ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanan Bakır Sülfür İnce Filmlerin Özellikleri: Alttaban ve Molar Konsantrasyonu Etkisi

Ziya DEMİRHAN

Fizik Anabilim Dalı

Ocak, 2026

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

Kimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanan Bakır Sülfür İnce Filmlerin Özellikleri: Alttaban ve Molar Konsantrasyonu Etkisi

---

Ziya DEMİRHAN

Fizik Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 21/01/2026 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / ~~Oy Çokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

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

: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN ……

: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ ……

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof.Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
ÇİZELGELER DİZİNİ IV
ŞEKİLLER DİZİNİ V
SİMGELER VE KISALTMALAR IX
1. GİRİŞ 1
1.1. Katıların Kristal Yapısı 4
1.1.1. Kristal Sistemler ve Bravais Kafesleri 5
1.1.2. Miller İndisleri ve Kristal Yönelimleri 8
1.1.3. Bragg Yasası ve X-Işını Kırınımı (XRD) 12
1.1.4. Katıların Bant Teorisi 14
1.2. Yarıiletkenlere Giriş 19
1.2.1. Yarıiletkenlerin Temel Özellikleri ve Sınıflandırılması 20
1.2.2. Taşıyıcı Türleri ve Katkılama 20
1.2.3. Yarıiletkende Elektriksel İletim 24
1.2.4. Hall Olayı 27
1.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikeri 30
1.3.1. Optik Soğurma 30
1.3.2. Doğrudan ve Dolaylı Bant Aralığı 35
1.4. Kimyasal Depolama Yöntemi 36
1.4.1. Kimyasal Depolama Yöntemi ve Film Oluşum Mekanizması 37
1.4.2. Süreci Etkileyen Parametreler (Sıcaklık, pH, Konsantrasyon) 37
1.4.3. Alttaban Etkisi ve Molar Konsantrasyonun Rolü 38
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 39
3. MATERYAL VE METOT 55
3.1. Materyal 55
3.1.1. Alttabanların Hazırlanması 55
3.1.2. Tampon Çözeltinin Hazırlanması 56
3.1.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması 56
3.2. Yöntem 57
3.2.1. Depolama Parametreleri ve Film Gelişim 58
3.2.2. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Elde Edilmesi 59
3.3. Fiziksel Analizler 61

3.3.1. XRD Analizi 61
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 62
3.3.3. Optik Özelliklerin Belirlenmesi 63
3.4. Film Kalınlıklarının Tartım Yöntemi ile Belirlenmesi 67
3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 68
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 69
4.1. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu 69
4.2. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu 70
4.3. Bakır Sülfür İnce Filmlerin FE-SEM Görüntüleri 88
4.4. Bakır Sülfür İnce Filmlerin AFM Görüntüleri 90
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 97
5.1. Yapısal Sonuçlar 97
5.2. Morfolojik ve Topografik Sonuçlar 97
5.3. Optik Sonuçlar 99
5.4. Öneriler 103
KAYNAKLAR 105
ÖZGEÇMİŞ 111

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyasal Depolama Yöntemi ile Hazırlanan Bakır Sülfür İnce Filmlerin Özellikleri: Alttaban ve Molar Konsantrasyonu Etkisi

Ziya DEMİRHAN

Danışman: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Fizik Anabilim Dalı

ÖZ

Bu tez çalışmasında, bakır sülfür ince filmler, cam ve ITO alttabanlar üzerinde 60 °C (2 saat) sıcaklıkta farklı başlangıç konsantrasyonları (0.25 M ve 0.5 M) kullanılarak kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile başarıyla üretilmiştir. Bakır sülfür ince filmlerin fiziksel özellikleri (yapısal, morfolojik ve optik) detaylı bir şekilde incelenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinden, düşük sentez sıcaklığı nedeniyle filmlerin genel olarak amorf/nanokristal yapıda oluştuğu tespit edilmiştir. FE-SEM ve AFM analizleri, düşük konsantrasyonda (0.25 M) alttaban türünün morfolojiyi belirlediğini ve düşük pürüzlülük sağladığını; konsantrasyonun 0.5 M'e çıkarılmasının ise tanecik boyutunu ve yüzey pürüzlülüğünü (Ra) belirgin şekilde artırdığını göstermiştir. İnce filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik ve soğurma değerleri 400–1100 nm aralığında incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan yasak enerji aralığı (Eg) değerlerinin alttaban ve konsantrasyona bağlı olarak 2.07 eV ile 2.64 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca geçirgenlik (%T) ve soğurma (A) verileri üzerinden yansıma (%R), sönüm katsayısı (k), kırılma indisi (n), reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ε_1, ε_2) hesaplanarak optik davranışın yapısal değişimlerle ilişkisi ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: KDY, Bakır Sülfür, İnce Film, Optik ve Morfolojik Özellikler

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

Properties of Copper Sulfide Thin Films Prepared by Chemical Deposition Method: Effect of Substrate and Molar Concentration

Ziya DEMİRHAN

Advisor: Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis study, copper sulfide thin films were successfully synthesized on glass and ITO substrates via the Chemical Bath Deposition (CBD) method at 60 °C for 2 hours, using different initial concentrations (0.25 M and 0.5 M). The physical properties (structural, morphological, and optical) of the copper sulfide thin films were investigated in detail. X-ray diffraction (XRD) analyses revealed that the films exhibited a generally amorphous/nanocrystalline nature due to the low synthesis temperature. FE-SEM and AFM analyses demonstrated that at low concentration (0.25 M), the substrate type governed the morphology and ensured low roughness, whereas increasing the concentration to 0.5 M significantly increased the grain size and surface roughness (Ra). The optical transmittance and absorbance values of the thin films were analyzed in the 400–1100 nm range at room temperature. The optical band gap (Eg) values, calculated using the obtained data, were determined to vary in the range of 2.07 eV to 2.64 eV depending on the substrate and concentration. Furthermore, the relationship between optical behavior and structural changes was revealed by calculating reflection (%R), extinction coefficient (k), refractive index (n), and real and imaginary dielectric constants (ε_1, ε_2) from transmittance (%T) and absorption (A) data.

Keywords: CBD, Copper Sulfide, Thin Film, Optical and Morphological Properties

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimi hazırlarken, akademik rehberliğinin yanı sıra insani yaklaşımıyla da her zaman yanımda olan değerli danışmanım Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e en derin şükranlarımı sunarım. Bilimsel titizliğiyle yön verdiği bu süreçte; karşılaştığım her zorlukta gösterdiği sabır, anlayış ve destek sayesinde ilerleme gücünü buldum. Sadece bir akademisyen değil, aynı zamanda bir yol gösterici olarak yanımda olması benim için büyük bir şanstı. Bu akademik süreçte benden desteğini esirgemeyen Nuhat Sakin URFAN hocama da ayrıca teşekkür ederim. Bu yoğun ve yorucu dönemde her zaman yanımda olan, sabrıyla ve desteğiyle bana güç veren sevgili eşim Burcu DEMİRHAN'a minnettarım. Varlığı, bu yolculuğu benim için daha kolay ve huzurlu kıldı. Hayatım boyunca bana koşulsuz destek veren, sevgileriyle her zaman arkamda duran kıymetli anneme ve babama da teşekkür ederim. Onların duaları ve desteği olmasaydı, bu noktaya gelmem mümkün olmazdı.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kristal sistemleri (Usta, 2010, Kırmızıgül, 2008)..... 8

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Atomik düzene göre sınıflandırılmış katıların 3 türü: (a) Kristal yapı, (b) Polikristal yapı, (c) Amorf yapı 4
Şekil 1.2. Kristal yapının temel bileşenleri: Örgü noktalarının periyodik dizilimiyle tanımlanan kristal örgü ve örgü noktasına yerleştirilen atom grubu olan baz gösterilmektedir. 6
Şekil 1.3. (a) Basit örgü, (b) Birim hücre (Caferov, 1998) 7
Şekil 1.4. Bir kristal düzlemi (Neamen, 2012) 9
Şekil 1.5. Üç kafes yönü ve düzlemi: (a) (100) düzlemi ve [100] yönü, (b) (110) düzlemi ve [110] yönü, (c) (111) düzlemi ve [111] yönü (Neamen, 2012). 11
Şekil 1.6. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması 12
Şekil 1.7. (a) İzole bir hidrojen atomunun olasılık yoğunluk fonksiyonu. (b) İki bitişik hidrojen atomunun örtüşen olasılık yoğunluk fonksiyonları. (c) n = 1 durumunun bölünmesi (Neamen, 2012) 15
Şekil 1.8. Bir enerji durumunun izin verilen enerjiler bandına bölünmesi (Neamen, 2012) 16
Şekil 1.9. Üç enerji durumunun izin verilen enerji bantlarına ayrılması (Neamen, 2012) 16
Şekil 1.10. İzole edilmiş bir silikon atomunun şeması (Neamen, 2012) 17
Şekil 1.11. Silikonun 3s ve 3p durumlarının izin verilen ve yasak enerji bantlarına ayrılması (Neamen, 2012) 18
Şekil 1.12. Metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin enerji-bant diyagramları (Ceylan, 2013) . 19
Şekil 1.13. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi (a) T = 0, (b) T > 0 (Caferov, 1998) 21
Şekil 1.14. Bakır sülfür *p*-tipi yarıiletken atom düzeyinde şematik gösterimi. 22
Şekil 1.15. Enerji band aralığında, a) V. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi, b) III. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi (Azaroff, 1960) 23
Şekil 1.16. Hall etkisini ölçmek için basit şematik düzen (Neamen, 2012) 27
Şekil 1.17. $h\nu > E_g$ fotonun optik soğrulması: (a) Elektron-deşik çifti foton soğurma sırasında oluşur; (b) uyarılmış saçılma olayı ile örgüye enerji verir; (c) valans bandında elektron ve deşiğin birleşmesi (Merdan, 2014) 30
Şekil 1.18. Optik soğurma düzeneği (Merdan, 2014) 31
Şekil 1.19. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Gümüş, 1998). 33
Şekil 1.20. Bir yarıiletken için α optik soğrulma sabitinin gelen ışığın dalga boyuna bağlılığı (Merdan, 2014) 35
Şekil 1.21. (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler için bantlar arası optik geçişler (Gümüş, 1998) 36

Şekil 3. 1. Bakır sülfür ince film için hazırlanan öncül çözelti. 57
Şekil 3. 2. Alttabanların çözeltiye dik olarak daldırılması (Soldaki 5'li Cam-Sağdaki 5'li ITO).... 59
Şekil 3. 3. Farklı molarite ve alt tabanlar kullanılarak hazırlanan, 60 °C etüvde 2 saat süreyle biriktirilen örnekler 60
Şekil 3. 4. Deneyde kullanılan aletler a) DENVER hassas tartı b) NÜVE MK318 manyetik karıştırıcı c) BİNDER Etüv d) Elga Purelab Flex 3 Ultra Saf Su arıtma sistemi 60
Şekil 3. 5. PANalytical, EMPYREAN X-Işını Difraktometresi 61
Şekil 3. 6. FEI Quanta 650 Field Emission SEM alan taramalı elektron mikroskobu 63
Şekil 3. 7. Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S Spektrofotometresi 63
Şekil 3. 8. Park Systems Park NX10 Atomik Kuvvet Mikroskobu 68
Şekil 4. 1. 60 ^{o}C'de 0.25 M ve 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonlarında a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD desenleri. 69
Şekil 4. 2. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı grafiği. 71
Şekil 4. 3. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı grafiği. 72
Şekil 4. 4. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik soğurmanın dalga boyuna bağlı grafiği. 74
Şekil 4. 5. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik soğurmanın dalga boyuna bağlı grafiği. 75
Şekil 4. 6. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin yansımanın dalga boyuna bağlı grafiği. 76
Şekil 4. 7. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin yansımanın dalga boyuna bağlı grafiği. 77
Şekil 4. 8. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 78
Şekil 4. 9. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 79

Şekil 4. 10. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 80
Şekil 4. 11. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 81
Şekil 4. 12. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 82
Şekil 4. 13. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 83
Şekil 4. 14. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 84
Şekil 4. 15. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği. 85
Şekil 4. 16. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) Cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin $(\alpha hv)^2$'nin enerjiye (hv) karşı grafiği 86
Şekil 4. 17. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) Cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin $(\alpha hv)^2$'nin enerjiye (hv) karşı grafiği 87
Şekil 4. 18. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin FE-SEM görüntüsü..... 88
Şekil 4. 19. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin FE-SEM görüntüsü..... 89
Şekil 4. 20. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü..... 90
Şekil 4. 21. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü..... 91

Şekil 4. 22. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam alt tabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü..... 93
Şekil 4. 23. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü..... 94

SİMGELER VE KISALTMALAR

CuS : Bakır Sülfür

CBD : Kimyasal Depolama Yöntemi

ITO : İndiyum Kalay Oksit

XRD : X-Işını Kırınımı

FE-SEM : Alan Yayınımlı-Taramalı Elektron Mikroskobu

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

UV-Vis : Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi

Eg : Enerji Bant Aralığı

h *: Planck Sabiti*

k : Sönüm Katsayısı

R : Direnç

N : Elektron Yoğunluğu

n : Kırılma İndisi

p : Deşik (Boşluk) Yoğunluğu

λ : Dalga Boyu

φ : Kristal Doğrultuları veya Düzlemleri Arasındaki Açı

ν : Frekans

ρ : Özdirenç

σ : Elektriksel İletkenlik

μ : Mobilite

ε : Elektrik Alanı

$\mathcal{E}_1$: Reel Dielektrik Sabiti

$\mathcal{E}_2$: İmajiner Dielektrik Sabiti

T : Sıcaklık

A : Optik Soğurma

T : Optik Geçirgenlik

V : Gerilim (Voltaj)

V : Hacim

V_S : Sürüklenme Hızı

R : Yansıma Katsayısı

t_f : Film Kalınlığı

I : Filmden Geçen Işık Şiddeti

α, β, γ : Eksenler Arasındaki Açı Değerleri

J : Akım Yoğunluğu

m^* : Elektronun Etkin Kütlesi

Ne : Birim Hacimdeki Toplam Elektron Yük Miktarı

σ_N : Negatif Yük Taşıyıcıların Sağladığı İletkenlik

σ_P : Pozitif Yük Taşıyıcıların Sağladığı İletkenlik

N_n : Aktive Olmuş Elektron Yoğunluğu

q : Birim Yük

F : Kuvvet

V_H : Hall Voltajı

E_H : Hall Elektrik Alanı

$h\upsilon$: Foton Enerjisi

I_o : Birim Alana Düşen Foton Yoğunluğu

GaAs : Galyum Arsenit

InSb : İndiyum Selenit

GaP : Galyum Fosfit

CdS : Kadmiyum Sülfür

TEA : Trietanolamin

FTO : Flor Katkılı Kalay Oksit

PZT : Kurşun Zirkonat Titanat

PMMA : Poli Metil Metakrilat Levhalar

PbS : Kurşun Sülfür

$CuSO_4$: Bakır Sülfat

$Na_2S_2O_3$: Sodyum Tüyosülfat

AES : Auger Elektron Spektroskopisi

TEM : Transmisyon Elektron Mikroskobu

SERS : Yüzeysel Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi

EDX : Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi

SnO_2 : Kalay (IV) Oksit

SAM : Kendiliğinden Birleşmiş Monokatmanlar

EDTA-2Na : Sodyum Etilendiamin Tetraasetat

XPS : X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

$Cu(CH_3COO)_2$: Bakır Asetat

$SC(NH_2)_2$: Amonyum Dihidrojenmonoksit

$N(CH_2CH_2OH)_3$: Trietanolamin

PL : Fotolüminesans

QDSSC : Kuantum Nokta Duyarlılaştırılmış Güneş Hücreleri

TiO_2 : Titanyum Dioksit

CdS : Kadmiyum Sülfür

ZnS : Çinko Sülfür

C-Cu_xS : Kompakt Bakır Sülfür Parçacık Kaplamalı Filmler

P-Cu_xS : Gözenekli Bakır Sülfür Parçacık Kaplamalı Filmler

EDTA : Etilendiamin Tetraasetik Asit

$LiClO_4$: Lityum Perklorat

SnS : Kalay (II) Sülfür

LED : Işık Yayan Diyot

FSS : Flor Katkılı Kalay Oksit Alttaban

PVA : Polivinil Alkol

KOH : Potasyum Hidroksi

CE : Karşıt Elektrot

QD	: Nanometre Boyutunda Yarı İletken Kristaller
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
SAED	: Seçilmiş Alan Elektron Kırnımı
N-Gan	: N-Tipi Katkılanmış Galyum Nitrür
5Ci ^{241}Am	: Amerikyum-241 Radyoizotop Kaynağını
$Na_2S_2O_3$	: Sodyum Tiyosülfat
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
$C_4H_6O_6$	: Tartarik Asit
NH_4Cl	: Amonyum Klorür
NH_3	: Amonyak
$N(CH_2CH_2OH)_3$	: Trietanolamin
CH_4N_2S	: Tiyüre
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	: Bakır(II) Sülfat Pentahidrat
CuK_α	:Bakır K_α Işını

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinin temelleri, büyük ölçüde yarıiletken malzemelerin üzerine kuruludur. Bu malzemeler, elektronik ve optoelektronik cihazlardan enerji dönüşümü uygulamalarına kadar geniş bir yelpazede hayati bir işlev görmektedir. Bu durum, araştırmaları ekonomik, çevre dostu, ekolojik ve sentetik açıdan avantajlı ince film materyallerinin geliştirilmesine doğru sevk etmiştir. Geleneksel yarıiletken üretim tekniklerinin (örneğin, yüksek vakum veya yüksek sıcaklık gerektiren prosesler) getirdiği yüksek maliyetler ve potansiyel çevresel yük, bu eğilimi daha da güçlendirmiştir. Dolayısıyla, mevcut araştırma odağı, yalnızca üstün performans sergileyen değil, aynı zamanda geniş ölçekli ticari uygulamalar için sürdürülebilir ve ölçeklenebilir üretim yolları sunan materyallere kaymıştır. Optoelektronik ve fotovoltaik alanlardaki malzeme arayışında, metal sülfür bazlı bileşik yarıiletkenler, sergiledikleri avantajlı fiziksel ve kimyasal nitelikler nedeniyle merkezi bir konuma yükselmiştir. Bu malzeme ailesi içinde, özellikle bakır sülfür, barındırdığı potansiyel ile yoğun bir araştırma odağı haline gelmiştir. Bakır sülfürün uygun bant aralığı ve yüksek soğurma katsayısı gibi temel optik özellikleri, onu güneş pilleri ve fototermal cihazlar için ideal bir aday yaparken; iyi elektriksel iletkenliği ve kararlı kristal yapısı da kızılötesi detektörler, gaz sensörleri ve mikrodalga koruma kaplamaları gibi çok yönlü uygulamaların geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Kırmızıgül, 2020).

Bakır sülfürün ince film formunda sergilediği nihai morfolojik, yapısal ve optik-elektriksel nitelikler, seçilen üretim metodolojisine ve bu metodoloji kapsamındaki işlem parametrelerine (örneğin, sıcaklık, pH, molarite) sıkı sıkıya bağlıdır. Bu hassas ilişki, malzeme özelliklerinin istenilen yönde ayarlanabilmesi için sentez süreci üzerinde hassas bir kontrolün ve optimizasyonun zorunlu olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, farklı sentez yöntemlerinin ve spesifik işlem değişkenlerinin filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerinin derinlemesine irdelenmesi; yalnızca temel malzeme bilimi anlayışını artırmakla kalmayıp, aynı zamanda spesifik uygulamalara yönelik işlevsel malzeme tasarımının da teorik zeminini oluşturmaktadır.

Bakır sülfür ince filmlerinin üretimi için mevcut olan çeşitli sentez teknikleri arasında, kimyasal depolama yöntemi, sunduğu pratik ve ekonomik avantajlar bütünüyle belirgin bir şekilde öne çıkmaktadır. Yüksek maliyetli vakum sistemlerine veya yüksek sıcaklıklı ısıl işlemlere kıyasla, düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi, ekipman maliyetinin görece düşük olması ve geniş yüzey alanlarına ölçeklenebilir kaplama yapabilme potansiyeli, bu yöntemi endüstriyel ve laboratuvar uygulamaları için cazip kılmaktadır. Bu operasyonel ve ekonomik avantajların ötesinde, kimyasal depolama yöntemi, çalışmanın hedefleriyle doğrudan örtüşen kritik bir bilimsel üstünlük sunar. Parametre kontrolü, çözelti kimyasının (örn. reaktan konsantrasyonları, pH seviyesi, banyo sıcaklığı) hassas bir şekilde ayarlanabilmesi, film büyüme mekanizması üzerinde doğrudan kontrol

sağlar. Bu kontrol mekanizması, özellikle yüksek saflıkta (katkısız) ve morfolojik açıdan homojen film yapıları elde etme hedefi için temel bir gerekliliktir.

Kimyasal depolama yönteminde film oluşumunun temel mekanizması, çözelti fazındaki iyonik bileşenlerin kontrollü bir heterojen reaksiyonuna dayanır. Bu süreçte, Cu^{2+} ve S^{2-} iyonları, çözeltinin doygunluk limitini aşarak bir çökelme reaksiyonu başlatır ve bunun sonucunda Bakır sülfür kristalleri oluşur. Oluşan bu kristal yapılar, daha sonra alttaban yüzeyine tutunarak ve bu yüzey üzerinde büyüyerek ince filmi meydana getirir. Elde edilen filmin nihai özelliklerini belirleyen ve bu tez çalışmasının odak noktasını oluşturan iki kritik sentez değişkeni bulunmaktadır: Alttaban türü ve molar konsantrasyon. Alttabanın rolü, yalnızca filmin üzerinde büyüdüğü pasif bir yüzey olmanın ötesindedir. Alttabanın yüzey enerjisi, kristal yapısı ve kimyasal doğası; bakır sülfür kristallerinin ilk çekirdekleşme aşamasını, tercihli büyüme yönelimini ve yüzeye tutunma kabiliyetini doğrudan yönetir. Bu nedenle, cam veya ITO (indiyum kalay oksit) gibi farklı alttabanlar üzerinde büyütülen filmler, farklı morfolojik yapılar ve homojenlik seviyeleri sergilemektedir. Molar konsantrasyon ise, çözeltideki reaktif iyonların (bu çalışmada Cu^{2+}) miktarını tanımlayarak, doğrudan reaksiyon kinetiğini ve büyüme dinamiklerini kontrol eder. Düşük veya yüksek konsantrasyon seviyeleri, çökelme hızını, kristal büyüme sürecini ve dolayısıyla filmin nihai kalınlığını, yoğunluğunu ve morfolojisini belirleyen birincil faktördür (Sanchez-Martinez ve ark., 2024).

Molar konsantrasyonun film morfolojisi üzerindeki etkisi, doğrudan reaksiyon kinetiği ve kristal çekirdeklenme mekanizmaları ile ilişkilidir. Düşük konsantrasyon seviyelerinde (örn. 0.10 M ve 0.25 M), çözelti içerisindeki tepkimeye giren maddelerin hızı daha düşüktür. Bu durum, iyonların alttaban yüzeyine tutunması ve organize bir kristal yapıya entegre olması için yeterli süreyi tanıyarak kontrollü bir büyümeyi teşvik eder. Sonuç olarak, daha homojen, yoğun ve ince tanecikli bir film yapısı elde edilir. Buna karşılık, molaritenin artırılması (örn. 0.5 M ve 1 M), çözeltinin hızla aşırı doygun bir duruma gelmesine neden olur. Bu durum, heterojen nüveleşme (yüzeyde kontrollü büyüme) yerine, çözelti içinde hızlı ve kontrolsüz bir çökelmeyi tetikler. Bu hızlı ve düzensiz büyüme, film yüzeyinde morfolojik bozukluklara, kristal yapıda kusurlara ve düşük yoğunluğa yol açarak filmin yapısal bütünlüğünü ve kalitesini doğrudan bozar. Dolayısıyla, molar konsantrasyonun optimize edilmesi, sadece bir işlem parametresinin ayarlanması değil; filmin morfolojik özelliklerini (tanecik boyutu, pürüzlülük, yoğunluk) ve bu özelliklere sıkıca bağlı olan nihai optik-elektriksel performansını (örn. bant aralığı, soğurma katsayısı) bilinçli bir şekilde tasarlamak için kullanılan kritik bir stratejidir.

Bu tez çalışması, kimyasal depolama yöntemi ile sentezlenen bakır sülfür ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik nitelikleri üzerinde iki kritik sentez değişkeninin rolünü aydınlatmayı hedeflemektedir: Alttaban türü ve molar konsantrasyon (0.25 M ve 0.5 M).

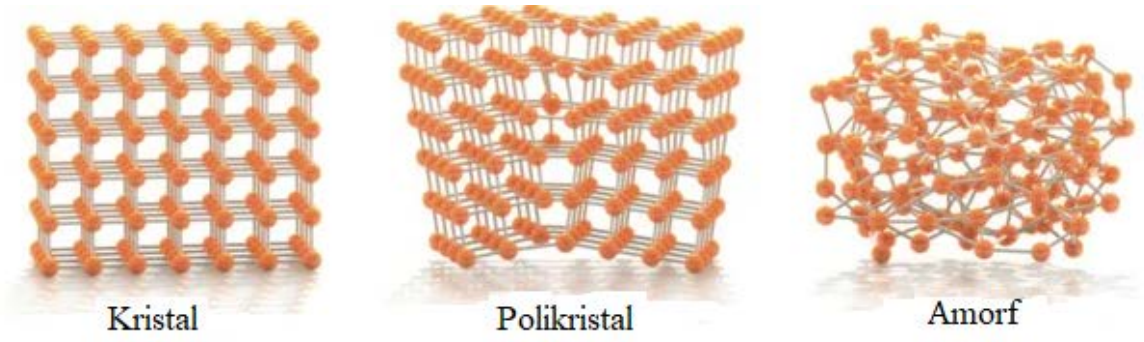
Bu iki spesifik değişkenin film özellikleri üzerindeki bireysel ve bileşik etkilerini net bir şekilde izole edebilmek ve karşılaştırmalı bir analiz sunabilmek amacıyla, kontrollü bir deneysel tasarım benimsenmiştir. Bu tasarımda, film büyüme süreci sabit sıcaklık ve pH koşulları altında yürütülmüş ve diğer tüm potansiyel işlem değişkenleri (örn. banyo süresi, karıştırma hızı) standartlaştırılmıştır. Böylece araştırma, yalnızca alttaban ve molarite faktörlerinin filmlerin fiziksel özellikleri üzerindeki belirleyici etkisine odaklanmaktadır. Sentezlenen filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, seçilen deneysel parametrelerle (alttaban ve molarite) olan ilişkisini ortaya koymak amacıyla çok yönlü bir karakterizasyon stratejisi izlenmiştir. Bu kapsamda, filmlerin kristal yapısını ve faz saflığını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) tekniğinden yararlanılmıştır. Yüzey morfolojisi, topografik homojenliği, tanecik (kristal) dağılımı ve gözeneklilik durumu ise alan taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak detaylı bir şekilde haritalandırılmıştır. Bu yapısal ve morfolojik analizlere paralel olarak, filmlerin optik emilim (absorpsiyon) davranışları da Ultraviyole-Görünür (UV-Vis) Spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu optik veriler, bir yarıiletkenin elektronik yapısını tanımlayan en temel parametre olan enerji bant aralığının (Eg) hesaplanması için kullanılmıştır. Hesaplama için, yarıiletken malzeme bilimi literatüründe standart ve yaygın kabul gören bir yaklaşım olan Tauc ilişkisi (Tauc plot metodu) tercih edilmiştir. Enerji bant aralığı, malzemenin foton soğurma kapasitesini ve hangi dalga boylarındaki ışığa tepki vereceğini doğrudan belirleyen kritik bir özelliktir. Bu nedenle, Tauc metoduyla Eg değerinin doğru bir şekilde saptanması, sentezlenen bakır sülfür ince filmlerinin güneş pilleri veya fotodetektörler gibi spesifik optoelektronik uygulamalardaki potansiyelinin ve teorik verimliliğinin değerlendirilmesi açısından temel bir gerekliliktir.

Bu tez çalışması, kimyasal depolama yöntemiyle sentezlenen bakır sülfür ince filmlerin kalitesini belirleyen temel parametreleri (alttaban ve molar konsantrasyon) optimize etmeyi, böylece katkısız sistemlerde film özelliklerini iyileştirmeye yönelik bilimsel bir temel oluşturmayı hedeflemektedir. Bu parametrelerin film yapısı üzerindeki etkilerinin anlaşılması, çift yönlü bir önem arz etmektedir: Bir yandan, akademik literatürdeki mevcut bilgi birikimini derinleştirirken; diğer yandan, uygulama potansiyeli yüksek bu malzemenin endüstriyel üretim koşullarının optimizasyonu için pratik ve temel veriler sunmaktadır.

Bu çalışmasının ilerleyen bölümlerinde sunulacak olan deneysel bulguların (özellikle morfolojik ve yapısal analizlerin) doğru bir zeminde yorumlanabilmesi, bu bulguların dayandığı temel katıhal fiziği prensiplerinin net bir şekilde anlaşılmasını gerektirmektedir. Bir malzemenin optoelektronik potansiyeli, onun kristal yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Bundan dolayı bu bölümde, öncelikle kristal sistemleri ve Bravais kafesleri gibi temel kavramlar ele alınacaktır. Ardından, kristalografik düzlemleri ve yönelimleri tanımlamakta kullanılan Miller indisleri açıklanacak ve son olarak, bu yapıların deneysel olarak nasıl analiz edildiğini gösteren görüntüleme tekniğinin teorik esasları incelenecektir.

1.1. Katıların Kristal Yapısı

Katı malzemelerin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri, günümüzde birçok ileri teknoloji uygulamasında kritik öneme sahiptir. Bu fiziksel özelliklerin doğru şekilde analiz edilmesi ve matematiksel olarak modellenebilmesi, büyük ölçüde malzemenin atomik düzeydeki düzenine, yani kristal yapısına bağlıdır. Kristal yapı; atomların üç boyutlu uzayda belirli, periyodik ve tekrarlayan bir geometrik düzene göre dizilmesiyle oluşan yapı türüdür. Bu düzenli yapı, malzemenin yön bağımlı (anizotropik) özellikler göstermesine neden olur. Anizotropik özellikler sayesinde, örneğin elektriksel iletkenlik veya optik geçirgenlik gibi parametreler, kristalin farklı yönlerinde farklı değerler alabilir. Dolayısıyla, kristal yapı teorisi ve onun prensipleri (örneğin anizotropi); bu tezde incelenen bakır sülfür gibi yarıiletken malzemelerin fiziksel özelliklerini analiz etmek, elde edilen deneysel bulguları (örneğin XRD verilerini) doğru yorumlamak ve en nihayetinde bu özellikleri spesifik uygulamalar için bilinçli olarak optimize etmek için gerekli olan temel teorik altyapıyı oluşturur. Katı malzemeler, atom veya iyonlarının uzaysal dizilimlerindeki düzenlilik derecesine göre sınıflandırılmaktadır. Atomlar arası kovalent, iyonik veya metalik bağlarla bir arada tutulan yapıtaşlarının uzun mesafeli periyodik bir düzen sergilemesi durumunda malzeme kristal yapıya sahip olarak tanımlanır. Bu bağlamda katılar; yapısal sürekliliğin tüm kütle boyunca korunduğu tek kristaller (monokristal), çok sayıda küçük kristalciğin bir araya geldiği polikristaller veya atomik dizilimin rastgele ve düzensiz olduğu amorf yapılar olmak üzere üç temel grupta incelenir (Callister ve Rethwisch, 2015). Bu temel sınıflandırma ışığında, çalışmaya konu olan bakır sülfür filmlerin de sentez parametrelerine bağlı olarak polikristal veya amorf özellikler sergilemesi beklenmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Atomik düzene göre sınıflandırılmış katıların 3 türü: (a) Kristal yapı, (b) Polikristal yapı, (c) Amorf yapı

Bu yapı türleri, malzeme içerisindeki atom ya da moleküllerin düzenli bir geometrik diziliş sergilediği bölgelerin boyutuna ve sürekliliğine göre ayırt edilir. Düzenli bölge, atomların belirli bir simetriye ve periyodikliğe sahip şekilde konumlandığı hacimsel alanı tanımlar. Amorf yapılar, yalnızca kısa menzilli düzenlilik gösteren ve uzun menzilli kristal örgü yapısından yoksun olan

malzemelerdir. Bu tür malzemelerde, atomlar düzensiz biçimde konumlanmıştır ve kristal yapıdan kaynaklanan yönlenmiş fiziksel özellikler gözlenmez. Polikristal yapılar, birbirinden farklı yönelimlere sahip birçok küçük kristal tanecikten oluşur. Bu tanecikler arasında bulunan tanecik sınırları, malzemenin genel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen mikro yapısal sınırlardır. Tek kristal yapılar ise, katının tüm hacmi boyunca kesintisiz ve tek yönlü bir kristal örgü yapısına sahiptir. Bu yapı, atomların yüksek derecede düzenli bir şekilde dizilmesini sağlar ve kristal boyunca süreklilik arz eder. Tek kristal malzemeler, sahip oldukları bu yapısal bütünlük sayesinde, belirli fiziksel özellikler açısından daha üstün performans sergileyebilir (Neamen, 2012).

1.1.1. Kristal Sistemler ve Bravais Kafesleri

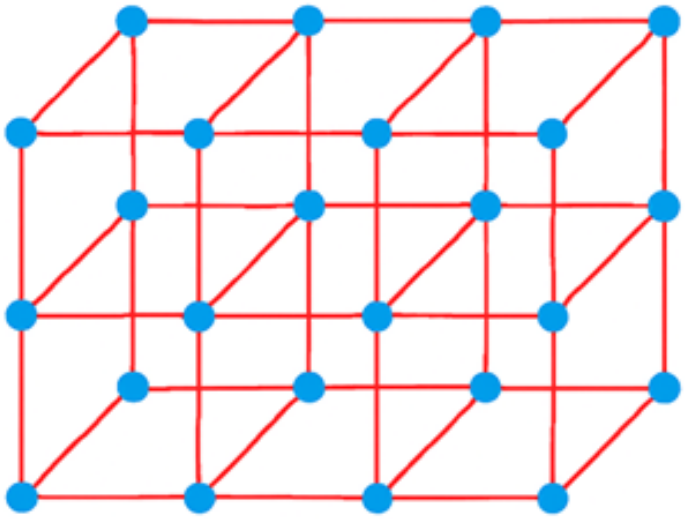
Kristal yapılar, atomların uzaydaki düzenli yerleşimini oyutlamak amacıyla, her bir atomun merkezine karşılık gelen noktasal temsillerle modellenir. Bu noktaların tümü, belirli bir geometrik düzene göre dizilmiştir ve bu düzen kristal örgü (ya da sadece örgü) olarak adlandırılır. Kristal örgü, fiziksel atomların yerini değil, atomların uzaydaki düzenliliğini tanımlayan ideal noktalardan oluşur. Gerçekte, ideal bir kristal yapı; her biri aynı atom ya da atom grupları ile doldurulmuş, özdeş ve periyodik olarak tekrar eden örgü noktalarının birleşiminden meydana gelir. Bu yapının matematiksel olarak tanımlanabilmesi için, örgü üzerindeki noktalardan biri koordinat orijini olarak seçilir. Bu referans noktasından, üç boyutlu uzayda aynı düzlemde bulunmayan ve birbirine doğrultu olarak lineer bağımsız olan $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ üç vektör tanımlanır. Bu vektörler, örgüdeki diğer tüm noktaların konumlarının ifade edilmesinde temel öteleme yönlerini oluşturur. Böylece, kristal içindeki herhangi bir örgü noktasının konumu, aşağıdaki genel vektör formülüyle yazılabilir:

$$\vec{R} = u\,\vec{a} + v\,\vec{b} + w\,\vec{c} \tag{1.1}$$

Burada, *u, v, w* her biri birer tamsayı olmak üzere, söz konusu örgü noktasının seçilen referans noktasına göre uzaydaki yerini belirler. Bu ifade, kristal yapının temel özelliği olan üç boyutlu periyodikliği matematiksel olarak ortaya koyar. Aynı zamanda, kristal örgünün yalnızca yapısal değil, fiziksel özelliklerin yön bağımlılığı gibi birçok özelliğin de temelini oluşturduğunu gösterir (Dikici, 2013).

Eşitlik (1.1) ile tanımlanan $\vec{R}$ biçimindeki tüm vektörlerin oluşturduğu nokta topluluğu, kristal yapının temel iskeleti olan örgü olarak adlandırılır. Bu örgü, soyut bir matematiksel çerçeve sunar ve doğrudan fiziksel atomları değil, onların uzaydaki konumlarının düzenini temsil eder. Ancak gerçek bir kristal yalnızca bu geometrik iskeletten oluşmaz. Kristal yapıyı daha bütüncül biçimde anlamak için onu iki temel bileşene ayırmak mümkündür: örgü ve baz. Örgü, uzaydaki periyodik simetriyi tanımlarken, baz ise her örgü noktasına yerleştirilen atom veya atom gruplarından oluşur. Bu şekilde, her örgü noktasına aynı bazın eklenmesiyle, kristalin gerçek

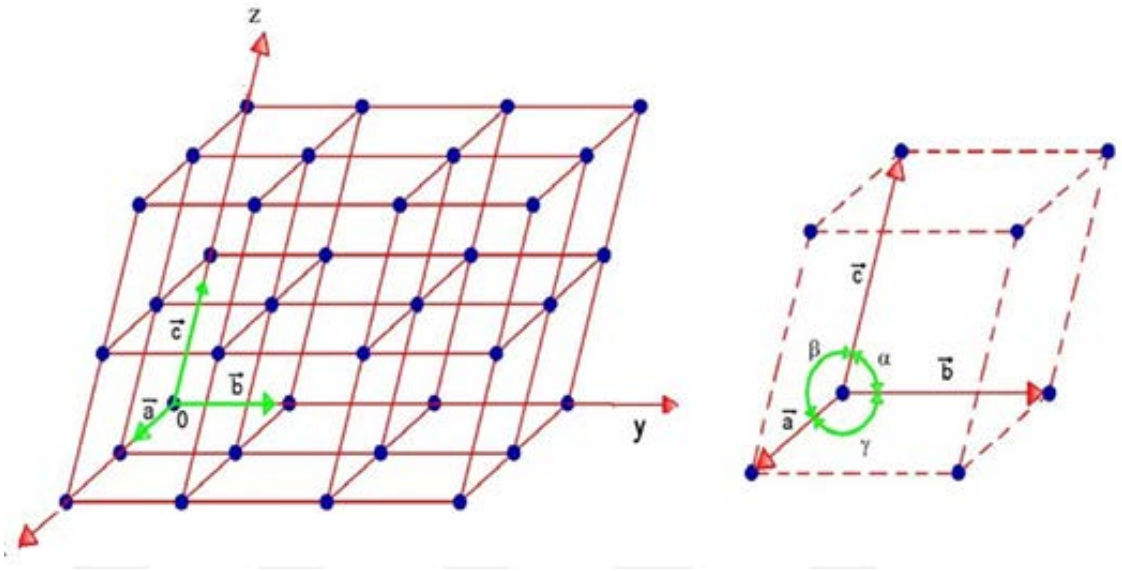
fiziksel yapısı oluşturulur. Dolayısıyla kristal yapı, bir nevi örgü üzerine yerleştirilmiş bazların periyodik tekrarından meydana gelir. Bu tekrar, hem yapının düzenini hem de kimyasal bileşimini belirler. Kristalin simetrik özellikleri örgüden kaynaklanırken, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çoğu ise kullanılan bazdan etkilenir (Kittel, 2014).



Şekil 1.2. Kristal yapının temel bileşenleri: Örgü noktalarının periyodik dizilimiyle tanımlanan kristal örgü ve örgü noktasına yerleştirilen atom grubu olan baz gösterilmektedir.

Kristal yapılardaki örgü kavramına ilişkin ilk sistematik yaklaşım, 1848 yılında Fransız bilim insanı Auguste Bravais tarafından geliştirilmiştir. Bravais'in çalışmaları, kristallerdeki düzenin yalnızca üç boyutlu periyodik tekrarlarla değil, aynı zamanda simetrik konumlarla da sınırlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu kapsamda, Bravais kristallerin yapısını açıklamak için noktacık örgü modelini ileri sürmüş ve bu modelin temel yapıtaşlarını oluşturacak tüm olası düzenleri matematiksel olarak sınıflandırmıştır. Bravais'in gösterdiği üzere, uzayda tekrarlanan birim hücrelerin köşelerine yerleştirilen atomlar, kristalin temel yapısını oluşturur. Ancak bu köşe noktalarının yanı sıra, atomlar birim hücrenin yüzey merkezlerine ya da hacim merkezine yerleştirilerek farklı simetrik yapılar da elde edilebilir. Yapılan bu analizler sonucunda, üç boyutlu uzayda kristal yapılar için yalnızca on dört farklı özgün nokta örgüsünün mümkün olduğu matematiksel olarak ispatlanmıştır. Bu özel ve sınırlı sayıdaki yapı düzeni günümüzde Bravais örgüleri olarak adlandırılır (Özaslan, 2016).

Bir kristalin birim hücresi, onun geometrik yapısını tam olarak tanımlamak için altı temel parametre ile ifade edilir. Bunlar; üç kenar uzunluğu a, b, c ve bu kenarlar arasındaki üç açı olan α, β ve γ'dır (Şekil 1.3.). Bu parametreler, birim hücrenin boyutsal ve açısal özelliklerini belirleyerek, kristalin hangi kristal sistemine ait olduğunu saptamada kullanılır.

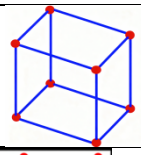
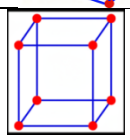
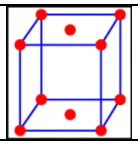
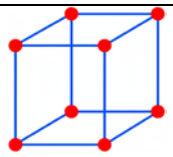
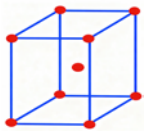
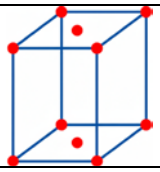
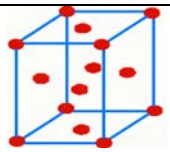
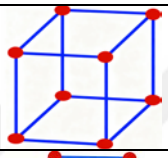
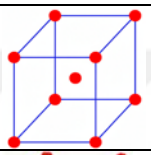
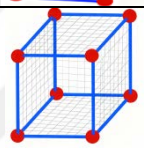
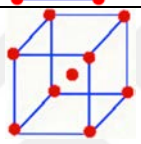
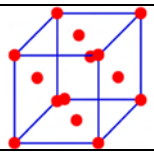
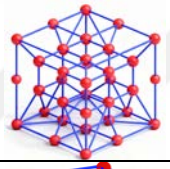
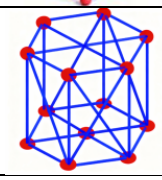


(a) (b)

Şekil 1.3. (a) Basit örgü, (b) Birim hücre (Caferov, 1998)

Doğada gözlemlenen kristallerin geometrik düzeni, kristal sistemleri adı verilen yedi temel sınıfa ayrılarak tanımlanır: kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik sistemler. Her kristal sistemi, kendine özgü simetri elemanları ve eksenel ilişkilerle tanımlanır. (Ulutaş, 2009). Bu sınıflandırma, sadece geometrik bir tanımlama olmanın ötesinde, malzemenin fiziksel davranışlarını belirleyen temel faktördür. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, doğrudan bu örgü parametrelerine ve Bravais türüne bağlıdır. Bragg yasası düzlemler arası mesafe üzerinden örgü tipinin belirlenmesini sağlar. Kristal simetrisi, elektriksel iletkenlik, termal genleşme ve elastisite modülü gibi özelliklerin yöne bağlı (anizotropik) olup olmadığını belirler. Örneğin, kübik kristaller optikçe izotropikken, hegzagonal kristaller çift kırılma özelliği gösterebilir. Elektronların kristal içindeki hareketi (Bloch teoremi), örgünün periyodik potansiyeline bağlıdır. Dolayısıyla, bir yarıiletkenin bant aralığı (bandgap), doğrudan kristal yapısı ve örgü sabitleri ile ilişkilidir. Sonuç olarak; Bravais örgüleri, atomik dizilişlerin karmaşık dünyasını anlaşılabilir bir matematiksel modele indirger. Bu model, yeni malzemelerin sentezlenmesinden (örn. ince filmler), var olan malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesine kadar geniş bir yelpazede mühendislik uygulamalarına rehberlik etmektedir (Kittel, 2014, Callister, 2015).

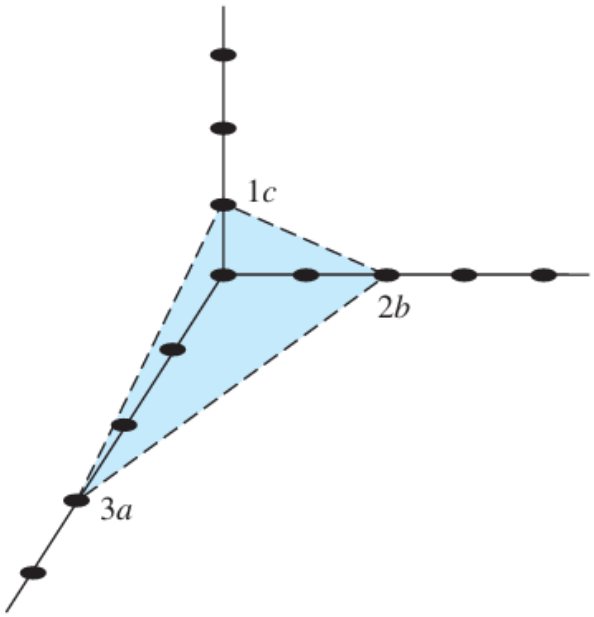
Çizelge 1.1. Kristal sistemleri (Usta, 2010, Kırmızıgül, 2008)

Bravis Örgüsü	Parametreler	Basit P	Cisim Merkezli I	Taban Merkezli C	Yüzey Merkezli F
Triklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$				
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^{\circ} \neq \gamma$				
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				
Trigonal (Rombohedral)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$				
Hekzagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$				

1.1.2. Miller İndisleri ve Kristal Yönelimleri

Kristal yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini derinlemesine kavrayabilmek ve açıklayabilmek için, yapı içerisindeki atomların düzenlendiği düzlem ve doğrultuların net bir biçimde tanımlanması büyük önem taşır. Bu bağlamda, birim hücre içindeki belirli bir noktanın, doğrultunun ya da düzlemin konumu ve yönü üzerinde doğru analizler yapabilmek gerekir. Ancak kristal yapılar karmaşık üç boyutlu düzenlere sahip olduğundan, bu düzlem ve doğrultuları evrensel ve anlaşılır şekilde ifade edecek özel bir gösterim sistemi zorunludur. İşte bu ihtiyaca karşılık, kristalografik doğrultu ve düzlemlerin standart biçimde tanımlanmasını sağlayan sistem olarak Miller indisleri geliştirilmiştir. Bu gösterim yöntemi, İngiliz kristalograf William Hallowes Miller tarafından 19. yüzyılda ortaya konmuş ve onun adıyla anılmıştır. Miller indisleri, kristal yapı analizinde kullanılan temel sembollerden biri haline gelmiş olup, kristal düzlemlerinin ve

yönlerinin matematiksel ve görsel olarak ifade edilmesini mümkün kılar. Böylece kristal yapılar üzerine yapılan çalışmalarda, özellikle X-ışını kırınımı ve diğer yapısal analiz tekniklerinde, karmaşık kristal yüzeyleri ve yönelimleri kolaylıkla tanımlanabilir ve karşılaştırılabilir hale gelir (Cullity, 1967).



Şekil 1.4. Bir kristal düzlemi (Neamen, 2012)

Bu indisler, kristal örgüsünde belirli düzlemleri tanımlamak için kullanılan üç tam sayıdan oluşur ve (hkl) şeklinde gösterilir.

Bir düzlemin Miller indislerinin elde edilmesi aşağıdaki adımlar izlenerek yapılır.

1. Düzlemin kristal eksenlerini (x, y, z) hangi noktalarda kestiği belirlenir. Kesilmeyen eksen için sonsuz (∞) alınır.
2. Bu kesim noktalarının her biri ilgili kristal ekseninin birim hücresinin boyutuna (a, b, c) oranlanarak kesim noktaları elde edilir.
3. Her bir kesim noktasının karşılıklıları alınır.
4. Elde edilen kesirler tamsayıya çevrilir (gerekirse en küçük ortak katla çarpılarak).
5. Sonuç olarak elde edilen (hkl) üçlüsü, ilgili düzlemin Miller indisini verir.

