



Araştırma Makalesi

## Altaş Sıcaklığına Bağlı Olarak Ultrasonik Sprej Piroliz Yöntemi ile Üretilen CuO İnce Filmlerin İncelenmesi

Havva Elif LAPA\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, 32260, Isparta, Türkiye*

\*yazışılan yazar e-posta: [h.eliflapa@gmail.com](mailto:h.eliflapa@gmail.com)

(Alınış / Received: 18.01.2022, Kabul / Accepted: 28.04.2022, Yayınlanma / Published: 27.05.2022)

**Öz:** Bu çalışmada, CuO ince filmler, ultrasonik sprej piroliz (USP) yöntemi ile farklı altaş sıcaklıklarında (350, 400, 450 ve 500 °C) cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir ve ardından 525 °C'de tavlansmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinde, 350 °C altaş sıcaklığında ve tavlansmayan durumda ince filmlerde pik şiddetine rastlanmamıştır. Diğer filmlerin XRD desenlerinde ~36° ve ~39°'de iki belirgin pik gözlemlenmiştir. Bu pikler CuO'nin monoklinik kristal yapısına ait karakteristik piklerdir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden, CuO ince filmlerin yüzeylerinin pürüzsüz olmadığı ve tavlama ile tane yığınlarının meydana geldiği gözlemlenmiştir. CuO ince filmlerin optik özellikleri ultraviyole- görünür bölge (UV-Vis) ölçümleri ile analiz edilmiştir. Tauc grafiklerinden yasak band aralığı değerleri ( $E_g$ ), tavlansmamış ve tavlansan numuneler için hesaplanmıştır. USP yöntemiyle üretilen CuO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin altaş sıcaklığı ile kontrol edilebileceği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Ultrasonik sprej piroliz, CuO ince film, Enerji malzemeleri, Elektronik malzemeler

### Investigation of CuO Thin Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method Depending on Substrate Temperature

**Abstract:** In this study, the CuO thin films were deposited on glass substrates at different substrate temperatures (350, 400, 450, and 500 °C) by the ultrasonic spray pyrolysis (USP) method and then annealed at 525 °C. In X-ray diffraction (XRD) analysis, the peak intensity was not found in thin films at 350 °C substrate temperature and as-grown conditions. Two distinct peaks were observed at ~36° and ~39° in the XRD patterns of other films. These peaks are characteristic peaks of the monoclinic crystal structure of CuO. Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (SEM) images of the produced thin films were examined. The surfaces of thin films are not smooth. After annealing, grain agglomerations were formed. The optical properties of the CuO thin films were analyzed by ultraviolet-visible region (UV-Vis) measurements. Forbidden band gap values ( $E_g$ ) were calculated from Tauc graphs for as-grown and annealed samples. It has been observed that the structural, morphological, and optical properties of CuO thin films produced by the USP method can be controlled by the substrate temperature.

**Key words:** Ultrasonic spray pyrolysis, CuO thin film, Energy materials, Electronic materials

## 1. Giriş

İnce filmler, elektronik ve optoelektronik uygulamalarda ileri enerji malzemeleri olarak dikkat çekicidir [1]. Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ), silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ), kadmiyum oksit ( $\text{CdO}$ ) ve bakır oksit ( $\text{CuO}$ ) gibi metal oksit nano yapıları ince filmler, elektriksel ve fiziksel özelliklerinden dolayı birçok elektronik aygıtın bileşeni olarak tercih edilmektedir [2-4]. Bu ince filmler arasında  $\text{CuO}$ , kolayca sentezlenebilmektedir, toksik değildir ve yeryüzünde bol miktarda bulunmaktadır [5]. Günümüzde bakır oksit, tenorit ( $\text{CuO}$ ), kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ve paramelakonit ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ) olarak üç farklı formu bilinmektedir [6].  $\text{CuO}$ , kimyasal yapısı, elektriksel özellikleri ve güneş pili uygulamaları ile teknolojik ve bilimsel alanda fotovoltaiik malzeme olarak önemli bir role sahiptir [7].  $\text{CuO}$ 'in kristal yapısında bakır boşlukları vardır. Bu nedenle  $\text{CuO}$ , *p*-tipi yarıiletken malzeme özelliği sergiler ve monoklinik yapıya sahiptir.  $\text{CuO}$ , elektromanyetik spektrumda görünen bölgede kısmen şeffaftır.  $\text{CuO}$ , ışığı absorbe etmeye uygun 1,3 ila 2,1 eV arasında yasak band aralığına sahiptir ve böylece güneş ışığını yüksek derecede absorbe edebilmektedir [5-8]. Bu nedenle,  $\text{CuO}$  ince filmlerden güneş pillerinde aktif tabaka olarak faydalanılmaktadır.  $\text{CuO}$  ince film temelli güneş pillerinde teorik olarak % 20'ye varan verim rapor edilmiştir. Ancak, teorik verimin aksine deneysel olarak elde edilen verim değerlerinin düşük olduğu bildirilmiştir [8-10]. Optoelektronik uygulamaların [11] yanı sıra  $\text{CuO}$  ince filmler, lityum batarya [12], süper kapasitör [13] ve gaz sensörü [14] gibi aygıtların da bileşeni olarak kullanılmaktadır.

$\text{CuO}$  ince filmler literatürde, elektro-depolama [15], kimyasal buhar depolama [16], döndürerek kaplama [17], plazma buharlaştırma [18], lazer depolama [19] ve sprej piroliz [20] gibi farklı yöntemlerle elde edilmiştir. Bu yöntemler arasında sprej piroliz yöntemi, vakum ortamı gerektirmeyen, ekonomik, basitçe uygulanabilen ve çözelti tabanlı bir yöntemdir [21]. Çözelti tabanlı ince film kaplamalarda çözücü malzemenin ve molaritenin ayarlanabilmesi, istenen kalitede ince film oluşturmak için avantaj sağlamaktadır [22, 23]. Ultrasonik sprej piroliz (USP) yöntemi, sprej piroliz yönteminin tüm avantajlarına sahip olmanın yanı sıra alttaş yüzeyine tutunan ve stokiometrik ince filmlerin üretiminde etkindir. Ayrıca, USP yöntemi ile ince filmlerin oluşturulmasında, yaklaşık %80 oranında malzeme tasarrufu sağlandığı rapor edilmiştir [24, 25]. Alttaş sıcaklığı, malzeme püskürtme hızı, nozülün alttaşa olan uzaklığı ve nozül çapı gibi parametreler, alttaş üzerine biriktirilen ince filmin kalitesini etkilemektedir [26-28]. Bu parametreler USP yöntemi ile kolayca kontrol edilebilmektedir. İnce filmlerin kristalliği, tane boyutu ve tane dağılımları üzerine tavlamanın da etkili olduğu literatürde bildirilmiştir [28]. Ayrıca, alttaş sıcaklığı oluşturulacak filmin kimyasal reaksiyonunun doğasını etkileyerek öncü (prekürsör) malzemenin biriktirilmesinde ve ince filmlerin homojenliği üzerinde etkindir. Bakır (II) asetat monohidrat, düşük dekompoze sıcaklığına sahip olan ve çözelti tabanlı olarak  $\text{CuO}$  ince filmlerin üretiminde kullanılan bir öncü malzemedir. Bu öncü malzeme kullanılarak USP yöntemiyle sadece  $\text{CuO}$  fazda üretilen ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine alttaş sıcaklığının etkisini inceleyen bilinen az sayıda çalışma vardır.

