ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Farklı Bakır Kaynakları Kullanılarak Cu_2O İnce Filmlerin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanması ve Özelliklerinin Araştırılması

Nuhat SAKİN URFAN

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

Farklı Bakır Kaynakları Kullanılarak Cu_2O İnce Filmlerin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanması ve Özelliklerinin Araştırılması

Nuhat SAKİN URFAN

Fizik Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 08/08/2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ (Danışman) ……

: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ ……

: Doç. Dr. Gökmen SIĞIRCIK ……

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2024-17154

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
ÇİZELGELER DİZİNİ IV
ŞEKİLLER DİZİNİ V
SİMGELER VE KISALTMALAR VIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Yarıiletken Malzemelerin Tarihsel Gelişimi 1
1.2. Cu_2O Yarıiletkenin Önemi ve Kullanım Alanları 3
1.3. Yarıiletkenler 4
1.3.1. Yarıiletken Çeşitleri 7
1.3.2. Saf (Özden) Yarıiletkenler 7
1.3.3. Katkılı (Doped) Yarıiletkenler 8
1.3.4. Kristal Yarıiletkenler 9
1.3.5. Amorf Yarıiletkenler 9
1.4. Yarıiletkenlerde Doğrudan ve Dolaylı Bant Geçişleri 9
1.5. Yarıiletkenlerde İletkenlik, Özdirenç ve Hareketlilik 11
1.6. Katıların Sınıflandırılması 12
1.6.1. Katıların Kristal Yapısı ve Birim Örgüsü 13
1.6.2. Örgü Çeşitleri 14
1.6.3. Kristal Düzlem ve Miller İndisleri 17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 19
3. MATERYAL VE METOT 29
3.1. İnce Film 29
3.2. İnce Film Üretim Yöntemleri 30
3.3. Elektrokimyasal Depolama Yöntemi 32
3.3.1. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler 34
3.4. Alttaban Seçiminin Önemi 35
3.5. Alttabanların Hazırlanması 35
3.6. Çözeltilerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Yöntem ile İnce Filmlerin Elde Edilmesi 36
3.6.1. İnce Filmlerin Depolanma Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar 39
3.7. Kullanılan Analiz Yöntemleri 39
3.7.1. X-Işını Kırınımı (XRD) 40
3.7.2. Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 41

3.7.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 43
3.7.4. UV–Vis Spektrofotometresi 44
3.7.4.1. Işığın İnce Film Yarıiletkenlerle Etkileşmesi 45
3.7.4.2. Optiksel Sabitlerin Hesaplanması 48
3.7.5. Hall Etkisi Ölçümleri 50
3.7.6. Raman Spektroskopisi 51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 53
4.1. Cu_2O İnce Filmlerin X-ışını Kırınım (XRD) Çalışmaları 53
4.2. Cu_2O İnce Filmlerin Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile Özelliklerinin Araştırılması 62
4.3. Cu_2O İnce Filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Özelliklerinin Araştırılması 66
4.4. Cu_2O İnce Filmlerin Kalınlık Değerinin Hesabı 70
4.5. Cu_2O İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Araştırılması 72
4.6. Cu_2O İnce Filmlerin Raman Spektrumunun Araştırılması 87
4.7. Cu_2O İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması 89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 93
5.1. Yapısal Sonuçlar 93
5.2. Morfolojik Sonuçlar 94
5.3. Optik Sonuçlar 95
5.4. Elektriksel Sonuçlar 99
KAYNAKLAR 101
EKLER 111
Ek 1: Cu_2O Standart PDF Kartı 113

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Farklı Bakır Kaynakları Kullanılarak Cu_2O İnce Filmlerin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanması ve Özelliklerinin Araştırılması

Nuhat SAKİN URFAN

Danışman: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Fizik Anabilim Dalı

ÖZ

Bu tezde, Elektrokimyasal depolama (ECD) yöntemi ile 60 ^{o}C'de sıcaklıkta farklı bakır öncül tuzları [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür)] kullanılarak ITO (İndiyum kalay oksit) alttabanlar üzerine Cu_2O yarıiletken ince filmler üretilmiştir. Bu ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. XRD analizleri, tüm filmlerin kübik kristal sisteminde kuprit fazında kristallendiğini ve (111) düzleminde güçlü tercihli yönelim gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bakır (II) sülfat öncül tuzuyla elde edilen Cu_2O ince film, diğer bakır tuzlarıyla üretilenlere göre daha yüksek kristalleşme kalitesi göstermiştir. FE-SEM görüntüleri, ince filmlerin genel olarak düzenli bir morfolojiye ve homojen kristal dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca morfolojik kalite açısından en başarılı sonuçlar bakır (II) sülfat tuzuyla elde edilmiştir. İnce filmlerin temel optik parametre (*%T*, *%R*, *A*, E_g, *n*, *k*, ε_1, ε_2,) değerleri UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak hesaplandı. Bakır asetat, sülfat, nitrat ve klorür öncül tuzlarıyla üretilen Cu_2O ince filmlerin enerji bant aralıkları (E_g) sırasıyla 2,54 *e*V, 2,49 *e*V, 2,52 *e*V ve 2,59 *e*V olarak belirlenmiştir. AFM analizinde ise en düşük yüzey pürüzlülük değerleri bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan Cu_2O ince filmde gözlenmiştir (Ra: 2,49 nm; Rq: 3,08 nm).

Anahtar Kelimeler: ECD, Cu_2O, XRD, FE-SEM, UV-Vis

CUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

Preparation of Cu_2O Thin Films by Electrochemical Deposition Method Using Different Copper Sources and Investigation of Their Properties

Nuhat SAKİN URFAN

Advisor: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, Cu_2O semiconductor thin films were produced on ITO (Indium tin oxide) substrates using different copper precursor [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (copper (II) acetate), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (copper (II) sulfate), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (copper (II) nitrate), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (copper (II) chloride)] using the electrochemical deposition (ECD) method at 60 ^oC. The structural, morphological, optical, and electrical properties of these thin films were analyzed in detail, and the obtained results were evaluated comparatively. XRD analyses determined that all films crystallized in the cuprite phase in the cubic crystal system and showed a strong preferential orientation in the (111) plane. In addition, the Cu_2O thin films obtained with the copper sulfate precursor salt exhibited higher crystallization quality than those produced with other copper salts. FE-SEM images showed that the thin films generally had a regular morphology and homogeneous crystal distribution, and the most successful results in terms of morphological quality were obtained with copper sulfate salt.The basic optical parameters (*%T*, *%R*, *A, E_g, n, k, ε_1, ε_2,*) of the thin films were calculated using a UV-Vis spectrophotometer. The energy band gaps (E_g) of Cu_2O thin films prepared with copper acetate, sulfate, nitrate, and chloride precursor salts were determined as 2,54 *e*V, 2,49 *e*V, 2,52 *e*V, and 2,59 *e*V, respectively. In AFM analysis, the lowest surface roughness values were observed in the Cu_2O thin film prepared with copper sulfate salt (Ra: 2,49 nm; Rq: 3,08 nm).

Keywords: ECD, Cu_2O, XRD, FE-SEM, UV-Vis

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam sürecinde bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, bana inanan ve desteğini hiç eksik etmeyen, bilimsel birikimi ve insani duruşuyla örnek aldığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ' e, bana ayırdığı değerli zaman ve anlayışı için en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın deneysel kısmı sırasında vermiş olduğu değerli katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Gökmen SIĞIRCIK' a teşekkür ederim. Değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ'e de teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca bana her koşulda sevgi, sabır ve destekleriyle yol gösteren, varlıklarıyla bana güç veren canım annem, babam ve kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim. Bu süreçte sabrı, sevgisi ve anlayışıyla her zaman yanımda olan, beni motive eden ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mehmet URFAN' a sonsuz teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Üç Boyutta (3D) Kristal Sistemler 15
Çizelge 4.1. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri 55
Çizelge 4.2. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri 57
Çizelge 4.3. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri 59
Çizelge 4.4. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri 61
Çizelge 4.5. Cu_2O ince filmlerin girişim saçakları kullanılarak hesaplanan kalınlık değerleri 71
Çizelge 4.6. Farklı bakır kaynaklarından elde edilen Cu_2O ince filmlerin elektriksel özellikleri 90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metal, Yarıiletken ve Yalıtkanların Bant Gösterimi.....5
Şekil 1.2. Yarıiletken Çeşitleri.....7
Şekil 1.3. Saf Yarıiletkenlerin Şematik Gösterimi.....7
Şekil 1.4. Katkılı Yarıiletkenlerin Şematik Gösterimi.....9
Şekil 1.5. (a) Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası optik geçişler ve (b) Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası optik geçişler (Yılmaz 2025).....10
Şekil 1.6. Atomların Diziliş Biçimleri, a) Kristal Yapı b) Polikristal Yapı c) Amorf Yapı 12
Şekil 1.7. Kristal Örgü ve Birim Hücre 14
Şekil 1.8. Kristal Yapı = Kafes + Baz.....14
Şekil 1.9. İki boyutlu (2D) Örgü Tipi (Grundmann 2016). 16
Şekil 1.10. 3D 14 Farklı Kristal Kafes (Bravais Kafesi) (Grundmann 2016).....16
Şekil 1.11. Miller İndisleri Sistemi.....17
Şekil 3.1. İnce Film Örnekleri (Kaya 2022) 30
Şekil 3.2. İnce Film Üretim Yöntemleri 31
Şekil 3.3. Standart Elektrokimyasal Kaplama Düzeneği 34
Şekil 3.4. Deney Sırasında Kullanılan Sistemler a) Ultrasonik Banyo Sistemi b) Hassas Terazi c) Manyetik Karıştırıcı 37
Şekil 3.5. Elektrokimyasal Kaplama Sistemi Bileşenleri; a) Dış Saf Su Haznesi b) Karşıt Elektrot ve Referans Elektrotlar c) Elektrotların hazırlanan elektrolit çözeltisi içerisinde konumlandırılması. 37
Şekil 3.6. Elektrokimyasal Yöntem ile Depolanan Cu_2O İnce Filmler 38
Şekil 3.7. Bragg Kırınımı.....40
Şekil 3.8. Panalytical Empyrean XRD.....41
Şekil 3.9. FEI Quanta 650 Field Emission SEM 42
Şekil 3.10. Altın-Paladyum Kaplama Cihazı.....42
Şekil 3.11. Park Systems Park NX10 AFM.....44
Şekil 3.12. Perkin Elmer UV/vis Lambda 2*S* Spektrofotometre 45
Şekil 3.13. İnce Filmde Temel Soğurmanın Şematik Gösterimi 46
Şekil 4.1. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni 55
Şekil 4.2. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni 57

Şekil 4.3. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni 59
Şekil 4.4. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni 61
Şekil 4.5. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti ... 63
Şekil 4.6. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti .. 64
Şekil 4.7. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti ... 65
Şekil 4.8. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti ... 66
Şekil 4.9. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü 67
Şekil 4.10. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü 68
Şekil 4.11. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü 69
Şekil 4.12. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü 70
Şekil 4.13. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu 74
Şekil 4.14. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin soğurma spektrumu 76
Şekil 4.15. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yansıma spektrumu 79
Şekil 4.16. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ grafiği 80
Şekil 4.17. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimi 82

Şekil 4.18. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimi 84
Şekil 4.19. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60°C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin reel dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişimi 86
Şekil 4.20. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60°C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin imajiner dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişimi 87
Şekil 4.21. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin Raman spektrumu 88

SİMGELER VE KISALTMALAR

ECD	: Elektrokimyasal Depolama
Cu_2O	: Bakır (I) Oksit
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	: Bakır (II) Sülfat
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	: Bakır (II) Klorür
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	: Bakır (II) Asetat
$Cu\ (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	: Bakır (II) Nitrat
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
TCO	: Şeffaf İletken Oksitler
LED	: Işık Yayan Diyot
ZnO:Al	: Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
In_2O_3	: İndiyum Oksit
XRD	: X-ışını Kırınımı
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
UV–Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık
Ge	: Germanyum
Si	: Silisyum
GaAs	: Galyum Arsenit
a-Si	: Amorf Silisyum
n- Cu_2O	: *n*-tipi Bakır (I) Oksit
p- Cu_2O	: *p*-tipi Bakır (I) Oksit
SC	: Basit Kübik
BCC	: Hacim Merkezli Kübik
FCC	: Yüzey Merkezli Kübik
(hkl)	: Miller İndisleri
Ra	: Ortalama Pürüzlülük
Rq	: Karekök Ortalama Pürüzlülük
T	: Geçirgenlik
A	: Soğurma
R	: Yansıma
E_g	: Enerji Bant Aralığı
n	: Kırılma İndisi
ε_1	: Reel Dielektrik Sabiti

ε_2 : İmajiner Dielektrik Sabiti

k : Sönüm Katsayısı

σ : İletkenlik

ρ : Özdirenç

μ : Mobilite

1. GİRİŞ

1.1. Yarıiletken Malzemelerin Tarihsel Gelişimi

Günlük yaşamda kullanılan maddelerin büyük bir kısmı katı fazda bulunmaktadır, bu katı maddeler içerisinde yarıiletken malzemeler, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından özel bir konuma sahiptirler. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik bakımından metaller ve yalıtkanlar arasında bulunan materyallerdir. Yarıiletkenlerin anlaşılmasının tarihi, malzemelerin elektriksel özellikleri üzerine yapılan deneylerle başlamaktadır. Negatif sıcaklık direnç katsayısı ve ışığa duyarlılık özellikleri 19. yüzyılın başlarından itibaren gözlemlendi. Yarıiletken terimi ilk kez 1782'de Alessandro Volta tarafından kullanılmıştır. Volta güçlü elektrik kaynakları ile diğer birçok deneyin yanı sıra, bir elektrometrenin topuzuna farklı malzemelerle dokunulduğunda ne kadar hızlı boşaldığını gözlemledi. Metaller bunu anında, yarıiletkenler yavaşça ve yalıtkanların ise hiç yapmadığı görülmüştür. Bahsedilecek bir sonraki kişi Humphry Davy'dir. Birkaç yüz volta kadar Volta yığınları inşa etmişti ve bu da ona oldukça kararlı elektriksel koşullar altında deneyler yapma olanağı vermiştir. Cu, Ag, Sn, Pb, Fe ve Pt gibi metallerin iletkenliği üzerindeki sıcaklığın etkisiyle ilgileniyordu, daha sonra metalik cisimlerin iletkenlik gücünün sıcaklıkla değişmesi ve sıcaklık arttıkça ters bir oranda daha düşük olmasını öne sürmüştür. Yarıiletken etkisinin ilk belgelenmiş gözlemi, gümüş sülfürün direncinin sıcaklıkla azaldığını ve bunun metallerde gözlemlenen bağımlılıktan farklı olduğunu fark eden Michael Faraday'e (1833) aittir. Bu, bakır gibi metalik maddelerin davranışına aykırıdır. 1883'te Charles Fritts altın/selenyum doğrultucuya dayalı ilk güneş hücresini tanıtmış ve verimliliğini %1'in altında hesaplamıştır. Daha sonra farklı araştırmacılar tarafından güneş panelleri geliştirilmiş ve verimlilikleri arttırılmıştır (Grundmann 2016). 1839'da A. E. Becquerel, ışıkla çarptığında katı ve sıvı elektrolit arasındaki voltajın, fotovoltaik etkinin gözlemlendiğini ifade etmiştir. Ag_2S ve Cu_2S'nin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığına ilişkin kapsamlı bir nicel analiz 1851'de Johann Hittorf tarafından yayınlanmıştır. Sonraki birkaç yıl boyunca yarıiletkenlerin tarihi, metal-yarıiletken bağlantısının düzeltilmesi ve yarıiletkenlerin ışığa duyarlılığı olmak üzere iki önemli özellik etrafında gelişmiştir (Busch 1989; Łukasiak and Jakubowski 2010; Rahman 2014a). 1873 yılında Willoughby Smith, selenyum dirençlerinin üzerine ışık düştüğünde dirençlerinin azaldığını gözlemlemiştir. 1874'de Karl Ferdinand Braun, metalik sülfürlerde iletkenlik ve doğrultma (rektifikasyon) özelliklerini keşfetmiştir. Aynı yıl Arthur Schuster, teller üzerindeki bakır oksit tabakasının doğrultma özelliği gösterdiğini ve bu özelliğin teller temizlendiğinde kaybolduğunu belirlemiştir. 1876'da ise Adams ve Day, selenyumda fotovoltaik etkiyi gözlemleyerek önemli bir keşfe imza atmışlardır (Łukasiak and Jakubowski 2010; Rahman 2014b). 1878 yılında Edwin Hall, cam üzerine yerleştirilmiş ince bir altın yaprak üzerinde enine potansiyel farkını ölçerek Hall etkisini keşfetmiştir. Manyetik alan içerisindeki bir iletkenden akım geçirildiğinde, iletken boyunca oluşan gerilim "Hall gerilimi"

olarak ortaya çıkmıştır. 1897'de J.J. Thomson'un elektronu keşfetmesi, katı hal fiziğinde elektron temelli iletim teorilerinin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Karl Baedeker ise metallerde gözlemlenenin tersine bir Hall etkisi saptayarak, bakır iyodür gibi bazı malzemelerde pozitif yük taşıyıcılarının (deliklerin) mevcut olduğu teorisini ifade etmiştir.

1914 yılında katı malzemeler; metaller, yalıtkanlar ve "değişken iletkenler" (daha sonra yarıiletkenler olarak adlandırılacaktır) şeklinde sınıflandırılmıştır. 1928'de Felix Bloch, elektronların kristal kafesler boyunca hareketini açıklayan Bloch teorisini ortaya koymuştur. 1930 yılında B. Gudden, yarıiletkenlerdeki elektriksel iletkenliğin, düşük düzeydeki safsızlık konsantrasyonlarından kaynaklandığını göstermiştir. 1931 yılında, Alan Herries Wilson bant teorisini geliştirerek bant boşluğu kavramını bilim dünyasına kazandırmıştır. Takip eden yıllarda, Walter H. Schottky ve Nevill Francis Mott, metal-yarıiletken bağlantılarında oluşan potansiyel bariyerleri açıklayan teorik modeller geliştirmişlerdir.

1942'de Hans Bethe termoiyonik yayınım teorisini geliştirdi ve 1976'da Nobel Ödülü almıştır. Beth'in termoiyonik yayınım teorisi yarıiletkenler için en önemli olay olmuştur. Bu teori termoiyonik yayınım olgusunu açıklamak için geliştirilen önemli bir teoridir. Bu teori, bir yüzeyden yüksek sıcaklıklarda elektronların nasıl serbest bırakıldığını anlamaya yönelik çalışmalara dayanmaktadır. Temel ilkeleri; termoiyonik yayınım, potansiyel enerji engeli, Boltzmann dağılımı ve akım yoğunluğudur. Bu teoriye göre akım, sürüklenme ve difüzyon yoluyla değil, metal içindeki elektronların yayınım ile oluşmaktadır. Elektronların serbest kalma mekanizmalarını anlamak adına önemli bir teoridir (Bv H. A. Wilson 1903; Herring and Nichols 1949).

Son yıllarda yarıiletkenlerin tarihi, metal-yarıiletken bağlantısının düzeltilmesi ve yarıiletkenlerin ışığa duyarlılığı olmak üzere bu iki önemli özellik etrafında odaklanmıştır (Łukasiak and Jakubowski 2010). Bu keşifler yarıiletkenlerin yaygın bir şekilde kullanılmasına ve fiziksel doğasının anlaşılması için etkili olmuştur. Artan performans, artan verimlilik ve radyasyon direncine olan artan ihtiyaç, yüksek sıcaklıklar ve yüksek güç gibi aşırı koşullarda çalışabilme yeteneği ile birleştiğinde, üstün özelliklere sahip alternatif yarıiletken malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır (Chettri et al. 2024). Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu malzemeler, transistörler, diyotlar, fotovoltaik güneş pilleri ve dedektörler gibi önemli malzemelerin temelini oluşturur. Günümüz teknolojisinde yaygın bir şekilde kullanılan elektronik cihazların temel yapı taşları olan yarıiletken malzemelerin ekonomik ve basit yöntemlerle elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine birçok araştırma gerçekleştirilmektedir (Bulut 2015; Fortunato, Barquinha, and Martins 2012). Bilgisayarlar (CPU'lar, bellekler), optik depolama ortamları (CD, DVD için lazerler), iletişim altyapısı (optik fiber teknolojisi için lazerler ve fotodedektörler, mobil iletişim için yüksek frekanslı elektronikler), ekranlar (ince film transistörleri, LED'ler), projeksiyon (lazer diyotlar) ve genel

aydınlatma (LED'ler) gibi yarıiletken cihazlara dayalı ürünler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, modern elektronik ve optoelektronik aygıtların temelini oluşturarak, bu alanda köklü dönüşümlere zemin hazırlamıştır. Böylece, yarıiletkenler modern medeniyet ve kültürün gelişimine büyük ölçüde katkıda bulunmuştur (Grundmann 2016).

Yarıiletken cihazlar, ekonomik olarak makul fiber tabanlı optik iletişim, optik depolama ve yüksek frekanslı amplifikasyon sağladığı için pek çok alanda kullanılmaktadır. Son zamanlarda fotoğrafçılık, görüntüleme teknolojisi, aydınlatma, gaz sensörleri, cep telefonları ve güneş pillerinde devrim yarattı. Teknolojik gelişmelerle birlikte yarıiletkenler, çalışma, iletişim kurma, eğlenme ve düşünme şeklimizi değiştirmiştir. Yarıiletken malzemelerin ve cihazların teknolojik ilerlemesi, insan ve para sermayesinde dünya çapında büyük bir çaba ile sürekli olarak gelişmektedir (Chelikowsky ve Cohen 2015; Grundmann 2016). Yarıiletkenlerin gelişmesinde büyük etki gösteren, ince film yarıiletken malzemelerin üretimidir. Daha yüksek performans, iyileştirilmiş verimlilik ve radyasyon direncine yönelik artan talep, yüksek sıcaklık ve güç gibi aşırı koşullarda çalışma ile birlikte, üstün özelliklere sahip alternatif yarıiletken malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır (Chettri et al. 2024).

1.2. Cu_2O Yarıiletkenin Önemi ve Kullanım Alanları

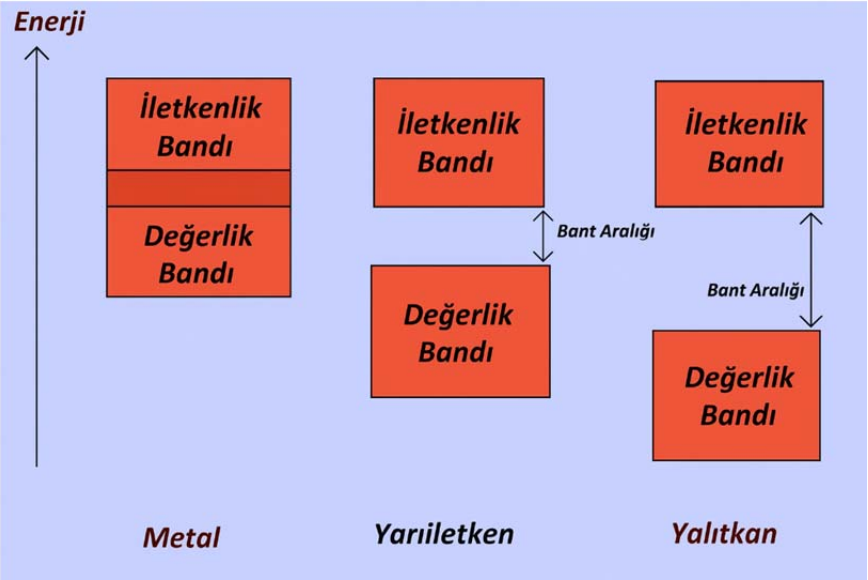
Farklı sıcaklık ve kısmi oksijen basınçlarında sentezlenen metal oksitlerin optik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi açısından önemli bir yere sahiptir. Bu oksitler arasında, bakırın yarıiletken oksidi olan Cu_2O, sentez yöntemine ve parametrelerine bağlı olarak değişen özellikler sergileyerek araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Bakır (I) oksit, başlangıç malzemesinin (Cu) doğal bolluğu; düşük maliyetli üretim süreci; toksik olmayan yapı ve makul derecede iyi elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle yarıiletken bir malzeme olarak incelenmiştir (Balamurugan and Mehta 2001). Bakır oksidin iki yaygın formu bulunur: Tenorit (CuO) ve kuprit (Cu_2O). CuO, 1,9–2,1 *e*V bant aralığına sahip, monoklinik yapıda bir *p*-tipi yarıiletkendir. Cu_2O ise 2,1–2,6 *e*V bant aralığına sahip, kübik bir yapıya sahip *p*-tipi yarıiletkendir. Örgü sabiti 4,27 Å olan Cu_2O'nun molekül ağırlığı 143,09 g/mol, yoğunluğu ise 5,75 g/cm^3'tür. (Balamurugan ve Mehta 2001; Derin Hüseyin 1997). Bu malzemeler, düşük maliyet, toksik olmama, bakırın bol bulunabilirliği, %18 teorik güneş pili vesrimliliği ve oksit tabakasının nispeten basit bir şekilde üretilmesi gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Alkoy and Kelly 2005). Yarıiletken Cu_2O' in elektriksel ve optik özelliklerinin, güneş pilleri ve elektronik cihazlar için çok elverişli olması nedeni ile son yıllarda bakır oksit (Cu_xO_x) türevleri üzerine çalışmalar artmıştır (Qamar-Kane, Fall, and Diop 2011; Yao et al. 2012). Cu_2O, değerlik bandında yer alan boşlukların (deliklerin) baskın taşıyıcılar olması nedeniyle *p*-tipi elektriksel iletkenliğe sahip yarıiletken malzemedir. (Armelao et al. 2003; Terasako et al. 2015). Cu_2O, basit kübik kristal yapıya sahip bir *p*-tipi yarıiletken olup, yaklaşık 10^5 cm^{-1} mertebesinde yüksek soğurma katsayısı

ve 2,0–2,6 *e*V aralığında değişen bant aralığı ile dikkat çekmektedir (Chen et al. 2009; Nikam et al. 2016). Cu_2O enerji bant arlığı değerinden dolayı elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek soğurma yapabilmektedir. Cu_2O'in soğurucu bir katman olmasından dolayı özellikle optoelektronik ile fotovoltaik uygulamalar için uygundur ayrıca güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanımı için uygun bir malzemedir (Ichimura and Kato 2013; Yao et al. 2012). Cu_2O düşük maliyetli bir yarıiletken olarak büyük potansiyeli olduğundan dolayı yaygın bir kullanıma sahiptir. Çeşitli metal oksit malzemeleri arasında bakır (I) oksit (Cu_2O), uygun bant aralığı ve görünür ışık bölgesindeki yüksek soğurma katsayısı nedeniyle umut verici bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Malzemenin iyi optik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra, başlangıç malzemelerinin bulunabilirliği ve bolluğu, toksik olmayan yapısı ve düşük üretim maliyeti gibi birçok avantajı vardır (Rahal et al. 2018). Cu_2O lityum pillerde, foto-kimyasal uygulamalarda, gaz sensörlerinde, biyosensörlerde, manyetik depolama aygıtlarında, optoelektronik aygıtlarda tercih edilen malzemelerdir (Balamurugan, Mehta, and Shivaprasad 2001; Chowdhury, Bijalwan, and Sahu 2014; De Jongh, Vanmaekelbergh, and Kelly 1999; Laskowski, Blaha, and Schwarz 2003; Zhang et al. 2006).

Yukarıda belirtilen nedenler doğrultusunda, Cu_2O'nun bu çalışmada kullanılması bilimsel açıdan uygun ve yerinde bir tercih olarak değerlendirilmektedir. Cu_2O'nun sahip olduğu avantajlı özellikler, çalışma kapsamındaki hedeflerle uyumlu olduğundan, materyal seçiminde öncelikli olarak tercih edilmesine olanak sağlamaktadır.

1.3. Yarıiletkenler

Maddeler, bazı fiziksel ve elektriksel özelliklerine göre; aynı zamanda endüstriyel ve günlük yaşamdaki kullanım alanları göz önünde bulundurularak üç ana sınıfa ayrılabilir: (i) iletkenler, (ii) yarıiletkenler ve (iii) yalıtkanlar.



Şekil 1.1. Metal, Yarıiletken ve Yalıtkanların Bant Gösterimi

Metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemeler arasındaki temel fark, elektronların yerleşebileceği bant yapılarından kaynaklanır. Kristal malzemelerde elektronlar belirli enerji seviyelerinde bulunur ve bu seviyeler enerji bantları oluşturmaktadır. Yarıiletkenlerin iletkenlik (özdirenç) özellikleri, malzemenin bant aralığına bağlı olarak farklılık gösterir ve enerji bant teorisi ile açıklanmaktadır. En düşük enerjideki dolu bant değerlik bandı (valans bandı), onun üzerindeki boş bant ise iletkenlik bandı (iletim bandı) olarak adlandırılır. İki bant arasında elektron geçişine izin vermeyen bir bant aralığı vardır, bu da yasak enerji bandı (E_g) olarak adlandırılır. Bu bant aralığı, bir elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçmesi için gereken minimum enerji olarak tanımlanabilir. Metallerde valans bandı ve iletkenlik bandı birbirine çok yakındır yani yasak enerji bandı ya yok denecek kadar küçüktür ya da bant aralığı yoktur (E_g=0). Burada elektronlar serbestçe hareket ederek elektrik iletkenliğini sağlamaktadır. Yarıiletkenlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasında küçük bir yasak enerji bant aralığı bulunur (E_g = 0,1eV − 4 eV). Normal koşullarda valans bandı tamamen dolu, iletkenlik bandı ise boştur; ancak sıcaklık artışı veya ışık gibi dış etkilerle elektronlar bu küçük aralığı aşarak iletkenlik bandına geçerek iletim sağlamaktadır yani malzeme kısmen iletken hale gelir. Yalıtkanlarda ise bant aralığı çok büyüktür ($E_g > 4$ eV) ve valans bandından iletkenlik bandına geçiş için gerekli enerji çok yüksek olduğundan dolayı elektronlar geçemez ve iletim sağlanamaz. Bu nedenle metaller iletken, yarıiletkenler bazen iletken bazen yalıtkan, yalıtkanlar ise çok düşük iletkenlik göstermektedir (Yılmaz 2025).

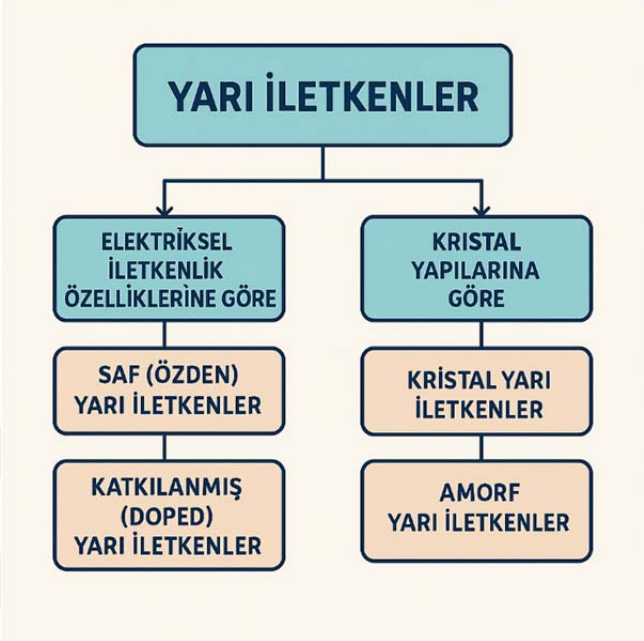
Kristal yapıya sahip olan ve oda sıcaklığında çok az serbest elektron içeren materyallere yarıiletkenler denir. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik bakımından metaller ve yalıtkanlar arasında yer alan materyallerdir. Bu nedenle yarıiletkenler, özellikle elektriksel sinyal işleme temelli sistem (mikroelektronik) ve elektriksel ile optik süreçleri birleştiren ışık temelli (optoelektronik) uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Yarıiletken cihazlar, akımı

bir yönde diğerinden daha kolay geçirme, değişken direnç gösterme ve ışığa ve ısıya duyarlılık gibi yararlı özellik gösterebilmektedir. Yarıiletkenlerin elektriksel davranışı, çevresel faktörlere, özellikle sıcaklık, ışık (foton) uyarımı ve kristal yapı içerisine eklenen safsızlık atomlarına (doping) bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Bu özelliklere karşı duyarlılık, yarıiletkenlerin kullanılabilirliğini arttırmakta ve onları sensörler, doğrultucular, transistörler ve güneş pilleri gibi çeşitli uygulama için kullanılabilir hale getirmektedir. Bir yarıiletkendeki akım iletimi, topluca yük taşıyıcılar olarak bilinen serbest elektronların ve deliklerin hareketi yoluyla gerçekleşir. Yarıiletken bir malzemeye safsızlık (katkı) atomları eklemek yani doping işlemi, içindeki yük taşıyıcılarının sayısını artırır ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için uygundur. Doping işlemi sonucunda, bir yarıiletken çoğunlukla serbest delikler içerdiğinde "*p*-tipi" olarak adlandırılır ve çoğunlukla serbest elektronlar içerdiğinde "*n*-tipi" olarak isimlendirilirler. Yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenlikleri, yalıtkanlar ve metaller arasında bir değere sahip olup, yaklaşık 10^{-2} ile 10^{9} Ωcm aralığında değişmektedir. Bu geniş iletkenlik aralığı, malzemenin sıcaklığına, katkılama derecesine (doping) ve kristal yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Yarıiletkenlerde bant aralığı, genellikle 0,1 *e*V ile 4 *e*V arasında yer almakta olup, bu değer malzemenin doğasına bağlı olarak değişmektedir (Chelikowsky and Cohen 2015; Koopmans et al. 2020; Rahman 2014a; Schroder 2006). Yarıiletkenlerde iletkenlik özellikleri, iletken ve yalıtkanlara göre farklılık gösterir. Yarıiletkenler kristallerde yük taşıyıcılarının hem hareketlilikleri hem de sayıları sıcaklığa ve kristal yapıda yer alan kristal yapı bozukluklarının yoğunluklarına bağlıdır. Metallerin iletkenliği bant teorisi yaklaşımı kullanılarak bir tanım yapılacak olursa, yarıiletkenler bant özellikleri sıcaklığın birinci dereceden fonksiyonu olan materyallerdir. Bu tür yapılarda, birbirine oldukça yakın konumlanmış bantlar bulunur; ancak bu bantlar iç içe geçmiş değildir ve mutlak sıfır sıcaklıkta tamamen doludur. Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri, yasak enerji bant aralığı boyunca termal uyarım sonucu elektronların enerji kazanmaları ile ortaya çıkar. Bu nedenle, genel olarak yarıiletkenlerin mutlak sıfır sıcaklıkta yalıtkan gibi davrandıkları söylenebilir (Durlu 1992).

Günümüzde yarıiletken malzemeler, teknolojinin hemen hemen her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarıiletkenler; transistörler, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve hem dijital hem de analog entegre devreler dahil olmak üzere günümüz elektroniğin temel yapısıdır. Bundan dolayı, yarıiletken malzemelerin kristal yapısı, bant aralığı, yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite gibi temel parametrelerinin detaylı biçimde anlaşılması, ileri düzey elektronik ve optoelektronik cihazların tasarımı açısından büyük önem taşımaktadır. Elektronik teknolojilerinin gelişimi ve performans artışı doğrudan yarıiletken malzemelerin keşfi, sentezi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarına yönelik kapsamlı araştırmalara bağlıdır (Koopmans et al. 2020; Sze and Ng 2007).

1.3.1. Yarıiletken Çeşitleri

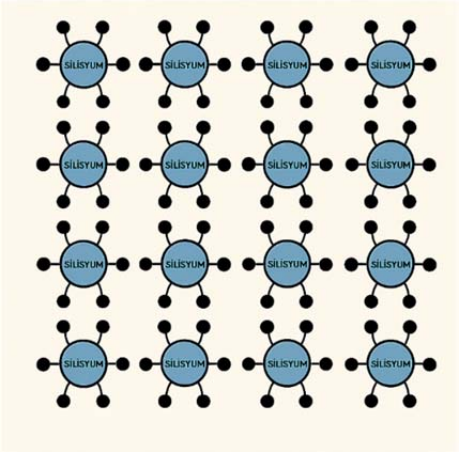
Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik özelliklerine göre; saf (özden) yarıiletkenler ve katkılanmış (doped) yarıiletkenler olarak iki ana gruba ayrılır. Yarıiletkenler, kristal yapılarına göre de kristal yarıiletkenler ve amorf yarıiletkenler olarak iki ana gruba ayrılır.



Şekil 1.2. Yarıiletken Çeşitleri

1.3.2. Saf (Özden) Yarıiletkenler

Saf yarıiletkenler, sadece kendi atomlarından oluşan, kristal yapı bakımından düzenli ve herhangi bir yabancı atom içermeyen malzemelerdir. Elektriksel iletkenlikleri oldukça düşüktür ve yalnızca termal uyarılma gibi dış etkenlerle az sayıda serbest taşıyıcı (elektron ve delik) oluştururlar. Silisyum (Si) kristali bilinen en iyi saf yarıiletkendir daha sonra germanyum (Ge) gelmektedir.



Şekil 1.3. Saf Yarıiletkenlerin Şematik Gösterimi

Saf yarıiletkenlerde (silisyum ve germanyum) kovalent bağ zayıftır ve serbest elektron oluşumu için gereken enerji silisyum için yalnızca 0,55 eV, germanyum için de 0,36 eV değerindedir. Saf yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik, serbest taşıyıcıların (elektron veya delik) sayısı ve bu taşıyıcıların hareketliliği ile orantılıdır. Yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla, valans bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletim bandına geçer ve böylece serbest taşıyıcı (elektron ve delik) yoğunluğu artar. Bu sırada, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini de önemli ölçüde artırır. Sıcaklıkla birlikte taşıyıcıların hareketliliği (mobilite) çarpışmaların artması nedeniyle bir miktar azalsa da bu azalma serbest taşıyıcı yoğunluğundaki artışa göre önemsizdir. Sonuç olarak, toplam iletkenlik sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde yükselir. Bundan dolayı, silisyum oda sıcaklığında yalıtkan benzeri davranış gösterirken, çok yüksek sıcaklıklarda termal enerji sayesinde sınırlı iletkenliğe sahip bir yarıiletken olarak davranabilmektedir (Durlu 1992; Sze ve Ng 2007).s

1.3.3. Katkılı (Doped) Yarıiletkenler

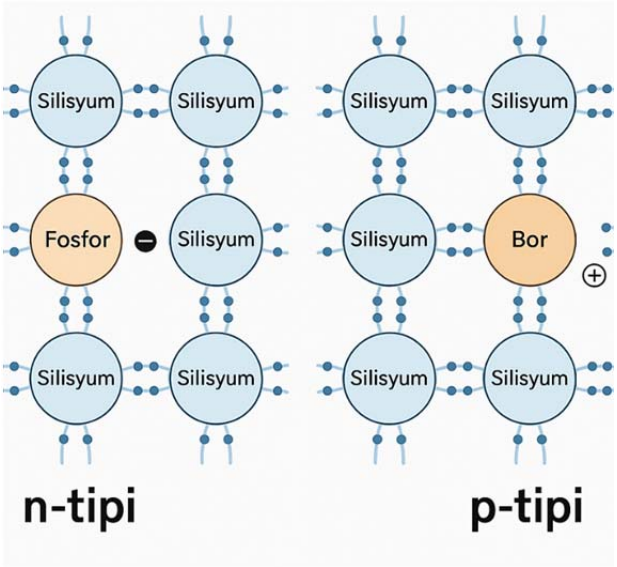
Saf yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğinin artırılması için çok küçük miktarda safsızlık atomu (katkılama) eklenerek elde edilen yarıiletkenlere katkılı yarıiletkenler denir. Katkılama (doping) ile elektriksel özellikler kontrol edilebilmektedir. Katkı maddesi olarak eklenen atomlar, kristal yapı içinde taşıyıcı yoğunluğunu önemli düzeyde artırır.

Kullanılan katkı maddesinin türüne göre iki alt gruba ayrılır:

n-tipi yarıiletkenler: Katkı maddesi olarak eklenen atomlar, kristal yapıda valans bandından iletim bandına geçen serbest elektron sayısını arttırır. Bu durumda elektronlar çoğunluk taşıyıcıyı durumuna gelir. Bu tür katkılama işlemi sonucunda elde edilen yarıiletken *n*-tipi olarak adlandırılır.

p-tipi yarıiletken: Katkı maddesi olarak eklenen atomlar kristal yapıda valans bandından bir elektronu çekerek boşluklar (delikler) meydana getirir. Bu durumda delikler çoğunluk taşıyıcısı durumuna gelir. Bu şekilde katkılanmış yarıiletkenler *p*-tipi olarak adlandırılır.

Katkılama (doping) işlemi, yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenliğini kontrollü bir şekilde değiştirmeyi sağlamaktadır. Bu yarıiletkenler; diyotlar, transistörler, güneş pilleri ve entegre devreler gibi modern elektronik cihazların temelini oluşturmaktadır (Grundmann 2016; Pierret 1996).



Şekil 1.4. Katkılı Yarıiletkenlerin Şematik Gösterimi

1.3.4. Kristal Yarıiletkenler

Kristal yarıiletkenlerde, atomlar düzenli ve periyodik yapı içerisinde yerleşmiştir. Bu yapı, kristal kafes olarak adlandırılır. Bu durum kristal yapının fiziksel ve elektronik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Özellikle yarıiletken malzemelerde bant yapısı, taşıyıcı hareketliliği ve optoelektronik davranış gibi özelliklerin belirlenmesini sağlamaktadır. Silisyum (Si), Germanyum (Ge) ve Galyum Arsenit (GaAs) gibi yarıiletken malzemeler örnek verilebilir. Kristal yarıiletkenler, güneş pilleri ve ince film transistörler gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Neamen 2003).

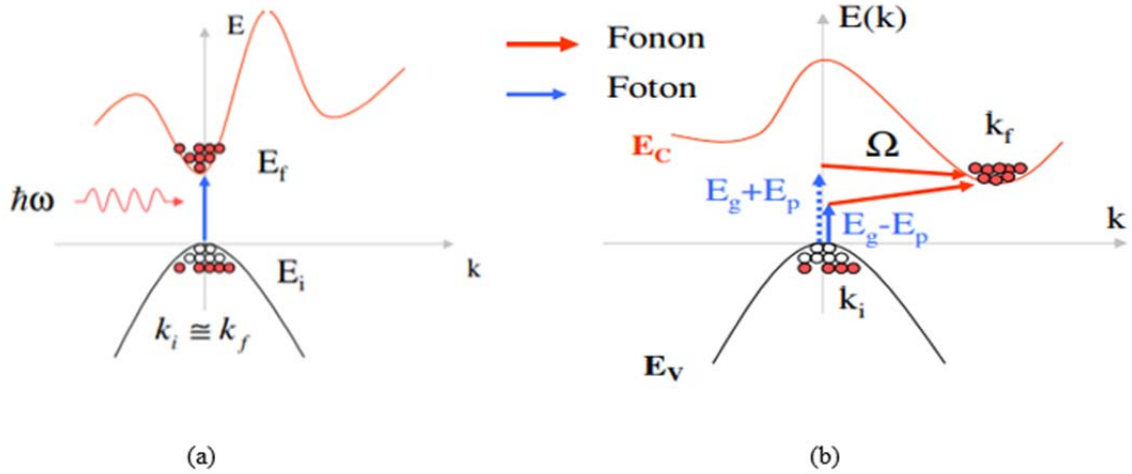
1.3.5. Amorf Yarıiletkenler

Amorf malzemeler, kristal yapının karakteristik özelliği olan atomik düzene sahip değildir. Bu tür malzemelerde atomlar, belirli bir periyodik kafes yapısı oluşturmaz; bunun yerine kısa menzilli düzenlilik gösterebilirler. Bu nedenle amorf yapılar, atomik ölçekte düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu düzensizlik, elektriksel iletkenlik gibi özellikleri yapıdaki malzemelere göre değiştirebilmektedir. Elektriksel iletkenlikleri kristal yarıiletkenlere göre genellikle daha düşüktür. Amorf silisyum (a-Si) bu gruba örnektir. Genellikle düşük maliyetli ve büyük alanlı elektronik uygulamalar olan ince film transistörler ve güneş pilleri uygulamalarında kullanılan bir malzeme türüdür (Grundmann 2016; Neamen 2003).

1.4. Yarıiletkenlerde Doğrudan ve Dolaylı Bant Geçişleri

Yarıiletken bir malzemenin enerji bant aralığını belirlemek için soğurma spektrumu kullanılmaktadır. Bir yarıiletkenin üzerine ışık düştüğünde değerlik bandında bulunan elektronlar, malzeme üzerine gelen ışığın frekansı v olan bir fotonunu soğurarak iletkenlik bandına

geçmektedir. Bu geçişte yalnızca foton enerjisi *hv*, yasak enerji bant aralığından daha büyük veya ona eşit olduğunda gerçekleşebilir. Bu olaya temel soğurma denir ve ölçülen soğurma spektrumu ile malzemenin enerji bant aralığı ve bant tipi hakkında bilgi edinilebilir. Bu soğurma olayı, bant yapısına bağlı olarak doğrudan bant geçişli ve dolaylı bant geçişli soğurma olmak üzere iki şekilde gerçekleşir (Altındemir 2016; Erken 2015; Yılmaz 2025).



