

**Cu₂O [BAKIR (I) OKSİT]
İNCE FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLE
ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Elif SUBAŞI



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu₂O [BAKIR (I) OKSİT] İNCE FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL
TEKNİKLE ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Elif SUBAŞI
000-0001-8211-5394

Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Elif SUBAŞI tarafından hazırlanan “Cu₂O [BAKIR (I) OKSİT] İNCE FİMLERİN ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLE ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU

Başkan : Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU
000-0001-5648-3230
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Mürsel ALPER
000-0001-8220-6851
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

U.Ü.

Üye : Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR
000-0002-4862-0490
Balıkesir Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

..../..../..

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

20/02/2020

Elif SUBAŞI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Cu_2O [BAKIR (I) OKSİT] İNCE FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLE
ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif SUBAŞI

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU

Bu tez çalışmasında, p-tipi yarıiletken özellik gösteren Cu_2O filmler, ITO alttabaka üzerine, pH değeri 10 ve sıcaklığı 50°C olan çözelti içinde elektrodepozisyon tekniği kullanılarak üretildi. Depozisyon potansiyeli, dönüşümlü voltammetri tekniği ile belirlendi. Buna göre -260 mV , -320 mV , -400 V , -480 mV da 500 nm , 1000 nm , 2000 nm kalınlıklarında filmler üretildi. Depozisyon sırasında kaydedilen akım yoğunluğu–zaman geçişleri ile filmlerin çekirdeklenme ve büyüme durumları incelendi.

Filmlerin kristal yapı özellikleri X-Işını Difraksiyonu tekniği ile tayin edildi. Üretilen tüm filmlerde Cu_2O ' in, kübik yapısının karakteristik pikleri olan ve (110), (111), (200), (220), (311), (222) düzlemlerinden gelen yansımalar elde edildi. Her bir yansıma için düzlemler arası uzaklık değerleri, tane boyutları ve filmlerin örgü sabitleri hesaplandı. Düzlemler arası uzaklık ve örgü sabiti değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olduğu bulundu. Hesaplanan örgü katsayılarına göre -260 mV ' da 500 nm ve 2000 nm kalınlığında üretilen filmlerin tercihli yönelimi (110), 1000 nm kalınlığındaki filmin ise (200)' dir. -320 mV ' da üretilen 500 ve 1000 nm kalınlıklı filmler (110) yönelimini tercih ederken 2000 nm kalınlıklı film (111) yönünde kristallendi. -400 mV ve -480 mV ' da tüm kalınlıklarda filmler, (111) tercihli yönelimine sahiptir.

Mott-Schottky ölçümlerine göre Cu_2O filmleri p tipi yarıiletken özellik gösterir. -260 mV 'da kalınlık arttıkça düz bant geriliminde azalma gözlenirken -480 mV 'da düzgün bir değişim gözlenmedi. Filmlerin hesaplanan taşıyıcı yoğunlukları literatür ile uyumludur. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile çözelti direnci, yük transfer direnci ve difüzyon açısı elde edildi.

Filmlerin morfolojik özellikleri, taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) analiz edildi. SEM görüntülerine göre Cu_2O yapıları küresel görünüme sahiptir. Kalınlık artışıyla tane boyutlarında ve taneler arası mesafede artış, gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Cu_2O , Elektrodepozisyon, ince film, oksit yarıiletken,

2020, viii + 60 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

PRODUCTION OF Cu_2O (COPPER (I) OXIDE) THIN FILMS BY
ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF PROPERTIES

Elif SUBAŞI

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU

In this work, p-type semiconductor Cu_2O films were electrodeposited on ITO substrate, from a solution with a pH value of 10 and a temperature of 50°C . The deposition potentials were determined as -260, -320, 400 and -480 mV from cyclic voltammograms. The thickness of the films were 500, 1000 and 2000 nm. Nucleation and growth mode of the films were studied by current density-time.

The crystal structure properties were determined by X-ray diffraction technique. All deposited films have characteristic reflections of cubic crystal of Cu_2O , which are (110), (111), (200), (220), (311), (222). d-spacing, grain size, lattices parameter and texture coefficient were calculated. The d-spacing and the lattices parameter are compatible with the theoretical values. According to the texture coefficients, at -260 mV, the films with the thicknesses of 500 nm and 2000 nm have (110) preferential orientation, and the thickness of 1000 nm has (200) preferential orientation. At -320 mV, the films with the thicknesses of 500 nm and 1000 nm have (110) preferential orientation and the thickness of 2000 nm has (111) preferential orientation. All films deposited at -400 and -480 mV have (111) preferential orientation

Mott-Schottky measurements revealed that all films are p-type semiconductor. For -260 mV, the flat band potential decreases with the increasing the thickness. For -480 mV, there is not any regular change. From the electrochemical impedance spectroscopy the solution resistance, the charge transfer resistance and diffusion angle were determined.

The morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Cu_2O films have spheres on the surface. As the thickness increases, the size of the spheres and the distance between the spheres increase.

Key words: : Cu_2O , electrodeposition, thin film, oxide semiconductor

2020, viii + 60 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın tasarımı, inşâ edilişi ve nihayetlendirilmesi süresi boyunca vaktini, desteğini, bilgisini, ilgisini, tecrübelerini, özveri, sabır ve iştıyak ile aktaran ve bana inanç duyan, sonsuz saygı duyduğum kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU'na en yüreктen duygularımla teşekkürlerimi minnettar sunarım.

Engin bilgisiyle çalışmalara katkıda bulunan hocam Prof. Dr. Mürsel ALPER'e teşekkürlerimi sunarım. Hiçbir desteğini esirgemeyen, teorik bilgi ve fikriyatından beslediğim değerli hocam, Dr. Araş. Gör. M. Cüneyt HACİİSMAİLOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü'nden kıymetli hocam Prof. Dr. Muhammet YILDIRM'a, XRD çekimlerimizi, öğrencisi Dr. Sevda SARITAŞ ile gerçekleştirdikleri için teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında yanımda olan ve yardımlarını eksik etmeyen Dr. Öğr. Üyesi Cengiz AKAY'a ve SEM görüntüleri için yardımcı olan Bahadır KARADUMAN'a teşekkür ederim.

Manevi destekleri ile gecemde gündüzümde olan gönül dostum Elif UZAK'a teşekkürü borç bilirim. Teknik resim konusunda bilgilerinden yararlandığım arkadaşım Mak. Müh. Sinan AKŞAHİN ve Mak. Müh. Mustafa AYGÜN'e teşekkür ederim. Gerek deneyimleri gerek varlıkları ile destek olan laboratuvar arkadaşlarım Nihal ERTEN'e, Araş. Gör. Zafer GÜLTEKİN'e, Dilek VATANSEVER'e ve Mine DURMUŞ'a teşekkür ederim.

Yıllarca sabır ve metanet ile beni bu güne ulaştıran, anlayış gösteren, ümitlerini hep yaşatan ve maddi manevi hiçbir desteğinden beni mahrum bırakmayan AİLEME derinden teşekkürlerimi sunarım.

Elif SUBAŞI

20/02/2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Yarıiletken Tarihi	4
2.2. Yarıiletkenler	5
2.3. Bakır (I) Oksit (Cu ₂ O)	11
2.4. Elektrodepozisyon	14
2.5. Kristal Yapı	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	22
3.2. Cu ₂ O Filmlerin Hazırlanması	24
3.2.1. Alttabakanın hazırlanması	24
3.2.2. Cu ₂ O elektrodepozisyonu	24
3.3. X-Işımı Difraksiyon (XRD) Tekniği	25
3.4. Mott – Schottky (M-S)	29
3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	31
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	33
4. BULGULAR	36
4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	36
4.2. Akım Yoğunluğu – Zaman Geçişleri	38
4.3. X-Işımı Difraksiyonu (XRD)	39
4.4. Mott – Schottky (M-S) Ölçümleri	45
4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	48
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	51
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Alan
Å	Armstrong
C	Coulomb
C	Metal iyonlarının molar konsantrasyonu
cm	Santimetre
d	Şiddet
E	Denge elektrot potansiyeli
E ⁰	Standart elektrot potansiyeli
e ⁻	Elektron
E _v	Değerlik bandı enerjisi
E _i	İletkenlik bandı enerjisi
f _a	Metal iyonunun aktiflik katsayısı
F	Faraday
H ⁺	Hidrojen iyonu
I	Akım
K	Boltzmann sabiti
K	Kelvin
M _a	Atomik kütle
M ⁿ⁺	Metal iyonu
M	Kütle
n	Değerlik elektron sayısı
n	Yansıma mertebesi
N _A	Alıcı katkı konsantrasyonu
R	İdeal gaz sabiti
t	Kalınlık
T	Sıcaklık

Kısaltmalar	Açıklama
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
M-S	Mott-Schottky
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Malzemelerin iletkenlik seviyelerine göre enerji bant diyagramları a) Metal b) Yarıiletken c) Yalıtkan.....	6
Şekil 2.2. a) Germanyum b) Silisyum c) Kovalent bağ yapmış Silisyum atomu	7
Şekil 2.3. a) Antimon katkılı Silisyum atomu b) Antimon katkısının enerji bant diyagramı.....	8
Şekil 2.4. a) Bor katkılı Silisyum atomu b) Bor katkısının enerji bant diyagramı	9
Şekil 2.5. a) Dolaylı bant aralığı b) Doğrudan bant aralığı	10
Şekil 2.6. Cu ₂ O kristal yapısı.....	13
Şekil 2.7. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	18
Şekil 2.8. Katı maddelerde atom dizilişleri a) Kristal yapı b) Amorf yapı	20
Şekil 3.1. a) Dönüşümlü voltammogram elde etmek için kullanılan potansiyelin zamanla değişimi b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi	23
Şekil 3.2. Cu ₂ O film üretiminde kullanılan depozisyon siteminin şematik diyagramı...	23
Şekil 3.3. X- ışını tüpü şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.4. Kristal düzlemlerinden yansımaya uğrayan X- ışınları.....	27
Şekil 3.5. X- ışını difraktometresinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.6. Numune ölçümlerinin alındığı XRD cihazı - Atatürk Üniversitesi	29
Şekil 3.7. Mott -Schottky grafikleri. a) n-tipi yarıiletken b) p-tipi yarıiletken.....	30
Şekil 3.8. a) Nyquist grafiği b) Bode grafiği c) Eşdeğer devre	32
Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ölçümleri için kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.10. Numune görüntülerinin alındığı SEM cihazı-Bursa Uludağ Üniversitesi ...	35
Şekil 4.1. a) Cu ₂ O filmlerin üretimi için hazırlanmış pH=10 olan çözeltinin 50 ⁰ C sıcaklıkta alınan CV eğrisinin 1. Devri b) Şekil (a)'da verilen CV eğrisinin 0 / -0.6 V potansiyel aralığında gösterimi	37
Şekil 4.2. Akım yoğunluğu – zaman eğrileri a) -260 mV b) -320 mV c) -400 mV d) -480 mV	39
Şekil 4.3. a) -260 mV b) -320 mV c) -400 mV d) -480 mV potansiyel değerlerinde üretilen 500 nm, 1000 nm, 2000 nm kalınlığa sahip Cu ₂ O filmlerinin XRD desenleri	41
Şekil 4.4. -260 mV'ta a) 500 nm b) 1000 nm c) 2000 nm kalınlığında üretilen Cu ₂ O numunelerinin 0.1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan M-S grafikleri	46
Şekil 4.5. -480 mV'ta a) 500 nm b) 1000 nm c) 2000 nm kalınlığında üretilen Cu ₂ O numunelerinin 0.1 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan Mott- Schottky grafikleri	47
Şekil 4.6. a) -260 mV depozisyon potansiyelinde 500 nm kalınlığında üretilmiş b) -480 mV depozisyon potansiyelinde 2000 nm kalınlığında üretilmiş numunelerin Nyquist grafikleri	49
Şekil 4.7. -480 mV' da üretilen 500 nm [a 1 kX, b. 5 kX], 1000 nm [c. 1 kX, d. 5 kX] ve 2000 nm [e 1 kX, f. 5 kX] kalınlığındaki filmlerin SEM görüntüleri	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. 25 ⁰ C'de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE'ye göre standar elektrot potansiyelleri (SEP).....	17
Çizelge 3.1. X- ışınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşmesi	26
Çizelge 4.1. XRD desenlerinden elde edilen (hkl) düzlemleri, düzlemler arası uzaklık (d _{deneyssel}) değerleri, teorik (d _{teorik}) değerler ile karşılaştırılarak hesaplanan % Δd değerleri, tane boyutları (D), örgü sabiti değerleri (a) ve örgü katsayısı (F)değerleri.....	43
Çizelge 4.2. Mott-Schottky (M-S) grafiklerinden elde edilen düz bant potansiyelleri ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri	48

1. GİRİŞ

Dünya geneline bakıldığında enerji talebi gün be gün artış göstermektedir. Enerji, sosyal statü ve güçlü ekonominin önemli bir parametresidir. Şimdiye kadar tüketilen enerji, fosil yakıt kaynaklıdır. Dünya nüfusunun artması ile fosil yakıt tüketimi de artış gösterir. Fosil yakıtlarından salınan zehirli gazların NO₂ (azot dioksit) ve CO₂ (karbon dioksit) fazlalığı sera etkisine sebep olur. Su buharı, CO₂ ve CH₄ (metan) gazı atmosfere ulaşır fakat uzaya geçemez ve dünyaya yansır. Bu yansıma da beklenen güneş ışığı soğurmasının yükselmesine neden olmaktadır. Sonuçta, dünya sıcaklık artışına maruz kalır. Fosil kaynaklı enerji eldesinin vermiş olduğu maddi manevi çift yönlü zarar, insanlığı yeni bir enerji ihtiyacına sevk etmiştir. Bu ihtiyacın temiz olması ve aynı zamanda süreklilik gerektirmesi arzu edilir. Bu süreklilik ise hiç şüphesiz yenilenebilir enerji kaynakları ile mümkündür. Sınırsız ve yenilenebilir enerjisi olan güneşten fotovoltaiik sistemler (PV) ile faydalanılır. Fotovoltaiikler, yarıiletken malzemelerden oluşur ve bir dönüştürme sistemidir. Bu sistem, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmektedir ve bu dönüşüm sırasında doğru akım (DC) üretilmektedir. Güneşten gelen ışınlar, güneş panelleri tarafından soğurur. Güneş panelleri içerisinde elektronun uyarılması işlemi gerçekleştirilir. Geride kalan boşluk ve uyarılmış elektron sistemi ile bir elektron akışı sağlanmaktadır ve bu elektron akışı vasıtasıyla elektrik üretilmektedir. Küçük sistemler için tek bir hücre yapılabilmektedir. Bu küçük hücreler birleştirilerek çok büyük güneş sistemleri kurulabilmektedir.

İlk defa 1920'li yıllarda Grondhal tarafından yarıiletken doğrultucu olarak keşfedilen Bakır (I) oksit (Cu₂O) ilgiyi üzerine çekmeyi başarmıştır. 1930'larda ışığa duyarlı aygıtlarda temel malzeme olarak kullanılması için üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Cu₂O'in karakteristik özellikleri hakkında araştırmalar 1930 ile 1940 yılları arasında kapsamaktadır. 1970'li yılların ikinci yarısına gelindiğinde, PV sistemlerde kullanılmasıyla birlikte ivme kazanmıştır (Olsen ve ark 1982). Cu₂O, PV sistemlerde, güneş pillerinde, transistörlerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde (PEC), lityum iyon bataryalarda, diyotlarda, optoelektronik cihazlarda ve daha birçok alanda kullanılan yarıiletken bir malzemedir. p-tipi özellik gösteren Cu₂O, 2.17 eV, 2.0 eV (Lee 2000, Han 2010), 2.10.-2.6 eV (Balamurugan 2001, Pierson 2003) direkt bant aralıklı olup, PV sistemler için gelecek vaat eden yarıiletkendir (Klöppel ve ark 2000). Yarıiletken

fotoelektrotlar PEC hücrelerinde suyun ayrıştırılmasında önemli ölçüde yer eder. Fotoelektrot olarak bant aralığı geniş olan TiO_2 , ZnO , GaN ve WO_3 üzerinde yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bu malzemeler katkılama ile görünür bölge spektrumuna düşürülmesiyle ışığa yanıt alınmış ve PEC çalışmaları için kullanılmıştır (Huygens ve ark 2000, Hsu ve Lin 2012). TiO_2 , ZnO , GaN ve WO_3 yarıiletkenlere göre bant aralığı daha düşük olan Cu_2O ile yapılan çalışmalarda, mikro ve nano boyutta Cu_2O malzemesinin tavlanmayla birlikte hidrojen jenerasyonu için umut edici bir yarıiletken olduğu gösterilmiştir (Hsu ve ark 2013). Dalga boyu 500 nm üzerinde olduğunda yüksek optik geçirgenlik sergiler. 500 nm altındaki değerlerde ise güçlü emme katsayısına sahiptir. Zehirsiz olması, düşük maliyetle üretilmesi ve teorik olarak güneş enerjisini dönüştürmede %20 oranında bir verim sağlaması sebebiyle heteroeklem güneş hücrelerinde emici tabaka olarak kullanılabilir (Bender ve ark 1998). Genelde p-tipi olan Cu_2O oksijen boşlukları dolayısıyla n-tipi özellik de sergiler. Han ve Tao 2009 yılındaki çalışmalarında, elektrodepozisyon yöntemiyle p-n kavşak için ürettikleri n-tipi Cu_2O 'in, pH, sıcaklık ve depozisyon potansiyeline bağlı olarak 2.5×10^7 ve $8.0 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ aralığında direnç gösterdiğini ve bu direncin ürettikleri p-tipi Cu_2O 'ten daha yüksek değerde olduğunu göstermişlerdir (Han ve Tao 2009). Teorik enerji dönüşüm değerinin yaklaşık %18 olması dolayısıyla p-tipi Cu_2O ve n-tipi ZnO yarıiletken malzemelerden heteroeklem malzemeler üretilmiştir (Izaki ve ark 2007). Katkı maddelerinin, malzemenin optik, elektrik, yapısal, morfolojik özellikleri üzerinde etkisi sebebiyle Cu_2O 'ya Cl katkıları malzeme direnci ölçülmüştür. Bu ölçüm çözelti pH'ına, sıcaklığa ve Cu-Cl konsantrasyonlarına bağlı olmaktadır. Cl katkısı ile direnç $7 \Omega\text{-cm}$ değerinde olup, güneş hücreleri için uygun addedilmektedir (Han ve ark 2010). Erdoğan ve Demirkol (2016) Cu_2O malzemeyi, UPD tekniğini kullanarak, bazik (pH=8 ile 10 arası) çözeltilerden üretmişlerdir. Malzemenin 2.09 eV yasak bant aralığına sahip olması ve optik ölçümler (UV) sonucu görünür bölgede ışık emiciliğinin güçlü olması sebebiyle nano boyutta Cu_2O 'in güneş hücrelerinde kullanılmasının uygun olduğu gösterilmiştir. Cu_2O diyot olarak çok sık kullanılan bir malzemedir. Öyle ki 1900'li yıllar sonrasında elektronik aygıt uygulamalarında diyot olarak yalnızca Cu_2O kullanılmıştır (Grondahl 1933). Elektrodepozisyon yöntemi ile Cu_2O sentezi için depozisyon potansiyeli, sıcaklık ve pH şartlarında ITO alt tabaka üzerin büyütülen Cu_2O depozisyonuna göre değişen depozisyon potansiyeli ile birlikte tanecik boyutunun değiştiği, sıcaklık değişiminin film

kalınlığına etki ettiği ve pH değişimi ile tercihli yönelimin farklılık gösterdiği görülmektedir (Mahalingam ve ark 2000, 2004, 2006). ITO alt tabaka kullanılarak çeşitli depozisyon sıcaklıklarında çalışarak, düşük sıcaklıklarda (45⁰C- 60⁰C) monoklinik ve kübik yapının bir arada bulunduğunu ve sıcaklık artışıyla yüzey morfolojisinde büyük değişiklikler görülmektedir (Dhanasekaran ve ark 2012). FTO alttabaka kullanılarak üretilen Cu₂O filmlerinde üç farklı potansiyelerde Mott-Schottky (M-S) ölçümleri alınarak, yarıiletken tipi, taşıyıcı yoğunlukları (N_A) ve düz bant potansiyelleri (E_{fb}) belirlenmiştir. Negatif yönde artış gösteren potansiyel ile birlikte E_{fb} potansiyeli azalış göstermiştir. N_A ise negatif yönde artan potansiyele göre artış sergilemektedir (Laidoudi ve ark 2013).

Bu çalışma elektrodepozisyon yöntemi ile Cu₂O filmlerinin ITO alttabaka üzerine büyütülmesi, kimyasal, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesini içerir. Çalışmalarda, sentezlenen Cu₂O filmlerinin güneş hücrelerinde kullanım potansiyeli yüksek bir malzeme olduğunu gözlemlemek amaçlanmıştır. Tez kapsamı; Giriş, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Bulgular, Tartışma ve Sonuç olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümü araştırma bilgilerini içermekle birlikte tez bölümlerini de izah etmektedir. Bölüm 2’de Yarıiletkenler, Cu₂O, elektrodepozisyon ve kristal yapılar ile ilgili kuramsal bilgiler aktarılmıştır. Materyal ve Yöntem’de dönüşümlü voltametri (CV), Cu₂O filmlerinin depozisyonu, yapısal özellik karakterizasyonu için X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), elektrokimyasal karakterizasyon için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Mott-Schottky (M-S) yöntemleri kısaca açıklanmıştır. Sentezlenen Cu₂O filmlerinin araştırma ve inceleme sonuçları Bulgular bölümünde yer almaktadır. Çalışmaların geniş açıda özet sunumu Tartışma ve Sonuç bölümünde verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletken Tarihi

Yarıiletken çağı, transistörlerin elektronik cihazlarda kullanılması amacıyla araştırılması, tasarlanması ve üretilmesi ile başlamıştır. 1883 yılında Michael Faraday, gümüş sülfürü kullanarak sıcaklık artışı ile elektrik direncinin üstel azalış gösterdiğini keşfettiğinde iletken ve yalıtkan malzemelerden farklı olarak yeni bir malzeme türü ortaya koymuş ve bu malzemeyi “Yarıiletken Malzeme” olarak isimlendirmiştir (Kasap 2006).

