



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Dönel Kaplama Yöntemi ile Üretilen Ag Katkılı CuO İnce Filmlerin Yapısal, Optik ve Morfolojik Özellikleri

Şilan BATURAY, İlhan CANDAN*

Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

Şilan BATURAY, ORCID No: 0000-0002-8122-6671, İlhan CANDAN, ORCID No: 0000-0001-9489-5324

*Sorumlu yazar e-posta: ilhan.candan@dicle.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 29.03.2022

Kabul: 23.06.2022

Online Aralık 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094830

Anahtar Kelimeler

Ag,

CuO,

Spin kaplama,

XRD

Öz: Son yıllarda, bakır (II) oksit (CuO) ince filmler benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılardan büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, gümüş (Ag) katkılı bakır oksit ince filmleri, çeşitli katkı oranlarında dönel kaplama tekniği uygulanarak cam alttaş üzerinde üretildi. Farklı gümüş katkısına bağlı olarak hazırlanan ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla X-ışını kırınım metresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-VİS spektrofotometrisi kullanılarak incelenmiştir. Ag katkılı CuO filmlerinin XRD desenleri, tüm ince filmlerin polikristal doğaya sahip tenorite yapılı olduğunu göstermiştir. En belirgin yönelimler için stres, düzlemler arası mesafe, kristal büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu X-ışını kırınımı analizi kullanılarak hesaplandı. En fazla kristal büyüklüğü değeri (111) tercihli yönelimi için katkısız CuO filmine ait olup yüksek kalitede kristalliğe sahip olduğu söylenilebilir. SEM ölçümü, film yüzeylerinde çok küçük bir toplama ile beraber, ince film yüzeylerinde homojen olarak dağılmış nanoyapı parçacıklarının varlığını göstermektedir. SEM görüntülerinin sonucu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile benzer yapıdadır. EDX bağlantılı FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu ile filmlerin tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 460 nm civarındadır. Ayrıca, elde edilen örneklerin optik özellikleri, UV-VİS spektrofotometrisi kullanılarak bant aralığı ölçümleri, soğurma ve geçirgenlik değerleri türünden analiz edildi. İnce filmlerin ultraviyole-görünür ölçümleri, oda sıcaklığında CuO ince filminin geçirgenlik ve soğurma değerlerinin Ag katkılanma sonucu değiştiği görülmektedir. Aynı şekilde enerji bant aralığı, artan Ag katkı oranına bağlı olarak değişti.

Structural, Optical and Morphological Properties of Ag Doped CuO Thin Films Produced by Spin Coating Method

Article Info

Received: 29.03.2022

Accepted: 23.06.2022

Online December 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094830

Keywords

Ag,

CuO,

Spin coating,

XRD

Abstract: In recent years, copper(II) oxide (CuO) thin films have attracted great interest from researchers due to their unique physical and chemical properties. In this study, silver (Ag) doped copper oxide thin films were produced on glass substrate by applying rotational coating technique at various additive ratios. Structural, morphological and optical properties of thin films prepared due to different silver doping were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and UV-VİS spectrophotometry, respectively. XRD patterns of Ag-doped CuO films showed that all thin films were tenorite structured with polycrystalline nature. For the most prominent orientations, stress, interplanetary distance, crystal size and dislocation density were calculated using X-ray diffraction analysis. The highest crystal size value

(111) belongs to the unadulterated CuO film for its preferential orientation, and it can be said to have high quality crystallinity. SEM measurement shows the presence of homogeneously dispersed nanostructure particles on the thin film surfaces, with very little agglomeration on the film surfaces. The result of SEM images is similar to the atomic force microscope (AFM). With the FEI Quanta 250 FEG scanning electron microscope with EDX coupling, the layer thickness of the films is around 460 nm. In addition, the optical properties of the obtained samples were analyzed in terms of band gap measurements, absorption and transmittance values using UV-vis. Ultraviolet-visible measurements of thin films show that the transmittance and absorption values of CuO thin film at room temperature change as a result of Ag doping. Likewise, the energy band gap changed with increasing Ag doping ratio.

1. Giriş

Bakır oksitler, son yıllarda 1.5 den 3 eV'ye kadar değişen enerji bant aralığı değerlerinden dolayı gaz sensör (Deng ve ark., 2016), ince film transistor (Sanal ve ark., 2014), fotoelektrokimyasal hücreler (Chaudhary ve ark., 2004), ince film güneş hücreleri (Bhaumik ve ark., 2014) ve çapraz nokta hafıza (Kang ve ark., 2008) dâhil elektronik ve optoelektronik aygıtlarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Baturay ve ark., 2022). CuO tabanlı ince filmler, nispeten yüksek optik soğurma özelliği, çevre dostu oluşu, düşük üretim maliyetine sahip olması ve termal olarak sabit olması (Zhang ve ark., 2014) gibi özelliklerinden dolayı oldukça avantajlıdır.

CuO ince filmleri spreylendirilme (Morales ve ark., 2004), atmalı lazer depolama (Menazea & Mostafa, 2020), sol-jel (Jundale ve ark., 2012), kimyasal solüsyon depolama (Dahrul & Alatas, 2016), termal oksidasyon (Valladares ve ark., 2012), termal buharlaştırma (Al-Kuhaili, 2008), kimyasal buhar depolama (Terasako ve ark., 2014) ve dönel kaplama (Singh ve ark., 2019) tekniği gibi çeşitli depolama tekniği kullanılarak elde edilmektedir. Son yıllarda, CuO ince filmler yukarıda bahsedilen teknikler kullanılarak kapsamlı bir biçimde çalışıldı. Bu çalışmalarda, tavlama yöntemleri, depolama sıcaklığı, film kalınlığı, solüsyon püskürtme başlığının uzaklığı, çözücü özelliği ve depolama zamanı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu parametreler elde edilen ince filmlerin fiziksel özelliklerini oldukça değiştirmiş ve bu da araştırmacıları farklı katkı maddesi kullanılarak elde edilecek CuO ince filminin fiziksel ve kimyasal özelliğini iyileştirmeye yönlendirmiştir. Panah ve ark. (Masudy-Panah ve ark., 2015) saçırma tekniği kullanarak elde ettikleri CuO ince filmlerinin iletkenliğinin titanyum (Ti) katkısı ile arttığını göstermişler. Ayrıca bu grup n -si üzerine güneş hücreleri yaparak elde ettikleri çalışmada, Ti'nin CuO'nun kısa devre akım değerini ve verimliliğini önemli ölçüde değiştirdiğini buldular. Basith ve ark. (2013) CuO ince filmlerinin enerji bant aralığı değerinin ve ferromanyetik özelliğinin Fe^{2+} iyonlarının katkı miktarına bağlı olarak değiştiğini gösterdiler. El-Sayed ve ark. (2015) dönel kaplama tekniği kullanarak elde ettikleri Fe ve Co katkılı CuO ince filmlerinin optik, yapısal ve fotokatalitik özelliklerini incelediler. Elde ettikleri örnekleri incelediklerinde Co katkılı CuO ince filmlerinin katkısız ve Fe katkılı ince filmlerle karşılaştırıldığında daha iyi fotokatalitik özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Tawfik ve ark. (2019) DC ve AC reaktif magnetron püskürtme tekniği kullanarak hazırladıkları katkısız ve Co katkılı CuO ince filmlerinin direncinin Co katkısının artışına bağlı olarak azaldığını göstermişlerdir.

