



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cu KATKILI ZnS NANOYAPILARIN ÜRETİLMESİ VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ozan KUŞ

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Programı

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Namık AKÇAY**

Ağustos, 2019

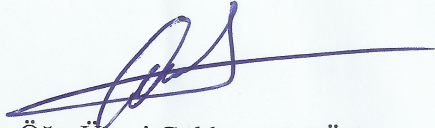
İSTANBUL

Bu çalışma, 8.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fizigi Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

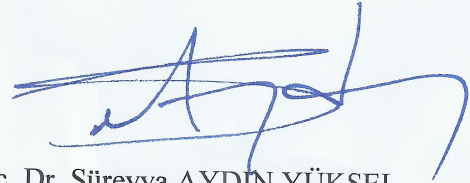
Tez Jürisi



Dr. Öğr. Üyesi Namık AKÇAY (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ALGÜN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2017-24168 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca bana her türlü desteğini esirgemeyen ve beni motive eden danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Namık AKÇAY'a özellikle bana kattıkları için en içten dileklerimde teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım boyunca yardımcı olan, destek sağlayan ve motive eden hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ALGÜN'e ve Prof. Dr. Bayram DEMİR'e teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yardımcı olan arkadaşım Halim Onur ÖZTEL'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve hayatım boyunca her koşulda destekleyen aileme teşekkür ederim. Özellikle yüksek lisans öğrenimime girmem için teşvik eden ve desteğini hep hissettiğim rahmetli babam Mustafa KUŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos 2019

Ozan KUŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1 KATILARIN BANT TEORİSİ.....	3
2.1.1 Giriş	3
2.1.2 Metaller.....	4
2.1.3 Yalıtkanlar	5
2.1.4 Yarı İletkenler.....	6
2.2 SOL-JEL YÖNTEMİ	8
2.3 NANO YAPILARIN YAPISAL KARAKTERİZASYONU.....	9
2.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	9
2.3.2 Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS)	10
2.3.3 X-Işını Kırınım Spektrometresi (XRD).....	11
2.3.4 Optik Karakterizasyon.....	13
2.3.4.1 Optik Soğurma	13
2.3.4.2 Optik Geçirgenlik.....	13
2.4 KATILARDA YAPILAR	14
2.4.1 Kristal Yapılar	14
2.4.2 Kristallerde İndis Sistemi	16
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	18
3.1 ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR SÜLFÜRÜN ÖZELLİKLERİ	18
3.2 SOL-JEL YÖNTEMİ İLE NANO PARÇACIKLARIN ÜRETİLMESİ	19
3.3 İNCE FİLMLEİN HAZIRLANIŞI.....	26
4. BULGULAR.....	28

4.1 BAKIR SÜLFÜR, ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR KATKILI ÇİNKO SÜLFÜRÜN ABSORBSİYON, BANT ARALIĞI VE GEÇİRGENLİK SONUÇLARI	28
4.2 BAKIR SÜLFÜR, ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR KATKILI ÇİNKO SÜLFÜR NANOYAPILARIN SEM VE EDS SONUÇLARI.....	41
4.2 BAKIR SÜLFÜR, ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR KATKILI ÇİNKO SÜLFÜR NANOYAPILARIN XRD SONUÇLARI.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	60
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	69



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: a) iki atomlu durum b) üç atomlu durum c) N atomlu durumun konuma bağlı grafiği.	4
Şekil 2.2: Denge durumuna göre bant aralığı gösterimi.	4
Şekil 2.3: Metallerin bant yapısı gösterimi.	5
Şekil 2.4: Yalıtkanların bant yapısı.	5
Şekil 2.5: Yarı iletkenlerin bant yapısı.	6
Şekil 2.6: Yarı iletken direk bant yapısı çizimi.	7
Şekil 2.7: Yarı iletken indirek bant yapısı çizimi.	7
Şekil 2.8: Sol-jel yöntemi jel haline dönüşümü.	8
Şekil 2.9: Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.	10
Şekil 2.10: X – ışını spektrometresi düzeneği çizimi.	11
Şekil 2.11: XRD analiz yöntemi çizimi.	12
Şekil 2.12: Spektrofotometre şematik gösterimi.	13
Şekil 2.13: a) Kristal ve b) amorf yapılar.	14
Şekil 2.14: a) Kübik b) hacim merkezli kübik c) yüzey merkezli kübik d) Hekzagonal.	15
Şekil 2.15: ZnS kristal yapısı.	16
Şekil 2.16: Kübik yapı örgü sabitleri.	16
Şekil 2.17: (211) indis yapısı.	17
Şekil 2.18: Kübik kristallerine bazı örnekler a) (100) b) (100) c) (110) d) (111).	17
Şekil 3.1: Çinko sülfür kristal yapısı.	18
Şekil 3.2: Bakır sülfür Hekzagonal kristal yapısı.	18
Şekil 3.3: Manyetik karıştırıcı ile üretim.	20
Şekil 3.4: Bakır sülfür üretim şeması.	21

Şekil 3.5: Çinko sülfür üretim şeması.	22
Şekil 3.6: Bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretim şeması.	23
Şekil 3.7: Döndürme kaplama yöntemi.	26
Şekil 4.1: Çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	28
Şekil 4.2: Çinko sülfür ince filminin bant aralığı hesabı grafiği.	29
Şekil 4.3: Çinko Sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	29
Şekil 4.4: %15 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	30
Şekil 4.5: %15 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı hesabı grafiği.	30
Şekil 4.6: %15 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	31
Şekil 4.7: %30 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	32
Şekil 4.8: %30 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.	32
Şekil 4.9: %30 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	33
Şekil 4.10: %45 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	33
Şekil 4.11: %45 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.	34
Şekil 4.12: %45 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	34
Şekil 4.13: %60 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	35
Şekil 4.14: %60 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.	35
Şekil 4.15: %60 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	36
Şekil 4.16: %75 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	36
Şekil 4.17: %75 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.	37
Şekil 4.18: %75 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	37
Şekil 4.19: Bakır sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.	38
Şekil 4.20: Bakır sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.	38
Şekil 4.21: Bakır sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.	39
Şekil 4.22: Çinko sülfür ve bakır sülfür arasında üretilen ince filmlerin absorbsiyon grafiği.	40

Şekil 4.23: Çinko sülfür ve bakır sülfür arasında üretilen ince filmlerin bant aralığı grafiği.	40
Şekil 4.24: Çinko sülfür ve bakır sülfür arasında üretilen ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği.	41
Şekil 4.25: CuS filmlerin yapılarının a) 15000 b) 40000 büyütmede SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.26: CuS filmin a) 50000 b) 120000 büyütmede SEM görüntüsü.	43
Şekil 4.27: (CuS) _{0.3} (ZnS) _{0.7} filmin a) 75000 b) 20000 c) 40000 büyütmede SEM görüntüleri.	44
Şekil 4.28: (CuS) _{0.6} (ZnS) _{0.4} filmin a) 500 ve b) 15000 büyütmede SEM görüntüleri	45
Şekil 4.29: (CuS) _{0.6} (ZnS) _{0.4} filmin a) 60000 ve b) 80000 büyütmede SEM görüntüleri.	46
Şekil 4.30: ZnS filmin a) 500 b) 20000 büyütmede SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.31: ZnS filmlerin EDS grafiği.	48
Şekil 4.32: (CuS) _{0.3} (ZnS) _{0.7} filmin EDS grafiği.....	49
Şekil 4.33: (CuS) _{0.6} (ZnS) _{0.4} filmin EDS grafiği.....	50
Şekil 4.34: CuS filmin EDS grafiği.....	51
Şekil 4.35: ZnS ince filminin XRD grafiği.	52
Şekil 4.36: (CuS) _{0.15} (ZnS) _{0.85} ince filminin XRD ölçüm sonucu.....	53
Şekil 4.37: (CuS) _{0.3} (ZnS) _{0.7} ince filminin XRD ölçüm sonucu.	54
Şekil 4.38: (CuS) _{0.45} (ZnS) _{0.55} ince filminin XRD ölçüm sonucu.....	55
Şekil 4.39: (CuS) _{0.6} (ZnS) _{0.4} ince filminin XRD ölçüm sonucu.	56
Şekil 4.40: (CuS) _{0.75} (ZnS) _{0.25} ince filminin XRD ölçüm sonucu.....	57
Şekil 4.41: CuS ince filminin XRD ölçüm sonucu.	58
Şekil 5.1: Molarite ile hesaplanan bakır oranlarına göre bant aralıkları grafiği.	61

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Üç boyutta örgü çeşitleri ve özellikleri.	15
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların listesi.....	19
Tablo 3.2: Kısaltma, bileşik formülü ve molariteler tablosu.	24
Tablo 3.3: İnce film kaplanan malzemelerin katkılanma yüzdeleri tavlama sıcaklıkları ve tavlama süreleri.....	27
Tablo 4.1: ZnS nanoyapılarının EDS veri tablosu.....	48
Tablo 4.2: (CuS) _{0.3} (ZnS) _{0.7} nanoyapılarının EDS veri tablosu.....	49
Tablo 4.3: (CuS) _{0.6} (ZnS) _{0.4} nanoyapılarının EDS veri tablosu.....	50
Tablo 4.4: CuS nanoyapılarının EDS veri tablosu.....	51
Tablo 4.5: XRD analizleri tablosu.....	59
Tablo 5.1: Molarite hesabı ile bakır katkılama oranları hazırlanan ince filmlerin bant aralıkları.....	60
Tablo 5.2: Tez çalışması ile literatürdeki çalışmaların karşılaştırılması.	62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

A	: Sabit
Å	: Angstrom
c	: Işık Hızı
E	: Enerji
E_F	: Fermi Enerjisi
E_G	: Bant Aralığı
eV	: Elektron Volt
h	: Plank Sabiti
K	: Kelvin
k_B	: Boltzman Sabiti
nm	: Nanometre
γ	: Frekans
α	: Absorbsiyon Katsayısı
°C	: Santigrat Derece
ħ	: Planck Sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

EDS	: Enerji Dağılımlı Spektrometre (Energy Dispersive Spectroscopy)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
UV	: Morötesi (Ultraviole)
VIS	: Görünür (Visible)
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cu KATKILI ZnS NANOYAPILARIN ÜRETİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ozan KUŞ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Namık AKÇAY

Bu çalışmada bakır sülfür (CuS), çinko sülfür (ZnS) ve bakır (Cu) katkıli çinko sülfür ince film üretilmiştir. Cu katkılama oranları %15, %30, %45, %60, %75 olarak belirlenmiştir.

Nanoyapılı ince film üretiminde maliyeti düşük ve üretim kolaylığı sağlayan sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Sol-jel yöntemiyle Cu katkıli ZnS ince film üretilmesi hakkında literatürde az çalışma vardır. Bu çalışmada, üretilen filmlerin oda sıcaklığında yapılan üretimlerde optik geçirgenlikleri karşılaştırıldığında diğer üretim yöntemleriyle benzer sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle literatürde bulunandan farklı olarak oda sıcaklığında üretim yapılmıştır.

İnce filmlerin hazırlanmasında Cu katkıli ZnS nanoyapıları için ilk defa döndürme kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu filmlerin döndürme yöntemi ile kaplanması literatürde karşılaşılmayan bir tekniktir. Kaplanan ince filmlerin UV-VIS Spektrofotometre (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer) ile optik soğurma ve geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Optik ölçümlerinden yararlanılarak Tauc formülü yardımıyla filmlerin yasak bant aralıkları hesaplanmıştır.

CuS ve ZnS filmler için yasak bant aralıkları sırasıyla 2.16 eV ve 3.70 eV olarak belirlenmiştir. Cu katkılama oranları %15 ile %75 arasında %15 arttırılarak sırasıyla 3.50 eV, 3.21 eV, 3.02 eV, 2.96 eV ve 2.82 eV hesaplanmıştır. Filmlerin optik geçirgenlik ölçümlerinde geçirgenlikleri %20 ile %85 arasında ölçülmüştür.

CuS, ZnS ve Cu katkılı ZnS filmleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile incelenmiştir. SEM ile yapılan analizlerde filmlerin nanoparçacıkların büyüklükleri 13 ile 30 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Aynı filmlerin Enerji Dağılım Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) analizi yapılmış, EDS sonuçlarına göre, filmlerin katkılanma yüzdeleri belirlenmiştir. CuS, ZnS ve farklı oranlarda Cu katkılı ZnS filmlerin X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) ölçümleri ile kristal yapıları incelenmiştir.

Ağustos 2019, 84 sayfa.

Anahtar kelimeler: Nanoyapılar, ince filmler, CuS, ZnS, sol-jel



SUMMARY

M.Sc. THESIS

PRODUCTION OF CU DOPED ZNS NANOSTRUCTURES AND INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES

Ozan KUŞ

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Physics

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Namık AKÇAY

In this study, copper sulphide (CuS), zinc sulphide (ZnS) and copper (Cu) doped zinc sulphide were produced. Cu doping ratios were adjust as 15%, 30%, 45%, 60%, 75%.

In the production of thin films, sol-gel method was used which provides low cost and easy production. There are few studies in the literature about the production of Cu doped ZnS by sol-gel method. In this study, when the optical transmission of thin films produced at room temperature was compared and similar results were obtained with other production methods. Particularly, production at room temperature is different from that found in the literature.

The coating of thin films on glass substrates was made via spin coating method, which is not previously used to coat Cu doped ZnS thin films nanostructures. Optical transmission and absorption analyzes of the coated thin films were made by UV-VIS Spectrophotometer. Band gaps were calculated with the help of Tauc formula using absorption measurements.

The band gaps for CuS and ZnS nanostructures were calculated as 2.16 eV and 3.70 eV. Cu doping ratios were increased between 15% and 75% by 15% and band gaps were calculated as

3.50 eV, 3.21 eV, 3.02 eV, 2.96 eV and 2.82 eV, respectively. In the optical transmittance measurements, the transmittance of thin films were measured between 25% and 85%.

Partical size of CuS, ZnS and Cu doped ZnS thin films nanostructures were investigated with Scanning Electron Microscopy (SEM). The size of nanoparticles was found to be between 13 and 30 nm. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis of the same films was investigated. According to the results of the EDS, the doping percentages of the compounds were found. The crystal structures of CuS, ZnS and Cu doped ZnS nanostructures were investigated by X-Ray Diffraction (XRD) measurements.

August 2019, 84 pages.

Keywords: Nanostructures, thin films, CuS, ZnS, sol-gel



1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin önemi hızla artmaktadır. Bu önem kullanım alanlarının yaygınlaşması ve insan hayatını kolaylaştırdığından kaynaklanmaktadır. Nanoteknoloji, günümüz teknolojisinin gelişiminde ve geleceğin teknolojik cihazlarının üretiminde kullanılacak bir teknolojidir. Nanoteknoloji birçok olanda kullanılmakta ve kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu alanlar arasında endüstriyel malzemeler, ilaç sanayisi, güneş pilleri, gelişen pil teknolojileri gibi yaygın birçok alan bulunmaktadır. Bu alanlarda nano teknoloji kullanılarak, kullanılan malzemeleri geliştirmek, verimliliğini arttırmak ve boyutlarını küçültmek amaçlanmaktadır.

Nano boyutlara inildikçe birçok malzemenin fiziksel ve kimyasal karakteristik özellikleri değişmektedir. Birçok nanoyapılı malzeme fotovoltaiik uygulamalar için araştırılmaktadır. Nano yapılı ince filmler fotovoltaiik aygıtlarda geçirgen elektrot olarak, güneş pillerinde, akustik dalga cihazlarında ve boyaya duyarlı güneş pillerinde olmak üzere geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır[1].

Şeffaf iletken malzemelerin çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Bunlar LED (Light Emittig Diodes) ve LED ekran teknolojisi, güneş pilleri kullanım alanlarından bazılarıdır. Son yıllarda elektronik ve opto-elektronik alanlarında, ince film fotovoltaiiklerde, organik elektronikte ve özelleştirilmiş yazıcılar ile basılabilir elektronik gibi alanlarda önemi artmaktadır[2–4].

ZnS 3.6 ile 3.9 eV geniş bant aralığına bir sahip malzemedir. Optik geçirgenliği yüksek bir yarı iletkendir. Bu özelliklerinden dolayı lazerler, sensörler, LED'ler (light-emitting diodes), ekranlar gibi potansiyel kullanım alanları vardır. CuS ise 1.2 ile 2.2 eV arasında bant aralığına sahiptir. ZnS ile karşılaştırıldığında optik geçirgenliği az fakat iletkenliği yüksek bir yarı iletkendir. Cu katkılı ZnS nanoyapılarının üretilmesindeki temel amaç CuS ve ZnS yarı iletkenlerinin özelliklerinden faydalanmaktır. Cu katkılı ZnS çalışılmasının temel amacı ZnS gibi şeffaf ve CuS kadar düşük bant aralığına sahip bir malzeme üretmek amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında Cu katkılı ZnS nano parçacıkları üretildi. Nanoparçacıkların üretiminde kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Yapılacak CuS-ZnS (Bakır katkılı Çinko Sülfür) gelecekte saydam iletken malzemelerin kullanım alanları için umut verici bir malzemedir[5].

Bu tez çalışmasının genel bilgiler kısmında katıların bant teorisi, metaller, yalıtkanlar, yarıiletkenler, nano yapılar, sol-jel yöntemi, ince film kaplama yöntemi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını kırınımı (XRD) ve UV-VIS spektrofotometresi mekanizmaları hakkında genel bilgi verilmiştir.

Malzeme yöntem kısmında Cu katkılı ZnS nanoyapıların üretilmesinde kullanılan sol-jel yöntemi ve ince film olarak cam üzerine kaplanması hakkında bilgi verilmiştir.

Bulgular kısmında sol-jel yöntemi ile sentezlenen nanoyapıların SEM, EDS ve XRD ölçüm sonuçları verilmiştir. Absorbsiyon ölçümü yapılarak nanoyapıların bant aralığı hesaplanmıştır. Optik geçirgenlik ölçülerek ince filmlerin ışığı geçirme yüzdeleri belirlenmiştir.

Sonuçta bakır katkılama yüzdesi arttıkça bant aralığının azaldığı ve optik geçirgenliğin azaldığı görülmektedir. Nanoyapıların büyüklüklerinin en fazla 190 nm olduğu ve nanoparçacık büyüklerinin görülebilen ince filmlerde 12 ile 30 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 KATILARIN BANT TEORİSİ

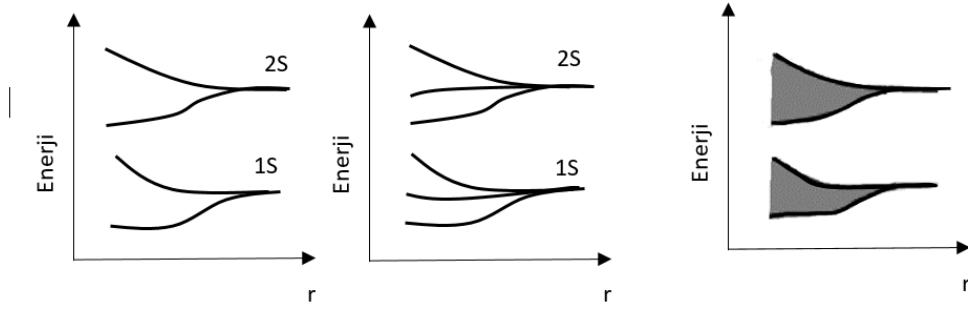
2.1.1 Giriş

Katı malzemeler iletkenliklerine göre üçe ayrılırlar. Bunlar iletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerdir. Bu malzemelerin iletken, yalıtkan ya da yarı iletken oldukları katıların bant teorisiyle açıklanır.

Bir atomun elektronları atomun yörüngesindedir. Yörüngelerin her biri enerji seviyesine karşılık gelir. Elektronlar bu enerji seviyelerindedir. Elektronların enerji seviyeleri (1s, 2s, 2p ...) şeklinde ayrılırlar. Bu enerji seviyeleri kuantize haldedir. Enerji seviyeleri arasında elektronun geçiş yapabilmesi için yeterli enerjiyi soğurması ya da yayması gerekir. Elektron bu enerji seviyelerinden Pauli Dışarlama ilkesine göre yalnızca birinde bulunabilir. Birbirlerine mesafe olarak yakın iki özdeş atom için bu enerji seviyesi iki katlıdır. Atomlar birbirlerine yaklaştıkça enerji seviyelerinde yarılmalara olur ve seviye katları artar[6].

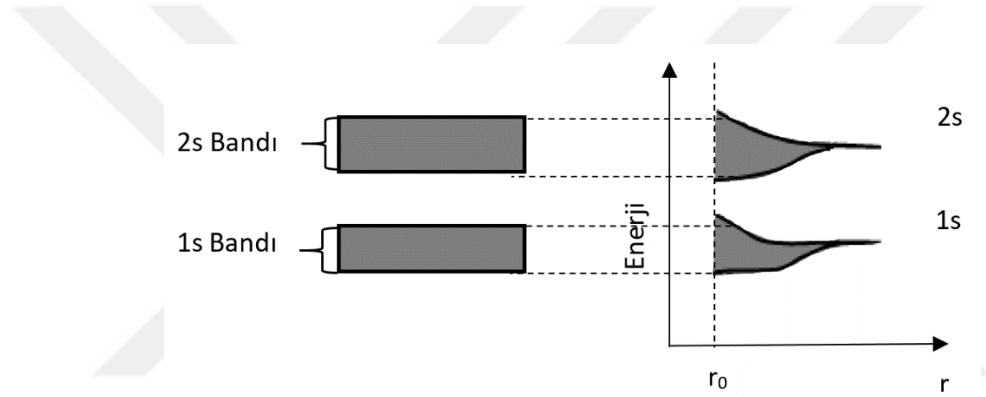
Katıların içinde atomlar birbirlerine çok yakın halde bulunurlar. Atomlar arasındaki ayırım neredeyse bir atom boyutunda demektir. Atomların dış orbitalleri neredeyse üst üste olacak şekilde birleşirler. Çok atomlu bir katı içerisinde kat sayısı çok fazladır ve yarılmalara sürekli enerji dağılımı gibi görülebilir. Bu yapıda kuantize enerji seviyelerinin dağılımı sıkı paket halde bulunduğundan enerji bantları denilen durumu oluştururlar[6,7].

Şekil 2.1 (a)' da iki atomlu durum, atomlar arasındaki r uzaklığına bağlı enerji seviyelerini göstermektedir. Şekil 2.1 (b)' de üç atomlu durum ve şekil 2.1 (c)' de ise N atomlu durumun grafiği gösterilmektedir.



Şekil 2.1: a) iki atomlu durum b) üç atomlu durum c) N atomlu durumun konuma bağlı grafiği. Burada bant genişlikleri konum (r) ile bağlantılıdır. Denge konumu r_0 ile belirtilmiştir.

Şekil 2.2' de denge konumuna göre bant aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Denge durumuna göre bant aralığı gösterimi.

Elektronlarla dolu en yüksek banda valans bandı ve elektronun bulunmadığı ya da az bulunduğu en düşük banda ise iletkenlik bandı denilmektedir[6].

2.1.2 Metaller

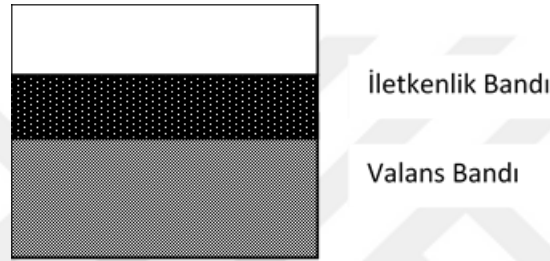
Metaller yüksek elektrik iletkenliği ve metal katı içerisinde serbest elektronların fazlalığıyla karakterize edilir. Elementin son tamamlanmamış yörüngesinde olan elektronlar iletkenliği sağlar. Bu elektronlar iletkenlik elektronları olarak adlandırılırlar ve bu yörüngelerde bulunan elektronlara valans elektronları denir. Bir katı oluştuğunda atomların birbirlerine çok fazla yaklaşmasıyla atomların yörüngeleri bantlar haline gelir ve enerji bantları oluşur. İletkenliği sağlayan son yörüngelerin oluşturdukları bu banda ise valans bandı denir. Elektronlar bant içerisindeki enerji değerine sahip olabilirler fakat bant aralığı kısmındaki enerjiye sahip olamazlar. Bantların tamamen dolu olduğu enerji seviyelerindeki elektronlar valans

elektronlarıdır. Bu seviyelere bağlı olarak düşük enerji bantları daha dar ve hepsi elektronlarla dolu olduğundan malzemenin elektriksel özelliğine katkıda bulunmazlar.

Bantların en dışında valans elektronlarının işgal ettikleri banda valans bandı denir. Uygulanan enerji ile valans bandında bulunan elektronlar uyarılır ve iletkenlik bandına geçmeleri sağlanır.

İletkenlik bandındaki elektronlar elektriksel iletkenliği sağlayan elektronlardır. Bu elektronların iletkenlik bandına geçmesi için gereken enerji yasak bant aralığı denilen enerjiye eşittir[6,7].

Şekil 2.3’ de metallerin bant yapısına örnek gösterilmiştir.

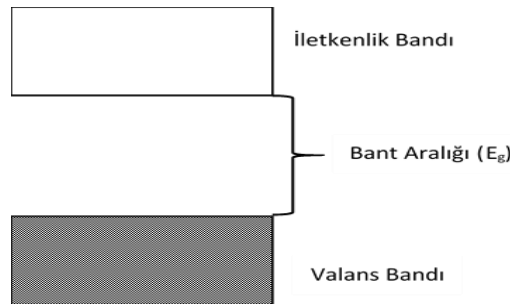


Şekil 2.3: Metallerin bant yapısı gösterimi.

Metaller için de bu durumlar geçerlidir. Fakat metallerin iletkenlik bantlarında elektronlar bulunur. İletkenliği sağlayan elektronlardır [8].

2.1.3 Yalıtkanlar

Yalıtkanların içerisinde serbest elektronlar bulunmazlar. Yani iletkenlik bantları boştur. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant aralığı 4 eV dan büyüktür. Yapı içerisinde serbest elektronların bulunmamasından dolayı elektriği iletemezler. Şekil 2.4’de yalıtkanların bant yapısına örnek verilmiştir.

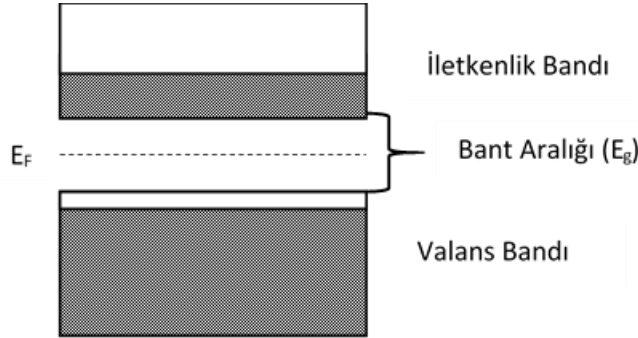


Şekil 2.4: Yalıtkanların bant yapısı.