Şekil 1.4'deki bir düzlem x, y, z eksenlerini sırasıyla 3a, 2b, ve 1c noktalarında kesiyorsa; karşılıklıları alınarak (3,2,1) elde edilir. Bu büyüklüklerin tersleri (1/3, 1/2, 1/1) olur. En küçük ortak kat olan 6 ile çarpıldığında bu düzlemin Miller indisi (2,3,6) olur. Miller indisleri negatif değerler alabilir; bu durumda ilgili indis üzerine kısa bir çizgi konularak $\bar{h}$ biçiminde gösterilir. Örneğin ($\bar{1}$10) ifadesi, x eksenini negatif yönde kesen bir düzleme işaret eder. Miller indisleri

yalnızca düzlemleri değil, kristal yönlerini de tanımlamak için kullanılabilir. Düzlemler parantez içinde (hkl) ile, yönler ise köşeli parantez içinde [uvw] ile gösterilir. Aynı kristal yapısında eşdeğer yönleri tanımlamak için ise süslü parantezler ⟨uvw⟩ kullanılır. Miller indislerinin kristal özelliklerle olan ilişkisi önemlidir; çünkü malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (örneğin yüzey enerjisi, difüzyon, mekanik dayanım) belirli yönelimlere göre değişiklik gösterir. Özellikle ince film teknolojilerinde, kaplamanın kristal düzlemlerine göre yönelimi (örneğin (111), (100) gibi) filmin optik ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkiler (Dikici, 2013).

Bir kristal içerisindeki düzlemler arası mesafe (*d*) kristalin geometrisine ve ilgili düzlem takımının Miller indisleri ile örgü parametrelerine bağlı olarak belirlenmektedir. Belirli bir (hkl) düzlem ailesi içinde yer alan komşu iki paralel düzlem arasındaki mesafe, kristalin ait olduğu kristal sistemine göre farklı matematiksel ifadelerle hesaplanabilir. Bu hesaplamalar, kristalin üç boyutlu düzenini tanımlayan örgü sabitleri *a*, *b*, *c* ile düzlemlerin uzaydaki konumlarını belirleyen h, k, l indislerine dayanmaktadır. Düzlemler arası uzaklık, özellikle X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinde elde edilen verilerin yorumlanmasında temel bir parametre olarak kullanılır.

Kübik $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{1.2}$$

Tetragonal $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1.3}$$

Hegzagonal $$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left[\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2} \tag{1.4}$$

Ortorombi $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1.5}$$

Monoklini $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \tag{1.6}$$

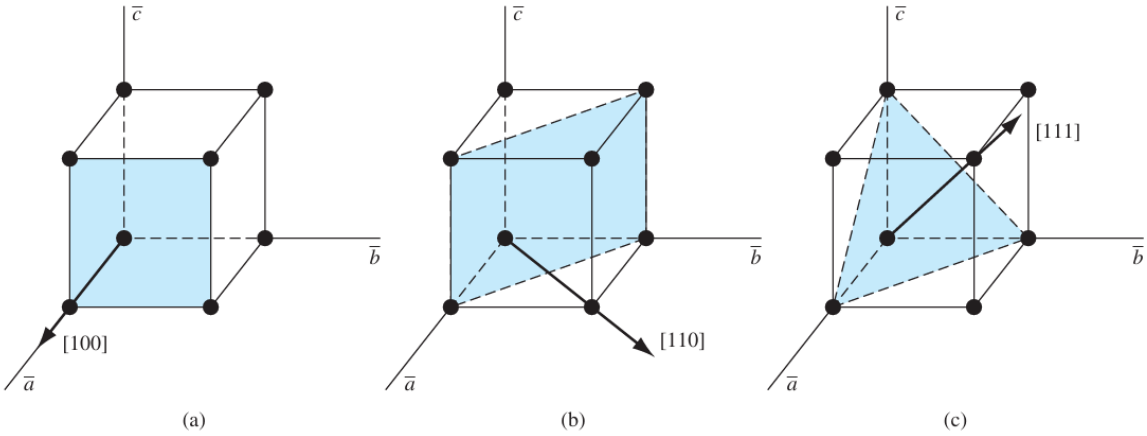
Trigonal $$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)} \tag{1.7}$$

Trikilinik $$\frac{1}{d^2} = \frac{\begin{array}{c}\frac{h^2}{a^2 sin^2\alpha} + \frac{2kl}{bc}(cos\,\beta\,cos\,\gamma - cos\,\alpha) \\ + \frac{k^2}{b^2 sin^2\beta} + \frac{2hl}{ac}(cos\,\alpha\,cos\,\beta - cos\,\gamma) \\ + \frac{l^2}{c^2 sin^2\gamma} + \frac{2hk}{ab}(cos\,\alpha\,cos\,\gamma - cos\,\beta)\end{array}}{1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2\,cos\,\alpha\,cos\,\beta\,cos\,\gamma} \tag{1.8}$$

Yukarıdaki formüller yardımıyla ince filmi oluşturan bileşiğin kristal sistemi tespit edilebilir (Pecharsky, 2003). İki [h_1 k_1 l_1] ve [h_2 k_2 l_2] doğrultuları veya (h_1 k_1 l_1) ve (h_2 k_2 l_2) düzlemleri arasındaki açı bir kübik kristal için; φ

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}} \tag{1.9}$$

olarak bulunur (Yılmaz, 2025). Kristal yapılarının analizinde yalnızca kristal düzlemlerinin tanımlanması yeterli olmayabilir; çoğu durumda, kristal içerisindeki belirli bir yönün tanımlanması da gereklidir. Bu tür yönler, ilgili yönde uzanan bir vektörün bileşenleriyle ifade edilir ve genellikle üç tam sayıdan oluşan bir küme aracılığıyla tanımlanır. Örneğin, basit kübik kafes sisteminde bir kristal hücresinin köşegenine karşılık gelen cisim diyagonalinin vektörel bileşenleri (1, 1, 1) şeklindedir. Bu vektör, kristal yapısı içerisinde [111] yönü olarak adlandırılır. Buradaki köşeli parantez kullanımı, kristal yönlerini belirtmek amacıyla tercih edilir ve düzlem gösterimlerinde kullanılan normal parantezlerden (örneğin (hkl)) farklılık arz eder.

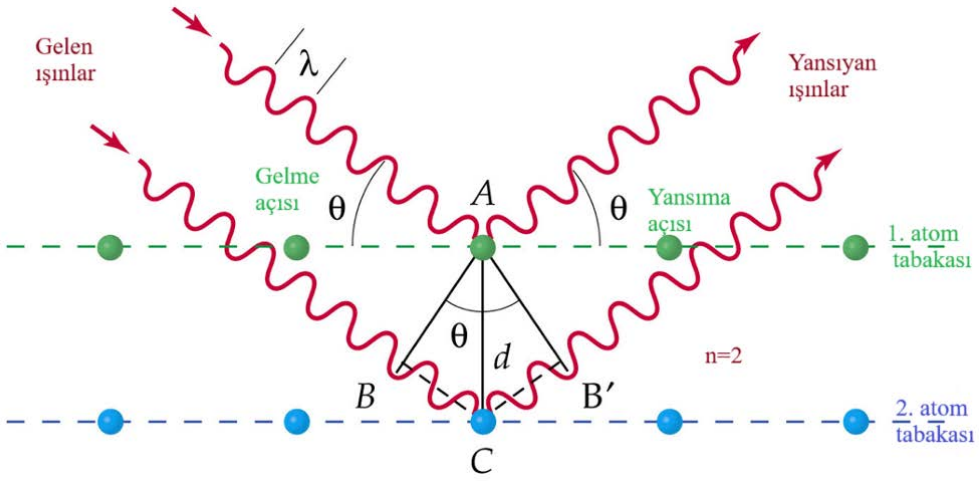


Şekil 1.5. Üç kafes yönü ve düzlemi: (a) (100) düzlemi ve [100] yönü, (b) (110) düzlemi ve [110] yönü, (c) (111) düzlemi ve [111] yönü (Neamen, 2012).

Basit kübik kristal sistemlerinde, Şekil 1.5.'de gösterildiği üzere, üç temel yön ve bunlara karşılık gelen kristal düzlemleri açıkça tanımlanabilir. Bu tür kafeslerde genellikle [hkl] şeklinde gösterilen bir kristal yönü, (hkl) düzlemine diktir. Ancak, bu ilişki yalnızca kübik sistemlere özgüdür; yani kafes yapısı kübik olmayan (örneğin tetragonal veya ortorombik) sistemlerde bu diklik ilişkisi her zaman geçerli olmayabilir. Dolayısıyla, farklı kristal sistemleri incelenirken yön ve düzlem ilişkilerinin simetriye bağlı olarak yeniden değerlendirilmesi gereklidir (Neamen, 2012).

1.1.3. Bragg Yasası ve X-Işını Kırınımı (XRD)

Kristal malzemelerin atomik düzenlerini doğrudan gözlemlemek, teknolojik sınırlar nedeniyle uzun yıllar boyunca mümkün olmamıştır. Geleneksel optik mikroskoplar, kristal yapı içerisindeki atomları çözümlemek için yetersiz kalmaktadır; çünkü bu cihazların çalışma prensibi görünür ışık dalga boyları ile sınırlıdır. Görünür bölgedeki en kısa dalga boyu yaklaşık olarak 380 nm iken, kristal yapılar içerisinde atomlar arası tipik mesafe 0.2 nm civarındadır. Bu fark, görünür ışığın dalga boyundan çok daha küçük mesafeleri kapsadığı için, optik mikroskoplarla atomik seviyede gözlem yapmak fiziksel olarak imkânsız hale gelmektedir. Atomik ölçeklerde yapı çözümleyebilmek için, dalga boyu atomlar arası mesafelere yakın olan elektromanyetik radyasyonların kullanılması gerekir. Bu bağlamda X-ışınları, sahip oldukları kısa dalga boyları sayesinde kristal yapının aydınlatılması ve incelenmesinde en uygun araçlardan biri haline gelmiştir. Ne var ki, X-ışınları için geleneksel anlamda optik mercek üretimi mümkün değildir; bu nedenle X-ışınlı mikroskoplar geliştirilememiştir. Bu teknik sınırlamayı aşmak adına farklı yöntemlerin geliştirilmesi gerekmiştir. Bu konuda ilk önemli adım, 1912 yılında Alman fizikçi Max von Laue tarafından atılmış; X-ışınlarının kristal yapılar içerisindeki kırınım davranışını önermiştir. Laue'nin bu yaklaşımı, kristallerin düzenli atomik yapılarından dolayı X-ışınlarını belirli yönlerde kuvvetli biçimde kırdığını ortaya koymuştur.



Şekil 1.6. Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması

Ardından William Lawrence Bragg, X-ışınlarının örgü düzlemlerinden yansımalarını açıklayan kuramsal modeli geliştirmiş ve X-ışını kırınım desenlerinin, paralel örgü düzlemlerinden yansıyan ışınların girişim desenleri olduğunu ileri sürmüştür. Bragg'ın bu yaklaşımı, günümüzde kristal yapıyı çözümlemeye yönelik X-ışını kırınımı (XRD) tekniğinin temelini oluşturmuştur (Yoğurtçu, 2005). Tek renkli (monokromatik) bir X-ışını demeti kristalin yüzeyine yönlendirildiğinde, kristal yapının içindeki paralel atomik düzlemler bu demeti kısmen yansıtır.

Her bir düzlem, X-ışını demetinin yalnızca küçük bir kısmını geri yansıtabilir ve bu yansıma yalnızca gelme açısının belirli koşulları sağladığı durumlarda gerçekleşir. Söz konusu koşullar, X-ışınının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitlerine sıkı şekilde bağlıdır. Kristal içerisindeki paralel düzlemlerden farklı düzlemler tarafından yansıtılan X-ışınları, aralarındaki faz farkının belirli bir düzene sahip olması durumunda yapıcı (kuvvetlendirici) girişim oluşturarak, doğrudan yansıma yönünden farklı yönlerde kırınıma neden olurlar. Tek bir örgü düzlemi tarafından meydana gelen saçılma, kırınım deseninin oluşması için yeterli değildir. Kırınımın oluşabilmesi için, X-ışınlarının birden fazla ardışık düzlem tarafından saçılması ve bu saçılan dalgaların fazlarının uygunluk göstermesi gerekir. Bu koşul sağlandığında, ardışık düzlemlerden saçılan dalgalar arasında oluşan yol farkı, X-ışınının dalga boyunun tam katlarına eşit olur ve böylece yapıcı girişim gerçekleşir. Bu durumu, Şekil 1.6. daki düzlemler arası uzaklığı *d* olan paralel örgü düzlemlerine sahip bir kristal örneği üzerinden açıklayabiliriz. Kristalin yüzeyine belirli bir açıyla yöneltilen monokromatik X-ışını demeti, bu düzlemler tarafından sanki düzgün birer yansıtıcı yüzey (düzlem ayna) gibi davranılarak yansıtılır. Birinci ışın, merkezi A noktasında bulunan bir küresel yüzey doğrultusunda yayılırken; ikinci ışın, merkezi C noktasında bulunan başka bir küresel yüzey doğrultusunda ilerler. Bu saçılan ışınların belirli yönlerde yayılım göstermesi, saçılmanın koherent (faz uyumlu) özelliğinden kaynaklanmaktadır. Yansıyan bu X-ışınları tarafından oluşturulan küresel dalga cepheleri, aralarındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu noktalarda üst üste gelir ve böylece yapıcı girişim sonucunda kırınım desenleri oluşur. Elde edilen kırınım desenleri, bir algılayıcı yüzey üzerine düşürüldüğünde görselleştirilebilir. Bu desenler, kristal yapının örgü düzlemleri hakkında doğrudan bilgi sağlayan deneysel veriler sunar ve böylece kristalin atomik düzene ilişkin çıkarımlar yapılmasına olanak tanır (Dikici, 2013)**.**

Kırınım meydana gelebilmesi için,

$$yol\ farkı\ =\ n\ \lambda, (n\ =\ 1, 2, \ldots.) \tag{1.10}$$

olmalıdır. Buna göre Şekil 1.6’ daki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı yapıcı girişim için,

$$n\lambda = 2d\ sin\ \theta, (n = 1,2,3,\ldots\ldots) \tag{1.11}$$

Bragg kırınım yasası elde edilir. Dalga boyu λ olan bir X-ışını, aralarındaki mesafe *d* olan paralel atomik düzlemlere belirli bir θ açısıyla çarptığında, eğer bu açı Bragg eşitliğini sağlıyorsa, yapıcı girişim meydana gelir ve kırınım gözlemlenir. Bu koşul sağlanmadığında ise, ışınlar birbirlerini yok eden yıkıcı girişim oluşturur ve herhangi bir kırınım deseni oluşmaz. Bragg yasasında yer alan n terimi, kırınım mertebesini belirtir. Mertebe sayısı arttıkça, genellikle kırınım deseninde gözlenen ışığın şiddeti azalır. Bragg yasasının avantajı λ bağımsız olarak tayin

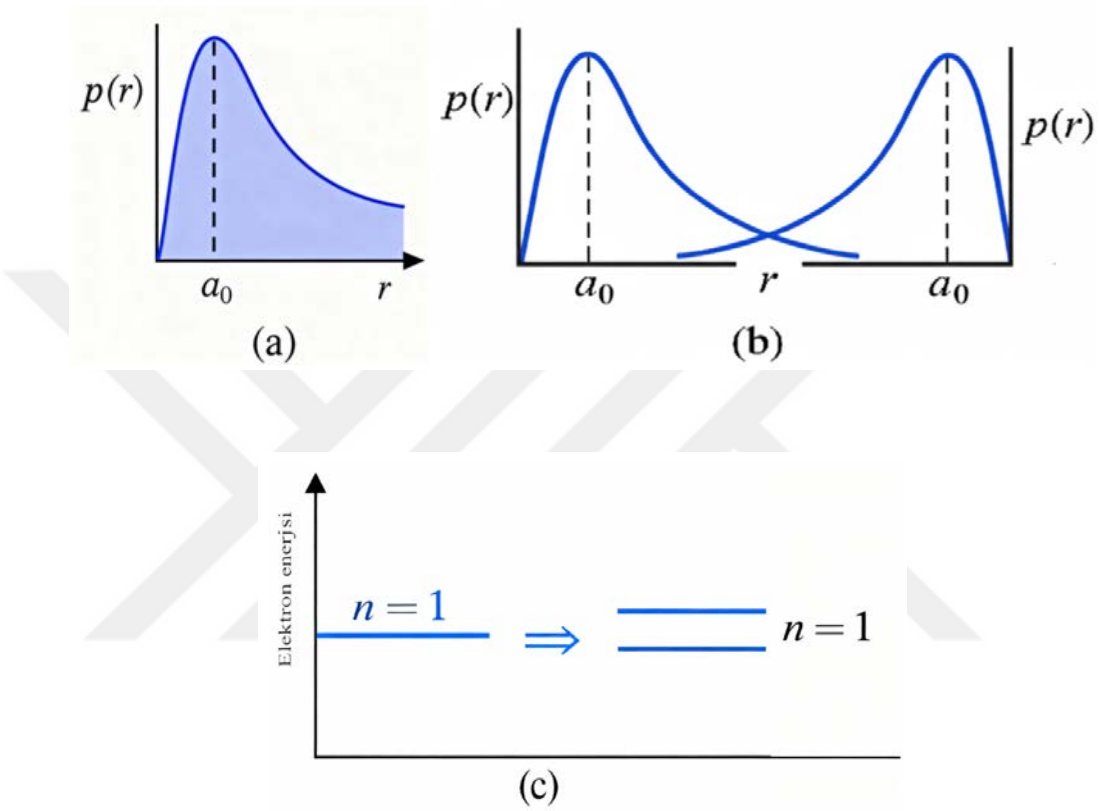
edilebildiğinden ve θ açısı kırınım deneyinde doğrudan ölçüldüğünden, yansıtıcı kristal düzlemler arasındaki d uzaklığını hesaplamak için 1.11. eşitliğinden yararlanılır. Eğer kristal döndürülürse, o zaman; yeni paralel düzlemler yansıtıcı duruma gelir, yeni açılar ölçülür ve bu yansıtıcı düzlemler için 1.11. şartını sağlayan başka d değerleri hesaplanır. Bu yöntem, kristal yapıların analizinde yaygın olarak kullanılmakta ve özellikle X-ışını kırınımı (XRD) gibi tekniklerin temelini oluşturmaktadır. (Dikici, 2013).

Başka bir deyişle, kırınımın gerçekleşebilmesi için λ ve θ değerlerinin birbiriyle uyum içinde olması gerekir; aksi hâlde yapıcı girişim oluşmaz ve kırınım deseni gözlemlenmez. Tek dalga boyuna sahip (monokromatik) bir X-ışını kullanılarak, kristal malzeme rastgele bir konumda demet içine yerleştirildiğinde, çoğu durumda hiçbir kırınım meydana gelmez. Çünkü gelişigüzel yerleştirilen kristal konumları, Bragg koşulunu sağlayacak doğru θ açısını karşılamayabilir. Bu nedenle, kırınım desenlerinin elde edilebilmesi için ya kullanılan X-ışınının dalga boyunun değiştirilmesi ya da kristalin konumunun değiştirilerek θ açısının sistematik biçimde ayarlanması gerekmektedir (Cullity, 1967). λ ve θ değerlerinin değişimine bağlı olarak üç temel kırınım yöntemi ifade edilmiştir. Bu yöntemler, Laue Yöntemi λ değişken, θ sabit. Döner Kristal Yöntemi λ sabit, θ değişken, Toz Kırınım Yöntemi λ sabit, θ değişken.

1.1.4. Katıların Bant Teorisi

Modern fiziğin en büyük başarılarından biri, kuantum mekaniği ilkelerinin atomik ve moleküler sistemlere başarıyla uygulanması olmuştur. Bu kuram, atomlar ve moleküller arası etkileşimlerin, bağ yapılarının ve malzemelerin elektriksel, optiksel gibi temel özelliklerinin mikroskopik düzeyde anlaşılmasını mümkün kılmıştır. Özellikle Schrödinger denklemi, bir sistemdeki elektronların izin verilen enerji düzeylerini ve bu düzeylerdeki konumlarını belirleyerek, bağ uzunlukları, bağ yönelimleri ve bağ kuvvetleri gibi kavramlara açıklık getirir. Örneğin, kuantum mekaniği olmaksızın karbon atomlarının dört kovalent bağ ile tetrahedral bir yapı oluşturması gibi olgular anlaşılamazdı. Atomik ölçekte elektron enerjileri kesikli düzeylerde bulunurken, bu prensip katılara uygulandığında durum değişir. Kuantum mekaniğinin kristal yapıdaki çok sayıda atoma uygulanması, atomik orbitallerin üst üste binmesiyle birlikte elektron enerji düzeylerinin birbirine çok yakın birçok seviyeye ayrışmasına neden olur. Bu durum, enerji düzeylerinin adeta sürekliymiş gibi göründüğü enerji bantlarını oluşturur. Enerji bantları teorisi, yarıiletken, iletken ve yalıtkan malzemelerin ayırt edilmesinde temel bir rol oynar. Bir katıdaki elektronlar, bu enerji bantları içinde izin verilen enerji seviyelerine yerleşirler ve bu yerleşim, malzemenin elektriksel özelliklerini doğrudan belirler (Kasap, 2017). Modern katı hal fiziğinin temel yapı taşlarından biri, çok sayıda atomun oluşturduğu kristal yapılarda kuantum mekaniksel etkileşimlerin enerji seviyelerini nasıl dönüştürdüğünü anlamaktır. Şekil 1.7a, etkileşimsiz bir hidrojen atomunun temel enerji düzeyindeki elektronunun radyal olasılık yoğunluğunu gösterirken,

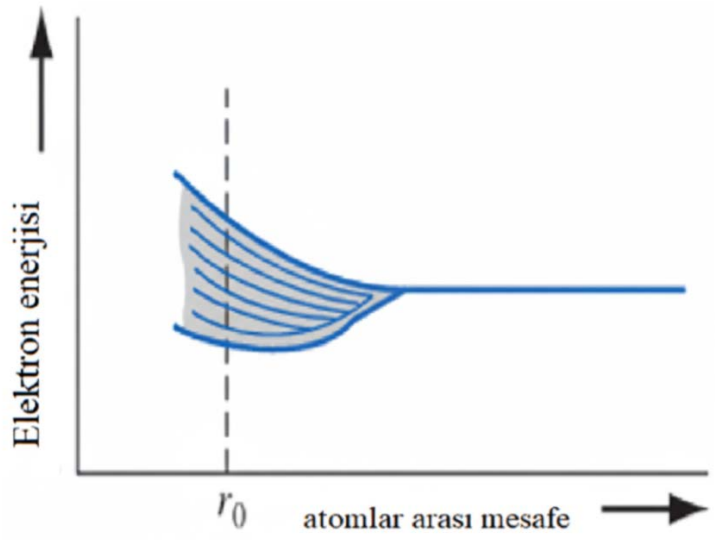
Şekil 1.7b ise birbirine yakın konumlandırılmış iki hidrojen atomunun elektronlarının dalga fonksiyonlarının örtüştüğünü ve böylece kuantum etkileşimi meydana geldiğini göstermektedir. Bu etkileşim sonucunda, başlangıçta ayrık olan enerji düzeyi, Şekil 1.7c'de görüldüğü gibi iki ayrı enerji seviyesine ayrılır. Bu bölünme, Pauli dışlama ilkesi uyarınca, her elektronun kendine özgü bir kuantum durumunda bulunma zorunluluğunun bir sonucudur.



Şekil 1.7. (a) İzole bir hidrojen atomunun olasılık yoğunluk fonksiyonu. (b) İki bitişik hidrojen atomunun örtüşen olasılık yoğunluk fonksiyonları. (c) n = 1 durumunun bölünmesi (Neamen, 2012).

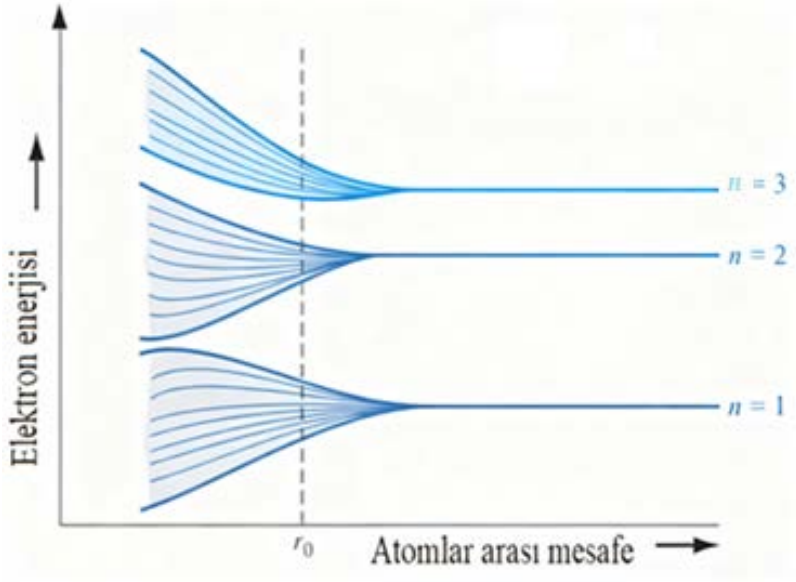
Bu olay, yarış pistindeki iki aracın aerodinamik etkileşmesiyle açıklanan sezgisel bir analojiyle desteklenebilir: Öndeki aracın arkasına gelen ikinci araç, hava direncinin azalmasıyla daha az güç harcarken, öncü araç daha fazla güç uygulamak zorunda kalır. Benzer şekilde, birbirine yaklaşan atomların elektronları etkileşime girerek enerji düzeylerini etkiler. Atomlar kristalde bir araya getirildiğinde, başlangıçta tekil olan kuantum enerji seviyeleri, birbirine yakın konumlandırılan çok sayıdaki atom nedeniyle, üst üste binmeye ve geniş bir enerji bandı oluşturmaya başlar. Bu süreç, Şekil 1.8'de şematik olarak gösterildiği üzere, atomlar arasındaki mesafe denge uzaklığı olan r_0 değerine yaklaştıkça belirginleşir. Bu enerji bandı, kristal yapının izin verdiği kuantum durumlarını içerir. Ancak, elektronların aynı kuantum durumunu paylaşamaması nedeniyle, her elektron farklı bir enerji seviyesinde bulunmak zorundadır. Bu

gereklilik, çok sayıda enerji seviyesinin çok küçük farklarla ayrıldığı sürekli enerji dağılımları oluşturur (Neaman, 2012).



Şekil 1.8. Bir enerji durumunun izin verilen enerjiler bandına bölünmesi (Neamen, 2012)

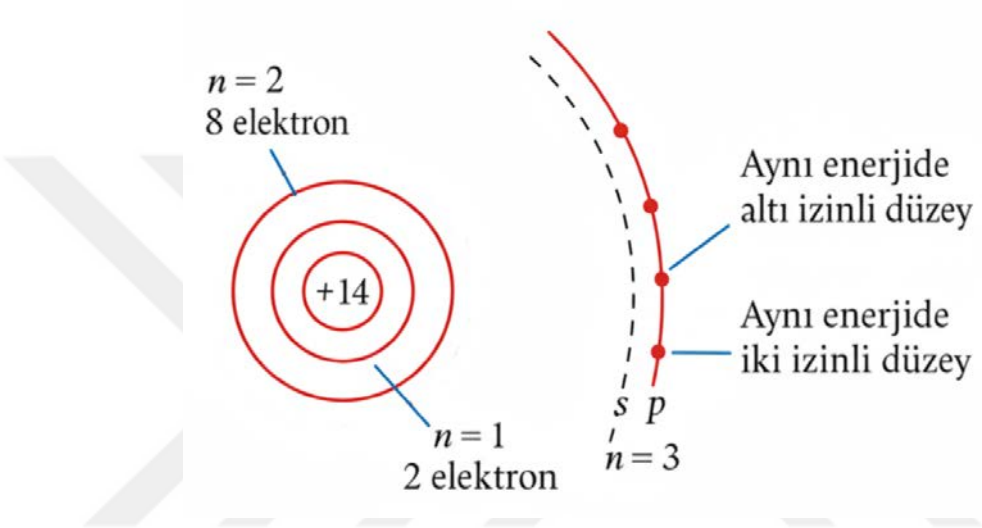
Örneğin, 10^{19} elektron içeren bir kristalde, her bir elektron farklı bir enerji seviyesine yerleşmek zorundadır. Eğer bu kristaldeki enerji bandı sadece 1 eV genişliğindeyse, iki komşu enerji seviyesi arasındaki fark 10^{-19} eV gibi çok küçük bir değere indirgenir. Bu durum, pratikte enerji seviyelerinin neredeyse sürekli olduğunu gösterir.



Şekil 1.9. Üç enerji durumunun izin verilen enerji bantlarına ayrılması (Neamen, 2012)

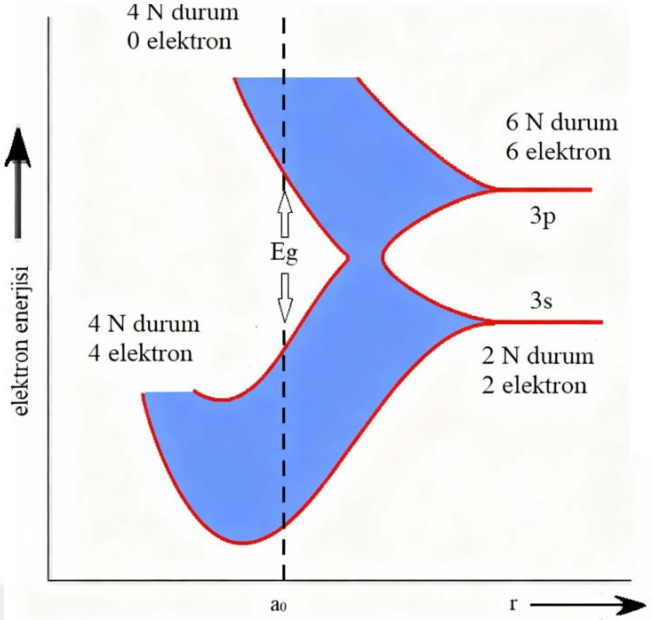
Bu etki yalnızca en dış yörüngedeki (örneğin n=3) elektronlarla sınırlı değildir. Atomlar birbirine daha da yakınlaştıkça, önce en dış (örneğin n=3), ardından iç enerji seviyeleri (n= 2, n= 1) de etkileşmeye başlar. Böylece, her bir enerji kabuğundaki ayrık seviyeler, sırayla enerji bantlarına

bölünür. Bu aşamalar sırasıyla Şekil 1.9'da nitel olarak görselleştirilmiştir. Kristal yapıdaki bu düzen, her enerji bandının bir izinli bant oluşturmasına ve bu bantların arasında yasaklı enerji aralıkları bulunmasına yol açar. Örneğin, Şekil 1.7a, bir izole silikon atomunun elektron dağılımını gösterirken, Şekil 1.7b, bu atomların kristal hâlinde bir araya gelmesiyle nasıl enerji bantlarının oluştuğunu ve özellikle 3s ve 3p durumlarının etkileşerek değerlik ve iletken bantlara ayrıldığını gösterir. Düşük sıcaklıklarda, tüm elektronlar minimum enerji düzeylerinde bulunur; bu nedenle değerlik bandı tamamen dolu, iletken bandı ise boştur. İki bant arasındaki fark ise bant aralığı (*E*g) olarak adlandırılır ve yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini belirler (Neamen, 2012).



Şekil 1.10. İzole edilmiş bir silikon atomunun şeması (Neamen, 2012)

Örneğin, Şekil 1.10, bir izole silikon atomunun elektron dağılımını gösterirken, Şekil 1.11, bu atomların kristal hâlinde bir araya gelmesiyle nasıl enerji bantlarının oluştuğunu ve özellikle 3s ve 3p durumlarının etkileşerek değerlik ve iletken bantlara ayrıldığını gösterir. Düşük sıcaklıklarda, tüm elektronlar minimum enerji düzeylerinde bulunur; bu nedenle değerlik bandı tamamen dolu, iletken bandı ise boştur. İki bant arasındaki fark ise bant aralığı (*Eg*) olarak adlandırılır ve yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini belirler (Neamen, 2012).

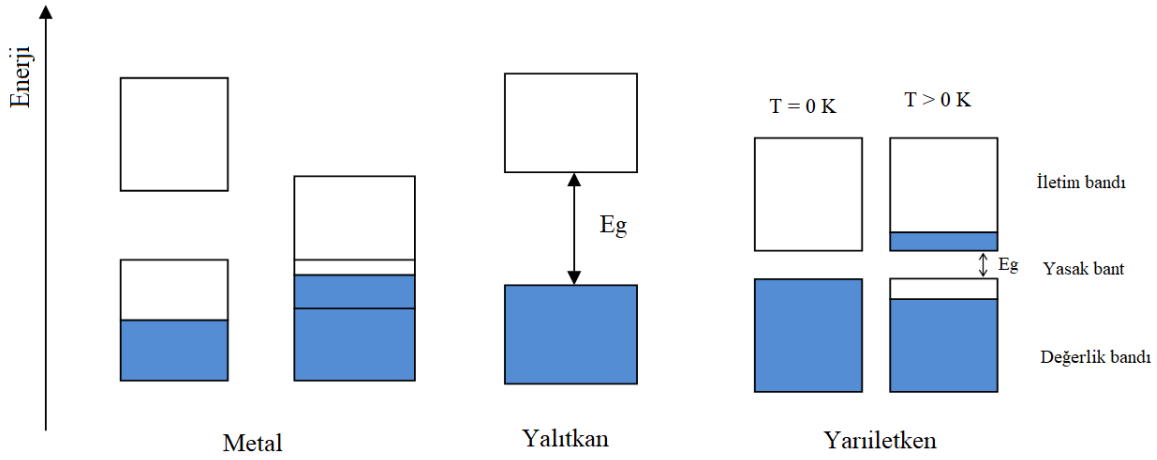


Şekil 1.11. Silikonun 3s ve 3p durumlarının izin verilen ve yasak enerji bantlarına ayrılması (Neamen, 2012)

Bohr gibi öncü bilim insanlarının yürüttüğü çalışmalar, atom çekirdeği çevresinde elektronların belirli enerji düzeylerinde veya yörüngelerde (orbitallerde) bulunduğunu ortaya koymuştur. Elektronların çekirdeğe olan uzaklıklarına göre tanımlanan bu enerji seviyeleri, K, L, M, N, O, P ve Q harfleriyle simgelenmektedir. Enerji seviyeleri, çekirdeğe olan mesafeye göre farklılık gösterir; çekirdeğe en yakın olan seviye en düşük enerjiye sahiptir. Örneğin, K seviyesi en düşük enerjili katmandır ve en fazla iki elektron barındırabilir. Elektronlar, yerleştirilirken her zaman önce en düşük enerjili seviyeyi doldurur ve daha sonra artan elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine, belirli kurallara göre dağıtılır (Özaslan, 2016). Katı hal yapılarında, atomların dalga karakteristiği nedeniyle bazı enerji düzeyleri elektronlar için yasaktır. Bu durum, yalnızca belirli enerji seviyelerinin izinli olduğu bir bant yapısına neden olur (Ceylan, 2013).

Mutlak sıfır sıcaklıkta, bir malzemedeki elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerinde bulunurlar. Bu koşullar altında, elektronların tamamen doldurduğu en yüksek enerji bandı değerlik (valans) bandı olarak bilinir. Değerlik bandında yer alan elektronlar, atomik bağların bir parçası oldukları için serbestçe hareket edemezler; bu nedenle elektriksel iletkenliğe katkı sağlamazlar. Enerji spektrumunda, değerlik bandının hemen üzerinde bulunan ve normal şartlarda elektron içermeyen ilk boş banda ise iletim bandı adı verilir. Fermi enerji seviyesi ise, yine bu mutlak sıfır noktasında, bir elektronun sahip olabileceği en yüksek enerji düzeyini ifade eder. Bu seviye, dolu ve boş durumlar arasındaki sınırı belirler. Katıların elektriksel iletkenliği ise büyük ölçüde, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı, yani enerji band aralığı (band gap) tarafından belirlenir. İletken malzemelerde, değerlik ve iletim bantları birbiriyle örtüştüğünden,

aralarında enerji band aralığı bulunmaz ve elektronlar serbestçe hareket edebilir. Buna karşın, yarıiletken ve yalıtkanlarda bu iki bant arasında belirli bir enerji aralığı yer alır. Yalıtkanlarda bu enerji band aralığı oldukça geniştir (E_g>4 eV**)**, bu nedenle değerlik bandındaki bir elektronun iletim bandına geçmesi neredeyse imkânsızdır. Yarıiletkenlerde ise bu aralık daha dar olup ($E_g \approx 0{,}1 - 4$ eV) oda sıcaklığında bile değerlik bandındaki bazı elektronlar gerekli enerjiyi kazanarak iletim bandına geçebilir (Kırmızıgül, 2020).



Şekil 1.12. Metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin enerji-bant diyagramları (Ceylan, 2013)

Sonuç olarak, kristal yapıdaki çok sayıda atomun kuantum mekaniksel etkileşimleri sonucunda, izole atomlarda gözlenen ayrık enerji seviyeleri, enerji bantlarına dönüşür. Bu bantların yapısı ve yerleşimi, malzemenin elektriksel, optik ve termal özelliklerini doğrudan etkiler. Yarıiletken teknolojisinin anlaşılmasında bu bant yapısının doğru kavranması hayati öneme sahiptir.

1.2. Yarıiletkenlere Giriş

Yarıiletken malzemeler, elektriksel iletkenlik açısından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer almakla birlikte; sıcaklık, ışık, katkılama ve kristal yapı gibi dış etkenlerle iletkenlik özellikleri büyük ölçüde değiştirilebilen kristal yapılı sistemlerdir. Günümüzde yalnızca klasik yarıiletkenler olan Si ve Ge değil, aynı zamanda bileşik yarıiletkenler de gelişen teknolojiyle birlikte dikkat çekici bir şekilde öne çıkmaktadır. Son dönemlerde yarıiletken teknolojisi, metal-yarıiletken temaslarının iyileştirilmesi ve ışığa duyarlılık gibi temel özellikler etrafında yoğunlaşmıştır. Bu gelişmeler, yarıiletkenlerin daha geniş bir kullanım alanına yayılmasını ve fiziksel yapılarının daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Artan performans ve verimlilik ihtiyacı, yüksek sıcaklık ve güç gibi zorlu koşullarda çalışabilen alternatif malzemelerin araştırılmasını teşvik etmiştir. Yarıiletkenler, elektronik endüstrisinin temel yapı taşlarını oluşturarak transistörlerden güneş pillerine kadar pek çok cihazda kullanılmaktadır. Ekonomik üretim yöntemleri ve geniş uygulama alanları sayesinde

bu malzemeler, modern teknolojinin gelişiminde kritik rol oynamaktadır. Bilgisayar donanımları, iletişim sistemleri, ekran teknolojileri ve aydınlatma gibi birçok alanda yarıiletken tabanlı ürünler yaygın biçimde kullanılmakta; bu da yaşam biçimimizi, iletişim yöntemlerimizi ve düşünme şeklimizi köklü biçimde etkilemektedir. Yarıiletkenlerin gelişiminde ince film teknolojileri öne çıkmakta, bu sayede daha dayanıklı, verimli ve yüksek performanslı cihazlar üretilebilmektedir. Küresel ölçekte yürütülen araştırmalar, bu alandaki ilerlemeyi sürekli olarak desteklemektedir (Urfan, 2025).

Bakır sülfür gibi bileşik yarıiletkenler, düşük bant aralığına, çoklu kristal fazlara ve geniş yüzey uyumluluğuna sahip olmasıyla ön plana çıkmaktadır. Özellikle kimyasal depolama yöntemiyle düşük maliyetli ve kontrollü şekilde ince film formunda üretilebilen Bakır sülfür yarıiletkeni; fotovoltaik hücreler, optoelektronik cihazlar ve gaz sensörleri gibi ileri seviye teknolojik alanlarda uygulama potansiyeli taşımaktadır.

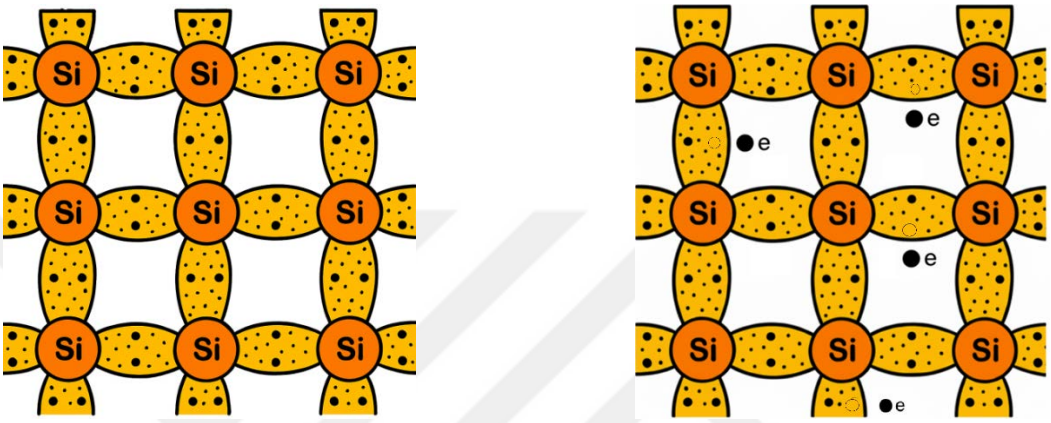
1.2.1. Yarıiletkenlerin Temel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Yarıiletkenler, katı maddeler içerisinde hem bilimsel hem de teknolojik açıdan en dikkat çeken ve en geniş uygulama alanına sahip olan malzeme grubunu oluşturur. Elektriksel iletkenlik açısından, iyi iletken metaller ile yüksek dirençli yalıtkanlar arasında bir konumda yer alırlar. Oda sıcaklığında yarıiletken malzemelerin özgül direnci genellikle 10^{-2} ila 10^{9} Ωcm aralığında değişirken, bu değer iyi iletkenlerde yaklaşık 10^{-6} Ωcm'den düşük, yalıtkanlarda ise 10^{14} ila 10^{20} Ωcm gibi oldukça yüksek seviyelerdedir. Saf ve kusursuz kristal yapıya sahip yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında yalıtkan gibi davranırlar. Ancak bu malzemeler, dışsal etkilerle (örneğin ısı ile uyarılma) iletken hâle geçebilir. Termal uyarma sonucu, yarıiletken yapıda yer alan safsızlık atomları, kristal örgü kusurları ya da kimyasal düzendeki değişiklikler, bu malzemelerin iletkenliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Yarıiletkenlerin karakteristik bir özelliği olarak, sıcaklık arttıkça öz dirençleri azalır. Bu durum, esasen taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla artmasından kaynaklanır ve bu yönüyle, öz direnci fonon saçılmasıyla belirlenen metallerden farklılık gösterir. Ayrıca, yarıiletken malzemelerde iletkenliğin artırılmasında safsızlık atomlarının (katkı maddeleri) önemli rolü vardır. Katkılama oranı arttıkça, öz direnç düşerken; metallerde bunun tersi geçerlidir, yani saflık derecesi yükseldikçe iletkenlik artar. Bu zıt davranışlar, yarıiletkenlerin fiziksel temellerinin metallerden farklı olduğunu açıkça ortaya koyar (Dikici, 2013).

1.2.2. Taşıyıcı Türleri ve Katkılama

Saf, yani katkısız ve kusursuz yapıda olan silisyum (Si), yarıiletken malzemelerin en temel örneklerinden biridir. Periyodik tabloda IV-A grubunda yer alan silisyum atomunun elektronik konfigürasyonu Si^{14}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ şeklindedir. Bu dağılım, atomun en dış (valans) kabuğunda dört adet değerlik elektronu taşıdığını gösterir. Kristal örgü içerisinde silisyum atomları, bu dört

elektronunu komşu atomlarla paylaşarak güçlü kovalent bağlar oluşturur. Silisyumun bu bağ yapısı, sp^3 hibritleşmesiyle açıklanır ve her atomun dört yönlü bağlanması sonucunda tetrahedral bir yapı meydana gelir. Silisyumun kristal yapısı, karbonun elmas allotropuna benzerlik gösterir; bu yapı yüzey merkezli kübik sistemine sahip olup her bir Si atomu dört komşu Si atomuna kovalent bağlarla bağlanır. Her kovalent bağda iki elektron yer almakta ve bu bağlar sayesinde oldukça kararlı bir kristal yapısı oluşmaktadır. Bu bağlar, üç boyutlu düzenli bir kafes içerisinde bütün kristali oluşturan temel yapı birimini meydana getirir.

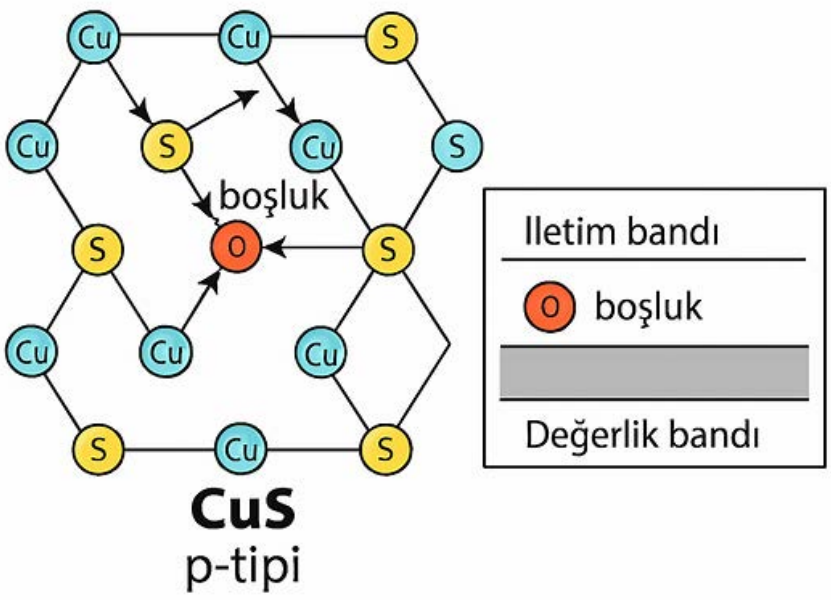


(a) (b)

Şekil 1.13. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi
(a) T = 0, (b) T > 0 (Caferov, 1998)

Saf silisyum yarıiletkenin elektronik davranışını anlamak için örgüdeki bağların enerjisel durumu da dikkate alınmalıdır. Mutlak sıfır sıcaklıkta Şekil 1.13a.' da olduğu gibi tüm kovalent bağlar eksiksiz bir biçimde doludur; yani herhangi bir elektron eksikliği ya da fazlalığı bulunmaz. Ancak ortam sıcaklığı arttıkça, termal enerjinin etkisiyle bazı kovalent bağlar kopabilir. Bu kopma sonucu, bağdaki elektronlardan biri enerji kazanarak valans bandından iletim bandına geçer ve serbest bir elektron hâline gelir. Elektronun ayrıldığı bağda ise "boşluk" ya da "deşik" (hole) olarak adlandırılan pozitif yüklü bir taşıyıcı oluşur. Isı etkisiyle oluşan elektron (n) – deşik (p) çiftleri, yarıiletkenlerdeki temel taşıyıcı üretim mekanizmasının temelini oluşturur. Saf yarıiletkenl1erde, bu çiftler her zaman eşit sayıda meydana gelir. Dolayısıyla, katkı maddesi içermeyen bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği yalnızca bu termal uyarım sonucu oluşan serbest taşıyıcılara bağlıdır. Bu bağlamda, silisyumun enerji band aralığı yaklaşık olarak 1.1 eV olup, bu değer bağ kopması ya da elektron-deşik çiftlerinin oluşması için gerekli olan enerji miktarını temsil eder. Dış bir elektrik alan uygulandığında, bu serbest elektronlar ve deşikler yönlenmiş bir hareket sergileyerek yarıiletken içerisinde elektrik akımı oluşturur. Elektronlar negatif kutba doğru hareket ederken, deşikler pozitif kutba yönelir. Bu çift taşıyıcı hareketi, saf yarıiletkenlerin elektriksel iletim özelliklerinin temelini oluşturur. Bu nedenle saf silisyum, modern elektronik ve

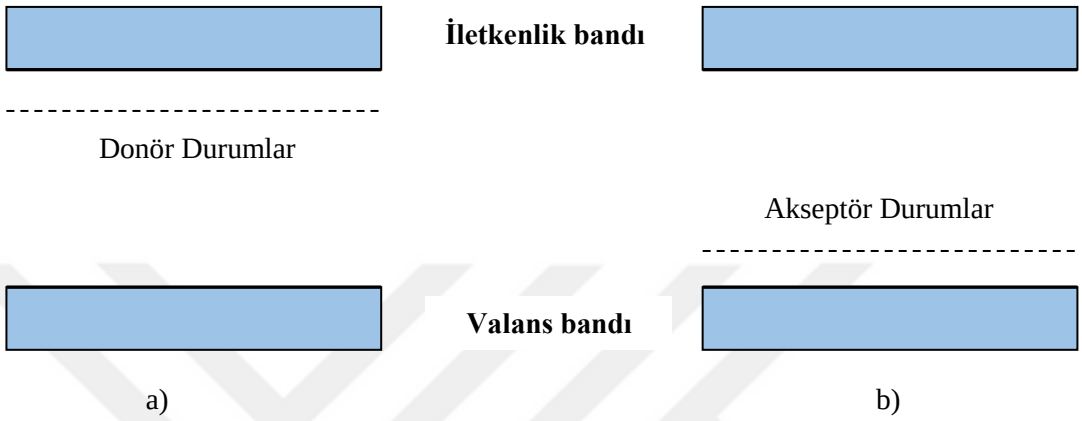
optoelektronik teknolojilerde temel yarıiletken malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kırmızıgül, 2008). Silisyum ve germanyum gibi grup IV yarıiletkenler, elmas tipi kristal yapıda düzenlenmiş olup, her atom en yakın dört komşusuyla kovalent bağ kurar. Bu yapı, atomların dört değerlikli olmasına karşılık gelir ve kristal örgüsünün kararlı bir şekilde oluşmasını sağlar. Eğer fosfor, arsenik veya antimuan gibi beş değerlikli bir katkı atomu örgüdeki bir temel atomun yerine geçerse, bu safsızlık atomu da çevresindeki dört komşusuyla kovalent bağlarını kurar. Böylece kristal yapıyı mümkün olan en az düzeyde bozar. Ancak beş değerlikli olması nedeniyle bir elektron fazlası oluşur. Bu fazla elektron, iletim bandına geçerek serbest taşıyıcı haline gelir ve katkı atomu 'donör' olarak adlandırılır (Kittel, 2014). Bu tür taşıyıcı üretim mekanizmaları, Bakır sülfür gibi bileşik yarıiletkenlerde de benzer prensiplere dayanır. Özellikle Bakır sülfür'nin *p*-tipi iletkenlik göstermesi, kristal yapısına katılan bakır eksiklikleri veya sülfür fazlalıkları gibi safsızlıkların oluşturduğu boşluk (deşik) taşıyıcılarıyla ilişkilidir. Böylece hem grup IV elementlerinde hem de bileşik yarıiletkenlerde safsızlıkların kristal yapıya entegrasyonu, elektriksel iletkenliğin kontrolü açısından temel bir rol oynar**.**



Şekil 1.14. Bakır sülfür *p*-tipi yarıiletken atom düzeyinde şematik gösterimi.