Bu çalışmada,  $\text{CuO}$  ince filmler, USP yöntemi ile cam altlıklar üzerine alttaş sıcaklığına bağlı olarak (350, 400, 450, 500 °C) biriktirilmiştir ve ardından 525 °C'de tavlansmıştır. Bu çalışmanın amacı, alttaş sıcaklığının ve tavlamanın biriktirilen  $\text{CuO}$  ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisini incelemektir.

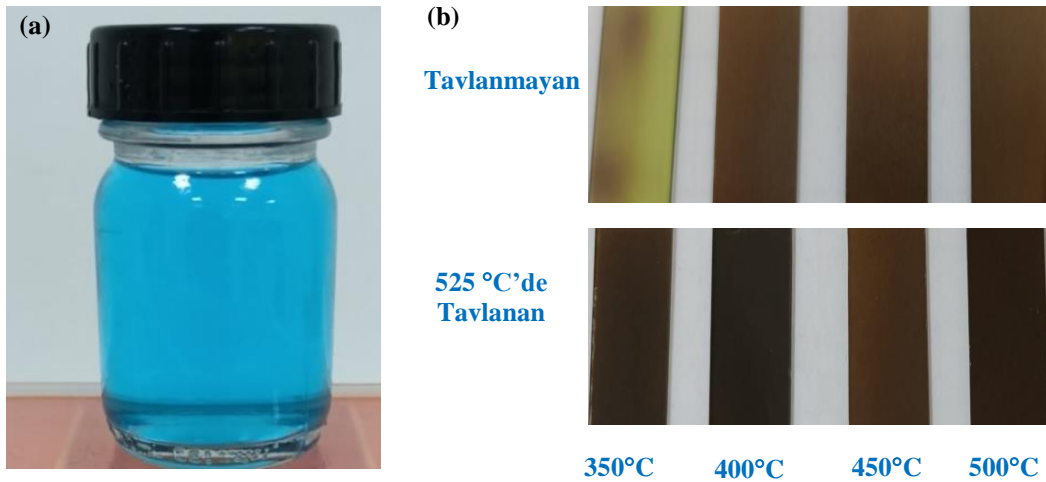
## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, alttaş sıcaklığının ve tavlamanın CuO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. CuO ince filmler, alttaş sıcaklığına bağlı olarak (350, 400, 450 ve 500 °C) inorganik ve organik kirliliklerden arındırılan cam altlıklar üzerine USP yöntemi ile biriktirilmiştir. Alttaş ısıtıcısı olarak DLAB MS7-H550-Pro marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Cam altlıklar, 60 °C’de 10’ar dakika çift damıtılmış su, etanol, aseton ve tekrar etanol ile ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizlenen camlar saf su ile durulanarak azot gazı ile kurutulmuştur. CuO elde etmek için bakır kaynağı olarak (öncü malzeme) bakır (II) asetat monohidrat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck) kullanılmıştır. 25 mL ve 0,1 M  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 1 (a)). Çözücü olarak çift damıtılmış su kullanılmıştır ve çözeltiliye 0,1 mL HCl (%37, Merck) yüzey tutuculuğunu arttırmak için eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında ve 45 dakika, şeffaf ve homojen bir çözelti elde etmek amacıyla, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırılan çözeltilerde herhangi bir çökme ya da topaklanma gözlemlenmemiştir. Tablo 1’de, CuO ince filmlerin üretimi için USP cihazında (Sono-Tek Corporation, 2012 Route 9 W) kullanılan parametreler verilmiştir.

**Tablo 1.** CuO ince filmlerin üretiminde USP cihazında kullanılan parametreler

Parametreler	Değerler
Alttaş Sıcaklığı (°C)	350-400-450-500
Çözelti akış oranı ( $\text{mL dk}^{-1}$ )	0,2
Nozülün alttaşa olan mesafesi (cm)	8,5
Nozül gaz basıncı (kPa)	1,0
Nozül çapı (mm)	0,2
Sprey açısı (°)	90
Sprey süresi (s)	60
Sprey alanı ( $\text{cm}^2 \text{dk}^{-1}$ )	36
Sprey frekansı (kHz)	120
Sprey motor gücü (W)	5,33

Cam altlıklar üzerine biriktirilen CuO ince filmler kül fırında 1 saat boyunca 525 °C’de tavlansmıştır. Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve tavlama sonrası durumları Şekil 1 (b)’de gösterilmiştir.



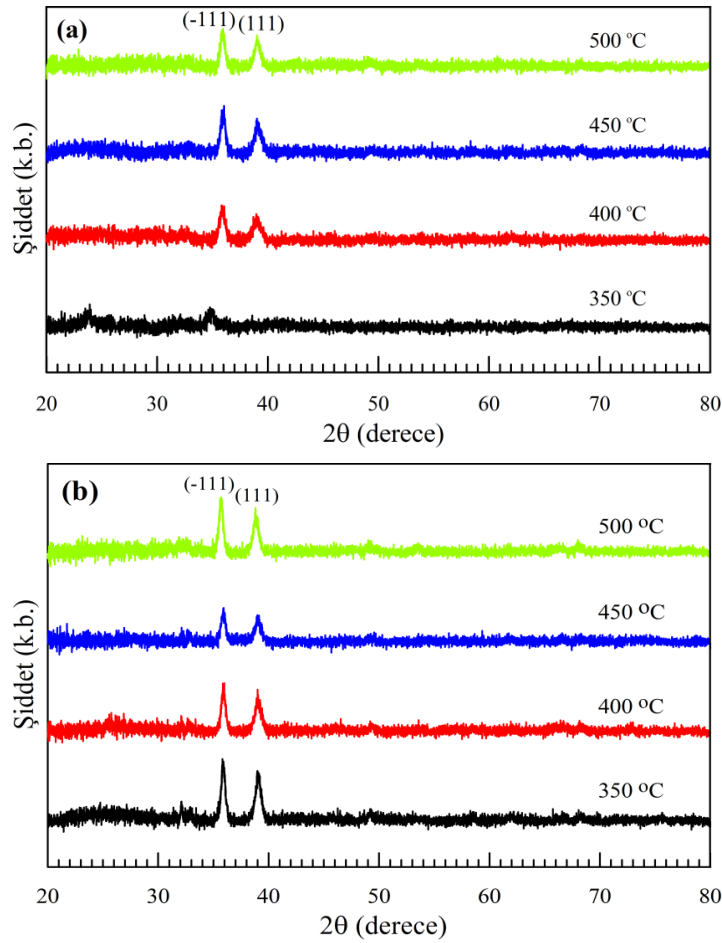
**Şekil 1.** (a)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  çözeltisi (b) CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrası durumları

Üretilen ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, Bruker D8 Advance Twin-Twin difraktometrenin (40 kV, 40 mA) Cu K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 20-80° aralığında alınmıştır. Filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI Quanta FEG 250) ile gözlemlenirken yüzey pürüzlülükleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Nanomagnetics ezAFM) ile incelenmiştir. Oda sıcaklığında çalıştırılan ultraviyole- görünür bölge (UV-Vis) Spektrofotometre (PG-Instruments T80 +) ile ince filmlerin optik soğurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1 Yapısal Özellikler

Cam altlıklar üzerine farklı alttaş sıcaklıklarında (350, 400, 450 ve 500 °C) USP tekniği ile biriktirilen CuO ince filmlerin tavlamadan önce ve tavlamadan sonra elde edilen XRD desenleri ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ), sırasıyla, Şekil 2 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.** Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin (a) tavlamadan önce (b) tavlamadan sonra XRD desenleri