2.1.4 Yarı İletkenler

Yarı iletkenler için durum metaller ve yalıtkanlara göre biraz farklıdır. Saf bir yarı iletken maddede iletkenlik, elektronların bir banttandır diğerine geçmesiyle meydana gelir. Yani, bir atomun son yörüngesinde bulunan valans elektronun serbest duruma geçmesi, o maddenin iletkenlik kazanması anlamına gelir. Valans bandında bulunan elektronlar çekirdeğin çekim kuvveti nedeniyle yörüngelerinden çıkamazlar. Bunların serbest hale geçebilmesi için, dışardan yeter miktarda enerji uygulanması gereklidir. Bu enerjiyi alan elektron, valans bandından çıkıp yasak bölgeyi geçerek iletkenlik bandına ulaşır. Yarı iletkenlerin bant aralıkları yaklaşık 0.2 eV ile 4 eV arasında değişmektedir. Yarı iletkenler de bant yapısı mutlak sıfırda (0 Kelvin) yalıtkanların bant yapısına benzemektedir. Bundan dolayı yarıiletkenler düşük sıcaklıklarda zayıf iletkenlerdir. 0 K de ise yalıtkandırlar. Oda sıcaklığında (300 K) yarı iletkenlerde iletkenlik bandında az da olsa elektron bulunur ve yalıtkanlara göre bant aralığı azdır. Dolayısıyla elektronun iletkenlik bandına geçmesi için gereken enerji azdır[6,8].

Şekil 2.5' de yarı iletkenlerin bant aralığı örneği gösterilmektedir.

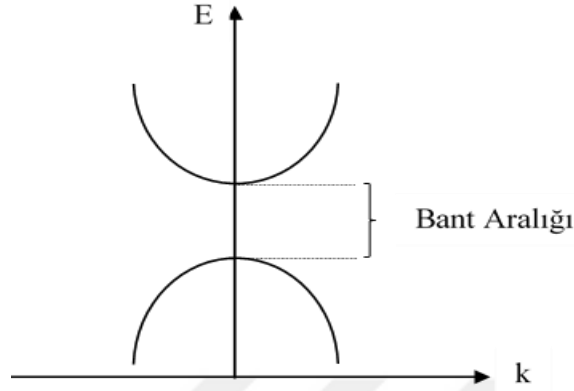


Şekil 2.5: Yarı iletkenlerin bant yapısı.

Fermi enerjisi seviyesi elektronların Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile hesaplanabilmektedir. Yarı iletkenlerin mutlak sıfır ve oda sıcaklığı arasında görülen elektron dağılımındaki fark sıcaklığın yarıiletkenler üzerinde önemli etkisinin olduğunu göstermektedir.

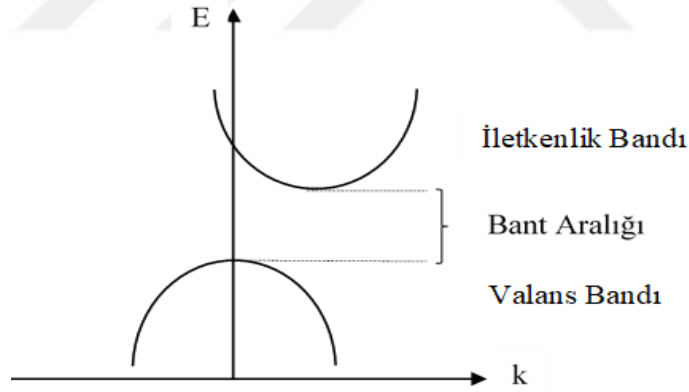
Yarı iletkenlerde bant yapıları direk ve indirek bantlar şeklinde ayrılır. Valans ve iletkenlik bantları yarı iletken içerisinde farklı k- uzaylarında bulunabilmektedir.

Direk bant yapısına sahip yarı iletkende valans ve iletkenlik bantları aynı k - uzayında bulunur. Şekil 2.6'de direk bant yapısına sahip yarı iletkenin valans ve iletkenlik bant yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Yarı iletken direk bant yapısı çizimi.

İndirek bant aralığına yarı iletkenlerde valans bandı ve iletkenlik bandı aynı k - uzayında bulunmamaktadır. Şekil 2.7'de indirek bant aralığına sahip yarı iletkenin bant yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Yarı iletken indirek bant yapısı çizimi.

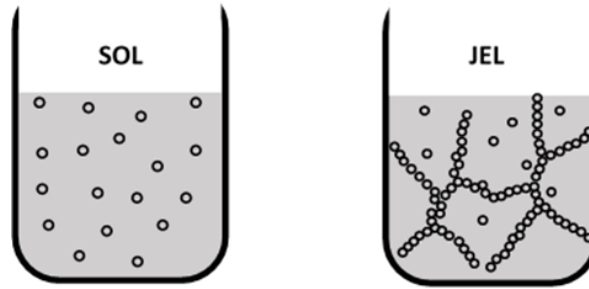
İndirek bant aralığına sahip yarı iletkenlerde elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçmesi için fonon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Momentum korunumundan elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçmesi için $\hbar\Delta k$ kadar bir momentum değişimi gerekmektedir. Bu momentum değişimi fononlar ile olmaktadır [9].

Momentum değişimiyle indirek bant aralığına sahip yarı iletkenlerde elektron valans bandından iletkenlik bandına çıkabilmektedir.

2.2 SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel yöntemi ince film kaplama ve nanoparçacık üretmek için kullanılan kimyasal yöntemdir. Bir katı malzemenin sıvı içerisinde çözünmesiyle koloidal süspansiyon olarak bulunmasıdır. Bu koloidal süspansiyon için tanımlanan sol kısaltması ve bu solüsyonun gerekli şartlarda sıcaklık, basınç vb. uygulamalar ile jel haline getirilmesini tanımlamak için jel kelimesi kullanılır. Sol-jel yöntemi bilinen nanoparçacık üretim metotları arasında ucuz yöntemlerden biridir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Sol içinde, Van der Waals ve elektriksel kuvvetler, yerçekimi kuvvetine oranla baskın olduğu için dibe çökme olmaz. Kolloit, yer çekiminin ihmal edilebildiği ve Van Der Waals çekimlerinin ve yüzey yükleri gibi elektriksel kuvvetlerin etkili olduğu, içinde dağılmış fazın çok küçük olduğu (1-1000 nm) bir süspansiyondur [10,11].

Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa, bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır. Jel, katı ile sıvı faz arasında bir ara fazdır. Jelleşme noktası, dev molekülün tamamlanmasıyla son bağın oluşma zamanıdır. Jele elastikliğini veren bu katı yapının sürekliliğidir. Jelin karakteristik özelliği belli bir bağ türüne sahip olmamasıdır. Polimerik jeller kovalent bağlarla, jelatin jeller zincirlerin dolanmasıyla ve parçacık jeller Van Der Waals kuvvetleri ile kurulur[11].



Şekil 2.8: Sol-jel yöntemi jel haline dönüşümü.

Jel ağı oluşturmak için Sol'un yoğunlaşmasını ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılmasını gerektirmektedir [11].

Sol-jel yöntemi ile üretimin avantajlarından biri farklı geometrilerde taşıyıcılar üzerine filimler kolayca olmasıdır. Sol - jel hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucunda oluşur. Sol-jel yönteminde, başlangıç maddesi olarak, inorganik tuzlar ya da organik bileşikler (alkoksitler)

kullanılır. Alkoksitler, suyla kolayca reaksiyona girebildikleri için en yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleridir [12].

Hidroliz reaksiyonu;



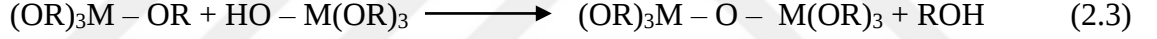
Burada M kaplanacak metal veya yarı metal malzemedir. R, herhangi bir alkil gurubudur. ROH, bir alkol grubu bileşiktir. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör miktarlarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir.

Yoğunlaştırma reaksiyonu;

Bu reaksiyonda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa reaksiyon

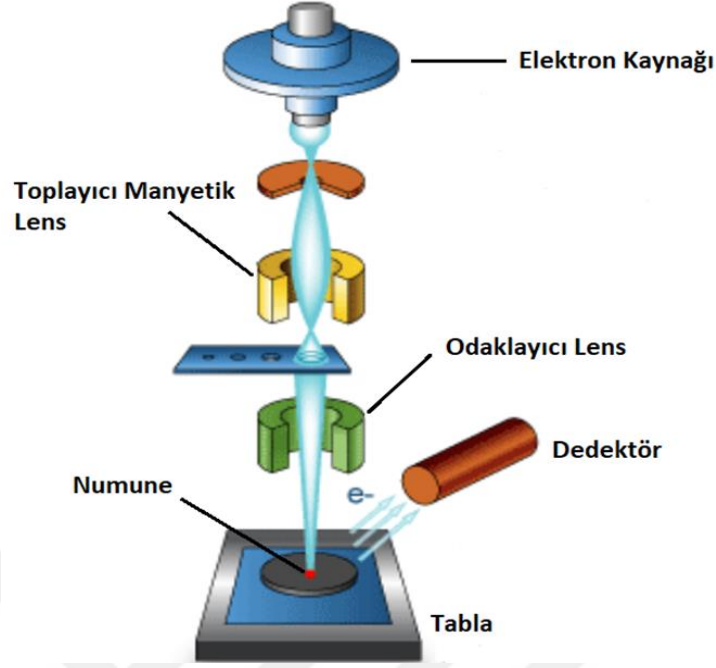


şeklinde gerçekleşir. Bu sefer, reaksiyonun ürünleri hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler [11,12].

2.3 NANO YAPILARIN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

2.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda numune yüzeyinden görüntü alabilmek için yüzeye elektron ışını gönderilerek taranmaktadır. Özellikle yüzeyde taranması istenilen bölgeye elektron demeti yönlendirilerek tarama yapılmaktadır. Şekil 2.7' de Taramalı elektron mikroskobunun şematik çizimi gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi¹.

Elektronları demeti oluşturmak için elektron tabancası kullanılmaktadır. Elektronların odaklanması ve yönlendirilmesi için manyetik alan uygulayan manyetik bobinler kullanılır. Bunlara odaklama yaptıkları için manyetik mercekler de denilmektedir. SEM de tipik olarak 10 nm ya da etkili bir elektron tabancası ile 1 nm ye kadar görüntü alabilmek mümkündür[8,13].

2.3.2 Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS)

SEM cihazının bir parçası olarak yapılan enerji dağılımlı spektrometre, elektron demetinin analiz edilecek bölgeye gönderilmesiyle uygulanır. Malzeme üzerine gönderilen elektronlar atomların ilk yörüngelerindeki elektronları uyaracak kadar yüksek enerjilere sahiptirler. Uyarılan bu elektronlar atomun ikinci yörüngesine çıkar ve birinci yörüngeye inerken karakteristik ışın yayarlar.

Yayılan bu ışınlar her elementin atomu için karakteristik enerjilere sahiptir ve bu ışınlar karakteristik X – ışınları denir. SEM gibi elektron mikroskoplarının içerisinde numunelerin elektronlar ile etkileşmesi sonucu yayınlanan X-ışınlarını toplayan dedektörlerde bulunur. Bu dedektörler yardımı ile malzemenin kimyasal analizi yapılabilir. Bu sayede EDS ile elementer analiz yapmak mümkündür[10].

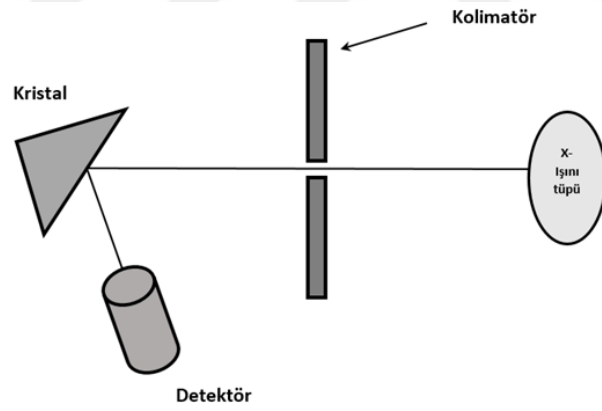
¹ <https://microscopy.unimelb.edu.au/news-and-events/em-series-101-1>

2.3.3 X-Işını Kırınım Spektrometresi (XRD)

X – ışınları üretilmesi EDS için karakteristik X – ışını üretilmesine benzemektedir. EDS’den farklı olarak karakteristik X – ışınlarına göre elementer olarak bilgi verememesidir. Flamanndan ısıtılarak elde edilen elektronlar kullanılır. Elektronlar katot ve anot arasında uygulanan birkaç bin voltluk potansiyel fark ile hızlandırılır. Potansiyel fark altında hızlanan elektronlar birkaç keV enerji ile anoda gelirler. Anoda gelen elektronlar atoma bağlı olan elektronlardan birini uyararak atomlar iyonize hale getirir ve geriye kalan enerjilerini de foton yani X – ışını olarak yayarlar. Yayılan X – ışınının enerjisi E_X ve atoma bağlı elektronu iyonize etmek için harcanan enerji E_{iyon} ile gelen elektronun kinetik enerjisi KE ile ifade edilirse eşitlik 2.4 şeklinde olur.

$$KE = E_X - E_{iyon} \quad (2.4)$$

X-Işınlarının elektron yoluna 90° açıyla salındığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla katot eğimli tasarlandığında, X-Işınlarının istenilen yönde çıkabilmesi sağlanabilir. Şekil 2.10’da X-ışını spektrometresi düzeneği gösterilmiştir.

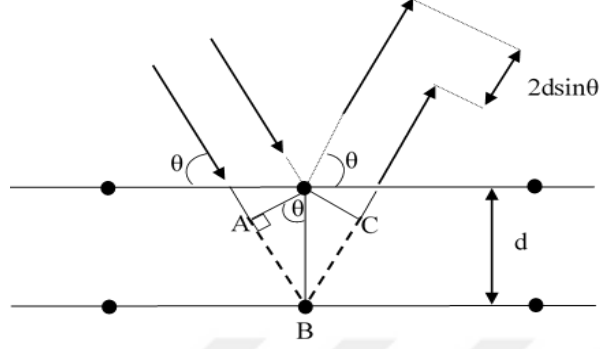


Şekil 2.10: X – Işını spektrometresi düzeneği çizimi.

X-Işınları kolimatör denilen aralıktan geçirilerek doğrultuları belirginleştirilir ve kristal üzerine yönlendirilir. Kristalden yansıyan ışınların şiddeti bir dedektör yardımı ile ölçülür. Dedektörün açısı değiştirilerek ya da numune döndürülerek yansıyan ışınlardan bir spektrum elde edilir. Bu spektrum ile kristalin yapısı belirlenir. Dalga boyu bilinen bir X – ışını ile analiz edilecek malzemenin kristal yapısı ve ortalama tanecik büyüklükleri gibi bilgiler bulunabilir[8,14].

X – Işını kırınımı ile bir kristal yapının kristal sınıfı, birim hücre parametreleri, kristal yapıdaki çeşitli atomların pozisyonları belirlenebilmektedir. Atom ve moleküllerin, üç boyutlu (uzayda)

olarak dizilimlerini inceler. Bu analiz X-ışınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilip, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılması ile yapılmaktadır. Şekil 2.11’de XRD analiz yöntemi çizimi verilmiştir.



Şekil 2.11: XRD analiz yöntemi çizimi.

Burada d düzlemler arası mesafeyi belirtmektedir. Gelen X-ışını düzlemlerde bulunan atomlardan yansır ve kristal yapısının analizinde kullanılır. Eşitlik 2.5’de Bragg Yasası eşitliği verilmektedir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

Gelen ışın aynı açıyla yansır. AB ve BC yollarının toplamı $n\lambda$ ’ya eşit ve λ ise gelen X-ışınının dalga boyu olmak üzere Bragg Yasası yazılabilir. Bragg yansımada kırınım deseninde düzlemlerden yansıyan dalgalar arasındaki faz farkı 2π ’nin tam katları olunca saçılan ışınlar birbirini kuvvetlendirir ve maksimum şiddette kırınım oluşur.

XRD analizi yapılan kristallerin Scherrer eşitliği ile kristal boyutlarının bulunabilmektedir. Eşitlik 2.6’de Scherrer eşitliği verilmektedir.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

Burada K kristal sekline bağlı sabit, λ X-ışınının dalga boyu, β XRD analizinde bulunan pikin yarı uzunluğundaki pik genişliğini ve θ ise Bragg açısını göstermektedir. Bu eşitlikten kristal boyutu (d) bulunabilmektedir.

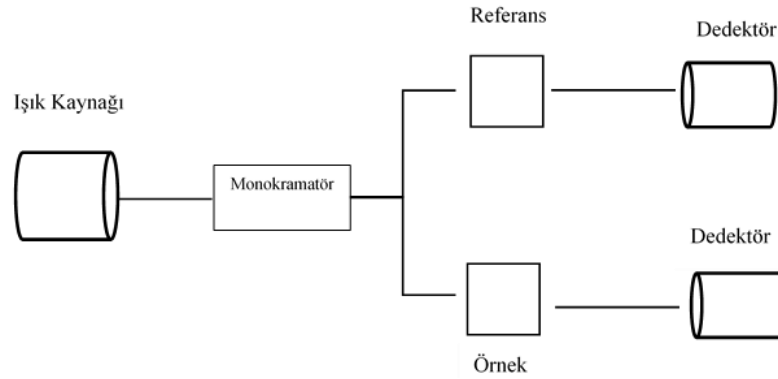
2.3.4 Optik Karakterizasyon

Optik soğurma, malzeme üzerine gelen ışığın hangi dalga boylarının malzeme tarafından soğurulduğunu ve optik geçirgenlik ile malzemenin hangi dalga boylarındaki ışığı geçirdiğini gösterir. Optik karakterizasyon, absorblama ve geçirgenlik analizi için kullanılan bir yöntemdir. Materyalin ışık ile etkileşiminden kullanılarak özelliklerini belirlemede kullanılır. Bu analiz yönteminde Ultraviyole (Morötesi 100-400 nm) ve görünür bölgedeki dalga boylarında (400-700 nm) ışık kullanılır.

2.3.4.1 Optik Soğurma

Optik soğurma ölçümünde malzemenin gelen ışığın hangi dalga boylarında soğurulduğu incelenmektedir. Gelen ışık farklı dalga boylarını içerir. Monokramatör sayesinde bu ışık dalga boylarında ayrışır. Aynı dalga boylarında ışık hem referans üzerine hem de örnek üzerine gönderilir. Daha sonra dedektör üzerine düşen ışık bu referansın soğurduğu ile fark analiz edilerek örneğin hangi dalga boylarını soğurduğu bulunur.

Şekil 2.11’de spektrofotometre şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12: Spektrofotometre şematik gösterimi.

2.3.4.2 Optik Geçirgenlik

Optik geçirgenlik ölçümleri; örnek üzerine gelen ışığın hangi dalga boyunu hangi oranda geçirdiği yüzde olarak vermektedir. Aynı dalga boyunda gelen ışık referans ve örnek üzerine geldikten sonra geçen ışık dedektör üzerine gelir ve yüzde geçirgenlik bulunur.

Hem optik absorpsiyon hem geçirgenlik ölçümlerinde referans, üretilen malzemenin üzerine kaplandığı ya da içerisine konulduğu kap ile aynı olmalıdır. Bunun sebebi ise örneğin cam üzerine ince film kaplanan malzemeler için camın da gelen ışığı absorblamasıdır. Aynı camdam referans olarak konularak camın absorblaması ölçümden çıkarılması sadece malzemenin optik geçirgenlik sonuçlarının elde edilmesidir.

Absorpsiyon ve geçirgenlik analizi yapılan bu yöntemde absorpsiyon ölçümü ile Tauc yöntemi ile yasak bant aralığı hesaplanması yapılmaktadır. Tauc denklemi eşitlik 2.7' de verilmiştir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.7)$$

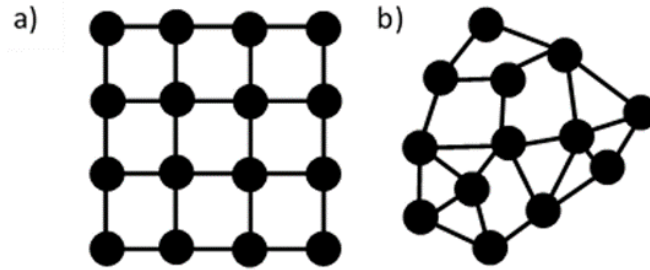
Tauc denkleminde $h\nu$ foton enerjisini, α absorpsiyon katsayısını, A sabit ve E_g bant aralığını ifade etmektedir. Bu eşitlikte direk bant aralığı için $n=\frac{1}{2}$ ve indirek bant aralığı için $n=2$ değerini almaktadır. Bu eşitlikte α ince filmler için film kalınlığına bağlıdır [14-16].

2.4 KATILARDA YAPILAR

2.4.1 Kristal Yapılar

Katılar, atomların sıkı bir paket halde bağlanması ile oluşur. Bu bağlanma yapıları çeşitlidir. Bu bağlanmanın dizilimi katının bazı özelliğini değiştirmektedir. Özellikle bu çalışmada incelenen bant aralığına etkisi vardır.

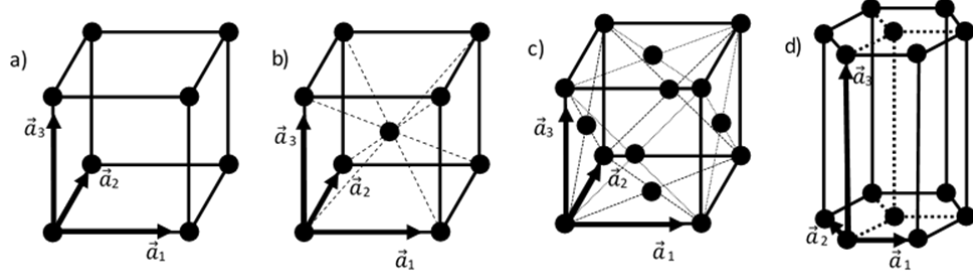
Katılarda bağlanma yapıları genel olarak kristal ve amorf yapıda olmaktadır. Şekil 2.12'de kristal ve amorf yapılar gösterilmiştir.



Şekil 2.13: a) Kristal ve b) amorf yapılar.

Şekil 2.12 a)'da basit iki boyutta ideal bir kristal yapısı vardır. b) ise atomlar periyodik örgüde olmadıkları görülmektedir.

Kristal yapıları atomların periyodik dizilmiş halde bulunmasıdır. Bu düzenli halde dizilişe örgü denir. Bu dizilişe bağlı olarak örgü tiplerine ayrılır. Bu örgü tiplerinin en temel hali olan kristal yapı çeşitleri kübik, yüzey merkezli kübik, hacim merkezli kübik ve hekzagonal yapılardır[17]. Şekil 2.13’ de temel örgü tipleri gösterilmiştir.



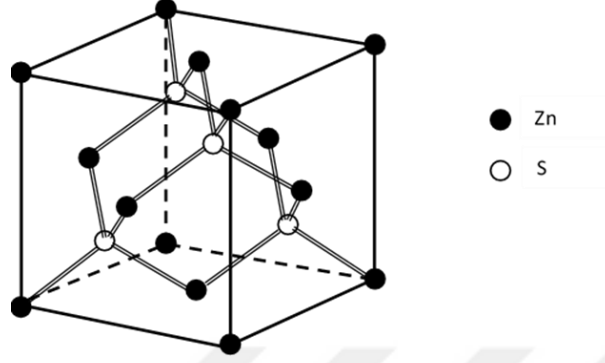
Şekil 2.14: a) Kübik b) hacim merkezli kübik c) yüzey merkezli kübik d) Hekzagonal.

Üç boyutta 14 farklı örgü çeşidi vardır. Bunlardan 7 tanesi temel örgü tipidir. Tablo 2.1’ de bu temel örgülerin özellikleri verilmiştir[14].

Tablo 2.1: Üç boyutta örgü çeşitleri ve özellikleri.

Yapının Adı	Örgü Sayısı	Eksen ve açılar
Kübik	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \varphi = 90^\circ$
Hekzagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \varphi = 120^\circ$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \varphi = 90^\circ$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \varphi = 90^\circ \neq \beta$
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \varphi$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \varphi < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \varphi = 90^\circ$

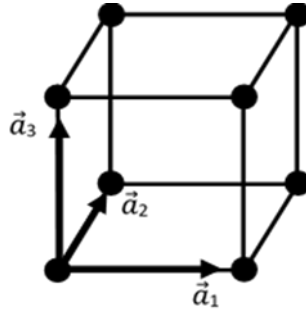
Bu çalışmada CuS ve ZnS nano yapıları üretilmiştir. Çinko ve bakırın yapısı hekzagonal yapıdadır. ZnS ise ayrıca bilinen Zinc-Blende (çinko sülfür) yapısına sahiptir. Şekil 2.14' de çinko sülfürün kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.15: ZnS kristal yapısı.

2.4.2 Kristallerde İndis Sistemi

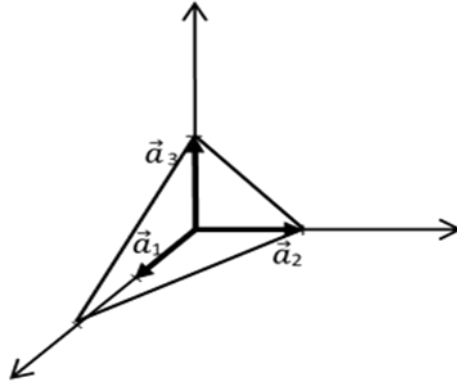
Kristal yapısını belirlemek için üç boyutta farklı doğrultularda belirlenen üç farklı nokta kullanılır. Örgü sabitleri a_1 , a_2 , a_3 kristalin bu üç ekseninde verilir. Kübik yapı için bu örgü sabitlerinin gösterimi Şekil 2.15'de verilmiştir.



Şekil 2.16: Kübik yapı örgü sabitleri.

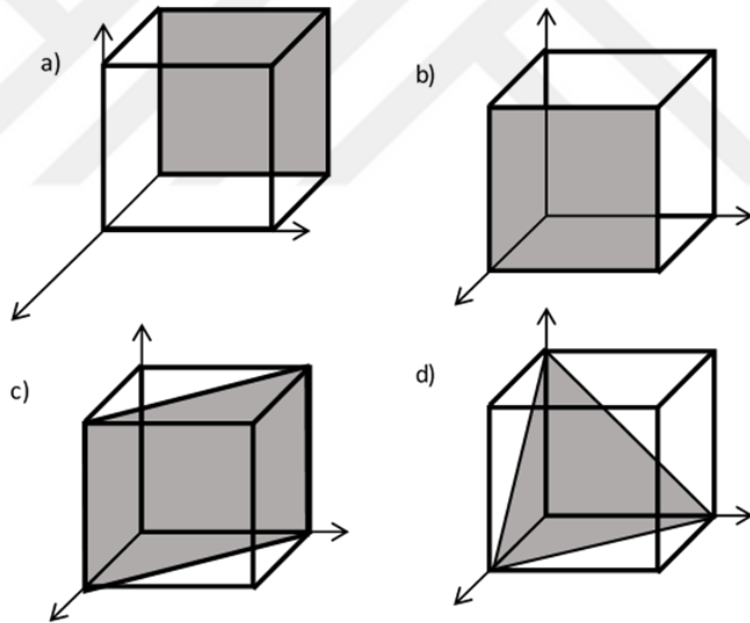
Bu örgü sabitlerinin en küçük ortak katları hesaplanır. Daha sonra bu değerler sayılara sırasıyla bölünür. Bu bölümün sonucu olan tam sayılar bize indisleri verir.