Şekil 1.5. (a) Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası optik geçişler ve (b) Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende bantlar arası optik geçişler (Yılmaz 2025).

Doğrudan geçişlerde fotonun enerjisi elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi için yeterlidir. Bir yarıiletkende iletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k} = 0$) . Bu tip bir malzemede, yani yarıiletkenlerde, foton enerjisi ile değerlik bandında bulunan bir elektronun enerji kazanarak doğrudan iletkenlik bandına geçmesi, doğrudan bant geçişi olarak adlandırılır. Doğrudan bant geçişinde, elektron, momentumunda önemli bir değişiklik olmadan (yani kristal içindeki dalga vektörü aynı kalacak şekilde) yasak enerji aralığını aşar ve iletim bandına ulaşır. Doğrudan bant geçişine sahip malzemeler, yasak enerji bant aralığından daha düşük enerjili fotonları soğurmaz (Natsume and Sakata 2000; Özaslan 2016). Doğrudan bant geçişine sahip yarıiletkenler fotonlarla kolayca etkileşebilir ve optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Dolaylı bant geçişleri, kristal yapıya sahip yarıiletkenlerde görülen bir elektronik geçiş türüdür. Dolaylı geçişte, bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilmesi için hem bir fotonun hem de bir fononun enerjisinden yararlanması gerekmektedir. Bir yarıiletkende değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu enerji-momentum uzayında farklı $\vec{k}$ değerlerine sahip olursa ($\Delta\vec{k} \neq 0$), bu bantlar arasında meydana gelen geçişler dolaylı bant geçişleri olarak adlandırılır. Bu geçişlerde hem enerji hem de momentum korunmalıdır. Dolaylı bant geçişlerinde enerji korunur; ancak momentumun korunabilmesi için bir fononun yayılması (emisyonu) veya soğurulması

gereklidir. Bu süreç, doğrudan geçişlere göre daha yavaş ilerlediğinden, genellikle daha zayıf bir optik soğurma katsayısı gösterebilir. Bu yüzden dolaylı bant aralığına sahip malzemeler genelde düşük verimli ışık yayıcılar (örneğin Si) olarak bilinirken, doğrudan bant aralıklı malzemeler (örneğin GaAs) daha güçlü ışık emisyonu göstermektedir (Altındemir 2016; Erken 2015; Sun 2022; Yılmaz 2025).

1.5. Yarıiletkenlerde İletkenlik, Özdirenç ve Hareketlilik

Elektrik alan altında bulunan bir yarıiletken malzeme içerisinde elektronlar ve delikler, elektrik alanın etkisiyle sürüklenerek hareket eder. Bu harekete bağlı olarak sürüklenme akım yoğunlukları oluşur. Elektronlar negatif yük taşıyıcıları, delikler ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bundan dolayı, her iki taşıyıcının sürüklenme akımına katkısı ayrı ayrı hesaplanır.

Elektronlar negatif yük taşıdıkları için, elektrik alan yönünün tersine hareket ederler. Elektronların sürüklenme akım yoğunluğu (J_n) şu şekilde ifade edilir:

$$J_n = e\, n\, v_n \tag{1.1}$$

Delikler pozitif yük taşıyıcıları olarak kabul edilir ve elektrik alan yönünde hareket ederler. Deliklerin sürüklenme akım yoğunluğu (J_p) ise şu şekilde ifade edilir:

$$J_p = e\, p\, v_p \tag{1.2}$$

Burada: e; elektron yükü ($1{,}6 \times 10^{-19}\, C$) , v_n; elektronların sürüklenme hızı (cm^2/Vs), v_p; deliklerin sürülenme hızı (cm^2/Vs), n; serbest elektron yoğunluğu (cm^{-3}) ve p; deliklerin yoğunuğunu (cm^{-3}) vermektedir. Yarıiletkenden geçen toplam akım yoğunluğu, hem elektron hem de delik katkılarının toplamı olacağından şu şekilde ifade edilir:

$$J = e\,(n\ v_n + p\ v_p) \tag{1.3}$$

Birim elektrik alan başına geçen akım yoğunluğu olarak bilinen iletkenliği bulmak için (1.3) eşitliğinin her iki tarafı elektrik alan şiddeti *E*'ye bölünürse şu denklem elde edilir:

$$\sigma = \frac{J}{E} = e\,(n.\frac{v_n}{E} + p.\frac{v_p}{E}) \tag{1.4}$$

Burada v_n/E ile v_p/E terimleri birim alan başına sürüklenme hızını gösterir ve elektron ile delik (μ_n ve μ_p) hareketliliğini tanımlar. Eşitlik;

$$\sigma = e\,(p\,\mu_n + p\,\mu_p) \tag{1.5}$$

Özdirenç iletkenliğin tersi olduğundan, özdirenç ise şu şekilde ifade edilir:

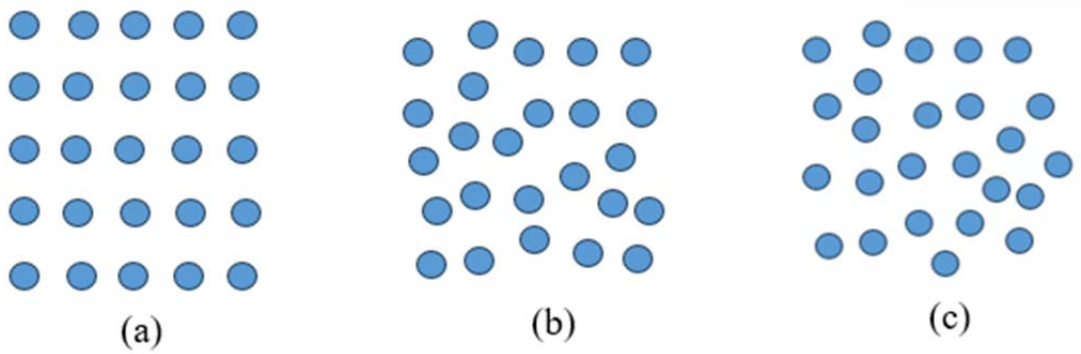
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e\,(n\ \mu_n + p\,\mu_p)} \tag{1.6}$$

(Pierret 1996; Sze and Ng 2007).

1.6. Katıların Sınıflandırılması

Katıların sınıflandırılması; atomik düzene, bağlanma enerjisine, fiziksel ve kimyasal özelliklere, kristal yapının geometrik özelliklerine dayandırılabilir. Bir maddeyi fazına göre yani atomların dizilişlerine göre; katı, sıvı, gaz ve plazma gibi sınıflandırabiliriz. Elektriksel iletkenliklerine göre; yalıtkan, yarıiletken ve iletken olarak da yapılabilir.

Katı malzemeler, atomlar veya iyonların oluşturduğu düzene göre de sınıflandırılır. Atomlar ve moleküller, kovalent, iyonik veya metalik bağlarla birbirine bağlanır. Eğer atomların dizilişi periyodikse, malzeme kristal yapıya sahip kabul edilir. Katılar, tek bir kristal (kristal yapı), birçok küçük kristalin bir araya geldiği yapılar (polikristal/moleküler yapı) veya periyodik olmayan yapılar (amorf yapı) olabilir (Nyborg 2017). Katıların önemli elektronik özellikleri, genellikle kristallerde daha iyi belirginleşir. Bu nedenle, en önemli yarıiletkenlerin özellikleri, malzemenin kristal yapısına bağlıdır, çünkü elektronlar, düzenli ve periyodik atomik dizilime sahip numunelere kısa dalga boylu bileşenlerle tepki verir. Kristal yapısı olmayan malzemeler, özellikle camlar, optik yayılma açısından önemlidir çünkü ışık dalgalarının dalgaboyu elektronlardan daha uzundur ve bu durumda düzenin ortalama hali gözlemlenir (Kittel 2005).



Şekil 1.6. Atomların Diziliş Biçimleri, a) Kristal Yapı b) Polikristal Yapı c) Amorf Yapı

1.6.1. Katıların Kristal Yapısı ve Birim Örgüsü

Kristaller, belirli bir yerleşim düzeni içinde sıralanan atomların, bu düzenin üç boyutlu bir şekilde tekrar etmesiyle oluşur. 18. yüzyıldan sonra birçok çalışma yapılmış olsa da kristal yapısının tam olarak anlaşılması, ancak 1912'de Max von Laue'nin X-ışınlarının kristallerde kırınıma uğradığını keşfetmesiyle mümkün olabilmiştir. Sonrasında Sir Laurence Bragg, X-ışınları yardımıyla ilk kez kaya tuzu kristalinin yapısını inceleyerek, kristalin atomik yapısına dair önemli bir adım atmıştır. Böylece, kristali oluşturan en küçük yapı birimi olan "birim hücre" ve bu birimin uzayda nasıl yayılarak kristali oluşturduğuna dair anlayış gelişmeye başlamıştır. Başlangıçta X-ışınları ile başlatılan bu araştırmalar, daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmalarıyla devam etmiştir. Bu sayede minerallerin, metallerin, fiberlerin ve plastik gibi maddelerin atomik yapıları ortaya çıkarılmıştır (Durlu 1992).

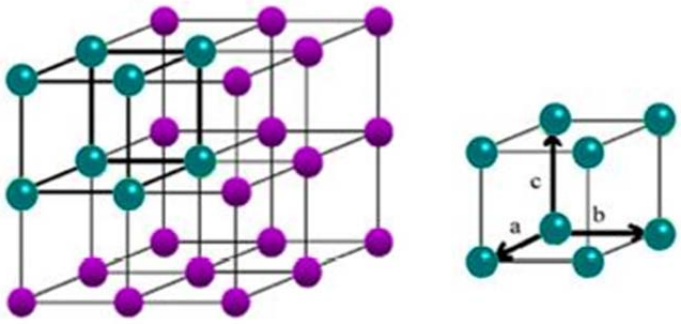
Atomların dizilme şekline bağlı olarak, atomik düzenlemenin simetrisi, farklı kristal yapıların sınıflandırılmasında temel bir rol oynar. Bu simetri, kristalin elastik ve elektronik özellikleri gibi fiziksel özellikleri hakkında önemli ve temel sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, simetrik düzlemlerin varlığı, minerallerin kristal yapısı ve bölünme davranışlarından açıkça görülebilir (Grundmann 2016). Katı bir maddeyi oluşturan atomlar, üç boyutlu ve düzenli bir yapıda sıralanmışsa, buna kristal yapı veya kristal kafesi denir. Bir malzemenin kristal yapısı, atomların kafeste nasıl dizildiği, kafesin boyutu ve şekli gibi faktörlere bağlı olarak belirlenir (Sun 2022). İdeal bir kristal, aynı atom gruplarının sonsuz bir şekilde tekrarı ile oluşmaktadır. Tüm kristallerin yapısı, uzayda her noktası aynı çevreye sahip noktalar dizisi olarak ifade edilen örgü ile tanımlanabilir. Bir bazı temsil etmek için kullanılan geometrik noktalara örgü noktası denilir. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atom veya atom grubuna baz denir ve bu grubun bağlı olduğu matematiksel noktalar kümesine ise kafes denir. Baz ve kafesin birleştirilmesi, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi son kristal yapıyı oluşturur. *a, b* ve *c* vektörleri tarafından yayılan paralel yüzün içine alınan hacim şekil 1.7'de gösterildiği gibi, temel hücre olarak adlandırılır. İlkel temel hücre, mümkün olan en küçük hacme sahip bir birim hücredir. Her ilkel temel hücrede tam olarak bir kafes noktası vardır (Grundmann 2016; Kittel 2005).

Kristal örgü türleri ikiye ayrılır; eğer örgüyü oluşturan tüm atomlar aynı cinsten ise yani tüm örgü noktaları eşdeğer ise bu örgüye Bravais örgüsü, eğer birden fazla türde ise yani tüm örgü noktaları eşdeğer değilse Bravais olmayan örgü denir (Akat 2010). Bir kristal, aynı yapı taşlarının (yarı) sonsuz periyodik tekrarı ile oluşturulur. Üç boyutlu kafes (Bravais kafesi), *a*, *b* ve *c* gibi üç öteleme vektörü tarafından oluşturulur; bu şekilde, kristaldeki atomların düzeni, herhangi bir *r* noktasından bakıldığında, *a* vektörlerinin tam katları ile öteleme yapılmış her *r* noktasından bakıldığında aynı şekilde görünür (Kittel 2005).

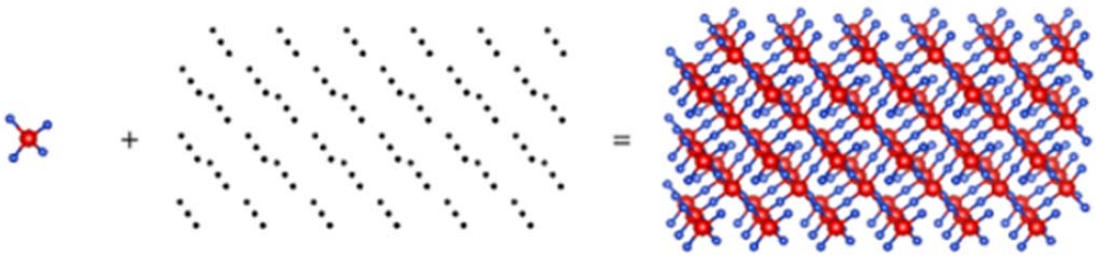
Örgü öteleme vektörleri kullanılarak, atom grupları arasındaki birbirinin aynı olan uzaklıkları *a*, *b*, *c* olarak tanımladığımızda, basit kristaldeki herhangi bir örgü noktasının yeri, örgü vektörü olan *R* ile hesaplanabilir ve şu şekilde ifade edilir:

$$R = n_1 a + n_2 b + n_3 c \tag{1.7}$$

Burada n_1, n_2 ve n_3 rastgele tam sayılardır. Tüm n_1, n_2 ve n_3 için bu denklem ile tanımlanan *r* noktaları kümesi kafesi tanımlar. *a*, *b* ve *c* vektörleri kristalin referans eksenlerini oluşturur ve bu vektörler birbirlerine dik olabilecekleri gibi, aralarında birbirinden farklı açılar da bulunabilir.



Şekil 1.7. Kristal Örgü ve Birim Hücre



Şekil 1.8. Kristal Yapı = Kafes + Baz

1.6.2. Örgü Çeşitleri

a, *b* ve *c* vektörlerinin birbirine eşit veya eşit olmama durumları ile aralarındaki açılar düşünülürse birbirinden farklı değişik şekil ortaya çıkar ve belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyarlar. Örgü kavramını ilk belirleyen Bravais olduğu için, bu değişik örgü çeşidine Bravais örgüleri ismi verilmiştir. İki boyutta (2D) ve üç boyutta (3D) Bravais kafesleri mevcuttur. Sonsuz sayıda farklı kristal yapı olmasına karşın, Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi yalnızca 7 farklı kristal

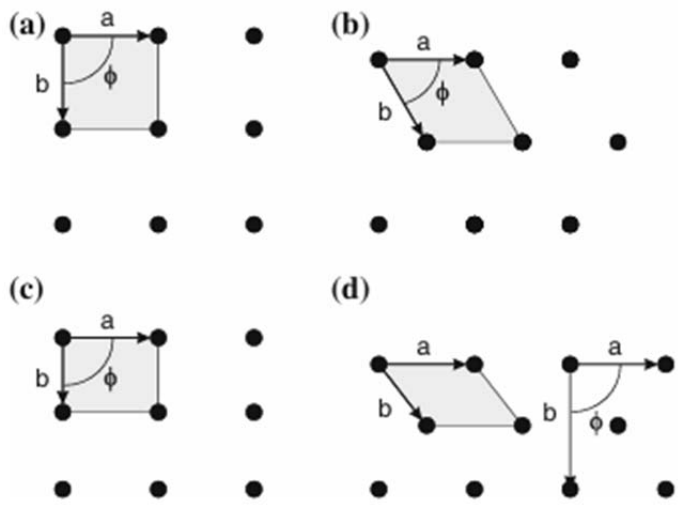
sistem vardır ve bunlar kendi arasında atomların yerleşim yerine göre 14 farklı örgü şekli oluştururlar (Durlu 1992).

İki boyutta (2D) beş farklı Bravais kafes tipi vardır, eğik kafes ve Şekil 1.9'da gösterilen dört özel kafes. Bunlar yüzeylerdeki simetrilerin tanımlanması için çok önemlidir. 2D Bravais kafesleri kare, altıgen, dikdörtgen ve ortalanmış dikdörtgen kafestir. İki boyutlu bir kafes, a, b ve a ile b arasındaki açı ϕ ile belirtilir.

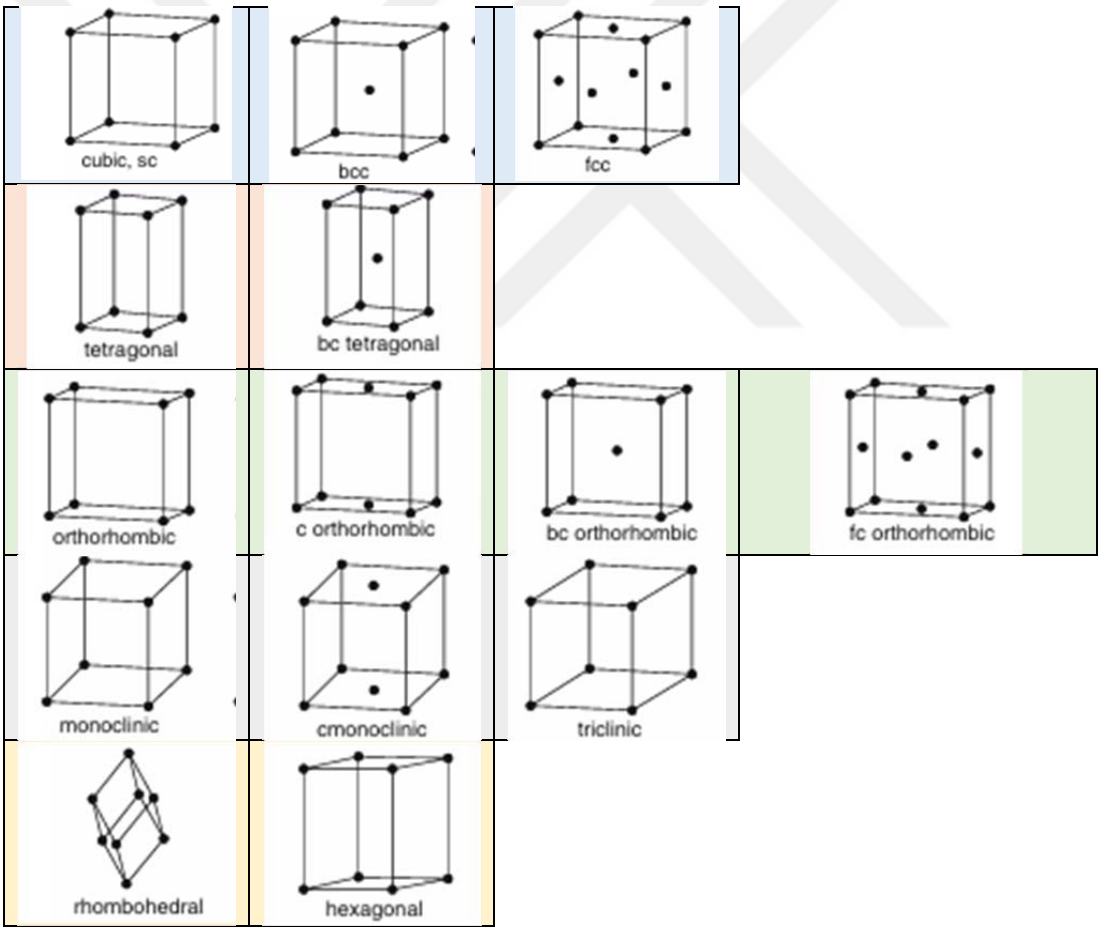
Üç boyutta (3D), nokta simetri grupları, yedi kristal sınıfına ayrılan on dört adet 3D Bravais kafesi ile gösterilir. Bu sınıflar, kafes boyunca uzanan vektörlerin uzunlukları ve karşılıklı açıları için koşullar tarafından ayırt edilir (Şekil 1.10). Bunlar, kolaylık sağlamak için triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, hekzagonal ve rombohedral olmak üzere yedi hücre tipine göre sınıflandırılan sistemlere ayrılmıştır. Kübik sistemde üç kafes vardır: basit kübik (sc) kafes, hacim merkezli kübik (bcc) kafes ve yüzey merkezli kübik (fcc) kafes ve bunlar geleneksel hücre olarak tanımlanabilirler. Bunlardan sadece basit kübik ilkel bir hücredir. Genellikle, ilkel olmayan bir hücrenin, ilkel bir hücreye göre nokta simetrisi işlemleriyle daha belirgin bir ilişkisi vardır (Grundmann 2016; Kittel 2005). İlkel hücreler tanım gereği yalnızca bir kafes noktası içermektedir, ancak geleneksel bcc hücresi iki kafes noktası içerir ve fcc hücresi dört kafes noktası içermektedir.

Çizelge 1.1. Üç Boyutta (3D) Kristal Sistemler

Sistem	**Kafes Sayısı**	**Eksenler ve Açılar**
Triklinik	1	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$
Ortorombik	4	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Kübik	3	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Hekzagonal	1	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$
Rombohedral	1	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



Şekil 1.9. İki boyutlu (2D) Örgü Tipi (Grundmann 2016).

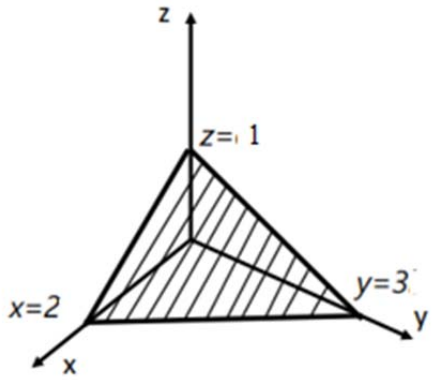


Şekil 1.10. 3D 14 Farklı Kristal Kafes (Bravais Kafesi) (Grundmann 2016).

1.6.3. Kristal Düzlem ve Miller İndisleri

Bir kristal kafes içinde, eşit aralıklı paralel düzlem kümeleri tanımlanabilir. Bir kümenin her düzlemindeki kafes noktalarının yoğunluğu aynıdır ve tüm kafes noktaları her bir düzlem kümesinde bulunur. Kristal düzlemler, bir kristalin içindeki atomların düzeninin bir yansımasıdır. Bu düzlemler, kristalin yapısını tanımlamada ve özelliklerini anlamada kritik bir rol oynar. Kristal düzlemleri genellikle Miller indisleriyle ifade edilir. Bunlar, orijine en yakın olan düzlem tarafından kristal eksenler üzerinde yapılan kesişmelerden türetilir. Miller indisleri, bir düzlemin kristalin üç ana ekseniyle yaptığı kesişim noktalarını belirten bir sistemdir yani doğrudan kafes içindeki eksen kesişimlerinin karşılıklı değerleridir. Miller İndisleri (hkl), üç boyutlu bir kafes içindeki bir kafes düzlemleri kümesi için, orijine en yakın olan bir kristal düzlemi, genellikle üç sayı ile tanımlanır: h, k ve l. Bu sayılar, sırasıyla *x*, *y* ve *z* eksenleriyle olan ilişkileri belirtir. Verilen bir düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları yerine, bu noktaların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak miller indisleri tanımlanır. İndisler, düzlemin eksenlere paralelliklerini ve kesişim noktalarını gösteren ters değerlerdir. Örneğin, (hkl) düzlemi, *x*, *y* ve *z* eksenleriyle sırasıyla 1 / h, 1 / k ve 1 / l mesafelerde kesişir. Buradaki sayılar ilkel bir birim hücreyi tanımlıyorsa, Miller indekslerinin ortak bir çarpanı olmadığı ifade edilebilir. (Ashcroft, N. W. and Mermin 1976; Frank and Kasper 1958; Hook; and Edgar 1974) .

Miller indisleri yönleri ve düzlemleri belirlemek için kullanılır. Bu yönler ve düzlemler örgülerde veya kristallerde ortaya çıkar. İndislerin sayısı, örgü veya kristalin boyutu ile uyum içinde olmalıdır. Üçlü tamsayılar (hkl), doğrudan kafes içindeki eksen kesişimlerinin karşılıklı değerleri, yani Miller indisleridir. Bir örnek Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Miller İndisleri Sistemi

Düzlemler, parantez içinde (hkl) olarak gösterilir. Normal yön (dışa doğru) ise [hkl] (köşeli parantez) ile belirtilir. Bir örgüde, birim hücre dönme simetrisine sahipse, bu simetriden dolayı, örgüde birbirine paralel olmayan birçok düzlem fiziksel ve kristalografik olarak eşdeğer hale gelir. Bir dizi eşdeğer düzlem, süslü parantezler {hkl} içinde ifade edilir. Örneğin: Kübik kristalin (100),

(010), (001), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0), (00$\bar{1}$) düzlemleri farklı yönelimlere sahip olmasına rağmen, kristalografik olarak düzlemleri eşdeğerdir. Ve şöyle ifade edilir {100}; yani (100) düzleminin ailesi olur (W.H. Miller and M.A. 1895).

Kafes düzlemlerinin mesafesi $d = 2\pi / |G|$ kübik, tetragonal ve hekzagonal kristaller için Miller indeksleri ile ifade edilebilir (Burada G karşılıklı kafes vektörünü ifade eder). Kübik, tetragonal ve hekzagonal kristal sistemlerinde (özellikle yüzey merkezli kübik (fcc), hacim merkezli kübik (bcc) veya basit kübik (sc) düzlemler arasındaki aralık d, düzlemi tanımlayan Miller indisleri (hkl) ve kafes parametresi a arasındaki ilişkiyi veren eşitlikler verilmiştir. Kübik için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{1.8}$$

Tetragonal için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1.9}$$

Hekzagonal için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{1.10}$$

olarak ifade edilir (Altındemir 2016; Grundmann 2016).

Bu çalışmanın temel amacı, farklı bakır öncül tuzları [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür)] kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) alttabanlar üzerinde 60 ^oC'de Elektrokimyasal depolama (Electrochemical Deposition, ECD) ile Cu_2O [bakır (I) oksit] ince filmlerin depolanmasıdır. Bu filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin detaylı olarak incelenip karşılaştırılması amaçlanmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, farklı bakır oksit ve $CuAlO_2$ filmleri, sadece Cu_2O tozlarından veya Cu_2O ve Al_2O_3 tozlarının karışımlarından oluşan gevşek paketlenmiş tozlar kullanılarak, darbeli magnetron püskürtme yöntemiyle, özel olarak tasarlanmış bir cihazda depolanmıştır. Kaplamalar, değişen kısmi oksijen basınçlarında depolanmış ve daha sonra atmosferik basınçta tavlanmıştır. Optik, elektriksel ve yapısal özellikler, UV-vis spektrofotometresi, dört noktalı prob, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı gibi çeşitli yöntemler kullanılarak analiz edilmiştir. Filmlerin analizi, depolama sırasındaki oksijen kısmi basıncına ve depolama sonrası tavlama koşullarına bağlı olarak kristalin Cu_2O ve CuO yapılarının üretilebileceğini göstermiştir. Depolanan Cu_2O filmlerinin, görünür bölgede %95'e varan iletim ile çok yüksek bir optik geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Karşılaştırıldığında IR aralığında daha fazla geçirgenlik göstermiştir. Geçirgenlik ve yansıma ölçümlerinden elde edilen optik bant aralıkları Cu_2O ve CuO için sırasıyla 2,44 ve 1,78 eV' dir. CuO kaplamalar için 0,24 Ωcm kadar düşük elektriksel direnç ölçümleri kaydedilmiştir ve bu filmlerin geçirgenliği, artan oksijen akış hızı ile artma eğilimindeydi ve 20 nm'lik bir film kalınlığında maksimum %85 değerine kadar gözlemlenmiştir. Filmlerin atmosferik koşullar altında tavlanması, 600 nm dalgaboyunda %95'lik bir tepe değerine kadar geçirgenliği daha da arttırdığı bulunmuştur. Dolaylı bant aralığının, depolanan $CuAlO_2$ filmleri için 1,6 eV olduğu tahmin edildi ve elektriksel direnç değerleri $5-10$ Ωcm mertebesinde ifade edilmiştir. $CuAlO_2$ kaplamalarının da kristal olduğu, optik ve elektriksel özelliklerin yine depolama ve tavlama koşullarına bağlı olduğu bulunmıştur (Alkoy and Kelly 2005).

Tek fazlı bakır oksit (Cu_2O ve CuO) ince filmleri, Si (100) malzemesi üzerinde darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada, alttaban sıcaklığının ve oksijen basıncının bakır oksit filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filmlerin optik ve yapısal özellikleri X-ışını kırınım (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve çeşitli optik analizler kullanılarak değerlendirilmiştir. XRD analizleri, oksijen basıncının arttırılmasıyla filmlerin yapısının Cu_2O'dan CuO fazına dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca, (200) ve (111) yönlerinde tercih edilen Cu_2O filmleri, alttaban sıcaklığı değiştirildiğinde değiştirilebileceği gözlemlenmiştir. Cu_2O ve CuO filmlerinin oluşumu, FTIR spektroskopisi ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. XRD ve FTIR sonuçları, tek fazlı Cu_2O ve CuO filmlerinin oksijen basıncıyla ayarlanabileceğini ortaya koymuştur. Cu_2O filmleri için yapılan XPS analizleri, yüzeyde CuO'nun varlığını göstermektedir. Ek olarak, Cu_2O ve CuO filmlerinin optik boşlukları, geçirgenlik ve yansıma spektrumlarıyla belirlenmiştir (Chen et al. 2009).

Cu_2O ince filmler, aktive edilmiş reaktif buharlaştırma yöntemi (ARE) kullanılarak sentezlenmiştir. ARE tekniği, düşük kaplama yüzey sıcaklıklarında (30–200 ^{o}C) nano kristalin CuO

ince filmlerinin depolanması için kullanılmıştır. Bu filmlerin yapısal ve optik karakterizasyonu; X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. XRD analizleri, oda sıcaklığında (30 ^{o}C) biriktirilen filmlerin baskın olarak Cu_2O kübik fazına sahip olduğunu, 150–200 ^{o}C'de biriktirilenlerin ise tamamen CuO kübik fazına dönüştüğünü göstermektedir. FTIR çalışmaları da bu bulguları desteklemektedir. Kristalit boyutu, oksijen akış hızı ve alttaban sıcaklığı değiştirilerek 4,9 nm ile 9,0 nm arasında kontrol edilmiştir. Optik analizler, bu filmlerin nano kristalit boyutu ve stokiyometrisi ile doğrudan izin verilen bir geçiş sergilediğini ve optik soğurma kenarında yığın değerinden (2,0 eV) 0,6 eV'lik bir kayma meydana geldiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, nano kristal ince film formundaki CuO'nun kübik fazının daha kararlı olduğunu ve bu nedenle düşük alttaban sıcaklıklarında Cu_2O fazına sahip filmlerin sentezlenmesinin daha kolay hale geldiğini göstermektedir (Balamurugan and Mehta 2001).

Cu_2O ince filmleri, saf bakır hedef kullanılarak argon ve oksijen gaz karışımı içinde reaktif doğru akım magnetron püskürtme yöntemiyle kuvars alttabanlar üzerine depolanmıştır. Oksijenin kısmi basıncı ve gaz akış hızının, depolanan filmlerin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filmlerin XRD, SEM, AFM ve optik özellikleri analiz edilmiştir. Cu_2O filmlerinin, 600 nm'nin altındaki görünür spektrumda oldukça yüksek optik soğurma sergilediği ve görünür ışık altında fotokatalitik reaktivite gösterdiği belirlenmiştir. Oksijen kısmi basıncındaki değişimler, farklı mikro yapılarla Cu_2O, Cu_4O_3 ve CuO'nun oluşumuna yol açtığı gözlemlendi. Depolanan Cu_2O ince filmleri, görünür bölgede oldukça yüksek bir soğurma göstererek, görünür ışıkla tetiklenen fotokatalitik aktiviteyi desteklediği ifade edilmiştir (Zhu et al. 2009).

Çelik yüzeyine ince Cu_2O tabakalarının ekonomik bir şekilde depolanması için ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) yöntemi kullanılmıştır. Bu süreçte, alkali banyosundaki Cu^{+} iyonlarının OH^{-} iyonlarına olan mol oranı değiştirilerek malzeme özelliklerindeki değişiklikler incelenmiştir. Oluşan filmler, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), fotolüminesans (PL) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-vis spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiştir. XPS analizleri, Cu 2p piklerinin bağlanma enerjilerindeki artışın, Cu^{+}/OH^{-} mol oranının 1/10 ile 1/15 arasında olduğu durumlarda uygun bakır boşluk konsantrasyonunun elde edilebileceğini göstermiştir. SEM görüntüleri, bu oranlarla kaplanmış Cu_2O ince filmlerin yoğun ve homojen bir mikro yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır. PL spektroskopisinde, Cu boşluklarına bağlı düşük enerji pikleri (1,2–1,4 eV) ile 580 nm'deki tepe noktasının en güçlü mutlak yoğunluk değerlerine, Cu^{+}/OH^{-} mol oranının 1/15 olduğu ince filmde rastlanmıştır. UV-görünür spektroskopi analizlerinde eğrilerin kademeli olarak azalması, Cu_2O filmlerinin bant aralığının büyük ölçüde tuzak durumlarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir. Alkali banyonun rolü, çok yüksek oranlarda (1/15'in ötesinde) ciddi kafes bozulmalarına yol açarak film

özelliklerini olumsuz etkileyebileceği, ancak optimum bakır boşluğu seviyeleriyle stabil bir yapı elde edilebileceği bağlamında açıklanmıştır. Bu yaklaşım, Cu_2O ince katmanlarının yüzey reaktivitesini parçalamanın etkili bir yolunu sunmaktadır. Geliştirilen yöntem, geniş alanlı cihaz entegrasyonları için potansiyel taşıyarak çeşitli elektriksel ve mekanik uygulamalara katkı sağlamıştır (Chowdhury et al. 2014).

Cu_2O ince filmler, iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) yöntemi kullanılarak 70 ^oC'de cam alttaban üzerine depolanmıştır. Daha sonra, film 100 ^oC, 300 ^oC ve 500 ^oC'de hava atmosferinde bir saat boyunca tavlanarak, tavlama sıcaklığının fiziksel özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. 300 ^oC'de tavlama işlemi sonucunda filmin %97,73 oranında tenorit (CuO) ve %2,27 oranında kuprit (Cu_2O) fazlarına sahip olduğu, 500 ^oC'de tavlanmasıyla ise bu oranların %99 tenorit ve %1 kuprit şeklinde değiştiği belirlenmiştir. Cu_2O'dan CuO 'ya faz geçişinin, yaklaşık 300 ^oC'de gerçekleştiği belirlenmiştir. Enerji bandı aralığı (E_g), tavlama sıcaklığının artmasıyla 2,57 eV'den 1,91 eV'ye düşmüştür. Hall ölçümleri, filmin p-tipi iletkenlik sergilediğini göstermiştir. 70 ^oC'de depolanan ve 100 ^oC'de tavlanan Cu_2O'nun özdirenci (ρ) sırasıyla $6{,}12 \times 10^4$ Ωcm ve $7{,}44 \times 10^3$ Ωcm olarak hesaplanmıştır. 300 ^oC ve 500 ^oC'de tavlama işlemi sonrası CuO fazının oluştuğu durumda, özdirenç değerleri sırasıyla $8{,}23 \times 10^3$ Ωcm ve $5{,}11 \times 10^2$ Ωcm olarak belirlenmiştir. Optik iletim ölçümlerine göre, 70 ^oC'de 40 daldırma döngüsü ile elde edilen bakır oksit ince filmin 550 nm dalgaboyundaki iletim değeri %37 olarak tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla bu değer sırasıyla 100 ^oC'de %33, 300 ^oC'de %23 ve 500 ^oC'de %2'ye kadar düşmüştür. 550 nm dalgaboyunda, filmin başlangıçtaki kırılma indisi 70 ^oC'de 2,95 olarak ölçülürken, tavlama sıcaklıklarının artmasıyla bu değer sırasıyla 100 ^oC'de 3,10, 300 ^oC'de 3,85 ve 500 ^oC'de 11'e yükselmiştir. FE-SEM görüntüleri, tavlama işlemiyle birlikte parçacık kümelerinin arttığını, parçacıklar arasındaki boşlukların azaldığını ve filmin genelinde daha homojen bir dağılımın sağlandığını ortaya koymuşlardır (Ozaslan et al. 2020).

Bu çalışmada, TiO_2/Cu_2O hetero eklem güneş pilleri, iki düşük maliyetli kimyasal teknik kullanılarak üretildi. TiO_2 ince filmler, TiO_2 sol çözeltisi kullanılarak elektroforetik depolama yöntemiyle (EPD) hazırlanmıştır. Yaklaşık 0,5 μm kalınlığında bir film, 1 saniyelik bir depolama süresiyle elde edilmiştir. Cu_2O ince filmler ise, pH'ı 12,5 olarak ayarlanmış sulu $CuSO_4$ çözeltisi kullanılarak elektrokimyasal depolama yöntemiyle üretilmiştir. Hetero eklem güneş pilleri, önce indiyum kalay oksit (ITO) cam alttaban üzerine TiO_2'nin depolanması, ardından Cu_2O'nun TiO_2 üzerine depolanmasıyla oluşturuldu. Hücreler hava atmosferinde tavlandı ve 120 ^oC'de tavlama işlemi sonrası yaklaşık %0,1 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri için XRD ve SEM kullanılmıştır. Ayrıca PEC ölçümü, optik iletim, fotovoltaik özellikler ve I-V özellikleri de incelenmiştir (Ichimura and Kato 2013).

Nanoyapılı bakır oksit filmler, bakır (II) asetat [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$]'nun etanol çözeltilerinde sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmler, oda sıcaklığında havada daldırma kaplama

yöntemiyle oluşturuldu ve ardından farklı atmosfer koşullarında hava, inert (N_2) ve indirgeyici (N_2'de %4 H_2) gaz ortamlarında 100–900 ^oC sıcaklık aralığında termal tavlamaya tabi tutulmuştur. Uygulanan farklı tavlama işlemleri, çeşitli kristal fazların oluşumuna yol açmıştır. Havada gerçekleştirilen tavlama işlemi, uzun süreli ısıl işleme (5 saat) rağmen, CuO'nun (tenorit) oluşumunu sağladı ve bu faz, 900 ^oC'de bile dökme CuO'nun ayrışma sıcaklığına (1030 ^oC) yakın bir stabilite göstermiştir. CuO kristalitlerinin oluşumu, inert atmosfer (N_2) altında 2 ila 3 saat tavlanan numunelerde de gözlenmiştir. Ancak, aynı atmosferde 5 saat boyunca tavlanan örneklerde, CuO tamamen kaybolarak saf Cu_2O (kuprit) fazı elde edilmiştir. İndirgeyici koşullar altında ise aşamalı bir dönüşüm gözlemlendi: CuO, Cu_2O ve sonunda Cu oluşumu gerçekleştirilmiştir. 900 ^oC'de 5 saat süren işlem sonucunda, Cu (II) ve Cu (I) oksitlerin yanı sıra metalik bakırın bir arada bulunduğu bir yapı ortaya çıkmıştır. Isıl işlem sürecinde oksit kaplamaların evrimi; X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışını uyarılmış Auger elektron spektroskopisi (XAES) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Tavlama koşullarına bağlı olarak farklı kristal fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Film bileşimi hem sıcaklığa hem de atmosfer koşullarına bağlı olarak tek fazlı veya çok fazlı yapı gösterecek şekilde değişmiştir. Tüm tavlama koşullarından bağımsız olarak, elde edilen filmler nanoyapılı olup, ortalama kristalit boyutu 20 nm'nin altında kalmıştır. Bu sonuçlar, belirlenen koşullarda çekirdeklenmenin kristalit büyümesine göre baskın olduğunu ve uygun işleme parametrelerinin seçilmesiyle film bileşimi ve kristalit boyutunun kontrol edilebileceğini ortaya koymaktadır (Armelao et al. 2003).

8−100 nm arasındaki boyutlara sahip tek fazlı Cu_2O nanopartiküllerinin sentezlenmesi için aktive edilmiş reaktif buharlaştırma yöntemi (ARE) kullanılmıştır. X-ışını kırınım spektrumları, yalnızca tek bir Cu_2O fazının varlığını açıkça göstermektedir. Ayrıntılı X-ışını fotoelektron spektroskopisi çalışmaları, parçacık boyutunun küçülmesiyle Cu_2O sisteminin iyonikliğinde bir artış olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, Cu_2O nanopartiküllerinin, CuO yapısına sahip bir yüzey tabakasıyla kaplı olduğu belirlenmiştir. CuO yüzey tabakasının oluşumu, simetrik kübik Cu_2O fazının daha büyük nanopartikül boyutlarında stabilizasyonunu sağladığı şeklinde yorumlanmaktadır. X-ışını fotoelektron spektrumlarının derinlik profili analizi ve ek baskılama işlemleri, Cu_2O nanopartiküllerinin yaklaşık 1,6 nm kalınlığında bir CuO yüzey tabakası ile kaplandığını göstermektedir. Bu çalışma, kübik Cu_2O nano fazının stabilizasyonunun, yüzeyde oluşan CuO tabakası ile güçlendirildiğini açıkça ortaya koymaktadır (Balamurugan et al. 2001).

Polikristal bakır oksit ince filmler, atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme (APCVD) yöntemi kullanılarak 280 ^oC'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında hazırlanmıştır. Kaynak malzemeler olarak bakır dipivaloilmetanat ve oksijen kullanılmıştır. Elde edilen teknik veriler, Cu_2O ve CuO olmak üzere iki farklı film türünün üretildiğini ve bu filmlerin güneş-termal dönüşüm performansları ile (α_s), (ε) ve seçicilik değerlerini ortaya koyduğunu göstermektedir. Üretilen filmler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),

X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) gibi analizler ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, filmlerin güneş termal dönüşüm performansı da değerlendirilmiştir. Sonuçlar, iyi kristalize CuO filmlerinin, optik olarak anizotropik monoklinik yapıları boyunca ışığın saçılması nedeniyle daha düşük kızılötesi geçirgenliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Qamar-Kane et al. 2011).

Bakır (I) oksit (Cu_2O) ince filmler, 60 ^oC'de sodyum tiyosülfat ilavesiyle sulu bakır asetat çözeltilerinden, ITO kaplı cam alttabanlar üzerine elektrokimyasal yöntemi ile depolanmıştır. Sodyum tiyosülfatın Cu_2O filmlerinin elektrokimyasal birikimi üzerindeki etkileri, döngüsel voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Sodyum tiyosülfat ilavesinin, Cu_2O ince filmlerin elektrokimyasal reaksiyon kinetiği, kristalliği ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sentezlenen filmler X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik, foto elektrokimyasal ve elektriksel ölçümler ile karakterize edilmiştir. XRD analizleri, sentezlenen Cu_2O filmlerinin (200) düzlemi boyunca belirgin bir tercihli yönelimi ve $a = b = c = 0{,}425$ nm kafes sabitlerine sahip saf kübik bir faza sahip olduğunu ve kristalit boyutunun 23,22 nm olarak tahmin edildiğini göstermektedir. FTIR sonuçları, 634 cm^{-1}'de Cu_2O varlığını doğrulamaktadır. SEM görüntüleri, filmlerin daha iyi kompaktlık ve küresel şekilli bir bileşim sergilediğini ortaya koymuştur. Cu_2O filmlerinin optik özellikleri, görünür ışık bölgesinde %80'in üzerinde yüksek optik iletim ve 10^4 cm^{-1} mertebesinde yüksek absorpsiyon katsayısı göstermektedir. Optik enerji bant aralığı 2,103 eV olarak hesaplanmıştır. Foto elektrokimyasal ölçümler, Hall Etkisi analizleri ile doğrulanmış olup, Cu_2O filmlerinin *n*-tipi yarıiletken iletim özelliği sergilediğini göstermektedir. Elektriksel özellikler, 61,30 Ωcm özellikli direnç, 4,94 x10^{15} cm^{-3} taşıyıcı konsantrasyonu ve 20,61 cm^2/Vs taşıyıcı hareketliliği değerlerini ortaya koymuştur (Rahal et al. 2018).

Bu çalışmada, Cu_2O ve CuO ince filmlerin sol-jel spin kaplama yöntemiyle depolanması ele alınmıştır. Saf fazlı Cu_2O ve CuO ince filmler, sırasıyla nitrojen ve ortam havasında 500 ^oC'de gerçekleştirilen termal tavlama işlemiyle elde edilmiştir. Bu filmler XRD, XPS, SEM, PEC akımı ve UV-vis soğurma spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. Bu filmler, foto elektrokimyasal (PEC) hücrelerde foto katot olarak başarıyla kullanılmış ve 0,05 V'da sırasıyla Cu_2O için 0,28 mA/cm^2, CuO için 0,35 mA/cm^2 fotoakım elde edilmiştir. Cu_2O' nun fotoakımı, ince bir NiO_x ko-katalizör tabakasının eklenmesiyle 0,47 mA/cm^2'ye yükseltilmiştir. Ön stabilite çalışmaları, CuO'nun, PEC su ayrımı için foto katot olarak Cu_2O 'ya kıyasla daha kararlı olabileceğini göstermektedir. Ön stabilite testleri hem Cu_2O hem de CuO'nun zamanla fotoakım kaybı ve bozulma yaşadığını, ancak CuO foto katodunun Cu_2O'ya kıyasla daha kararlı olabileceğini göstermektedir (Lim et al. 2014).

