

# Sılar metodu ile hazırlanan Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin fiziksel özellikleri

## Physical properties of Cu<sub>2</sub>O thin films prepared by silar method

Doğan ÖZASLAN<sup>1</sup>, Mustafa GÜNEŞ<sup>2</sup>, Cebrail GÜMÜŞ<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.  
dozaslan@cu.edu.tr, cgumus@cu.edu.tr

<sup>2</sup>Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana, Türkiye.  
mgunes@adanabtu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 07.03.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 12.05.2016

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.58672

Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Sılar metodu kullanılarak 70 °C'de cam alttabanlar üzerine polikristal Cu<sub>2</sub>O ince filmleri elde edildi. XRD analizleri filmlerin kübik yapıda olduğunu gösterdi ve örgü parametreleri hesaplandı. Filmlerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile görüntülendi. Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik (% T) değerleri 300-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Yarıiletken Cu<sub>2</sub>O ince filmlerinin görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerleri %50-70 olarak bulunmuştur. Filmlerin enerji bant aralığı değerleri (E<sub>g</sub>) 2.53-2.62 eV bulundu.

**Anahtar kelimeler:** Sılar metodu, İnce film, Cu<sub>2</sub>O, Fiziksel özellikler

### Abstract

Polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films were obtained on glass substrates using by silar method at 70 °C. XRD analysis showed the films are a cubic structure and lattice parameters were calculated. The surface morphology of the films were imaged by FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope). In order to determine the optical properties of the Cu<sub>2</sub>O thin films UV/vis spectrophotometer was used. Optical transmittance (T %) values of the Cu<sub>2</sub>O films were determined in the wavelength range 300-1100 nm at room temperature. Semiconductor Cu<sub>2</sub>O of the thin films optical transmittance values were found to be 50-70% in the visible region. Energy band gap values (E<sub>g</sub>) of the films were found to be 2.53-2.62 eV.

**Keywords:** Silar method, Thin film, Cu<sub>2</sub>O, Physical properties

## 1 Giriş

Bakır oksit (Cu<sub>2</sub>O), yarı iletken çalışmalarında ilk ve üzerinde en çok çalışılan malzemelerden biridir. Birçok deneysel gözlemler ve yarıiletken uygulamalar ilk kez bu malzeme kullanılarak gösterilmiştir. Son yıllarda yarıiletken ince filmlerin fiziksel özellikleri ve üretim tekniklerine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bakır oksit p-tipi olarak bilinen doğrudan bant aralıklı ve enerji bant aralığı 2.17 eV olan bir yarıiletkendir [1]. Bakır oksit filmleri düşük maliyeti, zehirsiz olması, doğaya zarar vermemesi, bakırın doğada bol bulunması ve ekonomik olarak kolayca elde edilebilmesinden dolayı birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bakır oksit soğurucu bir tabaka olmasından dolayı güneş pillerinde umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilir [2]. Bununla beraber anot malzemesi olarak lityum pillerde [3], fotokimyasal uygulamalarda [4], gaz sensörlerinde [5], biyosensörlerde [6], manyetik depolama aygıtlarında [7], optoelektronik aygıtlarda [8] tercih edilen malzemedir. Cu<sub>2</sub>O, basit kübik yapıda olup örgü parametresi  $a = 4.27 \text{ \AA}$  dur [9]. Yarıiletken Cu<sub>2</sub>O filmleri birçok metotla hazırlanabilmektedir; bunlardan kimyasal buhar depolama [10], termal oksidasyon [11], sol-jel [12], elektrodepolama [13], kimyasal depolama [14] ve sılar metodu [15],[16] sayılabilir.

Cu<sub>2</sub>O ince filmleri, son zamanlarda sıkça kullanılan ve yeni bir film üretme tekniği olan sılar (sıralı iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu) metodu kullanılarak cam alttabanlar üzerinde 70 °C'de elde edildi. Oda sıcaklığındaki filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri, Perkin Elmer UV-vis Lambda 2S spektrofotometresi kullanılarak ( $\lambda = 300 - 1100 \text{ nm}$ ) yapıldı. Filmlerin X-ışını kırınım analizleri Rigaku RadB difraktometre sistemi ( $\text{CuK}\alpha_1, \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 15 mA, 30 kV, tarama hızı dk. da 2° ile otomatik veri hafızası kullanılarak yapıldı. Filmlerin

yüzey görüntüleri bilgisayar kontrollü dijital Zeiss Supra 55 taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile yapıldı.

