ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Filinta KIRMIZIGÜL

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE CuS İNCE FİLMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2020

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE CuS İNCE FİLMLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Filinta KIRMIZIGÜL

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yıl: 2020, Sayfa: 143
Jüri : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ

Bu tezde, bakır sülfür (CuS, covellite) ince filmler, cam alt tabanlar üzerinde 27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) sıcaklıklarda farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak kimyasal depolama yöntemi ile hazırlandı. Bakır sülfür ince filmlerin fiziksel özellikleri (yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel) detaylı bir şekilde incelendi. X-ışını kırınım (XRD) analizlerinden filmlerin polikristal yapıda hekzagonal fazda oluştuğu tespit edildi. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik ve soğurma değerleri 400–1100 nm aralığında incelendi. Daha sonra bu değerler kullanılarak enerji bant aralığı E_g, yansıma R, sönüm katsayısı k, kırılma indisi n, reel ve imajiner dielektrik sabitler ε_1, ε_2 değerleri hesaplandı. Hall ölçümlerinden, CuS ince filmler p-tipi iletkenlik göstermiştir ve özdirenç değerleri bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır tuzları, İnce film, CuS, Fiziksel özellikler

ABSTRACT

PhD THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CuS THIN FILMS WITH CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD

Filinta KIRMIZIGÜL

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Year: 2020, Pages: 143
Jury : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ

In this thesis, copper sulfide (CuS, covellite) thin films were prepared by chemical bath deposition method on glass substrates using different copper salt sources at 27 °C (96 hours) and 50 °C (7 hours). The physical properties (structural, optical, morphological and electrical) of copper sulfide thin films were examined in detail. It was determined from the X-ray diffraction (XRD) analysis that the films were formed in the hexagonal phase in the polycrystalline structure. Optical transmittance and absorption values of the films at room temperature were examined in the range of 400–1100 nm. Then, using these values, energy band gap E_g, reflection R, extinction coefficient k, refractive index n, real and imaginary dielectric constant ε_1, ε_2 values were calculated. From Hall measurements, CuS thin films showed p-type conductivity and resistivity values were found.

Keywords: Copper salts, Thin film, CuS, Physical properties

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu tez çalışmasında, CuS ince filmlerini elde etmek için $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bakır sülfat), $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (bakır asetat), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (bakır nitrat) ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (bakır klorür) olmak üzere bakır kaynağı olarak dört farklı bakır tuzu kullanılmıştır. Farklı bakır tuzlarının CuS film eldesi ve kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı bakır kaynakları ile 27 ^oC' de 96 saat, 50 ^oC' de 7 saat kimyasal depolama yöntemi ile CuS ince filmleri elde edilmiştir. Üretilen bütün filmlerin yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarımızda yöntem olarak uygun ve temiz cam alt tabanlar üzerine 27 ^oC ve 50 ^oC sıcaklıklarında çözelti iyonlarının yavaş bir şekilde oluşumuna dayanan kimyasal depolama yöntemi kullanılmıştır. Ucuz maliyetli olması, farklı tuz kaynaklarının kullanılabilmesi, sıcaklık, zaman, molarite ve pH gibi birçok parametrede rahatlıkla değişim yapılabilmesi, filmi istediğimiz kalınlıkta ve boyutta elde edebilmemiz bu yöntemin tercih nedenleri olarak sıralanabilir.

Oda sıcaklığında 27 ^oC' de depolanan filmler 96 saat gibi uzun bir zaman dilimi almış; dört farklı tuz kaynağı arasından bakır nirat ile elde edilen film amorf oluşmuştur. Filmler, 50 ^oC' de elde edildiğinde oluşum süreleri azalarak 7 saate düşmüş; yüzeye tutunma ve film kalitesi ise artarak daha iyi bir polikristal yapı oluşmuştur.

Bakır sülfür filmlerinin X-ışını analizleri Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan X-ışın kaynağı $CuK_{\alpha 1}$, dalgaboyu 1,5406 Å olan Rigaku Mini Flex II cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında 2θ=25°–80° aralığında, tarama hızı 2°/dakika olacak şekilde gerçekleştirildi. X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak elde ettiğimiz ince filmlerin hangi yapıda kristalleştiğini, örgü parametrelerini öğrenebiliriz. X-ışını kırınımı analizleri üretilen filmlerin amorf ve polikristal yapıda hekzagonal fazda olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığında Perkin Elmer (UV-vis) Lamda 2S spektrofotometre cihazı kullanılarak 400–1100 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan enerji bant aralığı (E_g), optik geçirgenlik (%T) optik soğurma (A), yansıma katsayısı (%R), kırılma indisi (n), sönüm katsaysı (k), reel ve imajiner dielektrik katsayısı (ε_1 ve ε_2) değerleri dalga boyuna bağlı olarak ayrı ayrı hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir.

Yarıiletken bakır sülfürün (Cu_xS); chalcocite (Cu_2S), djurleite ($Cu_{31}S_{16}$), digenite ($Cu_{1.8}S$), anilite ($Cu_{1.75}S$) ve covellite (CuS) olmak üzere oda sıcaklığında beş kararlı fazı bulunmaktadır. Sahip olduğu karakteristik, optik ve elektriksel özellikler, ucuz maliyet, kolayca ulaşılabilirlik avantajı ve düşük sıcaklıklarda üretilebilir olması dolayısı ile tercih edilebilir bir malzemedir. Bu çalışmada Cu_xS bakır sülfürün covellite (CuS) fazı üretilmiştir.

Bakır nitrat tuzu kullanılarak 27 ^oC' de 96 saatte depolanan CuS ince filmin XRD analizlerinden ince filmin amorf yapıda olduğu tespit edildi. XRD analizlerinden, bakır nitrat tuzu dışında diğer üç bakır tuzu ile depolanan CuS filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdükleri tespit edildi. Yine XRD sonuçlarından, 50 ^oC' de elde edilen CuS ince filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdükleri tespit edildi. 50 ^oC' de elde edilen CuS ince filmleri için en iyi kristalleşmenin bakır asetat tuzundan olduğu görülmüştür. Ayrıca, 50 ^oC' de elde edilen filmlerin kristalleşmesinin 27 ^oC' dekinden daha fazla olduğu görülmüştür.

27 ^oC’ de elde edilen filmlerin 400–1100 nm aralığındaki geçirgenlik değerleri ortalama % 40 olarak bulundu. 50 ^oC’ de elde edilen filmlerin 400–1100 nm aralığındaki geçirgenlik değerleri ise ortalama % 34 olarak bulundu. Dört farklı bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 ^oC’ de ve 50 ^oC’ de elde edilen CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri film kalınlığının artışı ile azaldığı görüldü.

Bakır sülfür ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri hesaplandı. 27 ^{o}C' de bakır nitrat, bakır asetat, bakır klorür ve bakır sülfat tuzları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.13 eV, 1.99 eV, 1.93 eV ve 1.83 eV olarak hesaplandı. 50 ^{o}C' de bakır nitrat, bakır asetat, bakır klorür ve bakır sülfat tuzları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.36 eV, 2.39 eV, 2.46 eV ve 2.31 eV olarak bulundu.

27 ^{o}C' de ve 50 ^{o}C' de farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin dalga-boyuna karşı yansıma değerleri hesaplandı. Filmin kırılma indisi ve sönüm katsayısı artışı ile yansıma değerlerinin arttığı görüldü.

Farklı dört bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 ^{o}C' de ve 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin kırılma indisi (n) değerleri dalga-boyuna karşı hesaplandı. CuS ince filmlerin yansıma ve sönüm katsaysı değerlerinin artışı ile beraber kırılma indisi değerlerinde artış gözlendi.

27 ^{o}C' de depolanan CuS filmleri için en büyük taşıyıcı konsatrasyonu (n) değeri bakır nitrat tuzu ile bulundu. En iyi mobilite değeri bakır asetat tuzu ile depolanan bakır sülfür ince filmi için hesaplanmıştır. 50 ^{o}C'de depolanan bakır sülfür filmleri için taşıyıcı konsantrasyonu (n) değerlerleri birbirine yakın değerler bulundu. Yine, en iyi mobilite değeri bakır asetat çözeltisi ile hazırlanan CuS ince filmi için hesaplandı. Her iki sıcaklık değerinde de taşıyıcı konsantrasyonunun artışı ile mobilite değerlerinin azaldığı görüldü.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde bana her anlamda destek veren, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ' e, gösterdiği ilgi, hoşgörü ve yardımları için teşekkür ederim. Tezime XRD ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Havva YANIŞ ÖZDAMAR'a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca beni destekleyen, oğulları olmaktan büyük gurur duyduğum sevgili babam Hasan KIRMIZIGÜL' e ve annem Necla KIRMIZIGÜL' e; manevi desteklerinden dolayı kardeşim Evin BEŞİR' e, hayatıma anlam, neşe ve mutluluk katan oğlum Ajdar Civan' a, kızım Necla Heja'ya ve sevgili eşim Merve KIRMIZIGÜL' e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ X
ŞEKİLLER DİZİNİ XII
SİMGELER VE KISALTMALAR XVI
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 5
3. MATERYAL VE METOD 21
3.1. Katı Cisimlerin Sınıflandırılması 21
3.2. Yarıiletkenler 23
3.2.1. Saf Yarıiletkenler 26
3.2.2. Katkılı Yarıiletkenler 28
3.3. Kristaller 31
3.3.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri 31
3.3.2. Miller İndisleri 35
3.4. X-Işınları ve Özellikleri 41
3.4.1. X-Işınının Tüpü ve X-Işınlarının Oluşumu 43
3.4.2. Bragg Yasası 46
3.4.3. X-Işınları Kırınım Yöntemleri 47
3.4.3.1. Laue Yöntemi 49
3.4.3.2. Döner Kristal Yöntemi 49
3.4.3.3. Toz Yöntemi 51
3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 52
3.6. Elektriksel İletkenlik 54

3.6.1. Ohm Yasası ve Mobilite 56
3.6.2. Hall Etkisi 58
3.7. Enerji Bantlarının Oluşumu 61
3.8. Işığın Yarıiletkenlerle Etkileşmesi 63
3.9. Işığın Soğurulması 66
3.9.1. Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler 66
3.9.2. Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler 67
3.10. Soğurma Katsayısının Hesaplanması 69
3.11. Yarıiletken İnce Filmler 74
3.11.1. İnce Film Büyütme İşlemi 75
3.11.2. İnce Film Elde Etme Yöntemleri 78
3.12. Kimyasal Depolama 79
3.12.1. Kimyasal Depolama Tekniği 79
3.12.2. Cam Alt tabanların Hazırlanması 81
3.12.3. Kimyasal Depolama Yöntemi Kullanılarak CuS İnce Filmlerinin Elde Edilmesi 82
3.18.1.Tampon Çözeltinin Hazırlanması 85
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 87
4.1. Bakır Sülfür (CuS) Filmlerin XRD Çalışmaları 87
4.2. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Kalınlık (*t*) ve Tanecik Boyu (*G*) Hesabı 98
4.3. CuS Filmlerin Optik Özellikleri 99
4.4. CuS İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri 125
4.5. CuS İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri 127
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 129
5.1. Sonuçlar 129
5.2. Öneriler 133
KAYNAKLAR 135
ÖZGEÇMİŞ 143

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Ge, Si, GaAs ve CdS yarıiletkenlerinin bazı özellikleri 24
Çizelge 3.2. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri 33
Çizelge 3.3. Difraksiyon metotları 48
Çizelge 4.1. Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin 2θ ve d değerleri 92
Çizelge 4.2. Farklı bakır tuzları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin 2θ ve d değerleri..... 97
Çizelge 4.3. Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin bazı parametreleri 98
Çizelge 4.4. Farklı tuz kaynakları ile 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin bazı elektriksel özellikleri 127
Çizelge 4.5. Farklı tuz kaynakları ile 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin bazı elektriksel özellikleri 128

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. (a) Metalin (Fe) ve (b) yarıiletkenin (Si) özdirencinin sıcaklıkla değişimi 22

Şekil 3.2 (a) Saf (özden) yarıiletkenin enerji bantlarının ve (b) enerji bant diyagramının şematik gösterimi 25

Şekil 3.3. Elmas tipli kristal örgü 27

Şekil 3.4. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: (a) T = 0, b) T > 0 28

Şekil 3.5. Silisyumdaki (a) donör ve (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik görünümü 29

Şekil 3.6. (a) Donör ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları 30

Şekil 3.7. (a) Basit örgü ve (b) onun birim hücresi 32

Şekil 3.8. (a) Basit, (b) taban merkezli, (c) hacim merkezli ve (d) yüzey merkezli örgüler 34

Şekil 3.9. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi 35

Şekil 3.10. Düğümlerin indisleri 36

Şekil 3.11. S düzleminin xyz koordinat sisteminde gösterimi 37

Şekil 3.12. Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerinin gösterimi 39

Şekil 3.13. X-ışınları elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) ışınlar arasında kalır 43

Şekil 3.14. X-ışını tüpü 44

Şekil 3.15. X-ışınlarının atomlar arası düzlemde kırılması. PP′, QQ′ ve RR′ bir kristalde birbirini takip eden birbirinden d kadar uzakta paralel atom düzlemlerini göstermektedir 47

Şekil 3.16. XRD cihazı 48

Şekil 3.17. Laue yöntemi için deneysel düzenek 49
Şekil 3.18. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek 50
Şekil 3.19. Toz deseninin ortaya çıkışı 51
Şekil 3.20. AFM'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi 53
Şekil 3.21. AFM cihazının basit bir şeması 54
Şekil 3.22. Elektrik alanda elektron ve deşiklerin hareketi. Akım ve taşıyıcı hızının yönleri gösterilmiştir 55
Şekil 3.23. Akım taşıyan iletkene etkiyen manyetik alan ve yüklerin durumu 59
Şekil 3.24. Katı cisimlerin bant teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi 63
Şekil 3.25. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım 64
Şekil 3.26. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bir fotonun soğurulması 67
Şekil 3.27. Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması 68
Şekil 3.28. İnce bir tabakadaki soğurma 70
Şekil 3.29. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi 71
Şekil 3.30. İnce film büyütme temel metodları 77
Şekil 3.31. Etüv 82
Şekil 3.32. Cam alttabanlar daldırılmadan ve etüvde ısıtılma işlemi gerçekleştirilmeden çözeltinin beherler içindeki görüntüsü 84
Şekil 3.33. Cam alt tabanlar dik bir şekilde daldırıldıktan sonraki görüntü 84
Şekil 3.34. Etüvde ısıtma işlemi gerçekleştirildikten sonra soğutulmaya bırakılan ince filmler 85
Şekil.4.1. Bakır nitrat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 88
Şekil.4.2. Bakır asetat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 89

Şekil.4.3. Bakır klorür tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 90
Şekil.4.4. Bakır sülfat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 91
Şekil.4.5. Bakır nitrat tuzu kullanılarak 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 93
Şekil.4.6. Bakır asetat tuzu kullanılarak 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 94
Şekil.4.7. Bakır klorür tuzu kullanılarak 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 95
Şekil.4.8. Bakır sülfat tuzu kullanılarak 50 ^{o}C 'de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 97
Şekil.4.9. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 101
Şekil.4.10. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS filmlerin optik soğurma-dalga boyu grafiği..... 102
Şekil.4.11. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin $(\alpha E)^2$ değerlerinin $E(h\nu)$' ye karşı grafiği..... 104
Şekil.4.12. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... 105
Şekil.4.13. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... 107
Şekil.4.14. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği 109
Şekil.4.15. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin reel dielektrik katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği 111
Şekil.4.16. Farklı bakır tuzları ile 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği 112

Şekil.4.17. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği 114
Şekil.4.18. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS filmlerin optik soğurma-dalga boyu grafiği..... 116
Şekil.4.19. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin $(\alpha E)^2$ değerlerinin E $(h\nu)$' ye karşı grafiği..... 117
Şekil.4.20. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... 118
Şekil.4.21. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... 120
Şekil.4.22. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği 121
Şekil.4.23. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği 123
Şekil.4.24. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği. 125
Şekil.4.25. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin AFM görüntüleri..... 126

SİMGELER VE KISALTMALAR

a, b, c	: Kristalografik Örgü Parametresi
A	: Optik Soğurma
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CBD	: Kimyasal Depolama Yöntemi
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
d	: Kristal Düzlemleri Arası Uzaklık
DC	: Doğru Akım
EDX	: Enerji Dağınımlı X-Işını Spektroskopisi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
E_F	: Fermi Enerjisi
E_g	: Enerji Bant Aralığı
$\mathcal{E}$	: Dielektrik Sabiti
$\mathcal{E}_1$	: Reel Dielektrik Katsayısı
$\mathcal{E}_2$	: İmajinerDielektrik Katsayısı
ED	: Elektro Depoloma
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
h	: Plank Sabiti
(hkl)	: Miller İndisleri
$\vec{J}$	: Akım Yoğunluğu
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Sönüm Katsayısı
k_B	: Boltzman Sabiti
LED	: Işık Yayan Diyot
m_e^*	: Elektronların Etkin Kütlesi

m_h^*	: Hollerin Etkin Kütlesi
m_0	: Durgun Kütle
MBE	: Molekül Demet Epitaksi
MOCVD	: Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
n	: Kırılma İndisi
PEC	: Foto Elektrokimyasal Hücre
PL	: Fotolüminesans
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	: Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
TEA	: Trietanolamin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
UPS	: Ultra violet foto elektron Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
α	: Soğurma Katsayısı
ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik
θ	: Bragg Açısı
2θ	: Kırınım Açısı
λ	: Dalgaboyu
μ	: Mobilite
$\vec{v}$	: Taşıyıcıların Sürüklenme Hızı
υ	: Işığın frekansı

1. GİRİŞ

Bilim insanları, tarih boyunca evrenin gerçeklerini araştırıp, ortaya çıkarmada oldukça mesafe katetmişlerdir. Bilgi birikimi ve tecrübe arttıkça; yaşamı kolaylaştırmayı amaçlayan bu süreçte hızlanarak devam etmiştir. Bilgiyi tanımlama ve özellikle sınıflandırma becerisi bilimsel gelişim sürecinde önemli bir yer tutmaktadır.

Çevremizde bulunan ve günlük yaşantımızda kullandığımız maddelerin, çoğu katı haldedir. Katı malzemelerin en ilgi çekici ve önemli bir sınıfını oluşturan yarıiletkenlerin teknolojisi; teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarındandır. Yarıiletken malzemelerin tanınması, elektrik, optik, manyetik, esneklik özelliklerinin bilinmesi bazı mühendislik dallarında büyük önem taşımaktadır. Çünkü bilgisayar, tablet, cep telefonu, televizyon gibi birçok elektronik cihazın içerisinde yarıiletken aygıtlar kullanılmaktadır.

Günümüzde hemen her alanda kullandığımız yarıiletken malzemeler içerisinde polikristal yapıdaki ince filmler, bilim ve teknolojideki çok çeşitli uygulamaları nedeniyle araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. İnce filmler yarıiletken aletlerin yapımında, manyetik kayıt ve algılama sistemlerinde, optik kaplamalarda, dekoratif işlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnce film; metal, cam, seramik, grafit vb. bir alt taban üzerine ince bir tabaka halinde yarıiletken malzemenin püskürtme, kimyasal depolama, iyon ekme, sol-jel, atomik tabaka büyütme, kimyasal buhar depolama gibi farklı üretim yöntemleri kullanılarak oluşturulmasıdır. Polikristal yapıdaki ince filmlerin özellikleri; parçacık boyutuna, şekline ve yüzey özelliklerine sıkı sıkıya bağlılık gösterir. Bu bağlamda bahsi geçen parametrelerin değiştirilmesi ile ince filmlerin özelliklerini kontrol etme imkanı, mikroelektronikten lineer olmayan optiğe, opto-elektronik, kataliz ve fotoelektrokimyaya kadar birçok teknolojik uygulama için önemlidir.

Son yıllarda, yarıiletken metal sülfürler üzerine yapılan araştırmalar, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mükemmel olması nedeniyle hızla artmaktadır.

3d elektronlarının etkisi nedeni ile kararlı ve metastabil türü olan bakır sülfür çok karmaşıktır. Buna ek olarak CuS ince filmler; morfolojik yapılarından, optik özelliklerinden, stokiyometrik bileşimdeki değişikliklerinden, valans durumlarından ve kompleks yapılardan dolayı araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Bakır sülfür, Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) teknolojik uygulamalarda kullanımı açısından incelendiğinde, düşük maliyetli ve kolayca ulaşılabilir bir malzemedir. Bu çalışmada Cu_xS sahip olduğu özellikleri, potansiyel teknolojik uygulamaları ve araştırmacılar tarafından çok az çalışılmış olmasından dolayı tercih edildi. Yarıiletken bakır sülfürün (Cu_xS); chalcocite (Cu_2S), djurleite ($Cu_{31}S_{16}$), digenite ($Cu_{1.8}S$), anilite ($Cu_{1.75}S$) ve covellite (CuS) olmak üzere oda sıcaklığında beş kararlı fazı bulunmaktadır. Ayrıca kristal yapıları hekzagonal yapıdan ortogonal yapıya değişiklik gösterebilmektedir. Cu_xS malzemesi; gaz sensörlerinde, kataliz alanında çeşitli uygulamalarda, elektrotlarda, elektroiletken kaplamalarda, güneş pillerinde ve optoelektronik aygıtlarda, katı-hal süper kapasitörlerde kullanılan farklı uygulama alanlarına sahip bir malzemedir.

Cu_xS ince filmleri elde etmek için kullanılan fiziksel ve kimyasal farklı depolama yöntemleri mevcuttur. Bunlardan bazıları metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), atomic layer deposition (ALD), spray pyrolysis, photochemical deposition, successive ionic layer adsorption and reaction method (SILAR), hydrothermal, RF reactive sputtering, chemical bath deposition (CBD) dir.

Kimyasal depolama yöntemi (KDY), yarıiletken ince filmleri oluşturmak için kullanılan yaygın birçok yöntemden daha fazla avantaja sahiptir. Kimyasal depolama yönteminin, oldukça basit yapıda olması, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması, çevre dostu olması, üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi ve düşük sıcaklıkta çalışılabilmesi nedeni ile diğer yöntemlere göre daha avantajlı olmasını sağlamaktadır. Kimyasal

depolama yöntemi çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Bu sistemde film kalitesine ve filmin kalınlığına etki eden parametreler; çözelti konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, reaksiyon zamanı, pH değeri, çözeltide kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu gibi sıralanabilir.

CuS ince filmlerini elde etmek için bakır (II) sülfat ($CuSO_4.5H_2O$), bakır (II) asetat [$(CH_3COO)_2Cu.H_2O$], bakır (II) klorür ($CuCl_2.2H_2O$), bakır (II) nitrat [$Cu(NO_3)_2.3H_2O$] olmak üzere dört farklı bakır tuz kaynağı ve thiourea (CH_4N_2S) sülfür kaynağı olarak kullanılmıştır. Bir bakır sülfür (CuS) ince filmi hazırlamak için bakır kaynaklarından biri, sülfür kaynağı thiourea (CH_4N_2S), kompleksleştirici olarak triethanolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$], tampon çözelti olarak NH_3/NH_4Cl ve saf su kullanıldı. Filmi oluşturacak öncüller manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra temizlenmiş 76 mm x 26 mm x 1mm boyutlarındaki cam alt tabanlar üzerine 27 ^oC ve 50 ^oC sıcaklıklarda çözeltiye daldırılarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada, bakır sülfür (CuS, covellite) ince filmler, cam alt tabanlar üzerinde 27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) sıcaklıklarda farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile hazırlandı. Bakır sülfür ince filmlerin fiziksel özellikleri (yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel) sıcaklığa ve farklı bakır tuz kaynaklarına göre detaylı bir şekilde incelendi ve yorumlandı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Stokiyometrik bakır disülfür üzerinde 4.2 ile 300 K arasında duyarlılık ve NMR ölçümleri yapıldı. Duyarlılıkta 160 K' nin altında bir azalma ve hat genişlemesinde yoğun bir azalma olmaksızın NMR'da güçlü bir artış gözlendi ki bu tekillik büyük olasılıkla bir kristalografik geçişle ilgilidir (Gautier ve ark, 1974).

Püskürtme yöntemi ile SnO_2 ve kimyasal çökeltme yöntemi ile de Cu_2O filmleri, cam alt tabanlar üzerinde farklı sıcaklıklarda elde edilmiştir.Bu filmlerin elektriksel özdirenci, oda sıcaklığındaki optik geçirgenliği ve X-ışınları kırınımı incelenmiştir. Filmlerden SnO_2 / Cu_2O güneş pili yapılmıştır (Çabuk, 1992).

CuS' in kristal yapısı Rutherford-Appleton laboratuvarında yüksek çözünürlüklü difraktometre üzerinde toz metot kullanılarak deneysel olarak doğrulandı. Gözlemlenen kristal yapı $P6_3/mmc$ dir. Kristal yapının çeşitliliği üzerine standart yoğunluklu fonksiyonel hesaplamalarda sunuldu. Hesaplar kararlı kristal yapı olarak $P6_3/mmc$ tahmin edildi. Teori ve deneysel çalışmaların uzlaşma temellerine dayanarak, bu materyaldeki bağların detayları tartışılmıştır (Gotsis ve ark, 1992).

Basit ve ekonomik elektriksiz kimyasal depolama tekniği çeşitli metal sülfürlerin ve selenitlerin üretilmesi için önerilmektedir. Sulu metal tuzları ve sodyum tiyosülfat veya sodyum selenosülfat çözeltileri kimyasal depolama için kullanılır. Bu teknik; uygun sıcaklık, konsantrasyon ve pH değerinde sulu bir ortamda metal selenosülfat kompleksi veya çeşitli metal tiyosülfatın hidrolik ayrışmasına dayanır. Bu makalede Cu_2S, CuS, PbS, Sb_2S_3 ve $Sb_{2-x}Bi_xS_3$' ün asidik ; Ag_2S, Cu_2Se ve PbSe' nin alkali ortamda cam, metal, plastik, alüminyum, silikon ve safir gibi çeşitli alt tabanlar üzerinde kimyasal depolama tekniğinin başarılı bir şekilde kullanımı sunulmuştur. Daldırma süresine ve bireysel sisteme bağlı olarak 0.3 μm' ye kadar film kalınlıkları basit bir kimyasal depolama ile elde edildi. Bu teknik, muhtemelen üçlü bileşimlerin yanında, katı çözeltiler ve çok katmanlı bileşimler için de oldukça uygun olduğuna dair umut vermektedir. Bu tekniğin,

herhangi bir alt tabaka boyutu ve şekli için uygun olduğu tespit edilmiştir. Kir oluşturmayan ekonomik bir tekniktir. Çünkü bulk çökeltileri nispeten yüksek saflıkta olup mineral pigmentleri ve yarı iletken tozları olarakta kullanılabilir. Filmin her bir türünün kimyasal depolanması için en uygun koşullar tanımlanmış ve X-ışını kırınım desenleri sunulmuştur. Filmlerin her biri için 300 nm ile 2500 nm arasında optik spektrumu elde edilmiştir. Her bir film türü için tabaka direnci ve iletkenlik tipi ayrıca tespit edilmiştir (Grozdanov, 1994).

Copper (II) chloride, sodium thiosulphate ve dimethylthiourea içeren bir çözeltiden cam alt taban üzerine 70 ^{o}C' de 0.5 μm kalınlığa kadar bakır sülfür ince filmler depo edildi. Hazırlandıktan ve N_2 (100 millitorr) da 200 ^{o}C tavlandıktan sonra, bu filmler mineral covellite (CuS) nin X-ışını kırınım desenlerine uyan kırınım deseni gösterdiler. Azotta 300 ^{o}C ve 400 ^{o}C' de 1 saat süreyle tavlanan filmler $Cu_{1.8}S$ (digenite) ve $Cu_{1.96}S$ (chalcocite) dönüştüler. Filmlerin sülfür içeriğindeki azalma X-ışını floresans spektrumunda kanıtlandı. Filmlerin tabaka direnci tavlama sıcaklığıyla değişti. Gözlemlenen tabaka direnci değeri 0.5 μm kalınlıklı filmler için 180 $\Omega/\square$ (hazırlanan), 6 $\Omega/\square$ (200 ^{o}C), 17 $\Omega/\square$ (300 ^{o}C) ve 30 $\Omega/\square$ (400 ^{o}C) dır. En düşük tabaka direnci (ve böylece yüksek iletkenlik 10^3 $(\Omega cm)^{-1}$ 2500 nm dalgaboyunda % 65 (CuS) ve % 40 ($Cu_{1.96}S$) filmler için kızıl ötesine yakın yansımaya neden oldu. Filmlerin optik bant aralığı analizi CuS ve $Cu_{1.8}S$ için 1.55 eV ve $Cu_{1.96}S$ için 1.4 eV bir dolaylı bant aralığı gösterdi (Nair ve ark, 1998).

Sülfür 2*p* eşik yakınındaki sinkrotron radyasyonu tarafından uyarılan CuS ve FeS_2' nin sülfür $L_{2,3}$ X-ışını yayınım spektrumunun ölçüm sonuçları bulunmaktadır. Sülfür $L_{2,3}$ XES' nin uyarma enerji bağlılığı CuS için gözlemlendi ve CuS' deki yetersiz sülfür atomlarının varlığına bağlanabilir. Sülfür atomlarının üçte ikisi ikili S_2 (FeS_2' deki gibi) oluştururken kalan biri tektir ($CuFeS_2$' deki gibi). Bu sonuç CuS, FeS_2 ve $CuFeS_2$ için XPS ölçümleri ve LMTO bant yapı hesaplamaları tarafından doğrulandı. X-ışını emisyon valans spektrumunun seçici

uyarımının kimyasal olarak tanımlanmış türleri tarafından doldurulan katılardaki dengesiz durumlarda atom-ayrıştırılmış kısmi yoğunluğunu belirlemek için kullanılabilir (Kurmaev ve ark, 1998).

Kimyasal metotlarla hazırlanan metal kalgonit ince filmler büyük alanların depolanması için nispeten ucuz, basit ve kolay olduğu için büyük ilgi görmektedir. Yalıtkanlar, yarıiletkenler veya metaller gibi değişik alt tabanlar kullanılabilir. Çünkü bunlar alt tabanın bozunması ve oksidasyonunun olmadığı düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Tanecik yapılarının geliştiği kristallerin daha iyi yönelimlerini sağlayan yavaş bir süreçtir. Depolama şartlarına bağlı olarak, büyütülen film, alt taban üzerindeki çözeltiden kolloidal parçacıkların adsorpsiyonuyla veya alt taban üzerindeki materyallerin iyon-iyon yoğunlaşmasıyla gerçekleşir. Bu metotlar kullanılarak, II-VI, V-VI, III-VI vb grupların ince filmleri depolanır. Solar seçici tabakalar, solar kontrol, fotoiletkenler, katı hal ve fotoelektrokimyasal solar hücreler, optiksel görüntüleme, hologram kayıt vb metal kalgonit film uygulamalarından bazılarıdır. Bu araştırma makalesinde, iyi kalitede ince filmlerin üretildiği kimyasal depolama metoduyla elde edilen metal kalgonit ince filmler detaylı olarak anlatıldı. Hazırlama parametreleri, yapısal, optiksel, elektriksel özellikleri vs tanımlandı. İnce filmlerin kimyasal depolanması için gerekli teoriksel alt yapıdan dahi söz edildi (Mane ve Lokhande, 2000).

Sb_2S_3 (0.5 μm) ve CuS ince filmini ilgilendiren 400 ^oC' de bir katı reaksiyon aracılığıyla $CuSbS_2$ ince filmlerin üretildiği bir çalışmayı rapor ettik. Öncül ince filmler cam alt tabanlar üzerine kimyasal depolama aracılığıyla üretildi. Sb_2S_3 ince filmler thiosulfatoantimonate (III) kompleksi kullanılarak 10 ^oC' de depo edildi. Daha sonra, CuS ince filmler bakır thiosulfato kompleksi ve dimethylthiourea içeren bir banyodan bu filmler üzerine depo edildi. Sb_2S_3–CuS filmlerin tavlı üçlü bileşik oluşumu X-ışını kırınımı aracılığıyla doğrulandı. Oluşturulan materyalin tahmin edilen tanecik çapı aşağı yukarı 20 nm dir. 1.52 eV' luk direk optik band aralığı ve 0.03 $(\Omega cm)^{-1}$ lik *p*-tipi elektriksel iletkenliği tespit

edildi. $CuSbS_2$ ferroelektrik özellikleri için incelen bir materyaldir (Curie temperature 93 ^oC). Burada rapor edilen karakteristikler güneş pilleri uygulamalarında bir soğurucu tabaka olarak $CuSbS_2$' i alternatif olarak sunar (Lazcano ve ark, 2001).

Cam alt tabanlara alternatif olarak gösterilen ve yüksek termal kararlılıkları ile bilinen polimid tabakaların (> 400 ^oC) iletken bakır sülfit ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile oluşturuldu. Tabakalar azot ortamında 150-400 ^oC sıcaklık aralığında tavlandı. Tavlamanın etkisiyle CuS' nin $Cu_{1.8}S$'e dönüştüğü, elektriksel iletkenliğin $(2\text{-}10)x10^3$ $(\Omega cm)^{-1}$ aralığında olduğu, 550-600 nm dalgaboyu aralığında geçirgenliğin % 25-35, 450 nm dalgaboyu altında sıfır ve kızılötesi bölgede ise % 10' nun altında olduğu tespit edildi. Bu karakteristik özellikler güneş ışını kontrol uygulamalarında kullanılan malzemelerde aranılan özelliklerle birebir uymakta ve kaplanmış tabakalar optoelektronik aletlerde iletken tabaka olarak kullanılabilir (Cardosa ve ark, 2001).

Yarıiletken ince filmlerin kimyasal depolanmasında ince film ürününü geliştirmek için bir teknik olarak sunulur. Bu buharlaşmaya katkı sağlayan pasif banyo tabakasını ortadan kaldırmak için 0.1 mm' lik çok küçük bir alt katmanın ayrımının kullanımını içerir. Küçük alt tabaka ayrıştırılmasında, banyo karışımının ince bir tabakası, alt tabaka çiftleri arasındaki yüzey gerilimi tarafından tutulur. Bu deneysel çalışmada elde edilen film formasyonu için kullanılan banyoda ki metal iyonların yüzdesi olan ince film ürünü CuS, $Cu_{2-x}Se$, CdS ve CdSe ince filmleri için % 100 oranındadır. Filmler için tahmin edilen kalınlık 40-50 nm' dir. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri, bu film kalınlığında bazı uygulamaların gereksinimlerini karşıladığını göstermek için sunulmuştur (Nair ve ark, 2001).

Yarıiletken ince filmlerin depolama ve termal işlemleri için termal ve kimyasal olarak kararlı olan polyethersulfone (PES) yaprakların incelenmesi bu çalışmada bulunmaktadır. Buradaki örnek parçacıklar 25 μm kalınlıklı PES geçirgen yapraklar üzerine copper (II) chloride, sodium citrate ve thioacetamide kullanılarak oluşturulan bir kimyasal banyodan depo edilen 75–100 nm kalınlıklı

CuS ince filmlerdir. CuS ince film kaplamanın elektriksel iletkenliği 10^3-10^4 $(\Omega cm)^{-1}$ aralığında değişir. Tabaka direnci 10 -100 Ω/□ aralığındadır. Filmler 300 ^oC' ye kadar olan sıcaklıklarda tavlandıktan sonra bile tabaka direnci bu aralıkta kalmıştır. Tabaka direncinin minimum değeri (10 Ω/□) ve maksimum elektriksel iletkenliği (10^4 Ω^{-1} cm^{-1}) filmler 200 ^oC' de tavlandığında ulaşıldı. Kaplanmış yaprakların kızılötesi bölgeye yakın geçirgenliği 2.5 μm bir dalga boyunda yaklaşık olarak % 75' dir, bu değer kaplı CuS' nin elektriksel iletkenliğiyle ilgilidir. 100 nm kalınlıklı CuS filmlerle kaplı olan daha sonradan azotta 200 ^oC' de tavlanan bir PES yaprağın tabaka direnci 150 dakikaya kadar 0.1 M ve 1 M seyreltilmiş HCl çözeltisinde tutulduktan sonra bile 10 Ω/□' de sabit kaldı. İndirgenmiş toplam yansıma modunda kayıt edilen fourier transform infrared spektra 300 ^oC sıcaklığa kadar kararlıdır. X-ışını kırınım çalışmaları bakır sülfit ince filmlerin bu sıcaklıklarda CuS kompozisyonunu devam ettirdiğini gösterdi (Nair ve ark, 2001).