Bakır oksit ince filmler, ardışık iyonik tabakalar tarafından adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) yöntemi kullanılarak cam alttabanlar üzerine 30 döngü boyunca farklı sürelerde depolanmıştır. Bakır tiyosülfat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, katmanlar sırasıyla 15, 20, 25 ve 30 saniyelik farklı daldırma süreleriyle sentezlenmiştir. FTIR, CuO filmlerinin 484 cm^{-1},499 cm^{-1}, 511 cm^{-1} aralığında titreştiğini ortaya çıkardı ve doğruladı, ayrıca CuO'nun karakteristik titreşim modunu tanımlamıştır. X-ışını kırınımından (XRD), filmlerin kristalliği, öncü çözeltinin çekirdeklenme sürecinin artmasıyla (daldırma sayısıyla) artmıştır. Sonuç olarak, bakır oksit filmin, daldırma veya depolama süresinin artmasıyla kristalliğini geliştirdiğini göstermektedir. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), filmin yüzeyinin başlangıçta küresel taneciklerden oluştuğu bulundu. Optik bant aralığı enerjisi 1,43 eV ile 1,96 eV arasında değişmektedir. Filmler yüksek kristalliğe sahiptir ve maksimum çekirdeklenme sürecine olanak tanımaktadır. Ayrıca, ince filmlerin optik yayınım özelliklerini incelemek amacıyla oda sıcaklığında fotolüminesans spektrumu da analiz edilmiştir (Ravichandran et al. 2015).

Bu çalışmada, tek fazlı Cu_2O ve CuO ince filmleri darbeli lazer biriktirme (lazer 532 nm Nd:YAG) yöntemi (PLD) kullanılarak cam yüzeyler üzerinde depolanmıştır. Filmler, iki farklı alttaban sıcaklığında biriktirilmiş olup, alttaban sıcaklığının bakır oksit filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkisi detaylı olarak tartışılmış ve analiz edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, biriken filmlerin kristalit yapıda olduğunu göstermiştir. 300 ^oC'de hazırlanan filmler Cu_2O fazına sahip olup, (111) ve (200) kırınım pikleri gözlemlenmiştir. 500 ^oC'de hazırlanan filmler ise CuO fazına sahip olup, (111) ve (020) düzlemlerine sahiptir. Filmlerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Cu_2O ve CuO ince filmlerinin optik bant aralıkları sırasıyla 2,04 eV ve 1,35 eV olarak belirlenmiştir (Jawad, Ismail, and Yahea 2011).

Bu çalışmada, elektrokimyasal depolama yöntemiyle (ECD) üretilen Cu_2O tampon katmanlarına sahip fotovoltaik (PV) cihazlar tasarlanmış ve optimize edilmiştir. PV cihazlarının performansı üzerindeki tampon katman etkisini değerlendirmek amacıyla, *n*-Cu_2O ve *p*-Cu_2O olmak üzere iki farklı tampon katmanı kullanılmıştır. ECD yöntemiyle üretilen PV cihazları şu katmanlardan oluşmaktadır: ITO kaplı bir nano çubuk ZnO tabakası, *n*-Cu_2O veya *p*-Cu_2O tampon katmanı, *p*-Cu_2O aktif katmanı, püskürtülerek depolanan Ag üst elektrotu. Elde edilen sonuçlar, ZnO filmi ile Cu_2O tampon katmanı arasındaki ara yüzün ve tampon katman kalınlığının PV cihaz performansı açısından kritik faktörler olduğunu göstermiştir. ZnO'nun nano çubuk yapısının, *n*-Cu_2O'nun ECD işlemi sırasında pul benzeri bir morfolojiye dönüştüğü, ancak *p*-Cu_2O'nun ECD sırasında ZnO'nun morfolojisini koruduğu gözlemlenmiştir. Cu_2O tampon katmanının optimum kalınlığı belirlenerek, PV cihaz verimliliği %0,046'dan (*p*-Cu_2O/ZnO) %0,17'ye (*p*-Cu_2O/*p*-Cu_2O/ZnO) yükseltilmiştir. Bu sonuçlar, Cu_2O tampon katmanlarının üretilmesi ve PV cihazlarına

dâhil edilmesinin, cihaz performansını önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymaktadır (Liau and Tang 2022).

Bu çalışmada, flor katkılı kalay oksit (FTO) alttabanı üzerinde Cu_2O ince filmlerin elektrokimyasal depolama yöntemiyle depolanması incelenmiştir. Tavlama sıcaklıkları ve tavlama sürelerinin, pH değeri 11'de büyütülen Cu_2O ince filmlerin morfolojik, yapısal, foto elektrokimyasal (PEC) ve optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, pH 11'de büyütülen Cu_2O ince filmlerinin (111) yöneliminde tercihli bir büyüme gösterdiğini ve bu filmlerin daha yüksek fotoakım yoğunluğuna sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, Cu_2O ince filmlerinin foto elektrokimyasal özelliklerinin büyük ölçüde kristalit yapıları ve morfolojileri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Vakum ortamında 30 dakika boyunca 200 ^oC'de tavlama işlemi uygulanarak iyi bir yapı ve PEC özelliklerine sahip Cu_2O ince film elde edilmiştir. Bu koşulda tavlanan Cu_2O ince filmler, 52,5'lik en yüksek (111) / (200) XRD tepe yoğunluğu oranını ve 2,90 mA/cm^2'lik en yüksek fotoakım yoğunluğunu (0,17 V) vermektedir (Kim et al. 2014).

p-tipi bakır oksit (Cu_2O) üzerine biriktirilen 100 nm kalınlığındaki *n*-tipi titanyum dioksit (TiO_2) katmanından oluşan ince film heteroeklem foto katot geliştirilmiştir. Bakır oksit, TiO_2 folyo üzerinde elektrokimyasal depolama yöntemiyle oluşturulmuştur. 700 W/m^2'lik aydınlatma altında, 1 V sapmada 0,7 mA/cm^2'lik fotoakım ve 460 mV'lık açık devre fotovoltajı elde edilmiştir. pH'ın bir fonksiyonu olarak foto yanıt, TiO_2 filminin Cu_2O alt tabakasını korozyona karşı koruduğunu göstermiştir. Elektrotun elektrolit içerisindeki foto tepkisi, Cu_2O/TiO_2 elektrodunun *p-n* bağlantısında verimli ışık kaynaklı yük taşıyıcı üretimini ortaya koymuştur. Elektrot, suyun fotoelektrolizini gerçekleştirmek için harici bir ön gerilim gerektirse de (tek başına Cu_2O elektroduna benzer şekilde), TiO_2 filmi, Cu_2O filmini foto-korozyona karşı başarıyla koruyarak performans kaybını önlemiştir. Ayrıca, fotoelektrodun verimliliğini artırmak amacıyla bir RuO_2 karşı elektrot kullanma olasılığı da incelenmiştir. Bu sonuçlar, basit ve düşük maliyetli bir hetero yapı konfigürasyonu kullanılarak, tek başına Cu_2O'nun korozyon sınırlamalarının aşılabileceğini ve aynı zamanda fotoelektroliz için nispeten yüksek bir verimliliğin korunabileceğini ortaya koymaktadır (Siripala et al. 2003).

Bu çalışmada, sitrik asit içeren bir bakır elektrolit kullanılarak, ITO-PET alttabanı üzerinde yapısı ayarlanabilir Cu_2O parçacıklarının hazırlanmasına yönelik bir yöntem geliştirilmiştir. Küp, tetrahedral, kesik küp ve kesik oktahedral morfolojilerinden evrimleşen farklı bakır oksit (Cu_2O) mikrokristalleri, esnek indiyum kalay oksit (ITO) kaplı polietilen tereftalat (PET) alttabanlar üzerinde elektrokimyasal depolama yöntemiyle sentezlenmiştir. Farklı sürelerde (1, 2, 3 ve 4 saat) elektrokimyasal olarak çökeltilen Cu_2O filmleri, 60 ^oC sıcaklıkta ve pH 11'de 0,05 M $CuSO_4$ ve 0,05 M sitrik asit elektrolit çözeltisi ile depolanmıştır. Morfoloji evrim mekanizması, döngüsel voltametri (CV), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri kullanılarak detaylandırıldı. Filmler (111) ve (100) yönelimlerinde tercihli büyüme göstermiştir.

Sem görüntüleri incelendiğinde keskin kenarlara ve tek şekle sahip iyi tanımlanmış küpler belirgin bir şekilde görülmüştür. Optik özellikler, ultraviyole-görünür (UV-vis) spektrum ölçümleri ile incelenmiş ve elektrokimyasal depolama süresine bağlı olarak bant aralığının kuantum hapsetme etkisi nedeniyle 2,21 *e*V, 2,29 *e*V, 2,41 *e*V ve 2,43 *e*V olarak gözlemlendi (Zhai et al. 2012).

Elektrokimyasal depolama yöntemi (ECD) ile farklı akım darbe periyotları (CPP) kullanılarak hazırlanan *p*-Cu_2O ve *n*-Cu_2O filmlerinin özellikleri karakterize edilmiştir. *p* ve *n*, *p*-Cu_2O numunelerinin partikül morfolojileri, uygulanan CPP parametrelerinden ve ECD çözeltilerinin kimyasal yapısından etkilenmiştir. *p*-Cu_2O ve *n*-Cu_2O yarıiletken filmleri, sırasıyla bazik (pH = 11) ve asidik (pH = 4,9) çözeltilerde, farklı CPP ayarları kullanılarak ECD yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar, asidik ve bazik ortamlardaki Cu_2O parçacıklarının büyüme mekanizmalarının, farklı CPP ayarlarına bağlı olarak değişiklik gösterdiğini ortaya koymuştur. pH = 11 ortamında CPP süresi 0,2 mm'den 4,5 mm'ye artırıldığında tanecik boyutunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. Ancak CPP süresi arttıkça partikül boyutu 0,33 mm seviyesinde sabit kalmıştır. *p*-Cu_2O filmlerinde, CPP değerleri arttıkça partikül boyutunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. Buna karşın, *n*-Cu_2O filmlerinde CPP değerinin artmasına rağmen parçacık boyutunda belirgin bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. CPP ayarlarının, *p* ve *n*-Cu_2O filmlerinin elektronik özellikleri üzerindeki morfolojik etkileri, akım-gerilim (I-V) ölçümleri ve Mott-Schottky analizleri ile incelenmiştir. Farklı CPP koşullarında üretilen *p* ve *n*-Cu_2O filmlerinin elektronik özellikleri yalnızca morfolojiden değil, aynı zamanda depolanma sürecinden de etkilenmiştir. Filmlerin kütle hareketliliği hesaplanarak, morfolojinin film özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. En yüksek iletkenliğe sahip Cu_2O filmleri, *p*-Cu_2O için 450 s ve *n*-Cu_2O için 60 s CPP süresinde elde edilmiştir. Çalışmada, en uygun CPP değerleri tartışılmış ve düşük elektriksel dirençle *p* ve *n*-Cu_2O filmlerinin üretimi için uygun parametreler belirlenmiştir (Liau and Tseng 2015).

Cu-Cu_2O kristal filmleri, potansiyel darbe ayarları stratejisi kullanılarak elektrokimyasal depolama yöntemiyle (ECD) üretilmiştir. Bakır (II) asetat [$Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$] kullanılarak hazırlanmıştır. $Cu(OOCCH_3)_2$'nin konsantrasyonu 0,02 M olup, pH değeri 5,0'ın altında asetik asit ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, 60 ^oC'de ITO alt tabanı üzerine farklı sabit potansiyeller uygulanarak elektrokimyasal depolama yöntemiyle hazırlanmıştır. ECD yöntemiyle üretilen Cu-Cu_2O kristal filmlerinin oluşumu, farklı potansiyel ve biriktirme periyodu ayarları altında incelenmiştir. Filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri, XRD ve SEM analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca, I-V karakteristiği ve kristal yoğunlukları da değerlendirilmiştir. Cu ve Cu_2O kristallerinin yoğunlukları, X-ışını kırınımı (XRD) spektral verileri ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Cu ve Cu_2O kristal bileşimlerinin uygulanan potansiyel ve depolama periyodu ayarlarından önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Polikristalin Cu_2O filmleri, test edilen tüm potansiyel ayarlarda ECD yöntemiyle başarıyla oluşturulmuştur. Cu oluşumunun, katı ECD filmi içindeki polikristalin Cu_2O kristallerinden dönüşerek gerçekleştiği doğrulanırken, Cu_2O oluşumunun elektrokimyasal

çözeltide meydana geldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, Cu-Cu_2O kristallerinin oluşumu, 0,4 V'den daha negatif potansiyellerde ve uzun depolama sürelerinde gerçekleşmiştir. Tüm örneklem filmlerinde Cu kristalleri gözlemlenmiş olup, ECD ile üretilen filmlerde Cu_2O ve Cu kristallerinin tane boyutlarının ECD parametrelerinden etkilenmediği ve sırasıyla 50 nm ve 51 nm olarak tahmin edildiği tespit edilmiştir. Cu_2O'nun reaksiyon mekanizmasının çözelti fazında gerçekleştiği ve Cu_2O'nun depolanan filmleri içinde katı fazda Cu'ya dönüştüğü doğrulanmıştır. Cu-Cu_2O kristal filmlerinin bileşimi, belirlenen potansiyel aralıkları ve darbe periyodu ayarlarıyla kontrollü bir şekilde optimize edilebilir olduğu gözlemlenmiştir. Potansiyel darbe aralığı ve darbe periyodunun ayarlanmasına dayalı bir potansiyel darbe şeması önerilmiştir (Liau and Tung 2018).

Bu çalışmada, elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak üretilen yüksek performanslı Cu_2O/ZnO fotodedektör araştırılmıştır. ZnO nanotel dizileri, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttabanlar üzerinde depolanmış ve ardından Cu_2O filmine daldırılarak tip-II bant yapısı oluşturulmuştur. Cu_2O/ZnO fotodedektörü 596 nm dalgaboyunda 0,288 mA/W duyarlılık sergilemiştir. Cu_2O fotoiletken dedektör ile karşılaştırıldığında, Cu_2O /ZnO hetero eklemli kendi kendine çalışan fotodedektörün duyarlılığı 2 V sapmada yaklaşık iki kat artırılmıştır. Bu düzenleme hetero eklem tarafından sağlanan yüksek güç dönüştürme verimliliğine ve fotojenere elektron-delik çiftlerinin verimli ayrılmasına olanak sağlamıştır. Elde edilen performans, Cu_2O film/ZnO nanotellerin kendi kendine çalışan fotodedektör olarak geniş uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Guo et al. 2020).

Polikristalin *n*-ZnO/*p*-Cu_2O hetero eklemleri, ZnO ve Cu_2O katmanlarının sulu çözeltilerde düşük sıcaklıkta, elektrokimyasal depolama yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen film XRD, SEM ve optik özellikler ile karakterize edilmiştir. Cu_2O katmanının oluşum koşulları, elektriksel doğrultma karakteristiği ve fotovoltaik performans üzerinde önemli bir etkiye sahip olmuştur. Optimize edilmiş koşullar altında üretilen hetero eklem, iyi bir elektriksel doğrultma özelliği sergilemiş ve 1,5 aydınlatma altında %1,28 dönüşüm verimliliğine sahip bir fotovoltaik performans göstermiştir. Düşük sıcaklıktaki elektrokimyasal yöntemlerin diyotlar ve fotovoltaik cihazlar gibi yarıiletken bileşenlerin üretimi için uygun bir teknik olduğu ifade edilmektedir (Izaki et al. 2007).

Çinko oksit üzerindeki bakır oksit tabakası, fotoelektrokimyasal hücreler için potansiyel kompozit elektrotlar elde etmek amacıyla çift aşamalı bir elektrokimyasal depolama yöntemiyle hazırlanmıştır. Depolama sıcaklığının mikro yapı ve fotokatalitik özellikler üzerinde belirleyici bir etkisi olduğu göz önünde bulundurularak, çalışmanın ilk aşamasında seçilen banyoda 30, 40, 50 ve 60 ^{o}C sıcaklıklarda bakır oksit depolaması gerçekleştirilmiş, ardından çinko oksit tabakasının potansiyostatik olarak depolanması sağlanmıştır. 40 ^{o}C'de gerçekleştirilen depolamada bakır oksit tabakasının fotoanodik akım yoğunluğunu anlamlı ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, kompozit filmlerin mikro yapısı ve optoelektrik özellikleri; taramalı elektron mikroskobu (FESEM), empedans spektroskopisi (EIS), Mott–Schottky analizi ve güneş simülasyon ölçümleri ile

karakterize edilmiştir. Bakır oksit depolama sıcaklığındaki değişimin, elektron-delik yeniden birleşim süreci ve fotokatalitik performans üzerinde etkili olduğu ortaya konmuştur. FESEM görüntüleri, 40 ^{o}C'de ZnO filmi üzerinde büyüyen Cu_2O katmanının, diğer sıcaklıklarda elde edilen yapılara kıyasla daha iyi bağlı ve homojen tanelerden oluştuğunu göstermektedir. XRD analizi, ZnO için altıgen kristal yapısını ve Cu_2O için kübik kristal yapıyı doğrulamıştır. ZC2 kompozit filmi, en düşük bant aralığı (E_g) değerini sergilemiş ve Mott–Schottky analiziyle en yüksek taşıyıcı yoğunluğu ($N_d \approx 1.55 \times 10^{20}$ cm^{-3}) ile en negatif sapma potansiyeli ($V_{fb} = -0.809$ V) elde edilmiştir. EIS ve I–V ölçümleri, ZC2 filminin elektrot/elektrolit ara yüzeyinde en düşük direnç, en yüksek akım yoğunluğu ve su ayrışma reaksiyonları için yüksek kararlılık sergilediğini ortaya koymuştur (Tezcan, Mahmood, and Kardaş 2019).

CuO, indiyum-kalay oksit (ITO) kaplı cam altlıklar üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle depolanmıştır ve ardından 550 ^{o}C'de 2 saat tavlanarak geliştirilmiştir. CuO filmlerin XRD ile FESEM analizleri filmlerin faz oluşumunu ve homojen morfolojisini doğrulamıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) verilerinin analizi, CuO ve TiO_2 arasındaki arayüz tabakası olarak MoS_2'nin eklenmesinin, kompozit fotokatalizörde toplam empedans büyüklüğünde belirgin bir azalmaya yol açtığını göstermiştir. ITO/CuO, ITO/CuO/TiO_2 ve ITO/CuO/MoS_2/ TiO_2 elektrotları için yük transfer direnci hesaplanmıştır. Benzer şekilde, MoS_2 arayüz katmanının eklenmesiyle fotokaplama (fotoakım) yoğunluğu 0,39 mA cm^{-2}'den 0,73 mA cm^{-2}'ye kadar artış göstermiştir. Bu çalışma, artırılmış fotokatalitik yanıt sunan malzemelerin geliştirilmesinde MoS_2'nin kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır (Mahmood, Tezcan, and Kardaş 2017).

Farklı yönelim ve morfolojilere sahip üç bakır tuzu (sülfat, nitrat ve asetat) kullanılarak 50 °C sıcaklıkta paslanmaz çelik alttaban üzerine farklı sürelerde elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi depolanmıştır. Elektrokimyasal depolama süresi ile Cu_2O filminin yönelimindeki belirgin değişiklik, X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu analizi ile ortaya konmuştur. XRD sonuçları, daha negatif değerlere yönelen bir potansiyelde Cu_2O piklerine ek olarak Cu piklerinin ortaya çıktığını göstermektedir. Pikler genel olarak standart değerlerle uyum içinde Cu_2O kübik yapısı göstermiştir. Bakır (II) sülfat ve asetat tuzları ile elde edilen ince filmin XRD görüntüsünde (111) ve (200) düzlemlerine ait pikler yüksektir ve bu düzlemlerde güçlü tercihli yönelim yapmıştır. Bakır (II) nitrat ile elde edilen ince filmin (111) düzlem boyunca tercihli yönelim yapmıştır. Belirli bir kristalografik yüzeye anyonların tercihli adsorpsiyonunun etkisi, yüzey enerjilerinin görece sırasını büyük ölçüde değiştirmiştir ve Cu_2O kristal büyüme sürecini ayarlayarak, Cu_2O filmlerinin nihai morfolojisinde kare veya üçgen piramidal ve kesik çokgen gibi değişikliklere yol açmıştır. Depolama sürecinde büyüme yönünde de bir değişiklik gözlemlendi. Cu_2O filmlerinin belirli bir yüzeye bağlı elektrokimyasal özelliğe sahip olduğunu ve bunun suyun organik kirleticilerin parçalanmasında potansiyel bir uygulama gösterdiğini öne sürmüştür (Bao et al. 2012).

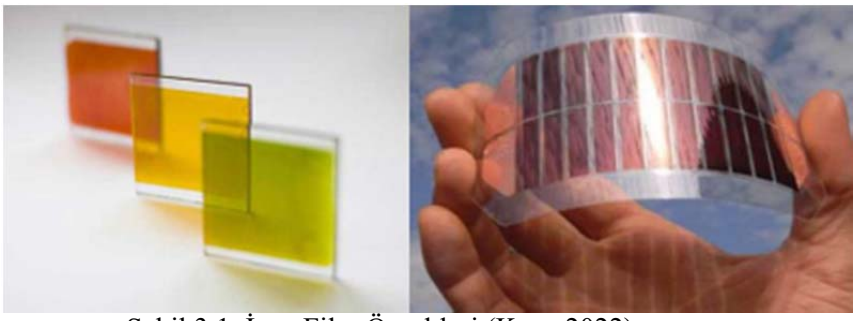
3. MATERYAL VE METOT

Bu aşamada, Bakır (I) Oksit ince filmleri, farklı bakır kaynakları [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür)] kullanılarak elektrokimyasal depolama yöntemi ile indiyum kalay oksit (ITO) alttabanlar üzerinde 60 ^oC elde edilme aşamaları ve üretilen filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan ölçüm yöntemlerine yönelik bilgiler verilmiştir.

3.1. İnce Film

Maddenin fiziksel özelliklerinin araştırılması son yüzyılda büyük bir ilerleme kaydetmiş ve fizik, birbirinden oldukça farklı birçok özel dala ayrılmıştır. Son yıllarda bağımsız ve önemli bir alan olarak gelişen dallardan biri de ince film fiziğidir.

İnce filmlerle ilişkili en dikkat çekici özellikler optik olaylardır. Bu tür optik olaylar 17. yüzyılın ikinci yarısında fizikçilerin ilgisini çekmiş ve Boyle, Hooke ve Newton'un çalışmalarıyla keşfedilip açıklanmıştır. İki yüzyıl sonra, ince film optiği Jamin, Fizeau, Quincke ve diğer bilim insanlarının ölçümleriyle gelişmiş, Drude'nin teorik çalışmaları ise bu alana önemli katkılar sağlamıştır. İnce film girişimi, film kalınlığının hassas ölçümü için araçlar sunmuş ve optik başta olmak üzere çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmuştur. İnce filmin vakum depolama yöntemleriyle hazırlanması, yani katot püskürtme ve vakumla buharlaştırma teknikleri, ince film fiziğinin önemli bir alt dalını oluşturur. Bu alanın kökenleri 19. yüzyılın ortalarına dayanmaktadır. Püskürtme olayı Grove'un gaz deşarjı çalışmalarında, buharlaşma ise Edison ve Fleming'in karbon filamentli ışık kaynakları üzerine yaptığı araştırmalarda ortaya çıkmıştır. Aynı dönemde, Jamin ve Magnus, katı yüzeylerde buhar ve gazların yoğunlaşmasını inceleyerek yüzeye bağlanmış edilmiş filmlerin önemini ve bunların kimyasal yüzey işlemleri, özellikle de kataliz ile bağlantısını ortaya koymuşlardır. Ayrıca, Faraday ve Young, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanan filmleri araştırarak bu alana katkıda bulundular. İnce bir oksit tabakasıyla kaplanmış alüminyum elektrotların doğrultucu etkisi keşfedildi (Pollak, Graetz), bu da ince filmlerin elektronik uygulamalar için potansiyel taşıdığını göstermiştir. Beetz ise manyetik olayları incelemek için ince film elementlerini kullanarak hem teorik hem de pratik açıdan yeni bir araştırma alanının temelini oluşturmuştur (Eckertova 1977).



Şekil 3.1. İnce Film Örnekleri (Kaya 2022)

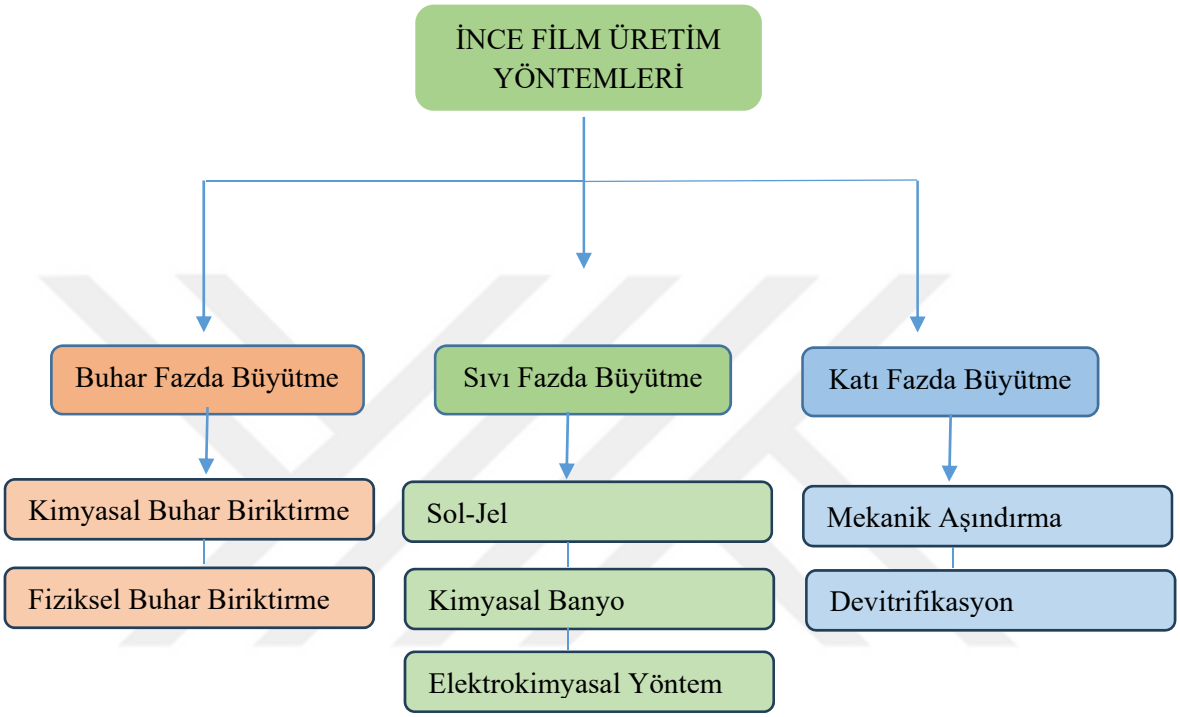
İnce filmler, farklı üretim yöntemleri kullanılarak kaplanacak yüzeyin atom ve moleküllerinin yüzey üzerine dizilmesiyle oluşan malzemelerdir. İnce film kalınlıkları 100 Angstrom ile birkaç μm arasında değişen kaplamalar olup, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmeleriyle hazırlanabilmektedir. Yarıiletken ince filmler kalınlıklarına göre kalınlığı 1 μm ve daha ince olanlar "ince film" (thin film), kalınlığı 1 μm'den daha fazla olanlar ise "kalın film" (thick film) olarak adlandırılır (Özdemir 2010). İnce filmler geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir ve elektronik aygıt teknolojisinin temelini oluştururlar. İnce filmler, elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken ve süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanlarının üretiminde; optik özellikleri nedeniyle yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde ve optik disklerde; manyetik özellikleri dolayısıyla hafıza disklerinde, kimyasal özellikleri sayesinde ise oksidasyon ve korozyona karşı koruma amaçlı olarak, sensörlerde, güneş pilleri teknolojisinde ve daha birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır (Sönmezoğlu et al. 2012).

3.2. İnce Film Üretim Yöntemleri

Son yıllarda ince filmlere olan ilgi artmıştır ve ince filmlerden elde edilen performans önemli bir parametreye dönüşmüştür. Üretim yöntemi ve koşulları ince film performansını etkileyen en önemli parametrelerdendir. Ayrıca, ince filmlerdeki hemen hemen tüm özellikler kalınlığa bağlıdır. Çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi, alttaban malzemesi gibi parametreler film kalitesini, filmin kalınlığını ve üretim maliyetini etkileyen parametrelerdendir (Aker 2019; Sönmezoğlu et al. 2012). Kalınlık kavramı, kullanılan ölçüm yöntemine göre değişkenlik gösterebilir; aynı film için farklı yöntemler farklı kalınlık değerleri verebilmektedir. İnce filmler genellikle tamamen pürüzsüz olmadığından, farklı bölgelerde farklı kalınlıklar gösterebilir. Eğer ölçüm yöntemi, belirli bir kütle yoğunluğu değerinden yararlanarak birim alana düşen kütleyi ölçüyorsa, bu yolla elde edilen kalınlık değeri "kütle kalınlığı" olarak adlandırılır. Ayrıca, birim zaman başına kalınlık artışı ölçülerek filmin

depolanma hızı belirlenebilir. Bu hız, filmin morfolojisini ve dolayısıyla çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediği için önemli bir parametredir (Eckertova 1977).

İnce film üretim yöntemleri, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek, malzemenin performansını arttıran en önemli parametredir. Depolanacak malzemenin fiziksel durumuna bağlı olarak Şekil 3.2 gibi gruplandırılabilir (Karakuş and Koç 2023; Sönmezoğlu et al. 2012).



Şekil 3.2. İnce Film Üretim Yöntemleri

İnce filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri çoğunlukla üretim yöntemi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Yarıiletken ince filmler farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak üretilebilmektedir. Bu yöntemler arasında, kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi (Jeong and Aydil 2009), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) (Zhu et al. 2009), doğru akım magnetron püskürtme (Jawad et al. 2011), lazer biriktirme, sol-jel (Lim et al. 2014) , ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon yöntemi (SILAR) (Ravichandran et al. 2015) ve elektrokimyasal depolama (Kim et al. 2014; Liau and Tang 2022; Liau and Tseng 2015; Liau and Tung 2018; Siripala et al. 2003; Zhai et al. 2012) gibi farklı yöntemler sıralanabilir. Tüm depolama yöntemlerinin kendilerine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, seçilecek üretim yönteminin depolanacak malzeme ile uyumlu olması büyük önem taşımaktadır. Burada elektrokimyasal depolama yöntemi, özellikle elektriksel olarak iletken alttabanlar için son derece verimli bir seçenektir. Bu yöntemin öne çıkan avantajları arasında düşük maliyetli oluşu, toksik olmaması, yüksek saflıkta ve geniş yüzey alanlarına sahip ince filmlerin üretimine olanak

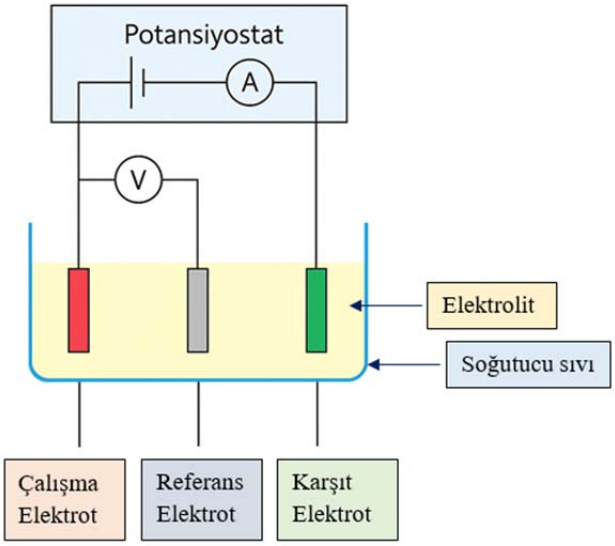
tanıması, malzeme çeşitliliği, düşük sıcaklıklarda dahi verimli çalışması, farklı materyallerin aynı sistemde kaplanabilmesi ve kontrollü bir elektrik voltajı altında filmlerin hızlı bir şekilde oluşturulabilmesi yer almaktadır (Karakuş and Koç 2023; Kıcır 2017; Ko, Kim, and Yu 2012; Sığırcık 2017)

3.3. Elektrokimyasal Depolama Yöntemi

Düşük sıcaklıklı, düşük maliyetli, yüksek malzeme çeşitliliği, yüksek saflıkta homojen üretim, kristal yapının kontrolü, geniş yüzey alanlarına kaplama, yüksek tutunma kalitesi ile film oluşumu ve kaliteli filmler elde etme imkânı veren oldukça avantajlı bir tekniktir. Ancak bu yöntemle yalnızca iletken yüzeyler üzerine film depolamak mümkündür (Karakuş and Koç 2023; Sayem Rahman, Islam, and Shorowordi 2015; Sönmezoğlu et al. 2012). Bu yöntem, elektriksel bir potansiyel etkisi altında depolanacak madde (yarıiletken) iyonlar halinde elektrolit çözeltisinden alttaban üzerine indirgenmesi ile oluşmaktadır. Elektrokimyasal yöntem, çalışma elektrot (katot), karşıt elektrot (anot) ve referans elektrot adı verilen üç elektrotun iletken bir elektrolit çözeltisinde bulunması ile uygulanır. Çalışma elektrotu, üzerine film kaplanacak iletken alttabanı oluşturur. Karşıt elektrot akımın tamamlandığı elektrottur. Referans elektrot potansiyelin sabitlenmesini sağlar. Potansiyostat tarafından uygulanan voltaj ve akım sayesinde çözelti içindeki metal iyonları katoda taşınır ve yüzeye indirgenerek katı fazda ince film oluşturmaktadır (Larry and Faulkner 2001). Elektrokimyasal biriktirme süreci genel olarak dört temel adımdan oluşur: (i) çözelti içerisindeki metal iyonları elektrostatik alanla katoda taşınır, (ii) iyonlar katot yüzeyine yakın boşalım bölgesine girerler ve burada elektron alırlar bu sırada nötr atoma indirgenirler, (iii) indirgenen atomlar katot yüzeyinde uygun enerji bölgelerine doğru yayılırlar (iv) bu atomlar birleşerek nükleasyon ile kristaller oluşturur ve bu süreç sonunda ince film oluşur. Elektrolit bileşimi, pH, sıcaklık, uygulanan potansiyel/akım ve alttaban yüzey özellikleri gibi birçok parametre, oluşan filmin kristal yapısı, morfolojisi, homojenliği ve film kalınlığında değişiklik göstermektedir. Elektrokimyasal depolama yönteminde iki elektrotlu veya üç elektrotlu olarak uygulanabilir. İki elektrotlu sistemlerde, katot (çalışma elektrotu) ve anot (karşı elektrot) oluşur fakat burada potansiyel sabitlenemez. Üç elektrotlu sistemlerde, çalışma elektrotu (katot), karşı elektrot (anot) ve referans elektrottan oluşur, burada potansiyel hassas şekilde kontrol edilebilir ve sabitlenebilir. İki elektrotlu sistemlerde potansiyel kontrolü hassas bir şekilde kontrol edilmemesinden dolayı, genellikle üç elektrotlu sistemler daha çok tercih edilmektedir. Potansiyel farkın kontrol ediliyor olması film bileşimi ve morfolojisinin kontrol edilmesi açısından büyük avantaj sağlar (Saha et al. 2020; Zhang et al. 2020). Elektrokimyasal depolama yöntemi, uygulanan dış akım veya voltajın türüne bağlı olarak potansiyel kontrollü elektroliz ve akım kontrollü elektroliz olarak ikiye ayrılır. Akım kontrollü yöntemde, reaktif madde derişimi azalsa da sabit akım uygulanır ve bu potansiyelin artmasına neden olur; bu durum, istenmeyen yan reaksiyonları

önlemek için madde ilavesi yapılarak dengelenmektedir. Potansiyel kontrollü elektroliz, farklı reaksiyonlar ve ardışık elektron transferi gerektiren süreçler için avantaj sağlamaktadır. Her iki yöntemde de elektrot türü, uygulanan potansiyel veya akım, çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve bileşimi gibi parametreler film kalitesi, kalınlığı ve kaplama hızı üzerinde belirleyici bir etkendir. Sistemin temeli, elektrotlara uygulanan potansiyel aracılığıyla iyonların hareketi ve alttaban yüzeyinde indirgenerek ince film oluşturmasıdır (Karakuş and Koç 2023; Sönmezoğlu et al. 2012). Depolanan maddenin kütlesi, uygulanan elektrik miktarıyla doğru orantılıdır. Bu orantının sabiti, kullanılan maddenin elektrokimyasal eşdeğeridir (z) yani bir maddenin 1 Coulomb elektrik yükü ile biriktirilen kütlesini ifade eder.; örneğin, altın (Au) için 2,04 x 10^{-3} g/C, alüminyum (Al) için ise 0,09 x 10^{-3} g/C' dir. Cu_2O için ise bu değer 7.41 x 10^{-4} g/C 'dir (Eckertova 1977).

Şekil 3.3'de bir potansiyostat ile kontrol edilen üç elektrotlu klasik bir elektrokimyasal depolama düzeneğinin şematik gösterimini vermektedir. Düzeneğin amacı, belirli bir akım ve potansiyel altında iletken veya yarıiletken bir yüzeye malzeme depolamak (kaplama) ya da elektrokimyasal karakterizasyonu yapmaktır. Bu düzenek, çalışma elektrotunda oluşacak elektrokimyasal depolamanın hassas ve kontrollü bir şekilde incelenmesine imkân sağlamaktadır. Çalışma elektrotu olarak, genellikle iletken bir alttaban (ITO, FTO, Cu, Pt, Au) kullanılır. Bu iletken üzerinde kaplama yapılmaktadır, burada iyonların indirgenerek ince bir film tabakası oluşturduğu yerdir. Referans elektrot, sabit ve kontrol edilebilen bir potansiyele sahiptir (Ag/AgCl, Hg/Hg_2SO_4). Karşıt elektrot, genellikle kimyasal olarak reaktif olmayan bir materyalden yapılır (Pt, grafit) ve devrenin tamamlanmasını, elektrolitik akımın taşınmasını sağlamaktadır. Aslında çalışma elektrodunun tersi bir reaksiyon burada gerçekleşmektedir. Potansiyostat, sistem genelinde voltaj ve akımın hassas kontrolünü sağlamaktadır. Referans elektrota göre voltajı (V) ölçerek çalışma elektroduna uygular, sistemden geçen akımı (A) ise karşıt elektrot üzerinden ölçmeye yarayan devre elemanıdır. Elektrolit çözeltisi içinde, kaplanacak metalin iyonları bulunur ve elektrotlar arasında iyonik iletkenliği sağlamaktadır. Elektrokimyasal depolama sürecinde, bu çözeltideki iyonlar (uygulanan voltaj sayesinde) çözeltiden elektrot yüzeyine taşınır ve burada indirgenerek katı fazda ince film depolamaktadır. Soğutucu sıvı ile reaksiyon ortamının sıcaklığı sabit tutulur ve bu sayede ısı birikiminin önüne geçilmektedir. Bu özellikleri sayesinde, deneysel parametreler üzerindeki kontrol artar ve kristal kalitesi iyileştirilir. Üç elektrotlu sistemin en önemli avantajı, referans elektrot sayesinde voltajın hassas bir şekilde kontrolü sağlanır. Bundan dolayı reaksiyon kinetiği ve termodinamik parametreleri doğru bir şekilde belirlenebilmektedir (Larry and Faulkner 2001).



Şekil 3.3. Standart Elektrokimyasal Kaplama Düzeneği

Sonuç olarak, elektrokimyasal depolama yöntemi; yüksek saflıkta, düşük sıcaklıkta, büyük alanlı ve yüksek malzeme çeşitliliği ile özellikle hassas şekilde kontrol edilmesi gereken filmlerin üretimi açısından oldukça kaliteli bir yöntemdir.

3.3.1. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler

Elektrokimyasal depolama yöntemiyle ince film üretme süreci, çeşitli parametrenin bir araya gelerek film kalitesini ve özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu parametreleri değiştirerek kaliteli ince film üretilebilmektedir. Bu parametreler aşağıda detaylı ifade edilmiştir:

Kullanılan Malzemenin Türü ve Konsantrasyonu: Çözelti içerisinde kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı ve konsantrasyonu, elektrot yüzeyinde oluşacak filmin morfolojisi, kristal yapısı ve kalitesi üzerinde etkili bir parametredir. Ayrıca çözeltiye eklenen kompleksleştirici ajanlar da metal iyonların çözelti içindeki stabilitesini artırarak büyüme kinetiğini düzenlemektedir. Bu durum da film homojenliği ve kristal yapısını etkileyerek, kontrollü bir depolama süreci sağlamaktadır.

pH Değeri: Elektrolitin pH değeri, çözelti içerisindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür ve $\mathrm{pH} = -\log_{10} \mathrm{H}^{+}$ ifadesi ile verilir. pH değerindeki değişim, çözelti içindeki H^{+} iyonlarının konsantrasyonunun artmasını veya azalmasını ifade etmektedir. H^{+} iyonlarının çözeltiden çıkması ile film kalitesi etkilenebilir ve akım verimliliği değişebilmektedir.

Uygulanan Potansiyel ve Akım Yoğunluğu: Uygulanan potansiyel, iyonların indirgenme hızını ve oluşan fazları etkileyebilmektedir. Akım yoğunluğu elektrot yüzeyine düşen birim alandaki akım olarak tanımlanır. Bu parametre film kalınlığı, büyüme hızı ve kristal yönelimlerini etkileyebilmektedir. Kaliteli ince film üretmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilmektedir.

Sıcaklık: Depolama işleminde kaplanan maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak sıcaklık önemli bir etki oluşturabilmektedir. Sıcaklık, çözeltideki iyonların difüzyon ve reaksiyon hızını artırarak kristal büyümesini etkilemektedir.

Depolama Süresi: Depolama süresi, film kalınlığının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Depolama süresi istenilen film kalınlığı ve istenilen yapısal kaliteye göre belirlenebilmektedir.

Elektrokimyasal depolama yöntemi ile ince film üretiminde kullanılan parametreler filmin morfolojisi, kristal yapısı, kalınlığı ve yüzey kalitesi üzerinde etkilidir ve bu parametreler filmin özelliklerinin kontrol edebilmesi açısından önem taşımaktadır (Kaya 2022; Ulutaş 2009).

3.4. Alttaban Seçiminin Önemi

İnce filmlerin üretiminde, sentez yönteminin önemli olduğu kadar hangi alttaban üzerinde büyütme yapıldığı da çok önemlidir. Alttabanın türü, yüzey özellikleri, iletkenliği ve kimyasal stabilitesi, filmin yüzeye bağlanması, kristal yönelimi ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bundan dolayı, kullanılacak alttabanın uygun şekilde seçilmesi, yüksek kaliteli ve homojen film elde edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. İnce film teknolojisinde, yüksek geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip olan yarıiletken alttaban malzemeler; indiyum katkılı kalay oksit (ITO), flor katkılı kalay oksit (FTO), alüminyum katkılı çinko oksit (ZnO:Al) ve indiyum oksit (In_2O_3) gibi şeffaf iletken oksitler (TCO'lar) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu saydam yarıiletken oksit filmler, elektro-optik özellikleri sayesinde ekranlar, dokunmatik paneller, sıvı kristal ekranlar, gaz sensörleri, dedektörler ve güneş pilleri gibi çeşitli cihazlarda şeffaf ön kontaklar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Grundmann et al. 2010).

Elektrokimyasal depolama yönteminde, filmlerin ancak iletken veya yarıiletken özellik gösteren alttabanlar üzerine depolanması mümkündür. Bu nedenle, hem iyi bir elektriksel iletkenlik hem de yüksek optik geçirgenlik özellikleri nedeniyle ITO (İndiyum Kalay Oksit) alttaban kullanılmıştır.

3.5. Alttabanların Hazırlanması

ITO camların temizlenmesi ve hazırlanması işlemi, elektrokimyasal biriktirme için standart prosedürüne uygun olarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, ITO kaplı camlar cam kesme elması kullanılarak istenilen boyutlarda kesilmiştir. Kesilen camlar, yüzeyindeki kalıntılardan uzaklaştırılması için deterjanlı saf su içerisinde 4 dakika süreyle ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından camlar saf su ile durulanarak etil alkol içerisine aktarılmış ve burada yeniden 4 dakika ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Bu aşamanın ardından numuneler tekrar saf su ile durulanarak yüzeydeki kalıntılardan arındırılmıştır. Son olarak, yalnızca saf su içeren ultrasonik banyoda 4

dakika süreyle son temizlik işlemi uygulanmıştır. Temizlik işlemlerinin ardından camlar etüvde 40 ^{o}C'de 1 saat kurutulmuş ve elektrokimyasal kaplama işlemi için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.6. Çözeltilerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Yöntem ile İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada, Bakır (I) Oksit ince filmleri, farklı bakır kaynakları [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür)] kullanılarak elektrokimyasal depolama yöntemi [Electrochemical Deposition (ECD)] ile ITO alttabanlar üzerinde elde edilmiştir.