Germanyum ve silisyum gibi dört değerlikli yarıiletkenlerde, kristal örgüye üç değerlikli bir safsızlık atomunun dahil edilmesi, bağ yapısında bir elektron eksikliğine yol açar. Bor (B), alüminyum (Al), galyum (Ga) ve indiyum (In) gibi grup III elementleri bu bağlamda 'alıcı' (akseptör) olarak tanımlanır. Bu atomlar, çevrelerindeki dört komşu atomla kovalent bağ kurmaya çalışırken, eksik elektron nedeniyle bir bağ tamamlanamaz. Bu eksiklik, değerlik bandından bir elektronun safsızlık atomuna geçmesiyle giderilir. Ancak bu geçiş, değerlik bandında bir elektron boşluğu yani bir deşik oluşmasına neden olur. Bu deşikler, pozitif yük taşıyıcıları olarak kristal

içinde hareket edebilir ve *p*-tipi iletkenliğin temelini oluşturur (Kittel, 2014). Benzer şekilde, bakır sülfür gibi bileşik yarıiletkenlerde gözlenen *p*-tipi iletkenlik, kristal yapıda meydana gelen bakır eksiklikleriyle ilişkilidir. Bu eksiklikler, üç değerlikli safsızlıkların etkisine benzer biçimde, elektron eksikliği yaratarak deşik taşıyıcılarının oluşmasına neden olur. Böylece hem grup IV yarıiletkenlerde hem de bileşik sistemlerde safsızlık mühendisliği, elektriksel iletkenliğin kontrolü açısından kritik bir önem sunar.



Şekil 1.15. Enerji band aralığında, a) V. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi, b) III. grup bir safsızlığın izinli enerji düzeyi (Azaroff, 1960)

Yukarıdaki diyagramda, katkılanmış yarıiletkenlerdeki enerji bant yapısı gösterilmektedir. Sol tarafta *n*-tipi yarıiletken için donör durumları, iletkenlik bandının hemen altında yer almakta ve katkı atomları tarafından sağlanan serbest elektronları temsil etmektedir. Sağ tarafta ise *p*-tipi yarıiletken için akseptör durumları, valans bandının hemen üzerinde konumlanmakta ve elektron kabul ederek boşluk (hole) oluşumuna neden olmaktadır. Bu yapı, yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini kontrol etmekte kritik rol oynar. Diyagramda mavi renkli bantlar iletkenlik ve valans bantlarını, kesikli çizgiler ise katkı seviyelerini temsil etmektedir. a ve b bölgeleri sırasıyla *n*-tipi ve *p*-tipi örnekleri ifade eder. Yarıiletkenler katkılama parametrelerine göre ikiye ayrılır. *n*-tipi yarıiletkenler, beş değerlikli (donör) atomların saf yarıiletken kristaline katkılanmasıyla elde edilir ve çoğunluk taşıyıcıları elektronlardır. *p*-tipi yarıiletkenler ise üç değerlikli (akseptör) atomlarla katkılanır ve çoğunluk taşıyıcıları deşiklerdir; bu katkı maddeleri kristalde pozitif yük taşıyıcılarının oluşmasına neden olur. Oda sıcaklığında birçok yarıiletkenin elektriksel iletkenliği, içerdiği katkı atomları sayesinde önemli ölçüde değişiklik gösterir. Bu tür yarıiletkenler, katkılı yarıiletken olarak adlandırılır. Katkı maddeleri, yarıiletkenin enerji band yapısını ve dolayısıyla taşıyıcı yoğunluğunu etkileyerek iletkenliği belirleyici bir rol üstlenir. Ancak, sıcaklık arttıkça, katkı etkisinin yerini yavaş yavaş saf yarıiletken davranışı alabilir ve böylece iletkenlikteki belirleyici unsur katkıdan çok sıcaklık kaynaklı uyarılmalar olur.

1.2.3. Yarıiletkende Elektriksel İletim

Metallerde elektrik akımının iletimi, klasik olarak Ohm yasası ile tanımlanır. Bu yasa, bir iletken üzerinden geçen elektrik akımının, uygulanan potansiyel fark ile doğru; iletkenin elektriksel direnci ile ters orantılı olduğunu belirtir. Matematiksel olarak bu ilişki:

$$I = \frac{V}{R} \tag{1.12}$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

- I: iletken üzerinden geçen akım (amper),
- V: iletkenin uçları arasındaki potansiyel fark (volt),
- R: iletkenin elektriksel direnci (ohm) olarak tanımlanır.

Ancak bu formül, iletkenin geometrik özelliklerine (özellikle uzunluğu L ve kesit alanı A) bağlı olan direnç terimini içerir. Direncin bu bağımlılığı, iletimin temel fiziksel mekanizmasından ziyade yapısal özelliklere dayalıdır.

$$J = \frac{I}{A}, \qquad \varepsilon = \frac{V}{L}, \; ve \;\; R = \frac{L\rho}{A} \tag{1.13}$$

burada J akım yoğunluğunu (birim alan başına akım), ε elektrik alanını ve ρ elektrik direncini temsil eder. Direncin tersine iletkenlik denir ve σ ile gösterilir.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{1.14}$$

(1.13) ve (1.14) ifadelerini (1.15)' da yerine koyduğumuzda,

$$J = \sigma\varepsilon \tag{1.15}$$

ifadesi Ohm yasasının formudur. ρ ' nin boyutu ohm.m olduğu için, σ ' nun boyutu $ohm^{-1}.m^{-1}$'dir. Bu ifade, elektrik iletiminin temel fiziksel doğasını daha doğrudan yansıtır; çünkü burada akım, doğrudan potansiyel fark, kesit alanı ve malzemenin özgül direnci ile ilişkilendirilmiştir. Böylece iletkenin uzunluğu ve kesit alanı gibi yapısal faktörler, fiziksel anlamda daha temel parametrelerle yer değiştirmiş olur. Elektrik akımı, uygulanan alanın etkisi altında iletim elektronlarının yönlü hareketinden doğar. Bu parçacıklar elektriksel olarak yüklü olduklarından, hareketleri doğrudan akımın oluşmasına neden olur. Buna karşılık, elektriksel olarak nötr parçacıkların hareketi herhangi bir net elektrik akımı üretmez. Akımın esas olarak iletim elektronları tarafından taşındığını ifade

ederiz; çünkü kristal örgüdeki iyonlar, belirli ızgara noktalarına bağlıdır ve yalnızca bu noktalar çevresinde titreşim yaparlar. Bu iyonlar, belirgin bir düzlemsel yer değiştirme sergilemedikleri için elektrik akımına katkıda bulunmazlar. Bu çerçevede, şimdi elektrik alanı altında iletim elektronlarının dinamik davranışını inceleyelim. Elektrik alanı uygulandığında, elektron üzerine bir kuvvet etki eder; bu kuvvetin büyüklüğü $-e\varepsilon$ şeklindedir. Ancak elektron yalnızca bu alan kuvvetine maruz kalmaz aynı zamanda ortamın diğer parçacıklarıyla yaptığı çarpışmalar nedeniyle bir direnç kuvvetiyle karşılaşır. Bu sürtünme kuvveti, elektronun hareketine zıt yönde olup $\frac{-m^*\vartheta}{\tau}$ biçiminde modellenebilir. Burada ϑ elektronun anlık hızı, τ ise çarpışma süresi olarak bilinen sabittir. Bu iki kuvveti birlikte değerlendirdiğimizde, Newton'un ikinci yasasını uygulayarak elektronun hareket denklemini şu şekilde yazabiliriz:

$$m^* \frac{d\vartheta}{dt} = -e\varepsilon m^* \frac{\vartheta}{\tau}, \tag{1.16}$$

Buradaki m^*, elektronun etkin kütlesini temsil eder; yani kristal yapı içindeki hareketini tanımlarken kullanılan, serbest elektron kütlesinden farklı olabilen bir parametredir. Elektronun ortamla etkileşimi sonucu ortaya çıkan sürtünme kuvveti, tıpkı viskoz ortamlardaki direnç kuvvetlerinde olduğu gibi, elektronun hızını azaltma ve nihayetinde sıfıra çekme eğilimindedir. Biz bu sistemin durağan durum çözümünü inceliyoruz; yani elektronun hızında zamanla bir değişim olmadığı, $\frac{d\vartheta}{dt}$ olduğu durumu ele alıyoruz. Bu durumda, daha önce elde ettiğimiz hareket denklemi:

$$\vartheta = \frac{e\tau}{m^*}\ \varepsilon \tag{1.17}$$

Bu çözümde elde ettiğimiz ϑ, elektronun kararlı durum hızıdır; yani elektrik alan altında, çarpışmaların etkisiyle ulaştığı sabit sürüklenme hızıdır. Bu tür hızlar, sürtünmeli hareket bağlamında genellikle terminal hız olarak adlandırılır. Elektronun negatif yüke sahip olması nedeniyle, bu hız vektörü elektrik alan vektörünün ters yönündedir. Başka bir deyişle, elektronlar alanın uygulandığı yönün aksi istikametinde hareket ederler.

Elektrik akımının yoğunluğu *J*, daha önce elde ettiğimiz elektronun kararlı sürüklenme hızı kullanılarak hesaplanabilir. Her birim hacimde yaklaşık N adet iletim elektronu bulunduğu varsayılırsa, bu hacimdeki toplam yük miktarı *-Ne* olur. Buradaki negatif işaret, elektronların negatif yüke sahip olduğunu ifade eder.

$$J = -Ne \cdot \vartheta \tag{1.18}$$

Denklem (1.17), (1.18)' de yerine yazıldığında;

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \tag{1.19}$$

ifadesi, iletkenlik katsayısını tanımlar ve mikroskobik parametrelerle doğrudan ilişkilidir (Omar, 1993). Elektriksel iletkenlik, yarıiletken malzemelerin en temel ve ayırt edici özelliklerinden biridir. Yarıiletkenlerde iletkenlik yalnızca elektronlarla değil, aynı zamanda boşluklar (deşikler) ile de sağlanır. Bu nedenle, hem negatif yüklü elektronlar hem de pozitif yüklü boşluklar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur. Has yarıiletkenlerde σ iletkenlik, eksi taşıyıcı elektronların sağladığı σ_n ile artı yük taşıyıcı deşiklerin sağladığı σ_p iletkenliklerinin toplamına eşittir.

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{n}} + \sigma_{\mathrm{p}} \tag{1.20}$$

Elektronların sağladığı iletkenlik şu şekilde ifade edilir,

$$\sigma_n = \mu_n\, n_n\, q \tag{1.21}$$

Burada n_n aktive olmuş elektron yoğunluğu (el/m^3), μ_n negatif yük taşıyıcı hareketi (m^2/Vs) ve q birim elektriksel yüktür (1.6 x 10^{-19} C). Benzer şekilde deşiklerin sağladığı iletkenlik,

$$\sigma_p = \mu_p\, n_p\, q \tag{1.22}$$

Saf yarıiletkenlerde elektronlar ile deşikler çiftler halinde oluştuğu için birbirine eşittir.

$$n_n = n_p \tag{1.23}$$

Yarıiletkenlerde toplam iletkenlik için,

$$\sigma = n_p(\mu_p + \mu_n)\, q \tag{1.24}$$

bağıntısı elde dilir. Negatif yük taşıyıcılarının (elektronların) mobilitesi, genellikle pozitif yük taşıyıcılarına (deliklere) kıyasla daha yüksektir. Bir elektronun valans bandındaki bir boşluğa geçişi, düşük enerjili bir süreçtir ve bu geçiş dar bir enerji aralığında gerçekleşir. Bu sınırlı enerji

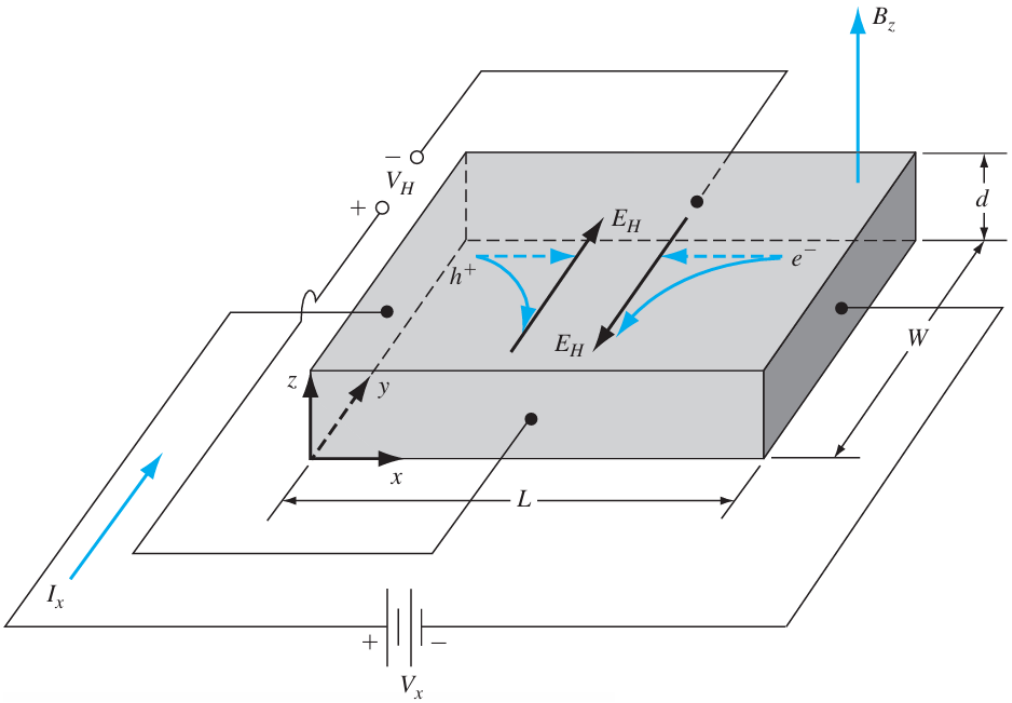
bölgesi, elektronun çevresel etkileşimlere daha duyarlı hale gelmesine neden olur. Sonuç olarak, elektronun kazandığı momentum azalır ve taşıyıcı mobilitesi düşer (Onaran, 2014).

1.2.4. Hall Olayı

Hall etkisi, hareket halindeki yük taşıyıcılarının elektrik ve manyetik alanlar altında maruz kaldığı kuvvetlerin birleşik etkisiyle ortaya çıkan bir fiziksel olgudur. Bu etki, özellikle yarıiletken malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir yer tutar. Hall ölçümleri, bir yarıiletkenin *n*-tipi mi yoksa *p*-tipi mi olduğunu belirlemenin yanı sıra, çoğunluk taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği gibi temel parametrelerin nicel olarak tayin edilmesine olanak tanır. *B* manyetik alan içerisinde hareket eden ve yükü *q* olan bir parçacığın maruz kaldığı toplam kuvvet *F;*

$$\vec{F} = q\,(\vec{v}\,x\,\overrightarrow{B}) \tag{1.25}$$

ile ifade edilir. Burada kuvvet vektörünün hem hız hem de manyetik alan ile dik olacak şekilde, hız ve manyetik alan arasında çarpım alındığı ifade edilmektedir. Şekil 1.16, Hall etkisini göstermektedir. I_x akımı taşıyan yarıiletken, akıma dik bir manyetik alan altına yerleştirilmiştir. Bu durumda manyetik alan z-yönünde uygulanmaktadır. Yarıiletken içindeki elektronlar ve boşluklar, şekilde gösterilen yönde bir kuvvetin etkisi altında hareket eder.



Şekil 1.16. Hall etkisini ölçmek için basit şematik düzen (Neamen, 2012)

Manyetik alanın etkisiyle, hem elektronlar hem de boşluklar üzerinde oluşan kuvvet y-yönünde gerçekleşir. *p*-tipi yarıiletken ($p_0 > n_0$) içinde, y = 0 yüzeyinde pozitif yük birikimi meydana gelirken; *n*-tipi yarıiletken ($n_0 > p_0$) içinde aynı yüzeyde negatif yük birikimi gözlenir. Bu yük ayrışımı, şekilde gösterildiği üzere y-yönünde bir elektrik alanın oluşmasına neden olur. Dengeli durumda, taşıyıcılar üzerindeki manyetik kuvvet, indüklenen elektrik alanın oluşturduğu kuvvetle tam olarak dengelenir. Bu denge durumu aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overrightarrow{F} = q(E + \vec{v} \times \vec{B}) \tag{1.26}$$

Burada $\overrightarrow{F}$ manyetik alandan kaynaklanan kuvvet, q parçacığın elektriksel yükü, v parçacığın hızı, $\vec{B}$ uygulanan manyetik alan olarak ifade edilir. Yönü y olan indüklenen elektrik alan, literatürde Hall alanı olarak adlandırılır. Bu alan, yarıiletkenin karşı kenarları arasında bir potansiyel farkı oluşturarak, Hall voltajı (V_H) olarak bilinen gerilimin ortaya çıkmasına neden olur**.**

$$V_H = E_H \cdot w \tag{1.27}$$

Burada V_H Hall voltajı, E_H Hall elektrik alanı, w ise yarıiletkenin y yönündeki genişliğini ifade eder. *p*-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk taşıyıcılar delikler olduğundan, uygulanan manyetik alan altında oluşan Hall voltajı pozitif yönde gelişir (Şekil 1.16). Buna karşın, *n*-tipi yarıiletkenlerde elektronlar çoğunluk taşıyıcı konumunda olduğundan, aynı koşullar altında gözlenen Hall voltajı negatif polariteye sahiptir. Bu polarite farkı, bir yarıiletkenin taşıyıcı tipinin *n*-tipi mi yoksa *p*-tipi mi deneysel olarak belirlenmesinde temel bir gösterge olarak kullanılır. Denklem 1.27'i denklem 1.26 da yerine koyduğumuzda,

$$V_H = v_x w B_z \tag{1.28}$$

p-tip yarı iletken için, deliklerin sürüklenme hızı şöyle yazılabilir,

$$v_{dx} = \frac{J_x}{ep} = \frac{I_x}{(ep)(wd)}, \tag{1.29}$$

burada *e,* elektrik yükünün büyüklüğüdür. Denklem (1.28) ve (1.29)'ü birleştirerek,

$$V_H = \frac{I_x B_z}{ped}, \tag{1.30}$$

boşluk konsantrasyonu için,

$$p = \frac{I_x B_z}{edV_H} \tag{1.31}$$

Çoğunluk taşıyıcı delik konsantrasyonu akım, manyetik alan ve Hall voltajından belirlenir. *n*-tipi yarı iletken için Hall voltajı şöyle verilir.

$$V_H = -\frac{I_x B_z}{ned} \tag{1.32}$$

böylece elektron yoğunluğu,

$$n = -\frac{I_x B_z}{edV_H} \tag{1.33}$$

n-tipi yarı iletken için Hall voltajının negatif olduğu için, bu nedenle, 1.33 numaralı denkleme göre belirlenen elektron konsantrasyonu aslında pozitif bir miktardır. Ağırlıklı taşıyıcı yoğunluğu belirlendikten sonra, düşük alan rejiminde ağırlıklı taşıyıcı hareketliliği μ hesaplanabilir. *p*-tipi bir yarıiletken için çoğunluk taşıyıcılar delikler olduğundan, hareketlilik ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$J_x = ep\mu_p E_x \tag{1.34}$$

Mevcut taşıyıcı yoğunluğu ve uygulanan elektrik alan, Denklem (1.34)'nin akım ve voltaj cinsinden yeniden ifade edilmesini mümkün kılar. Bu dönüşüm, özellikle deneysel verilerin doğrudan ölçülebilir büyüklükler üzerinden yorumlanmasını sağlar. Bu kapsamda, denklem (1.34) aşağıdaki forma indirgenebilir.
Deşik hareketliliği şu bağıntıyla verilir,

$$\mu_p = \frac{I_x L}{epV_x wd} \tag{1.35}$$

Benzer şekilde, n-tipi yarı iletken için düşük alan elektron hareketliliği

$$\mu_n = \frac{I_x L}{enV_x wd} \ , \tag{1.36}$$

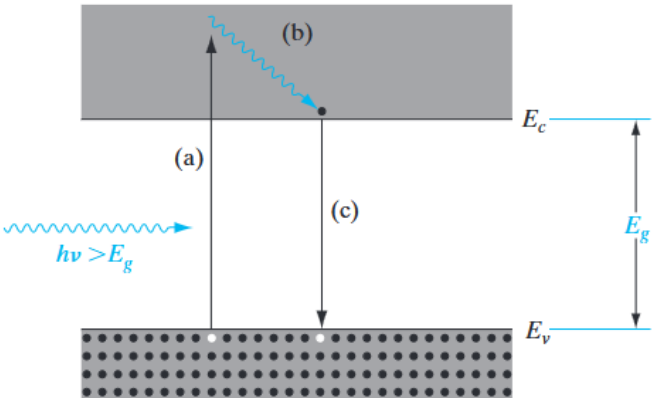
bu ifade ile belirlenir (Neamen, 2012).

1.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikeri

Yarıiletken malzemelerin ışıkla etkileşimi, onların temel elektronik yapısını yansıtan ve uygulama alanlarını doğrudan etkileyen bir özelliktir. Fotonların bir yarıiletkenle karşılaştığında nasıl davrandığı soğurulma, iletilme veya yansıtılma biçimi malzemenin bant yapısı, kristal simetrisi ve taşıyıcı yoğunluğu gibi içsel parametrelerle belirlenir. Özellikle enerji band aralığı, bir yarıiletkenin hangi enerji düzeyindeki fotonları absorbe edebileceğini tanımlar ve bu özellik, optoelektronik cihazların tasarımında belirleyici bir rol oynar. Optik karakterizasyon yöntemleri sayesinde, malzemenin enerji seviyeleri ve geçiş mekanizmaları hakkında doğrudan bilgi edinmek mümkün hale gelir. Bundan dolayı, optik ölçümler yalnızca malzemenin ışıkla etkileşimini değil, aynı zamanda onun işlevsel potansiyelini de ortaya koyar.

1.3.1. Optik Soğurma

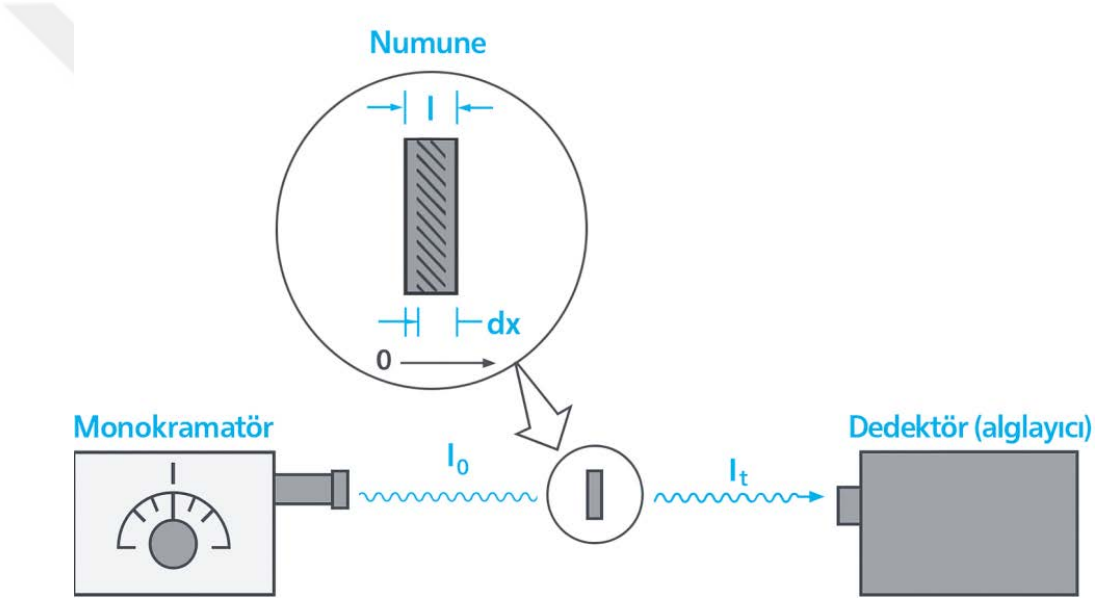
Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen belirli dalga boylarına sahip fotonlar numuneye gönderilir ve fotonların geçirgenliği gözlemlenir. Enerji band aralığından daha düşük enerjiye sahip fotonlar iletilirken, daha yüksek enerjiye sahip olanlar malzeme tarafından soğurulur.



Şekil 1.17. $h\nu > E_g$ fotonun optik soğrulması: (a) Elektron-deşik çifti foton soğurma sırasında oluşur; (b) uyarılmış saçılma olayı ile örgüye enerji verir; (c) valans bandında elektron ve deşiğin birleşmesi (Merdan, 2014)

Bir yarıiletken malzemede, enerjisi $h\nu \geq E_g$ olan bir fotonun soğurulması mümkündür (Şekil 1.17). Valans bandı, yüksek yoğunlukta elektron içerirken; iletkenlik bandı, çok sayıda boş enerji düzeyi barındırır. Bu durum, valans bandındaki elektronların fotonlarla etkileşime girerek uyarılma olasılığını artırır. Şekil 1.17'de gösterildiği üzere, optik soğurma sonucunda iletkenlik bandına geçen bir elektron, başlangıçta bu banttaki diğer elektronlara kıyasla daha yüksek enerjiye sahiptir. Eğer numune yeterli düzeyde katkılanmamışsa, uyarılan elektronların enerjileri genellikle E_g civarında sınırlı kalır. Bu yüksek enerjili elektronlar, saçılma mekanizmaları aracılığıyla enerji kaybederek iletkenlik bandındaki elektronların termal denge hızına ulaşıncaya kadar hızla düşer.

Bu süreçte oluşan elektron ve hol çiftleri, sistemdeki ilave yük taşıyıcıları olarak tanımlanır. Bu taşıyıcılar, çevreleriyle termodinamik dengeye ulaşmamış olduklarından, zamanla yeniden birleşme eğilimindedir. Ancak, kendi enerji bantlarında bulundukları sürece, bu taşıyıcılar malzemenin elektriksel iletkenliğine katkı sağlar. Öte yandan, enerjisi $hv < E_g$ olan fotonlar, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişini gerçekleştiremez. Bu nedenle, saf yarıiletkenlerde düşük enerjili fotonların soğurulması ihmal edilebilir düzeydedir. Bu durum, bazı malzemelerin belirli dalga boyu aralıklarında neden optik olarak saydam davrandığını açıklar. Örneğin, iyi kristalleşmiş bir NaCl örneğinde olduğu gibi, bazı yalıtkanlarda enerji band aralığının genişliği nedeniyle elektron geçişi mümkün değildir. Eğer yasak bant aralığı yaklaşık 2 eV civarındaysa, yalnızca uzun dalga boylu (kızılötesi) fotonlar ve görünür ışığın kırmızı bölgesi elektronları uyarabilir. Yasak bant genişliği 3 eV civarına ulaştığında ise, kızılötesi ve tüm görünür ışık spektrumu elektron geçişlerine olanak tanır.



Şekil 1.18. Optik soğurma düzeneği (Merdan, 2014)

Eğer enerjisi $hv > E_g$ olan bir foton demeti bir yarıiletken yüzeye yönlendirilirse, malzemenin optik özelliklerine bağlı olarak fotonların bir kısmı soğurulacaktır. Bu soğurma süreci, fotonların dalga boyuna ve numunenin fiziksel kalınlığına göre değişkenlik gösterir. Gelen ışığın şiddetinin iletim oranı, bu parametrelere bağlı olarak tahmin edilebilir. Bu ilişkiyi nicel olarak ifade edebilmek için, birim zamanda ve birim alana düşen foton yoğunluğu I_0 (foton/cm^2·s) olan bir demetin, kalınlığı l olan bir numune üzerine gönderildiğini varsayalım (Şekil 1.18). Bu demet, bir monokromatör aracılığıyla yalnızca belirli bir dalga boyuna (λ) sahip fotonları içerecek şekilde seçilmiştir. Demet numune boyunca ilerlerken, her bir d_x kalınlık artışı için fotonların soğurulma olasılığı göz önünde bulundurularak, yüzeyden itibaren x konumundaki ışık şiddetinin değişimi

hesaplanabilir. Fotonların bir yarıiletken içerisindeki ilerleyişi sırasında, herhangi bir d_x kalınlık artışı için soğurulma olasılığı sabit kabul edilir. Bunun nedeni, fotonların daha önce ne kadar yol aldıklarına dair bir hafızalarının olmamasıdır; yani, fotonlar daha önce soğurulmadan ne kadar ilerlediklerine bakmaksızın, her noktada aynı olasılıkla soğurulabilirler. Bu durum, ışık şiddetindeki azalışın, o noktadaki mevcut şiddet değeriyle orantılı olduğunu gösterir.
Bu ilişki matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$-\frac{dI_x}{dx} = \alpha I_{(x)} \tag{1.37}$$

Bu denklemin çözümü,

$$I_{(x)= I_0}\, e^{-\alpha x} \tag{1.38}$$

ve *l* kalınlıklı numuneye iletilen ışığın şiddeti

$$I_t = I_0\, e^{-\alpha l} \tag{1.39}$$

Bu ifade, x konumundaki ışık şiddetinin azalma hızını tanımlar. Negatif işaret, şiddetin mesafe ile azaldığını belirtir. Bu diferansiyel denklem, optik soğurma süreçlerinin temelini oluşturan Beer Lambert yasasının başlangıç noktasıdır (Merdan, 2014).

Yarıiletkenlerin bant aralığını belirlemenin en temel ve yaygın yöntemlerinden biri, soğurma spektrumunun ölçülmesidir. Bu yöntem, malzemenin optik özelliklerini analiz ederek elektronik yapı hakkında doğrudan bilgi sağlar. Soğurma süreci, belirli bir enerjiye sahip fotonların yarıiletken malzeme ile etkileşime girerek, bir elektronu daha düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılması esasına dayanır. Bu geçiş, fotonun enerjisinin yarıiletkenin enerji band aralığını aşması durumunda gerçekleşir. Böylece, soğurma spektrumunda enerji seviyeleri arasında mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin enerji band aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.
Yansıma için,

$$R = \frac{(n_2-n_1)^2+k^2}{(n_2+n_1)^2+k^2} \tag{1.40}$$

eşitliği kullanılır. Yarıiletken filmde toplam geçirgenliği bulmak için Şekil 1.18'de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz ve film içerisine giren ışık miktarı *I*,

$$I = (1-R)I_0 \tag{1.41}$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise,

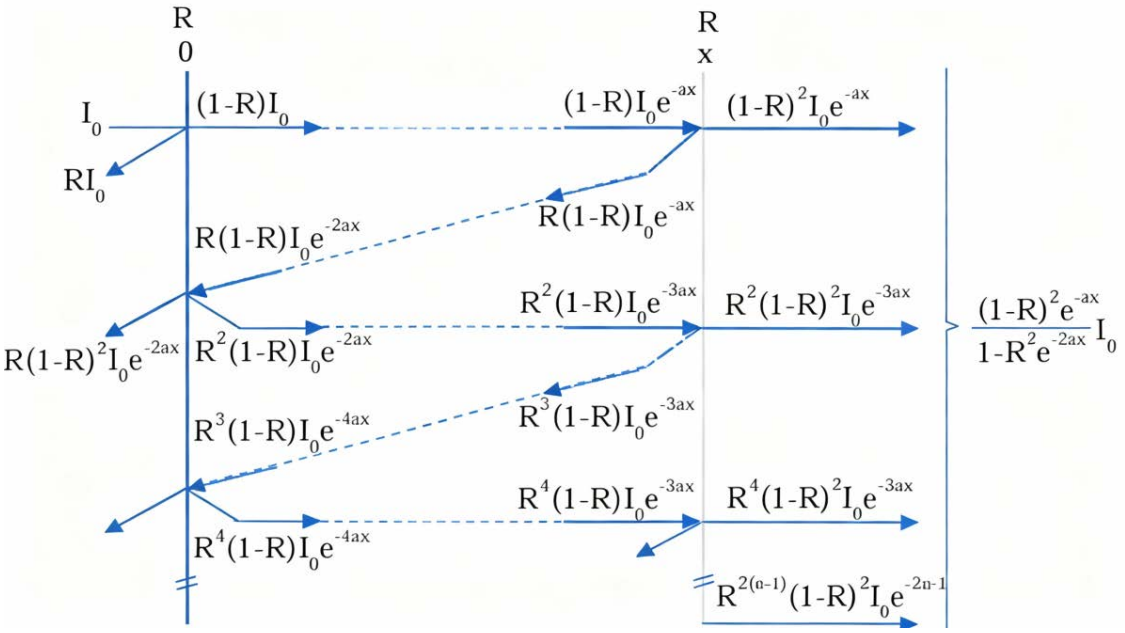
$$I = I_0\,(1-R)e^{-\alpha x} \tag{1.42}$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı ise

$$I = R(1-R)^2 e^{-\alpha x} \tag{1.43}$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar Şekil 1.19'da görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada,

$$I = R^{2n}(1-R)^2\, I_0 e^{-(2n+1)\alpha x} \tag{1.44}$$



Şekil 1.19. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Gümüş, 1998).

(1.44) terimi kadar arttığı görülmektedir. Bu katkılar göz önüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliği,

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d}[\textstyle\sum_n R^{2n} e^{-n\alpha x}] \tag{1.45}$$

geometrik serisi ile hesaplanır. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı

$$T = \frac{I}{I_o} \tag{1.46}$$

şeklinde tanımlanır. İç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik,

$$T = \frac{I}{I_o} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{1.47}$$

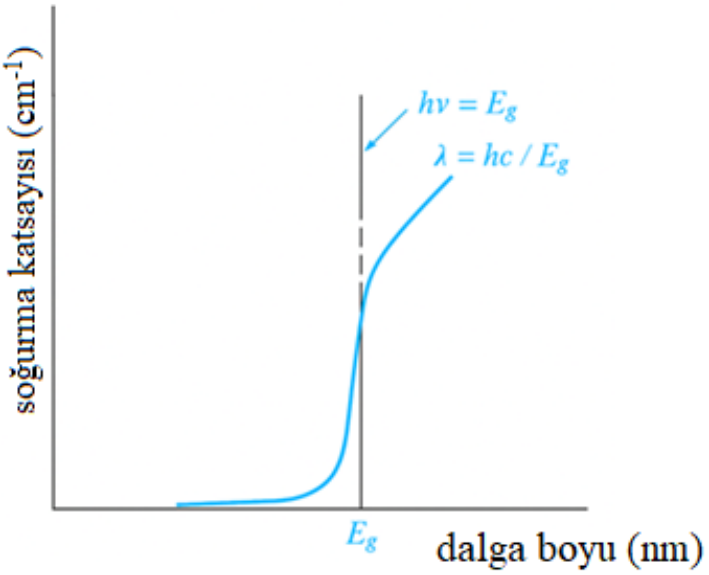
şeklinde indirgenebilir. α ise,

$$\alpha = -\frac{1}{x} ln \left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \tag{1.48}$$

Bu ifade aracılığıyla, optik yoğunluk kullanılarak geçirgenlik değerleri güvenilir biçimde belirlenebilir. Ayrıca, (1.48) numaralı denklem yardımıyla hesaplanan soğurma katsayısı, ince filmin optik karakterizasyonunda temel bir parametre olarak değerlendirilebilir (Özaslan, 2016). Bir yarıiletkenin optik soğurma kapasitesi, soğurma katsayısı (α) ile tanımlanır ve bu katsayı, hem malzemenin yapısına hem de fotonun dalga boyuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bakır sülfür gibi metal sülfür bileşikleri, özellikle görünür ve yakın kızılötesi bölgede yüksek soğurma katsayısına sahip olmalarıyla dikkat çeker. Bu özellik, bakır sülfürün fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalarda tercih edilmesini sağlar. Foton enerjisi ile dalga boyu arasındaki ilişki, aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1.49}$$

Burada; *h:* Planck sabiti ($6{,}62 \cdot 10^{34}$ J·s), *c*: ışık hızı ($3 \cdot 10^{8}$ m/s), λ ise dalga boyudur. Bu bağıntı, belirli bir dalga boyundaki fotonun enerji değerini hesaplamada kullanılır. Bakır sülfür ince filmler, bant aralığı yaklaşık 1.2–2.0 eV arasında değişen bir yapıya sahip olduğundan, görünür ışığın büyük bir kısmını absorbe edebilir. Bu durum, bakır sülfürün güneş ışığını etkin şekilde soğurabilen bir yarıiletken olduğunu gösterir.

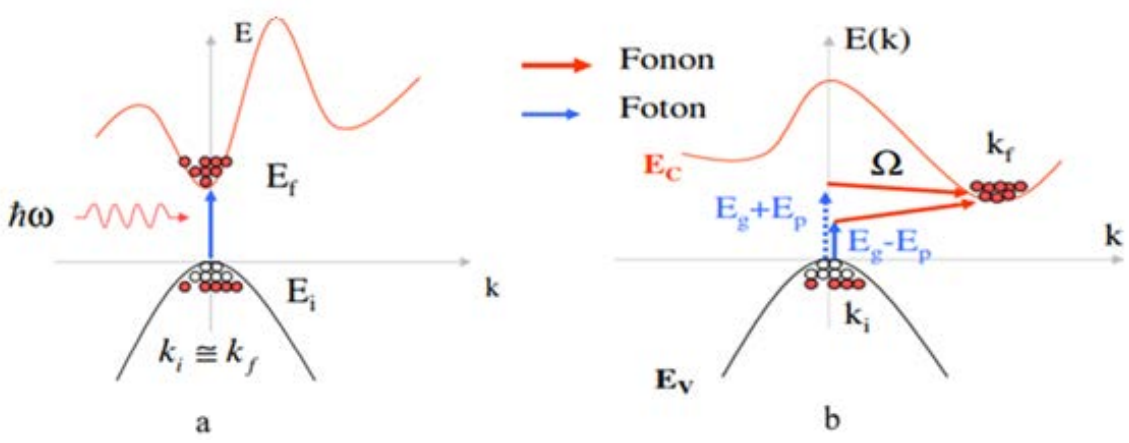


Şekil 1.20. Bir yarıiletken için α optik soğrulma sabitinin gelen ışığın dalga boyuna bağlılığı (Merdan, 2014)

Farklı yarıiletken malzemeler örneğin GaAs, Si, Ge, InSb, GaP ve CdS elektromanyetik spektrumun çeşitli bölgelerinde foton soğurma davranışları sergilerken, Bakır sülfürün özellikle görünür ve yakın kızılötesi bölgede gösterdiği güçlü soğurma yanıtıyla öne çıkar. Bu spektral duyarlılık, bakır sülfür düşük maliyetli güneş hücreleri ve optoelektronik uygulamalar için cazip bir aday haline getirir. Soğurma katsayısının dalga boyuna göre değişimi, bakır sülfürün optik bant aralığının hassas biçimde belirlenmesinde ve cihaz verimliliğinin artırılmasında kritik bir rol oynar (Kim vd., 2015; Y. Lu vd., 2011).

1.3.2. Doğrudan ve Dolaylı Bant Aralığı

Bant aralığı, bir yarıiletken malzemede değerlik bandının en yüksek enerji düzeyi ile iletim bandının en düşük enerji düzeyi arasındaki en küçük enerji farkını tanımlar. Ancak bu bant aralığı, kristal momentumuna (k-vektörü) bağlı olarak her zaman aynı noktada gerçekleşmeyebilir. Eğer bu geçiş, aynı momentum değerinde (k noktasında) gerçekleşiyorsa, malzeme doğrudan bant aralığına sahip olarak sınıflandırılır (Şekil 1.21.a). Bu tür yarıiletkenlerde, foton soğurulmasıyla elektronlar doğrudan değerlik bandından iletim bandına geçebilir; çünkü bu süreçte ek bir momentum transferi gerekmez. Bu özellik, doğrudan bant aralıklı yarıiletkenleri foton-soğurma ve yayma süreçlerinin önemli olduğu optoelektronik uygulamalarda avantajlı kılar.



Şekil 1.21. (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler için bantlar arası optik geçişler (Gümüş, 1998)

Buna karşın, eğer değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu farklı kristal momentumlarında bulunuyorsa, yarıiletken dolaylı bant aralığına sahiptir (Şekil 1.21.b). Bu durumda, foton enerjisi tek başına yeterli değildir; geçişin gerçekleşmesi için aynı zamanda bir fonon (kafes titreşimi) yardımıyla momentum transferi sağlanmalıdır. Dolaylı geçişin olasılığı daha düşük olduğundan, bu tür yarıiletkenler optik geçişlerde daha düşük verim gösterir. Yarıiletken sülfür bileşikleri arasında yer alan bakır sülfür, morfolojik yapısına, kristal fazına ve sentez koşullarına bağlı olarak doğrudan veya dolaylı bant aralığı sergileyebilen bir malzemedir. Bu yönüyle Bakır sülfür, ince film teknolojilerinde bant yapısının kontrol edilmesine yönelik çalışmalar açısından önemli bir örnek teşkil etmektedir. Özellikle fotovoltaik, sensör ve optoelektronik uygulamalar için uygun bant aralığı gösteren Bakır sülfür fazlarının tercih edilmesi, malzemenin işlevsel özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, galyum arsenit (GaAs) gibi doğrudan bant aralıklı klasik yarıiletkenlerin yanı sıra, uygun fazlarda hazırlanan Bakır sülfür ince filmler de yeni nesil optoelektronik aygıtlarda potansiyel alternatifler arasında değerlendirilebilir. (Gümüş, 1998).

1.4. Kimyasal Depolama Yöntemi

Bu sistem; ısıtma işlevine sahip manyetik karıştırıcı, reaksiyon banyosu, su banyosu ve alttabanın sabitlenmesini sağlayan özel bir düzeneğin bir araya gelmesiyle oluşturulur. Yöntemin temel mantığı, film oluşumunda görev alan iyonların çözelti içerisindeki kimyasal tepkime hızını kontrol altına alarak yavaşlatmaktır. Böylece, iyonlar alttaban yüzeyine daha dengeli bir şekilde tutunur ve homojen yapıda ince film tabakalarının oluşması sağlanır. Bu kontrollü süreç, elde edilecek filmin kalitesini ve yapısal özelliklerini doğrudan etkiler (Şahin, 2024).

1.4.1. Kimyasal Depolama Yöntemi ve Film Oluşum Mekanizması

Bu teknik, yarı iletken ince film üretiminde kullanılan pek çok yönteme göre daha fazla avantaj sunar. Düşük maliyetli olması, hazırlanmasının kolaylığı ve gerekli ekipmanlara kolay ulaşılması, yöntemi cazip hale getiren başlıca nedenlerdir.

Bu yöntemde kullanılacak bileşiklerin bazı temel özellikleri sağlaması gerekir:

1. Basit çökelme ile üretilebilmeli; genellikle iyonik reaksiyon sonucu oluşan stoikiyometrik bir bileşik olmalıdır.
2. Kullanıldığı çözeltide nispeten kararlı olmalıdır.
3. Kimyasal olarak çözelti içerisinde bozulmadan kalabilmelidir.
4. Reaksiyon serbest anyonlar üzerinden ilerliyorsa, ani çökelmeyi önlemek için bu anyonların yavaş üretilmesi sağlanmalıdır. Eğer süreç kompleks bozulma mekanizmasına dayanıyorsa, metal kompleksinin çözünmesi de benzer şekilde yavaş gerçekleşmelidir.

Bunun yanında, bileşiğin alttaban üzerinde düzgün yapışma sağlayıp sağlamadığı da dikkate alınmalıdır. Sülfitler için tipik bir kimyasal depolama süreci; bir sülfür iyonu kaynağı, metal iyonu ve baz içeren alkali bir çözelti gerektirir. Burada amaç, reaksiyon hızını kontrol ederek alttaban üzerinde yavaş ve dengeli film oluşumunu sağlamaktır. Örneğin Bakır sülfür ince filminin aşamalı olarak oluşabilmesi için reaksiyonun yeterince yavaş ilerlemesi gerekir. Böylece çözeltide iri parçacıkların oluşup çökelmesi önlenir. Sülfür iyonlarının üretim hızı, öncü maddelerin derişimi, çözelti sıcaklığı ve pH gibi faktörlerle kontrol edilir. Bu parametrelerin uygun şekilde ayarlanması, S^{2-} iyonlarının kontrollü bir şekilde oluşmasını ve bu iyonların Cu^{2+} iyonlarıyla birleşerek alttaban üzerinde film tabakası oluşturmasını sağlar. Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen filmler genellikle çok küçük kristal boyutuna sahiptir. Bu, yöntemi nanokristal film üretimi için ideal hale getirir. Kristal boyutu küçüldükçe optik bant aralığı artar; bu durum, kuantum sınırlama etkisinin bir göstergesidir. Ayrıca filmdeki optik özelliklerdeki bu değişimler, depolama mekanizmaları hakkında da bilgi verir. Depolama hızı, sülfit iyonlarının yavaş üretilmesiyle kontrol altında tutulur. Her ne kadar yöntem hem asidik hem de bazik çözeltilerde uygulanabilsede, çoğu reaksiyon alkali ortamda gerçekleşir. Alkali çözeltilerde metal hidroksitlerin çökelmesini önlemek için ise metal iyonlarının kompleks formda bulunması sağlanır (Kırmızıgül, 2020).