Örneğin örgü sabitleri a_1 , $2a_2$, $2a_3$ olan bir kristali ele alalım. En küçük ortak katları 2'dir. Örgü sabitleri sırasıyla bölündüğünde bize düzlemin indisi olan (211) değerini verir. İndis sisteminde bunlara (hkl) değerleri denir. Şekil 2.16'da (211) indis yapısının çizimi gösterilmiştir.



Şekil 2.17: (211) indis yapısı.

Şekil 2.17’de kübik kristallerinden örnekler verilmektedir. Düzlemin negatif kısmında olan değer için (hkl) değerlerinin üstünde çizgi ile gösterilir. Negatif tarafta h indisi var ise bu değer ($\bar{h}$ kl) şeklinde gösterilir.



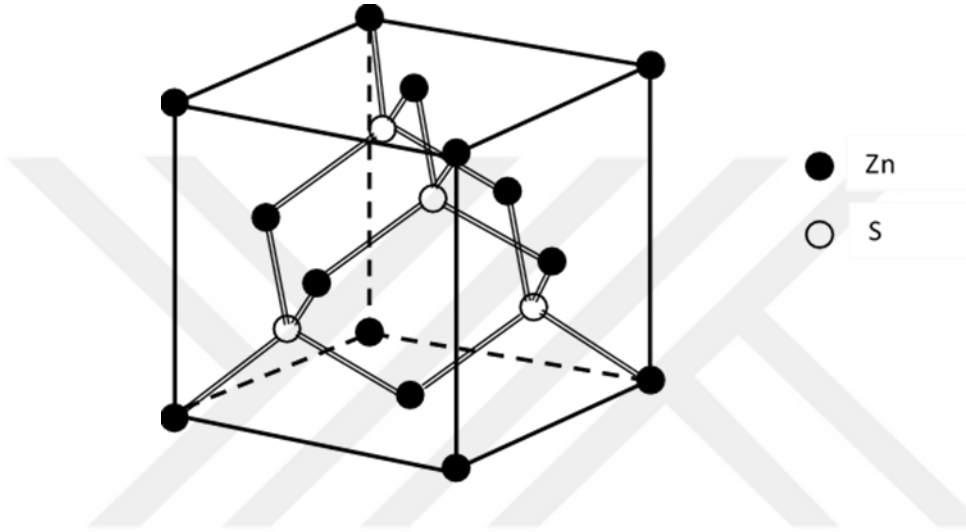
Şekil 2.18: Kübik kristallerine bazı örnekler a) ($\bar{1}00$) b) (100) c) (110) d) (111).

Kübik kristallerde indis sistemine uygun olarak bazı örnekler verilmiştir. Bu indis sistemi diğer kristal yapıları için de hesaplanması mümkündür. Diğer kristal yapıları için indis hesapları a_1 , a_2 , a_3 örgü sabitleriyle aynı şekilde hesaplanmaktadır[17].

3. MALZEME VE YÖNTEM

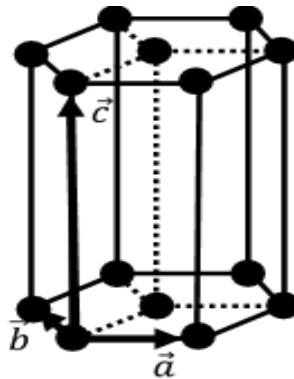
3.1 ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR SÜLFÜRÜN ÖZELLİKLERİ

Çinko sülfür (ZnS) kübik çinko sülfür kristal yapısına sahiptir. Çinko sülfür direk bant yapısına sahip ve bant aralığı 3.68 eV ve 3.87 eV arasında literatürde belirtilmiştir. Çinko sülfürün örgü sabitleri $a=b=c=5.39 \text{ Å}$ dur[18]. Şekil 3.1’ de çinko sülfür yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Çinko sülfür kristal yapısı.

Bakır Sülfür için bant aralığı 1.2 eV ile 2.3 eV arasında geniş bir aralıktadır. Bakır sülfür hekzagonal kristal yapısına sahiptir. Hekzagonal yapıya sahip bakır sülfürün örgü sabiti $a=b=3.80 \text{ Å}$, $c=16.40 \text{ Å}$ dur[18-22]. Şekil 3.2’de bakır sülfürün hekzagonal kristal yapısına örnek verilmiştir.



Şekil 3.2: Bakır sülfür Hekzagonal kristal yapısı.

3.2 SOL-JEL YÖNTEMİ İLE NANO PARÇACIKLARIN ÜRETİLMESİ

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile nano parçacıklar sentezlenmiştir. Bakır katkılı çinko sülfür üretimi sol-jel yöntemiyle yapıldıktan sonra cam üzerine kaplandı. Sol-jel yöntemiyle üretim yaparken bakır ve çinko kaynağı olarak bakır asetat monohydrate ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Merck marka %99 saflıkta ve çinko asetat dihidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) Merck marka %99.5 saflıkta kullanıldı. Ayrıca Sülfür kaynağı olarak da tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) Merck marka %99 saflıkta kullanıldı. Bütün bu malzemelerin içerisinde çözünmesi için çözücü olarak 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) Sigma Aldrich marka %99 saflıkta kullanıldı.

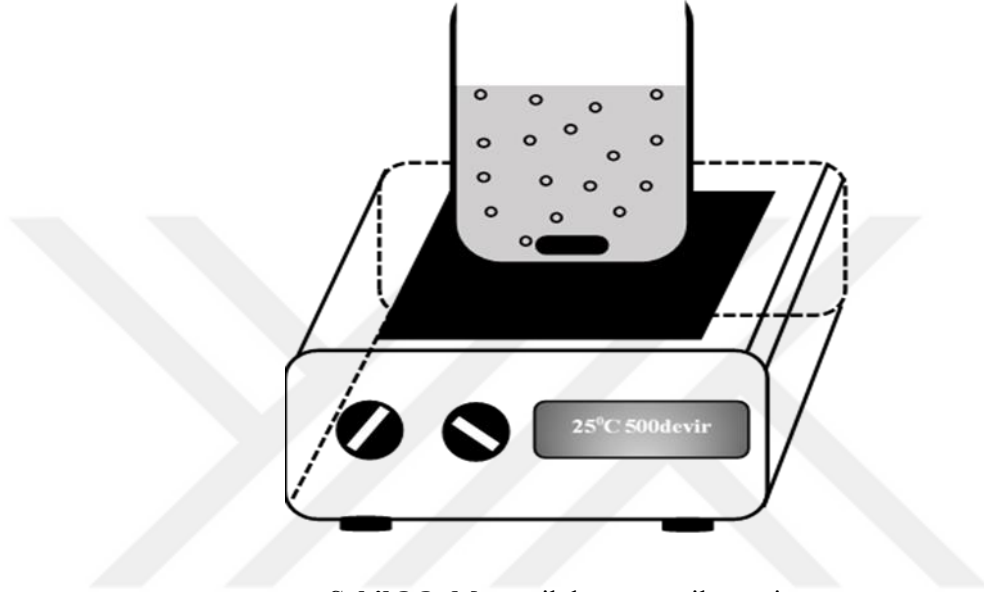
Sol-jel yönteminden bölüm 2.2 de ayrıntılı olarak bahsedilmektedir. Bu kısımda özellikle bakır sülfür, çinko sülfür ve bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretimi anlatılacaktır. Üretim sırasında izlenen yol, kullanılan kimyasallar, sıcaklık, karıştırma süresi ve karıştırma devri vb. parametreler de üretim şeması halinde verilecektir.

Sol-jel yönteminde solüsyon oluşturulması için kullanılan çözücü içerisine bakır asetat, çinko asetat ve tiyoüre eklenmiş ve solüsyon oluşturulmuştur. Bakır, çinko ve sülfür kaynakları ayrı ayrı beherlerde 30 dakika 500 devirde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra karıştırılma devam ederken bakır içerisine çinko eklendi ve üzerine damla damla sülfür eklendi. Üretimde kullanılan malzemelerin listesi aşağıda Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların listesi.

Kimyasal İsmi	Kimyasal Fomülü	Üretici Firma
Copper(II) Acetate Monohydrate	$\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MERCK
Zinc Acetate Dihydrate	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	MERCK
2-Methoxyethanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	SIGMA ALDRICH
Thiourea (Tiyoüre)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	MERCK

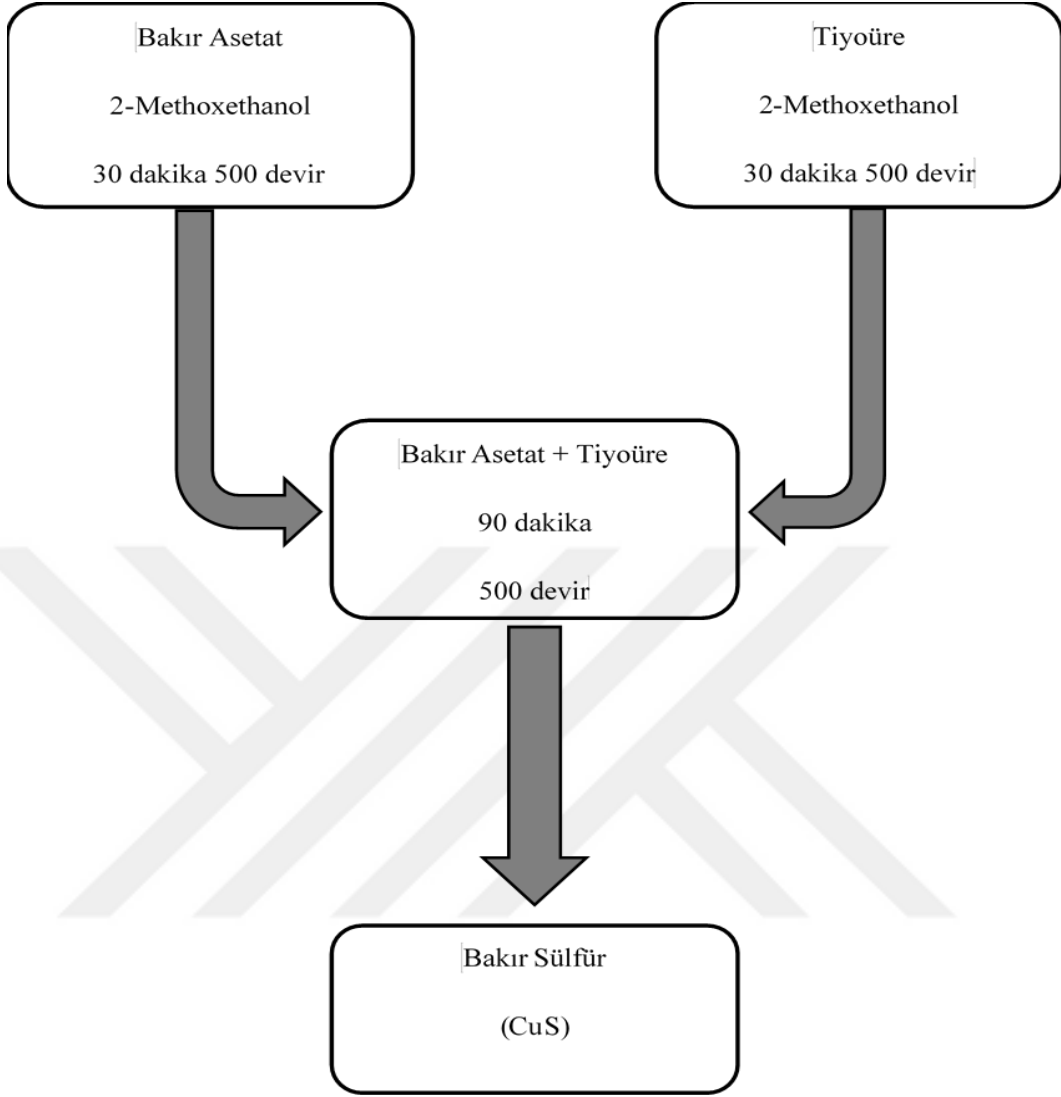
Tablo 3.1’de verilen kimyasallar kullanılarak üretimler yapıldı. Yapılan üretimler üç aşamada değerlendirilebilir. Bu aşamalar Bakır Sülfür nanoparçacıklarının üretilmesi, Çinko Sülfür nanoparçacıklarının üretilmesi ve Bakır katkılı Çinko Sülfür nanoparçacıklarının üretilmesidir. Nanoparçacıkların üretiminde manyetik karıştırıcı olarak DragonLab MS-H-PRO manyetik karıştırıcı kullanıldı. Manyetik karıştırıcı ile üretim Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Manyetik karıştırıcı ile üretim.

Üretimde manyetik karıştırıcıyla karıştırma işleminde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Karıştırma işlemi ayrı beherlerdeki bakır, çinko ve sülfür tek beherde karıştırılmasından sonra 90 dakika daha 500 devirde karıştırma devam ettirildi. Devam eden karıştırma ile bakır ve çinkonun sülfür ile bağlanması amaçlandı. 90 dakika boyunca herhangi bir ısı işlem uygulanmadı.

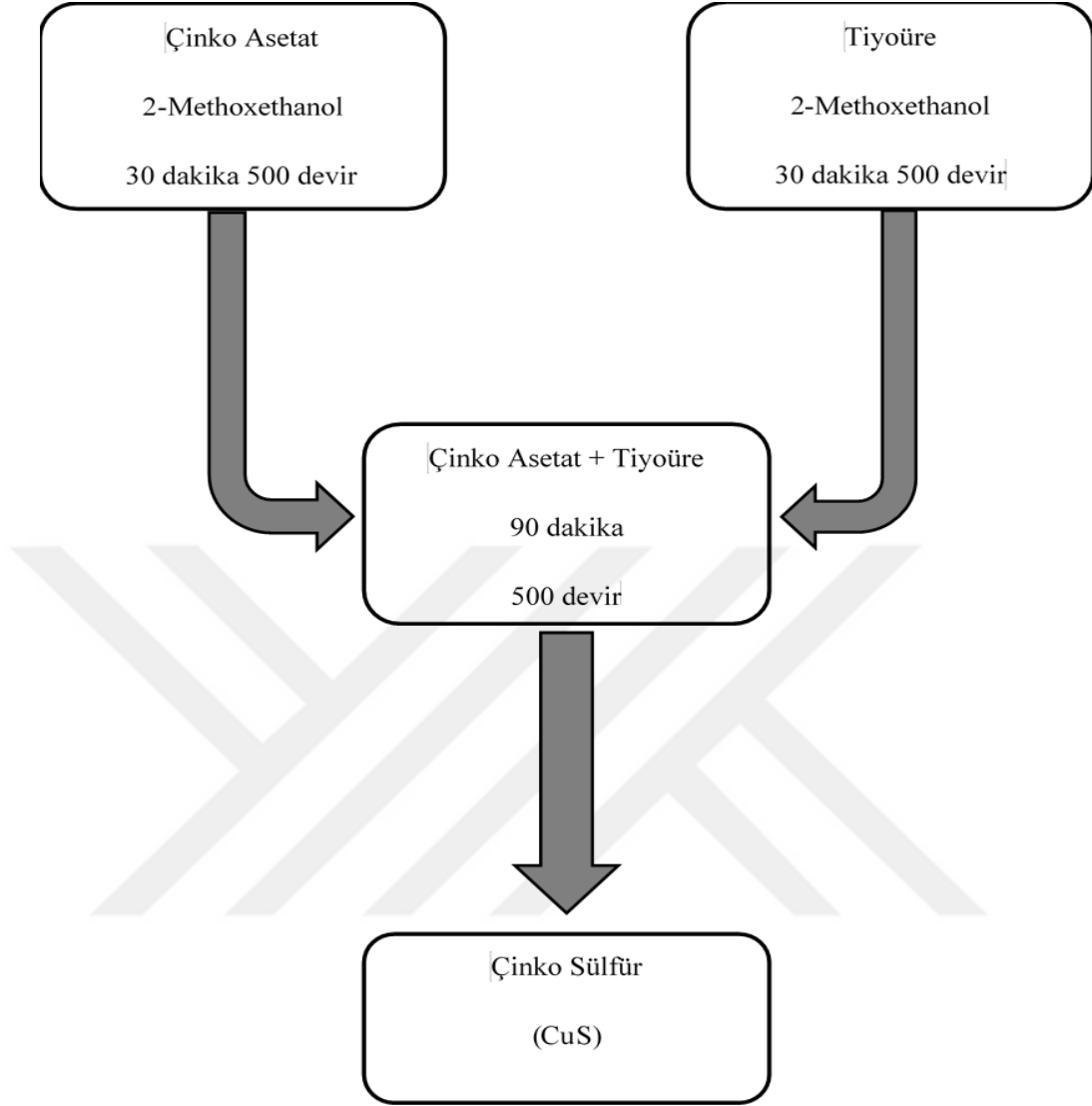
Bakır Sülfür nanoparçacıklarının üretimini anlatan üretim akış diyagramı Şekil 3.4’de verilmiştir. Akış diyagramında kullanılan kimyasalların ve kullanılan çözücünün ne kadar süreyle, ne kadar devirde karıştırıldığı verilmiştir.



Şekil 3.4: Bakır sülfür üretim şeması.

Bakır sülfür üretim şemasından da görüldüğü gibi Bakır Asetat 2- Methoxyethanol içerisinde 30 dakika 500 devirde karıştırıldı. Başka bir beherde Tiyoüre ve 2- Methoxyethanol solüsyonu oluşturuldu ve 30 dakika 500 devirde karıştırıldı. Daha sonra karıştırma işlemi aynı devirde devam ederken Bakır solüsyonunun içerisine Sülfür kaynağı olan Tiyoüre solüsyonu damla damla eklendi ve karıştırma işlemi devam ettirildi. Bakır ve sülfürün bağ yapması ve Bakır Sülfür nanoparçacıklarının elde edilmesi için bu karıştırma işlemi oda sıcaklığında yaklaşık 298 K de 500 devir de 90 dakika boyunca devam ettirildi.

Şekil 3.5’de Çinko Sülfür nanoparçacıklarının üretim şeması verilmektedir.

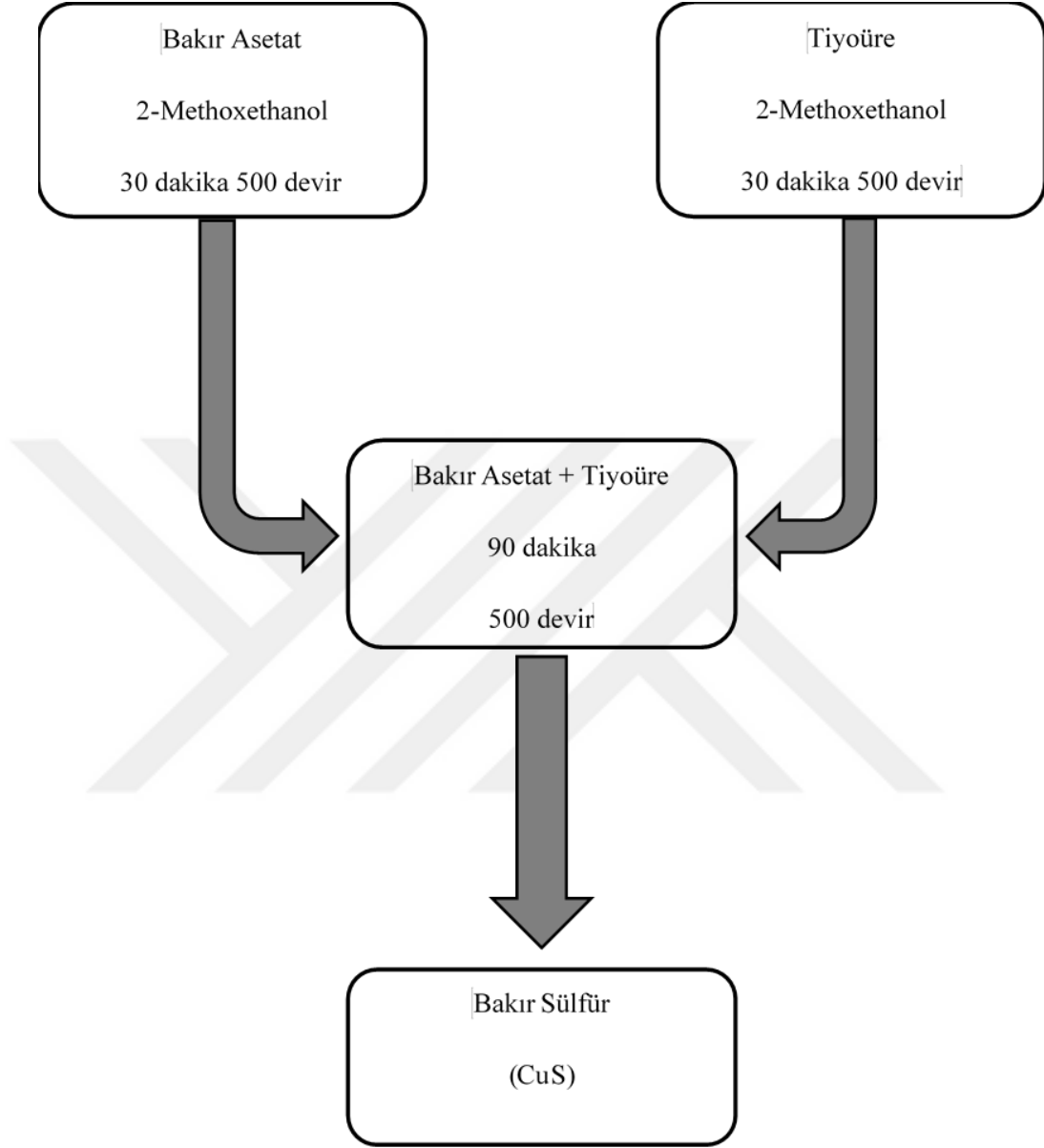


Şekil 3.5: Çinko sülfür üretim şeması.

Çinko Sülfür nanoparçacıklarının üretimi, üretim şemasında gösterildiği şekilde üretim adımları gerçekleştirildi. Çinko Asetat, 2- Methoxyethanol içerisinde oda sıcaklığında 30 dakika 500 devirde karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Başka bir beherde Tiyoüre ve 2- Methoxyethanol solüsyonu oda sıcaklığında oluşturuldu ve 30 dakika 500 devirde karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Daha sonra karıştırma işlemi aynı devirde devam ederken Çinko solüsyonunun içerisine Sülfür kaynağı olan Tiyoüre solüsyonu damla damla eklenti ve karıştırma işlemi devam ettirildi.

Bakır ve sülfürün bağ yapması ve çinko sülfür nanoparçacıklarının elde edilmesi için bu karıştırma işlemi oda sıcaklığında yaklaşık 298 K de 500 devir de 90 dakika boyunca devam ettirildi.

Şekil 3.6 de bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretim şeması verilmiştir.



Şekil 3.6: Bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretim şeması.

Bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretiminde farklı yüzdelerde bakır katkılanarak üretim yapıldı. Bakır %15, %30, %45, %60 ve %75 oranlarında katkılılandı.

Üretim şemasında belirtilen x ifadesi bakır yüzdesini temsil etmektedir. Örneği $x=0.15$ yani %15 katkılılandığında solüsyondaki çinko oranı $1-0.15$ ifadesinden %85 olmaktadır.

Tablo 3.2 'de kısaltma, bileşik formülü ve molariteleri gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Kısaltma, bileşik formülü ve molariteler tablosu.

Kısaltma	Bileşik Formülü	Cu/Zn Molaritesi	Sülfür Molaritesi
CuS	CuS	0.2	0.4
Cu15	$(\text{CuS})_{0.15}(\text{ZnS})_{0.85}$	0.2	0.4
Cu30	$(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$	0.2	0.4
Cu45	$(\text{CuS})_{0.45}(\text{ZnS})_{0.55}$	0.2	0.4
Cu60	$(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$	0.2	0.4
Cu75	$(\text{CuS})_{0.75}(\text{ZnS})_{0.25}$	0.2	0.4
ZnS	ZnS	0.2	0.4

Cu15: Bakır %15 çinko %85 katkılı nanoparçacıklar üretmek için bakır ve çinko molariteleri 0.2 M alındı. Sülfür kaynağı olan tiyoüre için molarite 0.4 M olarak alındı. %15 Bakır katkısı için 0.2 M hesaplandı ve hesaplanan gramajın %15'i alındı. Çinko için 0.2 M hesaplanan gramajın %85'i alındı ve 2- Methoxyethanol içerisinde oda sıcaklığında 30 dakika 500 devirde karıştırılarak çözünmeleri sağlandı. Sülfür kaynağı olan tiyoüre 0.4 M hesaplandı ve 2- Methoxyethanol içerisinde 30 dakika boyunca karıştırılarak çözdürüldü. Daha sonra bakır solüsyonu içerisine çinko solüsyonu eklendi. 5 dakika kadar bu solüsyonun homojenize olması için karıştırıldı. Bu karıştırma işlemi sonrasında çinko ve bakırın bulunduğu solüsyona tiyoüre solüsyonu damla damla eklendi.

Oluşan son solüsyon oda sıcaklığında 90 dakika boyunca sülfürün bakır ve çinko ile bağlanması ve nanoparçacıkların oluşması için 500 devirde karıştırıldı. Oluşan son solüsyonda %15 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıkları elde edildi.

Cu30: %30 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretilmesi için 0.2 M bakırın %30 u ve 0.2 M çinkonun %70'i gram olarak hesaplanarak 2- Methoxyethanol içerisinde ayrı beherlerde 30 dakika boyunca 500 devirde çözdürüldü. Tiyoüre 0.4 M olarak hesaplandı ve 2- Methoxyethanol içerisinde 30 dakika boyunca karıştırılarak çözdürüldü. Bakır solüsyonunun

içerisine çinko solüsyonu eklendi ve homojenize olması için 5 dakika kadar karıştırma işlemi devam ettirildi. Son çözeltiyi oluşturmak için bakır ve çinko bulunan solüsyonun içerisine tiyoüre solüsyonu damla damla eklendi ve karıştırma işlemi oda sıcaklığında 90 dakika boyunca 500 devir de karıştırıldı. Bu süre sonunda %30 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıkları elde ettik.