Son yıllarda birçok araştırmacı, metal nanoparçacıkların ve oksitlerinin, organik makromolekülleri azaltmak için aktif katalizörler olarak kullanılabileceğini keşfetti. Çeşitli metal nanopartiküller arasında, Gümüş nanoparçacıklar (Menazea ve ark., 2018; Elashmawi & Menazea, 2019; Menazea ve ark., 2020) ve bakır oksit nanoparçacıklar (Menazea, 2020) katalitik bozunma olayında mükemmel özellik göstererek araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür. Metal oksitler arasında, bakır oksitler, toksik olmayan, düşük maliyetli, doğana bol miktarda bulunması, sentezlenmesinin kolay oluşu ve mükemmel fotovoltaiik özellikleri göstermesinde dolayı büyük ilgi görmüştür. CuO elektriksel, katalitik, optik, antibakteriyel ve mekanik karakterizasyonla ilgili geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Maruyama, 1998; Bhaumik ve ark., 2014; Xing ve ark., 2019; Xing ve ark., 2020; Goktas ve ark., 2022).

Katkılama, CuO ince filminin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte, Ag katkısı hakkında çok az deneysel çalışma mevcuttur. Bu nedenle, Ag

katkısının CuO ince filminin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için daha fazla deneysel çalışmaya ihtiyaç vardır. CuO filmleri ile ilgili çalışmalar sınırlı olmakla birlikte; dönel kaplama tekniği ile hazırlanan Ag katkılı CuO ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkileri hakkında sınırlı bilgi vardır ve dönel kaplama tekniği ile elde edilen Ag katkılı CuO filmleri bugüne kadar kapsamlı bir biçimde araştırılmamıştır. Bu çalışmada, Ag katkılı CuO ince filmlerinin kristal yapısı, morfolojik ve optik özellikler konusunda daha fazla çalışmalara ihtiyaç duyulduğunda, farklı katkı oranlarında Ag eklenerek CuO ince filmleri dönel kaplama yöntemi kullanılarak cam alttaş üzerinde oluşturulmuştur. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada, katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmleri dönel kaplama metodu kullanılarak elde edilmiş ve bunların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Ag katkısının CuO üzerindeki kristal yapıya ve yüzey üzerine etkisi X-ışını kırınımı cihazı (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir ayrıca filmlerin morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Görünür bölgede filmlerin geçirgenlik, soğurma özellikleri ve enerji bant aralığı değerleri UV-VİS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

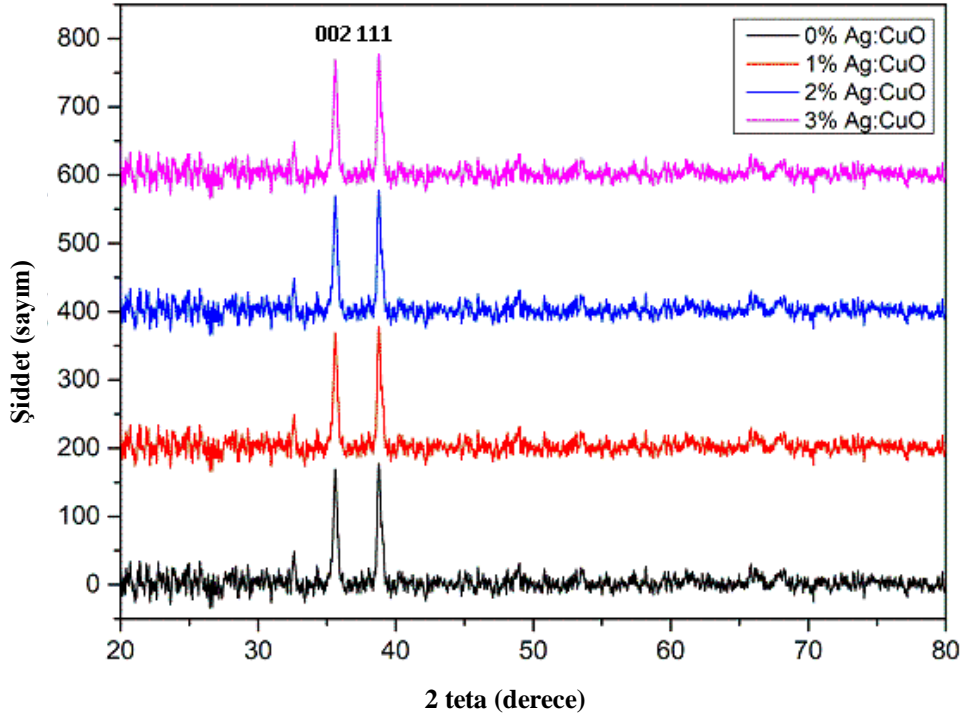
2. Materyal ve Yöntem

Dönel kaplama tekniği kullanılarak cam alttaş üzerine Ag katkılı CuO ince filmler depolamak için önce 0.1 M bakır(II) asetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve 0.01 M gümüş nitrat (AgNO_3) kullanılarak etanol içinde çözündürülmüştür. pH değerlerini ayarlamak için çözeltilere az miktarda dietanolamin ilave edildi. Çözeltilerin pH değeri çalışma sırasında yaklaşık olarak 4.36 olarak ölçülmüştür. Homojen bir çözelti elde etmek için bu çözeltiler 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde titreştirilmiştir. Elde edilen bu çözeltiler %0, 1, 2 ve 3 şeklinde değişen Ag oranlarında Cu çözeltilisine eklenerek tekrar 3 saat oda sıcaklığında karanlık ortamda titreştirilmiştir. Cam alttaş üzerinde biriktirme işleminden önce, temiz ve homojen film elde etmek için alttaşlar ilk olarak 90°C 'de 15 dakika boyunca 5:1:1 H_2O , NH_3 ve H_2O_2 ve bu işlemden sonra aynı koşullarda 5:1:1 H_2O , H_2O_2 ve HCl karışımı içinde kaynatılmıştır. Daha sonra temizlenen alttaşlar sırasıyla aseton ve etanol de 180 s boyunca ayrı ayrı oda sıcaklığında titreştirilmiş ve bu işlemlerden sonra temizlenen alttaşlar saf su ile yıkanmış ve daha sonra suyun yüzeyden uzaklaşması için N_2 gazı altında kurutulmuştur. Dört farklı katkı oranında Ag katkılı CuO ince film elde etmek için, çözeltiler 65 s boyunca 2000 rpm ye ayarlanmış spin kaplama cihazında toplam on kat olacak şekilde cam alttaşlar üzerine biriktirildi. Biriktirme işlemi sırasında, homojen ince film elde etmek için filmlerin her bir tabakası, sıcak plaka üzerinde 10 d boyunca 200°C 'de ön ısıtmaya tabi tutulmuştur.

Filmlerin hazırlanması aşamasında yukarıda bahsedilen süreçler tamamlandıktan sonra, tüm filmler 1 saat boyunca 500°C sıcaklığa kademeli bir biçimde getirilmiş fırın içinde hava ortamında tavlandı. Elde edilen filmlerin yapısal özelliklerinin analizi için $\theta-2\theta$ aralığında Rigaku ultima III kırınım (XRD: Cu $K\alpha$ radyasyonu, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) cihazı kullanıldı. Filmlerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) cihazı kullanılarak analiz edildi. Ayrıca EDX bağlantılı FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskopu ile filmlerin tabaka kalınlığı ölçülmüş ve Shimadzu UV-3600 kullanılarak da elde edilen filmlerin bant aralığı, soğurma ve geçirgenlik değerleri 300-1100 nm dalgaboyu aralığında hesaplanmıştır.