1.4.2. Süreci Etkileyen Parametreler (Sıcaklık, pH, Konsantrasyon)

Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY) ile üretilen ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri, doğrudan kaplama sürecinde kullanılan koşullara bağlı olarak şekillenir. Kaplama sırasında kullanılan parametreler, filmin kristal yapısını, yüzey morfolojisini, optik soğurma özelliklerini, bant aralığını, elektriksel iletkenliğini ve taşıyıcı yoğunluğunu belirleyen kritik etkenlerdir. Uygulanan sıcaklık, çözeltinin pH değeri, iyon derişimleri, reaksiyon süresi, alttabanın

türü ve yüzey özellikleri, karıştırma hızı, çözelti bileşimi ve kullanılan kompleks yapıcı maddeler gibi faktörler, film oluşum sürecini doğrudan etkiler. Bu parametrelerde yapılacak küçük değişiklikler bile filmin tane boyutu, kristallik derecesi, optik geçirgenliği ve elektriksel performansında belirgin farklılıklara yol açabilir. Dolayısıyla, hedeflenen özelliklere sahip yüksek kaliteli ince filmler elde etmek için bu parametrelerin dikkatle optimize edilmesi büyük önem taşır:

- Sıcaklık: Sıcaklık, iyonların kinetik enerjisini ve reaksiyon hızını belirler. Artan sıcaklık, film oluşum süresini kısaltabilir; ancak çok yüksek sıcaklık ani çökelme ve düzensiz film yapısına yol açabilir. Genellikle 50–90 °C aralığı tercih edilir.
- pH: Çözelti pH'ı, iyonların serbest kalma hızını ve kompleks bileşiklerin kararlılığını etkiler. Düşük pH değerinde iyon salınımı yetersiz olurken, yüksek pH ani çökelme riskini artırır.
- Reaktif Konsantrasyonu: Metal tuzu ve anyon kaynağının molar konsantrasyonu, film kalınlığı ve büyüme hızını etkiler. Düşük konsantrasyon yavaş büyüme sağlarken, yüksek konsantrasyon hızlı ama düzensiz film oluşumuna yol açabilir.
- Kompleksleştirici Maddeler: TEA (trietanolamin) ve amonyak gibi kompleks yapıcı ajanlar, iyonların çözeltiye kontrollü olarak salınmasını sağlayarak homojen film oluşumunu destekler.
- Süre: Kaplama süresi uzadıkça film kalınlığı artar; ancak aşırı süre, filmin yüzeyden ayrılmasına veya çatlamasına sebep olabilir (C. Habiboğlu ve ark, 2022).

1.4.3. Alttaban Etkisi ve Molar Konsantrasyonun Rolü

Alttaban, ince film oluşum sürecinde yapışma kalitesi, kristal yapısı ve yüzey morfolojisini belirleyen en önemli unsurlardan biridir. Alttabanın yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirliği ve temizliği film kalitesini doğrudan etkiler. Cam, FTO (Flor katkılı kalay oksit) ve ITO (İndiyum Kalay Oksit) en yaygın kullanılan alttaban türleridir. Molar konsantrasyon, çözelti içerisindeki iyon yoğunluğunu belirler ve film oluşum hızını doğrudan kontrol eder. Düşük molar konsantrasyon, yavaş büyüme ve daha düzgün yüzeyler sağlarken; yüksek molar konsantrasyon hızlı film oluşumuna ve bazen istenmeyen topaklanmalara yol açabilir. Örneğin, Bakır sülfür ince film üretiminde Cu^{2+} ve S^{2-} iyonlarının uygun oranlarda salınması, filmin düzgün yapıda ve yüksek yapışma kalitesinde olmasını sağlar. Alttaban yüzeyi, ultrasonik temizleyicide saf su, aseton ve etanol ile yıkanarak organik ve inorganik kirlerden arındırılır; bu işlem filmin yüzeye daha güçlü bağlanmasına yardımcı olur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen Bakır sülfür ince filmlerin, çeşitli teknolojik uygulamalarda potansiyel kullanım alanları öne çıkmaktadır. Bu uygulamalar arasında; organik polimer esaslı alt tabakalar üzerinde yüksek elektriksel iletkenliğe ve optik şeffaflığa sahip yüzeylerin oluşturulması, halojenür iyonlarının penetrasyonuna karşı dirençli elastik ince film sistemleri, hassas bakır bazlı sensör elektrotları ile ferroelektrik PZT (kurşun zirkonat titanat) filmlerin üst yüzeylerinde kontak elektrotlarının entegrasyonu yer almaktadır. Bakır sülfür filmlerinin sentezinde tercih edilen elektriksiz çöktürme tekniği; düşük maliyetli oluşu, işlem kolaylığı ve çeşitli alt tabaka tipleriyle uyumlu olması nedeniyle, geniş alanlı ve yüksek hacimli üretim süreçleri açısından oldukça avantajlı bir yöntem olarak değerlendirilmektedir (Grozdanov ve ark., 1995).

Yaklaşık 0,3 μm kalınlığındaki Bakır sülfür ince filmlerin, 1,5 mm kalınlığındaki poli (metil metakrilat) levhalar üzerine kimyasal depolama yöntemiyle biriktirilmesi üzerine yapılan çalışmada, film özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tabaka direncinin (R), biriktirme süresi, tavlama süresi ve tavlama sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak gösterdiği değişim analiz edilmiştir. Elde edilen veriler, minimum R değerinin 24 Ω olduğunu ortaya koymuştur. Bu değer, 26 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca biriktirilen ve ardından 125 °C'de 30 dakika süreyle tavlanan Bakır sülfür filmlerle kaplanmış PMMA tabakalarından elde edilmiştir. Kaplanmış PMMA levhalara ait optik geçirgenlik spektrumları, 0,35–2,5 µm dalga boyu aralığında değerlendirilmiştir. Tavlama işlemi uygulanmış örneklerde, özellikle 0,5–0,6 μm dalga boyu bölgesinde maksimum %30–40 arasında geçirgenlik elde edilmiştir. Bu veriler, cam alt tabakalar üzerinde biriktirilen Bakır sülfür filmlerle karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Bakır sülfür kaplı PMMA levhaların güneş kontrol camı olarak kullanımı ve elektrokaplama yöntemiyle metalizasyon sürecindeki uygulama potansiyeli tartışılmıştır (Hu ve Nair , 1996).

Pb^{2+}, Cu^{2+} ve tiyoüre içeren bir çözeltiden, kimyasal depolama yöntemiyle PbS–CuS ince filmler başarıyla elde edilmiştir. X-ışını floresan spektroskopisi, biriktirme süresine bağlı olarak filmlerdeki Pb, Cu ve S elementlerinin nispi bolluğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, X-ışını kırınımı analizleriyle birlikte değerlendirildiğinde, oluşan filmlerin $(PbS)_{1-x}(CuS)_x$ bileşiminde bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Söz konusu filmlerin dikkat çekici özelliklerinden biri, uzun biriktirme sürelerinde (örneğin 24 saat) dahi cam alt tabakalara güçlü şekilde yapışmalarıdır; bu özellik, kimyasal olarak depolanan PbS ince filmlerin karakteristik davranışları arasında yer almaktadır. Hazırlanan filmlerin yakın kızılötesi bölgedeki optik geçirgenliği yaklaşık %70'e ulaşmakta; ayrıca, hava veya azot atmosferinde 200 °C'de gerçekleştirilen tavlama işlemi sonrasında, p-tipi tabaka direnci tipik olarak %15 oranında azalarak 300 Ω seviyesine

gerilemektedir. Her iki gözlem de, kimyasal olarak depolanan Bakır sülfür ince filmlerin tipik fiziksel davranışlarıyla uyumlu niteliktedir (Suá Rez ve ark., 1996).

Cu_xS ince filmler, $CuSO_4$ ve $Na_2S_2O_3$ içeren sulu bir çözeltiden fotokimyasal depolama yöntemiyle, indiyum-kalay oksit kaplı cam alt tabakalar üzerine uygulanmıştır. Farklı Cu_xS bileşimlerine sahip filmler, asidik koşullarda (pH ~3,0) 1–2 saatlik ışık ışınlaması süresince depolanmıştır. Filmlerin kalınlıkları 0,15–0,35 μm aralığında ölçülmüştür. Depolanan filmler, Auger elektron spektroskopisi (AES), X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi ve optik iletim spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. AES analizleri, çözelti bileşimine bağlı olarak bakır-kükürt oranının 2,3 ile 1,3 arasında değiştiğini göstermiştir. Raman pikleri yaklaşık 475 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir. XRD analizleri, Cu_xS ince filmlerin polikristal bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Optik spektrum analizleri, Cu_xS filmlerinin görünür bölgede yüksek iletim ve yakın kızılötesi bölgede (800–1500 nm) belirgin absorpsiyon sergilediğini göstermiştir. Bu filmlerin enerji bant boşluğu 2,15–2,53 eV aralığında tahmin edilmiştir (Podder ve ark., 2005).

İnce bakır sülfür filmler, kimyasal depolama yöntemiyle cam, silikon, altın ve platin alt tabakalar üzerine uygulanmıştır. Depolanan filmler, ortam koşullarında yaşlandırma, havada tavlama, bakır iyonu içeren çözeltide bekletme veya elektrot potansiyelinin sabitlenmesi gibi çeşitli yöntemlerle modifiye edilmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri nötron reflektometrisi, Raman saçılması, elektrokimyasal analizler ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak detaylı biçimde incelenmiştir. Yapılan analizler, filmin alt tabakaya yakın daha yoğun bir tabaka ile film/çözelti arayüzünde daha düşük yoğunlukta ikinci bir tabaka içeren iki katmanlı bir yapı oluşturduğunu göstermiştir. Uygulanan modifikasyon işlemleri sonucunda, dış ortamla olan bakır değişim/transfer derecesine bağlı olarak tek katmanlı bir bakır sülfür film yapısının elde edildiği gözlemlenmiştir. SERS (Yüzeysel Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi) verileri, depolama işleminin başlangıç aşamalarından itibaren belirgin bir SS bandının varlığını ortaya koymaktadır (Munce ve ark., 2007).

Bakır sülfür ince filmler, kimyasal depolama yöntemiyle büyütülmüş ve ardından 20 dakika süreyle hava plazması işlemi uygulanarak son işlemden geçirilmiştir. Hava plazması, 4×10^2 Pa basınç altında alternatif akım deşarjı ile üretilmiş; güç deşarjı 220 V çıkış gerilimi ve 0,2 A akım değeriyle sabit tutulmuştur. Karşılaştırmalı analiz için filmlere ayrıca 300 °C sıcaklıkta termal tavlama uygulanmıştır. X-ışını kırınımı analizleri, plazma işlemine tabi tutulan numunelerde büyütülen $Cu_{39}S_{28}$ fazının CuS fazına dönüştüğünü göstermektedir. Bu faz dönüşümüne eşlik eden bakır kaybı, X-ışını floresans spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Plazma etkisine rağmen optik bant aralığında anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Buna karşın, elektriksel iletkenlik yaklaşık bir büyüklük mertebesinde artış göstermiştir. Plazma koşulları altında büyütülen filmler, alt tabakaya paralel yönelimli kristal büyüme ve yüzey homojenliğinde artış sergilemiştir. Optik emisyon

spektroskopisi analizleri, plazma işlemi sırasında oluşan CuO yapısının oksijenle olan yüksek afinitesi nedeniyle bakırın uzaklaştırıldığını doğrulamaktadır (Rodríguez-Lazcano ve ark., 2009).

Bu çalışmada, F:SnO_2 (FTO) kaplı cam alt tabakalar üzerine dikey yönde hizalanmış, yönlendirilmiş CuS nanoplakalar, bakır asetatın sulu ortamda etilendiamin tetraasetat disodyum tuzu ve tiyoasetamid ile reaksiyona girdiği, hafif mikrodalga destekli kimyasal depolama yöntemiyle sentezlenmiştir. Reaksiyon çözeltisi içerisinde 40 dakika süreyle gerçekleştirilen işlem süreci boyunca, hem reaksiyon süresi hem de mikrodalga radyasyonunun film oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen nanoyapıların morfolojik, yapısal ve bileşimsel karakterizasyonu; X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ultraviyole (UV) bölgesindeki yansıma ve geçirgenlik katsayıları ile film kalınlıkları arasında anlamlı bir korelasyon kurulmuştur. Elektriksel özelliklerin değerlendirilmesi için iki noktalı prob yöntemi kullanılarak direnç ölçümleri yapılmıştır. Bu basit kimyasal dönüşüm tekniğinin, farklı morfolojilere sahip diğer yarı iletken malzemelerin sentezinde geniş bir uygulama alanına sahip olabileceği değerlendirilmektedir (Xin ve ark., 2009).

Yaklaşık 40 nm kalınlığındaki amorf bakır sülfür (Cu_xS, $x = 2$) ince filmler, bakır kompleksi ve tiyoüre içeren bir çözeltiden, cam ve silikon alt tabakalar üzerine oda sıcaklığında kimyasal depolama yöntemiyle uygulanmıştır. Element haritalama görüntülemeleri, homojen bakır ve sülfür dağılımını doğrulamıştır. Taramalı elektron mikrografları, >200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı termal tavlamanın ardından, çözücülerin ya da film yapısının ayrışmasıyla ilişkilendirilen belirgin yoğunlaşmaların oluştuğunu göstermiştir. Raman saçılma pikindeki kayma ($472\ cm^{-1} \rightarrow 474\ cm^{-1}$) ve X-ışını fotoelektron spektrumu verilerindeki değişim (Cu $2p_{3/2}$: 932 eV → 934 eV), 200–300 °C sıcaklık aralığında Cu_2S'nin CuS fazına dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Bu faz dönüşümü, optik iletim spektrumlarıyla da desteklenmiştir (Nien ve ark., 2009).

90–300 nm kalınlık aralığındaki bakır sülfür ince filmler, Cu ve S elementlerinin termal eş buharlaşması yoluyla soda-kireç camı alt tabakalarına kimyasal depolama yöntemiyle uygulanmıştır. Film kalınlığına bağlı olarak görünür bölgede ölçülen optik geçirgenlik, en ince filmde yaklaşık %50 iken, en kalın film için %19 seviyesindedir. Bu duruma karşılık gelen yakın kızılötesi geçirgenlik, film kalınlığının 90 nm'den 300 nm'ye çıkmasıyla birlikte 2500 nm dalga boyunda %11'den neredeyse sıfıra kadar düşmektedir. İlgili filmler için özdirenç değeri yaklaşık olarak $\rho \approx 10^{-4}\ \Omega\cdot cm$ olarak belirlenmiştir. Filmlerin optoelektronik özellikleri, laboratuvar koşullarında bir yıl süreyle saklandıktan sonra neredeyse sabit kalmıştır. Özellikle seçilmiş CuS bazlı filmlerde elde edilen optik özellikler, söz konusu yapıların sıcak iklim koşullarında etkin güneş kontrol camları olarak kullanımını mümkün kılmaktadır (Bollero ve ark., 2009).

Yarı iletken bakır sülfür (Cu_2S) ince filmleri, basit ve ekonomik kimyasal banyo depolama tekniği ile çeşitli alt tabakalara (SnO_2:F/cam, cam) uygulanmıştır. Depolama işlemleri yaklaşık

32,5 dakika süresince, pH aralığı 9,4 ile 11 arasında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Cu_2S ince filmleri, herhangi bir tavlama işlemine ihtiyaç duyulmaksızın çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) çalışmaları, Cu_2S filmlerinin pH = 10,2 değerinde en iyi kristallik özelliklerini sergilediğini ortaya koymuştur. Bu pH değerinde yapılan Auger elektron spektroskopisi (AES) analizleri, SnO_2/cam alt tabakası üzerinde elde edilen Cu_2S ince filmlerinin [Cu]/[S] konsantrasyon oranının 2,02 olduğunu ve dolayısıyla stokiyometrik bileşime sahip olduklarını göstermektedir. Kelvin yöntemiyle yapılan ölçüm sonuçlarına göre, optimum pH koşullarında SnO_2 cam alt tabakalar üzerine depolanan Cu_2S filmleri için iş fonksiyonu farkı (K_material – K_probe) 145 meV olarak belirlenmiştir. Hall etkisi ölçümleri, elde edilen filmlerin *p*-tipi elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip olduğunu doğrulamış; elektriksel özdirenç yaklaşık olarak $3{,}85 \times 10^4$ V·cm mertebesinde hesaplanmıştır. Görünür ışık bölgesinde iletim ve yansıtma katsayıları sırasıyla %35–60 ve %5–15 aralıklarında değişim göstermekte olup, bant aralığı enerjisi yaklaşık 2,37 eV olarak belirlenmiştir (Allouche ve ark., 2010).

Nano yapılı CuS ince filmleri, kimyasal depolama (CBD) yöntemiyle, $-NH_2$ ile sonlandırılmış fonksiyonel kendiliğinden birleşmiş monokatmanların (SAM'ler) yüzeyine uygulanmıştır. $-NH_2$ terminal grupları üzerindeki CuS depolama mekanizması, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve UV-Vis absorpsiyon analizleri kullanılarak sistematik biçimde incelenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ile elde edilen veriler, CuS ince filmlerinin altıgen kristal yapıya sahip nanokristal özellikler sergilediğini doğrulamış; ayrıca CuS filmlerinin yüksek elektriksel iletkenliğe ($12{,}3\ \Omega^{-1}$) sahip *p*-tipi yarı iletken karakterinde olduğunu ortaya koymuştur. Fonksiyonelleştirilmiş SAM'lerin terminal grubu, CuS ince filmlerinin depolanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Farklı SAM yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilen CuS büyümesi, farklı depolama mekanizmalarının gözlemlenmesine olanak sağlamıştır. $–NH_2$ ile sonlandırılmış yüzeylerde, iyon–iyon etkileşimlerine dayalı büyüme ile çözelti içi küme–küme birikiminin birleşik davranışı gözlenmiştir. Buna karşılık, –OH ve $–CH_3$ ile sonlandırılmış yüzeylerde baskın büyüme mekanizması, yalnızca çözelti içindeki küme–küme birikimi olarak tanımlanmıştır. Bu yaklaşıma dayanarak, farklı boyutsal özelliklere sahip desenli CuS mikrodizileri, $–NH_2$/$–CH_3$ desenli SAM yüzeylerinin yalnızca $–NH_2$ ile sonlandırılmış bölgelerine başarıyla depolanmıştır (Lu ve ark., 2011).

Oda sıcaklığında biriktirilen Cu_xS ince filmler üzerinde, 270 °C sıcaklıkta havada 4–6 dakika süresince uygulanan farklı hafif tavlama işlemlerinin; optik, elektriksel, yapısal ve kimyasal özelliklere etkileri incelenmiştir. 70 nm kalınlığındaki Cu_xS filmleri, Cu_2S:S (50:50 ağırlıkça) oranına sahip kükürt açısından zengin toz karışımından, vakumlu termal buharlaştırma yöntemiyle cam alt tabakalara biriktirilmiştir. Biriktirilen yüksek iletkenliğe sahip kristalin CuS (kovellit) filmleri; yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ($\sim 10^{22}\ cm^{-3}$), düşük elektriksel özdirenç ($\sim 10^{-4}\ \Omega$cm) ve belirgin olmayan *p*-tipi iletkenlik özellikleri sergilemiştir. Hafif tavlama sonrası, filmler artan

tavlama süreleriyle birlikte özdirençte yükseliş ($\sim 10^{-3}$ ila $\sim 10^{-2}\ \Omega \cdot cm$) ve daha net *p*-tipi iletkenlik göstermeye başlamıştır. Tavlama süresine bağlı olarak, Cu_xS fazları yarıiletken Cu_2S (kalkozit) bileşiğine doğru evrilmiş; bu dönüşüm filmlerden kükürdün buharlaşması ile açıklanmıştır. Bununla birlikte, Cu atom kafesinde boşluk oluşumuna işaret eden ikinci bir stokiyometri gözlemlenmemiştir. En yüksek özdirence sahip filmlerde, bakır miktarının kükürtle birleşmesini engelleyen bir Cu_2O fazının varlığı tespit edilmiş; bu nedenle optik geçirgenlik %65 seviyelerine kadar ulaşmıştır. Tavlama süresi arttıkça yüzeyde amorf sülfat yapılarının ortaya çıktığı; bunun kükürt oksidasyonu ve oksijenle yer değişimi sonucunda gerçekleştiği değerlendirilmiştir. Tavlanmış tüm filmler, stokiyometrik Cu_2S açısından bakır bakımından eksiklik sergilemiş ve kararlı *p*-tipi iletkenlik göstermiştir (Parreira vd., 2011).

CuS ince filmleri, farklı sıcaklıklarda bakır asetat, tiyoüre ve sodyum etilendiamin tetraasetat (EDTA-2Na) içeren sulu çözeltiden, kimyasal depolama yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen filmler; X-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV-görünür bölge (UV-vis) spektrofotometrisi ve lüminesans spektrofotometrisi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Biriktirme sıcaklığı ve reaksiyon süresinin; film kalınlığı, optik geçirgenlik, bant aralığı ve lüminesans özellikleri üzerindeki etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Biriktirme hızı, sıcaklığın 75 °C'ye kadar artışıyla yükselmiş; ancak 100 °C'de azalmıştır. Filmlerin optik bant aralığı, biriktirme sıcaklığı ve süresi arttıkça genel olarak azalmış; 100 °C'de biriktirilen örneklerde ise bant aralığı önce azalmış, ardından zamanla tekrar yükselmiştir. Bant aralığı değerleri 2,41–2,72 eV arasında değişmektedir. Bu basit ve uygulanabilir kimyasal depolama yönteminin, farklı yarı iletken ince filmlerin hızlı ve kontrollü üretiminde genişletilebilir bir teknik olduğu düşünülmektedir (He, 2011).

CuS'nin nanokristalin ince filmlerinin oluşturulması için, uygun konsantrasyonlarda ve oranlarda $Cu(CH_3COO)_2$, $SC(NH_2)_2$ ve $N(CH_2CH_2OH)_3$ [trietanolamin, yani TEA] içeren sulu çözeltiler kullanılarak kimyasal bir yöntem kulanılmıştır. Elde edilen filmler; X-ışını kırınımı (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve optik analizler (fotolüminesans [PL] ve ultraviyole-görünür [UV-vis]) kullanılarak yapısal olarak karakterize edilmiştir. Optik çalışmalar, nanokristallerin kuantum sınırlama etkisi nedeniyle film bant aralığı enerjisinde belirgin bir maviye kayma olduğunu göstermiştir. XRD ve FESEM analizleri, 10–15 nm boyutlarında CuS nanokristallerinin oluşumunu açık biçimde ortaya koymuştur. Nanoindentasyon ve nanoçizik teknikleriyle gerçekleştirilen mekanik özellik çalışmaları, filmlerin alt tabaka ile yüksek yapışma ve iyi mekanik stabilite sergilediğini göstermiştir. Özellikle CuS ince filmlerinin mekanik özellikleri üzerine yapılan bu çalışma, literatürde ilk kez burada rapor edilmiştir. Son olarak, akım–gerilim (I–V) ölçümleri, elde edilen CuS filmlerinin *p*-tipi yarı iletken özellikler taşıdığını doğrulamıştır (Mukherjee ve ark., 2011).

Nanoyapılı yarı iletkenler, elektronik durumların kuantum sınırlanması nedeniyle ortaya çıkan boyut etkilerinden ötürü, toplu kristallerden çok daha ilgi çekici fiziksel özellikler sergilemektedir. Bu bağlamda, katyonik ve anyonik öncül olarak sırasıyla bakır asetat ve sodyum tiyosülfat kullanılarak, nanoyapılı Cu_2S ince filmleri oda sıcaklığında kimyasal depolama tekniği ile başarıyla hazırlanmıştır. Biriktirme süresi 9 ila 24 saat arasında değiştirilen işlemlerle, 70–233 nm kalınlık aralığında Cu_2S filmleri elde edilmiştir. Cu_2S ince filmlerinin boyuta bağlı özelliklerini araştırmak amacıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik emilim spektroskopisi ve elektriksel özdirenç ölçümleri gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Kalınlık arttıkça, başlangıçta 70 nm kalınlığında gözlenen CuS'nin hekzagonal kovellit fazının, Cu_2S'nin monoklinik kalkozit fazına dönüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca, özdirenç ve aktivasyon enerjisi gibi elektriksel parametrelerin film kalınlığına bağlı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Optik bant aralığı enerjisi, film kalınlığı 233 nm'den 70 nm'ye düşürüldüğünde 2,48 eV'den 2,90 eV'ye yükselmiştir. Film kalınlığının taşıyıcı konsantrasyonu, hareketlilik ve termo-EMF üzerindeki etkileri de ayrıntılı olarak raporlanmıştır (Ubale ve ark., 2011).

Mikro desenli bakır sülfür (Cu_xS) mikroyapıları, Si(111) gofretler üzerinde; öncül olarak bakır sülfat, etilendiamintetraasetat ve sodyum tiyosülfat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, nispeten basit bir çözüm büyütme yöntemiyle başarıyla üretilmiştir. Cu_xS parçacıkları, fotolitografi aracılığıyla oluşturulan 3-aminopropiltrietoksi silan bölgelerinin desenlendirilmiş kendiliğinden birleşen tek tabakasına seçici biçimde yerleştirilmiştir. Yüksek kaliteli Cu_xS filmlerin elde edilebilmesi için; öncül çözelti konsantrasyonu, kimyasal oranlar, pH ve sıcaklık gibi hazırlama parametreleri optimize edilmiştir. Mikro desenli Cu_xS filmlerinin topografik ve fiziksel özelliklerini araştırmak amacıyla; optik mikroskopi, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), X-ışını kırınımı (XRD), optik emilim spektroskopisi ve taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM) gibi çok yönlü karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Optik mikroskopi ve AFM sonuçları, mikro desenin yüksek seçicilik ve net kenar çözünürlüğü özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. XRD analizi ve bant aralığı hesaplamalarına göre, Cu_xS filmlerinde baskın fazın Cu_9S_5 (dijenit) olduğu sonucuna varılmıştır. SECM görüntüleri ve döngüsel voltamogram verileri, Cu_xS filminin iyi düzeyde elektriksel iletkenlik sergilediğini doğrulamaktadır. Ek olarak, SECM yaklaşım eğrisi analizlerinden, Cu_xS'nin hakim olduğu yüzey mikro deseninde gözlenen görünür elektron transfer hızı sabiti (k), yaklaşık 0,04 cm/s olarak tahmin edilmiştir. SECM akım haritası ise mikro desenli Cu_xS yapılarının yüksek kenar keskinliğine sahip olduğunu açık biçimde ortaya koymuştur (Chen ve ark., 2011).

CuS ince filmleri, $CuSO_4$, $Na_2S_2O_3$ ve TEA içeren sulu çözeltilerden paslanmaz çelik alt tabakalar üzerine biriktirilmiştir. Elde edilen filmler; X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizörü (EDAX), Raman spektroskopisi ve optik

ölçümler ile karakterize edilmiştir. Elektrodepozisyon banyosunun konsantrasyonunun, 35–40 nm çapında elektrodepozisyonla elde edilen nanorod yapılarının boyut kontrolü üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Film büyüme sürecinde, bakır iyonları ile TEA komplekslerinin oluşumunun nanoyapıların oluşumunda kritik bir rol oynadığı ortaya konmuştur. Biriktirilen filmler, hekzagonal kristal yapıya sahip polikristalin özellikte olup; SEM analizleri, yüzeylerin pürüzsüz, homojen ve iyi kaplanmış olduğunu göstermektedir. Yeni oluşan CuS nanorod yapıları, 5–10 μm uzunlukta ve 35–40 nm çapındadır. Banyo konsantrasyonu değiştirilip biriktirme süresi sabit tutulduğunda, büyüme esnasında çok sayıda parçacık oluşumu nedeniyle nanorodlarda kümelenme artışı gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisinde örneklerin karakteristik kaymaları 473 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilmiştir. Optimize edilen banyo konsantrasyonu ile elde edilen tipik CuS filmi yaklaşık 2,73 eV'luk bir optik bant aralığı sergilemektedir (Dhasade vd., 2012).

Bu çalışmada, Cu_xS ince filmlerinin kimyasal depolama yöntemiyle birikim süreci; zaman, sıcaklık, reaktan konsantrasyonu ve pH gibi parametrelere bağlı olarak, yerinde kuartz kristal mikroterazi kullanılarak ilk kez izlenmiştir. Başlangıç büyüme hızlarına dayanarak hesaplanan reaksiyon aktivasyon enerjisi 68 kJ/mol olup, bu değer birikim sürecindeki hız sınırlayıcı aşamanın kütle taşınımı değil, kimyasal reaksiyon olduğunu göstermektedir. Filmlerin yapısal özellikleri, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve optik emilim davranışları sırasıyla; taramalı elektron mikroskobu (SEM), iletim elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ve UV-Vis emilim spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler, bu özelliklerin birikim koşullarına yüksek derecede bağımlı olduğunu ortaya koymuştur (Vas-Umnuay; Chang, 2013).

Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen CuS nanoflake ve nanoplatelet yapıları, kuantum nokta duyarlılaştırılmış güneş hücrelerinde (QDSSC) karşıt elektrot olarak kullanılmış; ayrıca tohum katmanının fotovoltaik performans üzerindeki etkisi ele alınmıştır. Karşıt elektrot olarak kullanılan CuS ince filmleri, doğrudan bant aralığına sahip olmalarının yanı sıra uzun dalga boyu bölgesinde bant içi geçişler sergilemiş; film yüzeyleri tohum katmanı varlığına bağlı olarak farklı morfolojik özellikler göstermiştir. 60 °C'de hazırlanan CuS tabanlı TiO_2/CdS/CdSe/ZnS çok katmanlı kaskad QDSSC yapıları, polisülfit elektrolit ortamında daha yüksek kısa devre akım yoğunluğu, açık devre voltajı, doldurma faktörü ve % 4,02 dönüşüm verimliliği ile artan elektrokimyasal aktivite sunmuştur. Bu sonuçlar, CuS'nin uygun morfoloji ve iletkenlik özelliklerine sahip karşıt elektrot malzemesi olarak QDSSC sistemlerinde uygulanabilirliğini ve tohum katmanı desteğinin performansı iyileştiren rolünü ortaya koymuştur (Savariraj ve ark., 2014).

CuS ince filmleri, ortam sıcaklığında kimyasal depolama yöntemi ve daldırma kaplama teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. X-ışınlarının enerji dağılımlı analizleri, her iki sentezlenmiş filmin de stokiyometrik bileşim taşıdığını doğrulamıştır. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, her iki film türünün de altıgen kristal yapı sergilediğini göstermiştir; belirlenen kafes parametreleri $a = b =$

3,79 Å ve c = 16,34 Å olarak bulunmuştur. Scherrer formülü kullanılarak XRD verilerinden hesaplanan kristalit boyutları, kimyasal depolama yöntemiyle oluşturulan filmler için yaklaşık 11 nm; daldırma kaplama yöntemiyle biriktirilen filmler için ise yaklaşık 13 nm olarak belirlenmiştir. Optik mikroskop incelemeleri, her iki ince film türünde de alt tabakaların düzgün ve etkin biçimde kaplandığını ortaya koymuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, kimyasal depolama ile oluşturulan filmlerde tane boyutlarının birkaç mikrometre ile nanometre arasında değiştiğini, daldırma kaplama ile elde edilen filmlerde ise tane boyutlarının daha dar bir aralıkta, nanometre ölçeğinde dağıldığını göstermektedir. Optik absorbans spektroskopisiyle yapılan analizlerde; kimyasal depolama ile oluşturulan filmler için doğrudan bant aralığı 2,2 eV ve dolaylı bant aralığı 1,8 eV olarak hesaplanmıştır. Daldırma kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerde ise doğrudan bant aralığı 2,5 eV ve dolaylı bant aralığı 1,9 eV olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı doğru akım özdirenç ölçümleri, her iki filmin de özdirencinin sıcaklık arttıkça azaldığını ve bu doğrultuda yarı iletken davranış sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, sıcaklığa bağlı termoelektrik güç ölçümleri ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen Hall etkisi çalışmaları, her iki film türünün *p*-tipi iletkenlik özelliğine sahip olduğunu doğrulamıştır (Chaki ve ark., 2014).

Kompakt (c-Cu_xS) ve gözenekli (*p*-Cu_xS) bakır sülfür parçacık kaplamalı filmler, kimyasal depolama yöntemiyle sentezlenmiş ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. Ayrıca, kimyasal olarak biriktirilen bu CuS filmleri, kuantum nokta duyarlılaştırılmış güneş hücrelerinde (QDSSC) karşı elektrot olarak değerlendirilmiştir. Yapılan karşılaştırmalarda, *p*-Cu_xS filmlerinin redoks aktif reaksiyon bölgelerinin, c-Cu_xS filmlerindekilere kıyasla %57,9 oranında daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi verileri, polisülfit elektrolit ortamında etkin difüzyon katsayılarının c-Cu_xS için $3{,}67 \times 10^{-5}$ cm^2/s ve *p*-Cu_xS için $6{,}35 \times 10^{-5}$ cm^2/s olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, redoks aktif bölge miktarındaki artışa ve Cu_xS karşı elektrotlarının elektrokimyasal aktivitesindeki gelişmelere atfedilmiştir. c-Cu_xS elektrotuna kıyasla, *p*-Cu_xS elektrodu ile hazırlanan QDSSC yapıları %3,17 güç dönüşüm verimliliği, 11,89 mA/cm² kısa devre akımı, 0,50 V açık devre voltajı ve %53,29 doldurma faktörü ile daha gelişmiş fotovoltaik performans sergilemiştir. Bu performans iyileştirmesi, sülfür film yüzeyinin morfolojik yapısına bağlı olarak redoks aktif reaksiyon bölgesi yoğunluğunun, elektrokimyasal aktivitenin ve difüzyon özelliklerinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir (Lim ve ark., 2014).

$Cu_{2-x}S$ (x = 0,1) ince filmleri, 70 °C sıcaklıkta, bakır-tiyosülfat sisteminde etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) içeren çözeltiler kullanılarak, kendiliğinden birleşen modifiye edilmiş tek katmanlı alt tabakalar üzerine biriktirilmiştir. Filmlerin yapısal ve yüzeysel özellikleri; X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) teknikleriyle detaylı biçimde incelenmiştir. Optik ve fotoelektrokimyasal özellikler ise ultraviyole–görünür (UV-vis) emilim

spektroskopisi ile ve üç elektrotlu ölçüm sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışmalar, EDTA'nın $Cu_{2-x}S$ nanokristallerinin oluşumunda ve büyüme sürecinde belirleyici rol oynadığını ortaya koymuştur. EDTA konsantrasyonu ayarlandığında elde edilen $Cu_{2-x}S$ filmlerinin bileşimi Cu_2S (kalkozit) fazından CuS (kovellit) fazına doğru değişmektedir. Bu konsantrasyon değişimine bağlı olarak farklı büyüme mekanizmaları geliştirilmiş ve kapsamlı biçimde açıklanmıştır (Y. J. Lu ve Jia, 2014).

Bakır sülfür nanoplakçıkları, elektrokimyasal süperkapasitör elektrot uygulamaları için, düşük sıcaklıkta uygulanan basit bir kimyasal depolama yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen elektrotların morfolojik ve yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile detaylı biçimde incelenmiştir. Isıl işlemin CuS elektrotlarının elektrokimyasal performansına etkisi; döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj/deşarj testleri aracılığıyla değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar, hem işlem görmemiş hem de ısıl işlem uygulanmış CuS elektrotların, 1 M sulu $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde 0,6–0,3 V (Ag/AgCl referansına karşı) potansiyel aralığında psödokapasitif davranış sergilediğini ortaya koymuştur. Bu kapasite özellikleri, temelde lityum iyonlarının elektrota eklenip çıkarılmasıyla gerçekleşen yüzey tepkimelerine dayanmaktadır. Isıl işlem görmüş CuS filmler, 5 mV/s tarama hızında 72,85 F/g özgül kapasitans; 3 A/g sabit deşarj akımında ise 6,23 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 1,75 kW/kg güç yoğunluğu ile üstün performans göstermiştir. Bu değerler, işlem görmemiş elektrotlarla karşılaştırıldığında belirgin şekilde daha yüksek bulunmuştur (Justin Raj ve ark., 2014).

Bu çalışmada, Cu ve CuS olmak üzere iki farklı Cu kaynağı tanıtılmış ve kimyasal depolama-tavlama (CBD-annealing) yöntemi kullanılarak SnS/Cu(S)/ZnS çok katmanlı yapılar üzerinden Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince film güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen yapıların morfolojik özellikleri, kimyasal bileşimleri, faz yapıları ve fotoelektrik performansları detaylı şekilde karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, SnS/Cu/ZnS istifiyle elde edilen CZTS filmlerinin daha düzgün yüzey morfolojisine ve daha yüksek faz saflığına sahip olduğunu göstermiştir. Bu yapıların güneş hücresi performansı, CuS içeren istiflere kıyasla daha üstündür. Özellikle, SnS/Cu/ZnS katmanlarıyla hazırlanan CZTS güneş hücreleri, SnS/CuS/ZnS yapılarından elde edilen hücrelere göre %3,79 oranında daha yüksek dönüşüm verimliliği sergilemiştir (Li ve ark., 2016).

Bu çalışma, reaksiyon banyosu sıcaklığının artışına bağlı olarak CuS ince filmlerinin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimleri ortaya koymaktadır. Özellikle, CuS'nin oluşan gözenekli "nanoflower" benzeri yapısı, daha etkin elektron transferi ve elektrolit iyonlarının taşınmasını kolaylaştıran kısa difüzyon yolları sunmaktadır. Bu özgün morfoloji sayesinde, CuS ince filmleri %92 elektrokimyasal döngü kararlılığıyla 5 mV/s tarama hızında 1818,2 F/g düzeyinde özgül kapasitans sergilemiştir. Simetrik yapıdaki FSS–SCs–PVA–$LiClO_4$ cihazı ise 172,5 F/g özgül kapasitans, 1750 W/kg özgül güç yoğunluğu ve 2000 döngü sonrasında % 93 kapasite koruma

oranı sunmuştur. Dikkate değer bir bulgu olarak, bu süperkapasitör cihazı 200 kırmızı LED içeren bir paneli başarıyla aydınlatabilmiştir (Patil ve ark., 2017).

Yüksek kapasitans ve kararlılığa sahip elektrot malzemeleri, son yıllarda esnek süper kapasitörlerin geliştirilmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, 4 A/g akım yoğunluğunda 249 F/g özgül kapasitans ve 5000 şarj–deşarj döngüsü sonrasında % 95 kapasite tutma oranı sunan hiyerarşik bir CuS, üç boyutlu grafen kompoziti hazırlanmıştır. Bağlayıcı içermeyen bu elektrot malzemesiyle esnek bir katı hal süper kapasitör yapılandırılmış ve cihaz, 450 W/kg güç yoğunluğunda 5 Wh/kg enerji yoğunluğu değerine ulaşmıştır. CuS'nin hiyerarşik yapısı, aktif malzeme ile elektrolit arasında geniş temas yüzeyi sunarak iyonların daha kısa difüzyon yoluyla etkin taşınımına olanak sağlamaktadır. Üç boyutlu grafen bileşeni ise yüksek iletkenliği sayesinde genel elektriksel direnci azaltmış ve elektrotun hız performansını artırmıştır. Bu bulgular, hiyerarşik CuS grafen kompozitinin esnek enerji depolama teknolojilerinde oldukça umut verici bir uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Tian ve ark., 2017).

Cu_xS ince filmleri, amonyak içermeyen kimyasal depolama yöntemiyle farklı sıcaklıklarda ticari cam alt tabakalara başarıyla uygulanmıştır. Bu işlem; bakır klorür, sodyum sitrat ve tiyoüre içeren bir reaktif sistem temelinde gerçekleştirilmiş; banyo çözeltisinin pH değeri KOH ve tampon çözeltiler kullanılarak 10 seviyesine ayarlanmıştır. Biriktirme sıcaklığı ve süresinin etkisini değerlendirmek amacıyla dört farklı reaksiyon banyosu oluşturulmuş ve bunlar 25, 40, 55 ve 70 °C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Elde edilen filmler; X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, 3B optik mikroskopi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), elektron prob mikroanalizi, UV–vis spektroskopisi ve iki noktalı elektriksel prob ile karakterize edilmiştir. Biriktirilen Cu_xS filmlerinin alt tabakaya güçlü yapışma, düzgün yüzey homojenliği, metalik parlaklık ve açık kırmızımsı kahverengi görünüm sergilediği gözlemlenmiştir. Film kalınlığı, biriktirme sıcaklığına bağlı olarak 40–80 nm aralığında değişmektedir. XRD analizleri, en yüksek sıcaklıkta biriktirilen filmler dışında diğerlerinin amorf yapıda olduğunu; yüksek sıcaklıkta ise kovellit kristal yapısının oluştuğunu göstermiştir. Kimyasal bileşim açısından tüm örnekler kovellit fazı ile uyumlu olup kükürt atomlarında belirgin fazlalık tespit edilmiştir. Elektriksel analizler, biriktirme sıcaklığı arttıkça filmlerin elektriksel özdirencinde belirgin bir düşüş yaşandığını ortaya koymuştur. Özdirenç değerleri 10^6 Ωcm'den 10^{-2} Ωcm aralığına kadar azalmış; bu da daha iyi iletkenlik özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda elde edildiğini göstermektedir (Flores-García ve ark., 2017).

Flor katkılı kalay oksit alt tabakası üzerine nanopartikül yapıda CuS ince filmler, farklı büyüme süreleriyle basit kimyasal depolama yöntemi (CBD) kullanılarak hazırlanmış ve kuantum nokta duyarlılaştırılmış güneş hücrelerinde (QDSSC) karşı elektrot (CE) olarak değerlendirilmiştir. CuS elektrotlarının yüzey morfolojisi, elektrokimyasal büyüme süresiyle etkin biçimde kontrol edilmiştir. Özellikle 2 saatlik büyüme süresiyle elde edilen CuS filmi, TiO_2/CdS/CdSe/ZnS tabanlı QD duyarlı hücrede 15,52 mA/cm^2 kısa devre akımı, 0,612 V açık devre voltajı, 0,452 doldurma

faktörü ve % 4,29 dönüşüm verimliliği ile yüksek fotovoltaik ve elektrokimyasal performans göstermiştir. Aynı koşullarda altın karşı elektrot kullanılan hücre ise yalnızca % 2,19 verimlilik sağlamıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve Tafel polarizasyon analizleri, 2 saatlik biriktirme ile elde edilen CuS filminin polisülfit elektrolit ortamında S^{2-}/S_{nn}^{2-} redoks çiftleri için güçlü elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ve Au elektrota kıyasla daha üstün olduğunu ortaya koymuştur. Yaklaşık 45 saatlik güneş ışığı altında yapılan stabilite testlerinde, CuS tabanlı hücrenin verimliliği % 12 oranında azalırken (4,31 → 3,79), Au tabanlı hücrede verimlilik % 9,6 oranında düşmüştür (2,19 → 1,98). Bu sonuçlar, CuS filmlerinin hem yüksek performans hem de iyi uzun vadeli kararlılık sunduğunu göstermektedir (Kim ve ark., 2017).

Bu çalışmada, kimyasal depolama yöntemiyle (CBD), 45 °C gibi düşük sıcaklıkta ve yalnızca 40 dakikalık kısa sürede büyütülen CuS ince filminin fotosensitivite özellikleri ilk kez rapor edilmiştir. Filmin yapısal, yüzeysel, optik, elektronik ve elektriksel karakteristikleri detaylı biçimde incelenmiştir. Yapısal özellikler: X-ışını kırınımı analizi, ortorombik kovellit (CuS) yapısının [113] yönelimli tercihli büyüme ile oluştuğunu ve ortalama kristalit boyutunun yaklaşık 14 nm olduğunu ortaya koymuştur. Raman spektroskopisi, 474 cm^{-1}'deki keskin tepe ile CuS fazını doğrulamıştır. Film, TEM–SAED verileriyle polikristalin yapı göstermiş; atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümünde yüzey pürüzlülüğü ~27 nm olarak bulunmuştur. Bağ yapısı ve hesaplamalar: Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yapılan hesaplamalarda Cu(1)–S(1) ve S(1)–S(1) bağ uzunlukları belirlenmiş; S–S bağının Cu–S bağından daha güçlü olduğu görülmüş, bu da Raman verileriyle uyumludur. Optik ve elektriksel özellikler: CuS filmi, görünür bölgede yaklaşık 2,2 eV bant aralığıyla güçlü bir ışık emilim göstermektedir. Aydınlatma altında (50–200 W) akım değerinde belirgin artış gözlemlenmiş ve ışık yoğunluğuyla birlikte doygunluk eğilimi ortaya çıkmıştır. 200 W ışık altında % 66 fotosensitivite, ~34 saniyelik hızlı tepki süresi ve tam iyileşme sağlanmıştır. Bu bulgular, düşük sıcaklık ve kısa sürede hazırlanan CuS ince filmlerinin fotosensör uygulamalarında umut verici bir malzeme olduğunu göstermektedir (Huse ve ark., 2017).

Günümüzde fotovoltaik teknolojilerde maliyeti azaltmak ve verimliliği artırmak amacıyla yeni malzeme geliştirme çalışmaları önemli bir yer tutmaktadır. Bu bağlamda değerlendirilen malzemelerin seçimi sırasında enerji bant aralığının uygunluğu, düşük maliyetli biriktirme yöntemleriyle uygulanabilirliği, kullanılan elementlerin doğada bol bulunması ve üretimden bertarafa kadar çevresel etkilerinin düşük olması gibi faktörler öncelikli kriterler arasında yer almaktadır. Güneş pilleri için ideal soğurucu katman materyalini belirlemeye yönelik araştırmalar uzun süredir sürmektedir. Bu kapsamda yürütülen mevcut çalışmada, $Cu_{2-x}S$ bileşiği *p*-tipi soğurucu tabaka olarak değerlendirilmiş ancak kararlı film oluşumu zorluk arz etmiştir. Çeşitli üretim tekniklerinin karşılaştırılması sonucunda elemental yığılmış katman biriktirme yöntemi, kararlı $Cu_{2-x}S$ filmleri elde etmede umut vadeden bir seçenek olarak öne çıkmıştır. Bu yöntemde optimum sonuçlara ulaşabilmek için özellikle katman sayısı ve biriktirilen toplam kalınlığın

dikkatle optimize edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme tekniğiyle cam alt tabaka üzerine çok katmanlı $Cu_{2-x}S$ ince filmler hazırlanmış ve en uygun performans için 10 katmanlı yapı tercih edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları, XRD, EDX ve SEM analizleri aracılığıyla kristalin Cu_2S fazının başarılı şekilde oluştuğunu ortaya koymuştur. Ayrıca spektrofotometri ve fotolüminesans ölçümleri, bu filmlerin optik bant aralığının 1,65–1,85 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Schottky bağlantısı üzerinden gerçekleştirilen I–V ölçümleri ise söz konusu filmlerin yarı iletken davranış sergilediğini doğrulamıştır. Tüm bu bulgular, söz konusu yöntemin kullanımıyla nano-yapılı kristal Cu_2S filmlerinin ilk kez başarıyla elde edildiğini ve bu malzemenin güneş pili uygulamaları açısından son derece umut verici olduğunu göstermektedir (Mandal ve ark., 2018).

Bu makalede, 450-800 nm aralığında farklı kalınlıklarda ve iyi yapışma özelliğine sahip CuS ince filmler amonyak kullanılmadan kimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmıştır. Öncü çözelti, bakır (II) klorür, sodyum tiyosülfat, dimetiltiyoüre ve deiyonize su karıştırılarak yapılmıştır. Banyo sıcaklığı 65 °C'de tutulmuş ve biriktirme süresi farklı film kalınlıkları elde etmek için 1 saatlik artışlarla 3 saatten 6 saate kadar değiştirilmiştir. Filmlerin kristalliğini ve tane yeniden kristalleşmesini iyileştirmek için 200 °C'de 30 dakika boyunca N_2 atmosferinde bir tavlama sonrası adım kullanılmıştır. X-ışını kırınımı ve Raman saçılması analizi filmlerde hekzagonal bir kovelin yapısı ortaya koymuştur. Ancak, daha düşük biriktirme süresi için eser miktarda ikincil fazların oluşumu ve daha düşük kristallik derecesi tespit edilmiştir. FESEM görüntüleri, yüzey üzerinde eşit olarak dağılmış uzun iğne benzeri parçacıkların oluşumunu gösterdi. Parçacıkların ortalama uzunluğu 450-500 nm aralığındadır. Biriktirme süresinin optik özellikler üzerindeki etkisi değerlendirildi ve optik bant aralığı değerlerinin 2,26-2,55 eV aralığında olduğu bulundu. CuS filmlerindeki bantlar arası geçişler de dahil olmak üzere optik sabitleri belirlemek için değişken açılı spektroskopik elipsometri çalışmaları yapıldı. Biriktirme süresinin filmlerin elektriksel özelliklerine bağımlılığı, Hall Etkisi ölçümü ile değerlendirildi ve biriktirme süresi arttıkça film direncinde sistematik bir azalma görüldü (Diliegros-Godines ve ark., 2019).