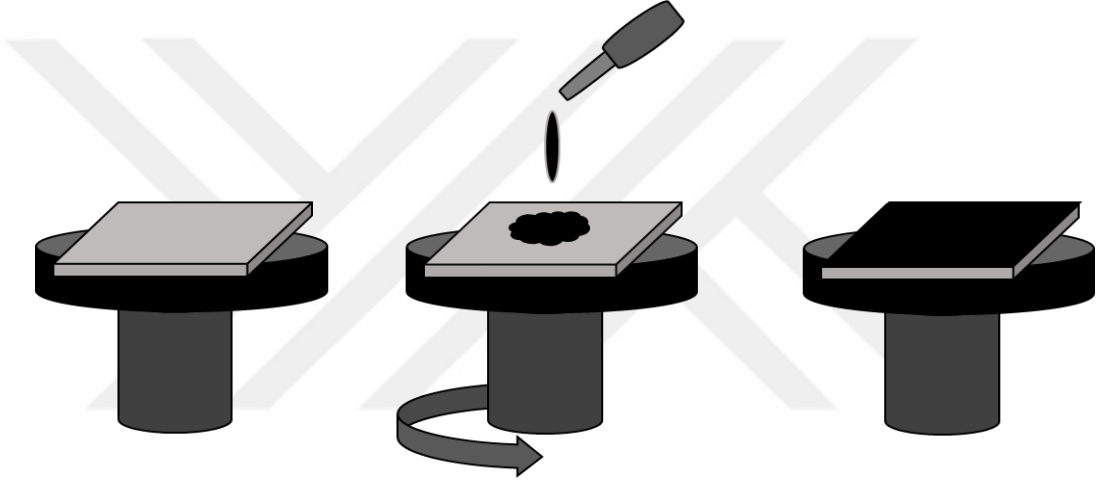
Cu45: %45 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretimi için 0.2 M bakırın hesaplanan gramının %45'i ve 0.2 M çinko için hesaplanan gramın %55'i alınarak ayrı beherlerde 30 dakika karıştırıldı. Tiyoüre 0.4 M için gramı hesaplandı ve 2- Methoxyethanol içerisinde 30 dakika 500 devirde karıştırıldı. Daha sonra bakır solüsyonu içerisine çinko solüsyonu eklenerek homojen bir çözelti olması için 5 dakika daha karıştırıldı ve üzerine damla damla tiyoüre eklendi. Son solüsyon 90 dakika 500 devirde oda sıcaklığında yaklaşık 298 K de karıştırıldı. Oluşan son solüsyon içerisinde %45 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıkları elde edilmiş oldu.

Cu60: %60 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretimi için 0.2 M bakırın hesaplanan gramının %60'ı ve 0.2 M çinko için hesaplanan gramın %40'i alınarak ayrı beherlerde 30 dakika karıştırıldı. Tiyoüre 0.4 M için gramı hesaplandı ve 2- Methoxyethanol içerisinde 30 dakika 500 devirde karıştırıldı. Daha sonra bakır solüsyonu içerisine çinko solüsyonu eklenerek homojen bir çözelti olması için 5 dakika daha karıştırıldı ve üzerine damla damla tiyoüre eklendi. Son solüsyon 90 dakika 500 devirde oda sıcaklığında yaklaşık 298 K de karıştırıldı. Oluşan son solüsyon içerisinde %60 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıkları elde edilmiş oldu.

Cu75: %75 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıklarının üretimi için 0.2 M bakırın hesaplanan gramının %75'i ve 0.2 M çinko için hesaplanan gramın %25'i alınarak ayrı beherlerde 30 dakika karıştırıldı. Tiyoüre 0.4 M için gramı hesaplandı ve 2- Methoxyethanol içerisinde 30 dakika 500 devirde karıştırıldı. Daha sonra bakır solüsyonu içerisine çinko solüsyonu eklenerek homojen bir çözelti olması için 5 dakika daha karıştırıldı ve üzerine damla damla tiyoüre eklendi. Son solüsyon 90 dakika 500 devirde oda sıcaklığında yaklaşık 298 K de karıştırıldı. Oluşan son solüsyon içerisinde %75 bakır katkılı çinko sülfür nanoparçacıkları elde edilmiş oldu.

3.3 İNCE FİMLERİN HAZIRLANIŞI

Üretilen malzemenin ince film olarak kaplanması yapıldı. İnce film kaplama yöntemi olarak döndürme kaplama (Spin Coating) yöntemi kullanıldı. Kaplama yapılacak yüzey olarak ISOLAB marka mikroskop camı kullanıldı. Camlar eşit üç parçaya kesildi ve Amonyak, Hidrojen Peroksit ve saf su karışımında 80°C de 10 dakika bekletildi. Çıkarılan camlar saf su ile yıkandı ve döndürme kaplama yöntemine hazır hale geldi. Döndürme kaplama yönteminde VTC-100 Vacuum Spin Coater marka cihazı kullanıldı. Döndürme kaplama ile ince film kaplama yöntemi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Döndürme kaplama yöntemi.

Döndürme kaplama yönteminde alt taş olarak kullanılacak temizlediğimiz camlardan birini döndürme kaplama cihazına konuldu. Döndürme işleminde camın savrulmaması için cihaz vakum uygulayarak camı sabitler. Döndürme işlemi 500 devir 5 saniye ön döndürme sonrasında 2000 devir 20 saniye boyunca dönerken jel damlatıldı. Cam yüzeyi damlatılan malzeme ile yüksek devirde döndürmenin etkisiyle homojen olarak kaplanmış oldu. Daha sonrasında çözücü olan 2- Methoxyethanol'den kurtulmak için 150°C de kurutma yapıldı. Böylece ince film hazırlanmış oldu. Her kat kaplama işleminden sonra tavlama yapıldı. Tavlama işlemi 150°C de 1 dakika yapıldı. Bu işlem her üretilen malzeme için 80 kat ince film kaplandı. Tablo 3.3’de kaplanan malzemelerin katkılanma yüzdeleri tavlama sıcaklıkları ve tavlama süreleri verildi.

Tablo 3.3: İnce film kaplanan malzemelerin katkılanma yüzdeleri tavlama sıcaklıkları ve tavlama süreleri.

Malzeme	Katkılanan Cu Yüzdesi (%)	Tavlama Sıcaklığı	Tavlama Süresi (Her kat sonrası)	KaplananKat Sayısı
ZnS	0	150°C	1 dakika	100
(CuS) _x (ZnS) _{1-x}	15	150°C	1 dakika	80
(CuS) _x (ZnS) _{1-x}	30	150°C	1 dakika	80
(CuS) _x (ZnS) _{1-x}	45	150°C	1 dakika	80
(CuS) _x (ZnS) _{1-x}	60	150°C	1 dakika	80
(CuS) _x (ZnS) _{1-x}	75	150°C	1 dakika	80
CuS	100	150°C	1 dakika	80

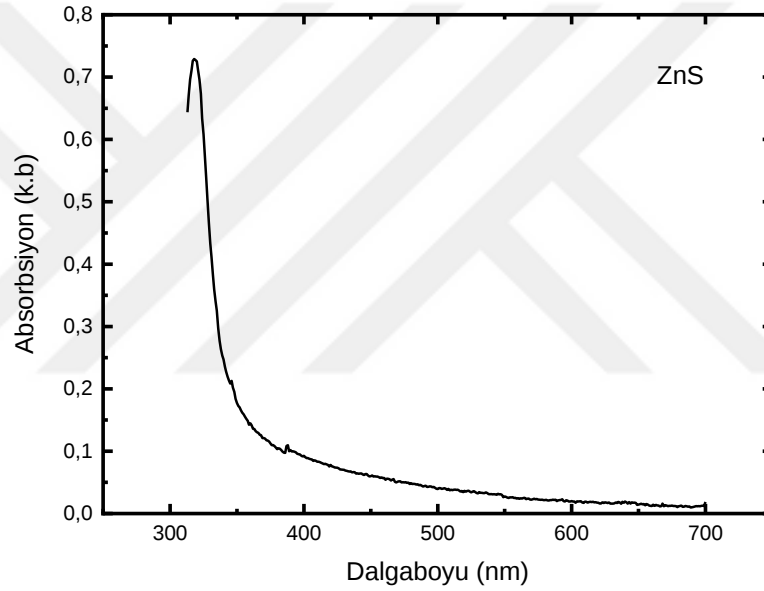
Tablodan da görüldüğü gibi her döndürme ile kaplama sonrasında ince film kaplanan cam çözücünden kurtulmak için 1 dakika 150°C de tavlama işlemi uygulanmıştır.

4. BULGULAR

4.1 BAKIR SÜLFÜR, ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR KATKILI ÇİNKO SÜLFÜRÜN ABSORBSİYON, BANT ARALIĞI VE GEÇİRGENLİK SONUÇLARI

Cam üzerine kaplanan ince filmlerin optik soğurma ölçümleri yapıldı. Absorbsiyon katsayısına bağlı foton enerjisi eşitlik 2.2’de verilen Tauc formülüyle hesaplandı ve ince filmlerin grafikleri çizildi ve bant aralıkları belirlendi.

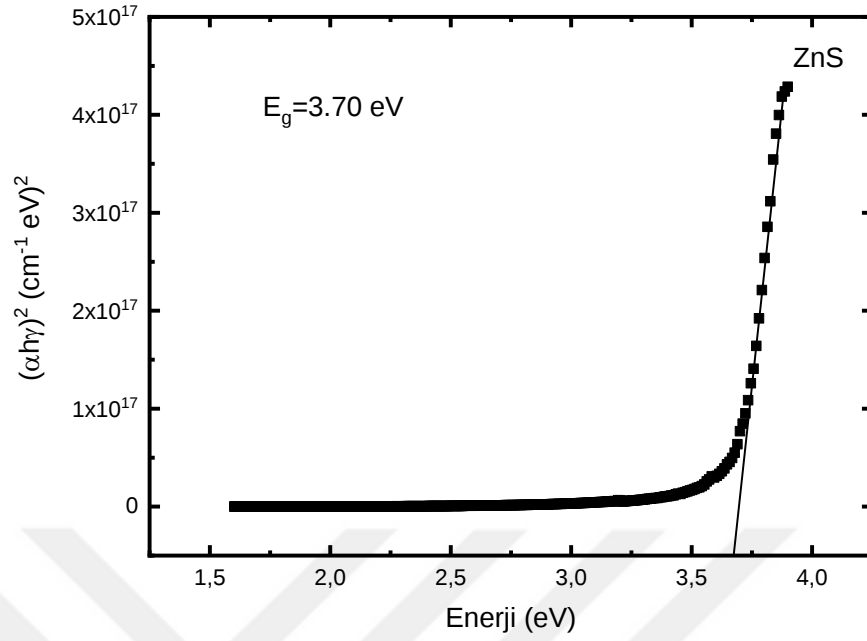
Şekil 4.1’de çinko sülfürün optik absorbsiyon grafiği verilmiştir.



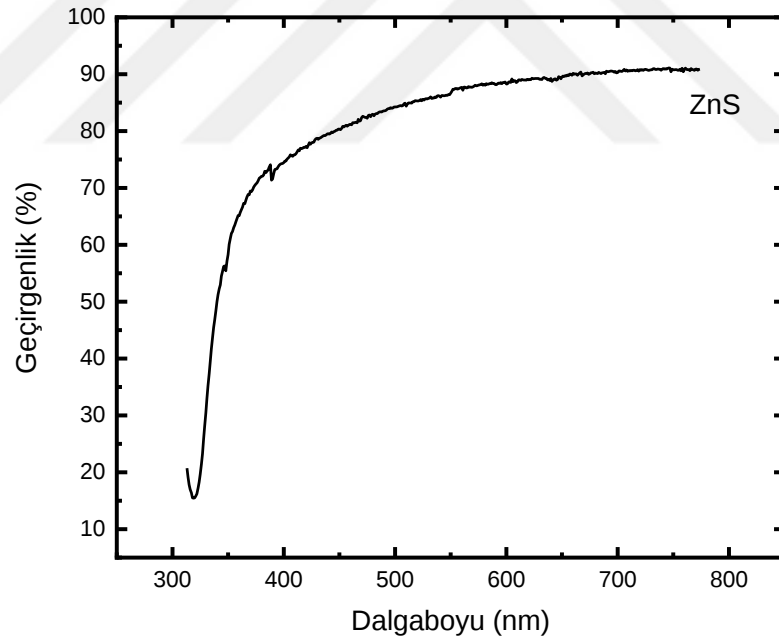
Şekil 4.1: Çinko sülfür ince filminin absorbsiyon grafiği.

Çinko sülfür için bant aralığının hesaplandığı grafik Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3’de Çinko Sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği verilmiştir.

Çinko Sülfür ince filminin bant aralığı 3,72 eV olarak belirlenmiştir.

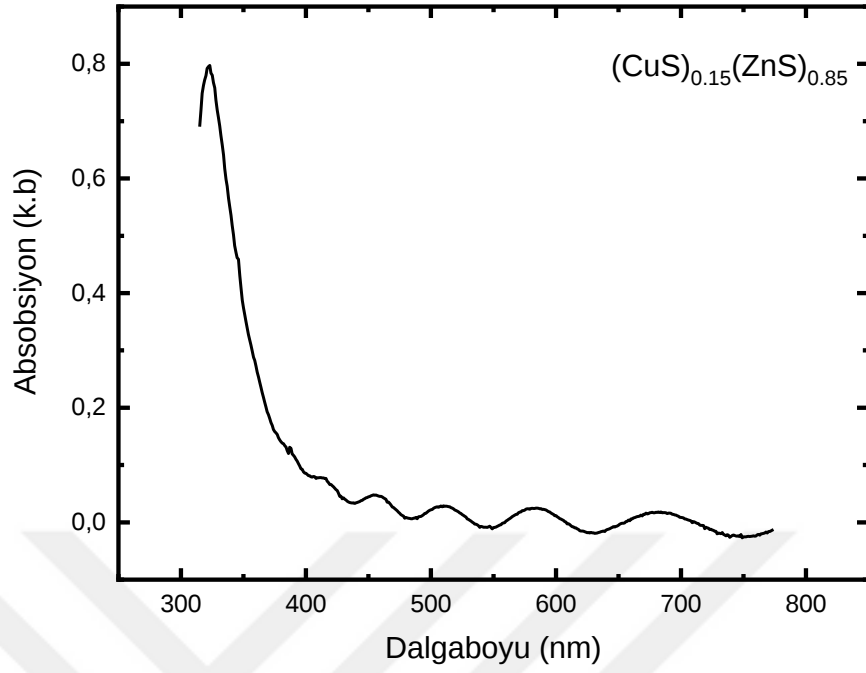


Şekil 4.2: Çinko sülfür ince filminin bant aralığı hesabı grafiği.



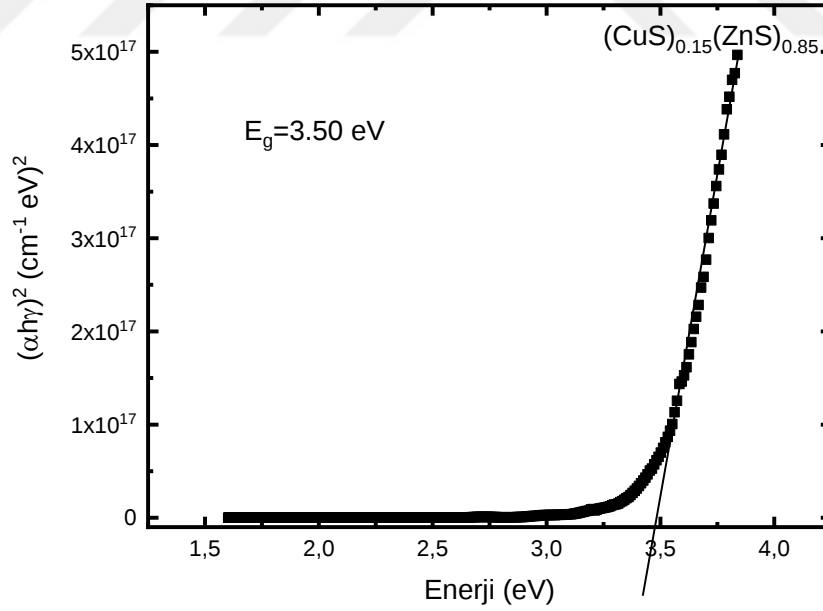
Şekil 4.3: Çinko Sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

Şekil 4.4’de %15 Bakır katkılı Çinko Sülfür ince filminin optik absorpsiyon grafiği verilmiştir.



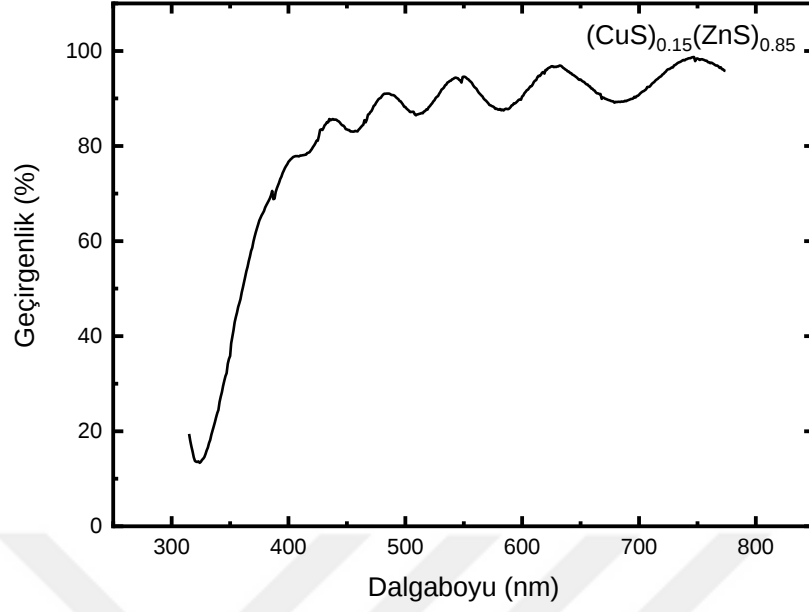
Şekil 4.4: %15 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.5’de %15 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı hesabı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.5: %15 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı hesabı grafiği.

Şekil 4.6’da %15 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği verilmiştir.

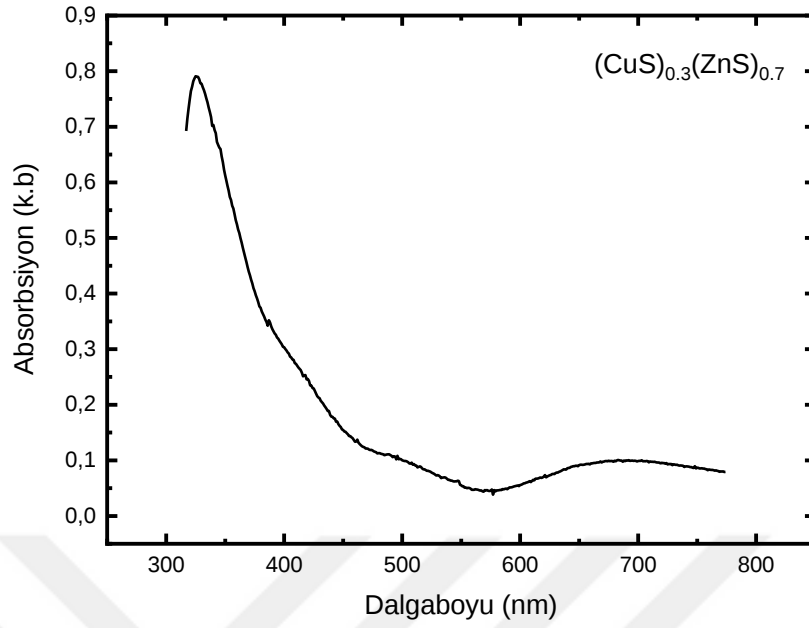


Şekil 4.6: %15 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

Çinko sülfürün bant aralığı 3,70 eV iken %15 Bakır katkılı çinko sülfürün bant aralığı 3,50 eV olarak belirlenmiştir. Bakır katkılı olduğunda bant aralığının azaldığı görülmektedir.

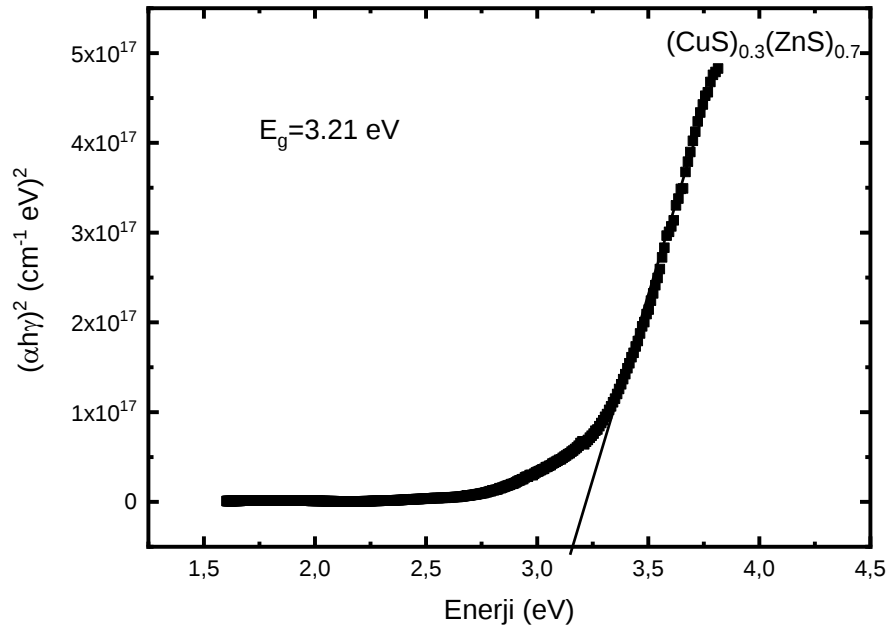
Ayrıca bakır katkılı olduğunda bant aralığının azalmasının yanı sıra görünür bölgedeki (400-700 nm) ışığı absorblamasının artmaya başladığı ve optik geçirgenlikte de azalma olduğu görülmektedir.

Şekil 4.7’de %30 Bakır katkılı Çinko Sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği verilmiştir.

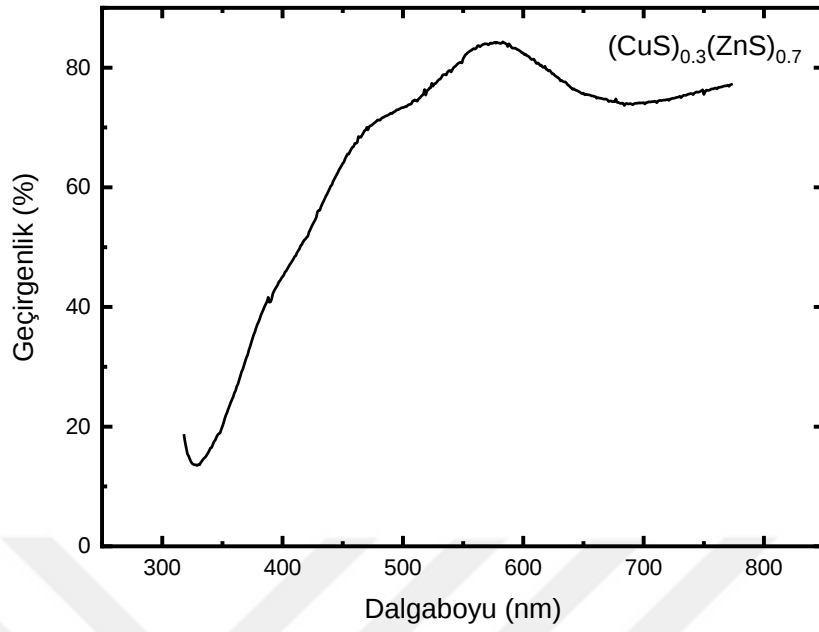


Şekil 4.7: %30 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.8’de %30 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği verilmiştir. %30 Bakır katkılı çinko sülfürün bant aralığı 3,22 eV olarak hesaplandı. Şekil 4.9’da %30 bakır katkılı çinko sülfürün optik geçirgenlik grafiği verilmiştir.

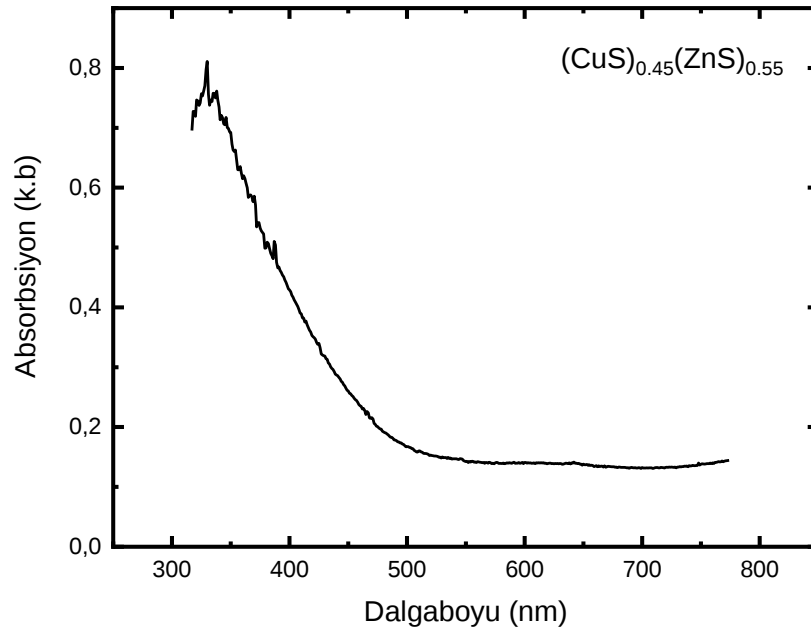


Şekil 4.8: %30 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.

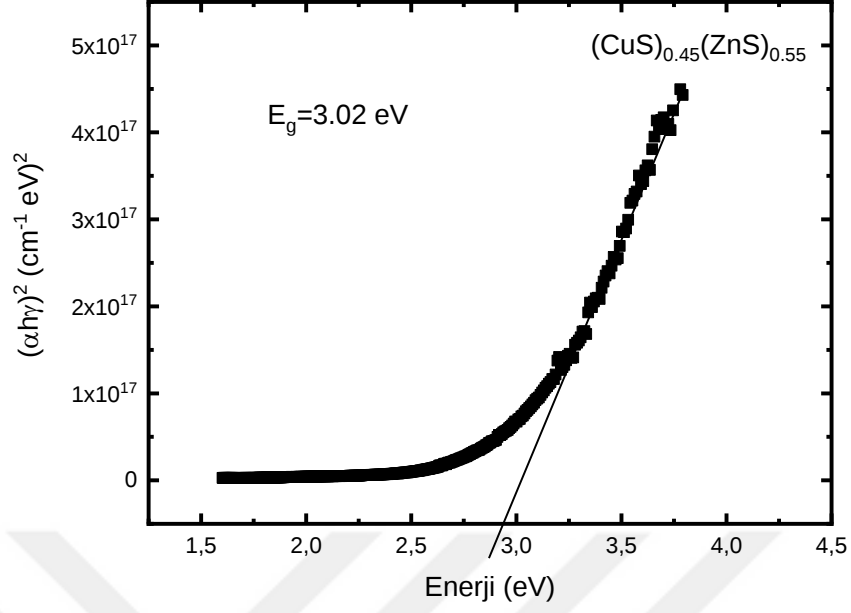


Şekil 4.9: %30 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

Şekil 4.10’da %45 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik absorpsiyon grafiği verilmiştir. Hesaplanan bant aralığı %45 bakır katkılı çinko sülfür ince filmi için 4.02 eV bulunmuştur. Şekil 4.11’de %45 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği verilmiştir.

