

**UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL
DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ
NANOMALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Şamil DEMİRKOL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

2014

Her hakkı saklıdır

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL
DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ
NANOMALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şamil DEMİRKOL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Temmuz 2014

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL
DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ
NANOMALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şamil DEMİRKOL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 23.07.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr.
Nezir YILDIRIM
Jüri Başkanı

Doç. Dr.
İbrahim Y. ERDOĞAN
Üye

Yrd. Doç. Dr.
İkram ORAK
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Tez çalışmaları süresince yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen, çalışmaların tamamlanabilmesi için gerekli desteği veren değerli hocam Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN'a, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme, Bingöl Üniversitesi Rektörlüğü BAP Birimine (Proje No: 53-103-2011), laboratuvar çalışmalarında bana yardımlarını esirgemeyen tüm laboratuvar personeline ve Bingöl Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına gönülden teşekkür ederim.

Şamil DEMİRKOL

Bingöl 2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	20
3.1.1. Çalışmalar için Çalışma Elektrotlarının ve Çözeltilerin Hazırlanması	21
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2.1. Potansiyostat/Galvanostat Sistemi.....	21
3.2.1.1. Referans Elektrotlar.....	22
3.2.1.1.a. Doygun Kalomel Elektrot	22
3.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobi) ve EDX (Enerji	
Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi).....	23
3.2.3. UV-GB-NIR Spektroskopisi.....	26
3.2.4. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) Spektroskopisi.....	27
3.2.5. PL (Fotoluminesans) Spektroskopisi.....	29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	31
4.1. Cu ₂ O Nano Yapılarının Üretimi için Elektrokimyasal Çalışmalar.....	31
4.1.1. Cu ₂ O Nano Yapılarının Hazırlanmasında En Uygun pH ve	
Konsantrasyonların Belirlenmesi.....	32
4.1.2. Cu ₂ O Nano Yapılarının Hazırlanması için Depozisyon	
Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	32

4.2. Cu ₂ O Nano Yapılarının SEM ile Morfolojisinin Belirlenmesi.....	33
4.3. Cu ₂ O Nano Yapılarının EDX ile Elementel Bileşimlerinin Belirlenmesi....	41
4.4. Cu ₂ O Nano Yapılarının Bağ Titreşimlerinin İncelenmesi.....	41
4.5. Cu ₂ O Nano Yapılarının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
4.6. Cu ₂ O Nano Yapılarının Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi.....	42
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

MBE	: Moleküler demet epitaksi
Y	: Potansiyel tarama hızı
I_{pk}	: Katodik pik akımı
I_{pa}	: Anodik pik akımı
C	: Konsantrasyon
N	: Elektron sayısı
D	: Difüzyon katsayısı
UPD	: Potansiyel altı depozisyon
SEM	: Taramalı elektron mikroskobi
EDX	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
PL	: Fotoluminesans
ITO	: İndiyum kalay oksit
ATR	: Attenuated total reflectance
SHE	: Standart hidrojen elektrodu
E_g	: Bant aralığı enerjisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Çalışmalarımızda kullanılan potansiyostat/galvanostat sistemi.....	20
Şekil 3.2.	Kalomel kristal (Hg_2Cl_2) yapısı	21
Şekil 3.3.	Doygun kalomel elektrot.....	22
Şekil 3.4.	SEM'in şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.5.	Morfolojik görüntülerin alındığı ve elementel analizlerin gerçekleştirildiği SEM/EDX sistemi	23
Şekil 3.6.	SEM ve EDX analizi sırasında numuneden elektron atılması ve x-ışını yayımlanması	24
Şekil 3.7.	Çalışmalarımızda kullanılan UV-GB-NIR spektrofotometrisi.....	26
Şekil 3.8.	FT-IR spektrofotometrisinde bir örneğin analiz prosesi.....	27
Şekil 3.9.	Çalışmalarda kullanılan FT-IR spektrometresi.....	28
Şekil 3.10.	PL sistemi çalışma prensibi	28
Şekil 3.11.	Çalışmalarda kullanılan PL sistemi	29
Şekil 4.1.	(a) pH'sı 8, (b) pH'sı 8,35 olan bazik sulu ortamda ITO kaplı cam substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak büyütülen Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.2.	(a) pH'sı 8,65, (b) pH'sı 9 olan bazik sulu ortamda ITO kaplı cam substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak büyütülen Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüleri	34
Şekil 4.3.	(a) pH'sı 9,35, (b) pH'sı 9,65 olan bazik sulu ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano küplerinin SEM görüntüleri	35
Şekil 4.4.	pH'sı 10 olan bazik sulu ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüsü	36

Şekil 4.5.	pH'sı (a) 8, (b) 8,35, (c) 8,65, (d) 9, (e) 9,35, (f) 9,65, (g) 10 olan çözeltilerden elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının karşılaştırmalı SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.6.	pH'nın bir fonksiyonu olarak Cu_2O nano yapılarının boyutlarının değişimi.....	38
Şekil 4.7.	Aynı şartlar altında (a) Bulk depozisyon bölgesinde hazırlanan Cu_2O , (b) UPD bölgesinde hazırlanan Cu_2O	39
Şekil 4.8.	Cu_2O nano küplerinin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.9.	Cu_2O nano küplerinin fotoluminesans spektrumu.....	41
Şekil 4.10.	Bazik sulu çözeltide elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının absorpsiyon spektrumu.....	42
Şekil 4.11.	Cu_2O nano küplerinin bant aralığı değerleri.....	43

UPD TEMELİNE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ NANOMALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tez kapsamında, bileşik yarıiletken Cu_2O nanoyapıları, yüzey sınırlı reaksiyonlara dayanan elektrokimyasal depozisyon tekniğinden yararlanılarak hazırlandı. UPD bölgesinde hazırlanan Cu_2O nanoyapıları, aynı şartlar altında bulk (Nernst) depozisyon bölgesinde hazırlanan Cu_2O depozitleri ile karşılaştırıldı. Bulk depozisyon bölgesindeki 3 boyutlu büyüme kinetiğinin aksine, UPD bölgesinde 2 boyutlu bir büyüme kinetiği söz konusudur. Cu_2O yarıiletkeni, tüm bazik pH'larda elektrokimyasal olarak hazırlanmaya çalışıldı. Bu pH değerleri içinde, Cu_2O yarıiletkenini elektrokimyasal olarak hazırlamak için en ideal pH değeri belirlenmeye çalışıldı. Elektrodepozisyon çözeltisinin pH'sının bir fonksiyonu olarak nanoyapıların boyutlarının değişimi incelendi. Çözeltilerin pH değerleri arttığında, elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nanoyapıların boyutları azaldı. SEM görüntüleri UPD bölgesinde elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O 'in mükemmel tek tip nanoküp şeklinde yapılarla elde edilebileceğini gösterdi. Cu_2O nanoyapılarının kalitatif ve kantitatif analizleri, yapıda sadece Cu ve O bulunduğunu ve stokiyometrinin 2/1 (Cu/O) oranına sahip olduğunu gösterdi. FT-IR spektroskopi sonuçları, Cu_2O nanoküplerinin tek faza sahip bir kristalin doğası ile elde edilebileceğini doğrulamıştır. PL spektroskopi sonucunda elde edilen keskin band, Cu_2O emisyonundan kaynaklanır ve kristal yapıda Cu_2O oluşumunu doğrular. Elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır (I) oksit yapılarına ait bant aralığı enerjisi 2,09 eV'tur. Bu çalışmada elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O yarıiletkeni, güneş pillerinde ideal bir soğurucu tabaka olarak kullanılmak üzere önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: Cu_2O , nanoyapılar, nanoküpler, UPD, elektrodepozisyon, pH etkisi, bant aralığı enerjisi

DEVELOPMENT OF SOLAR CELL NANOMATERIALS VIA ELECTROCHEMICAL DEPOSITION METHOD BASED ON UPD

ABSTRACT

In this thesis, compound semiconductor Cu_2O nanostructures were prepared by the electrochemical deposition method based on surface-limited reactions. Cu_2O nanostructures prepared in UPD region were compared with Cu_2O deposits prepared in bulk (Nernst) deposition region under the same conditions. In contrast to 3D growth kinetics in bulk deposition region, there are 2D growth kinetics in UPD region. Electrochemical preparation of Cu_2O semiconductor in all basic pH was attempted. In these pH values, it was tried to determine the most ideal pH value to electrochemically prepare of Cu_2O semiconductor. Changes in the size of nanostructures as a function of pH of the electrodeposition solution were investigated. When pH values of the solutions were increased, the sizes of Cu_2O nanostructures prepared by electrochemical deposition were decreased. SEM images showed that Cu_2O prepared by electrochemically in UPD region can be obtained with structures shaped like perfect single type nanocube. The qualitative and quantitative analysis of Cu_2O nanostructures indicated that the structure have only Cu and O and stoichiometry have 2/1 (Cu/O) ratio. FT-IR spectroscopy results confirmed that Cu_2O nanocubes can be obtained with the single phase crystalline nature. The sharp band obtained by PL spectroscopy is due to Cu_2O emission and confirms the formation of crystalline Cu_2O . The band gap energy of the structures of copper (I) oxide prepared electrochemically is 2.09 eV. In this study, Cu_2O semiconductor prepared electrochemically may be recommended to be used as an ideal absorber layer in the solar cells.

Keywords: Cu_2O , nanostructures, nanocubes, UPD, electrodeposition, pH effect, band gap

1. GİRİŞ

1990'lı yıllara kadar bakır (I) oksitle ilgili (Cu_2O) çok az sayıda bilimsel araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar, daha ziyade Cu_2O 'in çoklu ve tek kristallerinin büyütülmesi, bant aralığının ölçülmesi, elektriksel özelliklerinin incelenmesi, oksijen basıncının iletkenlik ve iletkenlik tipi üzerindeki etkisi, tuzakların ve tuzak cinslerinin belirlenmesi, bazı optik özelliklerinin ve parametrelerinin tayini ve bazı metal/ Cu_2O /metal diyot uygulamalarıyla sınırlı kalmıştır.

1900'lı yıllarda ilk ve tek yarıiletken diyot Cu_2O 'ten yapılabiliyordu ve bu elektronik cihazlarda kullanılabilen tek yarıiletken diyottu (Othmer 1963). 1980'li yıllarda, Cu_2O 'in önemli bir foto-hafıza özelliği gösterdiğinin belirlenmesi, bu özelliğinin insan beynindeki Cu_2O ile ilişkisinin kanıtlanması, metal/ Cu_2O /metal yapılarında belirlenen anahtarlama ve fotovoltaiik özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. 1990'lı yıllardan sonra, Cu_2O 'in süper iletken malzemeler içerisine yerleştirilmesiyle süper iletken malzemelerin iletkenliklerinin önemli ölçüde arttığının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Balakirev et al. 2003).

Son yıllarda ışık, ses, nem gibi sensörlere ve güneş pillerine ilgi duyulması, bakır kökenli güneş pillerinin verimlerinde önemli bir artış meydana gelmesi ve bu tip güneş pillerinin diğerlerine göre üstünlüğü, tandem tipi ve ince filmlerden yapılmış güneş pilleri ile ilgili çalışmalar, oksijen basıncının sıkı bir şekilde denetlenmesiyle çok geniş bir aralıktaki elektriksel iletkenliğinin değiştirilebilmesi Cu_2O 'i çok önemli bir malzeme konumuna getirdi.

Tabiatta bol miktarda bulunan bakır, diğer malzemelere göre daha kolay ve ekonomik yöntemlerle oksitlenebilmektedir. Cu_2O veya CuO olmak üzere bakırın iki önemli oksidi vardır. Oksitleme yöntemine, oksijen basıncına ve oksitleme sıcaklığına bağlı olarak oksitlerden biri veya ikisi birlikte elde edilebilir. Genelde Cu_2O p tipi yarıiletken özellik gösterirken, CuO n tipi yarıiletken özellik göstermektedir. Yasak enerji bant aralıkları,

elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak genellikle Cu_2O için 2,1 ve CuO için ise 1,2 eV'dur (Noguet et al. 1977).

Yarıiletkenler genellikle doğal (elementel) ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere iki ana grupta incelenirler (Erdoğan 2009). Doğal yarıiletkenler, periyodik çizelgede yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Bunlar elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarıiletkenlerdir. Bütün yarıiletkenler son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize çıkararak daha kararlı hale geçme çabasıdadırlar. Bundan dolayı saf bir Ge ya da Si elementinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortaklaşa kullanırlar. Atomlar arasında meydana gelen bu kovalent bağ Ge ve Si elementlerine kristal özelliği kazandırır. Bileşik yarıiletkenler ise, yapay olarak elde edilen özelliklerine bağlı olarak birçok kullanım alanı bulan Cu_2O , CuO , Bi_2Te_3 , ZnS , gibi bileşiklerdir. Bileşik yarıiletkenler, içerdikleri elementlerin periyodik çizelgedeki grupları esas alınarak isimlendirilir (Erdoğan 2009).

Elektronlar, her biri belli sayıda elektron bulunduran enerji bantlarında bulunurlar. Dışarıdan enerji alan bir elektron bir üst seviyedeki banda çıkabilir. Daha düşük banda geçen elektron da dışarı enerji yayar. Son tabaka elektronlarına değerlik elektronları denir ve cisimlerin kimyasal bileşikler yapmalarını temin eder. Son tabakası dolmamış bir atomun, bir başka cisme ait komşu atomdan elektron kapmaya yatkınlığı vardır. İç tabaka elektronları ise çekirdeğe çok sıkı bağlıdır. Termal enerji verilirse, elektronun yörüngesi etrafında titreşimi artar (Yıldırım vd 1995).

Elektron, yörüngesini muhafaza ettiği müddetçe enerji yaymaz ve absorbe etmez. Bir elektron, uyarılarak, atomu terk edecek enerji kazanıp ayrılabilir. Atom (+) yüklü iyon şekline geçer. İzole atomda (gazlarda) elektronlar, belirli bir enerji bandını işgal ederler. Bir kristalin atomları, kristal içinde muntazam diziler halinde yer alırlar. Atomlar, birbirlerine çok yakındırlar ve elektronlar, birbirine yakın enerjileri temsil eden enerji bandları üzerinde bulunurlar. Örneğin; bir germanyum atomunda, tek bir atom ele alınırsa, atom temel haldedir. Mutlak sıfır sıcaklıkta, elektron minimum enerji seviyesine sahiptir.

Germanyum kristalinde ise, mutlak sıfır sıcaklıkta, temel seviyenin yerini değerlik bandı alır. Bundan sonra, hiçbir elektronun bulunmadığı yasak bölge ve sonra da yüksek enerjili

iletkenlik bandı bulunur. Bu sıcaklıkta Ge kristalinde iletkenlik bandında hiçbir elektron bulunmaz, yani kristal ideal bir yalıtkandır.

Yarıiletkenlerde, yasak bandı geçmek için enerji verilmelidir, oda sıcaklığında kristal atomlarından birkaç tanesinin elektronları, iletkenlik bandına geçer ve iletkenliği sağlar. Geride bıraktığı boşluğa da başka bir elektron gelir ve o da iletkenliğe katılmış olur.

İletkenlik tipini değiştirmek için Si ve Ge içine, periyodik cetvelin III ve V. Grup elementleri ilave edilir. Bunlar boş değerlik elektronu bulundurlar. Ergimiş halde bulunan Ge'a (milyonda bir) arsenik ilave edilirse, her arsenik atomu, bir Ge atomu yerini alacak ve 4 elektronuyla kovalent bağ teşkil edilecek, 5. değerlik elektronu serbest kalıp iletkenliği temin edecektir. İletkenlik (-) yükü temin edildiği için N tipi yarı iletken ismini alır. Bu elektronlar, oda sıcaklığında, iletkenlik bandına ulaşır (Çıtıroğlu 2000).

P tipi yarıiletken, ergimiş germanyuma, III. gruptan üç değerlik elektronu bulunduran elementler ilave edilerek yapılır. Katılma sırasında indiyum atomları kristal örgü içinde Ge atomunun yerini alır. Kovalent bağ için 3 elektron mevcuttur ve komşu atomdan bir elektron kaparak bağ oluşturur. Komşu atomda bir boşluk oluşur. Bu ise elektron hareketine sebep olur. Bir yarıiletkenin kullanılabilme maksimum sıcaklığı, aktivasyon enerjisiyle artar (Çıtıroğlu 2000).

Genel olarak kristaller ve bu kristallerdeki elektronlarla ilgilenen yoğun madde fiziğinin başlangıcı x-ışınları yardımıyla malzemelerin yapısal karakterizasyonlarının gelişmesi ile olmuştur. Bir malzeme büyütülürken, malzemeyi oluşturan atom veya atom grupları birbirlerine art arda eklenmesiyle oluşuyorsa bu yapıya kristal yapı denir. İdeal bir kristal, özdeş atom veya atom gruplarının uzayda sonsuza kadar dizilişiyile oluşturulur. Malzemeyi oluşturan en küçük yapısal birimler Cu, Fe, Al'de olduğu gibi tek atomlar olabilir. Bu kristallere basit kristaller denir. Bazı kristallerde ise malzemeyi oluşturan en küçük yapısal birimler, tek atomlar yerine atom grupları ve molekül olabilir (Kittel 1996). Metallerde safsızlıklar önemsenmezse atomların oluşturduğu yapının düzenli kristal yapıda olduğu kabul edilebilir. Buna karşın amorf yapılar, atomların rasgele düzensiz bir şekilde dizilerek malzemeyi meydana getirdiği yapılardır. Gazlar, sıvılar, camlar ve plastiklerin büyük bir çoğunluğu amorf yapıya örnektir (Onaran 1997).

Kristal yapıdaki malzemelerin atomlarının uzayda oluşturduğu periyodik örgü noktaları atomların uzaydaki yerleşimlerine göre farklılık gösterebilir. Örgüler, iki boyutlu örgüler ve üç boyutlu örgüler olmak üzere ikiye ayrılır (Onaran 1997). Genel olarak malzemeler üç boyutlu bir sistemde büyütülmekle beraber üç boyutta noktasal simetri grubu, on dört farklı örgü türünün varlığına sebep olur. Üç boyutlu örgüleri hücre yapısı özelliğine göre sınıflandırmak istediğimizde yedi farklı hücre türüne dayanan sistemler karşımıza çıkar. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, rombohedral (trigonal) ve hegzagonaldir (Kittel 1996; Demirci 2004).

Atomlar malzemeleri oluşturmak üzere bir araya geldiğinde oluşan çeşitli reaksiyonlardan ötürü aralarında bağlar meydana gelir ve malzemenin makroskobik ve mikroskobik olarak özelliklerini bu bağların cinsi tayin eder. Kimyasal bağların cinsi ilgili atomların elektron sayılarına ve dağılımlarına bağlı olarak belirlenebilir. Atomlar arası bağlar dört ana kısma ayrılmaktadır. İyonik bağlar, kovalent bağlar, Van der Waals bağları, metalik bağlar.

İyonik bağlar, atomların son yörüngelerindeki elektronların alış-verişi ile gerçekleşir. Bu bağın kaynağı pozitif ve negatif yükler arasındaki Coulomb kuvvetidir (NaCl). Kovalent bağların temeli ise son yörüngelerdeki elektronların ortaklaşa kullanımınıdır. Ametal iyonları elektron alma eğiliminde olduklarından dolayı bu yolla, iki ametal iyonu da soy gaza benzeme isteğini yerine getirip kovalent bağı oluştururlar (H_2 , CH_4). Van der Waals bağlarında ise atomlar veya moleküller içinde elektronların asimetric bir şekilde dağılması sonucunda artı ve eksi yük merkezleri çakışmaz ve bunun sonucunda elektriksel kutuplaşma dediğimiz dipol oluşumu, oluşan bu dipolden ise Van der Waals kuvvetleri meydana gelir. Genel olarak gaz molekülleri arasındaki çekme kuvvetleri Van der Waals kuvvetleridir (Kittel 1996; Demirci 2004; Onaran 1997; Tunalı ve Özkar 1999).

Kovalent ve iyonik bağın yanı sıra özellikleri, iyonik ve kovalent bağ türleriyle açıklanamayan bağ türleri de mevcuttur. Metal atomları arasında gerçekleşen bu bağlar, farklı yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti veya belirli atomlar arasında ortak elektron kullanımı ile açıklanamaz. Metal atomları arasında etkili üçüncü tür kuvvetli bağ çeşidine metalik bağlar denir. Bu bağ yapısına değerlik elektronlarının

sadece belirli atomlar arasında değil, kristal yapısını meydana getiren bütün atomlar arasında ortaklaşa kullanıldığı bir çeşit kovalent bağ gibi yaklaşılabilir. Bunun yanında pozitif metal iyonları ile elektron ortamı arasında elektriksel Coulomb kuvvetleri de göz önüne alınırsa, metalik bağın aslında kovalent bağ ile iyonik bağın bir karışımı olduğu anlaşılır. Metalik bağlar için en uygun model, serbest elektron bulutu ile bunun içinde bir geometrik düzene göre dizilmiş artı yüklü iyonlardan oluşur. Bu modelde elektronların enerjileri daha küçük olur. Metalik bağın kuvveti ise, elektronlarla artı yüklü iyonlar arasında meydana gelen elektriksel çekme kuvvetinden kaynaklanır ve herhangi bir yönünün olmadığı kabul edilebilir. Metallerin ve metal atomlarından oluşan malzemelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri bu bağ modeliyle açıklanabilir. Metal malzemeleri oluşturan atomların elektronları belli bir atom veya atom grubuna bağlı olmadığı için serbest bir şekilde hareket etme yeteneğine sahiptirler. Bu özellik ise metallere yüksek ısı ve elektrik iletkenliği kazandırır. Ayrıca metalik bağın, elektrostatik çekim kuvveti sonucu küresel oluşu, atomların sık ve düzenli dizilişine yol açar. Buda yapının kristal yapı olmasına olanak sağlar. Bunların yanı sıra, metal atomlarında bulunan serbest elektronların, üzerlerine düşen ışığı büyük bir ölçüde yansıtılabilmeleri metallere parlaklık kazandırır. Metallerde örgü yapısı genellikle yüzey merkezli kübik, hekzagonal ve cisim merkezli kübik olmak üzere üç yapıdan birine sahiptir. Ancak oluşma koşullarına bağlı olarak aynı metalin farklı yapıda kristalleri olabilir. Metal bağları için karakteristik elementler alkali metallerdir ve bu elementlerin erime noktaları düşük, atomlaşma ısıları küçüktür (Demirci 2004; Onaran 1997; Tunalı ve Özkar 1999).

Endüstride teknoloji geliştikçe sayıları sürekli artan çok sayıda malzeme türü mevcuttur. Bu nedenle malzemeleri ayrı ayrı incelemek olanaksızdır. Bunun yerine benzer özelliklere sahip olanları ayırarak bir sınıflandırma yapmak daha uygundur. Buradan yola çıkarak malzemeleri atomlar arası bağ türlerine göre sınıflandırmak mümkündür (Onaran 1997).

Malzemeler herhangi bir teknik ile üretilirken, kalınlığı birkaç mikrometreyi geçmemek koşuluyla, tabaka şeklinde üretilmesiyle elde edilen yapılara ince film denir. Yarıiletken ince filmler değişik yollar ile üretilirler. Bu tekniklerin başlıcaları; püskürtme, buharlaştırma, moleküler demet epitaksi (MBE) ve elektrodepozisyon tekniğidir. Bu çalışmada ki film üretiminde, diğer tekniklere kıyasla üstün nitelikleri ve kolaylığı olan

elektrodepozisyon tekniği kullanılmıştır. Elektrodepozisyon tekniğinde film üretimi oda sıcaklıklarında yapılmakta, üretim hızlı, kolay ve ekonomik olmaktadır. Sistemin bileşenlerinin maliyetinin diğer tekniklere kıyasla daha düşük olması, elektrodepozisyon tekniğiyle malzeme üretimini oldukça cazip kılmaktadır (Topcu 2003; Albetar 2014).

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişlikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Bir elektrokimyasal tepkimenin oluşabilmesi için, incelenen maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı bir elektrot sistemi ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir çevirim sistemi gereklidir. Çözelti olarak elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla elektrolitik çözelti kullanılır. Birçok elektrokimyasal yöntemde, çözeltiye elektriksel sinyal uygulanarak çözeltinin farklı bir özelliği ölçülür. Bazı metallerin saf şekilde elde edilmeleri veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır.

Elektrodepozisyon, iletken bir banyo içerisinde bir akım geçirmek koşuluyla, metallerin iletken bir yüzey üzerinde indirgenmesi prensibine dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir. Kaplama sektörünün vazgeçilmez yöntemi olan elektrodepozisyon tekniğinin endüstrideki kullanımında genel amaç, kaplama yapılacak olan malzemeleri daha sonra meydana gelebilecek olan aşınma, paslanma gibi dış etkilere karşı dayanıklılığını artırmak ve sert yüzeyler elde etmektir. Ayrıca metalleri istenmeyen yabancı parçacıklardan temizlemek, mevcut olan herhangi bir kalıptan istenilen bir şekil elde etmek amacıyla da elektrodepozisyon sıkça kullanılmaktadır.

Elektrodepozisyonu içine alan elektrokimya bilimi, genel olarak kimyasal reaksiyonlar ile elektriksel olaylar arasındaki ilişkiyi ve bir elektrokimyasal hücrenin elektrotlarında meydana gelen reaksiyonları inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal hücre, iki veya daha fazla elektrotun bir elektrolitle temas halinde olduğu ve elektronun elektrotlar arasında geçişine yardımcı olacak dış bağlantıların olduğu hücredir. Maddenin sıvı içinde çözünerek iyon veya iyonlar vermesi ile elektrik iletkenliği kazanması sonucu oluşan çözeltilere elektrolit denir. Eğer çözünmüş madde çözücü içerisinde çok fazla miktarda iyonlara ayrılmışsa kuvvetli elektrolit kısmen iyonlarına ayrılmışsa zayıf elektrolit olarak adlandırılır.

Elektrokimyasal hücrede elektrotlar; Cu, Ti, Pt, Fe gibi çeşitli metallere oluşabilir ve çalışma şartlarına göre karşıt elektrot, çalışma elektrodu veya referans elektrot olarak kullanılabilirler. Elektrokimyasal hücreler elektrolitik hücreler ve galvanik hücreler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Galvanik hücreler içinde bulunan elektrotlar bir iletken yardımı ile dıştan bağlandığı zaman, dışarıdan herhangi bir müdahaleye gerek duyulmadan elektrotlar ile elektrolit arasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Elektrolitik hücrelerde ise kimyasal reaksiyon oluşturmak için güç kaynağı kullanılması gerekmektedir, yani dışarıdan bir elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Kısaca galvanik hücreler, elektrik enerjisi üretecek şekilde çalıştırılırken, elektrolitik hücreler bunun tersi olarak elektrik enerjisini tüketirler. Bir elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir. Bunun tam tersi olarak galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre pozitifdir. Bir elektronun bir elektrottan çözelti içindeki türe akışı katot akımı olarak adlandırılırken, bir elektronun çözülden elektroda akışı anot akımı olarak adlandırılır.

Metallerden elektrodepozisyon tekniğiyle malzeme üretimi genel olarak birkaç kısımdan oluşur. Depozit edilecek iyonların difüzyon yolu ile çözülden çalışma elektrodu yüzeyine taşınması, taşınan iyonların çalışma elektrotunda birikmesi ve biriken metal atomlarının sahip olacakları kristal yapıyı oluşturmak üzere yeniden dizilimleri. Başka bir deyişle elektrodepozisyon, materyallerden birinin elektron vererek yükseltgenmesi diğer materyalin ise elektron alarak indirgenmesi ile oluşan yükseltgenme–indirgenme tepkimeleridir. Anot, yükseltgenmenin meydana geldiği katot ise indirgenmenin meydana geldiği elektrotlardır (Yuce 2011).

Karşıt elektrodun görevi, çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında uygulanan gerilim farkının güvenceye alınmasıdır. Potansiyel, referans ve çalışma elektrotları arasında uygulanmakta ve karşıt elektrodun varlığı ile sabit kalmaktadır. Akım çalışma elektrodundan karşıt elektroda doğru akmaktadır. Karşıt elektrot inert olup ölçülen sonuçlar üzerinde etkiye sahip değildir (Yuce 2011).

Çalışma elektrotu, yüzeyinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği elektrottur. Çalışma elektrodu çeşitli şekil ve büyüklükte olup, yapımında kullanılan iletken malzeme platin ya da altın gibi inert bir metal; karbon, pirolitik grafit ya da camsı karbon; kalay oksit ya da indiyum oksit gibi iletken veya bir civa filmi ile kaplanmış bir metal olabilir.

Bu tür elektrotların kullanıldığı potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlı olarak da değişir.

Voltametrde polarize olmuş çalışma elektrodunda, akım, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Diğer bir deyişle voltametri, tam derişim polarizasyonu koşulu altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesi esasına dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir. Genel olarak voltametrde kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre veya daha küçük olan mikro elektrotlardır. Akımın, ince bir mikroelevtroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektrokimyasal metot, voltametrinin daha genel bir tanımıdır.

Voltametrde verilmesi gereken potansiyel uyarma sinyalleri, değişik şekillerde uygulanabilir ve bunun karşılığında elektrokimyasal hücrede akım elde edilir. Voltametrde kullanılan dört uyarma sinyali vardır. Bu uyarma sinyalleri çeşitli voltametri tiplerinde kullanılabilir. Bu voltametri tipleri; polarografi, hidrodinamik voltametri, diferansiyel puls polarografisi, kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametrdir. Bu çalışmada kullanılan voltametri tipi dönüşümlü voltametri olduğu için uygulanan uyarma sinyali üçgen dalgadır. Üçgen dalgada potansiyel iki değer arasında devreder, ilk olarak bir maksimuma (veya minimuma) kadar doğrusal olarak artar (veya azalır), daha sonra başlangıç değerine doğru aynı eğimle azalır (veya artar). Bu olay defalarca tekrarlandığı için voltametri dönüşümlü hale gelmiş olur.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen akım–potansiyel eğrilerine dönüşümlü voltamogram denir. Dönüşümlü voltamogram elde edilirken potansiyel tarama hızı, (v) birkaç mV/s 'den itibaren birkaç yüz mV/s'ye kadar değişebilir. Dönüşümlü voltamogramda pikler gözlenebilir. Bu pikler metal elektrodepozisyonu ve çözünmesi gibi reaksiyonların meydana geldiği potansiyellere karşılık gelmektedir. Ayrıca bu pikler tepkimeye girecek olan maddelerin konsantrasyonu ve reaksiyon hızları gibi parametrelerle ilgili bilgiler verir. Verilen bir metal için (elektroaktif türde) katodik pik akımı (I_{pk}) ve anodik pik akımı (I_{pa}) önemli niceliklerdir. Pik akımları, metal iyonlarının konsantrasyonu (C), reaksiyondaki elektronların sayısı (n), tarama hızı (v) ve difüzyon katsayısı (D)'ye bağlıdır (Topcu 2003).

Cu_2O birçok yöntem ile hazırlanmıştır (Reddy et al. 2006; Gu et al. 2010). Bu çalışmada Cu_2O , tabaka tabaka depozisyonu mümkün kılan potansiyel altı depozisyon (UPD) bölgesi de dikkate alınarak elektrokimyasal olarak hazırlanacaktır. İki boyutlu, atomik kontrollü büyümeyi mümkün kılan UPD temelli elektrodepozisyon tekniği ile nano yapıları filmler yüksek kalitede hazırlanabilir (Oznuluer et al. 2005; Sisman et al. 2007).

İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı düşünceye göre, Nernst potansiyelinde meydana gelen üç boyutlu ve düzensiz kristalleşmenin aksine, daha pozitif potansiyellerde gerçekleşen, potansiyel altı depozisyon (UPD) sonucunda metaller yüzey sınırlı olarak düzenli tek tabaka halinde yüzeye depozit edilirler. Buna göre bir metalin yabancı bir metal substrat üzerinde Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde tek bir atomik tabakasının depozisyonuna potansiyel altı depozisyon (UPD) denir (Kolb 1978). Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde substrat üzerinde depozit olan metal atomları üst üste gelerek bir üç boyutlu yığın (bulk) oluştururken, UPD potansiyelinde yapılan depozisyon neticesinde uygulanan potansiyel gereği substrat üzerinde metalin sadece tek bir atomik tabakadan ibaret, iki boyutlu depoziti oluşmaktadır. UPD yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için, metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Bundan dolayı UPD adsorpsiyon kontrollü bir büyüme biçimidir. Uygulanan potansiyel, bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini sağlayacak yeterlilikte bir güce, yani negatif potansiyele sahip değildir. Oysa yığın halde, üç boyutlu olarak depozit olan metal atomları difüzyon kontrollü oldukları için üst üste rahatlıkla gelebilirler. Diğer bir deyişle, bulk depozisyonda bir metal atomu üzerine diğer bir metal atomunun gelmesini sağlayacak büyüklükte bir potansiyel mevcuttur.

Bileşik yarıiletkenlerin hazırlanmasında, iyi sonuçlar alınan elektrodepozisyon tekniği kullanılmaktadır (Gobrecht et al. 1963; Hodes et al. 1976; Panicker et al. 1978; Tomkiewicz et al. 1982). Bu teknikte filmi oluşturan elementleri içeren tek bir çözeltilerden metalin bulk depozisyon bölgesinde sabit bir potansiyelde, tek adımda depozisyon yapılır. Elektrodepozisyon tekniğinden yararlanarak günümüzde BP Solar şirketi, CdTe tabanlı fotovoltaiik hücreler üretmektedir. Elektrodepozisyonda metal konsantrasyonuna karşın ametal konsantrasyonu çok düşük tutularak depozisyonun ilk aşamalarında yüzeyde bileşik oluşumu sağlanır (Lokhande 1987; Murase et al. 1999).

Geleneksel elektrodepozisyon metotları sonucunda elde edilen yapılar genelde, amorf ve polikristal özelliğe sahiptirler. Elektrokimyasal depozisyonda adsorpsiyon-desorpsiyon ve difüzyon gibi etkenlerin bir sonucu olarak materyal polikristalin halde elde edilir. Ayrıca, düzensiz substrat yapısı, substrat ile depozit arasındaki örgü uyumu ve substrat, çözücü, reaktant ve elektrolit safsızlıkları filmlerin bozulmasına neden olan bazı durumlardır.

Bileşik yarıiletkenlerin sentezinde alternatif bir elektrodepozisyon yöntemi olarak, malzemeyi oluşturan bileşenleri içeren çözeltiden, metalin veya her iki türün UPD potansiyelinde depozisyon yapılırsa bahsedilen dezavantajların hiç biri söz konusu olmayacak ve elde edilen malzemeler de yüksek kalitede olacaktır. Bu düşünce doğrultusunda Demir ve grubu tarafından geliştirilen UPD temeline dayanan kodepozisyon tekniği sayesinde, çok kaliteli bileşik yarıiletken ince filmler sentezlenmektedir (Öznülür et al. 2005). Aynı çözeltide bulunan iyonların her ikisinin de elementel hale geçeceği UPD potansiyelinde potansiyel kontrollü depozisyon yapıldığında, her bir elementin atomik tabakaları yerine her bir elementin atomları birbiriyle birebir eşleşerek bileşik oluştururlar. Çünkü uygulanan UPD potansiyeli gereği aynı elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomu gelmeyecektir. Bu proses, depozisyon süresi ile öngörülen kalınlığa kadar devam ettirilebilir. Bu teknikten yararlanılarak PbS'den başka ZnS (Öznülür et al. 2006), CdS (Şişman et al. 2007), PbTe (Erdoğan et al. 2009), Sb₂Te₃ (Erdoğan et al. 2009), BiSbTe (Erdoğan et al. 2010), Bi₂Te₃ (Erdoğan et al. 2011) bileşik yarıiletkenleri oldukça yüksek kaliteli yapılarda sentezlenmiştir.

Bu tez kapsamında Cu₂O bileşik yarıiletken nano yapıları UPD temeline dayanan depozisyon yöntemi ile hazırlandı. Bunun için öncelikle bileşik yarıiletkenin elektrodepozisyonu öncesi uygun şartlar, çözelti davranışları ve konsantrasyonlar belirlendi. Daha sonra bu yarıiletkenin bünyesinde bulunan her bir bileşen için elektrokimyasal şartlar incelendi. Bunun için öncelikle dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak bakırın UPD bölgesi belirlendi. Bu belirlenen UPD'ye uygun potansiyel bölgelerinde seçilen bir potansiyel değerinde potansiyel kontrollü elektroliz tekniğiyle Cu₂O bileşik yarıiletkenin depozisyonu gerçekleştirildi. Cu₂O yarıiletkeni, tüm bazik pH'larda elektrokimyasal olarak hazırlanmaya çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda belirgin olarak Cu₂O'nin pH'sı 8 ile 10 arasında olan bazik sulu ortamlarda

elektrokimyasal olarak hazırlanabileceği görüldü. UPD bölgesinde hazırlanan Cu₂O nano yapıları, literatürle mukayese yapmak amacıyla, aynı şartlar altında, yüzey sınırlı reaksiyonların göz önüne alınmadığı, bulk depozisyon bölgesinde hazırlanan Cu₂O depozitleri ile karşılaştırıldı. Cu₂O nano yapılarının kalitatif ve kantitatif analizleri, EDX, morfolojileri SEM, optik ve bağ özellikleri UV-GB-NIR, PL ve FT-IR teknikleri ile incelendi.

KAYNAK ÖZETLERİ

Reaktif radyo frekans magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak, cam yüzeylerdeki ince filmlerde bakır oksit (Cu_2O) üretimi ve Cu_2O içine azot doplama koşulları incelenmiştir (Akimoto et al. 2006). Bu çalışmada, taç eter-siyanür muamelesiyle kusur pasifleştirilmesi etkileri de incelenmiştir. Taç eter siyanür muamelesi nedeniyle, Cu_2O 'nin yakın-bant kenar emisyonu sayesinde parlaklık yoğunluğu yaklaşık 680 nm'de meydana gelmiş ve delik yoğunluğu 1016'dan 1017 cm^{-3} 'e yükseltilmiştir. Kristalli p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-ZnO}$ hetero güneş hücreleri incelenmek üzere büyütülmüştür. İki birikimi dizileri çalışılmış, ZnO, Cu_2O üzerinde ve Cu_2O de ZnO üzerinde biriktirildi. Bu hetero birleşimin kristalografik yönü ve akım-gerilim özelliği önemli ölçüde yerleştirme dizisinden etkilendiği, her ikisinin de Cu_2O ve ZnO ile olan hetero bileşimindeki yapıları ters yapıdakinden çok daha üstün olduğu bulunmuştur. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ içinde biriken ince bir filmde ilk kez bir foto duyarlılık başarıyla elde edilmiştir (Akimoto et al. 2006).

Cu_2O ince filmler, cam alt-tabakalar üzerinde reaktif rf-magnetron püskürtme yöntemi ile hazırlanmıştır. Tek fazlı Cu_2O filmler, oksijenin akış oranının kontrol edilmesi suretiyle elde edilebilir. Azotun, Cu_2O 'de bir alıcı olarak hareket ederek delik yoğunluğunu arttıran bir etkisinin olduğu ve yaklaşık 0,14 eV bir kabul seviyesi elde ettiği bulunmuştur. Azot-katkılı, polikristal Cu_2O ince filmlerin elektrik ve optik özellikleri üzerinde siyanür muamelesinin etkileri incelenmiştir. Siyanür muamelesinden sonra, lüminesans özellikleri geliştirilmiş ve delik yoğunluğu artmıştır. Bu sonuçlar ışınımsız merkezlerin pasifleştirilmesini ve delik tuzaklarını gösterir ve Cu-CN bağlarının oluşumu ile Cu-sarkan bağlarının yok edilmesini ifade eder. Siyanür deneyinin neden olduğu optik ve elektriksel özelliklerdeki gelişmelerin büyüklükleri hidrojen deneyiyle karşılaştırılabilir. Bununla birlikte, siyanür deneyi pasifleştirme etkisinin hidrojen deneyinden termal olarak daha kararlı olması gibi bir avantaja sahiptir. Polikristal p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-ZnO}$ heterokavşaklar rf-magnetron sıçratma tarafından büyütülmüştür. Biriken ince film yapısının foto duyarlılığı ilk kez elde edilmiştir. I-V karakteristikleri ve foto

duyarlılık özellikleri, ZnO ve Cu₂O yerleştirilme dizisi ve Cu₂O birikme sıcaklığı ile ilgili olarak incelenmiştir. Sürekli atomik düzenleme ve yüzey kusur yoğunluğu (tane büyüklüğü ile ilgili) ile ilgili olan kristalografik yönelme, elektrik düzeltme ve foto duyarlılık için yüksek performans almak noktasında önemli görünmektedir (Akimoto et al. 2006).

Bir femto saniye lazer (800 nm, 50 fs, 1 kHz) ile Z-tarama yöntemi gerçekleştirerek, bir bakır oksit (Cu₂O) filminin üçüncü dereceden optik doğrusal olamama durumunu inceledi (Fu et al. 2011). Bir kuarz substrat üzerine bırakılan tek fazlı Cu₂O filmi, sadmeli lazer çökeltme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Yapı özellikleri, yüzey morfolojisi ve optik iletim spektrumu sırasıyla x-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve çift ışınli spektrofotometre ile karakterize edildi. Z-tarama sonuçları Cu₂O filminin daha büyük doğrusal olmayan bir kırılma indisine, $n_2=3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{GW}$, işaret ederken, iki foton emme katsayısının, $\alpha_2=40 \text{ cm/GW}$, nispeten daha küçük olduğunu göstermektedir. Bu, Cu₂O filmin doğrusal olmayan fotovoltaiik cihazlar için umut verici bir aday olduğunu ima eder (Fu et al. 2011).

Z-tarama tekniği kullanılarak Cu₂O filmin doğrusal olmayan optik özellikleri araştırıldığında, iki foton emme katsayısı α_2 ve doğrusal olmayan kırılma endeksi n_2 ve Cu₂O filmi için ideal değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Büyük n_2 ve nispeten küçük α_2 Cu₂O filmin doğrusal olmayan fotovoltaiik cihazlarda uygulamaları için umut verici bir aday olduğunu göstermektedir (Fu et al. 2011).

İnce film lityum iyon pil için yeni anot malzemesi olarak elektro birikimli Cu₂O ince film üzerine olan son araştırmalar ilgi çekicidir (Lee et al. 2004). Saf kübik faz ile bakır oksit başarılı bir şekilde elektro-birikme ile yerleştirildi. Monte edilmiş elektrokimyasal hücre testlerin sonuçları, elektrolitik bakır oksit filmin elektrokimyasal kapasitenin yüksek olmasına ve mükemmel döngü tutmasına yol açtığını göstermiştir. 50 döngü sonrasında, kapasiteler hala yaklaşık 220 mAh/g'de durdu ve bozulma birinci devre dışında anlamlı değildi. İnce film lityum iyon pil için yeni bir anot malzemesi hazırlanması için bu elektrodepozisyon işleminin IC imalat ile uyumlu uygun ve ucuz bir yöntem olduğuna inanılmaktadır ki bu küçültülmüş güç kaynağı uygulaması için mümkün olacaktır (Lee et al. 2004). Elektrokimyasal birikim ile, yoğun ve homojen bir Cu₂O filmi ısı işlem gerektirmeden Pt/Ti/SiO₂/Si alt-tabaka üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. SEM ve

TEM gözlemi, film ve alt-tabaka arasında iyi bir yapışma özelliği göstermiştir. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}$ hücrelerinin elektrokimyasal kapasitesi 50 döngüden sonra hala 220 mAh/g kadar yüksek olduğu görüldü. Döngü tutma kapasitesi, elektrokimyasal olarak biriktirilen Cu_2O filminin lityum iyon pil için potansiyel anot olarak kullanılabilmesini gösterir. Bu çalışmada, mükemmel şarj-deşarj özelliğine sahip elektrokimyasal birikimli Cu_2O filmler elde edildi. Bu yükleme yöntemi IC üretimi ile uyumludur ve ince film ve minyatür Li-ion pilin hazırlanması için kullanılabilir (Lee et al. 2004).

p-tipi ve n-tipi Cu_2O ince filmler, basit bir solvotermal yöntem kullanılarak bakır (II) asetat sulu çözeltinin pH değerinin ayarlanması ile kontrol edilebilir bir şekilde hazırlandı (Xiong et al. 2011). Fotoelektrokimyasal deneyler, asit ve alkali (veya nötr) ortamda sentezlenen Cu_2O ince filmlerin, sırasıyla, n-tipi ve p-tip yarı iletken bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, pH: 5'de hazırlanan filmler en iyi fotoelektrokimyasal özelliklere sahiptir. Bu p-tipi ve n-tipi Cu_2O filmlerin oluşturulması için bir mekanizma anlatılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan Cu_2O p-n homokesit, tipik p-n birleşme karakteri gösterir. Bu basit hazırlama yöntemi yarı iletken cihazlar için p-n homokesitleri hazırlamak için umut verici bir yol olabilir (Xiong et al. 2011).

Bakır oksit ve bakır ince filmler potansiyel denetlemeyle bir asetat banyosunda elektrodepozisyon yöntemi ile elde edildi (Wijesundera et al. 2006). Voltamogramlar, büyüme parametrelerini (depozisyon potansiyeli, pH ve banyo sıcaklığı) belirlemek için kullanıldı. Filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektronik özellikleri, X-ışını difraksiyon ölçümleri, taramalı elektron mikroskopisi, absorpsiyon ölçümleri ve koyu ve açık akım-voltaj tiplerle incelenildi. Tek fazlı Cu_2O polikristalinin 0 ile -300 mV arasında, doymuş kalomel elektrotta (SCE) biriktirebildiği ve Cu ve Cu_2O 'nin eş birikiminin 400 mV'ta (SCE) başladığı gözlemlenmiştir. Birikim potansiyelinde -700 mV'tan (SCE) daha yüksek potansiyellerde tek fazlı Cu ince filmler hazırlanabildiği görüldü. Kübik taneli tek faz polikristal Cu_2O ince filmler -200 mV (SCE) çevresinde çok dar potansiyel etki alanı içinde mümkün olabilir. Bir fotoelektrokimyasal hücrede geliştirilmiş fototepki -400 mV (SCE) hazırlanan Cu_2O ince bir film ile elde edilir ki burada Cu, Cu_2O ile birlikte Cu_2O yüzeyinde Cu kürelerin rasgele dağılımı yapılmasıyla mümkün olur. Bu çalışma, hem Cu ve Cu_2O ayrı ayrı ve hem de Cu- Cu_2O karışımının parametrelerini kontrol ile yerleştirmek için tek bir çökeltme banyosu kullanılabilmesini ortaya koymaktadır (Wijesundera et al. 2006).

Tek fazlı Cu_2O ve Cu ince filmlerin potansiyostatik elektrodepozisyonu değişik potansiyel aralıkları içinde sodyum asetat ve bakır asetat ihtiva eden iki değerlikli bir sulu çözelti içinde gerçekleştirilebileceğini ortaya koymaktadır. Cu ve Cu_2O 'yi, aynı zamanda, eş zamanlı olarak -400 ile -600 mV (SCE) potansiyel aralıkları arasında electrodepozitlemek de mümkündür. PEC hücre içindeki aydınlık ve karanlık akım-gerilim ölçümleri, bir PEC içindeki Cu_2O ince filmlerin fotoaktifliğinin Cu_2O ince filmlerin üstüne mikroskobik ölçekli rastgele Cu yüklemeleri yapılarak geliştirilebilir olduğunu ortaya koydu (Wijesundera et al. 2006).

Cu_2O ince filmler, reaktif akım magnetron püskürtme sistemi ile kuvars alt-tabaka üzerinde hazırlandı (Zhu et al. 2009). Yapılar üzerindeki oksijen kısmi basınç ve gaz akış oranının etkileri ile biriken filmlerin özellikleri incelenmiştir. Değişen oksijen kısmi basıncı, farklı mikro yapılar ile Cu_2O , Cu_4O_3 ve CuO sentezine yol açar. $6,6 \times 10^{-2}$ Pa'lık sabit bir oksijen kısmi basıncında, gaz akış hızı 80 sccm'nin altında olduğunda, tek fazlı Cu_2O filmler elde edilebilir. Birikimli Cu_2O ince filmler görünür ışık kaynaklı fotokatalitik etkinlik ile sonuçlanan görülebilir bölgede çok yüksek emme oranına sahiptir (Zhu et al. 2009).

Cu_2O ince filmler, argon ve oksijen gaz karışımı içinde saf bakır hedefin reaktif DC magnetron püskürtme sistemi ile kuvars substratlar üzerinde biriktirilmiştir. Oksijen kısmi basıncının değişimi farklı mikro yapılar ve morfolojileri sahip değişik bakır oksit ince filmlerin faz oluşumunu uyarılmaktadır. Depozit edilir edilmez Cu_2O filmlerin 600 nm altındaki görünür spektrumu içinde çok yüksek bir optik absorpsiyona ve görünür ışık ışınlaması altında fotokatalitik reaktiviteye sahip oldukları bulunmuştur (Zhu et al. 2009).

N-katkılı Cu_2O filmler, bir Cu_2O hedef ile reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle kuvars yüzeylerde hazırlandı (Lai et al. 2013). Filmlerin yapısı ve elektriksel özellikleri azot kısmi basıncı tarafından etkilenmiştir. Farklı azot kısmi basıncı ile filmlerin yapısı ve elektriksel özelliklerinin üç aşamaya ayrılabilceği bulunmuştur: Düşük, orta ve yüksek aralıklı N-doplama. 0,035 Pa'lık azot kısmi basıncında film birikimli olan en düşük dirence ($0,112 \Omega \text{ cm}$) sahiptir (Lai et al. 2013).

$\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ filmler bir Cu_2O hedef püskürtme ile Ar ve N_2 karışımı içinde birikmiştir. Azotun Cu_2O filmlerin elektriksel özelliklerini kontrol etmede çok etkili olduğu

bulunmuştur. $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ filmlerin elektriksel özelliklerini geliştirmek için azotun optimum kısmi basınç aralıkları ve en düşük direnç için basınç değeri belirlendi. Böyle bir dirençle, $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ filmler daha fazla optoelektronik cihazlarda kullanılmak için potansiyele sahiptir (Lai et al. 2013).

Elektrodepozisyon sıcaklığının Cu_2O filmin mikro optik ve fotoelektrokimyasal özelliklerinin üzerindeki etkisini kantitatif olarak yorumlamaya çalışıldı (Huang et al. 2014). Üç birikimli sıcaklık (35, 50 ve 65 °C) dikkate alınmıştır. Bizim gözlemlerine dayanarak, genel bir eğilim sonuçlandı. Yani, düşük sıcaklıkta (35 °C) biriktirilen Cu_2O filmleri her zaman yüksek derecede tercihli yönelime, küçük piramit benzeri kristal boyutu, yüksek fotoluminans ve daha yüksek bir taşıma yoğunluğu oranına sahip olmuştur. Bu özellikler 35 °C'de biriken Cu_2O filmlere fotoakım yoğunluğu $-0,22 \text{ mA/cm}^2$ bias $-0,4 \text{ V}$ (SCE) arasında olmak üzere daha iyi bir fotoelektrokimyasal performans sağladı. Bu değer daha yüksek ısılarda biriktirilen Cu_2O filmlerden yaklaşık % 35 daha yüksektir. Gözlenen yüksek fotoakım yoğunluğu, yüksek şarj taşıyıcı konsantrasyonunun gerçekliği ve Cu_2O /elektrolit ara yüzünde Cu_2O içinde daha düşük bir alt direnç yüzündendir (Huang et al. 2014).

Değişik sıcaklıklar altında, bakır sülfat ve laktik asit içeren alkali banyosunda elektrokimyasal biriktirme ile bakır folyo alt tabakalar üzerinde p-tipi Cu_2O ince filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu filmler farklı kristal yapı, morfoloji, optik ve elektriksel özellikler sergiledi. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan Cu_2O filmleri, nanoparçacıklardan, mikro parçacıklardan oluşur. Tüm filmler 2,17 eV'lik aynı enerji bant boşluklarına sahipti, ancak farklı konsantrasyonlarda kirlilikleri ve kusurları vardı. Enerji seviyesi diyagramları filmler için incelendi. Daha düşük sıcaklıktaki filmler çok daha yoğun PL emisyonu üretti. PL ve Raman spektroskopisi, kusurların 35 °C'lik filmlerde diğer filmlerden yoğun olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak, Raman spektroskopisi film bileşimlerini Cu_2O olarak teyit etmek için kullanıldı. Cu_2O filmlerinin özellikleri yapıları ile yakından ilişkilidir. Cu_2O filmlerinin en iyi bir fotoelektrokimyasal performansa sahip olduğunu parametreler belirlendi. Elde edilen sonuçlar büyük olasılıkla daha yüksek bir yük taşıyıcı konsantrasyonunun içsel ve Cu_2O kristal içinde ve Cu_2O /elektrolit ara yüzeyde daha düşük bir direncin sonucudur (Huang et al. 2014).

Değişik nanoyapılı bakır oksit (Cu_2O) filmler, setiltrimetilamonyum bromlu kimyasal banyo birikintisi (CBD) tekniği kullanılarak sırasıyla farklı florür-katkılı SnO_2 cam substratlara, Cu ve Ti folyolara çökeltildi (Aref et al. 2011). Numuneler x-ray kırınım ölçer, taramalı elektron mikroskopi ve UV-GB yayılma yansıması spektroskopisi kullanılarak tanımlandı. Sonuçlar, tepkime sisteminde CTAB olduğunda hazırlanan Cu_2O filmleri nanoçubuk dizilişle oluştuğunu gösterdi. CTAB olmadığında ise nanokürel Cu_2O filmleri oluştu. CTAB yoğunlaşması, farklı boy-çap oranlı nanoçubuk yapılı Cu_2O filmlerinin yönetilebilir sentezleri için önem arz etmekte olup nanoçubuk dizilimi yoğunluğu hem substratlara hem de CTAB'a bağımlıdır (Aref et al. 2011). Cu_2O nano çubukların oluşumu için bir olası mekanizma tartışılmıştır. Ayrıca, Cu_2O nano çubuklar için UV-GB soğurma özelliği nanosferler için çok daha iyidir. Cu_2O nanoçubuk filmler için görünür ışık altında üretilen fotovoltaj nanokürelere göre daha yüksektir. Ti folyo üzerinde Cu_2O nanoçubuklar en görünür ışığı absorbe etmesine rağmen, Cu folyo üzerindeki bu herhangi başka yüzeylerdekinden daha iyi ve daha istikrarlı fotoelektrokimyasal özellik göstermektedir. Bu çalışma nanoyapıların ile Cu_2O tabanlı bir cihaz için son derece yararlı olabilir (Aref et al. 2011).

Cu_2O nanoçubuk ince filmler, CTAB yardımı ile kimyasal banyo çökeltme tekniği kullanılarak, sırasıyla, FTO cam, bakır folyo ve Ti folyo üzerinde başarılı olmuştur. Yüzey aktif madde CTAB'ın nanoçubuk morfoloji oluşumunda önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. CTAB olmaksızın, nanosferli Cu_2O filmler elde edilir. Buna ek olarak, hem CTAB konsantrasyonu hem de alt tabakalar dizi yoğunluğu ve nanoçubuk ince filmin uzunluk ve çap oranını etkiler. Farklı morfolojiye sahip ince filmlerin optik özelliği için, Cu_2O nanoçubuklar nanosferlerden daha fazla UV-GB ışık emebilir. Ti folyo üzerindeki Cu_2O nanoçubuk ince bir film diğer iki alt tabaka üzerindeki çok daha görünür ışık altında en iyi optik özelliğine sahip olmasına rağmen, Cu folyo üzerindeki Cu_2O nanoçubukların elektrotu Cu alt-tabakaya bağlı olarak en iyi fotoelektrokimyasal özelliğine sahiptir (Aref et al. 2011).

Aynı çözüldüden yarıiletkenlerin depozisyonunun gerçekleştirdiği çalışmalarından ilkinde ko-depozisyon yöntemiyle asidik çözüldüden katodik olarak CdTe sentezini gerçekleştirdi (Panicker et al. 1978). Bu teknik daha sonraları oldukça ilgi görmeye başladı. CdTe katodik olarak CdSO_4 ve TeO_2 içeren sulu bir çözüldüden depozit edildi. Depozisyon potansiyeli $< -0,3$ V (vs. SCE) olduğunda n-tipi CdTe oluşurken, depozisyon potansiyeli

> -0,3 V (vs. SCE) olduğunda p-tipi CdTe oluşmaktadır. Depozisyon oranını, karıştırma ve azda olsa TeO_2 konsantrasyonu etkilerken, CdSO_4 konsantrasyonu etkilememektedir. Oda sıcaklığında depozit edilen filmler amorf iken, artan sıcaklıkla kristal özelliği de artmaktadır. Tane boyutu 50–100 nm civarındadır. Her şeyden önce anodik metotlarda stokiyometri kontrol edilemezken katodik metotlarda kontrol edilebilmektedir. Bileşiklerin katodikdepozisyonu iki sınıfa ayrılır. Birincisi, bileşiği oluşturan saf bileşenlerin denge potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_0), depozitteki bileşik aktivitesinden dolayı meydana gelen potansiyellerdeki kaymadan büyük olanlar, ikincisi ise, bileşiği oluşturan saf bileşenlerin denge potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_0), depozitteki bileşik aktivitesinden dolayı meydana gelen potansiyellerdeki kaymadan küçük olanlardır.

Elektrokimyasal olarak stokiyometrik bir yapı sağlamak için, diğerine göre daha az soy bileşenin (Cd) konsantrasyonu yüksek, daha çok soy kabul edilen bileşenin (Te) konsantrasyonu ise az tutulmalıdır. Böylece elektrodepozisyon süresince elektrot-elektrolit ara yüzündeki HTeO_2^+ konsantrasyonu sıfıra düşer. Bundan dolayı da Te depozisyonu, difüzyon kontrollü olur. Ancak CdSO_4 miktarında azalma gözlenmez. CdTe oluşumundaki serbest enerjinin bir sonucu olarak, CdTe oluşumu için gereken Cd, Cd depozisyonu için gereken potansiyelden daha pozitif bir potansiyelde olur ve akabinde Te depozit olur. Ancak depozisyon, difüzyon kontrollü Te'e bağlı olduğu için sınırlıdır. Bunun için HTeO_2^+ konsantrasyonu bir miktar artırılmalı ve çözelti karıştırılmalıdır. Çünkü zaten az olan HTeO_2^+ konsantrasyonunu, hem depozisyon hem de çözünürlüğünün az olması daha da azaltacaktır. Depozisyon CdSO_4 konsantrasyonuna bağlı değildir. Düşük akım ya da pozitif potansiyeller Te'ce zengin CdTe'ü (p-tipi), yüksek akım ya da negatif potansiyeller Cd'ca zengin CdTe'ü (n-tipi) verecektir (Panicker et al. 1978).

Son yıllarda elektrokimyasal tekniklerin tüm avantajlarını bünyesinde barındıran bir elektrokimyasal metot geliştirildi (Öznülür et al. 2005). Tek kristal PbS, Pb^{2+} , S^{2-} ve EDTA içeren zayıf asidik bir çözeltilerden her iki bileşenin UPD potansiyellerine uygun tek bir potansiyelde Au(111) üzerine depozit edildi. EDTA, Pb^{2+} ve S^{2-} arasında çözelti fazında kimyasal olarak PbS çökeleğinin engellenmesi için kullanılmıştır. Sadece S^{2-} ve EDTA içeren çözeltinin voltamogramı alındığında, sülfürün UPD ve sıyrılmasına ait piklerin pozitif potansiyellere kaydığı (sülfürün UPD'sinin pH'ya göre değişmesinden dolayı) görülmektedir. Aynı şekilde sadece Pb ve EDTA içeren çözeltinin voltamogramı

alındığında, kurşunun UPD'sine ait pikin negatif potansiyellere kaydığı belirlenmiştir (PbEDTA²⁻ kompleksinin indirgenmesinin, Pb²⁺'nin indirgenmesine göre farklı enerji ya da potansiyel gerektirmesinden dolayı). Bu voltamogramlar aynı eksen üzerinde çakıştırıldığında sülfürün oksidatif UPD piki ile kurşunun UPD piki arasındaki potansiyel aralığı PbS'ün epitaksiyel oluşumu için uygun bir aralık olmaktadır.

UPD bölgesinde sabit bir potansiyelde depozisyon yapıldığında elde edilen filmlerin XRD ölçümleri, (200) yönelimli oldukça yüksek kristal yapısını, AFM görüntüleri ise XRD sonuçlarını destekleyen kübik yapılu kristallerden oluşan düzenli bir morfoloji gösterdi. Bu yöntemin tek dezavantajı UPD bölgeleri çakışmayan türlere uygulanamamasıdır. Demir ve grubu UPD temeline dayanan bu elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle ZnS, CdS, PbTe gibi diğer bileşik yarı iletkenleri de hazırladılar (Öznülür et al. 2006; Şişman et al. 2007; Erdoğan et al. 2009). Elde edilen filmlerin ortak özelliği depozisyon zamanının değişimiyle film kalınlığının ve parçacık boyutunun değiştirilebilmesi, yığın değerlerin altındaki kalınlıklarla elde edildiklerinde bant aralığı enerjilerinin daha yüksek enerjili bölge olan maviye kaymasıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Elektrokimyasal Çalışmalar

Bu çalışmada Cu_2O elektrokimyasal olarak hazırlandı. Elektrokimyasal yarıiletken üretim yöntemleri, diğer üretim yöntemleriyle kıyaslandığında daha basit, ekonomik ve kullanışlı bir yöntemdir. Literatürden farklı olarak iki boyutlu büyümeyi mümkün kılan bakırın potansiyel altı depozisyon (UPD) bölgesinde ve üç boyutlu büyümenin gerçekleştiği bulk (Nerst) depozisyon bölgesinde Cu_2O nano yapıları hazırlanarak mukayese edildi ve en iyi üretim şartları belirlendi.

Bu tez çalışmasında saf Cu_2O nano yapıları yarıiletkenleri potansiyostat/galvanostat sistemiyle hazırlandı. Bunun için çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan 3 elektrotlu hücre dizayn edildi. Çalışma elektrotu olarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam, referans elektrot olarak doygun kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanıldı. Çözücü olarak de-iyonize saf su, bakır kaynağı olarak CuSO_4 , elektrolit olarak Na_2SO_4 , kompleksleştirici olarak laktik asit ve ortamın pH'sını ayarlamak için NaOH kullanıldı.

Bakır (I) oksit bileşik yarıiletkenlerinin hazırlanmasında en uygun elektrokimyasal parametreler belirlendi. Dönüşümlü voltametri gibi elektrokimyasal yöntemlerden yararlanılarak en uygun depozisyon potansiyelleri belirlendi. 3 boyutlu depozisyonun gerçekleştirildiği bulk, aşırı (Nerst) depozisyon bölgesi ile 2 boyutlu depozisyonu mümkün kılan potansiyel altı depozisyon (UPD) bölgesi çalışmaları yapılarak en kaliteli malzemeler üretilmeye çalışıldı. Tabaka-tabaka depozisyonu mümkün kılan elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile farklı pH'larda yüksek kalitede Cu_2O nano yapıları hazırlandı.

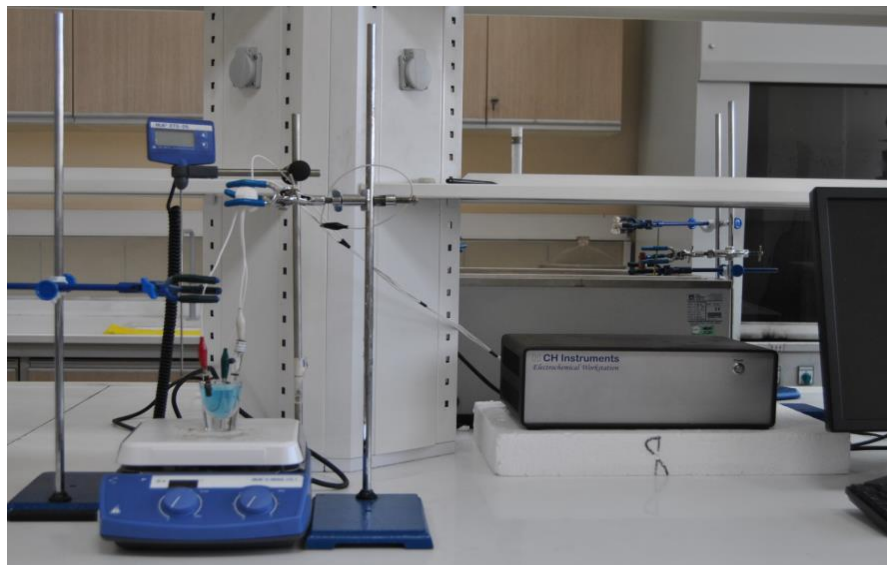
3.1.1. Çalışmalar için Çalışma Elektrotlarının ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak ITO kaplı cam elektrotlar, ITO temizleme prosedürüne uygun bir şekilde temizlenerek yüzeyleri aktif hale getirilip çalışmalara dahil edildi. ITO kaplı cam elektrotlar ultrasonik banyoda sırasıyla 10 dakika aseton, 10 dakika etanol ve 10 dakika de-iyonize saf suda titreştirilerek temizlendi. Elektrokimyasal depozisyona başlamadan önce inert gazlar ile kurutularak çalışma hücresine yerleştirildi. 0,02 M CuSO_4 (Merck), 0,2 M Na_2SO_4 (Merck) ve 0,3 M laktik asit (Carlo Erba) çözeltileri saf su ile hazırlandı. Çözeltinin pH'sını ayarlamak için NaOH (Sigma Aldrich) kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Potansiyostat/Galvanostat Sistemi

Elektrokimyasal analiz cihazı (potansiyostat/galvanostat), referans elektrota karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan, dönüşümlü voltmetri, potansiyel kontrollü elektroliz gibi birçok tekniği bünyesinde barındıran elektronik bir aygıttır. Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Çalışmalarımızda CH Instruments Electrochemical Workstation marka/model potansiyostat/galvanostat kullanıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullanılan potansiyostat/galvanostat sistemi

3.2.1.1. Referans Elektrotlar

Referans elektrotlara standart elektrotlar da denir. Referans elektrot, potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı-hücredir ve potansiyeli, üzerinde çalışılan çözeltilerde bulunan iyonların derişiminden bağımsızdır. Yalnız sıcaklıkla bir miktar değişir. Referans elektrotlar yardımıyla elektrot hâline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya konsantrasyonları tayin edilir. İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen, sabit ve analit çözeltilisinin bileşiminden hiç etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. Referans elektrotlardan bazılarının isimleri aşağıda verilmiştir.

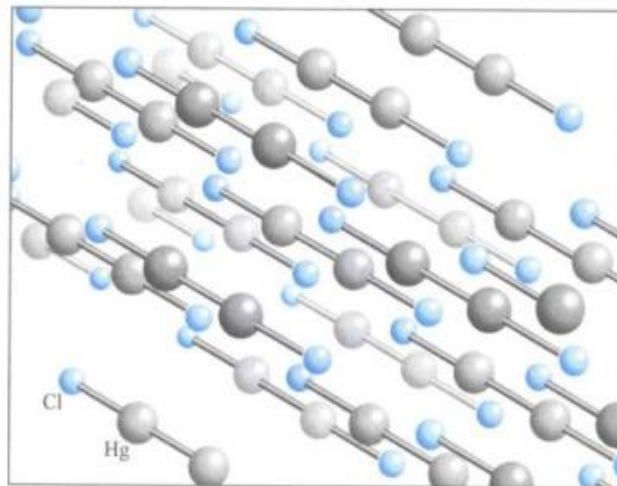
- Standart hidrojen elektrodu (SHE)
- Gümüş /gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl)
- Doygun kalomel elektrot (Hg/Hg₂Cl₂)

3.2.1.1.a. Doygun Kalomel Elektrot

Kalomel (Hg₂Cl₂) ve cıvadan (Hg) oluşturulan bir karışımın, metalik cıva ve potasyum klorür (KCl) çözeltisine daldırılması ile oluşur (30). Kalomel farklı, spesifik bir kristal yapıya sahiptir (Şekil 3.2). Şekil 3.3'de gösterilen kalomel elektrotun çalışma prensibi;



reaksiyonuna dayanır.



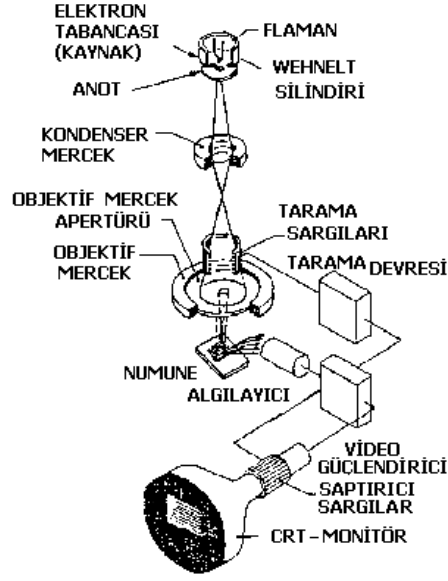
Şekil 3.2. Kalomel kristal (Hg₂Cl₂) yapısı



Şekil 3.3. Doygun kalomel elektrot

3.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) ve EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)

SEM'de görüntü elde etmek, oldukça yüksek gerilim altında ivmelendirilmiş elektronların numune üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilir. Görüntü, gönderilen bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında, elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen olayların uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir. SEM numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan detektörler ve bunların sinyal çoğaltıcıları bulunmaktadır (Şekil 3.4). Çalışmalarımızda JEOL – JSM 6510 marka/model SEM/EDX sistemi kullanıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.4. SEM'in şematik gösterimi (Demir 2014)

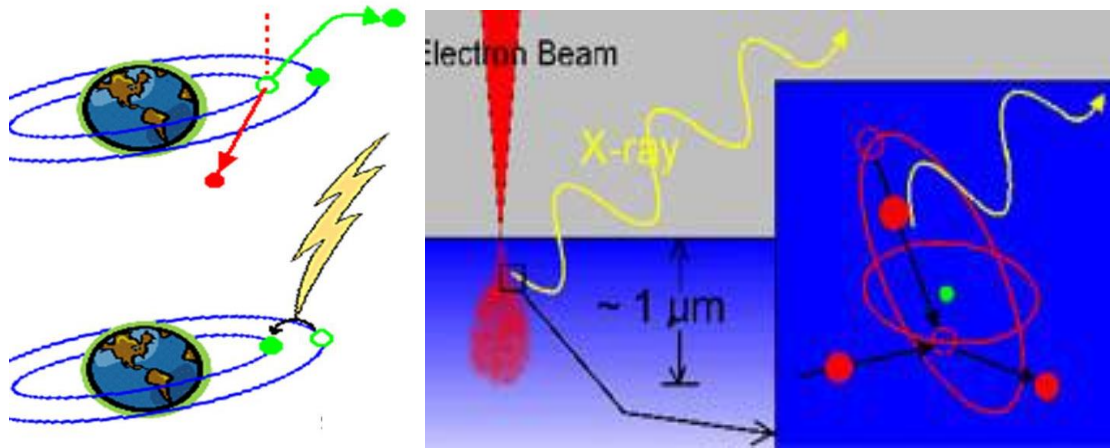


Şekil 3.5. Morfolojik görüntülerin alındığı ve elementel analizlerin gerçekleştirildiği SEM/EDX sistemi

Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili demet elektronlarının numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar, numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket eder. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için

numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik olmayan girişimler sonucunda numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışınlar da meydana gelmektedir (Şekil 3.6). Karakteristik ışınlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı x-ışını analitik sistemlerinde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan üç adet özel silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Bu oluşan görüntüye geri saçılmış elektron görüntüsü denir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000 kat civarında büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.



Şekil 3.6. SEM ve EDX analizi sırasında numuneden elektron atılması ve x-ışını yayılması

Bir numunenin SEM’de görüntüsünün alınması için bir takım hazırlama aşamasından geçmesi gerekmektedir. İlk olarak büyüklüğü uygun olmayan numuneler uygun büyüklüğe getirilir ve özel cımbızlar yardımıyla örnek tutucu diskler üzerine yapıştırılır. Vakumlu püskürtme cihazı ile iletken olmayan numuneler iletkenlik özelliği kazandırılmak için veya iletken numuneler daha yüksek kaliteli görüntülerin elde

edilmesi için Au gibi iletken bir tabaka ile kaplanır. Numune bu aşamada vakum altına alınır. SEM’de sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan veya olmayan numune incelenebilir. Her çeşit metaller, fiberler, plastikler, polimerler ve parçacıklar incelenebilir (Flegler 2014).

EDX, SEM aracılığıyla kullanılan ve SEM’ de görüntüsü incelenen numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir spektroskopi çeşididir. Aynı amaçla kullanılan diğer spektroskopik tekniklere kıyasla oldukça avantajlıdır. EDX’te, numune üzerine gönderilen elektron demeti, numunenin atomları ile etkileştiği zaman, enerjisinin 10-20 keV civarında olması, numune üzerinden x-ışını fotonlarının yayılmasına neden olur. Yayınlanan bu fotonların dedeksiyon işlemi enerji dağılımlı spektrometre yardımıyla gerçekleştirilir. EDX, üretilen x-ışınlarının, enerjinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi prensibine dayanır ve numuneden yayılan x-ışınlarının özelliklerine göre incelenecek olan örneğin kimyasal bileşimi tayin edilir. Kimyasal analiz yapılacak olan kısım numunenin tamamı, bir bölgesi veya herhangi bir noktası olabilir. Böylelikle görüntü alımı sırasında istenilen herhangi bir bölgenin kimyasal analizi gerçekleştirilebilir. Elektron demeti gönderilerek oluşturulan x-ışını fotonlarının enerjisi inceleme altında olan numunenin özelliklerine bağlıdır. Gönderilen elektronlar numune yüzeyinden daha iç bölgelerde x-ışınları oluştuğu için EDX tamamen yüzey özellikleri hakkında bilgi vermez. Ayrıca düşük atom numarasına sahip elementlerin yaydığı x-ışını şiddeti düşük olacağından EDX analizlerinde kullanımı pek yararlı değildir. EDX analizinin SEM görüntüsü alımı ile aynı anda gerçekleştirilebilir olması ve numuneyi herhangi bir yöntemle çözündürmeden analizinin yapılması dolayısıyla çözündürme sırasında gelebilecek safsızlık veya hata olasılığı bulunmaması EDX’in önemli avantajlarıdır (Atzeni 2014; Chan 2014; El-Sayed 2014).

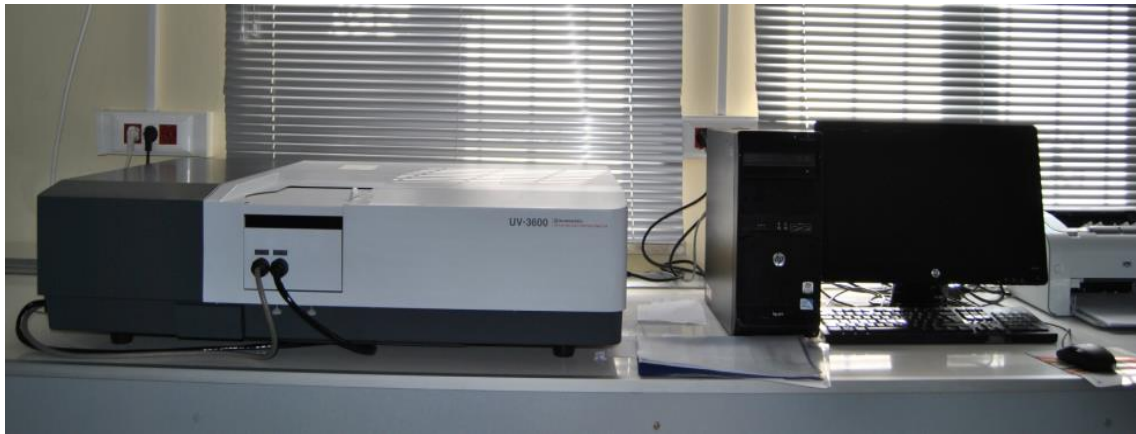
3.2.3. UV-GB-NIR Spektroskopisi

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe

göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile orantılıdır.

Normal olarak geçirgenlik ve absorbans ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarında ölçülemezler. İki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur. Ayrıca ışın şiddetinde, büyük moleküllerin ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir. Bu etkileri düzeltmek için analit çözeltilerden geçen ışın gücü, genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır. Gerçek geçirgenlik ve absorbansa çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbans değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplanır. Çalışmalarımızda bu prensibe göre çalışan Shimadzu-UV-3600 marka/model spektrofotometre kullanıldı (Şekil 3.7).

$$T=(P_{\text{çözelti}}/P_{\text{çözücü}})=P/P_0$$

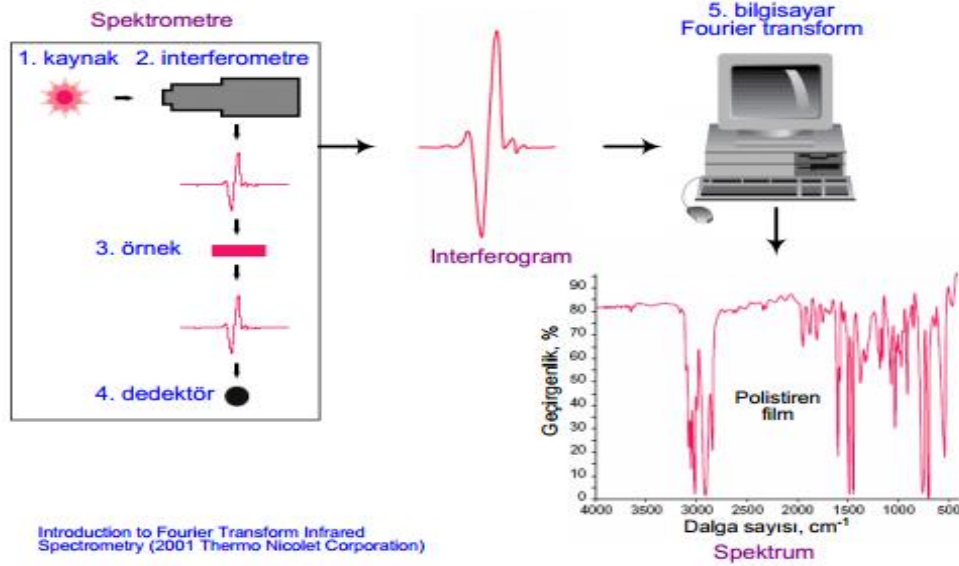


Şekil 3.7. Çalışmalarımızda kullanılan UV-GB-NIR spektrofotometrisi

3.2.4. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) Spektroskopisi

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

Oldukça hızlı bir teknik olmasının sağladığı avantajın yanında, organik malzemelerde olduğu gibi mineraloji uygulamalarında da büyük faydalar sağlamakta, H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında, mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde, doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. FT-IR spektrofotometrisinde bir örneğin analiz prosesi

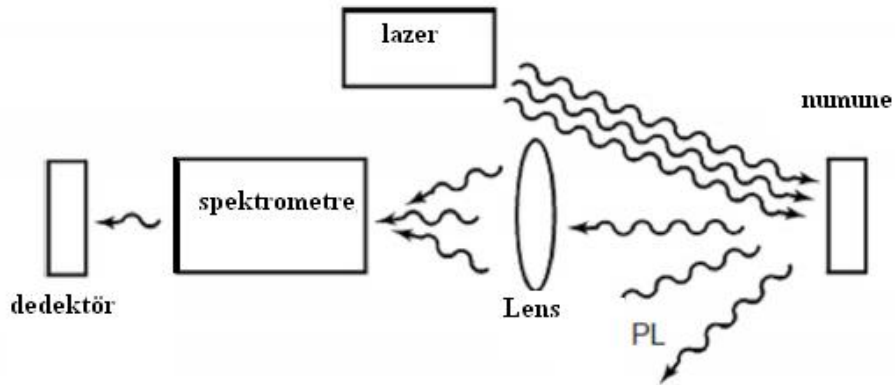
FT-IR ayrıca organik yapıdaki böbrek taşlarının belirlenmesinde kolay ve hızlı bir teknik olarak da kullanılmaktadır. FT-IR cihazı ile orta kızılötesi bölgede katı maddelerin analizleri iki farklı yöntem ile yapılmakta, numune öğütüldükten sonra doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanı kullanılarak analiz edilmekte veya öğütülen numune KBr ile karıştırılarak çok ince peletler şeklinde preslenerek analiz edilebilmektedir (Skoog 2014). Çalışmalarımızda Perkin Elmer Spektrum-100 marka/model FT-IR spektrometre kullandı (Şekil 3.9).



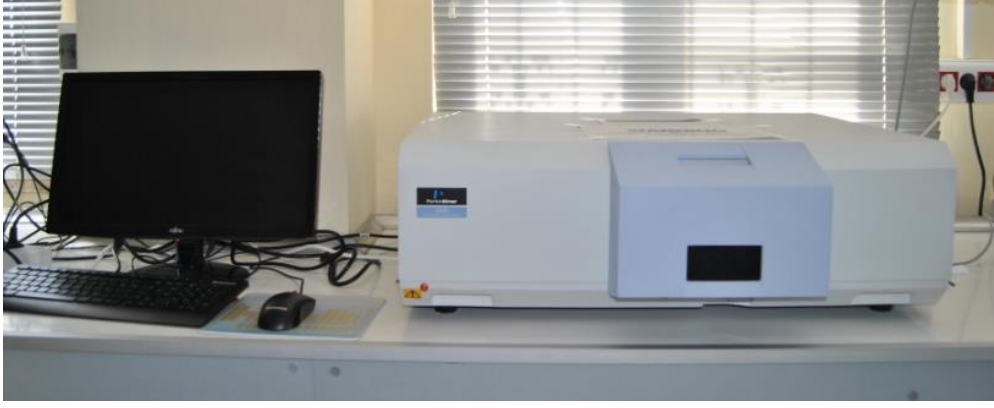
Şekil 3.9. Çalışmalarda kullanılan FT-IR spektrometresi

3.2.5. PL (Fotolüminesans) Spektroskopisi

Fotolüminesans ölçümünün temeli, malzemesinin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletkenlik bandından değerlik bandına düşen elektronların saldıdığı fotonun karakterize edilmesidir (Şekil 3.10). Salınan bu fotonun dalga boyu doğrudan malzemenin yasak bant aralığı (E_g) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi bu aralık enerjisi kadardır (Yıldırım). Çalışmalarımızda Perkin Elmer LS-55 marka/model PL spektrometresi kullanıldı (Şekil 3.11).



Şekil 3.10. PL sistemi çalışma prensibi



Şekil 3.11. Çalışmalarda kullanılan PL sistemi

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Cu₂O Nanoyapılarının Üretimi için Elektrokimyasal Çalışmalar

Literatürde Cu₂O yarıiletkeninin elektrokimyasal olarak hazırlanması üzerine çalışmalar mevcuttur. Ancak, bu çalışmalarda Cu₂O elektrodepozisyonu, yüzey sınırlı reaksiyonların göz önüne alınmadığı, bulk depozisyon bölgelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında, bileşik yarıiletken Cu₂O nano yapıları, yüzey sınırlı reaksiyonları bünyesinde barındıran, UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon tekniğinden yararlanılarak hazırlandı. Bulk depozisyon bölgesindeki 3 boyutlu büyüme kinetiğinin aksine, UPD bölgesinde 2 boyutlu bir büyüme kinetiği söz konusudur. Bunun sonucu olarak, bulk depozisyon bölgesinde düzensiz, rastgele ve yığın halde malzemeler üretilebilirken, UPD bölgesinde tabaka-tabaka, atomik seviye kontrollü olarak daha düzenli malzemeler üretilebilmektedir.

Cu₂O nano yapıları, CuSO₄, Na₂SO₄, laktik asit ve NaOH içeren bazik sulu ortamdan, bakırın UPD bölgesine uygun depozisyon potansiyelinde, potansiyel kontrollü depozisyon yöntemiyle hazırlandı. Bakırın bazik ortamda alınan dönüşümlü voltamogramları, elektrokimyasal olarak Cu₂O nano yapılarını hazırlamak için yaklaşık depozisyon potansiyellerini belirlemek için kullanıldı. Bazik ortamda bakır, kararsızdır ve hidroksiti halinde çöker. Bazik ortamda bakırın kararlı halde tutulabilmesi için uygun bir kompleksleştirici (ligand) yardımıyla kompleks haline getirilmesi gerekir. Bazik ortamda yapılan çalışmalar, bakırın laktik asit ile sulu bazik ortamda kararlı halde tutulabileceğini gösterdi. Bakır, bazik ortamda kararlılık sabiti oldukça yüksek kompleksler oluşturur ve bu durum yüksek kaliteye sahip Cu₂O'ın bazik ortamdan elektrokimyasal olarak hazırlanmasını olanaklı kılar. Burada, stokiyometrik, homojen, tek faza sahip Cu₂O nano küpleri UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlandı.

4.1.1. Cu₂O Nano Yapılarının Hazırlanmasında En Uygun pH ve Konsantrasyonların Belirlenmesi

Cu₂O'nun elektrodpozisyonu bazik ortamda gerçekleştirilebilir. Asidik ortamda Cu₂O'nun elektrodpozisyonunu yapmak mümkün değildir. Bunun sebebi, asidik ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan yapıya çok büyük miktarlarda bakır metalinin girmesidir. Yani asidik ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır oksitten ziyade bakır metalidir.

Cu₂O yarıiletkeni, CuSO₄, Na₂SO₄ ve laktik asit içeren sulu ortamda, tüm bazik pH'larda elektrokimyasal olarak hazırlanmaya çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda belirgin olarak Cu₂O'nun pH'sı 8 ile 10 arasında olan bazik sulu ortamlarda elektrokimyasal olarak hazırlanabileceği görüldü. Çözeltilerin pH ayarlamasında NaOH kullanılmıştır.

Malzemelerin elektrokimyasal olarak hazırlanmasında kullanılan kimyasalların en uygun konsantrasyonları belirlenmeye çalışıldı. Cu₂O yarıiletkenini elektrokimyasal olarak hazırlamak için birçok konsantrasyon denenerek, en ideal konsantrasyonların CuSO₄ için 20 mM, Na₂SO₄ için 0,2 M ve laktik asit için 0,3 M olduğu belirlendi.

Cu₂O'nun pH'sı 8 ile 10 arasında olan bazik sulu ortamlarda elektrokimyasal olarak hazırlanabileceği belirlendikten sonra, Cu₂O yarıiletkenini elektrokimyasal olarak hazırlamak için en ideal pH değeri belirlenmeye çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda, çeşitli karakterizasyon teknikleri eşliğinde en ideal Cu₂O'nun pH'ı 9,65 olan bazik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldü. Elektrokimyasal olarak Cu₂O nano yapılarını hazırlamak için depozisyon süresi 15 dakika ile sınırlı tutuldu.

4.1.2. Cu₂O Nano Yapılarının Hazırlanması için Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi

Değişik pH'lara sahip bazik çözelti içinde, ITO kaplı cam elektrot üzerinde bakırın UPD ve bulk bölgeleri belirlendi. Depozisyon çözeltilerinin pH'ı 10'dan 8'e doğru gittikçe yaklaşık 50 mV pozitif bölgeye kaydı. pH:10 için -200 mV'tan, pH:8 için -150 mV'tan daha pozitif potansiyellerde, bakırın UPD'si gerçekleşeceği için depozit edilen bir türün üzerine aynı tür depozit olmaz. Dolayısıyla bu potansiyel bölgesinde homojen ve epitaksiyel bir yapı oluşacaktır. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli, bulk depozisyon

başlangıç potansiyeli olan pH:10 için -200 mV'tan, pH:8 için -150 mV'tan daha pozitif bir potansiyel değerinde sabit tutulursa Cu ve O, ITO kaplı cam elektrot yüzeyinde tabaka-tabaka atomik düzende büyüyecektir.