3. Bulgular

Şekil 1, dönel kaplama tekniği ile farklı katkı oranlarında (%0, 1, 2 ve 3) hazırlanan Ag katkılı CuO ince filmlerin XRD spektrumunu göstermektedir. CuO'ya ait pikler dışında (örneğin; Cu_2O veya gümüş oksit) herhangi bir pik görülmemiştir bu da elde edilen filmlerin homojen olduğunu göstermektedir. Şekil incelendiğinde, sırasıyla (-111) ve (111) yönelimli yaklaşık 35.5° ve 38.6° de bulunan polikristal doğaya sahip tenorit yapıları iki büyük pikin var olduğu görülmüştür. Ayrıca bu piklere ait d_{hkl} değerleri yaklaşık olarak 35.5° için 2.52 \AA ve 38.6° için 2.32 \AA 'dur. Ayrıca bu iki büyük pikin dışında 48.92° ve 66.06° civarında sırasıyla (-202), ve (022) ait tenorit yapıları pikler de mevcuttur. Şekil incelendiğinde, (-111) ve (111) piklerinin şiddetinin yüksek olduğu ve (-111) için pik pozisyonlarının neredeyse aynı kaldığı fakat (111) için küçük bir değişim olduğu görülmüştür. Ag katkısı arttıkça mevcut küçük piklerin şiddeti azalmıştır. Bu da gösteriyor ki Ag piklerin şiddetini çok az değiştirmektedir bunun nedeni ise; Cu^{2+} (0.73 \AA) ve Ag^+ (1.15 \AA) arasındaki iyonik yarıçap farkıdır.



Şekil 1. Ag katkılı CuO ince filmlerinin XRD desenleri.

Das & Alford (2013) yaptıkları Ag katkılı CuO çalışmalarında elde edilen piklerin pozisyonunun (111) için neredeyse aynı kaldığı ve (-111) için çok az değiştiğini belirtmişlerdir. Piklerin pozisyonu, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değeri, dislokasyon yoğunluğu (δ) ve kristal büyüklüğü (D), XRD spektrumundan kırınım açısı (2θ) ve düzlemler arası mesafe (d) katkı oranının bir fonksiyonu olarak hesaplanmış ve Tablo 1’de gösterilmiştir. XRD verilerine dayalı olarak, CuO filmleri için pik konumları, Ag katkısının artışına bağlı olarak özellikle (111) piki için hafifçe kayma mevcuttur: CuO filmi için XRD spektrumunda birkaç küçük pikler mevcuttur, ancak bu pikler çok zayıftır. Ag iyonlarının iyonik yarıçapı Cu’nun iyonik yarıçapından daha büyük olduğu için, Ag katkısının bakır oksit filminin kristal yapısını değiştirdiği görülmektedir. Bu bulgulardan (piklerin genişliği ve kayma), Ag iyonlarının CuO örgüsü içine gömüldüğünü gösterir.

Elde edilen filmlere ait kristal büyüklüğü Scherrer denklemi (Holzwarth & Gibson, 2011) kullanılarak hesaplandı.

$$D = 0.94\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

burada, D elde edilen örneklere ait incelenen pikin kristal büyüklüğü, λ (1.5406 Å) Cu-K α dalga boyu, β radyan cinsinden FWHM değeri ve θ Bragg kırınım açısını göstermektedir. Katkı oranı arttıkça filmlerin (-111) tercihli yönelimine ait kristal büyüklüğü neredeyse aynı olup, sadece %2 Ag katkılı CuO’da küçük bir azalış görülmüştür. (111) tercihli yönelimine ait kristal büyüklüğü ise, katkısız CuO’ya kıyasla Ag katkısıyla azalmıştır. Buda gösteriyor ki filmlerin kristal büyüklüğü Ag katkısı ile değişmektedir ve bunun nedeni ise Cu²⁺ (0.71 Å) ve Ag⁺ (1.15 Å) arasındaki iyonik yarıçap farkından kaynaklanmaktadır. En büyük kristal büyüklüğü değeri (111) tercihli yönelimi için katkısız CuO filmine ait olup yüksek kalitede kristallığe sahip olduğu söylenilebilir. Menazea ve ark. (2020) katkısız CuO için kristal büyüklüğünü (-111) için 63.65 nm ve (111) için 76.71 nm bulurken bu değerlerin Ag katkısı ile (002) için 84.52 nm’ye (111) için 98.45 nm’ye arttığını belirtmişlerdir. Scherrer formülüne göre, bakır oksit piklerindeki genişliğin artışı, daha küçük parçacık boyutunun varlığını göstermektedir (Bhaumik ve ark., 2014). Bragg denklemi kullanılarak filmlere ait d değeri teorik olarak denklem 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Katkısız ve Ag katkılı CuO filmlerinin (-111) ve (111) yönelimli piklere ait

d değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 2,32 ve 2,52 Å olarak hesaplanmıştır ve bu değerler XRD spektrumundan elde edilen standart d değerleri ile uyumludur.

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

burada n kırınım mertebesini göstermektedir.

Elde edilen filmlerde oluşan dislokasyon yoğunluğu ve stres değeri sırasıyla 3 ve 4 nolu denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

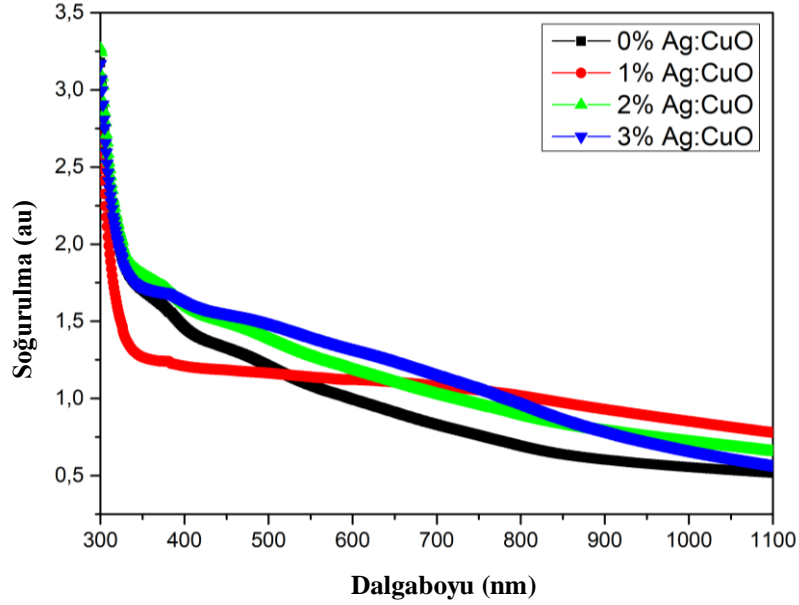
$$\varepsilon = \beta/4\tan\theta \quad (4)$$

burada ε stres değerini göstermektedir. Elde edilen filmlere ait (-111) yönelimli pik için hem δ değerleri hem de ε değerleri katkısız CuO ile kıyaslandığında neredeyse aynı değere sahip olup sadece %2 Ag katkısı için artış görülmüştür. (111) düzleminin dislokasyon yoğunluk değeri, çözelti içinde Ag katkısının sonucu yapısal parametrelerin genişlemesiyle 1.08×10^{14} den $1.77 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 'ye yükselmiştir. (111) pikleri için bu değerler incelendiğinde ise, hem δ değerleri hem de ε değerleri Ag katkısına bağlı olarak artmıştır. Hesaplanan δ değerlerindeki değişim filmlerde stres varlığını göstermektedir. Stresteki değişim örgü kusurlarının katkı oranının değişimine bağlı oluşu ile ilgilidir. Bu sonuçlardan görülüyor ki kristal büyüklüğündeki değişimin nedeni stres değişiminden kaynaklanmaktadır. (111) yönelimli pikin stres değeri de 3.6×10^{-3} den $4.6 \times 10^{-3} \text{ m}^{-2}$ 'ye artmıştır. Katkı arttıkça (111) pikine ait Ag katkılı CuO ince filmlerindeki stres değerindeki artış örgü kusurlarının artışına neden olmuş ve elde edilen filmin kalitesini etkilemiştir.