350 °C alttaş sıcaklığında biriktirilen ince filmlerde tavlama öncesi belirgin pik şiddetlerine rastlanmamıştır. Düşük alttaş sıcaklığında piroliz işlemi için gereken termal enerji yetersiz kaldığında öncü malzemenin dekompozisyonu gerçekleşmemiş olabilir. Bu durumda, oluşturulmak istenen yapı amorf yapıya sahip olabilir ve XRD analizlerinde pik gözlemlenmeyebilir [29, 30]. Tavlanan durumda bu filmlerin ve diğer alttaş sıcaklıklarında (400, 450 ve 500 °C) biriktirilen filmlerin (hem tavlanan hem de tavlananmayan durumlarda)  $\sim 36^\circ$  ve  $\sim 39^\circ$ 'de farklı şiddetlere sahip iki belirgin pik sergilediği gözlemlenmiştir. Bu pikler CuO'nin ( $\bar{1}11$ ), (111) düzlemlerine ve monoklinik

kristal yapısına ait karakteristik piklerdir (PDF 00-001-1117). Altaş sıcaklığı ve tavlama ile malzemenin dekompozisyonu için yeterli termal enerji sağlandığında, biriktirilen filmlerde kristal yapı meydana gelebilir. İnce filmlerin kristalliliğinin ve tane boyutunun tavlama sıcaklığına bağlı olduğuna daha önce yapılan çalışmalarda da rastlanmıştır [27, 28, 31]. Literatürde bu çalışmada kullanılan öncü malzemeyle ve spreylendirme yöntemi ile farklı altaş sıcaklıklarında üretilen hem tavlanan hem de tavlamanmayan ince filmlerde CuO ve Cu<sub>2</sub>O fazlarının karışık olarak elde edildiği görülmüştür [29]. Bu çalışmada, 350 °C altaş sıcaklığında biriktirilen ve tavlamanmayan ince filmler hariç diğer altaş sıcaklıklarında tavlama öncesi ve tavlama sonrası üretilen ince filmler sadece CuO fazı içermektedir. Bakır (I) oksit (Cu<sub>2</sub>O) fazına rastlanmamıştır. Bu durumda, üretilen CuO ince filmlerde kristal yapının meydana gelmesinde altaş sıcaklığının, tavlama sıcaklığının ve tavlama süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Ortalama kristal boyutunu ( $D$ ) hesaplamak için kullanılan Debye-Scherrer denklemi Eşitlik 1’de verilmiştir [27, 32].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada,  $\theta$  maksimum şiddetli pikin XRD kırınım açısı,  $\beta$  maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği (radyan) ve  $\lambda$ , X-ışını dalga boyudur [27, 32]. Her bir altaş sıcaklığı için tavlamanmadan önce ve tavlama sonrası maksimum şiddetli pikler Şekil 2 (a) ve (b)’de görülmektedir. (111) ana piki, kristal boyutu analizi için kullanılmıştır. Farklı altaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlamanmadan önce ve tavlama sonrası elde edilen kristal boyutları Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Farklı altaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlamanmadan önce ve tavlaman sonra elde edilen kristal boyutları

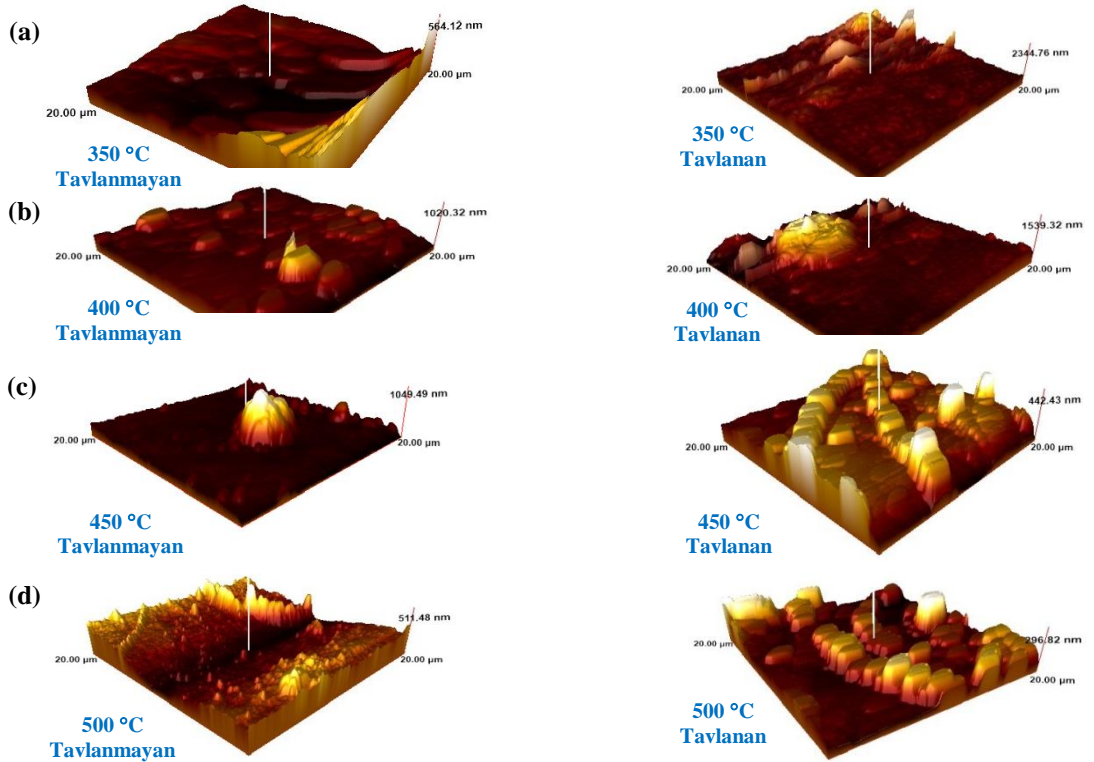
Altaş sıcaklığı (°C)	Tavlama öncesi kristal boyutu (nm)	Tavlama sonrası kristal boyutu (nm)
350	-	24,2
400	18,1	25,0
450	32,4	21,4
500	21,2	24,1

350 °C altaş sıcaklığında tavlamanmayan CuO ince filmler için kristal boyutu, kristal pikleri oluşmadığı için hesaplanamamıştır. Tavlanan durum için kristal boyutu değeri 24,2 nm olarak elde edilmiştir. Bu durum, tavlamanın ardından kristal yapıların meydana geldiğinin göstergesidir. En yüksek kristal boyutu 400 °C altaş sıcaklığında tavlanan durum için 25 nm olarak bulunmuştur. 500 °C altaş sıcaklığında tavlamanmayan CuO ince filmler için kristal boyutu 21,2 nm olarak elde edilirken tavlama sonrası bu değer 24,1 nm olarak değişmiştir. Tavlama sonrası elde edilen kristal boyutları hemen birbirleriyle aynıdır.