Yarıiletken teknolojisinde mühim yer kaplayan fotovoltaiik (PV) olay, 1839’da Alexandre Edmond Becquerel tarafından gözlenmiştir. Becquerel (1839), bir elektrolit içerisine iki elektrot yerleştirmiş ve bunlardan bir tanesi üzerine ışık göndermiş neticede elektrotlar arasında bir gerilim farkı meydana geldiğini gözlemleyip ilk olarak fotovoltaiik (PV) olayını tanımlamıştır. 1885’de solar hücre ilk olarak Charles Fritts tarafından üretilmiştir. Fritts, selenyum (Se) ve altın (Au) desteği ile kapladığı solar hücreden %1’lik bir verim ile elektrik enerjisi elde etmeyi başarmıştır.(Fritts, 1883) 1904 yılında John Ambrose Fleming radyo verici tasarımıyla ilgilendiği dolayısıyla Edison’un kısmen başarısız olduğu vakum tüpünden, telsiz sinyallerini algılamak için yararlanmıştır (Özaslan 2016). 1905’te Teorik Fizikçi Albert Einstein Fotovoltaiik Etki yasası ile ilgili, kendisine 1921’de Nobel Fizik Ödülü kazandıracak bir makale yayınlamıştır. 1920 yılında LED (Light Emitting Diode), Vladimiroviç Losev tarafından keşfedilmiştir (Zheludev 2007). 1923 yılında Schottky tarafından yayınlanan Doğrultmaç Teorisi yarıiletken çalışmalarında başlangıç olarak yerini almıştır (Özaslan 2016). 1947’de Bell Laboratuvarı’nda çalışmalarını sürdüren William Shockley, John Bardeen ve Walter Brattain, ince yapıda bir germanyum (Ge) tabakası ile aktif hâle getirdikleri ve anahtarlama özelliği olan ilk transistörü başarı ile gerçekleştirmişlerdir (Riordan ve ark 1999). 1950 yılında Darly Chappin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson silikon hücresi verimini % 4’e varan bir değer ile ifade etmişlerdir. 1954 yılı, güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edebilmek adına silikon (Si) kristal üzerinde %6’lık bir verimle Chapin’in yapmış olduğu çalışma, fotovoltaiik sistemler (PV) için devrimsel bir nitelik taşır (Chapin 1954). Prestijli bir bilgisayar donanım şirketi olan Intel’in kurucu ortaklarından biri olan Robert Noyce, 1958 yılında entegre devre teknolojisi olarak başlattığı mühim bir evre ile

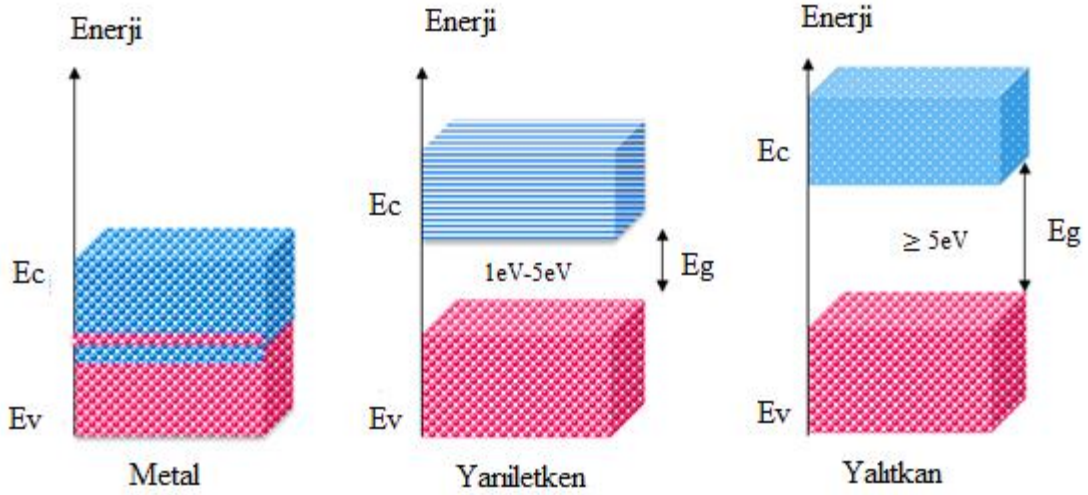
mikroişlemcilerin günlük yaşantımıza yerleşmesini sağlamıştır (Erken 2015). 1962 yılına gelindiğinde, galyum arsenik (GaAs) gibi yarıiletken malzemelerin, yarıiletken lazer yapımında kullanılabilir olacak kadar uygun bir malzeme olduğu, Nathan ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Nathan ve ark 1962). Yarıiletken lazerlerin, endüstriyel devrim yararına çığır açan bir etkisi olmuştur. Bu sayede optoelektronik adında bir bilim alanı doğmuştur (Grundmann 2006). 1960'lı yılların sonları ve 1970'li yılların başlarında yarıiletken lazerlerin buluşunun, optik veri depolama ve fiber optik uygulamalar yararına yayınlar yapılmış ve patentleri alınmıştır (Welch 2000).

Gün geçtikçe ilerleme kaydeden yarıiletken teknolojisinde elektronik ve bilişimde geline son nokta 1 nm (10^{-9} m) boyutuna sahip transistöre ulaşmak olmuştur. Öyle ki kolaylığının yanı sıra hızı da beraberinde getirmiştir. Çok sayıda virüsten daha küçük olan bu cihaz sayesinde işlemciye daha fazla çip yerleştirilebilir ve bu da oldukça hızlı bir işlemci anlamına gelmektedir (www.chip.com.tr, 2019).

2.2. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlikleri oldukça güçlü olan metaller ile iletkenlik göstermeyen yalıtkanlar arasında yer alır. Periyodik tabloda 3. ve 5. grupta bulunurlar. Elektriksel iletkenliklerine müdahale edilebilen malzemelerdir. Elektriksel iletkenlik malzemenin bant aralığına bağlıdır. Metallerin iletkenlik nitelikleri bant modeli ile izah edilir. Bant modeli, atom çekirdeği etrafında elektriksel alan etkisi altında hareketlerini sürdüren elektronların ne tür bir davranış sergilediğini açıklığa kavuşturan bir modeldir. Bu bant yapısı değerlik ve iletkenlik bantlarından oluşur. Elektronlar ile dolu olan bant değerlik (valans band, E_v) ve elektronca fakir olan bant ise iletkenlik bandıdır (conduction band, E_c). İki bant arasında yük geçişine izin vermeyen bir bant söz konusu olduğunda bu, yasak enerji bandı (E_g) olarak adlandırılır (Şekil 2.1 b). Malzemenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında temsilen bir Fermi Enerji seviyesi bulunur. Metallerde yasak bant aralığının $h\nu$ kadarlık bir enerjiden çok küçük olması ($E_g \ll h\nu$) durumunda değerlik ile iletkenlik bandı ya üst üste binmiş ya da iç içe geçmiş şekildedir. Bu durumda Fermi enerji seviyesi değerlik bandı ile iletkenlik bandının kesişim noktasına tekabül eder. Bu sayede iletkenlik bandına rahatlıkla geçebilen elektronlar, malzeme iletkenliğini güçlendirirler (Şekil 2.1 a). Bu durumun aksine, yasak enerji bandı $h\nu$ enerjisinden çok

büyük ($E_g \gg h\nu$) olduğunda, elektronca zengin olan değerlik bandından iletkenlik bandına elektron aktarımı gerçekleşmez ve dolayısıyla iletkenlik sağlanmamış olur (Şekil 2.1 c). Bu tür malzemeler izolasyonu kuvvetli olan yalıtkan malzemelerdir ve herhangi bir dış kuvvet etkisi altında dahi (ısı, ışık elektrik alan vb.) iletkenlik niteliği taşımazlar (Tezcan 2018, Aslan 2019).



Şekil 2.1. Malzemelerin iletkenlik seviyelerine göre enerji bant diyagramları
a) Metal b) Yarıiletken c) Yalıtkan

Katkısız (saf) yarıiletkenler

Katkısız yarıiletkenler, içerisinde yabancı bir atomun bulunmadığı ve kusurlardan arındırılmış yarıiletkenlerdir. Mutlak sıcaklıkta serbest taşıyıcı bulunmaz ve termal etki ile hareketlenen elektronlar iletkenlik bandına geçiş yapar, bu geçiş sırasında yerinde bir boşluk bırakır.

Göç eden bu elektronlar ile değerlik bandında kalan pozitif boşluklar sayıca eşittir. Taşıyıcı yoğunlukları belirleyicisi olan elektron (n) ve boşluklar (p), saf yarıiletkende (Özaslan 2016) ;

$$n = p \quad \text{durumundadır} \quad (2.3)$$

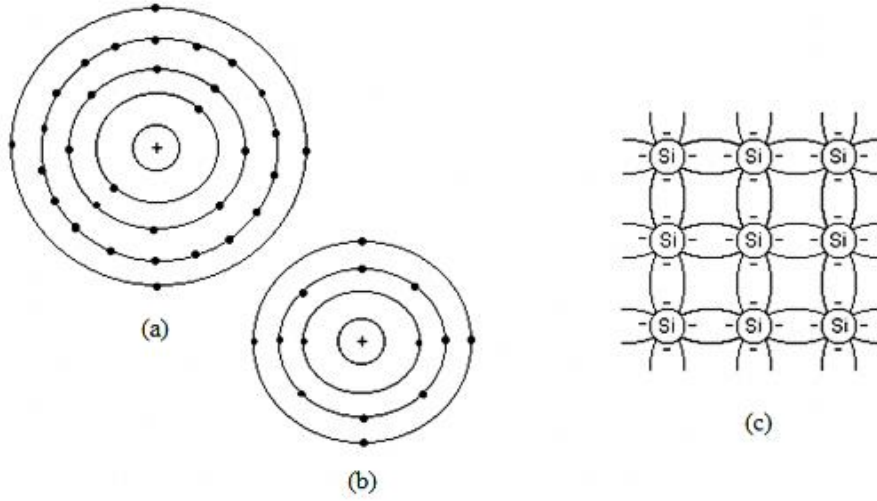
Taşıyıcı yoğunlukları Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile izah edilir;

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}} \quad (2.2)$$

Burada E_f , k ve T sırasıyla; Fermi enerji seviyesi, Boltzmann sabiti ($1.380\ 6504 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) ve mutlak sıfır gösterir. Mutlak sıfırda, E enerjili bir seviyenin bir elektron tarafından işgal edilebilme ihtimali Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile açıklanır.

Katkılı yarıiletkenler

Bütün yarıiletkenler son orbitallerindeki elektron sayılarını 8'e tamamlayıp soy gazlara benzemek isterler (Oktet Kuralı). En bilinen yarıiletkenler periyodik tabloda IV. grup elementlerinden olan Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si)'dur. Bu elementler son yörüngelerinde dört elektron (Şekil 2.2 a,b) bulundurlar. Son orbitallerindeki elektronlar kovalent bağ etkisi ile ortaklaşa kullanılırlar (Şekil 2.2 c).

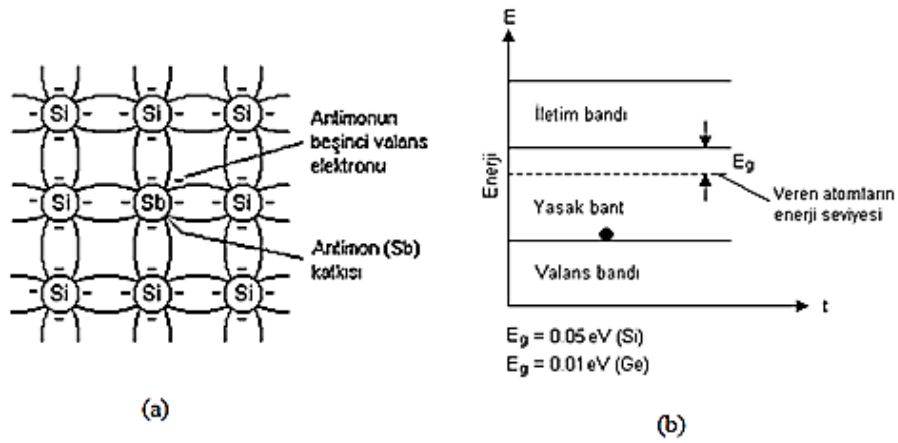


Şekil 2.2. a) Germanyum b) Silisyum c) Kovalent bağ yapmış Silisyum atomu (Anonim 2019)

Değerlik elektronları yeteri kadar kinetik enerji (E_k) altında kolaylıkla serbest hâle geçebilirler. Mutlak sıcaklığın üzerine çıktıkça kristalde meydana gelen ısı sebebiyle serbest elektronlar oluşacaktır. Bu serbest elektronlar ile iletkenlik artar ve artan iletkenlik ile öz direnç değeri azalır.

Yarıiletken içerisine katılanmak istenen safsızlık atomu yarıiletkenin tipini belirler. Bu atoma göre malzeme n-tipi veya p-tipi yarıiletken özellik gösterir.

N-tipi yarıiletken; Elektron yoğunluğu, boşluk yoğunluğundan fazla olan yarıiletkenlere n tipi yarıiletken denir. Bazı elementlerin içerisine az miktarda başka elementlerin katılanmasıyla elde edilirler. Germanyum ve Silisyum'a periyodik tablonun V. grup elementlerinden olan Arsenik (As), Antimon (Sb) ya da Fosfor (P) elementinin katılanmasıyla oluşan yarıiletkenler buna örnektir. Her bir Silisyum atomu sahip olduğu bir değerlik elektronunu farklı bir Silisyumda ki değerlik elektronu ile paylaşarak dört kovalent bağ oluşturur. Şekil 2.3 a'da gösterildiği gibi Silisyum atomuna katılan Antimon (Sb) elementi de dört bağ yapmalıdır fakat Sb, beş elektrona sahip olduğu için kalan bir elektron atom çevresinde serbest halde dolanır. Bu elektron, serbest elektron mertebesinde olamaz çünkü atom ile arasında çok küçük de olsa elektrostatik bir etki söz konusudur. Bu elektronun, serbest elektron adını alabilmesi için Fermi enerji seviyesine ulaşması gerekir.



Şekil 2.3. a) Antimon katkılı Silisyum atomu b) Antimon katkısının enerji bant diyagramı (Anonim 2019)

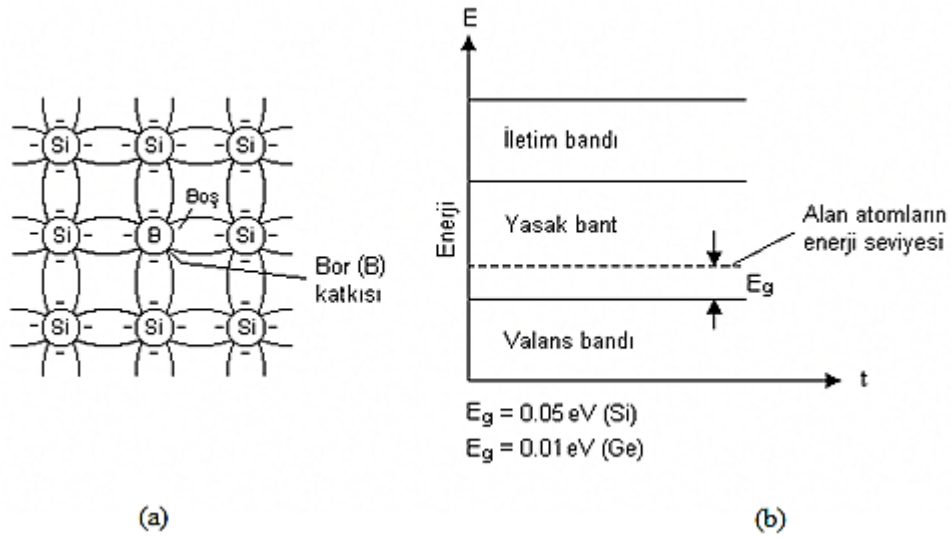
Şekil 2.3 b'de verilen enerji bant diyagramında görüldüğü üzere elektronun atoma bağlanma enerjisi çok küçüktür ($E < \sim 0.01-0.05 \text{ eV}$). Oldukça küçük bir enerji uygulanırsa elektron Sb atomundan ayrılıp ilettime katılabilir.

Bu tür yarıiletkenlerde elektronlarla birlikte boşluklar da oluşabilir fakat sayıları ihmal edilecek kadar az olduğu için dikkate alınmazlar. Burada;

$$n \gg p \quad \text{değerinde olur} \quad (2.3)$$

P-tipi yarıiletken; Çoğunluk taşıyıcı oranı boşluklardan oluşuyorsa bu tür yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. Silisyum ya da Germanyum atomuna periyodik tablonun III. grup elementlerinden olan Bor (B), Alüminyum (Al), Indiyum (In) veya Galyum (Ga) katkılanması sonucu oluşturulur. Şekil 2.4 a'da gösterildiği gibi Silisyum atomuna Bor (B) katkılanması sonucu üç Si atomu ile kovalent bağ yapan Bor, bir Si atomu ile bağ yapamaz. Bor elementinden kaynaklı bir elektron boşluğu gelmiş olur fakat bu boşluk pozitif değerdedir yani elektrik alan ile aynı yöndedir. Bu boşluk hareket ettikçe yerine elektron geçişi olur. Bor katkısının enerji bant diyagramı Şekil 2.4 b'de gösterildiği gibidir. Bu tür yarıiletkenlerde boşluklarla birlikte elektronlar da oluşabilir fakat elektron sayıları oldukça az olduğu için ihmal edilebilirler. Burada;

$$p \gg n \quad \text{değerinde olur} \quad (2.4)$$



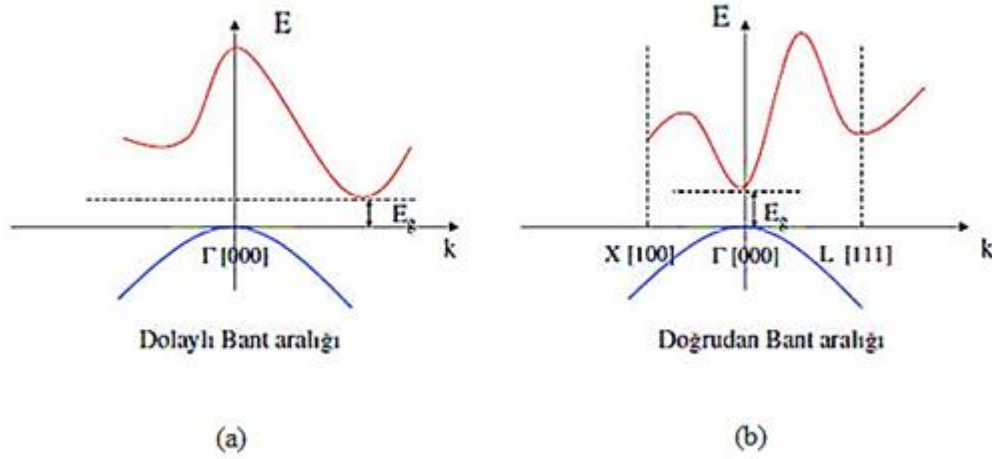
Şekil 2.4. a) Bor katkılı Silisyum atomu b) Bor katkısının enerji bant diyagramı (Anonim 2019)

Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletken malzemelerde değerlik bandından iletkenlik bandına elektron aktarımı neticesinde bant, dolaylı ve doğrudan bant olarak iki grupta değerlendirilir.

Doğrudan bant geçişi

Bu bant durumunda, iletkenlik bandı maksimum seviye ile değerlik bandı minimum seviyesi $\Delta k = 0$ değerine karşılık gelir.



Şekil 2.5. a) Dolaylı bant aralığı b) Doğrudan bant aralığı (Bilgen 2019)

Şekil 2.5 a'da şematik yapı gösterilmiştir. Değerlik bandında bulunan bir elektron iletkenlik bandına geçebilmek için bir foton soğurması gerekir ve bu fotonun enerjisi ise yasak bant aralığı enerjisinden büyük eşit olmalıdır. Bu durumda fotonu soğuran elektron iletkenlik bandına geçer ve k değerine etki etmez bu sebeple Eşitlik 2.5'te verildiği gibi momentum korunur;

$$\hbar k e + \hbar k h = 0 \quad (2.5)$$

İlk terim elektronların kristal momentumu, ikinci terim ise boşlukların kristal momentumunu gösterir.

ν frekansına sahip olan fotonun enerjisi ise;

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.6)$$

Eşitliği ile verilir. E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve boşlukların iletkenlik ve değerlik bandında rastgele bir konumda elektron ve boşluk enerjileri, E_c iletkenlik bandı minimum nokta enerjisi, E_v ise değerlik bandı maksimum nokta enerjisidir ($\Delta k = 0$) (Kundakçı 2007).

