayısı α_2 ve lineer olmayan kırılma endeksi n_2 , sırasıyla 40 cm/GW ve 3×10^{-3} cm²/GW olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Cu₂O filmin

doğrusal olmayan fotonik cihazlar için gelecek vaat edici bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Bakır oksit (Cu_2O) fotovoltaik uygulamaları için umut verici bir yarı iletkenidir. P-tipi iletim mekanizmasının anlayışını geliştirmek, maddeyi en uygun hale getirmek için çok önemlidir. Cu_2O ince filmler üretmek için bir reaktif magnetron püskürtme sistemi kullanmıştır (Zhang et al. 2013). Bant aralığı, kırılma endeksi, hareketlilik, delik yoğunluğu ve filmlerde elektrik iletkenliği de araştırılmıştır. Cu_2O 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. Cu_2O 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_2O ince filmlerin performansını optimize etmek için yararlı olacağı düşünülmektedir.

Cu_2O (LTB- Cu_2O)'in bir düşük sıcaklık tampon tabakasının Cu_2O ince filmlerin büyümesi üzerindeki etkisi rapor edilmiştir (Li et al. 2009). Numuneler, radyo frekans-magnetron püskürtme ile hazırlanmıştır. LTB- Cu_2O 'in tanıtılması ile X-ışını difraksiyon pik çizgi kalınlığı ve Cu_2O ince filmlerin tercih edilen (111) yönelime sahip olduğu tespit edilmiştir. LTB- Cu_2O tanıtılarak, atomik kuvvet mikroskopisi ölçümünde gösterildiği gibi, tane büyüklüğü yeterince artar ve yüzey düzgünlüğü gelişir. Optimum büyüme koşulları altında $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ delik konsantrasyonu ile $256 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ delik hareketliliği, şimdiye kadar bildirilen en yüksek değer olarak elde edilmiştir.

Bakır oksit ve bakır ince filmler potansiyostatik bir asetat banyosu içinde elektro birikimli olarak elde edilmiştir (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, X-ışını difraksiyon ölçümleri, taramalı elektron mikrografları, 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 Cu₂O ince bir film tarafından üretilmiştir. Bu çalışma, depozisyon parametrelerinin kontrolü ile hem Cu ve Cu₂O ayrı ayrı hem de Cu-Cu₂O bir karışımının biriktirilmesi için tek bir depozisyon banyosu kullanılabilceğini ortaya koymaktadır. Çalışmalar tek fazlı Cu₂O 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 doygun kalomel elektrot (SCE) potansiyel aralığında Cu ve Cu₂O'nun aynı anda elektro kaplama yapması mümkündür. Yaklaşık olarak 1-2 µm düzeyinde kübik şekilli Cu₂O ince filmleri için -200 mV Vs SCE çevresinde depozisyon potansiyeli mümkün olabilir. Bir foto elektrokimyasal (PEC) hücre içindeki aydınlık ve karanlık akım-gerilimi ölçümleri, PEC içindeki Cu₂O ince filmlerin foto aktifliğinin Cu₂O ince filmlerin üstüne mikroskobik ölçekli rastgele Cu biriktirilmesi ile geliştirilebilir olduğunu ortaya koymuştur.

Kübik yapısı ile polikristal bakır oksit ince filmler potansiyostatik elektrodepozisyon aracılığıyla Cu ve kalay oksit kaplı cam yüzeylerde birikmesiyle elde edilmiştir (Mahalingam et al. 2005). Birikim parametrelerinin optimum aralığı deneysel olarak incelenmiştir. X-ışını kırınım çalışmaları SCE'ye karşı -0,355 ile -0,555 V depozisyon potansiyel aralığında tek fazlı kübik Cu₂O filmleri oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Çalışmalar optimum pH 9,0 bölgesinde geliştirilmiş tek fazlı kübik kristalliğe sahip filmleri verdiğini ortaya koymuştur. (200) kübik Cu₂O pik bölgesinin tercih edilen yönelimi 30-70 °C aralığındaki banyo sıcaklığıyla arttığı bulunmuştur. Tipik Cu₂O film bölgesinin direnç, bant aralığı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 5x10⁶ Ωcm, 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 10⁷ ile 10³ Ωcm için filmin elektrik direncini düşürür. Bant aralığının 1,97'den 2,25 eV'a ve renginin kırmızı tuğla renginden siyah renge değişimi 450 °C'de tavlama sırasında

Cu_2O 'nun CuO haline dönüşümünü göstermiştir. Tercih edilen yönelimi, tane büyüklüğü ve optik bant aralığı üzerinde tavlama etkileri çalışılmıştır. Foto elektrokimyasal (PEC) güneş pillerinde foto katot olarak biriktirilmiş ve tavllanmış p- Cu_2O filmlerinin enerji dönüşüm verimleri incelenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Foto katot olarak p- Cu_2O kullanılarak PEC güneş enerjili hücre çalışmaları tavllanmış filmler için daha yüksek bir dönüşüm verimi sergilemiştir.

Cu_2O filmleri, esnek bakır ve molibden (Mo) yüzeyler üzerinde bir alkalın banyosunda elektro birikimi ile hazırlanmıştır (Mathew et al. 2001). Bu gibi biriken filmler p-tipi ve XRD analizleriyle filmlerin sadece Cu_2O fazını içerdiğini ortaya koymuştur. Filmlerin kalınlıkları, yansıma spektrumlarının girişim saçaklarından hesaplanmıştır. Au/ Cu_2O Schottky diyotları Mo substrat üzerindeki Cu_2O 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'ye doğrudan geçişi sıcaklık bağımlılığını göstermektedir. Elektrodepozisyon, geniş alan substratlar üzerinde Cu_2O filmleri hazırlamak için uygun bir yöntemdir.

50 nm kalınlıkta bir saydam p-tipi Cu_2O ince film başarılı bir şekilde Na içermeyen cam alt tabaka üzerine kaplanmış ve spin-ön-madde molekül filmlerin termal reaksiyonunu içeren çözelti esaslı bir işlem vasıtasıyla imal edilmiştir (Sato et al. 2012). Ön-madde çözeltisi, etanol içerisinde dibütülin ile etilendiamin-N,N,N',N'-tetraasetik asitin izole edilmiş bir Cu^{2+} kompleksinin reaksiyonu ile hazırlanmıştır. 1,0 L min^{-1} 'lik bir akış hızında, Ar gazı içinde 10 dakika boyunca 450°C'de öncü filmin ısı işlemi sonucunda Cu_2O ince filmlerin 8 (2) nm'lik bir kristalit boyutuna sahip, hassas bir kübik kafes hücre parametresini belirtilen $a = 0,4265$ nm olduğu X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Cu_2O filminde O 1s ve Cu 2p_{3/2} düzeyine bağlanabilir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi tepe noktaları sırasıyla 532,6 eV ve 932,4 eV'ye bulunmuştur. Biriken Cu_2O parçacıkların ortalama tane boyutu, 200 nm alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gözlenmiştir. Cu_2O 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 Cu_2O 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, FT-IR ve TG-DTA ile karakterize edilmiştir. XRD, XPS, FE-SEM, UV-Vis emme spektrumları ve Hall Etkisi ölçümleri Na içermeyen bir cam alt tabakaya yapışmış Cu_2O ince filmlerin bileşkesinin ayrıntılı karakterizasyonunu sağlamak için kullanılmıştır.

Bu makale ince tabaka lityum iyon pil için yeni anot malzemesi olarak elektrobirikimli Cu_2O ince filmin son zamanlardaki araştırmalarını bildirmiştir (Fung et al. 2004). Saf kübik faz ile bakır oksit başarılı bir şekilde elektrokimyasal biriktirme ile tevdi edilmiştir. Birleştirilmiş elektrokimyasal hücre testlerinin sonuçları elektrobirikimli 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 birikimi tarafından yoğun ve homojen Cu_2O filmi, sonrasında ısı işlemine gerek kalmadan Pt/Ti/SiO₂/Si tabaka üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. SEM ve TEM gözlemi, film ve alt-tabaka arasında iyi bir yapışma özellikleri olduğunu göstermiştir.

Cu_2O ince filmler, argon ve oksijen gaz karışımı içinde saf bakır hedefinin reaktif doğru akım (DC) magnetron püskürtme ile 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 yapılara sahip Cu_2O , Cu_4O_3 ve 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 Cu_2O filmler elde edilebilir. Biriken Cu_2O filmler 600 nm altında görünür spektrum içinde çok yüksek bir optik absorpsiyona sahip olduğu bulunmuştur ve görünür ışık ışıması altında fotokatalitik reaktivite ile donatılmıştır.

Nano-kristal yapısı ile foto katalitik olarak etkili CuO ince filmleri sentezlemek için elektrokimyasal bir yol bildirilmiştir (Mondal, Mukherjee et al. 2011). Yapısal karakterizasyon Cu ve CuO filmlerinin her ikisi için kübik bir fazın oluşumunu göstermiştir. Buna karşın, tanelerin (30 dakika boyunca 600 °C hava içinde) tavlamanın

bir etkisi olarak şekillerinin kübik nano-kristal olarak değiştirebilir olduğu bulunmuştur. X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV, Fotolüminesans (PL) ve Raman analizleri yapılmıştır. Hazırlanan CuO filmlerinin foto katalitik etkisi atık su ıslahında, potansiyel bir uygulama bulmak için Rose Bengal (RB) boyanın renk bozulması ölçülerek belirlenmiştir. Foto degradasyon kinetikleri, 260 dakika sonrasında yaklaşık % 84 bozulmaya maruz kalmasıyla elde edilmiştir.

CuO nanoliflerin içindeki nanozerrelerin gelişme davranışları incelenmiştir. Nano tanecikleri artışının hareket enerjisi yaklaşık olarak 18 kJ/mol ve artış kuvveti (üssü) 2,22 olarak tahmin edilmektedir (Kim et al. 2011). CuO nanofiberlerle üretilen sensörlerin algılayıcı özellikleri CO ve NO₂ açısından araştırılmıştır. Daha da önemlisi daha fazla nano taneciği olan CuO nanofiberlerle üretilen sensörlerin hassaslığı, daha az sayıda nano taneciği olan sensörlerinkinden çok daha yüksektir. Bu çalışma, CuO nanofiberlerin gaz algılama uygulamalarına arzulan büyüklükte nano taneciği elde etmek için ısı ve kalsinasyon (yanma) süresini araç olarak kullanma imkanını göstermiştir. Kalsinasyon (yanma) ısı ve süresinin, kimyasal gaz sensörleri için olan CuO nanofiber uygulamasına göre ayarlanması gerektiği belirtilmiştir.

Bu çalışmada herhangi bir şablon uygulanması, yüzey aktif madde veya oksitleyici kullanımı olmaksızın sodyum borhidür mevcudiyetinde doğrudan kristalizasyon yaklaşımı kullanılarak kontrollü üç-boyutlu bir nanoyapılı Cu₂O/CuO filmler sentezlenmiştir (Li and Fan 2011). Cu₂O/CuO filmlerinin mikro yapıları ve şekilleri, elektron mikroskopiye tarayan alan emisyonları, X-ışını kırınımı ve transmisyon elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Nano kayışları veya nano-şeritlerin yoğun şekilde sıkıştırılmış yapı bloklarından meydana gelen CuO mikro yapılar NaBH₄ konsantrasyonu kullanılarak başarılmıştır. Sonuçlara göre NaBH₄, 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 hidrofob hatta süper hidrofob nitelikler sergilemiştir. Sonuçlara göre basamaklı CuO yapılarının imali ve üretilebilirliği gibi avantajlar açıkça görülmektedir. İlerlemiş katalizör, temiz yüzey ve

sensörler gibi potansiyel uygulamalar için bu umut verici yaklaşımın fonksiyonel CuO temelli materyallerin morfo bileşimine uygulanabilmesi beklenmektedir.

İçi boş CuO mikroküreler (2-3 μm) polivinilpirolidonun mevcudiyetinde bir reaktif madde olarak büyük bir ölçekte bakır asetat kullanarak basit hidro-termik işlem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Qiao et al. 2014). İçi boş küre, 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. Bu içi 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.

Yumak-şekilli CuO parçacıklar, herhangi bir organik şablon kullanmadan $150 \text{ }^\circ\text{C} / 2$ saat koşulları altında basit ve hızlı bir hidrotermal işlem ile sentezlenmiştir (Naskar et al. 2014). X-ışını kırınımı (XRD) $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 μm , çapı 200-300 nm) oluşan dambıl şeklinde bir yapıya işaret etmektedir. Parçacıkların tek kristal yapısı, seçilen alan elektron kırınımı (SAED) ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri ile teyit edilmiştir. Geçici bir oluşum mekanizması izah edilmiştir. Kataliz, manyetik depolama, alan emisyonu (FE) yayıcı, güneş pili vb alanlarında potansiyel uygulamaları bulabileceği düşünülmektedir.

Kararlı ve son derece hassas enzimatik olmayan glukoz (Glc) sensörü bakır oksit (CuO) nanopartiküller ile birleşmiş, dikey olarak iyi hizalanmış çok duvarlı karbon nanotüpler dizisi (MWCNTs) kullanılarak geliştirilmiştir (Gunasekaran et al. 2010). Basit ve hızlı iki aşamalı bir elektrodepozisyon tekniği CuO-MWCNTs nano-bileşiğin 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 (sinyal/gürültü=3). 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 üstün 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.

Şekli değişen bakır oksit (CuO) nanoyapılar herhangi bir şablon ve yüzey aktif maddeler kullanılmadan basit bir hidrotermal yöntem ile düşük sıcaklıklarda sentezlenmiştir (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, taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve X-ışını toz difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir. Aynı zamanda fotoğraf ayrışma testi ve UV-spektroskopisi yapılmıştır. Metilen mavisi için fotoğraf bozulma oranı % 92,1'e ulaşabilir. Ve nano tabakaların 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 nano kristallerin yapısı ve morfolojisi reaktan konsantrasyonu değiştirilerek kontrol edilebilir. Ayrıca, CuO nano yapı oluşumunu açıklamak için Ostwald olgunlaşma mekanizması önerilmiştir.

Nanokristal CuO ince filmler başarılı bir şekilde, basit ve düşük maliyetli ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon yöntemi (SILAR) ile imal edilmiş ve CuO ince filmlerin fiziksel özelliklerine depozisyon döngülerinin etkisi araştırılmıştır (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. X-ışını difraksiyon çalışmaları bütün filmlerin monoklinik kristal yapıya sahip çok kristalli özellikler sergilediğini göstermiştir. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi 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 nano kristalliğini 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.

90 °C'den düşük bir sıcaklıkta başarılı bir şekilde etkili ve tek adımlı solvothermal işlem, Cu tabaka üzerinde yüksek kaliteli tek kristal yapısı ile dikey olarak hizalanmış son derece ince CuO nano tabakalarını oluşumu için geliştirilmiştir (Wang et al. 2014). CuO nano levhalar, yüksek saflıkta tek kristal yapısı sergilemiştir. Hazırlanan nano tabakaların 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 nano tabakaların oluşturulması için bir olası mekanizma ileri sürülmüştür. Sıcaklığa bağlı bir FE ölçümüne dayanarak, dikey olarak hizalanmış ince CuO nano tabakaları FE kararlılığı sağlamıştır. Kendi benzersiz özelliklerinden yararlanan düşük çalışma fonksiyonu, geniş alan geliştirme faktörü ve Cu substrat ile elektrik teması devralarak hazırlanan CuO nano yapıları mükemmel alan emisyonu (FE) özellikleri sergilemiştir. 2,19 V/ μm elektrik alanı ve 8,23 V/ μm 'de 4,5 mA/cm² yüksek akım yoğunluğu optimize numunesinden elde edilebilir. Mükemmel FE özellikleri ile bilinen dikey olarak hizalanmış ince CuO nano levhalar, düz panel ekranlar ve nanoelektronik yapı taşları uygulama için umut verici bir aday olarak hizmet edebileceği düşünülmektedir.

Bir cam alt-tabaka üzerinde CuO, nano tellerin (NWs) büyümesi ve CuO NW nem sensörlerinin sentezlenmesi rapor edilmiştir (Chang et al. 2011). Bu CuO NWs' nin ortalama uzunluğu sırasıyla 0,4 μm 'den 2,8 μm ve 6 μm 'e arttığı tespit edilmiştir. 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 bağlı 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.

CuO nano küplere bağlı olarak yüksek düzeyde formaldehite duyarlı gaz sensörü üretilmiş ve karakterize edilmiştir (Lee et al. 2014). Cu₂O nano küpler ıslak, kolay ve kütle-üretilebilir poliol işlemi ile hazırlanmıştır. CuO nano küpler hava koşullarında ısı oksidasyonu kullanılarak okside edilerek hazırlanmıştır. CuO nano küp gaz sensörleri sonra başarılı bir şekilde silikon yüzeyde üretilmiştir. Hassasiyet, tekrarlanabilirlik, doğrusalık ve geri kazanımı gibi HCHO gazına tepki özellikleri farklı çalışma sıcaklıklarında (250-350 °C) keşfedilmiştir. Sentezlenen nano küplerin 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 nano küp 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 C₆H₆, NO₂, CO, CO₂, NH₃ ve HCHO gibi mevcut olan test gazları arasından, CuO nano küp gaz sensörleri 300 °C'de HCHO gazına en sert tepkiyi göstermiştir. Bu araştırma okside CuO nano küpleri 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 nano partiküller termal ayrıştırma yöntemleri tarafından sentezlenmiş ve UV-VIS, XRD ve TEM analizi ile karakterize edilmiştir (Dolui et al. 2013). Elde edilen tanecikler küre gibi olup yaklaşık parçacık boyutu 15-30 nm aralığında olduğu görülmüştür. Sentezlenen CuO nano partiküllerin antioksidan davranışı 2,2-difenil-1-fenilhidrazin hidrat (DPPH) serbest radikalleri ile değerlendirilmiştir. CuO nano partiküllerin serbest radikal temizleme aktivitesi UV-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 nano partiküller polimer işleme ve biyolojik olmayan sistemlerde umut

verici antioksidanlardır. CuO nano partiküllerin antibakteriyel aktivitesi, aralarında genetik farklılıklar bulunan çeşitli bakteri gruplarına karşı test edilmiştir. CuO nano partiküllerin konsantrasyon artışı ile, bakteri büyümesinde önemli bir azalma olmuştur. CuO nano partiküller etkin antioksidan aktivitesi *Eschericia coli* (kalın bağırsakta enfeksiyona neden olan bakteri) ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı bakteri öldürücü etki göstermiştir.

Deiyonize su içinde bir darbeli tel patlama yöntemi kullanılarak yüksek en-boy oranına sahip küçük boyutlu CuO nano kristallerin sentezi rapor edilmiştir (Krishnan et al. 2014). Enerji verimli ve çevre dostu bir fiziksel sentez yöntemidir. Patlama sıcaklığı ile nano partiküllerin fiziksel yapısı ve kimyasal yapısındaki değişimi, temel partiküllerin oksidasyonu ve kristal büyüme mekanizması arasındaki ilişkiyi ortaya koymayı amaçlayan çalışmalar yapılmıştır. Çekirdeklenme aşamasında oluşan CuO nano küme Brownian hareketi aracılığıyla epitaksiyel olarak hizalanmış nano kristal büyümesine yol açmaktadır. Gelecekteki elektronik uygulamalar için kontrollü fiziksel özellikleri ile çeşitli geçiş metal oksitler kitlesel ölçekli düşük boyutlu nano yapıların sentezi için istifade edilebilir. Düşük boyutlu geçiş metal oksit nano partiküllerin yaygın bir şekilde akım iletim özellikleri araştırılmıştır. Başarılı bir şekilde kimyasal katkı maddeleri ile yeni bir darbeli tel patlama yöntemi kullanılarak şekil kontrollü bakır nanokompozitleri sentezlenmiştir. Parçacık arası elektrostatik etkileşim ve ortamın termodinamik kararlılığı, nihai tanecik morfolojisini belirlemiştir. Nano taneciklerin morfolojisi ve kristal büyüme mekanizması durumundaki kontrol etme yeteneği, ilerdeki elektronik uygulamalar için çeşitli geçiş metali oksitleri düşük boyutlu nano partiküllerin sentezini kolaylaştırır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyaller

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarımızda kullanılan kimyasallar; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaOH , Laktik Asit ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deiyonize Su Cihazı: Human Power 1

Ultrasonik Karıştırıcı: Elma S 60 H

Hassas Terazi: Denver Instrument SI-234

pH Metre: Orian 3 Star

UV-VIS-NIR Spektrofotometre: Shimadzu UV-3600

X-Işınları Difraktometresi (XRD): Rigaku Ultima IV

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEOL JSM-6510

Potansiyostat/Galvanostat: CHI 660D

Tavlama Fırını: GSL-1500X

3.1.3. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller

Çalışmalarımızda elektrokimyasal işlemler kullanılmaktadır. Çalışmaların önemli bölümünü oluşturan bu işlemler; analiz edilecek madde, çözücü, elektrolit ve elektrotlardan meydana gelen bir elektrokimyasal hücreden ve potansiyostat/galvanostat olarak bilinen bir elektrokimyasal analizörden oluşmaktadır. Materyal seçimi ise elektrokimyasal işlem türüne göre tercih edilir. Elektrokimyasal işlemler için kullanılacak materyal seçiminde dikkat etmemiz gereken hususlar aşağıda bahsedilmiştir.

3.1.3.a. Çözücü

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılacak çözücü ve iletken tuzunun (elektrolit) çalışılacak potansiyel aralığında reaksiyona girmemesi gerekmektedir. 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. Örneğin, çözücü olarak saf su kullanılacaksa destile su veya daha yüksek saflıkta üretim yapabilen deiyonizasyon sistemlerinden yararlanılmalıdır.

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



Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullandığımız deiyonize saf su cihazı

3.1.3.b. Çözeltiler

Çalışmalarımızda 0,02 M CuSO_4 , 0,2 M Na_2SO_4 ve 0,3 M laktik asit içeren sulu bazik çözelti, elektrokimyasal yöntemle yarıiletken malzemelerin hazırlandığı ortam olarak kullanıldı. Hazırlanmış olduğumuz çözeltilerin pH'ları NaOH kullanılarak pH = 9,65'e ayarlandı.

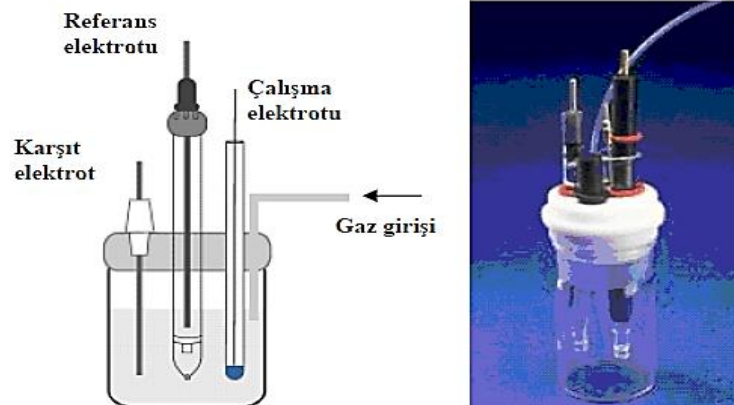
3.1.3.c. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücrelerin kimyasal reaksiyonları gerçekleştirdiği kapalı tip, açık tip gibi çeşitli türleri bulunmaktadır. Genellikle kapalı tip hücrelerin tercih edilme sebebi atmosferik oksijenin bozucu etkisinden korunmaktır.

İki veya üç elektrotlu hücrelerde elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. İki elektrotlu hücrelerde, katot ve anot elektrotlar bir elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Katot elektrotunda indirgenme reaksiyonları gerçekleşir iken 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 (ÇE), karşıt (KE) ve referans elektrotu (RE) olarak isimlendirilen elektrotlar daldırılmıştır (Goodridge and King 1974).

Önemli faktörlerden bir diğeri de elektrokimyasal işlemlerde üç elektrotun ayrı bölmelere yerleştirildiği bölünmüş hücre ve karşıt (KE), çalışma (ÇE), referans elektrotun (RE) tek bölme yerleştirildiği bölünmemiş hücre kullanımınıdır. Çalışmalarımızda bölünmemiş hücre kullanıldı.



Şekil 3.2. Bölünmemiş hücre gösterimi (Erdoğan 2009)

3.1.3.d. Elektrotlar

Çalışma (ÇE), karşıt (KE) ve referans elektrot (RE) olmak üzere üç elektrotlu üç tip elektrot kullanılmaktadır (Skoog et al. 1998).

Elektrokimyasal uygulamalarda elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit bir potansiyele sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması gibi özelliklere sahip bir elektrotun varlığı arzu edilir. Bu özelliklere uygun elektrota referans elektrot denir. Referans elektrot, çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede potansiyelinin potansiyostat tarafından referans alındığı elektrottur. Bu elektrotlar potansiyel kontrollü elektroliz ve voltametik teknikler için gereklidir. Ayrıca çözelti içindeki potansiyel kaybının engellenmesi, indirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin belirlenebilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır.

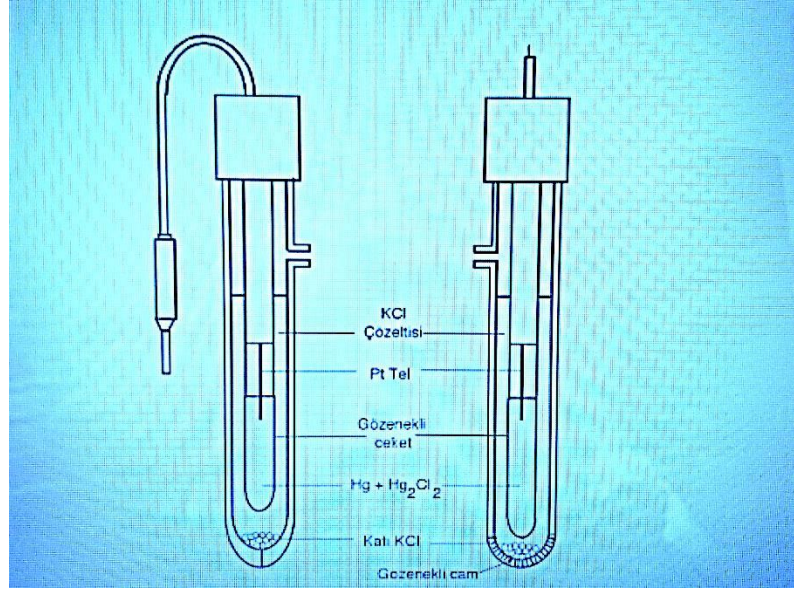
Bir referans elektrot belirli bir akım aralığında tersinir davranmalı, kolay hazırlanabilmeli ve referans elektrotun gerilimi zamanla değişmemelidir. Çok kullanılan referans elektrotlar gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) ve doygun kalomel referans elektrottur (SCE) (Erdoğan 2009).

Çalışmalarımızda cıva-cıva klorür (Hg/Hg₂Cl₂) referans elektrotu kullanıldı. Kalomel elektrot, hazırlanmasının kolay olmasından dolayı analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. Cıva-cıva klorür referans elektrotu; cıva ve kalomelin (Hg₂Cl₂) potasyum klorür çözeltisi ile dengede olması durumunda oluşan ve dış bağlantı için içine platin tel daldırılmış bir yarı hücredir. Bu yarı hücre sıcaklığa ve potasyum klorür derişimine bağlı olarak değişik potansiyellere sahip olup, referans elektrot olarak kullanılır (URL-4 2015).

Hg/Hg₂Cl₂ elektrota ait denge reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Eşitlik 3.1-2).



$$\text{Nernst eşitliği, } E = E^\circ - 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$



Şekil 3.3. Doygun kalomel elektrot (URL-5 2015)

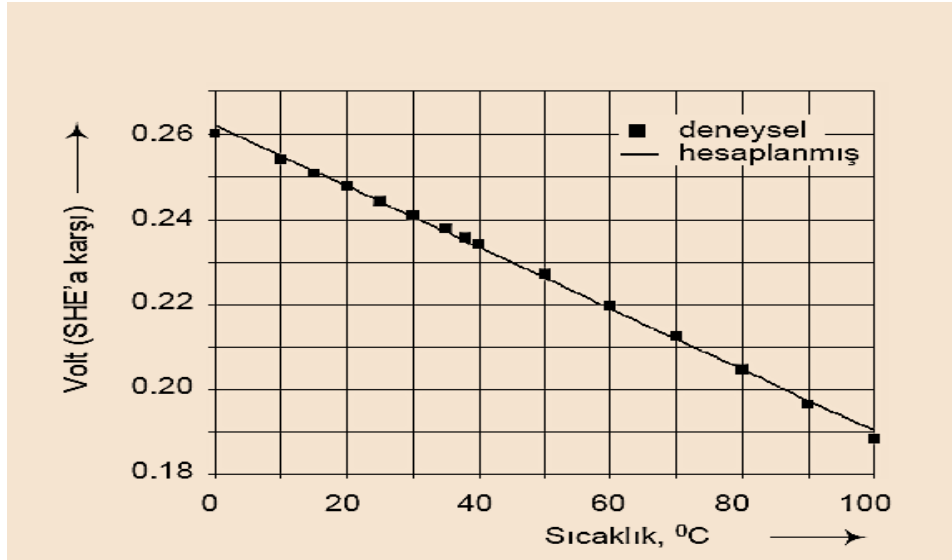
Doygun kalomel elektrotun standart hidrojen elektrotuna karşı potansiyeli, sıvı bağlantılı olduğu durumda bağlantı potansiyelinden meydana gelen hata sebebiyle 0,244 V'tur. Ancak sıvı bağlantısı olmadığı durumda bu değer 0,241 V civarındadır (URL-6 2015).

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ve Ag/AgCl 'nin elektrot potansiyelini KCl'nin molar konsantrasyonu etkilemektedir. Örnek olarak, SCE için KCl'nin molar konsantrasyonu 0,1 ve 1 M olarak alındığında 25 °C'deki potansiyeli sırasıyla 0,334 ve 0,282 V'dir (Erdoğan 2009).

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

$$E_T = 0,244 - 0,00072 (T - 25) \quad (3.3)$$

Eşitliğiyle (3.3) elde edilen hesaplama sonuçlarıyla uyum sağlamaktadır (URL-3, 2015).



Şekil 3.4. Potansiyelin sıcaklıkla değişimi (URL-3 2015)

Referans elektrotların potansiyelinde zaman içerisinde değişim olabileceğinden dolayı yaklaşık 3 M'lık çözeltilerde korunmalıdır.

Karşıt ve çalışma elektrotlar: Çalışma elektrotu elektroliz sistemin en önemli parçasıdır. Karşıt elektrotun (KE), çalışma elektrotunda (ÇE) meydana gelen reaksiyona bir etkisi bulunmamaktadır. Karşıt elektrot (KE), devreyi tamamlamak için kullanılır ve çalışma elektrotunu elektronlarla besler. Elektron transferi nedeniyle çalışma elektrotundaki elektriksel akım, faradayik akım olarak tanımlanır. Potansiyostatik devredeki KE, çalışma elektrotundaki Faraday prosesi denge tutmak için karşı yönde elektron transferi gerçekleştirmektedir.



Şekil 3.5. Karşıt elektrotlar (Platin tel) (Erdoğan 2009)

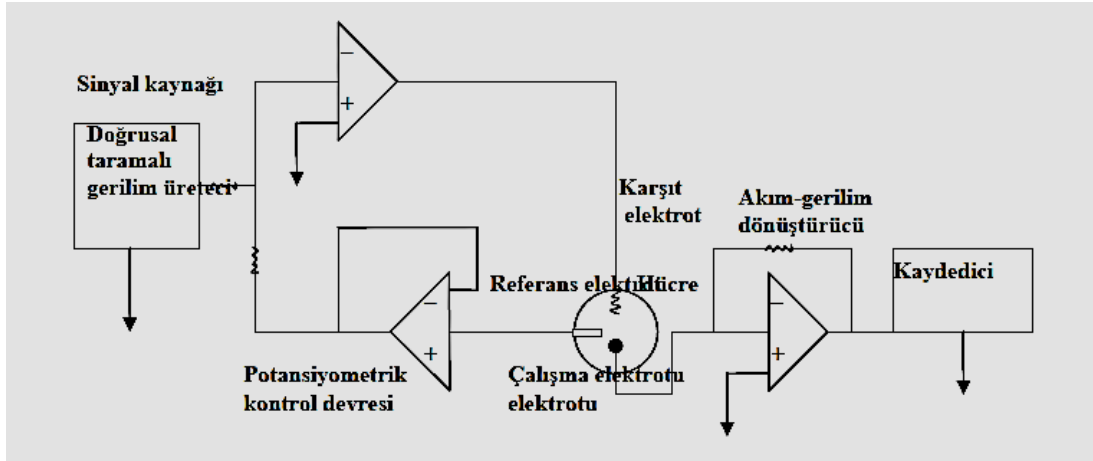
Karşıt elektrotta çalışma elektrotundaki prosesi etkilemeyen elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Bundan dolayı KE'deki prosesle ilgilenilmez. Platin telin KE olarak çok kullanılması elektrokimyasal çalışmalarda inert özelliğinden dolayıdır (Şekil 3.5).

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 ÇE materyalinin tercihi önemlidir (Weinberg 1972). Bu nedenle elektrot materyali tercihinde yüzey morfolojisi ve aktivitesi göz önünde bulundurulmalıdır.

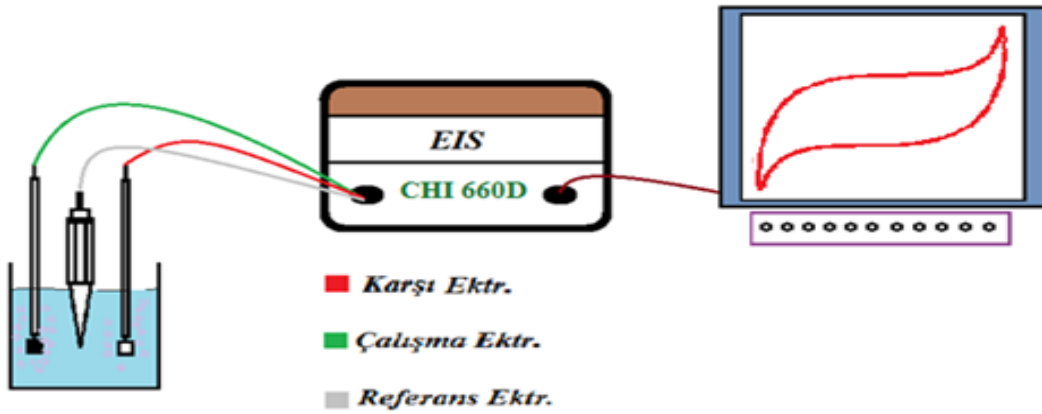
Çalışmalarımızda, çalışma elektrotu olarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot kullanıldı.

3.1.3.e. Potansiyostat

Potansiyel kontrollü elektrolizde kullanılan potansiyostat, referans elektrotu karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir cihazdır. İntegrasyon devrelerine benzeyen doğrusal taramalı potansiyel üretici, sinyal kaynağıdır (Şekil 3.6). 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).



Şekil 3.6. Potansiyostat bileşenlerinin şematik gösterimi (Erdoğan 2009)



Şekil 3.7. Çalışmalarımızda kullandığımız potansiyostat sistemi

Çalışmalarımızda CHI 660D tipi işlemsel potansiyostat kullanıldı (Şekil 3.7). Bu potansiyostat aracılığıyla dönüşümlü voltametri, potansiyel kontrollü elektroliz ve amperimetrik tekniklerinden yararlanılarak analizler yapıldı.

3.2. Yöntemler

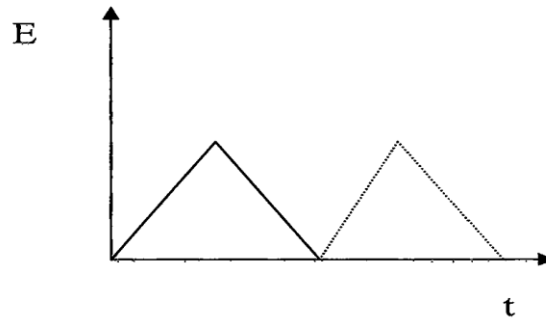
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

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). Voltametriye 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 polarografiye 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 voltametriye, zamanın bir fonksiyonu olarak potansiyel doğrusal bir şekilde belirli bir potansiyel değerine kadar artırılıp tekrar başlangıç potansiyeline geri dönülür (Şekil 3.8). Zamanın ve uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak hücrede oluşan akım, kaydedilir.



Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametriye potansiyel (E), zaman (t) grafiği (Erdoğan 2004)

Dönüşümlü voltametriye 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 voltametride 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^0), 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 3.5 için Nernst denkleminde (Eşitlik 3.5) göre oksidant konsantrasyonu zamanla azalacak ve zamana bağlı olarak potansiyelde değişecektir. Ortamdaki oksidantın tamamının tükenmesiyle potansiyel kısa süreliğine sabit değerde kalacaktır.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.5)$$

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 3.4 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).

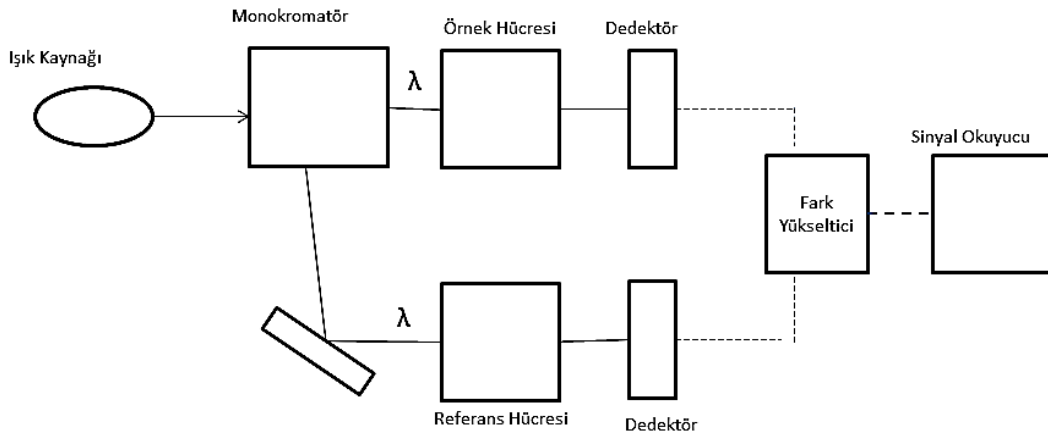
3.2.2. Absorpsiyon ve Fotofiziksel Proseslere Dayanan Yöntemler

3.2.2.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-GB)

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-7 2015).

Çift ışık yollu spektrometrenin bileşenleri Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Işık kaynağından çıkan ışın ilk olarak monokromatöre gelir. Referans ve örnek hücresine, 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 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Çift ışık yollu spektrometre (Skoog et al. 1998)



Şekil 3.10. Laboratuvarımızdaki Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrofotometre

3.2.3. Yüzey Analiz Yöntemleri

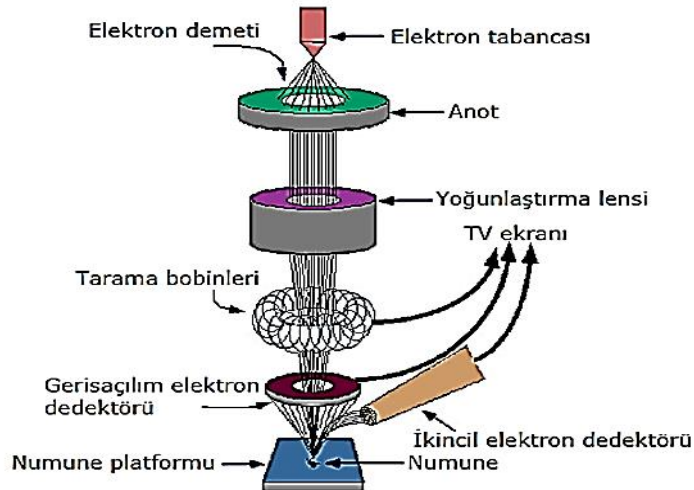
3.2.3.a. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, yüksek çözünürlüğe sahip görüntü elde etmek için vakum ortamında oluşturulan ve elektromagnetik lensler aracılığıyla inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemenin analizine imkan sunar (URL-8 2015).

Elektron mikroskobu başlıca taramalı, alan yayınlamalı ve geçirmeli olmak üzere üç çeşittir.

- Numunenin üzerine düşen elektron demeti iletimli ve taramalı elektron mikroskoplarında bir görüntü oluşturmaktadır
- Numunenin kendisinin elektron kaynağı olduğu mikroskop ise alan yayınlamalı mikroskobudur (Aksoy 2014).

Tipik bir taramalı elektron mikroskobu; elektron tabancası, yoğunlaştırıcı lens sistemi, tarama bobinleri, bir vakum sistemi, bir katot ışını tüpü ve detektörden oluşmaktadır (Şekil 3.11).

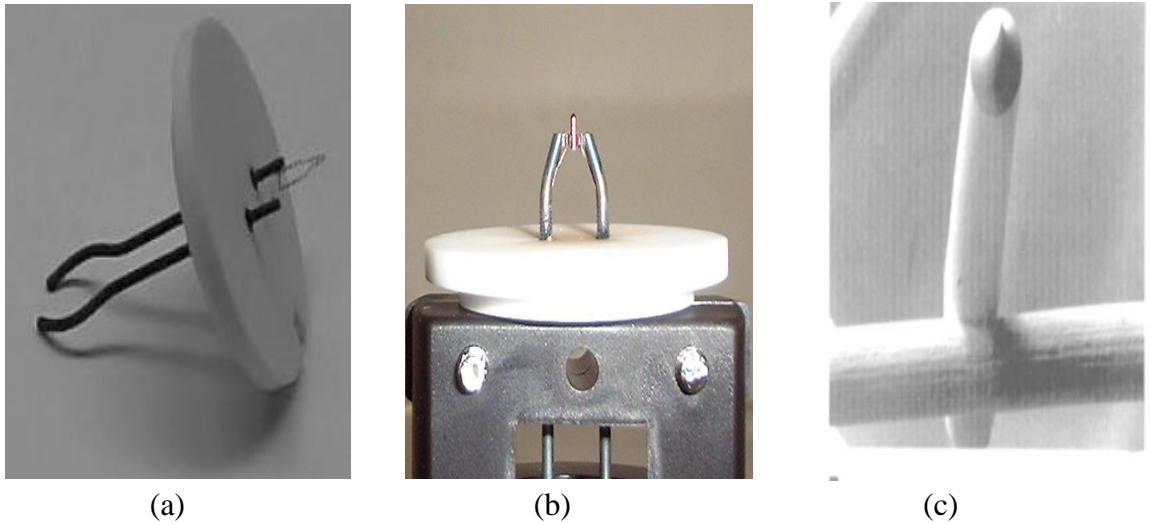


Şekil 3.11. SEM çalışma prensibi (URL-8 2015)

Elektronların kullanımının optik mikroskoplara göre bazı avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

- Fotonların dalga boyuna karşı elektronların dalga boyunun daha küçük olması sebebiyle daha geniş büyütme alanı sağlanması
- Alan derinliğinin daha yüksek olması
- Çözünürlüğünün optik mikroskoplara göre daha yüksek olmasıdır (Aksoy 2014).

SEM’de vakum sistemi oldukça önem arz etmektedir, basıncın elektron tabancasının çalışmasına engel olmayacak kadar düşük olması gerekmektedir. Düşük olmasının istenmesi, elektron yayan yüzeylerin koroze olmasını engellemek içindir. İyi bir vakum olmaması yüzeyde pisliklerin birikmesine sebebiyet verecektir. Bu tür pislikler ise elektron tabanca haznesinde birikip performansı olumsuz etkileyecektir. Voltaj ölçümlerinin hassasiyetini bu tür yüzeyler azaltır. Elektron tabancaları elektron üreten kaynaklardır (Şekil 3.12). Bu tabancalar numune üzerine yoğunlaştıracak kadar elektroni üretir. Üç çeşit elektron tabancası vardır. Bunlar; Hairpin Tungsten, Lanthanum hexaboride ve Field emission elektron tabancalarıdır (URL-8 2015).



Şekil 3.12. (a) Tungsten, (b) Lanthanum hexaboride, (c) Field emission elektron tabancaları (URL-8 2015)

Mikroskopta oluşan görüntüler, odaklanmış bir elektron demeti ile numunenin taranması ve ikincil elektronların ve/veya geri saçılan elektronların dedekte edilmesi sonucunda meydana gelir. SEM görüntüsünü ikincil elektronlar oluşturur, geri saçılan elektronlar da

bir görüntü oluşturabilir. Elektron mikroskoplarında X-ışınları kullanılır, katodoluminesans olarak bilmekte olan yayınlanan ışınlardır ve elektron demeti indüklenmiş akım olarak ölçülen elektronlar ise soğurulan elektronlardır. Numunenin taranmasıyla eş zamanlı olarak katot ışını tüpünün parlaklığını kontrol etmek için tüm sinyaller yükseltilebilirler ve dedekte edilebilir. Böylece görüntüdeki her bir nokta ile numunedeki her bir nokta arasında uygunluk sağlanmış olur. Katot ışını tüpünde (KIT) taranan alanının taranan numune alanına oranı büyütme oranını (M) verir (Eşitlik 3.6).

$$M = \text{KIT Görüntüsünün Uzunluğu} / \text{Taranan Numune Uzunluğu} \quad (3.6)$$

Bir taramalı elektron mikroskobu görüntüsünün kontrastı çeşitli faktörlere bağlıdır;

- Numune homojen ise numunenin görüntüsü hiçbir kontrast göstermez.
- Farklı atom numaralarına sahip malzemelerden oluşan numunede ise geri saçılan elektronlardan sinyalin elde edilmesi durumunda bir kontrast gözlenir.

Çünkü artan atom numarası (Z) ile birlikte geri saçılma katsayısı artış gösterecektir. İkincil elektron emisyon katsayısı atom numarasının bir fonksiyonu olmadığı için atom numarasının değişimi kayda değer bir kontrast vermez. Ayrıca bölgesel elektrik alanları ve yüzey koşullarından da kontrast etkilenir. Numunenin topografyası, taramalı elektron mikroskobunun kontrastını artıran en önemli özelliktir. Numune yüzeyinden veya yüzeyin 10 nm aşağısından yayınlanan ikincil elektronlardır.

Numune yüzeyine düşen elektron demetin normaline kıyasla eğimli olması durumunda 10 nm içeriye doğru uzanan elektron demetinin yolu $1/\cos\theta$ faktörüyle artış gösterecektir.

Kontrast (C);

$$C = \tan\theta \, d\theta \quad (3.7)$$

Eşitliğinde (3.7) görüldüğü üzere açıya bağlıdır. $\theta=45^\circ$ için $d\theta=1^\circ$ lik bir açı değişimi % 1,75'lik bir kontrast oluştururken, $\theta = 60^\circ$ için bu değer % 3'e yükselir. SEM'in önemli bir unsuru ise numunenin yeridir. Bahsedilen yer numuneden uygun açıda görüntü alınabilmesi için numunenin hareket ettirilmesi, döndürülmesi ve eğilmesine olanak sağlamalıdır. Taramalı elektron mikroskop görüntülerinin üç boyutlu olmasından açı

etkisi sorumludur. SEM’de gerçek bir görüntü oluşmamaktadır. SEM görüntüsünü meydana getiren ikincil elektronlar toplanır, yükseltilir ve bir katot ışını tüpünde görüntülenir. Numune alanındaki bilginin katot ışını tüpü alanına taşınımı manasına gelen haritalama sayesinde SEM görüntüsü elde edilir (Aksoy 2014). Çalışmalarımızda kullandığımız SEM cihazı Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Çalışmalarımızda kullandığımız SEM cihazı

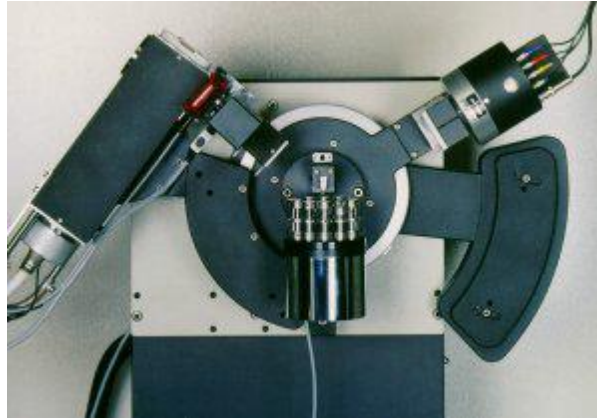
3.2.4. Yapı Analiz Yöntemleri

3.2.4.a. X-ışınları kırınımı (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.



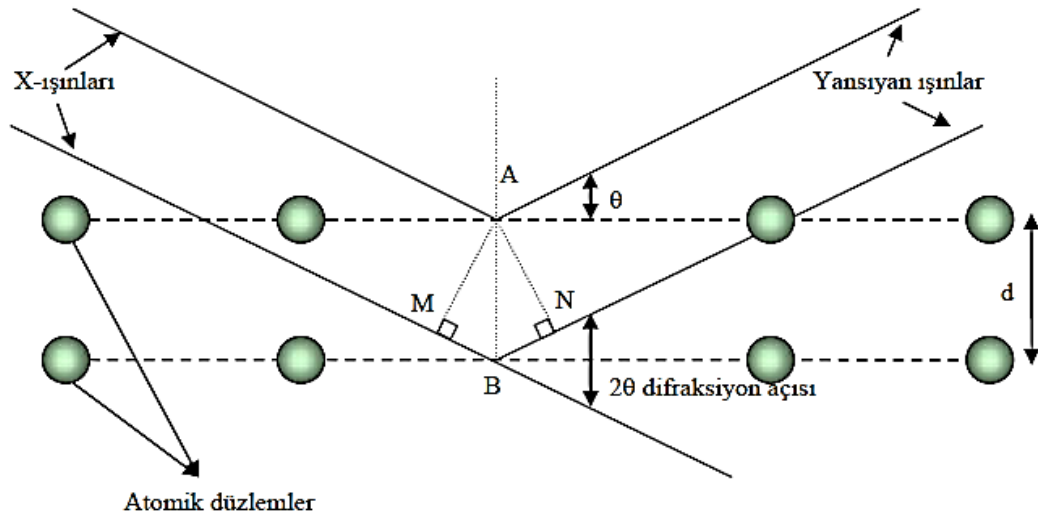
Şekil 3.14. XRD'nin temel parçaları (Erdoğan 2009)

X-ışınları bir yarıktan geçirilip paralel hale getirilir ve Şekil 3.14'te gösterildiği gibi farklı açılarda tarama yapabilen sisteme bırakılan numune üzerine gönderilir. Şekil 3.14'te sol üstteki kaynak ile sağ üstteki dedektör V şeklinde bir açıyla birbirine bağlanmıştır ve bu açı değişebilir. Orta hazne ise numune yerleştirmek için kullanılır ve daha sonra numuneden yansıyan ışınlar dedektöre gelir.

Atom düzlemlerine X-ışını demetinin Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması halinde yansıyan ışınların alacağı yol, dalga boyunun (λ) 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 (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında bir bağıntının olması gerekir. X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (3.8)$$

Eşitliği (3.8) ile verilir.



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

AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = MB / d = BN / d \quad (3.9)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.10)$$

Eşitlikleri (3.9-10) çıkar. X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark aşağıdaki Eşitlik 3.11 ile verilir.

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (3.11)$$

Kırınımın olabilmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın katlarına eşit olması gerekir. Bu yüzden Eşitlik 3.12 yazılabilir (Erdoğan 2009). Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı Şekil 3.16'da gösterilmiştir.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.12)$$



Şekil 3.16. Çalışmalarımızda kullandığımız XRD cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Cu₂O ve CuO Nanoyapılarının Üretimi için Elektrokimyasal Çalışmalar

Bu tez çalışmasında, yarıiletken Cu₂O ve CuO nanoyapıları elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elektrokimyasal depozisyon potansiyel bölgesi olarak, bulk depozisyon bölgesine gitmeden yüzey sınırlı reaksiyonların gerçekleştiği potansiyel altı 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. Böylece, bulk depozisyon bölgesinde düzensiz, rastgele, yoğun ve yığın halde malzemeler üretilebilirken, UPD potansiyel bölgesinde tabaka-tabaka, atomik seviye kontrollü olarak ince veya daha küçük boyutlarda daha düzenli malzemeler üretilebilmektedir.

Cu₂O ve CuO nanoyapıları, bakır tuzu, elektrolit ve kompleksleştirici içeren bazik sulu ortamdaki, bakırın UPD potansiyel bölgesine uygun depozisyon potansiyelinde, potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi kullanılarak hazırlandı. Mevcut elektrokimyasal türler varlığında bazik ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar, elektrokimyasal olarak Cu₂O ve CuO nanoyapılarını hazırlamak için yaklaşık depozisyon potansiyellerini belirlemek için kullanıldı.

Bazik ortamda bakır, kimyasal olarak kararsızdır ve hidroksiti halinde çöker. Bazik sulu ortamda bakırın kararlı halde tutulabilmesi için uygun bir kompleksleştirici (ligand) yardımıyla kompleks haline getirilmesi gerekir. Bazik çözelti ortamında yapılan çalışmalar, bakırın laktik asit gibi bir kompleksleştirici ile sulu bazik ortamda kararlı halde tutulabileceğini göstermiştir. Bakır, bazik sulu ortamda kararlılık sabiti oldukça yüksek kompleksler oluşturur ve bu durum yüksek kaliteye sahip bakır oksit yarıiletken malzemelerinin bazik ortamdan elektrokimyasal olarak hazırlanmasını olanaklı kılar.

Burada, Cu_2O ve CuO nanoyapıları yüzey sınırlı reaksiyonlar temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlandı.

4.1.1. Cu_2O ve CuO Nanoyapılarının Hazırlanmasında İdeal pH'ın Belirlenmesi

Bakır oksit yarıiletken malzemelerinin elektrokimyasal depozisyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. Yaptığımız çalışmalar sonucunda, bazik ortamda sadece Cu_2O 'nun direk elektrokimyasal depozisyonunun gerçekleştirilebileceği, CuO 'nun ise elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O 'nun belirli bir sıcaklıkta tavlanması sonucu elde edilebileceği görüldü. Asidik ortamda Cu_2O ve CuO 'nun elektrokimyasal depozisyonunu gerçekleştirmek mümkün değildir. Bunun sebebi, asidik ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan malzemelerin yapısına çok büyük miktarlarda bakır metalinin girmesidir. Yani asidik ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan malzeme bakır oksit yarıiletkeninden ziyade bakır metalidir.

Bakır oksit yarıiletken nanoyapıları, bakır tuzu, elektrolit ve kompleksleştirici içeren sulu ortamda, tüm bazik pH'larda elektrokimyasal olarak hazırlanmaya çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda belirgin olarak sadece Cu_2O 'nun pH'sı 8 ile 10 arasında olan bazik sulu ortamlarda elektrokimyasal olarak hazırlanabileceği görüldü. Çözeltilerin pH ayarlamasında NaOH kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında bazik sulu ortamlarda elektrokimyasal olarak hazırlanan malzemelerde Cu_2O harici Cu veya CuO gibi başka bir faza rastlanmamıştır.

Bakır oksit nanoyapılarının pH'sı 8 ile 10 arasında olan bazik sulu ortamlarda elektrokimyasal olarak hazırlanabileceği belirlendikten sonra, bakır oksit yarıiletkenini elektrokimyasal olarak hazırlamak için en ideal pH değeri belirlenmeye çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda, çeşitli karakterizasyon teknikleri eşliğinde en ideal Cu_2O 'nun pH'ı 9,65 olan bazik sulu çözeltilerden tek faz içerecek şekilde hazırlanabildiği görüldü. Elektrokimyasal olarak bakır oksit yarıiletken nanoyapılarını hazırlamak için depozisyon süresi 15 dakika ile sınırlı tutuldu.

4.1.2. Cu_2O ve CuO Nanoyapılarının Hazırlanması için Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi

UV-GB spektroskopisi ve XRD teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, en ideal bakır oksit nanoyapılarının pH'ı 9,65 olan bazik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldüğü için, bu tez kapsamında pH değeri 9,65 olan sulu çözeltiden UPD potansiyel bölgesinde hazırlanan bakır oksit nanoyapılar üzerine yoğunlaştırılmıştır. Çalışmalarımızda pH'ı 9,65 olan bazik sulu çözelti içinde, çalışma elektrotu olarak kullandığımız şeffaf ITO kaplı cam elektrot üzerinde bakırın UPD ve bulk bölgeleri belirlendi. Yaklaşık -200 mV'den daha pozitif potansiyellerde, bakırın UPD'si gerçekleşeceği için depozit edilen bir türün üzerine aynı tür depozit olmaz. Örneğin bakır üzerine bakır depozisyonu söz konusu değildir. Dolayısıyla bu potansiyel bölgesinde homojen ve epitaksiyel bir yapı oluşacaktır. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli, bulk depozisyon başlangıç potansiyeli olan -200 mV'den daha pozitif bir potansiyel değerinde sabit tutulursa Cu ve O, ITO kaplı cam elektrot yüzeyinde tabaka-tabaka atomik düzende büyüyecektir. Böylece bakır oksit yarıiletken nanoyapıları UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak başarıyla hazırlanabilir.

UPD potansiyel bölgesinde bakır ve oksijen atomları, Cu_2O bileşik yarıiletkenini oluşturmak üzere elektrokimyasal reaksiyona girer. Bu durum bazik şartlarda çalışma elektrotu yüzeyinde Cu_2O 'nun elektrokimyasal olarak atomik düzende iki boyutlu bir büyüme yönelimi ve kinetiğiyle büyüdüğünü ifade eder.

Elektrokimyasal olarak bazik sulu çözeltide hazırlanan Cu_2O yarıiletken nanoyapıları daha sonra farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nanoyapılarının sıcaklığın etkisiyle CuO nanoyapılarına dönüştüğü gözlemlendi. Böylece elektrokimyasal temelli metot ile hem Cu_2O hem de CuO nanoyapıları başarıyla hazırlanabilir.

4.2. Bakır Oksit Nanoyapılarının XRD ile Kristal Yapılarının Belirlenmesi

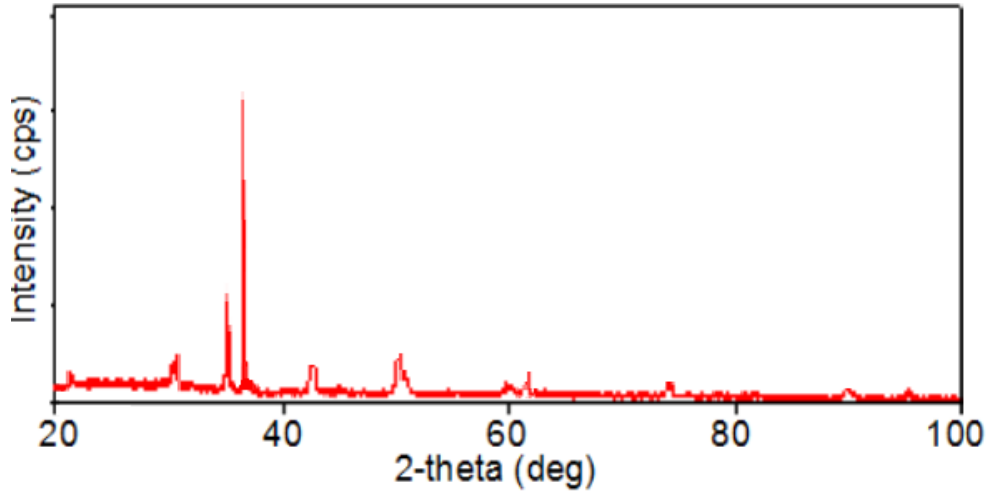
Elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının sahip olduğu kristal yapı ve içeriğindeki fazlar Rietveld destekli XRD yöntemi ile belirlendi. XRD verilerinden elde edilen pikler ITO, Cu₂O ve CuO'ya aittir. Alınan tüm XRD difraktogramlarında çalışma elektrotu olarak kullanılan ITO kaplı cam elektrottan kaynaklanan pikler gözlemlenmiştir.

XRD difraktogramlarında ITO'dan kaynaklanan pikler; yaklaşık 21,5 2 θ derecede gözlenen düzlemler arası mesafe (d) değeri 0,413 nm olan (211) yönelimine ait olan pik, 30,6 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,292 nm olan (222) yönelimine ait olan pik, 35,5 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,253 nm olan (400) yönelimine ait olan pik, 51,0 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,179 nm olan (440) yönelimine ait olan pik ve 60,7 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,153 nm olan (622) yönelimine ait olan piktir.

XRD verilerinde gözlenen Cu₂O'ya ait pikler ise; yaklaşık 36,6 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,246 nm olan (111) yönelimine ait olan pik, 42,5 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,213 nm olan (200) yönelimine ait olan pik, 61,7 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,150 nm olan (220) yönelimine ait olan pik ve 73,9 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,273 nm olan (311) yönelimine ait olan piktir.

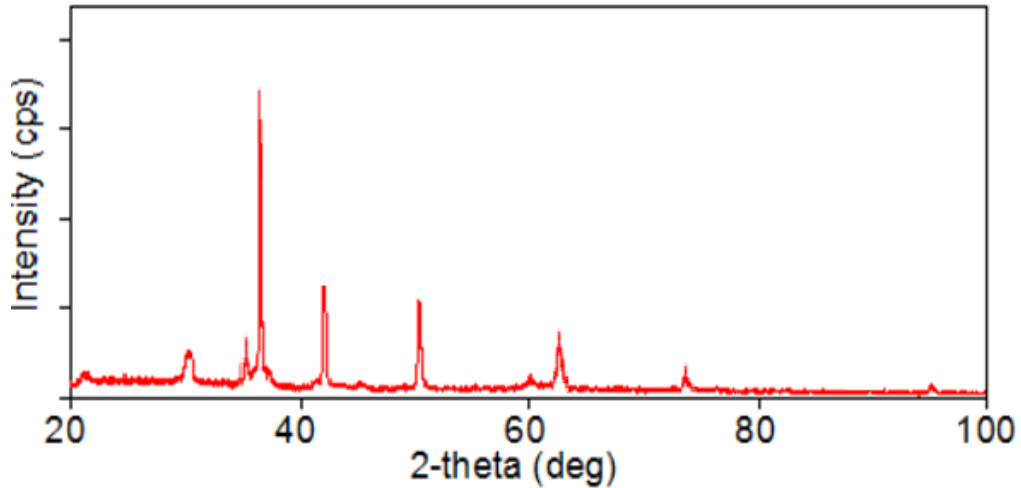
XRD verilerinde gözlenen CuO'ya ait pikler ise; yaklaşık 35,6 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,252 nm olan (002) yönelimine ait olan pik, 35,7 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,251 nm olan (11-1) yönelimine ait olan pik, 38,9 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,231 nm olan (111) yönelimine ait olan pik, 39,2 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,230 nm olan (200) yönelimine ait olan pik, 49,1 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,186 nm olan (20-2) yönelimine ait olan pik, 58,7 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,157 nm olan (202) yönelimine ait olan pik, 61,9 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,150 nm olan (11-3) yönelimine ait olan pik ve 66,1 2 θ derecede gözlenen d değeri 0,141 nm olan (022) yönelimine ait olan piktir.

Herhangi bir tavlama sıcaklığına maruz bırakılmadan ITO kaplı cam elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan UPD potansiyel bölgesinde hazırlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarına ait XRD difraktogramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu difraktogram analiz edildiğinde çalışma elektrotundan kaynaklanan piklerin haricinde yapıda sadece Cu_2O olduğu gözlenmiştir. Cu ya da CuO gibi başka bir faza rastlanmamıştır. Bu sonuç Cu_2O yarıiletken nanoyapılarının elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan doğrudan hazırlanabileceğini gösterir.



Şekil 4.1. Elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan hazırlanan malzemelere ait XRD difraktogramı

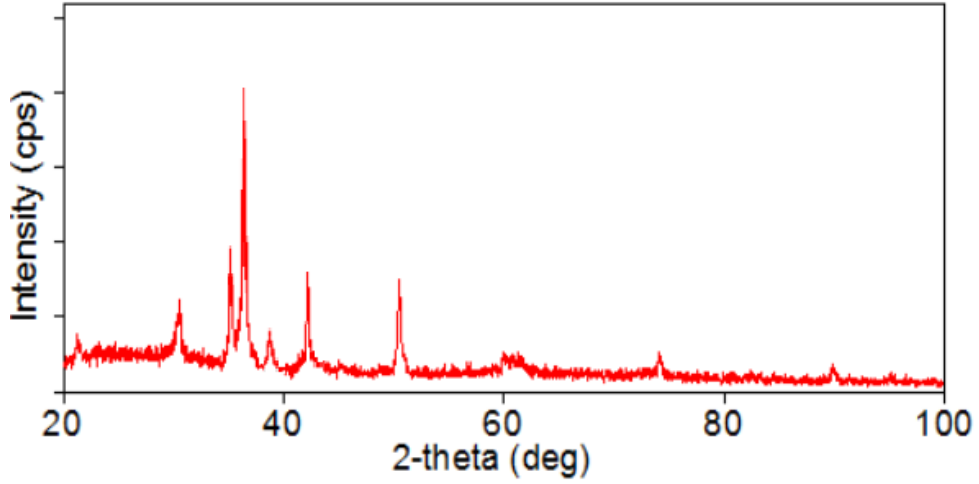
Elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamda hazırlanan bakır oksit nanoyapıların 50 °C’den başlanarak 225 °C tavlama sıcaklığına kadar 1 saat süreyle sıcaklığa maruz bırakılmaları sonucu elde edilen malzemelerin XRD difraktogramları yapıda sadece Cu_2O bulunduğunu başka herhangi bir fazın bulunmadığını göstermiştir. ITO kaplı cam elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan hazırlanarak 1 saat boyunca 225 °C’de tavlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarına ait XRD difraktogramı Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu difraktogram analiz edildiğinde yapıda sadece Cu_2O olduğu gözlenmiştir. Cu ya da CuO gibi başka bir faza rastlanmamıştır. Bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamda hazırlandıktan sonra 225 °C’ye kadar gerçekleştirilen tavlama işlemleri sonucunda yapıda sadece Cu_2O fazının olduğu görülmüştür.



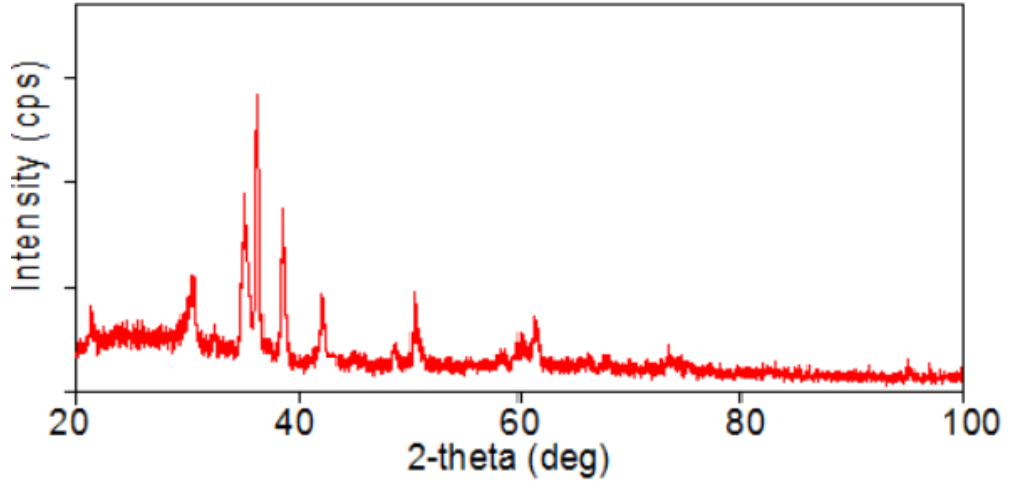
Şekil 4.2. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 225 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı

Bazık sulu ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksit malzemelerinin 1 saat boyunca 250 °C’de tavllanması sonucu elde edilen XRD verisi Şekil 4.3’te gösterilmiştir. Bu difraktogram analiz edildiğinde yapıda Cu_2O fazının yanı sıra CuO fazının da oluşmaya başladığı görülmüştür. Bu sonuç, bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının elektrokimyasal olarak bazık sulu ortamda hazırlandıktan sonra 250 °C’de gerçekleştirilen tavlama işlemi sonucunda yapıda ağırlıklı olarak Cu_2O fazının ve düşük miktarlarda CuO fazının olduğunu gösterir.

Elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksit malzemelerinin 1 saat boyunca 275 °C’de tavllanması sonucu elde edilen XRD verisi Şekil 4.4’te gösterilmiştir. Bu difraktogram analiz edildiğinde yapıda hem Cu_2O hem de CuO fazının bulunduğu görülmüştür. Bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının elektrokimyasal olarak bazık sulu ortamda hazırlandıktan sonra 275 °C’de gerçekleştirilen tavlama işlemi sonucunda Cu_2O fazının azaldığı ve CuO fazının ise arttığı gözlemlenmiştir.

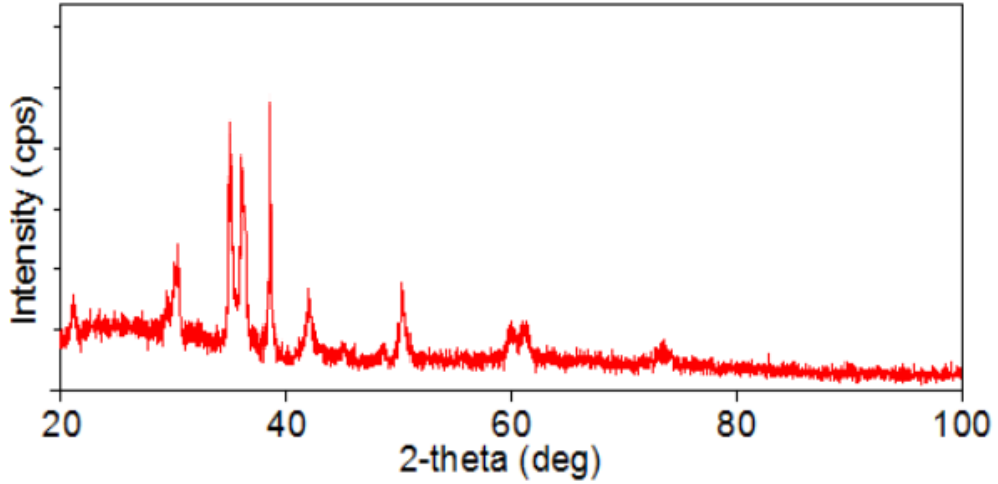


Şekil 4.3. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 250 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı

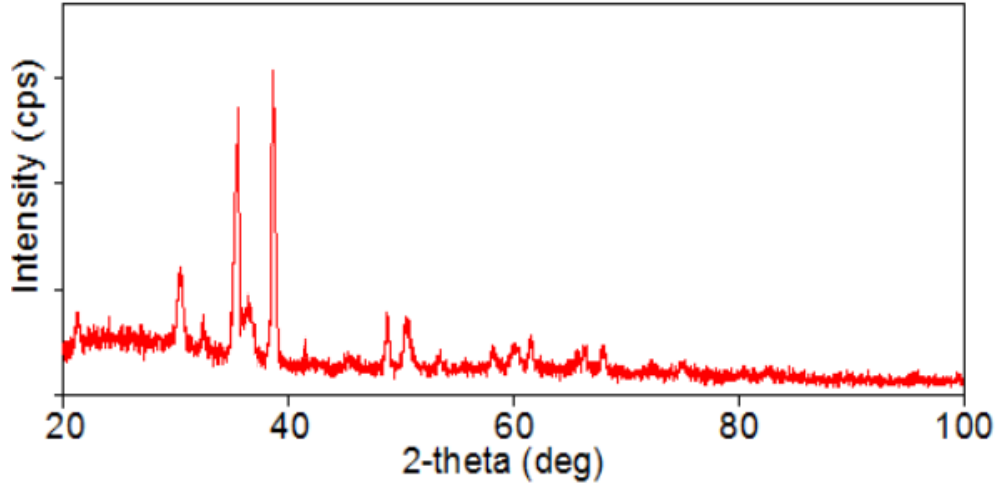


Şekil 4.4. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 275 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı

ITO kaplı cam elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan UPD potansiyel bölgesinde hazırlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının 1 saat boyunca 300 ve 325 °C’de tavlama sonucu elde edilen XRD verileri, sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Bu difraktogramlar analiz edildiğinde yapıda hem Cu_2O hem de CuO fazının bulunduğu görülmüştür. Bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra 325 °C’ye kadar gerçekleştirilen tavlama işlemi sonucunda Cu_2O fazının giderek azaldığı ve CuO fazının ise giderek arttığı gözlemlenmiştir.

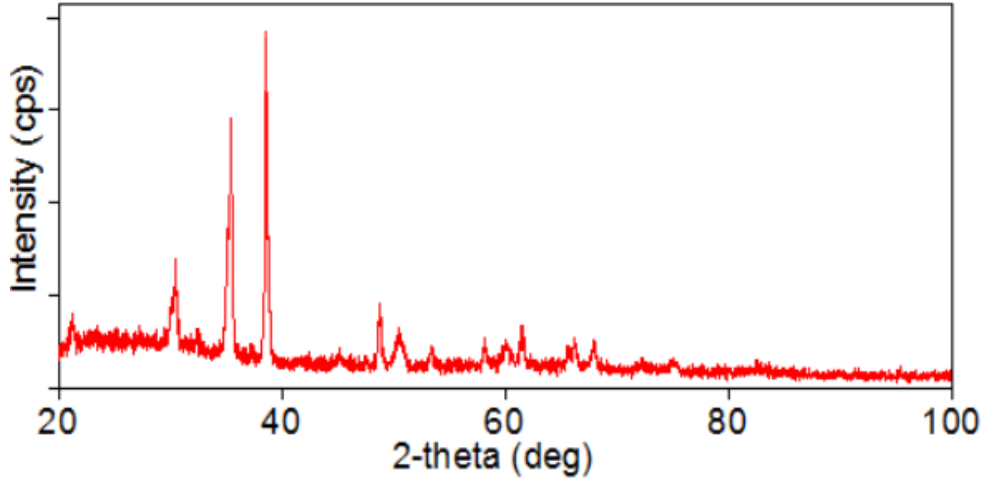


Şekil 4.5. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 300 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı



Şekil 4.6. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 325 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı

Elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksit nanoyapıların 350 °C ve üzeri tavlama sıcaklığında 1 saat süreyle sıcaklığa maruz bırakılması sonucu elde edilen malzemelerin XRD difraktogramları, yapıda sadece CuO bulunduğunu başka herhangi bir fazın bulunmadığını göstermiştir. ITO kaplı cam elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan hazırlanarak 350 °C’de tavlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarına ait XRD difraktogramı Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu difraktogram analiz edildiğinde yapıda sadece CuO olduğu gözlenmiştir. Yapıda başka bir faza rastlanmamıştır. Bu sonuç, bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamda hazırlandıktan sonra 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işlemleri sonucunda yapıda sadece CuO fazının olduğu göstermiştir.

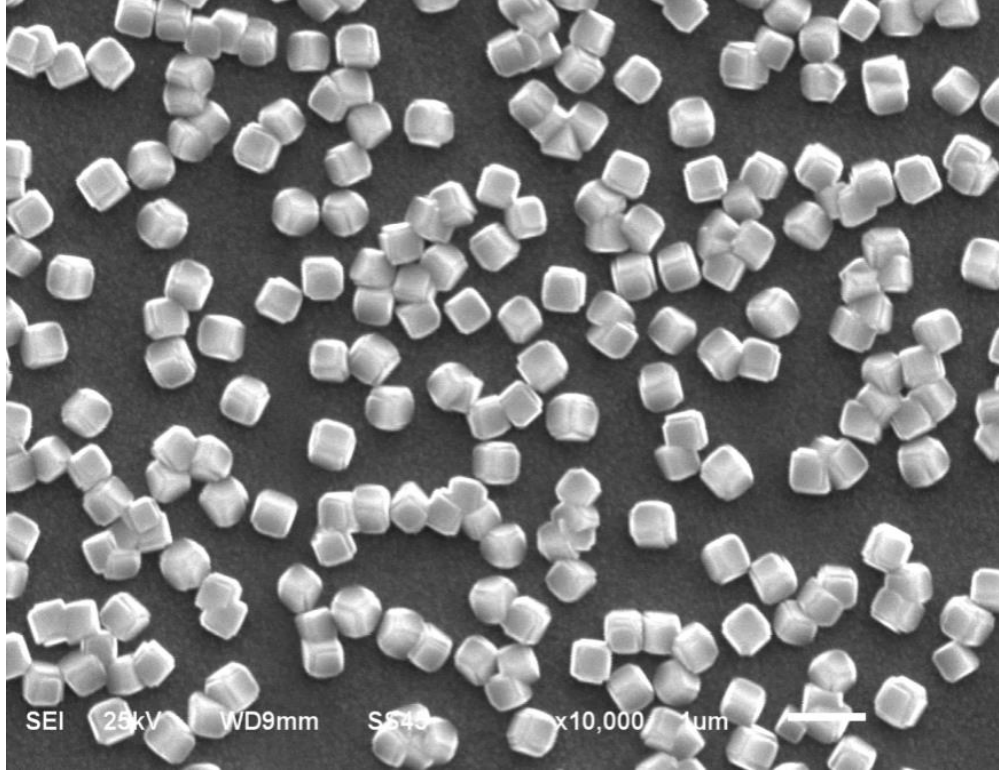


Şekil 4.7. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 350 °C’de tavlanan malzemelere ait XRD difraktogramı

Tüm XRD verileri dikkate alındığında, herhangi bir tavlama sıcaklığına maruz bırakılmadan ITO kaplı cam elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan malzemelerde sadece Cu_2O fazı olduğu, 225 °C’ye kadar yapılan tavlama işlemleri sonucu yapıda yine sadece Cu_2O fazı olduğu, 250 °C’de yapılan tavlama işlemleri sonucu yapıda hem Cu_2O hem de CuO fazının bulunduğu, 250 °C’den 325 °C’ye kadar yapılan tavlama işlemleri sonucu Cu_2O fazının giderek azaldığı ve CuO fazının ise giderek arttığı ve 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işlemleri sonucunda malzemede sadece CuO fazının olduğu söylenebilir.

4.3. Bakır Oksit Nanoyapılarının SEM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

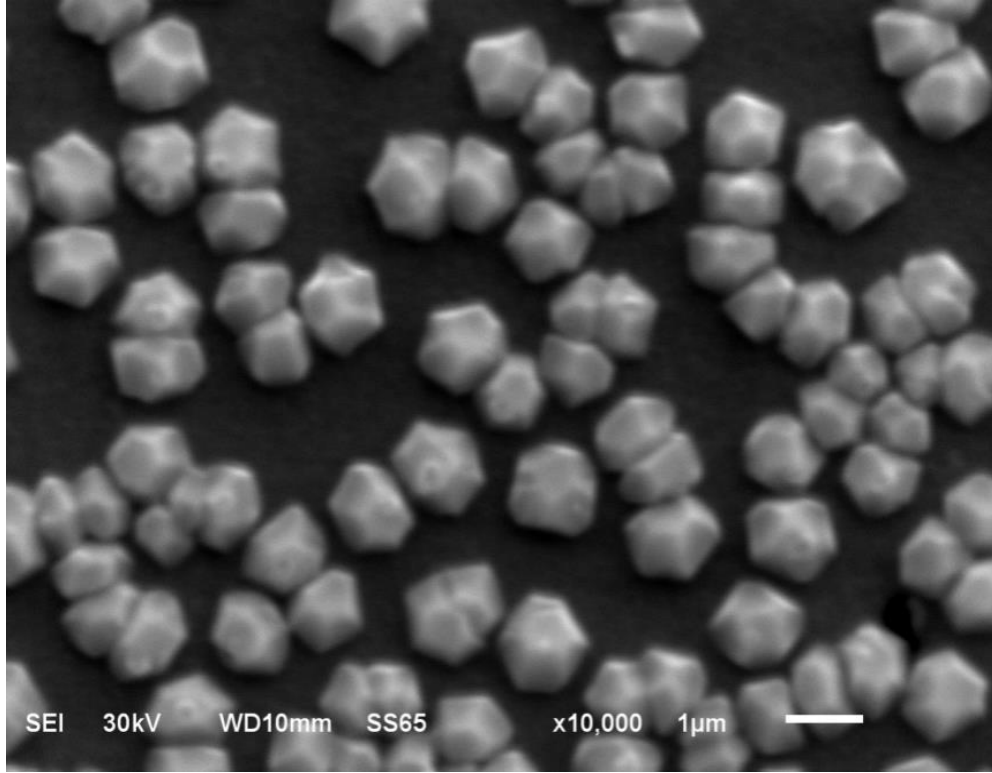
ITO kaplı cam çalışma elektrotu yüzeyinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan hazırlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının herhangi bir tavlama sıcaklığına maruz bırakılmadan alınan SEM görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir. UPD temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının küp biçimli olduğu görülmektedir. Burada, yaklaşık 500 nm genişliğe sahip nanoküplerin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı görülür.



Şekil 4.8. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan malzemelere ait SEM görüntüsü

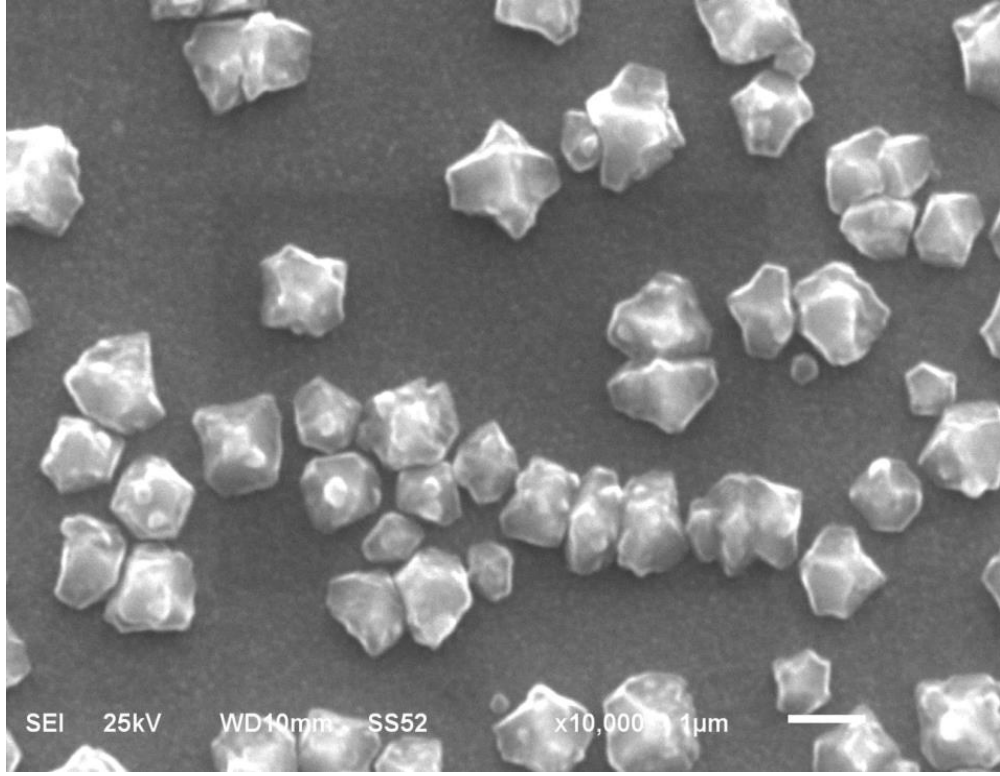
Şekil 4.9, bazik çözeltiden ITO kaplı cam yüzeyinde elektrodepozisyon sonucu hazırlanarak 250 °C’de tavlanan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının morfolojisini gösteren SEM görüntüsüdür. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte boyutları büyüyen, yüzey sayısı artan ve sayıları azalan, ortalama 800 nm çapa sahip nanoyapıların homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı gözlenmektedir.

Şekil 4.10’daki SEM görüntüleri, artan sıcaklık ile birlikte malzemelerin ihtiva ettiği kristal boyutunun arttığının ve kristal biçiminin değiştiğinin ifadesidir. Bazik sulu çözeltiden elektrodepozit edilerek 275 °C’de tavlanan bakır oksit nanoyapılarına ait SEM görüntüleri biçimleri oldukça değişmiş nanokristallerin boyutlarının ortalama 1000 nm olduğunu gösterir (Şekil 4.10.a). Elektrokimyasal yöntemle hazırlandıktan sonra 300 °C’de tavlanan bakır oksit nanoyapılarına ait SEM görüntüleri, biçimleri oldukça değişerek çiçek görüntüsüne benzemeye başlayan nanokristallerin boyutlarının ortalama 1200 nm olduğunu gösterir (Şekil 4.10.b).

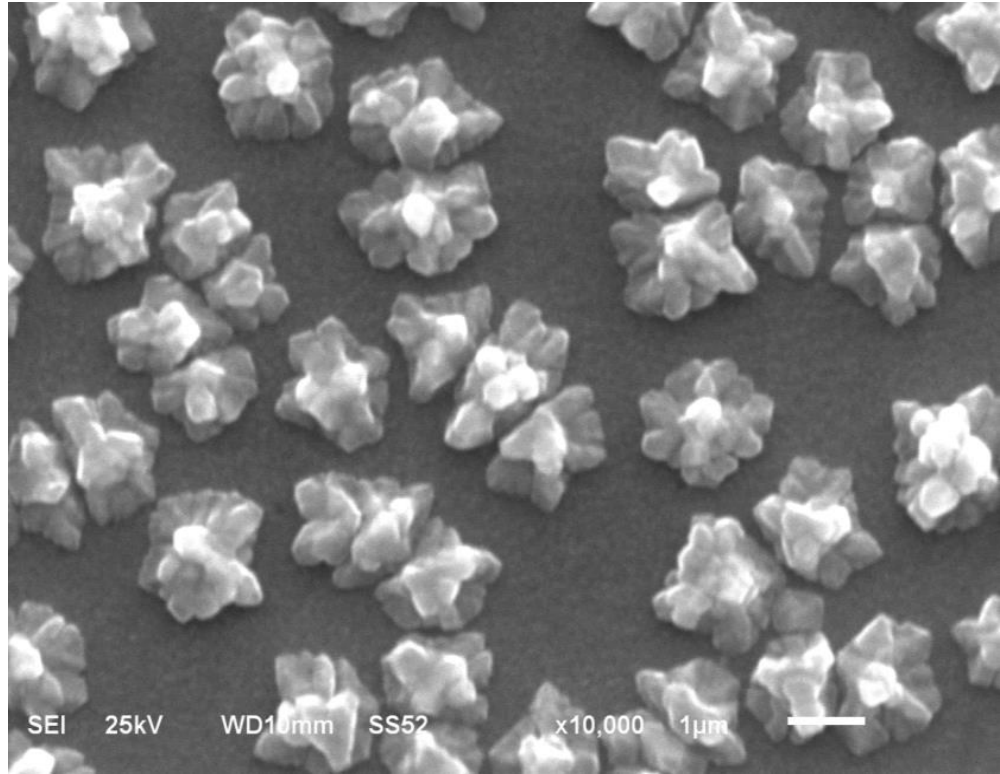


Şekil 4.9. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak 250 °C’de tavlanan malzemelere ait SEM görüntüsü

Bazik sulu çözeltiden ITO kaplı cam yüzeyine depozit edilerek 325 °C’de tavlanan bakır oksit nanoyapılarının SEM görüntüsü Şekil 4.11.a’da verilmiştir. Burada, yaklaşık 1350 nm genişliğe sahip nanoçiçeklerin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı görülür. Artan sıcaklıkla birlikte nanoyapıların boyutları da artmaktadır. Şekil 4.11.b, bazik çözeltiden elektrodepozisyon sonucu hazırlanarak edilerek 350 °C’de tavlanan bakır oksit nanoçiçeklerinin morfolojisini gösteren SEM görüntüsüdür. Artan sıcaklık ile birlikte boyutları büyüyen ve sayıları azalan, ortalama 1500 nm çapa sahip bakır oksit nanoçiçeklerinin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı gözlenmektedir.

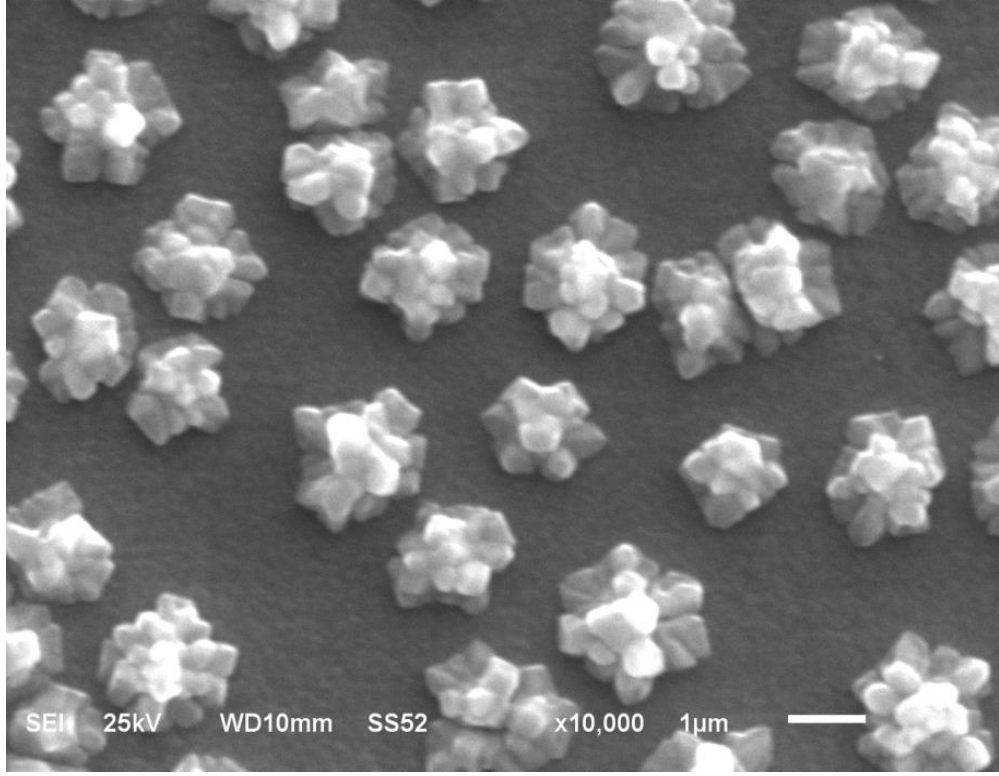


(a)

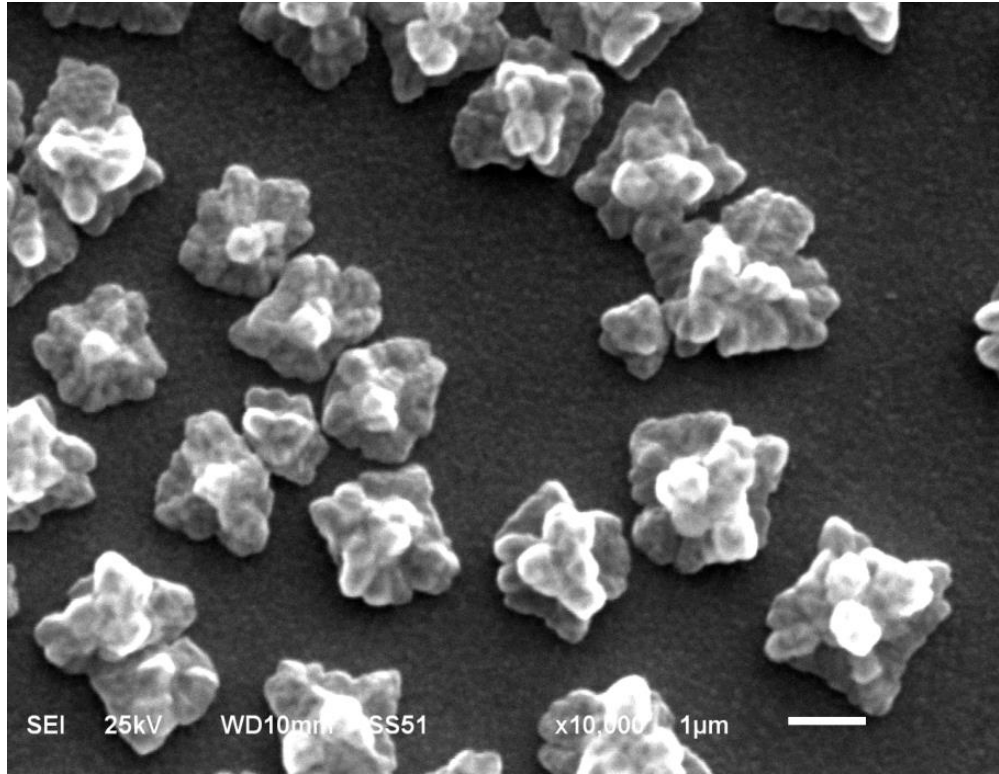


(b)

Şekil 4.10. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak (a) 275, (b) 300 °C'de tavlanan malzemelere ait SEM görüntüleri



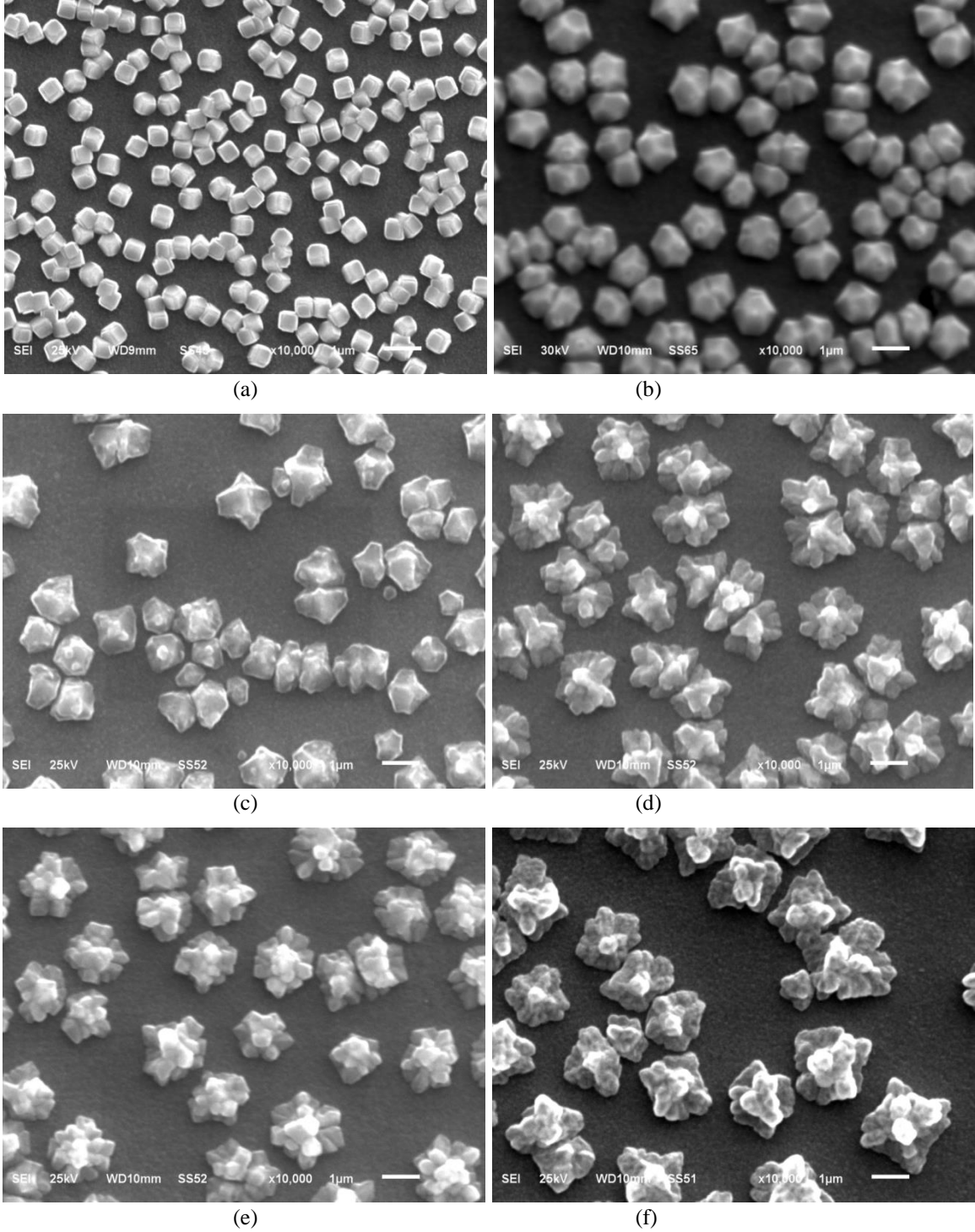
(a)



(b)

Şekil 4.11. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanarak (a) 325, (b) 350 °C'de tavlanan malzemelere ait SEM görüntüleri

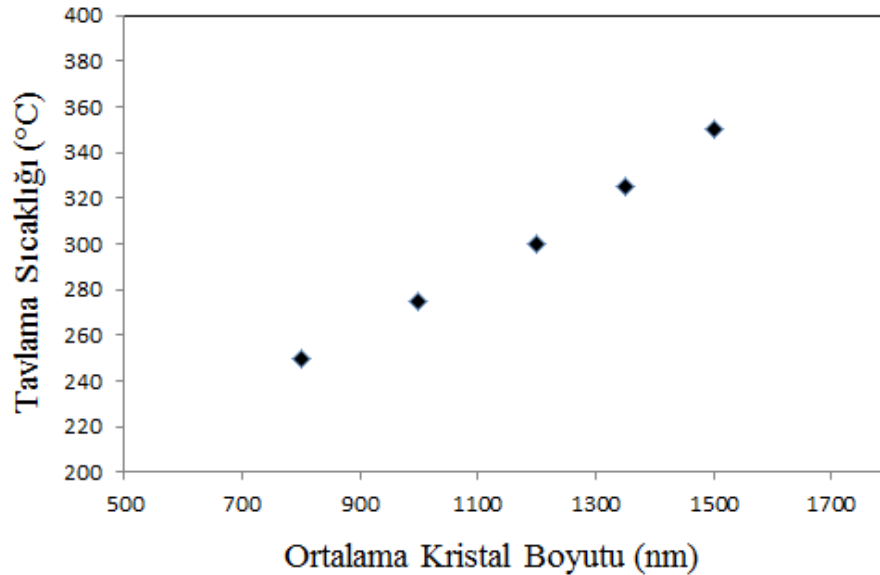
Bazık sulu çözeltilerden UPD bölgesinde ITO kaplı cam çalışma elektrotu yüzeyinde elektrokimyasal olarak hazırlanarak herhangi bir tavlama işlemi olmaksızın ve tavlama sıcaklığı 250, 275, 300, 325 ve 350 °C olan bakır oksit nanoyapılarının karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanıp (a) herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan, (b) 250, (c) 275, (d) 300, (e) 325 ve (f) 350 °C'de tavlانarak üretilen malzemelere ait SEM görüntüleri

Şekil 4.12'den tavlama işlemi yapılarak artan sıcaklıkla birlikte, başlangıçta küp şeklinde olan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının şekillerinin değişmeye başladığı ve giderek çiçek biçimli kristallere dönüştüğü görülmektedir. Tüm SEM görüntülerinin 10000 büyütme ile alındığı göz önüne alındığında, artan tavlama sıcaklığıyla birlikte kristallerin boyutlarının arttığı ve birim alandaki kristal sayısının azaldığı, ayrıca kullanılan UPD temelli elektrokimyasal yöntemin bir sonucu olarak yüzeydeki kristallerin yüzeye homojen bir şekilde düzenli olarak dağıldığı görülmektedir.

Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak bakır oksit kristal boyutlarının değişimi, Şekil 4.13'te boyuta (nm) karşı tavlama sıcaklığının (°C) grafik edilmesiyle incelenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça elde edilen bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının boyutları artmıştır. Herhangi bir tavlama işlemi uygulanmadan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kristallerin boyutları ortalama 500 nm iken tavlama işlemi uygulandığında tavlama sıcaklığı 250, 275, 300, 325 ve 350 °C olan bakır oksit yapılarının boyutları sırasıyla, ortalama olarak 800, 1000, 1200, 1350 ve 1500 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, boyut ile tavlama sıcaklığı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu açıkça göstermektedir.

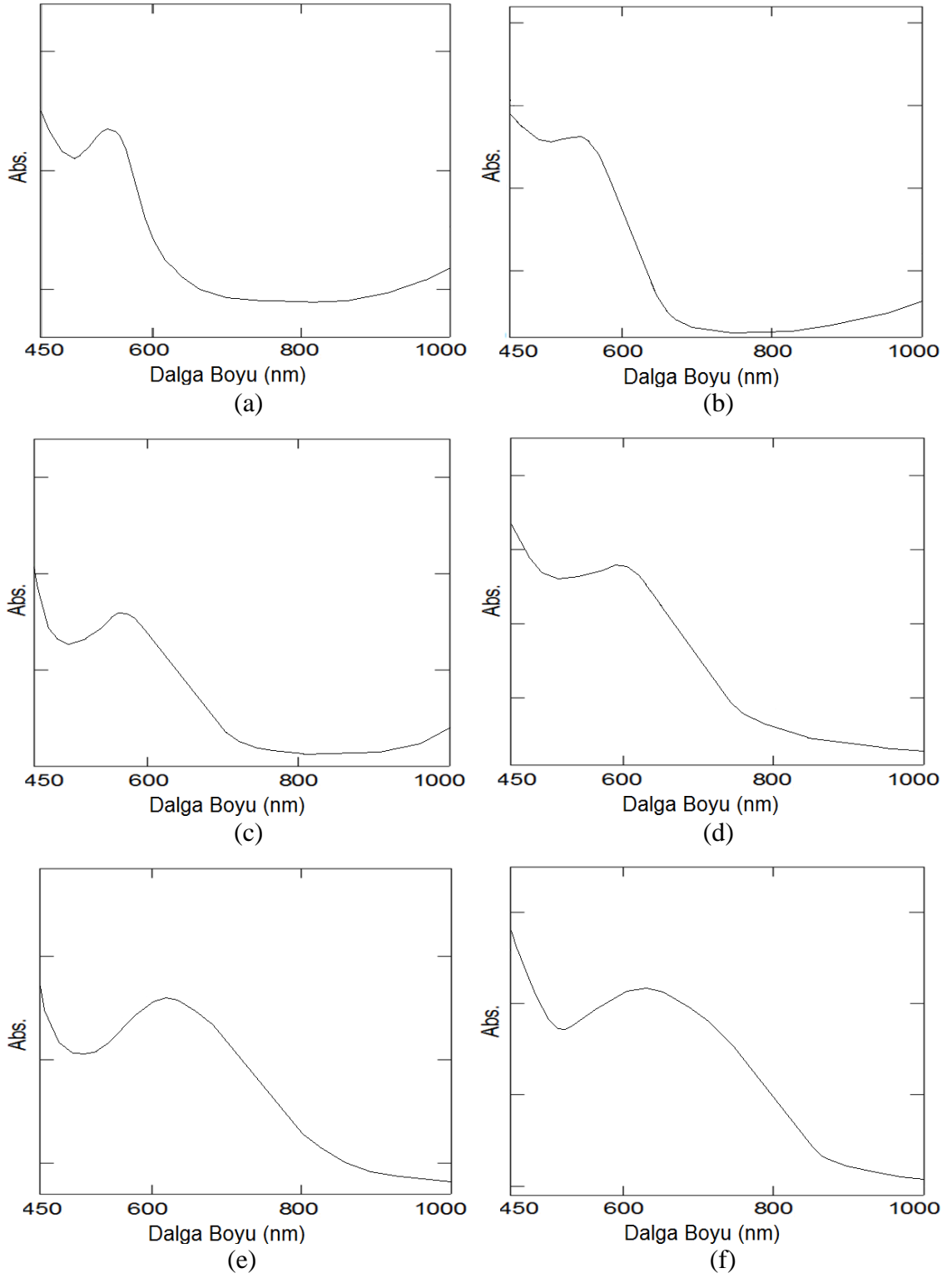


Şekil 4.13. Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak bakır oksit nanoyapılarının boyutlarının değişimi

4.4. Nanoyapıların Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi

Bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının optik özellikleri UV-GB-NIR spektroskopi ölçümleri ile belirlendi. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının tavlama yapılmadan önce ve değişik sıcaklıklarda yapılan tavlama işleminden sonra absorbans ölçümleri alındı. Cu_2O için literatürde en yaygın tanımlanan absorbans başlangıç (absorbans kenar) değeri yaklaşık 590 nm'dir. CuO için ise literatürde en yaygın tanımlanan absorbans başlangıç değeri yaklaşık 880 nm'dir.

Şekil 4.14, 450-1000 nm dalga boyu aralığında alınan bileşik yarıiletken bakır oksite ait absorpsiyon spektrumlarıdır. Elektrokimyasal yöntemle ITO kaplı cam üzerinde hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının tavlama yapılmadan (Şekil 4.14.a) ve 250, 275, 300, 325, 350 °C'de tavlama işlemi yapıldıktan sonra (Şekil 4.14.b-f) alınan absorpsiyon spektrumlarında çok açık bir kayma gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal metotla hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan absorbans spektrumu alınan numunelerin absorbans başlangıç değeri yaklaşık olarak 590 nm'dir (Şekil 4.14.a). Bu değer literatürdeki değerler ile oldukça uyumludur ve hazırlanan yapının Cu_2O olduğunun ispatıdır. Hazırlandıktan sonra 250, 275, 300, 325 ve 350 °C'de tavlama işlemi yapıldıktan sonra absorbans spektrumu alınan numunelerin absorbans başlangıç değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 640, 695, 745, 795 ve 855 nm'dir (Şekil 4.14.b-f). 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapıldıktan sonra absorbans spektrumu alınan numunelerin absorbans başlangıç değerleri yaklaşık 855 nm olup bu değer, literatürdeki değerler ile oldukça uyumludur ve 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapıldıktan sonra hazırlanan yapının CuO olduğunun ispatıdır. Artan tavlama sıcaklığıyla hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının absorbans başlangıç değerleri daha yüksek dalga boylu ve daha düşük enerjili bölgeye kaymıştır.



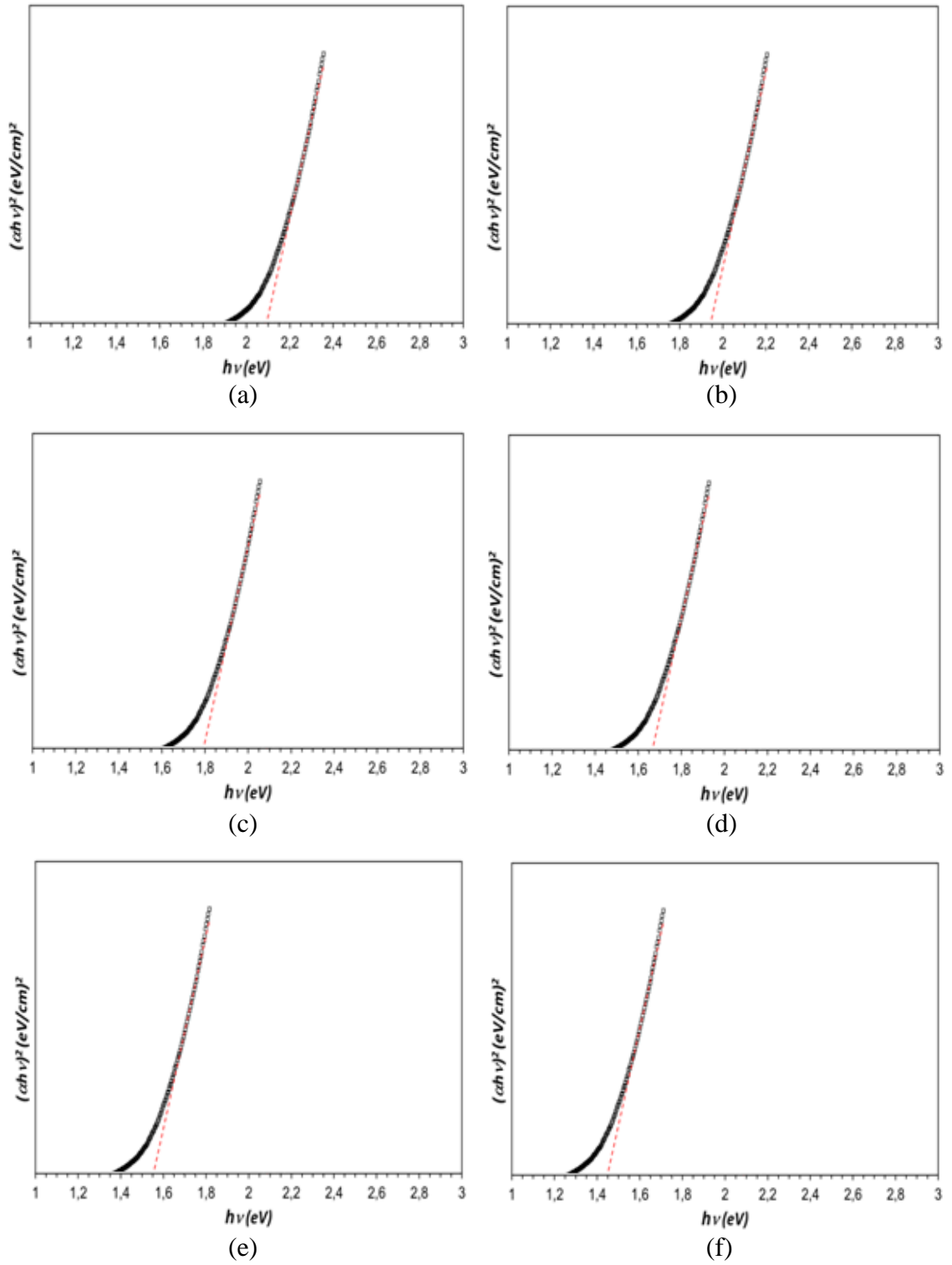
Şekil 4.14. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının (a) tavlama yapılmadan, (b) 250, (c) 275, (d) 300, (e) 325 ve (f) 350 °C'de tavlama işleminden sonra alınan absorpsiyon spektrumları

Cu₂O için literatürde en yaygın tanımlanan bant aralığı enerjisi (E_g) yaklaşık 2,1 eV'dir. CuO için ise literatürde en yaygın tanımlanan bant aralığı enerjisi yaklaşık 1,4 eV'dir. Bazı sulu ortamda elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ve tavlama işlemine maruz bırakılan yarıiletken malzemelerin alınan absorpsiyon spektrumlarından yola çıkarak $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye karşı grafik edilerek bakır oksit yarıiletkenlerinin bant aralığı enerjisi belirlendi.

Şekil 4.15, elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksit yapıları için değişik tavlama sıcaklıklarından sonra alınan absorpsiyon spektrumlarından yola çıkarak $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye karşı grafik edilmesiyle oluşturulan eğrilerdir. Elektrokimyasal yöntemle ITO kaplı cam üzerinde hazırlanan bakır oksit nano yapılarının tavlama yapılmadan (Şekil 4.15.a) ve 250, 275, 300, 325, 350 °C'de tavlama işlemi yapıldıktan sonra (Şekil 4.15.b-f) belirlenen bant aralığı enerjilerinde çok açık bir kayma gözlemlenmiştir.

Hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemi yapılmayan numunelerin belirlenen bant aralığı enerjisi yaklaşık olarak 2,1 eV'tur (Şekil 4.15.a). Bu değer literatürdeki değerler ile oldukça uyumludur ve hazırlanan yapının Cu₂O olduğunun ispatıdır. 250, 275, 300, 325 ve 350 °C'de tavlama işlemi yapılan numunelerin bant aralığı enerjileri sırasıyla yaklaşık olarak 1,94, 1,79, 1,67, 1,56 ve 1,45 eV'dir (Şekil 4.15.b-f). 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılan numunelerin bant aralığı enerji değerleri yaklaşık 1,45 eV olup bu değer, literatürdeki değerler ile oldukça uyumludur ve 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapıldıktan sonra hazırlanan yapının CuO olduğunun ispatıdır.

Artan tavlama sıcaklığıyla hazırlanan bakır oksit nano yapılarının bant aralığı enerjileri daha düşük enerjili bölgeye yani kırmızıya kaymıştır. Bakır oksit nano yapılarının tavlama sıcaklığı, bant aralığı enerjileriyle ters orantılı, absorpsiyon dalga boyları ile doğru orantılı olarak değişir. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak sadece iki element (bakır ve oksijen) içeren yarıiletken malzeme ile farklı optik özelliklere, birçok farklı yarıiletkenin bant aralığı enerjisine sahip olan malzemeler üretilebilir.



Şekil 4.15. (a) Tavlama yapılmadan, (b) 250, (c) 275, (d) 300, (e) 325 ve (f) 350 °C’de tavlama işleminden sonra numunelerin bant aralığı enerji değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması ile farklı optik, yapısal ve morfolojik özelliklere sahip yarıiletken bakır oksit nanoyapıları UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elektrodepozisyon sonucunda bulk depozisyon bölgesindeki 3 boyutlu büyüme yönelimi ve kinetiğinin aksine, UPD bölgesinde 2 boyutlu bir büyüme yönelimi ve kinetiği söz konusudur. Böylece, elektrokimyasal olarak tabaka-tabaka, atomik seviye kontrollü olarak ince veya daha küçük boyutlarda daha düzenli malzemeler üretilebilir. Elektrokimyasal olarak bazik sulu çözeltide hazırlanan Cu_2O yarıiletken nanoyapıları daha sonra farklı tavlama sıcaklıklarına maruz bırakılarak meydana gelen yapılar ve faz değişim olayları incelendi. Elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nanoyapılarının sıcaklığın etkisiyle CuO nanoyapılarına dönüştüğü gözlemlendi. Böylece elektrokimyasal temelli metot ile hem Cu_2O hem de CuO nanoyapıları başarıyla hazırlanabilir.

Herhangi bir tavlama sıcaklığına maruz bırakılmadan ITO kaplı cam elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak bazik sulu ortamdan malzemelerde sadece Cu_2O fazı olduğu, 225 °C'ye kadar yapılan tavlama işlemleri sonucu yapıda yine sadece Cu_2O fazı olduğu, 250 °C'de yapılan tavlama işlemleri sonucu yapıda hem Cu_2O hem de CuO fazının bulunduğu, 250 °C'den 325 °C'ye kadar yapılan tavlama işlemleri sonucu Cu_2O fazının giderek azaldığı ve CuO fazının ise giderek arttığı ve 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işlemleri sonucunda malzemedeki sadece CuO fazının olduğu söylenebilir.

Tavlama işlemi yapılarak artan sıcaklıkla birlikte, başlangıçta küp şeklinde olan bakır oksit yarıiletken nanoyapılarının şekillerinin değişmeye başladığı ve giderek çiçek biçimli kristallere dönüştüğü görülmüştür. Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte kristallerin boyutlarının arttığı ve birim alandaki kristal sayısının azaldığı, ayrıca kullanılan UPD temelli elektrokimyasal yöntemin bir sonucu olarak yüzeydeki kristallerin yüzeye

homojen bir şekilde düzenli olarak dağıldığı görülmektedir. Herhangi bir tavlama işlemi uygulanmadan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kristallerin boyutları ortalama 500 nm iken tavlama işlemi uygulandığında tavlama sıcaklığı 250, 275, 300, 325 ve 350 °C olan bakır oksit yapılarının boyutları sırasıyla, ortalama olarak 800, 1000, 1200, 1350 ve 1500 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, boyut ile tavlama sıcaklığı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu açıkça göstermektedir.

Hazırlandıktan sonra herhangi bir tavlama işlemi yapılmadan absorbands spektrumu alınan numunelerin absorbands başlangıç değeri yaklaşık olarak 590 nm'dir ve bu durum hazırlanan yapının Cu₂O olduğunun ispatıdır. Hazırlandıktan sonra 250, 275, 300, 325 ve 350 °C'de tavlama işlemi yapıldıktan sonra absorbands spektrumu alınan numunelerin absorbands başlangıç değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 640, 695, 745, 795 ve 855 nm'dir. 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapıldıktan sonra absorbands spektrumu alınan numunelerin absorbands başlangıç değerleri yaklaşık 855 nm olup bu durum hazırlanan yapının CuO olduğunun ispatıdır. Artan tavlama sıcaklığıyla hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının absorbands başlangıç değerleri daha yüksek dalga boylu ve daha düşük enerjili bölgeye kaymıştır.

Tavlama işlemi yapılmayan numunelerin belirlenen bant aralığı enerjisi yaklaşık olarak 2,1 eV'tur. 250, 275, 300, 325 ve 350 °C'de tavlama işlemi yapılan numunelerin bant aralığı enerjileri sırasıyla yaklaşık olarak 1,94, 1,79, 1,67, 1,56 ve 1,45 eV'tur. 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılan numunelerin bant aralığı enerji değerleri yaklaşık 1,45 eV'dir. Bu değerler hazırlanan yapıların bakır oksit olduğunu ifade eder. Tavlama sıcaklığının artmasıyla hazırlanan bakır oksit nanoyapılarının bant aralığı enerjileri daha düşük enerjili bölgeye yani kırmızıya kaymıştır.

Bakır oksit nanoyapılarının tavlama sıcaklığı, bant aralığı enerjileriyle ters orantılı, absorpsiyon dalga boyları ile doğru orantılı olarak değişir. Bu sonuçlar ışığında, elektrokimyasal yöntem kullanılarak sadece iki element (bakır ve oksijen) içeren yarıiletken malzeme ile farklı optik, yapısal ve morfolojik özelliklere, birçok farklı yarıiletkenin bant aralığı enerjisine sahip olan malzemeler üretilebilir. Bu durumda teknolojik açıdan büyük bir öneme sahip olan bakır oksit yarıiletkenleri mevcut kullanım alanlarından çok daha fazla alanlarda uygulama sahası bulabilir.

KAYNAKLAR

Aksoy, M., "InSe and InSe:Zn Yarıiletkenlerin Bridgman/Stockbarger Tekniğiyle Büyütülmesi ve Yapısal Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 20-24, 2014.

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.

Altınçekiç, T., "Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.

Bozkurt, G., "Farklı Reaktantlar İle Nano Boyutta CuO Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 1-6, 2013.

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.

Chen, J.T., Zhang, F., Wang, J., Zhang, G.A., Miao, B.B., Fan, X.Y., Yan, D., Yan, P.X., "CuO Nanowires Synthesized by Thermal Oxidation Route", Journal of Alloys and Compounds, 454: 268-273, 2008.

Chowdhury, A., Bijalwan, PK., Sahu. RK., " Investigations on the role of alkali to obtain modulateddefect concentrations for Cu₂O thin films", Applied Surface Science, 289: 430-436, 2014.

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., “Modifiye edilen EC-ALE (Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi) Yöntemi İle Aynı Çözeltiden ZnS’ün Sentezi ve Karakterizasyonu ”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 50, 2004.

Erdoğan İ.Y., Demir U., “Orientation-controlled synthesis and characterization of Bi₂Te₃ nanofilms, and nanowires via electrochemical co-deposition”, *Electrochimica Acta*, 56: 2385-2393, 2011.

Erdoğan, İ.Y., Demir, U., “One-step electrochemical preparation of the ternary (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ thin films on Au(111): Composition-dependent growth and characterization studies”, *Electrochimica Acta*, 55: 6402-6407, 2010.

Erdoğan, İ.Y., Demir, U., “Synthesis and characterization of Sb₂Te₃ nanofilms via electrochemical co-deposition method”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633: 253-258, 2009.

Erdoğan, İ.Y., “İkili ve Üçlü Bileşik Yarıiletken Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Bi₂Se₃, ve (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ 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., 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.

Fung, K.Z., Liao, C.L., Chang, S.T., Leu, I.C., Lee, Y.H., “The electrochemical capacities and cycle retention of electrochemically deposited Cu₂O thin film toward lithium”, *ScienceDirect*, 50: 553-559, 2004.

Gençer, Ö., “Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.

Goodridge, F., King, C. J. H., *Technique of Electroorganic Synthesis, Part 1*, Weinberg, N. L., Ed., Wiley, NewYork, 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 katkodou*, *Chem. Listy*, 16, 256, 1922.

Karamanav, M., “Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri”, Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 8-9, 13-15, 2007.

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.

Kelsall, R.W., Hamley, I.W., Geoghegan, M., “Nanoscale Science and Technology”, John Wiley & Sons Ltd, 473p, England. 2005.

Kim, S.S., Park, J.Y., Choi, S-W., “Growth behavior and sensing properties of nanograins in CuO nanofibers”, *Chemical Engineering Journal*, 172:550-556,2011.

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

Krishnan, S., Haseeb, A.S.M.A., Johan, M.R., “Low dimensional CuO nanocomposites synthesis by pulsed wire explosion and their crystal growth mechanism”, *ScienceDirect*, 40: 9907-9916, 2014.

Lai, G., Wu, Y., Lin, L., Qu, Y., Lai, F., “Low resistivity of N-doped Cu₂O thin films deposited by rf-magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, 285P: 755-758, 2013.

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, B.S., Akimoto, K., Shen, A., “Growth of Cu₂O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer”, *Journal of Crystal Growth*, 311: 1102-1105, 2009.

Li, F., Fan, G., “Effect of sodium borohydride on growth process of controlled flower-like nanostructured Cu₂O/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-Cu₂O thin film electrochemically deposited onto copper substrate”, *Applied Surface Science*, 301: 369-377, 2014.

Lu, P., Fu, M., Long, H., Wang, K., Yang, G., “Third order optical susceptibilities of the Cu₂O thin film”, *Thin Solid Films*, 519: 6557-6560, 2011.

Mahalingam, T., Chitra, J.S.P., Chu, J.P., Velumani, S., Sebastian, P.J., “Structural and annealing studies of potentiostatically deposited Cu₂O 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 Cu₂O thin films”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70: 277-286, 2011.

Mayer, J. W., Feldman, L.C., TU, K-N., “Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists”, Mavmillan Pub. Comp: New York, 1992.

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.

Ocko, B. M., Wang, J. X. and Wandlowski, T., *Phys. Rev. Lett.*, 79-1511, 1997.

Osaka, T. and Homma, T., *The electrochemical society interface*, 42, 1995.

Öznülüer, 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.

Öznülüer, 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 Cu₂O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism”, *ScienceDirect*, 76: 207-212, 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.

Ratner, M., Ratner, D., “Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea”, Prentice Hall, 208p, USA. 2002.

Ryu, H., Kim, T.G., Oh, H., Lee, W.J., “The study of post annealing effect on Cu₂O thin-films by electrochemical deposition for photoelectrochemical applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 612: 74-79, 2014.

Sasagawa, M., Nosaka, Y., “The effect of chelating reagents on the layer-by-layer formation of CdS films in the electroless and electrochemical deposition processes”, *Electrochimica Acta*, 48: 483–488, 2003.

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 Cu₂O 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.

Stickney, J.L., Gregory, B.W., *Journal of Electroanalytical Chem.* 300: 543-561, 1991.

Subramanian, P, S., “Computational Chemistry: Reviews of Current Trends”, *BOOK REVIEWS*, 37, No: 6, 1997.

Suntola, T., Simpson, M., *Atomic Layer Epitaxy*, Chapman and Hall: New York, 1989.

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.

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.

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 Cu₂O and Cu thin films”, *ScienceDirect*, 500: 241-246, 2006.

Xu, H.Y., Dong, J.K., Chen, C., “One-step chemical bath deposition and photocatalytic activity of Cu₂O thin films with orientation and size controlled by a chelating agent”, *Materials Chemistry and Physics*, 143: 713-719, 2014.

Yu, Y., Aref, A.A., Xiong, L., Yan, N., Abdulkarem, A.M., “Cu₂O nanorod thin films prepared by CBD method with CTAB: Substrate effect, deposition mechanism and photoelectrochemical properties”, *Materials Chemistry and Physics*, 127: 433-439, 2011.

Yu, Y., Chen, Z., Qiu, M., Yang, X., Huang, S., Xiong, L., “p-Type and n-type Cu₂O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties”, *Electrochimica Acta*, 56: 2735-2739, 2011.

Zhang, J., Zhu, H., Li, C., Pan, F., Wang, T., Huang, B., “Cu₂O 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 Cu₂O thin films”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 108: 230-234, 2013.

Zhao, Y., Zhao, J., Li, Y., Ma, D., Hou, S., Li, L., Hao, X., Wang, Z., “Room Temperature Synthesis of 2D CuO Nanoleaves in Aqueous Solution”, *Nanotechnology*, 22, 9p, 2011.

URL-1,
[http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır\(I\)_oksit](http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır(I)_oksit) (erişim tarihi: 01.06.2015).

URL-2,
[http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır\(II\)_oksit](http://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır(II)_oksit) (erişim tarihi: 01.06.2015).

URL-3,
<http://akademi.itu.edu.tr/dokenb/DosyaGetir/58255/ANL1.pdf> (erişim tarihi: 05.06.2015).

URL-4,
<http://tgku.com/2014/12/17/kalomel-elektrot-nedir-kalomel-elektrot-nedemek-kalomel-elektrot-anlami> (erişim tarihi: 23.05.2015).

URL-5,
https://books.google.com.tr/books?id=kMqlwa04LGUC&pg=PA48&lpg=PA48&dq=kalomel+elektrot&source=bl&ots=18CSwu4VX_&sig=7i1Ccd9EdgDTWdlwZLMGQLcpXa4&hl=tr&sa=X&ei=FXpgVYugF8qcsAGohIKwDg&ved=0CCwQ6AEwAzgK#v=onepage&q=kalomel%20elektrot&f=false (erişim tarihi: 23.05.2015).

URL-6,
http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_2_1_referans.pdf (erişim tarihi: 23.05.2015).

URL-7,
abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_904_dosya.pdf (erişim tarihi: 22.05.2015).

URL-8,
[http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf)
(erişim tarihi: 20.05.2015).

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Elazığ'da doğdu. İlk ve ortaokulu Elazığ Şair Hayri İlköğretim Okulu'nda liseyi Elazığ Balakgazi Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazandı. 2011 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programına yerleŐti.