### 3.2 Morfolojik Özellikler

İnce filmlerin yüzey morfolojisini analiz etmek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Farklı altaş sıcaklıklarında cam altlıklar üzerine biriktirilen CuO ince filmlerin tavlanan ve tavlamanmayan durumlar için üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 3 (a)-(d)’de verilmiştir. Şekillerden görüleceği gibi, cam yüzey üzerinde dağılmış olan tepe ve vadi benzeri CuO yapıları yer almaktadır. Hem altaş sıcaklığının artmasıyla

hem de tavlama sonrası tane boyutlarının büyüdüğü ve tane sınırlarının oluştuğu gözlenmektedir. CuO ince filmler için, literatürde yer alan ve bu çalışma için elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 3'te verilmiştir. 350 °C alttaş sıcaklığı için tavlamanın yapılmadığı durumda elde edilen yüzey görüntüsünün tavlama durumuna göre daha pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bu durumda, alttaş sıcaklığının cam yüzeyine biriktirilen malzemenin dekompozisyonu için yetersiz kaldığı, ancak tavlamanın ardından malzemenin dekompoze olduğu ve böylece cam yüzeyinde tanelerin oluştuğu düşünülmektedir. Tavlamanın yapılmadığı durumda en yüksek yüzey pürüzlülük değeri 450 °C alttaş sıcaklığında biriktirilen filmler için elde edilmiştir. Tavlama yapıldığında ise bu değer 400 °C alttaş sıcaklığında için üretilen filmler için tespit edilmiştir. Tavlama sonrası 500 °C alttaş sıcaklığında biriktirilen filmler için yüzey pürüzlülük değerinin diğer filmlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, hem yüksek alttaş sıcaklığının etkisiyle hem de tavlama ile tane boyutlarının büyüerek çevresindeki küçük boyutlu tanelerle birleşmesine ve böylece daha pürüzsüz yüzey meydana gelmesine atfedilebilir [33]. Bu çalışmada, alttaş sıcaklığına bağlı olarak hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası CuO ince film yüzeylerinin, literatürdekiye göre daha pürüzlü olduğu görülmüştür (Tablo 3). Güneş pili uygulamalarında kullanılan metal oksit ince filmlerin yüzey dokusunun ışığın soğurulmasında etkin olduğu bilinmektedir [34]. Görüleceği üzere, fotodiyot ve heteroeklem güneş pilleri gibi optoelektronik aygıtlarda kullanılmak üzere USP yöntemi ile üretilen CuO ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü alttaş sıcaklığı ile kontrol edilebilir.

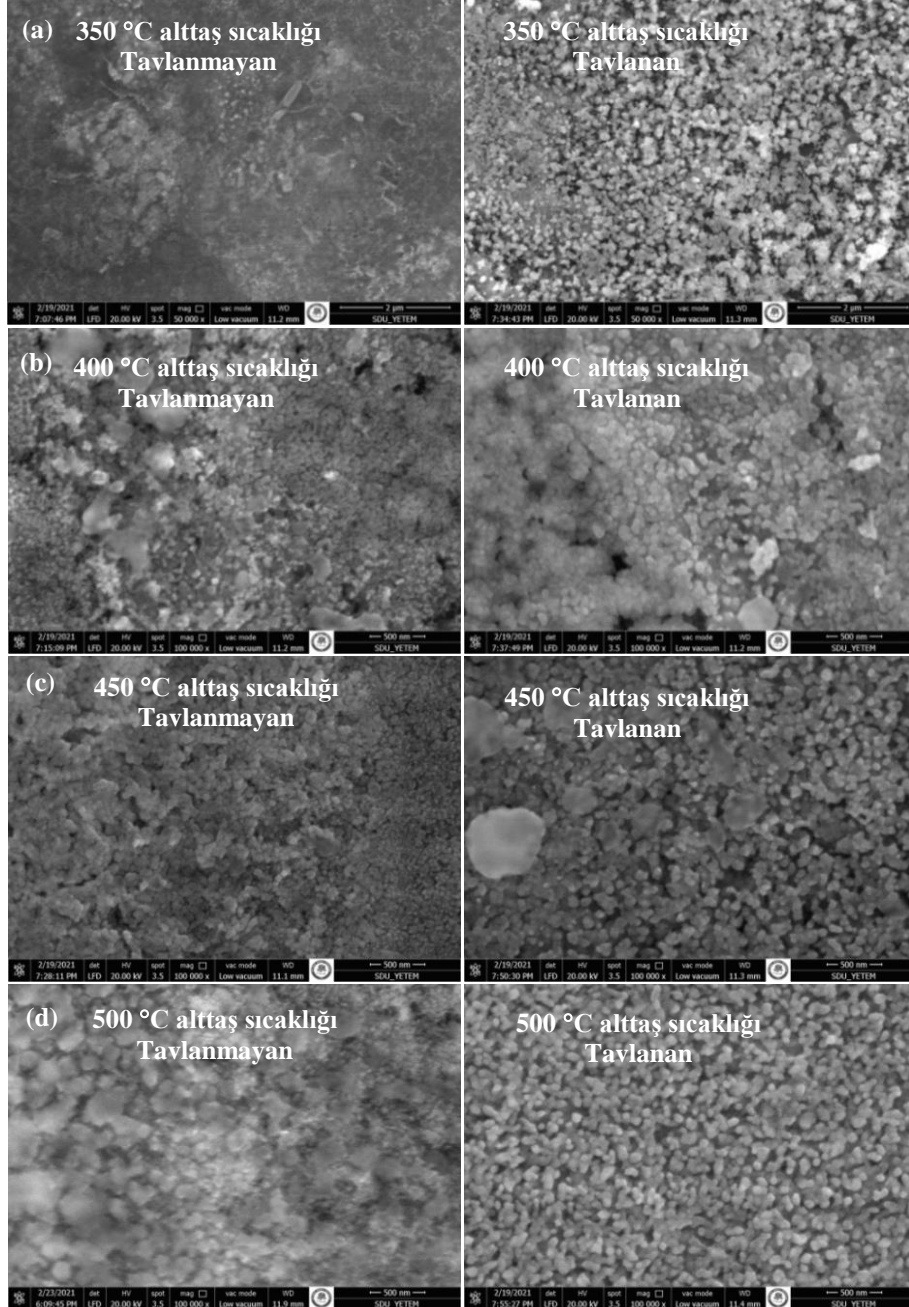


Şekil 3. CuO ince filmlerin alttaş sıcaklığına ve tavlamaya bağlı AFM görüntüleri

Farklı alttaş sıcaklıklarında cam altlıklar üzerine biriktirilen CuO ince filmler için tavlamanın yapılmadığı ve tavlama yapıldığı durumlarda SEM görüntüleri Şekil 4 (a)-(d)'de verilmiştir. Üretilen ince filmler için SEM görüntüleri, 350 °C alttaş sıcaklığında hem tavlama yapıldığı hem de tavlamanın yapılmadığı durumlarda  $\times 50000$  büyütmede alınırken diğer filmler için  $\times 100000$



büyütmede alınabilmiştir. Her bir alttaş sıcaklığı için tavlamanın yapıldığı durumda CuO ince filmlerinin yüzeylerinin pürüzsüz olmadığı görülmektedir ve kristal kümeleri gözlenmemektedir. Bu durum, ince film biriktirmede ultrasonik sprey piroliz için ideal koşulların sağlanamamasına atfedilebilir [35]. Elde edilen CuO ince filmleri için 350 °C alttaş sıcaklığında bu durum daha net bir şekilde görülmektedir. 350 °C alttaş sıcaklığı için tavlamanın yapıldığı durumda tavlamanın yapılmadığı duruma kıyasla tanelerin varlığı gözlenmiştir. XRD ve AFM bulguları da bu durumu destekler niteliktedir. Tavlamanın yapıldığı CuO ince filmlerde de tane yığınlarının meydana geldiği gözlemlenmiştir. Benzer SEM görüntülerine literatürde de rastlanmıştır [35-38].