Dolaylı bant geçişi

İletkenlik bandının en düşük seviyesi (minimum nokta) ile değerlik bandının en yüksek seviyesinin (maksimum nokta) aynı dalga vektörüne (k) denk gelmemesi sonucunda oluşur. Şekil 2.5 b'de şematik yapı gösterilmiştir. $\Delta k \neq 0$ 'da iletkenlik bandı en düşük enerjiye sahiptir. Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerdir (<https://acikders.tuba.gov.tr/course/view.php?id=45§ion=4>). Dolaylı geçişlerde enerji korunumu gerçekleşirken, momentumun korunması için foton yayılımı ya da soğurulması şarttır (Ilıcan ve ark 2005). Bu durumda momentum korunumu;

$$\hbar k = \hbar k_q \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.7)$$

Eşitliği ile verilir (Kittel 1986). k_q foton dalga vektörü, k_c k uzayında değerlik bandının maksimum noktası ile iletkenlik bandının minimum noktası arasındaki farkı temsil eder. Elektron geçişi sırasında fotonun sahip olduğu enerji;

$$h\nu = E_g \pm h\nu f_n \quad (2.8)$$

Bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıda $h\nu f_n$ foton enerjisidir. (-) durum soğurulan fotonu, (+) durum salınan fotonu gösterir (Kundakçı 2007).

2.3. Bakır (I) Oksit (Cu₂O)

Metal oksitler (MOs), nano boyutta üretimi sağlanacak malzemelerin geneli arasında çok yönlü özellik gösteren malzemelerdir. Bu benzersiz özellikler bilim ve teknolojinin çekirdeğini oluşturur. Metal oksitler, malzeme fiziği ve katı hal fiziği çerçevesinde tasarlanan ve üretilen malzeme niteliklerini bütünüyle barındırırlar. MOs, metallerin oksijen ile bağ yapmaları esasına dayanır. Basit yapıdan karmaşık yapıya değişkenlik gösteren malzemeleri oluşturan bu bağlar bazen iyonik, bazen kovalent bazen de metalik bağ özelliği sergileyebilirler (Rao 1989, 1995). Bu mükemmel özellikleriyle MO yapılar, manyetik ve elektronik teknolojisinde çok dikkat çekici malzemeler sınıfına dahildirler (örneğin; RuO₃, Ru₂O, BaTiO₃). Manyetik MO yapılar, ferri – ferro ya da antiferromanyetik gibi davranırlar. Bazı metal oksitler tıpkı ferroelektriklerde olduğu gibi yönelimleri, arzu edilen şekilde değiştirilebilir (Titanatlar, niobatlar). Metal oksitler aynı zamanda diğer önemli malzemeler olan küprat süperiletkenleri de içerirler. Bu malzemeler kaplama teknolojisi, kozmetik, elektronik, fotovoltaikler ve sağlık biliminde kullanılırlar (Niedenberger ve Pinna 2009). İnorganik bileşik MO olan bakır (I) oksit, periyodik tabloda I-IV grup elementlerinden oluşur. Prensipde Cu – O ikili bileşik oluşturmasına dayanır. Bakır oksit; Cu ile bağ yapan oksijen koordinasyonuna göre; Küproz oksit (Cu₂O), Küprik oksit (CuO) ve Paramelaconit (Cu₄O₃) olmak üzere üç farklı formda bulunur. Cu₄O₃, nadir görülen bir mineraldir. Enerji bant aralığı, depozisyon yöntemine bağlı olarak 2.4 eV ile 2.5 eV'tur (Reddy 2010). 1870'lerin sonlarında keşfedilmiş olmasına rağmen, literatürde ince film özellikleri hakkında ulaşılabacak yeterli bilgi mevcut değildir (Pierson ve ark 2003).

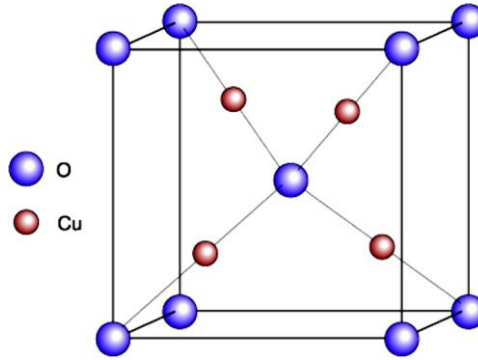
Bakır (II) oksit (CuO) inorganik bileşik yarıiletkenidir. Bakır (Cu) metalinin yüksek oranda oksitlenmiş hâlidir. Doğada tenorit minerali olarak bol miktarda bulunur. Kristal yapısı monoklinikdir. Örgü sabitleri; a=4,685 Å, b=3,428 Å, c= 5,132 Å, β = 99,42⁰'dir. Yoğunluğu 6,31 g/cm³, molekül kütlesi 79.545 g/mol'dür. CuO filmler, p-tipi yarıiletkenidir. 1.2 eV – 1.7 eV dar yasak bant aralığına sahiptir. Cu metali hava ile ısıtılırsa CuO yapısı oluşabilir.



Yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde elektronik teknolojisinde ve opto-elektronik aygıt üretiminde, kuru pil üretiminde ve optik malzeme parlatımında ve soğurucu tabaka olmasından dolayı güneş pili uygulamalarında sıklıkla kullanılır (Kumar ve ark 2013, Bulut 2015, Aker 2019). Lityum iyon bataryalarda anot olarak kullanılır (Xu ve ark 2012).

Bakır (I) oksit (Cu_2O), doğada küprük minerali olarak bulunur. Kübik kristal yapıdadır. Şekil 2.6' da gösterildiği gibi yapı içinde Cu atomları yüzey merkezli kübik (fcc) yapı oluşturacak şekilde, O atomları cisim merkezli kübik (bcc) yapı oluşturacak şekilde yerleşir. Cu – O arası atomik mesafe 1.85 Å, O - O arası atomik mesafe 3.68 Å, Cu – Cu arası atomik mesafe 3.02 Å'dur (Avelas 2017). Örgü sabitleri eşit olup; $a=b=c=0.427$ nm boyuttadır. Yoğunluğu 6.10 g.cm^3 ve molar kütlesi $143.09 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir. Yapısında bulunan bakır boşluklarından dolayı p-tipi özellik gösteren direkt bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir (Liu 2004). Yasak bant aralığı 2.17 eV (4K) (Al-Jawhari 2015). Oda sıcaklığında ise tahmini yasak bant aralığı 2.096 eV'dir (Biccari ve ark. 2009). Büyük bağlama enerjisi ile ($\sim 140 \text{ meV}$) yüksek bir kesme modülüne sahiptir ve artan sıcaklık ile artış gösterir (Johnsen ve Kavoulakis 2001).

Şekil 2.6'da Oksijen atomları ile Cu atomlarının bağ yapması sonucu oluşan Cu_2O kristal yapısı görülmektedir. Mavi atomlar oksijeni, pembe atomlar ise Cu atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.6. Cu_2O kristal yapısı. (Oba 2005).

Özellikle fotovoltaiiklerde (PV) yüksek kullanım potansiyeline sahiptir. Teoride, Cu_2O kullanımı ile güneş pili verimi % 20'ye ulaşmıştır. Ancak Cu_2O yapısı gereği kararsızdır ve bundan dolayı deneysel çalışmalarda bu yüksek verim seviyesine ulaşmayı

güçleştirmektedir (Park ve ark 2004, Nishi ve ark 2012). Cu_2O 'in değerlik ve iletkenlik bantları suyun indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin yakınında yer almasından dolayı fotoelektrokimyasal (PEC) uygulamalarda yoğun tercih sebebidir (McShane 2011). 1980'li yıllarda Cu_2O malzemede son derece önemli olan foto-hafıza özelliği gözlenmiştir. Süperiletken malzeme çalışmaları sırasında malzeme içine Cu_2O ilavesi sonucu süperiletken malzemede artan bir iletkenlik gözlenmiştir (Balakirev ve ark 2003)

Cu_2O , termal oksidasyon, sprej piroliz, termal buharlaştırma, sol-gel, puls lazer depozisyon ve elektrokimyasal depozisyon (elektrodepozisyon) gibi birçok teknikle üretilebilir. Bunlar arasında elektrodepozisyon, düşük maliyeti, geniş alanlara istenilen geometride film üretilebilmesi nedeniyle en sık tercih edilen üretim yöntemlerinden biridir. Ayrıca kimyasal (pH, sıcaklık, katkı maddeleri, depozisyon potansiyeli vs.) ve fiziksel parametreler (alt tabaka, film kalınlığı vs.) değiştirilerek Cu-oksit filmlerin yapısal, morfolojik ve iletkenlik özellikleri kontrol edilebilir.

2.4. Elektrodepozisyon

İlk çalışmaların 1747'de Benjamin Franklin (1706-1790) tarafından önerildiği ve elektriksel akışkanlık teorisi ile başlayan (Cebe, 1987) elektrokimya, elektrolit çözeltiler ile metal ara yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ve bu reaksiyonlar neticesinde meydana gelen termodinamik sistemleri inceleyen bilim dalıdır. Sisteme verilen elektrik akımı ile madde arasında bir etkileşim meydana geldiğinde yeni maddeler (ürün) ortaya çıkar ve gerçekleşen bu tepkimeler elektrokimyasal tepkime olarak adlandırılır (Zeren 1997). Bahsi geçen bütün bu kimyasal tepkimeler elektrokimyasal (elektroliz) hücre olarak adlandırılan bir kap içerisinde gerçekleşir. Elektrokimya hücresi; elektriksel iletkenliğe sahip bir elektrolitten (çözelti), iki ya da üç metal levhadan oluşan elektrot (anot/katot) ve akım akışını sağlayan bir elektrik kaynağından oluşur. Yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği elektrot anot olarak, indirgenme tepkimelerinin gerçekleştiği elektrot ise katot olarak adlandırılır. İyonlarına ayrışabilen ve bu iyonlar sayesinde elektrik yükünün göç edebildiği maddelere elektrolit denir. Elektrolitler, zayıf elektrolit ve kuvvetli elektrolit olmak üzere iki sınıftır. Zayıf elektrolitlerin iyonlaşması oldukça azdır ve elektriksel olarak iyi iletim sağlamazlar. Bu elektrolitlere örnek olarak $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (asetik asit) verilebilir. Kuvvetli elektrolitler ise bütünüyle iyonlarına ayrışır ve

elektriksel olarak iyi bir iletim sağlarlar. Kuvvetli elektrolitlere, iyonik bileşik ve moleküler bileşik olarak sırasıyla; NaCl ve HCl örnek olarak verilebilir (http://www.kimmuh.com/evcin/Genel_Kimya/suludenge.pdf).

Elektrokimyasal hücreler temelde elektrolitik ve galvanik (voltaik) hücre olmak üzere iki türdür. 1800 yılında keşfedilen voltaik hücreler, elektrik üretimi ve inceleme metotları için yeni ve güçlü bir yol sağlamıştır (Heilbron 1979). Elektrolitik hücreler konsantrasyon pilleri sınıfına dahildir ve bu hücrelerde bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için dışarıdan verilmesi gereken mecburi bir elektriksel enerjiye ihtiyaç duyulur. Fakat kimyasal pil olarak da bilinen galvanik hücrelerde reaksiyon için bir dış etkiye gereksinim duyulmaz. Tepkime istemli gerçekleşir ve sonucunda elektrik akımı üretilir. Her iki elektrokimyasal hücre için de anotta yükseltgenme, katotta indirgenme gerçekleşir. Galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre daha pozitif değer alırken, elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre daha negatif değer alır (Kılıç ve ark.1998).

Metal iyonlarını ihtiva eden elektrokimyasal hücrenin katodunda, metallerin indirgenmesiyle bir metalin elektrodepozisyonu gerçekleşmiş olur. Metal iyonları, katottan iyon olarak metale indirgenirler. Katotta meydana gelen reaksiyon şöyledir;



Bu reaksiyon, indirgenme ve yükseltgenme olaylarını temsil eder. Yani pozitif iyon oluşumu ya da elektrona olan eğilimin bir göstergesidir (Üneri, 1978). Burada; M^{n+} , metal iyonlarını, M metal atomunu, e^{-} elektron yükünü ve n ise atom başına iletilen elektron sayısını gösterir. Bütün metallerin bir indirgenme potansiyeli vardır ve bu potansiyel elektrolit derişimine bağlı olarak belirlenir. Gerçekleşen yarı reaksiyon işleminde derişim 1 mol olduğunda referans elektrotu göre bir potansiyel ölçülür ve bu değer standart elektrot potansiyeli (SEP) adını alır. Referans elektrot uluslararası kabul gören standart potansiyeli sıfır olan, standart hidrojen elektrotu (SHE) veya normal hidrojen elektrot (NHE)'tur (Atkins 1994, Kılıç ve Köseoğlu 1996).

İdeal denebilecek bir referans elektrotun, kararlı, ortamdaki çözelti bileşenlerinden etkilenmeyen, basit yollarla hazırlanabilen, kolay bir kullanıma sahip ve zaman içerisinde potansiyeli sabit kalabilen bir elektrot olması beklenir. Uygulamalarda ortaya çıkan bazı zorlu durumların referans elektrottan kaynaklı olması bu elektrotun pratikte yeteri kadar

etkili olmadığını gösterir. Bu sebeple SHE yerine, hazırlanması ve kullanımı kolay, zaman kazandırması açısından oldukça elverişli olan elektrotlar tercih edilmiştir. Bu elektrotlar; doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) ve gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl)'tur. Doymuş kalomel elektrot (SCE), kalomel (Hg₂Cl₂) ile Hg karışımından elde edilmiş, metal Hg ve KCl çözeltisinden oluşur. SCE'nin potansiyeli 25⁰C'de NHE'na göre 0,242V'tur (Kılıç ve Köseoğlu 1996, Paunovic 2000, <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/18.html>). Çizelge 2.1'de bazı metallere ait NHE ve SCE'ye göre standart elektrot potansiyeli (SEP) gösterilmiştir. (Üneri 1978, Bard ve Faulkner 1980). Standart elektrot potansiyeli H₂ potansiyeline göre büyük (pozitif) olan metaller soy metal, hidrojenen küçük (negatif) olan metaller de soy olmayan metallerdir. Bir elementin elektron verme isteği ne kadar büyükse standart elektrot potansiyeli de o kadar negatif yönlü artış gösterir. Eğer elektron alma isteği fazla ise standart elektrot potansiyeli o kadar pozitif artış sergiler. Bundan dolayı standart elektrot potansiyeli indeksi (gerilim sıralaması)'ne göre; bir element, kendinden daha aşağı seviyede olan bir elementin elektroliti içerisinde bulunursa, o elementin konumuna geçer. Öyle ki üst seviyede bulunan elementin iyonlaşma isteği daha fazla olduğundan iyonlaşır, diğer element ise serbest duruma geçer (Üneri 1978). Metallerin, çözelti içindeki konsantrasyonları ile denge elektrot potansiyeli (E) arasındaki ilişki Nernst Eşitliği ile temsil edilir, bu eşitlik;

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log C f_a \quad (2.12)$$

Burada E denge elektrot potansiyeli, E^0 standart elektrot potansiyeli, R ideal gaz sabiti (8,314 J/K mol) T mutlak sıcaklık, n valans (değerlik) elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485coulomb/mol), C metal iyonlarının molar derişimi, f_a ise metal iyonunun aktiflik katsayısını gösterir. Elektrokimyasal hücrede net bir akım elde edebilmek için elektrota uygulanması gereken potansiyel kendi denge değerinden farklılık göstermelidir. Uygulanan bu elektrot potansiyelinin, denge potansiyelinden daha negatif olması durumunda katodik akım geçer ve elektrodepozisyon işlemi gerçekleşir. Uygulanan elektrot potansiyeli denge elektrot potansiyelinden daha pozitif ise anodik akım geçer.

Elektrokimyasal bir hücrede elektrotlar arasına uygulanan voltaj, hücre voltajı olarak adlandırılır. Hücre voltajı;

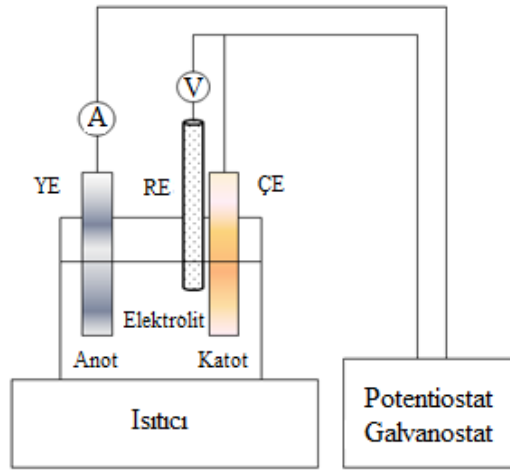
$$E_{uyg} = E_{denge} + \eta + iR_s \quad (2.13)$$

olarak verilir. Eşitlikte; η aşırı potansiyeli, iR_s elektrolitte gerilim düşmesini (ohmik polarizasyon), R elektrotlar arasındaki elektrolit direncini, i net akım yoğunluğunu simgeler.

Çizelge 2.1. 25⁰C’de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt(V) olarak NHE ve SCE’ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Üneri 1978, Bard ve Faulkner 1980).

Elektrot	Reaksiyon	NHE’ ye göre SEP(V)	SCE’ ye göre SEP(V)
Au ⁺ / Au	Au + e ↔ Au	1.68	1.4385
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ↔ Zn	-0.763	-1.0043
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0.440	-0.6505
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0.277	-0.5215
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0.250	-0.4715
H ⁺ / H	2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0.00000	-0.2415
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	0.3402	0.0987
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	0.7991	0.5581

Elektrodepozisyon işleminin gerçekleştiği, üç elektrotlu elektrolitik bir hücrenin şematik çizimi Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bu diyagram; Katot (çalışma elektrotu, ÇE), anot (yardımcı elektrot YE) ve referans elektrot (RE)’tan oluşur. Referans elektrot, kararlı denge potansiyelini sağlamak ve elektrokimya hücresindeki diğer elektrotlar arasındaki potansiyelin ölçülebilmesi amaçlı referans alınır. Elektrolit direnci (R_s)’nin azaltılması için çalışma elektrotunun olabildiğince yakınına yerleştirilir. Uygulama potansiyeli ile elektrotlar arası mevcut potansiyel farkın birbirine yaklaşması da bu sayede gerçekleşmiş olur. Çalışma elektrotu ve yardımcı elektrot arasında akım değişimleri olsa dahi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel sabit kalacaktır. Elektrokimyasal hücrenin bağlı olduğu potansiyostat; çalışma elektrotu ve yardımcı elektrot arasında oluşan potansiyel değişimi ve çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyelin kontrolü için kullanılır (Alper 1995, Elgrishi ve ark 2017).



Şekil 2.7. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

Elektrodepozisyon sürecinde, depozisyonu gerçekleştirilmek istenen madde miktarı Faraday Yasası kullanılarak tayin edilebilir. Faraday’ın 1. Elektroliz Yasası’na göre; elektroliz durumunda elektrotlardan ayrılan madde miktarı ile devreden geçen akım miktarı arasında doğru orantı vardır. Bu orana göre;

$$q = NnF \quad (2.14)$$

Eşitliği yazılabilir. Burada q , N , n , F sırasıyla; devreden geçen yük miktarını, depozit edilen maddenin mol sayısını, metalin değerliğini ve Faraday sabitini temsil eder.

Buna bağılı olarak depozit edilen filmin kalınlığı da bulunabilir. Film kalınlığı;

$$t = \frac{qM_a}{F.A.\rho n} \quad (2.15)$$

Bağıntısı ile gösterilebilir. Burada M_a bağılı atomik kütle, A üretilen filmin yüzey alanını, ρ depozit edilen metalin yoğunluğunu simgeler.

Elektrodepozisyon ile üretilen malzemeler, üretim sırasındaki koşullardan etkilenir. Örneğin hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu, pH değeri, sıcaklığı, katkı iyonları, depozisyon sırasında kullanılan alttabaka cinsi, depozisyonun akım veya potansiyel kontrollü olması, akım ve potansiyel değerleri vb. Cu-oksit malzemelerin elektrodepozisyon sırasında en çok etkilendiği parametreler; çözelti içindeki katkı iyonu, çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve depozisyon potansiyelidir (Brenner 1963). Elektrolit pH 'ı, depozisyon için çok önemli bir parametredir. pH değeri, bir elektrolitin asidik veya bazik oluşunun bir ölçüsü olup,

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (2.16)$$

Eşitliği ile gösterilir. Bir çözeltiden ne kadar film depozit edilirse pH da o kadar azalır. Çözelti içerisinde suyun yükseltgenmesinden dolayı anotta hidrojen iyonları oluşur ve buna bağılı olarak H iyon konsantrasyonunda bir artış meydana gelir. Çözelti pH 'ı, $[H^+]$ iyonları ve $[OH^-]$ iyonlarının değerine bağılıdır. $[H^+]$ derişiminin fazla olması çözeltinin asidik, $[OH^-]$ derişiminin fazla olması ise çözeltinin bazik nitelikli olduğunu gösterir. Çözelti pH'ının değışiklik göstermesi hidrojen elektrot potansiyelinin değışmesi demektir. Eğer depozisyon düşük pH ve yüksek potansiyelde gerçekleşirse hidrojen çıkışı olur ve metal iyonları ile birlikte film yapısına katılır. Bu durum ise akım verimliliğini olumsuz etkiler (Brenner 1963, Kundakçı 2007).