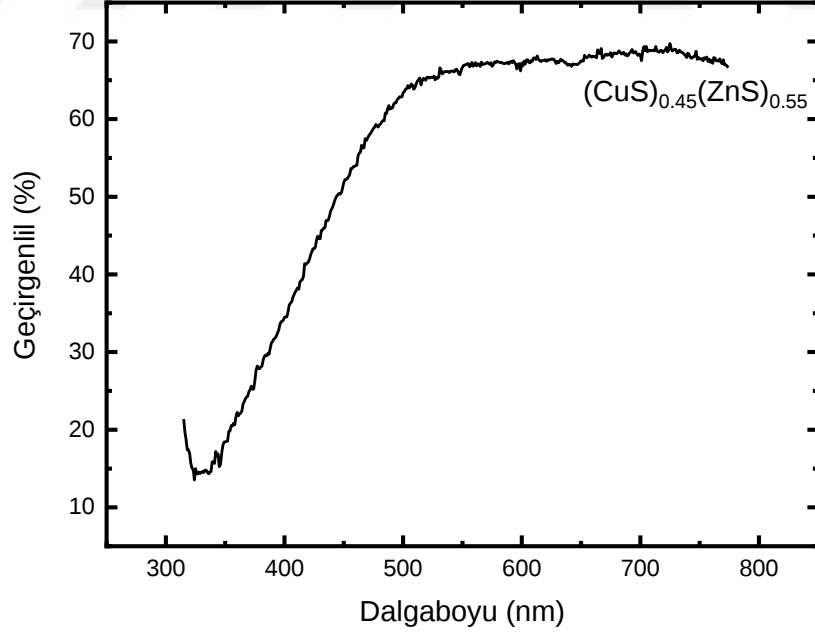


Şekil 4.10: %45 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği.



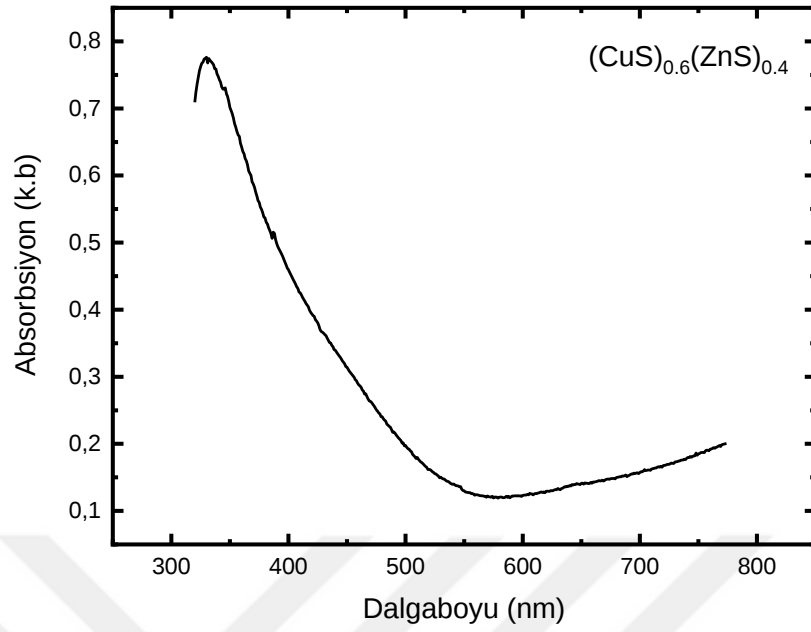
Şekil 4.11: %45 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.

Şekil 4.12’de %45 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin geçirgenlik grafiği verilmiştir.



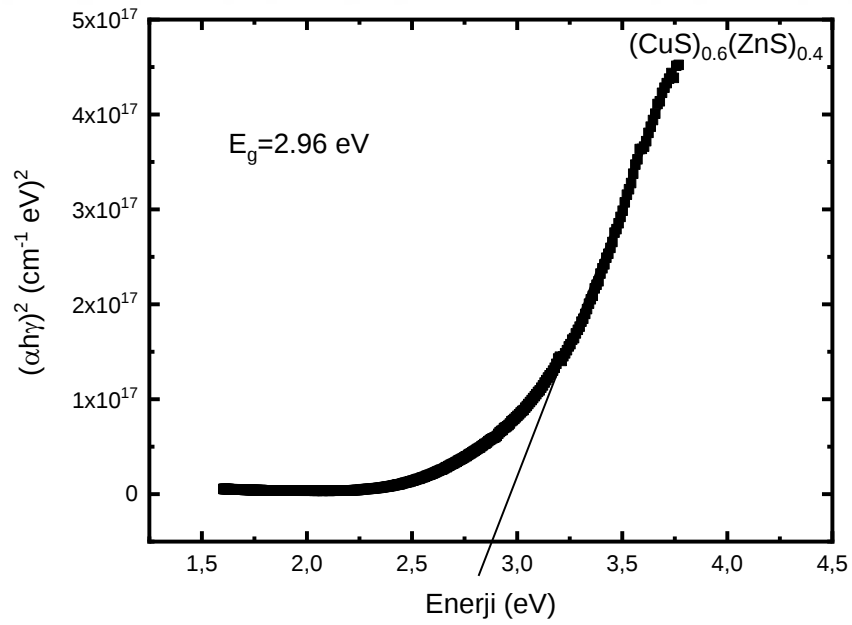
Şekil 4.12: %45 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

Şekil 4.13’de %60 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik absorpsiyon grafiği verilmiştir.



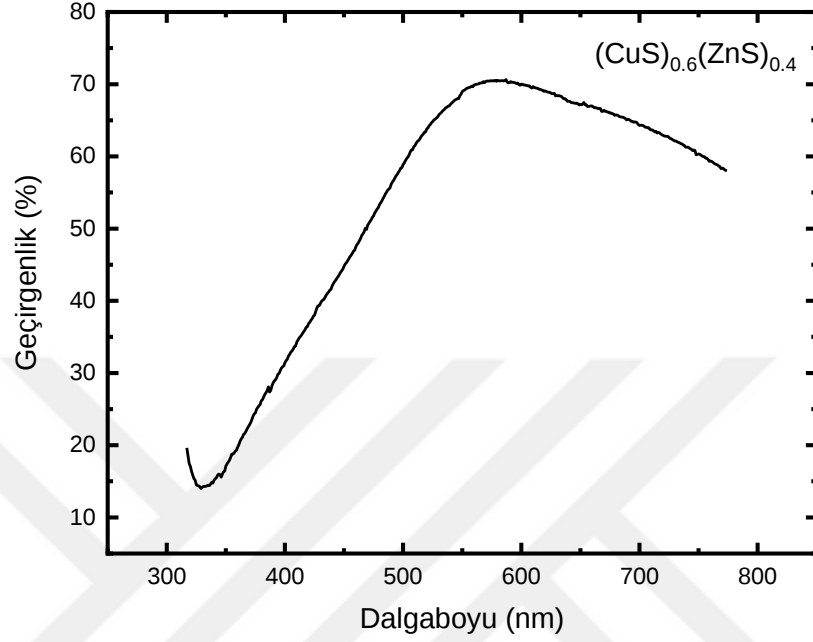
Şekil 4.13: %60 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.14’de %60 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği verilmiştir.



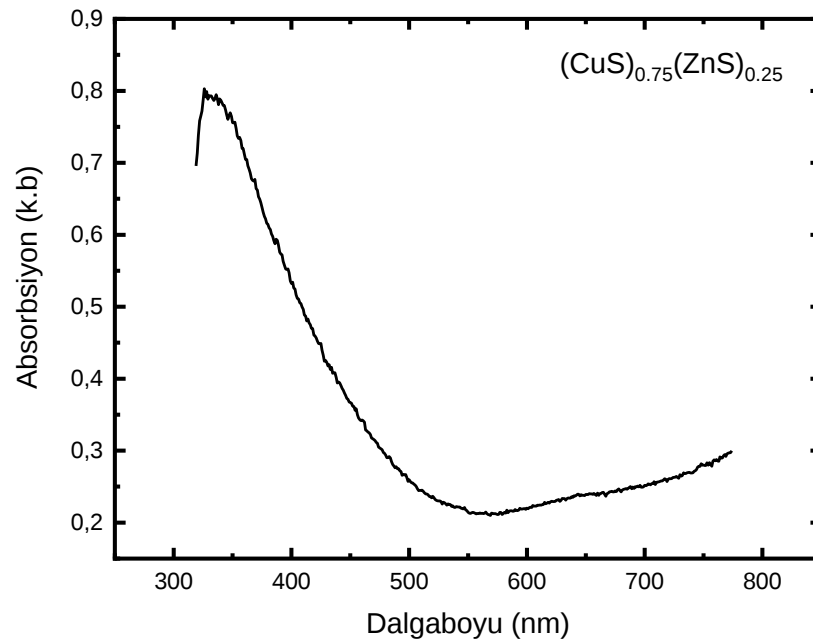
Şekil 4.14: %60 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.

Şekil 4.15’de %60 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin geçirgenlik grafiği verilmiştir.



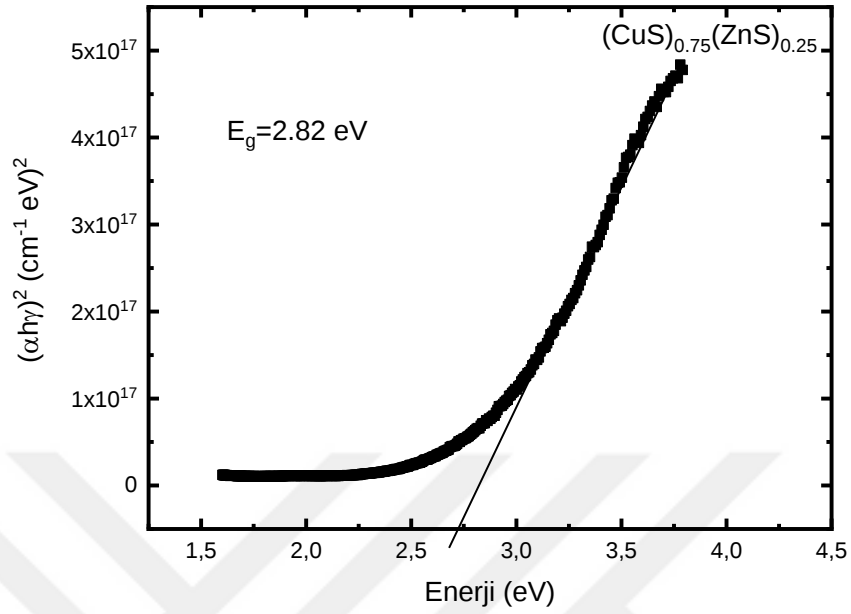
Şekil 4.15: %60 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

Şekil 4.16’de %75 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği verilmiştir.



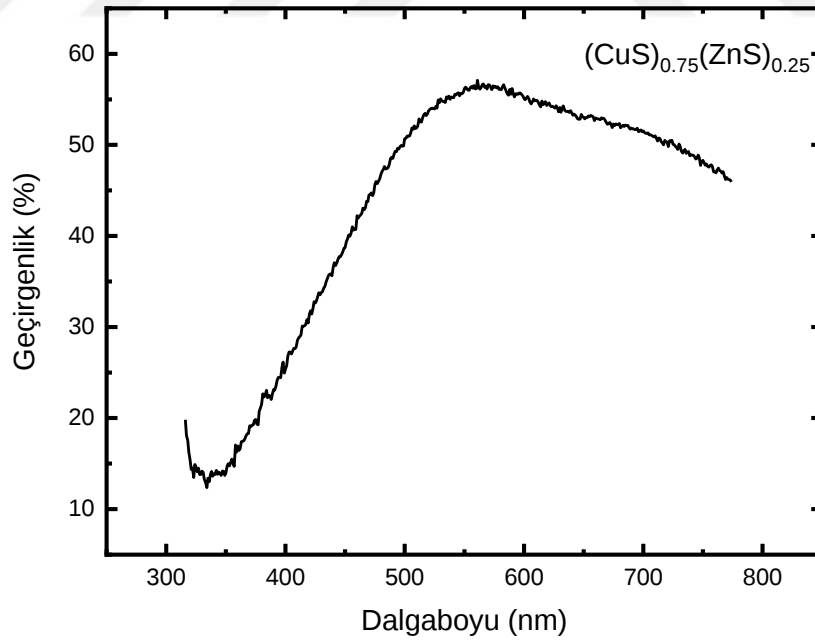
Şekil 4.16: %75 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.17’de %75 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği verilmiştir.



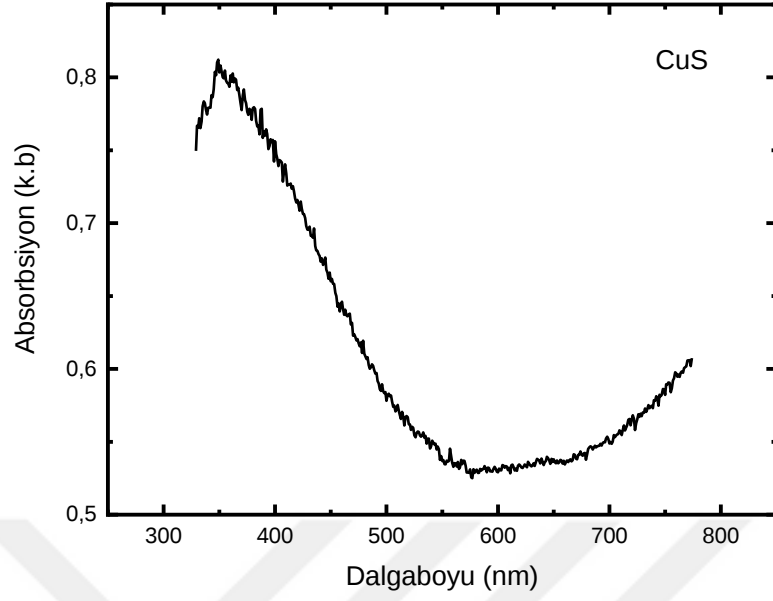
Şekil 4.17: %75 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.

Şekil 4.18’de %75 bakır katkılı çinko sülfür ince filminin geçirgenlik grafiği verilmiştir.



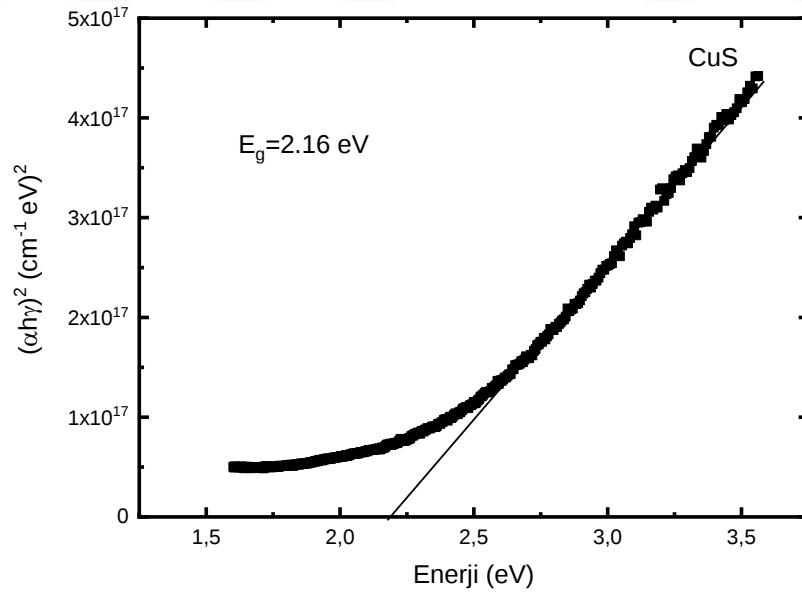
Şekil 4.18: %75 Bakır katkılı çinko sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

Şekil 4.19’da bakır sülfür ince filminin optik absorpsiyon grafiği verilmiştir.



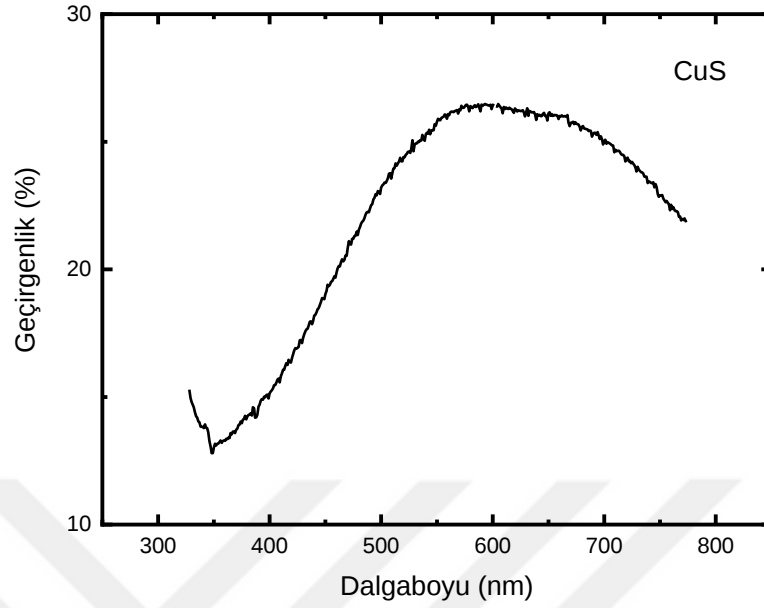
Şekil 4.19: Bakır sülfür ince filminin absorpsiyon grafiği.

Şekil 4.20’de bakır sülfür ince filminin bant aralığı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.20: Bakır sülfür ince filminin bant aralığı grafiği.

Şekil 4.21’de bakır sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği verilmiştir.

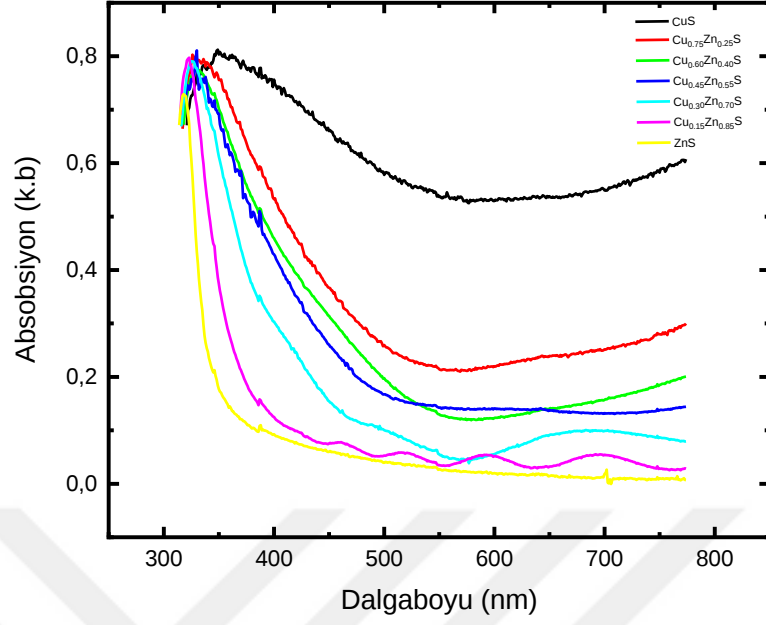


Şekil 4.21: Bakır sülfür ince filminin optik geçirgenlik grafiği.

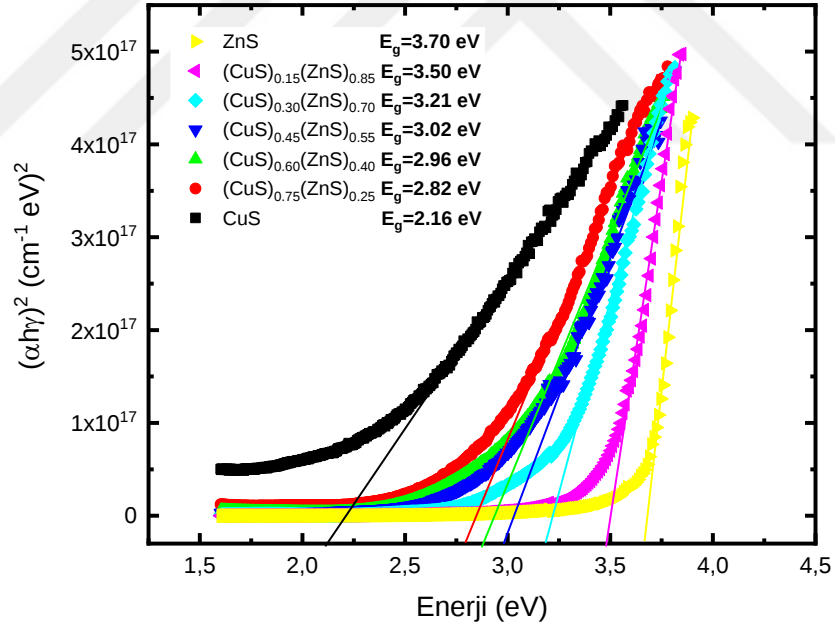
Şekil 4.22’de çinko sülfür, %15, %30, %45, %60, %75 bakır katkılı çinko sülfür ve bakır sülfür ince filmlerinin optik geçirgenlik karşılaştırma grafiği verilmiştir.

Şekil 4.23’de çinko sülfür, %15, %30, %45, %60, %75 bakır katkılı çinko sülfür ve bakır sülfür ince filmlerinin bant aralıkları karşılaştırma grafiği verilmiştir.

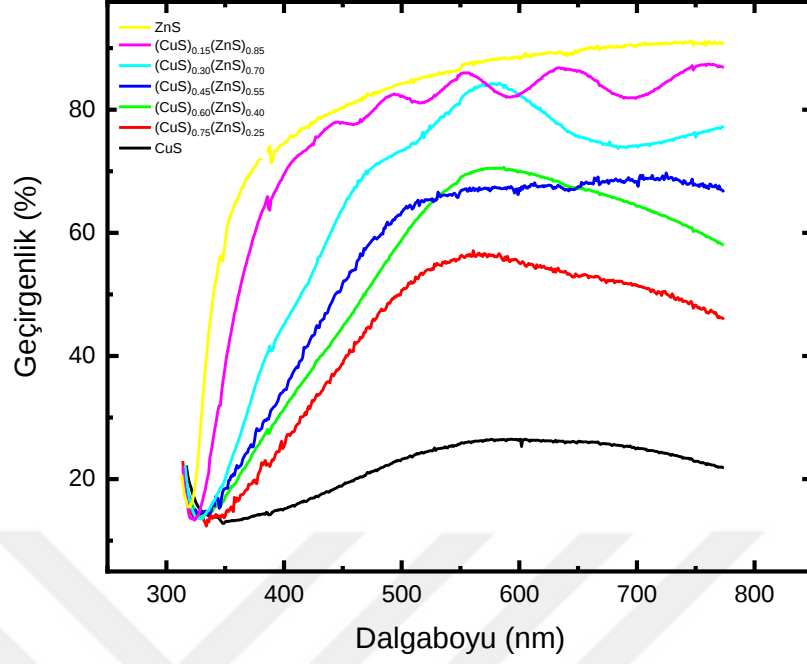
Şekil 4.24’de çinko sülfür, %15, %30, %45, %60, %75 bakır katkılı çinko sülfür ve bakır sülfür ince filmlerinin optik geçirgenlik karşılaştırma grafiği verilmiştir.



Şekil 4.22: Çinko sülfür ve bakır sülfür arasında üretilen ince filmlerin absorpsiyon grafiği.



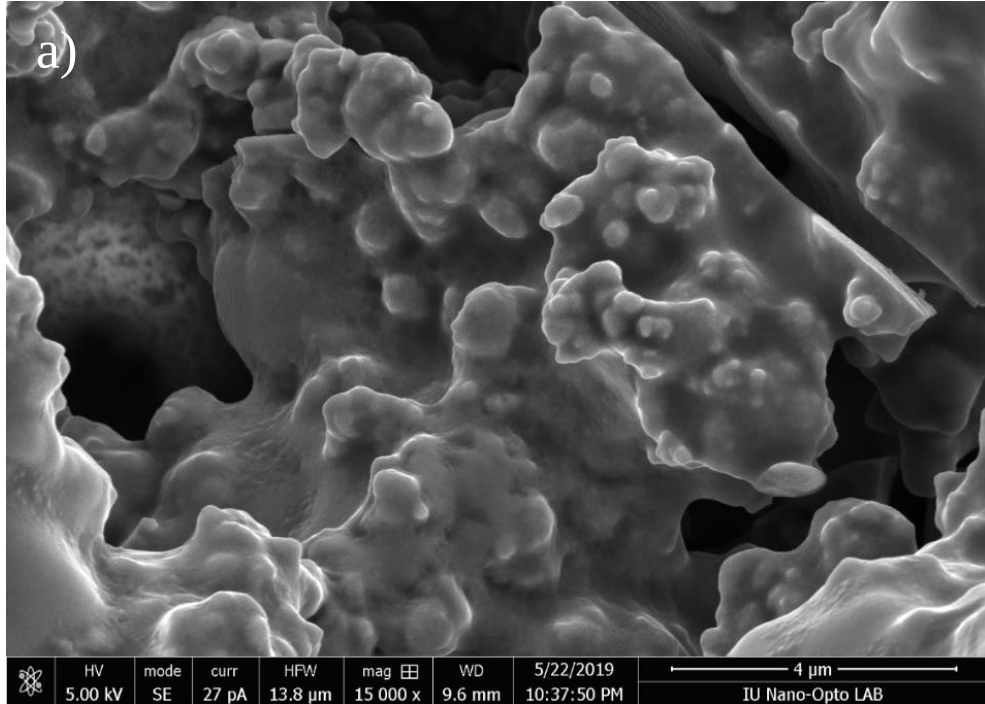
Şekil 4.23: Çinko sülfür ve bakır sülfür arasında üretilen ince filmlerin bant aralığı grafiği.