Elektrolit çözeltisinde bakır (I) tuzları ve pH düzenleyici bir asit/baz bulunmaktadır. Burada ITO katot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal çözelti hazırlığında her bir bakır tuzu için 30 mL'lik 0,2 M çözeltiler hazırlanmıştır. Bakır (II) sülfat pentahidrat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisi için 1,50 g madde hassas terazide tartılmış ve 30 mL'de çözülerek 0,2 M $CuSO_4$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bakır (II) klorür $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisi için aynı hacimde çözelti elde etmek amacıyla 1,02 g CuCl tartılarak çözülmüştür. Bakır (II) nitrat Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ çözeltisi için 1,45 g tartılmıştır. Bakır (II) asetat $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ çözeltisi için ise 1,20 g bakır tuzu kullanılmıştır. Tüm çözeltiler hazırlanırken tartım işlemleri hassas terazide gerçekleştirilmiştir. pH düzenleyici olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve kompleksleştirici ajan olarak laktik asit ($C_3H_6O_3$) kullanılmıştır.

Çözeltinin pH'ını 11'e ayarlamak için 5 M sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Kompleksleştirici ajan olarak laktik asit ($C_3H_6O_3$) kullanılmış olup, 250 mL laktik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla laktik asit çözeltisi ölçülerek alınmış ve saf su ile homojen şekilde tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerde, her bir bakır tuzundan tartılarak alınan miktara laktik asit eklenmiştir. Laktik asit derişimi 1,05 M olacak şekilde kullanılmıştır. Bu çözelti, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, toplam hacim 30 mL'ye tamamlanacak şekilde çözeltiye, NaOH çözeltisi eklenerek ortamın pH dengesi sağlanmıştır. Bu işlemler, her bir bakır tuzu [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$] için aynı şekilde tekrarlanmış ve her bir bakır tuzu çözeltisi aynı yöntem ile hazırlanmıştır.



(a) (b) (c)

Şekil 3.4. Deney Sırasında Kullanılan Sistemler a) Ultrasonik Banyo Sistemi b) Hassas Terazi c) Manyetik Karıştırıcı

İnce film kaplama işleminde, elektrokimyasal analiz cihazı (CHI 660C) kullanılmıştır. Elektrokimyasal depolama üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Bu teknikte, ITO çalışma elektrotu, Platin (Pt) karşıt elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Bu sistem, 0,25 mA cm^{-2} sabit akım uygulanacak şekilde ayarlanmıştır.



a) b) c)

Şekil 3.5. Elektrokimyasal Kaplama Sistemi Bileşenleri; a) Dış Saf Su Haznesi b) Karşıt Elektrot ve Referans Elektrotlar c) Elektrotların hazırlanan elektrolit çözeltisi içerisinde konumlandırılması.

Elektrokimyasal sistem, sabit sıcaklık koşullarında çalışmayı sağlayan dış bir saf su haznesinden oluşmaktadır. Bu dış hazne, beher içerisindeki elektrolit çözeltisinin sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Sistemin termal stabilitesini korumak ve elektrokimyasal reaksiyonların homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak amacıyla, saf suyun sıcaklığı termostat kontrollü bir ısıtma sistemi ile büyüme çözeltisinin sıcaklığı 60 ^{o}C'de sabit tutulmuştur. Bu sıcaklık değeri, Cu_2O film oluşumu için optimum kristal büyümesini destekleyecek şekilde belirlenmiştir. Bu hazne içerisine, önceden beher içerisinde hazırlanmış olan elektrolit çözeltisi, beher kabı ile yerleştirilir. Sistem içerisindeki su seviyesinin, beher içerisindeki çözelti seviyesini aşacak şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bu durum, sıcaklık stabilizasyonu ve reaksiyon ortamının sabit tutulması açısından önemlidir. Ardından elektrotlar yerleştirildi. Karşıt elektrot olarak kullanılan Pt elektrot ve referans elektrotu çözeltinin içerisine daldırıldı. Daha sonra, çalışma elektrotu olarak kullanılan ITO alttaban belirlenen derinlikte çözeltinin içerisine konumlandırıldı. Bu işlem sırasında, elektrotlar arası mesafe ve daldırma derinliği sabit tutulmalıdır. Tüm elektrot bağlantıları tamamlandıktan sonra sistem çalıştırılmıştır. 0,25 mA cm^{-2} sabit akım uygulanmıştır. Sabit akım altında gerçekleştirilen bu işlemle elektrokimyasal reaksiyon başlamakta ve hazırlanan çözeltiden iyonlar, çalışma elektrodu olarak kullanılan ITO yüzeyi üzerinde indirgenerek ince film oluşumunu sağlamaktadır. Depolanan Cu_2O numunesinin yüzeyi, işlem sonrası film yüzeyinden kalan kimyasal çözeltileri çıkarmak için saf su ile durulanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Böylece, elektrokimyasal yöntemle Cu_2O ince filminin ITO yüzeyi üzerine depolama işlemi tamamlanmıştır.

Cu_2O (Asetat tuzu kullanılarak) (60 ^{o}C)	Cu_2O (Sülfat tuzu kullanılarak) (60 ^{o}C)	Cu_2O (Nitrat tuzu kullanılarak) (60 ^{o}C)	Cu_2O (Klorür tuzu kullanılarak) (60 ^{o}C)
			

Şekil 3.6. Elektrokimyasal Yöntem ile Depolanan Cu_2O İnce Filmler

Sonuç olarak, elektrokimyasal yöntem kullanılarak Bakır (II) asetat, Bakır (II) sülfat, Bakır (II) nitrat ve Bakır (II) klorür tuzlarıyla hazırlanan çözeltilerden, ITO alttabanlar üzerine Cu_2O ince filmleri başarıyla depolanmıştır (Şekil 3.6). Gerçekleştirilen bu işlem sonucunda, tüm tuzlar için homojen ve kaliteli film oluşumu sağlanmış, böylece elektrokimyasal kaplama yöntemi bu çalışma

kapsamında etkin ve başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Elde edilen filmler, yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikler açısından detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir.

3.6.1. İnce Filmlerin Depolanma Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

Bu çalışmada, ITO alttaban üzerine bakır tuzları depolamak amacıyla, bakır (II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) çözeltisi, kompleksleştirici ajan olarak laktik asit ($C_3H_6O_3$) ve pH düzenleyici olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Sodyum hidroksit çözelti içerisinde Cu^{+2} iyonlarının Cu^{+1} haline indirgeyerek ortamın pH değerini 11-12'ye çıkarmaktadır. Laktik asit kompleksleştirici ajanı Cu^{2+} iyonlarının sabit olmasını sağlamaktadır. Genel olarak, bakır (II) sülfat ve laktik asit çözeltilerinden Cu_2O oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşir.

$$Cu\ (II)\ (Lak)_2 + e^- \rightarrow Cu\ (I)\ (Lak) + (Lak)^-$$

$$2\ Cu\ (I)\ (Lak) + 2\ OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2\ (Lak)^-$$

Ayrıca, anot üzerinde suyun oksidasyonu sonucu oksijen evrimi reaksiyonu gerçekleşir ve oksijen gazı açığa çıkar.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Başlangıçta, Cu (II) iyonları laktik asit ile indirgenerek Cu (I) (Lak) kompleksİ oluşturur. Elektrot yüzeyine akım yoğunluğu uygulandığında Cu (II) $(Lak)_2$ kompleksi elektron alarak öncelikle Cu (I) (Lak)'a indirgenmektedir. Daha sonra, Cu (I) (Lak) kompleksi, elektrot yüzeyine uygulanan elektrik akımı yoğunluğunun etkisiyle yönlendirilir ve OH^- iyonları, yüzeydeki yük dengesini sağlamak için elektrot yüzeyine difüze olur, bu da Cu_2O oluşumunu meydana getirir (Bao et al. 2012; Tezcan 2018; Tezcan et al. 2019). Reaksiyonlar her bir bakır tuzu ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) için aynı şekilde ilerlemiştir.

3.7. Kullanılan Analiz Yöntemleri

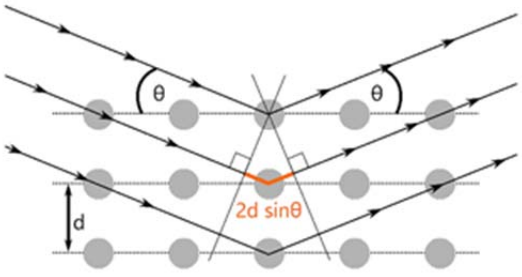
Çalışmada elde edilen bulguların doğruluğu ve güvenilirliği, kullanılan analiz yöntemlerinin uygunluğu ile ilişkilidir. Depolanan ince film yarıiletkenlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin doğru bir şekilde ortaya konulabilmesi için farklı analiz yöntemlerinin birlikte ve sistematik olarak kullanılması gerekmektedir. Bu yöntemlerin her biri, depolanan ince filmin farklı bir yönünü ortaya koymaktadır. Genel olarak malzemenin performansını, uygulama potansiyelini ve kalitesini değerlendirmeyi mümkün kılmaktadır.

Dolayısıyla, doğru yöntemlerin seçilmesi ve düzgün şekilde uygulanması, çalışmanın bilimselliğini ve elde edilen sonuçların geçerliliğini desteklemektedir. Ayrıca literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırma yapmayı da kolaylaştırmaktadır.

3.7.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışınları, yaklaşık 0,02 Å ile 100 Å (1Å = 10^{-10} m) arasında dalgaboyuna sahip elektromanyetik dalgalardır (hem elektrik hem de manyetik özellikleri olan radyasyon). X-ışını Kırınım (XRD) cihazı her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılmasına dayanmaktadır. XRD cihazıyla kristal yapıdaki malzemelerin nitel incelemeleri yapılmaktadır. XRD, bir malzemenin kristal atomik ve moleküler yapısını karakterize etmek amacıyla kullanılan bir analitik tekniktir. Bu yöntemde, X-ışınları malzeme üzerine gönderilir ve atomik düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının kırınım desenleri analiz edilerek, malzemenin kristalin doğası, faz yapısı ve kristallik derecesi yani atom ve moleküllerin üç boyutlu dizilimleri incelenebilir. XRD cihazı, bir malzemenin kristalografik yapısını o malzemeye zarar vermeden belirlemek için kullanılan en iyi yöntemlerden biridir. Temel olarak, yaklaşık birkaç angstromdan birkaç nanometreye kadar olan uzunluk ölçeklerini analiz edebilmektedir. Malzemenin kristalin içeriğinin belirlenmesi, mevcut kristal fazların tanımlanması, kafes düzlemleri arasındaki mesafelerin ve bu düzlemlerin süreklilik gösterdiği uzunluk ölçeklerinin tayini, ayrıca kristalitlerin yönelim tercihleri ve büyüme davranışlarının incelenmesi amacıyla kullanılabilir (Harrington and Santiso 2021; Nagao Keigo 2020; Sharma et al. 2012).
Bir X-ışını bir atoma çarptığında, X-ışınları elektron ile etkileşime girer ve her yöne dağılır. Kristal düzlemine belirli açılarda, X-ışınları yapıcı bir şekilde girişimde bulunacak (kırınacak) ve diğer açılardakinden çok daha yüksek yoğunlukta kırınmış bir ışın üretecektir. Bu Bragg Yasası ile açıklanmaktadır:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{3.1}$$



Şekil 3.7. Bragg Kırınımı

Burada n bir tam sayıdır, d kristal yapıdaki atom düzlemleri arasındaki mesafeye ve X-ışınlarının dalgaboyuna (X-ışın tüpü Cu-$K\alpha_1$, λ=1,54 Å) bağlı olarak, belirli açılarda (θ) yapıcı girişim (kırınım) oluşur. Bu ilişki Bragg kırınımı ile ifade edilir.



Şekil 3.8. Panalytical Empyrean XRD

Temel olarak bu analiz ile; (hkl) Miller düzlemleri ve tercihli yönelimler, kırınım açı değerleri (2θ) ve düzlemler arası mesafeler (d), örgü parametreleri (a, b, c) ve buna bağlı hacim ve yoğunluk değerleri, bir malzeme içindeki kristal fazlar ve bunların miktarları, maksimum yarısı tam genişlik (*FWHM*) değeri ve kristallerin boyutu (Debye-Scherrer formülü) bulunulabilir.

Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan PANalytical Empyrean XRD cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sayesinde bir ince filmin kristal sınıfı, kristalin kalitesi veya fazın saflığı, birim hücre parametreleri, tercihli büyüme yönelimleri ve kristal yapıdaki çeşitli atomların pozisyonları belirlenebilmiştir.

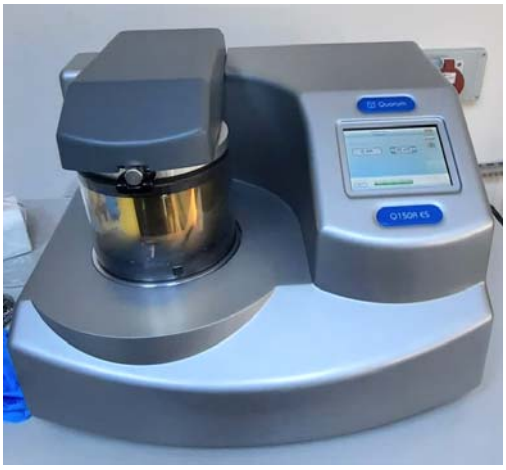
3.7.2. Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Alan Emisyonlu–Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), bir numunenin yüksek büyütmeli görüntüsünü elde etmek amacıyla elektromanyetik merceklerle odaklanmış bir elektron demeti kullanır ve yüzeyden 3 boyutlu görüntü elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskop çeşididir. Bu elektron demeti, numune yüzeyi üzerinde belirli bir tarama deseni izleyerek hareket etmektedir. Tarama sırasında numuneden yayılan elektronlar [ikincil (sekonder) veya geri saçılmış elektronlar], dedektörler aracılığıyla toplanarak yüzeyin topografisinin bir görüntüsünü oluşturur.

Örnek üzerine gönderilen elektronlar ile dedektörler tarafından iki farklı görüntü yakalanabilmektedir: Görüntüleme modları ikincil elektron (SE/ETD) görüntüsü ve geri saçılmış elektron görüntüsü (BSE) olarak ikiye ayrılır. İlk görüntü örnek atomlarının uyarılmasıyla ortaya çıkan düşük enerjili ikincil elektronların görüntüsüdür. SE, enerjileri düşük (birkaç *e*V) olduğu için numune yüzeyine yakın yerlerden çıkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı SE görüntüleri örnek yüzeyin morfolojik ve topografik yapıdaki farklılığını ortaya koymaktadır. BSE ise numuneden esnek olmayan etkileşim sonucu saçılan elektronların görüntüsü enerjileri yüksek olduğundan daha derinden çıkmaktadır. BSE atom numaralarına göre kontrast farkı yaratıp, yüzeyin kimyasal bileşim farklılığını incelemede ve elementel dağılımların görselleştirilmesi için kullanılır.



Şekil 3.9. FEI Quanta 650 Field Emission SEM



Şekil 3.10. Altın-Paladyum Kaplama Cihazı

Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. İletken olmayan numunelerde kaplama işlemi yapılmaktadır. Organik ve inorganik materyallerin nanometre (nm) ile mikrometre (μm) ölçeğinde analizinde etkili bir karekterizasyon yöntemi olarak kabul edilir. SEM yüzeye duyarlı, yüksek çözünürlüklü görüntüleme için, tüm voltaj aralığında 1 kV'un altında ve 1 nm boyutunda bile optimum çözünürlük ve görüntüleme sağlar. SEM, geniş bir malzeme çeşitliliğinde yüksek hassasiyetli yüzey topografisi ile nitel ve nicel elementel analiz sağlamaktadır. SEM'ler bir nesneyi yaklaşık 10x ila 300.000x arasında büyütebilir ve bazı modern modellerde 1.000.000'a kadar yüksek büyütme ile detaylı morfolojik analiz sunmaktadır (A. Mohammed and A. Abdullah 2018). Bir SEM görüntüsünde genellikle bir ölçek çubuğu yer almaktadır. Ölçek çubuğu, görüntüdeki yapısal özelliklerin boyutlarını hesaplamak için kullanılabilir (Kejzlar, Švec, and Macajová 2014; Koga et al. 2021).

Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan *FEI* Quanta 650 FE-SEM cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle ITO alttaban üzerine sentezlenen ince filmin iletkenliğini arttırmak için Altın-Paladyum kaplama yapılmıştır. Hazırlanan numuneler cihazın içerisine yerleştirilmiştir ve yüksek vakumda analiz gerçekleştirilmiştir. Farklı bakır tuzlarıyla üretilen her bir filmin farklı büyütme oranlarında, yüzey morfolojileri belirlenmiş ve görüntüler alınmıştır. Bu görüntülerle yüzey morfolojisi, homojenliği ve filmin kalitesi ile ilgili sonuçlar elde edilmiştir.

3.7.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) katı veya sıvı yüzeylerinin Angstrom (Å) seviyesinde topografik görüntülenmesinde kullanılan yüksek hassasiyetli bir tarama problu mikroskop yöntemidir. AFM'de hem iletken hem de iletken olmayan örnekler ile yüzeyin morfolojisi detaylı şekilde analiz edilip, topografik görüntüleri elde edilmektedir. AFM'de uç (prob) ve numune yüzeyi arasındaki atomik kuvvetler (örneğin van der Waals, elektrostatik veya adezyon kuvvetleri) algılanır ve cihaz ile katı örnek yüzeylerine ilişkin atomik boyutta çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilmektedir (Binnig G. and Quate C. F. 2019).



Şekil 3.11. Park Systems Park NX10 AFM

Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Park Systems Park NX10 AFM cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. AFM ile elde edilen topografik veriler üzerinden yüzey pürüzlülüğü çeşitli istatistiksel parametrelerle (Ra - ortalama pürüzlülük, Rq - RMS pürüzlülük vb.) hesaplanabilmiştir. Özellikle ince film kaplamalarının kalitesinin değerlendirilmesi, yüzey yoğunluğunun etkisinin belirlenmesi ve kristal dağılımının incelenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olduğu için bu çalışmada buna da yer verilmiştir.

3.7.4. UV–Vis Spektrofotometresi

Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis), özellikle yarıiletken ve optik olarak aktif malzemelerin ışıkla etkileşimlerini incelemek için yaygın şekilde kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Yöntem, hızlı, ucuz ve tahribatsız bir analiz sunmaktadır. Ayrıca hem sıvı hem de katı numunelerde uygulanabilir. Bu yöntem genellikle moleküler yapılar, geçiş metalleri, organik bileşikler ve yarıiletken malzemelerin optik özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Yöntem, malzemelerin soğurma davranışına bağlı olarak yasak enerji bant aralığı (band gap), ışık soğurması ve optik geçiş türleri gibi önemli optoelektronik parametrelerin belirlenmesine yardımcı olmaktadır. UV–vis spektroskopisinde, malzemeye gelen ışık numune üzerinden geçirilir, belirli dalga boyları malzeme tarafından soğurulur ve bu soğurma, malzeme elektronların temel enerji seviyelerinden uyarılmış enerji seviyelerine geçişlerini incelemektedir. Yarıiletkenlerde (örn. Cu_2O, ZnO) genellikle bant-bant geçişleri meydana gelir. Geçişin tipi, malzemenin elektronik

yapısına ve kristal yapısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Hollas 2004; Pavia, Lampman, and Kriz 2014).



Şekil 3.12. Perkin Elmer UV/vis Lambda 2*S* Spektrofotometre

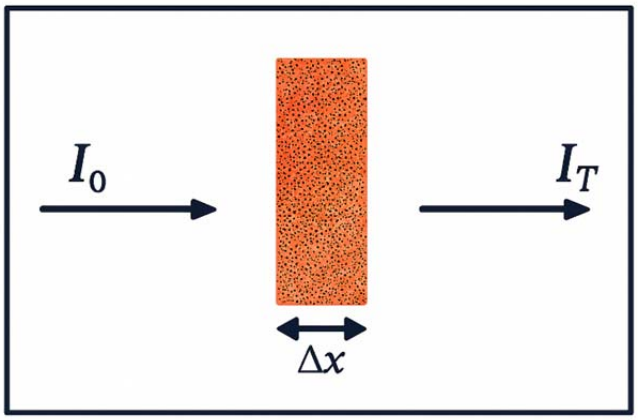
Bu çalışmada üretilen ince filmlerin optik karekterizasyon analizleri, Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarında bulunan Perkin Elmer UV/vis Lambda 2*S* Spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Ölçümler 420−1100 nm arasında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle temiz bir ITO alttaban kullanılarak sistem kalibre edilmiştir. Bu adım ITO alttabanın optik katkısını sistem dışı bırakarak sadece Cu_2O ince filmin optik özelliklerinin ölçülmesini sağlamıştır. Tüm filmlerin geçirgenlik (*%T*) ve soğurma (*%A*) değerleri ölçülmüştür. Bu değerler kullanılarak yansıma (*%R*), enerji bant aralığı (E_g), kırılma indisi (*n*), reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ε_1-ε_2) ve sönüm katsayısı (*k*) gibi optoelektronik parametreler hesaplanmıştır.

3.7.4.1. Işığın İnce Film Yarıiletkenlerle Etkileşmesi

Tek renkli bir ışık demeti yarıiletken ince film yüzeyine düştüğünde, ışığın bir kısmı yüzeyden yansır (*R*, yansıma), bir kısmı malzeme tarafından soğurulur (*A*, soğurma) ve geri kalan kısmı malzemenin içinden geçerek iletilir (*T*, geçirgenlik).
Enerji korunumu prensibine uygun olarak şu şekilde ifade edilir:

$$R + A + T = 1 \tag{3.2}$$

Bu, yarıiletkenlerin optik özelliklerini anlamak için temel bir denklemdir. Eğer gelen ışığın yansıma ve kırılmadan kaynaklı şiddetindeki azalmayı ihmal edersek, gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz.



Şekil 3.13. İnce Filmde Temel Soğurmanın Şematik Gösterimi

Işığın, kalınlığı Δx olan birden fazla ince tabakadan art arda geçtiğini düşünelim. Işık her bir tabakadan geçerken şiddeti bir miktar daha azalır. Dolayısıyla, kalınlığı Δx olan ilk tabakadan geçen ışık, arkasına yerleştirilen ikinci tabaka nedeniyle biraz daha azalacaktır. Ancak ikinci tabakaya ulaşan ışığın şiddeti, ilk tabakaya gelen ışığa göre daha düşük olduğundan, ikinci tabakadaki mutlak kayıp daha küçük olacaktır. Buna rağmen, her tabakanın neden olduğu ışık kaybının oranı sabit kalacaktır. Bu durum, soğurma katsayısının ışığın şiddetinden bağımsız olduğunu ve yalnızca malzemenin karakteristik özelliklerini yansıttığını gösterir.

Şekil 3.13'a göre ışık Δx kalınlığındaki filmden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalacaktır. Buna göre aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$-\Delta \mathrm{I} = \mathrm{I} - I_0 = I_0 \alpha \Delta \mathrm{x} \tag{3.3}$$

Burdan soğurma katsayısı (α) şu şekilde ifade edilir:

$$\alpha = -\frac{1}{I_0}\frac{\Delta \mathrm{I}}{\Delta \mathrm{x}} \tag{3.4}$$

Burada Δx katmanını çok daha ince kalınlıklara dx olarak indirgersek, ışığın her katmanı geçerken soğurulma oranı dI/I_0 şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha\, dx \tag{3.5}$$

Katmanlardan geçen ışığın şiddetindeki azalmayı hesaplaya bilmek için eşitliğin integralini alırsak, eşitlik şu şekilde ifade edilir:

$$I_T = I_0\, e^{-\alpha x} \tag{3.6}$$

Bu denklem, soğurma yasası olarak bilinir ve Lambert tarafından ortaya atılmıştır. Daha sonra Beer tarafından geliştirilerek, optik soğurma katsayısı için kullanılan Beer–Lambert yasası olarak şu şekilde ifade edilir:

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI\,(\lambda)}{dx} \tag{3.7}$$

Burada I (λ) ışık şiddetini ve x ortam içinde alınan yolu göstermektedir. Işığın dik açı ile gelmesiyle yansıma katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{3.8}$$

Burada n_1 ve n_2 , birinci ve ikinci ortamların kırılma indislerini, *k* ise sanal kısmı olarak bilinir ve *R* yansıma katsayısını ifade etmektedir. Görünür bölgede *n*, *k*'dan çok büyük olduğu için k^2 terimi ihmal edilebilir. Bu doğrultuda (3.8) eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{3.9}$$

Yansıma katsayısı hesaba katıldığında x kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetindeki tek renkli ışık düşürülürse film içerisine giren ışık miktarı I, şu şekilde ifade edilir:

$$I = (1 - R)\, I_0 \tag{3.10}$$

Filmin içerisindeki elektrik yükleri ile etkileşerek filmin sonuna ulaşan ışığın şiddeti şu şekilde ifade edilir:

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha x} \tag{3.11}$$

Filmden geçen ışığın şiddeti, şu şekilde ifade edilir:

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha x} \tag{3.12}$$

Filmin içine geriye yansıyan ışığın şiddeti şu şekilde ifade edilir:

$$I = R(1 - R) I_0\, e^{-\alpha x} \tag{3.13}$$

Filmin içerisinden geçen ışık, iç katmanlardan da yansıma yapmaktadır. Bu dikkate alındığında toplam geçirgenlik şu şekilde ifade edilir:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \tag{3.14}$$

Burada T toplam geçirgenliktir. Buradan gerekli işlemleri yapılırsa soğurma katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \tag{3.15}$$

3.7.4.2. Optiksel Sabitlerin Hesaplanması

Cu_2O ince filmin optik özellikleri, Perkin Elmer UV/Vis Lamda 2*S* spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Tüm filmlerin geçirgenlik (*%T*) ve soğurma (*%A*) değerleri ölçülmüştür. Bu değerler kullanılarak; yansıma (*%R*), enerji bant aralığı (E_g), kırılma indisi (*n*), reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ε_1- ε_2), ve sönüm katsayısı (*k*) gibi optoelektronik parametreler hesaplanmıştır.

Filmden geçen ışığın şiddetini hesaplamak için kullanılan (3.12) eşitliğinde, $I/I_0 = T_S/T_0$ ve $d = t_f$ yazıp düzenlersek şu eşitlik elde edilir:

$$\frac{T_S}{T_0} = (1-R)^2 e^{-\alpha t_f} \tag{3.16}$$

Burada yansıma katsayısı *R* ihmal edilip ve film kalınlığı t_f bilinirse, α (soğurma katsayısı) bulunabilir. Eşitlikte gerekli düzenlemeler yapılıp α çekilirse şu ifade elde edilir:

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} \ln \left(\frac{T_s}{T_0} \right) \tag{3.17}$$

Burada t_f film kalınlığını, T_0 spektrofotometreden gelen ışığın şiddetini ve T_s ise ışığın filmden geçtikten sonra sepektrofotometre tarafından ölçülen şiddetini ifade eder. Soğurma (*A*) veya optik yoğunluk denklemini şekilde ifade edilir:

$$A = \log_{10} \left(\frac{T_s}{T_0} \right) \tag{3.18}$$

Burada optik geçirgenliği (*T*), optik soğurma (*A*) cinsinden ifade edersek ve $T_0/T_s = I/I_0 = T$ yaklaşımını kullanırsak şu ifade elde edilir:

$$T = 10^{-A} \tag{3.19}$$

Burada A spektrofotometreden elde edilen soğurma verilerini, T ise spektrofotometreden elde edilen geçirgenliği ($\%T$) verilerini ifade etmektedir. Sönüm katsayısını (k) ile soğurma katsayısı (α) arasındaki ilişki, şu şekilde ifade edilir:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{3.20}$$

Yansıma katsayısı (R), (3.16) eşitliğinden yola çıkarak eşitliğin her iki tarafının karekökü alınıp düzenlenirse şu şekilde ifade edilir:

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T_s}{T_0}\right) e^{\alpha t_f}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.21}$$

Yansıma katsayısı (R), sönüm katsayısı (k) ve kırılma indisi (n) arasındaki ilişkiyi gösteren (3.8) eşitliğinin düzenlenmesiyle kırıma indisi (n) ise şu şekilde ifade edilir:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{3.22}$$

Bir malzemenin elektrik alan karşısındaki tepkisini, yani elektriksel geçirgenlik özelliğini ifade eden, dielektrik sabiti ise şu şekilde ifade edilir:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tag{3.23}$$

Dielektrik sabiti ε, reel dielektrik sabiti ε_1 ve imajiner dielektrik sabiti ε_2 toplamı olarak ifade edilmektedir. Reel ve imajiner sabitleri ise şu şekilde ifade edilir:

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \tag{3.24}$$

$$\varepsilon_2 = nk \tag{3.25}$$

Burada reel dielektrik sabiti ε_1, bir malzemenin uygulanan bir elektrik alana tepkisini ve bu alanda ne kadar enerji depolayabildiğini ifade eden önemli bir parametredir. ε_2, ise malzemedeki enerji kaybı ile ilgilidir (Çevlik 2019; Erken 2015; Habiboğlu 2017; Habiboglu et al. 2022; Sun 2022; Yılmaz 2025).

3.7.5. Hall Etkisi Ölçümleri

Hall etkisi, 1879'da Edwin Hall tarafından keşfedildi. Hall olayı, elektrik akımı taşıyan bir iletken (veya yarıiletken) üzerine dik bir manyetik alanda, elektrik potansiyel farkı oluşmasıdır. Bu oluşan potansiyel farkı (Hall gerilimi, V_H) malzemenin yatay yüzeylerinde oluşmaktadır (Schroder 2006). Hall ölçümleri deney düzeneğinde, ölçülen malzemeye akım verilir ve manyetik alan dik bir şekilde uygulanır. Burada taşıyıcılar manyetik alanda sapmaya uğrayarak bir Hall gerilimi oluşturur. Hall ölçümleriyle belirli bir iletken veya yarıiletkendeki akım taşıyıcıların daha çok artı mı yoksa eksi yüklü mü olduğu bulunmaktadır. Ayrıca bu taşıyıcıların yoğunlukları (birim hacimde kaç tane oldukları) da ölçülebilir. Yani bir malzemenin taşıyıcı tipi (*n/p* tipi), taşıyıcı yoğunluğu (n), taşıyıcı hareketliliği (μ), elektrik iletkenliği (σ) (veya elektriksel özdirenç (ρ)) gibi elektriksel özellikleri tespit edilebilir. Bu olay, hareket eden yük taşıyıcılarının Lorentz kuvveti nedeniyle sapmasından kaynaklanmaktadır. Lorentz kuvveti şu şekilde ifade edilir:

$$\vec{F} = q\left(\vec{v}\, x\vec{B}\right) \tag{3.26}$$

Yarıiletkenlerde iletkenlik, özdirenç ve hareketlilik kavramları açıklanmıştı burada akım yoğunluğu (1.3) eşitliği kullanılarak formül düzenlenirse, Hall gerilimi şu şekilde ifade edilir:

$$V_H = \frac{IB}{qnt} \tag{3.27}$$

Burada I akım değerini, B manyetik alanı, q yük taşıyıcısının yükünü, n taşıyıcı yoğunluğunu ve t ise numune kalınlığını vermektedir. Hall gerilimi, akım yoğunluğu ve manyetik alan arasındaki orantıyı belirleyen büyüklük Hall katsayısı olarak adlandırılmaktadır ve Hall katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$R_H = \frac{E_y}{JB} = \frac{1}{qn} \tag{3.28}$$

Burada E_y, Hall elektrik alanı (y-yönünde) ve J akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Taşıyıcı yoğunluğu şu şekilde ifade edilir:

$$n = \frac{1}{qR_H} \tag{3.29}$$

Akım ve voltaj ölçülerek numunenin özdirenci ρ şu şekilde ifade edilir:

$$\rho = R_s t \tag{3.30}$$

Burada R_s yüzey direncini vermektedir. Mobilite ise şu şekilde ifade edilir:

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \tag{3.31}$$

(Ellmer 2012).

Hall katsayısı kullanılarak taşıyıcı tipi belirlenmektedir. R_H değeri negatif olarak hesaplanırsa malzeme *n*-tipi (elektronlar baskın) taşıyıcı, pozitif olarak hesaplanırsa *p*-tipi (delikler baskın) taşıyıcı olarak ifade edilir. Sonuç olarak bir malzemenin taşıyıcı tipi, taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı hareketliliği, elektrik iletkenlik gibi özellikleri tespit edilebilir. Ayrıca ince film malzemelerin kristal kalitesi ve safsızlığı da anlaşılabilmektedir. Bu analiz yöntemi özellikle yarıiletkenler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin optik karekterizasyon analizleri, Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarında bulunan Ecopia marka Hall ölçüm sistemi bağlantısı (HS-3000 Manual-Ver 3.5 sistemi) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.7.6. Raman Spektroskopisi

Bir molekül elektrik alanla polarize edilir ve polarizasyon değişimi sonucu Raman saçılımı oluşur. Raman spektroskopisi, malzeme moleküllerinin titreşim, kafes titreşimlerini (fononlar) ve diğer düşük enerjili geçişlerini analiz etmektedir. Raman spektrumları, moleküllerin titreşim modlarının bir haritasıdır. Piklerin konumu (dalga sayısı), titreşim frekansları ile ilgilidir. Bu frekanslar bağ kuvveti ve atom kütlesine bağlıdır. Raman spektroskopisinde genellikle tek dalgaboyuna sahip (monokromatik) ve koherent bir ışık kaynağı olan yüksek yoğunluklu lazer kullanılır. Lazer ışını, numunenin belirli bir noktasına odaklanır (ışık-madde etkileşimi). Moleküllerle ile fotonların etkileşimi sonucu saçılan ışık oluşur. Burada oluşan esnek olmayan saçılmalar Raman saçılması olarak ifade edilir. Saçılan ışığın frekansındaki değişim, ışığın enerjisinde bir kayma oluşmasına neden olur. Bu enerji kaymaları, maddenin temel titreşimsel, döngüsel ve elektron geçişlerine karşılık gelmektedir (John R., Kazuo, and Chris W. 2003).

Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Renishaw In Via Qontor Raman cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopisi ile numuneye zarar vermeden, malzemelerin yapısal ve kimyasal karekterizasyonunu sağlamaktadır. Ayrıca malzemeye özgü titreşim (fonon) modları, faz dönüşümleri (örneğin $Cu_2O \rightarrow CuO$), faz saflığı, kristal yapı ve kristal yapıdaki gerilmeler tespit edilebilmektedir. Fazlar farklı titreşim modlarına sahip olduğu için Raman spektroskopisi ile farklı fazların tespiti ve karekterizasyon yapılabilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Cu_2O İnce Filmlerin X-ışını Kırınım (XRD) Çalışmaları

Farklı bakır öncül tuzları [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür)] kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) alttabanlar üzerinde 60 ^oC'de Elektrokimyasal depolama yöntemi ile Cu_2O [bakır (I) oksit] ince filmleri hazırlandı. Cu_2O ince filmlerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu için XRD yöntemi kullanıldı. Aşağıda verilen Bragg yasasına dayanan bu yöntem, malzemelerin kristal yapısını karakterize etmek için kullanılan temel bir analitik tekniktir. Bir malzemenin atomik ve moleküler yapısı hakkında bize önemli bilgiler sağlar. XRD ölçümünün bilimsel temeli, X-ışınlarının kristal yapılardaki atom düzlemleri tarafından kırınıma uğratılması prensibine dayanır. Bu teknik ile; (hkl) Miller düzlemleri ve tercihli yönelimler, kırınım açı değerleri (2θ) ve düzlemler arası mesafeler (d), örgü parametreleri (a, b, c) ve buna bağlı hacim ve yoğunluk değerleri, bir malzeme içindeki kristal fazlar ve bunların miktarları, maksimum yarısı tam genişlik (FWHM) değeri ve kristallerin boyutu (Debye-Scherrer formülü) bulunulabilir. XRD ölçümünde, bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları malzemeye yönlendirilir. Kristal yapıdaki atom düzlemleri arasındaki mesafeye (d-mesafesi) ve X-ışınlarının dalgaboyuna (λ) bağlı olarak, belirli açılarda (θ) yapıcı girişim (kırınım) oluşur. Bu ilişki Bragg yasası ile ifade edilir:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{4.1}$$

Burada, n kırınım derecesi (genellikle 1), λ X-ışınının dalgaboyu, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe, θ kırınım açısı olarak tanımlanır. XRD grafiklerinde y-ekseni yoğunluğu (şiddeti) gösterirken, x-ekseni kırınım açısı olan 2θ değerlerini temsil etmektedir. Kırınım deseni, her kristal malzeme için benzersizdir ve bir ''parmak izi'' olarak kullanılabilir. XRD analiz ölçümleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) bulunan PANalytical EMPYREAN X-ışını Kırınımı (XRD) aleti ile yapıldı. Ölçümler, 15° ile 80° arasındaki 2θ açı aralığında, dakikada 2° sabit tarama hızında yapıldı. Cu_2O kübik kristal sisteme sahiptir. Yapısı, kübik sıkı paketlenmiş oksijen iyonlarından oluşur. Her oksijen iyonu, dört bakır iyonu tarafından tetrahedral şekilde çevrelenir. Bakır iyonları ise doğrusal olarak iki oksijen iyonu tarafından koordine edilir. Bu yapı ''kuprit yapısı'' olarak da bilinir ve Pn-3m (224) uzay grubuna aittir. Oda sıcaklığında Cu_2O'nun kristal yapısı kübik bir birim hücreye sahiptir, tüm örgü parametreleri eşit olup $a = b = c = 4.268$ Å değerindedir ve tüm eksen açıları 90° ($\alpha = \beta = \gamma$) şeklindedir (PDF Kart No.: 01-071-3645).

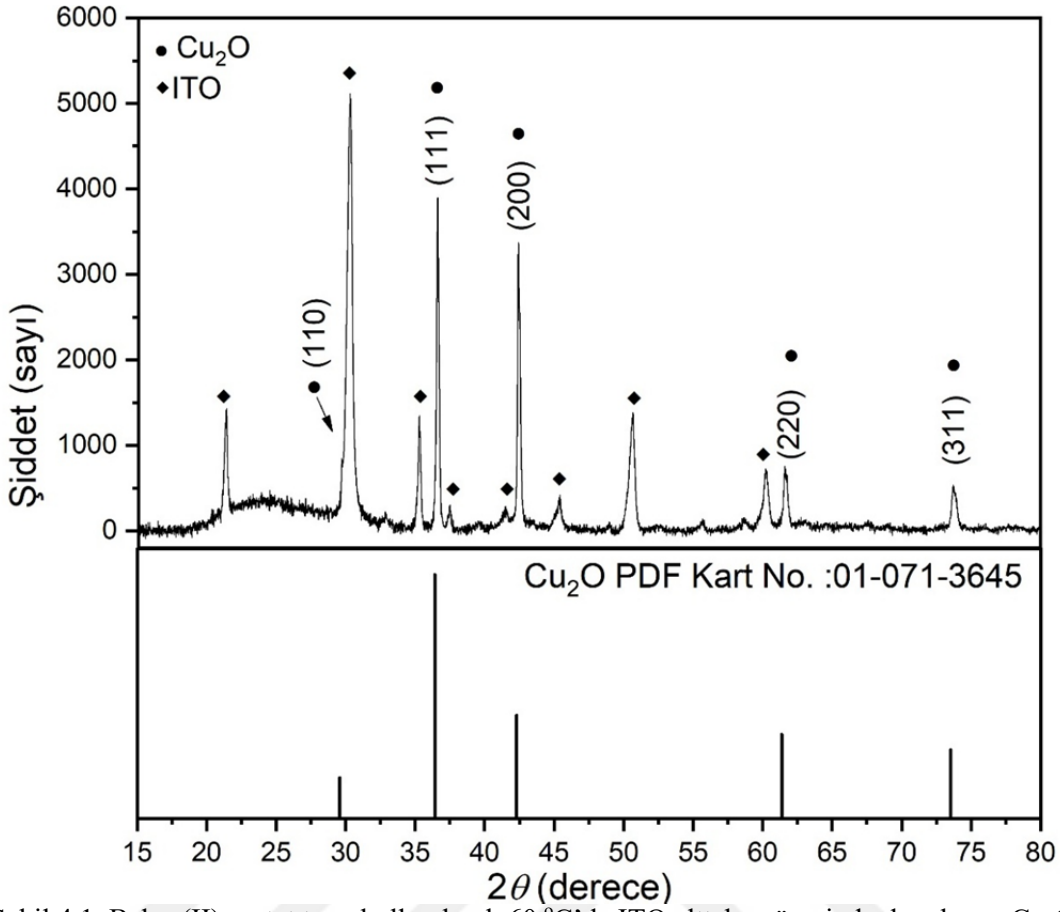
Şekil 4.1'de 60 ^oC'de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat) tuzu kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile ITO alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filminin X-ışını kırınım

deseni verilmiştir. XRD grafiğinde 2θ = 30,20°, 2θ = 36,54°, 2θ = 42,39°, 2θ = 61,60° ve 2θ = 73,73° açı değerlerinde Cu_2O'ya ait kırınım pikleri görülmektedir. Burada bu açı değerlerine karşılık gelen (hkl) düzlemleri Miller indisleriyle belirtilmiş ve sırası ile (110), (111), (200), (220) ve (311) olarak tespit edilmiştir. XRD deseninde (111) düzleminin en şiddetli pik olması (2θ = 36,54°) filmin bu kristalografik düzlem boyunca güçlü tercihli yönelime sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca (200) düzlemine ait pik de (2θ = 42,39°) oldukça belirgindir, bu da filmin ikincil bir yönelime sahip olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, XRD grafiğinde alttaban olarak kullanılan ITO pikleri belirgin şekilde görülmektedir, bu piklerin kübik $In_{1.875}O_3Sn_{0.125}$ yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. XRD grafiğinde gözlenen tüm Cu_2O pikleri, kübik kristal sisteminde kristalleşen Cu_2O'ya (kuprit) aittir. Hiçbir CuO (tenorit) veya metalik Cu pikine rastlanmaması, elektrokimyasal yöntemin yüksek saflıkta Cu_2O fazı oluşturduğunu göstermektedir. Cu_2O'nun standart PDF kartı (PDF Kart No.: 01-071-3645) ile en belirgin beş pik başta olmak üzere tüm piklerin standart verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. XRD deseninden anlaşılacağı gibi kristal yapı belirgin yönelimli ve faz saflığı oldukça yüksektir. Bakır (II) asetat çözeltisi ile 60 °C'de elektrokimyasal depolama, yapısal olarak düzenli Cu_2O oluşumunu desteklemiştir. Sıcaklığın (60 °C) kristalleşme sürecini olumlu etkilediği, termal enerjinin atom hareketliliğini artırarak daha iyi düzenlenmiş kristal oluşumuna katkıda bulunduğu söylenebilir. XRD deseninde en büyük piklere ait kırınım şiddet değerleri yaklaşık 3905 ve 3384 olarak oldukça büyük değerler bulunmuştur.

Piklerin dar ve keskin oluşu, yarıiletken Cu_2O ince filmin iyi derecede kristalleştiğini gösterir. Aşağıda verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak pik genişliklerinden ortalama kristalit boyutu hesaplanabilir.

$$D = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta\,\cos\theta} \tag{4.2}$$

Burada D kristalit boyutunu, λ dalgaboyunu, β maksimum yarısı tam genişliği, θ kırınım açısını göstermektedir. Cu_2O ince filmin piklerine ait; düzlemler arası d mesafeleri, kristalit boyutu, örgü parametre değerleri ve buna bağlı olarak yoğunluk, hacim ve mikro gerilim değerleri hesaplanarak Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu değerler Cu_2O'un PDF kartındaki verilen değerler ile uyumludur. Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C sıcaklıkta ITO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi başarıyla elde edilmiştir. XRD analizleri, sentezlenen Cu_2O filmlerinin (200) kristal düzlemi boyunca belirgin bir tercihli yönelime sahip olduğunu ve $a = b = c$ = 4,25 Å olan kafes sabitleriyle saf kübik fazda kristallendiğini ortaya koymaktadır (Liau and Tung 2018; Rahal et al. 2018).