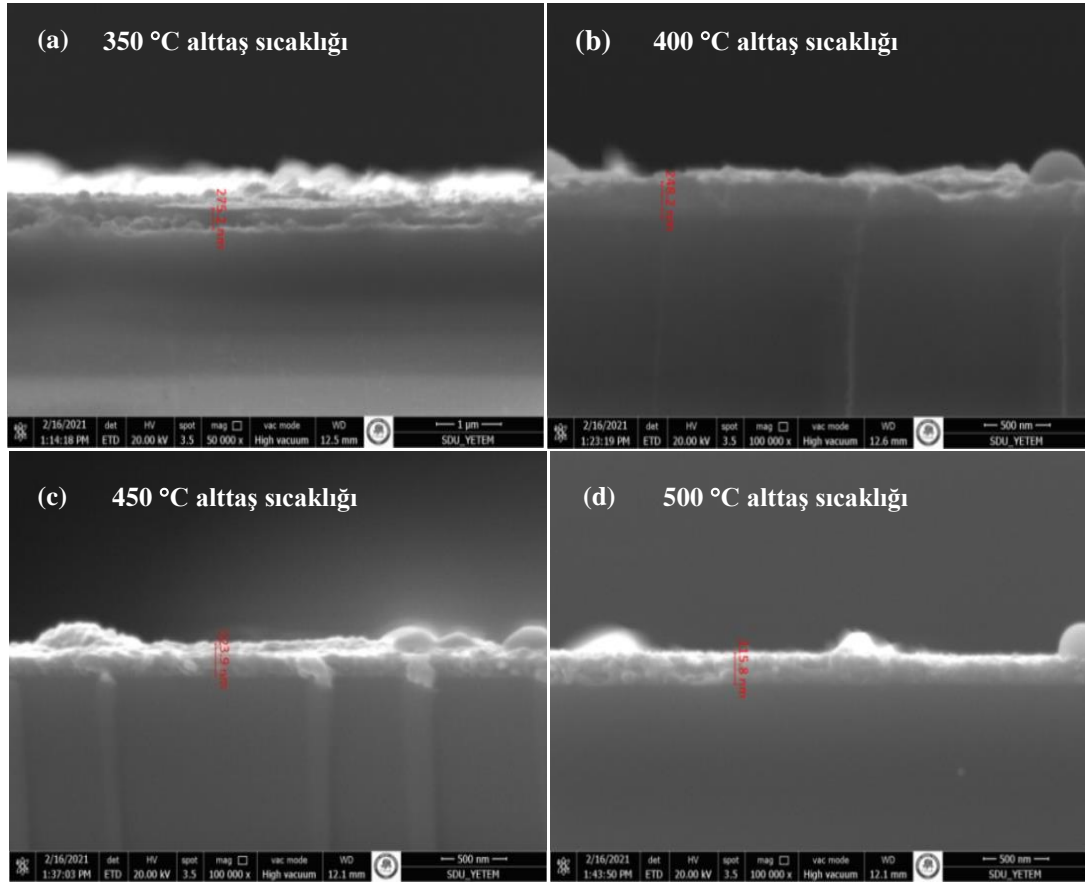


**Şekil 4.** Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve tavlama sonrası SEM görüntüleri

Nozül ucunda meydana gelen damlacık yarıçapı, USP yöntemi ile üretilen ince filmlerin kalitesini belirleyen önemli bir parametredir. Damlacık yarıçapının, çözeltinin yüzey

gerilimine, çözelti yoğunluğuna ve uygulanan ultrasonik frekansa bağlı olduğu bilinmektedir [39]. Böylece, USP yöntemi ile bu parametreler kontrol edilerek istenen kalitede kompakt ve gözenekli yapıya sahip ince filmler üretilebilir. Gözenekli yapıya sahip ince filmler, güneş pillerinin verimini arttırmada ve gaz sensörlerinin gaz algılama kabiliyetlerinde etkin rol oynamaktadır. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisine benzer görüntülere, CuO ince filmlerin bileşen olarak kullanıldığı güneş pili ve gaz sensörü uygulamalarında da rastlanmıştır [11, 40]. Elektronik ve optoelektronik uygulamaların bileşeni olarak kullanılan CuO ince filmler, altta sıcaklığı kontrol edilerek piroliz işlemi için gereken termal enerjinin sağlanmasıyla istenen yüzey morfolojisine sahip olarak üretilebilir.

Film kalınlıklarını belirlemek için elde edilen CuO ince filmlerin 525 °C’de tavlama sonrasında kesitsel SEM görüntüleri alınmıştır. CuO ince filmlerin her bir altta sıcaklığı için kesitsel SEM görüntüleri Şekil 5 (a)-(d)’de gösterilmiştir. Elde edilen ortalama kalınlık değerleri Tablo 3’te verilmiştir. Film kalınlıklarının altta sıcaklığı arttıkça azaldığı görülmüştür. Ortalama film kalınlığı 240,8 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 5. CuO ince filmlerin altta sıcaklığına bağlı tavlama sonrasında kesitsel SEM görüntüleri



**Tablo 3.** Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve tavlama sonrası yüzey pürüzlülük değerleri ve tavlama sonrası film kalınlıkları

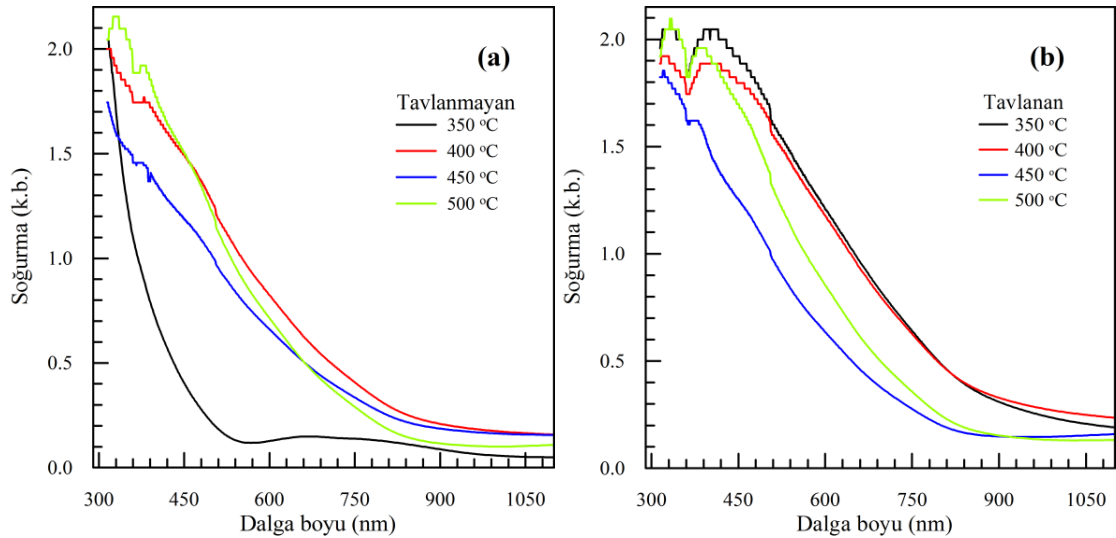
Sıcaklık (°C)		Yüzey pürüzlülük değeri (nm)		Tavlama sonrası film kalınlığı (nm)	Kaynak
Alttaş	Tavlama	Tavlamadan Önce	Tavlamadan Sonra		
350		57,1	120,0	275,2	bu çalışma
400	575	60,0	140,0	248,2	
450		80,0	51,8	223,9	
500		62,4	41,4	215,8	
450	-	14,77		-	20
450	-	24,84	-	-	
500	450	13,21	21,61	-	27
550	-	24,83	-	-	

### 3.3 Optik Özellikler

CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve tavlama sonrası optik geçirgenlik ölçümleri 290–1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Optik geçirgenlik ( $T$ ) ve soğurma ( $A$ ) arasındaki ilişki Eşitlik 2’de verilmiştir [41]

$$A = 2 - \log(\%T) \quad (2)$$

Üretilen ince filmlerin soğurma-dalga boyu grafikleri tavlama öncesi Şekil 6 (a)’da ve tavlama sonrası grafikleri Şekil 6 (b)’de gösterilmiştir. Şekil 6 (a) ve (b)’den görüleceği gibi tavlama ile soğurma değerleri artmaktadır. Bu artış 350 °C’de biriktirilen filmler için çok büyükken diğer alttaş sıcaklıklarında biriktirilen filmler için düşük miktardadır. Bu durum, alttaş sıcaklığının artması ve tavlamanın etkisiyle oluşan tane yapıları ve yüzey pürüzlülüğü ile açıklanabilir. XRD, AFM ve SEM bulguları soğurma karakteristiklerini desteklemektedir.