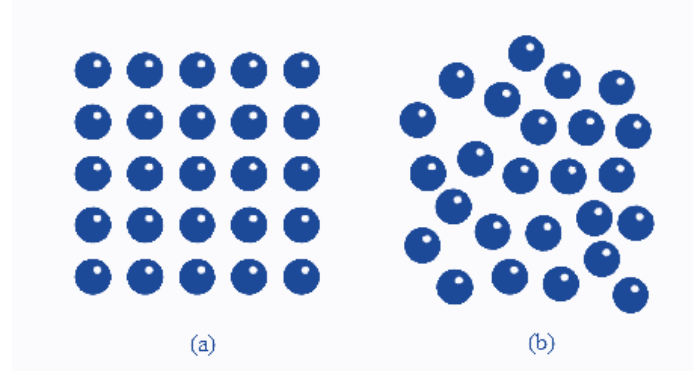
Cu-oksit yapıları etkileyen en önemli depozisyon parametrelerinden biri çözeltinin pH'ıdır. Örneğin Cu-oksitler temelde p-tipi özellik gösterirken çözelti pH'ının 7' den küçük olması durumunda n-tipi özellik gösterebilirler (Hanif ve ark 2015). Bunun yanında çözelti sıcaklığı da Cu- oksit yapılar için önemli bir parametredir. Örneğin Cu_2O yapısı yüksek sıcaklıkta ($90^{\circ}C$) kübik CuO formuna döneşebilir (Dhanasekaran 2012). Cu-oksitler bazı halojen grubu elementleri (F,Cl,Br) ile katkıları (Zoolfakar ve ark

2014). CuO'ya farklı derişimlerde Li katkılanarak elektriksel iletkenliğinin arttığı gözlenmektedir (Chiang ve ark 2011). Depozisyon potansiyelinin artması yapısal özellik üzerinde etkilidir. Yüksek potansiyelde Cu₂O fazı ile birlikte Cu metali de bulunmaktadır (Mahalingam 2002). Daha pozitif potansiyelerde daha oksit yapı gözlenir ve Cu₄O₃ yapısından CuO yapısına geçilmektedir.

2.5. Kristal Yapı

Katılar, makro boyutta oldukça düzenli cisimler olarak görünür. Malzemenin mikro boyutta temeli göz önüne alındığında farklı yapıda oldukları gözlenmiştir. Kittel (1996)'e göre katı bir maddeyi oluşturan atomlar, üç boyutlu ve periyodik şekilde düzenlenmiş ise kristal olarak adlandırılır. Kristalleşme durumunda atomlar arası uzun mesafe söz konusudur fakat uzun mesafe bulunmuyorsa kristalleşmeden bahsedilemez (Uzun ve ark 2003). Bir araya gelen atomlar, diziliş durumlarına göre; amorf moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç farklı sınıfta gösterilirler. Atom dizilişleri düzenli bir şekilde değilse yani atomlar gelişigüzel yerleşmiş ise böyle yapılara amorf yapılar denir. Katı halde bulunan cam(ağır akışkan), gaz ve sıvı madde atomları rastgele yerleşir ve amorf yapıya sahip olurlar. Sıkı bir bağ ile bağlı olan atomlar, bir araya gelerek molekülleri oluştururlar ve bu moleküller birbirlerine zayıf bir bağ ile tutunursa bu tür yapılar moleküler yapı adını alır. Moleküler yapıda olan malzemeler, moleküller arası rastgele bir dizilişe sahip olmasına rağmen molekül içerisindeki dizilimler düzenli bir yapıdadır. Bunlara; Karbondioksit (CO₂), Su (H₂O), Azot (N₂), Oksijen (O₂) gibi daha çok sayıda moleküler yapı örnek olarak gösterilebilir (Kırmızıgül 2008)

Atomların düzenli yerleşimi sonucu oluşan kristal yapı ve rastgele yerleşen atom dizilimleri sonucu oluşan amorf yapı temsilen gösterilmektedir (Şekil 2.8 a, b).



Şekil 2.8. Katı maddelerde atom dizilişleri. a) Kristal Yapı b) Amorf Yapı (Erken 2015)

Atomlar birbirleri ile bir denge mesafesinde bulunurlar. Her bir atom belirli bir konuma yerleşir ve üç boyutlu uzayda katı, simetrik bir yapı meydana getirir. Bu tekrarlı simetrik yapılar kristal olarak adlandırılır. Madde içerisinde periyodik devam eden düzlemler aynı yönelimde gözlenirse bu tek kristal olur fakat tekrarlı yapı bozuluyorsa ya da süreklilik bulundurmuyorsa bu durum polikristal olarak adlandırılır. Tüm metaller kristal yapıdadır, buna ek olarak çoğu seramik malzeme ve bazı polimerler kristal yapıda bulunabilir. Kristal düzene sahip maddeleri oluşturan atomlar her maddede aynı dizilimi göstermezler. Doğada bulunan metallerin geneli cisim merkezli kübik yapı (bcc), yüzey merkezli kübik yapı (fcc) ve hekzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) kübik bir yapıyı temsil eder. bcc yapı, her köşesinde birer atom ile birlikte bir atom da merkezinde bulundurur. Na, Mo, Li, Cr, Y, Fe metalleri bcc yapıdadır. fcc yapı, küpün her köşesine ve her yüzünün merkezine birer atomun yerleştiği yapıdır. Bu yapıya sahip metallerin sayısı oldukça fazladır. Bunlara örnek olarak; Cu, Al, Ca, Au, Ni verilebilir. Hekzagonal yapı altıgen atom dizilişine sahiptir. Her köşesinde bir atom, alt ve üst yüzünün tam ortasında da birer atom bulunur. Zn, Ti, Mg, hcp yapıda özellik gösterirler (Onaran 2000, Erdoğan 2002).

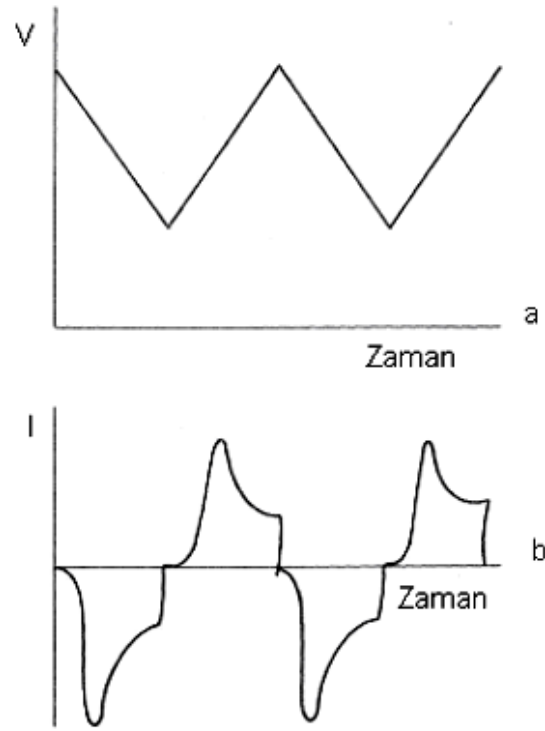
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

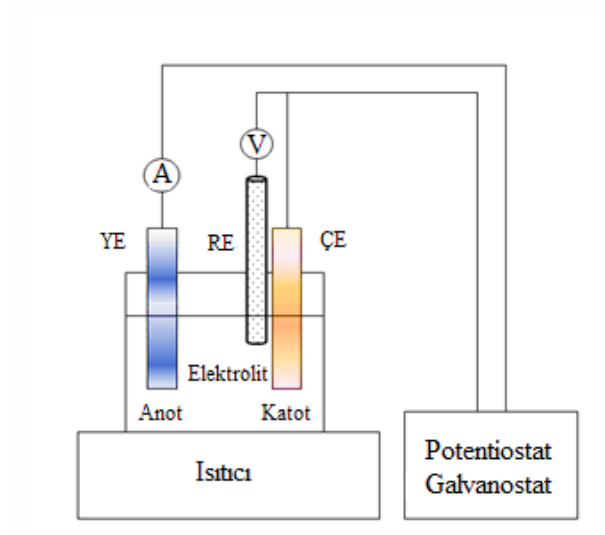
Elektrokimyasal bir hücreye, denge geriliminden farklı bir dış elektrik etkisi uygulandığında, meydana gelen reaksiyon sahip olduğu denge durumuna dönmek ister. Reaksiyon sırasında elektron transferinden kaynaklı bir akım oluşur. Bu akım sisteme bir sinyal olarak yansır ve sonuçta küçük alanlı bir çalışma elektrotuna uygulanan, zamanla değişkenlik sergileyen potansiyele karşı, akım değeri ölçümü alınır. Bu işlemlerin gerçekleşme süreci, voltametri olarak adlandırılır (Suroviec 2013). Voltametri, elektroanalitik bir yönteme dayanır. Elektrokimyasal hücreye uygulanan elektrik etkisi ile bir sinyal ölçücü görevi görür. Akım ile uygulanan potansiyelin grafiği çizildiğinde voltammogram adını alır. Eğer gerilim, başlangıç (E_i) ve bitiş (E_f) potansiyellerini tamamladıktan sonra ileri geri tarama yaparsa buna dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry, CV) denir (Çekirdek 2005). CV, elektrokimyasal sistem hakkında nitel bilgiye sahip olmak için benzersiz bir tekniktir (Evans 1977). Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen potansiyel üçgen dalga biçimlidir. Potansiyel tarama ilk önce negatif yönde başlar ve yüksek potansiyelden başlayıp alçak potansiyelde son bulur, burada anahtarlama potansiyeline (switching potential) ulaşır. Pozitif yönde ise ters tarama yapılır ve oksidasyonun olduğunu gösterir. Bu tarama kendini tekrarlayabilir. Elde edilen üçgen dalganın eğiminden tarama hızı bulunabilir (Suroviec 2013). Şekil 3.1 a'da voltammogram elde etmek amaçlı uygulanan potansiyel formu ve Şekil 3.1 b'de ise potansiyele karşı akım değişimi gösterilmiştir.

Cu_2O filmleri üretmek için kullanılan çözeltinin (0.2 M $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$, 1 M tartarik asit ve NaOH) elektrokimyasal karakteristik özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırıldı. Deney düzeneğinin şematik diyagramı Şekil 3.2' de gösterildiği gibidir.

Burada Çalışma elektrodu (Ç.E.) olarak platin tel elektrot, yardımcı elektrot (Y.E.) olarak Platin levha elektrot ve referans elektrot (R.E.) olarak doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) kullanıldı.



Şekil 3.1. (a) Dönüşümlü voltamogram elde etmek için kullanılan potansiyelin zamanla değişimi. (b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi (Hibbert 1993).



Şekil 3.2. Cu_2O film üretiminde kullanılan depozisyon sisteminin şematik diyagramı

3.2. Cu₂O Filmlerin Hazırlanması

Bu çalışmada Cu₂O filmler, indiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) alttabaka üzerine, Cu iyonlarını içeren çözeltiden farklı potansiyellerde ve farklı kalınlıklarda büyütüldü.

3.2.1. Alttabakanın hazırlanması

Üretilecek malzemenin yapısal özellikleri alt tabakanın özelliklerinden kuvvetli etkilendiği için alttabaka seçimi önemlidir. Bu çalışmada alttabaka olarak saydam iletken oksit ITO kullanıldı. ITO alttabaka aşağıdaki prosedür uygulanarak temizlendi.

1. Pamuklu çubuk kullanarak toluen ile temizleme
2. Deterjanlı su ile 15 dakika ultrasonik banyoda temizleme
3. Ultra saf su ile durulama (R=18.2 MΩ)
4. Ultra saf su ile 15 dakika ultrasonik banyoda temizleme
5. Ultra saf su ile durulama (R=18.2 MΩ)
6. Aseton ile 15 dakika ultrasonik banyoda temizleme
7. Ultra saf su ile durulama (R=18.2 MΩ)
8. Toluene ile 15 dakika ultrasonik banyoda temizleme
9. İzopropil alkol ile 15 dakika ultrasonik banyoda temizleme

Bu işlemlerden sonra alttabaka, izopropil alkolden çıkarılıp hava pompası yardımıyla kurulandı. İletken yüzey, depozit edilecek alan (A= 0.64 cm²) hâriç olmak suretiyle özel, yalıtkan bir bant ile kaplandı. Kaplama esnasında muhtemel kirlerden temizlemek adına saf su ile yıkanarak çözelti içerisine yerleştirilir.

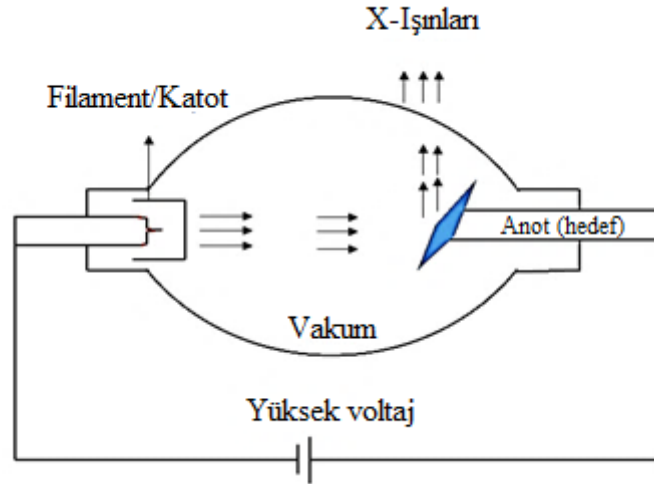
3.2.2. Cu₂O elektrodepozisyonu

Cu₂O filmleri üretmek için 0.2 M CuSO₄.5H₂O, 1 M tartarik asit (C₄H₆O₆) içeren bir çözelti hazırlandı. Çözelti pH'ı NaOH kullanılarak 12 değerine ayarlandı. Bakır iyonları, bazik ortamda kararsız bir yapıya sahip olup, bakır hidroksit olarak bir çökeltme meydana getirir. Çözelti içindeki tartarik asit, Cu iyonlarını tutarak çökelmeyi önler. Depozisyon 50°C sıcaklıkta, -260 mV, -320 mV, -400 mV ve -480 mV (SCE'ye göre) depozisyon potansiyelleri kullanılarak yapıldı. Film kalınlıkları 500 nm, 1000 nm ve 2000 nm olacak

şekilde yük miktarları, Eşitlik 2.14' de verilen Faraday yasasına göre hesaplandı. Cu_2O filmlerinin üretiminde üç elektrotlu elektrodepozisyon hücresi kullanıldı. (Şekil 3.2) Elektrodepozisyon hücresinde çalışma elektrotu ITO alttabaka, yardımcı elektrot $5 \text{ cm}^2 \times 5 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip platin levha ve referans elektrot olarak SCE kullanıldı. ÇE ile YE aralarında $\sim 6 \text{ cm}$ mesafe olacak şekilde karşılıklı olarak, ÇE ile RE birbirine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirildi. Film deposisyonu tamamlandığında numune çözeltiden çıkarılıp saf su ile durulandı ve hava pompası ile kurutuldu.

3.3. X- ışını Difraksiyon (XRD) Tekniği

Elektromanyetik spektrumda ultraviyole (UV) ile gama (γ) ışınları arasında yer alan X-ışınları 200 eV ile 1 MeV arasında yüksek enerjiye sahip elektromanyetik bir ışımadır. Bu ışınların üretimi bir X-ışını tüpünde gerçekleşir. Bu tüp anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve havası boşaltılmış bir hazneden oluşur (Şekil 3.3). Katot filament elektrik akımı ile ısıtılır. Elektronlar, yüksek gerilim altında hızlandırılarak anota (metal hedef) aktarılır. Anot yüzeyi ile çarpışma sonucu elektronlar, anot malzeme kabuklarına yerleşir ve bir enerji kaybı söz konusu olur. Bu enerji kaybı X-ışını olarak gözlenir (Skoog ve ark. 1998, Suryanarayana ve Norton 1998).



Şekil 3.3. X-ışını tüpü şematik gösterimi

Çizelge 3.1. X-ışınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşmesi (Aslan 2019)

Temel Özellikler	Madde ile etkileşim sonucu ayrılan tanecik
<ul style="list-style-type: none">✚ Sürekli spektrum sergileme✚ Çizgi spektrumu sergileme✚ Işık hızı (c) ile yayılma✚ Doğrusal yayılma✚ Elektrik ve manyetik alandan etkilenmeme	<ul style="list-style-type: none">✚ İyon✚ Fotoelektron✚ Auger elektronu✚ Geri tepme elektronu✚ Elektron pozitron çifti

Optik Özellikler	Soğurulması durumunda doğan kalıcı sonuçlar
<ul style="list-style-type: none">✚ Yansıma✚ Kırılma✚ Polarizasyon✚ Koherent- inkohherent saçılma✚ Fotoelektrik olay	<ul style="list-style-type: none">✚ Radyasyon tahribatı✚ Fotoelektrik iyonizasyon✚ Genetik mutasyon✚ Hücre ölümleri

Bir malzemenin kristal yapılarını incelemek veya malzemenin yapısı hakkında bilgi edinmek için kırınım yöntemlerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en fazla kullanılan kırınım yöntemi X-ışını kırınımı (XRD)'dir. İnce film çalışmalarında özellikle tercih edilen bir tekniktir. Bunun temelde bilinen iki sebebi;

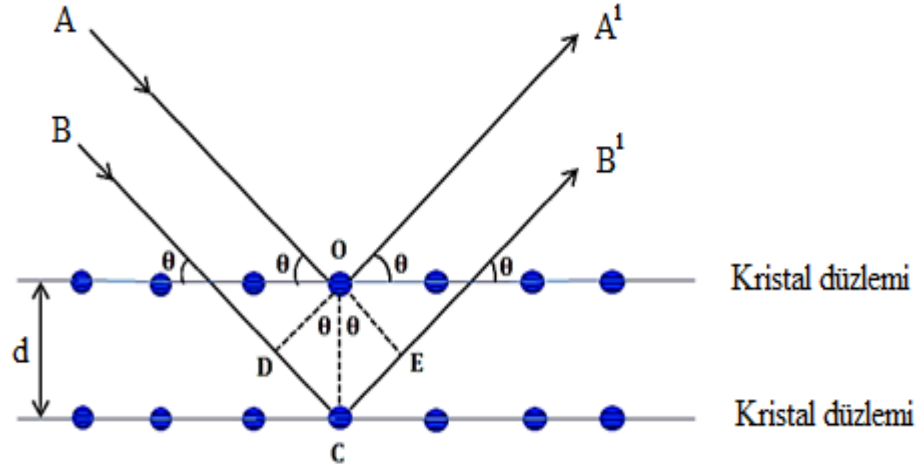
- 1) 0.5 Å ile 2.5 Å arasında dalga boyuna sahip olmaları sebebiyle atomik ölçekte ideal sonuç elde etmeye olanak tanır.
- 2) X-ışını difraksiyonu tahribat etkisi olmamasından dolayı, nüfuz ettiği numune niteliklerini değiştirmez. (<https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf> 2019).

Kristale ulaşan X-ışınları demeti, kristal atomları tarafından tüm yönlerde saçılır. Saçılma esnasında belirli yöndeki bazı ışınlar birbirini söndürerek yıkıcı girişim meydana getirirken bazıları ise birbirini kuvvetlendirip yapıcı girişim (difraksiyon) oluşturur.

X-ışınlarının kristal yapıda difraksiyonu Bragg Yasası ile açıklanır. Bragg Yasası en basit şekliyle aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, n yansımanın hangi düzlemler arasında olduğunu belirten yansıma mertebesi ve λ , gelen X-ışını dalga boyudur.



Şekil 3.4. Kristal düzlemlerinden yansımaya uğrayan X-ışınları

Şekil 3.4'de gösterilen kristal yapıda A ve B ışınları düzlem ile θ açısı yapacak şekilde gelir. Kristal yapıda düzenlenmiş olan atomlarda difraksiyona uğrar ve $A^1 - B^1$ ışınları şeklinde saçılırlar. Yansıyan ve geçen ışınlar arası açı 2θ olarak gösterilir. Bu değer difraksiyon açısı olarak bilinir ve XRD ölçümlerinde 2θ olarak alınır. Şekil 3.5'de bir X-ışını difraktometresi şematik olarak gösterilmiştir. Kaynaktan çıkan X-ışınları, kristal düzlemi ile θ açısı yapacak şekilde gelir. Gelen ışınların bir bölümü kristalden geçer bir bölümü de θ açısı ile detektöre ulaşır. Sinyalleri alan dedektör, difraksiyona uğramış X-ışınlarının şiddetine karşı 2θ ölçümü yapar ve difraksiyon deseni (pattern) gözlenmiş olur. Kusursuz bir kristalde XRD pikleri çizgi görünümündedir. Aksi takdirde kullanılan X-ışını tek dalga boylu değilse ve kristal kusurlu ise difraksiyon Bragg açısından sapar. Pikler çizgisel görünümünü kaybedip genişleyen bir eğri olarak gözlenir.

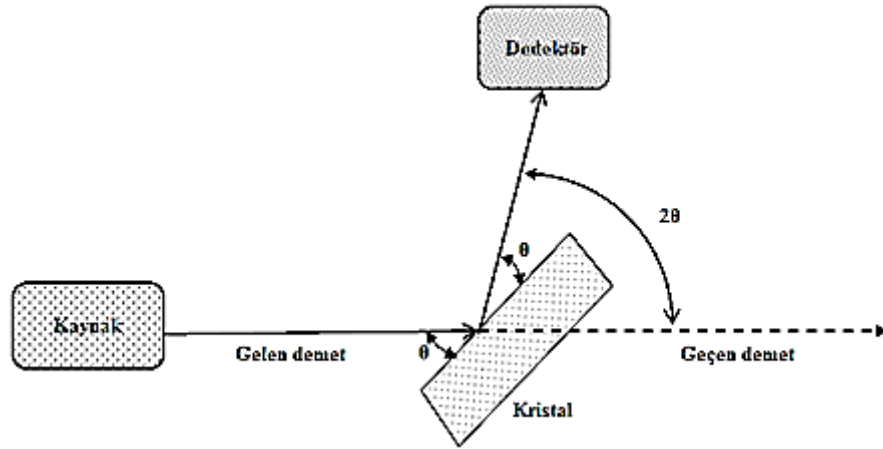
Bu pik genişliği vasıtasıyla kristal yapı içerisinde bulunan farklı yönelimli tane büyüklükleri (D) Scherrer Formülü ile bulunur (Denklem 3.2).