Çizelge 1. 500 °C’de tavlanan Ag katkılı ince filmlerinin XRD parametreleri

	2θ (Derece)	FWHM (Radyan) ($\times 10^{-4}$)	D (nm)	d (Standart) (Å)	d (Teorik) (Å)	δ (10^{14} m^{-2})	ε ($\times 10^{-3}$)	hkl
0% Ag:CuO	35.61	57.6	26.4	2.52	2.52	1.43	4.5	-111
	38.81	50.6	30.4	2.32	2.32	1.08	3.6	111
1% Ag:CuO	35.63	57.6	26.4	2.52	2.52	1.43	4.5	-111
	38.81	54.1	28.4	2.32	2.32	1.24	3.9	111
2% Ag:CuO	35.62	71.6	21.3	2.52	2.52	2.21	5.6	-111
	38.81	61.1	25.2	2.32	2.32	1.58	4.3	111
3% Ag:CuO	35.63	57.6	26.4	2.52	2.52	1.43	4.5	-111
	38.83	64.6	23.8	2.32	2.32	1.77	4.6	111

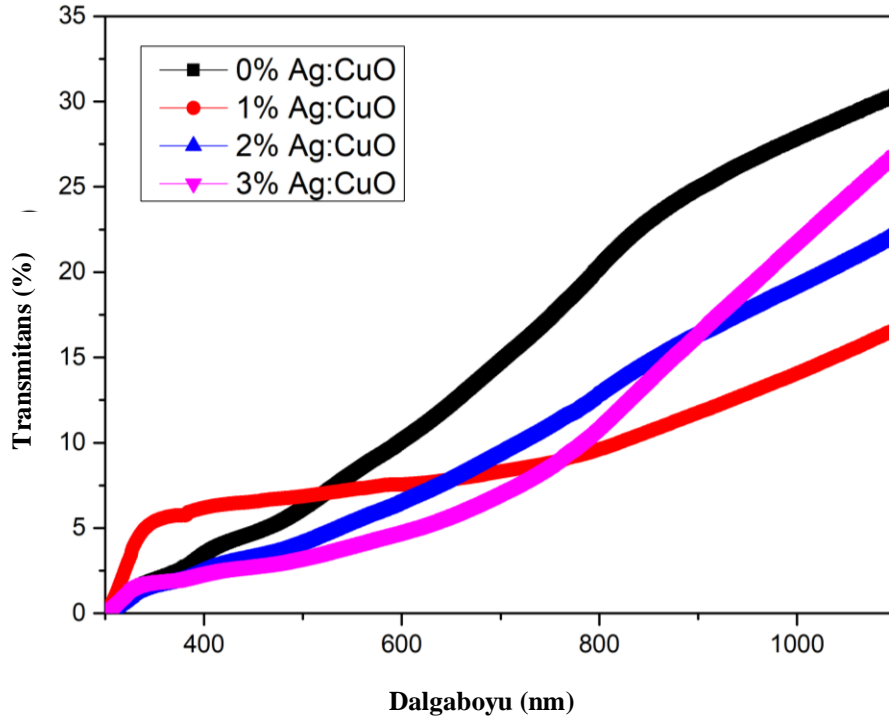
Bu çalışmada, Ag katkılı CuO ince filmlerinin optik özellikleri soğurma, geçirgenlik ve enerji bant değeri hesaplamaları 300-1100 nm spektral aralıkta incelenmiştir. Dönel kaplama tekniği ile hazırlanan Ag katkılı CuO ince filmlerin soğurma spektrumu şekil 2’de gösterilmiştir. Elde edilen filmlerin Ag katkısı arttıkça 450-600 nm aralığında yüksek miktarda foton soğurduğu, buna karşın kızıl ötesi bölgeye doğru foton soğurma oranının azaldığı görülmüştür.



Şekil 2. Ag katkılı CuO ince filmlerinin soğurma grafiği.

Filmlerin UV bölgesinde güçlü bir soğurmaya sahip olup ve UV ışık için güçlü bir çekiciliğe sahiptir. Soğurma değerindeki değişim, filmlerin farklı kristal doğaya sahip olması ve Moss-Burstein etkisinin bir sonucu olduğu söylenebilir (Manjunatha ve ark., 2018). Elde edilen sonuçlar, CuO filmlerin optik özelliklerin Ag katkısına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Filmlerin soğurma değerindeki değişim, elde edilen filmlerinin çeşitli optik uygulamalarda uygulanabileceğini göstermektedir.

Dönel kaplama metodu ile hazırlanan katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu Şekil 3’de gösterilmiştir.