Bu çalışmada, farklı kalınlıklarda 70 °C'de cam alt tabanlar üzerinde elde edilen yarıiletken polikristal Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin kalınlığının filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

## 2 Materyal ve Metod

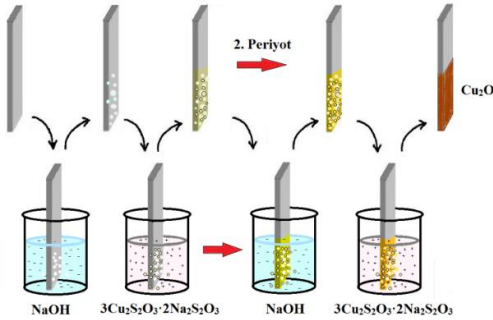
Sılar metodu, temel olarak çözeltideki iyonların adsorbsiyonu ve reaksiyonu işleminden ibarettir. Bu metotla, iyi kalitede Cu<sub>2</sub>O ince filmleri elde etmek için çözelti konsantrasyonu, pH'sı, reaksiyon hızı ve sıcaklığı gibi parametreler önemlidir. Sılar metodu birçok avantaja sahiptir bunlar şöyle sıralanabilir; pahalı metotlardan farklı olarak yüksek kalitede alt taban ve herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir. Bu durum metodun endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantajlar sağlar. Büyütülen filme katkı yapmak son derece kolaydır. Film kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilir ve alt taban olarak kullanılacak malzemenin boyutları ve yüzey profili ile ilgili bir sınırlama yoktur. İyi kalitede Cu<sub>2</sub>O filmleri elde etmek için cam alt tabanların hazırlanması çok önemlidir. Bunun için aşağıdaki sıra takip edildi;

- Cam alttabanlar deterjanlı suda ultrasonik olarak temizlendi,
- Musluk suyunda yıkandı,
- Saf suyla yıkandı,
- 3 dk. metil alkolde bekletildi,
- 100 °C'ye ayarlanan etüvde 1 sa. bekletilerek kurutuldu.

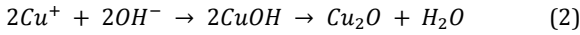
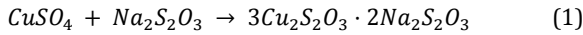
Yarıiletken Cu<sub>2</sub>O ince filmlerini oluşturmak için iki farklı çözelti hazırlandı. Bakır kaynağı olarak 1 M'lık 100 ml bakır

tiyosülfat ( $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$ ) kompleks çözeltisi ve 2 M'lık 100 ml sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlandı. Bakır tiyosülfat oda sıcaklığında tutulurken, sodyum hidroksit çözeltisi sıcaklık kontrollü ısıtıcı ile sıcaklığının  $70^\circ C$ 'de sabit olması sağlandı. Ultrasonik olarak temizlenmiş olan cam alt taban, ilk önce  $70^\circ C$  sıcaklıktaki sodyum hidroksit çözeltisine düşey olarak daldırılıp 2 sn. tutuldu ve çıkarıldı daha sonra üzerine OH iyonları yapışan alt taban, oda sıcaklığında tutulan bakır tiyosülfat çözeltisine yine düşey olarak daldırılıp 2 sn. tutuldu ve çıkarıldı. Böylece Cu iyonları, OH iyonları ile tepkimeye girerek cam alt taban yüzeyine yapıştı ve  $Cu_2O$  oluştu.  $Cu_2O$  ince filmlerin hazırlanması için kullanılan şematik gösterim

Şekil 1'de görülmektedir.  $Cu_2O$  için oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Şekil 1:  $Cu_2O$  ince filmlerin hazırlanması için kullanılan şematik gösterim.



Her iki çözeltide ikişer saniye tutma işlemi bir periyot olup, üç örnek (d39, d43, d44) için sırasıyla 10, 30, 40 periyot yapıldı. Daldırma sayısının artması film kalınlığını arttırdığından, buna bağlı olarak, cam alt taban üzerindeki film rengi sırasıyla açık sarıdan, sarı, koyu sarı, turuncu ve kahverengiyeye doğru değiştiği gözlemlendi. Her iki yüzeyi  $Cu_2O$  filmi kaplanan cam alt tabanların bir yüzü amonyum klorür ( $NH_4Cl$ ) çözeltisi ile temizlendi.