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada D kristal büyüklüğü, B incelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliği, θ incelenen düzleme ait pikin ortaya çıktığı açının yarısıdır (Cullity 1978). Kristalin tercihli yönelimi hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılır;

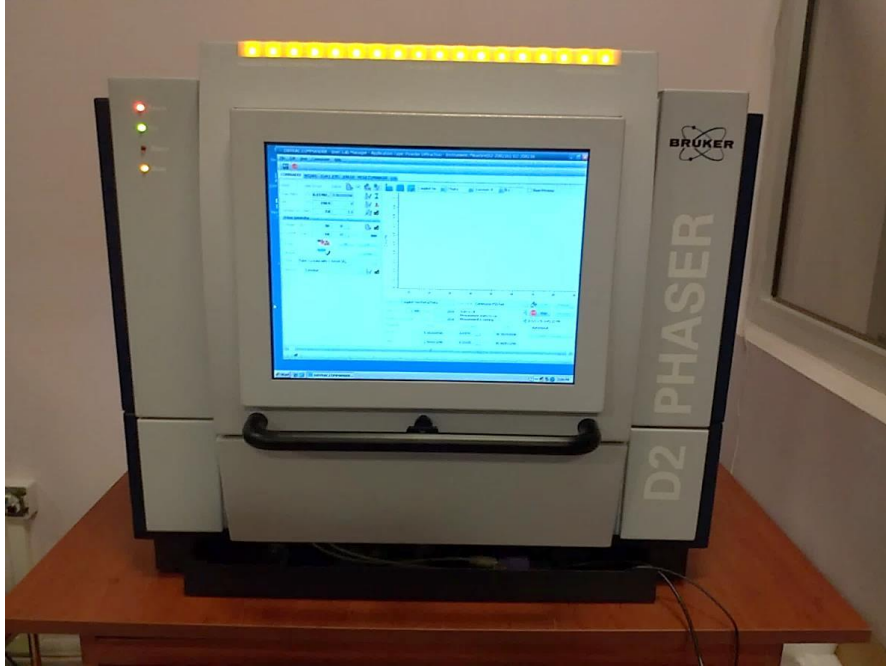
$$F_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^R}{\frac{1}{n} \sum I_{hkl} / I_{hkl}^R} \quad (3.3)$$

Denklemde I_{hkl} düzleme ait ölçülen şiddet değeri ve I_{hkl}^R teorik şiddet değeridir. XRD deseninde n numuneye ait gözlenen pik sayısıdır (Vicenzo ve Cavallotti 2004).



Şekil 3.5. X- ışını difraktometresinin şematik gösterimi

Üretilen numunelerin XRD ölçümleri, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan BRUKER - D2 PHASER marka X-ışını difraktometresi ile yapıldı. Alınan ölçümler Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanarak, $2\theta = 20^\circ$ ile 80° arasında bulunan açılarda gerçekleştirildi.



Şekil 3.6. Numune ölçümlerinin alındığı XRD cihazı - Atatürk Üniversitesi

3.4. Mott-Schottky (M-S)

Mott-Schottky (M-S) ölçümleri, yarıiletkenlerin karakteristikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüzeye hasar vermeden, düz bant (E_{fb}) potansiyeli ve alıcı/verici (akseptör/donör) konsantrasyonları tayin edilir. Yarıiletken ve çözelti (elektrot/elektrolit) ara yüzey ölçümleri ve yarıiletken tükenme (deplasyon) tabakasının kapasitansı (C) ile uygulanan voltaj (E) arasındaki ilişkinin açıklanması esasına dayanır. Kapasitans, bir devre elemanı olan kapasitörün elektriksel yük depolayabilme kapasitesidir. Farad birimi ile gösterilir. Eşitlik 3.4 'de kapasitansın, yük ve uygulanan gerilim arasındaki ilişki verilmiştir.

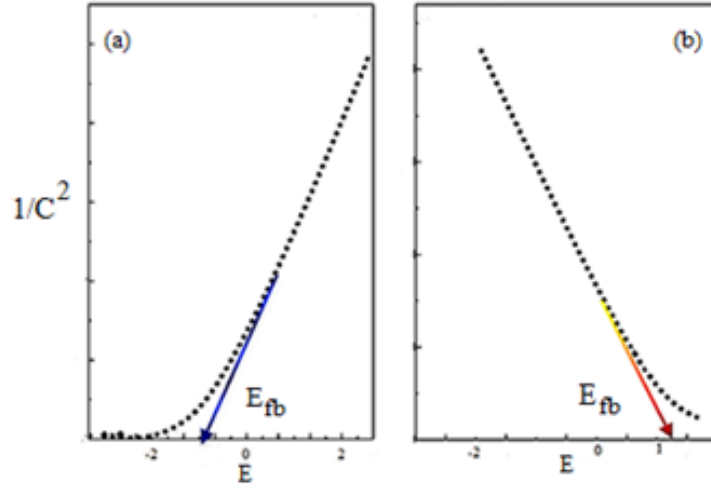
$$C = Q/V \quad (3.4)$$

Mott-Schottky (M-S) ölçümlerinde, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen tepkime sonucu, üretilen yarıiletken malzemede elektron yoğunluğunun fazla olması durumunda malzeme n-tipi, boşluk yoğunluğunun fazla olması durumunda ise malzeme p-tipi özellik gösterir. Yarıiletken tipi için, kapasitans değerleri Denklem 3.5 ve Denklem 3.6'da verildiği gibidir.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{n-tipi yarıiletken için} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{-\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{p-tipi yarıiletken için} \quad (3.6)$$

Burada; ϵ_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m), ϵ yarıiletken malzemenin dielektrik sabiti (~ 7.6 Cu₂O için), e elektron yükü (1.602×10^{-19} C), k Boltzmann sabiti (1.38×10^{-23} J/K), T mutlak sıcaklık (termodinamik sıcaklık 298 K), N_D donör (verici) konsantrasyonu, N_A akseptör (alıcı) konsantrasyonu, E_{fb} n-tipi ve p-tipi yarıiletken için düz bant potansiyeli olarak verilir.



Şekil 3.7. Mott - Schottky grafikleri. a) n-tipi yarıiletken b) p-tipi yarıiletken

Şekil 3.7'da kapasitansın (C) voltaja (E) karşı çizilen temsili grafiği verilmiştir. Bu grafikte yarıiletken tipi ve düz bant potansiyeli gösterilmiştir. Eğimin pozitif olduğu Şekil 3.7 a'ya göre malzeme n-tipi yarıiletken özellik gösterirken, Şekil 3.7 b'de negatif bir eğim gözlenir ve malzeme p-tipi özellik gösterir. Düz bant potansiyeli (E_{fb}), yarıiletkenlerde temel bir faktördür. Elektrot/elektrolit ara sınırında yarıiletkenin enerji seviyesinin bilinmesini sağlar. E_{fb} , M-S grafiğinde $1/C^2 = 0$ olduğu durumda doğrusal bir iz düşüm alınarak belirlenir. Yarıiletkenin türünü belirleyen çoğunluk taşıyıcıların yoğunluk hesabı M-S grafik eğiminden $\left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{A,D}} \right)$ tayin edilir. (Messoudi ve ark 2016, Bengas ve ark 2019)

3.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), depozisyon hücresindeki elektrot-elektrolit ara yüzeyinin özelliklerini, malzeme özelliklerini ve ohmik direnci anlamak için kullanılan bir tekniktir. EIS' nin temeli devre elemanlarında karşılaşılan dirence dayanır. Bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği negatif tepkiye direnç (R) denir. Direnç, Eşitlik 3.7' deki Ohm yasasında gösterildiği gibi devreye uygulanan potansiyel (E) ile akım (I) arasındaki katsayı olarak tanımlanır.

$$E = R.I \quad (3.7)$$

İdeal bir direncin özellikleri şöyle sıralanabilir; Ohm yasasına uyar, değeri devrenin frekansından bağımsızdır ve alternatif akım devrelerinde, akım ve voltaj arasında bir faz farkı vardır. Ancak devre elemanlarının direnci bundan çok daha karmaşık olduğundan böyle devreler için direnç değil empedans terimi kullanılır. Benzer şekilde, empedans da devrede elektriksel akıma karşı direnç anlamına gelir ve yukarıda sayılan özelliklere genellikle uymaz. Elektrokimyasal empedans, bir hücreye alternatif potansiyel uygulayarak akım değerini ölçmektir. Örneğin sinüs potansiyelinin uygulandığı bir hücrede akım cevabı alternatif akım sinylidir. Bu akım sinyali, sinüzoidal fonksiyonların toplamı olarak analiz edilebilir. Elektrokimyasal empedans, cevabın lineer olabilmesi için genellikle küçük potansiyel sinyalleri ile ölçülür.

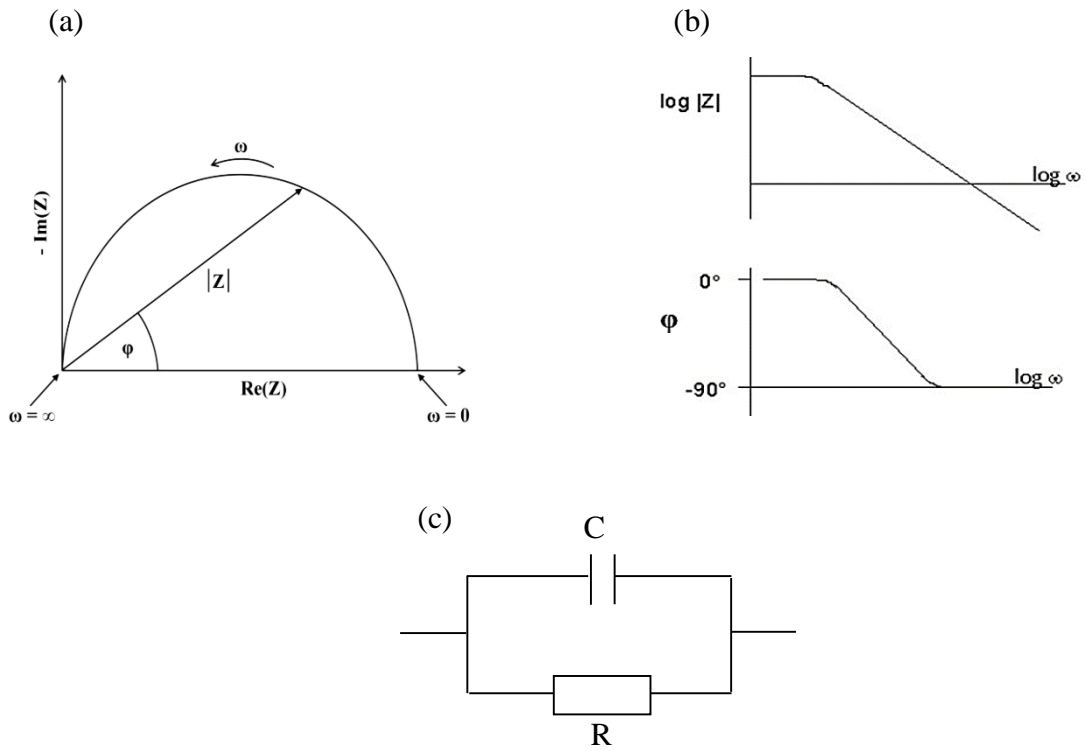
Lineer bir sistemde sinüzoidal potansiyelin cevabı olan akım da aynı frekansta ve farklı fazda sinüzoidaldir. Buna göre potansiyel $E_t = E_0 \sin(\omega t)$ ile verilirse akım, $I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$ olur. Burada ω , açısal frekans ve Φ faz farkıdır. Empedans, Eşitlik 3.8' deki gibi verilebilir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad (3.8)$$

Euler bağıntısıyla empedansı, Eşitlik 3.9' daki gibi kompleks fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 (\cos \Phi + j \sin \Phi) \quad (3.9)$$

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, hücre empedansının frekansa bağlı değişimini inceler ve bu değişim çeşitli grafikler ile gösterilebilir. Bunlar arasında en yaygın olanları Nyquist grafiği (Şekil 3.8 a) ve Bode grafiği (Şekil 3.8 b)' dir.



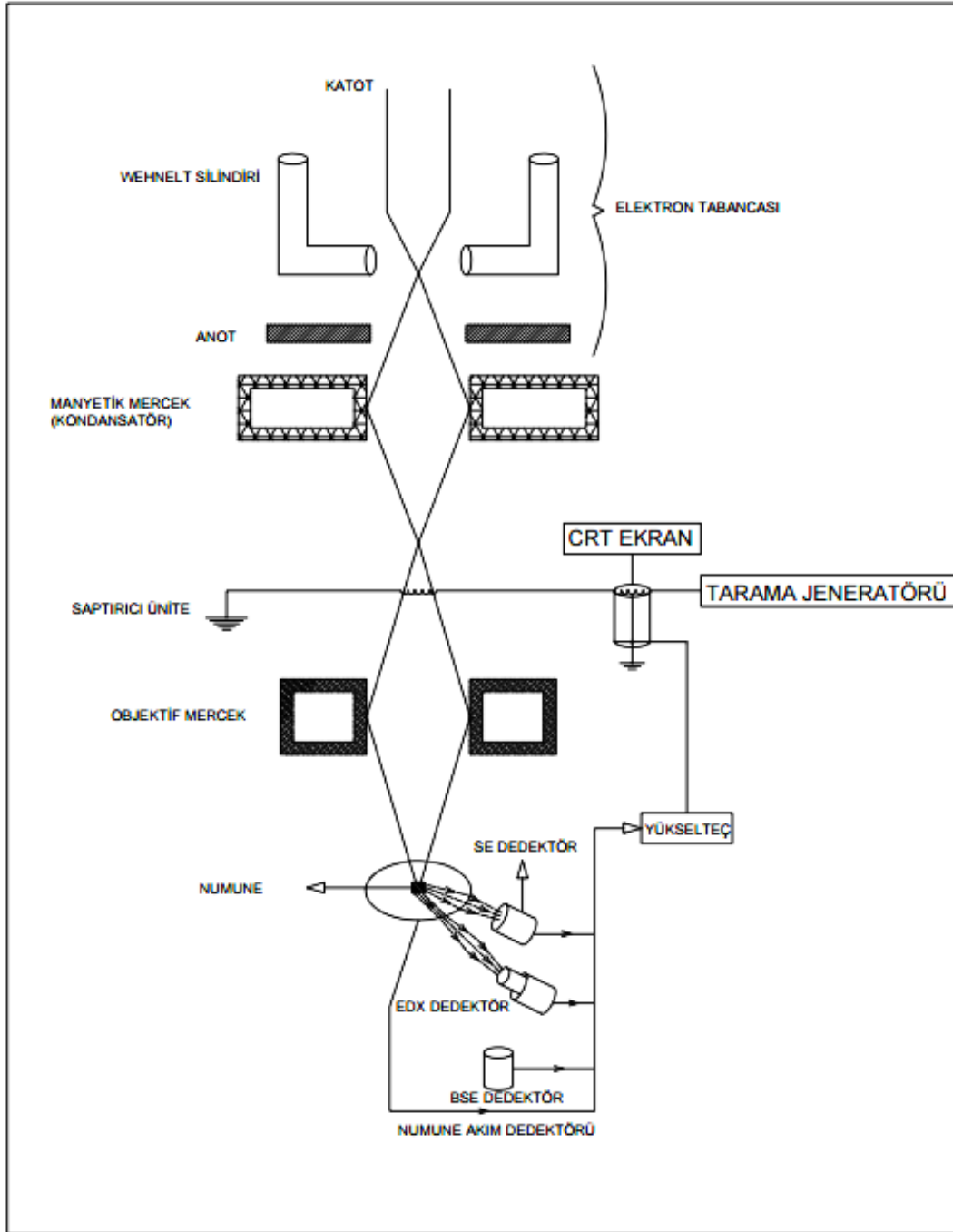
Şekil 3.8. a) Nyquist grafiği b) Bode grafiği c) Eşdeğer devre

Nyquist grafiğinde incelenen her bir frekans değeri için empedansın sanal kısmının gerçel kısmı ile değişimi verilir. Şekil 3.8 a' dan görüldüğü gibi empedans, vektörün şiddeti (Z) olarak ifade edilir ve bu vektörün x-ekseni ile yaptığı açı, faz farkını verir. Şekil 3.8 b' de gösterilen Bode grafiğinde, empedansın mutlak değeri ve frekans değeri, frekansın logaritmik değerinin değişimine göre çizilir. Nyquist grafiğinden farklı olarak Bode grafiği frekans hakkında da bilgi verir (Anonim 2019))

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy, SEM) malzemeleri, kristalografik, topografik (haritalama) morfolojik ve bileşik olarak inceleme özelliği taşıyan güçlü tasarıma sahip bir cihazdır. Elektron hüzmesi ile derinlere nüfuz etmesi sayesinde malzemenin mikroskobik alemi hakkında yüksek çözünürlüklü bilgi sağlar. Şekil 3.9'da SEM'in şematik diyagramı verilmiştir. SEM cihazı kolonunda en üstte katot (filament), Wehnelt silindiri ve anodu içine alan ışın kaynağı olan elektron tabancası bulunur. Elektron hüzmesi, ısıtılan tungsten filament ile ivme kazanır ve anota yönelir. Anot, hüzmeyi merceklere iletmek için yüksek hızlı elektronları kontrol altında tutar. Wehnelt silindiri ise kinetik enerjisi fazla olan elektronları odaklar. Anot plakalar altında yer alan elektromanyetik mercekler (kondansatör/objektif) ve saptırıcı ünitelerden (tarama bobinleri) oluşan manyetik bölge bulunur. Kondansatör merceğin temel görevi, elektron hüzmesini dağınıklıktan arındırarak yoğunlaşmasını sağlamaktır. Numuneye gönderilen hüzmelerin, numune yüzeyinin istenen noktada taranması için elektron hüzmesinin yön hareketleri tarama bobinleri vasıtasıyla dengelenir. Objektif lensler, numune üzerine konumlandırılır ve optik kuralları gereği, küçük bir çapta ayarlanır. Çap küçüklüğü sayesinde istenmeyen elektronları saf dışı bırakarak, gerekli olan elektronları numune yüzeyine aktarır. SEM'de vakum şartlarında çalışmak son derece önemlidir. Çünkü hem gaz bulunan bir ortamda elektron demeti üretmek ve korumak mümkün değildir hem de elektron tabancası gaz basıncından zarar görebilir. (Kartal 2015) Numuneye ulaşan elektron hüzmesi elastik ve inelastik çarpışma yapar. İnelastik çarpışma, elektron hüzmesinden numune yüzeyine enerji aktarımının güçlü olduğu çarpışmadır. Elastik çarpışmada ise enerji kaybı söz konusudur. Hüzmeye ile numune etkileşmesi sonucunda; X-ışınları, geri saçılma elektronları (BSE), ikincil elektronlar (SE), Auger elektronları ve katotlüminesans oluşma ihtimali vardır. Elastik çarpışmada elektronlar $>90^{\circ}$ bir açı ile dağılırsa yüksek kinetik enerjili BSE elektronları oluşur ve bu elektronlar yüksek enerjilerinden dolayı derinden çıkarlar. İnelastik çarpışma durumunda düşük enerjili (3-5 eV) ikincil elektronlar (SE) oluşur ve düşük enerjileri sebebiyle yüzeye yakın bölgelerden çıkarlar. BSE ve SE topografik bilgi veren elektronlardır.

BSE ve SE dedektörlerle dedekte edilir ve dedektör sinyal dönüşümü yaparak numune topografisini bilgisayar ekranında görselleştirir. (Zhou ve Wang 2006, Alkan2015, (Anonim 2019)



Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleri için kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi

Bu tez kapsamında numunelerin SEM ölçümleri (Şekil 3.10), Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, ZEISS EVO 40) ile yapıldı. Ölçümler 20 kV hızlandırma gerilimi altında 13 mm mesafeden 50 X, 100 X, 300 X, 500 X, 1000 X, 3000 X (boyut ölçümü) , 5000 X (çap ölçümü) büyütmelerde yapıldı.