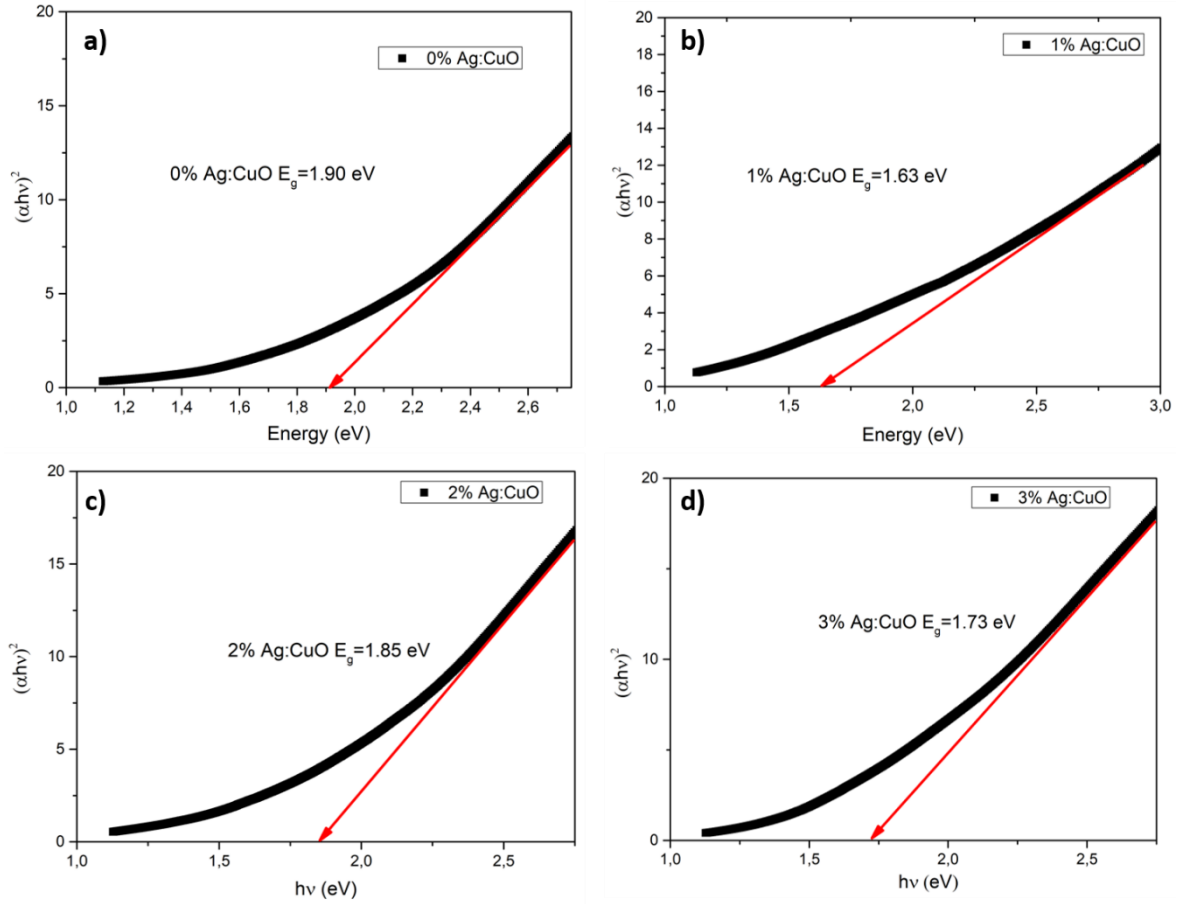


Şekil 3. Ag katkılı CuO ince filmlerinin geçirgenlik spektrumu.

Elde edilen katkısız CuO'nun görünür bölgede optik geçirgenlik değerinin Ag katkısı sonucu azaldığı görülmüştür. Geçirgenlik değerlerindeki bu değişim, filmlerin kristal doğasına atfedilebilir. Ag sısı sonucu ortalama geçirgenlik değeri katkısız CuO ince filmine kıyasla azalmıştır, bu da çözeltide Ag katkısı ile oluşan kristal kusurları tarafından artan foton saçılımına atfedilebilir. Böylece, görünür bölgede CuO ince filmlerin optik özellikleri Ag katkısı ile değişmiştir. Hazırlanan saf CuO ve Ag katkılı CuO ince filmler için optik enerji bant aralığı, Tauc formülü ile hesaplanabilir.

$$\alpha hv = \beta (hv - E_g)^2 \quad (5)$$

burada, β enerjiden bağımsız bir sabit ve hv foton enerjisidir. Elde edilen ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



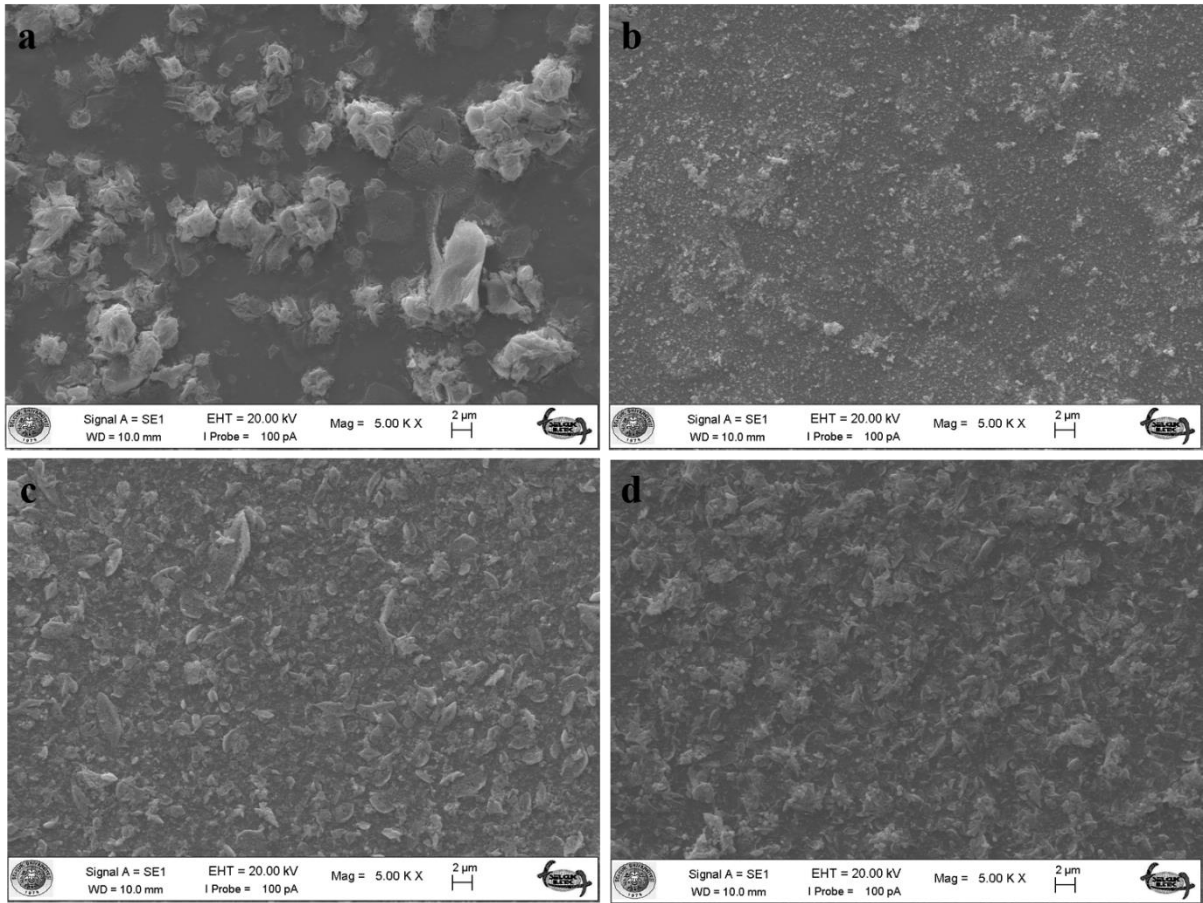
Şekil 4. a) katkısız, b) %1 , c) %2 ve d) %3 Ag katkılı CuO ince filmlerinin enerji bant aralığı.

Katkısız CuO ince filmlerin elde edilen doğrudan enerji bant aralığı değeri 1.90 eV olup, Ag ile katkılandıktan sonra enerji bant aralığı değerleri katkısız CuO'ya kıyasla azalmıştır. Elde edilen filmlerde enerji bant aralığı değerlerindeki azalma Ag katkısı sonucu tabakaların yapısındaki değişimden dolayı olabilir (Harizi ve ark., 2016). Elde edilen ince filmler karşılaştırıldığında, katkısız CuO ince filmi daha yüksek enerji bant aralığına sahiptir. Tavlanan filmler için, hesaplanan enerji bant aralığı katkı oranı arttıkça azalmaktadır. Enerji bant aralığı değerindeki bu azalışın nedeni bant genişliği etkisinden kaynaklanmaktadır. Enerji bant aralığındaki bu azalışın nedeni, ayrıca CuO nano yapısı içindeki Cu içinde Ag iyonlarının düzenli bir biçimde yer almasından kaynaklanmaktadır. Ag katkısı, cam alttaş üzerinde hazırlanan ve 500 °C'de tavlanan CuO'nun optik özelliğinde güçlü bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca enerji bant aralığındaki azalış CuO'ya Ag katkılı olduğunda verici yoğunluğunun artışından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar önceki çalışmalar ile uyum sağlamaktadır. Örneğin, Das & Alford (2013) polietilen naftalat alttaş üzerinde yaptıkları Ag katkılı CuO ince filmlerin enerji bant aralığı değerinin

saf CuO ince filmine kıyasla azaldığını göstermişlerdir. Enerji bant aralığındaki değişime bir örnek de Jayaprakash ve ark. (2015) tarafından gösterilmiştir. Onlar sol-jel metodu ile hazırladıkları filmlerde, artan çinko katkısıyla enerji bant aralığının katkısız CuO'ya kıyasla azaldığını göstermişlerdir. Bunların aksine, Din ve ark. (2019) magnezyum katkılanması sonucu saf CuO ince filminin enerji bant aralığı değerinin kuantum mekaniksel sınırlamalardan dolayı artırdığı ileri sürülmüştür. Joseph ve ark. (2012) %10 demir katkısı sonucu enerji bant aralığının saf CuO ince filminin enerji bant aralığı ile karşılaştırdığında, 1.66 dan 1.96 eV'a arttığını göstermişlerdir. Nesa ve ark. (2017) tarafından Zn katkılı CuO ince filminin enerji bant aralığının 1.81 ile 2.63 eV arasında değiştiği ve bu değişimin nedeninin CuO ince filmlerin EDX analizinde gözlenen bol oksijen varlığından dolayı gerçekleşmiş olabileceği gösterilmiştir.

Elde edilen örneklerin yüzey morfolojileri, ince filmlerin yüzey özelliklerini analiz etmek için oldukça önemlidir. Şekil 5, döndürme kaplama yöntemi kullanılarak büyütülen farklı Ag katkısına sahip CuO ince filmlerinin SEM görüntülerini göstermektedir.

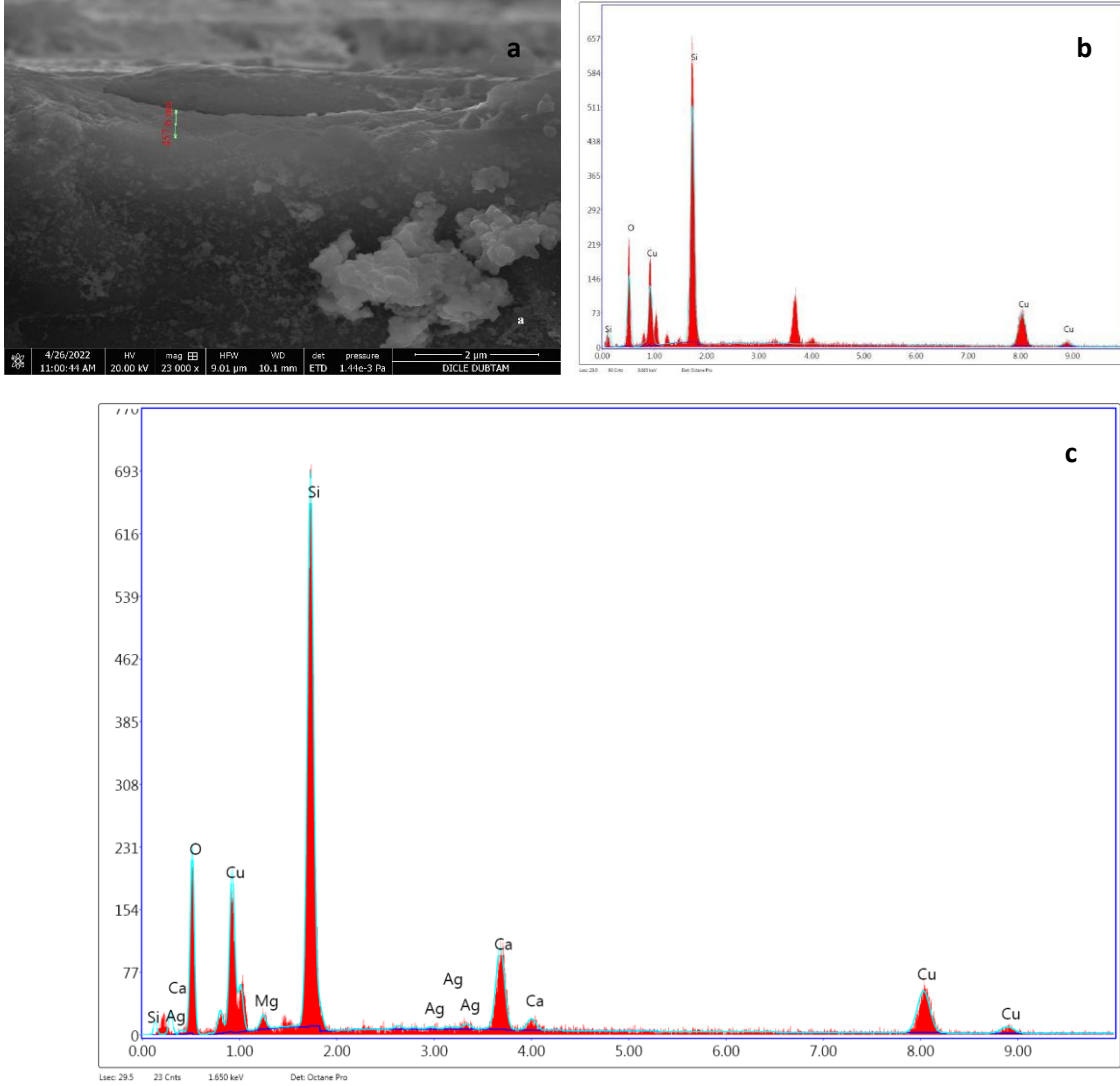


Şekil 5. a) %0, b) %1, c) %2 ve d) %3 Ag katkılı CuO ince filmlerinin SEM görüntüleri.

Şekilde çok az çatlak ve boşluk gibi kusurlar olmakla birlikte filmlerin neredeyse düz ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen örneklerin, nispeten daha pürüzsüz olduğu ve kullanılan alt tabakaya küçük bir topaklamaya sahip olacak şekilde daha homojen bir biçimde dağıldığı görülmektedir. Daha homojen dağılımlı ve küçük topaklaşmaya sahip nano yapıları filmler olma eğiliminde olduğundan CuO morfolojisinde farklılık olduğu görülebilir. Hem Cu hem de Ag farklı büyüklükte yarı küresel bir biçimde film yüzeyine dağılmıştır. Jabbar (2016) sol gel ve kimyasal çökeltme yöntemi kullanarak sentezlediği CuO'nun benzer yüzey özelliğine sahip olduğunu belirtmiştir. Anandan & Yang (2007) ise, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kullanarak sentezledikleri CuO kristallerinin küresel şekilde olduğunu belirtmişlerdir. Maruyama (1998) tarafından kimyasal buhar depolama tekniği ile 500 °C de elde edilen ince filmin yüzey görüntüsünün grimsi siyah olduğu ve aynı zamanda topaklaşmanın mevcut olup açılı olarak dağıldığı gösterilmiştir.

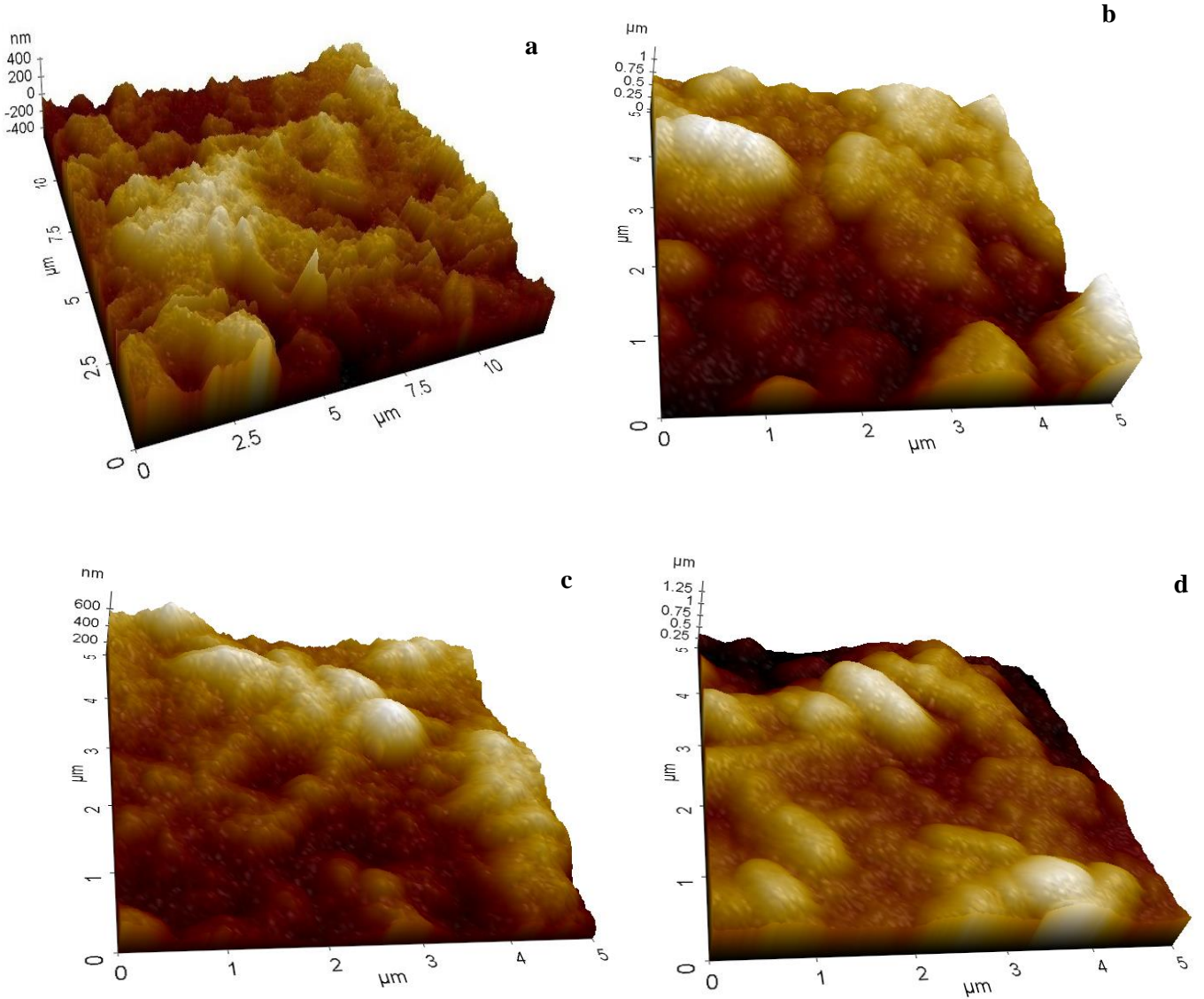
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, filmlerin yüzey özelliklerinin Ag katkısı sonucu CuO filminin yüzey özelliğini değiştirdiği söylenebilir.

Katkısız ve %1, 2 ve 3 Ag katkılı CuO filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 460 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 6, katkısız CuO ince filminin kalınlık ve EDX spektrumunu göstermektedir. Katkısız CuO ince filmi, Cu ve O elementlerini içermektedir. Filmin EDX analizi incelendiğinde, katkısız CuO ince filminin Cu ve O dan oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6. CuO ve Ag katkılı CuO ince filminin kalınlık ve EDX spektrumunu. a) film kalınlığı, b) katkısız CuO ince filmi EDX ve c) Ag katkılı CuO ince filmi EDX.

Şekil 7, farklı ölçeklerde %0, 1, 2 ve 3 Ag katkılı CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde, elde edilmiş filmlerin, çubuk benzeri ve küresel bir biçimde film yüzeyine homojen olmayacak bir biçimde dağıldığı görülmektedir. Sonuçlar, vadi bölgesinde filmlerin nispeten pürüzsüz olduğunu, tepe bölgesinde ise belirli yönelimlere sahip kristal benzeri yapının varlığını göstermektedir. AFM görüntülerinin SEM görüntülerinden elde edilen film yapısı ile uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 7. a) %0, b) %1, c) %2 ve d) %3 Ag katkılı CuO ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, oda sıcaklığında katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmler dönel kaplama metodu kullanılarak cam alttaş üzerinde büyütülmüş ve elde edilen filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. XRD görüntüleri elde edilen çalışmanın çok kristalli doğaya sahip tenorit yapıları piklerin varlığını göstermektedir. Elde edilen örneklere ait kristal büyüklüğü, dislokasyon ve stres değerlerinin katkısız CuO ince film ile karşılaştırıldığında zaman zaman Ag katkısına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, katkısız ve Ag katkılı CuO ince filmlerinin farklı büyüklükte ve film yüzeyine dağıldığı görülmüştür. Ayrıca filmler neredeyse homojen olup çok küçük topraklama mevcuttur. Filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri incelendiğinde, vadi bölgesinde filmlerin nispeten pürüzsüz olduğunu, tepe bölgesinde ise belirli yönelimlere sahip kristal benzeri yapının varlığını görmektedir. CuO yarı küresel nano yapıları film olma eğiliminde olduğundan, elde edilen örneklerin morfolojisinde farklılıklar görülmektedir. EDX bağlantılı FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılarak filmlerin tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 460 nm civarında ölçülmüştür. Filmlerin geçirgenlik ve enerji bant aralığı değerleri Ag katkısına bağlı olarak değişmiştir. Elde edilen filmlerin Ag katkısı arttıkça 450-600 nm aralığında yüksek miktarda foton soğurduğu, buna karşın kızıl ötesi bölgeye doğru foton soğurma oranının azaldığı görülmüştür. Filmlerin geçirgenlik değeri Ag

katkısına bağlı olarak azalmıştır. Enerji bant aralığı değerleri ise katkısız için 1.90 eV olup Ag katkısının artışına bağlı olarak azalmış ve en küçük değeri %1 Ag katkılı CuO ince filmi için elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, filmlerin yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin Ag katkısı ile değiştiği söylenebilir.