Bu çalışmada, günümüzün şeffaf elektronik teknolojilerinde *n*-tipi şeffaf iletken filmler (TCF) yeterince geliştirilmişken, *p*-tipi TCF'ler henüz erken geliştirme aşamasında olup genel sistem performansını sınırlandırdığı vurgulanmaktadır. Bu eksikliği gidermek üzere bugüne kadar birçok araştırmacı tarafından yeni *p*-tipi TCF'ler geliştirme yönünde önemli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, CuS-ZnS nanokompozit tabanlı, yaklaşık 60 nm kalınlığında, yüksek optik geçirgenlik ve iletkenliğe sahip *p*-tipi ince filmler, cam alt tabakalar üzerine yaklaşık 80 °C sıcaklıkta basit kimyasal depolama yöntemiyle sentezlenmiştir. Film bileşiminde x= Cu (mol%) / (Cu + Zn)(mol%) oranı değişken olarak alınmış ve x değerleri sırasıyla 0,1; 0,35; 0,6 ve 0,8 olarak belirlenmiştir. Filmlerin yapısal ve mikroyapısal özellikleri otlatma olaylı X-ışını difraktometrisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

(FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. ZnS fazının, CuS'nin baskın olarak birikmesi nedeniyle yalnızca $x \leq 0{,}6$ değerlerinde gözlemlendiği ve bunun görünür ışık geçirgenliğini artırdığı belirtilmiştir. Özellikle $x = 0{,}6$ oranında hazırlanan filmin, $1{,}03 \times 10^{-3}\ \Omega$cm özdirence, $4{,}16 \times 10^{22}\ \mathrm{cm}^{-3}$ delik konsantrasyonuna ve $0{,}15\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$ delik hareketliliğine sahip olduğu; ayrıca 550 nm dalga boyunda % 83 optik geçirgenlik sunduğu bulunmuştur. Optimize edilen bu filmin, literatürde daha önce bildirilmemiş şekilde $9{,}2 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}$ özgül iletkenliğe ulaştığı ifade edilmiştir. Son olarak, optimize edilmiş CuS-ZnS filmi *n*-GaN alt tabaka üzerine uygulanarak bir *p*-*n* heteroyapı oluşturulmuş ve elde edilen diyotun 2 V gerilim altında $3{,}06 \times 10^{4}$'lük bir düzeltme oranı gösterdiği raporlanmıştır. Bu sonuçlar, CuS-ZnS bazlı ince filmlerin esnek ve şeffaf elektroniklerde *p*-tipi TCF olarak önemli bir potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır (Mallick ve ark., 2019).

Bakır sülfürlerin kimyasal bileşiminin ve yapısının kesin olarak belirlenmesi, farklı faz özelliklerini anlamak için önemlidir. Bu konuda katkıda bulunmak için, bakır sülfür filmlerinin X-ışını fotoemisyon spektrumlarının doğru bir şekilde yeniden üretilmesine ve ardından nicel analizine olanak tanıyan bir dizi tepe uydurma parametresi sunulmuştur. Sonuçlar, kimyasal çözelti depolama yoluyla elde edilen biriktirilmiş kahverengi-altın filminin Cu(I)'den oluştuğunu ve $CuS_{1.67\pm0.15}$ 'lik bir kimyasal bileşime sahip amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu, pirit tipi bir yapının bileşimiyle ilişkilidir. Azot açısından zengin bir atmosferde tavlamadan sonra, film mavi-yeşile döner ve kovellitin karakteristik fotoemisyon sinyallerine sahip karışık bir Cu(I)/Cu(II) durumu gösterir. Burada kimyasal bileşimin $CuS_{1.00\pm0.20}$ olduğu belirlenmiştir. Bu kimyasal bileşim, X-ışını kırınımı sonuçlarına ek olarak, tavlandığında biriktirilen amorf bakır sülfür filminin kesinlikle kovellite dönüştüğünü desteklemektedir. Tüm sonuçlar, önerilen kantitasyon yönteminin, oksit üst tabakası sunulduğunda bile bakır sülfürlerin kantitatif analizi için uygun olduğunu göstermektedir (Cabrera-German ve ark., 2019).

Bu çalışma, kovellit (CuS) bileşiğinin süperiletken ve metalik davranışları gibi özgün fiziksel özelliklerini daha iyi anlamak amacıyla ileri düzey ilk prensip hesaplamalarla gerçekleştirilmiştir. Özellikle Gradyan Genelleştirilmiş Yaklaşım ve hibrit fonksiyonellere dayalı değişim-korelasyon enerji fonksiyonelleri kullanılarak CuS'nin elastik, elektronik ve mekanik özellikleri modellenmiş ve karakterize edilmiştir. Kristal yapı oluşturulduktan sonra, elastik sabitler ve diğer mekanik parametreler hesaplanmış; kristal kararlılık kriterinin sağlanmasıyla birlikte ses hızı, Debye sıcaklığı ve minimum termal iletkenlik gibi özellikler de belirlenmiştir. Elektronik bant yapısı ve durumların yoğunluğu analizleri, CuS'nin metalik özellikler sergilediğini ortaya koymuştur. Elektron momentum yoğunluğu hem izotropik hem de anizotropik bileşenleriyle Compton profilleri aracılığıyla değerlendirilmiş; izotropik profil, 59,54 keV gama ışını kaynağına sahip 5Ci ^{241}Am spektrometresiyle yapılan deneysel ölçümle karşılaştırıldığında oldukça iyi bir uyum göstermiştir. Ayrıca yönlü Compton profillerinden elde edilen anizotropi bilgileri de detaylı

biçimde sunulmuştur. Mulliken popülasyon analizi sayesinde, CuS bileşiğinde kristalografik olarak farklı konumlara sahip bakır (Cu) ve kükürt (S) atomları arasındaki bağların doğası ve yük dağılımları incelenmiştir. Bu analizler, CuS'nin karmaşık bağ yapısını ve elektron yerleşimini açıklamak açısından değerli bilgiler sağlamıştır (Arora ve ark., 2020).

Bu çalışmada, çevre dostu ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen yeni bir sentez yaklaşımı ile bakır(I) sülfür (Cu_2S) ince filmleri elde edilmiştir. Kimyasal depolama yöntemi ile, sodyum tiyosülfat içeren asidik sulu çözelti kullanılarak uygulanmış ve Cu_2S filmleri başarıyla cam alt tabaka üzerine biriktirilmiştir. Elde edilen ince filmler; element analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, geçirgenlik ölçümleri ve sıcak nokta prob tekniğiyle kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Yapılan ölçümler; Cu_2S filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini ortaya koymuş, malzemenin *p*-tipi iletkenlik sergilediğini ve görünür bölgede etkin ışık emilimine sahip olduğunu göstermiştir. Bu özellikler doğrultusunda Cu_2S ince filmlerinin güneş hücrelerinde ışık soğurucu katman olarak ve fotokataliz uygulamalarında aktif yüzey olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir. Böylece çevreye duyarlı, düşük sıcaklıkta uygulanabilen ve enerji uygulamaları için uygun Cu_2S filmlerinin üretimi konusunda önemli bir adım atılmıştır (Kozhevnikova ve ark., 2020).

Bakır sülfür nanokristallerinin sentezi için kimyasal depolama yöntemi ve ardından atmosferde 1000 °C'de uygulanan termal işlem kullanılarak elde edilen ilk sonuçlar sunulmuştur. Kristal büyümesi, 20 °C ve 90 °C olmak üzere iki farklı reaksiyon sıcaklığında sistematik biçimde gerçekleştirilmiş; sentezlenen toz örnekleri SEM, FTIR, XRD, TEM ve DSC teknikleriyle detaylı şekilde karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri, yüzeyde kristal konglomeraların oluştuğunu ve Cu, S ve O elementlerinin varlığını gösteren EDX spektrumlarıyla desteklenmiştir. Kristalin büyüme sıcaklığına bağlı olarak yüzey morfolojisinde belirgin farklılıklar gözlemlenmiş; ayrıca yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen termal işlem, dokunun, tane boyutunun ve tane sınırlarının yapısını değiştirmiştir. XRD analizleri, hem 20 °C'de (CuS_{20}) hem de 90 °C'de (CuS_{90}) elde edilen örneklerin altıgen CuS fazına sahip olduğunu ortaya koymuş; ayrıca termal işlemle birlikte CuS(s) CuO(s) yapısal geçişi tanımlanmıştır. Tanecik boyutları, 20 °C için yaklaşık 3,7–5,7 nm; 90 °C için ise 14,2–35,2 nm aralığında ölçülmüştür. FTIR analizleri, tiyoüre hidroliziyle oluşan CO_3^{2-} ve OH^- iyonlarına ait bantların 1000–2000 cm^{-1} aralığında yer aldığını göstermiş; bu bantların termal işlem sonrası azalarak tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. DSC grafikleri ise CuS'den CuO'ya gerçekleşen yapısal geçişe ait termal değişimleri ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, CuS ve CuO'nun sıcaklıkla ilişkili yapısal ve morfolojik özelliklerinin yanı sıra, termal kararlılığını da detaylı biçimde ortaya koymaktadır (Chávez Portillo ve ark., 2020).

Cam alttabanlar üzerine bakır sülfür (CuS) ince filmler, Kimyasal Banyo Biriktirme yöntemi kullanılarak başarıyla biriktirilmiştir. Kimyasal banyoda kullanılan öncül çözeltiler

$CuSO_4$, $SC(NH_2)_2$ ve $C_4H_6O_6$ bileşiklerinden oluşmaktadır. CuS ince filmlerin üretimi için optimum koşulları belirlemek amacıyla çözelti sıcaklığı, biriktirme süresi, pH değeri ve öncü madde konsantrasyonları gibi çeşitli parametreler sistematik olarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, optimum biriktirme koşullarının 80 °C sıcaklıkta, pH = 11 değerinde ve 20 dakikalık bir süre için sağlandığını göstermektedir. Optimum öncü konsantrasyonları sırasıyla 0,15 M $CuSO_4$, 0,20 M $SC(NH_2)_2$ ve 0,10 M $C_4H_6O_6$ olarak belirlenmiştir. İnce filmlerin yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi ile analiz edilmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan filmler, belirgin bir kırınım tepesine sahip kristalimsi bir yapı sergilerken, diğer koşullarda hazırlanan filmlerde amorf bir yapı gözlenmiştir. Optik karakterizasyon sonuçları, iletim spektrumlarında biriktirme süresi, banyo sıcaklığı, $C_4H_6O_6$ konsantrasyonu ve pH değerinin artışıyla kırmızıya kayma meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık, $CuSO_4$ konsantrasyonunun artışı durumunda maviye kayma gözlemlenmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen CuS ince filmlerin enerji bant aralığı, elektriksel direnç ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 2,35 eV, 0,7 Ω·cm ve 0,0152 eV olarak belirlenmiştir (Mohammed ve ark., 2020).

Kuvars alt tabaka üzerine darbeli lazer biriktirme yöntemiyle hazırlanan bakır sülfür ince filmler kapsamlı biçimde incelenmiştir. Filmler, tavlama öncesi ve sonrası olmak üzere farklı lazer enerjileri (500, 600, 700 ve 800 mJ) kullanılarak sentezlenmiş; yapısal, morfolojik ve optik özellikleri detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Deneysel bulgular, en yüksek optik emilimin 600 mJ enerjiyle elde edilen örnekte gözlendiğini göstermektedir. Filmler daha sonra farklı tavlama sıcaklıklarında (300, 350, 400 ve 450 °C) ısıtılarak termal işlemin etkileri araştırılmıştır. Bu süreçte, film kalınlığı ve 300–1100 nm aralığındaki ışık emilimi davranışı incelenmiştir. Ortalama yüzey pürüzlülüğü, tavlama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak azalmış; bu durum özellikle AFM analizleriyle desteklenmiş ve yüzey kalitesindeki iyileşmeyi ortaya koymuştur. Optik emilim verileri de tavlama koşullarına göre önemli değişiklikler göstermiştir. Elde edilen CuS ince filmler, optik performansları ve yüzey özellikleri doğrultusunda; yüzey plazmon rezonansı, pencere kaplamaları ve optik gaz sensörleri gibi çeşitli optoelektronik uygulamalar için uygun adaylar olarak değerlendirilmiştir (Saadon Najm ve ark., 2021).

70 °C sıcaklıkta farklı molar konsantrasyonlara sahip bakır sülfür ince filmleri, kimyasal depolama yöntemiyle başarıyla elde edilmiştir. Araştırmada, molar konsantrasyonun CuS filmlerinin yapısal, doğrusal ve doğrusal olmayan optik ile morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri detaylı şekilde incelenmiştir. X-ışını kırınımı analizleri, tüm filmlerin polikristal yapıya sahip olduğunu ve hekzagonal fazda oluştuğunu ortaya koymuştur. UV–vis spektrofotometri ile yapılan optik iletim ve absorpsiyon ölçümleri sayesinde, enerji bant aralığı, yansıma katsayısı ve sönüm katsayısı gibi temel optik parametreler belirlenmiştir. Bulgulara göre, film kalınlığındaki artışa bağlı olarak bant aralığı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca optik dielektrik sabitleri, kayıp tanjantı, optik iletkenlik, yüzey ve hacim enerji kaybı fonksiyonları molar

konsantrasyona bağlı olarak değerlendirilmiştir. Doğrusal olmayan optik özellikler açısından, üçüncü derece doğrusal olmayan optik duyarlılık ve doğrusal olmayan kırılma indisi üzerinde ayrıntılı analizler yapılmıştır. Bu parametreler, birinci derece optik duyarlılık temeli olarak ele alınmış ve CuS ince filmlerin gelişmiş fotonik uygulamalardaki potansiyelini ortaya koymuştur (Habiboğlu ve ark., 2022).

Bu çalışmada, amonyak içermeyen kimyasal depolama yöntemi ile sentezlenen bakır sülfür ince filmlerin fizikokimyasal özellikleri üzerindeki trietanolamin (TEA) konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. CuS ince filmler, hem biriktirildikleri haliyle hem de 70 °C'de 6 saat boyunca uygulanan tavlama işlemi sonrasında karakterize edilmiştir. Raman spektroskopisi sonuçları, CuS'nin kovelit fazına karşılık gelen altıgen yapısında S–S gerilme modunun varlığını doğrulamıştır. Mikroyapısal analizler, TEA konsantrasyonu ve ısıl işlemin CuS filmlerinin yüzey morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Yüzey pürüzlülüğü 6,4–14,0 nm aralığında değişim göstermiştir. Optik özellikler bant aralığı, kalınlık ve optik sabitler (n ve k) üzerinden değerlendirilmiş; bu parametreler iletim ve yansıma spektrumlarının simülasyonu yoluyla tahmin edilmiştir. Özellikle, yoğunlaşma olgusu nedeniyle TEA konsantrasyonunun artması, tavlama sonrası elde edilen CuS filmlerinin daha ince olmasına yol açmıştır. CuS ince filmlerin yüzeyindeki elementlerin kimyasal bağ durumları ve S/Cu oranı X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, TEA'nın kompleks oluşturucu rolünün ve düşük sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin CuS ince filmlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, CuS ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin TEA konsantrasyonu ve ısıl işlem koşullarına duyarlı olduğu belirlenmiştir (Sanchez-Martinez ve ark., 2024).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

İnce film üretiminde kullanılan malzemeler, süreç içerisinde birbirleriyle ilişkili olmakla birlikte, her bir malzemenin hazırlanma prosedürü kendine özgüdür. Genel olarak, ince film depolama süreci belirli ve sıralı adımlardan oluşur. Bu adımlar, kullanılan yönteme ve malzeme türüne bağlı olarak değişmekle birlikte, temel aşamalar aşağıda özetlenmiştir

3.1.1. Alttabanların Hazırlanması

Alttaban hazırlığı üzerine yapılan ilk kapsamlı çalışma, Capers ve White tarafından gerçekleştirilmiştir. Sonraki dönemde Dinno, yürüttüğü araştırmalarla bu konuya daha ayrıntılı açıklamalar getirmiştir. Söz konusu araştırmacılar, cam alttabanları iyonik deterjan çözeltisi içerisinde ultrasonik banyo kullanarak temizlemiş; ardından saf su ve alkol ile durulayıp kurutma işlemini tamamlamışlardır (Gümüş, 1998**).**

İnce filmler, uygun yüzeyler üzerine kimyasal depolama yöntemi ile kaplanmaktadır. Bu yöntemde, depolama çözeltisine yerleştirilecek alttabanların yüzeylerinin kir ve kalıntılardan tamamen arındırılmış olması büyük önem taşır. Çalışmada, 76 mm × 26 mm × 1 mm boyutlarında cam ve indiyum kalay oksit alttabanlar tercih edilmiştir. Yüzeylerin temizlenme süreci titizlikle ve belirli bir sistematik doğrultusunda yürütülmüştür; zira elde edilecek filmin yapısal ve optik özellikleri, büyük ölçüde alttaban temizliğinin kalitesine bağlıdır. Temizlik işlemi şu adımlar izlenerek gerçekleştirilmiştir: Öncelikle cam alttabanlar, deterjanlı sıcak su ile yıkanarak yüzeydeki kaba kirlerden arındırılmış, ardından saf su ile durulanmıştır. Durulanan cam alttabanlar etüvde kurutulduktan sonra tek tek kromik asit çözeltisine daldırılmış, bu işlem sonrası yeniden saf su ile yıkanarak tekrar kurutulmuştur. Yüzeydeki olası yağ tabakaları ve organik kalıntıların giderilmesi amacıyla, cam alttabanlar üç dakika boyunca % 99,9 saflıkta metil alkol içerisinde bekletilmiş, sonrasında ise 100 °C sıcaklıktaki etüvde bir saat süreyle kurutularak tamamen temiz ve kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. ITO alttabanların üzerindeki film yapıların zarar görmemesi için bu tür temizlik yapılmamış fakat temizliğini korumak için gerekli özen gösterilmiştir. Tüm alttabanlar numaralandırılarak boş olarak tartılmıştır. Bu çalışmada, Bakır sülfür ince filmlerin optik, elektriksel ve yapısal özellikleri üzerinde alt taban türünün etkisini sistematik olarak incelemek amacıyla, iletken olmayan düz cam ve yüksek yüzey iletkenliği ile optik geçirgenliğe sahip ITO (İndiyum Kalay Oksit) alt tabanlar kullanılarak karşılaştırmalı film kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Film karakterizasyonu kapsamında, UV-Vis spektroskopisi ile optik geçirgenlik, yansıtma ve soğurma katsayısı; dört uçlu prob yöntemi ile yüzey direnci; XRD ve SEM analizleri ile kristal yapı ve yüzey morfolojisi değerlendirilmiştir. Kristal yapısı ve faz analizi Raman Spektroskopisi değerlendirilmiştir. Yüzey topografyası AFM ile incelenmiştir. Ayrıca,

çözelti molaritesi, kaplama sıcaklığı ve işlem süresi gibi üretim parametrelerinin film özellikleri üzerindeki etkileri de bütüncül bir yaklaşımla analiz edilmiştir

3.1.2. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Tampon çözeltiler, pH değerini sabit tutarak kimyasal reaksiyonların kontrollü ortamda gerçekleşmesini sağlar. İnce film üretiminde kullanılan çözeltilerde, özellikle kimyasal depolama yönteminde pH'ın stabil olması, film kalitesi ve homojenliği açısından kritik öneme sahiptir**.** Tampon çözeltiler, analitik kimyada oldukça önemli sistemlerdir; çünkü bu çözeltiler sayesinde karbonat, kromat, hidroksil ve sülfür gibi iyonlar belirli pH aralıklarında sabit derişimlerde tutulabilir (Kırmızıgül, 2020). Bu denge, özellikle iyonların çökelme, kompleksleşme veya redoks tepkimelerinde kontrol sağlamak açısından önemlidir. Tampon sistemler, ölçüm hassasiyetini artırır, pH'a duyarlı denge sistemlerinde sapmaları önler ve analitik işlemlerin güvenilirliğini destekler. Bu nedenle, tampon çözelti kullanımı, doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek isteyen her analitik kimya uygulamasında temel bir gerekliliktir.

Bu çalışmada, filmler bazik ortamda elde edilmiştir (pH=10.48). pH'ı 10.48 olan NH_3/NH_4Cl tampon çözeltisi elde etmek için 7g NH_4Cl ve 57 ml derişik NH_3'ten oluşan çözelti saf su ile oda sıcaklığında 100 mL'ye tamamlanmış ve iyice karıştırılmıştır (Gümüş, 1998).

3.1.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, Bakır sülfür ince filmleri oluşturmak için hazırlanan çözelti, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bakır kaynağı, amonyum klorür (NH_3/NH_4Cl) (pH=10.48) tampon çözelti, TEA [$N(CH_2CH_2OH)_3$], tiyüre (CH_4N_2S) ve saf su kullanılarak oda sıcaklığında elde edildi. TEA [$N(CH_2CH_2OH)_3$], Cu' nun çözelti içinde tepkimesini yavaşlatmak ve çökelmenin hemen oluşmasını engellemek amacıyla kullanılmıştır. Sülfür kaynağı olarak tiyüre (CH_4N_2S) tercih edilmiştir. Ayrıca pH değerini sabit tutabilmek için amonyak / amonyum klorür (NH_3/NH_4Cl) (pH=10.48) tampon çözelti kullanılmıştır. Bakır sülfür ince filmi oluşturmak için hazırlanan 200 mL çözelti aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

1) 10 mL 0.5 M bakır kaynağı $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
2) 12 mL 3.75 M TEA [$N(CH_2CH_2OH)_3$]
3) 8 mL NH_3/NH_4Cl (pH=10.48) tampon çözelti
4) 6 mL 0.5 M Tiyüre (CH_4N_2S)
5) 164 mL deiyonize su



Şekil 3. 1. Bakır sülfür ince film için hazırlanan öncül çözelti.

İnce film sentezi amacıyla hazırlanan çözelti, belirli oranlarda ve kontrollü adımlarla oluşturulmuştur. Başlangıçta 10 mL 0.5 M bakır öncülü bir beher içerisine alınmış, ardından 12 mL 3.75 M trietanolamin (TEA) eklenerek sabit hızda çalışan manyetik karıştırıcıda, manyetik balık yardımıyla 2 dakika karıştırılmıştır. Takip eden aşamada 8 mL pH 10.48 tampon çözeltisi ilave edilerek karıştırma süreci 2 dakika daha sürdürülmüş, sonrasında 6 mL 0.5 M tiyoürea eklenerek sistem 2 dakika daha karıştırılmıştır. Nihai olarak 164 mL saf su eklenmiş ve tüm bileşenler 2 dakika boyunca karıştırılarak homojen, Şekil 3.1' deki gibi mavi renkli bir çözelti elde edilmiştir. Karıştırma işlemleri süresince ortam sıcaklığı sabit tutulmuş ve ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

3.2. Yöntem

İnce film üretiminde kullanılan yöntemler arasında kimyasal depolama yöntemi (KDY), düşük maliyeti, basit ekipman gereksinimi ve kolay uygulanabilirliği sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. İnce filmler, malzeme yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrollü bir şekilde değiştirme imkânı sunar. Depolama sürecinin kinetiği, kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel faz ile doğrudan ilişkili olup, bu durum üretim yönteminin seçiminde belirleyici rol oynamıştır. Bu bağlamda, farklı fiziksel hallerdeki malzemeler için çeşitli ince film üretim teknikleri uygulanabilmektedir. İnce film üretiminde; ısıl yolla buharlaştırma, sprey piroliz elektrodepolama gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Kimyasal depolama yöntemi ise bu

yöntemler arasında düşük maliyeti, basit uygulanabilirliği ve bazı teknik avantajlarıyla öne çıkmaktadır. KDY yöntemi ile filmler, alt tabanlar üzerinde genellikle 100 °C'nin altında gerçekleştirilen düşük sıcaklıklarda üretilebilir. Ayrıca, film kalınlığı ve yüzey morfolojisi, depolama sürecindeki parametrelerin (sıcaklık, pH, reaktif konsantrasyonu vb.) kontrolü ile hassas şekilde ayarlanabilir. Depolama sürecinde oluşabilecek oksijen fazlalığı, lüminesans ile ilişkili derin tuzak seviyelerinin engellenmesine katkı sağladığından, stokiyometrik yarıiletken filmler elde etmek için uygun bir yöntemdir. Kimyasal buharlaştırma yöntemine kıyasla CBD, daha düşük maliyetli olmasının yanı sıra, kristal fazlarda iyi stokiyometriye sahip filmlerin üretimine imkân tanımaktadır (Nair ve ark, 1987; Ezema ve Okeke 2002).

3.2.1. Depolama Parametreleri ve Film Gelişim

Kimyasal depolama yöntemi, farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşebildiğinden, film oluşum kinetikleri kullanılan yönteme bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. İnce film büyümesi üzerine yapılan çalışmalar, bu sürecin genel olarak üç aşamada ilerlediğini ortaya koymaktadır: (i) büyümenin gözlenmediği, sürecin başlangıcını temsil eden giriş aşaması, (ii) çekirdekleşmenin başlamasıyla birlikte gözlenen ve yaklaşık lineer artış gösteren büyüme aşaması ve (iii) öncül maddelerin tükenmesi sonucu büyümenin durduğu doyma aşaması. Yukarıdakilere göre, çekirdeklenme sırasında oluşan molekül kümelerinin hızlı bir şekilde ayrıştığı ve ardından parçacıkların birleşerek Bakır sülfür tozu ve ince katı filmler haline geldiği sonucuna varılabilir (Chávez Portillo vd., 2020). İnce film büyüme kinetikleri, çözeltiye daldırılan alt taban yüzeyinde oluşan çekirdeklenme bölgelerinde gerçekleşen iyon-iyon çöktürme mekanizması ile belirlenmektedir. Kritik çekirdeklerin oluşabilmesi için sistemde belirli bir indüksiyon periyodu gereklidir. Bu süreçte temel amaç, depolama çözeltisinde hedef bileşiğin kontrollü bir şekilde çökelmesini sağlamaktır. İyon-iyon reaksiyonunun kontrolü ise, denge reaksiyonuna bağlı olarak serbest iyon derişiminin düzenlenmesi ve metal iyonunun kararlı bir kompleks formu ile kullanılması sayesinde mümkün olmaktadır (Niesenmve De Guire, 2001). İyon-iyon etkileşimlerinde, alt taban yüzeyinde çekirdek oluşum hızı, çözeltinin aşırı doymuşluk derecesi ile doğrudan ilişkilidir. Kimyasal depolama yönteminde aşırı doymuş çözelti kullanımı, yüzeyde parçacık büyümesi ve film oluşumu için temel bir gerekliliktir. Bununla birlikte, aşırı doymuş çözeltilerde parçacık büyümesi nispeten yavaş gerçekleşmektedir. Dolayısıyla film kalınlığı, çözeltideki metal iyonu ve kalkojen iyonu derişimi ile doğrudan bağlantılıdır (Ezekoye ve ark., 2013).

Sonuç olarak, ince film büyüme kinetikleri; alt taban yüzeyindeki çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinin yanı sıra sıcaklık, iyonların çözeltideki derişimi ve iyon-iyon etkileşimleri gibi parametrelere yüksek derecede bağımlıdır.

3.2.2. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Elde Edilmesi

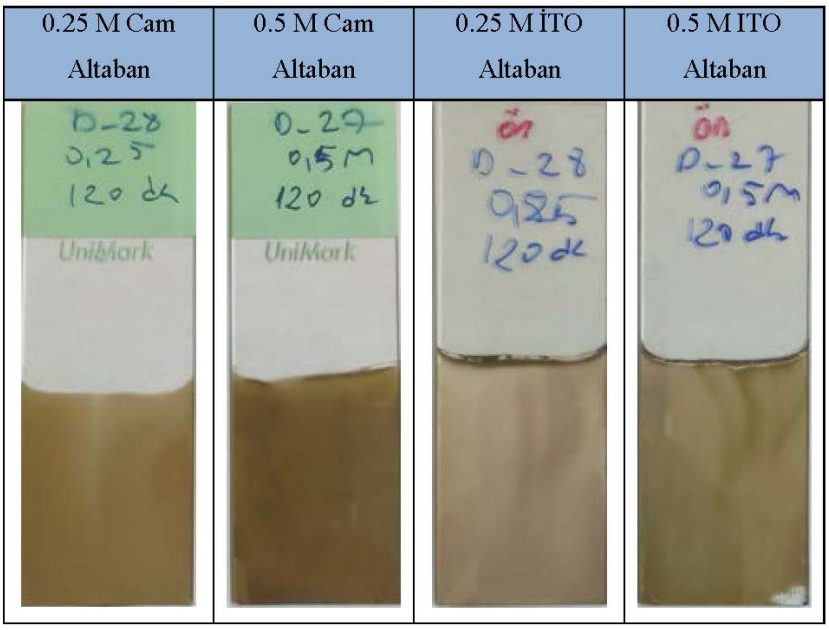
Hazırlanan toplam hacmi 200 mililitre olan çözelti, deneysel uygulama veya analiz çalışmaları kapsamında eşit hacimlerde bölünerek farklı kaplara aktarılmıştır. Bu işlem sırasında, çözelti 20 mililitrelik sabit hacimlere ayrılarak, her biri aynı miktarda çözelti içerecek şekilde 10 adet ayrı beher kabına dikkatli bir şekilde dağıtılmıştır. Böylece her beherdeki çözelti miktarı hem nicel olarak eşit olmuş hem de deneysel tutarlılık sağlanmıştır. Ardından, Şekil 3.3'te gösterildiği üzere, deneysel uygulamanın bir sonraki aşamasında film kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için önceden dikkatle temizlenmiş ve uygun koşullarda kurutulmuş olan, 76 mm uzunluğunda, 26 mm genişliğinde ve 1 mm kalınlığında standart boyutlara sahip cam ve ITO (İndiyum-Tin-Oksit) alttabanlar kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti ortamına bu alttabanlar, dikey konumda ve yüzeyleri çözeltiyle tam temas sağlayacak şekilde dikkatlice daldırılmıştır. Bu yerleşim biçimi, çözelti içerisindeki aktif bileşenlerin her iki yüzeye eş zamanlı olarak nüfuz etmesini ve böylece çift taraflı film oluşumunun sağlanmasını amaçlamaktadır. Daldırma süresi, çözelti konsantrasyonu, ortam sıcaklığı ve viskozite gibi parametreler, oluşacak filmin kalınlığı ve morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olduğundan, işlem sırasında bu değişkenler kontrollü bir şekilde izlenmiştir. Bu yöntem, özellikle simetrik kaplama gerektiren optoelektronik uygulamalarda tercih edilmekte olup hem cam hem de ITO yüzeyinde eşdeğer film yapılarının elde edilmesini mümkün kılar. Böylece, ilerleyen karakterizasyon aşamalarında yüzeyler arası karşılaştırmalı analizlerin yapılabilmesi ve cihaz performansının optimize edilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 3. 2. Alttabanların çözeltiye dik olarak daldırılması (Soldaki 5'li Cam-Sağdaki 5'li ITO)

Daldırma işleminin ardından alttabanlar, önceden ısıtılmış 60 °C etüvde 2 saat süreyle bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan alttabanlar üzerindeki Bakır sülfür ince filmler, işlem sonrasında herhangi bir fiziksel zarar görmemesi ve yüzeydeki istenmeyen iyonik kalıntıların giderilmesi amacıyla saf su ile nazikçe durulanmıştır. Bu temizlik işlemi, filmin yüzey kalitesini artırmak ve sonraki karakterizasyon aşamalarında daha güvenilir sonuçlar elde etmek için önemlidir. Temizleme işleminin ardından örnekler, dış ortam koşullarına maruz bırakılmadan, oda sıcaklığında doğal olarak soğumaya bırakılmıştır. Bu soğuma süreci, filmde ani sıcaklık

değişimlerinden kaynaklanabilecek gerilmeleri önleyerek yapısal bütünlüğün korunmasına katkı sağlamıştır.



Şekil 3. 3. Farklı molarite ve alt tabanlar kullanılarak hazırlanan, 60 °C etüvde 2 saat süreyle biriktirilen örnekler

Elde edilen çift yüzeyli filmlerin bir yüzeyi seyreltik HCl ile temizlenmiş ve kurutularak karakterizasyon aşamasına hazır hâle getirilmiştir. Bu çalışmada, bakır öncülünün molaritesi 0.25 M ve 0.5 M olacak şekilde iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Her iki sistemde de sentez aşamaları, karıştırma süreleri, sıcaklık koşulları ve alttaban işlemleri tamamen aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Her bir çözeltiyle eşit sayıda işlem uygulanarak toplamda 20 adet Bakır sülfür ince film elde edilmiştir. Bu yaklaşım, öncül derişiminin ve farklı alttabanın film oluşumu üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmek amacıyla tasarlanmıştır. Bu çalışma sırasında kullanılan bazı malzemeler şekil 3.4'de gösterilmiştir



(a) (b) (c) (d)

Şekil 3. 4. Deneyde kullanılan aletler a) DENVER hassas tartı b) NÜVE MK318 manyetik karıştırıcı c) BİNDER Etüv d) Elga Purelab Flex 3 Ultra Saf Su arıtma sistemi

3.3. Fiziksel Analizler

Bu çalışmada elde edilen bakır sülfür ince filmlerin yapısal, morfolojik, yüzeysel ve optik özelliklerinin detaylı biçimde incelenebilmesi amacıyla çok yönlü karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Kullanılan başlıca analiz yöntemleri; X-ışını kırınımı (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Raman spektroskopisidir.

3.3.1. XRD Analizi

Bakır sülfür ince filmlerin kristal yapısının belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen XRD ölçümleri, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında PANalytical EMPYREAN XRD sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.5) kullanılarak, CuK_α (λ = 1.5405 Å) karakteristik X-ışınları yardımıyla yapılmıştır. X-ışınları, difraktometredeki bakır hedefe uygulanan akım ile üretilmiş olup, analizler oda sıcaklığında ve $10° \leq 2\theta \leq 90°$ aralığında gerçekleştirilmiştir Elde edilen kırınım desenleri kullanılarak Bakır sülfür filmlerin kristal yapısı, Miller indisleri ve örgü parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca kristal boyutu, aşağıda verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır**:**



Şekil 3. 5. PANalytical, EMPYREAN X-Işını Difraktometresi

$$D = \frac{0{,}94\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.1}$$

burada, D: Kristalit boyutu (nm), λ: X-ışını dalga boyu (1.5405 Å), β**:** pik genişliği (FWHM, radyan cinsinden), θ**:** Bragg kırınım açısı (derece cinsinden) olarak ifade edilir. Bu veriler, filmin yapısal düzenliliği ve kristal kalitesi açısından temel bir değerlendirme sunmuştur.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Bu çalışmada, Bakır sülfür ince filmlerinin yüzey morfolojisi, yüksek çözünürlüklü görüntüleme kapasitesine sahip Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak detaylı biçimde incelenmiştir. Elektron mikroskobisi sisteminde, özel bir elektron tabancası aracılığıyla boşluk ortamında serbest elektronlar üretilmiş; bu elektronlar, uygulanan elektrik alan sayesinde hızlandırılarak belirli bir kinetik enerjiye ulaşmıştır. Ardından elektromanyetik lensler yardımıyla yönlendirilerek, incelenecek örnek yüzeyine odaklanmış ince bir elektron demeti elde edilmiştir.

FE-SEM cihazı; elektron kaynağı, elektromanyetik lens sistemi, tarama bobinleri, dedektörler ve dijital görüntüleme biriminden oluşan entegre bir yapıya sahiptir. Yüzeye odaklanan elektron demeti, örnekle etkileşime girerek çeşitli türde elektronların saçılmasına neden olmuştur. Bu saçılan elektronlar arasında özellikle ikincil elektronlar, yüzey topografyasına duyarlı oldukları için özel dedektörler aracılığıyla toplanmış ve analiz edilmiştir. Her bir tarama noktasında toplanan ikincil elektron miktarı, gönderilen elektron demetiyle ilişkilendirilerek örneğin yüzey haritası oluşturulmuştur. Elde edilen sinyaller, bilgisayar ortamında işlenerek yüksek çözünürlüklü görüntülere dönüştürülmüş ve yüzey yapısına dair detaylı veriler elde edilmiştir. Bakır sülfür ince filmlerin karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan FEI Quanta 650 Field Emission SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, ITO veya cam alt tabanlar üzerine kaplanmış bakır sülfür filmler uygun boyutlarda kesilerek SEM incelemesine hazır hale getirilmiştir. Numuneler cihazın örnek odasına yerleştirilmiş ve ortam yüksek vakum koşullarına getirilerek tarama işlemi başlatılmıştır. Elektron demeti, numune yüzeyine odaklanarak farklı büyütme oranlarında (50.000x–200.000x) görüntüler elde edilmiştir. Bu görüntüler üzerinden, farklı molarite değerleri ve alt taban türlerine göre hazırlanan bfilmlerin yüzey morfolojileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Özellikle kristal şekli, yüzeydeki dağılım homojenliği, gözenek yapısı ve pürüzlülük gibi parametreler detaylı biçimde analiz edilmiştir. Bu karakterizasyon süreci, film kalitesinin değerlendirilmesi ve sentez parametrelerinin optimizasyonu açısından kritik öneme sahiptir.



Şekil 3. 6. FEI Quanta 650 Field Emission SEM alan taramalı elektron mikroskobu

3.3.3. Optik Özelliklerin Belirlenmesi

Üretilen ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla oda sıcaklığında soğurma (*A*) ve optik geçirgenlik (*%T*) spektrumları elde edilmiştir. Ölçümler, Şekil 3.7'de gösterilen Perkin Elmer UV/Vis Lambda 2S spektrofotometresi kullanılarak 300–1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler öncesinde sistemin temel (baseline) düzeltmesi yapılmış ve cam alt taban ve İTO alt taban üzerinden geçen ışınım, %100 geçirgenlik referansına normalize edilmiştir. Böylelikle, numunelere ait oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, alt tabanın kendi soğurma katkısından arındırılarak yalnızca ince film tabakasının optik davranışını yansıtacak şekilde elde edilmiştir**.**



Şekil 3. 7. Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S Spektrofotometresi

Optik Sabitlerin Hesaplanması

Filmden geçen ışık miktarını veren (1.43) – $I=R(1-R)^2e^{-\alpha x}$ – numaralı bağıntı şu şekildedir: Burada, I filmden geçen ışık şiddetini, R yüzey yansıtma katsayısını, α soğurma katsayısını ve x ise filmin kalınlığını temsil etmektedir. Denklem, ışığın yüzey yansımaları ve malzeme içindeki soğurulma etkilerini dikkate alarak iletilen ışık yoğunluğunu tanımlamaktadır. Bu bağıntıda, $x= t_f$ ve $T_s/T_0 = I/I_0$ yazıp düzenlersek, bağıntı,

$$\frac{T_s}{T_0} = (1-R)^2 e^{\alpha t_f}\,, \tag{3.2}$$

şeklini alır. Burada R yansıma katsayısı ve t_f film kalınlığı bilindiğinde, söz konusu denklem soğurma katsayısı α belirlenmesi için çözülebilir. (3.2) numaralı bağıntının analitik çözümünü elde etmek amacıyla, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak,

$$ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right) = ln(1-R)^2 - \alpha t_f \tag{3.3}$$

Eşitlik bu şekilde elde edilir. Soğurma katsayısı α, denklemdeki yansıma katsayısı R ihmal edilerek hesaplanabilir. Bu varsayımla, (3.3) numaralı bağıntı yeniden düzenlenerek soğurma katsayısı şu şekilde ifade edilir.

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right), \tag{3.4}$$

ile verilir. Ayrıca, optik yoğunluk (absorbans) olarak da adlandırılan soğurma, bir malzemenin ışığı ne ölçüde absorbe ettiğinin nicel ifadesidir ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$optik\ yoğunluk = O.D = A = log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{3.5}$$

bağıntısı ile verilir. $T_s/T_0 = I/I_0$ tanımı yapılırsa geçirgenlik denklemi optik yoğunluk cinsinden,

$$T = 10^{-O.D} = 10^{-A} \tag{3.6}$$

elde edilir. (Pankove 1971, Gümüş 1998, Miller 2008, Das ve Pandey 2011, Erken, 2015). (3.6) numaralı bağıntıda yer alan A parametresi, spektrofotometre aracılığıyla elde edilen optik soğurma (absorbans) verilerini temsil ederken; T parametresi ise aynı cihazdan alınan optik geçirgenlik ($\%T$)

değerlerini ifade etmektedir. Bu iki parametre, ince filmlerin ışıkla etkileşimini nicel olarak değerlendirmede temel rol oynar. Sönüm katsayısı (k) ile soğurma katsayısı (α) arasındaki ilişki, elektromanyetik dalgaların malzeme içerisindeki zayıflama mekanizmasını tanımlayan kritik bir bağıntı ile açıklanır. Bu ilişki, genellikle aşağıdaki formda ifade edilir:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{3.7}$$

Burada α soğurma katsayısını, k sönüm katsayısını ve λ dalga boyunu temsil eder. Bu bağıntı sayesinde, spektroskopik ölçümlerden elde edilen k değerleri kullanılarak malzemenin ışığı ne ölçüde soğurduğu hesaplanabilir (Miller 2008, Das ve Pandey 2011).

Yansıma katsayısı, (3.2) numaralı bağıntı kullanılarak hesaplanabilir. Bu bağıntıdan yararlanılarak, eşitliğin her iki tarafına karekök işlemi uygulandığında, yansıma ile ilgili parametreler daha sade bir biçimde ifade edilebilir. Bu düzenleme, optik karakterizasyon sürecinde yansıma verilerinin analizini kolaylaştırmakta ve özellikle kırılma indisi (n) ile sönüm katsayısı (k) gibi optik sabitlerin hesaplanmasında önemli bir adım oluşturmaktadır. Yarıiletken ince filmlerin yüzey özelliklerine bağlı olarak değişen yansıma davranışı, bu tür matematiksel dönüşümlerle daha net biçimde modellenebilir. Böylece, spektroskopik ölçümlerden elde edilen veriler, teorik bağıntılarla karşılaştırılarak malzemenin optik performansı detaylı biçimde değerlendirilebilir**.**

$$R = 1 - \sqrt{\left[\left(\frac{T_s}{T_0}\right) e^{\alpha t_f}\right]} \tag{3.8}$$

eşitliği elde edilir. Soğurma katsayısını veren (3.4) bağıntısından yola çıkarak geçirgenlik denklemini soğurma cinsinden veren (3.6) denklemi (3.4)'de yerine yazılırsa,

$$\alpha t_f = A \tag{3.9}$$

sonucuna ulaşılır ve bu eşitlik (3.8) denkleminde yerine yazılırsa,

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T_s}{T_0}\right) \exp(A)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.10}$$

ile tanımlı yansıma katsayısını veren bağıntı elde edildi. Bu işlem sonucunda tanımlanan yansıma katsayısı, sönüm katsayısı (k) ve kırılma indisi (n) ile doğrudan ilişkili hale gelir. Bu ilişki, (1.40)

numaralı denklemin çözümüne dayanmaktadır. Eşitliğin çözülmesiyle, kırılma indisi değerleri yansıma ve sönüm parametreleri üzerinden hesaplanabilir, kırılma indisi,

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{3.11}$$

şeklinde elde edilir (Das ve Pandey, 2011). Dielektrik sabiti, aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır. Bu bağlamda, reel dielektrik sabiti (ε_1) ve imajiner dielektrik sabiti (ε_2) olmak üzere iki bileşen şeklinde ifade edilir. Reel bileşen (ε_1), malzemenin elektrik alan karşısındaki kutuplanma kapasitesini temsil ederken; imajiner bileşen (ε_2), elektromanyetik dalgaların malzeme içinde soğurulmasına karşılık gelen enerji kaybını tanımlar. Bu iki parametre, optik sabitler olan kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) kullanılarak aşağıdaki bağıntılarla hesaplanabilir:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{3.12}$$

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \tag{3.13}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{3.14}$$

Tez kapsamında kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen Bakır sülfür yarıiletken ince filmlerin optik karakterizasyonu öncesinde, spektrofotometrik ölçümlerde zemin düzeltmesi uygulanmıştır. Bu işlemde, cam alt tabandan geçen ışınım %100 geçirgenlik referansı olarak kabul edilerek normalize edilmiştir. Bu nedenle, spektrofotometreden gelen ışık miktarı T_0=100 olarak alınmış; örnek üzerinden geçen ışık miktarı ise $T_s = \%T$ şeklinde tanımlanmıştır. Böylece, geçirgenlik verileri mutlak değerlere dönüştürülerek optik hesaplamaların doğruluğu artırılmıştır. Elde edilen normalize edilmiş veriler ışığında, yukarıda verilen denklemler ile temel optik parametreler hesaplanmıştır. Bu parametreler, spektrofotometrik ölçümlerden elde edilen geçirgenlik ve soğurma verileri kullanılarak dalga boyuna bağlı olarak hesaplanmış ve grafiksel olarak sunulmuştur. Özellikle görünür bölgedeki optik yanıtın değerlendirilmesinde bu parametreler kritik rol oynamaktadır.

Yarıiletkenlerin Enerji band Aralıklarının Belirlenmesi

Bakır sülfür ince filmlerin enerji band aralığı, optik absorpsiyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem, yarıiletkenlerin bant yapılarının ve optik geçiş özelliklerinin analizinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Absorpsiyon katsayısı α ile foton enerjisi hv arasındaki ilişki, aşağıdaki genel bağıntı üzerinden değerlendirilir:

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} \sim hv \tag{3.15}$$

Burada *n*, geçiş türüne bağlı olarak seçilir; doğrudan geçişli yarıiletkenler için genellikle *n=2,* dolaylı geçişli olanlar için *n* =1/2 alınır. Elde edilen verilerle çizilen grafikte, doğrusal davranış gösteren bölgeye en iyi uyan doğru belirlenir. Bu doğrunun *hv* eksenini $(\alpha hv)^{1/n} = 0$ noktasında kestiği değer, bakır sülfür filminin enerji band aralığını verir. Bu yöntemle elde edilen E_g değeri, filmin optik özelliklerini ve elektronik yapısını değerlendirmede temel bir parametre olarak kullanılır. Bakır sülfür ince filmlerinin enerji bant aralığı (3.16) eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$\alpha hv = K\left(hv - E_g\right)^n \tag{3.16}$$

E_g, yarıiletkenin enerji bant aralığı, α soğurma katsayısı, *K* sabit bir sayı, *hv* foton enerjisi ve *n* sabit bir sayıdır. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler için *n* = 2 dir.

3.4. Film Kalınlıklarının Tartım Yöntemi ile Belirlenmesi

Cam ve ITO alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen bakır sülfür ince filmlerin kütleleri, tartım yöntemi ile belirlenmiştir. Öncelikle, temizlenmiş boş cam yüzey hassas terazi ile tartılmıştır. Ardından aynı cam yüzeyine bakır sülfür ince filmi kaplanmıştır. Kaplanmış örneğin bir yüzeyindeki film, kromik asit ile dikkatlice temizlenmiş ve tekrar tartım yapılmıştır. İlk ve son tartım değerleri arasındaki fark, ilgili bakır sülfür filminin kütlesini vermektedir. Bu yöntem, film homojenliği ve yüzey tutunma kalitesi açısından güvenilir sonuçlar sunmaktadır. Filmlerin kalınlıkları, elde edilen kütle değerleri ve yüzey alanı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada bakır sülfür materyalinin yoğunluğu sabit kabul edilerek hacimsel değerlendirme yapılmıştır. Filmlerin kalınlık hesabı:

Bakır sülfür ince filmlerin kalınlıkları tartım yöntemi kullanılarak yapıldı. Bu yöntemde önce alttabanların kütlesi ve daha sonra üzerine film oluşturulduğu durumdaki kütlesi hassas terazi ile tartıldı. İki ölçüm arasındaki kütle farkı Δm bize elde edilen ince filmin kütlesini verir. Filmlerin kalınlıkları (t_f) aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$t_f = \frac{\Delta m}{\rho \cdot \mathrm{A}} \tag{3.17}$$

Burada, ρ filmin yoğunluğu A filmin yüzeyin alanı gösterir. ITO ve cam alttabanlar üzerinde 0.25 M bakır sülfat konsatrasyonunda hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin kalınlık değerleri sırasıyla 0.29 μm ve 0.44 μm olarak hesaplandı. Aynı şekilde 0.5 M bakır sülfat konsatrasyonunda hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin kalınlık değerleri ise sırasıyla 0.67 μm ve 0.76 μm olarak hesaplandı (Altındemir, 2016).