Şekil 3.10 Numune görüntülerinin alındığı SEM cihazı-Bursa Uludağ Üniversitesi

4. BULGULAR

4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

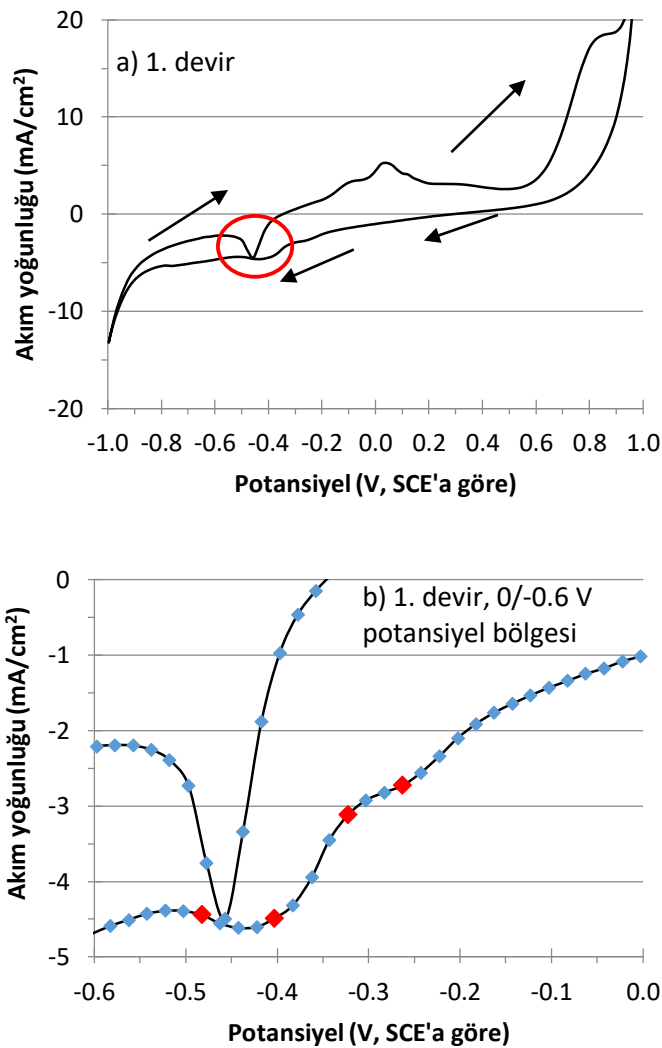
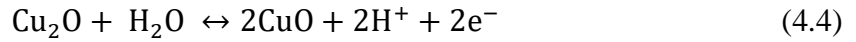
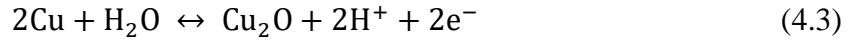
Cu₂O filmlerini sentezleme sürecinde kullanılan elektrolitin, elektrokimyasal davranışı CV yöntemi kullanılarak araştırıldı. CV eğrileri, anodik +1.0 V (SCE'a göre) ve katodik -0.1 V (SCE'a göre) potansiyelleri arasında katodik yönlü bir potansiyel taraması ile (pozitif potansiyelden negatif potansiyele doğru, Şekil 4.1 a, üzerindeki oklar tarama yönünü göstermektedir.) 50 °C' de, 0.5 mm çapa sahip platin bir tel elektrot (katot) üzerinde, 20 mV.s⁻¹'lik tarama hızında gerçekleştirildi. Şekil 4.1 a'da pH=10 değerinde 50 °C sıcaklıkta elektrolitin 1. devir için CV grafiği gösterildi. Grafikte kırmızı daire içine alınan bölge, Cu₂O filmleri için çalışılan potansiyel aralığını belirler. Şekil 4.1 b' de bu kırmızı daire içine alınan alanı daha yakından gösterebilmek amacıyla 0 V ile -0.6 V potansiyel aralığında 1. devir için CV eğrisi verildi. Kırmızı renk ile gösterilen a,b,c,d noktaları sırasıyla -260 mV, -320 mV, -400 mV ve - 480 mV'luk potansiyellere aittir. Bu potansiyeller değerleri, Cu₂O ince filmleri üretmek için belirlediğimiz potansiyel değerleridir. Şekil 4.1 a' da gösterildiği gibi değiştirilen potansiyel değerine karşılık akım, +1 V' dan +0.3 V'a kadar anodik olarak azaldı. 0.2 V'ta akımda bir değişim söz konusudur ve bu değişimin sebebi Cu⁺²iyonlarının 1 elektron alarak Cu⁺'ya indirgenmesidir (Denklem 4.1 ve +0.3 V'dan sonra katodik yönde artmaya başladı. -0.2 V/ -0.5 V aralığında katodik kolda zayıf bir pik oluştu. Bu pik, Cu₂O depozisyonuna karşılık gelir ve reaksiyon Denklem 4.2'deki gibi gerçekleşir (Zoolfakar ve ark 2014). -0.5 V'dan sonra akım yavaş artarken, -0.8 V'dan sonra ani bir artış gösterdi. -0.8 V'dan sonra oluşan akım artışı Cu metalinin depozisyonuna karşılık gelir (Giacomelli ve ark 2004).



-1.0 V'da katodik sınıra ulaşan tarama, anodik yönde ters tarama yapmaya başlar. Yüksek katodik potansiyellerde depozit edilen Cu metali tarama terslendirildiğinde Denklem 4.3'te gösterildiği gibi Cu-oksit haline gelir. Anodik tarama sırasında, filmleri üretmek

için çalışılan potansiyel aralığında elde edilen pik Cu'nun Cu₂O haline gelmesinden kaynaklanır

Potansiyel değeri pozitif değerlere doğru yaklaştıkça Cu₂O, Denklem 4.4' de verildiği gibi CuO haline dönüşür (Yang 2010).

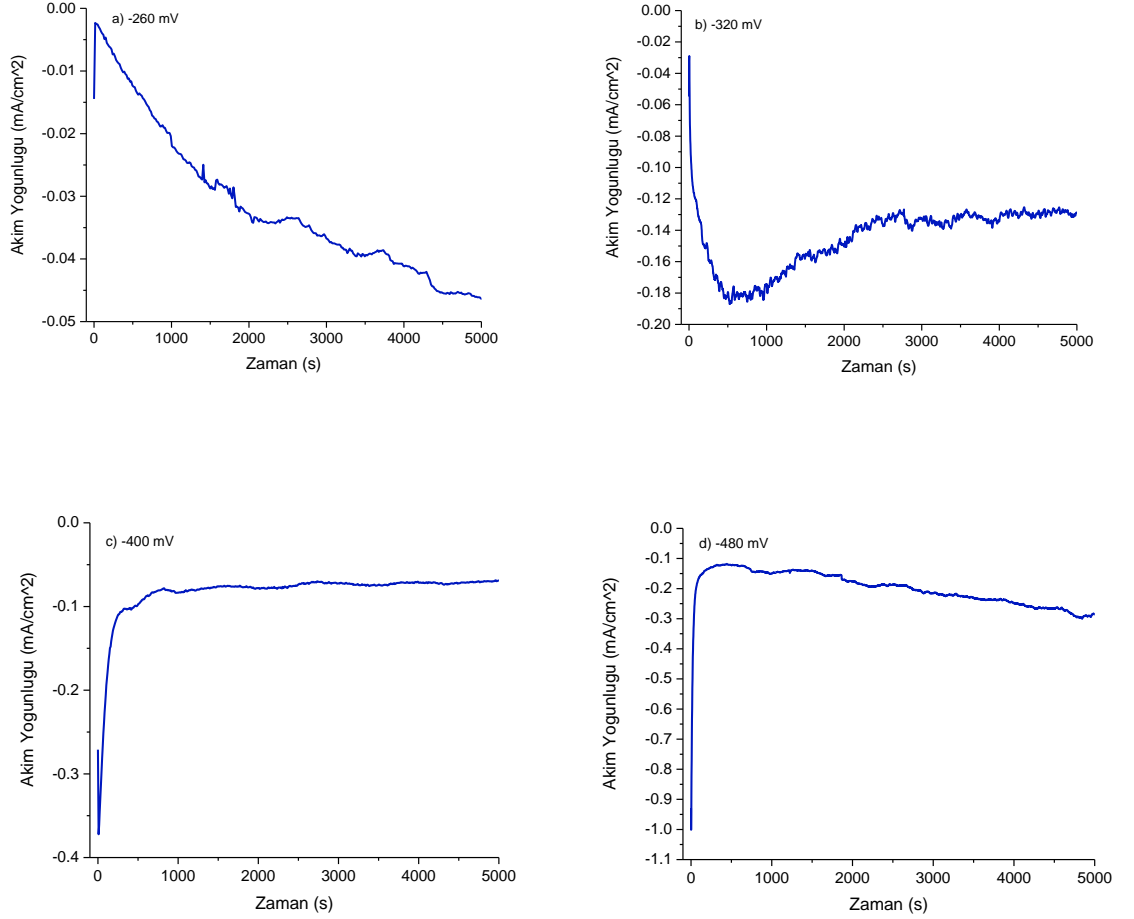


Şekil 4.1. a) Cu₂O filmlerin üretimi için hazırlanmış, pH=10 olan çözeltinin 50⁰C sıcaklığındaki CV eğrisinin 1. devri. b) şekil (a)' da verilen CV eğrisinin 0 /-0.6 V potansiyel aralığında gösterimi

4.2. Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri

Filmlerin çekirdeklenme ve büyüme modları akım yoğunluğu-zaman grafiklerinden tayin edildi. Şekil 4.2’de ITO alttabaka üzerine, pH değeri 10 ve sıcaklığı 50⁰C olan Cu-oksit çözeltisinden (a) -260 mV, (b) -320 mV, (c) -400 mV, (d) -480 mV depozisyon potansiyelinde üretilmiş Cu₂O filmlerinin akım-zaman geçiş eğrileri gösterildi. Beklenildiği gibi uygulanan potansiyel değeri arttıkça geçen akım arttı ve filmlerin depozisyon süresi azaldı. Ancak burada tüm potansiyel değerleri için grafikler, 0-5000 s aralığında verildi. Şekil 4.2 a’da -260 mV’ da üretilen numune için akım değeri başlangıçta negatif yönde hızlı bir şekilde arttı ve 0.03 mA/cm² değerine ulaştıktan sonra negatif yönde daha yavaş şekilde artmaya devam etti. Akım değerlerinde ölçülen dalgalanmalar ve sivri uçlar deneysel herhangi bir hatadan değil, uygulanan potansiyelin düşük olmasından kaynaklanır. Yaptığımız deneylere göre, bu çalışma kapsamında sunulan deneysel şartlarımızda Cu₂O’ın üretilebildiği en düşük potansiyel -260 mV’ dur. Şekil 4.2 b’ de -320 mV potansiyel uygulandığında (a)’dakine benzer şekilde başlangıçta akım değeri negatif yönde ani şekilde arttı, sonra azalarak 3000 s’ de neredeyse sabit kaldı. Burada da akımda dalgalanmalar ve sivri uçlar gözlemlendi. Çalışılan bu iki potansiyel değeri Cu₂O depozisyonu için düşük değerlerdir. Sonraki bölümde sunulacak XRD desenlerinde de elde edildiği gibi kristal yapıda ortaya çıkan yansımaların şiddetleri ve filmin kristal yönelimi -400 mV ve -480 mV’ da üretilen numunelere göre farklılık gösterir. Şekil 4.2 c’ de -400 mV’ da akım yoğunluğu değeri başlangıçta ani bir artış (negatif yönde) sonra tekrar bir azalış gösterdi. 0.1 mA/cm² civarında sabit kaldı. Akımın sabit kaldığı bu değer aynı zamanda -320 mV’da çizilen akım yoğunluğu- zaman grafiğinde akım yoğunluğunun hemen hemen sabit olduğu değerdir. Burada sunulan deneysel şartlarda, akım sabit tutularak (galvanostatik yöntem ile) Cu₂O üretilmek istense, alttabakaya uygulanacak akım 0.1 mA/cm² olarak kullanılabilir. Bu potansiyel değerinde akımdaki dalgalanmalar ve sivri uçlar azaldı. Şekil 4.2 d’ de -480 mV’ da başlangıçtaki ani akım düşüşü 0.1 mA/cm² değerine ulaşmaya kadar devam etti. Sonra negatif yönde artmaya başladı. Sonraki bölümde sunulacak XRD desenlerine göre -400 mV’da ve -480 mV’da üretilen Cu₂O filmler hacimli Cu₂O’ e benzer şekilde kuvvetli

(111) yönelimine sahiptir. Cu_2O kristal özellikleri depozisyon potansiyelinden kuvvetli şekilde etkilenir.



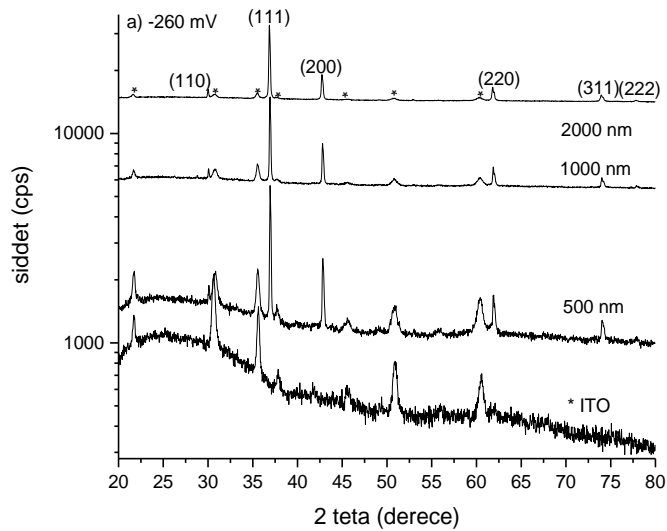
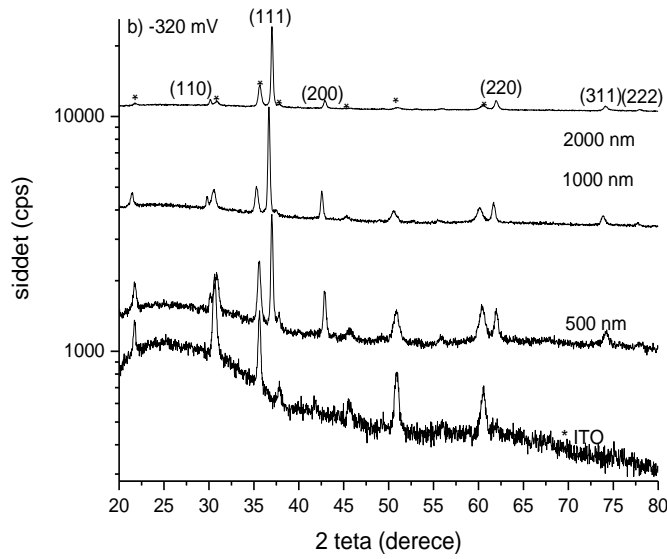
Şekil 4.2 Akım yoğunluğu-zaman eğrileri a) -260 mV b) -320 mV c) -400 mV d) -480 mV

4.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

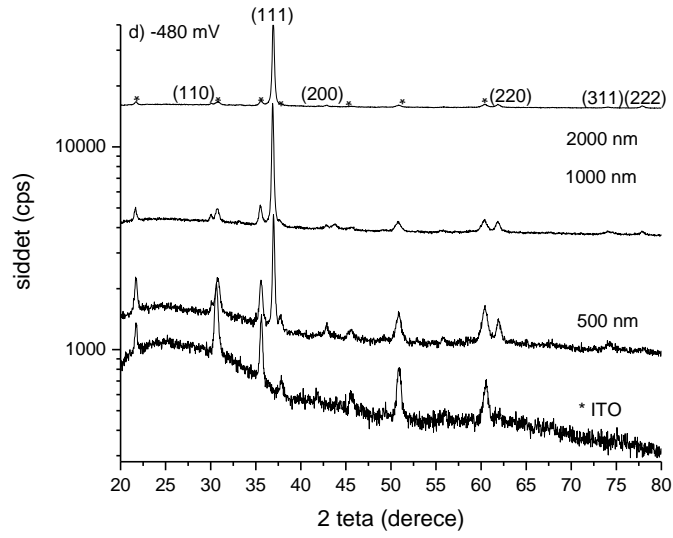
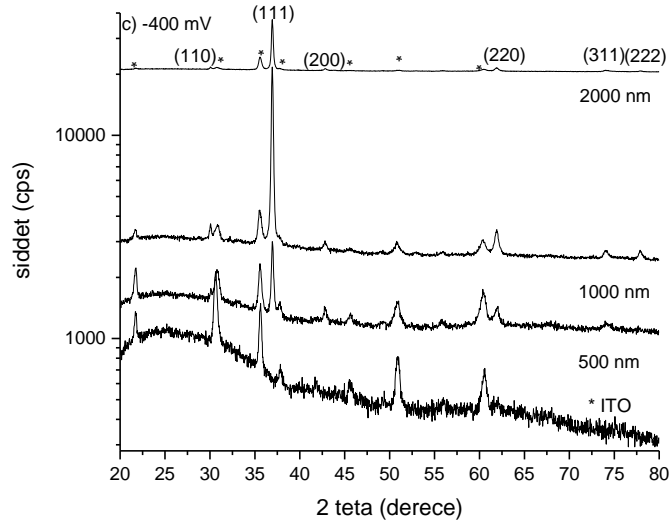
Depozisyon potansiyeli ve film kalınlığı değiştirilerek üretilen Cu_2O filmlerinin kristal yapısı, X-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemi ile analiz edildi. Ölçümler, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ açı değerleri aralığında alındı. Bütün numuneler için XRD desenlerinden elde edilen (hkl) düzlemleri, düzlemler arası uzaklık (d_{deneysel}) değerleri (Denklem 3.1), teorik (d_{teorik}) değerler ile karşılaştırılarak hesaplanan % hata ($|\Delta d|$) değerleri, Scherrer Formülü (Denklem 3.2) ile hesaplanan tane boyutları (D), örgü sabitleri (a) ve örgü katsayıları (F) (Denklem 3.3) hesaplandı (Çizelge 4.1).

Şekil 4.3 (a)' da -260 mV, (b)' de -320 mV (c)' de -400 mV (d)' de -480 mV potansiyel değerlerinde üretilen, 500 nm, 1000 nm ve 2000 nm kalınlığına sahip Cu₂O filmlerinin XRD desenleri gösterildi. Karşılaştırmak amacıyla her grafiğin en altında ITO alttabakaya ait XRD deseni de verildi. Desenlerde gözlenen, filmlere ait tüm pikler, kübik yapıda kristallenen Cu₂O yapının karakteristik pikleri olduğundan filmlerin, tek fazlı Cu₂O yapıda üretilebildiği kanıtlandı. Çalıştığımız depozyasyon şartları (çözelti pH değeri, sıcaklığı ve potansiyel aralığı) Cu metali veya CuO fazlarından ziyade Cu₂O fazının üretilebilmesi için ideale yakın şartları sağladı. Şekilden görüldüğü gibi 29.5° de (110) 36.6° da (111), 42.5° de (200), 61.7° de (220), 73.9° de (311) ve 77.4° de (222) düzlemlerinden kaynaklanan pikler elde edildi. Yalnızca tüm potansiyel değerleri için 500 nm kalınlığa sahip numunelerde 77.4° de (222) yansıması gözlenmedi. Film kalınlıkları arttıkça yansıma açığa çıkmaya başladı. Bu sonuçlar literatür (Briones ve ark 2009, Laidoudi ve ark 2013, Li ve ark 2016). ile güçlü uyum içerisindedir. Her yansıma için düzlemler arası uzaklık değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler, teorik düzlemler arası uzaklık değerleri ile karşılaştırılarak % değişimleri bulundu. Buna göre tüm numuneler için değişim % 1.5'in altındadır. Örgü sabiti değerleri, $\sin^2\theta$ 'nın $s(h^2+k^2+l^2)$ ' ye bağlı grafiğinden eğim alınarak hesaplandı. Hesaplanan değer, teorik değer ile karşılaştırılarak % değişim bulundu. Numunelere ait örgü sabitlerindeki değişim % 0.27'nin altındadır. Scherrer formülünden her numunenin her bir yönelimine ait tane boyutları hesaplandı. Değerler kalınlık değişimine veya potansiyel değişimine göre karşılaştırıldığında sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Yalnızca -400 mV' da üretilen, 500 nm kalınlığa sahip numunenin ve -480 mV' da üretilen 2000 nm kalınlığa sahip numunenin (311) düzlemine ait tane boyutu ile 500 nm kalınlığa sahip numunenin (110) düzlemine ait tane boyutu yüksek değerde bulundu. Çizelge 4.1' de verilen örgü katsayılarından (F) numunelere ait tercihli yönelimler belirlendi. -260 mV' da, 500 nm ve 2000 nm kalınlığında üretilen numuneler için tercihli yönelim (110) düzlemi olarak bulundu. Diğer iki en şiddetli pik (200) ve (111) pikleridir. 1000 nm kalınlığındaki numune için en şiddetli iki pikin F değerleri birbirine çok yakın hesaplanırsa da sonuçta göre film (200) yönelimine sahiptir. Diğer şiddetli iki pik (110) ve (111) pikleridir. -320 mV' da üretilen numuneler için yine en şiddetli iki pik (110) ve (111) pikleridir. (110) düzleminin örgü katsayısı numune kalınlığı arttıkça azalırken (111) pikine ait değerler arttı. Buna göre 500 nm ve 1000 nm kalınlıklı numuneler için tercihli yönelim (110)

düzlemiyken 2000 nm kalınlığındaki numune için (111) düzlemidir. Kübik yapıya sahip Cu_2O , teorik olarak (111) tercihli yönelimine sahiptir (Lee ve Tak 2000). -400 mV ve -480 mV’ da üretilen numunelerde yine en şiddetli iki pik (110) ve (111) olmasına rağmen tüm kalınlıklarda numuneler kuvvetli şekilde (111) yönelimini tercih ederler. Buna göre 500 nm’den daha ince, iyi kristal yapıya sahip Cu_2O üretmek için ideal depozisyon potansiyeli -400 mV’ dan daha negatif potansiyel değerleri olabilir.