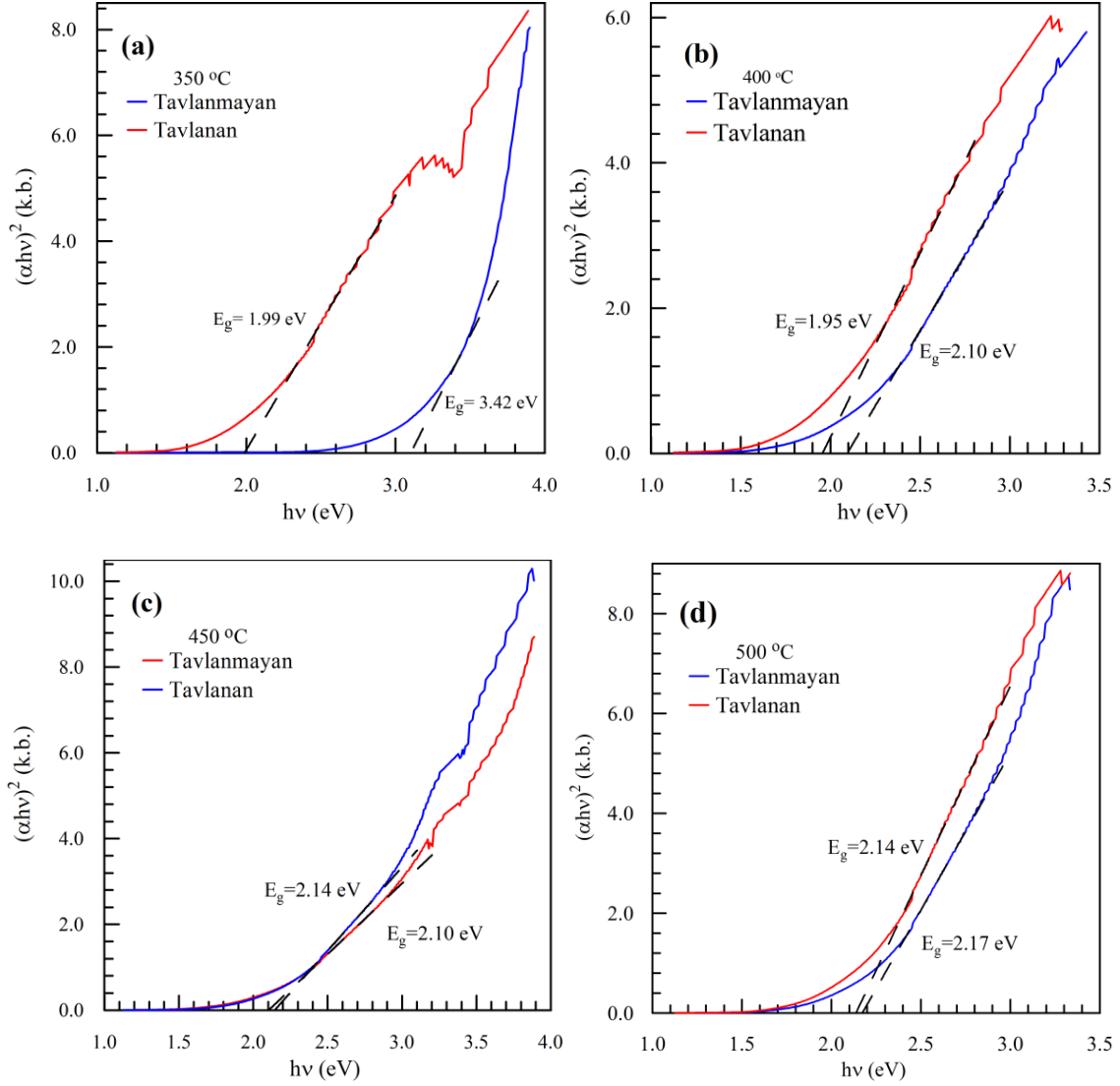


**Şekil 6.** CuO ince filmlerin farklı alttaş sıcaklıklarında (a) tavlansız (b) tavlama sonrası durumları için soğurma grafikleri

Optik band aralığı ve absorpsiyon katsayısı arasındaki ilişki Eşitlik 3’te verilmiştir [42].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Bu ifade de,  $\alpha$ , absorpsiyon katsayısını,  $h$ , Planck sabitini,  $\nu$ , düşen fotonun frekansını,  $A$ , enerjiden bağımsız bir sabiti ve  $E_g$ , yarıiletkenin yasak band aralığını temsil etmektedir. Direkt band aralığına sahip yarıiletkenlerde  $n=1/2$ 'dir.  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre grafiği çizilerek Tauc eğrisi elde edilir ve bu eğrinin x eksenini kestiği noktadan  $E_g$  değeri bulunabilir. Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve tavlama sonrası Tauc grafikleri Şekil 7 (a)-(d)'de gösterilmiştir. Grafikler yardımıyla elde edilen  $E_g$  değerleri Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 7. CuO ince filmlerin tavlانmayan ve tavlانan durumlar için (a) 350 °C (b) 400 °C (c) 450 °C (d) 500 °C alttaş sıcaklıklarında Tauc grafikleri

Tablo 4. Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CuO ince filmlerin tavlama öncesi ve tavlama sonrası yasak enerji band aralığı değerleri

Alttaş sıcaklığı (°C)	Tavlama öncesi $E_g$ (eV)	Tavlama sonrası $E_g$ (eV)
350	3,42	1,99
400	2,10	1,95
450	2,10	2,14
500	2,17	2,14

Tablo 4'ten görüleceği gibi, üretilen ince filmlerde tavlama öncesi alttaş sıcaklığının artması ile  $E_g$  değerleri azalmıştır. Tavlama sonrası, 400 °C alttaş sıcaklığı için yasak band aralığı daha dar elde edilirken 450 °C ve 500 °C alttaş sıcaklıkları için bu değer daha geniş bulunmuştur. Ek olarak, tavlama sonrası tavlama öncesine göre, 350 °C ve 400 °C alttaş sıcaklıklarında  $E_g$  değerleri daha küçük bulunurken 450 °C ve 500 °C alttaş sıcaklıkları için bu değerler hemen hemen değişmeden kalmıştır. XRD desenlerine ve Tablo 2'ye bakıldığında, alttaş sıcaklığı ve tavlama ile filmlerin kristallüğünde meydana gelen modifikasyonların  $E_g$  değerleri üzerinde etkin olduğu görülebilir. CuO ince filmler için literatürde yer alan bazı parametreler derlenerek Tablo 5'te özetlenmiştir. Tablo 5'ten görüleceği üzere alttaş sıcaklığının artması ile benzer değerler elde edilmiştir ve tavlama ile  $E_g$  değerlerinin azaldığı görülmüştür [27-29, 38, 43, 44]. Yüksek soğurma, düşük geçirgenlik ve dar band aralığına sahip ince filmler, soğurucu tabaka olarak güneş pillerinde kullanılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, 400 °C alttaş sıcaklığında biriktirilen ve tavlanan CuO ince filmler güneş pili uygulamaları için iyi bir adaydır.