### 3 Araştırma bulguları

#### 3.1 $Cu_2O$ ince filmin yapısal özellikleri

$70^\circ C$ 'de ve 10, 30, 40 (d39, d43, d44 örnekleri) daldırma ile cam alt tabanlar üzerinde elde edilen ve  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ 'de çekilen  $Cu_2O$  ince filmleri için X-ışını kırınım desenleri Şekil 2'de görülmektedir. Tipik olarak d39 örneği için  $2\theta$ ;  $30.50^\circ$ ,  $36.49^\circ$ ,  $42.14^\circ$ ,  $61.37^\circ$ ,  $73.76^\circ$ ,  $77.54^\circ$  derecelerde pikler ve bu piklere sırasıyla karşılık gelen (110), (111), (200), (220), (311), (222) düzlemler görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi altı tane pik görülmekte bu pikler arasında en şiddetli pik  $36.49^\circ$ 'deki piktir. d43 ve d44 örneklerinde de en şiddetli pikler  $36.50^\circ$  ve  $36.45^\circ$  pikleridir. Örneklerde tercihli yönelim Şekil 2'de görüldüğü gibi (111) düzlemi boyunca olmuştur. Filmlerin örgü parametreleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (1)$$

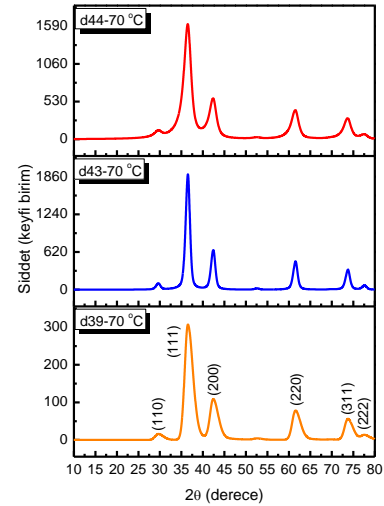
$Cu_2O$  ince filmlerin XRD kırınım desenlerinden elde edilen  $2\theta$ , düzlemler arası uzaklık (d), birim hücre eksen ( $a = b = c$ ) değerleri  $Cu_2O$ 'nun Standart PDF (071-3645) kartındaki

değerler ile karşılaştırıldı. Bu değerlerin PDF kartındaki değerler ile bire bir uyumlu olduğu ve filmlerin polikristal yapıda, kübik fazda büyüdüğü görüldü. Buna karşılık literatürde aynı metot ile elde edilen  $Cu_2O$  filmin amorf yapıda olduğu bulunmuştur [17].  $Cu_2O$  filmleri için bulunan bazı fiziksel özellikler Tablo 1'de görülmektedir.

Filmlerin kalınlık değerleri tartma metodu kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı. Cam alt tabanlar, üzerinde ince film üretilmeden önce ve film üretildikten sonra tartıldı. Tartma işlemi yüksek hassasiyetli dijital terazi ile yapıldı.

$$t = \frac{M_s - M_i}{\rho A} \quad (4)$$

Burada,  $M_i$  film üretilmeden önce cam alt taban kütlesi,  $M_s$  film üretildikten sonraki kütle,  $\rho$  filmin yoğunluğu,  $A$  filmin yüzey alanı (en x boy),  $t$  film kalınlığıdır.  $Cu_2O$  filmleri için hesaplanan kalınlık değerleri 10, 30, 40 daldırmalar için sırasıyla 0.13, 0.40, 0.49  $\mu m$  bulunmuştur.



Şekil 2:  $70^\circ C$ 'de cam alt tabanlar üzerinde elde edilen  $Cu_2O$  ince filmlerin kırınım desenleri.

XRD verilerinden filmlerin ortalama tanecik büyüklükleri (D) Scherrer formülü kullanılarak hesaplandı [18]:

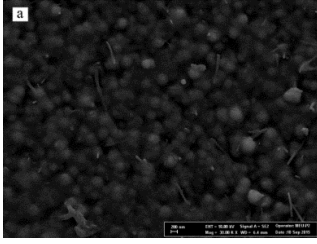
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Burada,  $\lambda$  ( $1.5405 \text{ \AA}$ ) X-ışını dalga boyu,  $\beta$  maksimum yarı genişlik (FWHM) açısı,  $\theta$  Bragg açısıdır. Ortalama tanecik büyüklükleri d39 örneği için 290-460 nm, d43 örneği için 330-490 nm, d44 örneği için ise 370-880 nm bulundu ve film kalınlığına bağlı olarak tanecik boyutlarının büyüdüğü görüldü.

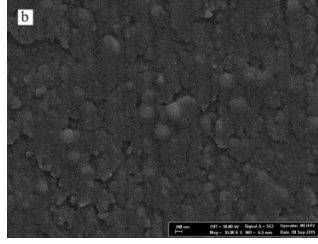
$70^\circ C$ 'de cam alt tabanlar üzerinde elde edilen  $Cu_2O$  ince filmlerin 10, 30, 40 (d39, d43, d44 örnekleri) daldırmalar için FE-SEM görüntüleri Şekil 3(a-c)'de görülmektedir. Şekil 3(a)'da görüleceği gibi yarıiletken  $Cu_2O$  ince filmin homojen yapıda büyüdüğü ve düzgün bir küresel simetriye sahip olduğu, Şekil 3(b)'de  $Cu_2O$  ince filmin FE-SEM görüntüsü net olmamakla birlikte taneciklerin yine küresel simetriye sahip oldukları, Şekil 3(c)'de filmin yine homojen ve küresel yapıya sahip olduğu görülmektedir. Daldırma sayısının artışı ile birlikte yarıiletken  $Cu_2O$  ince filmini oluşturan tanecik boyutlarının da arttığı FE-SEM şekillerinden tespit edilmiştir.

Tablo 1: 70 °C cam alt tabanlar üzerinde elde edilen Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin yapısal özellikleri.

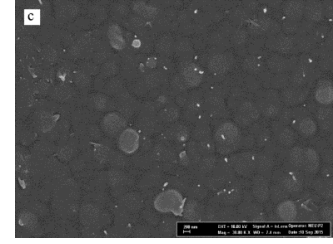
Örnek Adı	Sıcaklık (°C)	"Standart Değerler"		"Hesaplanan Değerler"		(hkl)	Hücre Parametreleri		V (Å) <sup>3</sup>	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
		2θ(°)	d (Å)	2θ(°)	d(Å)		a = b = c (Å)			
							Standart	Hesaplanan		
d39	70	29.57	3.02	30.50	2.92	(110)	4.268	4.263	77.45	6.14
		36.43	2.46	36.49	2.46	(111)				
		42.31	2.13	42.14	2.14	(200)				
		61.38	1.51	61.37	1.51	(220)				
		73.53	1.29	73,76	1,28	(311)				
		77.38	1.23	77,54	1,23	(222)				
d43	70	29.57	3.02	29.66	3.01	(110)	4.268	4.261	77.35	6.14
		36.43	2.46	36.50	2.45	(111)				
		42.31	2.13	42.54	2.12	(200)				
		61.38	1.51	61.47	1.51	(220)				
		73.53	1.29	73.48	1.29	(311)				
		77.38	1.23	77.60	1.23	(222)				
d44	70	29.57	3.02	29.40	3.04	(110)	4.268	4.265	77.57	6.13
		36.43	2.46	36.45	2.46	(111)				
		42.31	2.13	42.40	2.13	(200)				
		61.38	1.51	61.31	1.51	(220)				
		73.53	1.29	73.53	1.29	(311)				
		77.38	1.23	77.48	1.23	(222)				



(a): d39



(b): d43



(c): d44.

Şekil 3: 70 °C'de cam alt tabanlar üzerinde elde edilen Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin FE-SEM görüntüleri.

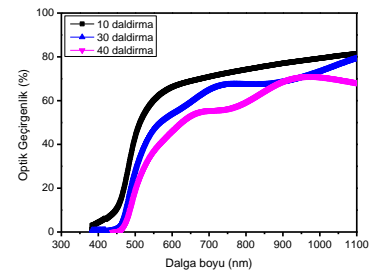
### 3.2 Cu<sub>2</sub>O ince filmin optik özellikleri

Cu<sub>2</sub>O ince filmleri için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 300-1100 nm'de ortalama olarak %50-70 olduğu görülmektedir. Şekilde film kalınlığının artışıyla beraber oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin düştüğü görülmektedir.

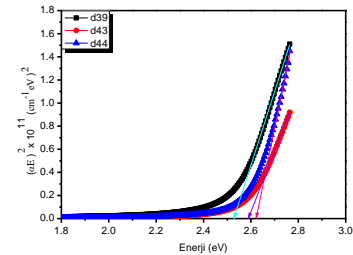
Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin enerji bant aralığını ( $E_g$ ) bulmak için aşağıdaki Tauch eşitliği kullanıldı [12];

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^n \quad (6)$$

Burada,  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $h\nu$  foton enerjisi,  $A$  bir sabit,  $n$  doğrudan bant aralığı geçişleri için 1/2 ve dolaylı bant aralığı geçişleri için 2'dir. Yukarıdaki eşitlik kullanılarak soğurma katsayısının enerji ile çarpımının karesinin foton enerjisine karşı grafiği çizildi. Bu grafik Şekil 5'te görülmektedir. Bu grafiğin enerji eksenini kestiği noktalar bize filmlerin enerji bant aralığını verir. d39, d43, d44 numuneleri için sırasıyla 2.53, 2.59, 2.62 eV bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürle bire bir uyum içindedir [1].



Şekil 4: Cu<sub>2</sub>O ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri.