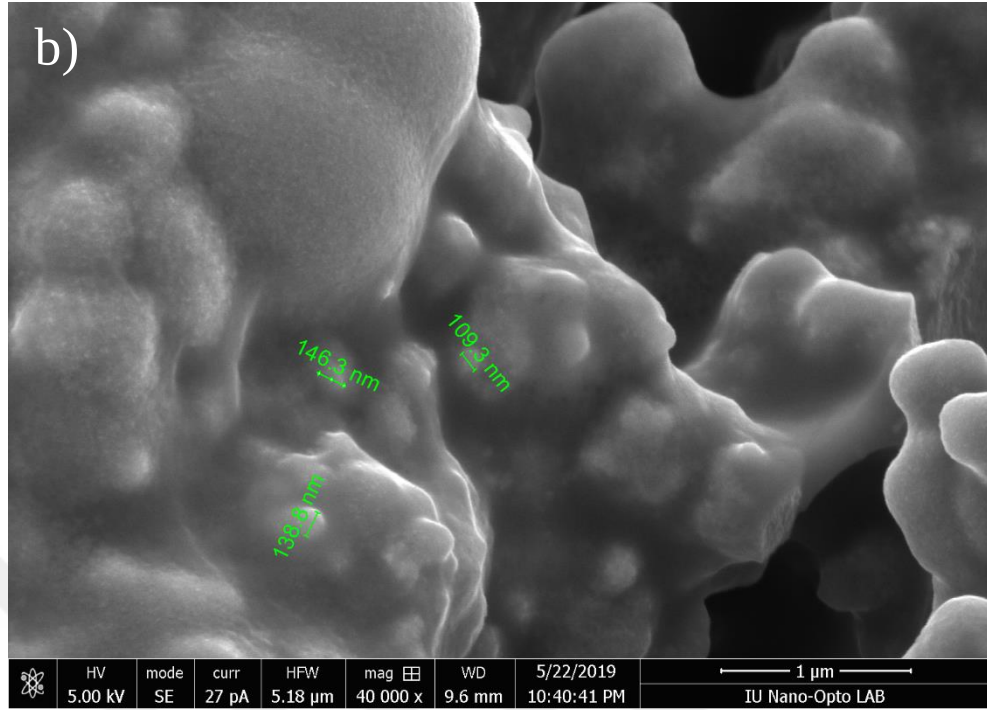


Şekil 4.24: Çinko sülfür ve bakır sülfür arasında üretilen ince filmlerin optik geçirgenlik grafiği.

4.2 BAKIR SÜLFÜR, ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR KATKILI ÇİNKO SÜLFÜR NANOYAPILARIN SEM VE EDS SONUÇLARI

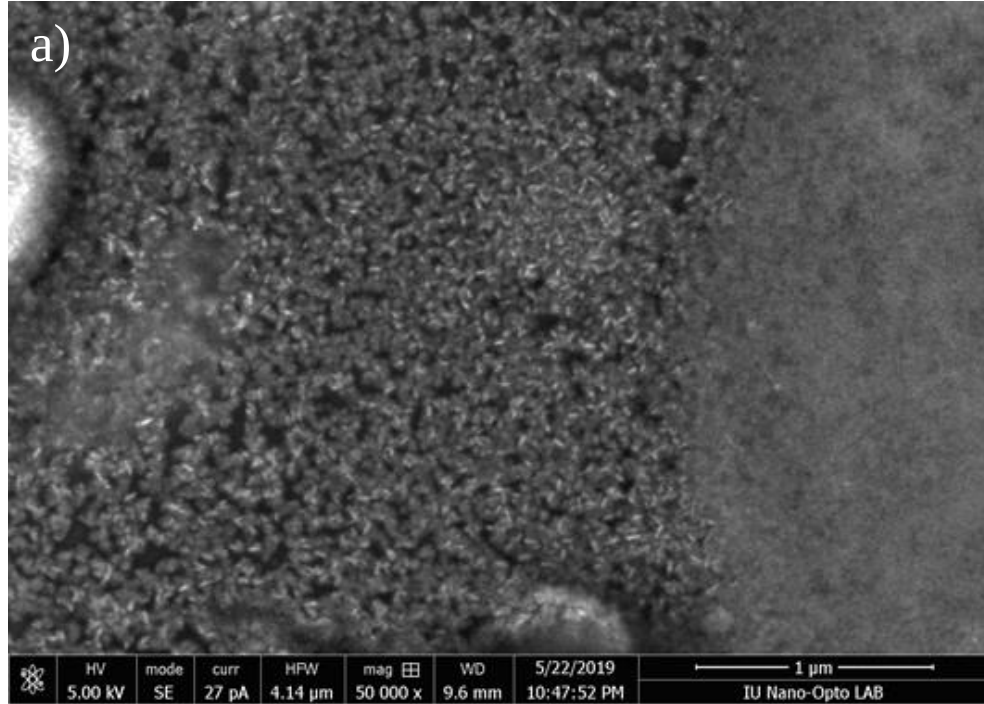
Şekil 4.25’de bakır sülfür filmin elektron mikroskobu 15000 ve 50000 büyütmede görüntüleri verilmiştir.

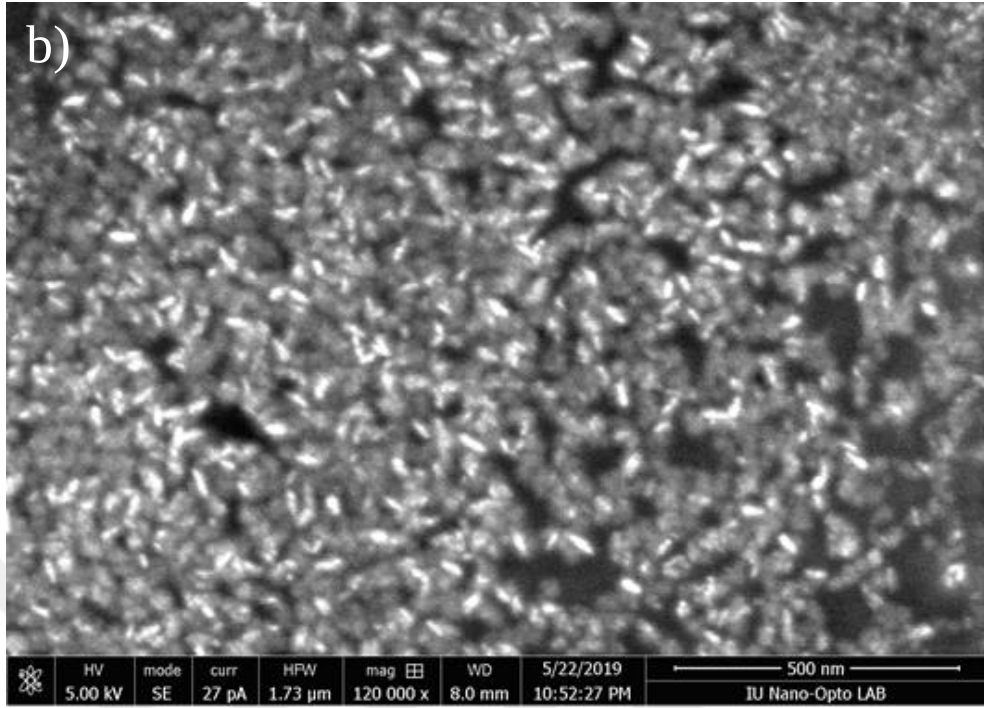




Şekil 4.25: CuS filmlerin yapılarının a) 15000 b) 40000 büyütmede SEM görüntüsü.

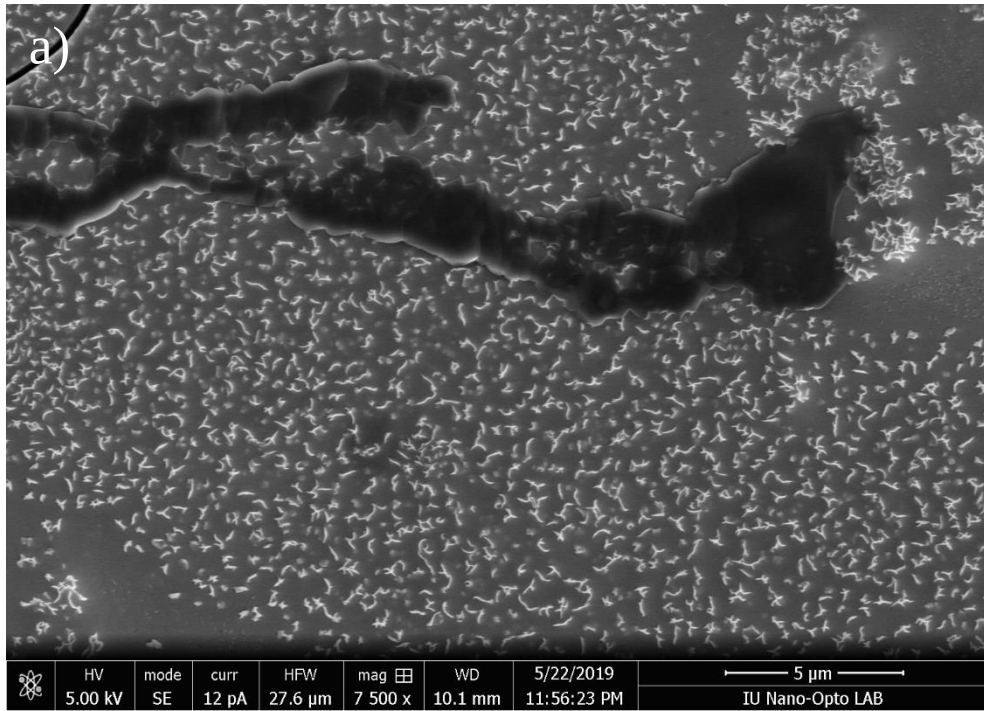
Şekil 4.26’de bakır sülfür filmin elektron mikroskobu 50000 ve 120000 büyütmede görüntüleri verilmiştir.

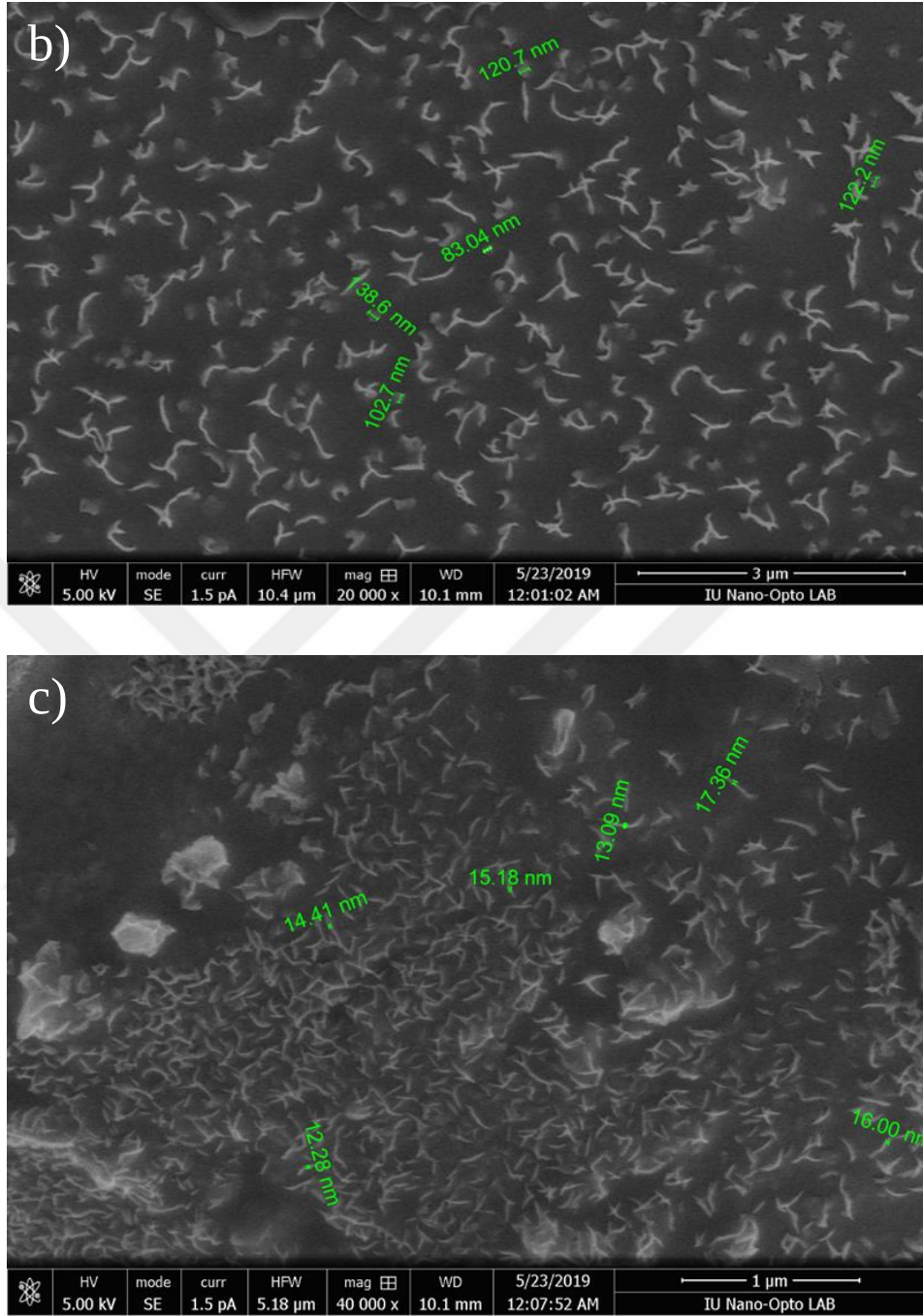




Şekil 4.26: CuS filmin a) 50000 b) 120000 büyütmede SEM görüntüsü.

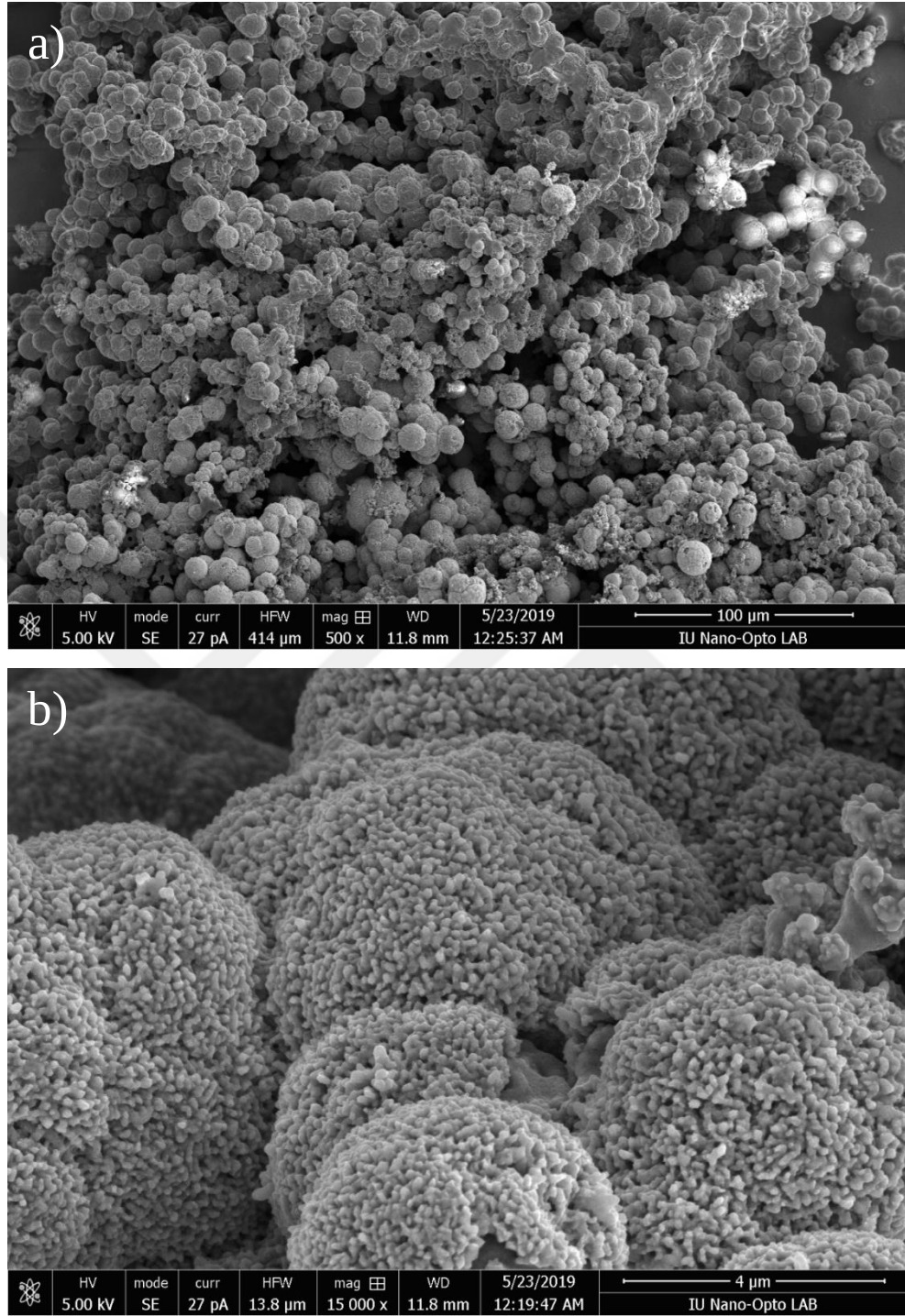
Şekil 4.27’de %30 bakır katkılı çinko sülfür ((CuS)_{0.3}(ZnS)_{0.7}) nano yapıların 7500, 20000 ve 40000 büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir.



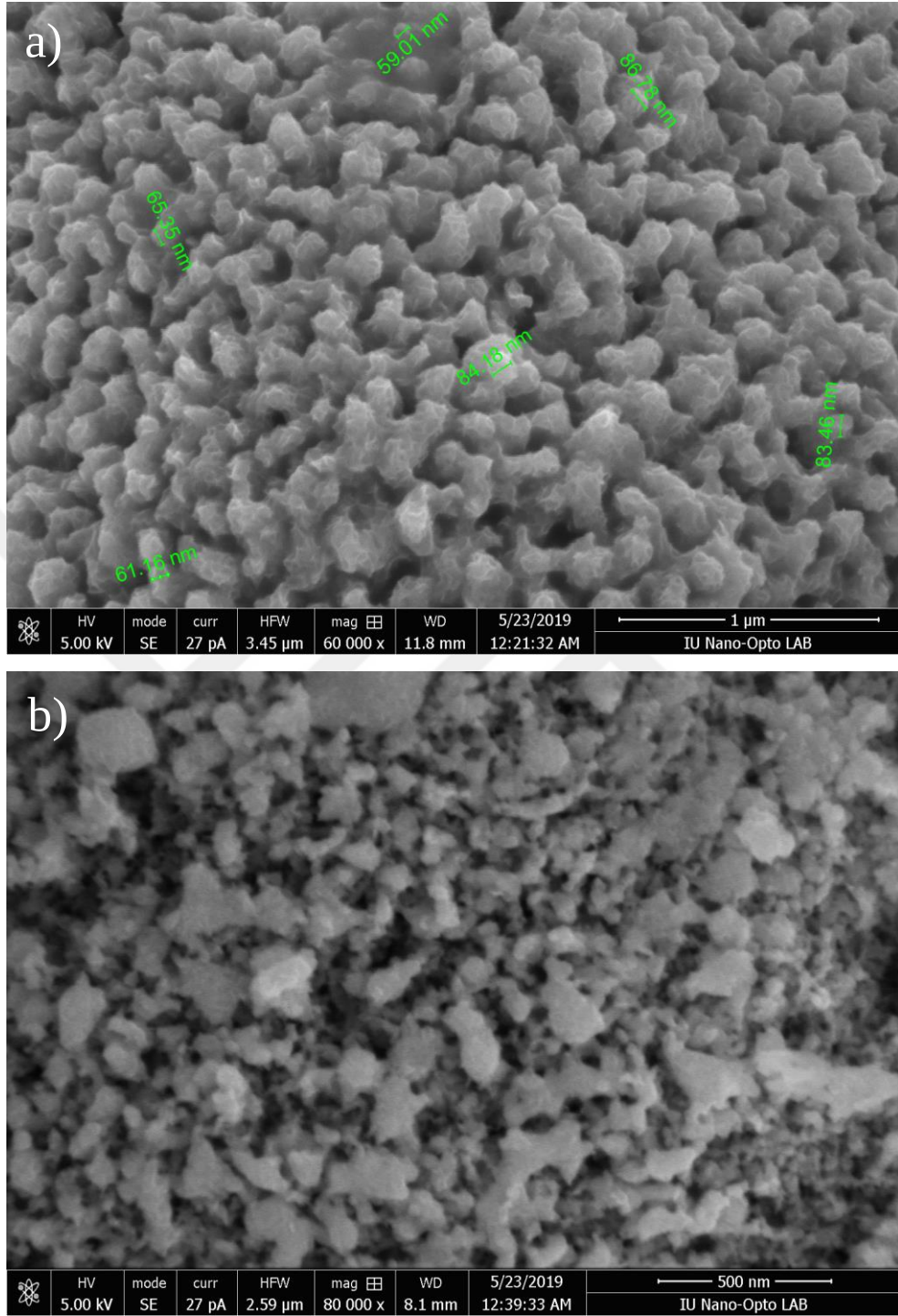


Şekil 4.27: $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ filmin a) 75000 b) 20000 c) 40000 büyütmede SEM görüntüleri.

Şekil 4.28’de %60 bakır katkılı çinko sülfür $((\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4})$ filmin 500 ve 15000 büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir.

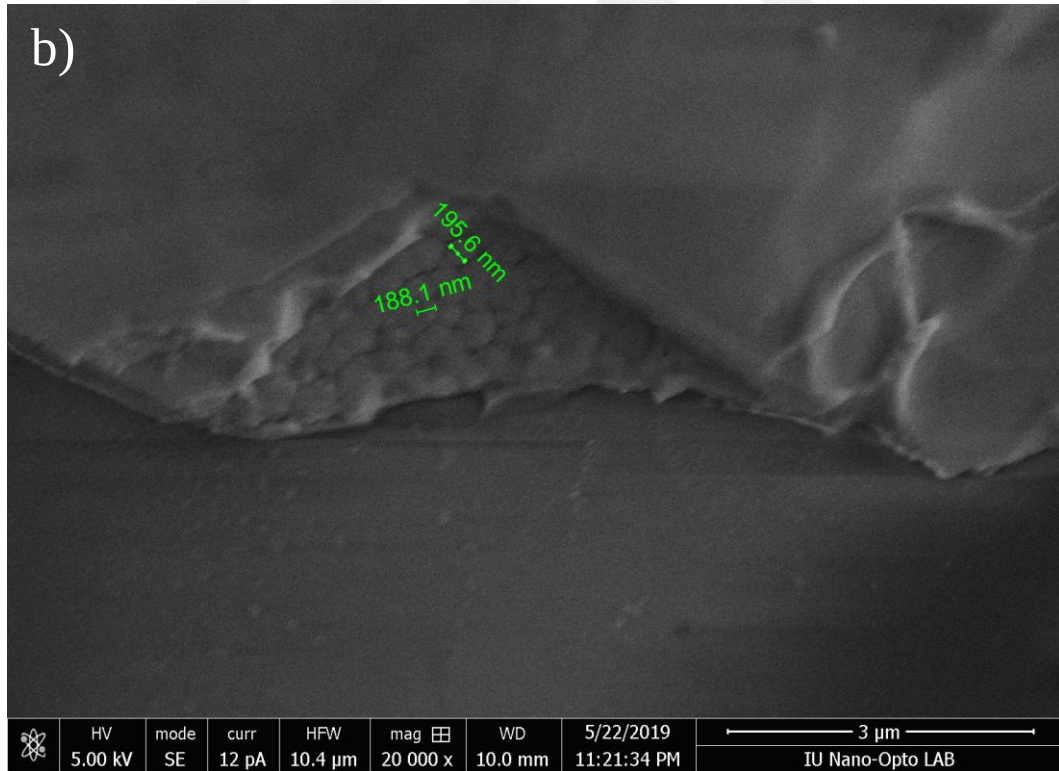
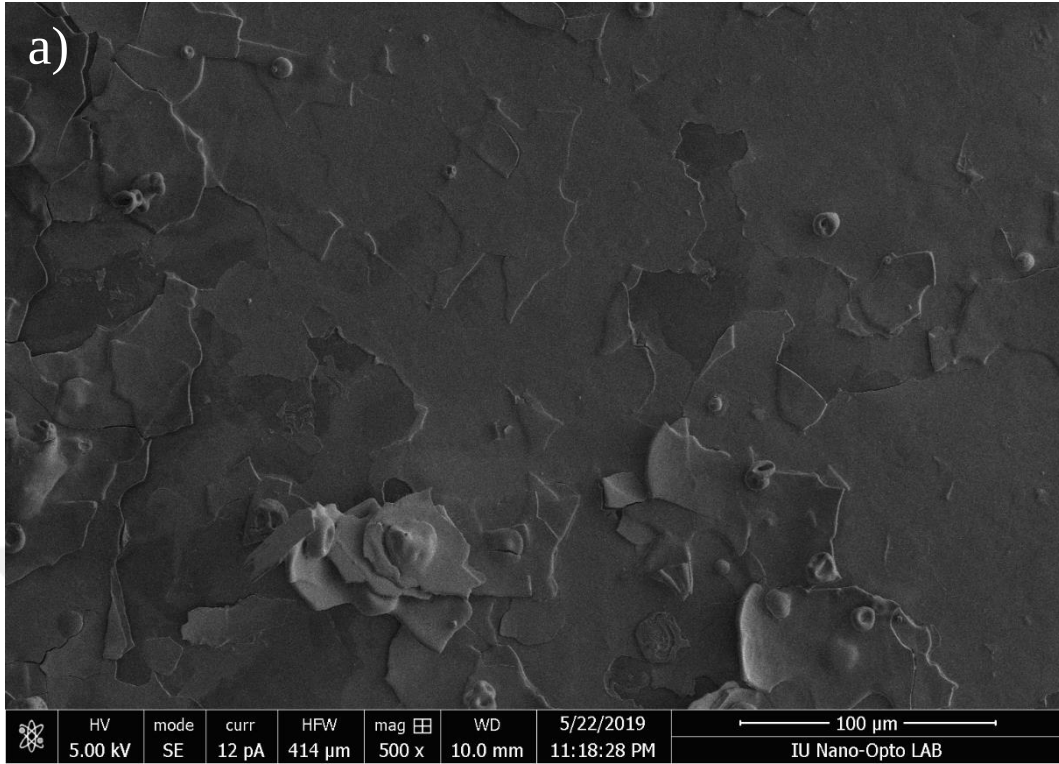


Şekil 4.28: $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ filmin a) 500 ve b) 15000 büyütmede SEM görüntüleri
 Şekil 4.29’da %60 bakır katkılı çinko sülfür $((\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4})$ filmlerin 60000 ve 80000 büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir.