Kaynakça

- Al-Kuhaili, M. (2008). Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). *Vacuum*, 82(6), 623-629. doi: 10.1016/j.vacuum.2007.10.004
- Anandan, S., & Yang, S. (2007). Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies—an overview. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2(1-2), 23-56. doi: 10.1080/17458080601094421
- Basith, N. M., Vijaya, J. J., Kennedy, L. J., & Bououdina, M. (2013). Structural, optical and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 53, 193-199. doi: 10.1016/j.physe.2013.05.009
- Baturay, S., Candan, I., & Ozaydin, C. (2022). Structural, Optical and Electrical Characterizations of Cr-doped CuO Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 7275–7287. doi: 10.1007/s10854-022-07918-2
- Bhaumik, A., Haque, A., Karnati, P., Taufique, M., Patel, R., & Ghosh, K. (2014). Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency. *Thin Solid Films*, 572, 126-133. doi: 10.1016/j.tsf.2014.09.056
- Chaudhary, Y. S., Agrawal, A., Shrivastav, R., Satsangi, V. R., & Dass, S. (2004). A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 131-134. doi: 10.1016/S0360-3199(03)00109-5
- Dahrul, M., & Alatas, H. (2016). Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite. *Procedia Environmental Sciences*, 33, 661-667. doi: 10.1016/j.proenv.2016.03.121
- Das, S., & Alford, T. (2013). Structural and optical properties of Ag-doped copper oxide thin films on polyethylene naphthalate substrate prepared by low temperature microwave annealing. *Journal of Applied Physics*, 113(24), 244905. doi: 10.1063/1.4812584
- Deng, H., Li, H.-r., Wang, F., Yuan, C.-x., Liu, S., Wang, P., . . . Chang, F.-z. (2016). A high sensitive and low detection limit of formaldehyde gas sensor based on hierarchical flower-like CuO nanostructure fabricated by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 6766-6772. doi: 10.1007/s10854-016-4626-y
- Din, S. U., Sajid, M., Imran, M., Iqbal, J., Shah, B. A., & Shah, S. (2019). One step facile synthesis, characterization and antimicrobial properties of Mg-doped CuO nanostructures. *Materials Research Express*, 6(8), 085022. doi: 10.1088/2053-1591/ab1c1a
- El Sayed, A., & Shaban, M. (2015). Structural, optical and photocatalytic properties of Fe and (Co, Fe) co-doped copper oxide spin coated films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 638-646. doi: 10.1016/j.saa.2015.05.010
- Elashmawi, I. S., & Menazea, A. A. (2019). Different time's Nd: YAG laser-irradiated PVA/Ag nanocomposites: structural, optical, and electrical characterization. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1944-1951. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.01.011
- Goktas, A., Modanlı, S., Tumbul, A., & Kilic, A. (2022). Facile synthesis and characterization of ZnO, ZnO: Co, and ZnO/ZnO: Co nano rod-like homojunction thin films: Role of crystallite/grain size and microstrain in photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162334. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162334
- Harizi, A., Sinaoui, A., Akkari, F. C., & Kanzari, M. (2016). Physical properties of Sn₄Sb₆S₁₃ thin films prepared by a glancing angle deposition method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 450-456. doi: 10.1016/j.mssp.2015.10.014
- Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534. doi: 10.1038/nnano.2011.145
- Jabbar, S. M. (2016). Synthesis of CuO nano structure via sol-gel and precipitation chemical methods. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 12(4), 126-131. doi: 10.22153/kej.2016.07.001

- Jayaprakash, J., Srinivasan, N., Chandrasekaran, P., & Girija, E. (2015). Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1803-1806. doi: 10.1016/j.saa.2014.10.087
- Joseph, D. P., Venkateswaran, C., Sambasivam, S., & Choi, B. C. (2012). Effect of Fe alloying on the structural, optical, electrical and magnetic properties of spray-deposited CuO thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 61(3), 449-454. doi: 10.3938/jkps.61.449
- Jundale, D., Joshi, P., Sen, S., & Patil, V. (2012). Nanocrystalline CuO thin films: synthesis, microstructural and optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(8), 1492-1499. doi: 10.1007/s10854-011-0616-2
- Kang, B. S., Ahn, S. E., Lee, M. J., Stefanovich, G., Kim, K. H., Xianyu, W. X., . . . Park, B. H. (2008). High-Current-Density CuO x/InZnOx Thin-Film Diodes for Cross-Point Memory Applications. *Advanced Materials*, 20(16), 3066-3069. doi: 10.1002/adma.200702932
- Manjunatha, S., Krishna, R. H., Thomas, T., Panigrahi, B. S., & Dharmaprakash, M. S. (2018). Moss-Burstein effect in stable, cubic ZrO₂: Eu³⁺ nanophosphors derived from rapid microwave-assisted solution-combustion technique. *Materials Research Bulletin*, 98, 139-147. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.10.006
- Maruyama, T. (1998). Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56(1), 85-92. doi: 10.1016/S0927-0248(98)00128-7
- Masudy-Panah, S., Radhakrishnan, K., Tan, H. R., Yi, R., Wong, T. I., & Dalapati, G. K. (2015). Titanium doped cupric oxide for photovoltaic application. *Solar energy materials and solar cells*, 140, 266-274. doi: 10.1016/j.solmat.2015.04.024
- Menazea, A., Abdelghany, A., Hakeem, N., Osman, W., & El-kader, A. (2020). Precipitation of silver nanoparticles in borate glasses by 1064 nm Nd: YAG nanosecond laser pulses: characterization and dielectric studies. *Journal of Electronic Materials*, 49(1), 826-832. doi: 10.1007/s11664-019-07736-z
- Menazea, A., Elashmawi, I., El-kader, A., & Hakeem, N. (2018). Nanosecond pulsed laser ablation in liquids as new route for preparing polyvinyl carbazole/silver nanoparticles composite: spectroscopic and thermal studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(6), 2564-2571. doi: 10.1007/s10904-018-0890-z
- Menazea, A. A., & Mostafa, A. M. (2020). Ag doped CuO thin film prepared via pulsed laser deposition for 4-nitrophenol degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104104. doi: 10.1016/j.jece.2020.104104
- Morales, J., Sánchez, L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R., & Sánchez, M. (2004). Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. *Electrochimica Acta*, 49(26), 4589-4597. doi: 10.1016/j.electacta.2004.05.012
- Nesa, M., Sharmin, M., Hossain, K. S., & Bhuiyan, A. (2017). Structural, morphological, optical and electrical properties of spray deposited zinc doped copper oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(17), 12523-12534. doi: 10.1007/s10854-017-7075-3
- Sanal, K., Vikas, L., & Jayaraj, M. (2014). Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors. *Applied Surface Science*, 297, 153-157. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.109
- Singh, R., Yadav, L., & Shweta, T. (2019). Effect of annealing time on the structural and optical properties of n-CuO thin films deposited by sol-gel spin coating technique and its application in n-CuO/p-Si heterojunction diode. *Thin Solid Films*, 685, 195-203. doi: 10.1016/j.tsf.2019.06.026
- Tawfik, W. Z., Khalifa, Z. S., Abdel-Wahab, M. S., & Hammad, A. H. (2019). Sputtered cobalt doped CuO nano-structured thin films for photoconductive sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2), 1275-1281. doi: 10.1007/s10854-018-0395-0
- Terasako, T., Ohmae, K., Yamane, M., & Shirakata, S. (2014). Carrier transport in undoped CdO films grown by atmospheric-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 572, 20-27. doi: 10.1016/j.tsf.2014.07.061
- Valladares, L. D. L. S., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S., Mitrelias, T., . . . Majima, Y. (2012). Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by

- thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. *Thin Solid Films*, 520(20), 6368-6374. doi: 10.1016/j.tsf.2012.06.043
- Xing, H., Lei, E., Guo, Z., Zhao, D., Li, X., & Liu, Z. (2019). Exposing the photocorrosion mechanism and control strategies of a CuO photocathode. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(9), 2488-2499. doi: 10.1039/C9QI00780F
- Xing, H., Lei, E., Guo, Z., Zhao, D., & Liu, Z. (2020). Enhancement in the charge transport and photocorrosion stability of CuO photocathode: the synergistic effect of spatially separated dual-cocatalysts and pn heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124907. doi: 10.1016/j.cej.2020.124907
- Xing, H., Lei, E., Zhao, D., Li, X., Ruan, M., & Liu, Z. (2019). A high-efficiency and stable cupric oxide photocathode coupled with Al surface plasmon resonance and Al₂O₃ self-passivation. *Chemical Communications*, 55(100), 15093-15096. doi: 10.1039/C9CC07978E
- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., . . . Yang, S. (2014). CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208-337. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003