Şekil 4.1. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni

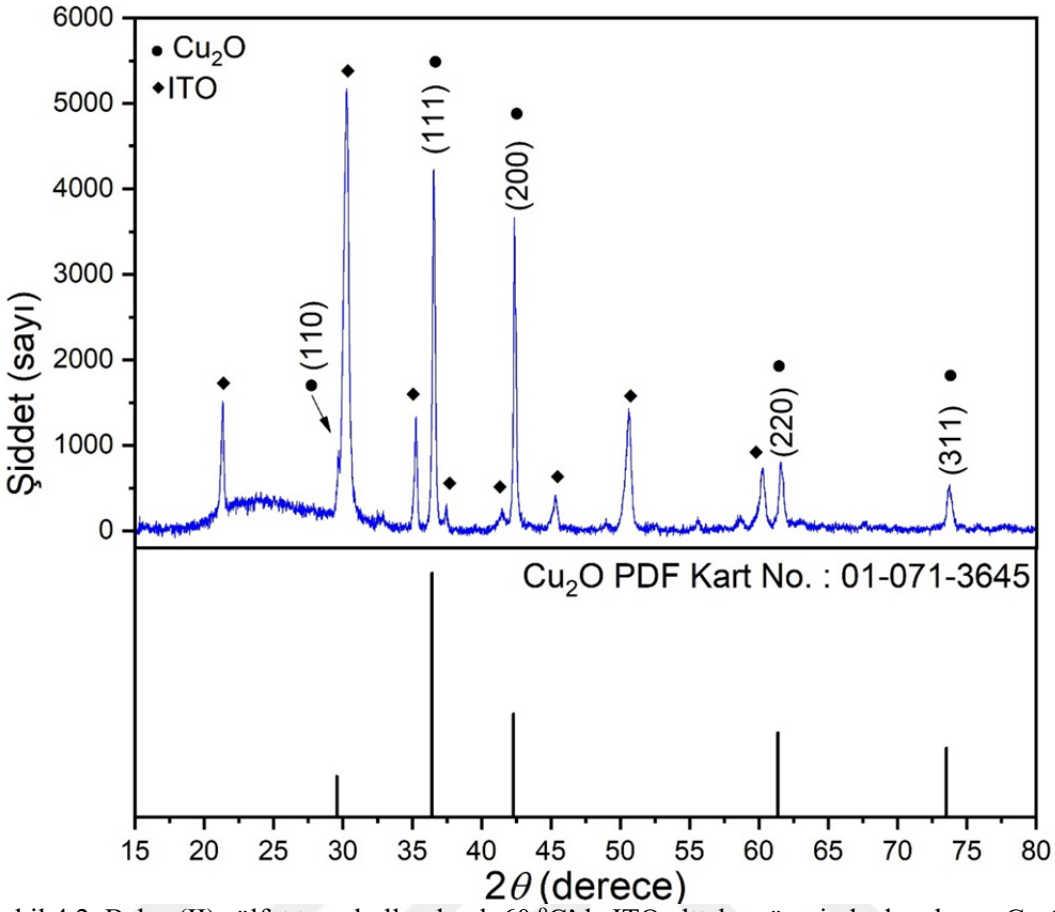
Çizelge 4.1. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri

Standart Değerler		Ölçülen Değerler		Örgü Parametreleri $a = b = c$ (Å)		(hkl) düzlemi	*FWHM* (°)	Kristalit boyutu (*D*)(nm)	*V* (Å)^3	ρ (g/cm^3)	Mikro Gerilim (%)
2θ (°)	*d* (Å)	2θ (°)	*d* (Å)	Standart	Ölçülen						
29,57	3,02	30,20	2,96	4,268	4,186	(110)	0,4234	24,2	73,34	6,47	0,856
36,43	2,46	36,54	2,46	4,268	4,268	(111)	0,1519	143,5	77,74	6.10	0,168
42,31	2,13	42,39	2,13	4,268	4,260	(200)	0,1341	115,3	77,31	6,14	0,111
61,38	1,51	61,60	1,50	4,268	4,243	(220)	0,2367	100,8	76,39	6,13	0,173
73,53	1,29	73,73	1,28	4,268	4,245	(311)	0,2744	45,8	76,50	6,12	0,183

60 °C'de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat) tuzu kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile ITO alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filminin XRD deseni Şekil 4.2'de verilmiştir. XRD

grafiğinde Cu_2O'ya ait kırınım piklerinin yönelimleri Miller indisleriyle sırası ile (110), (111), (200), (220) ve (311) verilmiştir ve bu piklere ait açı değerleri; $2\theta = 30{,}20^o$, $2\theta = 36{,}51^o$, $2\theta = 42{,}34^o$, $2\theta = 61{,}54^o$ ve $2\theta = 73{,}66^o$ şeklinde tespit edilmiştir. XRD deseninden görüleceği gibi en şiddetli pik (111) düzlemi boyunca güçlü bir tercihli yönelime sahiptir. Ayrıca, (200) piki de oldukça şiddetlidir ve ikincil bir tercihli yönelime sahip olduğunu göstermiştir. XRD deseninde en büyük iki pike ait kırınım şiddet değerleri yaklaşık olarak 4244 ve 3678 oldukça büyük değerler bulunmuştur. Şekilde yüksek saflıkta Cu_2O fazı oluştuğu gözlenmektedir. Cu_2O'nun incelenen tüm pikleri, kübik kristal sisteminde kristalleşen Cu_2O'ya ait olduğu belirlenmiştir ve Cu_2O'nun standart PDF kartıyla (PDF Kart No: 01-071-3645) kıyaslandığında piklerin standartlarıyla uyum içerisinde olduğu, en belirgin beş pikle eşleştiği görülmektedir. XRD deseninde Cu_2O pikleri dışında, alttaban olarak kullanılan ITO pikleri de bulunmuştur, yapılan araştırmada bu piklerin genellikle kübik $In_{1.875}O_3Sn_{0.125}$ yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. Bakır (II) sülfat çözeltisi kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile yapısal olarak düzenli Cu_2O ince filmlerin oluştuğu gösterilmiştir. 60 ^oC sıcaklığının kristallenme süreci üzerinde olumlu bir etkisi olduğu, termal enerjinin atomların hareketliliğini artırarak daha düzenli kristal yapılarının oluşumuna katkı sağladığı söylenebilir. Bakır (II) sülfat tuzuyla elektrokimyasal yöntemle depolanan ince film, Cu_2O'nun diğer tuzları arasında en iyi pik şiddetine sahip olmuştur. Bu Cu_2O ince filmin iyi derecede kristalleştiğini piklerin dar ve keskin oluşundan anlaşılabilir. Ayrıca, Cu_2O ince filmin piklerine ait; düzlemler arası *d* mesafeleri, kristalit boyutu, örgü parametre değerleri ve buna bağlı olarak yoğunluk, hacim ve mikro gerilim değerleri hesaplanarak Çizelge 4.2'de verildi. Bu değerler Cu_2O'un PDF kartındaki değerler ile uyumludur.

Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 °C sıcaklıkta ITO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi depolanmıştır ve XRD analizleri, depolanan Cu_2O filmlerinin (111) kristal düzlemi boyunca belirgin bir tercihli yönelime sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Fujiwara, Nakaue, and Yoshimura 2004).

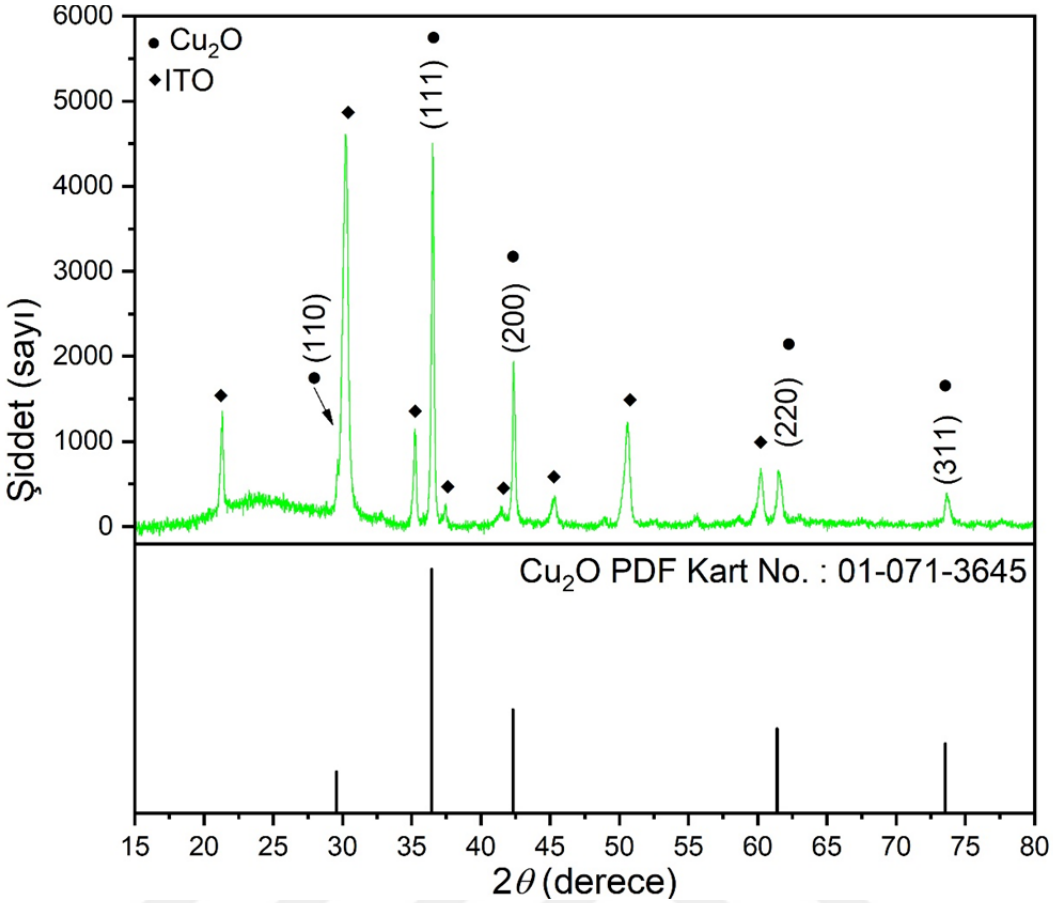


Şekil 4.2. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni

Çizelge 4.2. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri

Standart değerler		Ölçülen değerler		Örgü parametreleri $a = b = c$ (Å)		(hkl) düzlemi	*FWHM* (°)	Kristalit boyutu (*D*)(nm)	V (Å)^3	ρ (g/cm^3)	Mikro gerilim (%)
2θ (°)	*d* (Å)	2θ (°)	*d* (Å)	Standart	Ölçülen						
29,57	3,02	30,20	2,96	4,268	4,186	(110)	0,4163	26,0	73,35	6,47	0,830
36,43	2,46	36,51	2,46	4,268	4,260	(111)	0,1961	115,6	77.31	6,14	0,247
42,31	2,13	42,35	2,13	4,268	4,260	(200)	0,1254	78,7	77,31	6,14	0,136
61,38	1,51	61,54	1,51	4,268	4,270	(220)	0,2369	32,6	77,85	6,10	0,231
73,53	1,29	73,66	1,29	4,268	4,278	(311)	0,3030	54,8	78,29	6,06	0,196

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat) tuzu kullanılarak ITO alttaban üzerinde 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu_2O ince filminin XRD deseni Şekil 4.3'te verilmiştir. XRD desenini incelendiğinde, Cu_2O ince filmine ait önemli kristalografik özellikler görülmektedir. XRD grafiğinde $2\theta = 30{,}20^o$, $2\theta = 36{,}49^o$, $2\theta = 42{,}35^o$, $2\theta = 61{,}52^o$ ve $2\theta = 73{,}65^o$ açı değerlerinde Cu_2O'ya ait kırınım pikleri görülmektedir. Burada bu açı değerleri ile eşleşen (hkl) düzlemleri sırasıyla (110), (111), (200), (220) ve (311) olarak bulunmuştur. XRD deseninde ITO alttabana ait pikler ♦ sembolü ile işaretlenmiştir. XRD deseninde başka bakır ve bakır (I) oksit fazlarına [Cu ve CuO, $Cu(OH)_2$] ait piklerin görülmemesi, sentez koşullarının seçici olarak Cu_2O oluşumunu desteklediğini ve filmin saflığının yüksek olduğunu göstermektedir. (111) düzleminden kaynaklanan pikin en yüksek şiddete sahip olması, kristallerin öncelikli olarak bu yönde büyüdüğünü göstermektedir. En büyük pike ait kırınım şiddet değeri yaklaşık 4508 olarak bulunmuştur. Ayrıca, (200) piki bakır (II) asetat ve bakır (II) sülfat tuzu ile depolanan Cu_2O ince filmlerindeki gibi şiddet değeri yeterince büyük değildir. Bu da tercihli yönelime sahip olmadığını göstermektedir. Pik şiddetlerinin yüksek ve arka plan gürültüsünün düşük olması, filmin kristal yapısının oldukça düzenli bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, XRD deseninde Cu_2O ince filmin piklerine ait; düzlemler arası *d* mesafeleri, kristalit boyutu, örgü parametre değerleri ve buna bağlı olarak yoğunluk, hacim ve mikro gerilim değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu değerler Cu_2O'un PDF kartındaki değerler ile uyumludur.

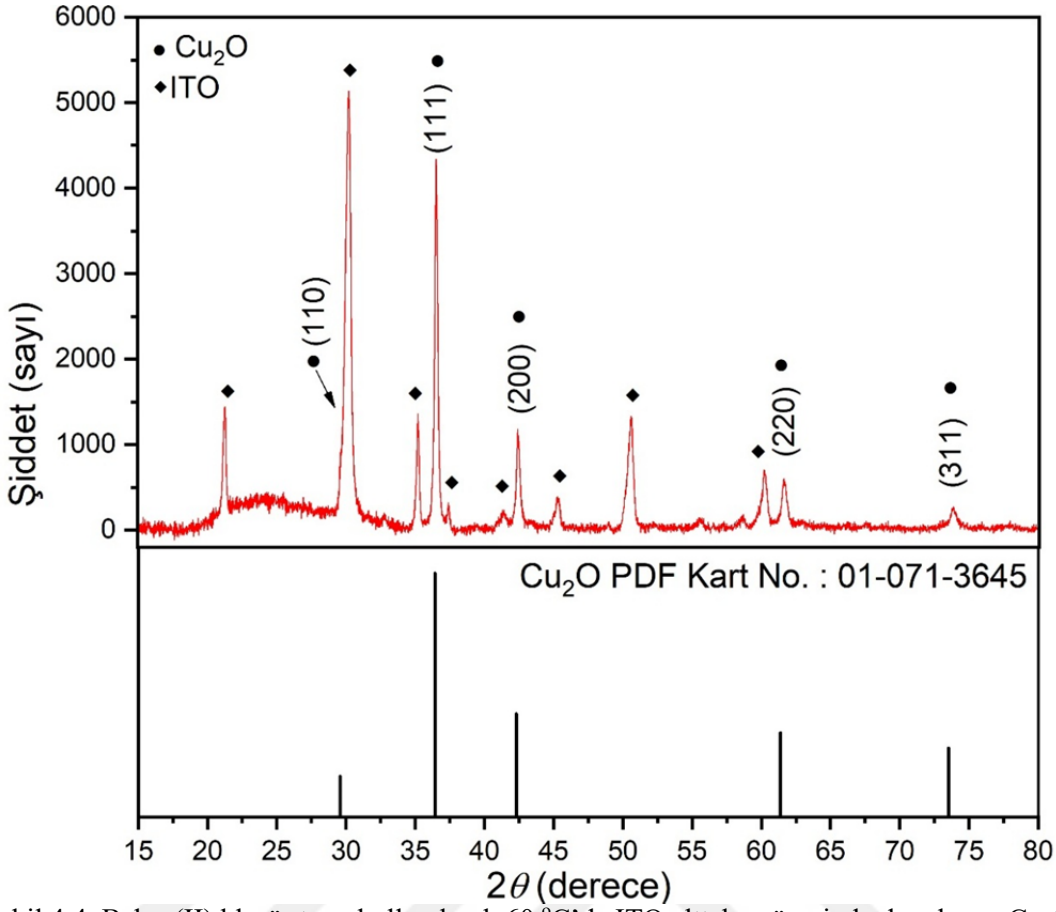


Şekil 4.3. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni

Çizelge 4.3. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri

Standart Değerler		Ölçülen Değerler		Örgü Parametreleri $a = b = c$ (Å)		(hkl) düzlemi	*FWHM* (°)	Kristalit boyutu (*D*)(nm)	V (Å)^3	ρ (g/cm^3)	Mikro Gerilim (%)
2θ (°)	*d* (Å)	2θ (°)	*d* (Å)	Standart	Ölçülen						
29,57	3,02	30,20	2,96	4,268	4,186	(110)	0,4141	22,1	73,35	6,47	0,855
36,43	2,46	36,49	2,46	4,268	4,268	(111)	0,1876	102,5	77.58	6.13	0,235
42,31	2,13	42,35	2,13	4,268	4,260	(200)	0,1430	62,7	77,31	6,14	0,170
61,38	1,51	61,52	1,51	4,268	4,271	(220)	0,2757	26,9	77,91	6,09	0,280
73,53	1,29	73,65	1,29	4,268	4,278	(311)	0,3612	20,0	78,29	6,06	0,321

Şekil 4.4, 60 ^{o}C'de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür) tuzu kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile ITO alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filminin XRD desenini göstermektedir. Grafiğin üst kısmı deneysel XRD verisini, alt kısım ise referans Cu_2O'ya ait standart PDF kartını (01-071-3645) göstermektedir. XRD grafiğinde görülen Cu_2O ince filmine ait piklerin açı değerleri 2θ = 30,17^{o}, 2θ = 36,53^{o}, 2θ = 42,43^{o}, 2θ = 61,60^{o} ve 2θ = 73,77^{o} olarak bulunmuştur. Bu açı değerleri ile eşleşen (hkl) düzlemleri sırası ile (110), (111), (200), (220) ve (311) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca XRD deseninden alttaban olarak kullanılan ITO'ya ait pikler de görülmektedir. Şekilde gözlenen tüm Cu_2O pikleri, kübik kristal sisteminde kristalleşen Cu_2O'ya (kuprit) aittir. (111) düzleminin en şiddetli pik olması, filmin tercihli yöneliminin bu düzlem boyunca olduğunu göstermektedir XRD deseninde en büyük pike ait kırınım şiddet değeri yaklaşık 4519 olarak gözlemlenmiştir. Piklerin genişlikleri kristal boyutu hakkında fikir verebilir; bu örnekte pikler oldukça keskin görünmekte, bu da nanokristal yapıların oluştuğunu göstermektedir. 60 ^{o}C gibi görece düşük bir sıcaklıkta bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak başarılı bir şekilde Cu_2O ince film oluşturulduğu görüldü. XRD deseninde başka piklere [Cu, CuO, $Cu(OH)_2$] rastlanmadığından elektrokimyasal yöntemin yüksek saflıkta Cu_2O fazı oluşturduğu söylenebilir. Bu depolama yöntemi ve koşullarının, saf Cu_2O kristal yapısını oluşturmak için uygun olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, Cu_2O ince filmin piklerine ait; düzlemler arası *d* mesafeleri, kristalit boyutu, örgü parametre değerleri ve buna bağlı olarak yoğunluk, hacim ve mikro gerilim değerleri hesaplanarak Çizelge 4.4'de verildi. Bu değerlerin Cu_2O'un PDF kartındaki değerler ile uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 4.4. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD deseni

Çizelge 4.4. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 °C'de ITO alttaban üzerinde depolanan Cu_2O ince filminin XRD parametre değerleri

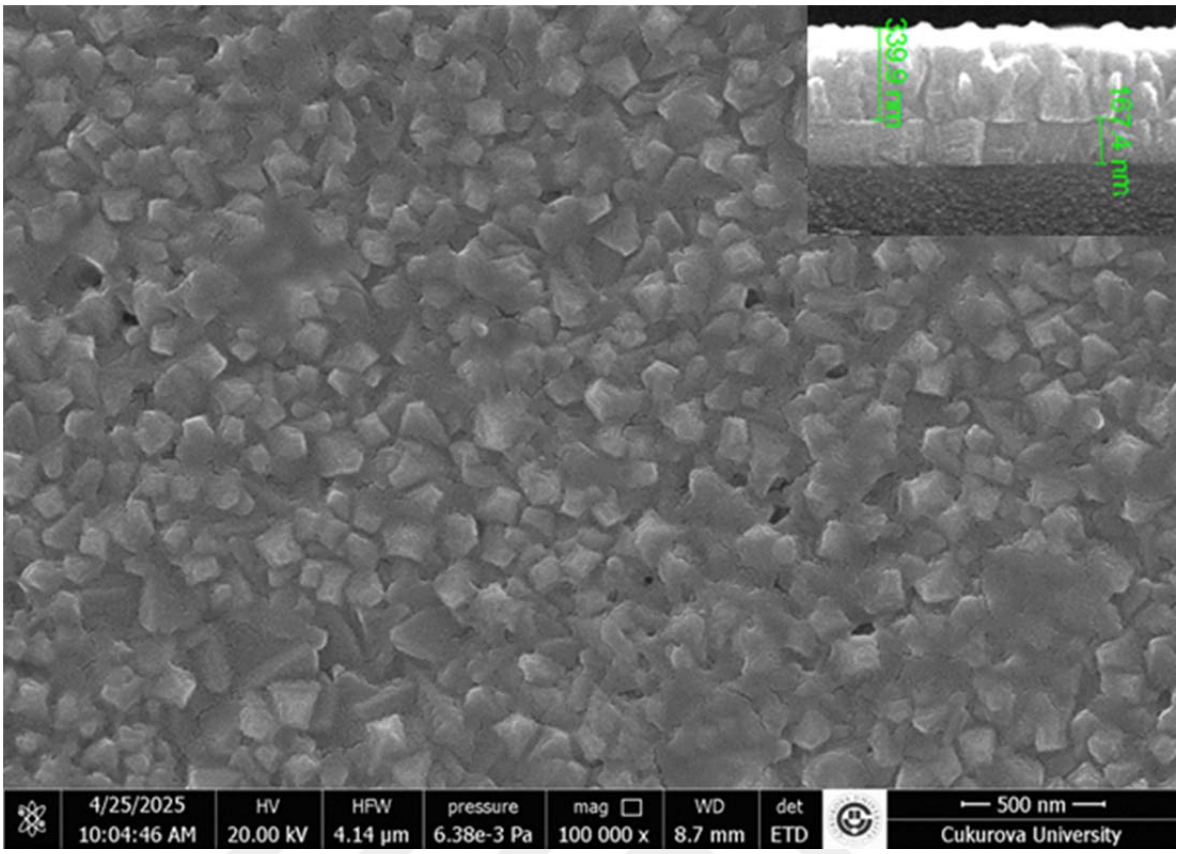
Standart değerler		Ölçülen değerler		Örgü parametreleri $a = b = c$ (Å)		(hkl) düzlemi	*FWHM* (°)	Kristalit boyutu (*D*)(nm)	V (Å)^3	ρ (g/cm^3)	Mikro gerilim (%)
2θ (°)	*d* (Å)	2θ (°)	*d* (Å)	Standart	Ölçülen						
29,57	3,02	30,17	2,96	4,268	4,186	(110)	0,4392	24,1	73,35	6,47	0,885
36,43	2,46	36,53	2,46	4,268	4,268	(111)	0,2056	55,2	77.80	6.11	0,288
42,31	2,13	42,43	2,13	4,268	4,260	(200)	0,2232	33,0	77,31	6,13	0,323
61,38	1,51	61,60	1,50	4,268	4,243	(220)	0,3499	45,4	76,39	6,21	0,293
73,53	1,29	73,77	1,28	4,268	4,245	(311)	0,3773	17,3	76,50	6,20	0,371

Yukarıda değerlendirilen XRD grafikleri ve verileri incelendiğinde, dört farklı bakır tuzu (asetat, sülfat, nitrat ve klorür) kullanılarak aynı üretim koşullarında hazırlanan Cu_2O ince filmlerinin kristalleşme özellikleri karşılaştırıldığında, bakır (II) sülfat öncül tuzundan elde edilen Cu_2O ince filminin diğer bakır tuzlarından üretilen Cu_2O ince filmlere kıyasla daha iyi kristalleşme gösterdiği tespit edildi. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak elde edilen Cu_2O ince filmi ikinci en iyi kristalleşmeyi gösterirken, bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür tuzları ile üretilen Cu_2O ince filmler de iyi kristalleşme göstermişlerdir. Burada, sülfat anyonları elektrolit çözeltisinin pH'ını, iletkenliğini ve Cu^+ iyonlarının oluşumunu etkileyerek Cu_2O kristal yüzeylerinin büyümesini düzenleyerek düzenli kristalitlerin oluşmasını desteklemiş olabilir. Bu sonuçlar, Cu_2O ince film hazırlanmasında öncül tuzun seçiminin kristal yapı ve dolayısıyla filmin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

4.2. Cu_2O İnce Filmlerin Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile Özelliklerinin Araştırılması

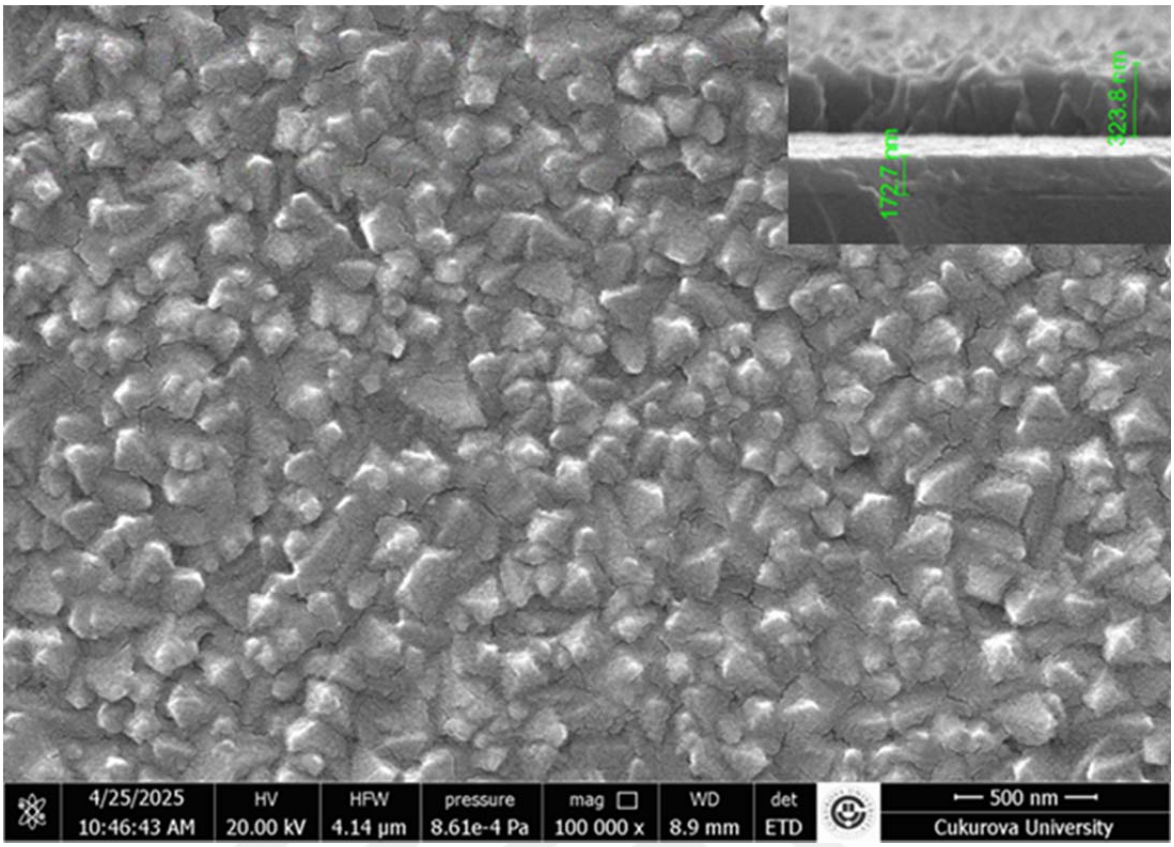
Farklı bakır öncül tuzları bakır (II) asetat, bakır (II) sülfat, bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür kullanılarak ITO alttabanlar üzerinde 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu_2O ince filmlerin morfolojik özelliklerinin araştırılması için FE-SEM görüntüleri kullanıldı.

Şekil 4.5'de bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti verilmiştir. Görüntüde, Cu_2O ince filmin yüzeyinin yoğun ve homojen dağılımlı tek tip tanecikli yapılardan oluştuğu görülmektedir. Tanecikler arasında boşluklar çok düşük orandadır bu da yüzeyin kompakt bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Tanecikler genel olarak köşeli çokgen (çoğunlukla prizma benzeri) formda olup nanometre boyutunda görülmektedir. Bu homojen tane boyutu dağılımı, elektrokimyasal depolama sürecinde çekirdeklenme ve büyüme kinetiğinin iyi kontrol edildiğini göstermektedir. Yüzeydeki tanelerin düzenli morfolojisi, uygulanan elektrokimyasal parametrelerin (potansiyel, akım yoğunluğu, elektrolitin pH'sı, sıcaklık) optimize edildiğine işaret etmektedir. Görüntünün alt kısmındaki ölçek çubuğu 500 nm'yi göstermektedir. Buna göre, Cu_2O tanecikleri yaklaşık olarak 50–100 nm boyut aralığında görünmektedir. Ayrıca, Cu_2O ince filmin kalınlık değeri enine kesitten görüntüsünden 339,9 nm olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^oC sıcaklıkta ITO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi başarıyla depolanmıştır. SEM görüntüleri, elde edilen filmin yüzeyinin kompakt ve küresel şekilli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Cu_2O filmlerinin yüzey morfolojisi, tek tip, küçük boyutlu tanelerle kaplanmış olup bu taneler iyi tanımlanmış küresel geometriye ve neredeyse benzer bir boyuta (yaklaşık 400 nm) sahip olduğu bulunmuştur (Rahal et al. 2018).



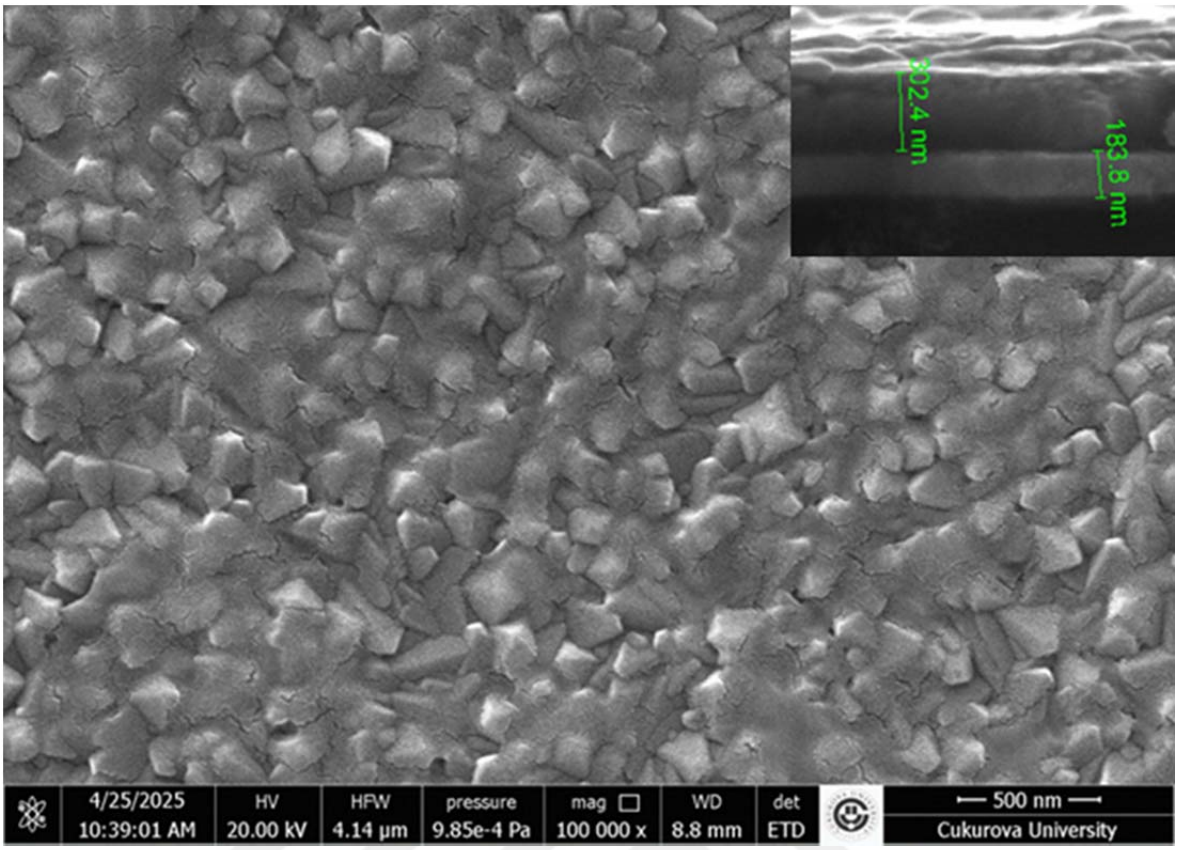
Şekil 4.5. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti

Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak elektrokimyasal depolama yöntemi ile 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti Şekil 4.6'da verilmiştir. FE-SEM görüntüsü incelendiğinde Cu_2O ince filmin tane yapısı oldukça yoğun ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Burada ince filmi oluşturan tanecikler çokgenlerden oluşmaktadır. Görüntüdeki taneciklerin boyut dağılımının nispeten homojen olması, elektrokimyasal işlem sırasında çekirdeklenme aşamasının hızlı ve eş zamanlı gerçekleştiğini, ardından kristal büyüme aşamasının daha kontrollü ilerlediğini göstermektedir. Bu, depolama potansiyeli ve elektrolit konsantrasyonunun iyi dengelendiğine işaret eder. Bazı bölgelerde küçük çatlaklar veya boşluklar görülmekte ve muhtemelen büyüme sırasındaki gerilim veya soğuma sürecinden kaynaklanabilir. Şekilde görülen ölçek çubuğuna göre (500 nm) taneciklerin yaklaşık 50–100 nm boyutunda olduğu görülmektedir, bu da nanoyapılı bir ince film oluştuğunu gösterir. Bu tür nano-yapılandırılmış morfoloji, düz filmlere kıyasla önemli ölçüde daha yüksek yüzey alanı sağlar, bu da Cu_2O'nun katalitik uygulamaları için avantajlı olabilir. Ayrıca, Cu_2O ince filmin kalınlık değeri enine kesitten görüntüsünden 323,8 nm olarak bulunmuştur.



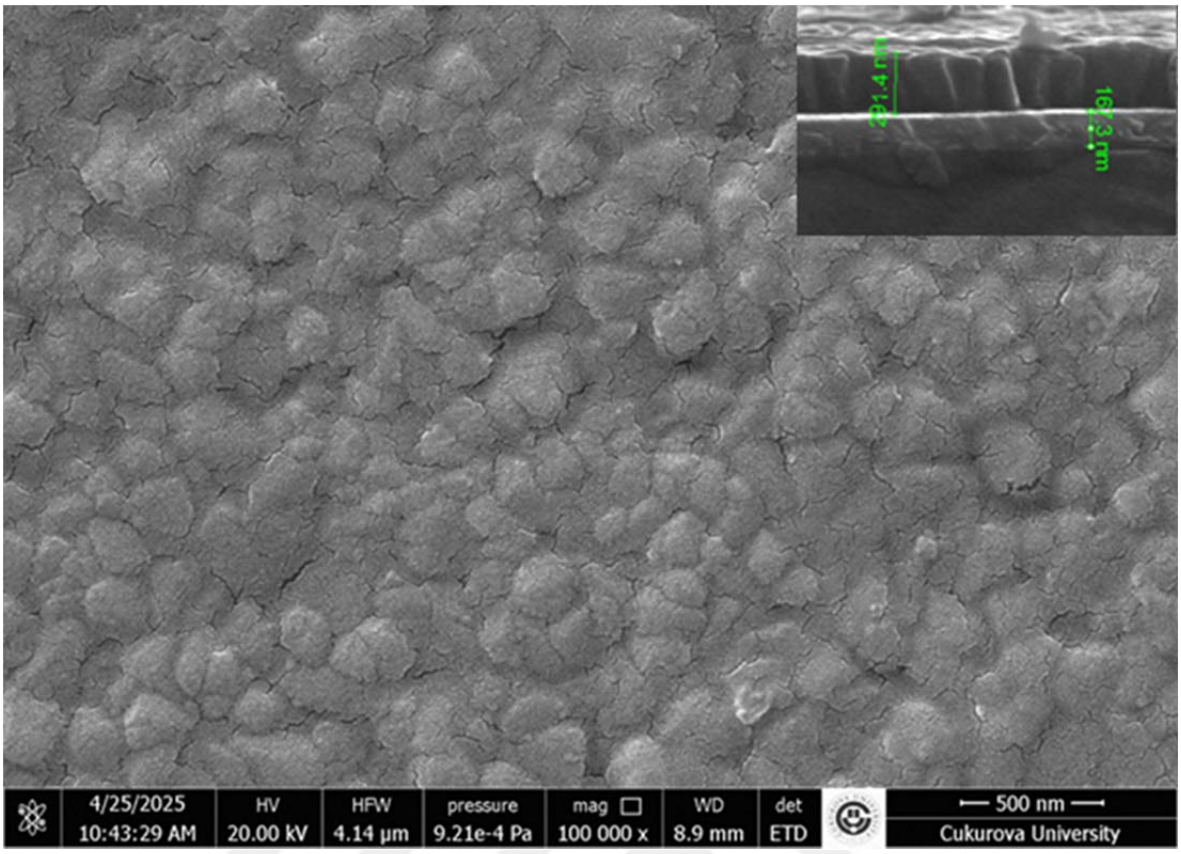
Şekil 4.6. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti

Şekil 4.7'de bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti görülmektedir. Görüntü, 500 nm ölçek çubuğuyla birlikte 100kx büyütmede alınmıştır. Cu_2O ince filmin kalınlık değeri enine kesit görüntüsünden 302,4 nm olarak ölçüldü. Cu_2O ince filmin yüzeyi homojen fakat hafif dağınık yapılı tanecik morfolojisi sergilemektedir. Burada tanecikler çoğunlukla çokgen yapılara sahip olup, çoğu taneciğin köşeli, keskin kenarlı geometrik formlar sergilediği görülmektedir. Birçok taneciğin üçgen piramit veya kesik piramit şekillerine benzediği söylenebilir. Tanecik boyutları yaklaşık 50–150 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Yüzeyde belirgin kristalleşme görülmekte olup, tanecikler arasında net tane sınırları mevcuttur. Yüzeydeki gözeneklilik ve tanecik arası boşluklar, elektrokimyasal uygulamalarda avantaj sağlayabilecek geniş bir yüzey alanı sunmaktadır. Elektrokimyasal depolama sıcaklığı (60 ^{o}C) kristal büyümesi üzerinde önemli bir rol oynamıştır.



Şekil 4.7. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti

Şekil 4.8'de bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti verilmiştir. Görüntü, 100kx büyütme oranında elde edilmiştir. Cu_2O ince filmin yüzeyi yarı küresel tanecikli bir yapıya sahiptir. Taneler genellikle küçük, yuvarlatılmış ve tam olarak düzenli değildir. Bu taneciklerin ortalama boyutu yaklaşık 50–150 nm aralığında değişmekte olup, 500 nm'lik ölçek çubuğu referans alındığında nanometre ölçeğindeki tanecik yapılar net biçimde ayırt edilebilmektedir. Tanecikler yoğun bir şekilde paketlenmiş ve sıkı bir yapı oluşturmuştur. Tanecikler arasında sınırlar açıkça görülmektedir, bu da kristalleşmiş bir yapıyı işaret etmektedir. Buna rağmen filmi oluşturan tanecikleri arasında bir miktar çatlaklar bulunmaktadır. Bu durumun Cu_2O ince filmin büyüme sırasındaki gerilim veya soğuma sürecinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Klorür iyonlarının küçük boyutlu ve hareketliliğinin yüksek olması, bazı kristal düzlemlere yüzey soğurması yaparak kristal büyümesini belirli yönlerde baskılayabildiği söylenebilir. Buna ek olarak Cu_2O ince filmin kalınlık değeri enine kesit görüntüsünden 291,4 nm olarak ölçüldü.



Şekil 4.8.1 Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin FE-SEM görüntüsü ve enine kesiti

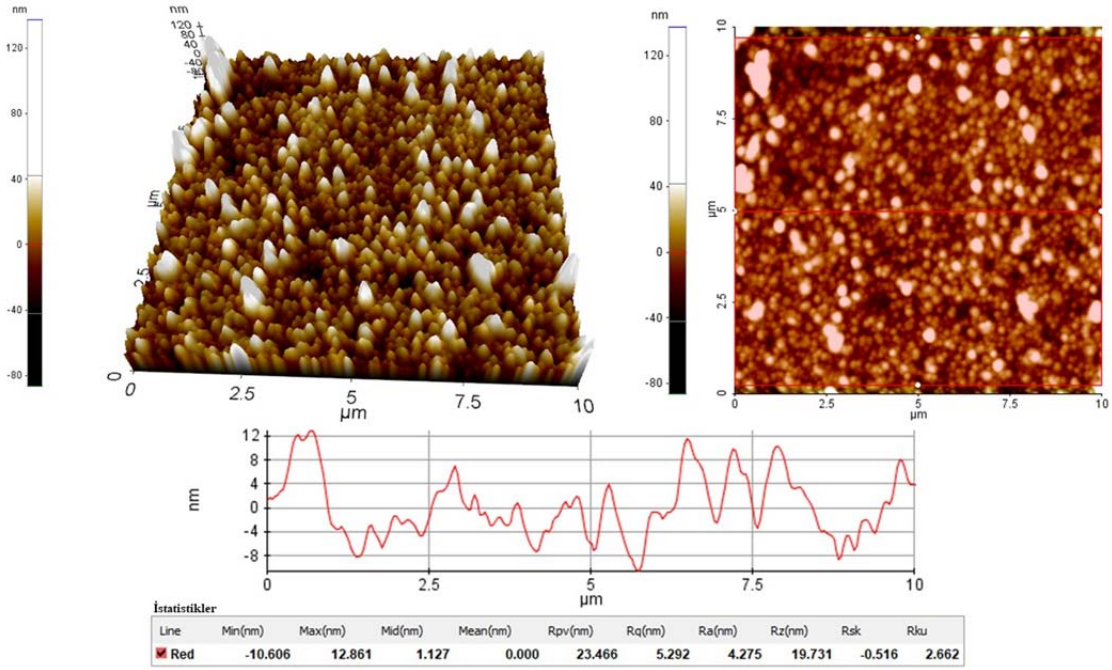
Dört farklı bakır tuz öncülü kullanılarak elektrokimyasal yöntemle 60 ^{o}C'de ITO alttabanlar üzerinde aynı büyütme koşullarında hazırlanmış Cu_2O ince filmlerin (100kx) morfolojik özelliklerinin karşılaştırmalı analizi şöyledir: Bakır tuzlarının kimyasal yapısının, Cu_2O ince filmlerin morfolojik özellikleri üzerinde etkili olduğu bu çalışmada gösterilmiştir. Cu_2O ince film üretiminde morfolojik kalite açısından en başarılı sonuçlar bakır (II) sülfat tuzuyla elde edilmiştir. Sülfat tuzu, yüksek kristallenme kalitesi, yoğun yüzey yapısı ve yönelimli büyüme ile fotovoltaik, sensör ve fotokatalitik uygulamalara uygundur; asetat tuzu, düzenli morfoloji yapısı ve homojen kristal dağılımı ile ikinci sırada yer almaktadır. Daha sonra nitrat ve klorür tuzu ile elde edilen Cu_2O ince filmleri gelmektedir. Bu durumda, seçilecek bakır tuzu türü, kullanılacak uygulamaya bağlı olarak morfolojik kontrol açısından önemli bir değişken olduğu düşünülmektedir.

4.3. Cu_2O İnce Filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Özelliklerinin Araştırılması

Farklı bakır öncül tuzları olan bakır (II) asetat, bakır (II) sülfat, bakır (II) nitrat, bakır (II) klorür kullanılarak ITO alttabanlar üzerinde, 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu_2O ince filmlerin topografik ve yüzey özelliklerinin araştırılması için Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi yapıldı. Görüntülerde hem üç boyutlu yüzey topografisi (solda), hem de iki boyutlu

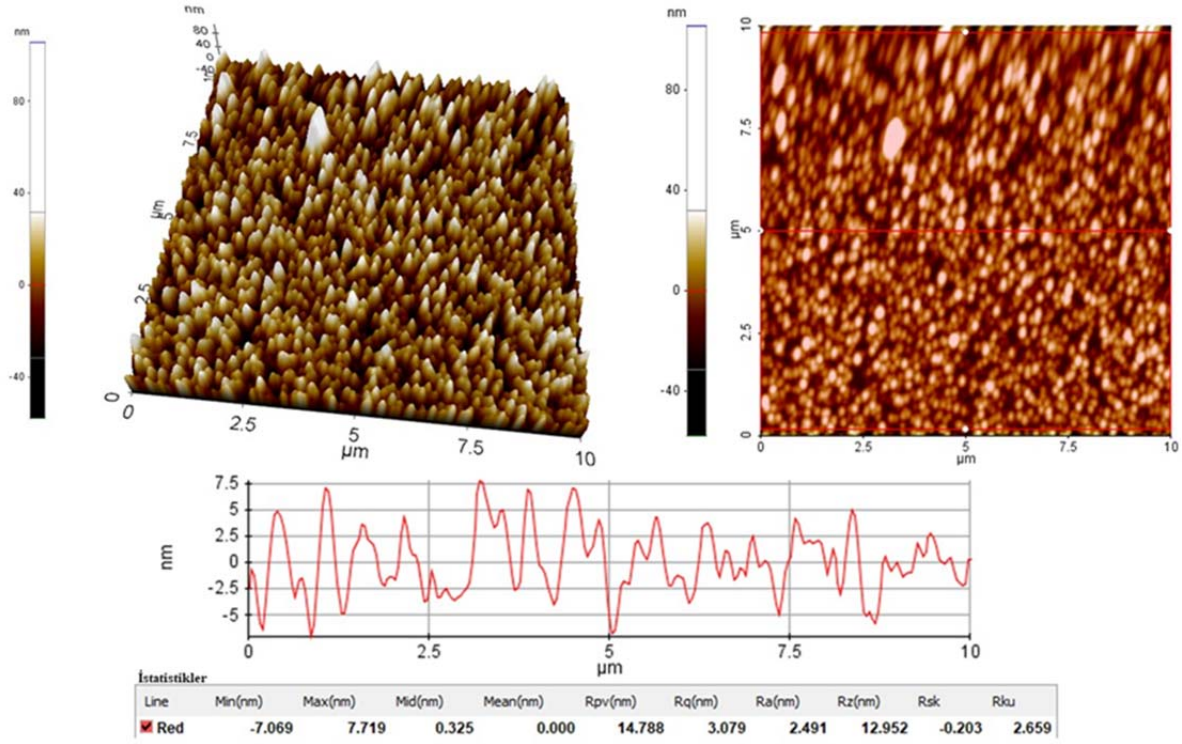
yükseklik haritası (sağda) içermektedir, yüzey pürüzlülük parametreleri ise çizgi profili analizinden elde edilmiştir. 10 × 10 μm² tarama alanında üç boyutlu topografik harita görülmektedir.

Şekil 4.9'da verilen AFM görüntüleri, 60 ^{o}C'de bakır (II) asetat tuzu kullanılarak elektrokimyasal yöntemle elde edilen Cu_2O ince filmin topografik ve yüzey özelliklerini göstermektedir. Yüzey, çok sayıda tanecik yapısından oluşmaktadır. Belirgin şekilde yükselen tepecikler düzenli bir dağılım sergilemektedir. İki boyutlu renk haritası Cu_2O filmin yüzey dağılımını göstermektedir. Açık renkli noktalar daha yüksek bölgeleri, koyu alanlar ise daha düşük bölgeleri temsil etmektedir. Tanecik boyutları çeşitlilik göstermekle birlikte nispeten homojen bir dağılım mevcuttur. AFM pürüzlülük parametreleri (Ra, Rq), ince filmlerin yüzey özelliklerini karakterize etmede büyük öneme sahiptirler. İnce filmlerde bu parametreler elektriksel iletkenliği, optik özellikleri, mekanik dayanıklılığı, film/alttaban yapışmasını ve film homojenliğini etkiler. Burada, Ra değeri yüzey profilinin ortalama sapmasını, Rq (RMS pürüzlülük) ise pürüzlülüğün kök ortalama kare değeridir ve Ra'dan daha hassastır. Cu_2O ince filmimize ait ortalama pürüzlülük değerleri, Ra=4,27 nm ve Rq=5,29 nm gibi düşük değerler bulunmuştur. İnce filmlerde genellikle düşük Ra ve Rq değerleri tercih edilir çünkü; yarı iletken filmlerde elektron hareketini kolaylaştırır, düz yüzeyler daha iyi ışık geçirgenliği ve daha az saçılım sağlar. Ortalama pürüzlülük Ra değerleri deneysel koşullara (pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, film süresi vb.) göre değişebilir. Özetle, film, yüzey yoğunluğu yüksek, pürüzlülüğü düşük ve kristal dağılımının homejen olmasıyla iyi kalitede bir topografik görüntü sunmaktadır. Bu yapı, özellikle foto elektrokimyasal ve fotovoltaik uygulamalarda hem geniş yüzey alanı hem de yeterli kristal düzenlilik açısından avantajlıdır.



Şekil 4.9. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü

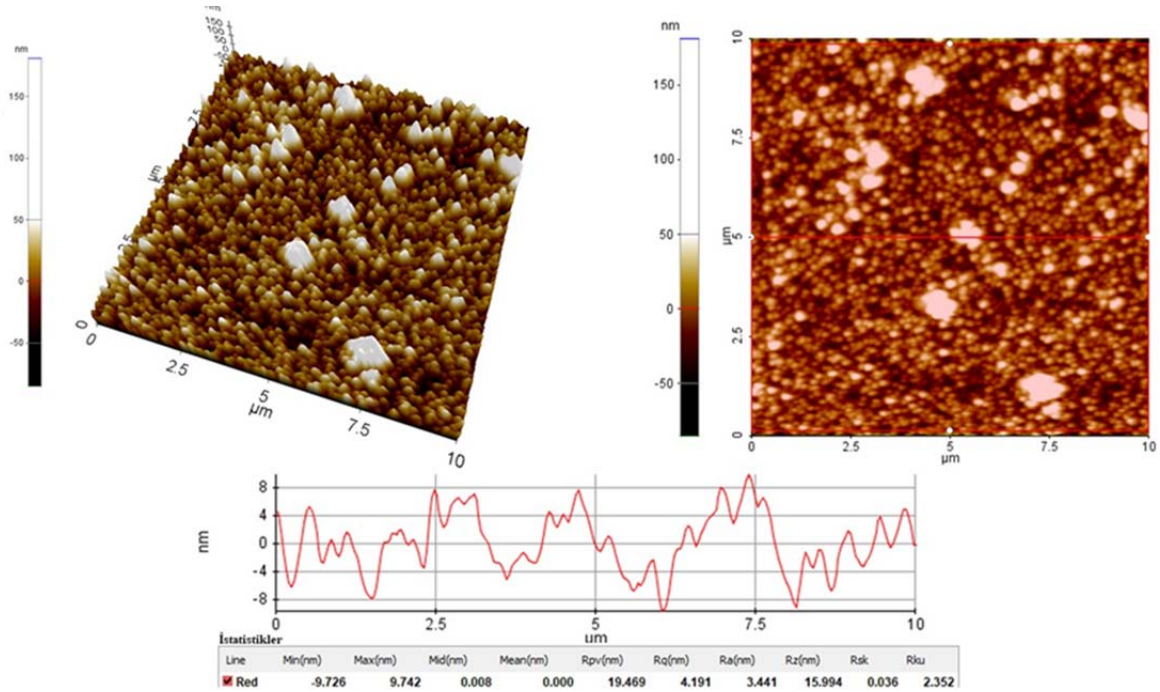
Şekil 4.10'da bakır (II) sülfat öncül tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntemle ITO alttaban üzerinde hazırlanan Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü verilmiştir. İnce film yüzeyinde düzgün ve tekrarlayan nanoyapılar yönelimli şekilde dizildiği gözlemlenmektedir. Taneler yüzey üzerinde küçük boyutlarda, oldukça homojen ve yoğun bir şekilde dağılmıştır. Yüzey üzerinde büyük düzensizlikler veya topaklanmalar oluşmamıştır bu da yüksek kristalleşmeyi ifade etmektedir. AFM ile belirlenen pürüzlülük parametreleri (Ra ve Rq), ince filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yer almaktadır. Ortalama pürüzlülük (Ra=2,49 nm) düşük seviyededir, yüzeyin az pürüzlü ve düz olduğunu göstermektedir. RMS pürüzlülük değeri (Rq=3,08 nm) düşüktür, bu da yüzeyin oldukça düzgün olduğunu gösterir. Kristallerin belirgin bir şekilde hizalı olması ve yüzeyin düzenli bir yükselti biçimi göstermesi, sülfat iyonlarının yönelimli kristal büyümesini göstermektedir. Sonuç olarak, bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak sentezlenen Cu_2O ince film, yüzeyi homojen, pürüzlülüğü düşük ve yönelimli kristal büyümesiyle morfolojik açıdan kaliteli ve düzgün bir film yapısı göstermiştir. Düşük pürüzlülük filmin özellikle fotovoltaik cihazlar ve yüksek taşıyıcı hareketliliği gerektiren yarıiletken uygulama alanları için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü

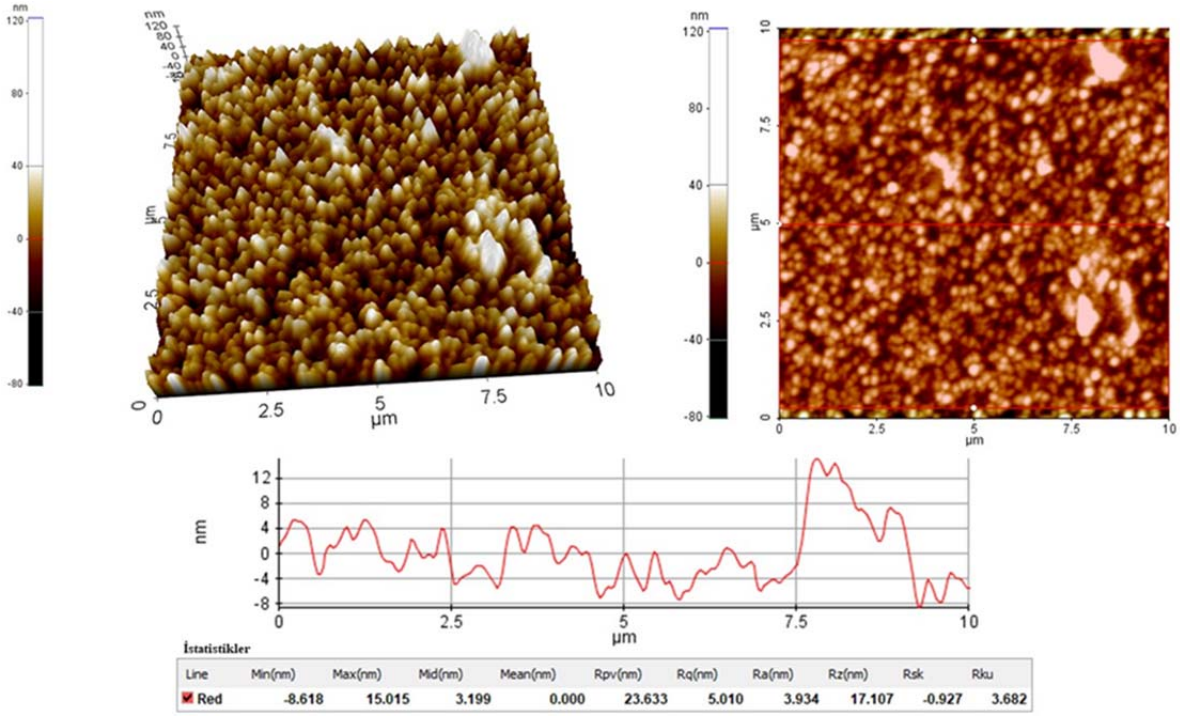
Şekil 4.11'de bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü verilmiştir. 3D ve 2D görüntüler incelendiğinde, filmin oldukça homojen ve düzgün bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. 10 μm × 10 μm tarama alanında elde edilen

veriler, yüzeyin tanecikli yapıda olduğunu ve nanoparçacıkların düzgün şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır. Yüzey pürüzlülük analizine bakıldığında Ra=3,44 nm olup düşük düzeydedir ve düzgün yüzey morfolojisini göstermektedir. Kök ortalama kare pürüzlülük değeri olan Rq=4,19 nm ise orta düzeyde pürüzlülüğü ifade etmektedir. Bu değerler, ince film teknolojisi açısından oldukça düşük kabul edilen pürüzlülük seviyeleridir ve filmin yüksek kalitede üretildiğini göstermektedir. Alt kısımda yer alan çizgi profili grafiği, yüzey topografisinin düzenli dalgalanmalar gösterdiğini ve büyük çukurlar veya yığılmaların bulunmadığını ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal depolama yönteminin 60 ^{o}C'de uygulanması, Cu_2O filminin kristal yapısının gelişimi ve yüzey kalitesi açısından uygun sonuçlar vermiştir.



Şekil 4.11. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü

Şekil 4.12'de bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntemle ITO alttaban üzerine sentezlenen Cu_2O ince filme ait AFM görüntüsü verilmiştir. Cu_2O film yüzeyinde yoğun ve homojen yapılar mevcuttur, köşeli ve yüksek çıkıntılı tanecikler gözlenmiştir. Yüzey genelinde tanecikli yapılar vardır. Ama belirli bölgelerde daha sivri ve belirgin yükseltiler (topaklanmış yapılar) oluşmuştur. Bunun sebebi büyüme sürecinde Cl^- iyonlarının yüzeylere tutunarak (adsorbe) belirli yönlerdeki büyümeyi baskılamış ve yüksek çekirdeklenme hızına neden olmuş olabilir. Ortalama pürüzlülük değeri Ra=3,93 nm yüksek bir değerde değildir. Yüzey pürüzlülüğü Rq=5,01 nm orta düzeydedir, bazı sivri yapılar etkili olmuştur. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak elde edilen Cu_2O filmi, yüksek yüzey yoğunluğu ve geniş yüzey alanı avantajı sağlamaktadır.



Şekil 4.12. Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 °C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin AFM görüntüsü

Cu_2O ince filmler dört farklı bakır tuzu (bakır (II) asetat, bakır (II) sülfat, bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür) kullanılarak 60 °C sabit sıcaklıkta elektrokimyasal yöntem ile ITO alttabanlar üzerinde sentezlenmiş ve elde edilen yüzey topografik görüntüleri AFM ile analiz edilmiştir. Analizler hem 2D hem de 3D görüntülerle birlikte pürüzlülük parametrelerinin değerlendirmesi yolu ile gerçekleştirilmiştir. AFM analizleri, Cu_2O ince filmlerin yüzey topografisinin, kullanılan bakır tuzuna doğrudan bağlı olduğunu göstermektedir. AFM verilerine göre, en düşük pürüzlülük değerleri bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan Cu_2O ince filmde gözlemlenmiştir (Ra: 2,49 nm; Rq: 3,08 nm). Sülfat iyonları yüzey yönelimli kristal büyümeyi desteklediği için, düşük pürüzlülük ve düzgün bir topografinin oluşmasını sağlamaktadır. Bakır (II) sülfat tuzu bu özelliklerle en başarılı sonucu vermiştir. Nitrat tuzu da homojenlik ve düşük düzeyde pürüzlülük ile başarılı bir seçenektir. Asetat ve klorür tuzları ise, diğerlerine göre daha düzensiz büyüme, daha yüksek pürüzlülük ve yüzeyde topaklanmış yapılar göstermiştir. Bunlar morfolojik olarak daha düşük kalitede olduğu söylenebilir. Özellikle fotovoltaik, fotokatalitik, sensör ve yarıiletken uygulamalarda yüksek yüzey kalitesi arandığı için bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan film daha tercih edilebilir olmaktadır.

4.4. Cu_2O İnce Filmlerin Kalınlık Değerinin Hesabı

Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerleri oda sıcaklığında ölçülen optik geçirgenlik dalgaboyu spektrumundan yaralanarak hesaplandı. Spektrumdaki dalgalanmalar, ince film kalınlığından kaynaklanan optik girişimi göstermektedir. Işık ince filme geldiğinde, bir kısmı üst yüzeyden

yansıyacaktır. Geri kalan kısım film içine girer, alt yüzeyden yansıyarak tekrar üst yüzeye çıkmaktadır. Bu iki ışın arasında optik yol farkı oluşmaktadır. Optik yol farkı λ'nın tam katları olduğunda yüksek geçirgenlik (yapıcı girişim), optik yol farkı $\lambda/2$'nin tek katları olduğunda düşük geçirgenlik (yıkıcı girişim) oluşmaktadır. Yani ışığın birbirini desteklediği yerde tepe, ışığın birbirini yok ettiği yerde çukur noktaları oluşmaktadır. Homojen bir ince filmde, film kalınlığı her yerde aynıdır (t = sabit). Girişim saçakları belirgin, keskin hatlara sahip ve düzenli bir yapıda oluşur. Tepe (maksimum) ve çukur (minimum) noktalar net bir şekilde görülmektedir. Grafikte görülen düzenli ve net salınımlar, Cu_2O filminin düzgün kalınlığa ve yüzey morfolojisine sahip olduğunu aynı zamanda kaliteli elektrokimyasal depolamanın gerçekleştiğini göstermektedir. Bu girişim saçaklarının periyodu kullanılarak film kalınlığı aşağıdaki eşitlik (4.3) ile ardışık iki tepe, iki çukur veya bir tepe bir çukur arasındaki dalgaboyu farkından yararlanılarak hesaplanabilir.

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2\left[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1\right]} \tag{4.3}$$

Burada λ_1, λ_2 çukur ve tepe noktalarının dalgaboyu, n kırılma indisini göstermektedir. Farklı bakır tuz öncülleri kullanılarak elde edilen Cu_2O ince filmlerin hesaplanan kalınlık değerleri Çizelge 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Cu_2O ince filmlerin girişim saçakları kullanılarak hesaplanan kalınlık değerleri

Bakır Tuzu	λ_1 (nm) (çukur)	λ_2 (nm) (tepe)	Kırılma İndisi n (λ_1)	Kırılma İndisi n (λ_2)	Film Kalınlığı (t) (nm)
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	595	738	1,99	1,45	362
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	556	707	2,09	1,54	316
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	586	712	2,08	1,48	340
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	560	689	2,34	1,69	290

Aynı zamanda Cu_2O ince filmlerin enine kesitleri (cross-section) yukarıdaki FE-SEM görüntülerinde verilmiştir. Burada bakır (II) asetat, bakır (II) sülfat, bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür öncül tuzlarından elde edilen Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerleri sırası ile 339,9 nm, 323,8 nm, 302,4 nm ve 291,4 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen bu kalınlık değerlerinin, girişim deseninden hesaplanan kalınlık değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C sıcaklıkta ITO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi başarıyla elde edilmiştir. Söz konusu çalışmada, elde edilen filmin kalınlığı yaklaşık 250 nm olarak ölçülmüştür (Rahal et al. 2018).

4.5. Cu_2O İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Araştırılması

Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu_2O filminin 420–1100 nm aralığında oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.13 (a)'da verilmiştir. Optik geçirgenliğin 420 nm'de yaklaşık olarak %4,6'dan başlayarak arttığı ve 550 nm dalgaboyunda yaklaşık olarak %61,9 olduğu görülmektedir. 420 nm ile 550 nm arasında optik geçirgenliğin az buna karşın soğurmanın fazla olduğu bölgeyi göstermektedir. Bu durum enerji bant aralığı geçişlerinin bu bölgede yoğunlaştığını gösterir. Optik geçirgenliğin maksimum değeri 739 nm de yaklaşık %88,6 olarak bulundu. 650-800 dalga boylarında yüksek geçirgenlik, Cu_2O'nun görünür bölgenin kırmızı kısmı ve yakın IR'de şeffaf olduğunu göstermektedir. 800–1000 nm arasında düşüş gözlenmektedir. Bu spektral dalgalanma, film kalınlığından, optik girişimlerden kaynaklanıyor olabilir. 1000 nm dalgaboyundan sonra tekrar artış gözlenmektedir. 1100 nm'de geçirgenlik değeri %72'dir. Bu durum, uzun dalga boylarındaki ışığın Cu_2O ince film tarafından daha az soğurulması ile açıklanabilir. Yüksek geçirgenlik değeri, bakır (II) asetat tuzundan elde edilen Cu_2O filminin optik kalite açısından homojen, filmin kristal yapısının düzenli, düşük saçılmalı ve optik olarak saydam olduğunu göstermektedir. Ayrıca düzgün ve yüksek geçirgenlik, filmin homojen bir kalınlıkta ve düşük yüzey pürüzlülüğünde olduğunu göstermektedir. Spektrumun düzgünlüğü, ince filmde gözeneklilik ve tanecik arası boşluk gibi yapısal kusurların az olduğunu göstermektedir. bakır (II) asetat tuzu kullanılarak elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O filmi, görünür bölgede yüksek geçirgenlik gösteren bir yapı sergilemektedir. Bu özellikleri ile fotovoltaik, optoelektronik dedektörler ve şeffaf elektrot uygulamaları (güneş hücresi) için kullanılabilir bir malzeme haline gelmektedir.

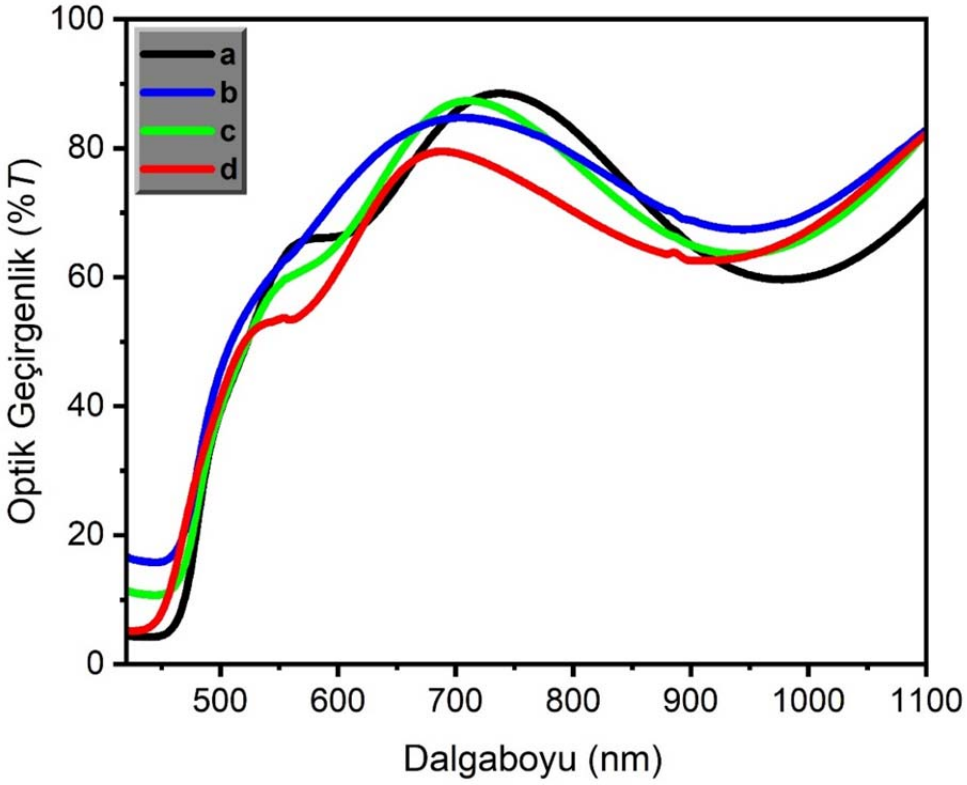
Şekil 4.13 (b), bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntem ile depolanan Cu_2O ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimini göstermektedir. Şekil incelendiğinde, 420 nm dalgaboyunda geçirgenliğin yaklaşık %16,5'ten başlayarak hızla arttığı ve 550 nm civarında %61,9 değerine ulaştığı görülmektedir. Optik geçirgenlik değeri 705 nm'de maksimum %84,8 değerine ulaşmaktadır. Bu keskin artış, Cu_2O'nun karakteristik soğurma kenarını ve enerji band aralığı değerini yansıtmaktadır. 715 nm'den sonra geçirgenlik değerlerinde bir azalma gözlenmekte ve 945 nm aralığında optik geçirgenlik değeri %67,6'ya düşmektedir, ardından tekrar artma eğilimi göstermektedir. 1100 nm de %82,6 değerine ulaşmaktadır. Bu spektral davranış, Cu_2O ince filminin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve yarıiletken özelliklerini koruduğunu göstermektedir. Görünür ışık bölgesinde (400 – 700 nm) düşük geçirgenlik değerleri, malzemenin bu dalga boylarında güçlü soğurmaya sahip olduğunu işaret etmektedir. 60 ^oC sıcaklıkta gerçekleştirilen elektrokimyasal depolama işleminin, optik kalitesi yüksek ve homojen bir Cu_2O ince film elde edilmesini sağladığı anlaşılmaktadır. Spektrumun düzgünlüğü, filmin kaliteli ve saçılma kayıplarının az olduğunu göstermektedir. Yüksek geçirgenlik değerleri, filmin optik kalitesinin iyi olduğunu göstermektedir.

Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C sıcaklıkta elektrokimyasal yöntem ile elde edilen Cu_2O ince filminin 420–1100 nm arasındaki optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.13 (c)'de görülmektedir. Cu_2O ince filminin optik geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, 420 nm dalgaboyunda geçirgenliğin yaklaşık %11 seviyesinde başladığı ve 550 nm'ye kadar artarak %59,5 değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Özellikle 420–500 nm aralığında nispeten düşük geçirgenlik değerleri meydana gelmiştir. Bu durum Cu_2O ince filmin bu spektral aralıkta güçlü bir soğurma sergilediğini göstermektedir. 500–700 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik değerlerinde hızlı bir artış gözlenmiştir. Bu durum, filmin bu spektral bölgede düşük soğurma değerlerine sahip olduğunu ve optik olarak saydam nitelikte davrandığını göstermektedir. Optik geçirgenlik değeri 712 nm'de maksimum %87,4 değerine olup, filmin kızılötesine yakın bölgede oldukça geçirgen olduğu anlamına gelmektedir. Cu_2O ince filmin maksimum geçirgenlik değeri ile, yüksek optik kaliteye sahip olduğu söylenebilir. Bu durum, filmin düşük kusurda, homojen yapıda ve düzgün kalınlıkta olduğuna işaret eder. Ayrıca geçirgenlik spektrumunun net ve simetrik olması, filmdeki tane yapılarının düzenli dağıldığını ve yüzey morfolojisinin pürüzsüz olduğunu göstermektedir. Bu optik özellikler, düşük ışık saçılması ve yüksek kristallik ile doğrudan ilişkilidir. 1100 nm'deki dalgaboyunda optik geçirgenlik değeri %82,3 olarak bulundu.

Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu_2O ince filminin 420–1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenliği (%T) Şekil 4.13 (d)'de verilmiştir. Optik geçirgenlik spektrumu, 420 nm dalgaboyunda yaklaşık %5'lik bir geçirgenlik değeri ile başlamaktadır. 420–500 nm aralığında düşük geçirgenlik gözlemlenmiştir. Bu bölge ince filmin yüksek soğurma gösterdiği spektral aralığı vermektedir. Optik geçirgenlik değeri 550 nm civarında yaklaşık %52,8 düzeyine ulaşmıştır. Optik geçirgenlik değerleri 650–800 nm dalgaboyu aralığında yüksek olduğu gözlemlenmiştir ve maksimum optik geçirgenlik 689 nm'de %79,6 seviyesine ulaşmıştır. Bu hızlı artış Cu_2O ince filmin bu bölgede daha saydam hale geldiğini ifade etmektedir. Fakat bu maksimum değer diğer bakır tuzlarıyla hazırlanmış filmlerle karşılaştırıldığında daha düşük seviyededir. Bu durum, optik kalite, kristal yapı ya da morfolojik farklılıklara bağlı olabilir. 1100 nm'deki dalgaboyunda optik geçirgenlik değeri %82,3 olarak bulundu.

Farklı bakır tuz kaynakları, Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu, soğurma kenarı ve kristal homojenliği üzerinde etkilidir. Yukarıda verilen dört optik geçirgenlik grafiği, 420–1100 nm dalgaboyu aralığında göz önüne alındığında 60 ^{o}C bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan Cu_2O ince filminin en yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu görüldü. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak elde edilen Cu_2O ince film, optik geçirgenlik açısından bakır (II) sülfatta çok yakın bir geçirgenlik spektrumu göstermiştir. Her iki film de yüksek geçirgenlik değerleri ve düzgün spektral davranış göstermektedir. Bu filmler yüksek yüzey homojenliği ve minimum saçılma gösterdiğinden en iyi optik kaliteyi sağlamaktadır. bakır (II) asetat tuzu kullanılarak elde edilen Cu_2O ince filmi ise

görünür bölgede iyi geçirgenlik sağlamasına rağmen optik geçirgenlik değeri bakır-sülfat ve bakır-nitrat tuzundan elde edilen Cu_2O ince filmi kadar yüksek değerde değildir. Bakır (II) klorür tuzu ile elde edilen Cu_2O ince filmin geçirgenlik değerinin düşük olması nedeni ile daha düşük kaliteli bir sonuç vermiştir. Bu sonuçlardan; farklı anyonların (sülfat, nitrat, asetat, klorür) optik özellikler ve film kalitesi üzerinde belirgin etkisi olduğu, özellikle sülfat ve nitrat kullanan sistemlerin daha homojen ve şeffaf filmler ürettiği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.13. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu

Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin soğurma spektrumu Şekil 4.14 (a)'da verilmiştir. Spektrumda maksimum soğurma piki yaklaşık 440 nm dalgaboyunda görülmekte olup değeri 1,37 dir. Bu yoğun soğurma, Cu_2O'nun karakteristik bant'tan bant'a geçişlerinden kaynaklanmakta ve malzemenin enerji bandı aralığı ile uyumludur. Spektrumda 550 nm'den sonra soğurmanın hızla azalarak minimum seviyeye düşmesi (0,2) Cu_2O'nun optik bant kenarının bu bölgede olduğunu göstermektedir. 600–800 nm aralığında gözlenen düşük soğurma değerleri, malzemenin bu dalga boylarında şeffaf olduğunu ve bant kenarının altındaki fotonları soğurmadığını işaret etmektedir. 900–1000 nm civarında gözlenen hafif soğurma artışı görülmektedir. 1100 nm de 1.14 değerine ulaşmaktadır. 60 ^{o}C'de gerçekleştirilen elektrokimyasal depolama işleminin, polikristal yapıda

belirgin bir Cu_2O yapısı ürettiği spektrumdan anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıktaki işlem, atom düzenlenmesini optimize ederek optik kaliteyi artırmış görünmektedir.

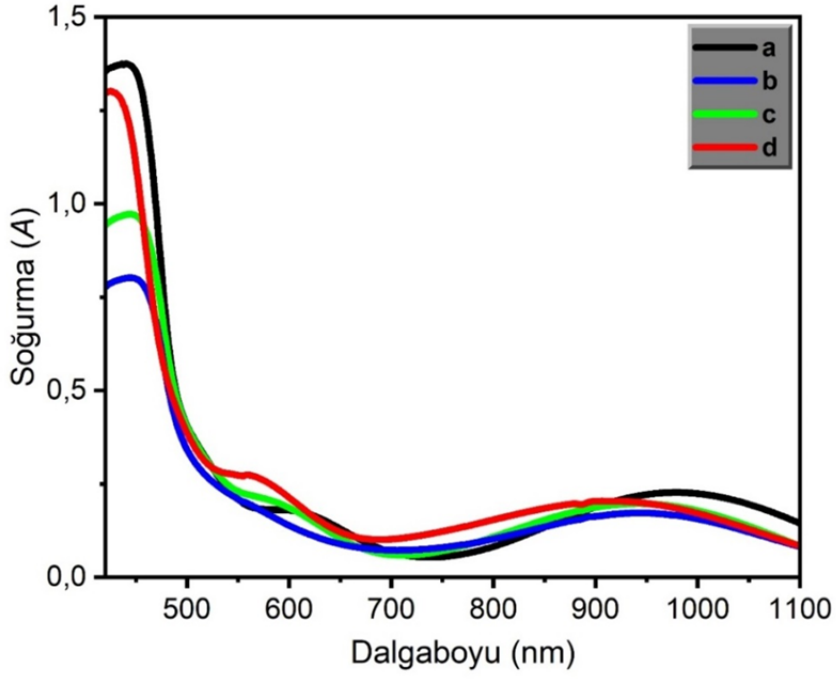
Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin soğurma spektrumu Şekil 4.14 (b)'de görülmektedir. Şekilde yaklaşık 445 nm'de maksimum soğurma değeri (~ 0.80) gözlenmektedir ve bu bölge Cu_2O'nun karakteristik bant aralığı geçişini temsil etmektedir. Bu güçlü UV-görünür soğurma, Cu_2O'nun enerji bant aralığına karşılık gelmekte ve malzemenin optik özelliklerini belirleyen temel parametre olmaktadır. Spektrumda 600–700 nm civarında gözlenen keskin düşüş, Cu_2O'nun optik enerji aralığı'nı belirleyen soğurma kenarını oluşturmaktadır. Yakın kızılötesi bölgede (800–1100 nm) gözlenen zayıf ama belirgin soğurma piki görülmektedir. Spektrumun genel düzgünlüğü ve homojen yapısı, 60 ^oC'deki depolama sıcaklığının iyi kristalleşme için uygun olduğunu ve bakır (II) sülfat öncül tuzunun Cu_2O'ya başarılı bir şekilde dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Görünür ışık bölgesindeki güçlü soğurma özelliği, bu filmin fotovoltaik uygulamalar için uygun olduğunu gösterirken, elde edilen enerji bant aralığı değeri güneş pili uygulamaları için optimize edilebilir aralıkta bulunmaktadır. Sonuç olarak, bu spektrum elektrokimyasal yöntemle üretilen Cu_2O ince filminin kaliteli olduğunu ve güneş pili, fotokatalizör gibi optoelektronik uygulamalar için uygun optik özellikler sergilediğini kanıtlamaktadır.

Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin soğurma spektrumu Şekil 4.14 (c)'de sunulmuştur. Spektrumda 445 nm'de maksimum soğurma değeri (~0.97) gözlenmektedir ve bu değer bakır (II) sülfat kullanılarak hazırlanan örnekle karşılaştırıldığında benzer bir görüntü sergilemektedir. Bu güçlü UV-görünür soğurma bölgesi, Cu_2O'nun temel bant aralığı geçişini temsil etmekte ve malzemenin yasak enerji aralığını yansıtmaktadır. Şekilde 600–700 nm arasında gözlenen keskin bir soğurma görülmektedir. Yakın kızılötesi bölgede (800–1100 nm) gözlenen zayıf soğurma piki vardır. Bakır (II) nitrat öncül tuzu kullanılarak elde edilen bu spektrum, öncül türünün final ürün olan Cu_2O'nun optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. Yine, spektrumun düzgün ve homojen yapısı, 60 ^oC'deki depolama sıcaklığının bakır (II) nitratın Cu_2O'ya başarılı bir şekilde dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Görünür ışık bölgesindeki güçlü soğurma karakteristiği, bu filmin de fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar için uygun optik özellikler sergilediğini kanıtlamaktadır. Bu sonuçlar, elektrokimyasal depolama yönteminin farklı bakır tuzları kullanılarak benzer kalitede Cu_2O ince filmler üretebileceğini göstermektedir.

Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin soğurma spektrumu Şekil 4.14 (d)'de verilmiştir. 425 nm'de soğurma değeri yaklaşık 1,30 olarak bulundu. Spektrumda 500–600 nm arasında gözlenen keskin bir düşüş görülmektedir. Yakın kızılötesi bölgede (800–1100 nm) gözlenen soğurma piki diğer örneklerle benzer konumda görülmektedir. Spektrumun düzgün ve homojen yapısı, 60 ^oC'deki depolama

sıcaklığının bakır (II) klorürün Cu_2O'ya başarılı bir şekilde dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Görünür ışık bölgesindeki güçlü soğurma karakteristiği, bu filmin de fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar için uygun optik özellikler sergilediğini kanıtlamaktadır.

Yukarıda verilen dört soğurma spektrumda en dikkat çekici özellik, tüm bakır öncüllerin 400–550 nm aralığında Cu_2O'nun karakteristik güçlü soğurmasını göstermesidir. Ancak, soğurma şiddetlerinde belirgin farklılıklar bulunmaktadır. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak hazırlanan film en yüksek soğurma değerini (~1,37) sergilerken, bakır (II) klorür (~1,30), bakır (II) nitrat (~0,97) ve bakır (II) sülfat (~0,80) sırası ile azalan soğurma değerleri göstermektedir. Bu farklılıklar, farklı öncül tuzların Cu_2O filmlerinin kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve optik özellikleri üzerindeki etkilerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumlarda 500–700 nm arasında gözlenen soğurma kenarı davranışı, tüm öncül tuzların benzer enerji aralığı değerlerine sahip Cu_2O filmleri ürettiğini göstermektedir. Bu durum elektrokimyasal depolama yönteminin öncül türünden bağımsız olarak tutarlı sonuçlar verdiğini işaret etmektedir. Bakır (II) asetatın en yüksek soğurma değeri göstermesi, bu öncülün daha kalın veya daha yoğun filmler oluşturduğunu veya kristal yapısının ışık soğurması açısından daha etkili olduğunu göstermektedir. Yakın kızılötesi bölgede (800–1100 nm) tüm örneklerde gözlenen zayıf soğurma piklerinin benzer konumlarda olduğu görüldü. Soğurma spektrumların genel görüntüleri, 60 ^oC'deki elektrokimyasal depolama koşullarının tüm öncül tuzlar için uygun olduğunu ve kaliteli Cu_2O filmleri üretilebildiğini ortaya koymaktadır. Tüm öncüllerle elde edilen filmlerin görünür ışık bölgesindeki güçlü soğurma özelliği, optoelektronik uygulamalar için gerekli olan temel optik kriterleri karşıladığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.14. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^oC'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin soğurma spektrumu

Şekil 4.15 (a)'da bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin yansıma spektrumu verilmiştir. Spektrumun en dikkat çekici özelliği, yaklaşık 400–500 nm aralığında gözlenen yüksek yansıma değerleridir. Bu bölgede yansıma %60'lara kadar çıkmakta ve keskin bir düşüş göstermektedir. Bu davranış, Cu_2O'nun karakteristik optik özelliklerini yansıtmaktadır. Malzemenin bu dalgaboyu aralığındaki yüksek yansıma değeri, görünür ışığın mavi-mor kısmında güçlü yansıma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. 500 nm'den sonra yansıma değerleri azalmakta ve 700 nm civarında minimum değere (%3–4) ulaşmaktadır. Bu minimum, Cu_2O'nun bu dalgaboyu aralığında güçlü ışık soğurması sergilediğini göstermektedir. 800 nm'den sonra yansıma değerleri tekrar artış göstermekte ve 900-1000 nm aralığında ikinci bir maksimum (%12–13) sergilemektedir. Bu davranış, yakın kızılötesi bölgede malzemenin optik özelliklerindeki değişimi yansıtmaktadır. Elektrokimyasal depolama yöntemiyle 60 ^{o}C'de hazırlanan filmin bu optik karakteristiği, kristal yapısının ve film kalitesinin başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Spektrumun genel görünümü, Cu_2O'nun yarı iletken özelliklerini ve fotovoltaik uygulamalardaki potansiyelini destekler niteliktedir.

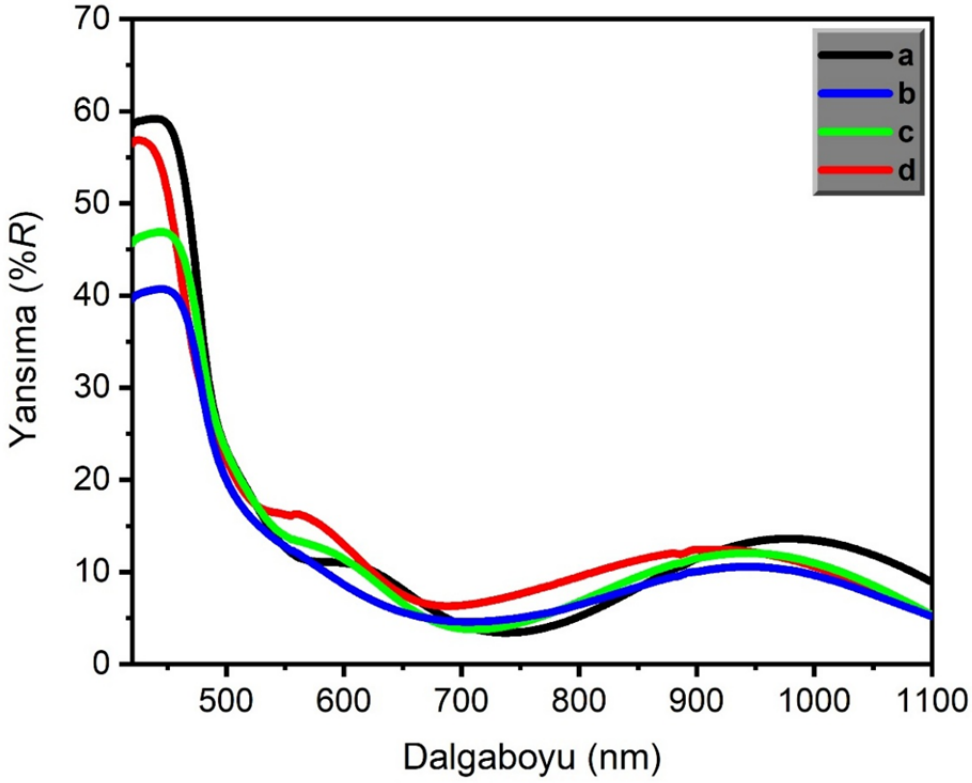
Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin yansıma spektrumu Şekil 4.15 (b)'de görülmektedir. Spektrumun başlangıcında, yaklaşık 420–450 nm aralığında %40 civarında bir yansıma maksimumu gözlenmektedir. Bu bölgeden sonra yansıma değerleri sürekli azalarak 700 nm civarında minimum seviyeye (%4–5) ulaşmaktadır. Bu keskin düşüş, Cu_2O'nun karakteristik soğurma davranışını yansıtmakta ve malzemenin bu dalgaboyu aralığında güçlü ışık soğurma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. 700 nm'den sonra yansıma değerleri kademeli olarak artış göstermekte ve 900–1000 nm aralığında ikinci bir maksimum (%9–10) sergilemektedir. Bu davranış, yakın kızılötesi bölgede malzemenin optik özelliklerindeki değişimi temsil etmektedir. Elektrokimyasal depolama yönteminde öncül tuzunun seçimi, elde edilen filmin optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu spektrum görünümü, bakır (II) sülfat kaynaklı Cu_2O ince filminin yarı iletken özelliklerini koruduğunu ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Sülfat iyonlarının Cu_2O kristal yapısının düzenli oluşumuna ve yoğun bir film morfolojisine katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemiyle hazırlanmış Cu_2O ince filminin yansıma spektrumu Şekil 4.15 (c)'de sunulmuştur. Spektrum, 420–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüş ve filmin optik davranışını karakterize etmektedir. Spektrumun başlangıcında, yaklaşık 420–450 nm aralığında %47 civarında bir yansıma maksimumu gözlenmektedir. Bu maksimumdan sonra yansıma değerleri sürekli azalma eğilimi göstermekte ve 700–750 nm aralığında minimum seviyeye (%4–5) ulaşmaktadır. Bu karakteristik düşüş, Cu_2O'nun bu dalgaboyu bölgesindeki güçlü soğurma özelliğini yansıtmaktadır. Minimum

noktasından sonra yansıma değerleri kademeli olarak artış göstererek 900–950 nm aralığında ikinci bir maksimum (%11–12) sergilemektedir. Bu davranış, malzemenin yakın kızılötesi bölgedeki optik özelliklerini karakterize etmektedir. Elektrokimyasal depolama sürecinde nitrat iyonlarının varlığı, film büyüme kinetiğini ve kristal yapısını etkileyerek optik özeliklerde gözlenen bu farklılıklara neden olmaktadır. Spektrumun genel karakteristiği, bakır (II) nitrat kaynaklı Cu_2O filminin yarı iletken özelliklerini koruduğunu ve fotovoltaik ile optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin yansıma spektrumu Şekil 4.15 (d)'de verilmiştir. Spektrumda en belirgin özellik, 420–500 nm dalgaboyu aralığında yansımanın yaklaşık %57'den %20'ye kadar keskin bir şekilde düşmesidir. Bu keskin düşüş, Cu_2O'nun karakteristik optik soğurma kenarını (bant kenarı) işaret eder. 500–700 nm aralığında yansıma minimum seviyede (%15–17) kalır ve bu bölge Cu_2O'nun güçlü soğurma gösterdiği spektral alanı temsil eder. 700 nm'den sonra yansıma kademeli olarak artmaya başlar ve 900–1000 nm civarında yaklaşık %12'ye ulaşır. Bu davranış, Cu_2O'nun kızıl ötesi bölgede daha az soğurucu hale geldiğini ve yarı iletken karakteristiğini yansıtır. 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama koşulları, düzgün bir film oluşumuna katkıda bulunmuş görünmektedir çünkü spektrum düzgün bir profil sergilemektedir. Genel olarak bu spektrum, Cu_2O ince filminin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve fotovoltaik veya fotokatodik uygulamalar için uygun optik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle görünür ışık bölgesindeki düşük yansıma değerleri, malzemenin bu dalga boylarında etkin ışık soğurulucuğu gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır.

Tüm yansıma spektrumlarının karşılaştırılmasından; Cu_2O ince filmler aynı elektrokimyasal depolama koşullarında (60 ^oC, ITO alttaban) hazırlanmasına rağmen, öncül tuz türünün film kalitesi ve optik özellikleri üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. 420–500 nm arasında bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak hazırlanan film, en düşük yansıma değerlerini göstermektedir. Daha sonra sırası ile bakır (II) nitrat, bakır (II) klorür ve bakır (II) asetat öncül tuzları gelmektedir. Sonuç olarak, bu karşılaştırma bakır (II) sülfat tuzunun Cu_2O ince film üretimi için en uygun öncül tuz olduğunu göstermektedir. Öncül tuz seçiminin film kalitesi, kristal yapı ve optik özellikleri üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu etki XRD verilerinden de görülmektedir.



Şekil 4.15. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 °C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin yansıma spektrumu

Cu_2O ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri aşağıda verilen Tauc eşitliği ile bulundu. Bu eşitlik yarıiletkenlerde optik soğurma katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişkiyi tanımlayan temel bir denklemdir.

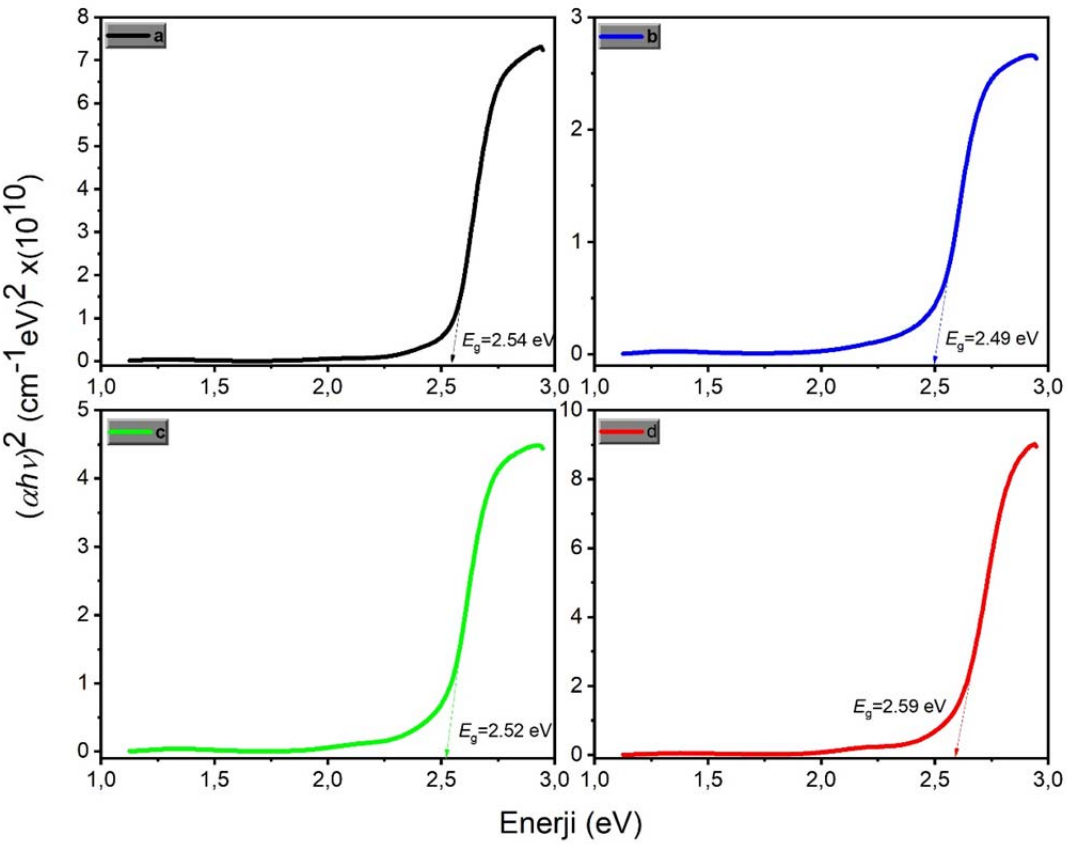
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n \tag{4.4}$$

Burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g enerji bant aralığı, A bir sabit ve n geçiş tipine bağlı değişen bir değerdir. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde n=1/2, dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde ise n=2 değerini alır. Tauc grafiği olarak bilinen $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ değerinin foton enerjisine karşı çizildiği grafikte, doğrusal bölgenin x-eksenini kestiği nokta malzemenin optik bant aralığını vermektedir. Bu yöntem, amorf ve kristal yarıiletkenlerin bant aralığı değerlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır ve fotovoltaik uygulamalar için kritik öneme sahiptir.

Farklı bakır öncül tuzları olan bakır (II) asetat, bakır (II) sülfat, bakır (II) nitrat, bakır (II) klorür kullanılarak ITO alttabanlar üzerinde 60 °C'de elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu_2O ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ grafikleri çizilerek sırası ile Şekil 4.16 (a, b, c, d)'de verilmiştir. Bu grafiklerden Cu_2O ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırası ile 2,54 *e*V, 2,49 *e*V, 2,52 *e*V ve 2,59 *e*V olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin birbirinden farklı olması beklenen bir durumdur. Bu durum, öncül tuzun film morfolojisi, kristal yapısı ve dolayısıyla optik özellikleri üzerindeki

etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Grafiklerin hepsinde keskin bir soğurma kenarı görülmektedir (grafiklerdeki belirgin lineer bölge) bu da Cu_2O ince filmlerin iyi kristal yapıya sahip olduklarını ve optik kalitelerinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C sıcaklıkta ITO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi başarıyla depolanmış ve elde edilen filmin optik bant aralığı 2,103 *e*V olarak bulunmuştur (Rahal et al. 2018). Başka bir çalışmada bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 °C sıcaklıkta ITO-PET alttabanı üzerine farklı sürelerde (1,2, 3 ve 4 saat) elektrokimyasal olarak depolanan Cu_2O ince filmleri üretilmiştir ve yasak enerji bant aralığı 2,21 *e*V, 2,29 *e*V, 2,41 *e*V ve 2,43 *e*V olarak bulunmuştur (Zhai et al. 2012). Bir başka çalışmada bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıkta ITO alttaban üzerine çinko oksit üzerine bakır oksit tabakası, çift aşamalı bir elektrokimyasal depolama yöntemiyle hazırlanmıştır. Burada Cu_2O elektrodunun 60 °C'de enerji bant aralığı 2,5 *e*V olarak bulunmuştur (Tezcan et al. 2019).



Şekil 4.16. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 °C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ grafiği

Cu_2O ince filmlerin kırılma indisi (n); hem temel bilimsel araştırmalar hem de teknolojik uygulamalar açısından kritik öneme sahiptir. Kırılma indisi, ışığın malzeme içindeki yayılma hızının vakumdaki hıza oranını tanımlayan temel bir optik parametredir. İnce filmlerde kırılma

indisi, film kalınlığı, kristal yapısı, yüzey pürüzlülüğü, gözeneklilik ve depolama koşulları gibi faktörlerden önemli ölçüde etkilenir. Bu nedenle, farklı büyütme yöntemleri ve parametreleri kullanılarak hazırlanan ince filmlerin optik karakterizasyonu hem malzeme kalitesinin değerlendirilmesi hem de hedeflenen uygulamalar için optimum film özelliklerinin elde edilmesi açısından vazgeçilmezdir. Burada, ince filmlerin kırılma indisinin dalgaboyuna bağlı değerleri yansıma katsayısı (R) ve sönüm katsayısı (k) değerleri kullanılarak hesaplandı.

Şekil 4.17 (a), bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan bir Cu_2O ince filmin kırılma indisi (n) dalgaboyu spektrumunu göstermektedir. 420 nm dalgaboyunda kırılma indisi değeri yüksek ve 7,55'e olarak bulundu. 550 nm deki kırılama indisi değeri 2,08 dir. Düşük dalga boylarındaki bu yüksek değer, bu bölgede meydana gelen güçlü soğurma olduğunun bir göstergesidir. 550 nm'den sonra kırılma indisi hızla azalmakta ve 735 nm'de minimum değere (yaklaşık 1,48) düşmektedir. Bu düşüş, foton enerjisinin bant aralığı enerjisinin altına düşmesiyle malzemenin daha şeffaf hale gelmesi, dolayısıyla soğurmanın azalması ile ilişkilidir. 735 nm'den itibaren kırılma indisi tekrar yavaşça artmaya başlamakta ve 1000 nm civarında yaklaşık 2 değerine ulaşmaktadır. 1100 nm'deki kırılma indisi değeri yaklaşık 1,84 olarak bulundu. Elektrokimyasal depolama yöntemi ile 60 ^{o}C'de büyütülen filmin bu optik davranışı, kristal yapısının kalitesi ve film homojenliği hakkında bilgi vermektedir. Gözlenen düzgün spektral değişim, filmin aynı optik özellikler sergilediğini ve elektrokimyasal büyütme parametrelerinin uygun seçildiğini göstermektedir.

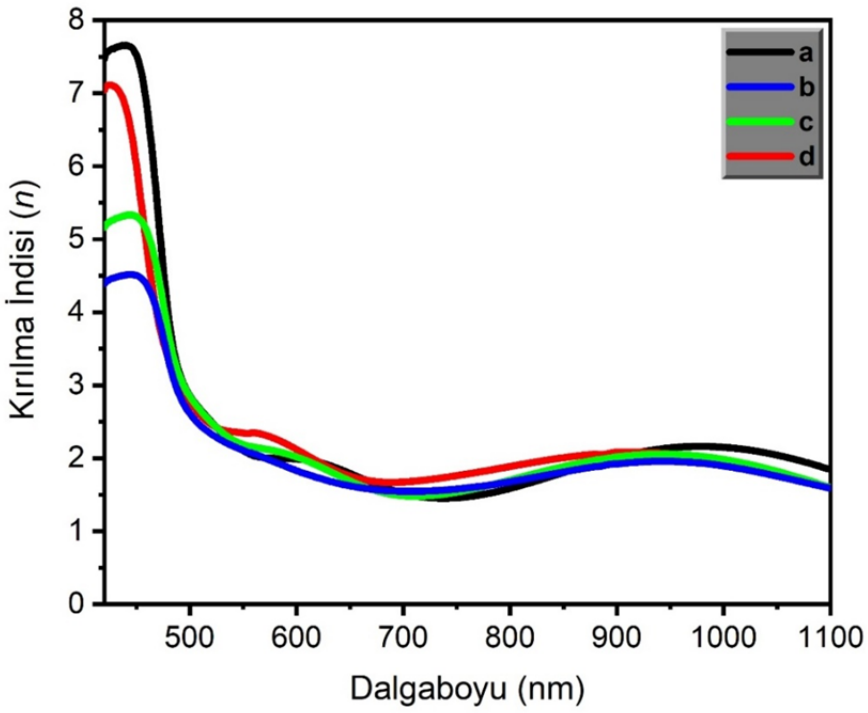
Bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin kırılma indisi dalgaboyu değişimi Şekil 4.17 (b)'de görülmektedir. Spektrumda en dikkat çekici özellik, 420 nm'de gözlenen en yüksek kırılma indisi değeri 4,50 olarak bulundu. Bu bölge, Cu_2O'nun güçlü optik soğurma karakteristiğini yansıtmaktadır. Görünür bölge ortasında (550 nm) kırılma indisi değeri yaklaşık 2,11 dir. 700 nm civarında minimum değere ($n\approx1,5$) ulaşan kırılma indisi, bu dalgaboyunda malzemenin neredeyse şeffaf hale geldiğini göstermektedir. Bu özellik, Cu_2O'nun görünür ışığın kırmızı bölgesinde ve yakın kızılötesi spektrumda düşük soğurma sergilediğini ortaya koymaktadır. 800–1000 nm aralığında hafif artış ile beraber 1100 nm'de kırılma indisi değeri 1,58 olarak bulundu. Özellikle güneş spektrumunun görünür bölge kısmında (400–700 nm) sergilediği yüksek kırılma indisi, soğurma verimliliği açısından avantaj sağlayacağı düşünülebilir.

Şekil 4.17 (c)'de bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin kırılma indisi dalgaboyuna bağlı değişimi verilmiştir. Grafikte en dikkat çekici özellik 446 nm'de kırılma indisinin maksimum değere (yaklaşık 5,34) ulaşması ve ardından keskin bir şekilde düşmesidir. Bu davranış, Cu_2O'nun bu dalgaboyu bölgesindeki güçlü optik soğurması ile ilişkilidir. 550 nm'de kırılma indisi değeri 2,18 olarak bulunmuştur. 712 nm de minumum değerini (1.47) almıştır. Bu bölgeden sonra kırılma indisinin

700–940 nm bölgesinde hafifçe artmıştır. 1100 nm de 1,58 değerini almıştır. Kırılma indisi değerlerinin literatürdeki Cu_2O değerleri ile uyumlu olması Cu_2O ince filmin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmış Cu_2O ince filmin kırılma indisi dalgaboyu değişimi Şekil 4.17 (d)'de görülmektedir. Şekilde 425 nm'de en yüksek kırılma indisi değeri 7,13 olarak bulunmuştur. Bu yüksek kırılma indisi, Cu_2O'nun bu spektral bölgedeki güçlü optik soğurması ile ilişkilidir. 450 nm'den sonra kırılma indisinin hızla düşerek 550 nm'de yaklaşık 2,35 değerini almaktadır. Kırılma indisi değeri 690 nm'de 1,68 değerini almıştır. 700–900 nm bölgesinde hafif bir artış gözlenmiş olup 1100 nm'de kırılma indisi değeri 1,59 olarak bulunmuştur.

Tüm Cu_2O ince film örneklerinde 420–500 nm dalgaboyu aralığında kırılma indisinin maksimum değerlere ulaştığı görülmekte olup, bu durum Cu_2O'nun bant kenarı yakınındaki karakteristik optik soğurmasını yansıtmaktadır. Bakır (II) asetat öncülü kullanılarak hazırlanan film en yüksek kırılma indisi değerini (~7,5) gösterirken, bakır (II) nitrat en düşük değeri (~5,0) sergilemektedir. Bakır (II) sülfat ve bakır (II) klorür öncül tuzları kullanılarak hazırlanan filmler birbirine çok benzer optik davranış sergilerken, bakır (II) nitrat ve bakır (II) asetat örnekleri farklı karakteristikler göstermektedir. Bu farklılıklar, öncül anyonlarının (SO_4^{2-}, Cl^-, CH_3COO^-, NO_3^-) elektrokimyasal depolama sürecinde Cu_2O kristal yapısının oluşumuna, film kalitesine ve mikro yapısal özelliklerine olan etkilerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^oC'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimi

İnce filmlerde sönüm katsayısı (k), malzemenin ışığı ne kadar soğurduğunu ve dolayısıyla ışık enerjisinin malzeme içinde ne kadar azaldığını gösteren önemli bir optik sabittir. k değeri arttıkça, malzeme ışığı daha fazla soğurur ve ışık yoğunluğu malzeme içinde daha hızlı azalır. Genellikle k harfiyle gösterilir. Sönüm katsayısı, soğurma katsayısı (α) ile doğrudan ilişkilidir: $k=4\pi/\alpha\lambda$ Sönüm katsayısı, ince filmin kalınlığına, kristal yapısına, morfolojisine ve üretim koşullarına (pH değeri, molarite sıcaklık, depolama zamanı, öncül tuzlar, vb.) bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, filmin uygulama alanına göre istenen optik özellikleri elde etmek için sönüm katsayısının doğru bir şekilde karakterize edilmesi ve kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Şekil 4.18 (a), bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin sönüm katsayısı (k) dalgaboyu spektrumunu göstermektedir. 445 nm'de 0,33 civarında yüksek bir sönüm katsayısı sergilemektedir. Bu, mor ve mavi ışık bölgelerinde güçlü bir soğurma veya saçılma olduğunu gösterir. 470–700 nm aralığında Sönüm katsayısı hızla düşüşe geçerek yaklaşık 735 nm minimum (yaklaşık 0,02) bir değere ulaşır. Bu, kırmızı ve yakın kızılötesi bölgelerde malzemenin şeffaflaştığını veya daha az soğurucu olduğunu göstermektedir. 700–900 nm aralığında sönüm katsayısı tekrar yükselmeye başlar ve yaklaşık 1000 nm ikinci bir tepe noktasına (yaklaşık 0,12) ulaşmaktadır. Bu, yakın kızılötesi bölgede tekrar bir soğurma veya saçılma olduğuna işaret etmektedir. 1000 nm aralığında sönüm katsayısı yavaşça düşüş göstererek 1100 nm'de 0,08 değerini almaktadır.

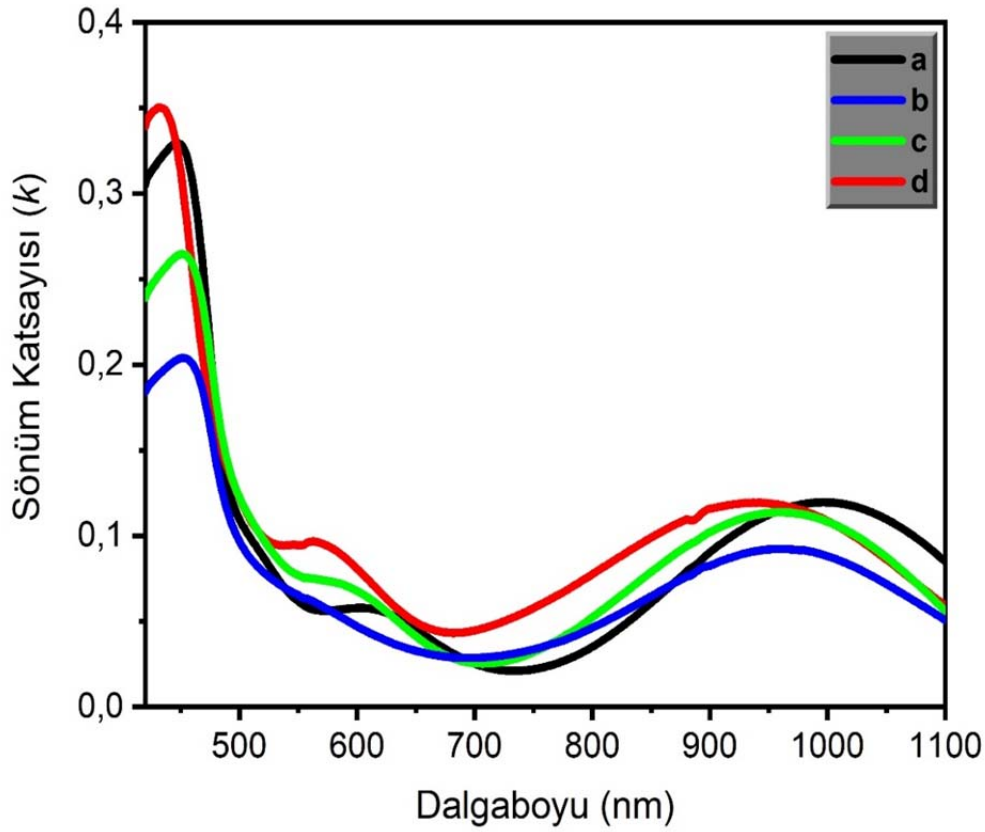
Şekil 4.18 (b), bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin sönüm katsayısı (k) dalgaboyu spektrumunu göstermektedir. 450 nm'de düşük bir tepe noktasıyla (yaklaşık 0,2) başlamaktadır. Bu, mor-mavi ışık bölgesindeki soğurmanın diğerlerine göre daha az olduğunu göstermektedir. 480–700 nm aralığında sönüm katsayısı düşüşe geçerek yaklaşık 700 nm en düşük değere (yaklaşık 0,03) ulaşır. 700–960 nm aralığında yükselmeye başlar ve yaklaşık 960 nm belirgin bir tepe noktası (yaklaşık 0,09) sergilemektedir. 980–1100 nm aralığında sönüm katsayısı yavaşça azalır ve 1100 nm'de 0,05 değerine ulaşmaktadır.

Şekil 4.18 (c), bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin sönüm katsayısı (k) dalgaboyu spektrumu verilmiştir. 459 nm'de yaklaşık 0,26 bir sönüm katsayısıyla başlamaktadır. 460–680 nm aralığında hızla düşerek 705 nm civarında minimum bir değere (yaklaşık 0,02) ulaşmaktadır. 680–950 nm aralığında tekrar yükselişe geçer ve yaklaşık 960 nm 0,11'ye yakın bir tepe noktasına ulaşmaktadır. 950–1100 nm aralığında sönüm katsayısı yavaşça azalır ve 1100 nm'de 0,06 değerine ulaşmaktadır.

Şekil 4.18 (b), bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin sönüm katsayısı (k) dalgaboyu spektrumunu göstermektedir. 430 nm'de bu örnek, tüm örnekler arasında en yüksek başlangıç sönüm katsayısına

(yaklaşık 0,35) sahiptir. Bu, mor-mavi ışık bölgesinde en güçlü soğurmayı gösterir. 450–700 nm aralığında sönüm katsayısı hızla düşüşe geçerek yaklaşık 685 nm'de minimum bir değere (yaklaşık 0,04) ulaşmaktdır. 700–880 nm aralığında tekrar yükselişe geçerek yaklaşık 940 nm ikinci bir tepe noktasına (yaklaşık 0,12) ulaşır. 950–1100 nm aralığında sönüm katsayısı yavaşça azalır ve 1100 nm'de 0,06 değerini almaktadır.

Sonuç olarak, tüm örnekler 420–500 nm aralığında yüksek sönüm katsayısı göstermektedir, bu Cu_2O'nun karakteristik özelliğini yansıtmaktadır. Bakır (II) klorür (d) ve bakır (II) asetat (a) tuzlarından elde edilen Cu_2O ince filmler en yüksek sönüm katsayısı değerlerine sahiptir. Bakır (II) sülfat (b) tuzundan elde edilen Cu_2O ince film en düşük sönüm katsayısını gösterirken, bakır (II) nitrat (c) tuzundan elde edilen Cu_2O ince film orta seviyede bir davranış sergilemektedir. Bakır (II) sülfat kullanılan numunede düşük sönüm katsayısı, daha düzgün ve homojen bir film yapısını işaret edebilir. Bu sonuçlar, Cu_2O ince film üretiminde öncül tuz seçiminin optik özellikler üzerinde kritik etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimi

Yarıiletken ince filmlerin reel dielektrik sabiti (ε_1), bir malzemenin uygulanan bir elektrik alana tepkisini ve bu alanda ne kadar enerji depolayabildiğini ifade eden önemli bir parametredir. Reel (gerçek) dielektrik sabiti (dielektrik geçirgenlik olarak da bilinir).

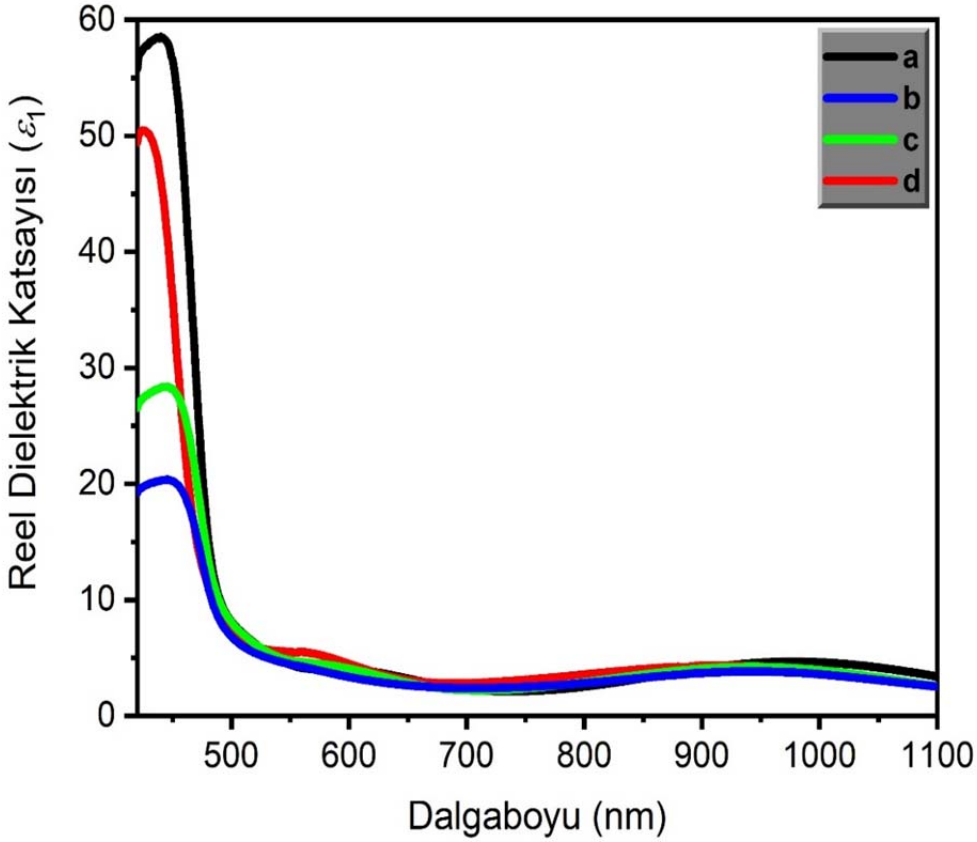
Şekil 4.19 (a), bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin reel dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak hazırlanan Cu_2O filmi, tüm filmler arasında en yüksek reel dielektrik sabiti değerlerini göstermektedir. Özellikle 440 nm civarında yaklaşık 58,60'a varan oldukça yüksek bir pik değeri sergilemektedir. 550 nm'de 4,61 değerini almaktadır. Daha uzun dalga boylarında (~3) düşük değerlere inmektedir.

Şekil 4.19 (b), bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin reel dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Bakır (II) sülfat öncül tuzu kullanılarak hazırlanan film, daha düşük reel dielektrik sabiti değerlerine sahiptir. Yaklaşık 445 nm civarındaki pik değeri yaklaşık 20,35 civarındadır. 420–500 nm'de hızla düşerek 550 nm'de 4,41 değerini almaktadır. 550 nm'den 1100 nm'ye kadar çok değişmemekte ve 3 civarında değer almaktadır.

Şekil 4.19 (c), bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin reel dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Yaklaşık 445 nm civarındaki pik değeri yaklaşık 28,40 civarındadır. 550 nm'de 4,41 değerini almıştır.

Şekil 4.19 (d), bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin reel dielektrik sabiti dalga spektrumu verilmiştir. 425 nm'de ikinci en yüksek dielektrik sabit değerine (50,52) ulaşmıştır; bu değer 550 nm'de ise 5,46'dır. Yine diğerinde olduğu gibi 550 nm'den 1100 nm'ye reel dielektrik sabiti çok değişmemekte ve 3 civarında değer almaktadır.

Sonuç olarak, 420 nm ile 500 nm aralığında Cu_2O ince filmlerin reel dielektrik sabitlerinin sentez koşulları (özellikle kullanılan bakır tuzu öncülü) tarafından güçlü bir şekilde etkilendiğini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.19. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60°C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin reel dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişimi

Şekil 4.20 (a), bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin imajiner dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Bu film, tüm örnekler arasında en yüksek imajiner dielektrik sabitini sergilemektedir; yaklaşık 450 nm'de pik değeri 5 civarındadır. Pik bu bölgede güçlü soğurmayı göstermektedir. 450 nm'den başlayarak 500 nm 'ye kadar hızlı bir şekilde düşerek 550 nm'de 0,3 değerini almaktadır. Keskin düşüşten sonra, şeffaf bölgede ε_2 değerleri diğer örneklere benzer şekilde çok düşük değerdedir.

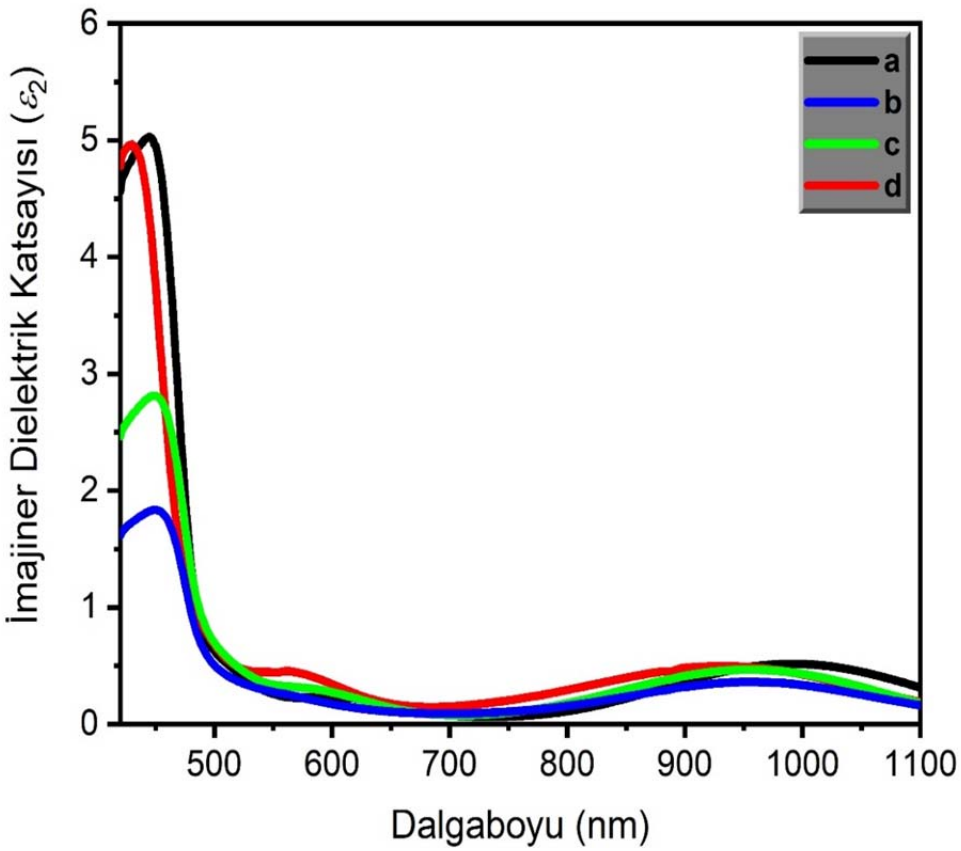
Şekil 4.20 (b), bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 60 °C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin imajiner dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Bu film, pik bölgesinde en düşük imajiner dielektrik sabitini göstermektedir; yaklaşık 450 nm'de pik değeri 1,8 civarındadır. 500 nm'den 1100 nm'ye kadar ortalama 0,2 değerini almaktadır.

Şekil 4.20 (c), bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak 60 °C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin imajiner dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Bu film, orta düzeyde bir imajiner dielektrik sabiti sergilemektedir; yaklaşık 450

nm'de pik değeri 2,8 civarındadır. Şeffaf bölgede diğer filmlerle benzer bir eğilimi takip etmektedir.

Şekil 4.20 (d), bakır (II) klorür tuzu kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin imajiner dielektrik sabiti dalga spektrumunu göstermektedir. Bu film, bakır (II) asetat tuzundan elde edilen Cu_2O ince filminden biraz daha düşük bir imajiner dielektrik sabiti piki göstermektedir ve yaklaşık 450 nm'de pik değeri 4,8 civarındadır. Şeffaf bölgede (600 nm üzeri), ε_2 değerleri diğer filmlere benzer şekilde düşüktür ve 800-930 nm civarında küçük bir yükselme göstermiştir.

Sonuç olarak, tüm Cu_2O ince filmler, düşük dalgaboyu bölgesinde (yaklaşık 420 nm ile 500 nm arası) imajiner dielektrik sabitinde karakteristik belirgin bir pik göstermektedir. Bu pik, Cu_2O'nun ışığı güçlü bir şekilde soğurduğu bölgeye karşılık gelir ve bant aralığı soğurması ile ilişkilidir. 600 nm'den sonra tüm eğriler düşük değerlere yaklaşmaktadır.

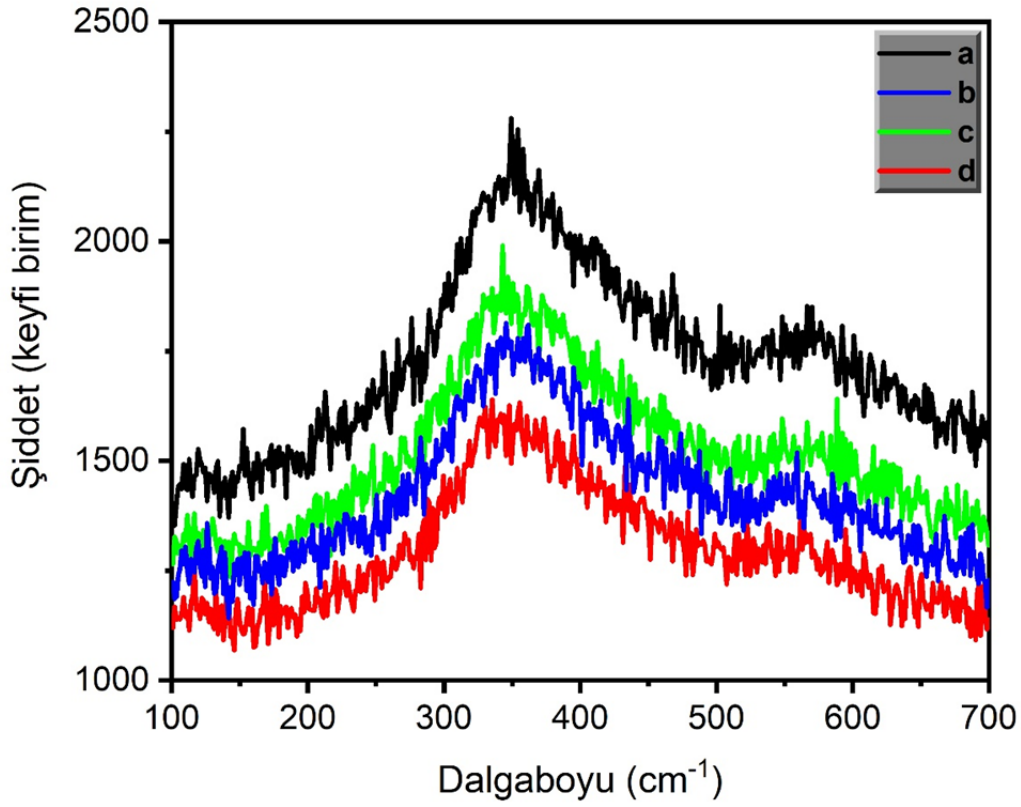


Şekil 4.20. a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60°C'de hazırlanan Cu_2O ince filmlerin imajiner dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişimi

4.6. Cu_2O İnce Filmlerin Raman Spektrumunun Araştırılması

Yarıiletken ince filmlerde Raman spektrumu, malzemenin titreşimsel ve elektronik özelliklerine dair kritik bilgiler sunan güçlü bir analiz tekniğidir. Kısaca Raman spektrumu, bir

malzemeye lazer ışığı gönderildiğinde, bu ışığın malzemenin moleküler titreşimleriyle etkileşime girerek frekansında meydana gelen küçük değişimleri ölçer. Bu değişimler (Raman kaymaları), malzemenin kendine özgü ‘’parmak izi’’ gibidir ve aşağıdaki önemli özellik hakkında bilgi verir: Raman spektrumu, ince filmdeki kristal yapının düzenini ve kalitesini gösterir. Keskin ve belirgin pikler iyi kristalleşmiş bir yapıya, geniş ve zayıf pikler ise amorf veya düşük kaliteli kristal yapıya işaret etmektedir.



Şekil 4.21 a) Bakır (II) asetat, b) Bakır (II) sülfat, c) Bakır (II) nitrat, d) Bakır (II) klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C’de elektrokimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan Cu_2O ince filmin Raman spektrumu

Raman analizi malzemelerin kristal yapıların belirlenmesi için kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Asetat, nitrat, sülfat ve klorür tuzları ile hazırlanan Cu_2O ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir. ITO alttabanın Raman pikleri içermediğinden emin olmak adına farklı tuzlar ile hazırlanan ince filmlerin Raman spektrumları elde edildi. Asetat, nitrat, sülfat ve klorür tuzları ile hazırlanan Cu_2O ince film kristallerinin fonon frekansları 119 cm^{-1}, 343 cm^{-1}, 348 cm^{-1} ve 560 cm^{-1} merkezli karakteristik Cu_2O Raman pikleri gözlenmiştir.

Cu_2O birim hücresinde 6 atom ve 1. Brilloin bölgesinde 18 fonon dalı simetrisi mevcuttur. Fonon dispersiyon eğrileri ve bunlara karşılık gelen durum yoğunlukları Şekil 4.21’de verilmiştir. 1.Brilloin bölgesinde 3 akustik mod T_{1U} simetresi ile tanımlanır. 2 IR-aktif mod T_{2U} simetresine

sahip olup, Raman aktif modu T_{2g} ile tanımlanır. E_u, T_{2u} ve T_{1u} modlarlarından biri (iki moda sahip; (TO) ve (LO)), Cu tetrahedronlarının merkezleri etrafındaki dönüşlerine karşılık gelir. T_{1u} simetrisinin ikinci modu, Cu ve O alt örgülerinin hareketine karşılık gelmektedir. T_2 simetrisindeki Raman aktif modu, bakır alt kafesinin sabit kalması ile iki oksijen alt kafesinin birbirine göre hareketinden oluşmaktadır. Yapılan Cu_2O Raman spektroskopisinde Raman aktif modu (T_{2g}) yaklaşık olarak 560 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değer farklı gruplar tarafından hesaplanan değere oldukça yakındır (Debbichi et al. 2012; Petroff et al. 1975). A_{2u} simetrisine sahip fononlar, kübik yapının diyagonal eksenleri boyunca bakır atomlarının salınımlarına karşılık gelen moddur. Bu simetri için elde edilen modun frekansı literatürde 307 ile 350 cm^{-1} olarak rapor edilmiş olup, ölçümlerimizde 346 cm^{-1} olarak ölçülmüş olup literatür ile uyum göstermektedir (Debbichi et al. 2012; Petroff et al. 1975). E_u simetrisinde 119 cm^{-1} frekans değerinde bir fonon titreşimi gözlenmiştir. T_{1u} simetrisinde iki farklı titreşim modu bulunmaktadır. Bunlardan biri Longitudinal Optical (LO) mod frekansı ve Transverse Optical (TO) mod frekansıdır. Literatürde TO modu 144 cm^{-1}, LO modu ise 159 cm^{-1} değerini almaktadır. Ancak çalışmamızda bu titreşim frekansları net bir şekilde gözlemlenememiştir. Asetat tuzu ile elde edilen Cu_2O filmde titreşim mod frekansları diğer kaynaklar ile üretilen ince filmlere göre daha belirgin olarak görülmektedir. Bu durum, asetat tuzu ile elde edilen filmin kristal kalitesinin görece daha yüksek olduğunu göstermekte olup, XRD sonuçları ile de uyum içerisindedir.

Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 35 ^oC sıcaklıkta paslanmaz çelik alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi başarıyla depolanmış ve elde edilen filmin Raman spektroskopi analizi yapılmıştır. Burada 110 cm^{-1}'de pik göstermiştir. 148, 201, 416, 515 ve 635 cm^{-1}'de daha zayıf pikler gözlemlenmiştir. 220, 416 ve 635 cm^{-1}'deki zirveler, Cu_2O ince filmlerin $2\Gamma_{12}$, $2\Gamma_{15}^{(1)}$ve $\Gamma_{15}^{(2)}$ titreşim modlarına karşılık gelen ikinci dereceden overtone'lar olarak bulunmuştur (Pagare and Torane 2017). Başka bir çalışmada bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak 55 ^oC sıcaklıkta FTO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince film depolanmıştır. Titreşim modlarını ve kristal doğalarını incelemek amacıyla, 0,2, -0,3, -0,4 ve 0,5 V'lik farklı depolama potansiyellerinde Cu_2O ince filmlerinin Raman spektrumları,100 ile 800 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Üç Raman karakteristik tepesi yaklaşık olarak 212, 428 ve 630 cm^{-1}' de görünmektedir ve bunlar Cu_2O oluşumunu doğrulamıştır (Ganesan et al. 2019).

4.7. Cu_2O İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması

Cu_2O ince filmlerin elektriksel özelliklerinin araştırılması, bu malzemenin çeşitli elektriksel temel parametrelerinin incelenmesini içerir. Bu parametreler; taşıyıcı konsantrasyonu (*n* veya *p*), mobilite (hareketlilik) (μ) ve elektriksel özdirenç (ρ) değerlerinden oluşmaktadır. Bu

değerler Cu_2O ince filmlere kontak yapılmadan bölümümüzde bulunan Ecopia marka HS-3000 Ver 3.5 Hall ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.6. Farklı bakır kaynaklarından elde edilen Cu_2O ince filmlerin elektriksel özellikleri

Bakır Tuzu	Taşıyıcı yoğunluğu ($1/cm^3$)	Yük taşıyıcı tipi	Mobilite (cm^2/Vs)	Elektriksel özdirenç (Ωcm)
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (Bakır (II) asetat)	$1{,}77 \times 10^{14}$	*p*	103	$5{,}32 \times 10^3$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Bakır (II) sülfat)	$2{,}75 \times 10^{14}$	*p*	128	$1{,}18 \times 10^4$
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Bakır (II) nitrat)	$2{,}13 \times 10^{13}$	*p*	108	$2{,}87 \times 10^3$
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Bakır (II) klorür)	$1{,}41 \times 10^{13}$	*p*	51,5	$8{,}58 \times 10^3$

Çizelge 4.6'da farklı bakır tuzları kullanılarak üretilen Cu_2O ince filmlerin elektriksel özellikleri verilmiştir. Taşıyıcı yoğunluğu, bir malzemedeki serbest yük taşıyıcılarının (elektronlar veya boşluklar) sayısını gösterir. Çizelgede en yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip film bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak üretilen filmdir. Bunu sırası ile bakır (II) asetat ve bakır (II) nitrat tuzlarından üretilen Cu_2O ince filmleri takip etmektedir. En düşük taşıyıcı yoğunluğu ise bakır (II) klorür öncülü kullanılarak elde edilen Cu_2O ince filminde görülmektedir. Ölçülen bütün örneklerde taşıyıcı *p*-tipi bulunmuştur.

Mobilite, yük taşıyıcılarının bir elektrik alan altında ne kadar kolay hareket edebildiğini gösterir. Bu çizelgede, en yüksek mobilite değerine sahip film bakır (II) sülfat tuzu ile üretilen Cu_2O ince filmidir. Bakır (II) nitrat ve bakır (II) asetat tuzları ile üretilen Cu_2O filmler yaklaşık benzer mobilite değerleri sergilerken, bakır (II) klorür tuzu ile üretilen film en düşük mobilite değerine sahip bulunmuştur. Düşük mobilite, filmdeki kusurların veya safsızlıkların yük taşıyıcılarının hareketini engellediğini gösterebilir.

Elektriksel özdirenç, bir malzemenin elektrik akımına karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Düşük elektriksel özdirenç, malzemenin iyi bir iletken olduğunu gösterir. En düşük elektriksel özdirenç değeri, bakır (II) nitrat öncülü kullanılarak üretilen Cu_2O ince filmde görülmektedir. Daha sonra sırası ile bakır (II) asetat tuzu, bakır (II) klorür tuzu ve bakır (II) sülfat tuzundan elde edilen elektriksel özdirenç değeri gelmektedir. Bu bulgular, Cu_2O ince filmlerin istenen elektriksel özelliklere sahip uygulamalar için uygun bakır kaynağının seçilmesinde önemli bilgiler sunmaktadır. Sonuç olarak bu farklılıkların, farklı anyonların film büyüme kinetiği, kristal yapı düzeni ve kusur yoğunluğu üzerindeki etkilerinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Literatürde yapılan bir çalışmada, bakır (II) asetat tuzu kullanılarak 60 °C sıcaklıkta ITO alttaban üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Cu_2O ince filmi başarıyla elde edilmiştir.

Elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri incelendiğinde, taşıyıcı yoğunluğu $4{,}94 \times 10^{15}$ cm^{-3}, mobilite 20,61 cm^2/Vs ve elektriksel özdirenç 61,30 Ωcm olarak belirlenmiştir (Rahal et al. 2018).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın temel amacı, farklı bakır öncül tuzları [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır (II) sülfat), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır (II) klorür), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (bakır (II) asetat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır (II) nitrat)] kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) alttabanlar üzerinde 60 ^oC'de Elektrokimyasal depolama ile Cu_2O [bakır (I) oksit] ince filmlerin üretilmesidir. Bu filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin detaylı olarak analiz edilip karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Yapısal özelliklerinin belirlenmesinde X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ve Raman spektroskopisi, morfolojik özelliklerini belirlenmesinde alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM), optik özelliklerinin belirlenmesinde UV-vis spektrofotometresi ve elektriksel özelliklerini belirlenmesinde ise Hall ölçüm analizi kullanılmıştır.

5.1. Yapısal Sonuçlar

Farklı bakır öncül tuzları (asetat, sülfat, nitrat ve klorür) kullanılarak, 60 ^oC sıcaklıkta ve ITO alttaban üzerine aynı üretim koşullarında depolanan Cu_2O ince film yarıiletkenlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ve Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Dört farklı bakır öncül tuzu (asetat, sülfat, nitrat ve klorür) kullanılarak, aynı üretim koşullarında elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin kristalleşme özellikleri karşılaştırılmıştır. Tüm örneklerde XRD desenlerinde sadece kübik kristal sistemine sahip kuprit fazına ait (110), (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen pikler gözlenmiş, CuO, Cu veya $Cu(OH)_2$ gibi yabancı fazlara rastlanmamıştır. En yoğun kırınım piki her durumda (111) düzlemine karşılık gelmiş ve filmlerin bu yönde güçlü bir tercihli yönelim gösterdiği belirlenmiştir. Cu_2O ince filmlerde (111) yönelimin baskın olmasının nedeni temel olarak bu düzlemin düşük yüzey enerjisine sahip olmasıdır. Dolayısıyla büyüme sırasında daha kararlıdır ve daha geniş yüzey alanı kaplamaktadır. Filmler arasında özellikle bakır (II) asetat ve bakır (II) sülfat ile hazırlanan filmlerde (200) düzlemine ait ikincil bir yönelim de gözlenmiştir**.** İnce filmlerin kristalleşme özellikleri karşılaştırıldığında bakır (II) sülfat öncül tuzundan elde edilen Cu_2O ince film, diğer bakır tuzlarıyla üretilenlere göre daha yüksek kristalleşme kalitesine sahip olmuştur. Kristalleşme açısından ikinci sırada bakır (II) asetat tuzu vardır. Bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür öncülleriyle hazırlanan filmler ise göreceli olarak daha düşük ancak yine de belirgin bir kristalleşme özelliği göstermiştir. Tüm tuzlar için, piklerin dar ve keskin olması, düşük arka plan gürültüsü ve yüksek şiddetleri, filmlerin iyi kristalleşmiş ve yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tüm örneklerde ölçülen düzlemler arası mesafeler, kristalit boyutları, örgü parametreleri, yoğunluk, hacim ve mikro gerilim değerleri, Cu_2O'nun standart PDF kartlarıyla uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, filmlerin kristal ve genel özelliklerinin, kullanılan bakır tuzun kimyasal yapısına bağlı olduğu belirlenmiş ve bu nedenle öncül tuz seçiminin, istenilen kristal yapı ve film kalitesine ulaşmada

önemli bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Sonuç olarak, 60 °C'de elektrokimyasal yöntem ile üretilen Cu_2O ince filmlerin kristal kalitesi, tercihli yönelimi ve faz saflığının yüksek olduğu görülmüştür.

5.2. Morfolojik Sonuçlar

Farklı bakır öncül tuzları (asetat, sülfat, nitrat ve klorür) kullanılarak, 60 °C sıcaklıkta ve ITO alttaban üzerine aynı üretim koşullarında depolanan Cu_2O ince film yarıiletkenlerin morfolojik özellikleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir.