Şekil 4.3.a) -260 mV, b) -320 mV, c) -400 mV ve d) -480 mV potansiyel değerlerinde üretilen, 500 nm, 1000 nm ve 2000 nm kalınlığa sahip Cu_2O filmlerinin XRD desenleri



Şekil 4.3. a) -260 mV, b) -320 mV, c) -400 mV ve d) -480 mV potansiyel değerlerinde üretilen, 500 nm, 1000 nm ve 2000 nm kalınlığa sahip Cu_2O filmlerinin XRD desenleri (devam)

Çizelge 4.1. XRD desenlerinden elde edilen (hkl) düzlemleri, düzlemler arası uzaklık d (d_{deneysel}) değerleri, teorik (d_{teorik}) değerler ile karşılaştırılarak hesaplanan % Δd değerleri, tane boyutları (D), örgü sabiti değerleri (a) ve örgü katsayısı (F) değerleri

Depozisyon Potansiyeli	Film Kalınlığı	Pik sayısı	(hkl)	d (nm) deneysel	d (nm) teorik	Δd (%)	D (nm)	a (nm)	Δa (%)	F
-260 mV	500 nm	1	(110)	0.2967	0.3007	1.3220	62.87	0.4253	0.0299	1.5830
		2	(111)	0.2432	0.2455	0.9437	52.46			1.1020
		3	(200)	0.2110	0.2126	0.7752	41.64			1.2200
		4	(220)	0.1497	0.1503	0.4012	34.13			0.6632
		5	(311)	0.1279	0.1282	0.2119	27.66			0.4311
		6	(222)	-	-	-				
	1000 nm	1	(110)	0.2970	0.3007	1.2176	66.82	0.4253	0.0299	1.4343
		2	(111)	0.2432	0.2455	0.9437	50.61			1.2960
		3	(200)	0.2111	0.2126	0.7036	42.03			1.4869
		4	(220)	0.1498	0.1503	0.3543	35.93			0.7764
		5	(311)	0.1280	0.1282	0.1744	30.11			0.5139
		6	(222)	0.1226	0.1227	0.1357	67.57			0.4925
	2000 nm	1	(110)	0.2976	0.3007	1.0090	59.44	0.4260	0.1827	1.8993
		2	(111)	0.2436	0.2455	0.7756	47.48			1.3474
		3	(200)	0.2114	0.2126	0.5601	39.21			1.1377
		4	(220)	0.1499	0.1503	0.2601	33.49			0.6982
		5	(311)	0.1281	0.1282	0.0994	26.86			0.5525
		6	(222)	0.1227	0.1227	0.0658	40.98			0.3650
-320 mV	500 nm	1	(110)	0.2961	0.3007	1.5280	37.52	0.4240	0.2737	1.9256
		2	(111)	0.2428	0.2455	1.1110	35.25			1.0523
		3	(200)	0.2110	0.2126	0.7752	26.36			1.0246
		4	(220)	0.1496	0.1503	0.4950	25.09			0.6255
		5	(311)	0.1276	0.1282	0.4730	23.31			0.3721
		6	(222)							
	1000	1	(110)	0.2998	0.3007	0.2720	38.94	0.4260	0.1827	1.8130
		2	(111)	0.2448	0.2455	0.2677	37.84			1.6604
		3	(200)	0.2123	0.2126	0.1267	30.57			0.8494
		4	(220)	0.1502	0.1503	0.0713	25.20			0.7045
		5	(311)	0.1281	0.1282	0.0619	21.47			0.5129
		6	(222)	0.1228	0.1227	0.0395	50.88			0.4599
	2000	1	(110)	0.2964	0.3007	1.4250	37.69	0.4253	0.0299	1.7883
		2	(111)	0.2428	0.2455	1.1110	39.33			1.9529
		3	(200)	0.2107	0.2126	0.9180	27.32			0.4988
		4	(220)	0.1497	0.1503	0.4482	24.42			0.7755
		5	(311)	0.1278	0.1282	0.2867	24.19			0.4952
		6	(222)	0.1225	0.1227	0.1707	32.63			0.4893

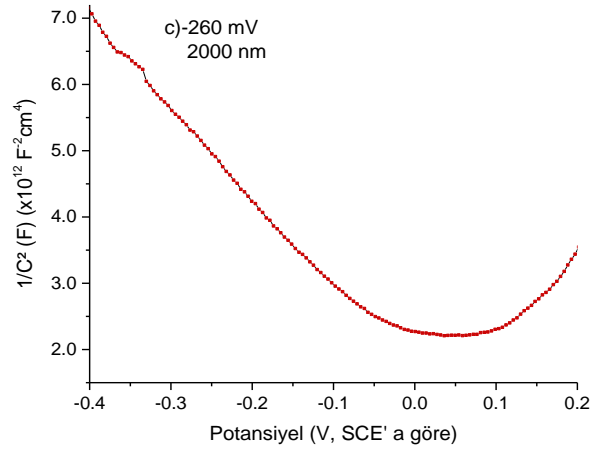
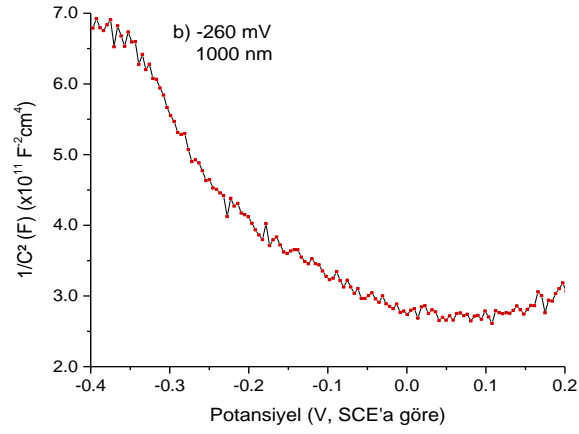
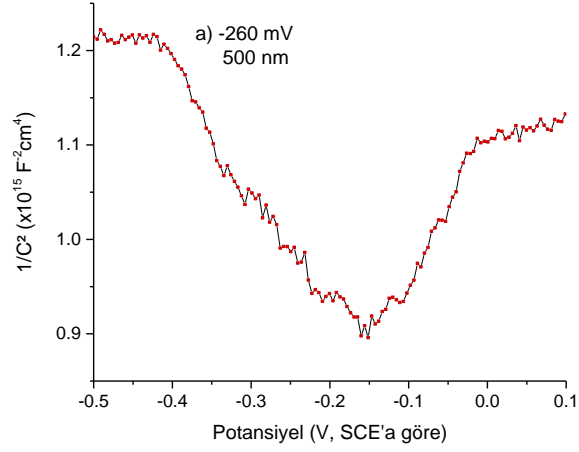
Çizelge. 4.1. XRD desenlerinden elde edilen (hkl) düzlemleri, düzlemler arası uzaklık d (d_{deneysel}) değerleri, teorik (d_{teorik}) değerler ile karşılaştırılarak hesaplanan % Δd değerleri, tane boyutları (D), örgü sabiti değerleri (a) ve örgü katsayısı (F) değerleri (devam)

Depozisyon Potansiyeli	Film Kalınlığı	Pik sayısı	(hkl)	d (nm) deneysel	d (nm) teorik	Δd (%)	D (nm)	a (nm)	Δa (%)	F
-400 mV	500 nm	1	(110)	0.2967	0.3007	1.3215	71.29	0.4260	0.1827	1.2082
		2	(111)	0.2432	0.2455	0.9437	35.20			1.5495
		3	(200)	0.2114	0.2126	0.5601	32.31			0.6800
		4	(220)	0.1495	0.1503	0.5886	25.44			0.7827
		5	(311)	0.1280	0.1282	0.1370	187.81			0.7797
		6	(222)							
	1000 nm	1	(110)	0.2970	0.3007	1.2176	41.67	0.4253	0.0299	1.3466
		2	(111)	0.2432	0.2455	0.9437	37.25			2.6808
		3	(200)	0.2111	0.2126	0.7036	49.48			0.1065
		4	(220)	0.1497	0.1503	0.4012	22.37			0.5913
		5	(311)	0.1280	0.1282	0.1370	20.88			0.2358
		6	(222)	0.1226	0.1227	0.1357	28.01			1.0391
	2000 nm	1	(110)	0.2970	0.3007	1.2176	49.06	0.4260	0.1827	1.4446
		2	(111)	0.2432	0.2455	0.9437	38.04			2.5345
		3	(200)	0.2111	0.2126	0.7036	29.10			0.2297
		4	(220)	0.1499	0.1503	0.3072	22.80			0.5956
		5	(311)	0.1279	0.1282	0.2493	19.75			0.5026
		6	(222)	0.1226	0.1227	0.1357	36.58			0.6931
-480 mV	500 nm	1	(110)	0.2970	0.3007	1.2176	115.79	0.4253	0.0299	0.9442
		2	(111)	0.2430	0.2455	1.0275	37.63			1.6001
		3	(200)	0.2107	0.2126	0.9181	49.36			0.2672
		4	(220)	0.1497	0.1503	0.4012	25.00			0.7461
		5	(311)	0.1280	0.1282	0.1744	47.28			0.3816
		6	(222)							
	1000 nm	1	(110)	0.2970	0.3007	1.2176	42.12	0.4260	0.1827	1.3762
		2	(111)	0.2436	0.2455	0.7756	36.95			3.0779
		3	(200)	0.2113	0.2126	0.6319	30.01			0.1273
		4	(220)	0.1499	0.1503	0.3072	19.84			0.5763
		5	(311)	0.1280	0.1282	0.1744	27.94			0.1547
		6	(222)	0.1226	0.1227	0.1008	30.14			0.6877
	2000 nm	1	(110)	0.2973	0.3007	1.1135	45.07	0.4253	0.0299	0.5653
		2	(111)	0.2432	0.2455	0.9437	35.85			3.8499
		3	(200)	0.2107	0.2126	0.9181	30.24			0.1168
		4	(220)	0.1499	0.1503	0.3072	23.57			0.3163
		5	(311)	0.1278	0.1282	0.2867	307.14			0.0181
		6	(222)	0.1226	0.1227	0.1357	22.05			1.1336

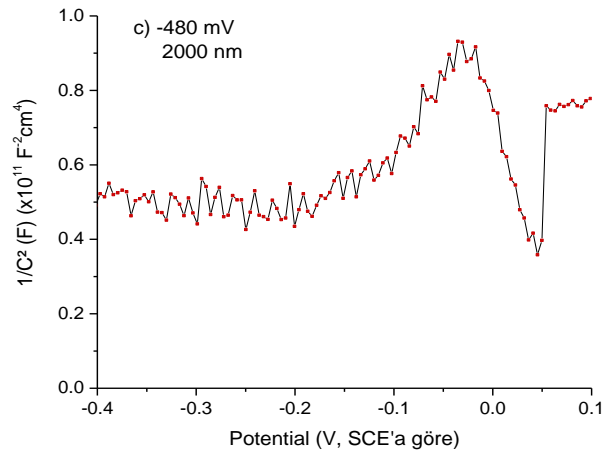
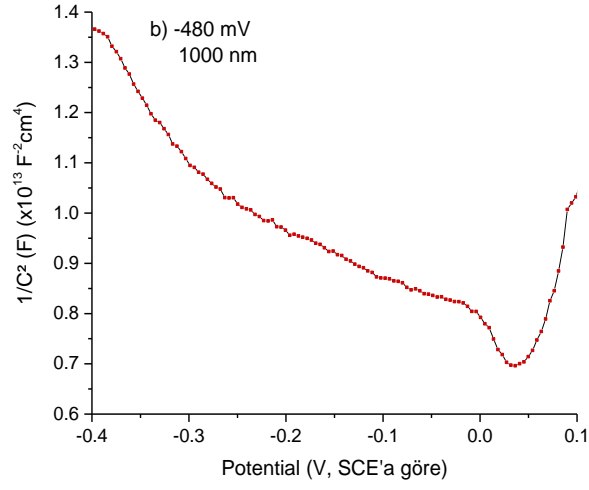
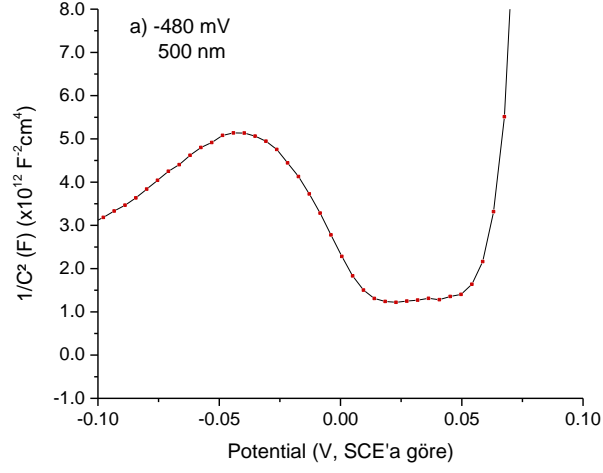
4.4. Mott-Schottky (M-S) Ölçümleri

Mott-Schottky ölçümleri, 0.1 M Na₂SO₄ (pH= 5.4) çözeltisi içinde 1 kHz frekans ile alındı. Şekil 4.4' de -260 mV' da üretilen (a) 500 nm, (b) 1000 nm ve (c) 2000 nm kalınlığa sahip numunelerin Mott-Schottky grafikleri verildi. Şekil 4.5' de -480 mV' da üretilen (a) 500 nm, (b) 1000 nm ve (c) 2000 nm kalınlığa sahip numunelerin Mott-Schottky grafikleri verildi. Her bir numune için $1/C^2$ değerinin negatif eğim göstermesi üretilen Cu₂O' in p-tipi yapıda olduğunu kanıtladı. Grafiklerdeki eğim değerinde yola çıkarak Denklem 3.6' da verilen düz bant potansiyeli (E_{fb}) ve taşıyıcı yoğunluğu (N_A) hesaplandı. Grafiklerdeki eğimden yola çıkarak bulduğumuz E_{fb} değeri deney sırasında kullandığımız referans elektrot olan SCE'a göre bulunan değerdir. Genellikle literatürde sonuçlar terslenebilir hidrojen elektrotu (RHE)' na göre verildiğinden Denklem 4.5 kullanılarak grafikten bulunan E_{fb} değerleri tekrar hesaplandı. Elde edilen değerler Çizelge 4.2' de verildi. Buna göre -260 mV' da üretilen numuneler için kalınlık arttıkça E_{fb} azaldı. Taşıyıcı yoğunluğu değerleri Cu₂O için literatürde bulunan değerler ile uyumludur (Bengas ve ark 2019). -480 mV' da üretilen numunelerin E_{fb} değerlerinde kalınlığa bağlı olarak düzgün bir değişim olmamakla beraber, -260 mV' da üretilen numuneler kadar yüksek değere sahip olmadığı gözlemlendi. Yine taşıyıcı yoğunluğu değerleri literatürde Cu₂O için bulunan değerler ile uyumludur.

$$E (V, RHE' a göre) = E (V, SCE' a göre) + 0.244 + 0.0591 \text{ pH} \quad (4.5)$$



Şekil 4.4. - 260 mV'da (a) 500 nm, (b) 1000 nm ve (c) 2000 nm kalınlığında üretilen Cu_2O numunelerinin 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde alınan Mott-Schottky grafikleri



Şekil 4.5 -480 mV’da (a) 500 nm, (b) 1000 nm ve (c) 2000 nm kalınlığında üretilen Cu₂O numunelerin 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisinde alınan Mott - Schottky grafikleri

Çizelge 4.2 Mott-Schottky (M-S) grafiklerinden elde edilen düz bant potansiyelleri ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri

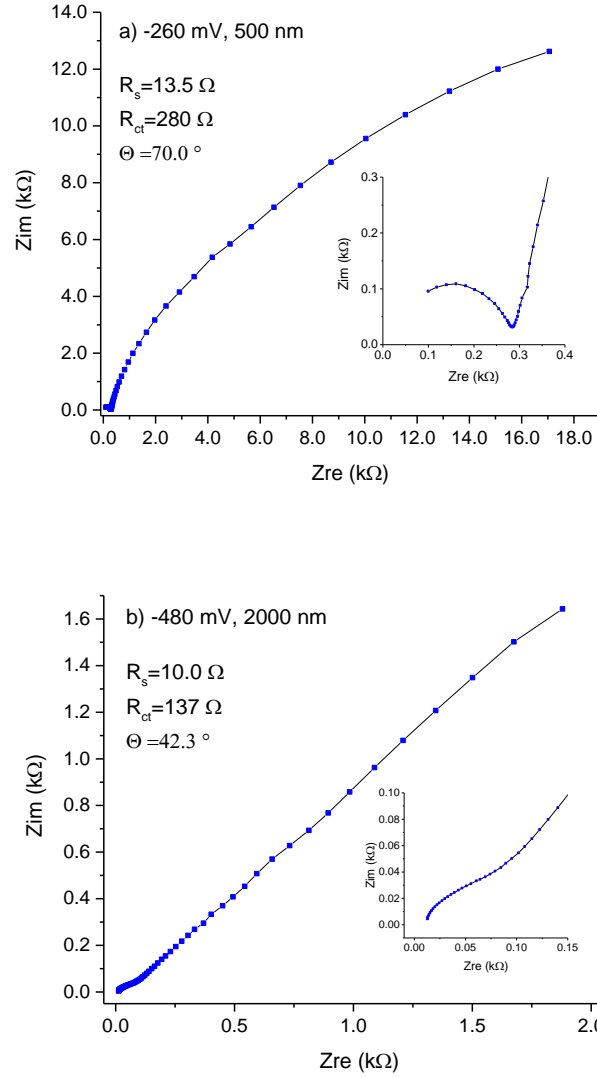
Depozisyon potansiyeli(mV)	Film kalınlığı (nm)	E _{fb} (V, RHE'a göre)	N _A (cm ⁻³)
	500	1.24	1.74x10 ¹⁶
-260	1000	0.922	2.55x10 ¹⁸
	2000	0.689	1.41x10 ¹⁶
	500	0.594	2.34x10 ¹⁶
-480	1000	0.803	5.58x10 ¹⁵
	2000	0.649	2.15x10 ¹⁸

4.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Numunelerin elektrokimyasal empedans (EIS) ölçümleri, 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisinde 10 mV genlik voltajında, 100 mHz–100 kHz frekansları aralığında yapıldı. Şekil 4. 6 a’da -260 mV’da üretilen, 500 nm kalınlığında ve (b) -480 mV’ da üretilen, 2000 nm kalınlığında numuneler için elde edilen Nyquist grafikleri verildi. Grafiklerin içindeki küçük grafikler yüksek frekans bölgesini daha yakından görmek amacıyla çizildi. Nyquist grafiklerinin x- eksenini (Z_{re}) üzerinde beliren yarım daire bölgesini (yüksek frekans bölgesi) ve yarım daireyi takip eden düz bir çizgiden (düşük frekans bölgesi) oluştuğu gözlemlendi. Yüksek frekans bölgesindeki eksik daireyi tam bir daireye fit ederek R_s ve R_{ct} değerleri bulunabilir. R_s , deney anındaki kablolardan kaynaklanan direnci, alttabaka direncini ve çözelti direncini simgeler. R_{ct} ise numuneden kaynaklanan, elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transfer direncini simgeler. Bunun yanında düşük frekans bölgesindeki çizgisel artış numune yüzeyine yakın difüzyonu simgeler. Buna Warburg empedansı denir. Bu çizginin eğiminden yola çıkarak θ değeri bulunabilir. $\theta > 45^\circ$ olması durumunda çözelti içinde Warburg empedansı elde edilir (Naseer ve Khan 2007, ELmezayyen ve ark 2015, Rokade ve ark 2015)

Numunelere ait R_s , R_{ct} ve θ değerleri her grafik üzerinde gösterildi. R_s değeri beklenildiği gibi iki numune için birbirine yakın değerdedir. R_{ct} değeri -260 mV’ da üretilen 500 nm kalınlıklı numune için 280 Ω , -480 mV’ da üretilen 2000 nm kalınlıklı numune için 137 Ω olarak bulundu. θ değerleri, -260 mV’ da üretilen 500 nm kalınlıklı

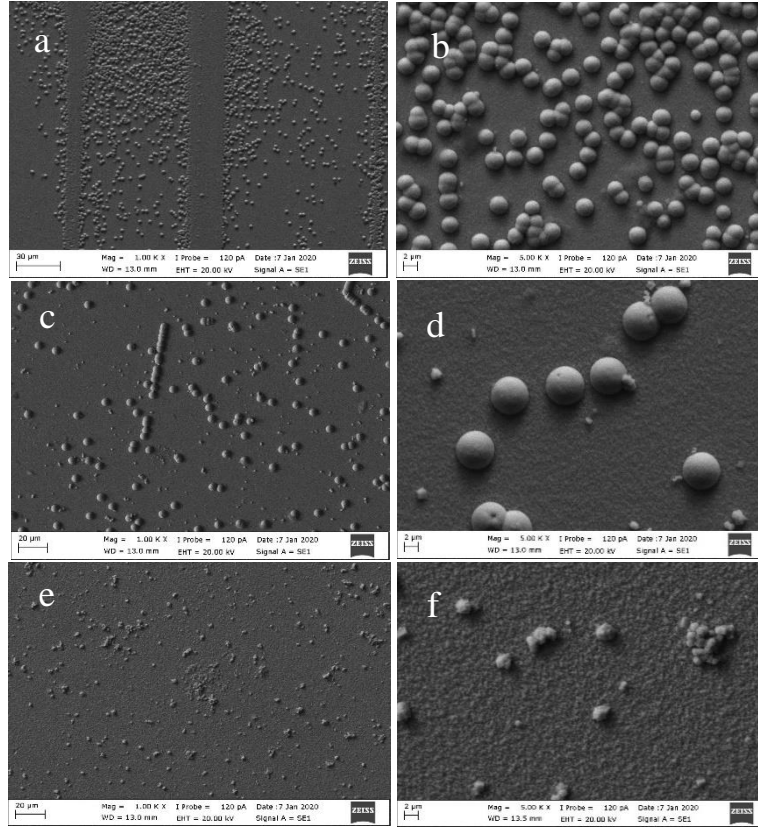
numune için 70.0° , -480 mV’ da üretilen 2000 nm kalınlıklı numune için 42.3° olarak hesaplandı.



Şekil 4.6. a. -260 mV depozisyon potansiyelinde 500 nm kalınlığında üretilmiş b) -480 mV depozisyon potansiyelinde 2000 nm kalınlığında üretilmiş numunelerin Nyquist grafikleri

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

- 480 mV depozisyon potansiyelinde büyütülen Cu_2O filmlerinin yüzey morfoloji analizi olan SEM görüntüleri, Şekil 4.7 (a,b) 500 nm, (c,d) 1000 nm ve (e,f) 2000 nm kalınlığına sahip numuneler için verildi. Tüm filmlerin verilen SEM görüntüleri 1 kX ve 5 kX büyütmede alındı. Görüntülere göre Cu_2O yapıları küresel bir görünüme sahiptir. Depozisyon süresinin yani film kalınlığının artmasıyla, tane boyutlarında büyüme, taneler arası mesafe artışı ve tanecik çap değerinin, yaklaşık iki katına çıktığı gözlemlendi. Çap değerleri 500 nm için 2.33 μm ve 1000 nm için 5.58 μm olarak ölçüldü. Küresel görünüme sahip olan taneciklerin, 2000 nm’de küresel yapısında şekil bozukluğu gözlemlendi. Tane görünümünden sıyrılıp boyutları 1 μm ’ den 7.5 μm ’ ye değişen kümeleşmeler meydana geldiği gözlemlendi. 2000 nm için elde edilen yüzey görüntüsü literatür ile uyumludur (Ait hssi ve ark 2018).