**Tablo 5.** CuO ince filmler için literatürde yer alan bazı parametreler

Yöntem	Öncü malzeme	Sıcaklık		Kristal boyutu (nm)		$E_g$ (eV)		Film kalınlığı (nm)	
				Tavlamadan		Tavlamadan		Tavlamadan	
		Alttaş	Tavlama	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Kimyasal spreylir piroliz [27]	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (0,05 M)	450 °C	-	15,9	-	1,64	-	230	-
		475 °C	-	13,0	-	1,75	-	233	-
		500 °C	450 °C	12,8	14,50	1,75	1,72	242	221
		525 °C	-	11,9	-	1,78	-	221	-
		550 °C	-	11,5	-	1,84	-	99	-
Kimyasal spreylir piroliz [28]	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (0,1 M)	350 °C	375 °C	-	-	2,00	1,90	350	-
			425 °C				1,85		
			475 °C				1,80		
Spreylir piroliz [29]	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (0,1 M)	623 K	523 K	16	7	1,56	1,55	590	565
			623 K		11		1,54		540
			723 K		21		1,51		540
USP [38]	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (0,05 M)	200 °C	-	51,15	-	1,77	-	1020	-
		250 °C		38,42		1,70		810	
		300 °C		43,40		1,79		500	
		350 °C		40,75		1,47		430	
Kimyasal spreylir piroliz [43]	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (0,1 M)	300 °C	-	14	-	2,02	-	300	-
		400 °C		15		2,00			
		500 °C		17		1,95			
Spreylir piroliz [44]	CuCl <sub>2</sub>	300 °C	-	17,36	-	1,53	-	-	-
		325 °C		-		-			
		350 °C		18,55		-			
		375 °C		22,52		2,10			

Saravanan vd., (2015) çalışmalarında, sunulan çalışma ile benzer molaritede benzer öncü malzeme kullanarak farklı alttaş sıcaklıklarında cam altlıklar üzerine spreylir piroliz yöntemi ile CuO ince filmleri imal etmişlerdir. 6 saat boyunca tavlama yapmışlardır. Filmler, CuO ve Cu<sub>2</sub>O karışık fazlara sahiptir [29]. Bu çalışmada ise, yüzey

tutuculuğunu arttırmak amacıyla çözelti içerisinde HCl asit kullanılmıştır, üretim yöntemi ultrasonik sprey pirolizdir ve bir saat tavlama yapılmıştır. Böylece, tavlama süresinden zaman kazanmanın yanı sıra, Tablo 2 ve Tablo 5'ten görüleceği üzere, daha yüksek kristallığe sahip tek bir fazda CuO ince filmler üretilmiştir. Tablo 5'te verilen çalışmalarda film kalınlıkları hesaplama yöntemleri ile elde edilirken bu çalışmada, ince filmlerin ortalama kalınlığı SEM-kesit görüntülerinden belirlenmiştir. CuO ince filmler için artan film kalınlığı ile yasak band aralığının daralmasına literatürde de rastlanmıştır [45, 46]. Böyle bir durum, üretilen ince filmlerde, atomik mesafelerdeki ve tane boyutundaki değişikliklere ve yapısal kusurlara atfedilmiştir [47]. Ek olarak, bu çalışmada, AFM analizlerinden alttaş sıcaklığı ve tavlama ile yüzey pürüzlülüğünün de kontrol edilebileceği görülmüştür.

#### 4. Sonuç ve Yorum

Bu çalışmada, CuO ince filmler, farklı alttaş sıcaklıklarında (350, 400, 450 ve 500 °C) cam altlıklar üzerine USP yöntemi ile biriktirilmiştir ve ardından 525 °C'de tavlanaştır. Alttaş sıcaklığının ve tavlamanın CuO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Alttaş sıcaklığının artmasıyla ve tavlama ile kristallığın oluştuğu ve tane yığınlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığının artmasıyla ince film kalınlığı azalırken,  $E_g$  değeri artmıştır. 400 °C'de biriktirilen ve tavlanan ince filmler, diğer filmlere göre daha yüksek kristal boyutu ve pürüzlülük sergilerken daha düşük band aralığına sahiptir. Sonuç olarak, sadece CuO fazda ince filmler elde edilmiştir. USP yöntemi ile istenen yüzey morfolojisine ve optik özelliklere sahip CuO ince filmler alttaş sıcaklığının kontrol edilmesiyle ve tavlama ile üretilebilir. Üretilen CuO ince filmler, gaz sensörü ve güneş pili uygulamalarının performans ve kalitelerinin artırılmasında umut vaat edicidir.

#### Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Havva Elif Lapa: Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme, Kaynak/Materyal/Malzeme Temini.

#### Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarı olarak herhangi bir çatışma beyanımın bulunmadığını bildiririm.

#### Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarı olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımın bulunmadığını bildiririm.

#### Kaynakça

- [1] A. Tiwari and S. Valyukh, *Advanced Energy Materials*, John Wiley & Sons, 2014, pp. 114-153.
- [2] K. M. Krause, M. T. Taschuk, K. D. Harris, D. A. Rider, N. G. Wakefield, J. C. Sit, J. M. Buriak, M. T. Thommes, and M. J. Brett, "Surface area characterization of obliquely deposited metal oxide nanostructured thin films," *Langmuir*, 26 (6), 4368-4376, 2010.
- [3] D. Sivalingam, J. B. Gopalakrishnan, and J. B. B. Rayappan, "Nanostructured mixed ZnO and CdO thin film for selective ethanol sensing," *Mater. Lett.*, (77), 117-120, 2012.
- [4] C. -H. Tsai, P. -H. Fei, C. -M. Lin, and S. -L. Shiu, "CuO and CuO/Graphene nanostructured thin films as counter electrodes for Pt-free dye-sensitized solar cells," *Coatings*, 8 (21), 13, 2018.
- [5] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, and S. Yang, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications," *Prog. Mater. Sci.*, 60, 208-337, 2014.
- [6] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, and A. Billard, "Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, 210, 359-367, 2003.