Dört farklı bakır öncül tuzu kullanılarak elektrokimyasal yöntemle 60 °C'de ITO alttabanlar üzerinde ve aynı büyütme koşullarında (100 kx) hazırlanan Cu_2O ince filmlerin morfolojik FE-SEM görüntülerinden elde edilen bulgulara göre tüm Cu_2O ince filmler yoğun ve nanoyapılı morfolojiler sergilemektedir. Bakır (II) asetat tuzu ile hazırlanan filmde tanecikler homojen, prizma benzeri, köşeli çokgen biçiminde ve 50–100 nm boyutlarında olup, kalınlığı 339,9 nm olarak ölçülmüştür. Bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan film de homojen çokgen taneciklerden oluşmakta, yüzeyde küçük çatlaklar görülmekte, tanecikler 50–100 nm aralığında ve film kalınlığı 323,8 nm'dir. Bakır (II) nitrat tuzu ile elde edilen filmde tanecikler köşeli, üçgen/kesik piramit benzeri geometriler sergilemekte, daha gözenekli ve dağınık yapı göstererek 50–150 nm boyutlarında ve 302,4 nm kalınlığındadır. Bakır (II) klorür tuzu ile hazırlanan film ise yarı küresel, yuvarlatılmış taneciklerden oluşmakta, yoğun paketlenmiş, ancak çatlaklı yapıya sahip olup tanecikler 50–150 nm boyutlarında ve kalınlığı 291,4 nm'dir. Bakır öncül tuzlarının Cu_2O ince filmlerin morfolojisi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu görülmüştür. Yüksek kristallenme kalitesi, yoğun ve yönelimli yüzey yapısı sayesinde fotovoltaik, sensör ve fotokatalitik uygulamalara uygunluk gösteren bakır (II) sülfat tuzu morfolojik kalite açısından en iyi sonucu vermiştir. Düzenli morfoloji ve homojen kristal dağılım sunan bakır (II) asetat tuzu ikinci sırada yer alırken, bunu daha dağınık ve gözenekli yapılar oluşturan bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür tuzları izlemiştir. Cu_2O ince filmlerin nano-boyutlu ve düzenli morfolojileri, elektrokimyasal koşullar ve bakır tuzunun kimyasal yapısına bağlı olarak oluştuğu ve bu durumun, çekirdeklenme ve büyümenin iyi kontrol edildiğini göstermektedir. Bu nedenle, istenen morfolojik özelliklere ulaşmak için bakır tuzunun seçimi kritik bir parametredir.

60 °C'de farklı bakır tuzları (asetat, sülfat, nitrat ve klorür) kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile ITO alttabanlar üzerinde elde edilen Cu_2O ince filmlerin AFM analizleri, tüm filmlerin homojen, yoğun ve nanoyapılı yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Bakır (II) sülfat tuzu ile üretilen filmde homojen, küçük boyutlu, yönelimli ve yoğun taneler gözlenmiş, belirgin kristal hizalanmasıyla düşük pürüzlülük (Ra=2,49 nm, Rq=3,08 nm) elde edilmiştir. En düşük pürüzlülük değerleri bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan filmde ölçülmüş ve sülfat iyonlarının

yönelimli kristal büyümeyi desteklemesi sayesinde düzgün ve kaliteli bir yüzey elde edilmiştir. Bakır (II) nitrat tuzu ile hazırlanan filmde yüzey, homojen dağılmış, düzenli tepeciklerle kaplı, düşük pürüzlülüğe (Ra=3,44 nm, Rq=4,19 nm) sahip olup, kristal dağılımı iyi kontrol edilmiştir. Bakır (II) asetat tuzu ile hazırlanan film de homojenlik ve düşük pürüzlülüğü ile başarılı bir alternatif sunmuştur. Bakır (II) asetat (Ra=4,27 nm, Rq=5,29 nm) ve bakır (II) klorür (Ra=3,93 nm, Rq=5,01 nm) tuzlarıyla hazırlanan filmler diğer tuzlarla hazırlanan ince filmlere göre daha düzensiz büyüme, daha yüksek pürüzlülük ve yüzeyde belirgin çıkıntılar ve topaklanmalar sergileyerek morfolojik olarak daha düşük kalite göstermiştir. Özellikle fotovoltaik, fotokatalitik, sensör ve yarıiletken uygulamalarda yüksek yüzey kalitesi arandığı için bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan Cu_2O ince film daha tercih edilebilir olmaktadır. Tüm filmler genel olarak düşük pürüzlülükleri, düzenli kristal büyümeleri ve homojen yüzeyleriyle, özellikle fotovoltaik ve foto elektrokimyasal uygulamalara uygun kaliteli ince filmler olarak değerlendirilebilir.

5.3. Optik Sonuçlar

Farklı bakır öncül tuzları (asetat, sülfat, nitrat ve klorür) kullanılarak, 60 ^{o}C sıcaklıkta ve ITO alttaban üzerine aynı üretim koşullarında depolanan Cu_2O ince film yarıiletkenlerin optik özellikleri UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Tüm filmlerin geçirgenlik (%T), soğurma (A) yansıma (%R), enerji bant aralığı (E_g), kırılma indisi (n), reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ε_1, ε_2) ve sönüm katsayısı (k) spektrumları gibi optoelektronik parametreleri belirlenmiştir.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin 420–1100 nm aralığındaki optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerin görünür bölgenin kısa dalga boylarında düşük geçirgenlik ve uzun dalga boylarda ise yüksek geçirgenlik göstermiştir. Sülfat tuzu ile hazırlanan film, yüksek geçirgenlik (%84,8; 705 nm) ve düzgün spektrumuyla optik kalite açısından öne çıkarken, asetat tuzu ile hazırlanan film, 739 nm'de %88,6'ya kadar çıkan geçirgenlik ve düzgün spektrumuyla başarılı bir sonuç vermiştir. 420 nm, 550 nm, 705 nm ve 1100 nm'de en yüksek geçirgenlik değeri gösteren sülfat tuzu olduğundan dolayı bunun optik kalite açısından en iyi olduğu söylenebilir. Nitrat tuzu ile hazırlanan film, kızılötesine yakın bölgede yüksek geçirgenlik (%87,4; 712 nm) ve düzgün, simetrik spektrumu ile iyi optik kalite göstermiştir. Klorür tuzu ile hazırlanan film ise en düşük maksimum geçirgenlik (%79,6; 689 nm) sergilemiş, bu durum morfolojik ve kristal yapısal farklılıklardan kaynaklanıyor olabilir. Farklı bakır tuz kaynakları, Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu, soğurma kenarı ve kristal homojenliği üzerinde etkilidir. Tüm filmler, görünür bölgede yüksek soğurma ve kırmızı dalga boyları ile yakın kızılötesi bölgede yüksek geçirgenlik göstererek optik olarak homojen ve kaliteli olduklarını göstermiş, bu özellikleriyle fotovoltaik, optoelektronik dedektör ve şeffaf elektrot uygulamalarına uygun oldukları belirlenmiştir.

Farklı bakır tuz kaynakları, Cu_2O ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu, soğurma kenarı ve kristal homojenliği üzerinde etkilidir. Yukarıda verilen dört optik geçirgenlik grafiği, 420–1100 nm dalgaboyu aralığında göz önüne alındığında 60 ^oC bakır (II) sülfat tuzu ile hazırlanan Cu_2O ince filminin en yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu görüldü. Bakır (II) nitrat tuzu kullanılarak elde edilen Cu_2O ince film, optik geçirgenlik açısından bakır (II) sülfat ince filme çok yakın bir geçirgenlik spektrumu göstermiştir. Her iki film de yüksek geçirgenlik değerleri ve düzgün spektral davranış göstermektedir. Bu filmler yüksek yüzey homojenliği ve minimum saçılma gösterdiğinden en iyi optik kaliteyi sağlamaktadır. Bakır (II) asetat tuzu kullanılarak elde edilen Cu_2O ince filmi ise görünür bölgede iyi geçirgenlik sağlamasına rağmen optik geçirgenlik değeri bakır-sülfat ve bakır-nitrat tuzundan elde edilen Cu_2O ince filmi kadar yüksek değerde değildir. Bakır (II) klorür tuzu ile elde edilen Cu_2O ince filmin geçirgenlik değerinin düşük olması nedeni ile daha düşük kaliteli bir sonuç vermiştir. Bu sonuçlardan; farklı anyonların (sülfat, nitrat, asetat, klorür) optik özellikler ve film kalitesi üzerinde belirgin etkisi olduğu, özellikle sülfat ve nitrat kullanan sistemlerin daha homojen ve şeffaf filmler ürettiği sonucuna varılabilir.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin 420–1100 nm aralığındaki soğurma spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerde görünür bölgenin kısa dalga boylarında güçlü soğurma ve uzun dalga boylarda düşük soğurma gözlenmiştir. Ancak, soğurma şiddetlerinde belirgin farklılıklar bulunmaktadır. Asetat ile hazırlanan filmde maksimum soğurma 440 nm'de yaklaşık 1,37 olarak ölçülmüştür. Bu iyi kristalleşmiş ve optik bant kenarı net bir Cu_2O yapısına işaret etmektedir. Sülfat ve nitratla hazırlanan filmlerde maksimum soğurma değerleri sırasıyla 445 nm'de yaklaşık 0,80 ve 0,97 olup görünür bölgedeki karakteristik geçişleri ve homojen kristal yapıyı desteklemiştir. Klorürle hazırlanan filmde ise soğurma 425 nm'de yaklaşık 1,30 olarak bulunmuştur. Tüm filmlerde 800–1100 nm arasında zayıf fakat belirgin soğurma pikleri gözlenmiş, spektrumların genel düzgünlüğü ve homojenliği, Cu_2O'nun başarılı şekilde sentezlendiğini ve optik kalite açısından uygun olduğunu göstermiştir. Spektrumlarda 500–700 nm aralığında gözlenen soğurma kenarı davranışı, tüm bakır öncül tuzlarıyla hazırlanan Cu_2O filmlerinin benzer enerji bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, elektrokimyasal depolama yönteminin öncül tuzun türünden bağımsız olarak tutarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini ortaya koymaktadır. Görünür ışık bölgesindeki yüksek soğurma ve yakın kızılötesinde düşük soğurma karakteristiği, bu filmlerin fotovoltaik, fotokatalitik ve diğer optoelektronik uygulamalara uygun özelliklere sahip olduklarını göstermektedir.

Bakır asetat, sülfat, nitrat ve klorür (II) tuzları kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin 420–1100 nm aralığındaki yansıma spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerde görünür bölgenin kısa dalga boylarında yüksek yansıma ile başlayan ve 500–700 nm aralığında minimum seviyeye düşerek güçlü soğurma davranışını yansıtan

karakteristik bir davranış sergilemiştir. Asetat ile hazırlanan filmde 400–500 nm aralığında %60'a ulaşan yansıma, 700 nm civarında %3–4'e düşerken, sülfat ve nitrat ile hazırlanan filmler 420–500 nm'de sırasıyla %40 ve %47 ile maksimuma ulaşmış, 700–750 nm aralığında %4–5'e kadar düşmüştür. Klorür ile hazırlanan filmde ise 420–500 nm arasında %57'den %20'ye keskin bir düşüş görülmüş ve 500–700 nm arasında düşük yansıma değerleri korunmuştur. Burada bakır (II) sülfat tuzu kullanılarak hazırlanan film, en düşük yansıma değerlerini göstermektedir. Daha sonra sırası ile bakır (II) nitrat, bakır (II) klorür ve bakır (II) asetat öncül tuzları gelmektedir. Sonuç olarak, bu karşılaştırma bakır (II) sülfat tuzunun Cu_2O ince film üretimi için en uygun öncül tuz olduğunu göstermektedir. Bu spektrumlar, öncül tuz türüne bağlı olarak farklı başlangıç maksimumları sergilese de görünür bölgede düşük yansıma ve güçlü soğurma özellikleri sayesinde Cu_2O filmlerin fotovoltaik, fotokatalitik ve optoelektronik uygulamalar için uygun yarıiletken özelliklere sahip olduklarını göstermektedir.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin enerji bant aralığı incelendiğinde, Cu_2O ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2,54 *e*V, 2,49 *e*V, 2,52 *e*V ve 2,59 *e*V olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin birbirinden farklı olması beklenen bir durum olup, kullanılan öncül tuzun film morfolojisi, kristal yapısı ve dolayısıyla optik özellikleri üzerindeki etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm grafiklerde keskin bir soğurma kenarının (grafiklerdeki belirgin lineer bölge) görülmesi ise, Cu_2O ince filmlerin iyi kristal yapıya ve yüksek optik kaliteye sahip olduklarını göstermektedir. Farklı bakır tuzları, film morfolojisi ve kristal yapıyı dolayısıyla optik özellikleri etkileyerek bant aralığı değerlerinde değişime sebep olmaktadır. Dolayısıyla Cu_2O filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin üretim parametrelerine duyarlı olduğu anlaşılmaktadır.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin kırılma indisi spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerde kısa dalga boylarında kırılma indisi maksimum değerlere ulaşıp, görünür ve yakın kızılötesi bölgede minimum değerlere ulaşan karakteristik bir davranış gözlenmiştir. Bu durum Cu_2O'nun bant kenarı yakınındaki karakteristik optik soğurmasını yansıtmaktadır. Maksimum kırılma indisi değeri asetat tuzu ile hazırlanan filmde 7,55; sülfat tuzu ile hazırlanan filmde 4,50; nitrat tuzu ile hazırlanan filmde 5,34 ve klorür tuzu ile hazırlanan filmde 7,13 olarak ölçülmüştür. Tüm filmler için kısa dalga boylarındaki yüksek kırılma indisi, güçlü optik soğurmayla ilişkilendirilirken, uzun dalga boylarındaki düşük kırılma indisi değerleri, malzemenin daha şeffaf hale geldiğini göstermektedir. Bu spektral davranışlar, filmlerin kristal yapısının düzenli, optik kalitesinin yüksek ve Cu_2O'nun başarılı şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^{o}C'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu2O ince filmlerin sönüm katsayısı (*k*) spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerde mor-mavi bölgede yüksek, kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede düşük değerler sergileyen

karakteristik bir davranış gözlenmiştir. Asetatla hazırlanan filmde maksimum sönüm katsayısı 445 nm'de yaklaşık 0,33; sülfatla hazırlanan filmde 450 nm'de yaklaşık 0,20; nitratla hazırlanan filmde 459 nm'de yaklaşık 0,26 ve klorürle hazırlanan filmde ise 430 nm'de yaklaşık 0,35 olarak ölçülmüştür. Tüm örnekler 420–500 nm aralığında yüksek sönüm katsayısı göstermekte olup, bu durum Cu_2O'nun karakteristik optik özelliğini yansıtmaktadır. Bu sonuçlar Cu_2O'nun optik özelliklerini ve öncül tuzun etkisini ortaya koymaktadır.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin reel dielektrik sabiti spektrumları incelendiğinde, asetat ile hazırlanan film, tüm örnekler arasında en yüksek reel dielektrik sabiti değerine sahip olmuş ve 440 nm civarında yaklaşık 58,6 ile belirgin bir pik sergilemiştir. Klorür tuzu ile hazırlanan film ise 425 nm'de ikinci en yüksek pik olan yaklaşık 50,5 değerini göstermiştir. Sülfat tuzu ile hazırlanan film, daha düşük bir reel dielektrik sabiti sergileyerek 445 nm'de maksimum yaklaşık 20,35 değerine ulaşmış, nitrat tuzu ile hazırlanan film ise 445 nm civarında yaklaşık 28,40'lık bir pik göstermiştir. Tüm filmler için kısa dalga boylarında yüksek, uzun dalga boylarında ise düşük reel dielektrik sabiti değerleri sergileyen bir davranış gözlenmiştir. Bu durum Cu_2O'nun optik ve yapısal özelliklerinin öncül tuz türüne bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır.

Bakır (II) asetat, sülfat, nitrat ve klorür tuzları kullanılarak 60 ^oC'de elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Cu_2O ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti spektrumları incelendiğinde, asetat ile hazırlanan film, tüm örnekler arasında en yüksek değere sahip olarak 450 nm'de yaklaşık 5 civarında bir pik göstermiş ve bu, güçlü soğurmayı işaret etmektedir. En düşük pik değeri ise sülfat ile hazırlanan filmde gözlenmiş ve 450 nm'de yaklaşık 1,8 olarak ölçülmüştür. Nitrat ile hazırlanan film, orta düzeyde bir davranış sergileyerek 450 nm'de yaklaşık 2,8'lik bir pik gösterirken, klorür ile hazırlanan filmde ise maksimum değer, asetata kıyasla biraz daha düşük olup 450 nm'de yaklaşık 4,8 olarak belirlenmiştir. Tüm örneklerde kısa dalga boylarında belirgin pikler, uzun dalga boylarında ise düşük imajiner dielektrik katsayısı değerleri gözlenmiştir. Kısa dalga boyları, Cu_2O'nun ışığı güçlü bir şekilde soğurduğu bölgeye karşılık gelir ve bant aralığı soğurması ile ilişkilidir.

Cu_2O ince filmlerin kalınlık değerleri, oda sıcaklığında ölçülen optik geçirgenlik ve kırılma indisi spektrumundan yararlanarak hesaplanmıştır. Bakır (II) sülfat, bakır (II) asetat, bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür tuzları ile elde edilen ince filmlerin kalınlıkları sırasıyla 362 nm, 316 nm, 340 nm ve 290 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca, Cu_2O ince filmlerin enine kesitleri (cross-section) FE-SEM görüntülerinden de incelenmiştir. Burada, bakır (II) asetat, bakır (II) sülfat, bakır (II) nitrat ve bakır (II) klorür öncül tuzlarından elde edilen Cu_2O ince filmlerin kalınlıkları sırasıyla 339,9 nm, 323,8 nm, 302,4 nm ve 291,4 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu kalınlık değerlerinin, girişim deseninden hesaplanan kalınlık değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Raman spektroskopisi, yarıiletken ince filmlerin titreşimsel ve elektronik özelliklerini inceleyerek kristal yapının düzeni ve kalitesine dair kritik bilgiler sunan güçlü bir tekniktir. Bu çalışmada, asetat, nitrat, sülfat ve klorür tuzları kullanılarak üretilen Cu_2O ince filmlerin Raman spektrumları incelenmiş ve 119 cm^{-1}, 343 cm^{-1}, 348 cm^{-1} ve 560 cm^{-1}'de karakteristik Cu_2O fonon pikleri gözlenmiştir. Cu_2O'nun birim hücresinde 6 atom bulunmakta ve 1. Brillouin bölgesinde 18 fonon dalı simetrisi yer almaktadır; bunlardan T_{2g} modu Raman aktif olup yaklaşık 560 cm^{-1}'de, A_{2u} modu 346 cm^{-1}'de, E_u modu ise 119 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Asetat tuzu ile elde edilen Cu_2O filmde titreşim mod frekansları diğer kaynaklar ile üretilen ince filmlere göre daha belirgin olarak görülmektedir. Bu durum, asetat tuzu ile elde edilen filmin kristal kalitesinin görece daha yüksek olduğunu göstermekte olup, XRD sonuçları ile de uyum içerisindedir.

5.4. Elektriksel Sonuçlar

Cu_2O ince filmlerin elektriksel özellikleri, taşıyıcı yoğunluğu, mobilite ve elektriksel özdirenç parametreleri üzerinden Ecopia HS-3000 Hall ölçüm sistemi ile incelenmiştir. Farklı bakır tuzları kullanılarak üretilen filmler arasında, en yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve mobiliteye sahip olan film bakır (II) sülfat tuzu ile elde edilmiştir; bunu bakır (II) asetat ve bakır (II) nitrat takip etmiş, en düşük değerler ise bakır (II) klorür ile üretilen filmde gözlemlenmiştir. Tüm örnekler *p*-tipi taşıyıcı karakteri göstermiştir. En düşük elektriksel özdirenç değeri bakır (II) nitrat filmde elde edilirken, diğer filmler sırasıyla asetat, klorür ve sülfat daha yüksek özdirenç sergilemiştir. Bu farklılıkların, kullanılan anyonların film büyüme süreci, kristal yapısı ve kusur yoğunluğu üzerindeki etkilerinden kaynaklandığı ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

Akat, Ercüment 2010. "Katıhal Fiziği Temelleri."

A. Mohammed and A. Abdullah. 2018. "Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review." Proceedings of International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX (January):77–85.

Aker, Dilek. 2019. "Kimyasal Depolama Yöntemiyle Üretilen Cu_2O Filmlerin Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi." Yüksek Lisans Tezi.

Alkoy, E. M., and P. J. Kelly. 2005. "The Structure and Properties of Copper Oxide and Copper Aluminium Oxide Coatings Prepared Bypulsed Magnetron Sputtering of Powder Targets." Vacuum 79(3–4):221–30. doi: 10.1016/j.vacuum.2005.03.011.

Altındemir, Gülay. 2016. "SILAR Yöntemi Ile Farklı Bakır Tuz Kaynakları Kullanılarak Yarıiletken Cu_2O İnce Filmlerin Depolanması ve Karakterizasyonu." Doktora Tezi.

Armelao, Lidia, Davide Barreca, Manuel Bertapelle, Gregorio Bottaro, Cinzia Sada, and Eugenio Tondello. 2003. "A Sol-Gel Approach to Nanophasic Copper Oxide Thin Films." Thin Solid Films 442(1–2):48–52. doi: 10.1016/S0040-6090(03)00940-4.

Ashcroft, N. W., and N. D. Mermin. 1976. "Solid State Physics." Physics Today 24(3):59–60.

Balamurugan, B., and B. R. Mehta. 2001. "Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation." Thin Solid Films 396(1–2):90–96. doi: 10.1016/S0040-6090(01)01216-0.

Balamurugan, B., B. R. Mehta, and S. M. Shivaprasad. 2001. "Surface-Modified CuO Layer in Size-Stabilized Single-Phase Cu_2O Nanoparticles." Applied Physics Letters 79(19):3176–78. doi: 10.1063/1.1416478.

Bao, Mi, Dan Wang, Shengyan Liu, Lili Kuang, Jian Sun, Fan Wang, and Yanxuan Wen. 2012. "Electrodeposition and Electrocatalytic Activity of Cu_2O Film on Stainless Steel Substrate." Applied Surface Science 258(20):8008–14. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.04.156.

Binnig G., and Quate C. F. 2019. "Atomic Force Microscope." Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena 56(9):51–57. doi: 10.1007/978-981-13-5931-6_8.

Bulut, Veysel. 2015. "Farklı Optik Özelliklere Sahip Cu_2O ve CuO Nanoyapılarının Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması ve Karakterizasyonu." Yüksek Lisans Tezi.

Busch, G. 1989. "Early History of the Physics and Chemistry of Semiconductors-from Doubts to Fact in a Hundred Years." European Journal of Physics 10(4):254–64. doi: 10.1088/0143-0807/10/4/002.

Bv H. A. Wilson. 1903. "Theory of Thermionics." 243.

Çevlik, Hüsnü Çağlar. 2019. “SILAR Yöntemi Ile Hazırlanan Bakır (I) Oksit İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması.”. Yüksek Lisan Tezi.

Chelikowsky, James R., and Marvin L. Cohen. 2015. “Semiconductors: A Pillar of Pure and Applied Physics.” Journal of Applied Physics 117(11). doi: 10.1063/1.4913838.

Chen, Aiping, Hua Long, Xiangcheng Li, Yuhua Li, Guang Yang, and Peixiang Lu. 2009. “Controlled Growth and Characteristics of Single-Phase Cu_2O and CuO Films by Pulsed Laser Deposition.” Vacuum 83(6):927–30. doi: 10.1016/j.vacuum.2008.10.003.

Chettri, Dhanu, Ganesh Mainali, Na Xiao, Xiao Tang, and Xiaohang Li. 2024. “Monolithic N-Type Metal – Oxide – Semiconductor Inverter Integrated Circuits Based on Wide and Ultrawide Bandgap Semiconductors.” doi: 10.1002/pssb.202300493.

Chowdhury, Anirban, Pavan Kumar Bijalwan, and Ranjan Kumar Sahu. 2014. “Investigations on the Role of Alkali to Obtain Modulated Defect Concentrations for Cu_2O Thin Films.” Applied Surface Science 289:430–36. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.183.

Derin Hüseyin. 1997. “Vakumda Buharlaşma Yöntemiyle Hazırlanan Cu ve Au Yüzeyleri Üzerindeki Isısal Cu_2O İnce Filmlerinin Optik Özellikleri.”Doktora Tezi.

Durlu, Tahsin Nuri. 1992. “Katıhal Fiziğine Giriş.” 3:143.

Eckertova, Ludmila. 1977. Physics Of Thin Films.

Ellmer, Klaus. 2012. “Hall Effect and Conductivity Measurements in Semiconductor Crystals and Thin Films.” Characterization of Materials 1–16. doi: 10.1002/0471266965.com035.pub2.

Erken, Özge. 2015. “Kimyasal Depolama Yöntemi Ile Hazırlanan ZnS VE Zn1-xSMnx (0.01< x <0.1) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel,Yapısal,Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.” Doktora Tezi.

Fortunato, E., P. Barquinha, and R. Martins. 2012. “Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances.” Advanced Materials 24(22):2945–86. doi: 10.1002/adma.201103228.

Frank, F. C., and J. S. Kasper. 1958. “The Structure of Crystals.” Scientific American C:746–51. doi: 10.1107/97809553602060000617.

Fujiwara, Takeshi, Takuya Nakaue, and Masahiro Yoshimura. 2004. “Direct Fabrication and Patterning of Cu_2O Film by Local Electrodeposition Method.” Solid State Ionics 175(1–4):541–44. doi: 10.1016/j.ssi.2004.01.081.

Ganesan, K. P., N. Anandhan, T. Marimuthu, R. Panneerselvam, and A. Amali Roselin. 2019. “Effect of Deposition Potential on Synthesis, Structural, Morphological and Grundmann Metallurgica Sinica (English Letters) 32(9):1065–74. doi: 10.1007/s40195-019-00876-5.

Grundmann, Marius. 2016. The Physics of Semiconductors An Introduction Including Nanophysics and Applications Third Edition.

Grundmann, Marius, Heiko Frenzel, Alexander Lajn, Michael Lorenz, Friedrich Schein, and Holger Von Wenckstern. 2010. "Transparent Semiconducting Oxides: Materials and Devices." Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science 207(6):1437–49. doi: 10.1002/pssa.200983771.

Guo, Deshuang, Wei Li, Dengkui Wang, Bingheng Meng, Dan Fang, and Zhipeng Wei. 2020. "High Performance Cu_2O Film/ZnO Nanowires Self-Powered Photodetector by Electrochemical Deposition." Chinese Physics B 29(9). doi: 10.1088/1674-1056/aba610.

Habiboglu, C., O. Erken, M. Gunes, O. Yilmaz, H. C. Cevlik, C. Ulutas, and C. Gumus. 2022. "Effect of Molar Concentration on the Structural , Linear and Nonlinear Optical Properties of CuS (Covellite) Thin Films." Solid State Communications 352(May):114823. doi: 10.1016/j.ssc.2022.114823.

Habiboğlu, Ceyda. 2017. "Kimyasal Depoama Yöntemi Ile Hazırlanan CuS Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal, Optik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi."

Harrington, George F., and José Santiso. 2021. "Back-to-Basics Tutorial: X-Ray Diffraction of Thin Films." Journal of Electroceramics 47(4):141–63. doi: 10.1007/s10832-021-00263-6.

Herring, Conyers, and M. H. Nichols. 1949. "Thermionic Emission." Reviews of Modern Physics 21(2):185–270. doi: 10.1103/RevModPhys.21.185.

Hollas, J. Michae. 2004. "Modern Spectroscopy (Fourth Edition)." John Wiley & Sons 332(2):13–17.

Hook;, John. R., and Hall Henry Edgar. 1974. Solid State Physics.

Ichimura, Masaya, and Yoshihito Kato. 2013. "Fabrication of TiO_2/Cu_2O Heterojunction Solar Cells by Electrophoretic Deposition and Electrodeposition." Materials Science in Semiconductor Processing 16(6):1538–41. doi: 10.1016/j.mssp.2013.05.004.

Izaki, Masanobu, Tsutomu Shinagawa, Ko Taro Mizuno, Yuya Ida, Minoru Inaba, and Akimasa Tasaka. 2007. "Electrochemically Constructed *p*-Cu_2O/*n*-ZnO Heterojunction Diode for Photovoltaic Device." Journal of Physics D: Applied Physics 40(11):3326–29. doi: 10.1088/0022-3727/40/11/010.

Jawad, Muslem F., Raid A. Ismail, and Khaled Z. Yahea. 2011. "Preparation of Nanocrystalline Cu_2O Thin Film by Pulsed Laser Deposition." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22(9):1244–47. doi: 10.1007/s10854-011-0294-0.

Jeong, Seong Ho, and Eray S. Aydil. 2009. "Heteroepitaxial Growth of Cu_2O Thin Film on ZnO by Metal Organic Chemical Vapor Deposition." Journal of Crystal Growth

311(17):4188–92. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.07.020.

John R., Ferraro, Nakamoto Kazuo, and Brown Chris W. 2003. Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition).

De Jongh, Petra E., Daniel Vanmaekelbergh, and John J. Kelly. 1999. "Cu_2O: A Catalyst for the Photochemical Decomposition of Water?" Chemical Communications (12):1069–70. doi: 10.1039/a901232j.

Karakuş, Erdal, and Mümin Mehmet Koç. 2023. "Temel İnce Film Üretim Tekniklerine Bir Bakış." Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi 9(1):213–36. doi: 10.34186/klujes.1286475.

Kaya, Hilal. 2022. "Elektrokimyasal Depolama Yöntemi Ile WFeNi İnce Film Alaşımlarının Üretilmei, Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi."

Kejzlar, Pavel, Martin Ivec, and Eva Macajova. 2014. "The Usage of Backscattered Electrons in Scanning Electron Microscopy." Manufacturing Technology 14(3):333–36. doi: 10.21062/ujep/x.2014/a/1213-2489/mt/14/3/333.

Kim, Tae Gyoum, Hee Bong Oh, Hyukhyun Ryu, and Won Jae Lee. 2014. "The Study of Post Annealing Effect on Cu_2O Thin-Films by Electrochemical Deposition for Photoelectrochemical Applications." Journal of Alloys and Compounds 612:74–79. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.158.

Kittel, Charles. 2005. Introduction to Solid State Physics. Vol. 6.

Kıcır, Nur. 2017. "Nanoyapılı ZnO Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi, Mn ve Al Katkılama ve Fotokatalitik Etkinlikleri."

Ko, Yeong Hwan, Myung Sub Kim, and Jae Su Yu. 2012. "Controllable Electrochemical Synthesis of ZnO Nanorod Arrays on Flexible ITO/PET Substrate and Their Structural and Optical Properties." Applied Surface Science 259:99–104. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.109.

Koga, Daisuke, Satoshi Kusumi, Masahiro Shibata, and Tsuyoshi Watanabe. 2021. "Applications of Scanning Electron Microscopy Using Secondary and Backscattered Electron Signals in Neural Structure." Frontiers in Neuroanatomy 15(December):1–17. doi: 10.3389/fnana.2021.759804.

Koopmans, Marten, Miina A. T. Leiviskä, Jian Liu, Jingjin Dong, Li Qiu, Jan C. Hummelen, Giuseppe Portale, Michael C. Heiber, and L. Jan Anton Koster. 2020. "Electrical Conductivity of Doped Organic Semiconductors Limited by Carrier-Carrier Interactions." ACS Applied Materials and Interfaces 12(50):56222–30. doi: 10.1021/acsami.0c15490.

Lamjed Debbichi, Marco de Lucas M. C., Pierson Jean Francois and Kruger Peter,2012. "Vibrational properties of CuO and Cu_4O_3 from first-principles calculations, and

Raman and infrared spectroscopy," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, no. 18, pp. 10232-10237.

Larry, Allen J. Bard, and Larry R. Faulkner. 2001. Electrochemical Methods Fundamentals and Appliciation (2.Nd Edition). Vol. 48.

Laskowski, Robert, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. 2003. "Charge Distribution and Chemical Bonding in (Formula Presented)." Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 67(7):1–8. doi: 10.1103/PhysRevB.67.075102.

Liau, Leo Chau Kuang, and Cheng Hao Tang. 2022. "Effect of a Cu_2O Buffer Layer on the Efficiency in P-Cu_2O/ZnO Hetero-Junction Photovoltaics Using Electrochemical Deposition Processing." Journal of Applied Electrochemistry 52(10):1459–67. doi: 10.1007/s10800-022-01724-8.

Liau, Leo Chau Kuang, and Po Chin Tseng. 2015. "Effect of Current Pulse on Electronic Properties of Cu_2O Films Fabricated by Electrochemical Deposition Process." Electrochimica Acta 182:781–88. doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.166.

Liau, Leo Chau Kuang, and Tin Yu Tung. 2018. "Fabrication of Compositions of Cu-Cu_2O Crystal Films by Electrochemical Deposition with Potential Pulse Settings." Electrochimica Acta 282:395–401. doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.091.

Lim, Yee Fun, Chin Sheng Chua, Coryl Jing Jun Lee, and Dongzhi Chi. 2014. "Sol-Gel Deposited Cu_2O and CuO Thin Films for Photocatalytic Water Splitting." Physical Chemistry Chemical Physics 16(47):25928–34. doi: 10.1039/c4cp03241a.

Łukasiak, Lidia, and Andrzej Jakubowski. 2010. "History of Semiconductors." Journal of Telecommunications and Information Technology (1):3–9. doi: 10.26636/jtit.2010.1.1015.

Mahmood, Asad, Fatih Tezcan, and Gülfeza Kardaş. 2017. "Molybdenum Disulfide as the Interfacial Layer in the CuO–TiO_2 Photocathode for Photoelectrochemical Cells." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28(17):12937–43. doi: 10.1007/s10854-017-7124-y.

Nagao Keigo. 2020. "Introduction to Powder X-Ray Diffractometry.".

Natsume, Y., and H. Sakata. 2000. "Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating." Thin Solid Films 372(1):30–36. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01056-7.

Neamen, Donald A. 2003. Semiconductor Physics and Devices (Third Edition). Vol. 28.

Nikam, S. S., M. P. Suryawanshi, S. M. Bhosale, M. A. Gaikwad, P. A. Shinde, and A. V. Moholkar. 2016. "Cu_2O Thin Films Prepared Using Modified Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method and Their Use in Photoelectrochemical Solar Cells." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27(2):1897–1900. doi: 10.1007/s10854-015-3970-7.

Nyborg, Martin. 2017. “Nitrogen Doping of Sputtered Cuprous Oxide Thin Films by Ion Implantation.” 86.

Ozaslan, D., O. Erken, M. Gunes, and C. Gumus. 2020. “The Effect of Annealing Temperature on the Physical Properties of Cu_2O Thin Film Deposited by SILAR Method.” Physica B: Condensed Matter 580(November 2019):411922. doi: 10.1016/j.physb.2019.411922.

Özaslan, Doğan. 2016. “Tavlama Sıcaklığının Farklı Kalınlıklarda Hazırlanan Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi.” Doktora Tezi.

Özdemir, Rasim. 2010. “Elektrodepolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi.”Yüksek Lisans.

Pagare, Pavan K., and A. P. Torane. 2017. “Electrodeposition and Characterization of pH Transformed Cu_2O Thin Films for Electrochemical Sensor.” Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28(2):1386–92. doi: 10.1007/s10854-016-5672-1.

Pavia, Donald L., Gary M. Lampman, and George S. Kriz. 2014. “İntroduction to Spectroscopy (Third Edition).” Paint Testing Manual 545–46.

Petroff Y. W. P. H., Yu and P. Y., Shen Y. R., 1975. "Study of photoluminescence in Cu_2O," Physical Review B, vol. 12, no. 6, p. 2488.

Pierret, Robert F. 1996. “Semiconductor Device Fundamentals.”

Qamar-Kane, Hayat, Alioune Fall, and Libasse Diop. 2011. “Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from Copper Dipivaloylmethanate.” Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry 12(4):357–62.

Rahal, Hassiba, Rafiaa Kihal, Abed Mohamed Affoune, and Samia Rahal. 2018. “Electrodeposition and Characterization of Cu_2O Thin Films Using Sodium Thiosulfate as an Additive for Photovoltaic Solar Cells.” Chinese Journal of Chemical Engineering 26(2):421–27. doi: 10.1016/j.cjche.2017.06.023.

Rahman, Md Atikur. 2014a. “A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors.” American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS) 7:50–70.

Rahman, Md Atikur. 2014b. “A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors.” American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS) 7:50–70.

Ravichandran, A. T., K. Dhanabalan, A. Vasuhi, R. Chandramohan, and Srinivas Mantha. 2015. “Morphology, Bandgap, and Grain Size Tailoring in Cu_2O Thin Film by SILAR Method.” IEEE Transactions on Nanotechnology 14(1):108–12. doi: 10.1109/TNANO.2014.2369438.

Saha, Sudipto, Michael Johnson, Fadhilah Altayaran, Youli Wang, Danling Wang, and Qifeng Zhang. 2020. "Electrodeposition Fabrication of Chalcogenide Thin Films for Photovoltaic Applications." Electrochem 1(3):286–321. doi: 10.3390/electrochem1030019.

Sayem Rahman, A. S. M., M. A. Islam, and K. M. Shorowordi. 2015. "Electrodeposition and Characterization of Copper Oxide Thin Films for Solar Cell Applications." Procedia Engineering 105(Icte 2014):679–85. doi: 10.1016/j.proeng.2015.05.048.

Schroder, Dieter K. 2006. Semiconductor Material And Device Characterization (Third Edition).

Sharma, Ravi, D. P. Bisen, Usha Shukla, and B. G. Sharma. 2012. "X-Ray Diffraction: A Powerful Method of Characterizing Nanomaterials." Recent Research in Science and Technology 4(8):77–79.

Siripala, Withana, Anna Ivanovskaya, Thomas F. Jaramillo, Sung Hyeon Baeck, and Eric W. McFarland. 2003. "A Cu_2O/TiO_2 Heterojunction Thin Film Cathode for Photoelectrocatalysis." Solar Energy Materials and Solar Cells 77(3):229–37. doi: 10.1016/S0927-0248(02)00343-4.

Sığırcık, Gökmen. 2017."Ni Katkılı ZnO, CdSe ve CdSe/ZnO Fotoaktif Malzeme Geliştirilmesi."Doktora Tezi.

Sönmezoğlu, Savaş, Mehmed Koç, Seçkin Akin, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kamil Özdağ, Fen Fakültesi, and Fizik Bölümü. 2012. "İnce Film Üretim Teknikleri Thin Film Production Techniques." Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 28:389–401.

Sun, Gülnur. 2022. "Cu_2O İnce Filmlerin Optik , Yapısal, Morfolojik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi."Yüksek Lisans Tezi.

Sze, S. M., and Kwok K. Ng. 2007. Physics of Semiconductor Devices (Third Edition). Vol. 11.

Terasako, Tomoaki, Toshihiro Murakami, Atsushi Hyodou, and Sho Shirakata. 2015. "Structural and Electrical Properties of CuO Films and *n*-ZnO/*p*-CuO Heterojunctions Prepared by Chemical Bath Deposition Based Technique." Solar Energy Materials and Solar Cells 132:74–79. doi: 10.1016/j.solmat.2014.08.023.

Tezcan, Fatih. 2018. "Sudan Fotoelektrokimyasal Yöntemle Hidrojen Elde Edilmesi İçin Elektrot Geliştirilmesi." Doktora Tezi.

Tezcan, Fatih, Asad Mahmood, and Gulfeza Kardaş. 2019. "Optimizing Copper Oxide Layer on Zinc Oxide via Two-Step Electrodeposition for Better Photocatalytic Performance in Photoelectrochemical Cells." Applied Surface Science 479(February):1110–17. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.187.

Ulutaş, Ünzile. 2009. "ZnCr Alaşım Filmlerinin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi Ile Üretimi, Karekterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi." 19(19):19.

W.H. Miller, and M.A. 1895. “A Treatise On Crystallography.” Cambrıdge University XXX:60.

Yao, Z. Q., S. L. Liu, L. Zhang, B. He, A. Kumar, X. Jiang, W. J. Zhang, and G. Shao. 2012. “Room Temperature Fabrication of P-Channel Cu_2O Thin-Film Transistors on Flexible Polyethylene Terephthalate Substrates.” Applied Physics Letters 101(4):1–5. doi: 10.1063/1.4739524.

Yılmaz, Onur. 2025. “SILAR Yöntemi Ile Farklı Altlıklar Üzerinde Depolanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Özelliklerine Tavlamanın Etkisi.” Doktora Tezi.

Zhai, Yuchun, Huiqing Fan, Qiang Li, and Wei Yan. 2012. “Morphology Evolutions and Optical Properties of Cu_2O Films by an Electrochemical Deposition on Flexible Substrate.” Applied Surface Science 258(7):3232–36. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.070.

Zhang, Jiatao, Junfeng Liu, Qing Peng, Xun Wang, and Yadong Li. 2006. “Nearly Monodisperse Cu_2O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors.” Chemistry of Materials 18(4):867–71. doi: 10.1021/cm052256f.

Zhang, Zhirong, Chen Feng, Chunxiao Liu, Ming Zuo, Lang Qin, Xupeng Yan, Yulin Xing, Hongliang Li, Rui Si, Shiming Zhou, and Jie Zeng. 2020. “Electrochemical Deposition as a Universal Route for Fabricating Single-Atom Catalysts.” Nature Communications 11(1):1–8. doi: 10.1038/s41467-020-14917-6.

Zhu, Hailing, Junying Zhang, Chunzhi Li, Feng Pan, Tianmin Wang, and Baibiao Huang. 2009. “Cu_2O Thin Films Deposited by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering.” Thin Solid Films 517(19):5700–5704. doi: 10.1016/j.tsf.2009.02.127.

ÖZGEÇMİŞ

Nuhat SAKİN URFAN, İlk ve Orta öğrenimini Mardin'de, Lise öğrenimini ise İzmir'de tamamladı. 2018 yılında başladığı Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2022 yılında mezun oldu. Aynı yıl Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı; 2024 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalına geçiş yaparak Yüksek Lisans öğrenimine burada devam etmiştir. 2024 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünde görev yapmaktadır.

EKLER

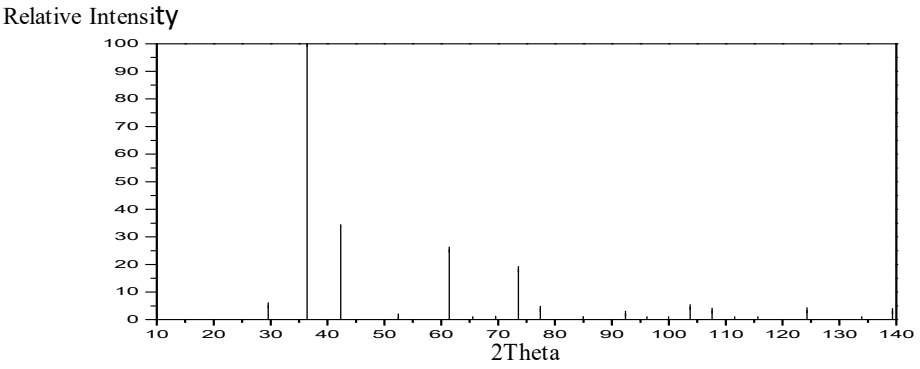
Ek 1: Cu_2O Standart PDF Kartı

PDF Card No.: 01-071-3645 Quality:S

Sub-File Name: Inorganic, Alloy&Metal, Battery Material, Common Phase, Forensic, Superconducting Material, ICSD...

Formula:	Cu_2O	
Name:	copper (I) oxide	I/Ic (RIR)= 7.94
Crystal System:	Cubic Space Group:Pn-3m(224)	Dmeas:
Cell Parameters:	a = 4.2685 b = 4.2685 c = 4.2685	
	Alpha = 90.000 Beta = 90.000 Gamma = 90.000	
	Volume = 77.772 Z = 2	
Reference:	Kirfel, A., Eichhorn, K.D. Acta Crystallogr., Sec.	
Radiation:	CuKalpha1 Wavelength = 1.54060	
2Theta range:	29.57 - 139.34	

Database comments:ANX: A2X. Analysis: Cu_2O 1.Formula from original source: Cu_2O . ICSD Collection Code: 52043. Calculated Pattern Original Remarks: The `forbidden` eeo-reflections are satisfactory represented by U12(Cu), R=.055. Wyckoff Sequence: b a(PN3-MS). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.



No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	29.57	3.018	5.2	1	1	0							
2	36.43	2.464	100	1	1	1							
3	42.31	2.134	34.3	2	0	0							
4	52.47	1.743	1.1	2	1	1							
5	61.38	1.509	25.4	2	2	0							
6	65.56	1.423	0.1	2	2	1							
7	69.59	1.35	0.3	3	1	0							
8	73.53	1.287	18.3	3	1	1							
9	77.38	1.232	3.9	2	2	2							
10	84.94	1.141	0.2	3	2	1							
11	92.41	1.067	2.1	4	0	0							
12	96.16	1.035	0.1	3	2	2							
13	99.93	1.006	0.1	4	1	1							
14	103.7	0.979	4.5	3	3	1							
15	107.6	0.954	3.2	4	2	0							
16	111.6	0.931	0.1	4	2	1							
17	115.7	0.91	0.1	3	3	2							
18	124.3	0.871	3.4	4	2	2							
19	133.9	0.837	0.1	5	1	0							
20	139.3	0.821	3.1	5	1	1							

Note: 2theta are calculated with wavelength =1.54059

2014-Apr-17 10:11:22 Page-1/1