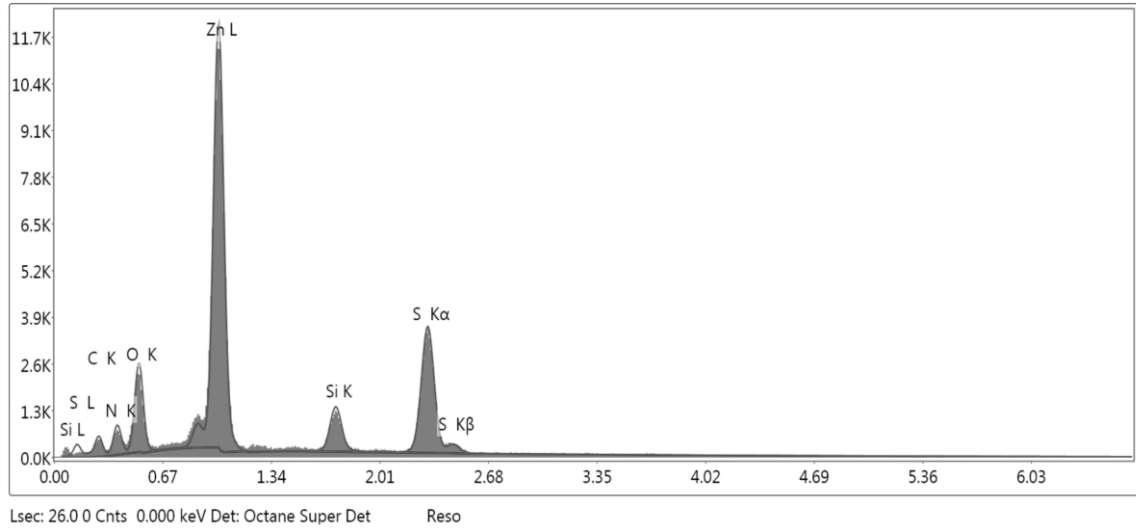
Şekil 4.29: $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ filmin a) 60000 ve b) 80000 büyütmede SEM görüntüleri.

Şekil 4.30'da ZnS ince filminin 500 ve 20000 kat büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.30: ZnS filmin a) 500 b) 20000 büyütmede SEM görüntüleri.

Şekil 4.31’de ZnS filmlerin EDS grafiği verilmiştir.



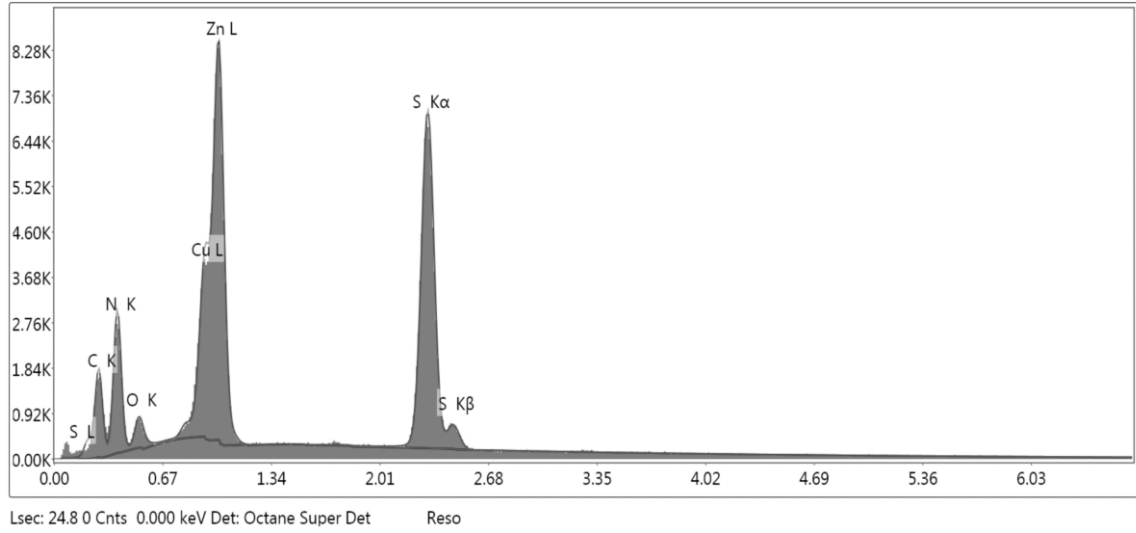
Şekil 4.31: ZnS filmlerin EDS grafiği.

Tablo 4.1’de ZnS filmlerin EDS veri tablosu verilmiştir.

Tablo 4.1: ZnS filmlerin EDS veri tablosu.

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
C	7.03	17.57
N	8.54	18.13
O	10.41	19.54
Zn	52.97	24.33
Si	4.13	4.42
S	16.92	15.84

Şekil 4.32’de $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ filmin EDS grafiği verilmiştir.



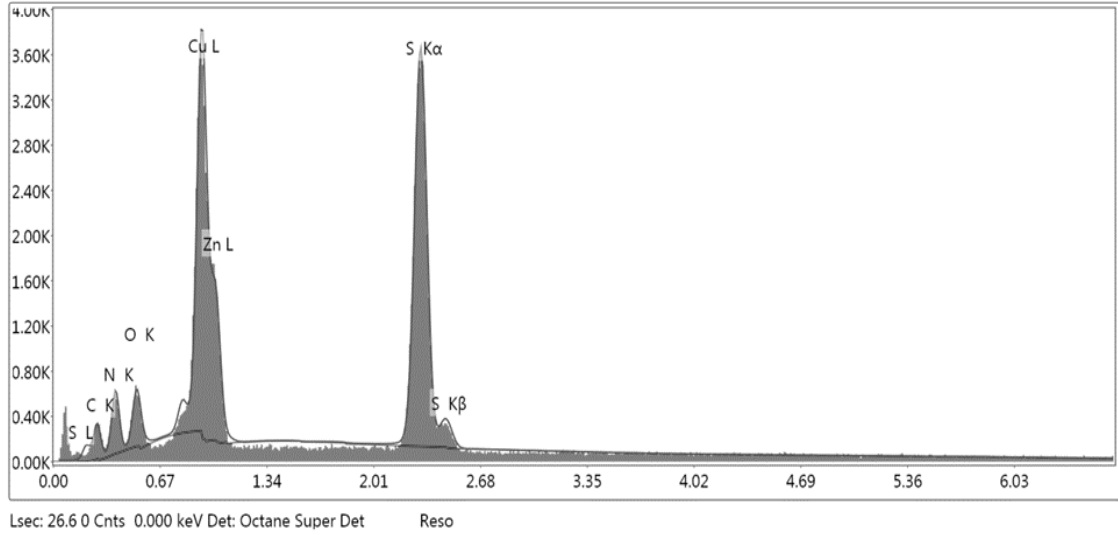
Şekil 4.32: $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ filmin EDS grafiği.

Tablo 4.2’de $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ filmlerin EDS veri tablosu verilmiştir.

Tablo 4.2: $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ filmlerin EDS veri tablosu.

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
C	14.8	28.31
N	23.85	39.14
O	2.26	3.24
Cu	28.75	12.59
Zn	12.14	5.17
S	33.02	28.65

Şekil 4.33’de $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ filmlerin EDS grafiği verilmiştir.



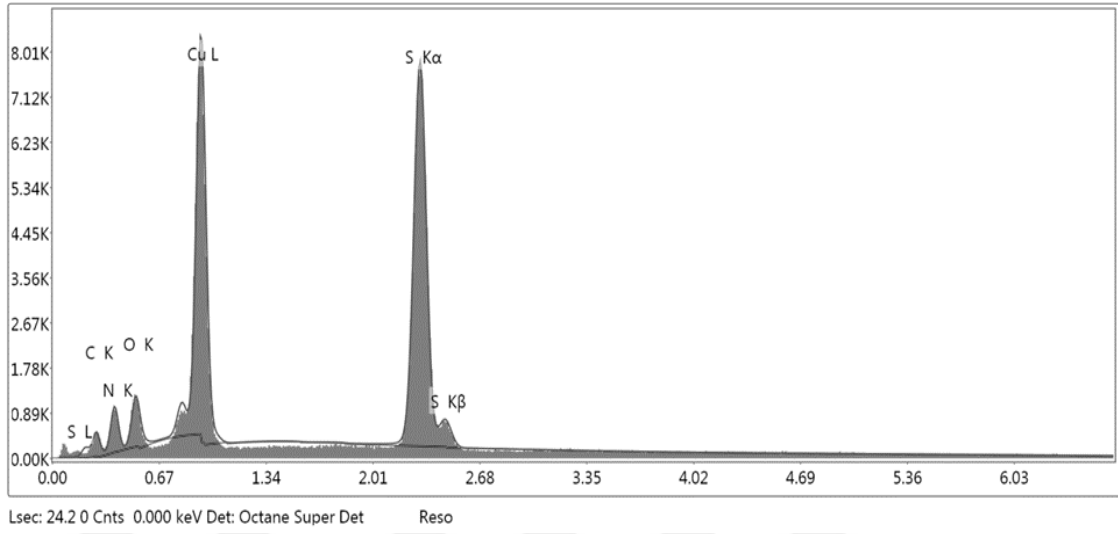
Şekil 4.33: $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ filmin EDS grafiği.

Tablo 4.3’de $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ filmlerin EDS veri tablosu verilmiştir.

Tablo 4.3: $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ filmin EDS veri tablosu.

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
C	8.71	20.17
N	12.9	25.62
O	4.48	7.79
Cu	9.9	3.58
Zn	26.11	9.18
S	23.09	16.55

Şekil 4.34’de CuS filmlerin EDS grafiği verilmiştir.



Şekil 4.34: CuS filmin EDS grafiği.

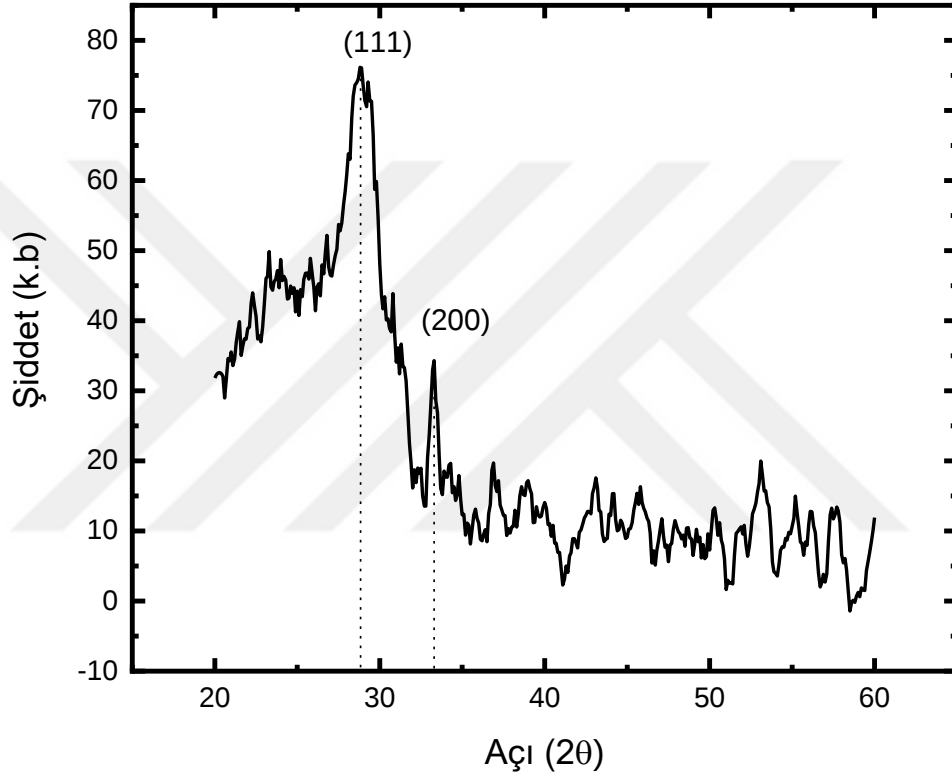
Tablo 4.4’de CuS filmlerin EDS veri tablosu verilmiştir.

Tablo 4.4: CuS filmlerin EDS veri tablosu.

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
C	7.85	18.21
N	11.78	23.44
O	4.82	8.4
Cu	36.54	16.03
S	39.02	33.92

4.2 BAKIR SÜLFÜR, ÇİNKO SÜLFÜR VE BAKIR KATKILI ÇİNKO SÜLFÜR NANOYAPILARIN XRD SONUÇLARI

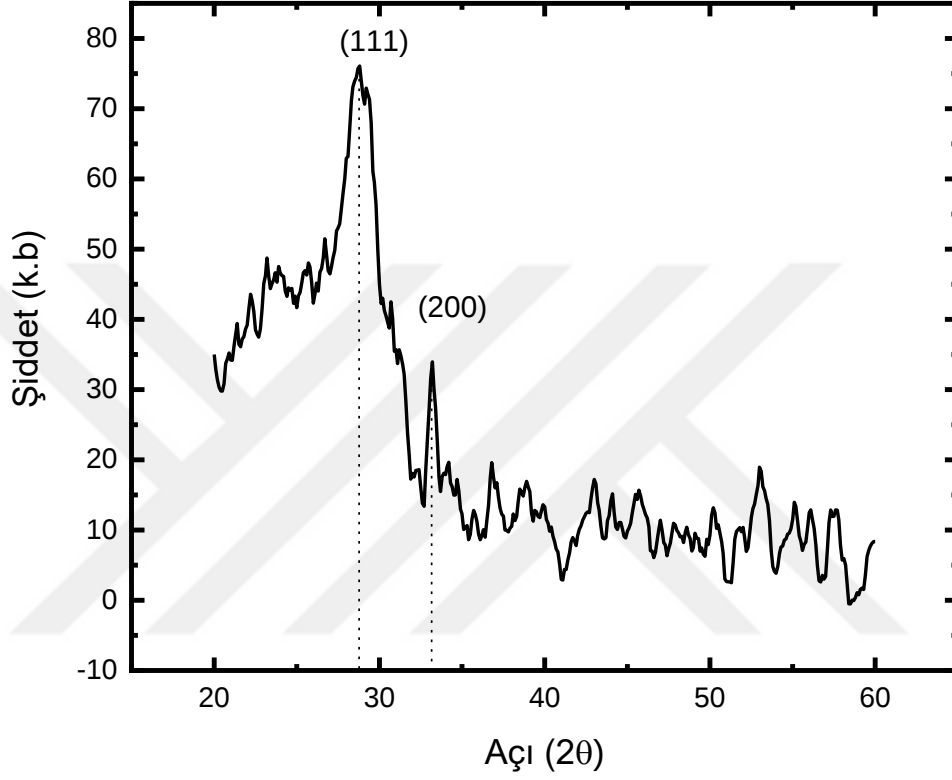
ZnS ince filmin (111), (200) ve (220) düzlemlerne ait 2θ (açı) değerleri sırasıyla 28.691° , 33.300° ve 47.971° dir. Şekil 4.35’de ZnS ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.



Şekil 4.35: ZnS ince filminin XRD grafiği.

ZnS ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:77-2100’dır. Bu kart numarası ile (111), (200) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=c=5,5149$ ’dur.

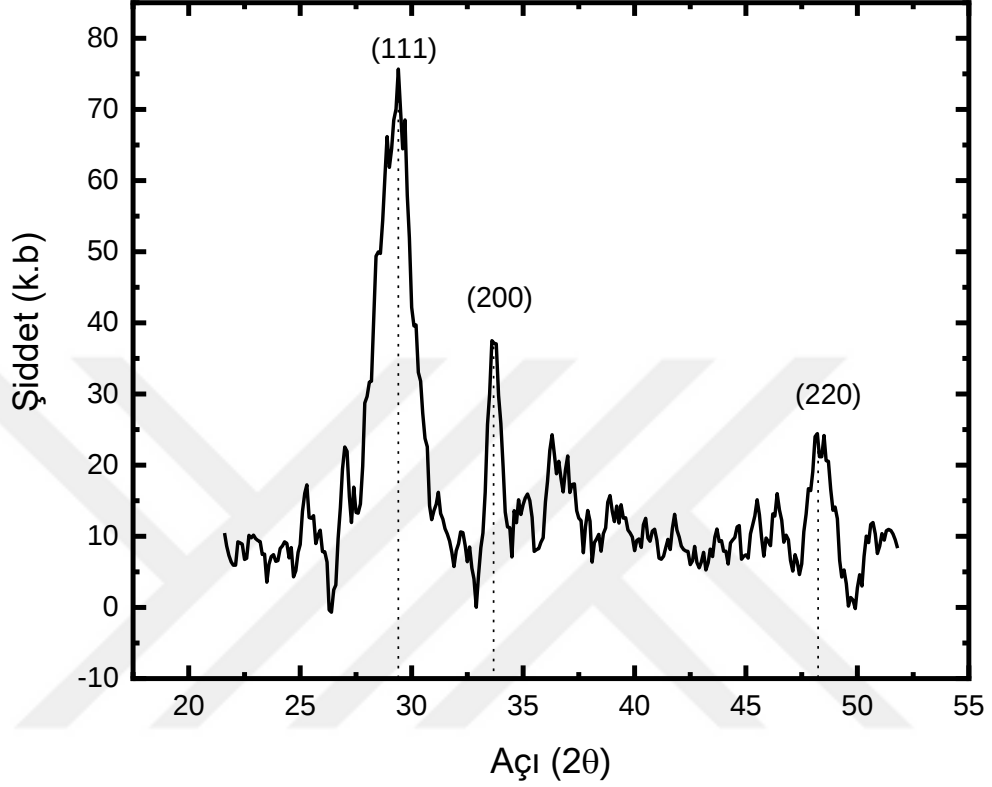
Şekil 4.36'de $(\text{CuS})_{0.15}(\text{ZnS})_{0.85}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.



Şekil 4.36: $(\text{CuS})_{0.15}(\text{ZnS})_{0.85}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu.

$(\text{CuS})_{0.15}(\text{ZnS})_{0.85}$ ince filmin XRD ölçüm sonucunda 2θ (açı) değerleri sırasıyla 29.097° , 33.340° ve 48.511° dir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler (111), (200) ve (220) dır. $(\text{CuS})_{0.15}(\text{ZnS})_{0.85}$ ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:50-1333'dür. Bu kart numarası ile (111), (200) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=c=5,3286$ 'dır.

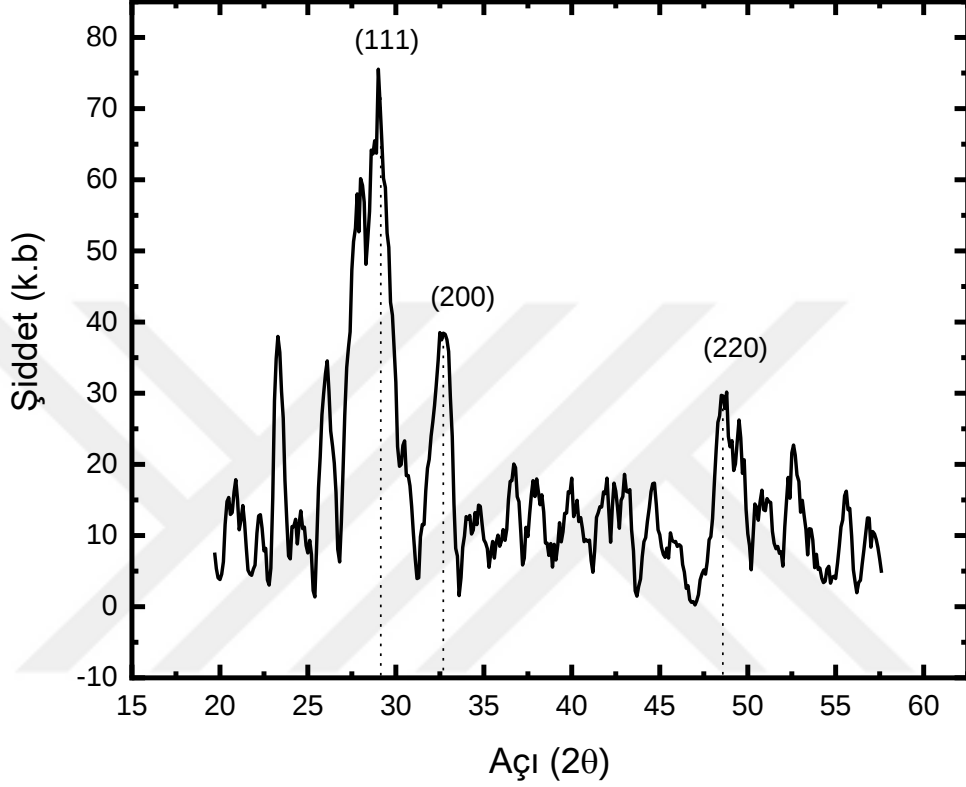
Şekil 4.37’de $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.



Şekil 4.37: $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu.

$(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ ince filmin XRD ölçüm sonucunda 2θ (açı) değerleri sırasıyla 29.128° , 33.780° ve 48.392° dir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler (111), (200) ve (220) dir. $(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$ ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:50-1333’dir. Bu kart numarası ile (111), (200) ve (220) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=c=5,3286$ ’dır.

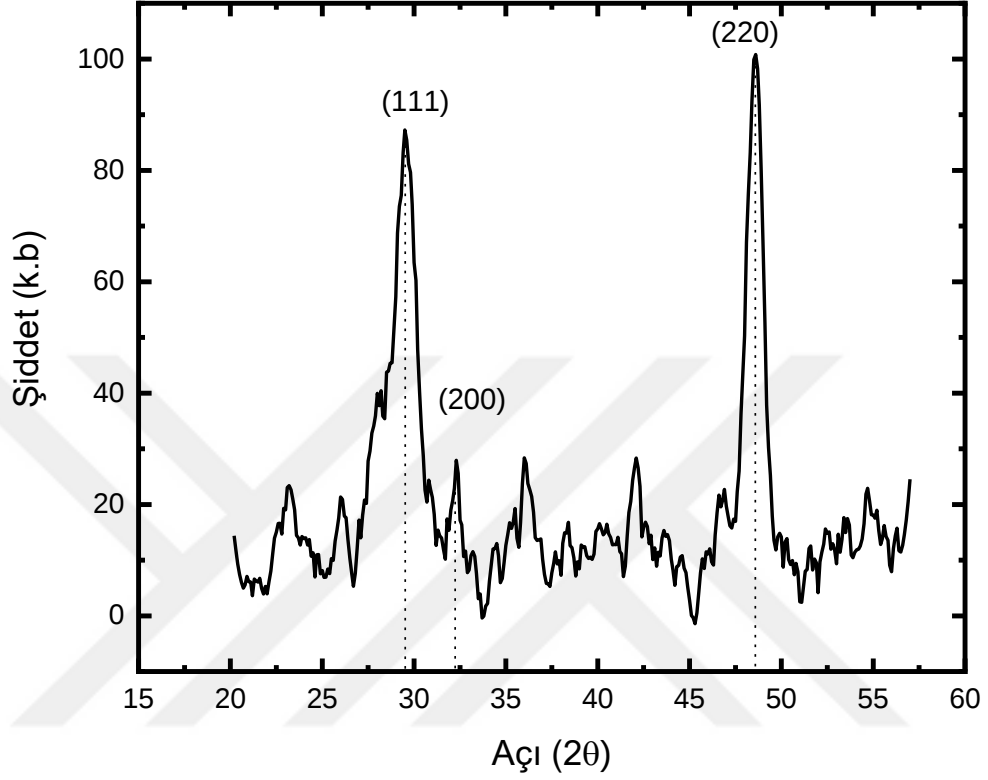
Şekil 4.38’de $(\text{CuS})_{0.45}(\text{ZnS})_{0.55}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.



Şekil 4.38: $(\text{CuS})_{0.45}(\text{ZnS})_{0.55}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu.

$(\text{CuS})_{0.45}(\text{ZnS})_{0.55}$ ince filmin XRD ölçüm sonucunda 2θ (açı) değerleri sırasıyla 28.4° ve 32.919° ve 48.432° dir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler (111), (200) ve (220) dır. $\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{S}$ ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:50-1333’dür. Bu kart numarası ile (111), (200) ve (220) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=c=5,5149$ ’dur.

Şekil 4.39’de $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.

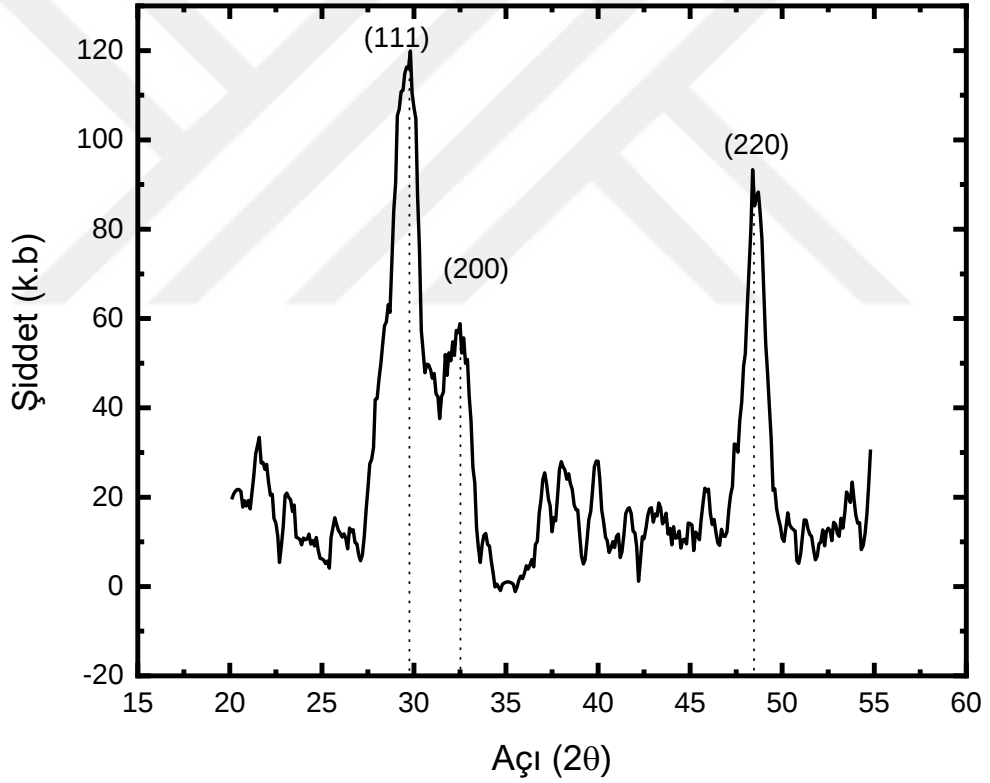


Şekil 4.39: $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu.

$(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ ince filmin XRD ölçüm sonucunda 2θ (açı) değerleri sırasıyla 29.5° , 32.395° ve 48.511° dir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler (111) ve (220) dır. $(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$ ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:50-1333’dir. Bu kart numarası ile (111), (200) ve (220) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=c=5,3286$ ’dır.