Şekil 5: Farklı kalınlıklardaki Cu<sub>2</sub>O ince filmleri için (αE)<sup>2</sup>'nin foton enerjisine göre değişimi.

#### 4 Sonuçlar

Silar metodu kullanılarak Cu<sub>2</sub>O ince filmleri, 70 °C'de cam alt tabanlar üzerinde elde edildi. Bu metot ile kaliteli yarıiletken ince filmler düşük maliyette ve sıcaklıkta kolay bir şekilde vakum istemeyen ortamda hazırlandı. Bu filmlerin polikristal yapıda ve kübik fazda büyüdüğü görüldü. Filmlerin ortalama tanecik büyüklükleri 290-880 nm bulundu. Filmlerin oda sıcaklığında 300-1100 nm aralığındaki optik geçirgenlik değerleri ortalama olarak %50-70 bulundu. Cu<sub>2</sub>O filmlerinin kalınlık değerleri 0.13, 0.40, 0.49 µm hesaplandı. Enerji bant aralıkları 2.53, 2.59, 2.62 eV olarak bulundu.

#### 5 Teşekkür

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından FDK-2015-3778 No.lu proje ile desteklenmiştir.

#### 6 Kaynaklar

- [1] Xu H, Dong J, Chen C. "One-step chemical bath deposition and photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O". *Materials Chemistry and Physics*, 143(2), 713-719, 2014.
- [2] Ichimura M, Kato Y. "Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells by electro phoretic deposition and electrodeposition". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1538-1541, 2013.
- [3] Chowdhury A, Bijalwan PK, Sahu RK. "Investigations on the role of alkali to obtain modulated defect concentrations for Cu<sub>2</sub>O thin films". *Applied Surface Science*, 289, 430-436, 2014.
- [4] Jongh PE, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ. "A catalyst for the photochemical decomposition of water". *Chemical Communications*, 12, 1069-1070, 1999.
- [5] Zhang J, Liu J, Peng Q, Wang X, LY i. "Nearly monodisperse Cu<sub>2</sub>O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors". *Chemistry of Materials*, 18, 867-871, 2006.
- [6] Zhu H, Wang J, Xu G. "Fast synthesis of Cu<sub>2</sub>O hollow microspheres and their application in DNA biosensor of hepatitis B virus". *Crystal Growth Design*, 9, 633-638, 2009.
- [7] Laskowski R, Blaha P, Schwarz K. "Charge distribution and chemical bonding in Cu<sub>2</sub>O". *Physical Review B*, 67, 75-102, 2003.
- [8] Balamurugan B, Mehta BR, Shivaprasad SM. "Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu<sub>2</sub>O nanoparticles". *Applied Physics Letters*, 79, 3176, 2001.
- [9] Oral AY, Mensur E, Aslan MH and Basaran E. "The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties". *Materials Chemistry and Physics*, 83, 140-144, 2004.
- [10] Ottosson M, Carlsson JO. "Chemical vapour deposition of Cu<sub>2</sub>O and CuO from CuI and O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O". *Surface and Coatings Technology*, 78, 263-273, 1996.
- [11] Gong YS, Lee C, Yang CK. "Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films". *Journal of Applied Physics*, 77, 5422-5425, 1995.
- [12] Jang J, Chunga S, Kang H, Subramanian V. "P-type CuO and Cu<sub>2</sub>O transistors derived from a sol-gel copper (II)acetate monohydrate precursor". *Thin Solid Films* 600, 157-161, 2016.
- [13] Zainun AR, Tomoy S, Noor UM, Rusop M, Masaya I. "New approach for generating Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> composite films for solar cell applications". *Materials Letters*, 66, 254-256, 2012.
- [14] Ahirrao PB, Sankapal BR, Patil RS. "Nanocrystalline p-type cuprous oxide thin films by room temperature chemical bath deposition method". *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5551-5554, 2011.
- [15] Chatterjee S, Saha SK, Pal AJ. "Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu<sub>2</sub>O thin-films grown through silar technique". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 147, 17-26, 2016.
- [16] Chowdhury A, Bijalwan PK, Sahu RK. "Investigations on the role of alkali to obtain modulated defect concentrations for Cu<sub>2</sub>O thin films". *Applied Surface Science*, 289, 430-436, 2014.
- [17] Ravichandran AT, Dhanabalan K, Vasuhi A, Chandramohan R, and Mantha S. "Morphology, bandgap, and grain size tailoring in Cu<sub>2</sub>O thin film by silar method". *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 14(1), 108-112, 2015.
- [18] Gode F, Gumus C, Zor M. "Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method". *Journal of Crystal Growth*, 299, 136-141, 2007.