Yarıiletken stokiyometrik bakır sülfit (Cu_2S) ince filmler modifiye edilmiş kimyasal depolama metodu kullanılarak depo edildi. Konsantrasyon, katyonik ve anyonik öncüllerin pH'ı, adsorpsiyon, reaksiyon ve çalkalanma zamanı, kompleks vs stokiyometrik Cu_2S ince film elde etmek için optimize edildi. Yapı, yüzey morfolojisi, kompozisyon, elektrik ve optik karakterizasyonu X-ışını kırınım (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünümlü geçirgen elektron mikroskobu (HRTEM), Rutherford geri saçılma (RBS), optik soğurma/geçirgenlik, elektriksel direnç ve termoemf çalışmaları yapıldı. Filmler nanokristal bulundu. Filmlerin soğurması 2.35 eV optik bant aralığıyla birlikte yüksektir (10^4 cm^{-1}). *P*-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olup elektriksel direnci 10^{-2} Ωcm mertebesindedir (Pathan ve ark, 2002).

Cu_xS (x = 1.0, 1.76 ve 2.0) ince filmler çözelti büyütme tekniği (SGT) kullanılarak büyütüldü. Çözeltinin pH'ı, depolama zamanı ve depolama sıcaklığı gibi depolama parametreleri optimize edildi. Depolama sıcaklıkları 250 ^oC' de Ar

atmosferinde tavlandı. Tavlanan filmlerin yapısal ve optiksel geçiş olaylarında değişimler çalışıldı. Filmlerin yüzey morfolojisi ve kompozisyonu SEM mikroskobu ve EDAX analizi aracılığıyla incelendi. Yüzey pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tarafından hesaplandı. XRD analizleri tavlanan filmlerin polikristal doğasını gösterdi. Materyalin farklı fazlarının örgü parametreleri XRD deseninden hesaplandı. Soğurma sabitleri 1 x 10^5 – 6 x 10^5 cm^{-1} aralığında değişti. CuS, $Cu_{1.76}S$, Cu_2S'in optik bant aralığı 1.72, 2.11 ve 2.48 eV' dir (Bagul ve ark, 2007).

İnce bakır sülfür filmler cam, silisyum, altın ve platinyum alt tabanlar üzerine bir kimyasal banyodan depo edildi. Filmler elektrot potansiyelini sabitleyerek veya bakır iyon çözeltisine koyarak, hava içinde tavlayarak, çevresel şartlar altında yaşlandırarak filmler modifiye edildi. Depo edilen filmlerin yapısı nötron reflektometre, raman saçılma, elektrokimya ve geçirgen elktron mikroskopi kullanılarak incelendi. Depo edilen filmler, film/çözelti ara yüzeyinde az bir yoğun tabaka ve alt tabana yakın daha yoğun tabakalı çift tabaka gösterdiler. Modifikasyon bakır sülfitin bir tek tabaka filminin oluşumuyla sonuçlandı. Kompozisyon dış çevreyle bakır değişmesinin/transferinin uzantısı aracılığıyla belirlendi. SERS sonuçları film depolamanın ilk aşamalarında υ(SS) bandının varlığını gösterdi (Munce ve ark, 2007).

Bu araştırma makalesinde, sıvı çözeltiden basit ve etkili kimyasal depolama metodu kullanılarak fabrika edilen bakır sülfit nanokristal flaman karakterizasyonuyla ilgili sonuçlar bulunmaktadır. Kimyasal olarak depo edilen bakır sülfit nanokristal flamanın yapısal, yüzey morfolojisi, kompozisyon ve optik karakteri incelendi (Puspitasari ve ark, 2007).

Bakır kompleksi ve thiourea içeren bir çözeltiden cam ve silisyum alt tabanlar üzerine depo edilen 40 nm civarında kalınlığı olan amorf bakır sülfit (Cu_xS, x = 2) ince filmler homojen bir dağılım gösterdiler. Homojen yapı elemental haritalanma görüntülerine dayandırılmıştır. Taramalı elektron mikroskopları >200 ^oC sıcaklıklarda hızlı termal tavlamadan sonra güçlü yoğunlaşma gösteren Cu_2S

filmler gösterdi, bunun nedeninin çözücülerin veya filmlerin bozulmalarının bir sonucu olduğuna inanılır. Aynı zamanda önceden depo edilmiş Cu_2S Raman (472 cm^{-1}→ 474 cm^{-1}) kaymalarına ve X-ray fotoelektron spektrum (Cu $2p_{3/2}$: 932 eV→ 934 eV) piklerini göz önüne alarak 200–300 ^oC' de CuS' e dönüştüğü kabul edildi. Optik geçirgenlik spektrumu da 200–300 ^oC' de depo edilmiş Cu_xS filmlerin Cu_2S' den CuS' e dönüştüğünü ortaya çıkardı (Nien ve Chen, 2009).

Bu çalışmada, F: SnO_2 (FTO) kaplı cam alt tabanlar üzerine dik olarak durdurulan yönlendirilmiş CuS nanotabakalar yavaş mikrodalga yardımıyla kimyasal banyo depolama süreci aracılığıyla hazırlandı. Burada bakır asetat 40 dakikada sıvı çözelti içinde ethylenediamine tetraacetate acid disodium ve thioacetamide ile reaksiyona girdi. İşlem sırasında reaksiyon zamanı ve mikrodalga radyasyonun etkileri incelendi. Elde edilen nanoyapıların morfolojileri, yapıları ve kompozisyonları X-ışını kırınım (XRD), enerji dağılım X-ışını analizi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak doğrulandı. Filmin kalınlığı ve UV' deki yansıma ve geçirgenlik arasında korelasyon oluşturuldu. Dahası, direnç ölçümleri için iki nokta yöntemi kullanıldı. Bu basit kimyasal dönüşüm tekniği değişik morfololojili diğer yarıiletkenlerin sentezinde de kullanılabilir (Xin ve ark, 2009).

Yarıiletken bakır sülfit (Cu_2S) ince film basit ve ekonomik kimyasal banyo depolama tekniğiyle değişik alt tabanlar üzerine (SnO_2:F/cam, cam) depo edildi. Depolamalar 9.4 ile 11 pH aralığında aşağı yukarı 32.5 dakika depolama zamanında gerçekleştirildi. Sentezlenen Cu_2S ince filmler herhangi tavlama işlemi yapmaksızın değişik teknikler kullanarak karakterize edildi. X-ışını kırınım çalışması pH=10.2 için Cu_2S filmlerinin en iyi kristallik gösterdiğini sergiledi. Bu pH değeri için, auger elektron spektroskopi araştırmaları SnO_2/cam alt taban üzerine büyütülen Cu_2S ince filmlerin stokiyometrik kompozisyonlarının [Cu]/[S] 2.02'ye eşit olduğunu gösterdi. Kelvin metodu kullanarak, optimum pH değerinde SnO_2/cam alt taban üzerine büyütülen Cu_2S ince filmler için iş fonksiyonu farkının ($\Phi_{material} - \Phi_{probe}$) 145 meV' ye eşit olduğu bulundu. Hall ölçümleri elde edilen *p*-

tipi elektriksel iletkenliğini doğruladı. Elektrik direnci $3.85x10^{-4}$ Ω·cm mertebesindedir. Geçirgenlik ve yansıma sabitleri görünen bölge aralığında [35–60] % ve [5–15] % arasında değişir ve enerji bant aralığı aşağı yukarı 2.37 eV' dur (Allouche ve ark, 2010).

CdS/CuS ve CuS/CdS ince filmler kimyasal depolama tekniği aracılığıyla oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerine depo edildi. Yapısal karakterizasyon Philips PW 1800 X-ray diffractometer (XRD) kullanılarak yapılırken bant aralığıyla birlikte soğurma sabiti (α) 200-1000 nm dalgaboyu aralığında normal gelen ışıkta Unico UV-2102 PC spectrophotometer' den soğurma ve geçirgenlik kullanılarak belirlendi. CdS/CuS heteroeklem ince filmlerin optik karakterizasyon sonuçları CdS ve CuS' nin ikili ince filmlerinin optik özellikleri karşılaştırıldı. Sonuçlar CdS/CuS ince filmlerin birleşmiş haldeki optik özellikleri bireysel olarak birleşmiş filmlerin özelliklerinden açık bir sapma gösterdi. $(\alpha h\nu)^2$ - $(h\nu)$ grafiği CuS, CuS/CdS, CdS/CuS ve CdS materyalleri için sırası ile optik bant aralığı değerlerini 1.70, 2.00, 2.10 ve 2.30 eV olarak gösterdi (Ezama ve ark, 2010).

Bakır sülfür ince filmler kimyasal depolama metodu kullanılarak depo edildi. Depolama farklı pH' larda ve elektrolit konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. İnce filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerini X-ışını kırınımı, atomik kuvvet mikroskobu ve UV görünen spektrometre aracılığıyla incelendi. X-ışını kırınım deseni depolanan materyallerin hekzagonal fazlı CuS olduğunu doğruladı. pH 3 iken copper chloride ve sodium thiosulfate çözeltilerinin 0.05 M' ı kullanılarak depo edilen filmler en iyi kristalliği, üniform kaplı yüzey ve yüksek soğurma karakterizasyonları gösterdiler. Bant aralığı *p*-tipi davranışla birlikte 2.6 eV bulundu (Kassim ve ark, 2010).

Dichloromethane (DCM) ve thioacetamide (TAA) copper (II) nin bir sıvı çözeltisinde, copper (II) acetylacetonate complex mavi çözeltisi [$Cu(acac)_2$] bir iki fazlı sistemde oluşturuldu. Modifiye edilmiş hidrotermal (MHT) reaksiyon şartları altında bir vidalı test tüp içindeki sistem sıvı-sıvı ara yüzeyde yeşilimsi siyah bir

katı üretildi. Katı kütlenin hiyerarşik yapısını sunan nanotabaka hekzagonal bakır sülfürün (CuS) birleşmesidir. Önceden sentezlenmiş CuS nanotabakalar birçok fiziksel teknikle karakterize edildi. CuS' in etanolik dağılımı yüksek bir enerji bant aralığı (2.2 eV) gösterdi. Bu farklı boya moleküllerinin görünür ışık fotokatalitik mineralizasyonuna yardım eder. Böylece oda ışığı altında bile boya ile kirletilmiş suyun ölçümünün doğru olduğu bildirilmiştir (Basu ve ark, 2010).

Tabakalandırılmış Cu_2S/CdS fotovoltaik *p-n* eklemleri basit ve tekrarlanabilir bir yolla üretildi. CdS iç tabaka farklı zamanlar için kimyasal banyo depolama süreci kullanarak ITO alt tabanlar üzerine büyütüldü. Kullanılan banyo 0.05 M ve 0.07 M konsantrasyonlu kadmiyum sülfat ve thiourea içermektedir. 600 dakikada büyütülen CdS tabaka aşağı yukarı 500 nm kalınlıklı olup uniform yapıya sahiptir. Dahası CdS iç tabakaların enerji bant aralığı tabakanın kalınlığına bağlı olarak 2.4 - 2.44 eV olarak ölçüldü. Cu_2S dış tabaka bakır klorür sıvı çözelti içeren bir banyodaki kimyasal döngünün iyon değiştirmesi yoluyla CdS üzerinde oluşturuldu. EDS, XRD ve XPS *p-n* eklemlerinin üretim basamakları esnasında kadmiyum sülfit ve bakır sülfit fazlarının oluşumunu karakterize etmek için kullanıldı. 200-250 nm kalınlığındaki her bir tabaka nano tabakalı hücre 2.22 eV görünen bir bant aralığıyla üretildi. Hem iç hem de dış tabakanın SEM görüntüleri CdS ve Cu_2S tabakaların uniform ve homojenliğini doğruladı (Sam ve ark, 2010).

Uygun konsantrasyon ve oranlarda $Cu(CH_3COO)_2$, $SC(NH_2)_2$ ve $N(CH_2CH_2OH)_3$ nin sıvı çözeltisini kullanarak CuS nanokristal ince filmlerin bir kimyasal döngüsünü bu çalışmada anlattık. Filmler X-ışını kırınım tekniği (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve optik analiz [hem foto lüminans (PL) hem de morötesi-görünen (UV-vis)] yapılarak yapısal olarak karakterize edildi. Optik çalışmalar nanokristaller tarafından yapılan kuantum sınır etkilerinden dolayı filmlerin enerji aralığında büyük bir maviye kayma gösterdi. XRD ve FE-SEM analizlerinden, 10-15 nm boyutlu CuS nanokristallerin oluşumu ortaya çıkarıldı. Mekanik özellikleri üzerine bir çalışma nanoiz ve nanoçizme teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Bu çalışma alt tabana filmlerin çok iyi

yapıştığını ve mekaniksel kararlılıklarını gösterdi. CuS ince filmlerin mekaniksel özellikleri üzerine böyle çalışmalar ilk defa bu çalışmada rapor edildi. Akım-voltaj (I-V) ölçümleri filmlerin *p*-tipi iletkenliğe sahip olduğunu gösterdi (Mukherjee ve ark, 2011).

Bakır sülfür ince filmleri, oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerinde bakır sülfat 0.05 M ile 0.15 M arasında farklı konsantrasyonlarının sulu çözeltilerinden kimyasal depolama yöntemi ile elde edildi. Kimyasal depolama yönteminde kullanılan bakır konsantrasyonunun oluşan amorf ince filmin optiksel ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı ve tartışıldı. İnce filmlerin, optik soğurması ve geçirgenliği oda sıcaklığında 330-1100 nm arasında gözlenmiştir. Farklı konsatrasyonlarda elde edilen bakır sülfür ince filmlerinin optik bant aralığı ölçüldü. Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak gözlenmiştir. AFM' den elde edilen sonuçlar, yansıtıcılığın filmin yüzey pürüzlülüğü ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. Yüksek yüzey pürüzlülüğü ışığın güçlü saçılmasına ve yansıtıcılığın azalmasına neden olmaktadır. XRD desenleri, filmlerin kristalliklerinin çözeltideki bakır konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir (Sangamesha ve ark, 2013).

CuS/FTO sayaç elektrodu (CE), Cu_2O' nun sülfirizasyonunun ardından elektrokaplama yöntemi ile çiçek benzeri nano yaprak yapısı biçiminde üretilmiştir. Bu elektrokimyasal yöntemin CuS/FTO sayaç elektrodunun (CE) morfolojisi üzerinde daha iyi kontrole sahip olduğu belirlenmiştir ve FTO' nun bu uygulaması Cu alt tabanının polisülfür elektrolitindeki sürekli korozyonunu önleyebilir. Ayrıca elektrokaplamanın optimizasyonu ile fotoelektrik dönüşüm verimi (PCE) % 4.07, doluluk oranı (FF) 0.50 olan CuS/FTO CE, doğrudan polisülfür elektrolidine bakırı daldırarak elde edilen Pt CE (PCE = % 1.90) ve Cu_2S/Cu CE (PCE = % 3.76) den çok daha yüksek olan mükemmel fotoelektrokimyasal performansa sahiptir. Bu nedenle, sülfirazasyonun ardından Cu_2O' nun elektrokaplaması ile hazırlanan CuS/FTO CE oldukça umut vaat etmektedir (Xi ve ark, 2015).

Bu çalışmada, *p*-tipi davranışı olan CuS ince filmleri, iki çözücü türü kullanılarak hazırlanmıştır: Saf su (S1) ve etanol ile karıştırılmış saf su (S2). İnce filmler, ZnO/Cu/ZnO' nun çok katmanlı, ZnO nanorodlar ve poli metil metakrilat (PMMA) içeren alt tabanlarına depolanmıştır. XRD analizi, ortalama kristalit boyutu 11,6 nm olan sadece kovalit-CuS fazı tanımlanırken, S1 örneğinde sırasıyla 14,1 nm ve 15,4 nm ortalama kristalit boyutlarına sahip kovalit-CuS fazı ve kalkosit-Cu_2S fazının varlığını ortaya koymuştur. Morfolojik gözlemler (SEM) S1' de S2' ye kıyasla daha küçük boyutlu nanoplakalar gösterdi. İki numunenin hidrojen gaz sensörü olarak uygulanmasından elde edilen sonuçlar S1' in S2' ye kıyasla daha iyi bir duyarlılık (1000 ppm'de % 98,9), daha kısa tepki ve geri kazanım süreleri (sırasıyla 800 ppm'de 16 s ve 34 s) ortaya çıktığını göstermiştir (1000 ppm'de % 78,4 duyarlılık; sırasıyla 35 s ve 24,4 s tepki ve geri kazanım süreleri). Duyarlılığın, her iki numunenin de artan gaz konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Bulgulardan sadece saf su (S1) ile hazırlanan CuS ince filminin daha yüksek bir H_2 gazı algılama potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Sabah ve ark, 2016).

QDSSCs güneş pillerini daha çekici hale getirebilmek için PCE' nin diğer ortaya çıkan güneş pillerininkilerle karşılaştırılabilir olması gerekir. Günümüzde CuS ve NiS yüksek verimli QDSSCs güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan düşük toksisiteli, çevresel uyumlu ve üstün elektrokatalitik aktiviteye sahip CEs elektrotlarıdır. Kimyasal depolama yöntemi ile ilk kez yeni CuS/NiS elektrotları hazırlandı. Bu makalede CuS filmi üzerindeki NiS katmanının birleşiminin QDSSCs' lerin performansına etkisini açıklamaktadır. Güneş ışığı altında, CuS/NiS kompozit filmi 12.47 mA cm^{-2} yüksek kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}), 0.599 V açık devre voltajı (V_{OC}) ve % 4.19 fotoelektrik dönüşüm verimi PCE sergilemiştir. Bu değerler CuS (% 2.73), NiS (% 1.82) ve Pt CEs' lerden (% 1.16) çok daha yüksektir. Bu artış, esas olarak bakır boşluklarında daha yüksek kükürt atom yüzdesi, hızlı elektron taşınımı, polisülfür elektoliti için düşük elektron rekombinasyon oranı ile ifade edilebilecek geliştirilmiş yüzey morfolojisi olarak

açıklanır. Verimli CE performansı için döngüsel voltametri, tafel polarizasyonu ve karakterizasyon çalışıldı (He-Jee ve ark, 2016).

Kimyasal depolama yöntemi ile CuS ince filmleri 40 dakika gibi nispeten kısa bir sürede ve 45 ^{o}C gibi oldukça düşük bir sıcaklıkta elde edilmiştir. Üretilen CuS ince filmlerinin yüzey morfolojisi, yapısal, optiksel, elektronik ve elektriksel özellikleri incelendi. Filmlerin XRD analizi, ortalama 14 nm kristal boyutunda (113) tercihli yönelime sahip ortorombik yapıda olduğunu göstermiştir. Raman spektrumu, filmlerin CuS kovalit yapıda oluşumunu göstermiştir. Filmin polikristal doğası TEM-SEAD analizinden anlaşılmıştır. Cu(1) - S(1) ve S(1) – S(1)' in bağ uzunlukları, CGA yaklaşımına dayanan DFT hesaplamaları, S-S bağının Cu-S bağına kıyasla çok daha güçlü olduğunu göstermektedir ki bu sonuçlar raman sonucuyla uyumludur. Film, 2.2 eV bant aralığıyla görünür bölgede daha yüksek soğurma göstermiştir. Elektriksel özellikler, 50 W aydınlatma ışığı altında akımda şiddetli bir artış gösterir. Bu artış 200 W civarında doygunluğa ulaşır. En yüksek ışık duyarlılığı 200 W için 34 saniye hızlı tepki süresi ile % 66 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, fotosensör uygulaması için CuS ince filmlerinin aday olarak umut verici olduğunu gösterir (Nanasaheb ve ark, 2017).

CuS sayaç elektrotları (CEs) bir CdS/CdSe foto duyarlılaştırıcıya dayalı verimli kuantum nokta duyarlı güneş pilleri (DSSCs) üretmek için hazırlandı. CEs, flor katkılı cam alt taban (FTO) üzerinde $CuSO_4.5H_2O$ ve CH_3CSNH_2 su içerisinde çözündürülmesi ile ardından 0.25 mM polivinilpirolidon (PVP) ilave edilerek kimyasal depolama yöntemi ile elde edildi. Kimyasal depolama yöntemi 60 ^{o}C' de 1h, 2h ve 3h süre ile uygulanmıştır ve örnekler sırasıyla CuS 1h, CuS 2h ve CuS 3h olarak belirlenmiştir. QDSSCs, hazırlanan CuS CEs ve bir TiO_2/CdS/CdSe/ZnS foto anodu kullanılarak birleştirilip oluşturuldu ve CuS CEs' nin büyüme süresinin QDSSC performansı üzerindeki etkisi araştırıldı. CuS' nin büyüme zamanının artması ile kısa devre akım yoğunluğu, doluluk oranı ve güneş pillerinin açık devre voltajı yavaş yavaş artmış, gelişmiş bir güç dönüşüm etkisine yol açmıştır. CuS 2h CE kullanan QDSSC, geleneksel Pt elektrotlarının yanı sıra

CuS 1h ve CuS 3h elektrotlarından daha yüksek kısa devre akım yoğunluğu 14.31 mA cm^{-2}, açık devre voltajı 0.603 V ve doluluk oranı 0.49 sahiptir. Sonuç olarak, CuS 2h kullanan QDSSCs için % 4.27' lik üstün bir güç dönüşüm verimliliği elde edilir (Sunesh ve ark, 2017).

Sayaç elektrot, boya duyarlı güneş pillerinin (DSSCs) performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada DSSCs' lere uygulamak için platin (Pt) içermeyen, düşük maliyetli, bakır sülfür (CuS) sayaç elektrodu geliştirmek için çaba gösterilmiştir. CuS ince filmi, düşük sıcaklıkta, tek kapta ve çözelti işleme yöntemi kullanılarak bir iletken ve yalıtkan alt taban üzerinde başarılı bir şekilde elde edildi. Sentezlenen CuS filmi, DSSCs' de bir sayaç elektrot (CE) olarak kullanıldı. Elde edilen sayaç elektrot (CE), DSSCs' de kullanıldığında iyi elektrokatalitik özellikler ve % 5.03' lük bir foto dönüşüm verimliliği (PCE) gösterdi. Ayrıca platin sayaç elektrotlar kullanılarak yapılan cihazlarla karşılaştırılabilir. Mükemmel elektrokatalitik özelliklere sahip sentezlenmiş CuS ince filmi, DSSCs imalatında alternatif bir sayaç elektrot işlevi görebilir (Supriya ve ark, 2017).

Bu çalışmada, nispeten yüksek katalitik aktiviteye sahip nano parçacıklardan oluşan CuS nano tüpleri ZnS nano tüp öncüllerinden kolay bir dönüşüm işlemi ile sentezlenmiştir. ZnS nano tüplerinden CuS' lere başarılı kimyasal dönüştürme ZnS ve CuS arasındaki çözünürlükteki büyük farktan kaynaklı katyon değiştirme işlemine bağlanabilir. Olası bir oluşum mekanizması ve CuS nano tüplerinin gelişim süreci deneysel sonuçlara dayanılarak tartışılmıştır. Daha sonra hazırlanan CuS nano tüpleri sayaç elektrot (CEs) olarak kullanıldı ve boya duyarlı güneş pillerinde (DSSCs) iyi performans gösterdi. Bu iyi performans, CuS' in arttırılan yüzey alanına ve iyi elektrokatalitik aktivitesine bağlanmaktadır. Bu yaklaşım, benzersiz yapıları ve kimyasal bileşimleri sahip inorganik materyalleri elde etmek için güçlü bir teknik sağlayabilir (Shuai ve ark, 2018).

Maliyetleri düşürerek verimliliği artırmak için ve yeni fotovoltaik malzemeler geliştirmek için çaba gösterilmiştir. Yeni foto voltaik malzemelerin

geliştirilmesinde uygun bir enerji bant aralığı, film eldesinde düşük maliyetli yöntemler, element bolluğu; elementlerin sentezinde, üretiminde düşük çevresel maliyetler dikkate alınan faktörlerdir. Uzun zaman süren ısrarlı çabalar; güneş pili için soğurucu malzeme olarak kullanılacak en uygun materyali bulmaya yönelik olmuştur ve geliştirilenler potansiyel güneş pili malzemesi olarak önerilmiştir. Bu çalışmamızda; kararlı $Cu_{2-x}S$ filminin oluşturulması zor olmasına rağmen *p*-tipi uygun bir soğurucu tabaka materyali olarak $Cu_{2-x}S$ elde ettik. Farklı araştırmacıların önerdiği farklı yöntemlerden tabaka üzerinde atomik biriktirme yöntemi (ESLD), umut verici bir tekniktir. Ancak bu teknik, gerekli stokiyometri ile en iyi sonucu elde etmek için kalınlık ve katman numaralarında daha fazla optimizasyon gerektirir. Bu bağlamda, cam alt taban üzerinde fiziksel buhar biriktirme tekniği ile çok katmanlı $Cu_{2-x}S$ ince filmini geliştirmek için kalınlığı ve katman numaralarını optimize etmeye çalıştık. Bu yöntemde elde edilen sonuçlar, optimum katman sayısı 10 olmak üzere 1.65 eV ile 1.85 eV civarında optik bant aralıklı kristal Cu_2S yapısının oluşumu XRD, EDX, SEM, spektrofotometri ve PL gibi farklı karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. Gümüş kullanılan şotki bağlantısının ve örneğin bulk direncinin I-V karakteristiği aynı yarıiletken davranışı gösterir. Bildiğimiz kadarıyla; ilk kez, bu tip nano yapılı Cu_2S film üretimi rapor edilmiştir (Mandal ve ark, 2018).

CuS ince filmleri, amonyak içermeyen kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edildi. Bu yaklaşımda kompleks ajanlar olarak aminoasitler (alanin, glisin, serin) kullanılır. Aminoasitlerin kompleks oluşturduğu ve serbest bakır iyonları tartışılmaktadır. Nano tanecikler tarafından oluşturulan CuS ince filmlerinin tüm sonuçları hekzagonal kristal yapıda (kovalit) olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca bu filmlerde, Cu^{+} ve Cu^{+2} durumlarının bir arada bulunduğu X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Sonrasında kompleks ajanlar olarak aminoasitlerin esas olarak CuS filmlerinin büyüme kinetiğine etkisi gözlenmiştir. Alanin, glisin ve serin aminoasitleri içeren çözelti reaksiyonlarından üretilen filmlerin kalınlıkları sırasıyla 42 nm, 55.4 nm ve 70 nm dir. Filmlerin optik bant

aralığı 2.25 eV ile 2.4 eV aralığında elde edilmiştir. 1.84 x 10^{-3} Ωcm den 2.8 x 10^{-3} Ωcm ye değişen aralıktaki elektriksel dirence sahip filmlerin kalınlık ile foto duyarlılıklarında bir azalma gözlenmiştir (Daniela ve ark, 2019).

Bu çalışmada, amonyak kullanılmadan yüzeye iyi tutunmuş 450 nm ile 800 nm arasında farklı kalınlıklara sahip CuS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Bakır (II) klorür, sodyum thiosülfat, dimetiltiyoüra ve saf suyun karıştırılması ile öncü çözelti hazırlanmıştır. 3 saatten 6 saate kadar 1 saatlik zaman artış miktarı ile 65 ^{o}C' de kimyasal depolama gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kristal yapısını geliştirmek için 30 dakika boyunca 200 ^{o}C' de azot ortamında tavlama işlemi gerçekleştirildi. X-ışını analizi ve raman spektroskopisi filmlerin hekzagonal kovalit yapıda olduğunu ortaya çıkarmıştır. FESEM görüntüleri, yüzey üzerinde muntazam dağılmış uzun iğne benzeri parçaçıkların oluşumunu ortaya koymuştur. Bu parçaçıkların ortalama uzunluğu 450 nm ile 500 nm arasındadır. Filmlerin bant aralığı 2.26 eV ile 2.55 eV arasında bulunmuştur. CuS filmlerinde bantlar arası geçişler dahil optiksel sabitleri belirlemek için değişken açılı spektroskobik elipsometri çalışılmıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerinin depolama süresine bağımlılığı Hall ölçümleri ile depolama süresinin arttıkça film direncinde sistematik bir düşüş oluşturduğunu göstermiştir (Diliegros ve ark, 2019).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Katı Cisimlerin Sınıflandırılması

Katı cisimler elektrik özelliklerine (özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar: metaller (veya iletkenler), yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Üstün iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda (1-120 K) üstün iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin sınıflandırılması şöyledir:

1. Metaller: $\rho=10^{-6}–10^{-4}\ \Omega\cdot cm$
2. Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}–10^{10}\ \Omega\cdot cm$
3. Yalıtkanlar: $\rho\geq10^{10}\ \Omega\cdot cm$

Özdirenç kriteri açık değildir. Çünkü, bir cisimden diğerine geçtiğimizde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, onların sıcaklıkla değişiminden daha açık görülmektedir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho=\rho_o\alpha T \tag{3.1}$$

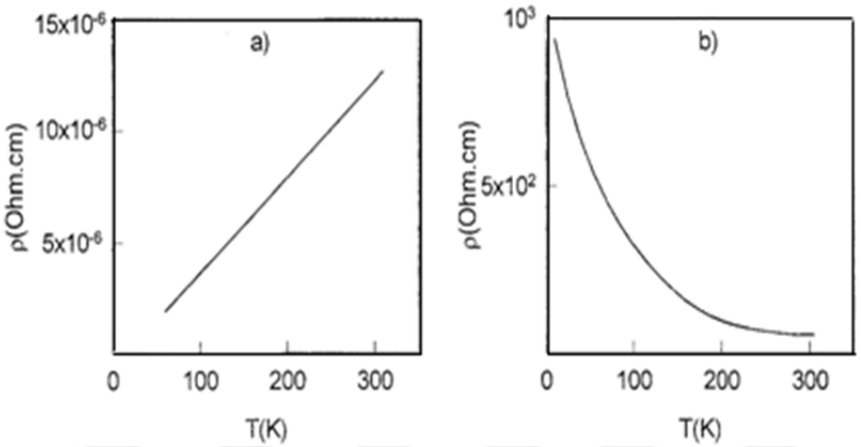
Burada ρ_o metalin 0 ^oC' de özdirenci, α=1/273 direncin termal genleşme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 3.1, metalin (Fe) ve yarıiletkenin (Si) özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç artar (Şekil 3.l.a).

Saf (katkısız) yarıiletkenin özdirenci, metalin aksine, sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak küçülür (Şekil 3.1.b).

$$\rho = A\exp\left[\frac{E_g}{kT}\right] \tag{3.2}$$

Burada E_g yarıiletkenin yasak bant genişliğidir, k Boltzmann sabitidir, A bir sabittir.

Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin (σ) şu şekilde verildiği bilinmektedir.



Şekil 3.1. (a) Metalin (Fe) ve (b) yarıiletkenin (Si) özdirencinin sıcaklıkla değişimi (Caferov, 2000)

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \tag{3.3}$$

Burada n elektronların konsantrasyonu, e elektronun yükü (e = 1,6x10^{-19} C) ve μ elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektronların konsantrasyonu metallerde çok yüksektir ($n \approx 10^{22}$ cm^{-3}) ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık artıkça elektronların konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobiliteleri bir miktar küçülmektedir. Bunların sonucunda (3.3) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği küçülmektedir. Saf (katkısız) yarıiletkenlerde, metallerin aksine, elektronların konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektronların mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki işlemin sonucunda,

yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (3.3) eşitliğine uygun olarak keskin azalmaktadır.

Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç kriterine göre ayırt edilmesi her zaman geçerli değildir. Zira yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralığında metallere benzer veya bazı sıcaklıklarda da (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlar benzer davranış göstermektedirler. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların farkı daha genel ve daha tam olarak bant teorilerinin açıklanmasıyla belirlenebilir (Caferov, 2000).

3.2. Yarıiletkenler

Elektrik akımını geçiren iki tür iletken olabilir: elektronik geçişli ve iyonik geçişli iletkenler. Metallerde elektrik akımı taşıyıcıları elektronlar olduğu için metaller elektron iletkenlerdir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır ve iyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiği zamanla değişmektedir. Elektrolitler iyon iletkenler grubunda olabilirler. Yarıiletken malzemeler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler. Yarıiletkenlerin çoğunluğu, silisyum Si, germanyum Ge, selenyum Se, telluryum Te ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, PbSe, SiC vb. elektron iletkenliğine sahiptirler. Çizelge 3.1' de Ge, Si, GaAs ve CdS yarı iletkenlerinin bazı özellikleri verilmektedir.

Isı enerjisi etkisiyle yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deşiklerin) konsantrasyonu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısısal veya dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bundan başka, serbest yük taşıyıcıları ışık, elektrik alan, basınç, γ-ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonların, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkisiyle oluşabilirler. Bu yöntemlerle meydana gelen yük taşıyıcıları denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları olarak tanımlanırlar.

Metallerde atomlar tam olarak iyonlaşmış durumdadırlar ve serbest elektronların konsantrasyonu ($n \approx 10^{22}$ cm^{-3}) atomların konsantrasyonuna eşittir. Bu

nedenle metallerin özellikleri dış etkilerle çok az değişmektedir. Katkısız yarıiletkenlerde ise serbest elektronların konsantrasyonu (n = 10^{13}–10^{15} cm^{-3}) ana atomların konsantrasyonundan (10^{22} cm^{-3}) çok azdır. Yarıiletken atomların dış etkilerle (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) iyonlaşması ve serbest elektron konsantrasyonunu keskin değiştirmek mümkündür. Bunun neticesinde yarıiletkenin özellikleri de keskin değişebilmektedir.

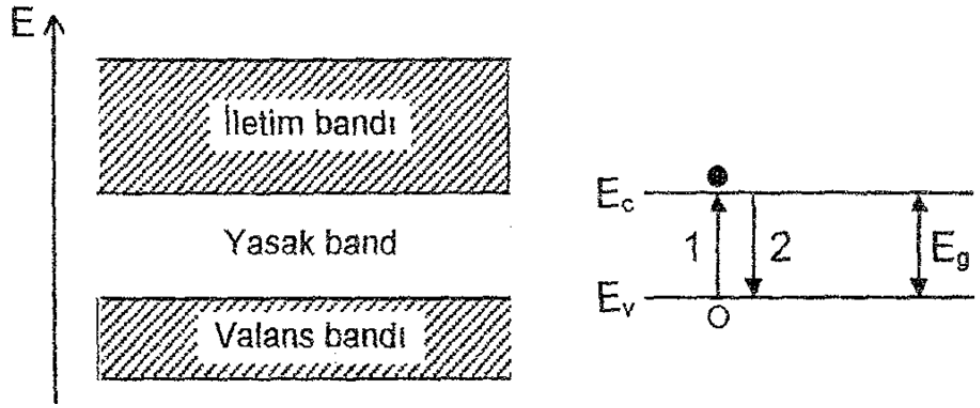
Serbest yük taşıyıcılarının oluşma yöntemleri yarıiletkenin kristal yapısına, kompozisyonuna ve katkı atomlarının bulunmasıyla ilişkilidir. Çok az miktardaki (%10^{-3}–10^{-8}) katkı atomları yarıiletkenin iletkenliğini keskin (10^{8} kata kadar) değiştirebilir.

Böylece, yarıiletkenin özdirenci oda sıcaklığında ρ=10^{-4}–10^{10} Ω·cm (veya iletkenliği σ =10^{-10}–10^{4} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$) aralığında olabilir. Özdirencin katkılama ile veya dış etkilerle (ısı, ışınlama, elektrik ve manyetik alanlar, basınç, γ-ışınları, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) kuvvetli bağımlılığı yarıiletkenin esas niteliğidir.