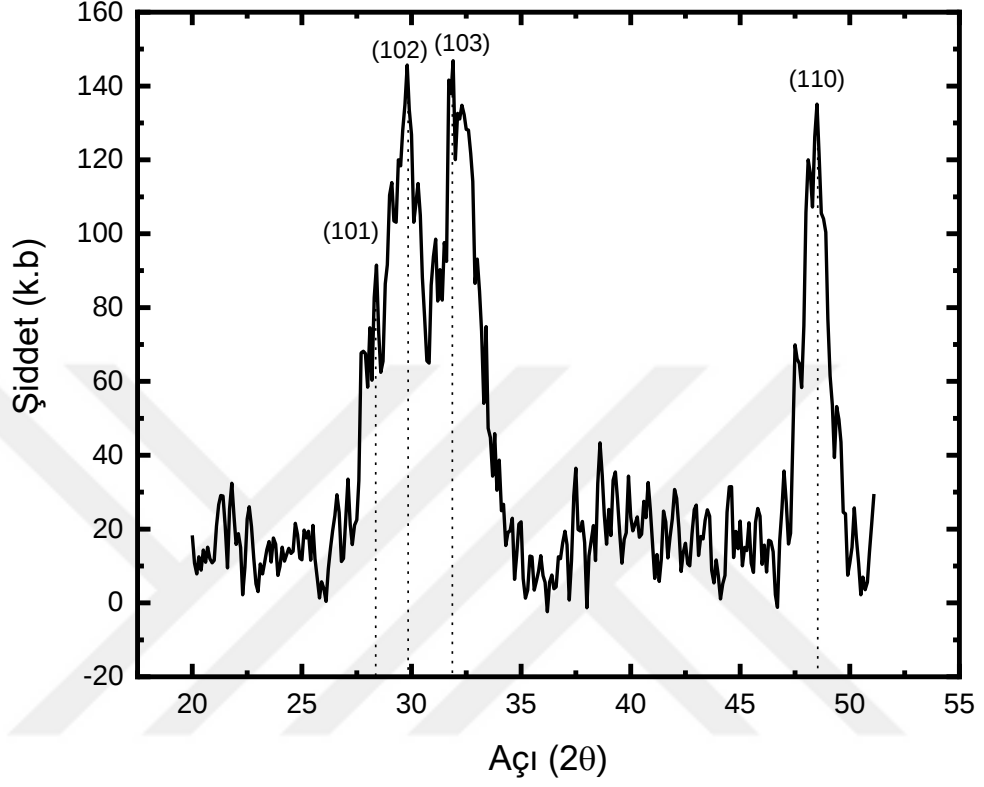
Şekil 4.40'da $(\text{CuS})_{0.75}(\text{ZnS})_{0.25}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.

$(\text{CuS})_{0.75}(\text{ZnS})_{0.25}$ ince filmin XRD ölçüm sonucunda 2θ (açı) değerleri sırasıyla 29.240° , 32.288° ve 48.596° dır. $(\text{CuS})_{0.75}(\text{ZnS})_{0.25}$ ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:50-1333'dır. Bu kart numarası ile (111), (200) ve (220) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=c=5,3286$ 'dır.



Şekil 4.40: $(\text{CuS})_{0.75}(\text{ZnS})_{0.25}$ ince filminin XRD ölçüm sonucu.

Şekil 4.41’de CuS ince filminin XRD ölçüm sonucu verilmiştir.



Şekil 4.41: CuS ince filminin XRD ölçüm sonucu.

CuS ince filmin XRD ölçüm sonucunda 2θ (açı) değerleri sırasıyla 28.088° , 29.812° , 32.063° ve 48.593° dir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler (101), (102), (103) ve (110) dir. CuS ince filminde XRD açıları için kullanılan Pdf kart no:79-2321’dir. Bu kart numarası ile (101), (102), (103) ve (110) düzlemleri aynı açılarda bulunmuştur. Örgü sabitleri $a=b=0,37210$ $c=2,06706$ ’dir.

Tablo 4.6’da XRD analizlerinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.5: XRD analizleri tablosu.

Malzeme	d space (Å)	Açılar (2θ)	Düzlemler (hkl)	Örgü Sabitleri	FWHM	Tane Boyutu (nm)
ZnS	3,1088	28,691	(111)	a=b=c=5,5149	0,505	16,99
	2,6884	33,30	(200)	a=b=c=5,4242	0,100	86,75
(CuS) _{0,15} (ZnS) _{0,85}	3,0664	29,097	(111)	a=b=c=5,3286	0,723	16,23
	2,6852	33,340	(200)	a=b=c=5,4242	0,289	18,11
(CuS) _{0,3} (ZnS) _{0,7}	3,0633	29,128	(111)	a=b=c=5,3286	0,486	17,65
	2,6512	33,780	(200)	a=b=c=5,4242	0,100	86,75
	1,8794	48,392	(220)	a=b=c=5,3565	0,162	56,17
(CuS) _{0,45} (ZnS) _{0,55}	3,1401	28,40	(111)	a=b=c=5,5149	0,100	85,63
	2,7186	32,919	(200)	a=b=c=5,5891	0,537	16,11
	1,8779	48,432	(220)	a=b=c=5,3565	0,478	19,04
(CuS) _{0,6} (ZnS) _{0,4}	3,0254	29,50	(111)	a=b=c=5,3286	0,529	16,23
	2,7613	32,395	(200)	a=b=c=5,4242	0,100	86,44
	1,8750	48,511	(220)	a=b=c=5,3565	0,478	19,05
(CuS) _{0,75} (ZnS) _{0,25}	2,9904	29,854	(111)	a=b=c=5,3286	0,528	17,99
	2,6445	32,063	(200)	a=b=c=5,4242	0,100	86,37
	1,8719	48,593	(220)	a=b=c=5,3565	0,542	16,8
CuS	3,1742	28,088	(101)	a=b=0,37210	0,333	25,7
	2,9945	29,812	(102)	a=b=0,37210	0,547	15,7
	2,7892	32,063	(103)	a=b=0,37471	0,539	16,02
	1,8721	48,593	(110)	a=b=0,37876	0,575	15,84

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Hazırlanan ince filmlerin bant aralıkları Tablo 5.1’de verilmiştir. Hazırlanan solüsyonların yaptığımız molarite hesabına göre katkılama oranları verilmiştir.

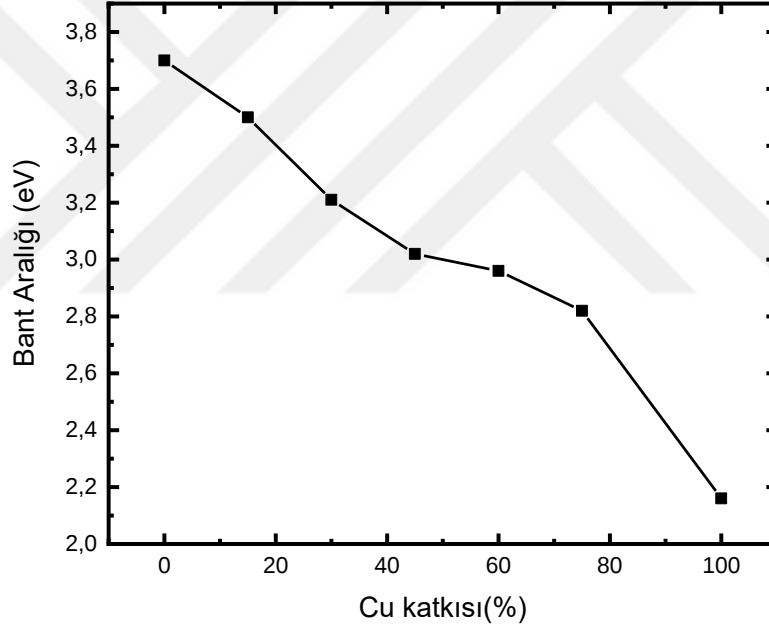
Tablo 5.1: Molarite hesabı ile bakır katkılama oranları hazırlanan ince filmlerin bant aralıkları.

İnce Film İsmi(çözeltiye konulan Cu oranı)	İnce Film Kimyasal Adlandırma	Yasak Bant Aralığı (eV)
Çinko Sülfür	ZnS	3.70
%15 Bakır katkı	$(\text{CuS})_{0.15}(\text{ZnS})_{0.85}$	3.50
%30 Bakır katkı	$(\text{CuS})_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$	3.21
%45 Bakır katkı	$(\text{CuS})_{0.45}(\text{ZnS})_{0.55}$	3.02
%60 Bakır katkı	$(\text{CuS})_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$	2.96
%75 Bakır katkı	$(\text{CuS})_{0.75}(\text{ZnS})_{0.25}$	2.82
Cu Sülfür	CuS	2.16

Bakır sülfür ve çinko sülfür için bant aralıkları literatür taramalarında görülen bant aralıkları ile uyumaktadır. Bu çalışmada bakır sülfür için bant aralığı 2.16 eV olarak hesaplanmıştır. Bakır sülfür için bant aralığı literatürde 2.1 ile 2.3 eV aralığında belirtilmiştir [23]. Üretimde ve kaplanan ince filmlerin yapılan ölçümleri ile bant aralığının hesaplamaları bunu

doğrulamaktadır[23-26]. Çinko sülfür için bant aralığı bu çalışmada 3.7 eV olarak hesaplanmıştır. Çinko sülfür için bant aralığı literatürde 3.6 ile 3.9 eV aralığında verilmektedir. Bu çalışmada bulunan bant aralığının literatürle uyduğu görülmektedir [27-34].

İnce filmlerden bakır katkılı çinko sülfür $(\text{CuS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ için bakır oranları %15, %30, %45, %60 ve %75 olarak üretilmiştir. Bu oranlarda sırasıyla bant aralıkları 3.50 eV, 3.21 eV, 3.02 eV, 2.96 eV ve 2.82 eV olarak bulunmuştur. Bakır oranlarına göre bant aralıkları grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir. Bakır katkılama oranları molarite hesabına göre verilmiştir.



Şekil 5.1: Molarite ile hesaplanan bakır oranlarına göre bant aralıkları grafiği.

Bu grafikten de anlaşılabacağı üzere bakır oranları arttığında yapıda CuS oluşumu da gözlemlendiğinden bant aralığının azaldığı görülmektedir. Literatürdeki birçok makalede bakır katkısı ile bant aralığının azaldığı gözlenmektedir [35-37]. Cu, değerlik bandının kenarına yakın ZnS bant boşluğunda bazı ek enerji seviyeleri sağlar ve bunun sonucunda doğrudan geçişle ilişkili enerjide azalma olduğu literatürde belirtilmiştir [36]. Bakır oranları %15 adımlarla arttırıldı ve çinko sülfürden bakır sülfüre olan bant aralıkları grafiğinde bant aralığındaki

azalmanın beklenildiği gibi neredeyse doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar literatürde belirtilen oranlara yakın bant aralıkları görülmektedir [38].

Tablo 5.2’de bu çalışmada bulunan bant aralıklarıyla literatür karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 5.2: Tez çalışması ile literatürdeki çalışmaların karşılaştırılması.

Bileşik	Bu Çalışmadaki Bant Aralığı (eV)	Kaynak	Kaynakta Bulunan Bant Aralığı (eV)
CuS	2.16	Kimyasal Banyo[38] Sprey Piroiliz[39] Sprey Piroiliz[40]	2.1 [38] 2.2 [39] 2.22 [40]
(CuS) _{0.75} (ZnS) _{0.25}	2.82	Kimyasal Banyo[38]	2.40 [38]
(CuS) _{0.6} (ZnS) _{0.4}	2.96	Kimyasal Banyo[38]	2.50 [38]
(CuS) _{0.45} (ZnS) _{0.55}	3.02	Kimyasal Banyo[38]	2.90 [38]
(CuS) _{0.3} (ZnS) _{0.7}	3.21	Kimyasal Banyo[38]	3.21 [38]
(CuS) _{0.15} (ZnS) _{0.85}	3.50	Kimyasal Banyo[38]	3.43 [38]
ZnS	3.70	Kimyasal Banyo[35] Sprey Piroiliz[41]	3.6 [38] 3.66 [41]

Tavlama işlemi 150°C de yapıldı. 200°C’nin üzerinde tavlama ve fırınlama yapıldığında literatür taramasında sülfür kaybının olduğu görülmüştür. Tavlamlar vakum ya da azot altında yapılmadığından 150°C tavlama sıcaklığı olarak seçildi.

EDS analizlerinde bakır, çinko ve sülfür yüzdeleri görülmektedir. EDS’lerde gözüken kirlilik diyebileceğimiz karbon, oksijen ve azot atomları görülmektedir. Bu kirlilik atomlarının üzerine kaplama yaptığımız cam alt taşdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca çinko sülfürün EDS

analizinde görülen silisyum atomları bu varsayımı doğrulamaktadır. Çünkü ZnS ince filmi daha ince kalınlıkta sahip olması ve diğer ince filmlere göre 20 kat daha fazla kaplanmasına rağmen EDS de cam altlıktan gelen silisyum görülmektedir. Ayrıca literatür taramasında bu kirlilik atomlarının camdan kaynaklandığını gösteren makale ile karşılaşıldı[42].

SEM fotoğraflarına bakıldığında ZnS nanoyapıları için parçacıklar görüntülenebilen kümelenmelerin boyutları 190 nm civarında görülmektedir. 3 µm den daha küçük boyutlarda ölçeklerde görüntü alınamadığı için yapı tam olarak görülememektedir. Tahmin edilen parçacık boyutları 30 nm dir.

(CuS)_{0.3}(ZnS)_{0.7} nanoyapıları için SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi 15 nm civarında parçacık büyüklüğü görülmektedir. (CuS)_{0.6}(ZnS)_{0.4} nanoyapılarında görüntülenebilen ölçeklerde 60 ile 85 nm arasında kümeler halinde görülmektedir. Fakat bu boyutların altında parçacıklar olduğu açıkça görülmektedir. Tavlama sıcaklığının düşük olması sebebiyle çözücünden gelen kirlilik atomlarının kaldığı düşünülmektedir. Bu boyutların altında %30 bakır katkılı çinko sülfürde olduğu gibi 15 nm civarında olduğu görülmektedir. Metal katkılı çinko sülfür nanoyapılarının boyutları literatürde 20 ile 30 nm civarında bulunmuştur[40]. CuS nanoyapılarının SEM görüntülerinde 13 ile 15 nm boyutları arasında olduğu görülmektedir [44,45].

XRD sonuçlarına bakıldığında çinko sülfürden %75 bakır katkılı çinko sülfüre kadar (111), (200) ve (220) düzlemlerinin olduğu görülmektedir. Çinko sülfürden itibaren (220) düzleminde görülen pik değerinin arttığı bulunmuştur. Bu da bakır katkısının artması ile oluşan nanoyapılarda (220) düzlemine sahip kristal yapıların artışını göstermektedir. İçerisinde çinko bulunan ince filmlerin çinko sülfür kristal yapıda olduğunu bulunmuştur. Bakır sülfür nanoyapılarında çinko bulunan yapılardan bağımsız (101), (102), (103) ve (110) düzlemlerinde olan nanoyapılar olduğu görülmektedir. Bakır sülfür açılarında görülen düzlemlere bakılarak bakır sülfür yapısının hekzagonal yapıda olduğu bulunmuştur. Çinko sülfür ve bakır katkılı çinko sülfür için bulunan (111), (200) ve (220) düzlemlerini veren açılar ve bakır sülfür için bulunan (101), (102), (103) ve (110) düzlemlerini veren açılar literatür ile uyumaktadır [46-50].

XRD analizlerinde Cu katkılı ZnS nanoyapılı ince filmlerde piklerinin açılarında 1° altında kayma olduğu görülmektedir. Genel olarak Cu katkısı arttıkça kaymanın arttığı görülmektedir. Bu ince filmlerde kaymanın Cu katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak CuS, %15, %30, %45, %60, %75 Cu katkılı ZnS ve ZnS nanoyapıları üretilmiştir. Bu üretim kolay maliyeti düşük bir yöntem olan sol-jel yöntemi ile üretilmiştir.

Literatürde Cu katkılı ZnS nanoyapılarının sol-jel yöntemiyle üretilmesi az bulunan bir yöntemdir. Bu çalışmada özellikle literatürde bulunandan farklı olarak oda sıcaklığında üretim yapılmıştır. Üretilen malzemenin döndürme ile kaplama yöntemiyle cam alt taş üzerine ince film olarak kaplanmıştır. Döndürme ile kaplama yöntemi üretilen bu malzemeler için karşılaşılmayan bir yöntemdir. Kaplanan ince filmlerin Spektrofotometre ile absorpsiyon ve optik geçirgenlik ölçümleri yapılmış ve bant aralıkları hesaplamaları yapılmıştır. İnce filmlerin SEM ile nanoparçacıkların büyüklüklerine bakılmıştır. XRD ile karakter analizi yapılmıştır.

Çalışmada CuZnS üçlü bileşik oluşturulamamış, CuS ve ZnS yapıların karışımı şeklinde film oluşumları gözlenmiştir.

Bu malzemelerin elektriksel özelliklerinin araştırılması planlanmaktadır. Böylelikle ışık geçirgenliği ve iletkenlik özelliklerinin anlaşılmasıyla güneş pili için elverişli malzeme olma potansiyelleri araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Dağ M., 2016, *Nanoyapıların fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi*, Tez (Yüksek Lisans), İstanbul Üniversitesi.
- [2] Ortíz-Ramos, D.E., González, L.A., ve Ramirez-Bon, R., 2014, P-Type transparent Cu doped ZnS thin films by the chemical bath deposition method, *Materials Letters*, 124, 267–270.
- [3] Sahraei, R. ve Darafarin, S., 2014, Preparation of nanocrystalline Ni doped ZnS thin films by ammonia-free chemical bath deposition method and optical properties, *Journal of Luminescence*, 149, 170–175.
- [4] Woods-Robinson, R., Cooper, J.K., Xu, X., Schelhas, L.T., Pool, V.L., Faghaninia, A., Lo, C.S., Toney, M.F., Sharp, I.D., Ager, J.W., 2016, P-type transparent Cu-alloyed ZnS deposited at room temperature, *Advanced Electronic Materials*, 2, 6.
- [5] Sreejith, M. S., Deepu, D. R., Kartha, C. S. ve Vijayakumar, K. P., 2014, Tuning the properties of sprayed CuZnS films for fabrication of solar cell, *Applied Physics Letters*, 1591, 2014, 1741–1743.
- [6] Fox, M., 2014, *Optical properties of solids*, Springer, New York, ISBN:978-1-4614-9281-8.
- [7] Kittel, C., 2004, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, USA, ISBN: 978-0-471-41526-8.
- [8] Poole, C. P. ve Owens, F. J., 2003, *Introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, USA, ISBN: 0-471 -07935-9.
- [9] Tepehan F.Z., *CdS filimlerinin kimyasal banyo birikimi yöntemi ile elde edilmesi ve optik özelliklerinin incelenmesi*, Tez(Doktora), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [10] Brinker, C. J. ve Scherer, G. W., 1990, *Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, USA, ISBN: 0-12-134970-5.
- [11] Koç K., *II-VI Grubu yarıiletken nano yapıları ince filmlerin sol-jel yöntemi ile üretimi*, Tez(Doktora), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [12] Şam E.D., *Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri*, Tez(Doktora), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [13] Egerton, R. F., 2005, *Physical principles of electron microscopy*, Springer, USA, ISBN-10: 0-387-25800-0.
- [14] Öztel, H. O., 2018, *IV-VI Grubu bileşiklerin nanoboyutta üretimi ve optik özelliklerinin incelenmesi*, Tez (Yüksek Lisans), İstanbul Üniversitesi.

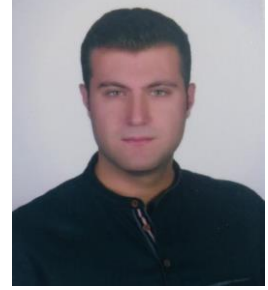
- [15] Saleh, W. R., Saeed, N. M., Twej, W. A. ve Alwan, M., 2012, Synthesis sol-gel derived highly transparent zno thin films for optoelectronic applications, *Advances in Materials Phy. and Chemistry*, 2, 11–16,
- [16] Sardela, M., 2014, *Practical materials characterization*, Springer, New York, ISBN:978-1-4614-9280-1.
- [17] Galperin, Y. M., 2001, *Introduction to modern solid state physics*, Academic, Oslo, 215–219.
- [18] Hu, X. S., Shen, Y., Xu, L. H., Wang, L. M. ve Xing, Y. J., 2016, Preparation of flower-like CuS by solvothermal method and its photodegradation and UV protection, *Journal of Alloys Compounds*, 674, 289–294.
- [19] Hu, X. S., Shen, Y., Xu, L. H., Wang, L. M., Lu, L. S. ve Zhang, Y. T., 2016, Preparation of flower-like CuS by solvothermal method for photocatalytic, UV protection and EMI shielding applications, *Applied Surface Science*, 385, 162–170.
- [20] Huang, Q., Chen, H., Cai, Y. ve Le, C., 2011, CuS nanostructures prepared by a hydrothermal method, *Journal of Alloys Compound*, 509, 22, 6382–6387.
- [21] Qi, H., Huang, J., Cao, L., Wu, J. ve Wang, D., 2012, One-dimensional CuS microstructures prepared by a PVP-assisted microwave hydrothermal method, *Ceramics. International*, 38, 3, 2195–2200.
- [22] Subramanyam, K., Sreelekha, N., Amaranatha Reddy D., Murali, G., Rahul Varma, K. ve Vijayalakshmi, R. P., 2017, Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles, *Solid State Sciences*, 65, 68–78.
- [23] Ghribi, F., Alyamani, A., Ben Ayadi, Z., Djessas, K. ve Mir, L. E. L, 2015, Study of CuS thin films for solar cell applications sputtered from nanoparticles synthesised by hydrothermal route, *Energy Procedia*, 84, 216, 197–203.
- [24] Jang, W., Kwon, Y., Lim, H., Choa, Y. ve Hwan, D., 2019, Selenide effect for oxidation stability of the organic solvent-free copper sulfide Nano-particles and its organic photodiode application, *Applied Surface Science*, 484, 1253–1262.
- [25] Riyaz, S., Parveen, A. ve Azam, A., 2016, Microstructural and optical properties of CuS nanoparticles prepared by sol-gel route, *Perspective in Science*, 8, 632–635.
- [26] Yadav, R. S., Skoda, D., Michal, M. ve Ivo, K., 2019, Synthesis, characterization and examination of photocatalytic performance of hexagonal covellite CuS nanoplates, *Materials Chemistry and Physics*, 237, 121823.
- [27] Ummartyotin, S. ve Infahsaeng, Y., 2016, A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 17–24.

- [28] Ates, A., Yildirim, M. A., Kundakci, M. ve Astam, A., 2007, Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10, 6, 281–286.
- [28] Wageh, S., Su, Z. ve Xu-rong, X., 2003, Growth and optical properties of colloidal ZnS nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, 255, 332–337.
- [30] Hasan Farooqi, M. M. ve Srivastava, R. K., 2014, Structural, optical and photoconductivity study of ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 20, 1, 61–67.
- [31] Bodo, B., Singha, R. ve Das, S. C., 2012, Structural and optical properties of chemically synthesized zns nanostructures, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, 2, 4, 287–289.
- [32] Rahdar, A., Arbabi, V. ve Ghanbari, H., 2012, Study of electro-optical properties of ZnS nanoparticles prepared by colloidal particles method, *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, 6, 81–83.
- [33] Saeed, M., Riaz, S., Farhat, R., Shahzad, K., Alghamdi, Y. ve Azad, M., 2017, Surfactant and template free synthesis of porous ZnS nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 189, 28–34.
- [34] Chung, H. V., Huy, P. T. ve An., T. T., 2008, Synthesis and optical properties of ZnS nanostructures, *Journal of the Korean Physical Society*, 52, 5, 1562–1565.
- [35] Adelifard, M., Eshghi, H. ve Bagheri, M. Mohagheghi, M., 2012, Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis, *Optics Communications*, 285, 21–22, 4400–4404.
- [36] Kaur, J., Sharma, M. ve Pandey, O. P., 2015, Structural and optical studies of undoped and copper doped zinc sulphide nanoparticles for photocatalytic application, *Superlattices and Microstructures*, 77, 35–53.
- [37] Prasad, N. ve Balasubramanian, K., 2017, Optical, phonon and efficient visible and infrared photocatalytic activity of Cu doped ZnS micro crystals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 687–694.
- [38] Xu, X. ve diğ., 2016, Chemical bath deposition of p-type transparent, highly conducting (CuS)_x(ZnS)_{1-x} nanocomposite thin films and fabrication of Si heterojunction solar cells, *Nano Letters*, 16, 3, 1925–1932.
- [39] Naşcu, C., Pop, I., Ionescu, V., Indrea, E., Bratu, I., 1997, Spray pyrolysis deposition of CuS thin films, *Material Letters*, 32, 73–77.
- [40] Hurma, T., Kose, S., 2016, XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film, *Optik*, 127, 6000–6006.

- [41] Wang, X., Huang, H., Liang, B., Liu, Z., Chen, D., 2013, ZnS nanostructures: synthesis, properties and applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 38, 57-90.
- [42] Goktas, A., Aslan, F. ve Tumbul, A., 2015, Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: the influences of Cu doping and film thickness on the structural, optical and electrical properties, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75, 1, 45–53.
- [43] Wu, R., Li, J., Hou, J. ve Chang, A. M., 2012, Synthesis of transition metal (Cu, Fe and Co) doped ZnS nanostructures, *2012 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale*, 29 August - 1 September 2012, Xi'an, China, 370–373.
- [44] De Carvalho, C. N., Parreira, P., Lavareda, G., Brogueira, P. ve Amaral, A., 2013, P-type Cu_xS thin films: Integration in a thin film transistor structure, *Thin Solid Films*, 543, 3–6.
- [45] Sagade, A. A. ve Sharma, R., 2008, Copper sulphide (Cu x S) as an ammonia gas sensor working at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 133, 135–143.
- [46] Sreedhar, M., Neelakanta Reddy, I., Bera, P., Shyju, T. S. ve Anandan, C., 2017, Studies of Cu-doped ZnS thin films prepared by sputtering technique, *Surface and Interface Analysis*, 49, 4, 284–290.
- [47] Hasanzadeh, J., 2016, Optical and structural properties of Cu doped ZnS nanocrystals : effect of temperature and concentration of capping agent, *Acta Physica Polonica A*, 129, 6, 1147–1150.
- [48] Lekiket, H. ve Aida, M. S., 2013, Chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin films: Influence of pH on the reaction solution, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 6, 1753–1758.
- [49] Sabah, F.A., Ahmed, N.M., Hassan, Z., Rasheed, H.S., 2016, High performance CuS p-type thin film as a hydrogen gas sensor, *Sensors and Actuators A*, 249, 68-76.
- [50] Patil, S.A., Mengal, N., Memon, A.A., Jeong, S.H., 2017, CuS thin film grown using the one pot, solution-process method for dye-sensitized solar cell applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 568-574.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ozan KUŞ
Doğum Yeri	Fatih
Doğum Tarihi	10.08.1990
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	ozan_kus@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Fizik
Mezuniyet Yılı	02.07.2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimler Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik Anabilim Dalı
Programı	Katıhal Fiziği Programı

Makale ve Bildiriler	