- [7] R. Daira, A. Kabir, B. Boudjema, and C. Sedrati, "Structural and optical transmittance analysis of CuO thin films deposited by the spray pyrolysis method," *Solid State Sci.*, 104, 106254, 2020.
- [8] A. Bhaumik, A. Haque, P. Karnati, M. F. N. Taufique, R. Patel, and K. Ghosh, "Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency," *Thin Solid Films*, 572, 126-133, 2014.
- [9] S. Dabbabi, A. Garcia-Loureiro, M. Ajili, T. B. Nasr, and N. Kamoun, "Experimental and simulation studies on FTO/ZnO:Co/CuO heterojunction structure for solar cell application," *Mater. Res. Express*, 6, 1050b6, 2019.
- [10] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, and M. Cholewa, "Numerical analysis and optimization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub>, heterojunction solar cells using SCAPS," *Journal of Physics: Conference Series, Joint Event of International Conferences MicroTherm and SENM*, 1033, 012002, 2018.
- [11] A. Kathalingam, K. Kesavan, V. M. Pradeepa, and H. -S. Kim, "Fabrication and characterization of CuO/CdS heterostructure for optoelectronic applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 96, 178-187, 2020.
- [12] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, and F. Le Cras, "Direct observation of important morphology and composition changes at the surface of the CuO conversion material in lithium batteries," *J. Power Sources*, 248, 861-873, 2014.
- [13] L. V. A. Sayson, J. M. Lopez, E. S. Estacio, A. A. Salvador, and A. S. Somintac, "Nanostructured CuO thin film deposited on stainless steel using spray pyrolysis as supercapacitor electrode," *Mater. Res. Express*, 6, 125551, 2019.
- [14] J. M. Rzajj and N. F. Habubi, "Room temperature gas sensor based on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped CuO thin films," *Appl. Phys. A*, 126, 560, 2020.
- [15] P. Poizot, C. -J. Hung, M. P. Nikiforov, E. W. Bohannon, and J. A. Switzer, "An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution," *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2), C21-C25, 2003.
- [16] N. Serin, T. Serin, Ş. Horzum, and Y. Çelik, "Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition," *Semicond. Sci. Technol.*, 20, 398-401, 2005.
- [17] R. Motoyoshi, T. Oku, H. Kidowaki, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi, and B. Jeyadevan, "Structure and photovoltaic activity of cupric oxide-based thin film solar cells," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118 (11), 1021-1023, 2010.
- [18] Z. Li, K. Tong, R. Shi, Y. Shen, Y. Zhang, Z. Yao, J. Fan, M. Thwaites, and G. Shao, "Reactive plasma deposition of high quality single phase CuO thin films suitable for metal oxide solar cells," *J. Alloys Compd.*, 695, 3116-3123, 2017.
- [19] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, and P. Lu, "Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition," *Vacuum*, 83, 927-930, 2009.
- [20] H. Z. Asl and S. M. Rozati, "Effects of HCl and methanol in the precursor on physical properties of spray-deposited nanostructured CuO thin films for solar applications," *J. Electron. Mater.*, 46 (8), 5020-5027, 2017.
- [21] M. L. Zeggar, M. S. Aida, and N. Attaf, "Copper oxide thin films deposition by spray pyrolysis," *J. Mater. Sci. Technol.*, 4 (01), 86-88, 2014.
- [22] H. Serrara, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, A. Bouhank, Y. Bellal, and H. Merabti, "Effect of water and methanol solvents on the properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, 686, 137282, 2019.
- [23] V. Jagadeesan and V. Subramaniam, "Impact of molarity on structural, optical, morphological and electrical properties of copper oxide thin films prepared by cost effective jet nebulizer spray pyrolysis technique," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30, 1571-1578.
- [24] S. Akyürekli, M. Kaleli, M. Koç, and D. A. Aldemir, "Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile üretilen güneş soğurucu CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskit yapısının optik, morfolojik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi," *SDÜFEFFD*, 15 (2), 253-263, 2020.
- [25] D. Bayuwati, "Comparison of SnO<sub>2</sub>/Si-n thin films deposited by pneumatic spray pyrolysis technique with that deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique," *JUSAMI*, 241-245, 2008.
- [26] S. K. Shinde, S. M. Mohite, A. A. Kadam, H. M. Yadav, G. S. Ghodake, K. Y. Rajpure, D. S. Lee, and D. -Y. Kim, "Effect of deposition parameters on spray pyrolysis synthesized CuO nanoparticle thin films for higher supercapacitor performance," *J. Electroanal. Chem.*, 850, 113433, 2019.
- [27] H. Z. Asl and S. M. Rozati, "Spray deposited nanostructured CuO thin films: influence of substrate temperature and annealing process," *Mater. Res.*, 21 (2), e20170754, 2018.
- [28] K. H. Abass, Q. M. Hadi, S. L. Hamdan, and M. M. Alagha, "Effect of annealing temperature on some optical properties of CuO thin film," *Physical Chemistry: An Indian Journal*, 10 (2), 041-045, 2015.

- [29] V. Saravanan, P. Shankar, G. K. Mani, and J. B. B. Rayappan, "Growth and characterization of spray pyrolysis deposited copper oxide thin films: influence of substrate and annealing temperatures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 111, 272-277, 2015.
- [30] Z. Lin, D. Han and S. Li, "Study on thermal decomposition of copper (II) acetate monohydrate in air," *J. Therm. Anal. Calorim.*, 107, 471-475, 2012.
- [31] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, and E. Fortunato, "Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper," *Appl. Surf. Sci.*, 254, 3949-3954, 2008.
- [32] B. D. Cullity, "*Elements of X-Ray Diffraction*" Addison-Wesley, 1956.
- [33] D. K. Aswal, K. P. Muthe, S. Tawde, S. Chodhury, N. Bagkar, A. Singh, S. K. Gupta, and J. V. Yakhmi, "XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals," *J. Cryst. Growth*, 236, 661-666, 2002.
- [34] L. Scholtz, L. Ladanyi, and J. Mullerova, "Influence of surface roughness on optical characteristics of multilayer solar cell," *Adv. Electr. Electron. Eng.*, 12 (12), 631-638, 2014.
- [35] D. A. Aldemir, "Structural, morphological and optical properties of Yb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30, 19457-19462, 2019.
- [36] Y. Du, X. Gao, X. Zhang, and X. Meng, "Characterization of the microstructure and the optical and electrical properties of the direct-current magnetron sputtered CuO films at different substrate temperatures," *Phys. B: Condens. Matter*, 546, 28-32, 2018.
- [37] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas, "Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 24, 1004-1011, 2003.
- [38] S. Köse, F. Atay, V. Bilgin, and I. Akyüz, "Some physical properties of copper oxide films: the effect of substrate temperature," *Mater. Chem. Phys.*, 111, 351-358, 2008.
- [39] R. J. Lang, "Ultrasonic atomization of liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, 34 (1), 6-8, 1962.
- [40] R. H. Bari, S. B. Patil, and A. R. Bari, "Spray-pyrolyzed nanostructured CuO thin films for H<sub>2</sub>S gas sensor," *Int. Nano Lett.*, 3, 1-5, 2013.
- [41] H. Ali, F. Bensaali and F. Jaber, "Novel approach to non-invasive blood glucose monitoring based on transmittance and refraction of visible laser light," *IEEE Access*, 5, 9163-9174, 2017.
- [42] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627-637, 1966.
- [43] A. N. Hussein, S. K. Muhammad, S. A. Mohsin, and F. N. Ajeel, "Study on structure and optical properties of CuO thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *Journal of Applied Physical Science International*, 4(3), 178-184, 2015.
- [44] A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, Z. El Khalidi, H. M. M. M. Arachchige, S. Fadili, and P. Thevenin, "Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique," *Superlattices Microstruct.*, 127, 2-10, 2019.
- [45] Y. Akaltun, "Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction," *Thin Solid Films*, 594, 30-34, 2015.
- [46] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H. A. Çetinkara, H. S. Güder, and H. M. Çakmak, "Growth of homogenous CuO nano-structured thin films by a simple solution method," *J. Alloys Compd.*, 509(5), 2094-2098, 2011.
- [47] M. M. Abd El-Raheem, A. M. A. Amry, M. Al-Mokhtar, M. Al-Jalali, S. A. Amin, H. E. A. El-Sayed, and H. H. Al-Ofi, "Transport properties of aluminum-doped zinc oxide thin films," *Advances in Materials and Corrosion*, 1, 30-35, 2012.