3.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), malzeme yüzeyindeki atomların, yüzey üzerinde hareket eden nanometre boyutundaki bir iğneye uyguladığı kuvvetleri algılayarak yüzeyin üç boyutlu görüntüsünü elde etmeye olanak tanıyan bir sistemdir. Bu cihaz sayesinde hem sıvı hem de katı yüzeylerin pürüzlülüğü belirlenebilmekte; ayrıca yüzey topoğrafisi ve moleküller arası etkileşimler angström düzeyinden 100 mikrona kadar iki veya üç boyutlu olarak ölçülebilmektedir. AFM ile aynı zamanda yüzeyin manyetik haritası da çıkarılabilmektedir. AFM'nin en belirgin avantajı, geleneksel elektron mikroskoplarında gerekli olan özel örnek hazırlığı, vakum ortamı gibi koşullara ihtiyaç duymadan, incelenen yüzeyin moleküler ve atomik düzeyde üç boyutlu görüntüsünü sunabilmesidir. Bu yönüyle AFM, görüntüleme teknikleri arasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olup, özellikle hızla gelişen nanoteknoloji alanında vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir.



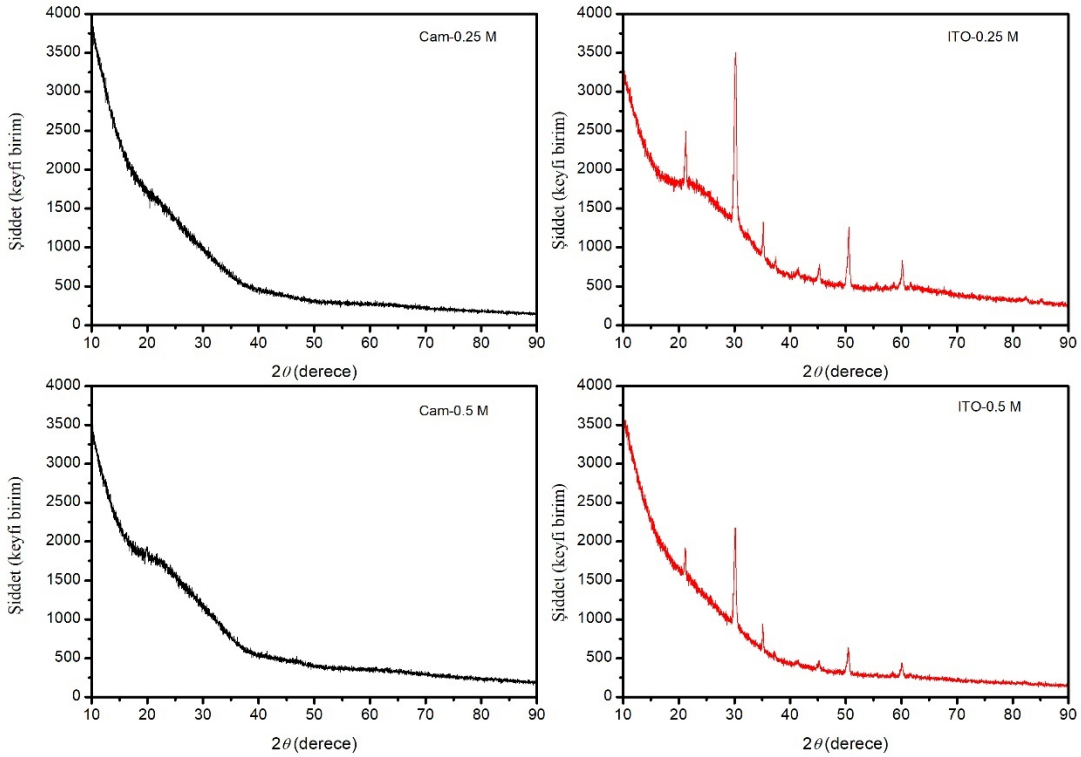
Şekil 3. 8. Park Systems Park NX10 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Elektronik, telekomünikasyon, fizik, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay-havacılık ve enerji gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve vakum ortamında çalışabilme özelliği sayesinde, DNA ve protein gibi biyolojik yapıların görüntülenmesinde de etkin bir şekilde kullanılmakta; hatta bazı kimyasal süreçlerin oluşum anı dahi gözlemlenebilmektedir. AFM'nin çalışma prensibi, son derece hassas bir iğnenin (tip) yüzeyi tarayarak atomlar arası kuvvetleri nano Newton düzeyinde ölçmesine dayanır. Yüzey özelliklerinin yüksek doğrulukla belirlenebilmesi için, iğnenin uzaysal konumu piezoelektrik aktüatörler aracılığıyla hassas biçimde kontrol edilir. Bu hareketler bilgisayar ortamına aktarılarak yazılım yardımıyla analiz edilir; böylece hem yüzey görüntüsü elde edilir hem de iğne ile numune arasındaki etkileşimler nicel olarak değerlendirilir (Özkan, 2010).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

İnce film teknolojisinin hızla geliştiği günümüzde, X-ışını kırınımı (XRD), ince filmlerin yapısal karakterizasyonunda en yaygın kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Bu teknik, kristal yapı tayini, faz kompozisyon analizi, kristal örgü parametrelerinin hassas tayini, tercihli kristalografik yönelim (texture) analizi ve ortalama tane boyutunun Scherrer denklemi ile belirlenmesini sağlar.



Şekil 4. 1. 60 ^{o}C'de 0.25 M ve 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonlarında a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD desenleri.

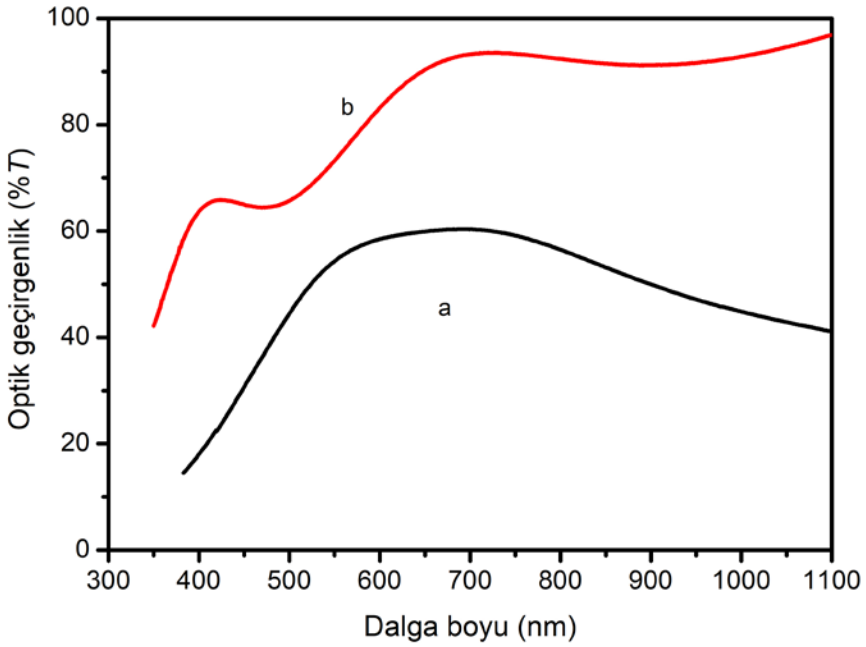
Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak 60 °C sabit sıcaklıkta sentezlenen bakır sülfür ince filmlerinin XRD analizleri, filmlerin yapısal özelliklerine dair önemli bilgiler sağlamaktadır. İki farklı alttaban türü (cam ve ITO) ve iki farklı öncü bakır sülfat çözelti konsantrasyonu (0.25 M ve 0.5 M) kullanılarak elde edilen dört farklı numunenin XRD spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, tüm örneklerde ortak bir yapısal özellik olan amorf veya zayıf kristalize yapı karakteristiği gözlemlenmektedir. Kırmızı renkle belirtilen XRD desenlerindeki piklerin ITO alttabanlardan ($In_{1.875}O_3Sn_{0.125}$) kaynaklandığı belirlenmiştir. XRD grafiklerinde keskin ve yüksek şiddetli kristal piklerin belirgin bir şekilde görülmemesi, üretilen ince filmlerin

düşük kristalleşme derecesine sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum, geniş ve düşük şiddetli pik formasyonları ile karakterize edilmekte olup, film yapısının ağırlıklı olarak amorf fazda bulunduğunu veya nanokristal boyutlarda kristalitlerin varlığını işaret etmektedir. Düşük sıcaklık ve TEA'in etkisi ile gerçekleştirilen sentez işlemlerinin, çekirdeklenme ve büyüme kinetiğinin yavaş olmasına neden olarak amorf veya zayıf kristalize yapıların oluşumuna yol açtığı görüldü. Öncü bakır sülfat çözelti konsantrasyonunun kristal yapı üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, 0.25 M ve 0.5 M konsantrasyonları arasında XRD desenleri açısından önemli bir fark tespit edilmemiştir. Konsantrasyon artışının, çekirdeklenme hızını ve film büyüme kinetiğini etkilemesi beklense de elde edilen XRD sonuçları her iki konsantrasyonun da benzer amorf yapılar ürettiğini göstermektedir. Yüksek konsantrasyonda daha kalın film oluşumu beklentisi olsa da bu kalınlık artışı kristal kalitesini iyileştirmeye yeterli olmamış, her iki konsantrasyonda da benzer yapısal özellikler sergilenmiştir. Sonuç olarak, XRD analizleri 60 °C'de KDY yöntemiyle depolanan bakır sülfür ince filmlerinin düşük kristalleşme derecesine sahip olduğunu ve yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi için ek işlemlerin gerekli olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu

İnce filmlerin optik karakterizasyonu, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında kritik bir öneme sahiptir. Optik geçirgenlik (%T), optik soğurma (A), yansıma (%R), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), bant aralığı (E_g), reel dielektrik katsayısı (ε_1) ve imajiner dielektrik katsayısı (ε_2) gibi optik parametrelerin belirlenmesi, ince filmlerin fiziksel özelliklerini anlamak için temel bilgiler sağlar.

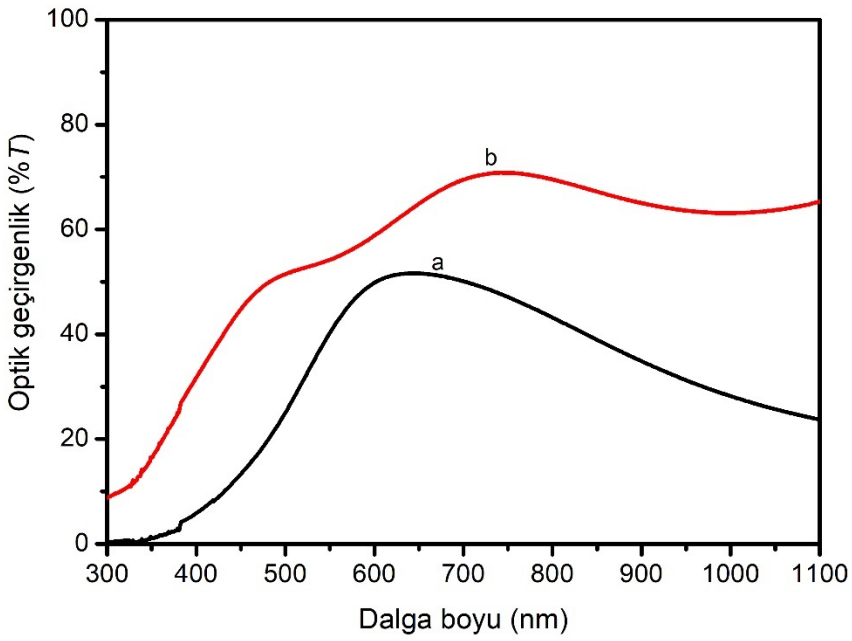
Bu çalışmada, bakır sülfür ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY) kullanılarak 60 °C sabit sıcaklıkta sentezlenmiştir. Sentez parametreleri olarak iki farklı alttaban türü (cam ve ITO) ve iki farklı öncü bakır sülfat çözelti konsantrasyonu (0.25 M ve 0.5 M) seçilmiştir.



Şekil 4. 2. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı grafiği.

0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam ve ITO alttaban üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlere ait optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu optik geçirgenlik grafiği, 400–1100 nm dalga boyu aralığında cam ve ITO alttabanlar üzerindeki bakır sülfür ince filmlerinin farklı optik davranışlar sergilediğini göstermektedir. Cam alttaban üzerinde hazırlanan bakır sülfür filmi (siyah eğri), tüm spektral bölgede düşük geçirgenlik değerleri göstermektedir. Bakır sülfür film, 400 nm dalga boyu değerinde %18.1 geçirgenliğe sahipken yaklaşık 500 nm civarında belirgin bir soğurma kenarı sergilemekte ve bu dalga boyundan sonra geçirgenlik kademeli olarak artarak 550 nm'de %54.3 olarak bulunmuştur. Geçirgenlik, 690 nm'de maksimum %60.3 değerine ulaşmakta ve kızılötesi bölgede 800–1100 nm'de %56.5-%41.1 değerlerine düşmektedir. ITO alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür filmi (kırmızı eğri) ise tamamen farklı bir optik davranış sergilemektedir. Bu filmin, 350 nm'deki optik geçirgenliği %42.3 iken 550 nm'de %73.1 değerine ulaşmıştır. 800–1100 nm dalga boylarında (yakın kızıl ötesi bölgesi) %92–97 gibi oldukça yüksek geçirgenlik değerlerine ulaşmaktadır. Bu yüksek geçirgenlik değerleri, ITO üzerindeki bakır sülfür filminin cam üzerindekine kıyasla çok daha ince olduğuna işaret etmektedir. ITO'nun iletken özelliği ve düzgün yüzey morfolojisi, daha kaliteli film büyümesine olanak sağlamış görünmektedir. Her iki alttaban üzerindeki filmler de yarıiletken davranış sergilerken, optik özellikleri belirgin şekilde farklıdır. Uygulama potansiyeli açısından değerlendirildiğinde, ITO üzerinde hazırlanan filmin görünür-yakın kızılötesi bölgedeki şeffaflığı sayesinde güneş hücrelerinde pencere katmanı olarak kullanılması için ideal özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Öte yandan, cam üzerindeki kalın bakır sülfür filmi, güçlü soğurma özelliği

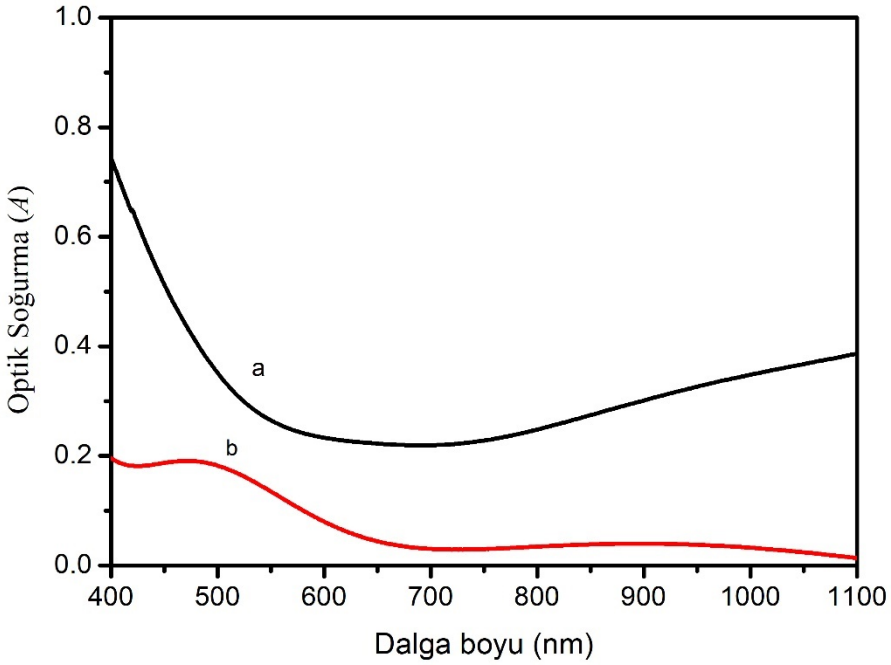
nedeniyle güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak uygun olabilir. Sonuç olarak, 60 °C sıcaklıkta 0.25 M bakır sülfat çözeltisinden hazırlanan bakır sülfür ince filmlerinin optik özellikleri, kullanılan alttaban materyaline kritik derecede bağlıdır. ITO altlık üzerinde elde edilen filmler, görünür bölgede ve özellikle yakın kızılötesi bölgede yüksek optik geçirgenlik sergilerken, cam altlık üzerindeki filmler aynı spektral bölgelerde belirgin şekilde düşük geçirgenlik değerleri göstermektedir. Bu sonuçlar, ITO altlığın iletken yapısı ve uyumlu düzgün yüzey morfolojisinin, daha ince ve homojen bakır sülfür film büyümesini teşvik ettiğini ortaya koymaktadır. Cam altlık üzerinde ise muhtemelen daha kalın film oluşumu ve artan yüzey pürüzlülüğü nedeniyle optik kayıplar artmaktadır.



Şekil 4. 3. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı grafiği.

60 ^{o}C'de bakır sülfür ince filmleri hazırlandı. 0.5 M bakır sülfat konsatrasyonunda cam ve ITO alttaban üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlere ait optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi Şekil 4.3'te görülmektedir. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda farklı alttabanlar üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları, ilk grafikten belirgin şekilde farklı karakteristikler sergilemektedir. Bu grafik, konsantrasyon ve büyütme koşullarının film özelliklerini nasıl önemli ölçüde değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Cam alttaban üzerinde hazırlanan bakır sülfür filmi (siyah eğri), 400–1100 nm dalga boyu aralığında karakteristik bir bant şeklinde davranış göstermektedir. Film, yaklaşık 300 nm'den başlayarak geçirgenliği hızla artırmakta ve görünür bölge ortasında (550 nm) %40.2 değerini almıştır. 643

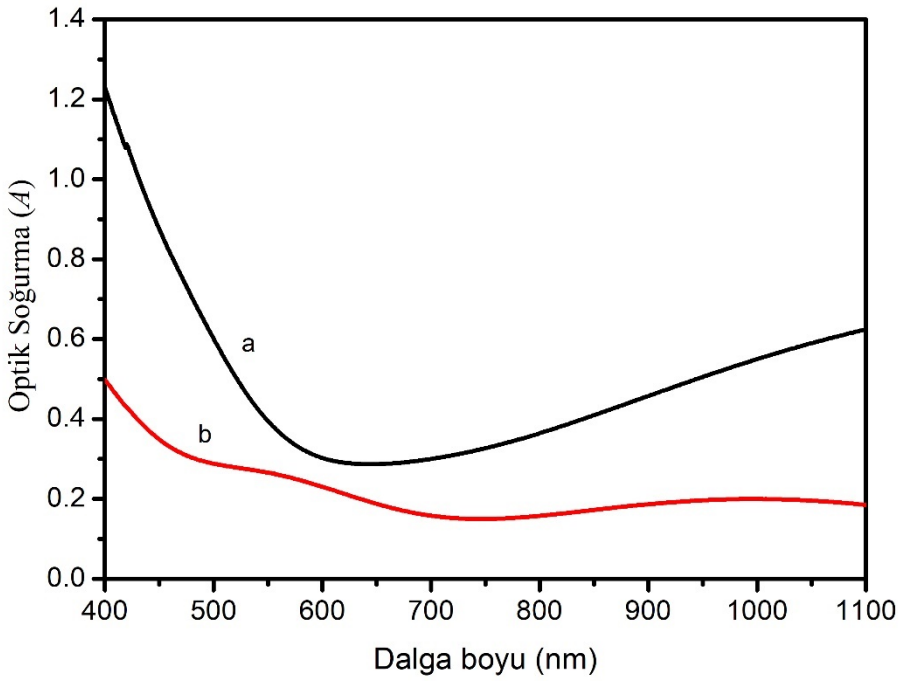
nm'de maksimum %51.8 geçirgenlik değerine ulaşmaktadır. Bu maksimum noktadan sonra ise geçirgenlik kademeli olarak azalmakta ve 800 nm'de %43.3 ve 1100 nm'de %23.7 seviyesine gerilemektedir. Görünür bölgede maksimuma ulaşan ve sonra azalan bu geçirgenlik profili, filmin kalınlığının arttığına işaret etmektedir. ITO alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür filmi (kırmızı eğri) ise daha yüksek geçirgenlik değerleri sergilemektedir. Film, 300 nm'de (%8.6) başlayarak geçirgenliği hızla artırmakta ve 550 nm %54 değerini almakta ve 745 nm'de maksimum %70.9 geçirgenlik değerine ulaşmaktadır. Yakın kızılötesi bölgesinde 800–1100 nm dalga boylarında sırası ile %69.5 ve %65.2 değerlerini almaktadır. İlk grafikteki ITO üzerinde hazırlanan (0.25 M) bakır sülfüre kıyasla bu grafikte geçirgenlik değerleri daha düşüktür, bu da 0.5 M konsantrasyonun daha kalın bir film üretimine yol açtığını göstermektedir. Ancak yine de cam alttabana göre belirgin şekilde daha yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. ITO'nun iletken özelliği ve uygun yüzey enerjisi, daha kontrollü ve homojen film büyümesine olanak sağlamıştır. İki alttaban arasındaki fark, bu konsantrasyon koşullarında da oldukça belirgindir ancak ilk grafiğe göre göreli fark azalmıştır. Cam alttaban üzerinde %50 maksimum geçirgenlik elde edilirken, ITO üzerinde %75–80'e ulaşılması, ITO'nun hala üstün bir alttaban olduğunu göstermektedir. Ancak ilk grafikte ITO üzerinde yaklaşık olarak %90'a varan geçirgenlik değerleri elde edilmişken, bu grafikte yaklaşık olarak %70 ile sınırlı kalması, konsantrasyon artışının film kalınlığını önemli ölçüde artırdığını kanıtlamaktadır. Bu durum, KYD tekniğinde konsantrasyon ile film kalınlığı arasındaki doğrudan ilişkiyi doğrulamaktadır. Uygulama açısından bakıldığında, bu koşullarda üretilen filmler ilk grafikteki filmlere göre daha kalın olmakla birlikte, hala makul geçirgenlik değerleri sunmaktadır. ITO/bakır sülfür birleşimi, %65–70 geçirgenlikle hala güneş hücresi uygulamaları için potansiyel taşımaktadır. Cam üzerindeki film ise %50 maksimum geçirgenlikle birlikte güçlü soğurma özelliği nedeniyle soğurucu katman veya fotodedektör uygulamaları için uygun olabilir. Sonuç olarak, bu grafik konsantrasyon parametresinin ince film özelliklerini nasıl kritik şekilde etkilediğini göstermektedir. 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonu, her iki alttaban üzerinde de daha kalın filmler üretmiş ve bu da geçirgenlik değerlerinde belirgin azalmaya yol açmıştır. Ancak alttaban etkisi bu koşullarda da belirgin şekilde devam etmekte, ITO cam alttabana göre sürekli olarak daha yüksek geçirgenlik sağlamaktadır. İlk grafik ile bu grafiğin karşılaştırılması, uygun film özellikleri için konsantrasyon ve alttaban seçiminin birlikte optimize edilmesi gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır. Yüksek geçirgenlik hedeflendiğinde daha düşük konsantrasyonlar tercih edilmeli, kalın ve soğurucu filmler istendiğinde ise daha yüksek konsantrasyonlar kullanılmalıdır.



Şekil 4. 4. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik soğurmanın dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.4, 60 °C sıcaklıkta 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda farklı alttabanlar (cam ve ITO) üzerinde sentezlenen bakır sülfür ince filmlerinin optik soğurma özelliklerini göstermektedir. Şekilden elde edilen verilere göre, her iki alttaban türünde de 400–1100 nm dalga boyu aralığında belirgin soğurma davranışları gözlenmektedir. Siyah eğri ile temsil edilen cam alttaban üzerindeki bakır sülfür ince filminin optik soğurması, kısa dalga boylarında (400 nm) yaklaşık 0.74 değerine ulaşarak maksimum seviyededir. Bu bölgede güçlü soğurma, yarıiletken malzemelerde bant kenarı geçişleri ile ilişkilendirilebilir. Dalga boyu arttıkça soğurma değeri keskin bir şekilde azalmakta ve yaklaşık 550 nm civarında 0.26 değerine düşmektedir. Daha uzun dalga boylarında 600–750 nm arasında soğurma nispeten sabit kalmakta ve 750 nm'den sonra hafif bir artış eğilimi göstererek 1100 nm'de 0.38 değerine yükselmektedir. Kırmızı eğri ile gösterilen ITO alttaban üzerindeki bakır sülfür ince filmde ise daha düşük soğurma değerleri sergilemektedir. Kısa dalga boylarında 400 nm'de soğurma yaklaşık 0.19 civarındadır. 550 nm'de ise 0.13 değerini almıştır. Dalga boyunun artışı ile düzenli bir şekilde azalmakta ve 1100 nm'de soğurma neredeyse sıfıra yaklaşmaktadır. Bu, ITO üzerinde oluşan bakır sülfür ince filmin kalınlığının daha az olmasıyla açıklanabilir. Her iki bakır sülfür örneğinde Ultraviyole-görünür bölgede (UV-vis) belirgin soğurma göstermekle birlikte, cam alttaban üzerindeki film daha yüksek soğurma değerleri göstermiştir. Soğurma spektrumlarındaki bu farklılıklar, alttaban-film etkileşiminin, film büyüme mekanizmasının ve

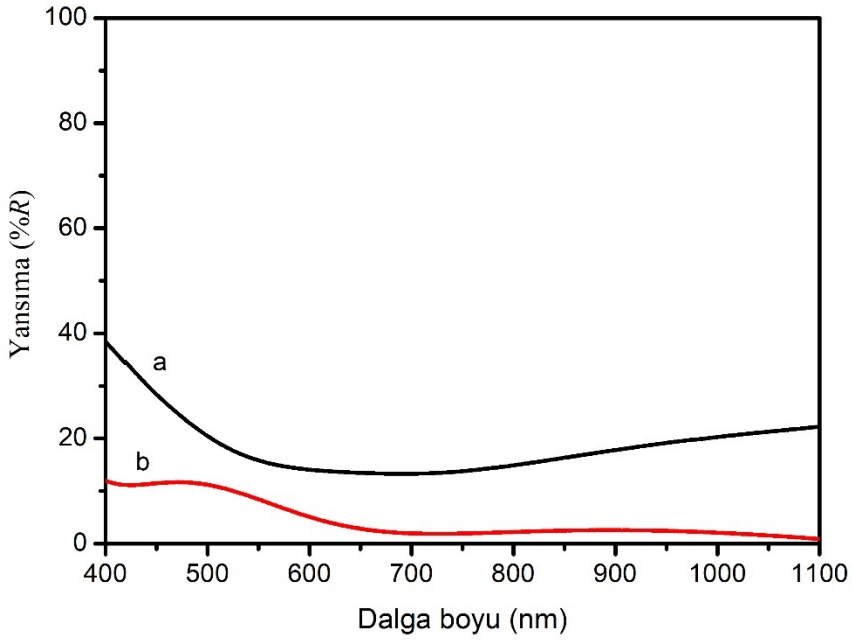
sonuç olarak elde edilen filmin optik özelliklerinin alttaban seçimine bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4. 5. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik soğurmanın dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.5, 60 °C sıcaklıkta 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam ve ITO alttabanları üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmlerinin 400–1100 nm dalga boyu aralığındaki optik soğurma karakteristiklerini göstermektedir. Siyah eğri ile gösterilen cam alttaban üzerindeki bakır sülfür ince filmi, görünür bölgenin başlangıcında (400 nm) yaklaşık 1.22 soğurma değerinde maksimum soğurma göstermektedir. 550 nm'deki soğurma değeri ise 0.38'dir. Dalga boyu arttıkça soğurma değeri hızla azalmakta ve yaklaşık 600–700 nm aralığında 0.28 gibi minimum bir değere ulaşmaktadır. 700 nm'nin ötesinde soğurma tekrar artış eğilimine girmekte ve yakın kızılötesi bölgede (1100 nm) yaklaşık 0.62 soğurma seviyesine yükselmektedir. Kırmızı eğri ile temsil edilen ITO alttaban üzerindeki bakır sülfür ince film, 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonundaki ITO alttaban üzerinde hazırlanan bakır sülfüre benzer şekilde düşük soğurma profili sergilemektedir. Kısa dalga boylarında (400 nm) soğurma yaklaşık 0.49 değerindedir. 550 nm'deki değeri ise 0.26'dır. Dalga boyu arttıkça monoton bir azalma göstermekte ve 750 nm'de minimum değere (0.15) ulaştıktan sonra, spektrumun geri kalan kısmında neredeyse sabit kalmaktadır. Bu düşük ve düz soğurma görüntüsü, ITO'nun yüksek optik geçirgenliği ve muhtemelen daha ince film kalınlığı ile açıklanabilir. 0.25 M konsantrasyonla karşılaştırıldığında, 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda hazırlanan cam alttaban üzerindeki ince filmin kısa dalga boylarındaki soğurma değeri daha

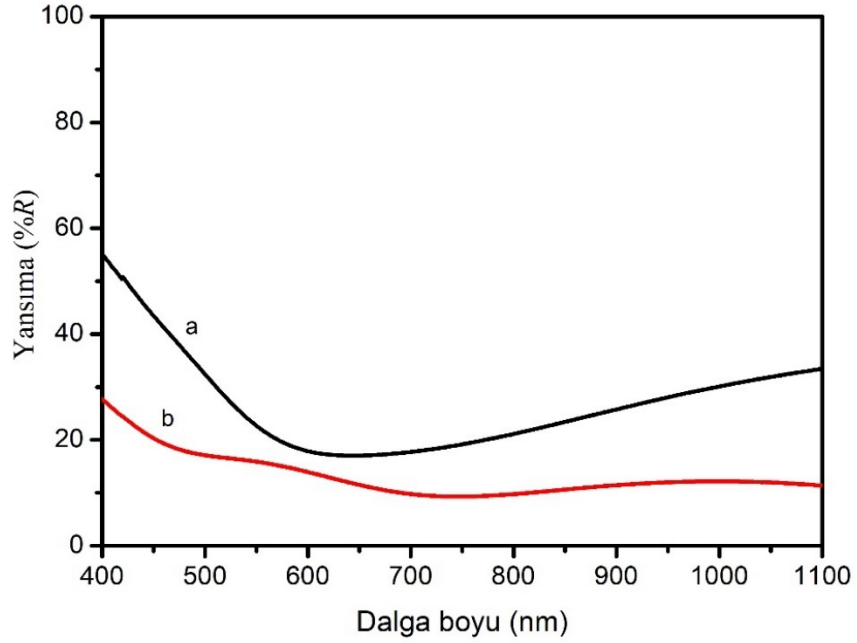
yüksektir (1.22 A'ya karşı 0.74 A). Bu artış, daha yüksek öncü konsantrasyonunun daha kalın film oluşumuna veya daha yoğun kristal yapıya yol açtığını göstermektedir. Bununla birlikte, en ilginç fark, 0.5 M konsantrasyonda cam alttaban üzerindeki filmin yakın kızılötesi bölgede belirgin soğurma artışı göstermesidir. Her iki alttaban türü arasındaki soğurma farkı, 0.5 M konsantrasyonda da belirgindir ve alttaban-film etkileşiminin optik özellikleri üzerindeki kritik etkisini vurgulamaktadır.



Şekil 4. 6. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin yansımanın dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.6'da bakır sülfür ince filmin optik yansıma değerlerini dalga boyuna bağlı olarak göstermektedir. Şekil incelendiğinde, cam (siyah eğri) ve ITO kaplı (kırmızı eğri) alttabanlar üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmlerinin belirgin şekilde farklı optik yansıma davranışları sergilediği göstermektedir. Cam alttaban üzerindeki film, görünür bölgenin başlangıcında %38.20 gibi bir yansıma değeri göstermekte ve bu değer dalga boyunun artmasıyla birlikte bir düşüş göstermektedir. 550 nm civarında yansıma %15.94'lere kadar gerilemekte, ardından daha yavaş bir azalma eğilimi ile yaklaşık 800 nm'de %15.15 seviyelerinde sabit bir plato bölgesine ulaşmakta ve hafif bir artış ile 1100 nm'de %22.41 değerine yükselmektedir. ITO alttaban üzerindeki film ise tüm spektral bölgede belirgin şekilde düşük yansıma değerleri sergilemektedir. Görünür bölgenin başında %11.96 civarında olan yansıma, dalga boyu arttıkça monoton bir şekilde azalmakta ve 550 nm'de %8.50 olmaktadır. Yakın kızılötesi bölgeye yaklaşıldığında 800–1100 nm'de 2.01–0.90 değerlerine düşmektedir. Bu çarpıcı farkın; ITO'nun yüksek elektriksel iletkenliği ve düşük yüzey pürüzlülüğünün, film-alttaban ara yüzeyindeki optik özellikleri önemli ölçüde etkilemesinden ve

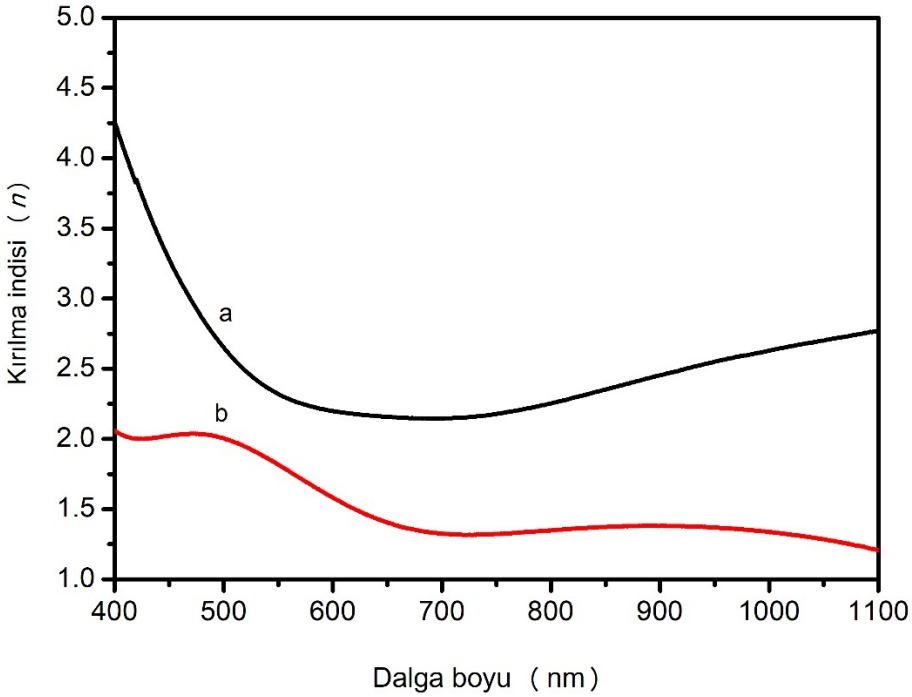
daha düşük yansımaya yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Cam alttaban üzerindeki filmin UV-görünür bölgedeki yansıma düşüşü, bakır sülfür ince filmin bant kenarı geçişi ile ilişkilendirilebilir. Bu davranış, malzemenin optik bant aralığına karşılık gelen dalga boyu bölgesinde soğurmanın arttığını ve yansımanın azaldığını göstermektedir.



Şekil 4. 7. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin yansımanın dalga boyuna bağlı grafiği.

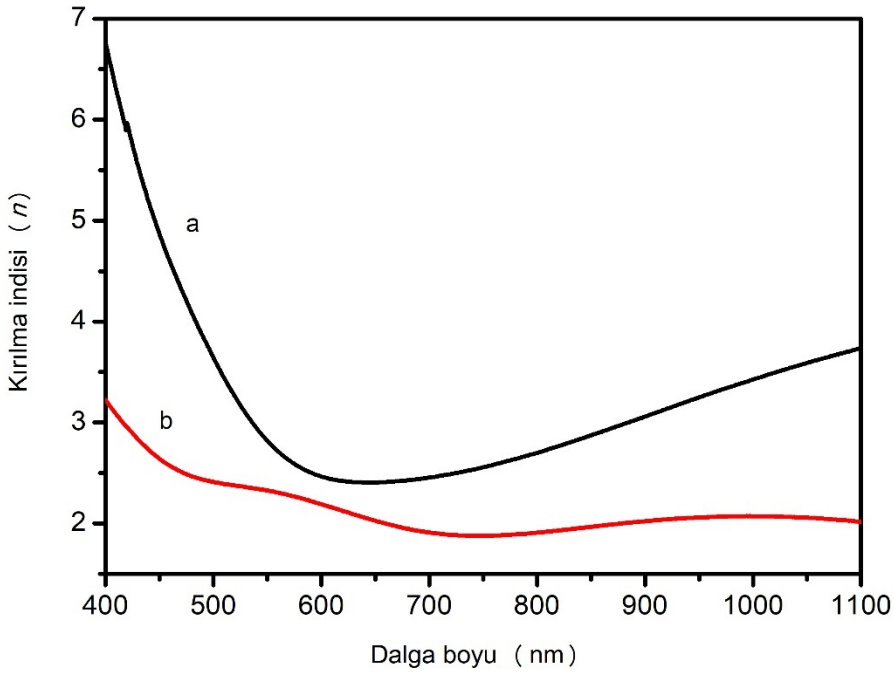
Şekil 4.7, 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin yansıma değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiğini göstermektedir. Grafikte cam (siyah eğri) ve ITO kaplı (kırmızı eğri) alttabanlar üzerinde oluşturulan bakır sülfür ince filmlerinin yansıma spektrumları belirgin farklılıklar göstermektedir. Cam alttaban üzerindeki film, görünür bölgenin başlangıcında yaklaşık %50'lik yüksek bir yansıma değeri sergilerken, bu değer dalga boyu arttıkça hızla azalmakta ve 600 nm civarında minimum değerine (%15–18) ulaşmaktadır. Daha uzun dalga boylarında ise yansıma tekrar kademeli bir artış göstererek 1100 nm'de yaklaşık %35 seviyesine yükselmektedir. ITO kaplı alttaban üzerinde hazırlanan filmin yansıma davranışı ise belirgin şekilde farklıdır. Tüm spektral bölgede nispeten düşük ve düz bir görüntü sergileyen bu film, 400 nm'de yaklaşık %25 yansıma ile başlamakta, 500–800 nm aralığında %10–12 seviyelerine düşmekte ve spektrumun geri kalanında bu düşük değerleri korumaktadır. ITO'nun iletken oksit yapısı ve cam alttabana kıyasla farklı kırılma indisi, ara yüzey özelliklerini değiştirerek bu homojen ve düşük yansıma profilinin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Bu bulgular, fotovoltaik uygulamalar için kritik öneme sahiptir. ITO alttaban üzerindeki düşük yansıma değerleri, güneş pili yapılarında ışık hapsetme ve absorbsiyon verimliliği açısından

avantajlıdır. Düşük yansıma, daha fazla fotonun aktif tabakaya nüfuz etmesi anlamına gelir ve bu da potansiyel olarak daha yüksek fotovoltaik performansa yol açabilir. Alttaban seçiminin optik özellikleri bu denli belirgin şekilde etkilemesi, bakır sülfür tabanlı optoelektronik cihaz tasarımında alttabanın önemini vurgulamaktadır.



Şekil 4. 8. 60 °C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

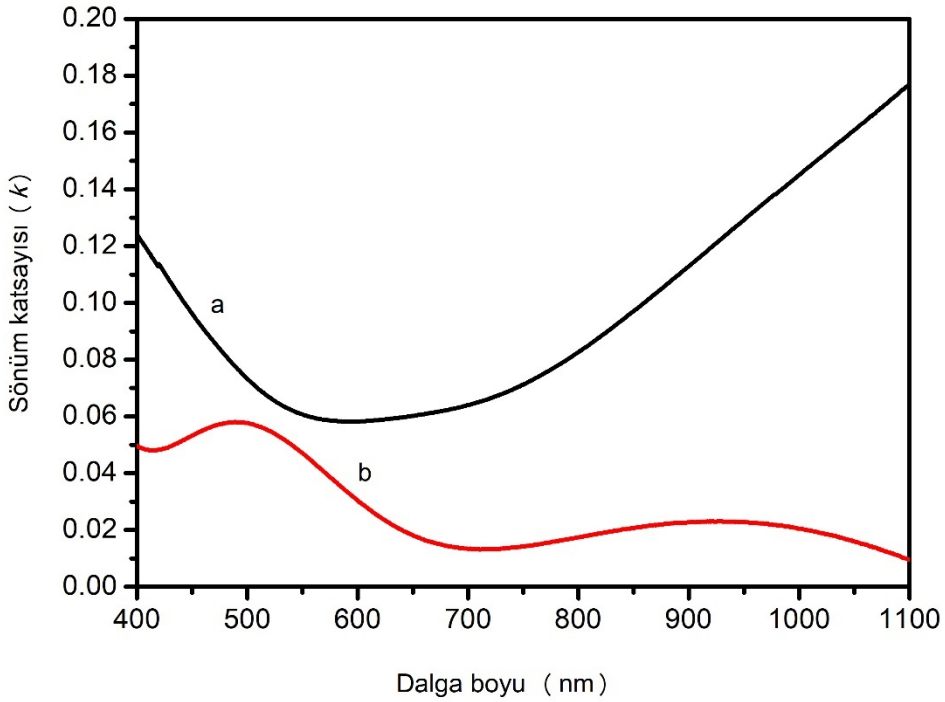
Şekil 4.8'de, 60 °C'de 0.25 M bakır sülfat çözeltisinden hazırlanan bakır sülfür ince filmlerinin kırılma indisinin (n) dalga boyuna bağlı değişimi iki farklı alttaban için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Siyah eğri cam alttaş, kırmızı eğri ise ITO (indiyum kalay oksit) alttaban üzerinde büyütülen ince filmlere aittir. Her iki eğri de kırılma indisi düşük dalga boylarında (yüksek enerjilerde) daha yüksek değerler gösterirken, dalga boyu arttıkça azalmakta ve belirli bir bölgede minimum değerine ulaştıktan sonra tekrar hafif bir artış eğilimi göstermektedir. Cam alttaban üzerindeki bakır sülfür film, 400 nm'de yaklaşık 4.26 kırılma indisi değeriyle başlarken, bu değer hızla düşerek 550 nm'de 2.31 seviyesine ulaşmakta ve 692 nm'de minimum 2.14 değerini almaktadır. Daha uzun dalga boylarında (800–1100 nm) tekrar yükselerek 2.25–2.77 değerlerine çıkmaktadır. ITO alttaban üzerindeki film ise tüm spektral bölgede daha düşük kırılma indisi değerleri sergilemekte olup, 400 nm'de 2.04'den başlayıp 471 nm'de maksimum değerine (2.052) ulaştıktan sonra azalarak 800–1100 nm arasında 1.34–1.21 aralığında nispeten sabit bir seyir izlemektedir. Bu belirgin fark, film kalınlığından ve alttaban türünün film morfolojisi, gözeneklilik ve yoğunluğu üzerindeki etkisinden kaynaklanabilir.



Şekil 4. 9. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

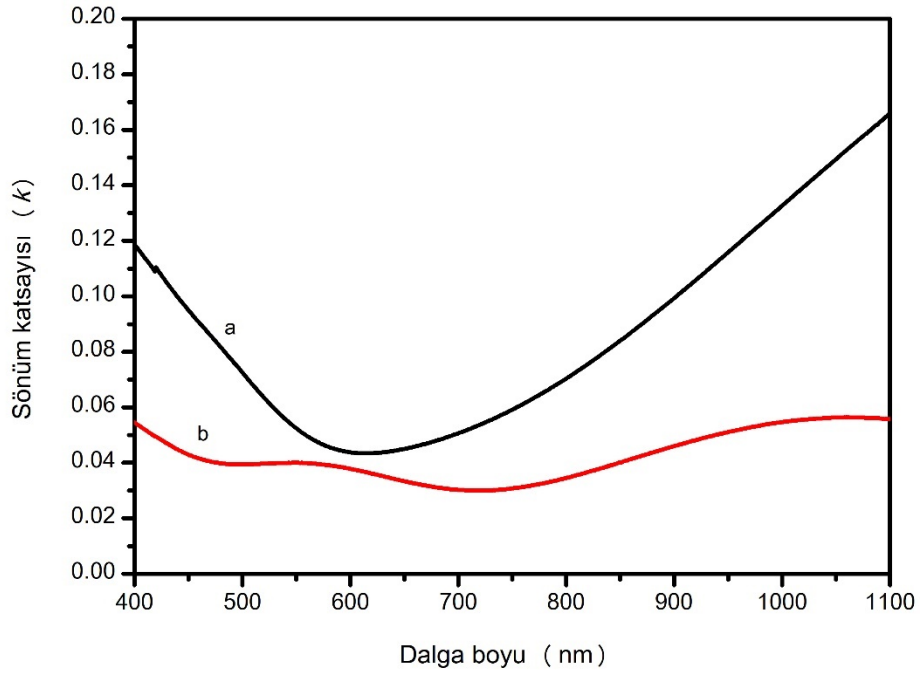
Şekil 4.9'da 60 °C'de 0.5 M bakır sülfat çözeltisinden hazırlanan bakır sülfür ince filmlerinin kırılma indisinin dalga boyuna bağlı değişimi iki farklı alttaban üzerinde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Siyah eğri cam alttaban, kırmızı eğri ise ITO alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmlere aittir. Cam alttaban üzerindeki film, 400 nm'de yaklaşık 6.75 gibi oldukça yüksek bir kırılma indisi değeri göstermekte olup, görünür bölge ortasında (550 nm) 2.80 değerini almıştır. Dalga boyu arttıkça hızla azalarak 646 nm'de minumum 2.40 değerine düşmektedir. Daha uzun dalga boylarında (>800 nm) tekrar artış eğilimi göstererek 2.70 değerinden 3.72 değerine yükselmektedir. ITO alttaban üzerindeki film ise tüm spektral aralıkta belirgin şekilde daha düşük ve daha kararlı kırılma indisi değerleri sergilemektedir; 400 nm'de 3.20'den başlayarak kademeli olarak azalmakta ve 550 nm'de 2.32 değerine ulaşmaktadır. 750 nm'de minumun değeri 1.87 dir. 800–1100 nm arasında ise 1.88–2.02 aralığında değerler almaktadır. Önceki 0.25 M konsantrasyonlu örneklerle karşılaştırıldığında, 0.5 M konsantrasyonda cam alttaban üzerindeki bakır sülfür filmin kırılma indisinin özellikle UV-görünür bölgede önemli ölçüde arttığı dikkati çekmekte olup, bu durum daha yüksek çözelti konsantrasyonunun film kalınlığını ve yoğunluğunu artırarak daha yoğun bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. ITO alttaban üzerindeki bakır sülfür ince filmde ise konsantrasyon artışının etkisi daha sınırlı kalmış, kırılma indisi değerleri görece düşük ve kararlı seyretmiştir; bu farklılık, ITO'nun farklı yüzey enerjisi ve çekirdeklenme

özelliklerinin film büyüme mekanizmasını etkileyerek alttaban türünün belirleyici rol oynadığını ortaya koymaktadır.