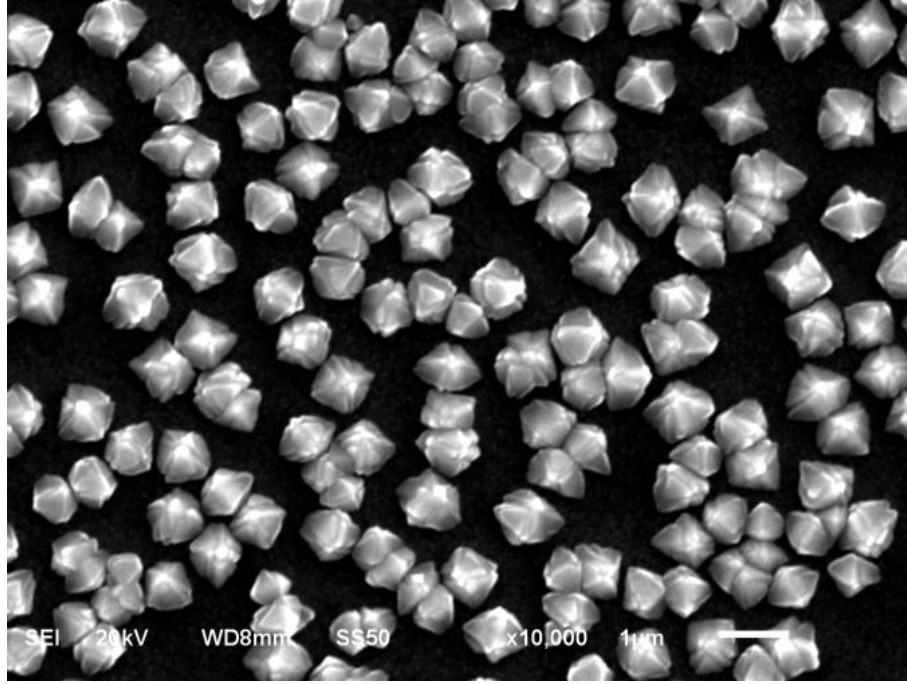
UPD bölgesinde bakır ve oksijen atomları, Cu_2O bileşik yarıiletkenini oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu durum bazik şartlarda substrat yüzeyinde Cu_2O 'in elektrokimyasal olarak atomik düzende iki boyutlu bir büyüme kinetiğiyle büyüdüğünü ifade eder. FT-IR, UV-GB ve PL spektroskopisi teknikleri ile yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, en ideal Cu_2O 'in pH'ı 9,65 olan bazik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldüğü için, bu tez kapsamında daha çok pH değeri 9,65 olan sulu çözeltiden UPD bölgesinde hazırlanan nano yapılar üzerine yoğunlaşmıştır.

4.2. Cu_2O Nano Yapılarının SEM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

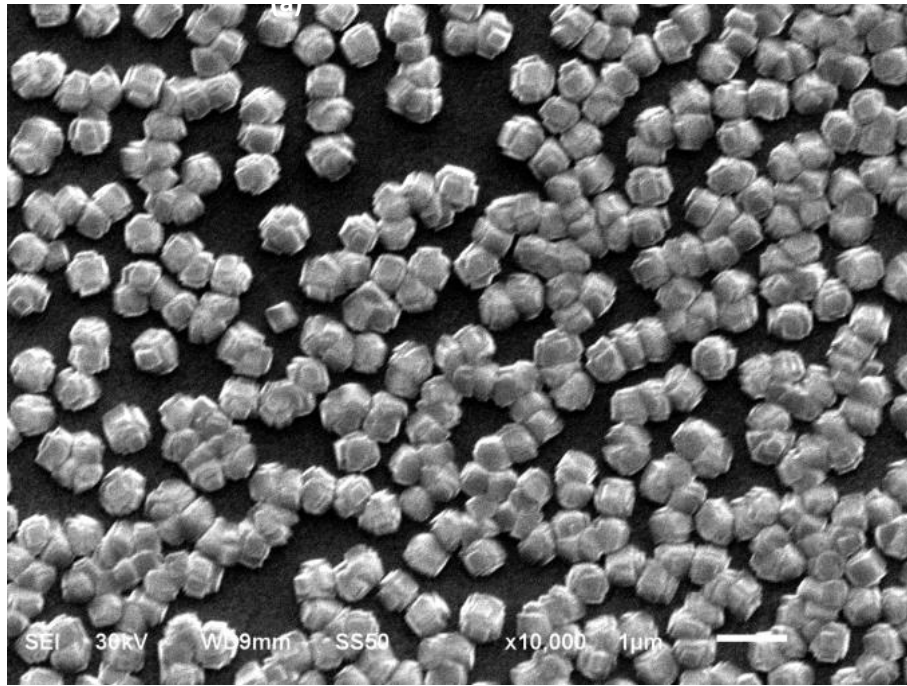
pH'sı 8 olan bazik sulu çözeltiden ITO kaplı cam substrat yüzeyine depozit edilen Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüsü Şekil 4.1.a'da verilmiştir. Burada, yaklaşık 600 nm genişliğe sahip nano kristallerin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı görülür.

Şekil 4.1.b, pH'sı 8,35 olan bazik çözeltiden ITO kaplı cam yüzeyinde Cu_2O elektrodepozisyonu sonucu hazırlanan nano yapıların morfolojisini gösteren SEM görüntüsüdür. Artan pH değeri ile birlikte boyutları küçülen, şekilleri farklılaşan ve sayıları artan, ortalama 500 nm çapa sahip nano yapılarının homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı gözlenmektedir.

Şekil 4.2'deki SEM görüntüleri, artan pH ile birlikte malzemelerin ihtiva ettiği kristal boyutunun azaldığının ifadesidir. pH'sı 8,65 ve 9 olan bazik sulu çözeltiden elektrodepozit edilen Cu_2O nano yapılarına ait SEM görüntüleri kübik biçimli nano kristallerin boyutlarının pH'sı 8,65 olan bazik sulu ortamdan hazırlananlar için ortalama 400 nm (Şekil 4.2.a), pH'sı 9 olan bazik sulu ortamdan hazırlananlar için ortalama 350 nm olduğunu gösterir (Şekil 4.2.b).



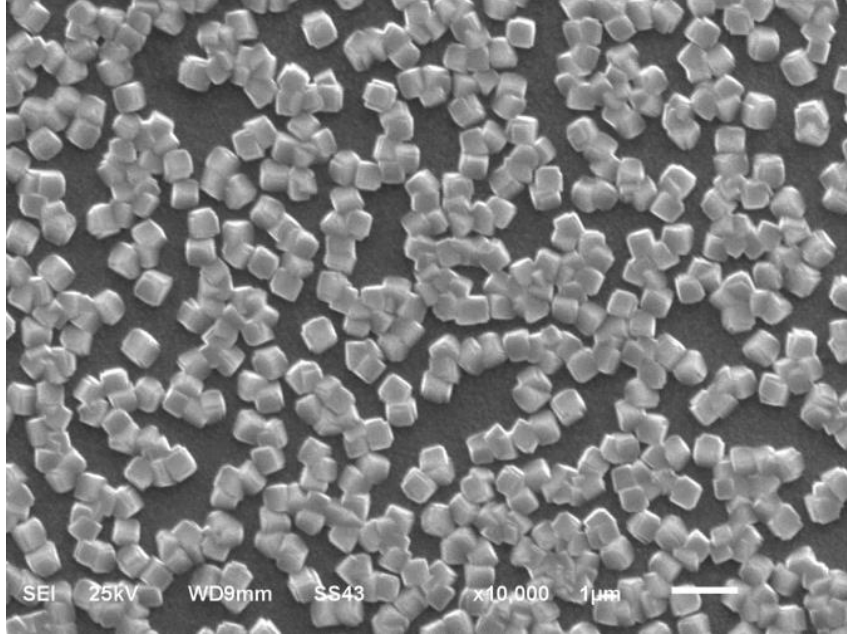
(a)



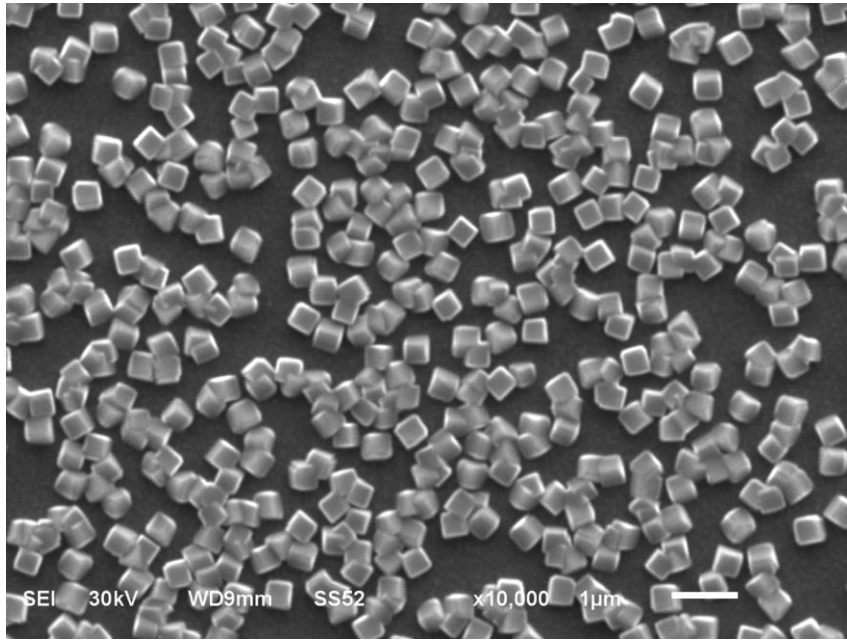
(b)

Şekil 4.1.(a) pH'sı 8, (b) pH'sı 8,35 olan bazik sulu ortamda ITO kaplı cam substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak büyütülen Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüleri

pH'sı 9,35 olan bazik sulu çözeltiden ITO kaplı cam substrat yüzeyine depozit edilen Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüsü Şekil 4.3.a'da verilmiştir. Burada, yaklaşık 300 nm genişliğe sahip nano küplerin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı görülür. Artan pH ile birlikte nano yapıların boyutları da azalmaktadır.



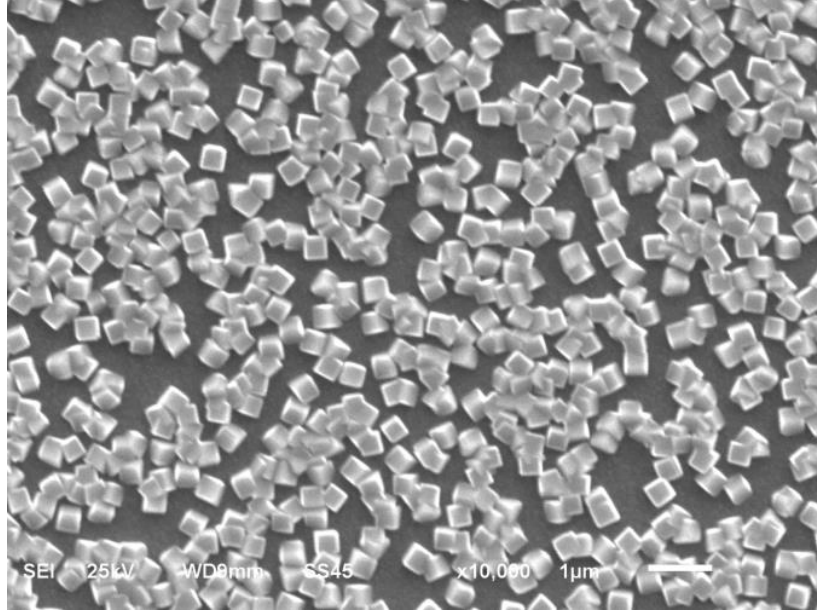
(a)



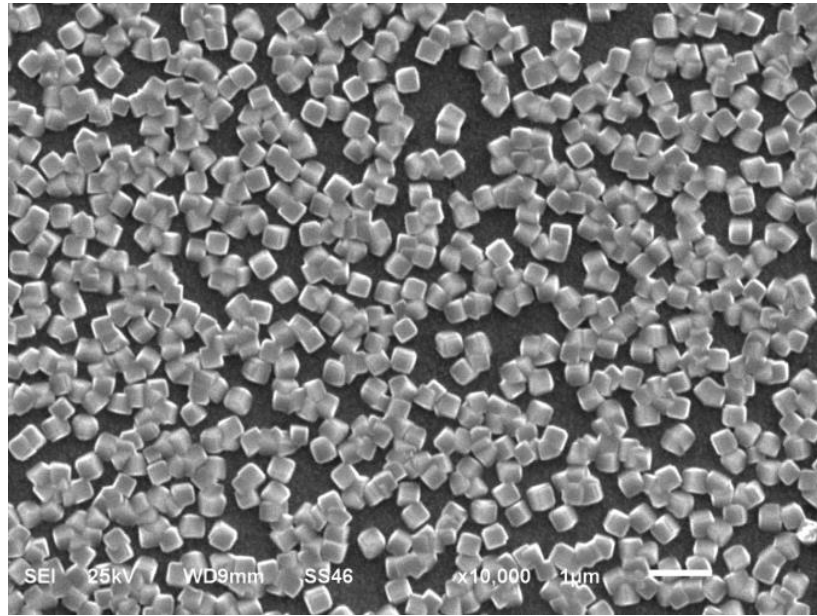
(b)

Şekil 4.2.(a) pH'sı 8,65, (b) pH'sı 9 olan bazik sulu ortamda ITO kaplı cam substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak büyütülen Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüleri

Şekil 4.3.b, pH'sı 9,65 olan bazik çözeltiden Cu_2O elektrodepozisyonu sonucu hazırlanan nano küplerin morfolojisini gösteren SEM görüntüsüdür. Artan pH değeri ile birlikte boyutları küçülen ve sayıları artan, ortalama 250 nm çapa sahip Cu_2O nano küplerinin homojen olarak ITO kaplı cam yüzeyine dağıldığı gözlenmektedir.



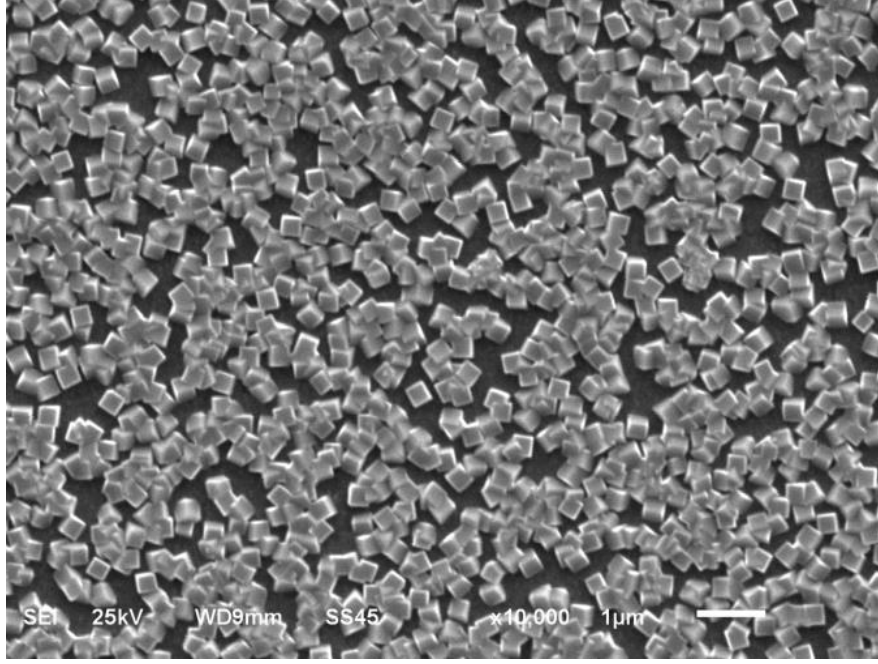
(a)



(b)

Şekil 4.3.(a) pH'sı 9,35, (b) pH'sı 9,65 olan bazik sulu ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano küplerinin SEM görüntüleri

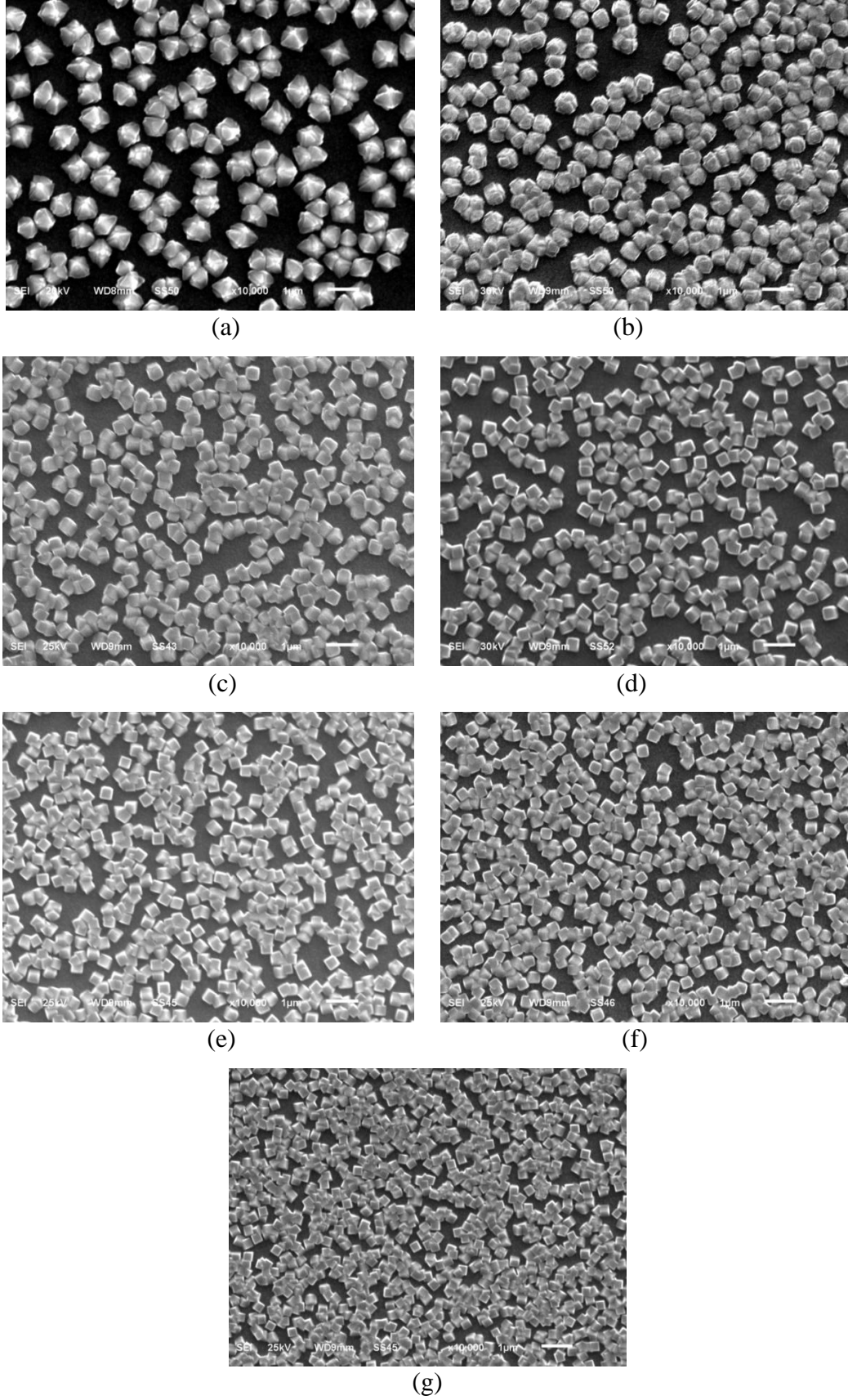
Şekil 4.4'deki SEM görüntüleri, artan pH değeri ile birlikte Cu_2O 'in ihtiva ettiği kristal boyutunun daha da azaldığını açık olarak göstermektedir. Elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarına ait SEM görüntüleri kübik biçimli nano kristallerin boyutlarının ortalama 200 nm olduğunu gösterir. Artan pH ile birlikte nano yapıların boyutları azalırken, sayıları artmıştır.



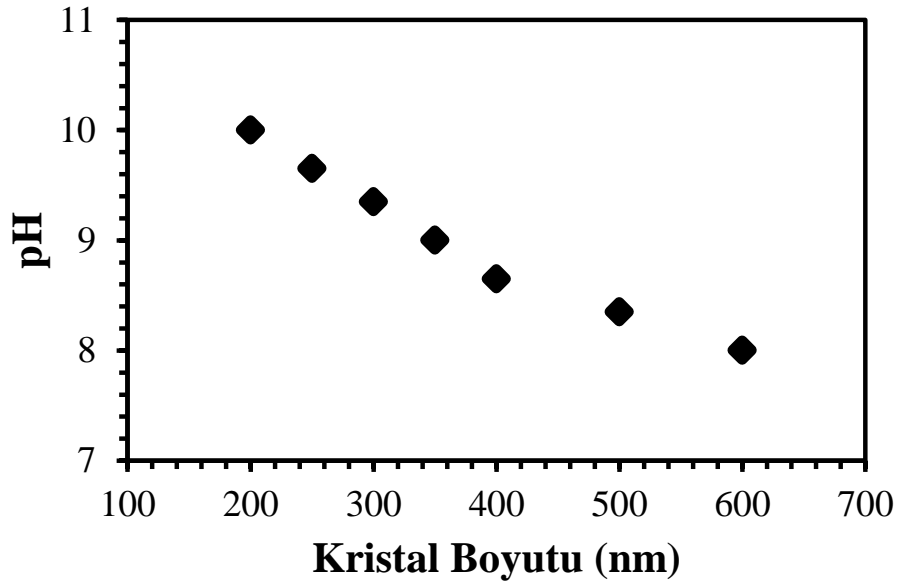
Şekil 4.4. pH'sı 10 olan bazik sulu ortamda elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının SEM görüntüsü

pH'sı 8, 8,35, 8,65, 9, 9,35, 9,65 ve 10 olan bazik sulu çözeltilerden UPD bölgesinde ITO kaplı cam substrat yüzeyinde elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano küplerinin karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 4.5.'de verilmiştir.

Elektrodepozisyon çözeltisinin pH'sının bir fonksiyonu olarak nano yapıların boyutlarının değişimi, Şekil 4.6'da boyuta (nm) karşı pH'nın grafik edilmesiyle incelenmiştir. Cu_2O nano yapılarının hazırlandığı çözeltilerin pH değerleri arttıkça elde edilen yapıların boyutları azalmıştır. pH'sı 8, 8,35, 8,65, 9, 9,35, 9,65 ve 10 olan çözeltilerden hazırlanan Cu_2O nano yapılarının boyutları sırasıyla, ortalama olarak 600, 500, 400, 350, 300, 250 ve 200 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar boyut ile pH arasında ters orantılı bir ilişki olduğunu açıkça göstermektedir.



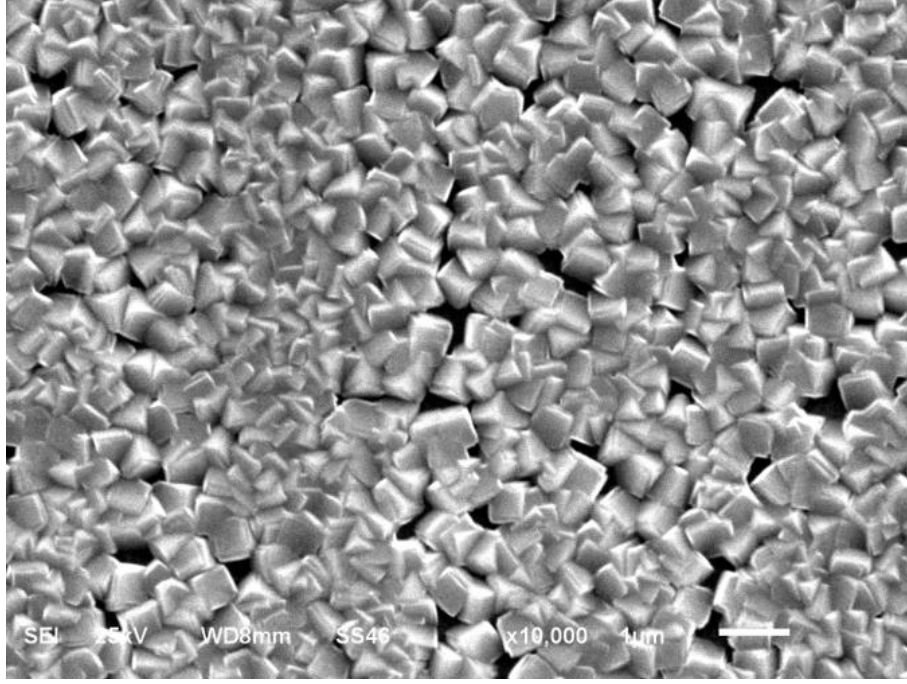
Şekil 4.5. pH'sı (a) 8, (b) 8,35, (c) 8,65, (d) 9, (e) 9,35, (f) 9,65, (g) 10 olan çözeltilerden elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının karşılaştırmalı SEM görüntüleri



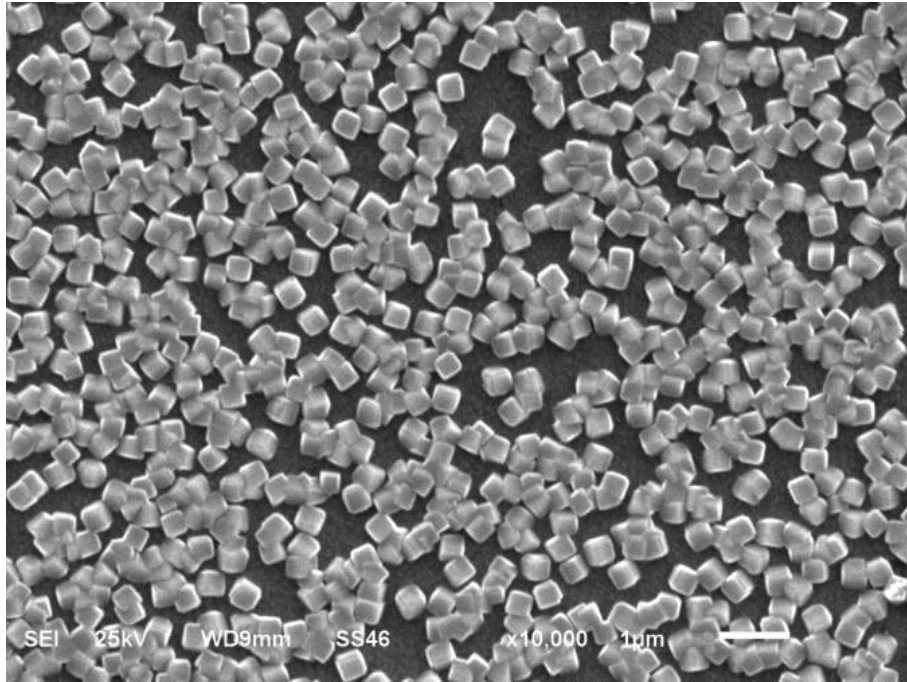
Şekil 4.6. pH'nın bir fonksiyonu olarak Cu₂O nano yapılarının boyutlarının değişimi

UPD bölgesinde hazırlanan Cu₂O nano yapıları, literatürle mukayese yapmak amacıyla, aynı şartlar altında, yüzey sınırlı reaksiyonların göz önüne alınmadığı, bulk depozisyon bölgesinde hazırlanan Cu₂O depozitleri ile karşılaştırıldı. pH'sı 9,65 olan CuSO₄, Na₂SO₄ ve laktik asit içeren sulu ortamda bulk depozisyon bölgesinde hazırlanan Cu₂O'e ait SEM görüntüsü Şekil 4.7.a'da, aynı şartlar altında UPD bölgesinde hazırlanan Cu₂O'e ait SEM görüntüsü Şekil 4.7.b'de verilmiştir.

Bulk depozisyon bölgesindeki 3 boyutlu büyüme kinetiğinin aksine, UPD bölgesinde 2 boyutlu bir büyüme kinetiği söz konusudur. Bunun sonucu olarak, bulk depozisyon bölgesinde düzensiz, rastgele ve yığın halde malzemeler üretilebilirken, UPD bölgesinde tabaka-tabaka, atomik seviye kontrollü olarak daha düzenli malzemeler üretilebilmektedir.



(a)



(b)

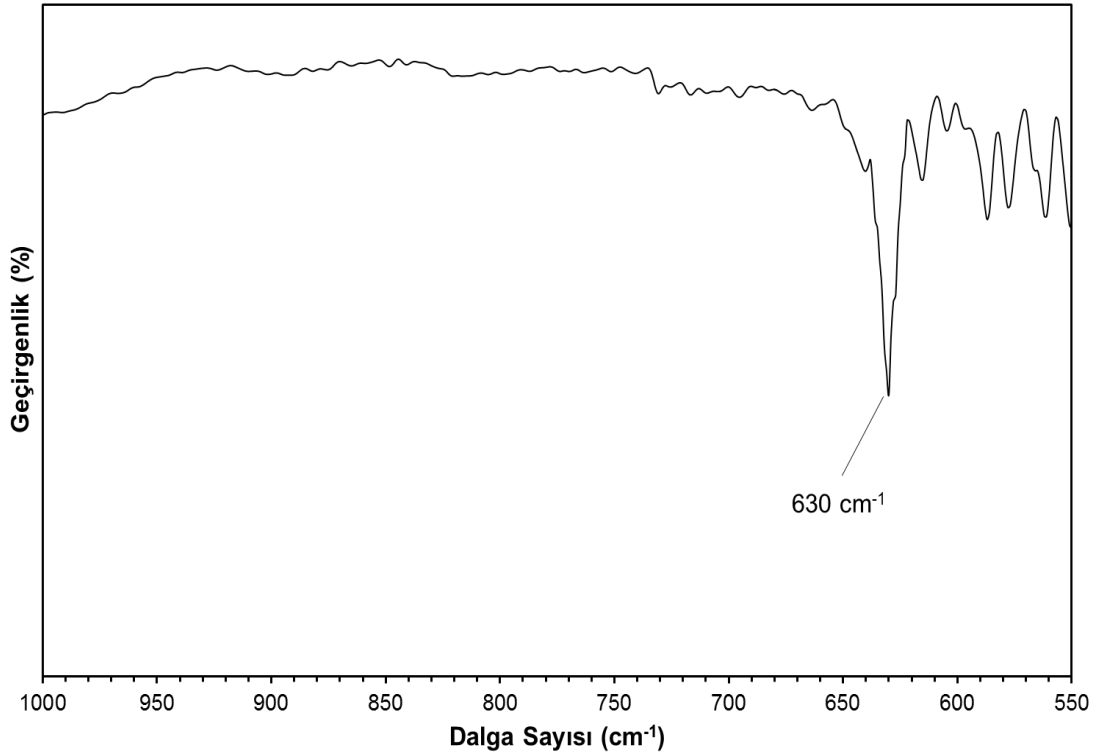
Şekil 4.7. Aynı şartlar altında (a) Bulk deposisyon bölgesinde hazırlanan Cu_2O , (b) UPD bölgesinde hazırlanan Cu_2O

4.3. Cu_2O Nano Yapılarının EDX ile Elementel Bileşimlerinin Belirlenmesi

Cu_2O nano yapılarının elementel bileşimi (Cu/O) EDX tekniğinden yararlanılarak belirlendi. pH'sı 9,65 olan bazik sulu çözeltiden hazırlanan filmlerin EDX

spektrumlarının kalitatif ve kantitatif analizleri, yapıda sadece Cu ve O bulunduğunu ve stokiometrinin 2/1 (Cu/O) oranına sahip olduğunu gösterir. Buda UPD temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan yapıların Cu_2O olduğunu doğrular.

4.4. Cu_2O Nano Yapılarının Bağ Titreşimlerinin İncelenmesi



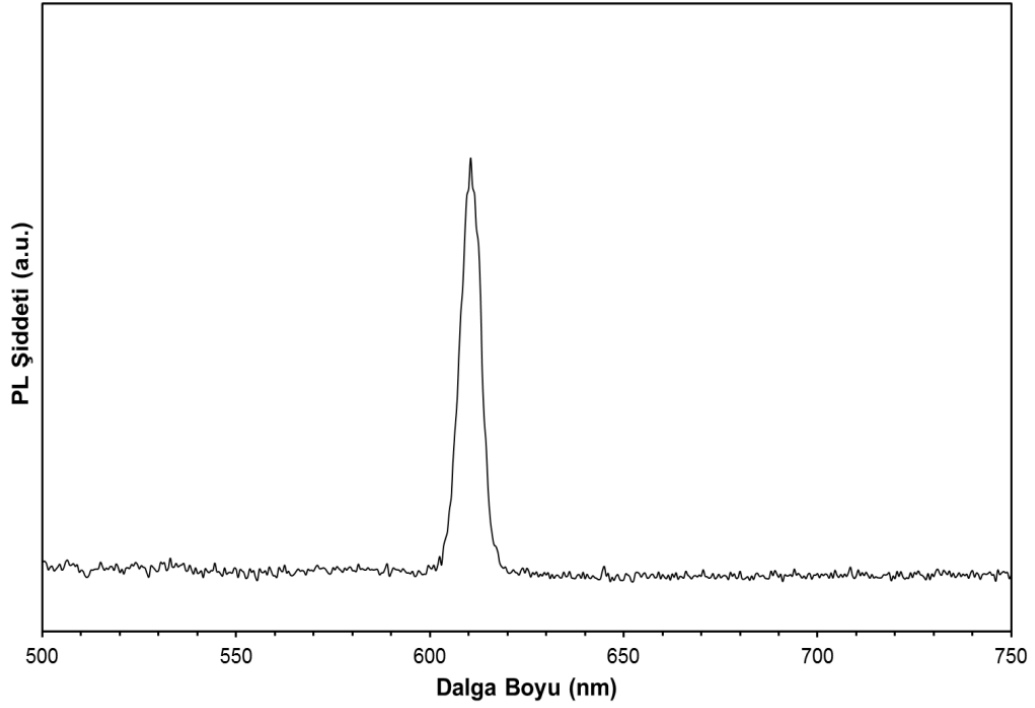
Şekil 4.8. Cu_2O nano küplerinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.8’de Cu_2O nano küplerinin karakteristik FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektroskopi sonuçları, yüzey sınırlı reaksiyonlarla elektrokimyasal olarak hazırlanan Bakır (I) oksit nano küplerinin, tek faza sahip bir kristalin doğası ile elde edilebileceğini doğrulanmıştır. 630 cm^{-1} dalga sayısındaki bant, optik aktif Cu_2O fazdaki bakır-oksijen lattice titreşiminden kaynaklanır. Bu değer literatür sonuçları ile uyumludur (Li et al. 2013; Dan-Ling et al. 2014).

4.5. Cu_2O Nano Yapılarının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.9, oda sıcaklığında (298 K) alınan Cu_2O nano küplerinin fotoluminesans (PL) spektrumudur. Bakır (I) oksit filmlerini uyarma dalga boyu 450 nm olarak belirlenmiştir. Uyarma dalga boyu (450 nm), Cu_2O nano küplerinin bant aralığı enerjisinden ($\sim 2,1\text{ eV}$)

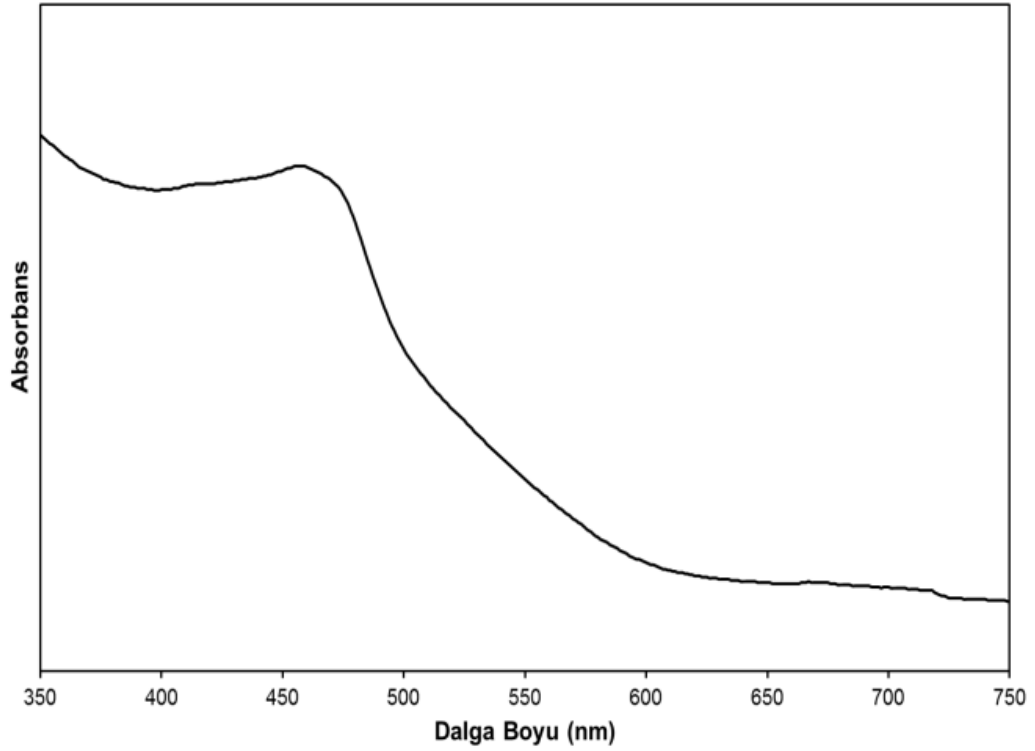
daha yüksektir ve filmler yaklaşık 2,76 eV'luk bir foton enerjisi ile uyarılabilir. PL spektroskopisi sonucunda, 610 nm'de pik maksimumuna sahip, yaklaşık 2,03 eV'ta karşılık gelen enerji emisyonuna (floresansa) sahip spektrumlar elde edilmiştir. Elde edilen bu keskin band Cu_2O emisyonundan kaynaklanır ve kristal yapıda Cu_2O oluşumunu doğrular. Bu PL sonucu literatür sonuçları ile uyumludur (Solache-Carranco et al. 2009; Hsu et al.2013).



Şekil 4.9. Cu_2O nano küplerinin fotoluminesans spektrumu

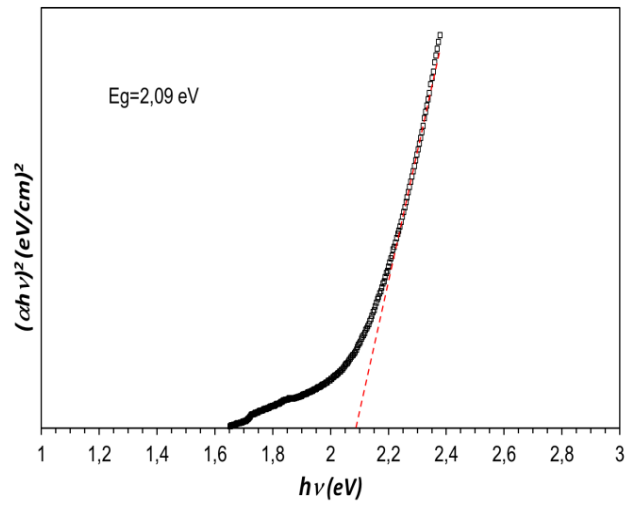
4.6. Cu_2O Nano Yapılarının Absorbans ve Bant Aralığı Enerjilerinin İncelenmesi

Cu_2O nano yapılarının absorpsiyon özellikleri UV-GB-NIR ölçümleri ile belirlendi. Şekil 4.10, 350-750 nm aralığında alınan pH'sı 9,65 olan bazik sulu çözeltide elektrokimyasal olarak hazırlanan bileşik yarıiletken bakır (I) oksite ait absorpsiyon spektrumudur. Cu_2O için bilinen bant aralığı enerjisi (E_g) yaklaşık 2,1eV'tur. Bu değer yaklaşık 590 nm dalga boyuna karşılık gelir. Yaptığımız ölçümler neticesinde, Cu_2O nano yapıları için ölçtüğümüz bant aralığı enerjisi yaklaşık 593 nm dalga sayısına karşılık gelen 2,09eV olup, bu değer literatürle uyumludur.



Şekil 4.10. Bazik sulu çözeltide elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının absorpsiyon spektrumu

Elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O nano yapılarının absorpsiyon spektrumundan yola çıkarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafik edilerek bant aralığı enerjisi belirlendi. pH'sı 9,65 olan bazik ortamda hazırlanan Cu_2O nano küpleri için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafik edilmesiyle oluşturulan eğri, Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Cu_2O nano küplerinin bant aralığı değerleri

Sulu bazik (pH: 9,65) ortamda elektrodepozisyon neticesinde hazırlanan bakır (I) oksit yapılarına ait bant aralığı enerjisi 2,09 eV'tur (Şekil 4.11). Bu değer, UPD temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O 'in birçok teknolojiye kullanılabileceği gibi özellikle, yenilenebilir enerji kapsamında değerlendirilen ve günümüzün en popüler araştırma ve geliştirme sahalarından birisi haline gelen güneş pillerinde kullanılabileceğini göstermektedir. Optik verilerden elde edilen sonuçlara ve Cu_2O 'in görünür bölgedeki ışığı soğurma özelliğine sahip olmasının sonucu olarak Cu_2O , güneş pili malzemesi olarak kullanılabilir. Bu çalışma ile elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu_2O yarıiletkeni, güneş pillerinde ideal bir soğurucu tabaka olarak görev alabilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Literatürde Cu_2O elektrodepozisyonu, yüzey sınırlı reaksiyonların göz önüne alınmadığı, bulk depozisyon bölgelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında, bileşik yarıiletken Cu_2O nano yapıları, yüzey sınırlı reaksiyonları bünyesinde barındıran, UPD temeline dayanan elektrokimyasal depozisyon tekniğinden yararlanılarak hazırlandı. Bunun sonucu olarak, bulk depozisyon bölgesinde düzensiz, rastgele ve yığın halde malzemeler üretilebilirken, UPD bölgesinde tabaka-tabaka, atomik seviye kontrollü olarak daha düzenli malzemeler üretilebilmektedir.

Cu_2O yarıiletkeni, tüm bazik pH'larda elektrokimyasal olarak hazırlanmaya çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda belirgin olarak Cu_2O 'in pH'sı 8 ile 10 arasında olan bazik sulu ortamlarda elektrokimyasal olarak hazırlanabileceği görüldü. Bu pH değerleri içinde, Cu_2O yarıiletkenini elektrokimyasal olarak hazırlamak için en ideal pH değeri belirlenmeye çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda, çeşitli karakterizasyon teknikleri eşliğinde en ideal Cu_2O 'in pH'ı 9,65 olan bazik sulu çözeltilerden hazırlanabildiği görüldü.

Elektrodepozisyon çözeltilisinin pH'sının bir fonksiyonu olarak nano yapıların boyutlarının değişimi incelendiğinde, Cu_2O nano yapılarının hazırlandığı çözeltilerin pH değerleri arttıkça elde edilen yapıların boyutlarının azaldığı görülmüştür. pH'sı 8, 8,35, 8,65, 9, 9,35, 9,65 ve 10 olan çözeltilerden hazırlanan Cu_2O nano yapılarının boyutları sırasıyla, ortalama olarak 600, 500, 400, 350, 300, 250 ve 200 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, boyut ile pH arasında ters orantılı bir ilişki olduğunu açıkça göstermektedir.

UPD bölgesinde hazırlanan Cu_2O nano yapıları, literatürle mukayese yapmak amacıyla, aynı şartlar altında, yüzey sınırlı reaksiyonların göz önüne alınmadığı, bulk depozisyon bölgesinde hazırlanan Cu_2O depozitleri ile karşılaştırıldı. Bulk depozisyon bölgesindeki 3 boyutlu büyüme kinetiğinin aksine, UPD bölgesinde 2 boyutlu bir büyüme kinetiği söz konusudur. Bunun sonucu olarak, bulk depozisyon bölgesinde düzensiz, rastgele ve yığın

halde malzemeler üretilebilirken, UPD bölgesinde tabaka-tabaka, atomik seviye kontrollü olarak daha düzenli malzemeler üretilebilmektedir.

Cu₂O nano yapılarının kalitatif ve kantitatif analizleri, yapıda sadece Cu ve O bulunduğunu ve stokiyometrinin 2/1 (Cu/O) oranına sahip olduğunu gösterir. Buda UPD temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle hazırlanan yapıların Cu₂O olduğunu doğrular.

FT-IR spektroskopisi sonuçları, yüzey sınırlı reaksiyonlarla elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır (I) oksit nano küplerinin, tek faza sahip bir kristalin doğası ile elde edilebileceğini doğrulanmıştır.

PL spektroskopisi sonucunda, 610 nm'de pik maksimumuna sahip, yaklaşık 2,03 eV'ta karşılık gelen enerji emisyonuna (floresansa) sahip spektrumlar elde edilmiştir. Elde edilen bu keskin band Cu₂O emisyonundan kaynaklanır ve kristal yapıda Cu₂O oluşumunu doğrular.

Elektrokimyasal olarak hazırlanan bakır (I) oksit yapılarına ait bant aralığı enerjisi 2,09 eV'tur. Optik verilerden elde edilen sonuçlara ve Cu₂O'in görünür bölgedeki ışığı soğurma özelliğine sahip olmasının sonucu olarak hazırlanan nano yapılı Cu₂O, güneş pili malzemesi olarak kullanılabilir. Bu çalışma ile elektrokimyasal olarak hazırlanan Cu₂O yarıiletkeni, güneş pillerinde ideal bir soğurucu tabaka olarak kullanılmak üzere önerilebilir.

KAYNAKLAR

Akimoto, K., Ishizuka, S., Yanagita, M., Nawa, Y., Paul, G.K., Sakurai, T., “Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells”, Solar Energy, 80, 715-722, 2006.

Albetar, A. Some Selected properties of Electroplating, KFUPM, Chemistry Department, 2014.

Aref, A.A., Xiong, L., Yan, N., Abdulkarem, A.M., Yu, Y., “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.

Atzeni, S., <http://cerfe.ucsd.edu/PlasmaMaterialsInteractions/MaterialsDiagnostics/SEM/EnergyDispersiveSpectroscopy.htm> (erişim tarihi: 02.05.2014).

Balakirev F.F., Betts J.B., Migliori A., Ono S., Ando Y., and Boebinger G.S., “Signature of optimal doping in Hall-effect measurements on a high-temperature superconductor”, Nature, 424, 912, 2003.

Chan, C.M., <http://www.uksaf.org/tech/edx.html> (erişim tarihi: 08.06.2014).

Çıtıroğlu A., “Güneş Enerjisinden Yararlanarak Elektrik Üretimi”, Mühendis ve Makine, Cilt: 41, Sayı: 485, 32-33, 2000.

Dan-Ling Z., Jiu-Ju F., Lin-Yi C., Qin-Xue F., Jian-Rong C., Ai-Jun W., “Facile synthesis of monodisperse porous Cu₂O nanospheres on reduced graphene oxide for non-enzymatic amperometric glucose sensing”, Electrochimica Acta, 115, 103–108, 2014.

Demir, M., http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Potansiyometre.pdf (erişim tarihi: 15.05.2014).

Demirci, A. H., “Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi”, Seçilmiş Temel Kavramlar ve Endüstriyel Uygulamalar, 2004.

El-Sayed, M.A., <http://www.mri.psu.edu/mcl/techniques/eds.asp> (erişim tarihi: 05.06.2014).

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, 2009.

Erdoğan İ.Y., Demir U., “Synthesis and characterization of Sb_2Te_3 nanofilms via electrochemical co-deposition method, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633, 253-258, 2009.

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

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

Erdoğan İ.Y., Demir U., “Orientation-controlled synthesis and characterization of Bi_2Te_3 nanofilms, and nanowires via electrochemical co-deposition”, *Electrochimica Acta*, 56, 2385-2393, 2011.

Flegler, S.L., <http://teknopark.erciyes.edu.tr/sem.htm> (erişim tarihi: 10.06.2014).

Fu, M., Long, H., Wang, K., Yang, G., Lu, P., “Third order optical susceptibilities of the Cu_2O thin film”, *Thin Solid Films*, 519, 6557-6560, 2011.

Gobrecht, H., Liess, H. D., Tausend, A., “Electrochemische Abscheidung von Metallseleniden. Ber. Bunsenges”, *Phys. Chem.*, 67, 930, 1963.

Gu Y., Su X., Du Y., Wang C., “Preparation of flower-like Cu_2O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application”, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5862-66, 2010.

Hodes, G., Manassen, J., Cahen, D., “Photoelectrochemical Energy Conversion and Storage Using Polycrystalline Chalcogenide Electrodes”, *Nature*, 261, 403, 1976.

Hsu, Y.K., Yu, C.H., Chen, Y.C., Lin, Y.G., “Fabrication of coral-like Cu_2O nanoelectrode for solar hydrogen generation”, *Journal of Power Sources*, 242, 541-547, 2013.

Huang, MC., Wang, T., Chang, WS., Lin, JC., Wu, CC., Chen, IC., Peng, KC., Lee, SW., “Temperature dependence on p- Cu_2O thin film electrochemically deposited onto copper substrate”, *Applied Surface Science*, 301, 369-377, 2014.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, İngilizce 6.Basımdan Çeviri, Türkçesi Karaoğlu B., Güven Kitap Yayın Dağıtım LTD. ŞTİ., 1996.

Kolb, D. M., In *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, Gerischer, H. and Tobias, C. W., Eds., Wiley, Interscience, 11, 125, 1978.

Lai, G., Wu, Y., Lin, L., Qu, Y., Lai, F., “Low resistivity of N-doped Cu_2O thin films deposited by rf-magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, 285, 755-758, 2013.

Lee, YH., Leu, IC., Chang, ST., Liao, CL., Fung, KZ., “The electrochemical capacities and cycle retention of electrochemically deposited Cu₂O thin film toward lithium”, *Electrochimica Acta*, 50, 553- 559, 2004.

Li, B., Li, Y. Zhao, Y., Sun, L., “Shape-controlled synthesis of Cu₂O nano/microcrystals and their anti-bacterial activity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 1842–1847, 2013.

Lokhande, C.D., “Pulse Plated Electrodeposition of CuInSe₂ Films”, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1727, 1987.

Murase, K., Watanabe, H., Mori, S., Hirato, T., Awakura, Y., “Control of composition and conduction type of CdTe film electrodeposited from ammonia alkaline aqueous solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4477, 1999.

Noguet C., Tapiero M., Schwab C., Zielinger J. P., Proc. 1st E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Luxemburg, 1170, 1977.

Onaran K., Malzeme Bilimi, 6. Basım, Bilim Teknik Yayinevi, 1997.

Othmer K., *Encyclopedia Chem. Technol.*, 4, 472, 1963.

Oznuluer, T., Erdogan, I., Sisman I., Demir, U., Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE Method, *Chem. Mater.* 17, 935, 2005.

Panicker, M.P.R., Knaster, M., Kröger, F.A., “Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 566, 1978.

Reddy A.S., Rao G.V., Uthanna S., Reddy P.S., *Mater. Lett.*, 60, 1617, 2006.

Sisman I., Alanyalioglu M., Demir U., *J. Phys. Chem. C* 111, 2670, 2007.

Skoog, DA., http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf (erişim tarihi: 08.06.2014).

Solache-Carranco, H, Juarez-Diaz, G, Esparza-Garcia, A, Briseno-Garcia, M, Galvan-Arellano, M, Martinez-Juarez, J, Romero-Paredes, G, Pena-Sierra, R, “Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu₂O”, *Journal of Luminescence*, 129, 1483–1487, 2009.

Tomkiewicz, M., Ling, I., Parsons, W. S., “Morphology, properties, and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells”, *J. Electrochem.Soc.*, 129, 2016, 1982.

Topcu H., “NiFe İnce Filmlerin Elektrodepozisyonu ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 2003.

Tunalı, N.K., Özkar, S., *Anorganik Kimya*, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, 1999.

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

Wijesundera, RP., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., Siripala, W., “Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films”, *Thin Solid Films* 500, 241-246, 2006.

Yıldırım, B., Akkoyunlu, T., Sezer, A., “Bir Binanın Güneş Pili Destekli Güneş Kollektörleriyle Isıtılması”, *Bitirme Ödevi*, S.D.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta, 1995.

Yıldırım, M., http://gozlemevi.omu.edu.tr/depo/elektromanyetik_spektrum.pdf (erişim tarihi: 16.05.2014).

Yuce, M., “Bazı Ağır Metallerin Tayininde Kullanılmak Üzere Mikrobiyal Biyosensör Geliştirilmesi”, *Doktora Tezi*, Ankara Ü. Biyoteknoloji Enstitüsü, Ankara, 2011.

Zhu, H., Zhang, J., 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.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Elazığ'ın Sivrice ilçesinde doğdu. İlk öğretimini Kahramanmaraş'ta, orta öğretimini Ankara Sincan Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı, 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Bingöl Üniversitesi Merkez Laboratuvarında uzman olarak çalıştı ve Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.