Şekil 4.7 -480 mV’ da üretilen 500 nm [a 1 kX, b. 5 kX], 1000 nm [c. 1 kX, d. 5 kX] ve 2000 nm [e 1 kX, f. 5 kX] kalınlığındaki filmlerin SEM görüntüleri

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Cu₂O filmler, saydam iletken oksit olan ITO alttabaka üzerine, pH değeri 10 ve sıcaklığı 50°C olan çözelti içinde elektrodpozisyon tekniği ile üretildi. -260 mV, -320 mV, -400 mV ve -480 mV olmak üzere dört farklı depozisyon potansiyeli uygulandı ve film kalınlıkları 500 nm, 1000 nm ve 2000 nm olarak değiştirildi. Depozisyon potansiyelleri CV tekniği ile elde edilen voltammogram üzerinden belirlendi. Yaptığımız çalışmalara göre çalıştığımız deneysel şartlarda, Cu₂O üretmek için uygulanabilecek en düşük depozisyon potansiyeli -260 mV'dur. Depozisyon potansiyelinin filmlerin büyüme modu üzerine etkisi akım yoğunluğu-zaman grafiklerinde de gözlemlendi. Homojen bir film elde edebilmek için depozisyonun sabit akımda gerçekleşmesi istenir. Cu₂O filmler için -400 mV' da, 0.1 mA/cm² değeri civarında sabit akım sağlanabildi. -480 mV' da akım 0.1 mA/cm² ye ulaştıktan sonra negatif yönde artış gösterdi. 0.1 mA/cm² akım yoğunluğu değeri deneysel şartlarımızda, galvanostatik modda homojen ve düzgün bir film üretmek için kullanılabilir. XRD desenlerine göre bütün filmler kübik yapıda kristallendi. Cu₂O'in kübik yapısında gözlenen karakteristik pikler elde edildi (Briones ve ark 2009). Yansımaların pik konumlarından yola çıkarak hesaplanan düzlemler arası uzaklık değerleri, teorik değerler ile uyumlu bulundu. Teorik değer ile deneysel değer karşılaştırılmasıyla hesaplanan hata %1.5'in altındadır. Tane boyutları, depozisyon potansiyeli ve film kalınlığına göre incelendiğinde ufak sapmalar dışında sonuçların birbirini ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Örgü sabiti değerleri en küçük kareler yöntemi ile hesaplandı. Her bir numune için değerler teorik değer ile uyumludur. Hesaplanan hata %0.27'nin altındadır. Filmlerin pik şiddetleri ve tercihli yönelimleri depozisyon potansiyelinden kuvvetli, film kalınlığından zayıf şekilde etkilendi. Her potansiyel değerinde 500 nm kalınlığındaki numunelerde 5 yansıma gözlenirken 1000 nm ve 2000 nm kalınlığındaki numunelerde 6 yansıma elde edildi. Her yansıma için örgü katsayısı karşılaştırıldı. Buna göre -260 mV' da üretilen numuneler (110) yönelimine sahiptir. -320 mV'da üretilen 500 nm ve 1000 nm kalınlığındaki numuneler (110), 2000 nm kalınlığındaki numune (111) yönelimine sahiptir. -400 mV ve -480 mV' da üretilen numuneler hacimli Cu₂O ile uyumlu olacak şekilde (111) yönelimine sahiptir (Laidoudi ve ark 2013, Mezine 2018). İstenilen yönelimde Cu₂O filmler, depozisyon potansiyeli değiştirilerek elde edilebilir.

Mott-Schottky (M-S) ölçümlerinden yola çıkarak yarıiletken malzemenin tipi (n-p), düz bant potansiyelleri ve taşıyıcı yoğunlukları (e^- , h^+) hesaplandı. Beklendiği gibi filmler p-tipi yarıiletken özellik gösterdi. -260 mV' da üretilen numuneler için kalınlık arttıkça düz bant potansiyeli azaldı. -480 mV' da üretilen numunelerde düzgün bir değişim olmasa da elde edilen değerlerin -260 mV' da elde edilen değerlerden daha küçük olduğu bulundu. Düşük düz bant potansiyeli, numunenin daha geniş bant bükülmesine ve daha geniş uzay yük bölgesine sahip olduğu anlamına gelir. Hesaplanan taşıyıcı yoğunlukları literatürde (Messaoudi ve ark 2016) bulunan değerler ile uyumludur. Yüksek taşıyıcı yük yoğunluğu numunelerde hızlı yük transferinin gerçekleşmesini sağladığından fotoelektrokimyasal performans için önemlidir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg (diffüzyon) açısı elde edildi. -260 mV ve -480 mV' da üretilen numuneler için çözelti direnci sırasıyla 10.0 Ω ve 13.5 Ω ve yük transfer direnci 280 Ω ve 137 Ω bulundu. -480 mV' da 500 nm, 1000 nm ve 2000 nm kalınlığında üretilen filmlerin yüzey morfolojisi SEM ile görüntülendi. Film kalınlığı arttıkça yüzeyde görülen tane boyutlarında büyüme, taneler arası mesafede artış gözlemlendi. 500 ve 1000 nm'de yüzeyde küresel şekiller elde edilirken, 2000 nm'de küresel yapıda bozulma meydana geldi.

Bu tez kapsamında güneş enerjisi ve süperkapasitör uygulamalarında kullanılan Cu_2O filmlerin elektrokimyasal ve yapısal özellikleri depozisyon potansiyeline ve film kalınlığına bağlı olarak incelendi. Filmlerin çok iyi bir kristal yapıya sahip olduğu bulundu. Sonraki aşamada, Mott - Schottky ve elektrokimyasal empedans ölçümleri tüm numuneler için ve karanlık ortamda tekrarlanarak foto elektrokimyasal özellikleri detaylı şekilde araştırılabilir. Özellikleri iyi olan bir numune seçilip heteroeklem güneş hücresi üretilebilir.

KAYNAKLAR

Ait hssi, A., Ataurki, L., Abouabssi, K., Elfanaoui, A., Boubid, K.,Ihlal, A., Benmokhtar, S., Ouafi. 2018. Growth and characterization of Cu₂O for solar cells applications. 1st International Congress on Solar Energy Resarch, Tecnology and Aplications (ICSERTA 2018), 20 December 2018.

Aker, D. 2019. Kimyasal depolama yöntemöyle üretilen Cu₂O ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. E.Ü, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Al-Jawhari, H.A. 2015. A Review of Recent Advances in Transparent P-Type Cu₂O-Based Thin Film Transistors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, pp 241–252.

Alkan, A. 2015. Taramalı Elekron Mikroskopisi (SEM). 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi EMK 2015 Çalıştay, 1 Eylül 2015.

Alper, M. 1995. Electrodeposited Magnetic Supperlattices. *Ph. D. Thesis* (unpublished), University of Bristol.

Anonim, 2019. <http://www.main-board.com/364597/yari-iletkenler-ve-diyot> (Erişim tarihi: 2.12.2019).

Anonim, 2019. X-Işınları. <https://neu.edu.tr/wpcontent/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf> (Erişim tarihi: 20.12.2019).

Anonim, 2019. Electrochemical Impedance Spectrocopy, <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>(Erişim tarihi: 20.12.2019).

Aslan, M., S. 2019. Spin kaplama yöntemi ile büyütölen ZnO/Cu₂O tabanlı aygıtların üretimi ve karakterizasyonu. Ç.Ü, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Atkins, P.W. 1994. Physical Chemistry. Oxford Universty, Oxford, 1087 pp.

Balakirev F.F., Betts J.B., Migliori A., Ono S., Ando Y., Boebinger G.S. 2003. Signature of optimal doping in Hall-effect measurements on a high-temperature superconductor. *Nature*, 424: 912–915.

Balamurugan, B. Mehta, B.R. 2001. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*, 396: 90-96.

Bard, A.J. and L.R. Faulkner. 1980. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York, USA, 850pp.

Becquerel, A. E. 1839. Memoire sur les effets d'electricites produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences* 9: 561-567.

Bender, M., Seeling, W., Daube, C., Frankenberger, H., Ocker, B., Stollenwerk, J. 1998. Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers. *Thin Solid Films*, 326: 67-71.

Bengas, R., Lahmar, H., Redha, K.M., Mentar, L., Azizi, A., Schmerber, G., Dinia, A. 2019. Electrochemical synthesis of n-type ZnS layers on p-Cu₂O/N-ZnO heterojunctions with different deposition temperatures. *Royal Society of Chemistry*, 9: 29056-29269.

Beşergil, B. Referans elektrotlar. <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/18.html> (Erişim tarihi: 20.11.2019).

Bilgen, Y. 2012. Pauli Dışarılama İlkesi, <https://yusufbilgen.wordpress.com/2019/01/04/pauli-disarlama-ilkesi/> (Erişim tarihi: 20.11.2019).

Brenner, A. 1963. Electrodeposition of alloys. Vol. 1, academic press, New York. P.23-174.

Briones, F.C., Artés, J.M., Pérez, I.D., Gorostiza, P., Snaz, F. 2009. Direct observation of the valance band edge by in situ ECSTM-ECTS in p-type Cu₂O layers prepared by copper anodization. *J. Phys. Chem.* 113: 1028-1036.

Bulut, V. 2015. Farklı optik özelliklere sahip Cu₂O ve CuO nanoyapılarının elektrokimyasal olarak hazırlanması ve karakterizasyonu. B.Ü, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.

Cebe, M. 1987. Çözeltilerde Elektrokimyasal Özellikler: Fizikokimya, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, s. 341-616.

Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25: 676-677.

Chiang, C.Y., Shin, Y., Ehrman, S. 2011. Li doped CuO film electrodes for photoelectrochemical cells. *J Electrochem Soc*, 159: 227-231.

Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction (2. ed.), Addison-Wesley, London, 555 p.

Çekirdek, P. 2005. Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. A.Ü, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Dhanasekaran, V., Mahalingam, T., Chandaramohan R., Rhee, J. K., Chu, J.P. 2012. Electrochemical deposition and characterization of cupric oxide thin films. *Thin Solid Film*, 520 (2012): 6608-6613.

- Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rontree, E.S., Eisenhart, T.T., Dempsey, L.L. 2017.** A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95: 197-206.
- ELmezayyen, A.S., Guan, S., Reicha, F.M., El-Sherbiny, I.M., Zheng, J., Xu, C. 2015.** Effect of conductive substrate (working electrode) on the morphology of electrodeposited Cu₂O. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48: 175502.
- Erdoğan, İ., Demirkol, Ş. 2016.** Elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile güneş enerjisi uygulamaları için nanomalzemelerin geliştirilmesi. *Tr. Doğa ve Fen Derg. – Tr. J. Nature Sci.* 5 (1) : 2-5
- Erdoğan, M. 2002.** Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, s. 204-258.
- Erken, Ö. 2015.** Kimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanan ZnS Ve Zn1-Xsmnx(0.01≤X≤0.1) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal, Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ç.Ü, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Evans, D.H. 1977.** Voltammetry: Doing Chemistry with Electrodes. *Accounts of Chemical Research*, 10: 313-319.
- Evcin, A. 2007.** Kimya II Ders Notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, http://www.kimmuh.com/evcin/Genel_Kimya/suludenge.pdf-(Erişim tarihi:20.12.2019).
- Fritts, C. 1885.** On the Fritts selenium cell and batteries. *Van Nostrand's Magazine*, 32: 388-395.
- Gicomelli, C., Giacomelli, F.C., Santana, A.L., Schmidt, V., Pires, A.T.N., Bertolino, J. R., Spirelli, A. 2004.** Interaction of Poly(4-vinylpyridine) with Copper Surfaces: Electrochemical, Thermal and Spectroscopic Studies. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15(6): 818-824.
- Grondahl, L.O. 1933.** The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Rev. Mod. Phys.* 5: 141–168.
- Grundmann, M. 2006.** The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 694 pp.
- Han, X., Han, K., Tao, M. 2010.** Characterization of Cl-doped n-type Cu₂O prepared by electrodeposition. *Thin Solid Films*, 518: 5363-5367.
- Han, K., Tao, M. 2009.** Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93: 153-157.
- Hanif, A.S.M., Mohamad, F., Zakaria, R.Z. 2015.** Cyclic voltammetry measurement for N-type Cu₂O thin film using copper acetate-based solution. *APRN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10 (19).

Heilbron, J. 1979. Electricity in the Seventeenth & Eighteenth Centuries. California University Press, 606 pp.

Hibbert, d.b. 1993. Introduction to electrochemistry. The macmillan pres Ltd., London. 161 pp.

Hsu, Y.K., Lin, C.M. 2012. Enhanced photoelectrochemical properties of ternary $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanorods with tunable band gaps for solar water splitting, *Electrochimica Acta* 74: 73-77.

Huygens, I.M., Strubbe, K., Gomes, W.P. 2000. Electrochemistry and photoetching of n-GaN. *Journal of the Electrochemical Society* 147(5): 1797-1802.

Ilcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M. 2005. CdZnS ve ZnO Yarıiletken filmlerinin yasak enerji aralıkları. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 9(1): 48-54.

Izaki, M., Shinagawa, T., Mizuno, K.T., Ida, Y., Inaba, M., Tasaka, A. 2007. Electrochemically constructed P-Cu₂O/N-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40: 3326-3329.

Johnsen, K., Kavoulakis, G.,M. 2001. Probing Bose–Einstein Condensation of Excitons with Electromagnetic Radiation, *Phys. Rev. Lett*, 86: 858–861.

Kartal, C. 2015. Bakır oksit nanoyapılarının UPD temeline dayanan elektrokimyasal bir yöntemle atomik seviye kontrollü sentezi ve karakterizasyonu. A.Ü, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Kılıç, E., Köseoğlu, F. 1996. Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 602 s.

Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. 1998. Enstrümantal Analiz Teknikleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 657 s.

Kırmızıgül, F. 2008. Cdo ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması. Ç.Ü, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Kittel, C. 1986. Introduction to Solid State Physics. John Willey & Sons, New York, 680 pp.

Kittel, C. 1996. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc, New York, 434pp.

Kloppel, A., Kriegseis, W., Meyer B.K., Scharmann, A., Daube, C., Stollenwerk, J., Trube, J. 2000. Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties. *Thin Solid Films*, 365: 139-146.

Kumar, K. S., Suresh, S., Murugesan, S., Raj, S. P. 2013. CuO Thin Films Made of Nanofibers for Solar Selective Absorber Applications. *Solar Energy*, 94: 299-304.

Kundakçı, M. 2007. In₂S₃, CdS ve In_{1-x}Cd_xS Yarıiletken ince filmlerinin sılar metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu. A.Ü. *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Laidoudi, S., Bioud, A.Y., Azizi, A., Schmerber, G., Bartringer, J., Barre, S., Dinia, A., 2013. Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films. *Semiconductor Science and Technology*, 28: 115005(7pp).

Lee, J., Tak, Y. 2000. Selective electrodeposition of ZnO onto Cu₂O. *Electrochemistry communication*, 2: 765-768.

Li, G., Huang, Y., Fan, Q., Zhang, M., Lan, Q., Fan, X., Zhou, Z., Zhang, C. 2016. Effect of bath pH pn structural and electrochemical performance of Cu₂O. *Springer*, 22: 2213-2223.

Liu, Y.L.L., Liu, Y.C., Mu, R., Yang, H., Shao, C.L., Zhang, J.Y., Lu, Y.M., Shen, D.Z., Fan, X.W. 2005. The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrated. *Semiconductor Science and Technology*, 20: 44-49.

Mahalingam, T., Chitra, J.S.P., Rajendran, S., Jayachandran, M., Chockalingam, M.J. 2000. Galvanostatic deposition and characterization of cuprous oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*, 216: 304-310.

Mahalingam, T., Chitra, J.S.P., Chu, J.P., Sebastian, P.J. 2004. Preparation and microstructural studies of electrodeposited Cu₂O thin films. *Materials Letters*, 58: 1802-1807.

Mahalingam, T., Chitra, J.S.P., Chu, J.P., Moon, H., Kwon, H.J., Kim, Y.D. 2006. Photoelectrochemical solar cell studies on electroplated cuprous oxide thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*, 17: 519-523.

Messaoudi, O., Ben assaker, I., Gannouni, M., Soussi, A., Makhlof, H., Bardaoui, A., Chtourou, R. 2016. Structural, morphological and electrical characteristics of electrodeposited Cu₂O: Effect of depositino time. *Applied Surface Science*, 366: 383-388.

Mezine, Z., Kadri A., Hamadou L., Benbrahim N., Chaouchi, A. 2018. Electrodeposition of copper oxides (Cu_xO_y) from acetate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817: 36-47.

McShane, C., M. 2011. Electrochemical fabrication of Cu₂O electrodes for photoelectrochemical and photovoltaic applications. Purdue University, *Ph. D. Thesis*, Institute of Science, Indiana.

Naseer, A., Khan, A.Y. 2007. A study growth and breakdown of passive films on copper surface by electrochemical impedance spectroscopy. *Turk J. Chem*, 33: 739-750.

Nathan, M. I., Dumke, W. P., Burns, G., DILL JR, F., H. 1962. Stimulated emission of radiation from GaAs *p-n* junctions. *Applied Physics Letters*, 1: 62.

Niederberger, M., Pinna, N. 2009. Metal Oxides: Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents, Editor: Derby, B., British Library, London, pp: 3-4.

Oba, F., Ernst, F., Yu, Y., Liu, R., Kothari, M., Switzer, A. 2005. Epitaxial Growth of Cuprous Oxide Electrodeposited onto Semiconductor and Metal Substrates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88: 253-270.

Onaran, K. 2000. Malzeme Bilimi. Bilim Teknik Yayınevi, Eskişehir, 383 s.

Özaslan, D. 2016. Tavlama sıcaklığının farklı kalınlıklarda hazırlanan Cu₂O ince filmlerin fiziksel özelliklerine etkisi. Ç.Ü, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Öztürk, L. 2016. Sadece 1nm... Dünya'nın en küçük transistörü.
https://www.chip.com.tr/haber/sadece-1nm-dunyanin-en-kucuk-transistoru_65507.html
(Erişim tarihi: 20.12.2019)

Paunovic, M. 2000. Electrochemical Aspects In: Modern Electroplating, Editors: Schlesinger, M., Paunovic, M. John Wiley&Sons, pp: 1-56

Pierson, J.F., Thobor-Keck A., Billard, A. 2003. Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied surface science* 210: 359367.

Rao, C.N.R. 1989. Transition metal oxides. *Annu. Rev. Phys. Chem*,40: 291–326.

Rao, C.N.R., Raveau, B. 1995. Transition metal oxides. VCH Publishers Inc., New York. USA. 338 pp.

Reddy, M.H.P., Reddy, P.N., Uthanna, S. 2010. Structural, electrical and optical behaviour of rf magnetron sputtered cuprous oxide films. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48:420-424.

Riordan, M., Hoddeson, L., Herrng, C. 1999. The invention of the transistor. *Review of Modern Physics*, 71(2):336-345.

Rokade, A.V., Rondiya, S.R., Jadhavar, A.A., Pandharkar, S.M., Karpe, S.D., Diwate, K.D., Jadkar, S.R. 2016. Electrochemical synthesis of p-Cu₂O/n-ZnO nanorods hetero-junction for photovoltaic application. 2nd International Conference on Emerging Technologies: Micro to Nano 2015 (ETMN 2015), 13 April 2016.

Sarı, H. 2010. Optoelektronik. TÜBA Bilimler Akademisi.
<https://acikders.tuba.gov.tr/course/view.php?id=45§ion=4> -(Erişim tarihi: 1.11.2019).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Principles of instrumental analysis. ed. harbor drive, part IV, Orlveo, Florida. 849 pp.

Suroviec, A.H. 2013. Introduction to Electrochemistry. *Journal of Laboratory Chemical Education*, 3: 45-48.

Suryanarayana, C., Norton, A.G. 1998. X-Rays and Diffraction: X-Ray Diffraction A Practical Approach, Springer Science + Business Media, New York, USA, pp: 3-18.

Tezcan, F. 2018. Sudan fotoelektrokimyasal yöntemle hidrojen elde edilmesi için elektrot geliştirilmesi. Ç.Ü, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Uzun, H.; Fındık, F., Salman, S. 2003. Malzeme Biliminin Temelleri. Değişim Yayınları, İstanbul, 247s.

Üneri, S. 1978. Elektrokimya. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No: 138, Ankara, s. 334.

Vicenzo A., Cavallotti P.L. 2004. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochimica Acta*, 49: 4079-4089.

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

Zeren, A. 1997. Elektrokimya. Birsen Yayınevi, İstanbul, s. 331

Zheludev, N. 2007. The life and times of the LED - a 100 - year history. *Nature Photonics*, 1:189-192.

Zhou, W., Wang, Z.L. 2006. Scanning Microscopy for Nanotechnology. Springer Science + Business Media, LLC, USA, 533 pp.

Zoolfakar, A.S., Rani, R.A., Morfa, A.J., O'Mullane, A.P., Zadeh, K.K. 2014. Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. *This journal is The Royal Society of Chemistry*, DOI : 10.1039/c400354d

Welch, D.F. 2000. Abief History of High-Power Semiconductor Lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6: 1470-1477.

Xu, L., Xu, H., Wu, S., Zhang, X. 2012. Synergy effect over electrodeposited submicron Cu₂O films in photocatalytic degradation of mehylene blue. *Applied Surface Science*, 258: 4934-4938.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif SUBAŞI
Doğum Yeri ve Tarihi : Merkez / MUŞ / 01.04.1986
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Bursa Kız Lisesi / 2006
Lisans : Atatürk Üniversitesi / 2015
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi / 2020

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Bursa Uludağ Üniversitesi/ Belletmen/ 2018 - 2019

İletişim (e-posta) : esubasi08@gmail.com

Yayımları :