Çizelge 3.1. Ge, Si, GaAs ve CdS yarıiletkenlerinin bazı özellikleri (Caferov, 2000)

Özellikler	Ge	Si	GaAs	CdS
Ergime noktası (^{o}C)	936	1420	1238	1475
Örgü parametresi (nm)	0.565	0.543	0.565	0.583
Yoğunluk (g/cm^3)	5.33	2.33	5.32	4.82
Yasak band genişliği, 300K (eV)	0.67	1.1	1.41	2.42
Elektronların mobilitesi, 300 K ($cm^2/V.s$)	3800	1350	6700	400
Deşiklerin mobilitesi, 300 K ($cm^2/V.s$)	1800	480	400	15
Saf yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, 300 K (cm^{-3})	$2.4x10^{13}$	$1.5x10^{10}$	$1.5x10^{6}$	-
Dielektrik katsayısı	16	12	10.9	9
Kırınım indisi	4	3.9	3.4	2.5

Kuantum teorisine göre, izole edilmiş atomda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Pauli ilkesine göre, atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlenmiş spinlere sahip elektronlar yerleşebilir. Yarıiletken malzeme oluştuğunda, yani atomlar birbirine çok yaklaştığında (yaklaşık 10^{-8} cm), komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle valans elektronlarının enerji düzeyi banda ayrılır. Valans elektronlarından oluşmuş enerji bandına valans bandı denir (Şekil 3.2.a). Atomlardaki valans elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan bant serbest veya iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve valans bantlarının arasında yasak bant bulunmaktadır. Saf yarıiletkenin enerji bant diyagramı Şekil 3.2.b' de gösterilmektedir. Burada E_c, iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. Bu enerji düzeyine iletim bandının dibi denir. E_v, valans bandındaki elektronların en büyük enerjisidir ve bu enerji düzeyi valans bandının tavanı olarak adlandırılır. İletim bandının dip ve valans bandının tavan enerjilerinin farkı E_c - E_v = E_g yarıiletkenin yasak enerji bant genişliğini karakterize eder. Kusursuz ve katkısız yarıiletkenlerde elektronların enerjisi yasak bant enerjileri içinde olamaz. Yasak bant genişliği yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak bant genişliği 0.1 eV' dan 5 eV' a kadar değişebilir.



(a) (b)

Şekil 3.2 (a) Saf (özden) yarıiletkenin enerji bantlarının ve (b) enerji bant diyagramının şematik gösterimi (Caferov, 2000)

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bu olayın nedenleri kristaldeki atomların ısısal titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesine bağlıdır. Yarıiletkenlerin çoğunda sıcaklık arttıkça yasak bant genişliği küçülmektedir.

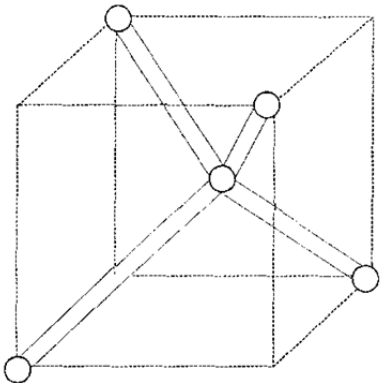
Isı enerjisinin etkisiyle kristaldeki atomlar arası bağlar kopabilir ve bu bağın elektronu serbest kalabilir. Atomlar arası bağdan kopan elektronun yerinde boşluk meydana gelir ve bu boşluğa deşik denir. Bu olay elektron-deşik çiftlerinin oluşması (veya jenerasyonu) olarak tanımlanır. Bu olayın sonucunda iletim bandında serbest elektron ve valans bandında serbest deşik meydana gelir. Aynı zamanda yarıiletkende bu olayın ters olayını da gözlemek mümkündür. Bu olaya elektron-deşik çiftlerinin birleşmesi (veya rekombinasyonu) denir. Şekil 3.2' de bu iki olay, elektron-deşik çiftlerinin oluşması ve birleşmesi, şematik olarak 1 ve 2 geçişleriyle gösterilmektedir. Termodinamik denge durumunda yük taşıyıcılarının (elektronların ve deşiklerin) oluşma ve birleşme olayları karşılıklı denkleştirilmiştir. Bu durumda yarıiletkende, dengeleyici elektronlar (n_o konsantrasyonlu) ve deşikler (p_o konsantrasyonlu) gözlenmektedir. Isısal olmayan etkiyle de (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı iyonlar, protonlar ve elektronlarla bombardıman vb.) yarıiletkende yeni yük taşıyıcıları meydana getirilebilir. Bu durumda elektronların (n) ve deşiklerin (p) dengeleyici olmayan konsantrasyonu, dengeleyici konsantrasyonlarından (n_o ve p_o) daha artıktır. Yani $\Delta n=n-n_o$ ve $\Delta p=p-p_o$ dır (Caferov, 2000).

3.2.1. Saf Yarıiletkenler

Saf (yani katkısız ve kusursuz) silisyum yarıiletken örneğinde saf yük taşıyıcılarının üretimini göz önüne alalım. Silisyum atomu periyodik cetvelin dördüncü grubunda bulunmaktadır ve atom kabuklarında elektronların dağılımı şöyledir: $_{14}Si$ ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$). Silisyum atomunun dış (veya valans) kabuğunda dört elektron ($3s^2\ 3p^2$) yerleşmektedir. Silisyum kristali oluştuğunda, her silisyum atomunun dört valans elektronları ($3s^2\ 3p^2$) durumundan (sp^3) durumuna

geçmektedirler. Silisyum örgüsünde her atom tetraedrin merkezinde yerleşmektedir ve etrafında dört komşu atom bulunmaktadır. Yarıiletken silisyumun yapısı elmas (C) kristalin yapısına benzemektedir. Elmas yapıya benzer tipteki kristal örgüsü kübik yapıya sahiptir ve bu yapıda her silisyum atomunun dört valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağla birleşirler (Şekil 3.3). Silisyumun her kovalent bağında iki elektron bulunmaktadır (Şekil 3.3'de kovalent bağlar çift çizgilerle işaretlenmektedir).

Silisyum örgüsündeki kovalent bağların iki-boyutta gösterimi Şekil 3.4'te verilmektedir. Burada örgü düğümlerinde +4 yüklü silisyum iyonları yerleşmektedir. Her silisyum iyonu dört valans elektronuna sahiptir. Kovalent bağı oluşturan valans elektronları (her bağda iki elektron) Şekil 3.4' te koyu noktalarla gösterilmektedir.

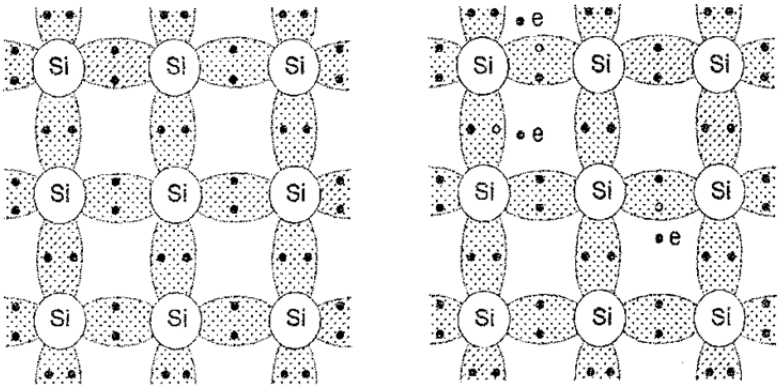


Şekil 3.3. Elmas tipli kristal örgü (Caferov, 1998)

Mutlak sıfırda kovalent bağlarda hiç bir elektron eksikliği söz konusu değildir (Şekil 3.4.a). Isısal enerjinin etkisiyle bazı kovalent bağlarda kopma meydana gelebilir. Bunun sonucunda kopan elektron serbest kalır ve elektronunun boş yerinde deşik oluşur (Şekil 3.4.b). Böylece ısının etkisiyle silisyumda elektron ve deşik çifti oluşur. Saf yarıiletkenler, valans bağların kopması nedeniyle, eşit sayılı serbest elektronlar ve deşikler oluşması ile tanımlanır. Saf yarıiletkende

yasak bant genişliği (E_g) ana atomlar arası bağların kopma enerjisinin veya elektron-deşik çiftlerin aktivasyon enerjisini karakterize eder. Dış elektrik alan saf yarıiletkene uygulandığında, elektrik akımı elektron ve deşik yönlenmiş hareketinden meydana gelir.

Saf yarıiletkende iletkenliğe katkı atomlarının etkisini ihmal edebiliriz. Mutlak sıfırda saf yarıiletkende serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır, yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur (deşikler yok) ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve deşiklerin konsantrasyonu artar. Saf yarıiletkenin bant diyagramında serbest elektron ve deşiklerin sayısının ısısal yöntemle oluşturulması, elektronların valans bandından iletim bandına geçişlerle ve deşiklerin valans bandında oluşması ile şematik olarak gösterilebilir (Şekil 3.2.b).



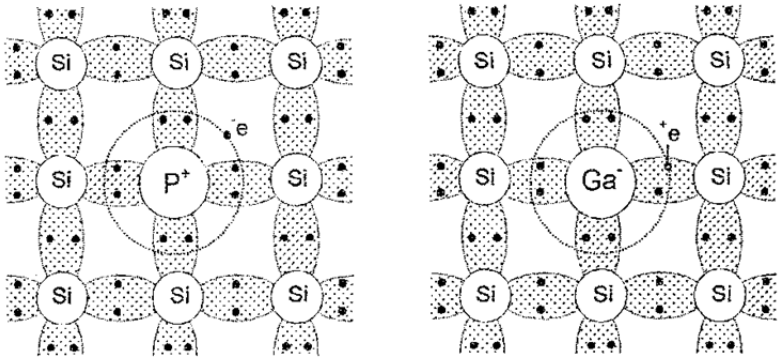
a) b)

Şekil 3.4. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: (a) T = 0, b) T > 0 (Caferov, 1998)

3.2.2. Katkılı Yarıiletkenler

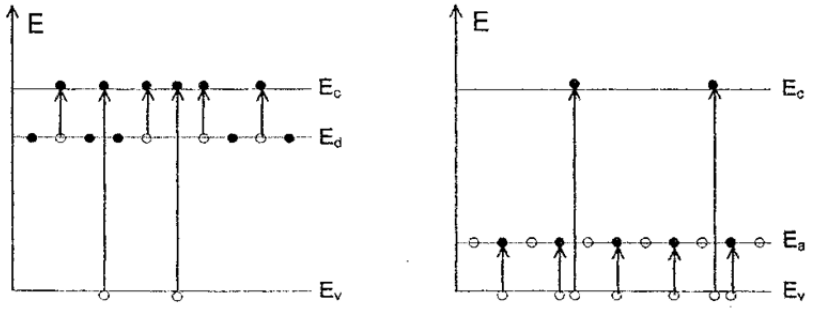
Yarıiletkenlerin çoğunluğunda oda sıcaklığında iletkenlik katkı atomlarının etkisiyle değişir. İletkenliği katkılarla belirlenen yarıiletkenlere katkılı yarıiletken denir. Yüksek sıcaklıklarda katkıyla belirlenen iletkenlik saf iletkenliğe geçebilir.

Silisyum yarıiletkeninde katkılı iletkenliğin meydana gelme mekanizmasını göz önüne alalım. Silisyum örgüsünün bir düğümüne beşinci grup atomu olan fosforun P yerleştiğini kabul edelim. Elektronların fosfor atomunun kabuklarında dağılımı $_{15}P$ ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$) şeklindedir ve dış (valans) kabuğunda beş elektron ($3s^2\ 3p^3$) durumunda yerleşmektedir. Fosfor atomu silisyum örgüsünün bir düğümünü işgal ettiğinde, fosforun dört valans elektronu komşu dört silisyum atomlarıyla kovalent bağlar oluşturmaktadır (Şekil 3.5.a). Fosforun beşinci elektronunun kovalent bağ kurmaya imkânı yoktur. Çünkü komşu silisyum atomlarının tüm elektronları bağlara yerleşmektedir. Bu nedenle beşinci elektron fosfora zayıf bağlıdır, zira bu elektron komşu pozitif yüklü silisyum iyonlarının etkisi altındadır. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron fosfor atomunun etrafında bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron fosforun etkisinden ayrılabilir ve sonra kristalde serbest hareket edebilir.



(a) (b)

Şekil 3.5. Silisyumdaki (a) donör ve (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik görünümü (Caferov, 1998)



(a) (b)

Şekil 3.6. (a) Donör ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları (Caferov, 1998)

Fosforun iyonlaşma süreci nedeniyle, fosfor atomu pozitif yüklü iyona çevrilir. Yarıiletkende elektron veren katkı atomuna verici veya donör denir. İletkenliği donör katkısıyla karakterize olunan yarıiletkene elektron veya n-tipi yarıiletken denir. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar ve azınlık yük taşıyıcıları deşiklerdir.

Donör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde izin verilmiş enerji düzeyinin oluşmasına yol açar (Şekil 3.6.a). Bu enerji düzeyi iletim bandının dibinden biraz aşağıda yerleşmektedir. Zira donör tipli fosfor atomunun iyonlaşma enerjisi (ΔE_d) yarıiletkenin ana silisyum atomları arası kovalent bağların kopma enerjisinden (E_g) çok küçüktür.

Şimdi periyodik cetvelin üçüncü grubunda bulunan galyum (Ga) atomunun silisyumdaki değişikliklerini göz önüne alalım. Galyum atom kabuklarında elektronların dağılımı $_{31}$Ga ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$) şeklindedir ve valans kabuğunda üç elektron ($4s^2 4p^1$) durumlarında yerleşmektedir. Dört değerlikli silisyum yarıiletkene üç değerlikli galyum atomu girdiğinde, komşu silisyum atomlarının birinin bağı dolmamaktadır (Şekil 3.6.b). Galyum atomunun dolmamış bağına komşu silisyum atomundan bir elektron geçebilir. Bunun sonucunda, negatif yüklü galyum iyonu oluşur ve silisyum bağlarıyla hareket eden serbest deşik meydana gelir.

Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına alıcı veya akseptör denir ve iletkenliği akseptör tipli katkıyla belirlenen yarıiletken, deşik veya *p*-tipi yarıiletken olarak tanımlanır. *p*-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları deşiklerdir ve azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır. Akseptör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde (valans bandının tavanının üstünde) enerji düzeyi (E_a) oluşturur (Şekil 3.6.b). Akseptör atomlarının iyonlaşma süreci Şekil 3.6.b' de küçük oklarla gösterilmektedir. İyonlaşma soncunda valans bandında serbest deşikler oluşur (Caferov, 1998).

3.3. Kristaller

Atomların dizilme şekillerine bağlı olarak, malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların diziliş şekilleri amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta incelenir.

Atomlar düzensiz bir şekilde dizilmişlerse böyle bir yapıya amorf yapı (düzensiz yapı) adı verilir. Gazlar, sıvılar ve katı maddelerden cam, amorf yapılı maddelerdir. Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunuyorsa bu tür yapılara da moleküler yapı denir. Moleküler yapılı malzemelerde, molekül içerisinde düzenli bir diziliş söz konusu iken moleküller arası rastgele bir dizilişe sahiptir. Su (H_2O), karbondioksit (CO_2), O_2, N_2 ve birçok polimer malzemeler moleküler yapıya sahiptirler. Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu meydana gelen yapıya kristal yapı veya kristal kafesi denir. Bütün metaller, çoğu seramik malzemeler ve bazı polimerler kristal yapıya sahiptirler (Uzun ve ark., 2003).

3.3.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

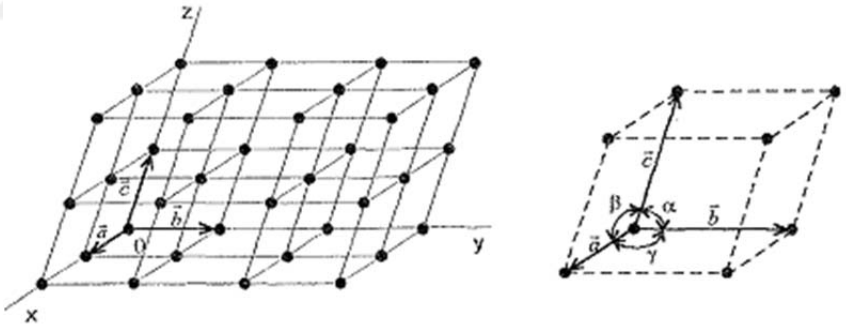
Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese

örgü denir. Örgüde alınan bir noktadan çıkan üç boyutta $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ vektörlerinin kristal içerisinde belirlediği hacme birim örgü hücresi denir (Kırmızıgül, 2008).

Kristalin düzenli iç yapısı, kristal örgüsü adı ile tanımlanır. Kristal örgüsü uzaysal ağ gibi gösterilir ve bu ağın düğümlerinde atomlar veya iyonlar yerleşmektedirler ve

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \tag{3.4}$$

vektörü ile belirlenir. Burada $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ temel yer değiştirme vektörleridir ve onların modülleri yer değiştirme periyotlarıdır. Burada *m*, *n*, *p* tam sayılardır. Herhangi bir düğümdeki atomun paralel yer değiştirme yöntemiyle oluşan örgüye yer değiştirme örgüsü veya Bravais örgüsü denir. $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ vektörlerinden kurulan en küçük paralel kenar prizma, kristal örgüsünün birim hücresi olarak tanımlanır (Şekil 3.7).



(a) (b)

Şekil 3.7. (a) Basit örgü ve (b) onun birim hücresi (Caferov, 1998)

Birim hücreyi karakterize etmek için altı parametre gereklidir: hücrenin üç kenarının uzunluğu *a*, *b*, *c* ve onların arasındaki açılar *α*, *β*, *γ* (Şekil 3.7). $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ 'nin değerleri örgü parametreleri olarak tanımlanır. Örgüyü oluşturan tüm birim hücrelerin hacmi ve biçimi aynıdır.

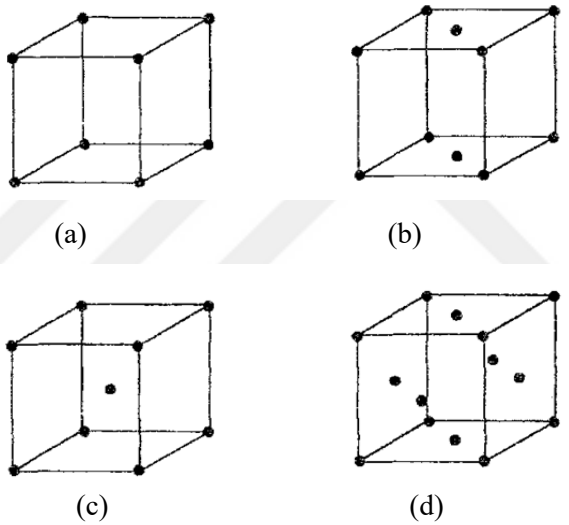
Biçimlerine göre, birim hücreleri yedi tipe veya simetri sistemine ayrılırlar: Kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal (veya rombohedral), rombik (veya ortorombik), monoklinik ve triklinik.

Çizelge 3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri (Aydoğan, 2011)

Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açılar	Bravais Örgüsü
Kübik	Birbirine dik ve eşit olan üç eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I)
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F) Taban merkezli (C)
Monoklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen ve eksenlerden ikisi birbirine dik değil $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen arasındaki açılar farklı ve hiçbiri birbirine dik değil $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Basit (P)
Rombohedral (Trigonal)	Aralarındaki açılar birbirine eşit, üç eşit eksen $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Basit (P)
Hegzagonal	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen, üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90° \quad \gamma = 120°$	Basit (P)

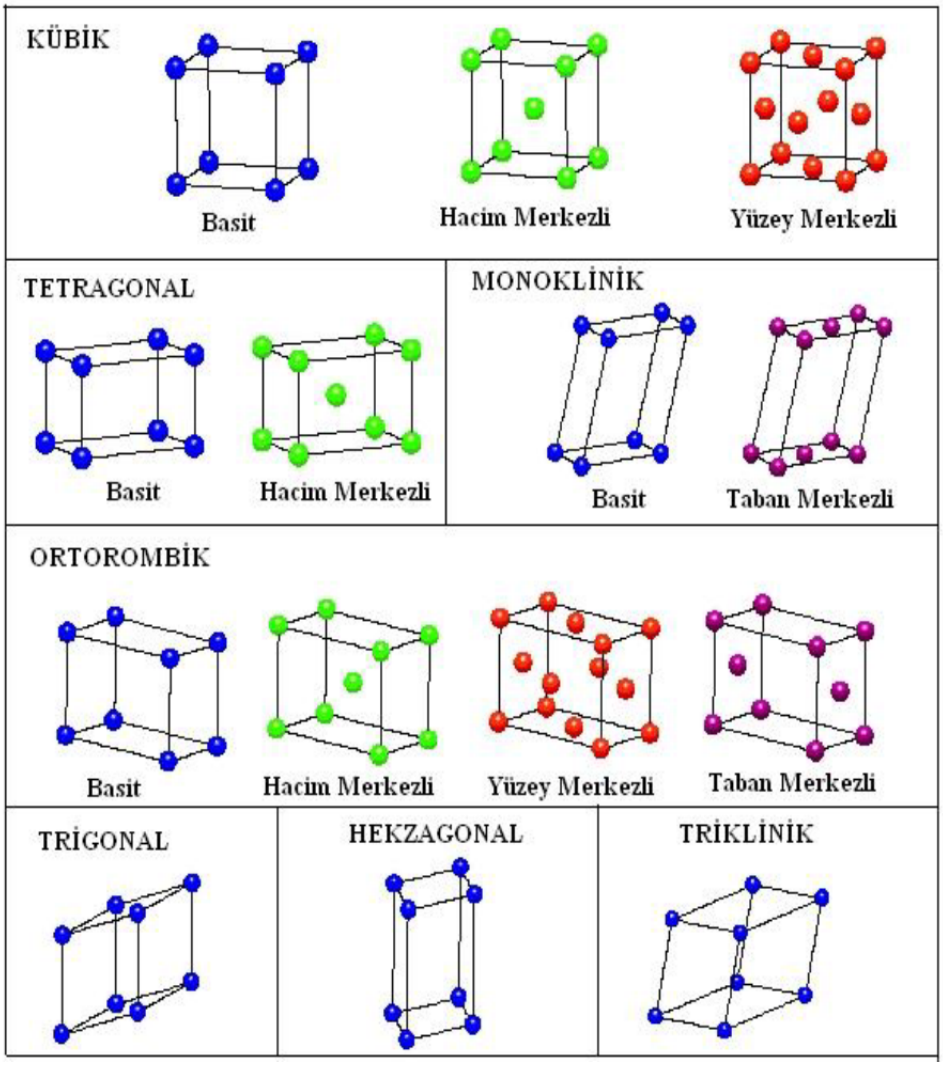
Birim hücredeki düğümlerin (veya atomların) sayısına göre örgüler basit ve bileşik olabilir. Basit örgüde birim hücrede bir atom bulunur. Bileşik hücrede ise birden fazla atom bulunabilir. Basit örgüde atomlar sadece birim hücrenin düğümlerinde yerleşebilir (Şekil 3.8.a).

Bileşik örgülerde ise, birim hücrenin düğümlerinden başka, atomlar taban yüzeyinin merkezinde (taban merkezli örgü), uzay köşegenlerinin kesişmesinde (hacim merkezli örgü) ve tüm yüzeylerin merkezinde (yüzey merkezli örgü) yerleşebilir (Şekil 3.8.b, c, d). Böylece, taban merkezli, hacim merkezli ve yüzey merkezli örgünün birim hücresinde sırasıyla iki, iki ve dört atom yerleşebilir.



Şekil 3.8. (a) Basit, (b) taban merkezli, (c) hacim merkezli ve (d) yüzey merkezli örgüler (Caferov, 1998)

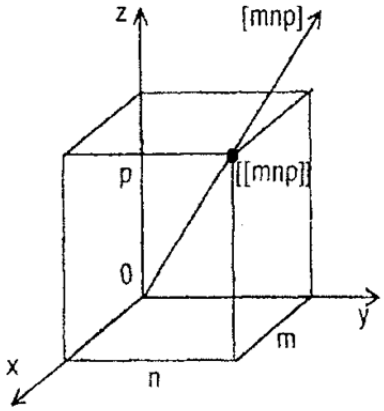
Katıların kristal örgüsünün yapısı, yani *a, b, c* örgü parametrelerinin ve α, β, γ açılarının belirlenmesi, X-ışınları, elektron ışınları ve nötron ışınları kırınımı yöntemleriyle araştırılmaktadır (Caferov, 1998).



Şekil 3.9. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi (Koç, 2010)

3.3.2. Miller İndisleri

Kristal örgüdeki düğümleri, düzlemleri ve doğrultuları işaretleme yöntemlerini göz önüne alalım. Basit örgüdeki herhangi bir düğümün yeri üç koordinatla (x,y,z) belirlenir.



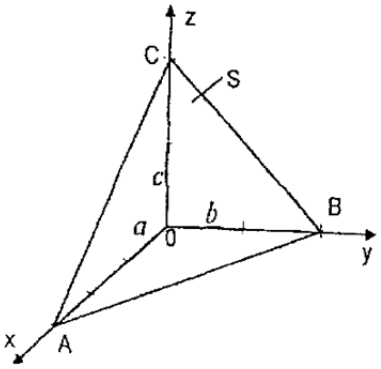
Şekil 3.10. Düğümlerin indisleri (Caferov, 1998)

$$x = ma\ ,\ y = nb\ ,\ z = pc \tag{3.5}$$

Burada a, b, c örgü parametreleridir ve m, n, p tam sayılardır. Örgü parametrelerini birim uzunlukta kabul ettiğimizde m, n, p düğüm koordinatları olmaktadır. Bu sayılar düğüm indisleri olarak tanımlanır ve şöyle işaretlenir: [[mnp]].

Kristal doğrultusu, koordinat merkezinden ilk geçen doğru çizgi ile ifade edilmektedir. Bu doğrunun yönü, onun birinci geçtiği düğümün indisleri ile belirlenir. Bu nedenle böyle indisleri aynı zamanda doğrultunun da indisleridir ve [mnp] olarak işaretlenmektedir (Şekil 3.10).

Düzlemlerin kristaldeki yeri, miller indisleri ile belirlenir, xyz koordinat sistemini göz önüne alalım (Şekil 3.11). Bu koordinat sisteminin merkezi örgüsünün herhangi bir düğümünde yerleşmektedir ve x,y,z eksenleri birim hücrenin *a*, *b*, *c* kenarları ile üst üste gelir. Bundan başka, x, y, z eksenlerinin ölçekleri *a*, *b*, *c* örgü parametrelerine karşılıklardır. Herhangi bir düzlemin uzaydaki yeri üç nokta ile belirlenebilir. Düzlemin koordinat eksenleriyle kesişme noktası böyle koordinatlar olabilir.



Şekil 3.11. S düzleminin xyz koordinat sisteminde gösterimi (Caferov, 1998)

Şekil 3.11' de gösterilen ABC (S) düzlemiyle x, y, z eksenlerinde kesilen parçalar $m = \frac{OA}{a}$, $n = \frac{OB}{b}$, $p = \frac{OC}{c}$ ' dır. Bu durumda düzlem denklemi

$$\frac{x}{m} + \frac{y}{n} + \frac{z}{p} = 1 \qquad (3.6)$$

olarak yazılabilir. Bu denklemin tüm terimleri ortak paydaya (bölene) (D) getirilirse ve sonra payda atılırsa, (3.6) eşitliği aşağıdaki şekli alır:

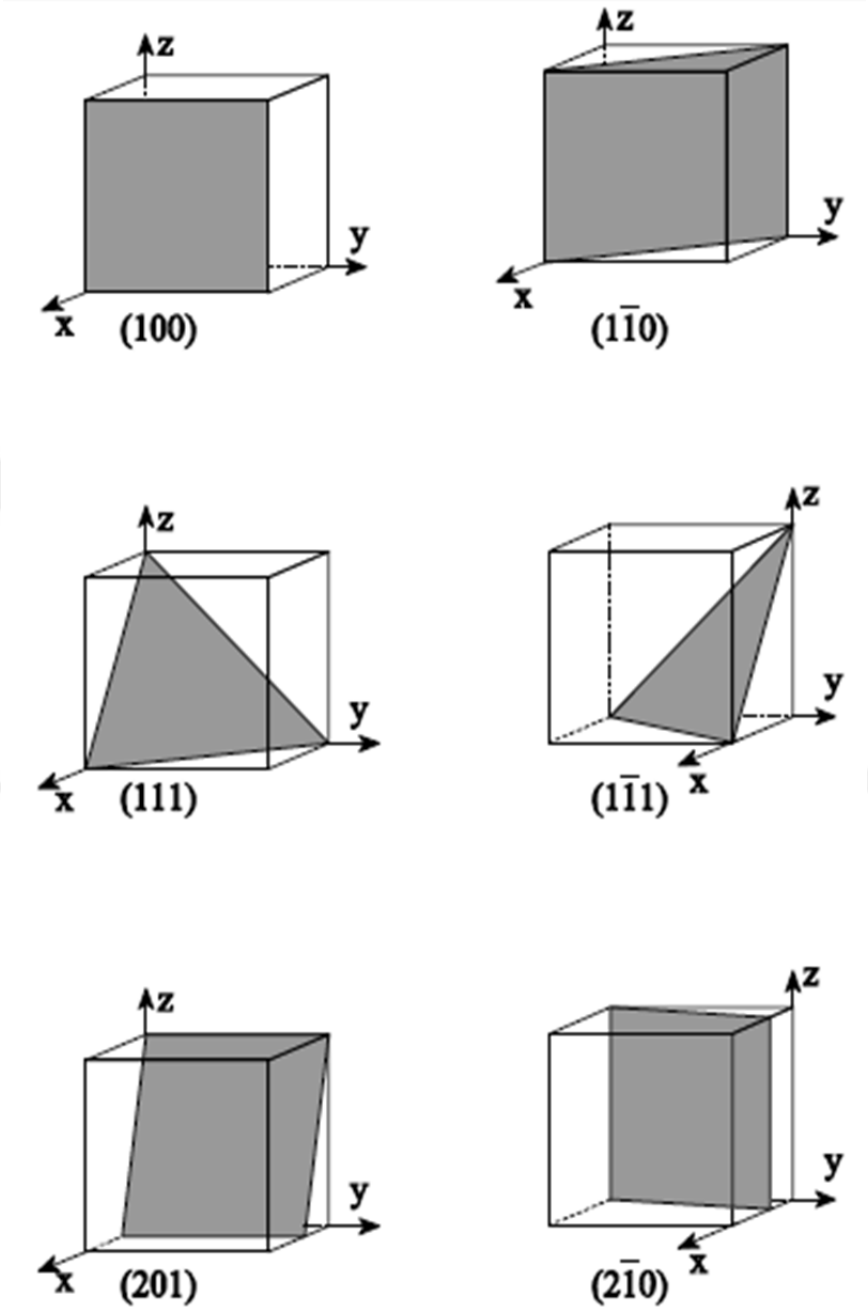
$$hx+ky + lz = D \qquad (3.7)$$

Burada h, k, l tam sayılardır ve miller indisleri olarak tanımlanır. Bu indislerle belirlenen düzlem (*hkl*) olarak işaretlenir. Şekil 3.11' de gösterilen (S) düzlemi x, y, z eksenlerinde m=3, n=2, p=2 boyutlu parçaları kesmektedir. (3.6) eşitliğini kullanarak S düzlemi için x/3+y/2+z/2=1 buluruz. Bu denklemin terimlerini ortak paydaya getirirsek, 2x+3y+3z = 6 olur, yani *h*=2, *k*=3, *l*=3. Böylece Şekil 3.11'de gösterilen S düzleminin indisleri (233) olur.

Kristal düzlemlerinin miller indislerini bulmak için aşağıdaki kural uygulanmaktadır; düzlemle x,y,z eksenlerinin kesişen parçalarının ters değerleri (l/m:1/n:l/p), ortak paydaya getirildikten sonra ve payda atıldıktan sonra, kalan üç değer miller indisleri olarak kabul edilmektedir.

l/m:1/n:l/p = 1/3:1/2:1/2=2/6:3/6:3/6=2:3:3

Böylece S düzleminin miller indisleri *h*=2, *k*=3, *l*=3 değerleri ile ifade edilir. Miller indisleri parantez içinde gösterilmektedir (233). Birbirine paralel olan düzlemler [örnek (233), (466), (699) vb.] aynı miller indisleriyle (233) şeklinde işaretlenirler. Böylece, miller indisleri tek bir düzlemi değil, birbirine paralel olan düzlemleri gösterir. Bu kristalografik eşdeğerli düzlemler (düzlemler takımı) [*hkl*] olarak işaretlenmektedir. Eğer düzlemle eksende kesişen parçanın değeri negatifse, buna karşılık gelen miller indislerinin de işareti negatiftir. Negatif işareti indisin önünde değil, üstünde bulunmalıdır. Örneğin, *h*= –1, *k*=2, *l*=0 için, düzlemin miller indisleri ($\bar{1}$20) ile gösterilmektedir. Genellikle, düzlemler arası mesafe (veya düzlem mesafesi) d, düzlem takımının indisleri ve örgü parametreleri ile belirlenir.



Şekil 3.12. Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerinin gösterimi (Güneri, 2009)

Herhangi bir (*hkl*) düzlem takımı içinde, komşu iki düzlem arasındaki mesafe (*d*) ve birim hücrelerin hacmi V aşağıdaki denklemlerden belirlenebilir:

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

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

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

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

Monoklinik $$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$$

Trigonal $$\frac{1}{d^2} = \frac{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)\sin^2\alpha + 2\left(hk + kl + hl\right)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2\left(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha\right)}$$

Triklinik $$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2}(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Burada V birim hücrenin hacmi, $S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha$, $S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta$, $S_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$, $S_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)$, $S_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$, $S_{13} = ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$ 'dır.

Kübik $$V = a^3$$

Tetragonal $$V = a^2c$$

Hegzagonal $$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c$$

Ortorombik $V = abc$

Monoklinik $V = abc\sin\beta$

Trigonal $V = a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$

Triklinik $V = abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

Kristalin birçok özellikleri kristalografik doğrultulara bağlı olarak değişmektedir. Doğrultuları belirlemek için miller indisleri kullanılmaktadır. Kristal doğrultuları karşılıklı indisli düzlemlere diktirler. Kristal örgüsünde herhangi bir doğrultuya paralel olarak, sonsuz sayıda doğrultu vardır. Bu tür fiziksel eşdeğer doğrultular [*hkl*] işaretiyle gösterilmektedir. Doğrultu vektörü [*hkl*], karşılıklı (*hkl*) düzlemine diktir.

İki [$h_1k_1l_1$] ve [$h_2k_2l_2$] doğrultuları veya ($h_1k_1l_1$) ve ($h_2k_2l_2$) düzlemleri arasındaki φ açısı kübik kristal için

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}} \tag{3.8}$$

olarak bulunur (Caferov, 1998).

3.4. X-Işınları ve Özellikleri

Kristal katıların yapısı hakkında bilgi edinebilmek için, numune mikroskobik ve makroskobik olarak incelenmelidir. Görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyük olduğundan kristalin yapısını inceleme çalışmalarında görünür ışık kullanılmaz. Bunun yerine, numunenin kristal yapısını incelemek için, dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan X-ışını, nötron ve elektronlar kullanılır. Fakat bunların içinde en fazla kullanılanı X-ışınlarıdır (Demir, 2010).

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895' te keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg' da fizik profesörü olan W.C. Röntgen (1845-1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken raslantı sonucu; baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığında ışıldamaya başladığını fark etti. Katot ışını tüpünde elektronlar vakumda, bir elektrik alanı ile hızlandırılırlar. Bu elektronların tüpün cam ucuna vurmaları, tuzun parlamasına yol açan girici X-ışınlarını oluşturmuştu. Bu ışığın tabiatı tam olarak bilinmediği için X-ışını adı verilen bu ışınlar, günümüzde de Röntgen'in adına ithafen aynen kullanılmaktadır.

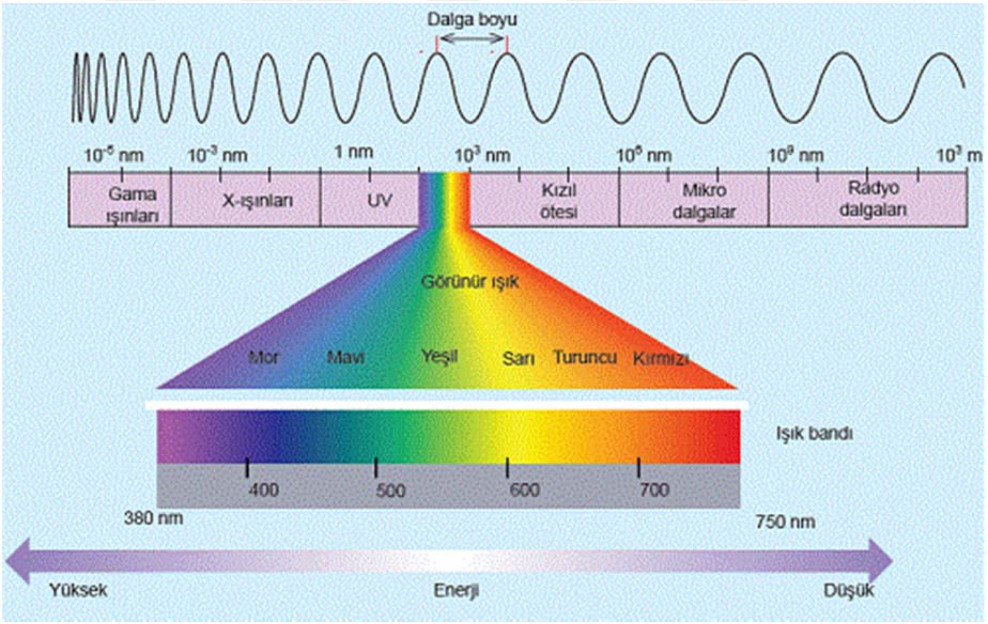
X-ışınlarının doğru çizgiler üzerinde yol aldıkları, elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmedikleri, saydam olmayan malzemeden kolaylıkla geçtikleri, fosfor gibi ışıldayan maddelerin ışıldamasına neden oldukları ve fotoğraf filmlerinde iz bıraktıkları bulundu. Başlangıçtaki elektronlar ne kadar hızlıysa, oluşan X-ışınları da o kadar girici ve X-ışını hüzmesinin şiddeti de o kadar fazla oluyordu.

Saydam olmayan cisimlerin iç yapısını tetkik etmek isteyen fizikçiler ve mühendisler tarafından X-ışınları kullanılmaya başlandı. Cismin bir tarafına bir X-ışını kaynağı ve diğer tarafına da fotoğraf filmi koyarak, cismin daha az yoğun kısımları daha yoğun kısımlarına nazaran daha çok X-ışınları geçmesine müsaade ettiğinden bir gölge fotoğraf veya radyoğraf elde edilebildi. Bu sayede kırılan bir kemikteki kırık veya metal dökümündeki çatlağın yeri tespit edilebildi.

1912'ye kadar X-ışınlarının gerçek tabiatı belirlenmiş değildi. 1912'de X-ışınlarının dalga boylarını ölçmek için bir metot geliştirildi. Bu amaç için bir difraksiyon deneyinin ideal olacağı düşünülüyordu; ancak difraksiyon ağının gelen X-ışını demetini difraksiyona uğratabilmesi için dalga boyu ile difraksiyon ağındaki çizgiler arası mesafenin mukayese edilebilir mertebede olması gerekir ve X-ışınlarının gerektirdiği darlıkta aralıklarla bir difraksiyon ağını yapmak o tarihte mümkün değildi. Bu zorluğu aşmak için Max Von Laue, X-ışınları için öngörülen

dalga boylarının kristallerdeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini gördü ve örgüleri üç boyutlu difraksiyon ağı gibi davranacak olan kristallerin X-ışınlarını difraksiyona uğratmak için kullanılmalarını önerdi. Ertesi yıl yapılan deneylerde, X-ışınlarının 0.0013 ile 0.048 nm arasında dalga boylarına sahip olduğu bulundu. Bunlar görünür ışığın dalga boylarının 10^{-4} 'ü kadar olduğundan X-ışını fotonları görünür ışıktan 10^{4} kat kadar daha enerjiktir.

Dalga boyları 0.01 ile 10 nm civarına kadar olan elektromanyetik ışınımlar, X-ışınları kategorisine girer. Bu kategorinin sınırları keskin değildir: Kısa dalga boyu ucu gama ışınlarıyla, uzun dalga boyu ucu ise morötesi ışıkla karışır (Özyetiş, 2005).

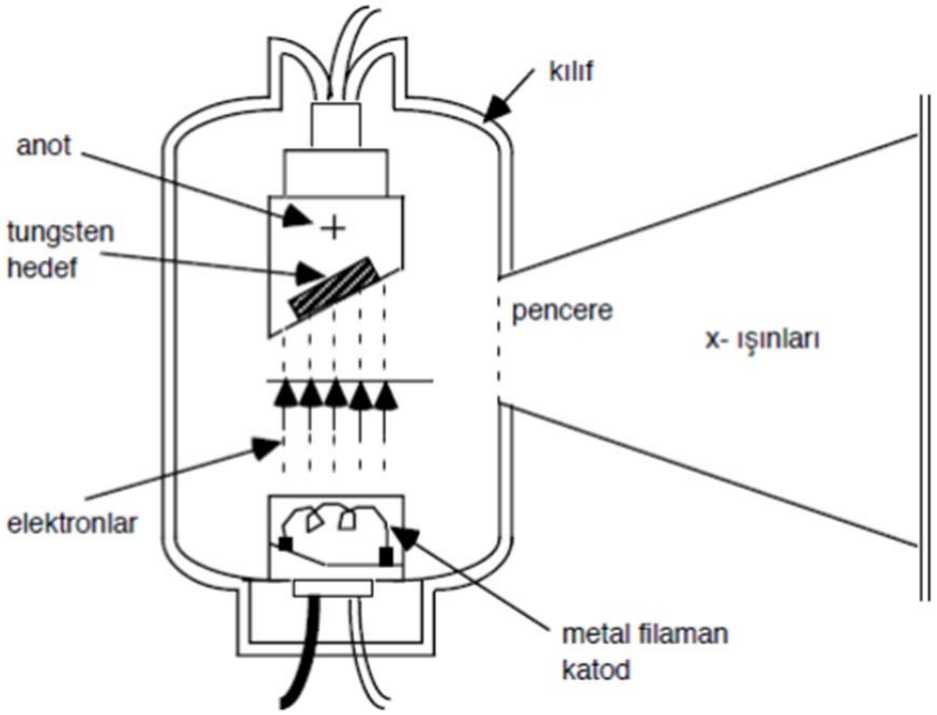


Şekil 3.13. X-ışınları elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) ışınlar arasında kalır (Arslan, 2010)

3.4.1. X-Işınının Tüpü ve X-Işınlarının Oluşumu

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot),

diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak foton yayınlanmasına neden olurlar. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır.



Şekil 3.14. X-ışını tüpü (Demir, 2010)

Yüksek hıza sahip bir elektron tungsten hedefe çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir.

Elektronun durdurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı X-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür.

Vakum lambasındaki (X-ışını tüpündeki) hedefin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilen X-ışınlarının maddenin içine işleyebilme gücüne "sertlik" denir. Bu ışınların sertliği başlıca iki şeye bağlıdır. Bunlardan birincisi, tüpteki havanın ya da gazın ne derece boşalmış olduğudur. Tüpteki kalan gaz moleküllerinin sayısı ne kadar az ise, bu moleküllerle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısı da o kadar az olur. İkinci etken tüpe uygulanan gerilim şiddeti, yani elektrik basıncıdır. Gerilim ne kadar yüksekse, hedefe çarpan elektron akımının darbe etkisi de o ölçüde büyük olur.

Katottan çıkan ve 1 milyon volta kadar ulaşabilen yüksek bir gerilimle hızlandırılan elektronlar tungstenden yapılmış ağır bir çubuğa çarptırılır. Tungsten, yüksek sıcaklıklarda erimeden dayanabilir. Tungsten çubuğun filamana yakın olan ucu belirli bir eğimle kesilmiştir; bu uca hedef denir. Hedeften X-ışınları yayılır, ama lamba belirli bir açıklık dışında kalın bir kurşun katmanıyla sıvanmış olduğundan X-ışınları yalnızca bu açıklıktan dışarı çıkar, bu yüzden de bir demet halinde yol alır (Demir, 2010).

X-ışını kırınımı ile filmlerin kalınlık, kimyasal bileşim, amorfluk, tek kristal ya da polikristal durum, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, tane boyutu ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir.

Bir malzeme için yapılan basit kimyasal analiz ancak malzeme içerisinde var olan elementlerin hangileri olduğu hakkında bilgi verebilir. Halbuki X-ışını kırınımı ile malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda bulundukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir.

Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım spektrum ve JCPDS (Joint

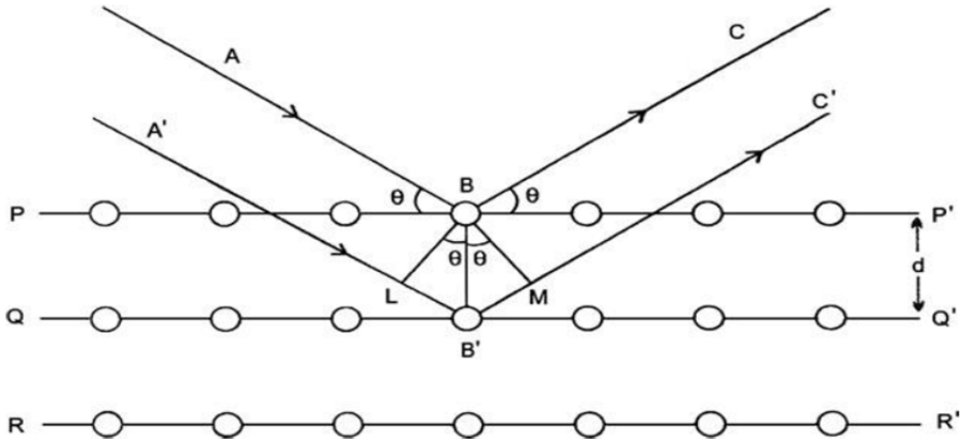
Committee on Powder Diffraction Standarts) kartları kullanılarak tayin edilebilir. XRD ile kimyasal analizde kullanılacak bilinmeyen malzeme zarar görmez ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Bir cismin toz deseni o cismin karakteristik bir özelliğidir.

Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yari pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir.

Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir (Demirci, 2006).

3.4.2. Bragg Yasası

Bragg X-ışını dalgalarının kristal düzlemlerinden yansıtıldığını kabul ederek, kristallerden kırılan X-ışını kırınımı için yasayı belirledi ve bunu yansıyan ışınların girişimi için optik yasalara uyguladı.



Şekil 3.15. X-ışınlarının atomlar arası düzlemde kırılması. PP′, QQ′ ve RR′ bir kristalde birbirini takip eden birbirinden d kadar uzakta paralel atom düzlemlerini göstermektedir (Tombak, 2012).

λ dalga boyuna sahip olan PP′ düzlemine gelen bir AB X-ışını θ açısıyla gelmektedir. Bu ışın B' den yansıyarak BC doğrultusunda yansıyor. Yine bir başka paralel A′B′ doğrultusunda gelip yan düzlemde B′C′ doğrultusunda yansımaktadır. BL ve BM' yi B' den normal olarak düşünürsek (B′L+B′M) yol farkı $2d\sin\theta$ eşittir.

Bu paralel ışınlar yapıcı girişim yaparlarsa

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{3.9}$$

olmalıdır. n bir tam sayıdır. Işınların θ açısıyla kırınıma uğraması Bragg Yasası olarak ifade edilir ve θ Bragg açısı olarak bilinir. Kırınımın gerçekleşebilmesi için d uzaklığı $\lambda/2$' den daha küçük olmalıdır (Tombak, 2012).

3.4.3. X-Işınları Kırınım Yöntemleri

Bragg yasası, kırınımın olabilmesi için λ ve θ' nın uyumlu olmasını gerektirmektedir. Verilen herhangi bir üç boyutlu kristale rastgele bir açıyla çarpan λ dalga boylu tek renkli X-ışınları genellikle yansıtılamayacak dolayısıyla bir

kırınım deseni oluşamayacaktır. Kırınımın oluşması için bir rastlantı gerekir ve bu rastlantıyı sağlamak için de ya dalga boyu ya da açının taranması gerekmektedir. λ ve θ' nın değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır (Ulutaş, 2009).

Çizelge 3.3. Difraksiyon metotları (Yavuz, 2012)

Metot	λ	θ
Laue Metodu	Değişken	Sabit
Döner Kristal Metodu	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz Metodu	Sabit	Değişken

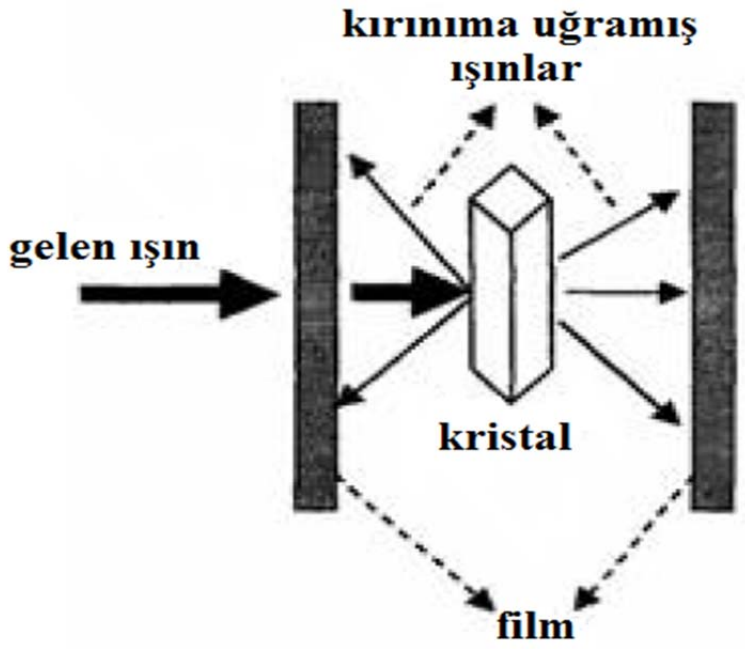


Şekil 3.16. XRD cihazı

CuS ince filmlerin XRD analizlerini Şekil 3.16' da gösterilen Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan X-ışın kaynağı $CuK_{\alpha 1}$, dalga boyu 1,5405 Å olan Rigaku Mini Flex II cihazı ile gerçekleştirdik.

3.4.3.1. Laue Yöntemi

Laue yönteminde, sürekli dalga boylu X-ışını ya da nötron ışınımı demetinde tekli kristal hareketsiz durur. Bu kristal Bragg yasasını sağlayan d düzlemler arası aralık ve θ gelme açısı olan düzlemler için λ' nın kesikli değerlerini seçer ve saçılmaya uğratır. Geniş dalga boyu aralığında 0,2 Å kadar X-ışını verecek şekilde bir kaynak kullanılır (Şendil, 2010).

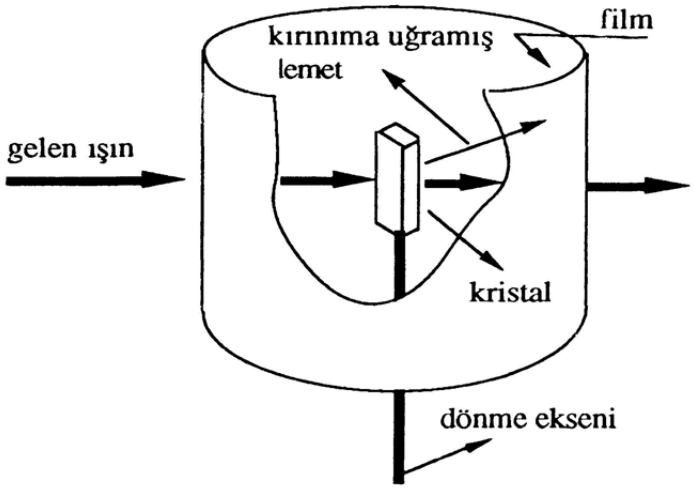


Şekil 3.17. Laue yöntemi için deneysel düzenek (Şendil, 2010)

3.4.3.2. Döner Kristal Yöntemi

Tek kristal, tek renkli X-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme ekseni ile aynı

eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalga boylu) hale getirilir. Yine, kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir.



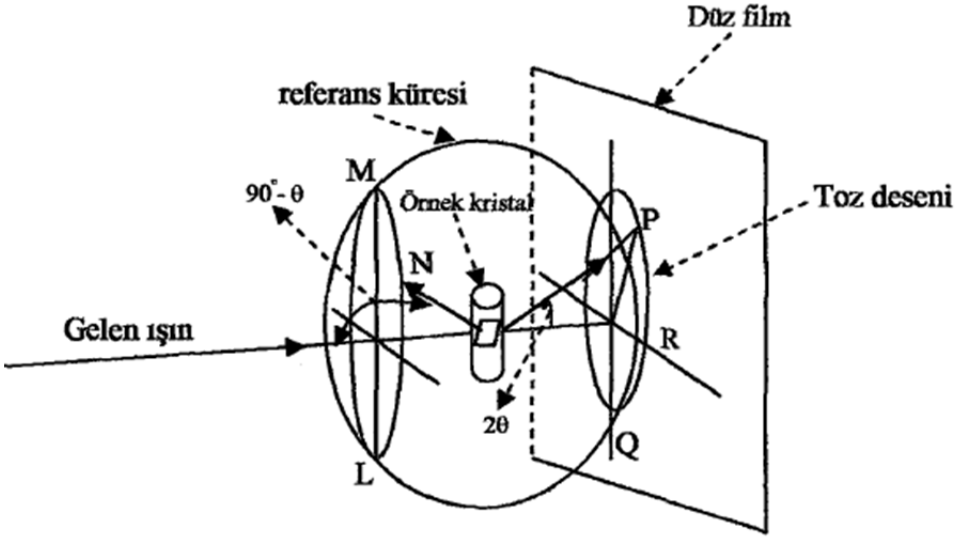
Şekil 3.18. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 1993)

Kristal, ekseni etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Dikici, 1993).

3.4.3.3. Toz Yöntemi

Bu yöntemde, toz haline getirilmiş örnek kullanılır**.** Toz örnek**,** merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir.

Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ' nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Durlu, 1992).



Şekil 3.19. Toz deseninin ortaya çıkışı (Şendil, 2010)

3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

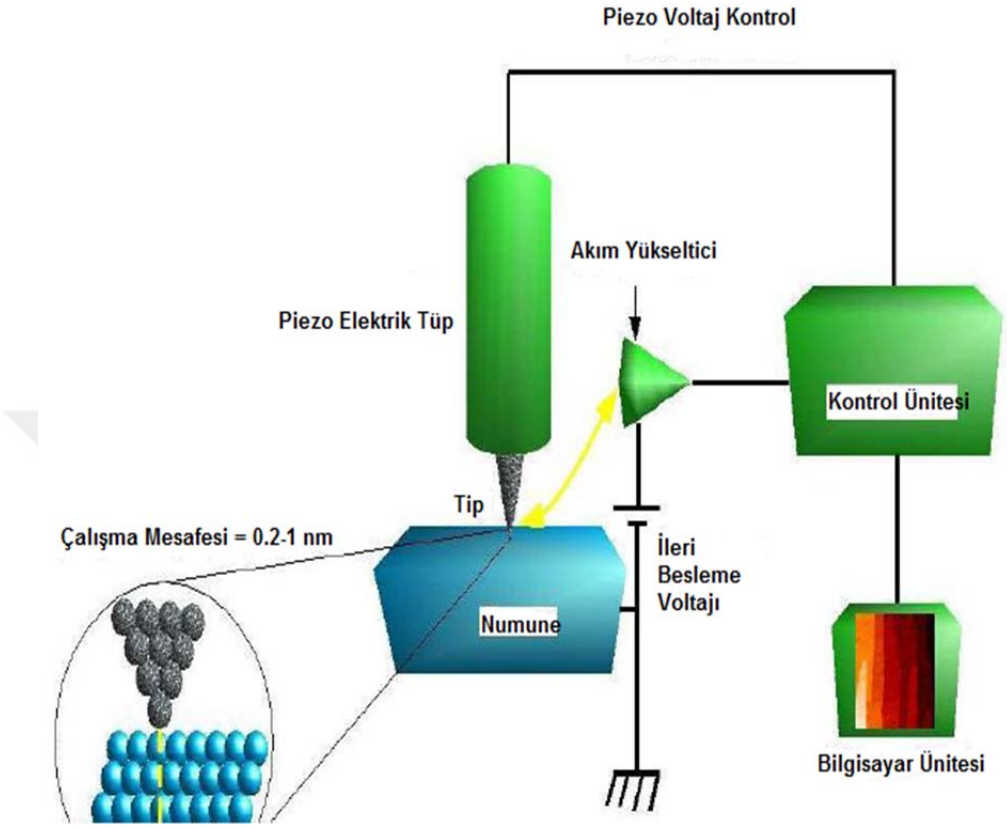
Atomik kuvvet mikroskobu malzeme yüzeyindeki atomların bu yüzey üzerinde hareket ettirilen nano boyutta bir iğne üzerine uyguladıkları kuvveti algılayarak yüzeyin bir görüntüsünü elde eden sistemdir. AFM cihazı sayesinde yüzeylerin pürüzlülüğünü belirlemekle birlikte, sıvı ya da katı yüzeylerin nano mertebesinde iki veya üç boyutta yüzey topoğrafisini ve moleküller arası kuvvetleri angström mertebesinden 100 mikrona kadar ölçmek mümkündür. Ayrıca AFM cihazı ile malzemelerin yüzeyinin manyetik haritası çıkartılabilir.

AFM' nin en önemli özelliği, alışılmış elektron mikroskopisi tekniklerinde kaçınılmaz olan, özel örnek hazırlanması, vakum v.b. şartlara ihtiyaç duyulmadan, incelenen örnek yüzeyinin moleküler veya atomik seviyede üç boyutlu görüntüsünü verebilmesidir.

AFM görüntüleme metotları arasında en yaygın uygulama alanına sahiptir ve hızla gelişmekte olan nano teknolojiler için vazgeçilmezdir. Elektronik, telekomünikasyon, fizik, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay-havacılık ve enerji gibi endüstrilerde kullanılmaktadır.

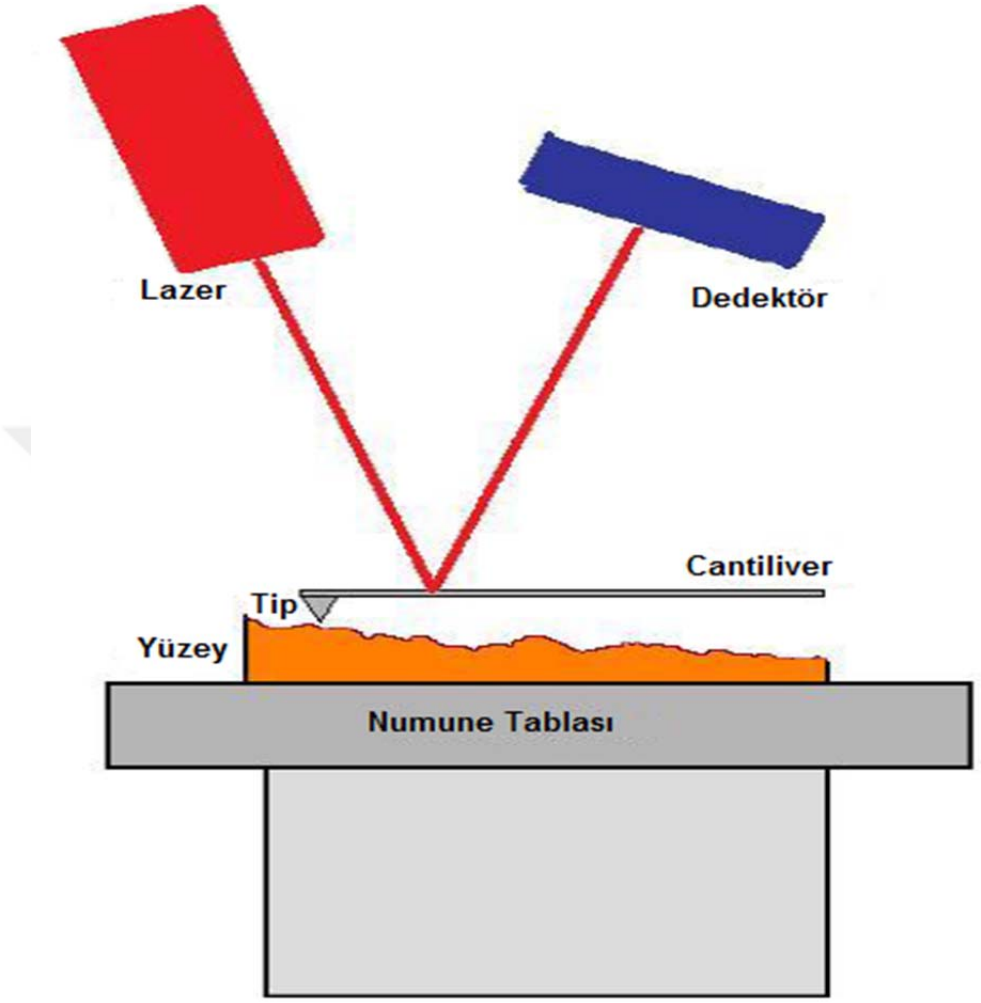
AFM' ler düşük sıcaklıklarda ya da boşlukta çalıştırılabilirler. DNA ve proteinler gibi biyolojik yapıların görüntülenmesinde kullanılmış ve hatta bazı kimyasal süreçleri, oluşum sırasında görüntülenmiştir.

AFM cihazının çalışma prensibi, çok hassas bir iğnenin (tip) yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nano Newton hassasiyetiyle ölçmesine dayanır. Ölçülen yüzeyin özelliklerini büyük bir doğrulukla tespit edebilmek için, ucun uzaysal pozisyonunu ayarlamaya yarayan piezoelektrik güç vericileri kullanılır. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığıyla derlenerek ya numunenin görüntüsü elde edilir ya da iğne ve numune arası etkileşimler ölçülür. Şekil 3.20' de AFM cihazının çalışma prensibinin şematik bir gösterimi mevcuttur.



Şekil 3.20. AFM'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Özkan, 2010)

AFM sisteminin iğne sensörünün çalışma şekli ise şekil 3.21' de gösterilmiştir. Burada nano boyutta iğne cantiliver denen cetvel şeklinde çok küçük (mikron boyutunda) bir çubuğun ucuna bağlıdır. İğne numuneye 0.2-1 nm kadar yaklaşarak yüzey üzerindeki atomların üzerine uyguladıkları kuvvetle aşağı ya da yukarı doğru hareket eder. Böylece bağlı olduğu cantiliver de aşağı ya da yukarı esner. Bu esneme cantiliver üzerine düşürülen bir lazer ışığının dedektör yardımıyla algılanması sonucu incelenen yüzeyin haritası çıkarılmış olur (Özkan, 2010).



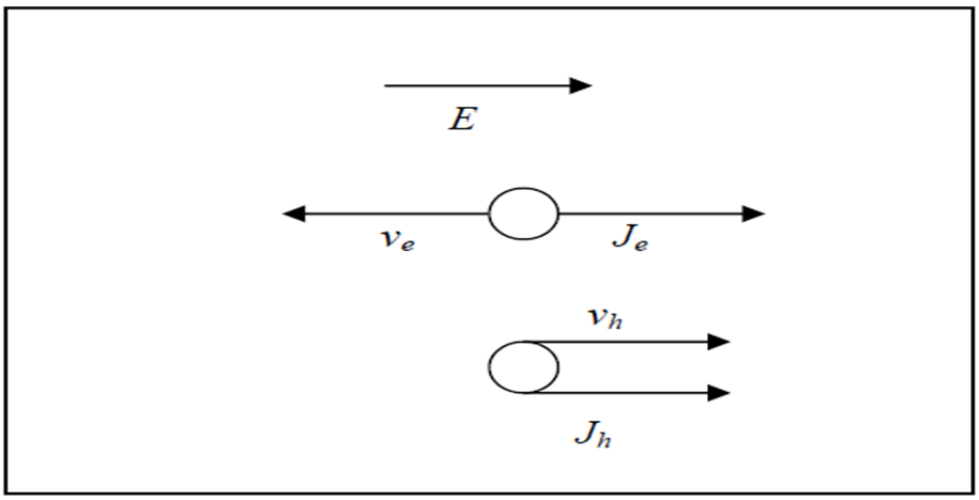
Şekil 3.21. AFM cihazının basit bir şeması (Özkan, 2010)

3.6. Elektriksel İletkenlik

Isıl dengede, içinde hareketli bir miktar yük taşıyıcıları içeren yarıiletkenler, yalıtkan olabilirler. Birçok saf ve mükemmel yarıiletkenlerin kristalleri mutlak sıfır sıcaklıkta yalıtkandır. Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri genellikle ısıl uyarmalar, kirlilikler, örgü kusurları veya yapıyı oluşturan kimyasal bileşiklerin sapması ile şekillenir. Pratikte yarıiletkenler, elektriksel iletkenlikleri ile belirlenir. Bir yarıiletkenin elektriksel özdirenci kuvvetli bir

şekilde sıcaklığa bağlıdır. Yarıiletkenlerin bu özelliklerinden faydalanılarak yapılan aygıtlar transistörler, doğrultucular, modülatörler, detektörler, termistörler ve fotosellerdir.

Çok küçük sıcaklıklar dışında saf yarıiletkenler, safsızlık iletkenliğinden farklı olarak, özgün iletkenlik gösterirler. Özgün sıcaklık bölgesinde, bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri, kristal içindeki safsızlıklar tarafından önemli bir şekilde etkilenmez. Mutlak sıfırda, dolu bir valans bandından E_g enerji aralığı kadar ayrılmış boş bir iletkenlik bandının bulunduğunu varsayarız. Yalıtkanlarda enerji aralığı $E_g \cong 3$ eV mertebesi civarında veya daha küçüktür. Sıcaklık arttıkça yarıiletkenlerde valans bandındaki elektronlar hareketli hale geçerek, valans bandından iletkenlik bandına ısıl olarak uyarılacaktır. İletkenlik bandındaki elektronlar ile valans bandında elektronlar tarafından geride boş bırakılan yörüngeler (deşikler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunacaklardır. Metallerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı birbiri içine girmiştir ve $E_g = 0$ dır. Elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan deşikler ve elektronların E elektrik alanına bağlı hareketi şekil 3.22' de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Elektrik alanda elektron ve deşiklerin hareketi. Akım ve taşıyıcı hızının yönleri gösterilmiştir (Şat, 2010)

Özgün iletkenlik bölgesinin altındaki sıcaklıklarda, elektriksel özellikler kristal içindeki safsızlıklar veya örgü kusurları tarafından kontrol edilmeye başlar. Bu durumda safsızlık iletkenliğinden yada katkılı iletkenlikten bahsetmek uygun olur. Yeterli derecedeki yüksek sıcaklıklarda özgün iletkenlik üstünlük kazanır. Çünkü safsızlık atomlarının elektronlarından daha fazla, valans bandında elektronlar bulunmaktadır (Şat, 2010).

3.6.1. Ohm Yasası ve Mobilite

Ohm yasası basit tanımlama yapılırsa devre parametreleri olan, I=V/R cinsinden tanımlanır. Akım ve gerilim değişken, direnç ise orantı sabitidir.

Ohm yasası aynı zamanda;

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} \tag{3.10}$$

$\vec{J}$'nin akım yoğunluğu, σ'nın elektriksel iletkenlik ve $\vec{E}$'nin elektrik alan olduğu durumda (3.10) denklemiyle tanımlanabilir. Eğer, *A* materyalin kesit alanı ve *l* elektrotlar arası uzaklıksa iki ohm yasası arasındaki ilişki; $\vec{J} = \vec{I} / A$, E = V/I ve $\sigma = (\frac{1}{R})\frac{I}{A}$ şeklinde yazılabilir. Ohm yasası geçerli olması için σ, $\vec{J}$ veya $\vec{E}$ den bağımsız olmalıdır.

Elektriksel akım yoğunluğu ;

$$\vec{J} = nqv_d \tag{3.11}$$

ile verilir. *n* serbest taşıyıcıların yoğunluğu, q bunların yükü ve V_d' de elektrik alanla oluşturulan sürüklenme hızıdır. Sürüklenme hızı rastgele yönü olan V = $(2kT/m^*)^{1/2}$ termal hızından elde edilir. V_d sürüklenme hızı, elektrik alanla orantılı

olduğundan genellikle bunu birim elektrik alandaki hız olan mobilite μ, cinsinden tanımlarız,

$$\left|\vec{V}_d\right| = \mu\vec{E} \tag{3.12}$$

denklemleri birleştirirsek

$$\sigma = nq\mu \tag{3.13}$$

şeklinde elde edilir. Benzer bir ifade hem elektronlar hem de deşikler için yazılırsa en genel şekliyle;

$$\sigma = q\left(n\mu_n + p\mu_p\right) \tag{3.14}$$

elde edilir. n ve p elektron ve deşiklerin yoğunlukları, μ_n ve μ_p de elektron ve deşiklerin mobiliteleridir. (3.14) denklemini düşünürsek, ohm yasasının geçerliği, hem n hem de μ‘ nün elektrik alanın fonksiyonu olmamasını gerektirir. Bununla beraber uygun koşullarda hem n hem de μ elektrik alanın fonksiyonu haline gelir ve ohm yasası geçerliliğini yitirir.

Artan elektrik alan n’ nin değişik birçok mekanizma ile artmasına sebep olur:

a. Elektrottan taşıyıcıların enjeksiyonu termal denge taşıyıcılarını baskın hale getirir ve uzay yük nötralizasyonun olmadığı durumda uzay yük durumlarıyla sınırlandırılan akımın artmasını sağlar.
b. Bazı serbest taşıyıcılar kusurlarda bulunan taşıyıcıları aktarmak için yeterli miktarda elektrik alandan sağlar.

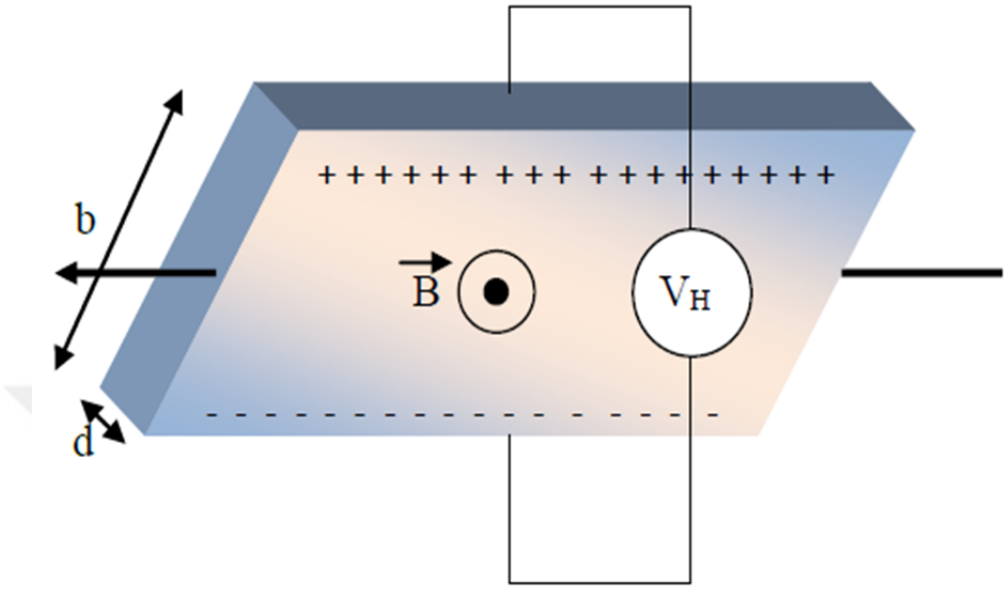
c. Kusurlardaki yerleşik taşıyıcılar veya değerlik bandındaki elektronlar elektrik alanları yardımıyla en yakın banda tünelleme ile alan yayınımı sağlayarak geçerler.

Mobilite aynı zamanda, mobiliteyi kontrol eden saçılma işlemleri taşıyıcı enerjisinin fonksiyonu ise elektrik alanın fonksiyonu haline gelir. Örneğin, yarıiletkende akustik örgü saçılması için saçılma durulma zamanı, artan taşıyıcı enerjisiyle azalır, çünkü artan enerjinin anlamı yüksek hız ve birim zamanda yüksek saçılma olasılığıdır (Köroğlu, 2005).

3.6.2. Hall Etkisi

Akım taşıyan bir iletken şekildeki gibi bir manyetik alan içine bırakılırsa manyetik alanın uyguladığı kuvvetten dolayı sapan elektronlar akıma ve manyetik alana dik bir potansiyel fark oluştururlar. Bu olaya Hall Etkisi denir ve ilk defa Edwin Hall tarafından 1879 yılında keşfedilmiştir. Hall Etkisi bize taşıyıcı yüklerin işareti ve yoğunluğu hakkında bilgi verdiği gibi manyetik alanın büyüklüğü de ölçülebilir.

Yük taşıyıcıları manyetik kuvvetin etkisinde iletkenin kenarlarına doğru itilir. Yüklerin kenarlarda toplanması elektriksel kuvvetin manyetik kuvvete eşit hale gelmesine kadar devam eder. Kenarlarda biriken yüklerin oluşturduğu potansiyel farka Hall potansiyeli (V_H) denir.



Şekil 3.23. Akım taşıyan iletkene etkiyen manyetik alan ve yüklerin durumu (Tombak, 2012)

Hall gerilimi,

$$V_H = \frac{IB}{ned} \tag{3.15}$$

ile ifade edilir.

Burada iletkenden geçen akım I ile gösterilmiştir, B uygulanan manyetik alan, n taşıyıcı yoğunluğu ve d ise iletkenin kalınlığıdır. Akım Ohm Kanunu'ndan $I = V / R$ ' dir. Öyleyse iletkenin direncini

$$R = \frac{l}{\sigma bd} \tag{3.16}$$

ile ifade edebiliriz. Burada l iletkenin boyu, b iletkenin genişliği ve σ iletkenliktir. Bu direnç değeri yine Ohm Kanunu'nda yerine yazılıp akım çekilirse

$$I = \frac{V\sigma bd}{l} \tag{3.17}$$

olur. Denklem 3.17' de akım değeri yerine yazılırsa Hall gerilimi denklem 3.18' deki gibi yazılır.

$$V_H = \frac{V\sigma bB}{neI} \tag{3.18}$$

Buna göre V_H deneysel olarak ölçüldüğünde taşıyıcı yoğunluğu bulunabilir.

$$n = \frac{V\sigma bB}{V_H Ie} \tag{3.19}$$

İletkenlik hesaplanacak olursa

$$\sigma = ne\mu_H = \frac{\mu_H}{R_H} \tag{3.20}$$

Burada R_H Hall katsayısıdır ve denklem 3.21' deki gibi yazılır.

$$R_H = \frac{1}{ne} \tag{3.21}$$

n-tipi yarıiletkende ($n >> p$) $R_H < 0$;
p-tipi yarıiletkende ($p >> n$) $R_H > 0$;

sonuç itibariyle Hall katsayısına bakarak malzemenin ne tür bir iletkenlik gösterdiğini bulabiliriz (Tombak, 2012).

3.7. Enerji Bantlarının Oluşumu

Kuantum Mekaniği yasalarına göre, elektronlar atoma bağlı olan yapılarında spesifik ve diskre enerjilere sahiptirler. Eğer iki izole atom birbirlerine yaklaştırılırsa her atomik enerji seviyesi ikiye yarılır. Eğer 3 atom birbirine yaklaştırılırsa her enerji düzeyi üçe yarılacaktır. Bir katı cisim ele alındığında birbirine örgü sabiti mesafesinde yakın N sayıda atom bir arada bulunuyor demektir. Dolayısıyla enerji düzeyleri N' ye yarılmış olacaktır. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark o kadar küçüktür ki bu enerji grubu sürekli bir enerji bandı olarak düşünülebilir. Başka sözlerle katıdaki her enerji seviyesine prensip olarak bir enerji bandı karşılık gelmektedir.

Atomun yapısında yer alan ve daha iç kabuklarda bulunan elektronlar, çekirdeğe yakın olmaları nedeniyle, atoma daha sıkı bağlıdırlar. Diğer taraftan bu elektronlar üzerine öteki komşu atomların etkileri de ihmal edilebilecek kadar az olur. Bu nedenle iç kabuklardaki bu seviyelerin yarılmaları çok daha küçük boyutlarda olacağından iç kabuk elektronlarının enerji değerleri, pratik olarak atomunkiler ile aynıdır.

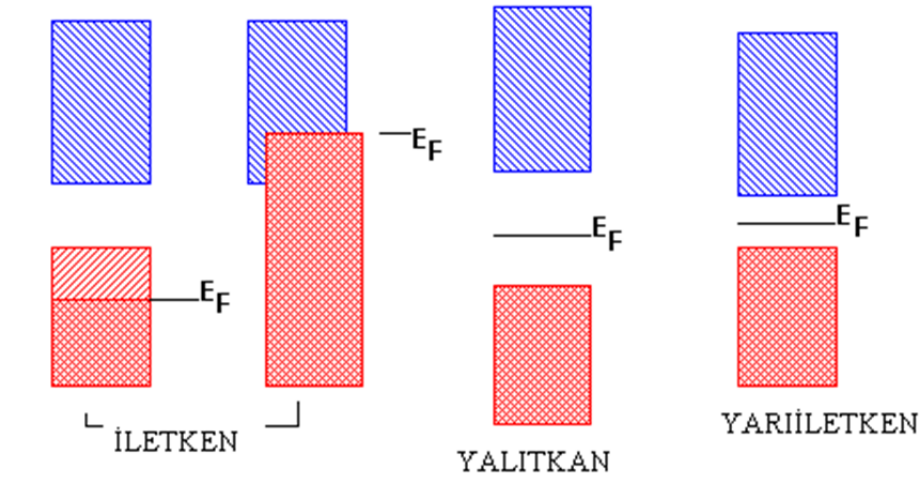
Pauli ilkesine göre her enerji düzeyinde, spinleri farklı olmak koşulu ile, en fazla iki elektron yer alabilir. Buna göre bir bant N sayıda enerji düzeyine yarılıyorsa bu bantta en fazla 2N sayıda elektron bulunabilir. Elektronlar, enerji açısından enerji değerleri küçük olan seviyelere öncelikle yerleşirler. Böylece tüm elektronlar enerjilerine göre seviyelere yerleşir. Elektron bulunan en yüksek enerjili seviyeden sonra gelen enerji düzeyi, yerleşecek başka elektron kalmadığı için, boş kalacaktır. Elektronlar, ortamdan ısı enerjisi alarak daha yüksek enerjili düzeylere, eğer yerleşmesi mümkün ise, geçiş yapabilir. Bu nedenle bir katı içinde elektron bulunan en yüksek enerji düzeyi, katı cismin bulunduğu sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Herhangi bir sıcaklıkta elektron bulunan en yüksek enerji seviyesine valans bandı, bunu izleyen ilk boş enerji düzeyine ise iletkenlik bandı adı verilmiştir. Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) elektron bulunan en yüksek enerji düzeyinin adı ise Fermi seviyesidir.

Valans bandında bulunan atoma bağlı bir elektron, herhangi bir dış etkiyle örneğin elektrik alan, optik aydınlatma, X-ışınları ile ışınlama, magnetik alan ısı enerjisi gibi, enerji kazanabiliyor ve daha yüksek enerjili boş seviyelere, başka sözlerle iletkenlik bandına geçiş yapabiliyorsa, bu elektron atomdan bağımsız hale gelir, yani serbest elektron durumuna geçer. Elektronun katı cisim içinde serbestçe dolaşması anlamına gelen bu olgu katı cismin iletken özellik taşıması demektir. Bu nedenle dolu olan en yüksek enerjili banttan sonra gelen daha yüksek enerjili seviyelere iletkenlik seviyeleri denmiştir. Örneğin metallerde en dış yörüngede bulunan valans elektronu atoma zayıf bir şekilde bağlı olup, küçük bir elektrik alan etkisi ile bağlı olduğu atomdan kurtarılabilir ve elektron serbest elektron veya iletkenlik elektronu haline gelir ve katı cisme elektriksel iletkenlik kazandırır. Bu özelliğe sahip maddeler iletkenler olarak bilinir.

Eğer valans elektronu atoma çok güçlü bağlarla bağlı ise, bir dış etki ile bu elektronlar atomdan kopartılamaz ve iletkenlik bandına geçecek elektron yaratılamaz. Dolayısıyla bu maddeler iletkenlik özelliği gösteremezler. Bunlara yalıtkan (izolatör) maddeler denir.

Bazı maddelerde ise, alçak sıcaklıklarda valans bandındaki elektronlar yeterli enerji kazanarak iletkenlik bandına çıkamamalarına rağmen, sıcaklık artınca, örneğin oda sıcaklığında (300 K) bile elektronların kazandığı enerji onların valans bandından iletkenlik bandına çıkmalarına neden olur ve malzeme iletken karakter kazanır. Bu özelliğe sahip malzeme yarı iletkenler olarak tanımlanmıştır.



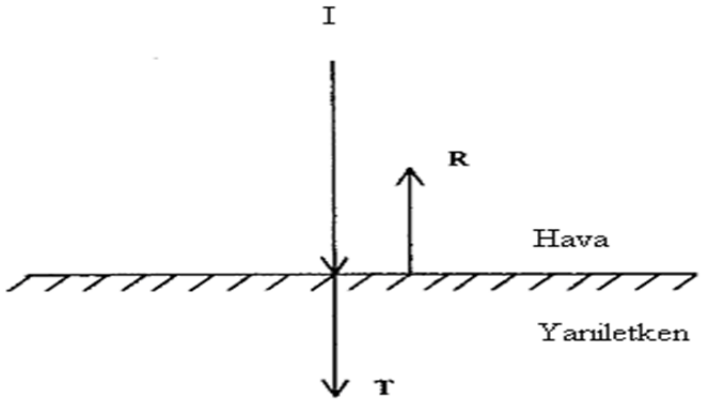
Şekil 3.24. Katı cisimlerin bant teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi (Kırmızıgül, 2008)

Şekil 3.24' den görüleceği gibi malzemenin elektriksel iletkenliğini belirleyen ana faktör, valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki genişliktir. Elektronların enerji açısından bulunmalarının mümkün olmadığı bu bölgeye yasak enerji aralığı denir. Buna göre iletken malzemede valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki genişlik sıfırdır.Yani iletkenlerde valans bandı ile iletkenlik bandı üst üste binmiştir. Yalıtkanlarda ise yasak enerji aralığı oldukça geniş olup, elektron yeterli enerji kazanarak valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapamaz. Şekil 3.24' den görüleceği gibi yarı iletkenlerde yasak enerji aralığı, elektronların oda sıcaklığında bile enerji kazanarak valans bandından iletkenlik bandına çıkmalarına izin verecek darlıktadır (Kırmızıgül, 2008).

3.8. Işığın Yarıiletkenlerle Etkileşmesi

Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım şekil 3.25' deki gibi güneş ışınları yatay duran bir yarıiletken üzerine normal olarak gelsin. Gelen ışınımların R kadarı geriye yansır, geri kalanı (T) ise yarıiletken içine girer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınım enerjisi $h\upsilon > E_g$ ise, elektron-deşik çiftleri

oluşturarak yarıiletken tarafından soğurulur. Eğer $h\upsilon < E_g$ ise ışınım enerjisini yarıiletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur.



Şekil 3.25. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (Gümüş, 1998).

Bu soğurucu malzemenin kırılma indisi $n_c = n\text{-}ik$ olarak verilir. k' ya sönüm katsayısı denilmektedir ve buradan (3.22) eşitliği sonucuna varılır.

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

Yarıiletken içine giren ışınımın şiddeti soğurulmalar nedeniyle azalır. Belli bir dalga boyunda ışığın soğurulması, ışığın şiddeti (foton akısı=birim yüzeye birim zamanda gelen foton sayısı) ile orantılıdır ve yarı iletkende foton akısının (Φ) azalışı

$$\Phi(x) = \Phi(x_0)e^{-\alpha(x-x_o)} \tag{3.23}$$

ile verilir. Dalga boyuna bağlı olan α'ya soğurma katsayısı denilmektedir. α, foton akısının ne kadar malzeme içine gireceği ile ilgili bir parametre olduğundan güneş

pili tasarımında α ile k birbiri ile ilişkilidir. Işınımla ilgili elektrik alanı bir düzlem dalga olarak

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu\left(t-\frac{x}{V}\right)} \tag{3.24}$$

ile gösterilsin. Dalganın yayılma hızı v ile ışık hızı c ve kırılma indisi n_c arasında

$$V = \frac{c}{n_c} \quad \text{veya} \quad \frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \tag{3.25}$$

olduğu hatırlanarak (3.24) eşitliği

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu t} e^{i2\pi x n\nu/c} e^{-2\pi\nu k x/c} \tag{3.26}$$

olur. (3.26) eşitliğindeki son terim sönüm çarpanıdır. Işınımın gücü, elektrik alanın karesiyle azaldığından (3.26) eşitliğinin karesi alınarak

$$E^2 = {E_0}^2 e^{-\frac{4\pi\nu k}{c}x} \tag{3.27}$$

bulunur. (3.27)ve (3.23) eşitlikleri karşılaştırılarak

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \tag{3.28}$$

elde edilir. ν ışınım frekansıdır (Gümüş,1998).

3.9. Işığın Soğurulması

3.9.1. Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkenin şematik enerji-momentum ilişkisi (bant yapısı) şekil 3.26' da gösterilmiştir. Elektron değerlik bandından iletim bandına geçişinde ($h\nu$ enerjili fotonun soğurulmasıyla)

$$E_f - E_i = h\nu \tag{3.29}$$

eşitliği sağlanır(Enerjinin korunumu). Elektronun bu geçişinde momentum veya dalga vektörü de korunur. Elektron ve deşiğin bantlardaki enerjileri sırasıyla

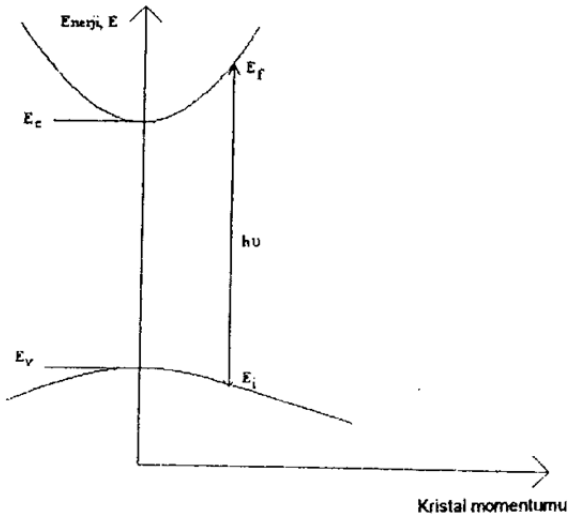
$$E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e} \tag{3.30}$$

$$E_\nu - E_i = \frac{p^2}{2m_h} \tag{3.31}$$

dir. Dolayısıyla doğrudan soğurma

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) \tag{3.32}$$

eşitliği ile verilen kristal momentumunun özel bir değerinde olmaktadır. Bu eşitlik (3.30), (3.31), (3.32) eşitliklerinin taraf tarafa toplanmasıyla elde edilmektedir.



Şekil 3.26. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bir fotonun soğurulması (Gümüş,1998)

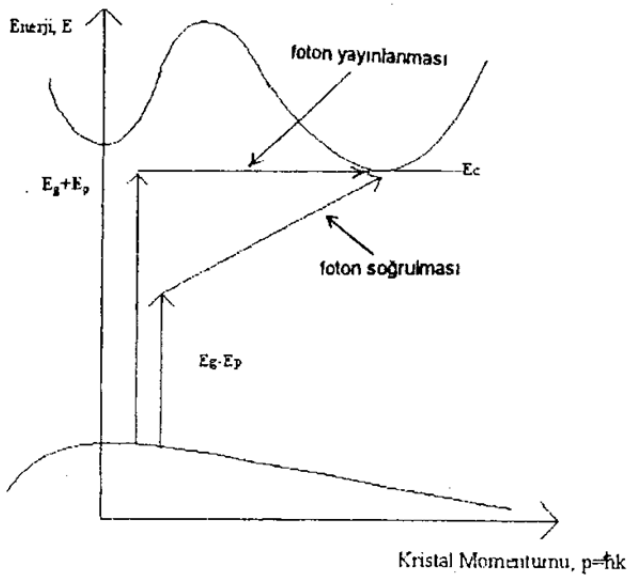
Bir fotonun soğurulması hem fotonun enerjisine hem de elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken için soğurulma katsayısı teorik olarak

$$\alpha(h\nu) \cong A^{*}(h\nu - E_g)^{1/2} \tag{3.33}$$

eşitliği ile verilmektedir. (3.33) eşitliğindeki α(cm^{-1}) olarak alındığında, A^{*}= 2.10^4 $cm^{-1}(eV)^{-1/2}$ olan bir sabit olup $h\nu$ ve E_g , eV olarak alınır (Gümüş,1998).

3.9.2. Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Bu yarıiletkenlerde değerlik bandı kenarı ile iletim bandı kenarı aynı kristal momentumunda veya dalga vektöründe olmaz.



Şekil 3.27. Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması (Gümüş,1998)

Minimum enerjili bir fotonla bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirmek için fonon (titreşim kuantumu) denilen bir parçacığa gerek olur (lineer momentumun korunumu için). Dolaylı soğurma için enerjinin ve dalga vektörünün korunumu

$$h\nu = E_g - E_p \quad \text{(fonon soğurulmasında)} \tag{3.34}$$

$$h\nu = E_g + E_p \quad \text{(fonon salınımında)} \tag{3.35}$$

$$\vec{k} = \vec{k}_c + \vec{k}_p \cong 0 \tag{3.36}$$

olur. E_p , $\vec{k}_p$ fononun enerjisi ve dalga vektörü , $\vec{k}$ fotonun dalga vektörü , $\vec{k}_c$ ise iletim bandı kenarına karşılık gelen dalga vektörüdür. Dolaylı bant aralıklı bir

yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması şekil 3.27' de verilmiştir.

Dolaylı soğurmada fazlalık bir parçacık gerektiğinde bu soğurma olasılığı doğrudan soğurmaya göre küçüktür (Gümüş,1998).

3.10. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_o ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki

$$-\Delta I = I_T - I_o = I_o \alpha \Delta x \tag{3.37}$$

eşitliği geçerli olur. Burada α soğurma katsayısıdır. Soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabanlardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx, kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olduğundan daha az kayıp olacaktır. Mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır.

$$\Delta I = - I_o \alpha \Delta x \tag{3.38}$$

$$\alpha = - (\Delta I / I_o \Delta x) \tag{3.39}$$

elde edilecektir. Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük

kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğrulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $(dI/I_o) = - \alpha\, dx$ şekline gelecektir.

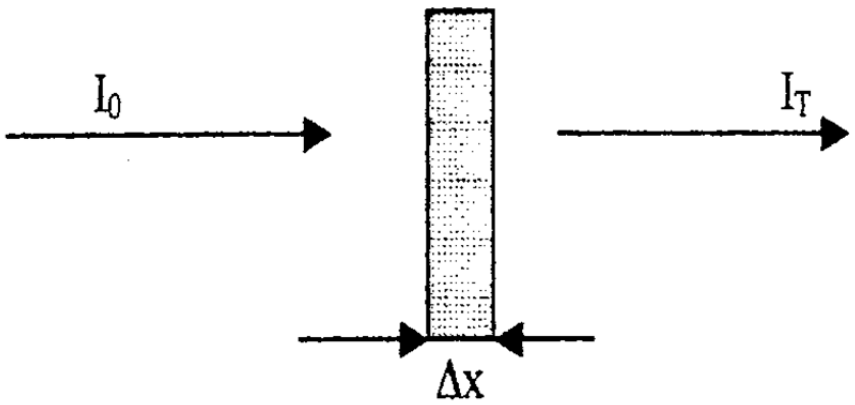
Toplam x kalınlıktan geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, x = 0 'da I_o ve x = x de I_T olmak üzere integre edilirse;

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_{0}^{x} dx \tag{3.40}$$

$$In\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \tag{3.41}$$

$$I_T = I\, e^{-\alpha x} \tag{3.42}$$

Elde edilen bu üstel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 3.28. İnce bir tabakadaki soğurma (Mayer, 1972)

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \cdot \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{3.43}$$

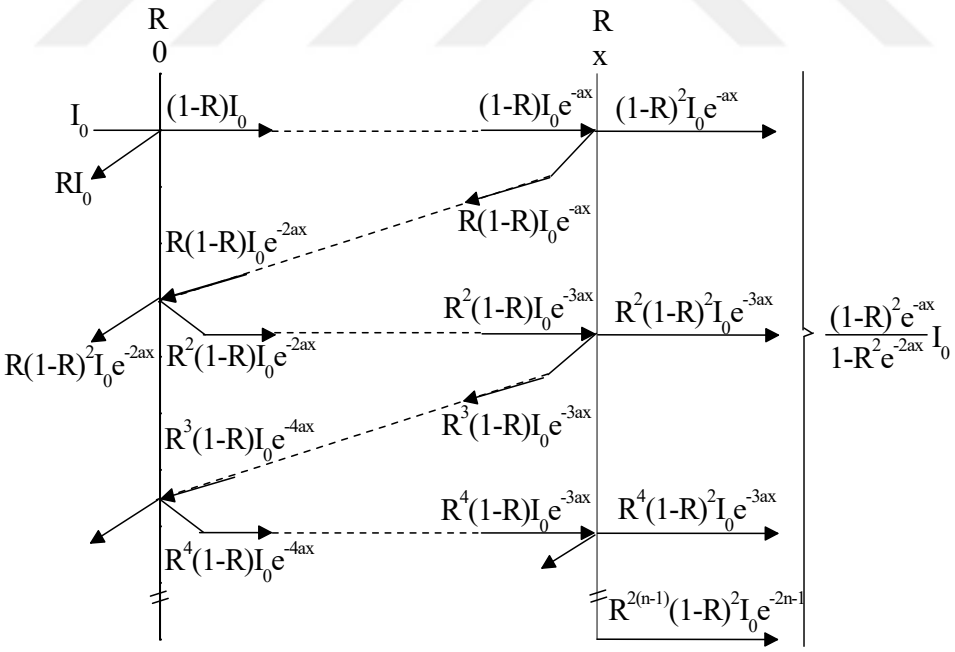
şeklinde yazılabilir. Burada I(λ) ışık şiddetini, x ortam içindeki gidilen yolu ve α soğurma katsayısını göstermektedir. Yansıma R;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{3.44}$$

şeklinde verilir. n ve k kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k ve n çok küçük olduğundan

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{3.45}$$

şekline gelir. Toplam geçirgenliği bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.29. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Pankove, 1975)

Girişim ihmal edildiği zaman *d* kalınlığındaki bir ince filme I_o şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I ;

$$I = (1-R)\, I_o \tag{3.46}$$

şeklinde yazılabilir. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_o\,(1-R)\, e^{-\alpha d} \tag{3.47}$$

Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n}\,(1-R)^2\, I_o\, e^{-(2n+1)\alpha d} \tag{3.48}$$

terimi kadar artığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğini;

$$I = (1-R)^2\, I_o\, e^{-\alpha d}\,(\,\Sigma\, R^{2n}\, e^{-2n\alpha d}\,) \tag{3.49}$$

olduğu görülür. Toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{3.50}$$

Ve bu iç yansımalar şeklinde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1-R)^2 \mathrm{I}_0 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{3.51}$$

Optik yoğunluk;

$$O.Y = \log_{10}\left(\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_0}\right) \tag{3.52}$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik cinsinden yazarsak;

$$\mathrm{T} = 10^{-(\mathrm{O.Y})} \tag{3.53}$$

elde edilir. (3.51) denklemini kullanırsak;

$$\mathrm{I}\, R^2 e^{-2\alpha d} + (1-R)^2 e^{-\alpha d} - \mathrm{T} = 0 \tag{3.54}$$

şeklinde bir denklem elde edilir. Burada $y = e^{-\alpha d}$ ve $e^{-2\alpha d} = y^2$ yaklaşımını kullanarak;

$$\mathrm{T}\, R^2 y^2 + (1-R)^2 y - \mathrm{T} = 0 \tag{3.55}$$

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \tag{3.56}$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} In\left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \tag{3.57}$$

elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir ve yukarıda son bulduğumuz (3.57) denklemi sayesinde soğurma katsayısı hesaplanıp, optik karakterizasyonunda kullanılabilir (Esen, 1986).

3.11. Yarıiletken İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film seklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama yöntemleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Gaz halde katkılama
2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak yada yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır.

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme yöntemlerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar baslar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde durulmaya başlanmıştır. İnce filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karşın hacim oranı onları küçük kalınlık ve mikro yapıların oluşturulmasına sebep olduğundan, bu filmler gaz soğurması, difüzyon olaylarına maruz bırakılabilir (Akaltun, 2006).

3.11.1. İnce Film Büyütme İşlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler yada iyonik türlerin üretimi,
2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam,
3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma hem doğrudan hem de kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlarla bir katı katkılaması yapılır.

İnce filmin oluşumu çekirdek ile ve büyütme yöntemlerinin yer almasıyla olur. Genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler yada çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya baslar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya baslar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi "topluluk" olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.
6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

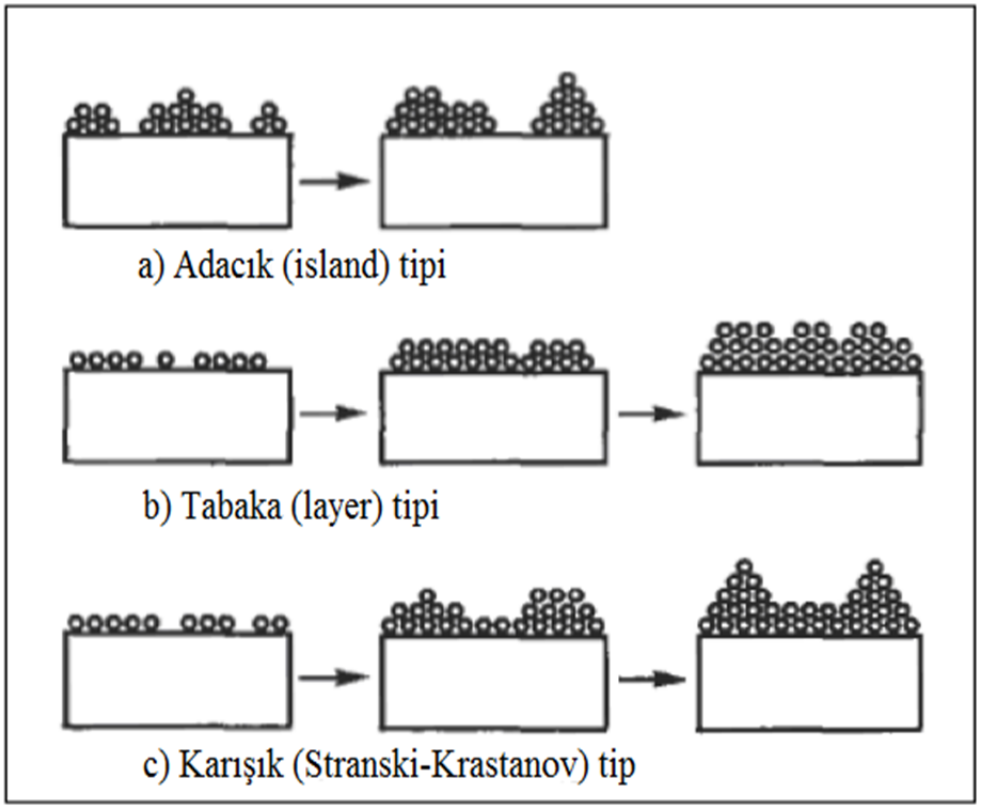
Katkılanmanın ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak

a. adacık (island) tipi

b. tabaka (layer) tipi

c. karışık (Stranski-Krastanov) tip

üç grupta toplanabilir. Bu evreler şekil 3.30' da gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.



Şekil 3.30. İnce film büyütme temel metodları (Dönmez, 2009)

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi

bozuklukları oluşur. Eğer taneler rastgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20 Å'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceğine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial (tek-kristal film) olarak adlandırılır.

Tane sınırları yanında, epitaxial filmlerde ayrılma hattı, istifleme hatası, mikroçiftler ve çift sınırları, çoklu yer alan sınırlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarının toplamından oluşmuş önemsiz hatalar (örneğin ayrılma hataları, istifleme hatası, tetrahedra ve küçük nokta hataları) gibi diğer yapısal bozuklukları içerir. İstifleme hatası ve çift sınarlar gibi bozukluklar aşağı yukarı polikristallerde de oluşmaktadır. 10^{10} ve 10^{11} cm^{-2} olan boşluklar yoğunluğu en çok polikristallerde karşılaşılır ve boşlukların yoğunluğu çoğunlukla farklı adalar arasındaki uygun olmayan düzenlenişlerden (yerinden çıkmadan) dolayı boşluk ve ağlar boyunca bulunur.

İnce film boşlukların artmasına neden olabilecek diğer mekanizmalar;

1. Alt tabaka-film yapısının uygun olmaması
2. İnce film doğasında olan büyük gerilimler
3. Filmin alt tabaka yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi (Akaltun, 2006).

3.11.2. İnce Film Elde Etme Yöntemleri

İnce filmler; araştırma laboratuarlarında ve endüstriyel çalışmalarda, buharla ve çözeltiyle elde etme olmak üzere iki yöntemle elde edilirler. Yöntem seçiminde fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar.

Saydam iletken ince filmlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan ve verimli sonuçlar alınan yöntemler: kimyasal buharlaştırma yöntemi (chemical vapour deposition; CVD), kimyasal depolama yöntemi (chemical bath deposition; CBD), püskürtme yöntemi (Spray pyrolysis; SP), vakumlu buharlaştırma yöntemi (vacuum evaporation; VE) ve saçma yöntemi (sputtering; sıçratma). Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi kullanılmıştır.

3.12. Kimyasal Depolama

3.12.1. Kimyasal Depolama Tekniği

Kimyasal depolama; bir çözeltide gerçekleşen reaksiyon yardımıyla katı bir alttaban üzerinde ince film oluşturma tekniğidir. Bu teknik yarıiletken ince filmleri oluşturmak için kullanılan yaygın birçok teknikten daha fazla avantaja sahiptir. Kimyasal depolama yöntemi; ucuz, hazırlaması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuarında bulunabilecek bir yöntemdir. Kimyasal depolama yönteminde dört temel prensibi sağlayan herhangi bir bileşik kullanılabilir;

1. Bileşik basit çökelmeyle yapılabilir. Bu genel olarak iyonik reaksiyonla oluşturulan bir stoikometrik bileşiğin oluşumunu temsil eder,
2. Bileşik kullanılan çözeltide nispeten kararlı olmalıdır,
3. Bileşik çözeltide kimyasal olarak kararlı olmalıdır,
4. Eğer reaksiyon serbest anyonlar yoluyla sağlanıyorsa, o zaman bu anyonu ani çökelmeden korumak için yavaş olarak üretilmesi sağlanmalıdır. Eğer reaksiyon kompleks-bozulma tipine sahipse, o zaman metal kompleksinin çözülmesi benzer olarak yavaş gerçekleştirilmelidir.

Bunların dışında bileşiğin alttaban üzerine yapışan bir filmi oluşturup oluşturmayacağı konusunda göz önünde bulundurulması gereken birçok faktör vardır.

Sülfitler için tipik bir kimyasal depolama süreci; bir sülfür anyon kaynağı, metal iyonu ve bir baz içeren alkali çözelti gerektirir. Kimyasal depolamada amaç çözeltideki reaksiyon hızını kontrol etmektir. Örneğin alttaban üzerinde aşamalı olarak CuS ince filmin oluşmasını sağlamak için reaksiyon yeterince yavaş olmalıdır. Reaksiyonun yavaşlatılmasıyla çözelti içinde büyük parçacıkların çökelmesi engellenmiş olur. Sülfür iyonlarının oluşum hızı dolayısıyla reaksiyon hızı; sülfür iyon öncüllerinin yoğunluğu, çözelti sıcaklığı ve pH içeren birden fazla parametre tarafından kontrol edilir. Sülfür öncüllerinin yoğunluğu, çözelti içinde ayarlanabilir ve S^{-2} iyonlarının yoğunluğu sıcaklık ve pH tarafından kontrol edilebilir. Bu alttaban üzerinde CuS ince filmini oluşturmak için Cu^{+2} iyonuyla birleşecek olan S^{-2} iyonlarının yavaş oluşmasını sağlarken, çözelti içindeki çökelmeyi de azaltacaktır.

Bu tekniğin ilginç bir yanı da depo edilen filmlerin kristallerinin çok küçük olmasıdır. Nanoparçacıkları düşündüğümüzde kimyasal depolama, nanokristal filmleri depolamak için mükemmel bir tekniktir. Daha özel olarak eğer nanokristaller yeterince küçükse, onlar kuantizasyon boyut sergilerler ki bunun en açık göstergesi de kristal boyutundaki azalmayla birlikte optik bant aralığındaki artıştır. Doğrusu, nanokristal boyutun bir fonksiyonu olarak bu filmler de olan optik spektrumdaki değişmeler, depolama sürecinin farklı mekanizmaları üzerinde bilgiyi sağlamak için kullanılmaktadır.

Depolama hızı, depolama çözeltisinde sülfitleri yavaşça üreterek kontrol edilebilir. Sülfitlerin üretim hızı dolayısıyla reaksiyon hızı sülfiti oluşturan öncüllerin yoğunluğu, çözelti sıcaklığı ve pH gibi birçok parametre aracılığıyla kontrol edilebilir.

Kimyasal depolama hem asidik hem de alkali çözeltide gerçekleşmesine rağmen çoğu reaksiyon alkali çözeltide gerçekleşir. Depolama çözeltisinde metal hidroksitin çökelmesini önlemek için metal iyonları kompleks olmalıdır (Güneri, 2009).

3.12.2. Cam Alttabanların Hazırlanması

Alt taban hazırlanması üzerindeki ilk detaylı çalışma Capers ve White tarafından yapıldı. Daha sonra Dinno çalışmalarında bu konuya daha fazla açıklık getirdi. Bu araştırmacılar cam alttabanlara iyonik deterjan içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiş saf su ve alkolden geçirip daha sonra kurutmuşlardır (Gümüş, 1998)

Filmler herhangi bir yüzey üzerine kimyasal depolama yöntemi ile oluşturulabilir. Seçilen alttabanın şekli önemsiz olmasına rağmen; temizliği, kaliteli film eldesinde önemli bir faktördür. Bu çalışmada, 76 mm x 26 mm x 1mm ebatlarında cam alttabanlar kullanılmıştır. Alt tabanların kurutulma ve istenilen sıcaklıkta kimyasal depolama işlemlerini Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Şekil 3.31' de gösterilen etüvde gerçekleştirdik. Cam temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapılmıştır. Temizleme işlem basamakları şu şekildedir:

1) Cam alttabanlar sulandırılmış kromik asitte 10 dakika bekletilir.
2) Çeşme suyuyla yıkanır.
3) Deterjanlı suda temizlenerek tekrar çeşme suyu ile yıkanır.
4) Deiyonize suda 10 dakika bekletilir.
5) Etil alkolde 15 dakika bekletilip tekrar deiyonize sudan geçirilir.
6) Etüv sıcaklığı 100 ^{o}C' de 1 saat kurutma işlemine tabi tutulur.



Şekil 3.31. Etüv

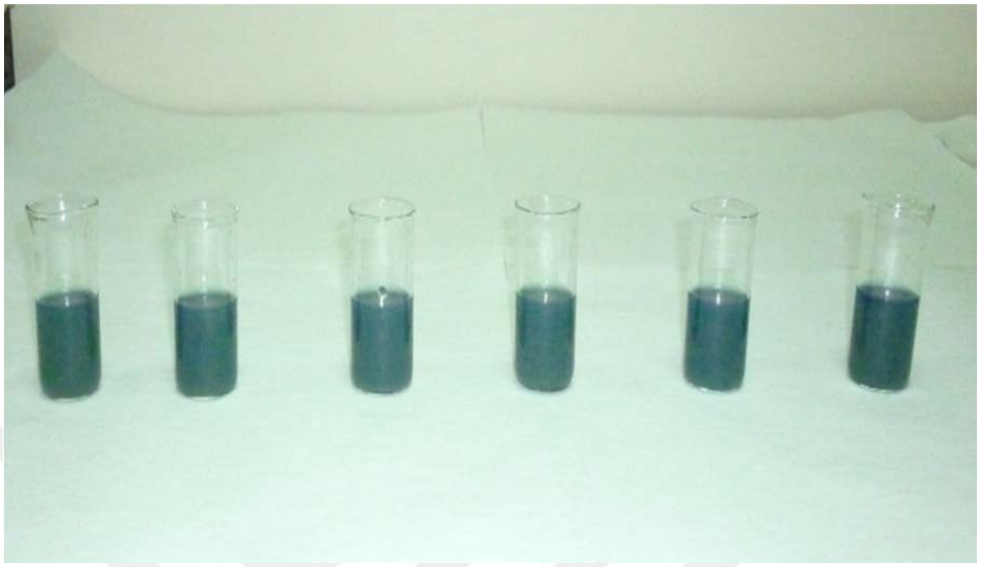
3.12.3. Kimyasal Depolama Yöntemi Kullanılarak CuS İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

CuS ince filmlerinde $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$ [Copper (II) acetate monohydrate], $CuCl_2.2H_2O$ [Copper (II) chloride dihydrate], $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ [Copper (II) nitrate trihydrate] ve $CuSO_4.5H_2O$ [Copper (II) sulfate pentahydrate] olmak üzere dört farklı bakır kaynağı kullanıldı. Bakır kaynaklarından biri [çoğunlukla Copper (II) sulfate pentahydrate], triethanolamine $[N(CH_2CH_2OH)_3]$, tampon çözeltisi (NH_3/NH_4Cl) (pH=10.7), thiourea (CH_4N_2S) ve saf su karışımından ince filmlerin çözeltisi hazırlandı. CuS ince filmi ouşturmak için 100 ml lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden oluşturulmuştur.

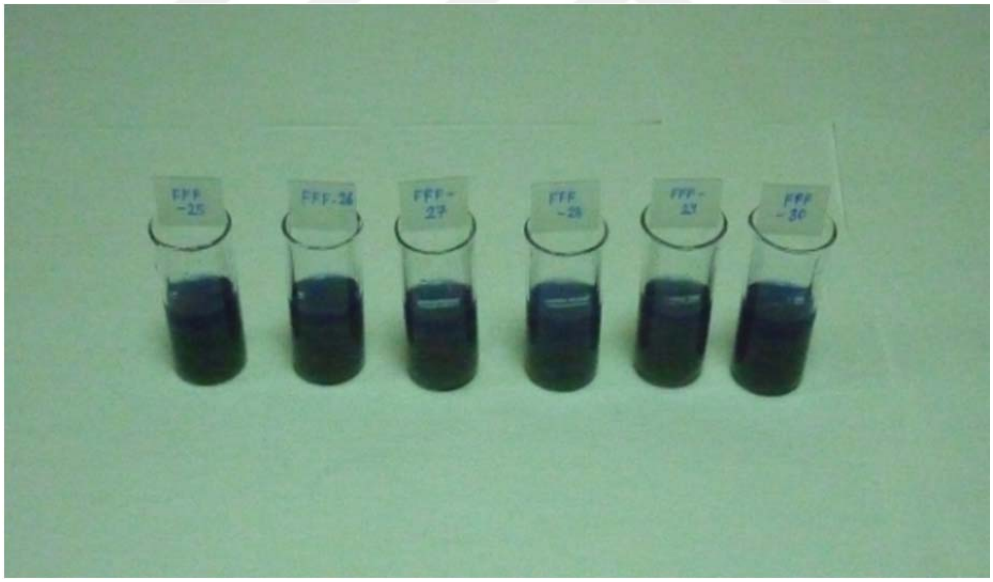
1) 5 ml 0.5 M bakır kaynağı olan tuzlardan biri
   a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [Copper (II) sulfate pentahydrate]
   b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ [Copper (II) acetate monohydrate]
   c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ [Copper (II) chloride dihydrate]
   d) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ [Copper (II) nitrate trihydrate]
2) 6 ml 3.75 M TEA [$N(CH_2CH_2OH)_3$]
3) 4 ml NH_3/NH_4Cl (pH=10.7) tampon çözelti
4) 2 ml 0.5 M thiourea (CH_4N_2S)
5) 83 ml deiyonize su.

Çözeltiyi elde etmek için 5 ml 0.5 M bakır öncülü ilk olarak behere boşaltıldı. 6 ml 3.75 M trietanolamin üzerine eklenerek 1 dakika karıştırıldı. 4 ml tampon çözeltisi (pH=10.7) eklenip 1 dakika, 2 ml 0.5 M tiyoürea eklenip 1 dakika daha ve son olarak 83 ml saf su eklenip 1 dakika daha karıştırılma işlemi yapılarak mavi renkte çözelti elde edildi. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda manyetik balık yardımıyla gerçekleştirildi.

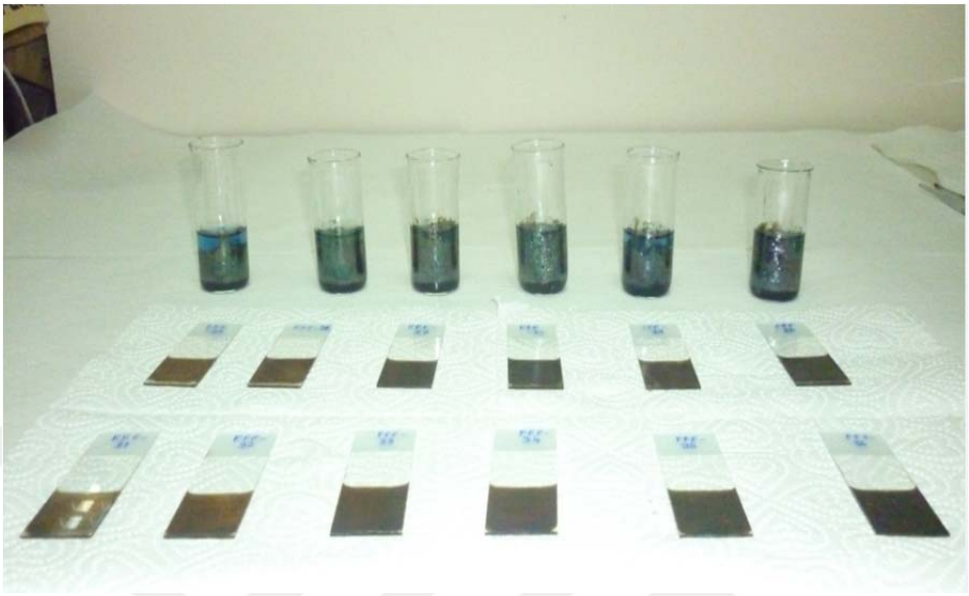
Oluşturulan çözelti, 20 ml hacimli beherler içerisine boşaltıldı. 76 mm x 26 mm x1 mm boyutundaki temizleme işleminden geçirilmiş ve kurutulmuş cam alttabanlar bu beherler içerisindeki çözeltiye her iki yüzeyinde homojen filmler elde etmek için dik olacak şekilde daldırılmıştır. Daldırma işleminden sonra 27 ^oC' de 96 saat ve 50 ^oC' de 7 saat etüvde bekletilerek filmler oluşturulmuştur. İki yüzünde oluşan filmlerin bir yüzü seyreltik HCl ile temizlenmiş ve kurutulmuştur.



Şekil 3.32. Cam alt tabanlar daldırılmadan ve etüvde ısıtılma işlemi gerçekleştirilmeden çözeltinin beherler içindeki görüntüsü



Şekil 3.33. Cam alt tabanlar dik bir şekilde daldırıldıktan sonraki görüntü



Şekil 3.34. Etüvde ısıtma işlemi gerçekleştirildikten sonra soğutulmaya bırakılan ince filmler

3.13.1.Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Az miktarda asit veya baz ilavesiyle pH'sı değişmeyen çözeltilere tampon çözeltiler denir. Bu çözeltilerin başka bir özelliği de seyreltilmekle pH'nın değişmemesidir. Tampon çözeltiler analitik kimya yüzünden çok önemlidirler. Çünkü böyle çözeltiler içinde, karbonat, kromat hidroksil ve sülfür iyonları istenen derişimlerde tutulabilirler.

Çalışmamızda, PH=10,7 olan NH_3 /NH_4Cl tampon çözeltisi oluşturmak için 7gr NH_4Cl +57ml derişik NH_3 'ten oluşan çözelti saf su ile 100 ml ye tamamlanarak elde edilmiştir (Gümüş, 1998).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tezde, bakır sülfür (CuS, covellite) ince filmler, cam alt tabanlar üzerinde 27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) sıcaklıklarda farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile hazırlandı. Bakır sülfür ince filmlerin fiziksel özellikleri (yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel) sıcaklığa ve farklı bakır tuz kaynaklarına göre detaylı bir şekilde incelendi ve yorumlandı.

4.1. Bakır Sülfür (CuS) Filmlerin XRD Çalışmaları

XRD (X-Işını Kırınımı) çalışmaları bize filmlerin hangi yapıda ve fazda büyüdüklerini, filmleri oluşturan tanecik boyutlarının (G) büyüklüklerini ve birim hücreye ait örgü parametrelerini (a, b, c) bulmamıza yardımcı olur. Ayrıca, oluşan filmin tercihli yönelimini ve filmi oluşturan yapıya ait kimyasal kompozisyon (stokiyometri) hakkında bilgi verir.

27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) sıcaklıklarda farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile hazırlanan CuS ince filmlerin XRD çalışmaları yapıldı. Yarıiletken bakır sülfür filmlerin XRD ölçümleri 2θ=25°–80° aralığında yapıldı. Yapılan analizlerde XRD cihazının film tarama hızı 2°/dak. olup sabit hızda tutulmuştur. Ayrıca, otomatik veri hafızası kullanılmıştır. XRD şekillerinde düşey eksen kırınım şiddetini, yatay eksen ise kırınım açısını (2θ) gösterir. Kırınım açısı ve aşağıda verilen Bragg kırınım formülü kullanılarak

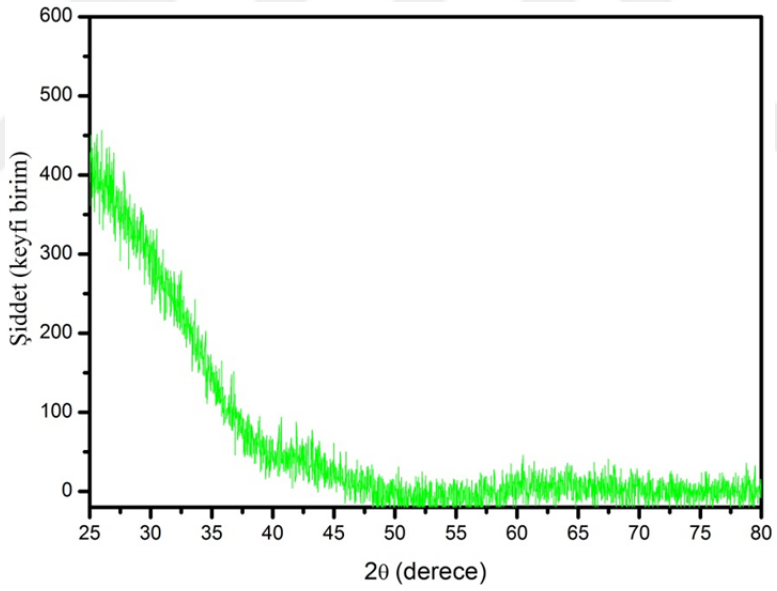
$$n\lambda=2d\sin\theta \tag{4.1}$$

yansıma piklerinden sorumlu olan düzlemler arasındaki d-uzaklığı hesaplanmıştır. Hesaplanan, 2θ ve d değerleri CuS' in standart PDF kartındaki değeri ile karşılaştırılarak, yarıiletken bakır sülfür filmin geneli polikristal yapıda ve hekzagonal fazda oldukları görüldü. Bir hekzagonal kristal yapının örgü

parametreleri $a=b\neq c$ ve örgü parametreleri arasındaki açılar $\alpha=\beta=\gamma=120^{o}$ olarak belirtilir. Bu yapıya ait d-uzaklığı aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunur.

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2} \tag{4.2}$$

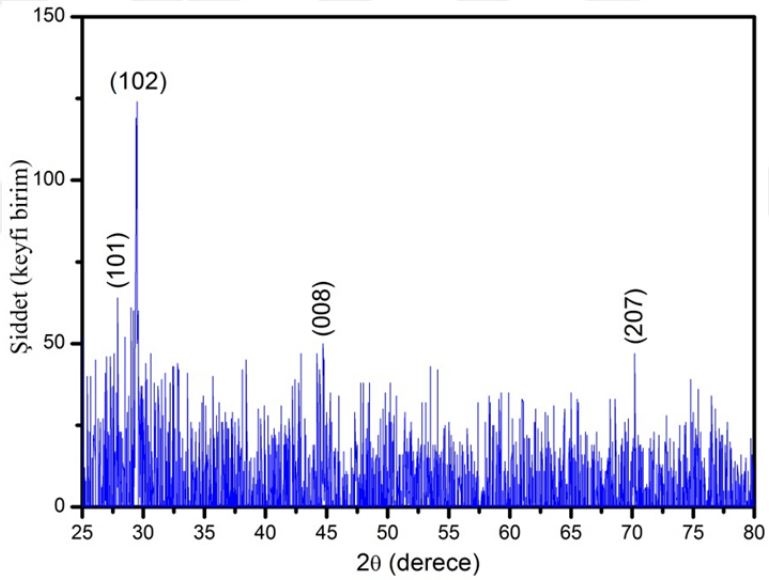
27 ^{o}C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır nitrat tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.1' de görülmektedir. Şekilde $2\theta=25^{o}$–80° aralığında küçük belli belirsiz piklerin olduğu görülmektedir. Bu da CuS ince filmin amorf bir doku içinde küçük polikristalciklerden oluştuğunu göstermektedir.



Şekil.4.1. Bakır nitrat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

27°C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır asetat tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.2'

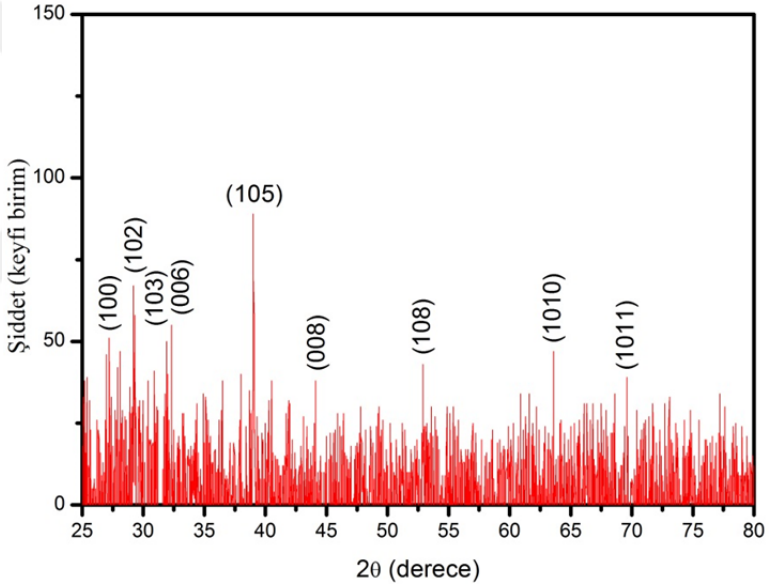
de verilmiştir. Şekilde en büyük pik 2θ=29.43^{o} de bulunmuştur ve bu pike karşılık gelen düzlem (102) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, bu açı değerinden yararlanarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki *d*-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değeri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yine Şekil 4.2'de 2θ=27.90^{o}, 2θ=44.68^{o} ve 2θ=70.22^{o} de çok küçük pikler görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (101), (008) ve (207) olarak bulunmuştur. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri CuS' in standart PDF kartındaki (PDF Kart No.: 06 – 0464) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak uyum içinde olduğu görüldü. Bulunan bu sonuçlardan CuS ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir.



Şekil.4.2. Bakır asetat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

27 ^{o}C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır klorür tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3' te görülmektedir. Şekilde en büyük pik 2θ=39.02^{o} de bulunmuştur ve bu pike karşılık gelen düzlem (105) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, bu açı değerinden

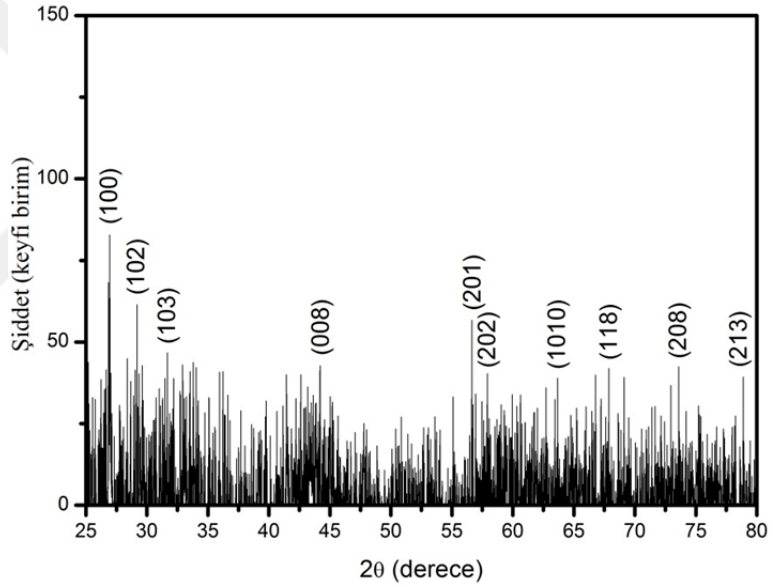
yararlanarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki *d*-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değeri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yine Şekil 4.3' te 2θ=27.20^o, 2θ=29.18^o, 2θ=31.91^o, 2θ=32.29^o, 2θ=44.10^o, 2θ=52.87^o, 2θ=63.62^o ve 2θ=69.60^o de küçük pikler görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (100), (102), (103), (006), (008), (108), (1010) ve (1011) olarak bulunmuştur. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri CuS' in standart PDF kartındaki (PDF Kart No.: 06 – 0464) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak uyum içinde olduğu görüldü. Hesaplanan sonuçlardan, CuS ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir.



Şekil.4.3. Bakır klorür tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

27 ^{o}C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır sülfat tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.4' te görülmektedir. Şekilde en büyük pik 2θ=26.94^o te bulunmuştur ve bu pike karşılık gelen düzlem (100) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, bu açı değerinden yararlanarak

bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki *d*-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değeri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Yine Şekil 4.4' te 2θ=29.18^o, 2θ=31.65^o, 2θ=44.18^o, 2θ=56.63^o, 2θ=57.90^o, 2θ=63.69^o, 2θ=67.87^o, 2θ=73.59^o ve 2θ=78.87^o de küçük pikler görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (102), (103), (008), (201), (202), (1010), (118), (208) ve (213) olarak bulunmuştur. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri CuS' in standart PDF kartındaki (PDF Kart No.: 06 – 0464) 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. XRD analizlerinden CuS ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir.



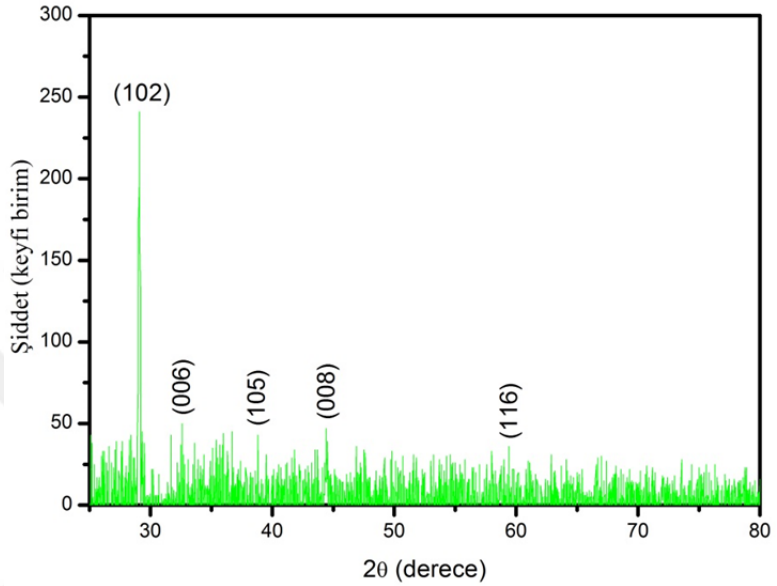
Şekil.4.4. Bakır sülfat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.1. Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin 2θ ve d değerleri

Bakır tuzları	Standart 2θ (^{o})	Gözlenen 2θ (^{o})	Standart d değerleri ($Å$)	Hesaplanan d değerleri ($Å$)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_20$	-	-	-	-
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_20$	29.27	29.43	3.048	3.032
$CuCl_2 \cdot 2H_20$	38.83	39.02	2.317	2.306
$CuSO_4 \cdot 5H_20$	27.12	26.94	3.285	3.306

50 ^{o}C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır nitrat tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmin XRD deseni Şekil 4.5' te görülmektedir. Şekilde en büyük pik 2θ=29.08^{o} de gözlenmiştir. Bu açı değerinden yararlanarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki d-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan d-değeri Çizelge 2'de verilmiştir. Yine Şekil 4.5' te 2θ=32.62^{o}, 2θ=38.79^{o}, 2θ=44.42^{o} ve 2θ=59.37^{o} de çok küçük pikler görülmektedir. Büyük pik ve bu küçük piklere karşılık gelen yansıma düzlemleri sırası ile (102), (006), (105), (008) ve (116) olarak bulunmuştur. Bakır nitrat tuzu ile depolanan CuS ince film için tercihli yönelimin (102) Miller düzlemi boyunca olduğu ve kristalleşmenin verilen diğer Miller düzlemlerinden fazla olduğu görülmektedir. Bulunan 2θ ve d-değerleri CuS' in standart PDF kartındaki (PDF Kart No.: 06 – 0464) 2θ ve d-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. CuS ince filmin en büyük pikine ait olan örgü parametre (a, b, c) değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3' te verilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin hekzagonal bakır sülfürün standart örgü parametre değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Bulunan bu sonuçlardan CuS ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir.

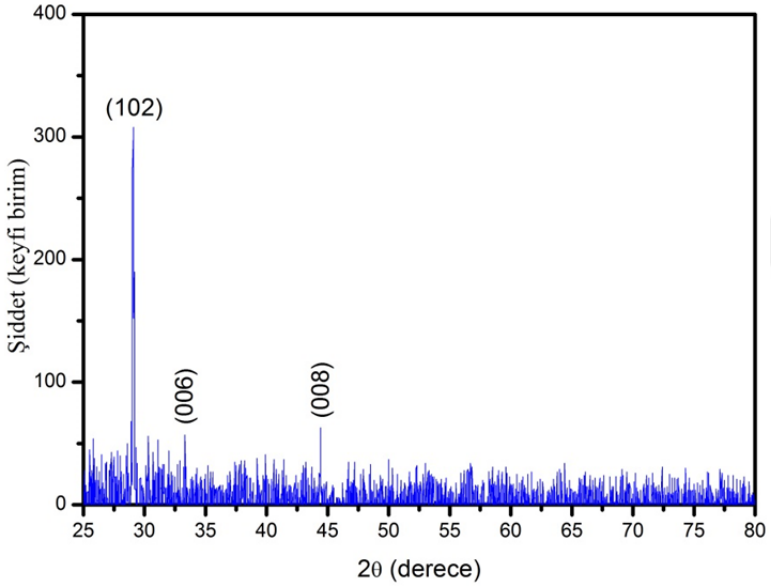
Ayrıca, CuS ince filmin tanecik boyutu değeri hesaplanmış Çizelge 4.3' te verilmiştir.



Şekil.4.5. Bakır nitrat tuzu kullanılarak 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

50 °C'de kimyasal depolama yöntemi ile bakır asetat tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince film için XRD deseni Şekil 4.6' da verilmiştir. Şekilde en büyük pik 2θ=29.06° de gözlenmiştir. Bu açı değerinden yararlanarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki *d*-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değeri Çizelge 4.2' de verilmiştir. Yine Şekil 4.6' da 2θ=33.30° ve 2θ=44.42° de küçük iki pik görülmektedir. Büyük pik ve küçük piklere karşılık gelen yansıma düzlemleri sırası ile (102), (006) ve (008) olarak bulunmuştur. Bakır asetat tuzu ile depolanan CuS ince film için tercihli yönelimin yine (102) Miller düzlemi boyunca olduğu ve kristalleşmenin verilen diğer Miller düzlemlerinden fazla olduğu görülmektedir.

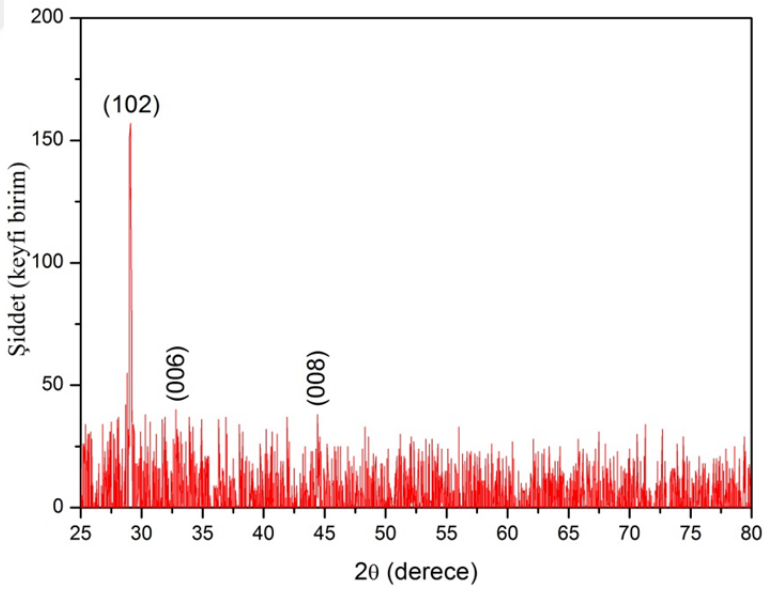
Bulunan 2θ ve *d*-değerleri CuS'in standart PDF kartındaki 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. CuS ince filmin en büyük pikine ait olan örgü parametre değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3' te verilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin hekzagonal bakır sülfürün standart örgü parametre değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Bulunan bu sonuçlardan CuS ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. CuS ince filmlerin tanecik boyutu hesaplanmış Çizelge 4.3' te verilmiştir. Ayrıca, 50 ^{o}C' de elde edilen CuS ince filmi için en iyi kristalleşmenin bakır asetat tuzu ile olduğu görülmüştür.



Şekil.4.6. Bakır asetat tuzu kullanılarak 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

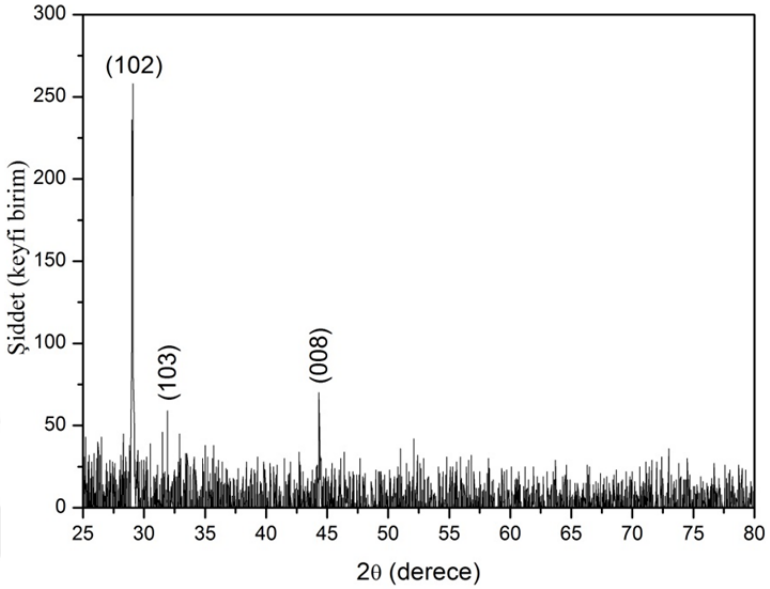
50 ^{o}C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır klorür tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için XRD deseni Şekil 4.7' de verilmiştir. Şekilde en büyük pik 2θ=29.04^{o} de gözlenmiştir. Bu açı değerinden yararlanarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki *d*-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değeri Çizelge 4.2' de

verilmiştir. Yine Şekil 4.7' de 2θ = 32.79° ve 2θ=44.42° de küçük iki pik görülmektedir. Büyük pik ve küçük piklere karşılık gelen yansıma düzlemleri sırası ile (102), (006) ve (008) olarak bulunmuştur. Bakır klorür tuzu ile depolanan CuS ince film için tercihli yönelimin yine (102) Miller düzlemi boyunca olduğu ve kristalleşmenin verilen diğer düzlemlerinden fazla olduğu görülmektedir. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri CuS' in standart PDF kartındaki 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. CuS ince filmin en büyük pikine ait olan örgü parametre değerleri hesaplanarak Çizelge 4.2' de verilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin hekzagonal bakır sülfürün standart örgü parametre değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Hesaplanan bu sonuçlardan, CuS ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, CuS ince filmin tanecik boyutu hesaplanmış Çizelge 4.3' te verilmiştir. Bulunan XRD sonuçları literatürde bakır klorür tuzu ile 6 saatte depolanan CuS filmin XRD değerleri ile uyum içinde olduğu görüldü (Diliegros ve ark, 2019).



Şekil.4.7. Bakır klorür tuzu kullanılarak 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

50 ^{o}C' de kimyasal depolama yöntemi ile bakır sülfat tuzu kullanılarak cam alt taban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için XRD deseni Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekilde en büyük pik 2θ=29.03^{o} de gözlenmiştir. Bu açı değerinden yararlanarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemi arasındaki *d*-uzaklık değeri Bragg kırınım eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değeri Çizelge 4.2' de verilmiştir. Yine, Şekil 4.8' de 2θ=31.92^{o} ve 2θ=44.34^{o} de küçük iki pik görülmektedir. Burada, büyük pik ve küçük piklere karşılık gelen yansıma düzlemleri sırası ile (102), (103) ve (008) olarak bulunmuştur. Bakır sülfat tuzu ile depolanan CuS ince film için tercihli yönelimin yine (102) düzlemi boyunca olduğu ve kristalleşmenin verilen diğer düzlemlerinden fazla olduğu görülmektedir. Bulunan 2θ ve *d*-değerleri CuS' in standart PDF kartındaki 2θ ve *d*-değerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. CuS ince filmlerin en büyük pikine ait olan örgü parametre değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3' te verilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin hekzagonal bakır sülfürün standart örgü parametre değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Literatürde CuS için örgü parametre değerleri hesaplanmış bulunan sonuçlar bulduğumuz sonuçlar ile uyum içindedir (Sunil ve ark, 2014). Bulunan bu sonuçlardan CuS ince filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, CuS ince filmin tanecik boyutu hesaplanmış Çizelge 4.3' te verilmiştir.



Şekil.4.8. Bakır sülfat tuzu kullanılarak 50 ^{o}C 'de hazırlanan CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.2. Farklı bakır tuzları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin 2θ ve d değerleri

Bakır tuzları	Standart 2θ (^{o})	Gözlenen 2θ (^{o})	Standart d değerleri ($Å$)	Hesaplanan d değerleri ($Å$)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_20$	29.27	29.08	3.048	3.068
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_20$	29.27	29.06	3.048	3.069
$CuCl_2 \cdot 2H_20$	29.27	29.04	3.048	3.071
$CuSO_4 \cdot 5H_20$	29.27	29.03	3.048	3.073

Çizelge 4.3. Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin bazı parametreleri

Bakır kaynakları	FWHM (^{o})	Tanecik boyu (nm)	Standart *a=b, c* parametreleri (*Å*)	Hesaplanan *a=b, c* parametreleri (*Å*)	(hkl) düzlemi
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_20$	0.132	64.94	3.79; 16.34	3.82; 16.31	(102)
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_20$	0.091	94.19	3.79; 16.34	3.83; 16.31	(102)
$CuCl_2 \cdot 2H_20$	0.115	74.53	3.79; 16.34	3.83; 16.31	(102)
$CuSO_4 \cdot 5H_20$	0.111	77.21	3.79; 16.34	3.82; 16.34	(102)

4.2. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Kalınlık (*t*) ve Tanecik Boyu (*G*) Hesabı

CuS ince filmlerin kalınlık değerleri aşağıda verilen gravimetrik analiz eşitliği ile hesaplandı;

$$t = \frac{m_f}{\rho A} \tag{4.3}$$

burada, m_f ince filmin kütlesi (g), ρ filmin yoğunluğu (g·cm^{-3}), A filmin yüzey alanı (cm^2) dır. Farklı bakır tuz kaynakları ile 27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) hazırlanan ince filmlerin kalınlıkları hesaplanarak sırası ile Çizelge 4.4' te ve Çizelge 4.5' te verilmiştir.

Bakır sülfür ince filmlerin ortalama tanecik boyu (G) aşağıda verilen Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplandı;

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta.\cos\theta} \tag{4.4}$$

burada, λ X-ışını dalga-boyu (λ=1.5406 Å), β maksimum yarı genişlik, θ ise Bragg açısıdır. 50 °C' de elde edilen CuS ince filmlerin tanecik boyu hesaplanarak Çizelge 4.3' te verilmiştir. Bakır sülfür filmi için en büyük tanecik boyu bakır asetat tuzundan elde edilmiştir. Bu durumu XRD sonuçları da desteklemektedir.

4.3. CuS Filmlerin Optik Özellikleri

Bakır sülfür (CuS, covellite) ince filmler, cam alt tabanlar üzerinde 27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) sıcaklıklarda dört farklı bakır tuz kaynağı kullanılarak kimyasal depolama yöntemi ile hazırlandı. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik özellikleri (optik geçirgenlik, optik soğurma, yansıma, enerji bant aralığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, reel ve imajiner dielektrik katsayıları) bulundu. Bakır sülfür filmler hazırlandıktan sonra ilk önce filmlerin optik geçirgenlik (%T) ve optik soğurma (A) değerleri Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S spektrofotometresi ile alındı (λ=400-1100 nm). Burada cam alt taban soğurmasını bertaraf etmek için önce zemin düzetmesi yapıldı. Yani, alt tabandan geçen monokromatik ışık normalize edildi. Böylece monokromatik ışık sadece bakır sülfür (CuS) ince filmi üzerinden geçmiş oldu.

27 ^{o}C' de (96 saat) farklı bakır tuz kaynakları ile hazırlanan CuS ince filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği Şekil 4.9 (a-d)'de verilmiştir.

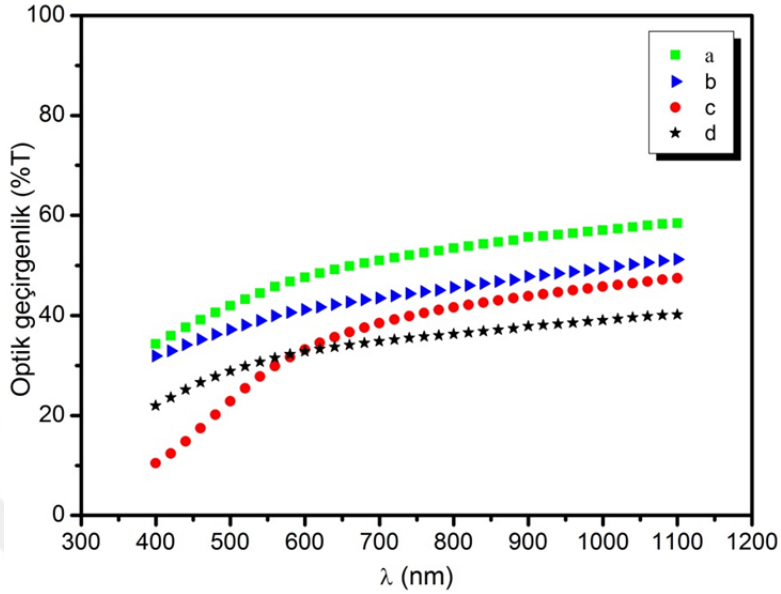
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.9(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki optik geçirgenlik değeri % 44.9 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise % 50.9–58.4 aralığında bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.9(b)'de verilmiştir. CuS filmin görünür bölge ortasındaki optik geçirgenlik değerleri % 39.4 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki optik geçirgenlik değerleri ise % 43.2–51.1 aralığında bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.9(c)'de verilmiştir. Bakır sülfür filmin görünür bölge ortasındaki optik geçirgenlik değerleri % 28.6 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki optik geçirgenlik değerleri ise % 38.3–47.5 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.9(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür filmin 550 nm deki optik geçirgenlik değerleri % 31.3 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki optik geçirgenlik değerleri ise % 34.5–40.5 aralığında bulunmuştur.

Film kalınlıkları (Çizelge 4.3) incelendiğinde bakır nitrat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu ile depolanan CuS filmin en ince film ve bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu ile elde edilen CuS filmin de en kalın film olduğu görülmektedir. Şekil 4.9(a-d) incelendiğinde CuS ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin film kalınlığının artması ile azaldığı görülmektedir. Bakır klorür tuzu ile elde edilen CuS ince filmin yaklaşık 400–600 nm aralığında geçirgenlik değerlerinin biraz azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak bu bölgede film içinde safsızlıkların oluştuğu ve bu safsızlıkların soğurma ve saçılma merkezi olarak davrandığı görüşündeyiz. Ayrıca, CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri filmi oluşturan taneciklerin dağılımına ve alt taban üzerinde depolanan film yüzeyindeki değişimlere sıkı bir şekilde bağlıdır.



Şekil.4.9. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği, a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de depolanan bakır sülfür filmlerin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.10(a-d)'de verilmiştir.

Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.10(a)'da görülmektedir. İnce filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki soğurma değeri 0.34 bulunmuştur. Bakır sülfür filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.29–0.23 aralığında bulunmuştur.

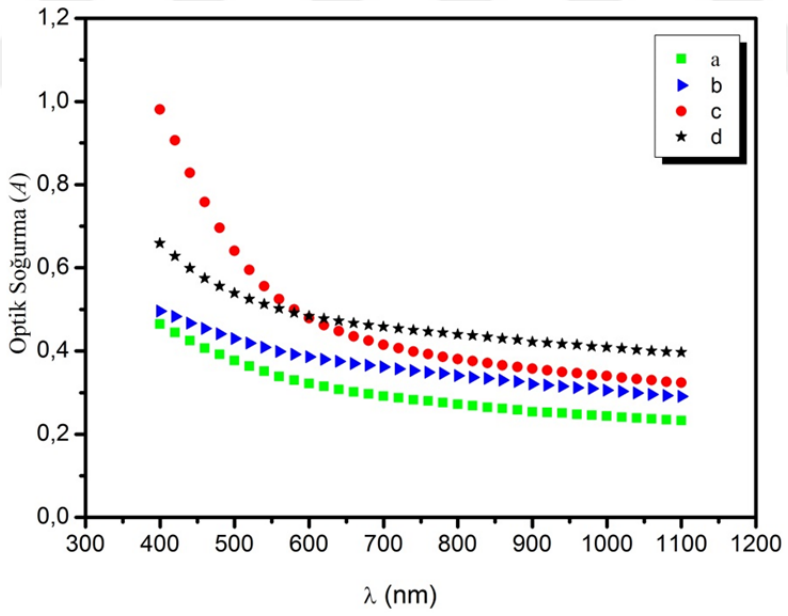
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.10(b)'de verilmiştir. İnce filmin 550 nm deki soğurma değeri 0.40 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.36–0.28 aralığında bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.10(c)'de verilmiştir. İnce filmin 550 nm

deki soğurma değeri 0.53 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.41–0.32 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.10(d)'de verilmiştir. İnce filmin 550 nm deki soğurma değeri 0.50 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.45–0.39 aralığında bulunmuştur.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak hazırlanan CuS ince filmleri için; düşük dalga boyu bölgesinde soğurma değerleri bir artış göstermiş ve bant içine doğru kaymıştır. Büyük dalga boyu bölgesinde (yakın kızıl ötesi bölgesi) soğurma değerleri ise bir azalış göstermiştir. Yine, bakır klorür tuzu ile elde edilen CuS filmin 400–600 nm aralığındaki soğurma değerlerinde bir artışın olduğu görülmektedir. Bu durum filmin oda sıcaklığındaki geçirgenlik değerlerinde kendini göstermiş olup soğurma değerleri içinde görülmektedir.



Şekil.4.10. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS filmlerin optik soğurma-dalga boyu grafiği, a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Dört farklı bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 ^{o}C' de elde edilen bakır sülfür ince filmlerin $(\alpha E)^2$ değerlerinin $E(h\nu)$' ye karşı grafiği Şekil 4.11(a-d)' de verilmiştir. CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri aşağıda verilen Tauc eşitliği ile karakterize edilir.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \tag{4.5}$$

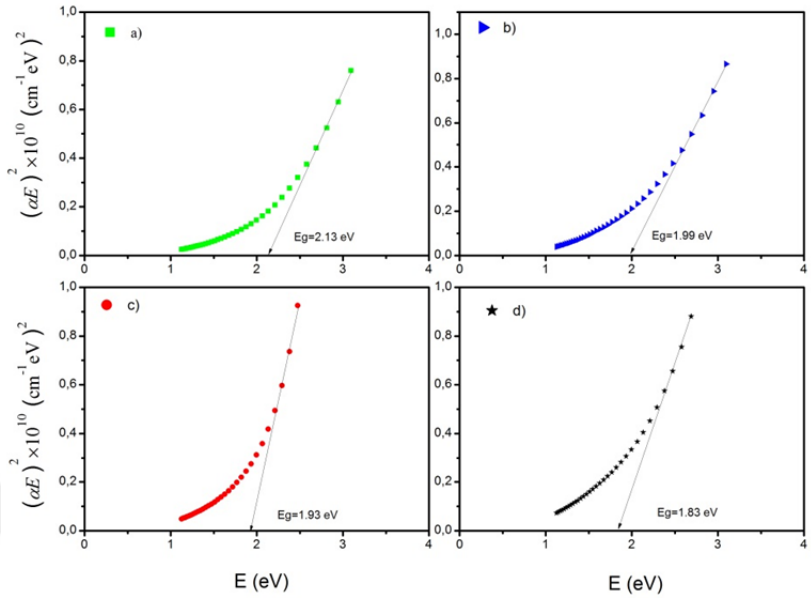
Burada α soğurma katsayısı, A bir sabit, $h\nu$ foton enerjisini, E_g enerji bant aralığını göstermektedir. n değeri doğrudan izinli geçişler için 1/2 ve dolaylı izinli geçişler için 2 değerini alır. Bakır sülfür doğrudan bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Şekil 4.11' de farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan CuS filmleri için verilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiklerinde; grafiklerin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta belirlenerek doğrudan izinli geçişler için enerji bant aralığı (E_g) değerleri belirlendi.

Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.11(a)'da görülmektedir. Filmin enerji bant aralığı değeri 2.13 eV olarak bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.11(b)'de verilmiştir. İnce filmin enerji bant aralığı değeri 1.99 eV olarak hesaplanmıştır.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.11(c)'de görülmektedir. Filmin enerji bant aralığı değeri 1.93 eV olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.11(d)'de görülmektedir. Filmin enerji bant aralığı değeri 1.83 eV olarak bulunmuştur.



Şekil.4.11. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin $(\alpha E)^2$ değerlerinin $E(h\nu)$' ye karşı grafiği, a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

27 °C' de farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin yansıma-dalga boyu grafiği Şekil 4.12 (a-d)'de verilmiştir.

Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.12(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki yansıma değeri % 20.1 bulunmuştur. Aynı filmin 700-1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki yansıma değerleri ise % 17.1-13.8 aralığında bulunmuştur.

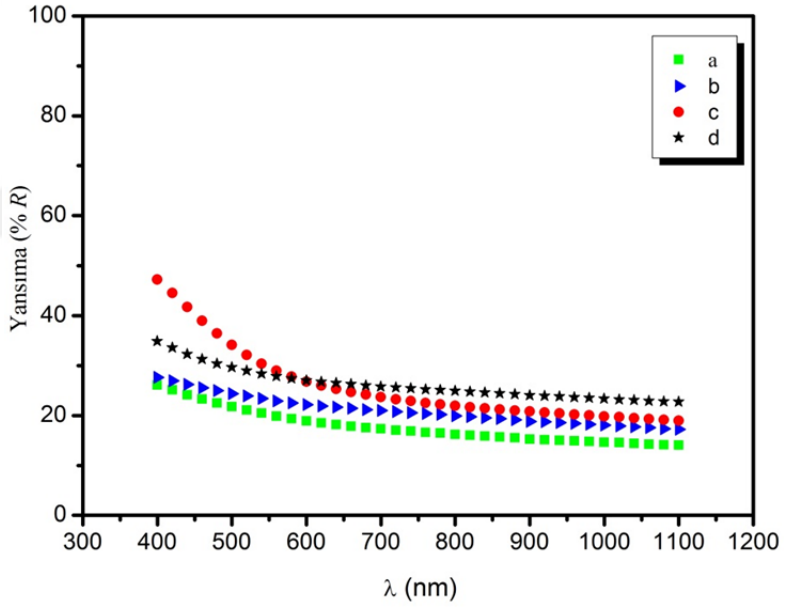
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.12(b)'de görülmektedir. CuS ince filmin 550 nm deki yansıma değeri % 22.9 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki yansıma değerleri ise % 20.8-17.1 aralığında bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.12(c)'de verilmiştir. Bakır sülfür ince

filmin 550 nm deki yansıma değeri % 28.9 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki yansıma değerleri ise % 23.8-18.9 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.12(d)'de verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm deki yansıma değeri % 28.2 bulunmuştur. İnce filmin 700-1100 nm deki yansıma değerleri ise % 25.6-22.9 aralığında bulunmuştur.

Kırılma indisi değerlerinin artışı ile Şekil 4.12(a-d)' de yansıma değerlerinin bir miktar artığı görülmüştür. Bunu oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri de [Şekil 4.9 (a-d)] desteklemektedir. Film kalınlıklarının artışı ile optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil.4.12. Farklı bakır tuzları ile 27 ^oC' de hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Bakır sülfür ince filmlerin kırılma indisi (*n*) değerleri, yansıma ve geçirgenlik spektrumları kullanılarak hesaplanabilir:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{4.6}$$

Bir yarıiletken ortam içindeki ışığın geçiş hızı vakum ortamındaki geçiş hızından daha küçüktür. Kırılma indisi (*n*) bu iki ortamdaki hızların oranı olarak verilir. Bir yarıiletkende kırılma indisi değerleri ışığın dalga-boyuna bağlı olarak değişir.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin hesaplanan kırılma indisi (*n*) değerlerinin dalga-boyuna bağlılığı Şekil 4.13 (a-d)'de gösterilmiştir.

Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.13(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki kırılma indisi değeri 2.62 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 2.42–2.18 bulunmuştur.

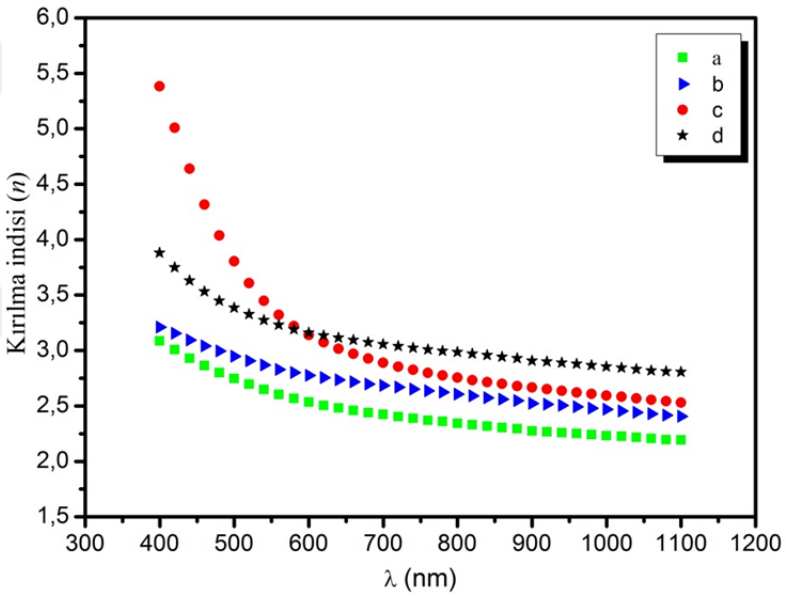
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.13(b)'de verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm deki kırılma indisi değerleri 2.86 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki kırılma indisi değerleri ise 2.67–2.39 bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.13(c)'de verilmiştir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki kırılma indisi değerleri 3.36 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki kırılma indisi değerleri ise 2.89–2.53 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.13(d)'de görülmektedir. Bakır

sülfür ince filmin 550 nm' deki kırılma indisi değerleri 3.25 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki kırılma indisi değeri ise 3.05–2.82 bulunmuştur.

Şekil 4.13(a-d)'den görüldüğü gibi *n* değeri farklı bakır kaynaklarının kullanılmasından etkilenmiştir. 600 nm' den daha düşük dalga boylarına gidildikçe bakır klorür tuzundan elde edilen filmin *n* değerlerinde artış görülmektedir. Bununla birlikte $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen filmin *n* değerleri incelendiğinde dalga boyunun artması ile 600 nm' den sonra *n* değerleri diğer bakır tuzlarından elde edilen filmlerin *n* değerlerine göre bir artış göstermiştir.



Şekil.4.13. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Soğurma katsayısı (α) aşağıdaki denklemle gösterilen sönüm katsayısıyla (k) ile de doğrudan ilişkilidir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{4.7}$$

Eşitlik (4.7) ile elde edilen sönüm katsayısının dalga boyuna bağlılığı Şekil 4.14 (a-d)'de gösterilmiştir.

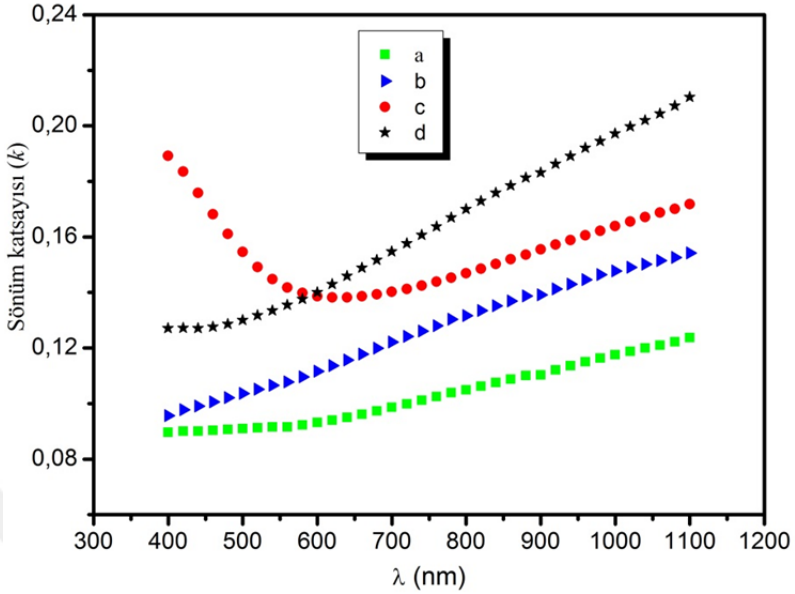
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga-boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.14(a)'da verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki sönüm katsayısı değeri 0.091 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.099–0.123 olarak bulunmuştur.

Bakır asetat $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.14(b)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki sönüm katsayısı değeri 0.11 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.12–0.15 olarak bulunmuştur.

Bakır klorür $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.14(c)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki sönüm katsayısı değeri 0.14 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.13–0.17 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.14(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki sönüm katsayısı değeri 0.13 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.15–0.21 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfür ince filmin *k* değerleri incelendiğinde 400 nm' den başlıyarak yüksek dalga boylarına gidildikçe *k* değerin artığı görüldü. Bakır klorür tuzu ile hazırlanan CuS ince filmi için sönüm katsaysı değeri 600 nm den başlıyarak 400 nm ye kadar bir artış göstermiştir.



Şekil.4.14. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Dielektrik sabiti (ε_1), kırılma indisi ve sönüm katsayısı ile doğrudan ilişkilidir.

$$\varepsilon = (n - ik)^2 = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \tag{4.8}$$

eşitliği ile tanımlıdır. Burada ε_1 dielektrik sabitinin reel kısmı depolanan enerjiyi, ε_2 dielektrik sabitinin imajiner kısmı ise ortamdaki enerji kaybını gösterir ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \tag{4.9}$$

$$\varepsilon_2 = nk \tag{4.10}$$

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin hesaplanan ε_1 değerlerinin dalga-boyuna karşı grafiği Şekil 4.15(a-d)'de verilmiştir.

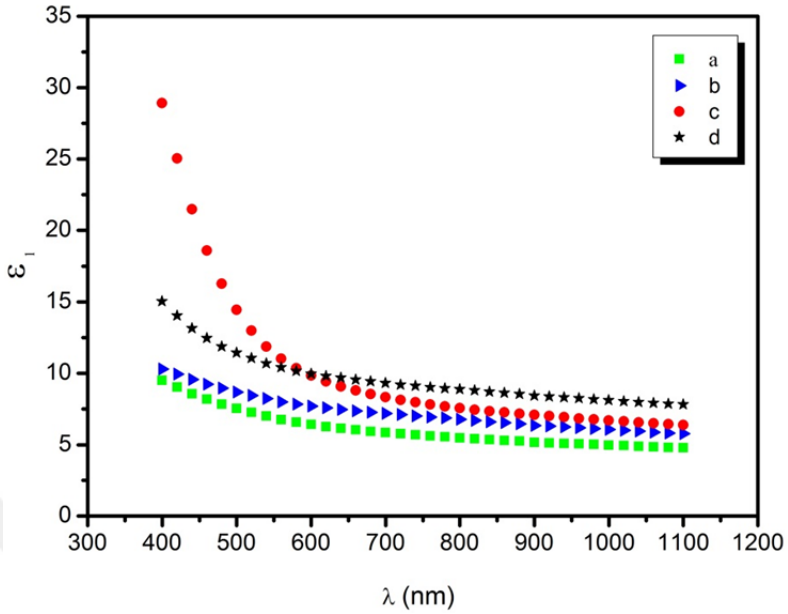
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.15(a)'da verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki reel dielektrik sabiti değeri 6.83 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 5.79–4.73 olarak bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.15(b)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki reel dielektrik sabiti değeri 8.05 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 7.23–5.73 olarak bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.15(c)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki reel dielektrik sabiti değeri 11.37 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 8.33–6.44 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.15(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki reel dielektrik sabiti değeri 10.49 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 9.33–7.90 olarak bulunmuştur.

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzları ile elde edilen bakır sülfür ince filmleri için reel dielektrik sabiti değerleri ortalama olarak birbirine yakın bulunmuştur. Bakır klorür tuzu ile elde edilen bakır CuS ince filmin reel dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde 600 nm' den 400 nm dalga boyu değerlerine gidildikçe yani bant içine doğru bir artış göstermiştir.



Şekil.4.15. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin reel dielektrik katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Dört farklı bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 °C' de elde edilen bakır sülfür ince filmlerin hesaplanan ε_2 değerlerinin dalga-boyuna karşı grafiği Şekil 4.16(a-d)'de verilmiştir.

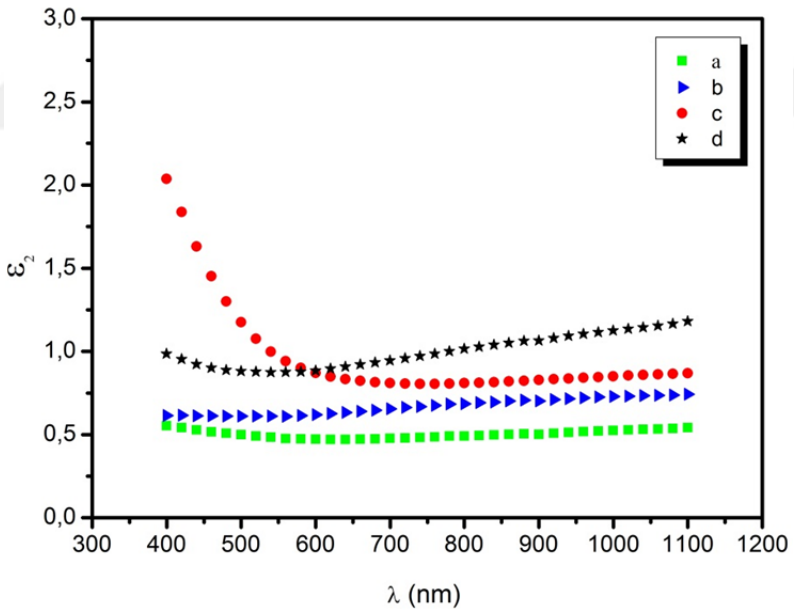
Bakır nitrat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.16(a)'da görülmektedir. CuS ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki reel dielektrik sabiti değeri 0.47 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.46–0.53 olarak bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.16(b)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki reel dielektrik sabiti değeri 0.42 bulunmuştur. CuS ince filmin 700-1100 nm deki değerleri ise 0.65–0.74 bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.16(c)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm'deki reel dielektrik sabiti değeri 0.96 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.80–0.87 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.16(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm'deki reel dielektrik sabiti değeri 0.87 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.95–1.18 olarak bulunmuştur.

Farklı bakır tuz kaynakları ile hazırlanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik sabitleri 400–1100 nm aralığında yaklaşık olarak 0.5–1.00 aralığında bulunmuştur. Fakat $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu ile hazırlanan bakır sulfur ince filmin 400-600 nm aralığında dalga boyunun küçülmesi ile imajiner dielektrik katsayısında bir artış gözlenmiştir.



Şekil.4.16. Farklı bakır tuzları ile 27 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

50 ^{o}C' de (7 saat) farklı bakır tuz kaynakları ile depolanan CuS ince filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği Şekil 4.17 (a-d)'de görülmektedir.

Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga-boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.17(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki optik geçirgenlik değeri % 54.1 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki geçirgenlik değerleri ise % 57.7–65.8 aralığında bulunmuştur.

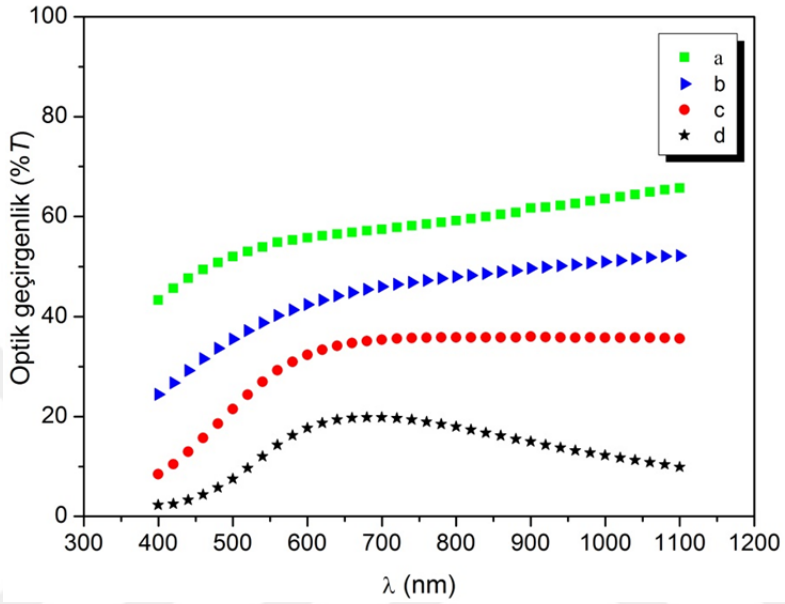
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga-boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.17(b)'de verilmiştir. CuS ince filmin görünür bölge ortasındaki (550 nm) optik geçirgenlik değeri % 39.6 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki optik geçirgenlik değerleri ise % 45.9–52.2 aralığında bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga-boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.17(c)'de verilmiştir. Bakır sülfür ince filmin görünür bölge ortasındaki (550 nm) optik geçirgenlik değeri % 28.07 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki optik geçirgenlik değerleri ise % 35.4–35.6 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga-boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.17(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki optik geçirgenlik değeri % 13.08 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm' deki optik geçirgenlik değeri ise % 19.8–9.7 aralığında bulunmuştur.

Film kalınlıkları (Çizelge 4.3) incelendiğinde bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzuyla elde edilen CuS filmin en ince film ve bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu ile elde edilen CuS filmin de en kalın film olduğu görülmektedir. Şekil 4.17(a-d) incelendiğinde CuS ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin film kalınlığının artması ile azaldığı görülmektedir. Ayrıca, CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri filmi

oluşturan taneciklerin dağılımına ve alt taban üzerinde depolanan film yüzeyindeki değişimlere sıkı bir şekilde bağlıdır.



Şekil.4.17. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Farklı bakır tuz kaynakları ile 50 °C' de elde edilen CuS ince filmlerin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.18 (a-d)'de görülmektedir.

Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.18(a)'da görülmektedir. İnce filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki soğurma değeri 0.26 bulunmuştur. Bakır sülfür filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.24–0.18 aralığında bulunmuştur.

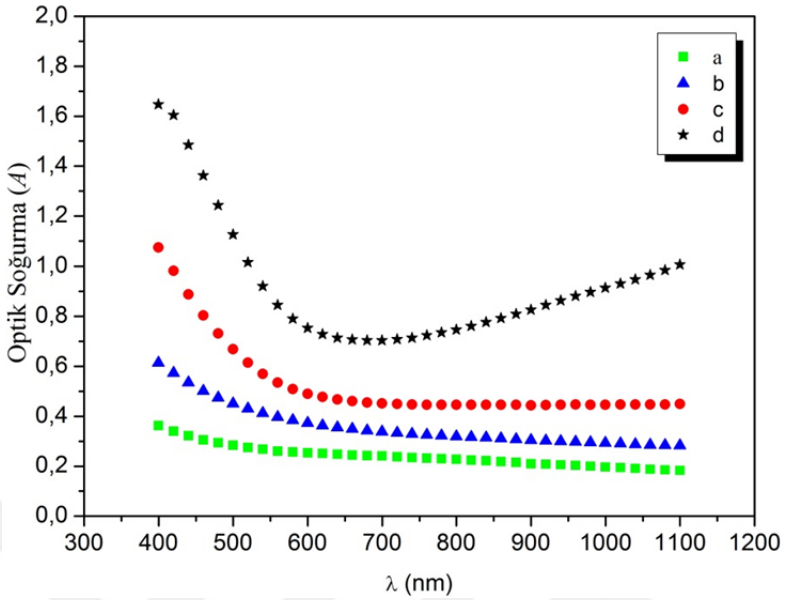
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.18(b)'de verilmiştir. İnce filmin

550 nm' deki soğurma değeri 0.40 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.34–0.28 aralığında bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.18(c)'de verilmiştir. İnce filmin 550 nm' deki soğurma değeri 0.54 bulunmuştur. CuS ince filmin 700-1100 nm deki değerleri ise 0.45–0.44 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiği Şekil 4.18(d)'de verilmiştir. İnce filmin 550 nm deki soğurma değeri 0.87 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 0.70–1.01 aralığında bulunmuştur.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de elde edilen CuS ince filmlerin düşük dalga boyu bölgesinde soğurma değerleri bir artış göstermiş ve bant içine doğru kaymıştır. Büyük dalga boyu bölgesinde (yakın kızıl ötesi bölgesi) soğurma değerleri dalga boyunun artışı ile çok az bir azalış göstermiştir. Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiğinde yine düşük dalga boylarında soğurma bir miktar artmıştır. Literatürde optik soğurma ile ilgili çalışmalar yapılmış olup bulduğumuz sonuçlarla uyum içindedir (Sunil ve ark, 2014). Ayrıca, filmlerin soğurma kenarındaki kaymaların, yüzey pürüzlülüğü, tanecik boyutu ve film kalınlıklarındaki farklılığa bağlı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil.4.18. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS filmlerin optik soğurma-dalga boyu grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.19 (a-d)'da verilmiştir.

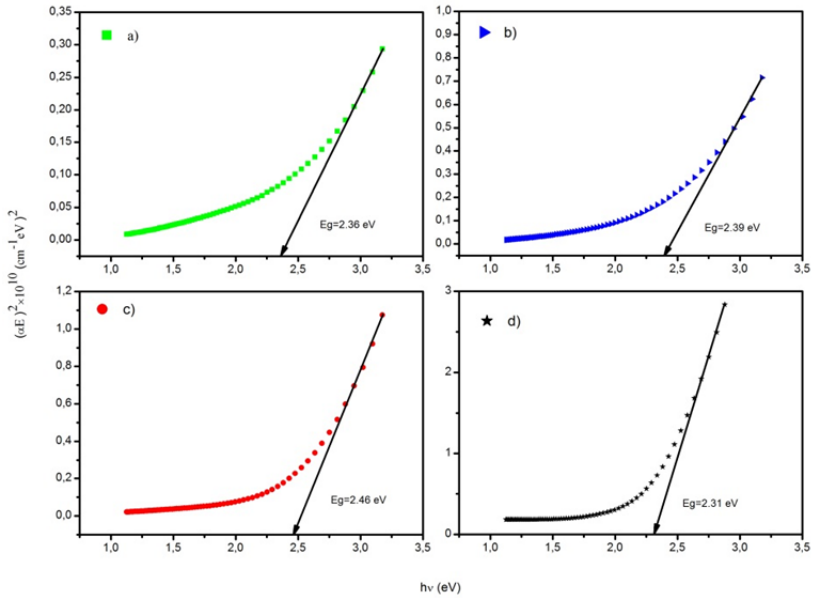
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.19(a)'da görülmektedir. Filmin enerji bant aralığı değeri 2.36 eV olarak bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.19(b)'de verilmiştir. İnce filmin enerji bant aralığı değeri 2.39 eV olarak hesaplanmıştır.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.19(c)'de görülmektedir. Filmin enerji bant aralığı değeri 2.46 eV olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin enerji bant aralığı grafiği Şekil 4.19(d)'de görülmektedir. Filmin enerji bant aralığı

değeri 2.31 eV olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyum içindedir (Kumar ve Chandra, 2010).



Şekil.4.19. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin $(\alpha E)^2$ değerlerinin E $(h\nu)$' ye karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

50 °C' de (7 saat) farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan bakır sülfür ince filmlerin yansıma-dalga boyu grafiği Şekil 4.20(a-d)'de verilmiştir.

Bakır nitrat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.20(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki yansıma değeri % 15.7 bulunmuştur. Aynı filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki yansıma değerleri ise % 14.3–10.8 aralığında bulunmuştur.

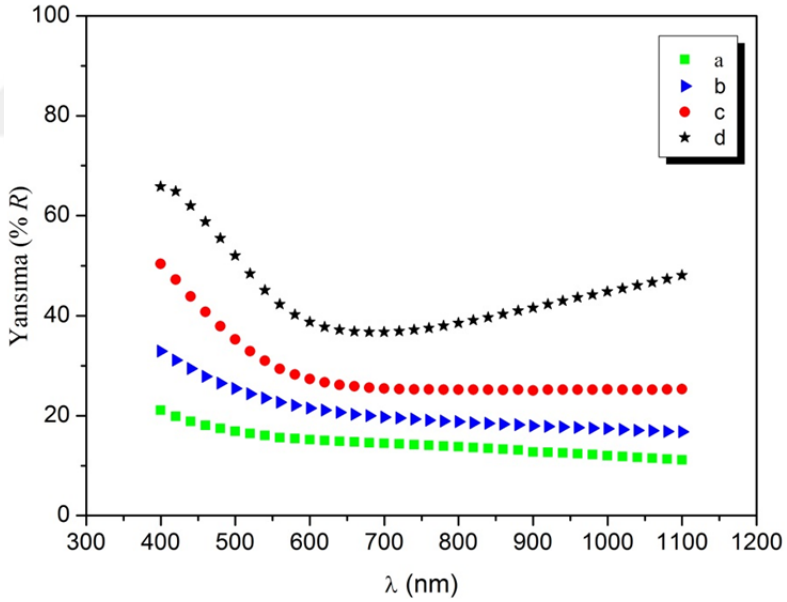
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.20(b)'de görülmektedir. CuS ince

filmin 550 nm deki yansıma değeri % 23.1 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki yansıma değerleri ise % 19.7–16.9 aralığında bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.20(c)'de verilmiştir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki yansıma değeri % 30.2 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki yansıma değerleri ise % 25.4–25.3 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.20(d)'de verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm deki yansıma değeri % 43.3 bulunmuştur. İnce filmin 700–1100 nm' deki yansıma değerleri ise % 36.5–48.2 aralığında bulunmuştur.

CuS ince filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayıları değerlerinin artması doğrudan yansıma değerlerini artışına neden olmuştur.



Şekil.4.20. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Hesaplanan kırılma indisi (*n*) değerlerinin dalga-boyuna bağlılığı Şekil 4.21 (a-d)'de gösterilmiştir.

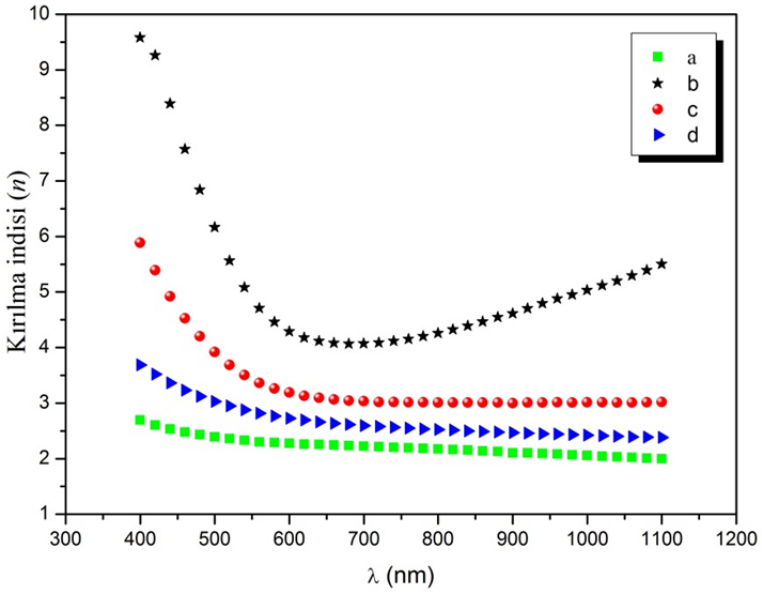
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.21(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki kırılma indisi değeri 2.33 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 2.21–1.97 bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.21(b)'de verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm deki kırılma indisi değerleri 2.85 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki kırılma indisi değerleri ise 2.60–2.39 bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.21(c)'de verilmiştir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki kırılma indisi değerleri 3.44 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki kırılma indisi değerleri ise 3.04–3.03 aralığında bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak depolanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.21(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki kırılma indisi değerleri 4.89 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki kırılma indisi değeri ise 4.09–5.49 bulunmuştur.

Şekil 4.21'den görüldüğü gibi *n* değeri farklı bakır kaynaklarının kullanılmasından etkilenmiştir. 600 nm' den daha düşük dalga boylarına gidildikçe (bant içine doğru) *n* değerleri artış göstermektedir. Bununla birlikte $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen filmin *n* değerleri incelendiğinde 400–600 nm aralığında *n* değerleri diğer bakır tuzlarından elde edilen filmlerin *n* değerlerine göre daha belirgin bir artış göstermiştir. Bu nedenle *n* değişimine film yapısının tane sınırlarının sebep olduğu düşünülebilir.



Şekil.4.21. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Farklı dört bakır tuzu kullanılarak 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga-boyuna bağlı grafiği Şekil 4.22(a-d)'de verilmiştir.

Bakır nitrat [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.22(a)'da görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki sönüm katsayısı değeri 0.05 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.06–0.07 olarak bulunmuştur.

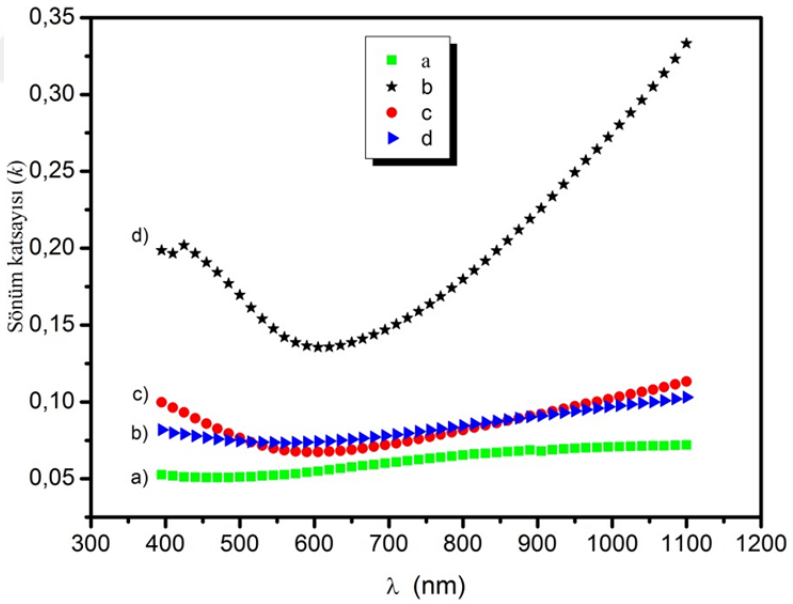
Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.22(b)'degörülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki sönüm katsayısı değeri 0.07 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 0.08–0.10 olarak bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.22(c)'de görülmektedir. Bakır

sülfür ince filmin 550 nm deki sönüm katsayısı değeri 0.06 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 0.07–0.11 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri Şekil 4.22(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki sönüm katsayısı değeri 0.14 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 0.15–0.33 olarak bulunmuştur.