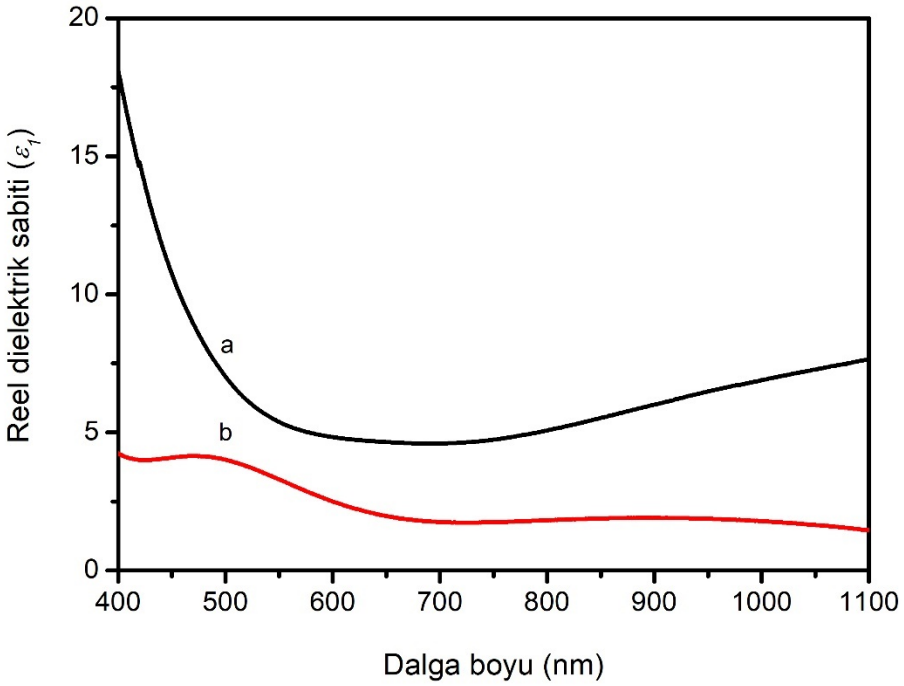
Şekil 4. 10. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.10'da 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam ve ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği verilmiştir. Her iki alttaban üzerinde oluşturulan bakır sülfür ince filmler, görünür bölgeden yakın kızılötesi bölgeye geçişte belirgin bir sönüm davranışı sergilemektedir. Cam alttaban üzerindeki bakır sülfür ince film (siyah eğri), 400–600 nm aralığında yaklaşık 0.12'den 0.06'ya düşen bir sönüm katsayısı göstermekte, ardından 600 nm'nin üzerinde katsayı yeniden artarak 1100 nm'de yaklaşık 0.18'e ulaşmaktadır. ITO alttaban üzerindeki bakır sülfür ince film (kırmızı eğri), tüm spektral aralıkta cam alttabana göre önemli ölçüde daha düşük sönüm katsayısı değerleri sergilemektedir. 400 nm'de 0.05 değerini almıştır. Görünür bölge ortasında (550 nm) değeri 0.04 dir. 500–716 nm arasında bir azlma göstererek 800–1100 nm'de 0.017 ve 0.009 değerlerini almıştır. Bu durum, ITO'nun iletken ve kristal yapısının film büyümesini etkileyerek daha düzenli, daha az kusurlu ve olasılıkla daha ince bir bakır sülfür tabakasının oluşmasına neden olduğunu düşündürmektedir. Kimyasal Depolama Yöntemiyle (KDY) 60 °C'de ve 0.25 M konsantrasyonda üretilen bakır sülfür filmlerin optik özellikleri, alttaban seçiminden güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Cam alttaban daha yüksek sönüm değerleri ile malzeme kalitesinde heterojenlik gösterirken, ITO alttaban daha homojen ve optik olarak şeffaf filmler üretmektedir.



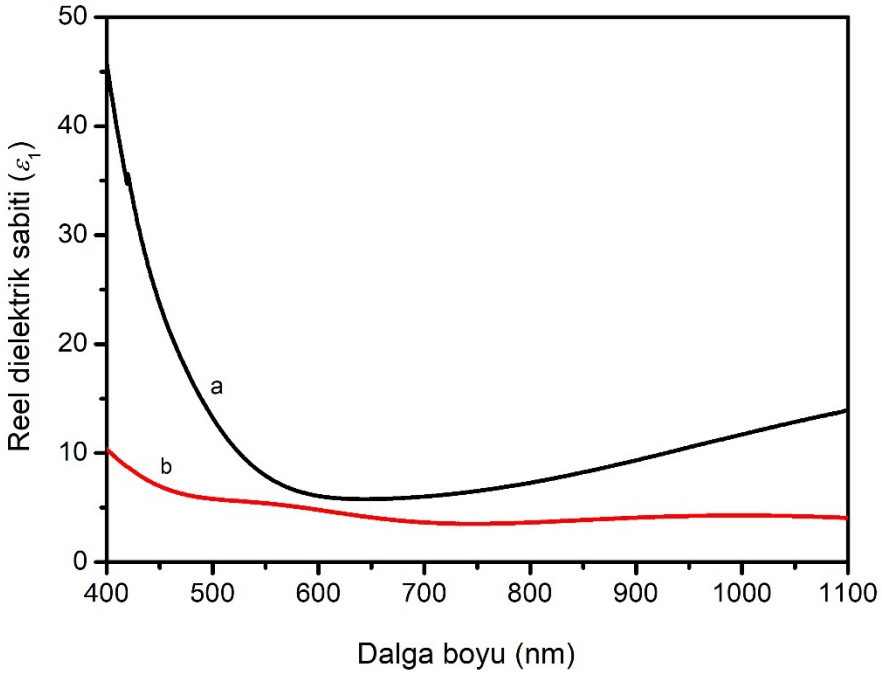
Şekil 4. 11. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.11'de 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam ve ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği görülmektedir. 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda hazırlanan bakır sülfür ince filmler, 0.25 M konsantrasyona kıyasla benzer spektral görüntü sergilemekle birlikte, bazı önemli farklılıklar göstermektedir. Cam alttaban üzerindeki film (siyah eğri), 400 nm'de yaklaşık 0.12 olan sönüm katsayısı değeri ile başlamakta, 550 nm'de 0.05 değerini alarak 616 nm'de minimum değere (0.04) ulaşmaktadır. Dalga boyu arttıkça monoton bir artış göstererek yakın kızılötesi için 800–1100 nm'de 0.07–0.16 seviyesine çıkmaktadır. Bu davranış, artan çözelti konsantrasyonunun film kalınlığını etkilediğini göstermektedir. ITO alttaban üzerindeki film (kırmızı eğri), tüm spektral aralıkta oldukça düşük ve neredeyse sabit sönüm katsayısı değerleri (0.04–0.05 arası) sergilemektedir. 0.25 M konsantrasyona göre, ITO üzerindeki filmin sönüm değerleri hafifçe artmış olup bu durum daha kalın veya daha yoğun bir film oluşumuna işaret etmektedir. Ancak, yüksek konsantrasyonda bile ITO alttabanın etkisi belirgin şekilde korunmakta ve cam alttabana göre daha düşük sönüm değerleri elde edilmektedir. Yüksek konsantrasyonda çökelme hızının artması, özellikle cam alttaban üzerinde çekirdeklenme ve kristal büyüme süreçlerini etkileyerek daha kalın filmlerin oluşumuna yol açmaktadır. ITO alttabanda ise, iletken yüzey düşük konsantrasyonda olduğu gibi elektron transferini kolaylaştırarak daha kontrollü bir büyüme sağlamakta ve optik kaliteyi korumaktadır.



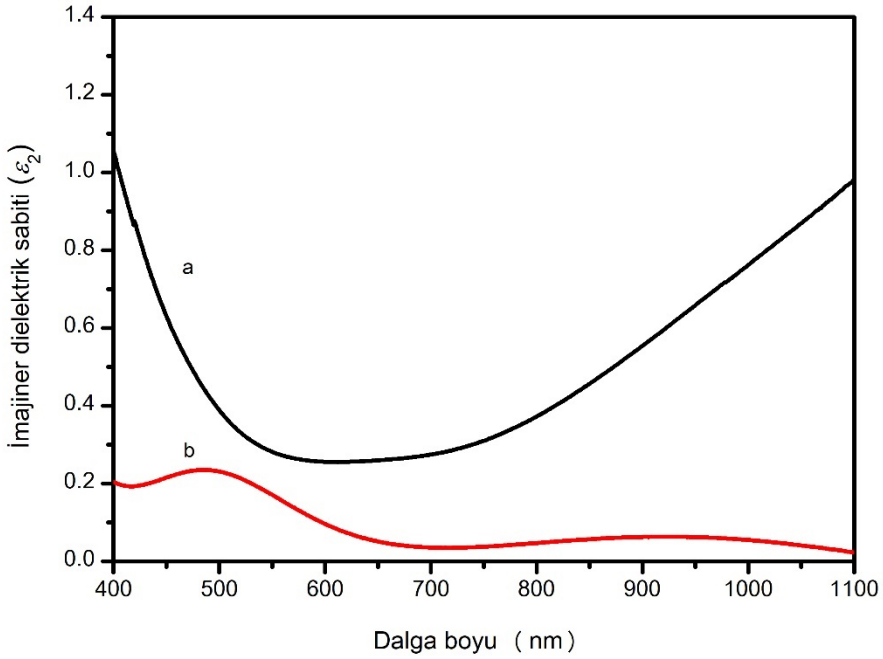
Şekil 4. 12. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.12, 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda hazırlanan bakır sülfür ince filmlerinin reel dielektrik sabiti (ε_1) değerlerinin dalga boyuna bağlılığını göstermektedir. Burada alttaban türüne bağlı olarak belirgin farklılıklar görülmektedir. Cam alttaban üzerindeki bakır sülfür ince filmi (siyah eğri), görünür bölgenin başlangıcında (400 nm) yaklaşık 17.85 gibi oldukça yüksek bir dielektrik sabiti değeri göstermekte ve dalga boyu arttıkça keskin bir şekilde azalmaktadır. Bu azalma 550 nm'de 5.36 değerini alarak 693 nm'de minimum 4.61 değerine ulaşmıştır. Yakın kızılötesi bölgede (800-1100 nm) bir artış eğilimi göstererek 5.08-7.64 aralığında değerler almaktadır. ITO kaplı alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmin dielektrik davranışı (kırmızı eğri) ise dikkat çekici şekilde farklıdır. Tüm spektral aralıkta düşük ve neredeyse sabit bir görüntü sergileyen bu film, 400 nm'de 4.23 değerinden başlayarak, 550 nm'de 3.31 değerini almış ve sonrasında 726 nm'de minumum değerine (1.76) ulaşmıştır. 800-1100 nm arasında yavaş bir azalma ile 1.82-1.44 seviyesine inmektedir. Cam alttaş üzerindeki yüksek reel dielektrik sabiti değerleri, özellikle kısa dalga boylarında, bant kenarına yakın enerji seviyelerinde yoğun optik geçişlerin varlığını yansıtmaktadır. ITO alttaban üzerindeki düşük değerler ise, filmin muhtemelen daha ince bir morfolojide büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 4. 13. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

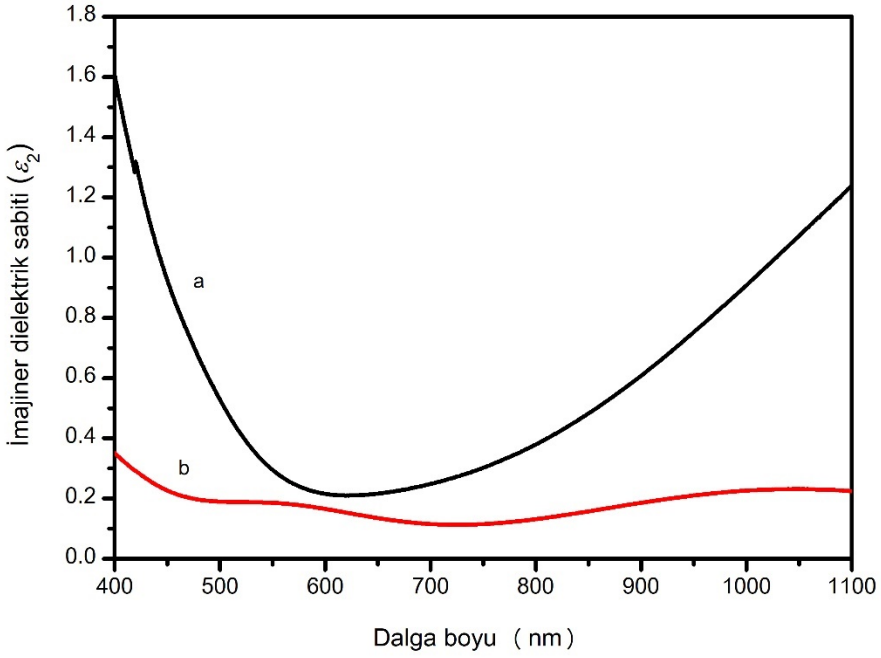
Şekil 4.13'te 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam ve ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği verilmiştir. Cam alttaban üzerindeki film (siyah eğri), görünür bölgenin (400 nm) başlangıcında 45.34 gibi oldukça yüksek bir dielektrik sabiti değeri sergilerken, bu değer dalga boyu arttıkça keskin bir azalma göstermektedir. 550 nm'de 7.81'e hızlı düşüş yaşayan dielektrik sabiti, 645 nm'de minimum seviyesine (5.83) ulaşmakta ve daha uzun dalga boylarında kademeli bir artışla 800 nm'de 7.25 ve 1100 nm'de 13.97 seviyesine yükselmektedir. Bu görüntü, 0.25 M konsantrasyonla karşılaştırıldığında, özellikle kısa dalga boylarında yaklaşık 2.5 kat daha yüksek dielektrik sabiti değerlerini göstermektedir. ITO kaplı alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmin dielektrik davranışı (kırmızı eğri) ise önceki konsantrasyona benzer şekilde düşük ve nispeten düz bir profil sergilemektedir. 400 nm'de 10.34 değerinden başlayan dielektrik sabiti, 550 nm'de 5.35 değerin almakta ve spektrumun geri kalanında 3.61-4.16 seviyesinde yaklaşık sabit kalmaktadır. Dikkat çekici olan, 0.5 M konsantrasyonda ITO alttaban üzerindeki dielektrik sabiti değerlerinin 0.25 M'a göre yaklaşık 2 kat artmış olmasıdır, ancak bu artış cam alttabandaki kadar belirgin değildir. Cam alttaban üzerindeki yüksek dielektrik sabiti değerleri, artan bakır sülfat konsantrasyonunun daha kalın film oluşumundan ve artan kristal tane boyutlarından kaynaklanıdığını düşündürmektedir.



Şekil 4. 14. 60 °C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

Şekil 4.14, 60 °C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda farklı alttabanlar üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmlerinin imajiner dielektrik sabiti (ε_2) değerlerin dalga boyuna (400–1100 nm) bağlı değişimini göstermektedir. Cam alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür filmi (siyah eğri), spektrumun tamamında ITO alttabana göre belirgin şekilde daha yüksek imajiner dielektrik sabiti değerleri sergilemektedir. Özellikle 400 nm'de, ε_2 değeri 1.04'e kadar yükselmekte ve ardından hızlı bir düşüş göstererek 550 nm 0.28 ve 612 nm'de minimum 0.25 değerine ulaşmaktadır. 400 nm'deki yüksek değerler, kısa dalga boylarında güçlü optik soğurmaya işaret etmektedir. 612 nm'den sonra imajiner dielektrik sabiti yeniden artış göstermekte ve yakın kızılötesi bölgeye doğru 800-1100 nm'de sırasıyla 0.37–0.97 değerlerine yükselmektedir. ITO alttaban üzerindeki bakır sülfür filmi (kırmızı eğri) ise tüm spektral aralıkta oldukça düşük ve neredeyse sabit imajiner dielektrik sabiti değerleri göstermektedir. 400 nm'de 0.20 ve 550 nm'de 0.17 değerini almıştır. Bu durum, ITO üzerinde büyüyen filmin daha düşük optik kayıplara sahip olduğunu ve daha şeffaf bir yapıya sahip olabileceğini göstermektedir. Spektrumun tamamında görülen bu düşük ve kararlı değerler, ITO alttabanının film morfolojisi üzerinde olumlu bir etki yarattığını düşündürmektedir. İmajiner dielektrik sabiti (ε_2), bir malzemedeki enerji kayıplarının ve soğurmanın bir ölçüsüdür. Cam alttaban üzerindeki yüksek ε_2 değerleri, bu filmin güçlü optik soğurma özelliğine sahip olduğunu ve fotovoltaik veya fotodedektör uygulamaları için daha uygun olabileceğini göstermektedir. Öte yandan, ITO üzerindeki düşük değerler, bu filmin şeffaf iletken

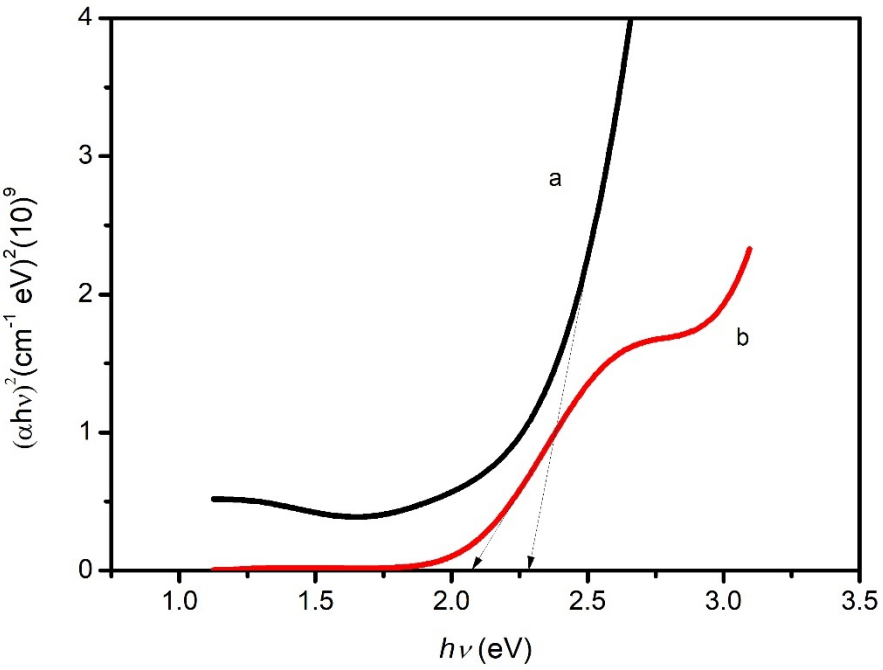
elektrot veya pencere katmanı gibi düşük soğurmanın istendiği uygulamalar için tercih edilebileceğini işaret etmektedir. Alttaban malzemesinin, ince film büyümesi ve dolayısıyla optik özellikleri üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4. 15. 60 °C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin imajiner dielektrik sabiti değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği.

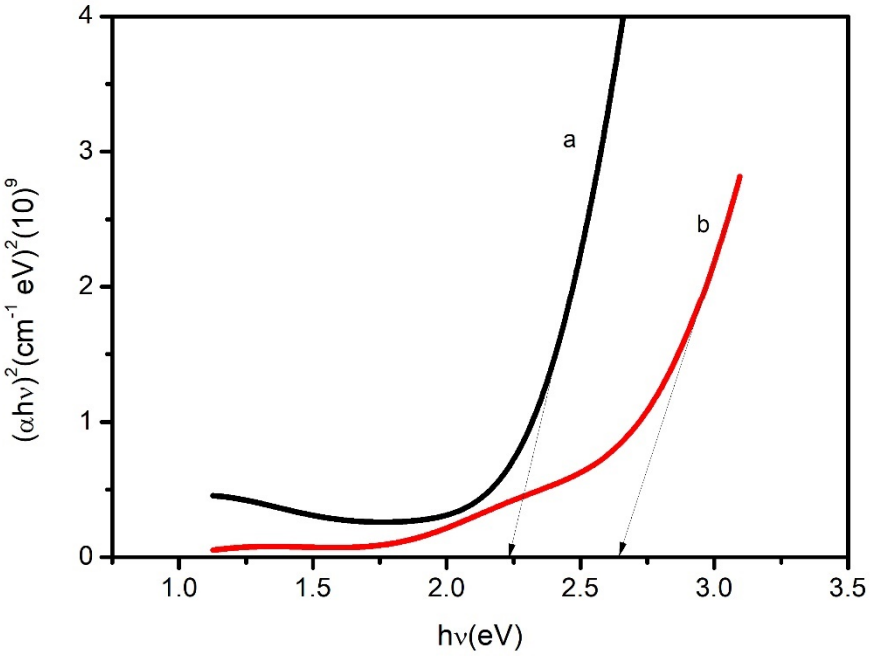
Şekil 4.15 60 °C'de bakır sülfat konsantrasyonunun 0.5 M'a artırılması durumunda, cam ve ITO alttabanları üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filmlerinin imajiner dielektrik sabiti (ε_2) değerlerinin spektral davranışını göstermektedir. Konsantrasyonun iki katına çıkarılmasıyla birlikte, cam alttaban üzerindeki filmin (siyah eğri) imajiner dielektrik sabiti değerlerinde önceki konsantrasyona (0.25 M) göre önemli bir artış gözlenmektedir. Özellikle kısa dalga boyu bölgesinde 400 nm'de, ε_2 değeri 1.60'a kadar yükselmekte ve bu da daha yoğun optik soğurmaya işaret etmektedir. Görünür bölge ortasında bu değer 0.28'e keskin bir şekilde düşmektedir. Eğri, 600–700 nm aralığında minimum değerine (0.21) ulaşmakta, ardından yakın kızılötesi bölgeye doğru monoton bir artış göstererek 800 nm'de 0.37 ve 1100 nm'de 1.24 değerine yükselmektedir. Artan konsantrasyon değeri ile birlikte film kalınlığının artığını göstermektedir. ITO alttaban üzerindeki film (kırmızı eğri) ise konsantrasyon artışına rağmen hala oldukça düşük ve kararlı imajiner dielektrik sabiti değerleri sergilemektedir. 400 nm'de 0.35 değerini almaktadır. 550 nm'de 0.18 değerini almıştır. Yakın kızılötesi bölgede 800–1100 nm'de ise sırasıyla 0.13 ve 0.22 değerini almıştır. Ancak dikkat çekici bir nokta, önceki konsantrasyona (0.25 M) göre ε_2 değerlerinde hafif bir artış görülmesidir, bu da ITO üzerinde de film kalınlığının veya yoğunluğunun arttığını

göstermektedir. Bununla birlikte, spektrumun tamamında neredeyse düz bir profil korunmakta ve dalga boyuna bağlı değişim minimal kalmaktadır. Bu sonuçlar, artan bakır sülfat konsantrasyonunun özellikle cam alttaban üzerinde optik soğurma özelliğini önemli ölçüde geliştirdiğini ortaya koymaktadır. Alttaban-konsantrasyon etkileşiminin, bakır sülfür ince filmlerinin optik özelliklerinin kontrolünde kritik bir tasarım parametresi olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4. 16. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) Cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin $(\alpha hv)^2$'nin enerjiye (hv) karşı grafiği

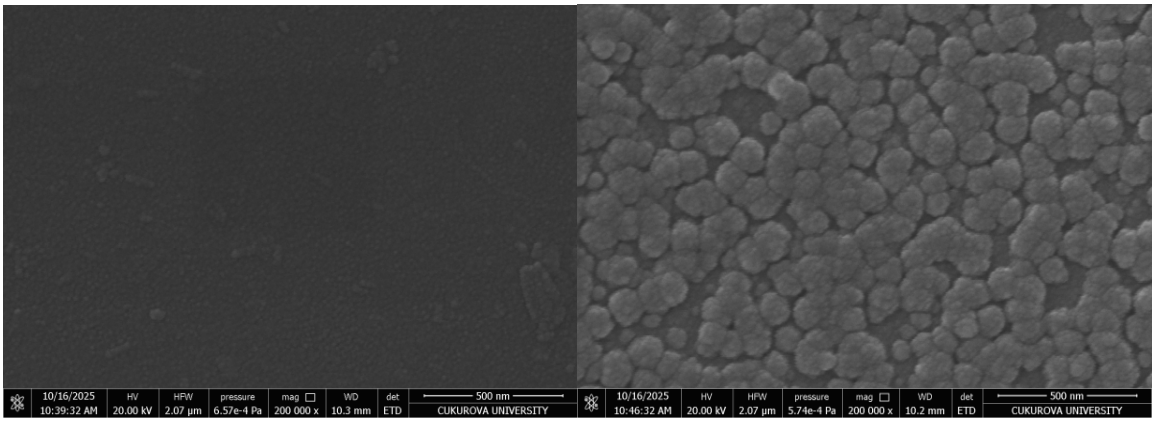
Şekil 4.16(a,b)'de 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) Cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin $(\alpha hv)^2$'nin enerjiye (hv) karşı grafiği verilmiştir. Filmlerin optik soğurma spektrumlarından yararlanılarak, eşitlik 3.16 yardımı ile (Tauc eşitliği) bakır sülfür ince filmlerin doğrudan enerji bant aralığı (Eg) değerleri belirlenmiştir. Bu analizde, hem başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun (0.25 M ve 0.5 M) hem de alttaban türünün Eg üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.16(a)'da görüldüğü gibi, cam alt taban üzerinde depolanan 0.25 M'lık bakır sülfür filminin doğrudan enerji bant aralığı 2.28 eV olarak hsaplanmıştır. Buna karşılık, Şekil 4.16(b)'de verilen, aynı konsantrasyonda iletken ITO alt taban üzerine kaplanan numunenin Eg değeri ise 2.07 eV olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 17. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) Cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin $(\alpha hv)^2$'nin enerjiye (hv) karşı grafiği

0.5 M konsantrasyonda hazırlanan bakır sülfür ince film numunelerine ait Tauc çizimleri Şekil 4.17(a,b)'de verilmiştir. Cam alt taban üzerindeki 0.5 M'lık filmin enerji bant aralığı 2.22 eV olarak hesaplanmıştır. Ancak, ITO alt taban üzerine 0.5 M'lık çözelti ile kaplanan filmin enerji bant aralığının 2.64 eV olduğu tespit edildi. Elde edilen sonuçlar, optik bant aralığının hem alttaban türüne hem de molar konsantrasyona bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Film kalınlığının artmasıyla birlikte alttaban–film arayüzünün optik ve elektronik özellikler üzerindeki etkisi belirgin biçimde azalmaktadır. Alttaban etkisi yalnızca arayüze yakın dar bir bölge ile sınırlı kalmakta, filmin üst bölgeleri ise alttabandan bağımsız olarak kendi iç elektronik yapısını sergilemektedir. Böylece bant eğilmesi ve arayüz kaynaklı kusur seviyelerinin katkısı azalmakta, soğurma kenarı daha keskin hale gelmekte ve filmin karakteristik enerji bant aralığı daha yüksek değerlerde ölçülmektedir. Literatürde raporlanan Tauc yöntemiyle elde edilen optik bant aralığı değerleri 2.31-2.48 eV aralığındır. Bu değerler bakır sülfür ince film sonuçları ile uyumlu olup, malzemenin görünür bölge ışığına duyarlı bir yarıiletken karaktere sahip olduğunu göstermektedir (Kırmızıgül, 2020; Habiboğlu, 2017).

4.3. Bakır Sülfür İnce Filmlerin FE-SEM Görüntüleri



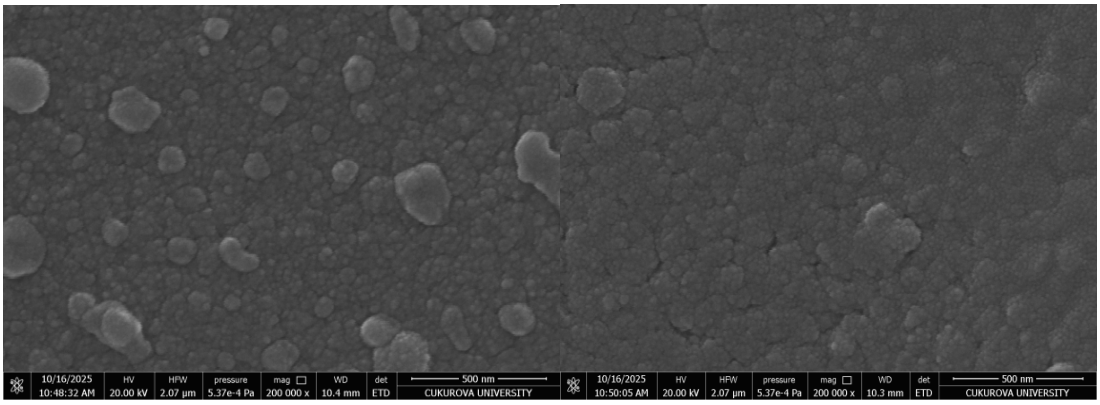
(a) cam-0.25M (b) ITO-0.25 M

Şekil 4. 18. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.18(a)'da, 0.25 M konsantrasyonda Kimyasal Depolama Yöntemiyle (KDY) cam alt taban üzerine depolanan bakır sülfür ince filminin 200 kx büyütmedeki yüksek çözünürlüklü yüzey morfolojisi gösterilmektedir. Görüntü, filmin yüzey morfolojisi hakkında şu önemli bulguları ortaya koymaktadır: Elde edilen FE-SEM görüntüsü, filmin cam alt taban yüzeyini bütünüyle kapladığını ve son derece homojen bir yapı sergilediğini doğrulamaktadır. Yüzey, morfolojik olarak yoğun, kompakt ve pürüzsüz bir görünümdedir. İnce film yapısında çatlak, iğne deliği veya alt tabandan ayrılma gibi makro veya mikro ölçekli yapısal kusurlara rastlanmamıştır. Bu durum, KDY ile cam alttaban üzerinde güçlü bir yapışma sağlandığını göstermektedir. 200kx gibi çok yüksek bir büyütme seviyesinde dahi, belirgin ve keskin tane sınırlarının ayırt edilememesi, filmin doğası hakkında iki olası duruma işaret etmektedir. Filmin amorf yapıda olması veya nanokristal bir yapıda oluşması; bu durumu Şekil 4.1'deki XRD deseni desteklemektedir.

Şekil 4.18(b)'de, 0.25 M konsantrasyonda kimyasal depolama yöntemiyle iletken ITO alt taban üzerine kaplanan bakır sülfür ince filminin 200kx büyütmedeki yüzey morfolojisi verilmiştir. Bu filmin morfolojisi, aynı konsantrasyonda cam alttaban üzerine kaplanan filmden belirgin bir şekilde farklılaşmaktadır. Film, pürüzsüz ve homojen bir katman yerine, alt taban yüzeyini kaplayan, birbirine yoğun bir şekilde kümelenmiş yumru şeklinde veya yarı küresel taneciklerden oluşmaktadır. Bu tanecik kümelerinin boyutları 100 – 200 nm aralığında değişmekte olup, bu yapılar muhtemelen daha küçük kristalitlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. İnce film, bu tanecikli yapıya rağmen alttabanı büyük ölçüde kaplamakta, ancak tanecik kümeleri arasında yer yer boşluklar veya daha az yoğun bölgeler gözlemlenmektedir. Bu granüler yapı, cam alttabandaki filme kıyasla yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu morfolojik değişim, ITO alttabanın, amorf cam yüzeyinden farklı bir çekirdeklenme ve büyüme

mekanizmasını teşvik ettiğini açıkça ortaya koymaktadır. ITO'nun kristal yapısı ve yüzey kimyası, bakır sülfür filminin daha belirgin, üç boyutlu ve tanecikli bir yapıda büyümesine yol açmıştır.



(a) Cam-0.5M (b) ITO-0.5 M

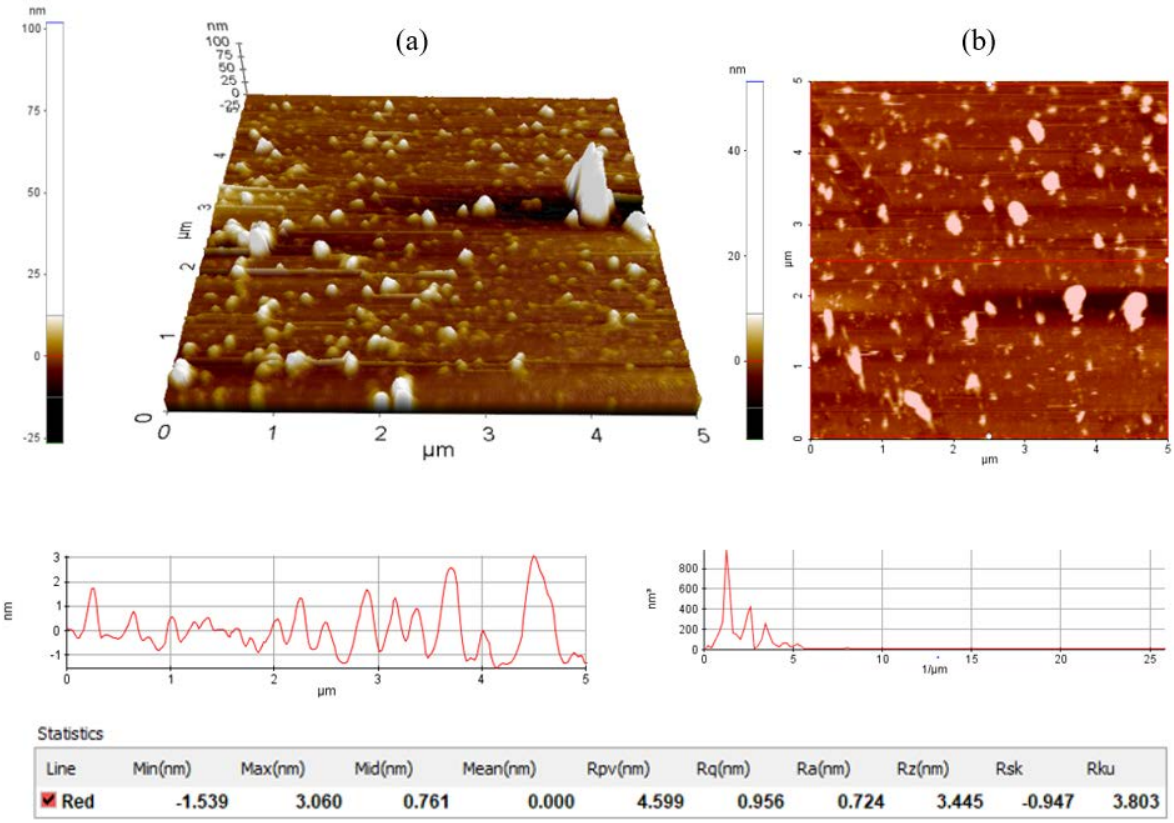
Şekil 4. 19. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda a) cam, b) ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.19(a)'da 0.5 M'lık daha yüksek bir başlangıç konsantrasyonuyla cam alttaban üzerine kaplanan bakır sülfür filminin 200kx büyütmedeki FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Yüzey morfolojisi, düşük konsantrasyonlu (0.25 M) numunelerden farklı bir büyüme dinamiğine işaret etmektedir. Yüzeyin, 0.25 M'lik cam numunesine benzer şekilde pürüzsüz ve homojen görünen amorf/nanokristal bir katmandan oluştuğu görülmektedir. Ancak, bu katman yüzeyinde yaklaşık 100 – 250 nm çapında, yarı küresel kümeler veya adacıklar oluştuğu belirlendi. Konsantrasyonun 0.5 M'a çıkarılması, çözelti içinde homojen çekirdeklenmeyi ve parçacık oluşumunu artırmış olabilir. Bu büyük kümeler, çözeltide oluşan ve daha sonra büyümekte olan filmin yüzeyine yapışan bu parçacıkları temsil edebilir. Bu kümeler yüzeyde seyrek olarak dağılmış olup, filmin ana gövdesi hala alttaki pürüzsüz katman tarafından oluşturulmaktadır.

Şekil 4.19(b)'de, 0.5 M'lık yüksek konsantrasyonu ile iletken ITO alttaban üzerine kaplanan bakır sülfür filminin 200kx büyütmedeki yüzey morfolojisi görülmektedir. Bu filmin morfolojisi, diğer üç numuneden de belirgin farklılıklar göstermektedir. Yüzey, son derece yoğun, kompakt ve sürekli bir film tabakası sergilemektedir. Diğer numunelerde gözlenen (0.25 M ITO'daki gibi) belirgin, izole tanecikler veya (0.5 M Cam'daki gibi) topaklanmalar yerine, bu film brokoli benzeri bir yapıdadır. Morfoloji, birbirleriyle kaynaşmış ve alttaban yüzeyinde yoğun bir ağ oluşturmuş taneciklerden oluşmaktadır. Film, alttabanı tamamen kaplamış görünmektedir ve belirgin bir çatlak veya boşluk içermemektedir. Bu yapı, 0.25 M ITO numunesinden çok daha yoğun ve süreklidir. Bu dört SEM görüntüsünün karşılaştırmalı analizi, bakır sülfür ince filmlerinin

morfolojisinin, tek bir parametreye değil, alttaban türü ile çözelti konsantrasyonunun karmaşık etkileşimine bağlı olduğunu göstermektedir.

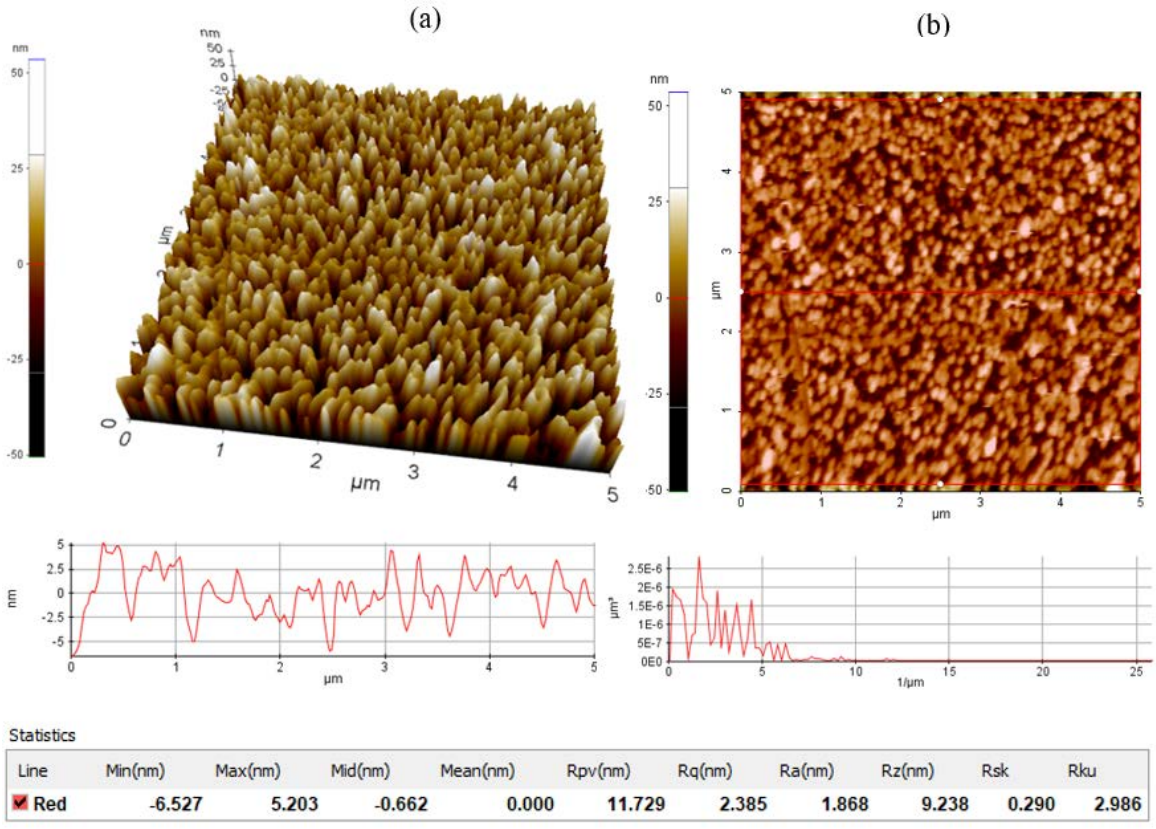
4.4. Bakır Sülfür İnce Filmlerin AFM Görüntüleri



Şekil 4. 20. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü

Şekil 4.20'de, 0.25 M konsantrasyonlu çözeltiden, 60 °C sıcaklıkta ve 120 dakika süreyle cam alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filminin 5x5 µm tarama alanına ait 2-boyutlu (2D) ve 3-boyutlu (3D) AFM topografya görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, film morfolojisinin ikili bir karakter sergilediği görülmektedir: Yüzeyi tamamen kaplayan homojen ve pürüzsüz bir taban filmi ve bu tabaka üzerine rastgele dağılmış, belirgin şekilde daha büyük boyutlu adacık benzeri yapılar. Filmin homojen arka plan bölgesinden alınan yüzey profil analizi sonucunda eldeedilen istatistiksel veriler; ortalama pürüzlülük (Ra) 0.724 nm ve karesel ortalama pürüzlülük (Rq) 0.956 nm olarak ölçülmüştür. Bu veriler, yüzey yükseklik dağılımının genel olarak Gauss dağılımına uyduğunu, ancak yüzeyde görülen izole tepeciklerin lokal sapmalara neden olduğunu işaret etmektedir. Büyüme kinetiği açısından değerlendirildiğinde, bu morfolojik yapı iki farklı mekanizmanın varlığına işaret eder. Pürüzsüz ve kompakt alt tabakanın varlığı, reaksiyonun

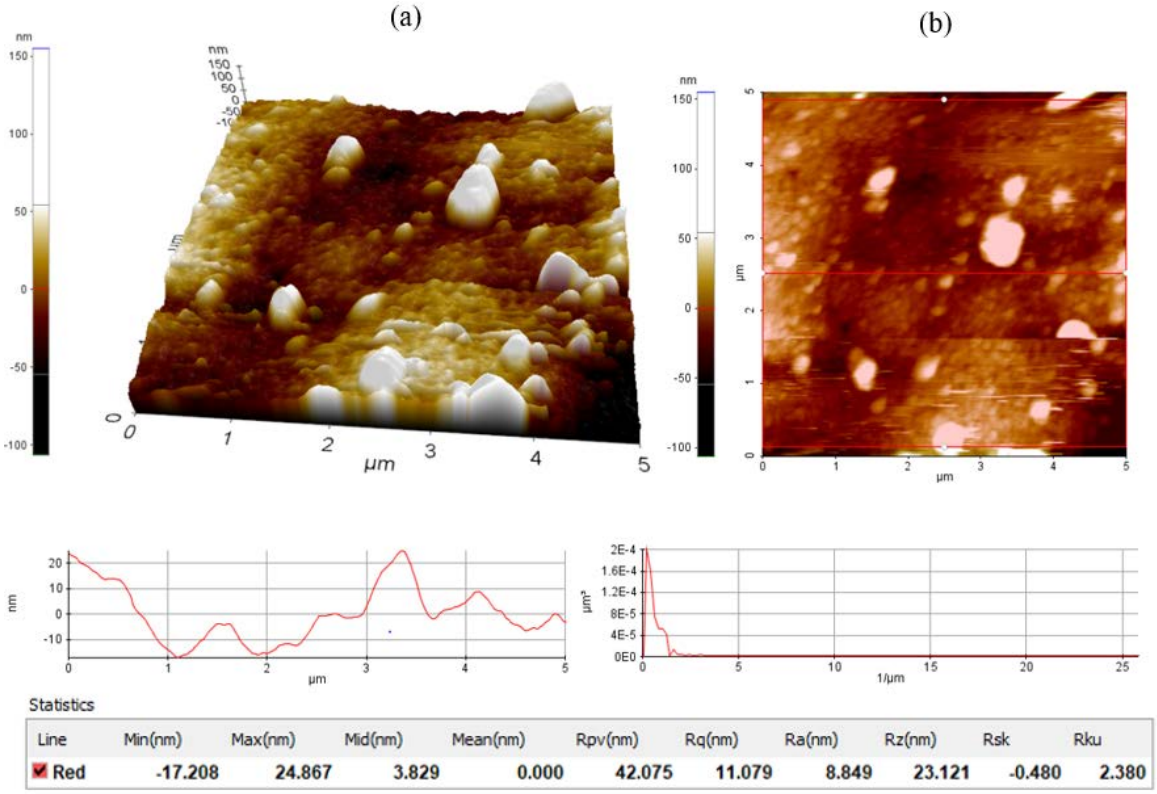
başlangıcında düşük konsantrasyonun etkisiyle "İyon-İyon" mekanizmasının baskın olduğunu kanıtlar. Bu aşamada, cam yüzeyindeki heterojen nükleasyon, çözelti içindeki homojen nükleasyona baskın gelmiş ve Cu ile S iyonları yüzeye tek tek difüze olarak yoğun bir film oluşturmuştur. Yüzeyde gözlemlenen büyük adacıklar ise, süreç içerisinde çözelti doygunluğunun değişimiyle birlikte "Küme-Küme" mekanizmasının kısmi olarak devreye girdiğini veya çözelti içinde oluşan kolloidal partiküllerin yerçekimi etkisiyle pürüzsüz film yüzeyine tutunduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; 0.25 M/Cam numunesi, genel morfoloji itibariyle partikül katkılı bir yapı sergilese de zemininde oluşturduğu yüksek kaliteli, boşluksuz ve düşük pürüzlülüklü yapı sayesinde, özellikle güneş pilleri gibi üst üste katmanların biriktiği aygıt uygulamalarında arayüzey kusurlarını minimize edecek nitelikte bir "tohum tabaka" özelliği taşımaktadır.



Şekil 4. 21. 60 ^{o}C'de 0.25 M bakır sülfat konsantrasyonunda ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü

Şekil 4.21'de, 0.25 M konsantrasyonlu çözeltiden, cam alttaban ile aynı koşullarda (60 °C, 120 dakika) İTO kaplı cam alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür ince filminin 5x5 µm tarama alanlı AFM görüntüleri verilmiştir. İTO alttaban üzerindeki film morfolojisi, cam alttaban üzerindeki yapıdan (Şekil 4.20) belirgin farklılıklar sergilemektedir. 3-boyutlu topografya görüntüsü incelendiğinde, yüzeyin birbirine bitişik, yoğun paketlenmiş ve sütunsal büyüme eğilimi

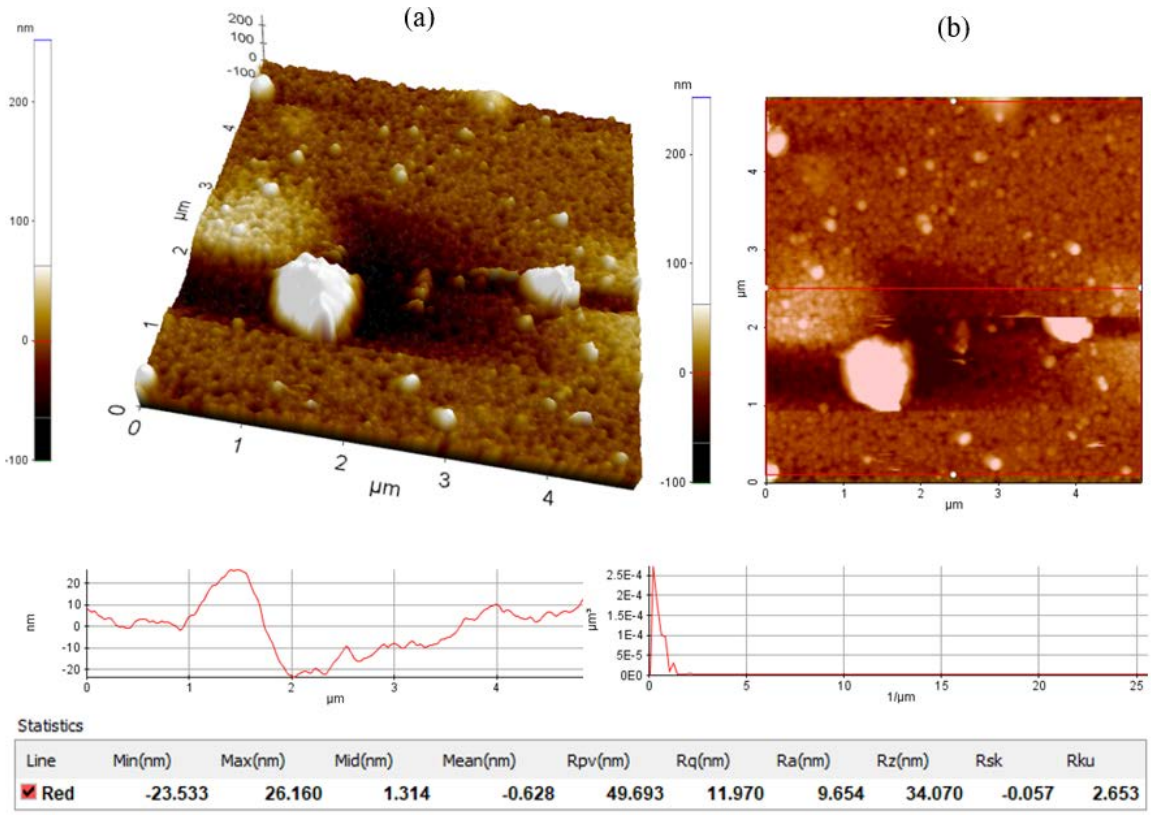
gösteren taneciklerle kaplı olduğu görülmektedir. Cam alttaban üzerinde gözlemlenen pürüzsüz ve kompakt yapının aksine, İTO üzerinde alttabanın granüler yapısını takip eden daha belirgin bir tanecikli yapı oluşmuştur. Bu durum, büyüme mekanizmasının alttabanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine (yüzey enerjisi ve kristalinite) güçlü bir şekilde bağlı olduğunu kanıtlamaktadır. Kantitatif analiz sonuçlarına göre; yüzeyin karesel ortalama pürüzlülüğü (Rq) 2.385 nm ve ortalama pürüzlülüğü (Ra) 1.868 nm olarak ölçülmüştür. Cam alttabana kıyasla Ra değerindeki bu artış (0.724 nm' den 1.868 nm' ye), bir kalite düşüşü olarak değil, aksine polikristal İTO yüzeyinin sunduğu çekirdeklenme (nükleasyon) merkezlerinin büyümeyi dikey yönde teşvik etmesiyle ilişkilendirilmelidir. Amorf cam yüzeyden farklı olarak, İTO yüzeyi bakır sülfür iyonları için daha düşük aktivasyon enerjisine sahip tutunma noktaları sağlamış, bu da tanecik sınırlarının belirginleşmesine ve nanometrik pürüzlülüğün artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, Ra değerinin halen 2 nm'nin altında olması, filmin optik kalitesinin yüksek ve yüzey homojenliğinin korunduğunu gösterir. Ayrıca, basıklık değerinin (Rku) yaklaşık 3 olması, yüzey yükseklik dağılımının ideal bir Gauss eğrisine uyduğunu; yani yüzeyde anormal büyümelerin veya aşırı büyük topaklanmaların bulunmadığını, taneciklerin son derece düzenli ve istatistiksel olarak homojen dağıldığını ispatlamaktadır. İTO alttaban üzerinde "İyon-İyon" büyüme mekanizması devam etmekle birlikte, alttaban etkisiyle heterojen çekirdeklenme hızı artmış ve film, İTO'nun yüzey pürüzlülüğünü takip ederek sağlıklı bir büyüme sergilemiştir. Elde edilen bu morfoloji (artmış yüzey alanı ve korunan film bütünlüğü), özellikle güneş pillerinde yük taşıyıcıların elektroda transferi için arzulanan ideal bir yapısal özelliktir.