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzları ile elde CuS ince filmleri için *k* değerleri yaklaşık olarak birbirine yakın değerler olarak bulunmuştur. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen bakır sülfür ince filmin *k* değerleri incelendiğinde 600 nm' den daha yüksek dalga boylarına gidildikçe *k* değeri diğer bakır tuzlarından elde edilen filmlerin *k* değerlerine göre daha belirgin bir artış göstermiştir. Bu artışın nedeni olarak $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen CuS ince filmin kalınlık değerinin büyük olması ve dolayısıyla optik soğurma değerlerinin büyük olmasına bağlanabilir.



Şekil.4.22. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin hesaplanan ε_1 değerlerinin dalga-boyuna karşı grafiğiŞekil 4.23(a-d)'de verilmiştir.

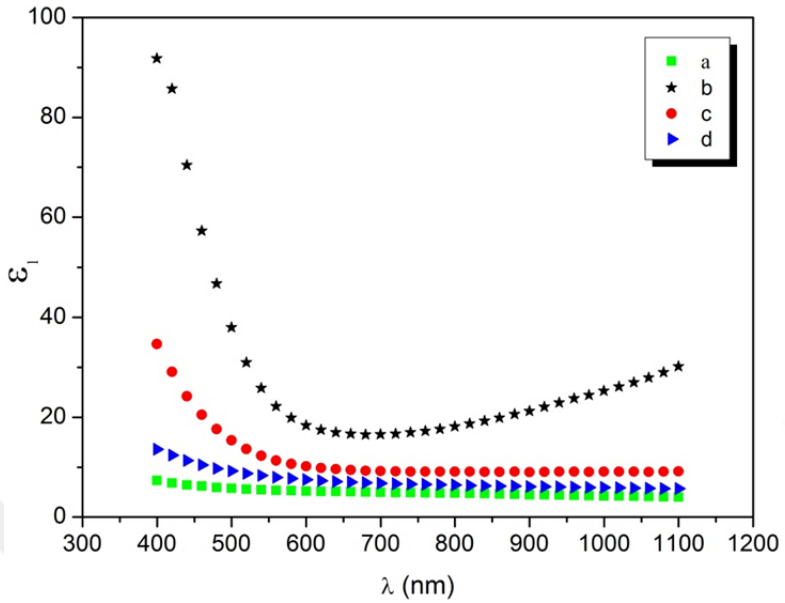
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.23(a)'da verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki reel dielektrik sabiti değeri 5.41 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 4.66–3.81 olarak bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.23(b)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki reel dielektrik sabiti değeri 8.13 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 6.68–5.83 olarak bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.23(c)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki reel dielektrik sabiti değeri 11.81 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 9.04–9.20 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.23(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm' deki reel dielektrik sabiti değeri 23.93 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm' deki değerleri ise 16.45–30.10 olarak bulunmuştur.

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzları ile elde edilen bakır sülfür ince filmleri için reel dielektrik sabiti değerleri ortalama olarak birbirine yakın bulunmuştur. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen bakır sulfur ince filmin reel dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde 600 nm' den daha yüksek dalga boylarına gidildikçe reel dielektrik sabiti değeri diğer bakır tuzlarından elde edilen filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerine göre daha belirgin bir artış göstermiştir.



Şekil.4.23. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 °C' de depolanan CuS ince filmlerin hesaplanan ε_2 değerlerinin dalga-boyuna karşı grafiği Şekil 4.24(a-d)'de verilmiştir.

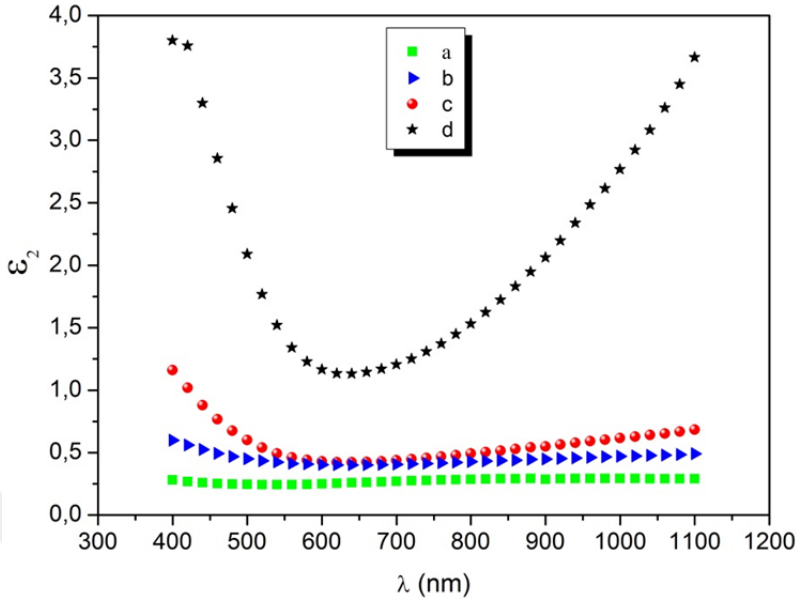
Bakır nitrat [Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.24(a)'da verilmiştir. CuS ince filmin 550 nm (görünür bölge ortası) deki reel dielektrik sabiti değeri 0.25 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm (yakın kızıl ötesi bölgesi) deki değerleri ise 0.27–0.28 olarak bulunmuştur.

Bakır asetat [$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$] tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.24(b)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm deki reel dielektrik sabiti değeri 0.42 bulunmuştur. CuS ince filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.39–0.29 olarak bulunmuştur.

Bakır klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.24(c)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm'deki reel dielektrik sabiti değeri 0.48 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 0.46–0.44 olarak bulunmuştur.

Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.24(d)'de görülmektedir. Bakır sülfür ince filmin 550 nm'deki reel dielektrik sabiti değeri 1.43 bulunmuştur. Filmin 700–1100 nm deki değerleri ise 1.21–3.67 bulunmuştur.

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzları ile depolanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerleri ortalama olarak birbirine yakın değerler bulunmuştur. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile depolanan CuS ince filmin imajiner dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde dalga-boyunun artışı ile azaldığı ve 630 nm de bir dip yaptığı ve daha sonra daha yüksek dalga boylarına gidildikçe değerlerin artığı görüldü. İmajiner dielektrik sabiti değerleri diğer bakır tuzları ile hazırlanan ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerine göre belirgin bir artış göstermiştir.

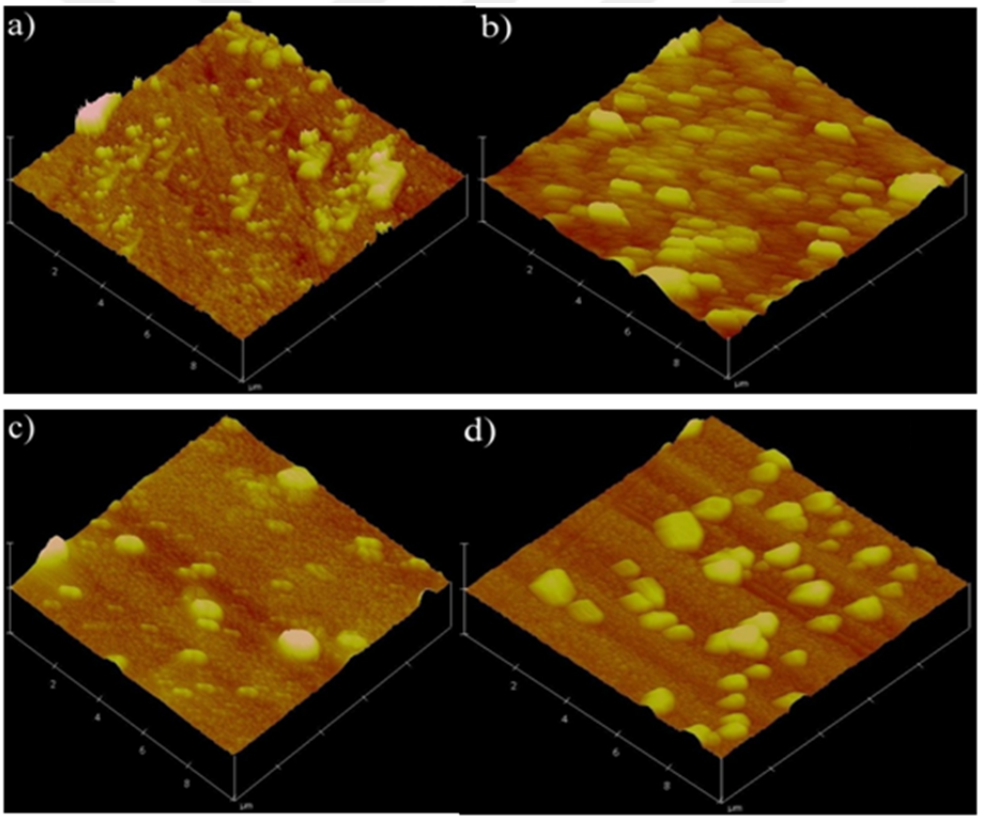


Şekil.4.24. Farklı bakır tuzları ile 50 °C' de hazırlanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği, a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

4.4. CuS İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak hazırlanan CuS ince filmlerin 50 °C deki AFM görüntüleri Şekil 4.25 (a-d)'de görülmektedir. CuS ince filmlerin yüzey morfolojileri üzerinde bakır kaynakların etkilerini incelemek için, 1 mm×1mm tarama alanında alınan AFM görüntüleri kullanıldı. Bakır nitrat kaynağı ile depolanan CuS ince filmin AFM görüntüsü Şekil 4.25(a) verilmiştir. Burada parçacıkların homojen olmayan bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bakır asetat kaynağı ile depolanan CuS ince filmin AFM görüntüsü Şekil 4.25(b) de görülmektedir. Filmde çok az sayıda bazı derin boşluklar görünmekte ve filminin yüzeyi eşit olmayan dağlık özelliklere sahip olmakla birlikte diğer ince filmlere göre daha düzgün bir yapı oluşmuştur. Bakır klorür tuz kaynağından elde edilen CuS ince filmin AFM görüntüsü Şekil 4.25(c)' de verilmiştir. Burada, büyüyen yüzey üzerinde tepeciklerin oluşumuyla birlikte düzgün olmayan çökelmeler görülmektedir. Son olarak bakır sülfat kaynağı ile hazırlanan bakır sülfür ince

filmin AFM görüntüsü Şekil 4.25(d)'de verilmiştir. CuS ince filminde küçük taneciklerin birleşmelerinden dolayı büyük taneciklerin daha kompak morfolojide oluştuğu görüldü. Ayrıca, AFM verilen alan içinde yüzey yüksekliğinin standart sapmasını kullanarak yüzey pürüzlülüğünün kök ortalama kare (RMS) belirlenmesine izin verir. Bakır nitrat, bakır asetat, bakır klorür ve bakır sülfat tuzları ile depolanan ince filmlerin yüzeyin kalitesi hakkında bir fikir veren RMS sıra ile 96.26, 36.38, 23.94 ve 31.94 nm olarak bulundu. XRD analizlerinden de görüldüğü gibi, CuS ince filmlerin kristallenme sürecinin Cu kaynağıyla değiştiği gözlemlendi. AFM görüntülerine göre, CuS ince filmlerin morfolojileri bakır (Cu) kaynaklarından güçlü bir şekilde etkilenmiştir.



Şekil.4.25. Farklı bakır tuzları ile 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin AFM görüntüleri a) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, b) $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, c) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, d) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

4.5. CuS İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Bakır sülfür ince filmlerin elektriksel özellikleri alt taban sıcaklığına, film kalınlığına ve depolama oranına sıkı bir şekilde bağlıdır. Dört farklı bakır tuz kaynağı ile elde edilen CuS ince filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilite ve özdirenç değerlerini bulmak için filmlere gümüş boyası ile düzlemsel kontaklar yapıldı. Hall ölçümleri sonucunda, yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığında *p*-tipi iletkenliğe sahip oldukları görüldü. Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 27 ^{o}C' de depolanan bakır sülfür ince filmlerin taşıyıcı konsatrasyonu (*n*), değerlerleri bulunup Çizege 4.4' te verilmiştir. CuS filmleri için en büyük taşıyıcı konsatrasyon değeri bakır nitrat tuzu ile bulunmuştur. CuS ince filmlerin hole mobilte değerleri bulunup Çizelge 4.4' te görülmektedir. Burada yaklaşık olarak taşıyıcı konsatrasyonunun artışı ile mobilite değerlerinin azaldığı görüldü. En iyi mobilte değeri $(CH_3COO)_2Cu\cdot H_2O$ tuzu ile depolanan bakır sülfür ince filmi için bulunmuştur. Yine, filmlerin özdirenç değerleri hesaplanıp Çizelge 4.4' te verilmiştir. Filmlerin özdirenç değerleri arasında farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıklar filmin kalınlığı, kristal doğası, tane sınır saçılması ve yapısal özellikleri ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 4.4. Farklı tuz kaynakları ile 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin bazı elektriksel özellikleri

Bakır tuzu	Film kalınlığı (nm)	Taşıyıcı konsatrasyonu ($1/cm^3$)	Hol mobilitesi (cm^2/Vs)	Özdirenç (Ωcm)
$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	80.94	3.08×10^{13}	32	2.81×10^{5}
$(CH_3COO)_2Cu\cdot H_2O$	87.18	4.72×10^{11}	483	6.83×10^{3}
$CuCl_2\cdot 2H_2O$	108.26	1.44×10^{12}	104	6.84×10^{4}
$CuSO_4\cdot 5H_2O$	121.81	5.80×10^{12}	71	8.22×10^{2}

50 ^{o}C' de depolanan bakır sülfür ince filmlerin taşıyıcı konsatrasyonu (*n*), değerlerleri bulunup Çizege 4.5' te verilmiştir. Burada, CuS filmleri için taşıyıcı konsatrasyon değerleri birbirine yakın bulunmuştur. CuS ince filmlerin hole mobilte değerleri bulunup Çizelge 4.5' te görülmektedir. Yine, en iyi mobilite değeri bakır asetat çözeltisi ile hazırlanan CuS ince filmi için bulunmuştur. Burada yaklaşık olarak taşıyıcı konsatrasyonunun artışı ile mobilite değerlerinin azaldığı görülmüştür. Yine, filmlerin özdirenç değerleri hesaplanıp Çizelge 4.5' te verilmiştir. CuS ince filmlerin özdirenç değerleri incelendiğinde aralarında büyük farklılıkların olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.5. Farklı tuz kaynakları ile 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin bazı elektriksel özellikleri

Bakır tuzu	Film kalınlığı (nm)	Taşıyıcı konsatrasyonu ($1/cm^3$)	Hol mobilitesi (cm^2/Vs)	Özdirenç (Ωcm)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	73.83	2.36×10^{12}	134	5.46×10^{3}
$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$	87.91	9.81×10^{11}	628	1.92×10^{3}
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	126.39	9.73×10^{11}	374	4.14×10^{3}
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	146.32	2.25×10^{12}	254	2.48×10^{2}

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bakır sülfür (CuS, covellite) ince filmleri, cam alt tabanlar üzerinde 27 °C (96 saat) ve 50 °C (7 saat) sıcaklıklarda farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile hazırlandı.

Bakır nitrat tuzu kullanılarak 27 ^{o}C' de 96 saatte depolanan CuS ince filmin XRD analizlerinden ince filmin amorf yapıda olduğu tespit edildi. Bakır asetat, bakır klorür ve bakır sülfat tuzlar kullanılarak 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmleri için 2θ ve *d*-değerleri hesaplandı ve CuS' ün standart PDF kartındaki (No.: 06–0464) değerler ile uyumlu oldukları görüldü. XRD analizlerinden, bakır nitrat tuzu dışında diğer üç bakır tuzu ile depolanan CuS filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdükleri tespit edildi.

Yine, aynı bakır tuzları kullanılarak 50 ^{o}C' de 7 saatte depolanan CuS ince filmlerin 2θ ve *d*-değerleri hesaplandı ve CuS' ün standart PDF kartındaki değerleri ile uyumlu oldukları görüldü. CuS ince filmleri için tercihli yönelimin (102) Miller düzlemi boyunca olduğu ve kristalleşmenin verilen diğer düzlemlerden fazla olduğu görüldü. Ayrıca, CuS ince filmin en büyük pikine ait olan örgü parametre ($a=b\neq c$) değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerin hekzagonal bakır sülfürün standart örgü parametre değerleri ile uyum içinde olduğu görüldü. XRD sonuçlarından, CuS ince filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdükleri tespit edildi. 50 ^{o}C' de elde edilen CuS ince filmleri için en iyi kristalleşmenin bakır asetat tuzundan olduğu görülmüştür. Ayrıca, 50 ^{o}C' de elde edilen filmlerin kristalleşmesinin 27 ^{o}C' dekinden daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca, 27 ^{o}C' de 96 saatte elde edilen CuS ince filmler sıcaklığın 50 ^{o}C' ye çıkarılmasıyla 7 saat gibi kısa bir sürede elde edildi.

Farklı bakır tuz kayakları kullanılarak 27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince fimlerin optik geçirgenlik değerlerinin dalga-boyuna göre değişim değerleri bulundu. Bakır nitrat tuzu ile elde edilen CuS ince filmin dalga-boyuna bağlı optik

geçirgenlik değerleri hesaplandı. Filmlerin 400-1100 nm aralığındaki geçirgenlik değerleri ortalama % 40 olarak bulundu. Dört farklı bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 ^{o}C' de elde edilen CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri film kalınlığının artışı ile azaldığı görüldü.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 27 ^{o}C' de elde edilen CuS optik soğurma değerleri bulundu. CuS ince filmleri için; düşük dalga boyu bölgesinde soğurma değerleri bir artış göstermiş ve bant içine doğru kaymıştır. Büyük dalga boyu bölgesinde (yakın kızıl ötesi bölgesi) soğurma değerleri ise bir azalış göstermiştir.

Bakır sülfür ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri hesaplandı. Bakır nitrat, bakır asetat, bakır klorür ve bakır sülfat tuzları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.13 eV, 1.99 eV, 1.93 eV ve 1.83 eV olarak hesaplandı.

27 ^{o}C' de farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin dalga-boyuna karşı yansıma değerleri hesaplandı. Filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin artışı ile yansıma değerlerinin arttığı görüldü.

Farklı dört bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin kırılma indisi (n), değerleri dalga-boyuna karşı hesaplandı. CuS ince filmlerin yansıma, sönüm katsayısı ve kalınlık değerlerinin artışı ile kırılma indisi değerlerinde arttığı görüldü.

CuS ince filmlerin dalga-boyuna bağlı sönüm katsayısı değerleri hesaplandı. CuS ince filmlerin 600–1100 nm aralığındaki sönüm katsayıları değerlerinde bir artış görüldü.

27 ^{o}C' de farklı dört bakır tuz kaynağı kullanılarak elde edilen CuS ince filmlerin dalga-boyuna bağlı reel dielektrik sabiti değerleri hesaplandı. Filmlerin reel dielektrik sabiti değerleri 400–1100 nm aralığında ortalama olarak birbirine yakın değerler bulundu. Bakır klorür tuzundan elde edilen filmin reel dielektrik sabiti değerleri 400–600 nm aralığında bir artış görüldü.

27 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin dalga-boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti değerleri hesaplandı. Filmlerin reel dielektrik sabiti yaklaşık olarak birbirine yakın değerler bulundu. CuS ince filmlerin imajiner dielektrik sabitleri 400-1100 nm aralığında yaklaşık olarak 0.5–1.1 aralığında bulundu.

50 ^{o}C' de (7 saat) farklı bakır tuz kaynakları ile depolanan CuS ince filmlerin optik geçirgenlik-dalga boyu değerleri spektrofotometre ile bulundu. CuS ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin film kalınlığının artması ile azaldığı tespit edildi. Ayrıca, CuS ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri filmleri oluşturan taneciklerin dağılımına ve alt taban üzerinde depolanan film yüzeyindeki değişimlere sıkı bir şekilde bağlı olduğu görüldü.

Farklı bakır tuz kaynakları ile 50 ^{o}C 'de elde edilen CuS ince filmlerin optik soğurma-dalga boyu değerleri hesaplandı. CuS ince filmlerin düşük dalga boyu bölgesinde soğurma değerleri bir artış göstermiş ve bant içine doğru kaymıştır. Büyük dalga boyu bölgesinde (yakın kızıl ötesi bölgesi) soğurma değerleri dalga boyunun artışı ile çok az bir azalış gösterdi. Bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) tuzu kullanılarak hazırlanan CuS ince filmin optik soğurma-dalga boyu grafiğinde yine düşük dalga boylarında soğurma bir miktar artış gösterdi. Ayrıca, filmlerin soğurma kenarındaki kaymaların, yüzey pürüzlülüğü, tanecik boyutu ve film kalınlıklarındaki farklılığa bağlı olabileceği düşünüldü.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de hazırlanan CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri hesaplandı. Bakır nitrat, bakır asetat, bakır klorür ve bakır sülfat tuzları kullanılarak depolanan CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.36 eV, 2.39 eV, 2.46 eV ve 2.31 eV olarak bulundu.

50 ^{o}C' de (7 saat) farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak depolanan bakır sülfür ince filmlerin yansıma-dalga boyu değerleri bulundu. Filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin artışı ile yansıma değerlerinin arttığı görüldü.

Farklı dört bakır tuz kaynağı kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin kırılma indisi (n) değerleri dalga-boyuna karşı hesaplandı. CuS ince

filmlerin yansıma ve sönüm katsayısı değerlerine bağlı olarak kırılma indisi değerlerinin arttığı görüldü.

Farklı dört bakır tuzu kullanılarak 50 ^{o}C' de hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga-boyuna bağlı değerleri hesaplandı. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzları ile elde CuS ince filmleri için *k* değerleri birbirine yakın değerler bulundu. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen CuS ince filmin *k* değerleri incelendiğinde 600 nm' den daha yüksek dalga boylarına gidildikçe *k* değerinde belirgin bir artış görüldü.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin hesaplanan ε_1 değerlerinin dalga-boyuna bağlı değerleri bulundu. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzları ile elde edilen bakır sülfür ince filmleri için reel dielektrik sabiti değerleri ortalama olarak birbirine yakın bulundu. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile elde edilen bakır sülfür ince filmin reel dielektrik sabiti değerlerinde bant içine doğru belirgin bir artış gösterdi.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak 50 ^{o}C' de depolanan CuS ince filmlerin hesaplanan ε_2 değerlerinin dalga-boyuna bağlı değerleri bulundu. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzları ile depolanan CuS ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerleri birbirine yakın bulundu. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tuzu ile depolanan CuS ince filmin imajiner dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde dalga-boyunun artışı ile azaldığı ve 630 nm de bir dip yaptığı ve daha sonra daha yüksek dalga boylarına gidildikçe değerlerin artığı görüldü.

Farklı bakır tuz kaynakları kullanılarak hazırlanan CuS ince filmlerin 50 ^{o}C deki AFM görüntüleri incelendiğinde en iyi dağılımın bakır asetat tuzu ile elde edilen CuS ince filmler için bulunduğu görüldü.

27°C' de depolanan CuS filmleri için en büyük taşıyıcı konsatrasyonu (*n*) değeri bakır nitrat tuzu ile bulundu. Taşıyıcı konsatrasyonunun artışı ile mobilite değerlerinin azaldığı görüldü. En iyi mobilte değeri $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ tuzu ile depolanan bakır sülfür ince filmi için hesaplandı.

50 ^{o}C' de depolanan bakır sülfür filmleri için taşıyıcı konsatrasyonu (*n*), değerlerleri birbirine yakın değerler bulundu. Yine en iyi mobilite değeri bakır asetat çözeltisi ile hazırlanan CuS filmi için bulundu. Taşıyıcı konsatrasyonunun artışı ile mobilite değerlerinin azaldığı görüldü. CuS ince filmlerin özdirenç değerleri incelendiğinde aralarında büyük farklılıkların olmadığı görüldü.

5.2. Öneriler

CuS (covellite) filmleri, farklı dört bakır tuz kaynağı kullanılarak 27 ^{o}C (96 saat) ve 50 ^{o}C (7 saat)' de elde edildi. Bu araştırmada çıkan sonuçlardan CuS ince filmlerin optik özelliklerinden dolayı güneş pillerinde soğurucu tabaka, sensör ve süper kapasitör yapımında kullanılmasının uygun olacağı kanısındayız.

KAYNAKLAR

Akaltun, Y., 2006. CdSe, ZnSe ve Cd_x Zn_{1-x} Se Yarıiletken İnce Filmlerinin Sılar Tekniği ile Büyütülmesi; Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Erzurum, 102s.

Allouche, N.K., Nasr, T.B., Guasch, C., and Turki, N.K., 2010. Optimization of the Synthesis and Characterizations of Chemical Bath Deposited Cu_2S Thin Films. Comptes Rendus Chimie, 12: 1364-1369.

Arslan, T., 2010. X-Işınları ve Kullanım Alanları. Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitim Bölümü Fizik Eğitim Anabilim Dalı Lisans Tezi, Ankara, 24s.

Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, 616s.

Bagul, S.V., Chavhan, S.D., and Sharma, R., 2007. Growth and Characterization of Cu_xS (x = 1.0, 1.76 ve 2.0) Thin Films Grown by Solution Growth Technique (SGT). Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68: 1623-1629.

Basu, M., Sinha, A.K., Pradhan, M., Sarkar, S., Negishi, Y., and Pal, T., 2010. Evolution of Hierarchical Hexagonal Stacked Plates of CuS from Liquid-Liquid Interface and its Photocatalytic Application for Oxidative Degradation of Different Dyes under Indoor Lighting. Environmental Science Technology, 44: 6313-6318.

Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi Matbaası, İstanbul, 200s.

Caferov, T., 2000. Katıhal Elektroniği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi Matbaası, İstanbul, 233s.

Cardosa, J., Gomezdaza, O., Ixtlilco, L., Nair, M.T.S., and Nair, P.K., 2001. Conductive Copper Sulfide Thin Films on Polyimide Foils. Semiconductor Science and Technology, 16:123-127.

Çabuk, S., 1992. İnce Film SnO_2/Cu_2O Güneş pilleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 47s.

Daniela, E.O.R., Arturo, I.M.E., and Luis, A.G., 2019. CuS Films Grown by a Chemical Bath Deposition Process with Amino Acids as Complexing Agents. Materials Science in Semiconductor Processing, 89: 18-25.

Demir, R., 2010. Kimyasal Depolama Yöntemi ile CdS İnce Filminin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Eskişehir, 97s.

Demirci, B., 2006. İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 62s.

Diliegros, G.J.C., Lombardero, J.D.I., Machorro, M.R., Silva, G.R., and Pal, M., 2019. Electrical Properties and Spectroscopic Ellipsometry Studies of Covellite CuS Thin Films Deposited from Non Ammoniacal Chemical Bath. Optical Materials, 91: 147-154.

Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuzmayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 276s.

Dönmez, M., 2009. GaSe İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Kars, 100s.

Durlu, T., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set Ofset Ltd., Ankara, 313s.

Esen, R., 1986. Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanması ve Çeşitli Fiziksel Özelliklerin Ölçümü. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana, 107s.

Ezama, F.I., Hile, D.D., Ezugwu, S.C., Osuji, R.U., and Asogwa, P.U., 2010. Optical Properties of CdS/CuS and CuS/CdS Heterojunction Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition Technique. Journal of Ovonic Research, 6: 99-104.

Gautier, F., Krill, G., Panissod, P., and Robert, C., 1974. Magnetic Properties of CuS_2. Journal of Physics: Solid State Physics, 7.

Gotsis, H.J., Barnes, A.C., and Strange, P., 1992. Experimental and Theoretical Investigation of the Crystal Structure of CuS. Journal of Physics: Condensed Matter, 4: 10461-10468.

Grozdanov, I., 1994. A Simple and Low-cost Technique for Electroless Deposition of Chalcogenide Thin Films. Semiconductor Science and Technology, 9: 1234-1241.

Gümüş, C., 1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana, 145s.

Güneri, E., 2003. X-Işınları Toz Kırınım Metodu ile Üriner Sisteme Ait Taşların Nitel Analizi ve 2,2-Difenil -[1,3,2]Dithiagermol-4,5-Dikarbonitril'in Kristal Yapısının Araştırılması. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 197s.

Güneri, E., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana, 139s.

He-Jee, K., Seong-Min, S., Srinivasa, R., Dinah, P., Chebrolu, V.T., Chandu, V.V.M.G., Nagabhusnanam, K.,Seenu, R., and Ikkurthi, K.D., 2016. Investigation on Novel CuS/NiS Composite Counter Electrode for Hindering Charge Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells. Journal of Electroanalytical Chemistry, 777: 123-132..

Kassim, A., Nagalingam, S., Tee, T.W., Koon, K.L., Min, H.S., 2010. Effect of pH Value and Electrolyte Concentration on the Copper Sulphide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method. Gazi University Journal of Science, 23: 435-443.

Kırmızıgül F., 2008. CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 97s.

Koç H., 2010. Sb_2S_3 ve SbI_3 Kristallerin Enerji Band Yapısı ve Optik Özellikleri: Ab-İnitio (Temel Prensip) Hesaplamaları, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana, 137s.

Köroğlu, G., 2005. Bileşik Yarıiletken Filmlerde Fotoiletkenlik Ölçümleri. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 94s.

Kumar, M., and Chandra, A., 2010. In Situ Production of CuS Particles in Polymer Electrolyte Matrix for Mixed İon+Electron Conduction. Ionics, 16(9): 849-853.

Kurmaev, E.Z., Ek, J.V., Ederer, D.L., Zhou, L., Callcott, T.A., Perera, R.C.C., Cherkashenko, V.M., Shamın, S.N., Trofımova, V.A., Bartkowskı, S., Neumann, M., Fujımorı, A., and MoloshaG, V.P., 1998. Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic Structure of Transition Methal Sulphides: CuS, FeS_2 and $FeCuS_2$. Journal of Physics: Condensed Matter, 10: 1687-1697.

Lazcano, Y.R., Nair, M.T.S., and Nair, P.K., 2001. $CuSbS_2$ Thin Film Formed Through Annealing Chemically Deposited Sb_2S_3-CuS Thin Films. Journal of Crystal Growth, 223: 399-406.

Mandal, R., Basu, G., and Ghosh, B., 2018. Studies on the Developing of Nano Structured Cu_2S Film for Photovoltaic Application. Materials Today: Proceedings, 5: 23099-23106.

Mane, R.S., and Lokhande, C.D., 2000. Chemical Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films. Materials Chemistry and Physics, 65: 1-31.

Mayer, R.J., 1972. Introduction to Classical and Modern Optics. Prentice-Hall, New Jersey, 478s.

Mukherjee, N., Sinha, A., Khan, G.G., Chandra, D., Bhaumik, A., and Mondal, A., 2011. A Study on the Structural and Mechanical Properties of Nanocrystalline CuS Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition Technique. Materials Research Bulletin, 46: 6-11.

Munce, C.G., Parker, G.K., Holt, S.A., and Hope, G.A., 2007. A Raman Spectroelectrochemical Investigation of Chemical Bath Deposited Cu_xS Thin Films and Their Modification. Colloids and Surfaces A, 295: 152-158.

Nair, M.T.S., Guerrero, L., and Nair, P.K., 1998. Conversion of Chemically Deposited CuS Thin Films to $Cu_{1.8}S$ and $Cu_{1.96}S$ by Annealing. Semiconductor Science and Technology, 13:1164-1169.

Nair, P.K., Cardoso, J., Gomez Daza, O., and Nair, M.T.S., 2001. Polyethersulfone Foils as Stable Transparent Substrates for Conductive Copper Sulfide Thin Film Coatings. Thin Solid Films, 401: 243-250.

Nair, P.K., Garcia, V.M., Gomez-Daza, O., and Nair, M.T.S., 2001. High Thin Film Yield Achieved at Small Substrate Separation in Chemical Bath Deposition of Semiconductor Thin Films. Semiconductor Science and Technology, 16: 855-863.

Nanasaheb, P.H., Avinash, S.D., Ketan, P.G., and Ramphal, S., 2017. An Experimental and Theoretical Study on Soft Chemically Grown CuS Thin Film for Photosensor Application. Materials Science in Semiconductor Processing, 67: 62-68.

Neamen, D.A., 2007. Yarıiletken Fiziğine Giriş. Bizim Büro Basımevi, Ankara, 322s

Nien, Y.T., and Chen, I.G., 2009. Rapid Thermal Annealing of Chemical Bath-Deposited Cu_xS Films and Their Characterization. Journal of Alloys and Compounds, 471: 553-556.

Özcan, H., 2012. Yarıiletkenler ve Lazerler. (M.F. TAŞAR editör). Fizikte Özel Konular, 3. baskı, Ayrıntı Matbaası, Ankara, s.1-69.

Özkan, M., 2010. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile II-VI Grubu Bazı Yarıiletken Bileşiklerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Eskişehir, 137s.

Özyetiş, A., 2005. X-Işınları Toz Difraksiyon Metodu ile Bazı Organik Bileşiklerin Kristal Yapılarının İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 84s.

Pankove, J.I., 1975. Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications, New York, 422s.

Pathan, H.M., Desai, J.D., and Lokhande, C,D., 2002. Modified Chemical Deposition and Physico-chemical Properties of Copper Sulphide (Cu_2S) Thin Films. Applied Surface Science, 202: 47-56.

Puspitasari, I., Gujar, T.P., Jung, K.D., Juu, O.S., 2007. Simple Chemical Preparation of CuS Nanowhiskers. Materials Science and Engineering B, 140: 199-202.

Sabah, F.A., Ahmed, N.M., Hassan, Z., and Rasheed, H.S., 2016. High Performance CuS P-Type Thin Film as a Hydrogen Gas Sensor. Sensors and Actuators A, 249: 68-76.

Sam, M., Bayati, M.R., Mojtahedi, M., and Janghorban, K., 2010. Growth of Cu_2S/CdS Nano-Layered Photovoltaic Junctions for Solar Cell Applications. Applied Surface Science, 257: 1449-1453.

Sangamesha, M.A., Pushapalatha, K., and Shekar, G.L., 2013. Effect of Concentration on structural and optical properties of CuS Thin Films. International Journal of Research in Engineering and Technology, 02: 227-234.

Shuai, X., Shen, W., Li, X., Hou, Z., Ke, S., Shi, G., Xu, C., and Fan, D., 2018. Cation Exchange Synthesis of CuS Nanotubes Composed of Nanoparticles as Low Cost Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. Materials Science and Engineering B, 227: 74-79.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., ve Akın, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401.

Sunesh, C.D., Gopı, C.V.M.M., Muthalif, M.P.A., Kim, H.J., and Choe. Y., 2017. Improving the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cell by Optimizing the Growth Time of the CuS Counter Electrode. Applied Surface Science, 416: 446-453.

Sunil, H.C., Deshpande, M.P., and Jiten, P.T., 2014. Characterization of CuS Nanocrystalline Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition and Dip Coating Techniques. Thin Solid Films, 550: 291-297.

Supriya, A.P., Naveed, M., Anam, A.M., Sung, H.J., and Hak-Sung, K., 2017. CuS Thin Film Grown Using The One Pot, Solution-Process Method for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. Journal of Alloys and Compounds, 708: 568-574.

Şat, F., 2010. Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 99s.

Şendil, Ö., 2010. ZnO İnce Filmlerinin Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Üretilmesi ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 50s.

Tombak, A., 2012. Al:ZnO İnce Filmlerin Optik ve Elektriksel Özelliklerine Gama Işınlarının Etkisi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 61s.

Turton, R., 2005. Katıların Fiziği. Bizim Büro Basımevi, Ankara, 436s.

Ulutaş, C., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş MnS İnce Filmlerin Özelliklerine Isısal Tavlamanın Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana, 126s.

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

Xi, F., Liu, H., Li, W., Zhu, L., Geng, H., Quan, L., and Liang, W., 2015. Fabricating CuS Counter Elektrode for Quantum Dots Sensitized Solar Cells via Electro Deposition and Sulfurization of Cu_2O. Electrochimica Acta, 178: 329-335.

Xin, M., Li, K.W., and Wang, H., 2009. Synthesis of CuS Thin Films by Microwave Assisted Chemical Bath Deposition. Applied Surface Science, 256: 1436-1442.

Yavuz, F., 2012. Kimyasal Depolama Yöntemi ile Elde Edilen PbS Yarı İletken Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Burdur, 76s.

ÖZGEÇMİŞ

19 Haziran 1974 yılında Siirt' te doğdum. İlk ve Orta eğitimimi Adana'da tamamladım. 1990 yılında Adana Erkek Lisesi'nden mezun oldum. Üniversite eğitimini 1999 yılında, Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladım. 1999 yılında öğretmen olarak göreve başladım. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansımı tamamladım. Adana Kız Lisesi'nde Fizik Öğretmeni olarak çalışmaktayım.