Şekil 4. 22. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda cam alt tabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü

Şekil 4.22'de, başlangıç konsantrasyonunun 0.25 M'dan 0.5 M'a çıkarılmasıyla, aynı koşullarda (60 °C, 120 dakika) cam alttaban üzerinde büyütülen bakır sülfür filminin 5x5 µm tarama alanlı AFM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, düşük konsantrasyonlu numunede gözlemlenen homojen arka plan ve izole adacık morfolojisinin, 0.5 M konsantrasyonda boyut ve yoğunluk açısından çarpıcı bir değişime uğradığı görülmektedir. 3-boyutlu topografya analizindeki Z-ekseni ölçeğinin -100 nm ile +150 nm aralığına genişlemesi, yüzeydeki yükseklik farklarının belirginleştiğini görsel olarak kanıtlamaktadır. İstatistiksel yüzey parametreleri, morfolojideki bu keskin değişimi nicel olarak doğrulamaktadır. Ortalama Pürüzlülük (Ra) 8.849 nm ve Karesel Ortalama Pürüzlülük (Rq) 11.079 nm olarak ölçülmüştür. 0.25 M numunesi ile kıyaslandığında, konsantrasyonun iki katına çıkması pürüzlülük değerlerinde yaklaşık 12 katlık bir artışa neden olmuştur. Büyüme kinetiği açısından bu durum, Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY) sürecinde "Büyüme Rejimi Geçişi" ile açıklanabilir. Başlangıç molaritesindeki artış, Cu^{2+} ve S^{2-} iyonlarının yoğunluğunu yükselterek çözeltinin kritik doygunluk seviyesini aşmasına neden olmuştur. Bu durum, cam yüzeyinde difüzyonla ilerleyen heterojen nükleasyon mekanizması ile çözeltide iyon çarpışmaları sonucu kolloidal partikül oluşumunu sağlayan homojen nükleasyon mekanizması arasındaki dengeyi, homojen nükleasyon yönünde değiştirmiştir. Sonuç olarak, çözelti içerisinde hızla büyüyen bakır sülfür kümeleri, yerçekimi ve Van der Waals kuvvetlerinin

etkisiyle film yüzeyine çökelmiş ve pürüzlülük değerlerini belirgin şekilde artırmıştır. Elde edilen bu yüksek pürüzlülüklü ve partikül baskın morfoloji, kısa devre riski nedeniyle ince film transistör veya LED gibi ultra-düz ara yüzey gerektiren uygulamalar için sınırlayıcı olabilir. Ancak, Ra ve Rq değerlerindeki artışın sağladığı efektif yüzey alanı, bu filmlerin özellikle süperkapasitörlerde elektrot malzemesi veya fotokatalitik uygulamalarda aktif yüzey olarak kullanımı açısından üstün bir potansiyel sunduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 23. 60 ^{o}C'de 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonunda ITO alttabanları üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin (a) üç-boyutlu AFM topografi görüntüsü, (b) iki-boyutlu AFM topografi görüntüsü

Şekil 4.23'te, 0.5 M başlangıç molaritesine sahip çözeltiden, ITO kaplı cam alttaban üzerine (60°C, 120 dakika) büyütülen bakır sülfür filminin 5x5 µm tarama alanlı AFM görüntüleri ve yüzey analiz verileri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, 0.5 M İTO numunesinin morfolojisinin, 0.25 M ITO numunesinde (Şekil 4.21) gözlemlenen yoğun, homojen ve sütunsal yapıdan çarpıcı bir şekilde farklılaştığı görülmektedir. Yüzey, daha küçük tanelerden oluşan bir taban ve bu taban üzerine rastgele çökelmiş büyük, parlak 'adacık' yapılarından oluşmaktadır. Bu topografik yapı, şaşırtıcı bir şekilde aynı konsantrasyonda hazırlanan cam alttaban numunesi (Şekil 4.22) ile büyük benzerlik göstermektedir. Kantitatif veriler, bu morfolojik dönüşümü net bir şekilde ortaya koymaktadır. Pürüzlülük (Rq) değeri 11.970 nm ve Ortalama Pürüzlülük (Ra) değeri 9.654 nm olarak ölçülmüştür. Bu değerler, sağlıklı büyüme gösteren 0.25 M numunesine kıyasla yaklaşık

5 katlık bir artışı temsil ederken, 0.5 M cam numunesinin değerleriyle (Ra = 8.8 nm) neredeyse örtüşmektedir. Yani, yüksek molaritede reaksiyon hızı o kadar artmıştır ki, film büyümesi ITO'nun yüzey enerjisinden ziyade, çözelti dinamiği ve homojen nükleasyon hızı tarafından domine edilmiştir. ITO yüzeyi, çözeltide hızla oluşan büyük partiküllerin çökeldiği pasif bir alıcı gibi davranmıştır. Ancak, filmin istatistiksel simetrisi incelendiğinde ITO alttabanın etkisi, pürüzlülükten ziyade yüzey dağılımında kendini göstermektedir. Cam numunesinde negatif çarpıklık (derin çukurlar) hakimken, ITO numunesinde neredeyse sıfıra, yani simetrik bir Gauss dağılımına yaklaşmıştır. Basıklık (Rku) değeri ise 2.653 olarak belirlenmiştir. Bu durum fiziksel olarak şu anlama gelmektedir: Yüksek reaksiyon hızı nedeniyle yüzeyde büyük kümeler oluşsa da ITO yüzeyinin sunduğu yoğun nükleasyon merkezleri, cam yüzeyinde oluşan derin vadilerin ve boşlukların daha küçük taneciklerle dolmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, çözelti kontrolünün baskın olduğu yüksek pürüzlülüklü (Ra yüksek) bir rejimde dahi, ITO alttabanı tepeler ve çukurlar arasında istatistiksel bir denge kurarak daha dolu ve simetrik bir film yapısının oluşmasına olanak tanımıştır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen AFM analizleri, bakır sülfür ince filmlerinin yüzey topografisinin başlangıç konsantrasyonu ve alttaban türü arasındaki rekabetçi etkileşim tarafından belirlendiğini ortaya koymuştur. Düşük konsantrasyon (0.25 M) koşullarında, film büyüme kinetiğinin "Alttaban Kontrollü" bir rejimde ilerlediği tespit edilmiştir. Bu aşamada, amorf cam yüzey pasif bir davranış sergileyerek atomik düzeyde düzgün (Ra ≈ 0.7 nm) ve taban filmi baskın bir yapı oluştururken; polikristal ITO alttaban, sunduğu nükleasyon merkezleri sayesinde filmin dikey büyümesini teşvik etmiş ve daha yoğun, sütunsal bir morfoloji (Ra ≈ 1.9 nm) meydana getirmiştir. Yani düşük molaritede alttabanın yüzey enerjisi, morfolojiyi belirleyen temel faktör olmuştur. Buna karşın, konsantrasyonun 0.5 M'a çıkarılması, sistemde radikal bir rejim değişimine neden olmuştur. Artan iyon yoğunluğu, çözelti içerisindeki homojen çekirdeklenme hızını artırarak büyüme mekanizmasını yüzey kontrolünden "Çözelti/Kütle Taşınımı Kontrollü" mekanizmaya kaydırmıştır. Bu yüksek konsantrasyon seviyesinde, ITO alttabanın yüzey avantajı ortadan kalkmış; her iki alttaban üzerinde de benzer pürüzlülük değerlerine (Ra ≈ 9-11 nm) sahip, büyük kümelerden oluşan partikül baskın yapılar gözlenmiştir. Sonuç olarak; 0.25 M konsantrasyon ve İTO alttaban kombinasyonunun, optoelektronik uygulamalar için gereken homojen ve kontrollü film büyümesini sağladığı; 0.5 M konsantrasyonun ise alttaban fark etmeksizin yüksek efektif yüzey alanı gerektiren uygulamalar için uygun olan pürüzlü morfolojileri ürettiği kanıtlanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, güneş enerjisi teknolojileri ve optoelektronik aygıt mimarileri için yüksek potansiyele sahip bir yarı iletken olan bakır sülfür ince filmler; düşük maliyetli ve ölçeklenebilir bir teknik olan Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY) ile cam ve İTO alttabanlar üzerine sentezlenmiştir. Araştırma sürecinde, başlangıç çözelti konsantrasyonu (0.25 M ve 0.5 M) ve alttaban varyasyonlarının; üretilen filmlerin yapısal bütünlüğü, yüzey morfolojisi ve optik performansları üzerindeki belirleyici rolleri sistematik bir yaklaşımla irdelenmiştir. Tezin giriş bölümünde belirlenen hedefler doğrultusunda sentez parametreleri üzerindeki kontrol başarıyla sağlanmış olup, literatüre katkı sunan temel deneysel bulgular aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

5.1. Yapısal Sonuçlar

Çalışma kapsamında üretilen tüm numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri incelendiğinde, kristalleşme derecesinin temel olarak sentez sıcaklığı ve reaksiyon kinetiği tarafından kontrol edildiği görülmüştür. 60 °C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama süreci, bakır sülfür atomlarının uzun menzilli bir düzen oluşturabilmesi ve kararlı bir kristal örgüye (örneğin kovelit fazı) yerleşebilmesi için gerekli olan termal aktivasyon enerjisini sağlayamamıştır. XRD analizlerinden elde edilen temel yapısal sonuçlar şunlardır:

- Tüm numunelerde gözlenen geniş ve düşük şiddetli pik formasyonları, filmlerin baskın olarak amorf yapıda olduğunu veya kristalit boyutlarının nano-ölçekte kaldığını ispatlamaktadır. Bu durum, malzemenin optik özelliklerinde gözlenen sürekliliğin yapısal temelini oluşturmaktadır.
- Reaksiyon hızını kontrol etmek amacıyla kullanılan TEA (Trietanolamin) ajanı, çözelti fazındaki iyon salınımını başarılı bir şekilde sınırlamış; ancak bu durum çekirdeklenme ve büyüme kinetiğini yavaşlatarak amorf fazın korunmasına neden olmuştur.
- ITO kaplı cam alttaşlar üzerinde elde edilen piklerin tamamen alttabanın yapısına ait olduğu ve bakır sülfür filminin bu pikleri perdeleyemeyecek kadar ince veya amorf olduğu doğrulanmıştır.
- 0.25 M ve 0.5 M konsantrasyonları arasında XRD desenleri açısından belirgin bir faz farkı gözlenmemesi, yapısal düzenin konsantrasyondan ziyade termal parametrelere bağlı olduğunu ortaya koymuştur.

5.2. Morfolojik ve Topografik Sonuçlar

60 °C'de, farklı bakır sülfat konsantrasyonlarında (0.25 M ve 0.5 M) ve cam ile ITO alttabanlar üzerinde Kimyasal Depolama Yöntemiyle (KDY) hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin

yüzey morfolojileri, 200kx büyütmede elde edilen FE-SEM görüntüleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, film morfolojisinin hem çözelti konsantrasyonuna hem de alttaban türüne güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermektedir. Düşük konsantrasyonda (0.25 M) cam alttaban üzerinde büyütülen filmler, tüm yüzeyi homojen şekilde kaplayan, pürüzsüz ve kompakt bir yapı sergilemiş; belirgin tane sınırlarının gözlenmemesi filmin amorf veya nanokristal karakterde oluştuğuna işaret etmiştir. Aynı konsantrasyonda ITO alttaban üzerinde ise yaklaşık 100–200 nm boyutlarında kümelenmiş taneciklerden oluşan granüler bir morfoloji ortaya çıkmış ve bu durum, ITO'nun kristal yüzey yapısının üç boyutlu büyümeyi teşvik ettiğini göstermiştir. Konsantrasyonun 0.5 M'ye çıkarılmasıyla birlikte büyüme mekanizmasının değiştiği belirlenmiştir. Cam alttaban üzerinde pürüzsüz zemin korunmakla birlikte, yüzeyde seyrek dağılımlı yarı küresel adacıkların oluşması, artan konsantrasyonla çözelti fazında meydana gelen partiküllerin yüzeye tutunmasına bağlanmıştır. ITO alttaban üzerinde ise son derece yoğun, kompakt ve sürekli bir ağ yapısına sahip, brokoli benzeri bir morfoloji gözlenmiş ve filmin alttabanı tamamen kapladığı tespit edilmiştir. Genel olarak, düşük konsantrasyonda alttaban etkisinin, yüksek konsantrasyonda ise çözelti dinamiklerinin film morfolojisini belirleyici rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

60 °C sıcaklıkta ve 120 dakika süreyle cam ve ITO alttabanlar üzerinde büyütülen ince filmlerin AFM analizleri 0.25 M cam alttaban üzerindeki filmlerin, ikili bir morfolojik karakter sergilediği görülmüştür. Yüzeyi tamamen kaplayan homojen/pürüzsüz bir taban ve bu taban üzerine rastgele dağılmış adacık benzeri yapılar tespit edilmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda ortalama pürüzlülük (Ra) 0.724 nm ve karesel ortalama pürüzlülük (Rq) 0.956 nm olarak ölçüldü. 0.25 M ITO alttaban üzerindeki morfolojinin ise cam yüzeyden belirgin şekilde farklılaştığı; yüzeyin birbirine bitişik, yoğun paketlenmiş ve sütunsal büyüme eğilimi gösteren taneciklerle kaplandığı gözlemlenmiştir. Rq değeri 2.385 nm ve Ra değeri 1.868 nm olarak ölçüldü. Cam alttabana kıyasla pürüzlülükteki bu artış, polikristal ITO yüzeyinin sunduğu nükleasyon merkezlerinin dikey büyümeyi teşvik etmesiyle ilişkilendirildi. ITO alttabanın yüzey enerjisi ve kristal yapısının, filmin büyüme mekanizmasını doğrudan kontrol ettiği ve optoelektronik uygulamalar için arzulanan düzenli yapıyı sağladığı sonucuna varıldı. Konsantrasyonun 0.5 M'a çıkarılmasıyla, her iki alttaban üzerinde de morfolojide ve pürüzlülük değerlerinde belirgin bir artış kaydedilmiştir. Cam Alttaban: Ra değeri 8.849 nm ve Rq değeri 11.079 nm olarak ölçülmüş olup, 0.25 M numunesine kıyasla pürüzlülükte yaklaşık 12 katlık bir artış saptanmıştır. Z-ekseni ölçeğinin -100 nm ile +150 nm aralığına genişlemesi, yüzeydeki büyük yükseklik farklarını doğrulamaktadır. ITO Alttaban: 0.25 M örneğindeki sütunsal yapının kaybolduğu ve cam alttaban ile benzer şekilde büyük "adacık" yapılarının oluştuğu görülmüştür. Rq değeri 11.970 nm ve Ra değeri 9.654 nm olarak bulunmuştur. AFM analizleri, 0.25 M konsantrasyonunda büyüme kinetiğinin "Alttaban Kontrollü" bir rejimde ilerlediğini; cam yüzeyin pürüzsüz (Ra ≈ 0.7 nm), ITO yüzeyin ise yoğun/sütunsal (Ra ≈ 1.9 nm) bir yapı oluşturduğunu ortaya koymuştur.

Konsantrasyonun 0.5 M'e çıkarılmasıyla sistemde radikal bir rejim değişimi yaşandığı ve büyümenin "Çözelti/Kütle Taşınımı Kontrollü" mekanizmaya kaydığı tespit edilmiştir. Artan iyon yoğunluğunun homojen çekirdeklenmeyi hızlandırması sonucu, alttaban fark etmeksizin yüksek pürüzlülüğe (Ra ≈ 9-10 nm) sahip partikül baskın yapıların oluştuğu sonucuna varılmıştır.

5.3. Optik Sonuçlar

Cam ve ITO alttabanlar üzerinde, farklı bakır sülfat konsantrasyonlarında (0.25 M ve 0.5 M) hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin optik özellikleri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Alttaban türünün ve konsantrasyon değişiminin optik geçirgenlik üzerindeki etkisi şu şekilde tespit edilmiştir:

➢ Görünür Bölge (550 nm): Her iki konsantrasyon değerinde de ITO alttabanın, cam alttabana kıyasla belirgin şekilde daha yüksek geçirgenlik sağladığı bulunmuştur. 0.25 M konsantrasyonda cam alttabanda %54.3 olan geçirgenlik, ITO alttabanda %73.1'e ulaşırken; konsantrasyon 0.5 M'e çıkarıldığında cam yüzeydeki değer %40.2'ye, ITO yüzeyindeki değer ise %54'e gerilemiştir.

➢ Yakın Kızılötesi Bölge (1100 nm): Alttaban etkisinin en belirgin farkı bu bölgede gözlemlenmiştir. 0.25 M konsantrasyonda cam alttaban üzerinde %41.1 geçirgenlik ölçülürken, ITO alttaban üzerinde %92–97 gibi çok yüksek değerlere ulaşılmıştır. Konsantrasyon 0.5 M olduğunda ise cam alttabandaki %23.7'lik düşük geçirgenliğe karşın, ITO alttabanda geçirgenliğin %65.2 seviyesinde olduğu görülmüştür.

Yapılan ölçümler sonucun da hem alttaban türünün hem de kimyasal konsantrasyonunun film kalınlığı ve optik kalite üzerinde belirleyici bir rol oynadığı görülmüştür. Cam alttaban üzerinde oluşan filmlerin daha kalın ve yoğun bir yapı sergilemesi nedeniyle ışığı daha fazla soğurduğu ve saçtığı; buna karşın ITO alttabanın iletken ve düzgün yüzey yapısının daha homojen, ince ve optik geçirgenliği yüksek film büyümesini teşvik ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca konsantrasyon artışının (0.25 M'den 0.5 M'e), her iki alttaban türünde de daha kalın film oluşumuna yol açarak optik geçirgenlik değerlerini sistematik olarak düşürdüğü belirlenmiştir.

60 °C sıcaklıkta, 0.25 M ve 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonlarında cam ve ITO alttabanlar üzerinde sentezlenen ince filmlerin optik soğurma spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Her iki alttaban türünde de 400–1100 nm aralığında belirgin soğurma davranışları gözlemlenmiş olup, konsantrasyon ve alttaban değişiminin soğurma değerleri üzerindeki etkisi şu şekilde tespit edilmiştir:

➢Kısa Dalga Boyu / Maksimum Soğurma (400 nm): Her iki konsantrasyonda da en yüksek soğurma değerlerine bu bölgede ulaşılmıştır. Konsantrasyon 0.25 M'den 0.5 M'e çıkarıldığında; cam alttaban üzerindeki maksimum soğurma değeri 0.74'ten 1.22'ye; ITO alttaban

üzerindeki değer ise 0.19'dan 0.49'a yükselmiştir. Cam alttaban üzerindeki bu güçlü soğurma, yarıiletken malzemelerdeki bant kenarı geçişleri ile ilişkilendirilmiştir.

➢Görünür Bölge Ortası (550 nm): Dalga boyu arttıkça soğurma değerlerinde keskin bir düşüş kaydedilmiştir. 0.25 M konsantrasyonda cam alttaban için 0.26, ITO alttaban için 0.13 olan soğurma değerleri; 0.5 M konsantrasyonda sırasıyla 0.38 ve 0.26 olarak ölçülmüştür.

➢Yakın Kızılötesi Bölge (1100 nm): Alttaban farkının en belirgin olduğu bölgedir. Cam alttaban üzerindeki filmlerde, konsantrasyon artışıyla birlikte soğurma değeri 0.38'den 0.62'ye yükselerek tekrar artış eğilimi göstermiştir. Buna karşın ITO alttaban üzerindeki filmlerde, 0.25 M konsantrasyonda soğurma neredeyse sıfıra yaklaşırken, 0.5 M konsantrasyonda 0.15 civarındaki minimum değerden sonra yatay bir seyir izlemiştir.

Yapılan analizler sonucunda, başlangıç konsantrasyonundaki artışın daha kalın film oluşumuna veya daha yoğun bir kristal yapıya yol açtığı ve bu durumun spektrumun tamamında soğurma değerlerini artırdığı görülmüştür. Sonuç olarak, filmlerin optik soğurma karakteristiklerinin, seçilen alttaban materyaline ve çözelti konsantrasyonuna kritik derecede bağlı olduğu doğrulanmıştır.

0.25 M ve 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonlarında, cam ve ITO alttabanlar üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin alttaban türünün ve konsantrasyon değişiminin yansıma davranışları üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermiştir:

➢ 0.25 M Konsantrasyonu İçin: Cam alttaban üzerinde görünür bölge başlangıcında %38.20 olan yansıma değeri, 550 nm civarında %15.94'e gerilemiş ve 800 nm'de sabit bir plato oluşturduktan sonra 1100 nm'de %22.41'e yükselmiştir. Buna karşın ITO alttaban üzerinde tüm spektral bölgede çok daha düşük değerler kaydedilmiştir. Yansıma, görünür bölge başında %11.96 iken 550 nm'de %8.50'ye inmiş ve yakın kızılötesi bölgede (800–1100 nm) %2.01–0.90 aralığına kadar düştüğü tespit edildi.

➢ 0.5 M Konsantrasyonu İçin: Konsantrasyon artışıyla birlikte cam alttaban üzerindeki başlangıç yansıması %50 seviyesine çıkmış, 600 nm civarında minimum %15–18 değerini gördükten sonra 1100 nm'de %35'e yükselmiştir. ITO alttaban üzerinde ise yine daha stabil ve düşük bir profil gözlemlenmiş; 400 nm'de %25 ile başlayan yansıma, 500–800 nm aralığında %10–12 seviyelerinde seyretmiştir.

Genel olarak, bakır sülfür ince filmlerin optik yansıma davranışının bant kenarı geçişleri ve film kalınlığı ile doğrudan ilişkili olduğu, konsantrasyon artışının cam alttaban üzerinde yansıma kayıplarını artırdığı belirlendi. Buna karşılık, ITO alttabanın her iki konsantrasyonda da daha düşük yansıma sergileyerek güneş pili uygulamaları için ışık soğurma verimliliğini artıran bir alttaban olduğu sonucuna varılmıştır.

Bakır sülfat konsantrasyonunun 0.25 M'den 0.5 M'e çıkarılmasının, film yoğunluğunu ve kalınlığını artırarak kırılma indisi değerlerini belirgin şekilde yükselttiği tespit edilmiştir. Özellikle kısa dalga boylarında (400 nm); cam alttaban üzerindeki kırılma indisi 4.26'dan 6.75'e, ITO alttaban üzerindeki değer ise 2.04'ten 3.20'ye ulaşmıştır. Genel spektral davranış açısından, ITO alttaban üzerindeki filmlerin spektrum genelinde daha düşük ve kararlı bir kırılma indisi profili sergilediği; buna karşın cam alttaban üzerindeki filmlerin daha yüksek optik yoğunluğa sahip olduğu ve bu farkın alttaban-film ara yüzey özelliklerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Bakır sülfür ince filmlerin optik kayıp mekanizmalarının (sönüm katsayısı, k), kullanılan alttaban türüne ve çözelti konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu tespit edildi. Cam alttaban üzerinde sentezlenen filmlerde, özellikle yakın kızılötesi bölgede (1100 nm) sönüm katsayısının 0.16–0.18 aralığına kadar yükseldiği görüldü. Bu nispeten yüksek değerlerin, yalıtkan cam yüzeyindeki düzensiz çekirdeklenme sonucu oluşan heterojen ve kalın film yapısından kaynaklandığı; bu durumun da gelen ışığın saçılmasını ve soğurulmasını artırdığı şeklinde değerlendirilmiştir. Buna karşın, ITO alttaban üzerinde tüm spektral aralıkta 0.009–0.05 gibi oldukça düşük ve kararlı sönüm değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak, düşük optik kayıp gerektiren pencere katmanı uygulamaları için ITO alttabanın, yüksek sönümleme gerektiren uygulamalar için ise cam alttabanın karakteristik özellikler sergilediği ortaya konulmuştur.

0.25 M ve 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonlarında cam ve ITO alttabanlar üzerinde üretilen bakır sülfür ince filmler gerek alttaban türünün gerekse çözelti konsantrasyonunun, filmlerin reel dielektrik sabiti üzerinde belirgin ve ayırt edici etkiler oluşturduğunu açıkça ortaya koymuştur.

➢ 0.25 M Konsantrasyonu İçin: Cam alttaban üzerinde, görünür bölgenin başlangıcında (400 nm) 17.85 gibi yüksek bir değer kaydedildi; dalga boyu arttıkça dielektrik sabiti keskin bir düşüşle 550 nm'de 5.36 değerine ve 693 nm'de minimum 4.61 seviyesine inilmiştir. Yakın kızılötesi bölgede (800–1100 nm) ise tekrar artış eğilimi göstererek 5.08–7.64 aralığına ulaşıldığı görüldü. ITO alttaban üzerinde ise tüm spektral aralıkta çok daha düşük ve kararlı değerler tespit edildi. 400 nm'de 4.23 ile başlayan dielektrik sabiti, 550 nm'de 3.31'e gerilemiş ve 800–1100 nm aralığında 1.82–1.44 seviyelerine kadar inmiştir.

➢ 0.5 M Konsantrasyonu İçin: Konsantrasyonun artırılmasıyla birlikte, özellikle cam alttaban üzerindeki dielektrik sabiti değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. 400 nm'de 45.34 gibi oldukça yüksek bir değere ulaşılmış (0.25 M numunesine kıyasla yaklaşık 2.5 kat artış), 550 nm'de 7.81'e düşmüş ve 645 nm'de minimum 5.83 değerini gördükten sonra 1100 nm'de 13.97 seviyesine yükselmiştir. ITO alttaban üzerindeki değerlerde de artış kaydedilmiş (0.25 M numunesine göre yaklaşık 2 kat); 400 nm'de 10.34 ve 550 nm'de 5.35 değerleri ölçülmüştür. Spektrumun geri kalanında ise 3.61–4.16 aralığında sabit bir profil izlendiği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, bakır sülfür ince filmlerin reel dielektrik davranışının hem çözelti konsantrasyonuna hem de alttaban türüne güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle cam alttaban üzerinde, konsantrasyon artışıyla birlikte kısa dalga boylarında belirgin şekilde yükselen dielektrik sabiti değerleri, bant kenarına yakın bölgelerde yoğunlaşan elektronik geçişlerin ve artan film kalınlığına bağlı yapısal gelişimin önemli bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. Buna karşılık, ITO alttaban üzerinde büyütülen filmlerin tüm spektral aralıkta daha düşük ve kararlı bir dielektrik profil sergilemesi, alttabanın iletken karakterinin ve daha kontrollü film morfolojisinin dielektrik yanıtı sınırlayıcı bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Bu bulgular, bakır sülfür ince filmlerin dielektrik özelliklerinin, hedeflenen optoelektronik uygulamalara göre alttaban seçimi ve çözelti konsantrasyonu yoluyla etkin bir şekilde ayarlanabileceğini açıkça ortaya koymaktadır.

Farklı molaritelerde 60 °C sıcaklıkta kimyasal depolama yöntemi ile hazırlanan bakır sülfür ince filmler için imajiner dielektrik sabiti katsayıları hesaplandı. Veriler detaylandırıldığında, bakır sülfür konsantrasyonunun 0.25 M'den 0.5 M'e çıkarılmasının, özellikle cam alttaban üzerindeki filmlerin optik kayıp mekanizmalarını belirgin şekilde artırdığı tespit edildi. Cam alttaban üzerinde, 400 nm dalga boyunda ε_2 değerinin 1.04'ten 1.60'a, 1100 nm'de ise 0.97'den 1.24'e yükselmesi; artan konsantrasyonun daha kalın ve soğurucu bir yapı oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Buna karşın, ITO alttaban üzerinde konsantrasyon artışına rağmen değerlerin 0.13–0.35 aralığında sınırlı kaldığı ve spektral kararlılığın korunduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, cam alttaban üzerindeki yüksek enerji kayıplarının soğurucu tabaka uygulamaları için; ITO üzerindeki düşük kayıpların ise pencere katmanı uygulamaları için ideal özellikler sunduğunu doğrulamaktadır.

60 °C sıcaklıkta, 0.25 M ve 0.5 M bakır sülfat konsantrasyonlarında cam ve ITO alttabanlar üzerinde hazırlanan bakır sülfür ince filmlerin doğrudan yasak enerji aralığı (*Eg*) değerleri incelenmiş; alttaban türü ile çözelti konsantrasyonunun bant aralığı üzerindeki etkileri aşağıda ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir

➢ 0.25 M Konsantrasyonu İçin: Cam alttaban üzerinde büyütülen filmin yasak enerji aralığı 2.28 eV olarak hesaplandı. Aynı konsantrasyonda iletken ITO alttaban üzerine kaplanan numunenin *Eg* değeri ise 2.07 eV olarak tespit edildi. Düşük konsantrasyonda, ITO alttaban üzerindeki filmin cam alttabana göre daha düşük bir optik bant aralığına sahip olduğu belirlendi.

➢ 0.5 M Konsantrasyonu İçin: Cam alttaban üzerindeki filmin bant aralığı 2.22 eV olarak ölçülmüş olup, 0.25 M örneğine (2.28 eV) kıyasla değerin nispeten korunduğu görülmüştür. Ancak, ITO alttaban üzerindeki filmin enerji bant aralığında belirgin bir artış kaydedilmiş ve değer 2.64 eV olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen bulgular bütüncül olarak değerlendirildiğinde; optik bant aralığının hem alttaban türüne hem de molar konsantrasyona bağlı olarak değiştiği ortaya konulmuştur. Sentezlenen filmlerin görünür bölge ışığına duyarlı uygun bir yarıiletken karakter sergilediği doğrulanmıştır.

5.4. Öneriler

Bu tez çalışmasından elde edilen bulgular ışığında, literatüre katkı sağlamak isteyen araştırmacılar için aşağıdaki çalışmalar önerilmektedir:

- Isıl İşlem (Tavlama): Bu çalışmada elde edilen amorf/nanokristal yapının kristal kalitesini artırmak amacıyla, filmlerin argon veya azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda (100 °C - 500 °C) tavlanarak yapısal ve optik değişimlerinin incelenmesi önerilir.
- Doping Çalışmaları: Bakır sülfür yapısına çinko (Zn), indiyum (In) veya gümüş (Ag) gibi farklı elementlerin katkılanarak (doping), optik bant aralığının ve elektriksel özelliklerin modifiye edilmesi yeni bir araştırma konusu olabilir.

KAYNAKLAR

Allouche, N. K., Ben Nasr, T., Guasch, C., ve Kamoun Turki, N., 2010. Optimization Of The Synthesis And Characterizations Of Chemical Bath Deposited Cu_2S Thin Films. Comptes Rendus Chimie, 13(11), 1364–1369. https://doi.org/10.1016/J.Crci.2010.04.012

Altındemir, G., 2016. SILAR Yöntemi İle Farklı Bakır Tuz Kaynakları Kullanılarak Yarıiletken Cu_2O İnce Filmlerin Depolanması Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 139 s.

Arora, S., Kabra, K., Joshi, K. B., Sharma, B. K., ve Sharma, G., 2020. Structural, Elastic, Thermodynamic And Electronic Properties Of Covellite, CuS. Physica B: Condensed Matter, 582. https://doi.org/10.1016/J.Physb.2018.11.007

Azaroff L., 1960. Introduction to solids. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 310-350.

Bollero, A., Grossberg, M., Asenjo, B., ve Gutiérrez, M. T., 2009. Cus-Based Thin Films For Architectural Glazing Applications Produced By Co-Evaporation: Morphology, Optical And Electrical Properties. Surface And Coatings Technology, 204(5), 593–600. https://doi.org/10.1016/J.Surfcoat.2009.08.037

Cabrera-German, D., García-Valenzuela, J. A., Martínez-Gil, M., Suárez-Campos, G., Montiel-González, Z., Sotelo-Lerma, M., ve Cota-Leal, M., 2019. Assessing The Chemical State Of Chemically Deposited Copper Sulfide: A Quantitative Analysis Of The X-Ray Photoelectron Spectra Of The Amorphous-To-Covellite Transition Phases. Applied Surface Science, 481, 281–295.

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

Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2015, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 992.

Ceylan, H. M., 2013. CuGaSe2 İnce Filmlerinin Yapısal Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 76 s.

Chaki, S. H., Deshpande, M. P., ve Tailor, J. P., 2014. Characterization Of Cus Nanocrystalline Thin Films Synthesized By Chemical Bath Deposition And Dip Coating Techniques. Thin Solid Films, 550, 291–297. https://doi.org/10.1016/J.Tsf.2013.11.037

Charles K., 2014, Katı Hal Fiziğine Giriş, Palme Yayınevi, Ankara, 675s

Chávez Portillo, M., Viveros Gutiérrez, R., Mora Ramírez, M. A., Carranza Téllez, V., Juárez Santiesteban, H., Cortez Santiago, A., Pacio Castillo, M., ve Portillo Moreno, O., 2020.

Structural Properties Of Sulfur Copper (Cus) Nanocrystals Grown By Chemical Bath Deposition. Optik, 208. https://doi.org/10.1016/J.İjleo.2020.164518

Chen, M., Zhao, J., ve Zhao, X., 2011. Scanning Electrochemical Microscopy Studies Of Micropatterned Copper Sulfide (Cuxs) Thin Films Fabricated By A Wet Chemistry Method. Electrochimica Acta, 56(14), 5016–5021. https://doi.org/10.1016/J.Electacta.2011.03.100

Cullity, B. D., 1967. Elements Of X-Ray Diffraction. Adsison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 514p.

Çevlik, Ç.H., 2019. SILAR Yöntemi ile Hazırlanan Bakır (I) Oksit İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Das, R. And Pandey, S., 2011. Comparison Of Optical Properties Of Bulk And Nano Crystalline Thin Films Of Cds Using Different Precursors. International Journal Of Material Science, 1(1):35-40.

Dhasade, S. S., Patil, J. S., Kim, J. H., Han, S. H., Rath, M. C., ve Fulari, V. J., 2012. Synthesis Of Cus Nanorods Grown At Room Temperature By Electrodeposition Method. Materials Chemistry And Physics, 137(1), 353–358.

Dikici, M., 2012. Katıhal Fiziği. Seçkin Yayıncılık, Ankara, 424s.

Diliegros-Godines, C. J., Lombardero-Juarez, D. I., Machorro-Mejía, R., González, R. S., ve 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. https://doi.org/10.1016/J.Optmat.2019.03.022

Erken, Ö., 2015. Kimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanan Zns Ve Zn1-Xsmnx(0.01≤X≤0.1) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal, Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 223 s.

Ezekoye, B.A., Offor, P.O., Ezekoye, V.A., Ezema, F.I., 2013. Chemical Bath Deposition Technique Of Thin Films: A Review. International Journal Of Scientific, 2(8):452-456.

Ezema, F.I. And Okeke, C.E., 2002. Characterization Of Bismuth Fluoride (Bif3) Thin Films Prepared By Solution Growth Technique And İts Applications. Nigerian Journal Of Physics, 14(2):77-85.

Flores-García, E., González-García, P., González-Hernández, J., ve Ramírez-Bon, R., 2017. Non-Toxic Growth Of Cuxs Thin Films İn Alkaline Medium By Ammonia Free Chemical Bath Deposition. Optik, 145, 589–598. https://doi.org/10.1016/J.İjleo.2017.08.043

Grozdanov, I., Barlingay, C. K., ve Dey, S. K., 1995. Novel Applications Of Chemically Deposited CuS Thin Films. In Materials Letters (Vol. 23).

Gümüş, C., 1998. Zns:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 145 s.

Habiboglu, C., Erken, O., Gunes, M., Yilmaz, O., Cevlik, H. C., Ulutas, C., ve Gumus, C., 2022. Effect Of Molar Concentration On The Structural, Linear And Nonlinear Optical Properties Of CuS (Covellite) Thin Films. Solid State Communications, 352.

Habiboğlu, C., 2017. Kimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanan CuS Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal, Optik Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 123s.

He, H. Y. (2011). Thermal-assisted chemical bath deposition and optical property of CuS films. Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 5(12), 1301–1306.

Hu, H., ve Nair, P. K., 1996. H6ii#OLO / Electrical And Optical Properties Of Poly(Methyl Methacrylate) Sheets Coated With Chemically Deposited Cus Thin Films. In Surface And Coatings Technology (Vol. 81).

Huse, N. P., Dive, A. S., Gattu, K. P., ve Sharma, R., 2017. An Experimental And Theoretical Study On Soft Chemically Grown CuS Thin Film For Photosensor Application. Materials Science İn Semiconductor Processing, 67, 62–68.

Justin Raj, C., Kim, B. C., Cho, W. J., Lee, W. G., Seo, Y., ve Yu, K. H., 2014. Electrochemical Capacitor Behavior Of Copper Sulfide (CuS) Nanoplatelets. Journal Of Alloys And Compounds, 586, 191–196. https://doi.org/10.1016/J.Jallcom.2013.10.056

Kasap S. O., 2018. Prıncıples Of Electronıc Materıals And Devıces. Mcgraw-Hill, New York, 978s

Kırmızıgül F., 2008. CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 108 s.

Kırmızıgül, F., 2020. Kimyasal Depolama Yöntemi ile CuS İnce Filmlerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 161 s.

Kim, H. J., Kim, J. H., Pavan Kumar, C. H. S. S., Punnoose, D., Kim, S. K., Gopi, C. V. V. M., ve Srinivasa Rao, S., 2015. Facile Chemical Bath Deposition Of CuS Nano Peas Like Structure As A High Efficient Counter Electrode For Quantum-Dot Sensitized Solar Cells. Journal Of Electroanalytical Chemistry, 739, 20–27.

Kim, H. J., Ko, B., Gopi, C. V. V. M., Venkata-Haritha, M., ve Lee, Y. S., 2017. Facile Synthesis Of Morphology Dependent Cus Nanoparticle Thin Film As A Highly Efficient Counter Electrode For Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. Journal Of Electroanalytical Chemistry, 791, 95–102. https://doi.org/10.1016/J.Jelechem.2017.03.019

Kozhevnikova, N. S., Maskaeva, L. N., Markov, V. P., Lipina, O. A., Chufarov, A. U., ve Kuznetsov, M. V., 2020. One-Pot Green Synthesis Of Copper Sulfide (I) Thin Films With P-Type Conductivity. Materials Chemistry And Physics, 242.

Li, J., Zhang, Y., Wang, Y., Xue, C., Liang, J., Jiang, G., Liu, W., ve Zhu, C., 2016. Formation Of Cu2ZnSnS4 Thin Film Solar Cell By CBD-Annealing Route: Comparison Of Cu And CuS İn Stacked Layers Sns/Cu(S)/Zns. Solar Energy, 129, 1–9.

Lim, I., Lee, D. Y., Patil, S. A., Shrestha, N. K., Kang, S. H., Nah, Y. C., Lee, W., ve Han, S. H., 2014. Electrocatalytic Activity Of Chemically Deposited Cuxs Thin Film For Counter Electrode İn Quantum Dots-Sensitized Solar Cells. Materials Chemistry And Physics, 148(3), 562–568. https://doi.org/10.1016/J.Matchemphys.2014.08.008

Lu, Y. J., ve Jia, J. H., 2014. The Effect Of Complexing Agent On Crystal Growth, Structure And Properties Of Nanostructured Cu2-Xs Thin Films. Chinese Chemical Letters, 25(11), 1473–1478. https://doi.org/10.1016/J.Cclet.2014.06.003

Lu, Y., Meng, X., Yi, G., ve Jia, J., 2011. In Situ Growth Of CuS Thin Films On Functionalized Self-Assembled Monolayers Using Chemical Bath Deposition. Journal Of Colloid And Interface Science, 356(2), 726–733. https://doi.org/10.1016/J.Jcis.2011.01.031

Mallick, A., Chattopadhyay, S., De, G., ve Basak, D., 2019. High Figure Of Merit P-Type Transparent Conducting Thin Film Based On Solution Processed CuS-ZnS Nanocomposite. Journal Of Alloys And Compounds, 770, 813–822.

Mandal, R., Basu, G., ve Ghosh, B. (2018). Studies On The Developing Of Nano-Structured Cu2S Film For Photovoltaic Application. In Materials Today: Proceedings (Vol. 5).

Merdan M., 2014. Katıhal Elektroniği Devre Elemanları, Palme Yayınevi, Ankara, 563s.

Mıller, D.A., 2008. Optical Properties Of Solid Thin Films By Spectroscopic Reflectometry And Spectroscopic Ellipsometry. Phd Thesis, City University Of New York, 220 P.

Mohammed, K. A., Ahmed, S. M., ve Mohammed, R. Y., 2020. Investigation Of Structure, Optical, And Electrical Properties Of CuS Thin Films By Cbd Technique. Crystals, 10(8), 1–22. https://doi.org/10.3390/Cryst10080684

Mukherjee, N., Sinha, A., Khan, G. G., Chandra, D., Bhaumik, A., ve 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(1), 6–11. https://doi.org/10.1016/J.Materresbull.2010.10.004

Munce, C. G., Parker, G. K., Holt, S. A., ve Hope, G. A., 2007. A Raman Spectroelectrochemical İnvestigation Of Chemical Bath Deposited CuxS Thin Films And Their Modification. Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, 295(1–3), 152–158. https://doi.org/10.1016/J.Colsurfa.2006.08.045

Neamen, D.A., 2012. Semiconductor Physics And Devices Basic Principles. The Mcgraw-Hill Companies, Inc., New York, 758s.

Nien, Y. T., ve Chen, I. G., 2009. Rapid Thermal Annealing Of Chemical Bath-Deposited CuxS Films And Their Characterization. Journal Of Alloys And Compounds, 471(1–2), 553–556.

Niesen, T. P. And De Guıre, M. R., 2001. Review: Deposition Of Ceramic Thin Films At Low Temperatures From Aqueous Solutions. Journal Of Electroceramics, 6(3):169-207.

Omar M. A., 1993. Elementary Solid State Physics: Principles And Applications. Addison-Wesley Publishing, USA, 669p.

Onaran., 2014. Malzeme Bilimi. Bilim Teknik Yayınları, Ankara, 383s.

Özaslan, D., 2016. Tavlama Sıcaklığının Farklı Kalınlıklarda Hazırlanan Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 207 s.

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

Pankove, J., I., 1971. Optical Processes In Semiconductors. Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 429p.

Parreira, P., Lavareda, G., Amaral, A., Botelho Do Rego, A. M., Conde, O., Valente, J., Nunes, F., ve Nunes De Carvalho, C.,2011. Transparent P-Type CuxS Thin Films. Journal Of Alloys And Compounds, 509(16), 5099–5104.

Patil, A. M., Lokhande, A. C., Chodankar, N. R., Shinde, P. A., Kim, J. H., ve Lokhande, C. D., 2017. Interior Design Engineering Of CuS Architecture Alteration With Rise İn Reaction Bath Temperature For High Performance Symmetric Flexible Solid State Supercapacitor. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, 46, 91–102.

Pecharsky, V.ve Zavalij, P., 2003. Fundamentals Of Powder Diffraction And Structural Characterization Of Materials. Springer Science+Business Media, Inc. USA, 703p.

Podder, J., Kobayashi, R., ve Ichimura, M., 2005. Photochemical Deposition Of CuxS Thin Films From Aqueous Solutions. Thin Solid Films, 472(1–2), 71–75.

Rodríguez-Lazcano, Y., Martínez, H., Calixto-Rodríguez, M., ve Núñez Rodríguez, A., 2009. Properties Of CuS Thin Films Treated İn Air Plasma. Thin Solid Films, 517(21), 5951–5955.

Saadon Najm, I., Mahmood Kadhim, S., ve Abdulkhaleq Alwahib, A., 2021. Investigation The CuS Thin Film Prepared By Pulsed Laser Deposition. Materials Today: Proceedings, 42, 2609–2615.

Sanchez-Martinez, A., Marin-Perez, J. J., Ceballos-Sanchez, O., Ruelas, R., Ramírez-Bon, R., López-Mena, E. R., ve Pérez-García, C. E., 2024. Effect Of Triethanolamine Complexing Agent And Thermal Annealing On The Physicochemical Properties Of CuS Thin Films.

Journal Of Materials Science: Materials İn Electronics, 35(15). https://doi.org/10.1007/S10854-024-12779-Y

Savariraj, A. D., Viswanathan, K. K., ve Prabakar, K., 2014. Cus Nano Flakes And Nano Platelets As Counter Electrode For Quantum Dots Sensitized Solar Cells. Electrochimica Acta, 149, 364–369. https://doi.org/10.1016/J.Electacta.2014.10.141

Suá Rez, R., ve Nair, P. K., 1996. Co-Deposition Of Pbs-CuS Thin Films By Chemical Bath Technique. In Journal Of Solıd State Chemıstry (Vol. 123).

Sun, G., 2022. Cu_2O İnce Filmlerin Optik, Yapısal, Morfolojik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 125s.

Tian, Z., Dou, H., Zhang, B., Fan, W., ve Wang, X., 2017. Three-Dimensional Graphene Combined With Hierarchical CuS For The Design Of Flexible Solid-State Supercapacitors. Electrochimica Acta, 237, 109–118.

Ubale, A. U., Choudhari, D. M., Kantale, J. S., Mitkari, V. N., Nikam, M. S., Gawande, W. J., ve Patil, P. P., 2011. Synthesis Of Nanostructured Cu_xS Thin Films By Chemical Route At Room Temperature And İnvestigation Of Their Size Dependent Physical Properties. Journal Of Alloys And Compounds, 509(37), 9249–9254.

Ulutaş, C., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş Mns İnce Filmlerin Özelliklerine Isısal Tavlamanın Etkisi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 140 s.

Urfan, N., 2025. Farklı Bakır Kaynakları Kullanılarak Cu2O İnce Filmlerin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanması Ve Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 126s.

Usta, M., 2010. WO3 İnce Filmlerinin Üretilmesi, Yapısal Ve Elektriksel Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 100 s.

Vas-Umnuay, P., ve Chang, C., 2013. Growth Kinetics Of Copper Sulfide Thin Films By Chemical Bath Deposition. ECS Journal Of Solid State Science And Technology, 2(4), P120–P129. https://doi.org/10.1149/2.008304jss

Wager, J, F., Hoffman, R., 2011. Thin, Fast, and Flexible Semiconductors. https://spectrum.ieee.org/thin-fast-and-flexible-semiconductors.

Xin, M., Li, K. W., ve Wang, H., 2009. Synthesis Of CuS Thin Films By Microwave Assisted Chemical Bath Deposition. Applied Surface Science, 256(5), 1436–1442.

Yoğurtçu Y. K., 2005. Katıların Fiziği. Aktif Yayınevi, Ankara, 436s.

ÖZGEÇMİŞ

Ziya DEMİRHAN İlk ve Orta öğrenimini Adana'da tamamladı. Lisans eğitimini 2012 yılında Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nde tamamladı. 2018 yılında Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde Fizik Öğretmeni olarak göreve başladı. Halen Adana'nın Pozantı ilçesinde bulunan Şehit Zafer Sabancı Anadolu Lisesi'nde Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır